

CP 腐蚀与防护全书

缓 蚀 剂

中国腐蚀与防护学会

主编

杨文治 黄魁元 王清 孔雯 编著

74.42

化学工业出版社

腐 蚀 与 防 护 全 书

缓 蚀 剂

中国腐蚀与防护学会 主编

杨文治 黄魁元 王 清 孔 雯 编著

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书比较系统地介绍了缓蚀剂的金属防护理论和应用,并着重介绍了国内近年来的进展和新的研究测试方法的应用;还分别介绍了酸性缓蚀剂、中性缓蚀剂和大气缓蚀剂的部分合成方法、特征、类型和应用,以及缓蚀剂的分类和选用原则、研究方法和评价方法。

本书可供化工、石油化工、石油、轻工、纺织、机械等工业部门的科技人员及技术工人阅读,也可供大专院校有关专业的师生参考。

本书作者:第1章杨文治,第2章黄魁元,第3章王清,第4章孔雯。全书由杨文治审校。

腐 蚀 与 防 护 全 书

缓 蚀 剂

中国腐蚀与防护学会 主编

杨文治 黄魁元 王 清 孔 雯 编著

责任编辑:刘 威

封面设计:许 立

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

豆各庄装订厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $6^{5/8}$ 字数178千字

1989年10月第1版 1989年10月北京第1次印刷

印 数 1— 3.320

ISBN 7-5025-0541-5/TQ·329

定 价3.40元

序

腐蚀与防护科学是本世纪30年代发展起来的一门综合性的技术科学，目前已成为一门独立的学科，并正在不断的发展。

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质，遍及国民经济各个部门，给国民经济带来巨大的损失。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的2—4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元。搞好腐蚀与防护工作，已不是单纯的技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。因此，全面普及腐蚀科学知识，推广近代的防护技术，以减少腐蚀造成的经济损失，延长材料和设备的使用寿命，促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高，是当前急待解决的问题。

为此，中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控六篇数十个分册，并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书，全面系统地阐述了腐蚀学科的理论和应用，总结国内外的腐蚀与防护经验，反映近代的防护技术；内容广泛、兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用，也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》编写工作曾得到腐蚀与防护领域许多专家、工程技术人员及其所在单位领导的热情协助和大力支持，对此，表示衷心地感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

《腐蚀与防护全书》编委会

1987.2

《腐蚀与防护全书》编委会成员

主任委员：肖纪美

副主任委员：石声泰 曹楚南 朱日彰 杨永炎 郭长生

顾问：张文奇 李 苏 沈增祚

委员：（按姓氏笔划序）

火时中	王广扬	王正樵	王光雍	许维钧	刘国瑞	刘翔声
朱祖芳	杜元龙	杜发一	宋诗哲	劳添长	李兴濂	李志清
李铁藩	吴宝琳	吴荫顺	杨文治	杨 武	杨熙珍	杨 璋
张其耀	张承濂	顾国成	徐乃欣	徐兰洲	徐克薰	袁玉珍
傅积和	曾宪焯	褚武扬	虞兆年	黎樵桀	戴新民	

编辑组：吴荫顺 王光雍 褚武扬 袁玉珍 李志清 刘 威

目 录

第1章 概述	1
1. 缓蚀剂的定义、特点和使用概况	1
2. 缓蚀剂的作用特征及其分类	2
2.1 金属腐蚀电化学原理简介——阴极型、阳极型和混合型缓蚀剂	2
2.2 氧化型和沉淀型缓蚀剂	4
2.2.1 中性水介质中钢铁的腐蚀及 E -pH图	4
2.2.2 氧化型和沉淀型缓蚀剂及 E -pH图在缓蚀剂领域的应用	7
2.3 吸附型缓蚀剂	10
2.3.1 缓蚀物质的吸附作用	10
2.3.2 物理吸附、化学吸附和竞争吸附	10
2.3.3 吸附和络合(整合)作用	12
2.3.4 缓蚀剂和表面活性剂	13
2.4 小结	16
3. 缓蚀剂的研究和评价方法	18
3.1 缓蚀剂的选用原则	18
3.1.1 腐蚀介质	18
3.1.2 金属	19
3.1.3 缓蚀剂的用量和复配问题	19
3.1.4 缓蚀剂使用时的环境保护	21
3.2 缓蚀剂的缓蚀效率和腐蚀速率	21
3.3 缓蚀剂测试方法 I ——失重法	22
3.4 缓蚀剂测试方法 II ——电化学法	23
3.4.1 极化规律及其与自腐蚀电位的关系	24
3.4.2 电化动力学和腐蚀速率测量的Tafel线外推法	25
3.4.3 Tafel线外推法的测量方法及实例	30

3.4.4	极化电阻法和其他电化学方法	33
3.4.5	钝化现象、局部腐蚀和中性介质中缓蚀剂的评价	35
3.4.6	用电化学方法测量缓蚀剂对金属氢脆的影响	42
3.5	缓蚀剂的测试方法Ⅱ——光谱法和表面谱法	44
3.5.1	羧酸盐缓蚀剂的XPS和AES	46
3.5.2	炔醇类缓蚀剂的红外(IR)光谱测量	49
3.5.3	苯并三氮唑的紫外光谱、表面谱和拉曼散射谱分析	50
3.6	缓蚀剂的研究、开发和展望	53
第2章	酸性介质缓蚀剂	55
1.	概 述	55
2.	酸性介质的类型、特征及使用	58
2.1	无机酸	58
2.1.1	硫酸	58
2.1.2	盐酸	60
2.1.3	硝酸	63
2.1.4	氢氟酸	64
2.1.5	氨基磺酸	65
2.1.6	磷酸	66
2.1.7	碳酸	66
2.1.8	硫化氢	67
2.2	有机酸	68
2.2.1	柠檬酸	69
2.2.2	甲酸	70
2.2.3	乙酸	70
2.2.4	羟基乙酸(乙醇酸)	71
2.2.5	乙二胺四乙酸	71
2.2.6	酒石酸	71
2.2.7	环烷酸	71
3.	酸性介质缓蚀剂的类型、特征及使用	72
3.1	硫酸缓蚀剂	74
3.2	盐酸缓蚀剂	76
3.3	硝酸缓蚀剂	78
3.4	氢氟酸缓蚀剂	79

3.5	氨基磺酸缓蚀剂	81
3.6	磷酸缓蚀剂	82
3.7	柠檬酸缓蚀剂	83
3.8	甲酸、乙酸缓蚀剂	84
3.9	硫化氢缓蚀剂	84
3.10	石油工业缓蚀剂	85
4.	有机缓蚀剂的分子特性	88
4.1	缓蚀剂分子的基本化学结构	88
4.2	金属表面	88
4.3	缓蚀剂分子的吸附基	90
4.4	非极性基的屏蔽效果	91
5.	各种工艺条件对酸性介质的腐蚀及对缓蚀剂的缓蚀效率的影响	92
5.1	金属	92
5.2	酸的种类	92
5.3	酸的浓度	93
5.4	缓蚀剂的浓度	94
5.5	温度	94
5.6	介质流速	95
5.7	三价铁离子	96
6.	酸性介质缓蚀剂的选择及应用实例	97
6.1	选定原则	97
6.2	应用示例	97
第3章	中性介质缓蚀剂	103
1.	中性腐蚀介质的类型和应用	103
2.	工业循环冷却水中使用的缓蚀剂	104
2.1	使用循环冷却水的意义	104
2.2	循环冷却水系统产生的危害	105
2.2.1	结垢	105
2.2.2	腐蚀	106
2.3	循环冷却水使用的缓蚀剂	111
2.3.1	无机盐类缓蚀剂	111
2.3.2	有机盐类缓蚀剂	123

3. 中性盐类水溶液中使用的缓蚀剂	144
3.1 烷氨基醇类	144
3.2 脂肪胺和酰胺类	146
3.3 脲和羟基喹啉	147
3.4 葡萄糖酸锌	148
4. 中性有机溶液中使用的缓蚀剂	151
4.1 油-醇燃料用缓蚀剂	151
4.2 防冻液用缓蚀剂	153
第4章 大气腐蚀缓蚀剂	158
1. 大气腐蚀的因素及腐蚀特征	158
1.1 湿度	158
1.2 氧气	159
1.3 大气成份的因素	160
2. 大气腐蚀的形成和腐蚀产物	161
3. 防止大气腐蚀的缓蚀剂	163
3.1 作用机理	163
3.2 大气缓蚀剂的分类	164
3.2.1 油溶性缓蚀剂	164
3.2.2 水溶性缓蚀剂	178
3.2.3 气相缓蚀剂	183
3.3 大气缓蚀剂的合成方法	187
3.3.1 磺酸盐	187
3.3.2 N-烷基亚氨基双丙酸钠	187
3.3.3 油酸酰胺	188
3.3.4 油酸乙醇胺酯	188
3.3.5 单油酸三乙醇胺、二油酸三乙醇胺、三油酸三乙醇胺的 合成	189
3.3.6 十八烷基磷酸酯	189
3.3.7 二硫代磷酸酯钡盐	189
3.3.8 N, N-双〔苯并三氮唑亚甲基〕月桂胺	189
3.3.9 咪唑啉缓蚀剂	190
3.3.10 碳酸环己胺	190
3.3.11 苯甲酸单乙醇胺	190

3.3.12 苯甲酸三乙醇胺	191
4. 大气缓蚀剂的应用	191
参考文献	198

第1章 概 述

1. 缓蚀剂的定义、特点和使用概况

金属腐蚀是一种公害，人们一直在不断地研究和各种防护方法以适应不同的金属腐蚀情况，其中之一，是在腐蚀介质中添加某些化学药品，即所谓缓蚀剂（corrosion inhibitor，或译为腐蚀抑制剂）。如果选配合宜，只需要添加少量的缓蚀剂就能大大抑制金属的腐蚀速率。这种方法的应用面很广，它与其他金属防护方法对比有如下的特点：

（1）可以不改变金属构件或制品的本性，如采用比较昂贵的不锈钢或其他耐蚀材料；也无需改变金属的外表，如上油漆、电镀等。故缓蚀剂适用于金属表面精整时的酸处理、锅炉内壁的化学清洗、油气井的酸化、内燃机及工业冷却水的防腐蚀处理等。对于暂时性的防锈措施，如金属制品在加工工序间的存放、金属制品的运输过程和仓库贮存等场合，缓蚀剂也特别适用。

（2）由于用量很少，添加缓蚀剂后介质的性质基本不变。故本法也适用于城市供水管道的防锈，石油和天然气的输送、贮存和精炼等场合的防护。

（3）施用缓蚀剂一般无需特殊的附加设施，如电化学保护需用恒电位电源或牺牲阳极等。但为了有效和精确地控制缓蚀剂用量，近年来也常采用全自动的缓蚀剂加料装置。

因此，在各种金属腐蚀防护方法中，使用缓蚀剂是工艺简便、成本低廉、适用性强的一种方法，它已广泛应用于石油和天然气的开采炼制、机械、化工、能源等行业。但缓蚀剂只适用于腐蚀介质有限量的系统，象钻井平台、码头等的防止海水腐蚀及桥梁防止大气腐蚀等场合就不适用。

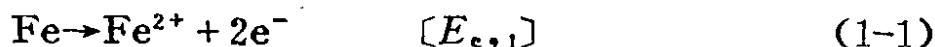
2. 缓蚀剂的作用特征及其分类

2.1 金属腐蚀电化学原理简介——阴极型、阳极型和混合型缓蚀剂

为了说明腐蚀介质中添加少量缓蚀剂后便能有效地抑制金属的腐蚀的作用原理，本节对金属腐蚀的机理只作简单地介绍，详情参阅《腐蚀电化学》分册或参阅文献〔1〕—〔4〕。

大部分金属都有自动腐蚀的倾向。除贵金属外，很少有天然的游离态纯金属，这说明大多数金属本身是不稳定的。在与一定介质接触时，它们有自发地变成金属化合物的倾向，这就是金属腐蚀的根本原因。但是金属发生腐蚀变成化合物是一个氧化过程（价态或氧化数增加），产生的电子如果没有相应的还原过程及时接受，腐蚀过程就不能持续进行。现以铁在稀硫酸中的腐蚀现象进行说明，其反应式为：

氧化反应（阳极过程）



还原反应（阴极过程）



总腐蚀反应



从电化学角度看，式（1-1）是阳极过程，式（1- α ）是阴极过程，两者必须以等当量、等速率同步进行，缺一不可，故称“共轭过程”。两者联合起来形成总的腐蚀过程为式（1-2），过程中产生的电子是由金属铁本身传递的，其中 H^+ 、 Fe^{2+} 以及式（1- α ）中未写明的 SO_4^{2-} 是通过与金属接触的 H_2SO_4 水溶液（离子导体）传递的。以上的阳极、阴极和电解液构成了短路的自发电池，即金属腐蚀电池，见图1-1。它的工作使金属腐蚀过程得以持续进行，这就是金属腐蚀的电化学机理。常见的金属腐蚀现象绝大部分是电化学腐蚀。腐蚀电池的阳极过程和共轭阴极过程可以在相同位置进行，产生均

匀腐蚀；若如图1-1那样发生在不同的区域，则阳极区铁不断溶解，阴极区仍保持不变，将导致局部腐蚀。

由于金属腐蚀的 电 化 学 特 征，根据Faraday电解定律，金属腐蚀的速率 v （以单位时间、单位面积的腐蚀量 mol 表示）相当于腐蚀电池阳极的电流密度 i_A

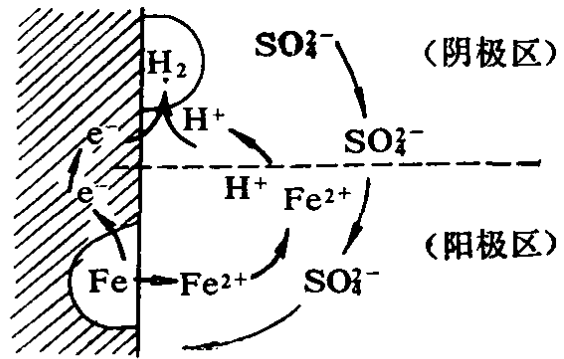


图 1-1 金属腐蚀电池示意图

（单位时间、单位面积内从金属流向电解液的电量）；而且总的阳极电流 I_A 必须与总的阴极电流 I_C 相等，故金属的腐蚀电流 I_{corr} 为：

$$I_{\text{corr}} = I_A = i_A S = nFSv \quad (1-3)$$

$$I_A + I_C = 0 \quad (1-4)$$

式中 F ——Faraday常数；

S ——金属暴露在介质中的阳极面积；

n ——参与反应的电子数，对于反应（1-2）， $n=2$ 。

由于阴极电流是从电解液流向金属，方向与阳极电流相反，故式（1-4）写成 $I_A + I_C = 0$ ，说明 I_A 与 I_C 的绝对值相同，方向相反，即共轭反应必须同时以等速进行。

当把铁浸在硫酸中时，实际上已构成了一个电极。这个电极上正进行着腐蚀反应，反应式如（1-2），故称腐蚀电极。式（1-1）和式（1-2）后面的 $E_{e,1}$ 和 $E_{e,a}$ 分别表示这两个电极反应的平衡电位^①。式（1-2）后面的 $E_{e(a-1)} = E_{e,a} - E_{e,1}$ ，称为腐蚀电池的电动势，它代表该腐蚀反应的倾向性。只有当 $E_{e(a-1)}$ 有正值时，金属腐蚀才有可能， $E_{e(a-1)}$ 愈正，腐蚀的倾向性也越大。但是 $E_{e,1}$ 和 $E_{e,a}$ 都不能直接测量，一般可根据热力学计算^[1, 2]。例如上述腐蚀电极的介质若为 $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液，内含 Fe^{2+} 为 10^{-2}mol/L ，可算出 $E_{e,1} \approx$

① $E_{e,1}$ 和 $E_{e,a}$ 的下标 e 代表平衡（equilibrium）本分册所采用的电极电位数，如不另作说明，均相对于标准氢电极^[1, 2]。实际测量电极电位常用饱和甘汞电极（SCE, saturated calomel electrode）作参比电极，这样测得的 $E_{\text{SCE}} = E + 0.245\text{V}$ 。

-500mV , $E_{c,a} \approx 0$, 故 $E_{c,(a-1)} \approx 500\text{mV}$ 。当我们用一个参比电极测量该腐蚀电极的电位时, 所测数值既非 $E_{c,1}$, 也非 $E_{c,a}$, 而是介乎两者之间, 约为 -250mV , 称为铁在硫酸中的自腐蚀电位 E_{corr} 。 E_{corr} 反映了腐蚀电极的实际状态, 是腐蚀电极上所有过程的总效果。

综上所述, 金属的电化学腐蚀能持续进行的条件, 首先是腐蚀介质中必须存在着某种氧化剂, 习惯上也称作“去极化剂”或简称“去极剂”, 它的去极化过程(阴极共轭过程)的 $E_{c,c}$ 必须正于金属阳极共轭过程的 $E_{c,A}$, 使 $E_{c,c} - E_{c,A} = E_{c,(C-A)}$ 有正值, 因而具备了发生腐蚀的倾向性(热力学条件), 其次是阴、阳极共轭过程的速率必须足够大(动力学条件), 介质的电阻不能太大, 以便腐蚀电流能够顺利通过。我们若能除去或抑制其中任何一个条件, 便能防止腐蚀。

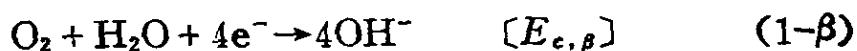
对于缓蚀剂来说, 它的用量很少, 显然不会改变金属在介质中的腐蚀倾向, 只是减缓了金属的腐蚀过程。如果缓蚀剂阻滞了共轭阴极过程, 这就是阴极型缓蚀剂; 如果阻滞了共轭阳极过程, 这就是阳极型缓蚀剂; 如果能同时阻滞两者, 这就是混合型缓蚀剂。一般说来, 阴极型缓蚀剂使金属的 E_{corr} 负移; 阳极型缓蚀剂使之正移, 混和型缓蚀剂对 E_{corr} 的影响较小。

以上通过铁在酸性介质中的均匀腐蚀说明了金属腐蚀的电化学特征以及缓蚀剂能通过阻滞阴、阳极共轭过程而起作用。另外从缓蚀剂的作用机理看, 它还有一些其他的重要特点, 以下将通过铁在中性介质中的腐蚀进行说明。

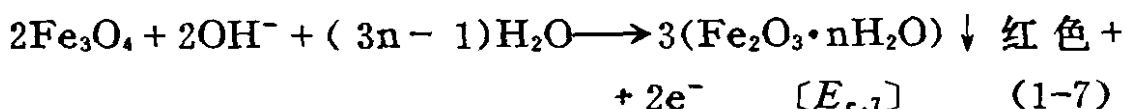
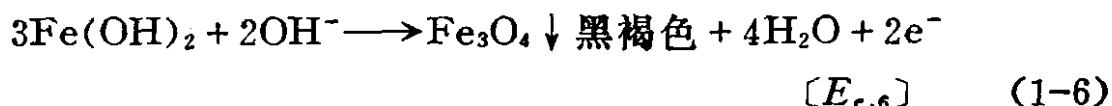
2.2 氧化型和沉淀型缓蚀剂

2.2.1 中性水介质中钢铁的腐蚀及 E -pH图

钢铁在接近中性的水介质中同样易于腐蚀, 但比在酸性介质中慢得多, 情况也较复杂。此时引起铁腐蚀的阴极过程, 一般是空气中溶在介质中的氧的还原, 即氧是去极剂, 其反应式为:



相应的阳极共轭过程也与酸中不同，铁的腐蚀产物不再是 Fe^{2+} ，而是各种铁的氧化物和氢氧化物，即



以上各式中都有各自的 E_e ，由于其中都有 OH^- 参与，故 E_e 都与介质的pH有关，情况相当复杂。为了理清这些关系，比利时学者Pourbaix整理了各种元素在水介质中反应的电位 E 和pH的关系，称为 E -pH图。 E -pH图对于理解金属的腐蚀行为和缓蚀剂的作用极有帮助。

图1-2所示是腐蚀科学界常用的 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 体系的简化了的 E -pH图，有时也称作Pourbaix图。该图实际上是一种以腐蚀电极电位 E 和介质的pH为变数的电化学相图（一般在 25°C ， $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 压力下）。图中每一个区域表示某一种铁化合物的稳定存在区，把两个

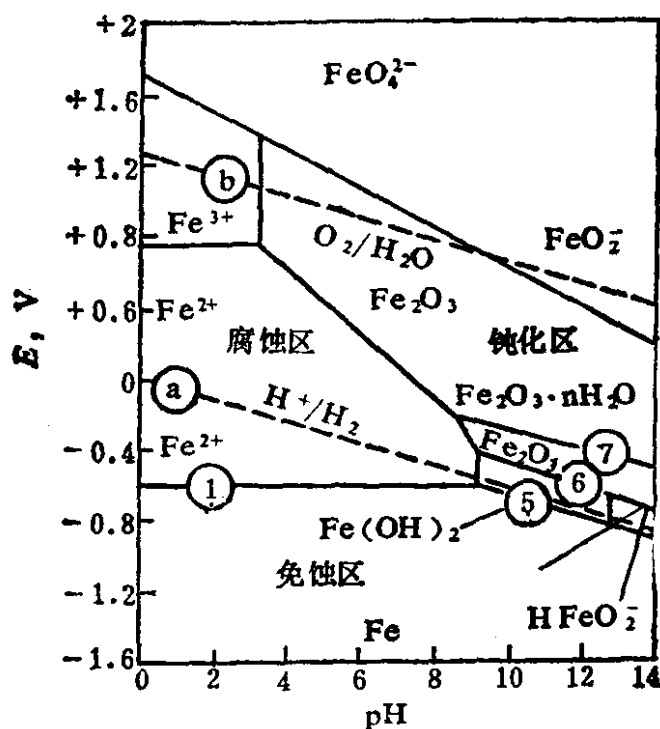


图 1-2 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 体系的 E -pH图^[4]

相区分隔的线表示该两种铁化合物可以同时稳定存在的平衡线，如果其中之一是在溶液相，如 Fe^{2+} ，则规定它与固相的平衡浓度为 10^{-6}mol/L 。例如图1-2标有①、⑤、⑥、⑦的线条分别代表式(1-1)及式(1-5)一式(1-7)各化学式的 E 和 pH 的关系。

图1-2的下方注明 Fe 的区域是金属铁的稳定区。这说明只要电位负于 $-0.6 \sim -0.8\text{V}$ ，铁在所有 pH 范围的水介质中都是稳定的。阴极保护的原理就是通过外电源或牺牲阳极降低铁的电位，使它达到稳定区，从而免除了腐蚀，故该区称为免蚀区。

图1-2中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的区域是溶液态的两种铁离子的稳定区，故酸性介质中电位较高时铁将溶解，发生腐蚀，这个区域称为腐蚀区。图1-2存在着 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的稳定区，故铁在接近中性介质、电位较高时也不稳定，但腐蚀产物是固态，如果它们在铁的表面形成致密的被膜，进一步的腐蚀将被抑制，产生钝化现象，故这些区域称为钝化区。如果固态的腐蚀产物是不致密的，则腐蚀过程将局限在被膜的缺损处，形成局部腐蚀，如孔腐。

图1-2中有溶液态 HFeO_2^- 的稳定区，这也是腐蚀区，是“苛性腐蚀”的电位和 pH 范围。图的上方是溶液态 FeO_4^{2-} 的稳定区，故电位很高时钝化的铁也将重新腐蚀，但由于数据尚不充分，不再进一步讨论。

图1-2也同时示出了 H_2O 的稳定区，由虚线③和④分割。电位在④线之上， H_2O 不稳定，将分解出 O_2 ；电位在③线之下，将分解出 H_2 。③④两线所代表的是反应式(1- α)和式(1- β)的平衡关系，它们对于确定金属腐蚀的阴极共轭反应非常重要，因此任何金属-水体系的 E - pH 图都画出了③、④线。例如铁在酸性介质中，根据图1-2，③线在①线之上，即 $E_{e,f} = E_{e,a} - E_{e,i} > 0$ ，故由式(1-1)和式(1- α)组成的腐蚀反应是可能的，且酸性愈大，腐蚀的倾向性也愈大。但是④线也在①线之上，说明由式(1-1)和式(1- β)组成的腐蚀反应也是可能的，且倾向性更大，只是由于 O_2 在水中的溶度很小（ 25°C 下只约 10^{-3}mol/L ），极易消耗掉，故由 O_2 引起的腐蚀可以忽略；而 H^+ 是大量存在的；所以在酸性介质中， H^+ 是铁