

缓蚀剂及其应用技术

〔日〕间宫富士雄 著

高继轩 丁瑞芝 译

曾兆民 校

4.42

国防工业出版社

缓蚀剂及其应用技术

〔日〕 间宫富士雄 著

高继轩 丁瑞芝 译

曾兆民 校

国防工业出版社

内 容 简 介

全书共六章。主要包括：缓蚀剂的分类；作用机理；各类缓蚀剂分论如有机、无机缓蚀剂。气相缓蚀剂、非水溶剂溶液中的缓蚀剂等大类；缓蚀剂的应用技术（石油工业、化学清洗、冷却水处理、用水处理、锅炉水处理、防锈油、切削油和工作油、气相防锈剂、涂料、铝用缓蚀剂等）；缓蚀剂的试验方法（油性的、水溶性的、气相的缓蚀剂）并附有试验仪器插图。

本书可供从事各种工业的防锈技术工作人员和研究人员及本专业高等院校、中等专业学校的师生参考使用。

腐食抑制剤と応用技術

間宮富士雄 著

横書店 1977

*

缓蚀剂及其应用技术

〔日〕间宫富士雄 著

高继轩 丁瑞芝 译

曾兆民 校

责任编辑 赵锡正

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

邕县马头印刷厂印装

*

850×1168 $1/32$ 印张 7 173千字

1984年11月第一版 1984年11月第一次印刷 印数：0,001— 4,950册

统一书号：15034·2724 定价：0.90元

译 者 的 话

本书译自日本间宫富士雄所著的《缓蚀剂及其应用技术》。书前附有日本技术士会会长、防锈技术协会副会长田中宏为推荐该书撰写的短文。该书对缓蚀剂的基础理论、应用技术和试验方法都作了比较系统、比较详尽的论述。在缓蚀剂日益广泛地应用于各行各业的今天，将它翻译出版，我们认为是适时的。

本书第一章至第五章由兵器工业部五四研究所高继轩同志执译、第六章由兵器工业部第五设计院丁瑞芝同志执译。限于译者水平，译文可能存在一些错误和缺点，恳望批评指正。本书承机械工业部材料保护研究所曾兆民同志作了仔细校订，还得到不少同志的指导和帮助，在此谨向他们致以诚挚的谢意。

译 者

1982年10月

推 荐 书

现代技术日新月异，使传统技术的领先地位常被更先进的技术取代。金属防锈技术也是日新月异的技术，由于它的正确应用，才使设备和金属制品身价倍增，延年益寿，因而无愧于被评价为“不可缺少的技术”。防锈技术的这种保护作用，现在已经被人们正确理解和应用了，但是，在实际施工和作业中，还常有不能摆脱旧的观念和习惯的情况。究其原因，我想在于至今虽有研究报告或文献等片断发表，但还几乎没有科学的、指导性的、系统整理过的书籍。

这次出版的《缓蚀剂及其应用技术》，可以说是一本在这一点上做了彻底地、科学地剖析，以大量资料为素材提出缓蚀剂的统一理论，进而根据实践经验来解释的综合性指导书。

作者间宫富士雄，作为日本防锈技术协会的防锈技术学校讲师，担负着对晚辈的指导工作；另外，还在金属部门、生产管理部门作为金属表面技术、防锈包装专业的技术士，他是一位有作为的研究者。希望这本书会引起广大从事防锈技术工作的读者的浓厚兴趣。

日本技术士会会长

田中 宏

日本防锈技术协会副会长

前 言

作为 1976 年（昭和 51 年）度补助事业，接受来自通产省工业技术院的机械振兴费补助，日本防锈技术协会和腐蚀防蚀协会负责协同调查，设立腐蚀损失调查委员会，进行我国腐蚀损失的调查，今年三月发表了调查报告。

该调查报告中统计，通过 Uhlig 方式，生产和制造方面的防蚀措施费中，由于使用缓蚀剂（inhibitor）的防蚀措施费 1976 年度锅炉水处理为 120.4 亿日元，冷却水处理 37.6 亿日元，工艺方面处理 3.0 亿日元，合计 161 亿日元。当然可以借此推断全部缓蚀剂的总需要量，而缓蚀剂的需要是如此之大。

从最近的缓蚀剂的应用领域来看，从石油工业开始，到化学清洗、冷却水处理、用水处理、锅炉水处理、防锈油、切削油剂和工作油、气相缓蚀剂以及涂料，其领域不断地逐渐扩大。但是，过去在我国还没有一本汇集从原理到种类、试验方法和应用技术的关于缓蚀剂的适当的参考书和教科书。所以从事缓蚀剂工作的各方人士期望出版这类书籍；但因作者事务繁忙，未能及早写出。

这次，承蒙棋书店吉田全夫先生协助提供出版机会，使早已必须解决的悬案才得以开始动笔。

但是，作者才疏学浅，本书是以至今的经验为基础编写而成的，不完善的地方一定不少，期待先辈诸贤赐教，以便不断修订。再者，本书中未经事先声明引用许多著作和论文，谨对这些作者表示深切的谢意。

间宫富士雄

公元 1977 年 8 月

（昭和 52 年 8 月）

目 录

第一章 概述	1
第二章 缓蚀剂的分类	3
2-1 按化学成分分类	3
2-2 按作用机理分类	3
2-3 按物理状态分类	4
2-4 按使用介质的 pH 分类	5
第三章 缓蚀剂的作用机理	6
3-1 无机缓蚀剂的作用机理	6
3-2 有机缓蚀剂的作用原理	8
3-3 气相缓蚀剂的作用机理	11
引用文献	13
第四章 各类缓蚀剂分论	14
4-1 有机缓蚀剂	14
(1) 羧酸	14
(2) 金属皂	17
(3) 磺酸	19
(4) 胺	20
(5) 磷酸酯	24
(6) 脂	25
(7) 磺酰胺羧酸	26
(8) 其他	27
4-2 无机缓蚀剂	29
(1) 磷酸盐	29
(2) 铬酸盐	31
(3) 亚硝酸盐	32
(4) 硅酸盐	33
(5) 硼酸盐	33
(6) 碳酸盐	34
(7) 混合缓蚀剂	34
(8) 非铬酸盐缓蚀剂	35

4-3 气相缓蚀剂	36
(1) 钢铁用的气相缓蚀剂	36
(2) 铜和铜合金用的气相缓蚀剂	43
4-4 在非水溶剂中的缓蚀剂	48
引用文献	51
第五章 缓蚀剂的应用技术	54
5-1 石油工业	54
(1) 油井用缓蚀剂	54
(2) 贮油罐用缓蚀剂	56
(3) 油轮用缓蚀剂	56
(4) 常压蒸馏装置的防蚀	58
5-2 化学清洗	63
(1) 机械设备酸洗用缓蚀剂	64
(2) 钢材酸洗缓蚀剂	68
5-3 冷却水处理	73
(1) 直流式冷却水系统中的故障和对策	73
(2) 敞开循环式冷却水系统的故障和对策	79
(3) 密闭循环式冷却水系统中的故障和对策	84
(4) 防冻液	92
(5) 散热器用缓蚀剂	100
5-4 用水处理	106
(1) 赤水的原因和对策	110
(2) 给水系统用的缓蚀剂	112
5-5 锅炉水处理	119
(1) 锅炉用自来水的前处理	119
(2) 锅内水处理	121
(3) 去垢剂	126
5-6 防锈油	134
(1) 防锈油的种类	134
(2) 防锈油的作用机理	140
(3) 防锈油的油渍现象	146
5-7 切削油与工作油	149
(1) 切削油的种类	149
(2) 实验室的化学试验	152
(3) 工作油	154
5-8 气相防锈剂	157

(1) 气相防锈剂的分类	158
(2) 气相防锈剂的使用方法	163
5-9 涂料	165
(1) 铅系颜料的防蚀作用	165
(2) 金属皂的防蚀作用	166
(3) 接触电偶的电位分布与防蚀作用	169
5-10 铝用缓蚀剂	171
(1) 抑制酸性溶液腐蚀	171
(2) 抑制碱性溶液腐蚀	173
(3) 抑制中性溶液腐蚀	173
(4) 抑制乙醇及其他化合物腐蚀	174
引用文献	176
第六章 缓蚀剂的试验方法	179
6-1 油溶性缓蚀剂的试验方法	179
(1) 湿热试验 (JIS Z 0236)	179
(2) 盐水喷雾试验 (JIS Z 2371, 0236)	180
(3) 人工气候加速试验 (JIS Z 0236)	181
(4) 贮存试验 (JIS Z 0231)	181
(5) 包装贮存试验 (JIS Z 0236)	182
(6) 盐水浸渍试验 (JIS Z 0236)	183
(7) 水置换性试验 (JIS Z 0236)	183
(8) 酸中和性试验 (JIS Z 0236)	183
(9) 指纹消除性试验 (JIS Z 0236)	187
(10) 指纹防止性试验 (JIS Z 0236)	187
(11) 静水滴锈试验 (JIS Z 0236)	188
(12) 室外暴露试验 (MIL-C-16173B, MIL-C-11796A, JIS Z 0237)	188
(13) 腐蚀试验	189
(14) 接触角测定试验	189
6-2 水溶性缓蚀剂的试验方法	190
(1) 冷却水用缓蚀剂的评价方法	190
(2) 内燃机用缓蚀剂的评价方法	194
6-3 挥发性缓蚀剂的试验方法	204
(1) 挥发性防锈剂粉末的防锈试验	204
(2) 挥发性防锈纸的防锈试验	204
(3) 挥发性防锈剂粉末的 VIA 试验	205
(4) 挥发性防锈纸的 VIA 试验	206
(5) 挥发性防锈剂粉末排气后的 VIA 试验	207

(6)	挥发性防锈纸排气后的 VIA 试验	207
(7)	挥发性防锈剂粉末与铜的适应性试验	207
(8)	挥发性防锈纸与铜的适应性试验	208
(9)	挥发性防锈剂粉末的接触腐蚀性试验	208
(10)	挥发性防锈纸的接触腐蚀性试验	208
(11)	挥发性防锈油的气相防锈能力试验(JIS Z 0236)	208
	引用文献	209
	参考文献和资料	210

第一章 概 述

缓蚀剂是具有抑制金属锈蚀性质的一类无机物质和有机物质的总称。

某些有机物质，被有效地吸附在金属的表面上，从而明显地影响表面的电化学行为。其作用机理有抑制表面的阳极反应和抑制阴极反应两种，结果都是使腐蚀电流降低。

最能体现缓蚀剂实用效果的是酸洗，酸洗的目的在于清理铁等金属的表面。在酸洗过程中，硫酸或盐酸使铁迅速溶解，但是借助于添加适当的缓蚀剂，就可以把这种溶解控制在我们所要求的程度上。用于这种缓蚀目的的化合物有胺类和含硫化合物等，它们都具有牢固地吸附于金属表面的性质，同时这类化合物还有依赖于对应金属和酸种类的特征性。人们对这种特征性提出了各种有趣的理论，有关理论后面还将论述，这里仅从电化学观点作一般说明。

如上所述，缓蚀剂虽然有阳极反应抑制型与阴极反应抑制型两种情况；但是，它究竟在表面的阳极部分吸附或是在表面的阴极部分吸附，实际上是很难划分的。

如果缓蚀剂被吸附于整个表面，阳极反应和阴极反应就不同程度地同时被抑制。图 1 表示添加缓蚀后的极化曲线。结果表明表面的腐蚀电位没有什么变化，但腐蚀电流显著下降，锈蚀被有效地抑制，这就是缓蚀效果。

缓蚀剂的作用不仅如此，它作为金属的溶解抑制剂还有许多实用价值。如用在化学研磨、电解研磨、电镀和电解冶炼中的阳极溶解、刻蚀等。总之，在同时发生金属溶解的工业方面，或是为了抑制过度溶解，或是为了防止局部浸蚀使之均匀溶解，缓蚀剂都起着重要的作用。另外，电镀中的整平剂，从其本来的定义

来看，不属于缓蚀剂的范畴；但是，其作用机理（吸附）和缓蚀剂的作用机理类似。具有整平作用的物质，同时有效地作为该金属的缓蚀剂的情况也是常见的。因此，研究缓蚀剂的作用机理，并进而掌握为了研究开拓它们的完整的基础知识是十分重要的。

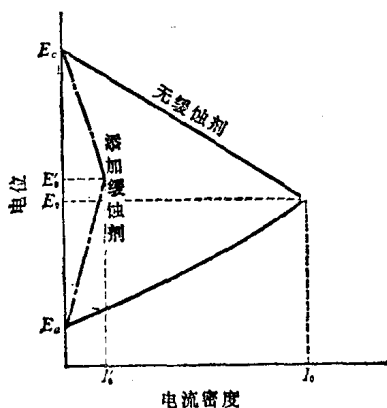


图1 缓蚀剂的效果

值得注意的是，最近非水溶剂中的缓蚀剂已被提到了日程上，而其腐蚀机理还不甚明确。然而，因缓蚀剂已在有机制药工业、食品工业、发酵工业、油化学工业、染料和墨水工业以及印刷工业中，作为贮存容器、机器制造、精密仪器的防腐蚀上都是重要的问题，所以是今后的研究课题。

第二章 缓蚀剂的分类

包罗无机物和有机物的许许多多化合物被用来作为缓蚀剂。过去，把缓蚀剂按无机体系和有机体系来分类；然而又因无机缓蚀剂多被用于以氧作为腐蚀性物质的腐蚀体系，有机缓蚀剂常用在酸性腐蚀介质中，所以也往往认为是在两种腐蚀介质中缓蚀剂的作用来划分的。

但是，也常有交叉作用的情况。例如，象苯甲酸盐这样的有机缓蚀剂在氧系腐蚀介质中也是有效的；而碘化物之类在酸性介质中也是有效的无机物。另外，由于废水排放限制，就难以继续使用铬酸盐和磷酸盐，而膦酸盐一类有机物则有被使用的趋势。这样，以往那种按无机体系和有机体系的分类就日益不便了。下面说明缓蚀剂的分类。

2-1 按化学成分分类

(1) 无机缓蚀剂

无机缓蚀剂是使金属表面起化学变化，即所谓发生钝化作用。其典型物质有：聚磷酸盐、硅酸盐、铬酸盐、亚硝酸盐、硼酸盐和亚砷酸盐等。

(2) 有机缓蚀剂

有机缓蚀剂是于金属表面上进行物理的或化学的吸附，从而阻止腐蚀性物质接近金属的表面。其典型物质有：含氧有机化合物、含氮有机化合物、含硫有机化合物和炔类化合物等。

2-2 按作用机理分类

(1) 阳极型缓蚀剂

根据腐蚀的电化学理论，无论是降低阳极反应的速度或是降

低阴极反应的速度，都可以达到降低腐蚀速度的目的。其中，优先抑制阳极反应而抑制腐蚀的物质就是阳极型缓蚀剂。人们曾经认为：其作用机理是表面的直接氧化，而实际上还要复杂得多。由于它导致金属的钝化现象，所以阳极型缓蚀剂又常称为钝化剂。

(2) 阴极型缓蚀剂

阴极型缓蚀剂是通过抑制腐蚀中的阴极反应来减少腐蚀的物质。与阳极型缓蚀剂使金属容易产生钝化的作用相反，阴极型缓蚀剂主要在金属的活性区起抑制腐蚀反应的作用。

(3) 吸附型缓蚀剂

这种类型的缓蚀剂在金属表面吸附，使金属的表面状态发生变化从而抑制腐蚀，所以是一种表面活性剂。表面活性剂是由含有电负性大的O、N、S、P等元素的极性基和以C、H为主的非极性基所构成的。前者是亲水性的，它使缓蚀剂吸附到金属上；后者是疏水性的烷基 C_nH_{2n+1} (用R表示)，就是一个例子。

(4) 保护膜型的缓蚀剂

这种类型的缓蚀剂，是缓蚀剂彼此间或与存在于腐蚀介质的其他物质(如溶出的金属离子)进行反应，而在金属表面上形成致密的沉淀保护膜的一类物质。这种类型的缓蚀剂既有无机物，又有有机物。

2-3 按物理状态分类

(1) 油溶性缓蚀剂

众所周知，油溶性缓蚀剂一般作为防锈油的添加剂，基本上是由有机缓蚀剂组成的。其作用机理一般认为是：由于存在着极性基，这类缓蚀剂分子被吸附于金属表面，从而在金属和油的界面上隔绝了腐蚀介质。

(2) 气相缓蚀剂

气相缓蚀剂是在常温下能挥发成气体的金属缓蚀剂。因此，如果它是固体，就必须有升华性，如果是液体，必须具有大于一

定数值的蒸汽分压。人们根据是否具有这种特性可使之与其他水溶性缓蚀剂相区分。气相缓蚀剂在美国叫“Volatile Corrosion Inhibitor”，在英国叫“Vapour Rust Inhibitor”。

(3) 水溶性缓蚀剂

水溶性缓蚀剂常被用来作为冷却剂。要求它们能防止铸铁、钢、铜、铜合金、铝合金及其表面处理材料的气孔腐蚀、间隙腐蚀以及异种金属接触的腐蚀，并有持续的作用。一般说来，无机类和有机类，两者均可用作水溶性缓蚀剂。

2-4 按使用介质的pH分类

在使用缓蚀剂的腐蚀介质中，除含氧介质（常为中性附近的水溶液）、酸介质和碱介质外，还有含石油之类的非水溶剂的介质。在后一种情况下，因为必需有一定的溶解性，所以用有机类缓蚀剂较多。另外，用来抑制与密闭空间大气接触的金属腐蚀的气相缓蚀剂，一般情况也是有机化合物较多。

第三章 缓蚀剂的作用机理

3-1 无机缓蚀剂的作用机理

(1) 阳极型钝化剂

对应于表示金属钝化现象的阳极反应和阴极反应的电位和电流的关系，即极化曲线如图 2 所示。图中，曲线 A 是难以钝化的腐蚀体系的阳极极化曲线；曲线 K 是其阴极极化曲线。对于正在发生腐蚀的金属，由于阳极电流和阴极电流相等，所以两极化曲线的交点 M 表示金属的腐蚀状态，该交点的电位是腐蚀电位，和它对应的电流是腐蚀电流。

溶于溶液中的阳极型钝化剂虽然对阴极极化曲线几乎没有影响，但它促使阳极极化曲线发生特征性的变化。

这是因为氧化性离子或溶液中的氧吸附，或者由于表面的氧化作用形成保护膜而抑制阳极反应。其结果，极限钝化电流（钝化所必需的电流） i_p 和钝化时的溶解电流 i_r 的值减少，或者钝化电位 E_p （或法拉第电位 E_F ）向低电位移动，同时过钝化电位 E_t （或钝化膜破坏电位）向高电位方向移动。

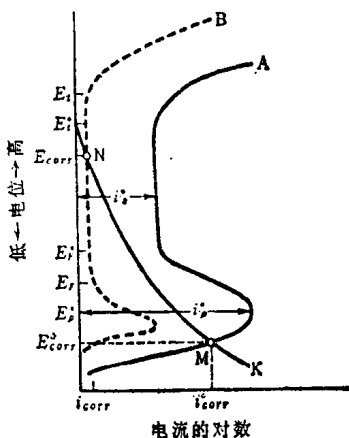


图 2 阳极型钝化剂作用原理图

在难以钝化的腐蚀体系的阳极极化曲线 A 上， i_p^0 和 i_r^0 大， E_F^0 电位高， E_t^0 电位低，所以表示钝态的电位区间（ $E_F^0 - E_t^0$ ）就狭窄。当把缓蚀剂加入体系时，因为曲线 A 变为曲线 B， i_p 和 i_r

就变小, $E_F - E_c$ 的电位区间扩大。因此, 阳极极化曲线和阴极极化曲线的交点, 由于加入缓蚀剂而从活性态的 M 点变为 N 点, 金属成为钝态而降低腐蚀速度。

(2) 阴极去极化型钝化剂

阴极去极化型缓蚀剂, 几乎不影响阳极反应的速度, 但是由于使阴极极化减少 (这种现象叫做去极化), 而导致整个体系的电位向比钝化电位更高的电位移动。图 3 表示阴极去极化型缓蚀剂存在时的极化曲线。添加缓蚀剂后, 阳极极化曲线是不变化的, 而阴极极化曲线由 K^0 变为 K 。由于阴极极化曲线表征钝化剂还原反应的特性, 故可以作为这类缓蚀剂起作用的离子具有较高的还原电位 (氧化力强), 极化曲线的斜率平缓 (容易还原)。当缓蚀剂还原的阴极电流比钝化必需的电流大时, 由于阳极极化曲线和阴极极化曲线在钝化区域相交, 所以金属发生钝化, 降低腐蚀速度。

这种类型的缓蚀剂, 如果象 K' 曲线那样添加量不足时, 则由于两极化曲线在活性态区域相交, 因而比添加缓蚀剂前更促进了腐蚀。与此相反, 阳极型缓蚀剂即使添加量不足, 但由于阳极面积减少, 腐蚀局部集中, 而整个腐蚀量减少。

(3) 阴极型缓蚀剂

与上述阳极缓蚀剂相对应, 在腐蚀中由于抑制阴极反应, 而使腐蚀减缓的物质称为阴极缓蚀剂。阳极缓蚀剂是使金属容易钝化; 与此相反, 阴极缓蚀剂主要是在金属的活性区域里起抑制腐蚀反应的作用。其缓蚀原理如图 4 所示。当阴极缓蚀剂抑制阴极反应时, 由于增大阴极极化, 阴极极化曲线由 K 变为 K' , 所

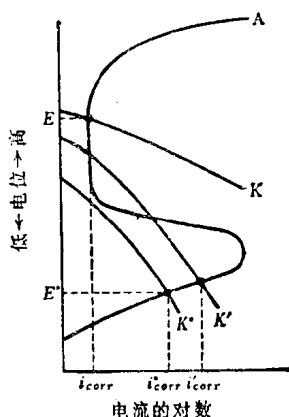


图 3 阴极去极化型
钝化剂作用原理