

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112585300 A

(43) 申请公布日 2021.03.30

(21) 申请号 201980053354.3

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

(22) 申请日 2019.11.11

责任公司 11219

(30) 优先权数据

代理人 杨海荣 曲盛

2018-225137 2018.11.30 JP

(51) Int.Cl.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C23G 1/08 (2006.01)

2021.02.09

C23F 11/16 (2006.01)

C23G 1/06 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/044146 2019.11.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/110687 JA 2020.06.04

(71) 申请人 三菱动力株式会社

地址 日本神奈川县

申请人 共荣社化学株式会社

(72) 发明人 野口良典 和田贵行 真保阳一

植田笃齐 服部圣也

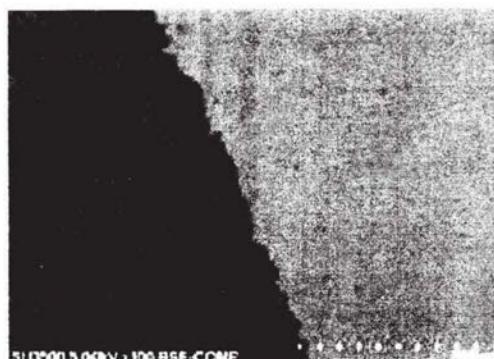
权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

溶解除去组合物和清洗方法

(57) 摘要

目的在于提供即使在残留有氧气的状态下也能够抑制母材腐蚀、同时能够将锈皮溶解除去的溶解除去组合物和清洗方法。本公开内容涉及的溶解除去组合物包含：将包含金属氧化物的锈皮溶解除去的主剂；作为具有氧还原性的有机酸的第一还原剂；和作为选自硫脲类化合物、二氧化硫脲类化合物、巯基乙酸盐和连二亚硫酸盐中的至少一种的第二还原剂。另外，优选溶解除去组合物还包含缓蚀剂，所述缓蚀剂为选自具有硫醇基(-HS)、硫氰酸基(-SCN)和硫醇基的碱金属盐(NaS<sup>-</sup>、KS<sup>-</sup>、LiS<sup>-</sup>)中的任一者的含硫有机化合物中的至少一种。



1. 一种溶解除去组合物,包含:  
主剂,所述主剂将附着在母材上的包含金属氧化物的锈皮溶解除去;  
第一还原剂,所述第一还原剂为具有氧还原性的有机酸;和  
第二还原剂,所述第二还原剂为选自硫脲类化合物、二氧化硫脲类化合物、巯基乙酸盐和连二亚硫酸盐中的至少一种。
2. 如权利要求1所述的溶解除去组合物,其中,所述溶解除去组合物还包含缓蚀剂,所述缓蚀剂为选自具有硫醇基(-HS)、硫氰酸基(-SCN)或硫醇基的碱金属盐(NaS<sup>-</sup>、KS<sup>-</sup>、LiS<sup>-</sup>)中的任一者的含硫有机化合物中的至少一种。
3. 如权利要求1或2所述的溶解除去组合物,其中,所述溶解除去组合物还包含两性表面活性剂和非离子表面活性剂。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的溶解除去组合物,其中,所述有机酸为抗坏血酸或异抗坏血酸。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的溶解除去组合物,其中,所述第二还原剂为硫脲或二氧化硫脲。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的溶解除去组合物,其中,所述主剂选自氨基羧酸类、磷酸类和它们的盐。
7. 一种清洗方法,清洗在母材上附着有包含金属氧化物的锈皮的清洗对象,其中,  
利用将所述清洗对象的包含金属氧化物的锈皮溶解除去的主剂和作为具有氧还原性的有机酸的第一还原剂清洗预定时间,然后利用选自硫脲类化合物、二氧化硫脲类化合物、巯基乙酸盐和连二亚硫酸盐中的至少一种的第二还原剂进行清洗。
8. 如权利要求7所述的清洗方法,其中,在利用所述第二还原剂将溶解除去对象进行清洗之后,使缓蚀剂与露出的所述母材接触,所述缓蚀剂为选自具有硫醇基(-HS)、硫氰酸基(-SCN)或硫醇基的碱金属盐(NaS<sup>-</sup>、KS<sup>-</sup>、LiS<sup>-</sup>)中的任一者的含硫有机化合物中的至少一种。

## 溶解除去组合物和清洗方法

### 技术领域

[0001] 本公开内容涉及将包含金属氧化物的锈皮等除去的溶解除去组合物和清洗方法。

### 背景技术

[0002] 已知一种清洗方法,利用使用了以溶解除去剂为主剂的溶解除去组合物的清洗液,将附着在金属表面上的包含金属氧化物的锈皮溶解除去(参考专利文献1)。专利文献1的溶解除去组合物在溶解除去剂的基础上还包含还原剂和表面活性剂。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] [专利文献1]日本特开2015-105412号公报

### 发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

[0007] 在使用了专利文献1的溶解除去组合物的清洗中,利用还原剂提高锈皮溶解性,使溶解在清洗液中的金属离子与溶解除去剂作用而将其除去。例如,在锈皮( $Fe_3O_4$ )11覆盖母材(Fe)10的表面的清洗对象中,还原剂R能够促进将锈皮( $Fe_3O_4$ )还原而使其以 $Fe^{2+}$ 的形式溶解在清洗液中(参考图4的虚线)。在除去锈皮后的母材10的表面上吸附表面活性剂(缓蚀剂12)来提高金属(母材10)的防腐蚀性(参考图5)。

[0008] 在使用了包含还原剂的溶解除去组合物的清洗中,当在清洗环境下存在氧气时,还原剂因氧气(氧化剂)而消失,清洗液的还原性受损,因此锈皮溶解性降低(参考图4的×标记)。因此,希望在还原环境下(非氧化环境下)实施使用了包含还原剂的溶解除去组合物的清洗。

[0009] 在清洗对象中的与清洗液共存的气相部中包含氧气。在以往的清洗中,利用氮气等惰性气体置换清洗对象的气相部,成为无氧气(氧化剂)的环境之后实施清洗。但是,即使利用惰性气体置换气相部,当在清洗对象中阀等意外地打开时,氧气有时也会从那里侵入,对清洗时的氧气(氧化环境)的稳健性成为问题。利用惰性气体进行置换的作业是在工程施工成本中所占的比例高的作业之一,另外,从操作人员的安全性的观点考虑,不希望使用氮气等。

[0010] 因此,改变对环境中的氧化剂(氧气)除去的容许量,在残留氧气(不利用惰性气体置换)的环境或氧气侵入系统中的环境(不是在包含共存气相部的密闭空间中的清洗,而是清洗系统向大气敞开的环境)中的清洗工程的方式受到期待。

[0011] 另外,在将附着在金属表面上的包含金属氧化物的锈皮、特别是具有导电性的锈皮溶解除去的清洗中,由于锈皮溶解过程或锈皮的缺陷等原因,有时母材10部分地露出,形成如图6所示的露出部13。在形成有露出部13的清洗对象中,形成具有导电性的锈皮11上的氧气的还原和露出部13中的母材10的氧化(腐蚀)恰如其分地进行的电池机理(腐蚀宏电池)。此时,由于在狭小面积的露出部13中集中接受在大面积的锈皮上反应的氧还原电流,

因此流过在表面活性剂(缓蚀剂12)的性能极限以上的腐蚀电流。由此,难以发挥所添加的表面活性剂(缓蚀剂12)的功效,有时在露出部13中电腐蚀进行。

[0012] 本公开内容是鉴于这样的情况而完成的,目的在于提供即使在残留有氧气的状态下也能够抑制母材腐蚀、同时能够将锈皮溶解除去的溶解除去组合物和清洗方法。

[0013] 用于解决问题的手段

[0014] 为了解决上述问题,本公开内容的溶解除去组合物和清洗方法采用以下的手段。

[0015] 本公开内容提供一种溶解除去组合物,包含:主剂,所述主剂将附着在母材上的包含金属氧化物的锈皮溶解除去;第一还原剂,所述第一还原剂为具有氧还原性的有机酸;和第二还原剂,所述第二还原剂为选自硫脲类化合物、二氧化硫脲类化合物、巯基乙酸盐和连二亚硫酸盐中的至少一种。

[0016] 在本公开内容涉及的溶解除去组合物中,第一还原剂能够将氧气还原,第二还原剂能够将金属氧化物还原来提高锈皮溶解性,主剂能够将锈皮溶解除去。作为第一还原剂的具有氧还原性的有机酸即使在与金属氧化物的共存下氧消耗能力也高。通过将这样的有机酸与第二还原剂并用,即使在向大气敞开的存在氧气的状态下,也能够抑制第二还原剂被氧气消耗。另外,根据本申请发明人等的研究结果,通过并用第一还原剂和第二还原剂,还能够抑制清洗对象的母材腐蚀。

[0017] 上述公开内容的一个方式的溶解除去组合物还包含缓蚀剂,所述缓蚀剂为选自具有硫醇基(-HS)、硫氰酸基(-SCN)或硫醇基的碱金属盐(NaS-、KS-、LiS-)中的任一者的含硫有机化合物中的至少一种。

[0018] 上述含硫有机化合物对金属的吸附性强,并且能够吸附在露出部等狭小部分处的母材表面上。由此,能够抑制电腐蚀。

[0019] 上述公开内容的一个方式的溶解除去组合物还包含两性表面活性剂和非离子表面活性剂。

[0020] 特定的两性表面活性剂的疏水部吸附在清洗对象的金属(母材)表面上,另一方面,不易吸附在锈皮表面上。因此,能够在不阻碍残留的锈皮的溶解除去的情况下保护锈皮溶解除去后的金属表面。非离子表面活性剂进入金属表面与两性表面活性剂的间隙,形成大体积的更牢固的保护覆膜。由此,能够得到高防腐蚀性。

[0021] 在上述公开内容的一个方式中,优选前述有机酸为抗坏血酸或异抗坏血酸。

[0022] 与硫脲类化合物、二氧化硫脲类化合物、巯基乙酸盐和连二亚硫酸盐相比,上述有机酸更廉价。通过使用这样的有机酸来消耗氧气,能够抑制由氧气引起的第二还原剂(硫脲类化合物、二氧化硫脲类化合物、巯基乙酸盐和连二亚硫酸盐)的消耗量。由此,能够降低清洗成本。

[0023] 在上述公开内容的一个方式中,前述第二还原剂可以是硫脲或二氧化硫脲。

[0024] 在上述公开内容的一个方式中,优选前述主剂选自氨基羧酸类、膦酸类、和它们的盐。

[0025] 本公开内容提供一种清洗方法,清洗在母材上附着有包含金属氧化物的锈皮的清洗对象,其中,利用将前述清洗对象的包含金属氧化物的锈皮溶解除去的主剂和作为具有氧还原性的有机酸的第一还原剂清洗预定时间,然后利用选自硫脲类化合物、二氧化硫脲类化合物、巯基乙酸盐和连二亚硫酸盐中的至少一种的第二还原剂进行清洗。

[0026] 第二还原剂是具有锈皮溶解性的成分。通过在利用第二还原剂清洗之前利用具有氧还原性的第一还原剂消耗氧气，即使在大气敞开环境下，也能够抑制第二还原剂的溶解锈皮的还原反应因氧气消耗而受到阻碍，能够保持锈皮溶解性。通过预先利用第一还原剂还原氧气，能够抑制利用第二还原剂除去锈皮而露出的母材表面因氧化而被腐蚀。

[0027] 在上述公开内容的一个方式中，在利用前述第二还原剂将溶解除去对象进行清洗之后，使缓蚀剂与露出的前述母材接触，所述缓蚀剂为选自具有硫醇基(-HS)、硫氰酸基(-SCN)和硫醇基的碱金属盐(NaS-、KS-、LiS-)中的任一者的含硫有机化合物中的至少一种。

[0028] 上述含硫有机化合物对金属的吸附性强，并且能够吸附在露出部等狭小部分处的母材表面上。由此，能够抑制电腐蚀。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本公开内容，通过将第一还原剂和第二还原剂并用，成为即使在残留有氧气的状态下也能够抑制母材腐蚀、同时能够将锈皮溶解除去的溶解除去组合物和清洗方法。

## 附图说明

[0031] [图1]是比较例7的试件截面照片。

[0032] [图2]是实施例7的试件截面照片。

[0033] [图3]是实施例8的试件截面照片。

[0034] [图4]是对使用清洗液除去锈皮进行说明的示意图。

[0035] [图5]是对使用清洗液除去锈皮进行说明的示意图。

[0036] [图6]是对使用清洗液除去锈皮进行说明的示意图。

## 具体实施方式

[0037] 以下，参照附图对本公开内容涉及的溶解除去组合物和使用该溶解除去组合物的清洗方法的一个实施方式进行说明。

[0038] 本实施方式涉及的溶解除去组合物包含(A)主剂、(B)第一还原剂、(C)第二还原剂和(D)缓蚀剂。

[0039] (A)主剂是能够除去包含锈等金属氧化物的锈皮的溶解除去剂。作为溶解除去剂的成分，可以列举能够将溶解对象的离子(例如Fe离子)螯合捕捉的螯合剂和有机酸。

[0040] 对于螯合剂，可以选择使在铁氧化物锈皮溶解反应中产生的铁络合物、铁盐显示出还原性的成分。螯合剂为氨基羧酸类及其盐或膦酸类及其盐。例如，氨基羧酸类为次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸和三亚乙基四胺六乙酸等。例如，膦酸类为膦酸、氨基三(亚甲基膦酸)、1-羟基乙烷-1,1-二膦酸、乙二胺四(亚甲基膦酸)、六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸)、二亚乙基四胺五(亚甲基膦酸)和2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸等。作为这些螯合剂，可以单独使用一种，也可以并用两种以上。

[0041] 有机酸例如为：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸烷-1,10-二羧酸等二元羧酸和二元羧酸的盐；二甘醇酸、亚硫基二乙酸、草乙酸、氨基二琥珀酸、羧甲氨基琥珀酸、羧甲基羟基丙二酸和这些酸的盐；苹果酸、酒石酸、柠檬酸、衣康酸、甲基琥珀酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基丙二酸、马来酸、富马酸、1,2,3-丙烷三羧酸、乌头酸、3-丁烯-1,2,3-三羧酸、丁烷-1,2,3,4-四羧酸、乙烷四羧酸、乙烯四羧酸、正烯基乌头

酸、1,2,3,4-环戊烷四羧酸、邻苯二甲酸、均苯三甲酸、连苯三甲酸、均苯四甲酸、苯六甲酸、四氢呋喃-1,2,3,4-四羧酸、四氢呋喃-2,2,5,5-四羧酸和这些酸的盐等。作为这些有机酸，可以单独使用一种，也可以并用两种以上。

[0042] 从除去包含金属氧化物的锈皮和抑制金属母材的腐蚀的观点考虑，相对于溶解除去组合物的总质量，主剂的配合量为0.1质量%以上且40质量%以下，优选为0.5质量%以上且20质量%以下，更优选为1质量%以上且10质量%以下。当小于0.1质量%时，锈皮溶解性不充分(参考后面记载的比较例7)。当超过40质量%时，防腐蚀性不充分(参考后面记载的比较例8)。

[0043] 需要说明的是，(A) 主剂可以包含氢氧化钾等各种碱金属的氢氧化物。(A) 主剂可以包含盐酸、硫酸和这些酸的盐等无机酸、无机酸盐。

[0044] (B) 第一还原剂为具有氧还原性的有机酸。对于第一还原剂，可以选择除氧性和持续性优异的成分。作为这样的有机酸，可以列举抗坏血酸和异抗坏血酸(Erythorbic acid)等。

[0045] 从除去包含金属氧化物的锈皮和抑制金属母材的腐蚀的观点考虑，相对于100质量份主剂，第一还原剂的配合量为0.025质量份以上且8000质量份以下，优选为0.5质量份以上且1000质量份以下，更优选为5质量份以上且300质量份以下。

[0046] 相对于溶解除去组合物的总质量，第一还原剂的配合量为0.01质量%以上且8质量%以下，优选为0.1质量%以上且5质量%以下，更优选为0.5质量%以上且3质量%以下。当小于0.01质量%时，锈皮溶解性不充分(参考后面记载的比较例12)。当超过8质量%时，防腐蚀性不充分(参考后面记载的比较例13)。

[0047] (C) 第二还原剂具有锈皮成分还原性。作为这样的第二还原剂，可以列举硫脲类化合物、连二亚硫酸盐或巯基乙酸盐等。硫脲类化合物为二氧化硫脲、脒基硫脲等。第二还原剂通过其还原作用促进锈皮成分的溶解。另外，第二还原剂中所含的硫原子吸附在金属上并强化保护覆膜。

[0048] 相对于100质量份主剂，第二还原剂的配合量为0.0025质量份以上且1000质量份以下，优选为0.05质量份以上且20质量份以下，更优选为0.2质量份以上且8质量份以下。

[0049] 相对于溶解除去组合物的总质量，第二还原剂的配合量为0.01质量%以上且1质量%以下，优选为0.01质量%以上且0.1质量%以下，更优选为0.02质量%以上且0.08质量%以下。当小于0.01质量%时，锈皮溶解性不充分(参考后面记载的比较例10)。当超过1质量%时，防腐蚀性不充分(参考后面记载的比较例11)。

[0050] (D) 缓蚀剂包含具有硫醇基(-HS)、硫氰酸基(-SCN)或硫醇基的碱金属盐(NaS-、KS-、LiS-)的含硫有机化合物。对于缓蚀剂，可以选择对铁的吸附性强的含硫有机化合物作为应对电腐蚀的措施。作为这样的有机化合物，可以列举：2,5-二硫代乙酸-1,3,4-噻二唑、2-硫代乙酸-5-巯基-1,3,4-噻二唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、巯基苯并噻唑、巯基苯并咪唑、2,4,6-三巯基-均三嗪、2-二丁基氨基-4,6-二巯基-均三嗪、2-苯胺基-4,6-二巯基-均三嗪、3-巯基-1-丙烷磺酸、1-硫代甘油、2-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚、硫代苯甲酸、甘油单巯基乙酸酯、 $\beta$ -巯基丙酸、 $\beta$ -巯基乙酸、 $\beta$ -巯基马来酸、 $\beta$ -巯基苹果酸、对羟基苯硫酚、硫代水杨酸、硫代对苯二甲酸、2-巯基乙醇、巯基苯酚、硫代乙酸、 $\alpha$ -巯基甲苯、硫氰酸钠、硫氰酸钾、硫氰酸锂、硫氰酸铵、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸钠等。上述含

硫有机化合物对金属面的吸附力高。

[0051] 相对于100质量份主剂,含硫有机化合物的配含量为0.0025质量份以上且1000质量份以下,优选为0.05质量份以上且20质量份以下,更优选为0.25质量份以上且5质量份以下。

[0052] 相对于溶解除去组合物的总质量,含硫有机化合物的配含量为0.001质量%以上且1质量%以下,优选为0.005质量%以上且0.1质量%以下,更优选为0.01质量%以上且0.05质量%以下。当小于0.001质量%时,防腐蚀性不充分(参考后面记载的比较例14)。

[0053] (D)缓蚀剂优选还包含两性表面活性剂和非离子表面活性剂。

[0054] 作为两性表面活性剂,可以列举:2-烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑啉鎓甜菜碱、2-烷基-N-羧乙基-N-羟乙基咪唑啉鎓甜菜碱和β-烷基氨基羧酸的碱金属盐(例如,β-烷基氨基丙酸钠)。作为两性表面活性剂,可以单独使用一种,也可以并用两种以上。由于上述两性表面活性剂具有羧酸基和氮原子,因此通过这些取代基,两性表面活性剂吸附在金属母材的表面上,另一方面,不易吸附在锈和锈皮的表面上。由此,能够进一步提高锈和锈皮溶解除去性能,并且能够进一步提高金属母材的防腐蚀性。

[0055] 相对于100质量份主剂,两性表面活性剂的配含量为0.01质量份以上且1000质量份以下,优选为0.05质量份以上且750质量份以下,更优选为0.1质量份以上且500质量份以下。相对于溶解除去组合物的总质量,两性表面活性剂的配含量为0.001质量%以上且10质量%以下,优选为0.005质量%以上且5质量%以下,更优选为0.01质量%以上且2质量%以下。

[0056] 作为非离子表面活性剂,可以列举聚氧亚烷基二醇脂肪酸酯类、聚亚烷基二醇脂肪酸酯类和聚氧亚烷基烷基醚类。作为非离子表面活性剂,可以单独使用一种,也可以并用两种以上。例如,从除去包含金属氧化物的锈皮和抑制金属母材的腐蚀的观点考虑,非离子表面活性剂优选为聚乙二醇单油酸酯、聚乙二醇单月桂酸酯和聚乙二醇单硬脂酸酯。

[0057] 相对于100质量份主剂,非离子表面活性剂的配含量为0.01质量份以上且500质量份以下,优选为0.05质量份以上且400质量份以下,更优选为0.1质量份以上且300质量份以下。相对于溶解除去组合物的总质量,非离子表面活性剂的配含量为0.001质量%以上且10质量%以下,优选为0.005质量%以上且5质量%以下,更优选为0.01质量%以上且2质量%以下。

[0058] 上述溶解除去组合物的pH优选为5~8。pH可以利用氢氧化钾(KOH)等进行调节。

[0059] (溶解除去组合物的制造方法)

[0060] 接着,对本实施方式涉及的溶解除去组合物的制造方法进行说明。本实施方式涉及的溶解除去组合物的制造方法没有特别限制。作为上述溶解除去组合物的制造方法,例如可以通过如下方式进行制造:在室温下,向纯水或蒸馏水等水中依次添加主剂、第一还原剂、第二还原剂、两性表面活性剂和非离子表面活性剂等各成分并混合,并添加KOH等而将pH调节至5~8的范围。

[0061] 本实施方式涉及的溶解除去组合物可以在氮气气氛下或大气气氛下使用,也可以在大气气氛下制造。

[0062] 本实施方式涉及的溶解除去组合物也可以通过在向锅炉中供给水的同时,向供给管道的一部分中依次添加各成分并混合来制备。

[0063] (清洗方法)

[0064] 在向锅炉中供给水的同时向供给管道的一部分中依次添加各成分来制备溶解除去组合物的情况下,可以投入第一还原剂来还原系统内的氧气,然后投入第二还原剂来还原锈皮。在投入第一还原剂后,在本实施方式中,例如用约0.5小时~约1小时就能够将溶解氧还原。

[0065] 作为第二还原剂的硫脲类化合物、二氧化硫脲类化合物和连二亚硫酸盐或巯基乙酸盐等具有铁氧化物还原能力和氧还原能力两者。当单独使用该第二还原剂时,由于氧还原速度快,因此在铁氧化物还原之前,第二还原剂被溶解氧消耗,用于溶解铁氧化物的还原剂量减少。在本实施方式中,通过将不具有锈皮溶解能力且廉价的抗坏血酸等有机酸作为第一还原剂并用、并且先于第二还原剂添加,能够抑制因第二还原剂在与氧气的反应中被消耗而产生的锈皮溶解性降低。

[0066] 清洗优选在中性环境(pH5~8)中实施。清洗可以在常温(15℃~55℃)或高温(60℃~90℃)下实施。溶解除去组合物可以在清洗系统内循环,也可以进行静置清洗(摆动吹洗(swing blow))。另外,清洗时间取决于锈皮的性状和量。例如,在附着有 $10\text{mg/cm}^2$ ~ $20\text{mg/cm}^2$ 的磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )的锈皮层的情况下,可以清洗约20小时~约100小时。

[0067] 当在循环清洗时的化学清洗工程的施工中向清洗系统内投入清洗液(溶解除去组合物)时,在各工序(在循环的同时投入)中耗费时间。因此,通过在清洗系统中盛满水并在添加第一还原剂之后添加第二还原剂,能够使还原剂的添加在价格方面、添加方面均最小。

[0068] 本实施方式涉及的溶解除去组合物和清洗方法适合于除去附着在发电设备等的管道内的以铁为主要成分的锈皮(特别是铁锈)。本实施方式涉及的溶解除去组合物和使用该溶解除去组合物的清洗方法还能够广泛地转用于除去附着在发电设备、化工设备的换热器和内燃机的冷却套等上的铁类氧化物和/或氢氧化物。

[0069] 接着,对上述溶解除去组合物中的成分的选择依据进行说明。

[0070] <试验1:铁氧化物的还原溶解能力>

[0071] 在上述实施方式涉及的溶解除去组合物中具有锈皮的还原溶解能力的成分是必需的。因此,选择能够稳定地溶解在主剂中并且配合时的清洗液氧化还原电位为-200mV vs SSE以下的试剂,对这些试剂确认了铁氧化物的还原溶解能力。

[0072] 在脱气水中,作为以铁为主要成分的铁氧化物的锈皮,放入赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )或磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )的粉末试剂(约5500ppm,以Fe计)和试剂a~g中的任一者(相对于铁氧化物为等摩尔量, $2.9 \times 10^{-4}$ 摩尔/L),利用 $\text{N}_2$ 气体密封气相部,在40℃下缓慢搅拌12小时,然后测定脱气水中的Fe浓度。

[0073] 将结果示于表1。

[0074] [表1]

[0075]

试剂	赤铁矿还原能力	磁铁矿还原能力
a:抗坏血酸	×	×
b:二氧化硫脲	○	○
c:连二亚硫酸钠	○	○
d:巯基乙酸铵	△	△
e:己二酸酰肼	×	×

f:二乙基羟胺	×	×
g:纯水	×	×

[0076] ○:500ppm以上,△:100ppm以上,×:检出限以下

[0077] 由试验1的结果,确认到二氧化硫脲、连二亚硫酸钠和巯基乙酸铵对铁氧化物的还原溶解有效。需要说明的是,虽然在表1中未示出,但是在其它试验中已确认到异抗坏血酸和肼均不具有铁氧化物的还原溶解能力。

[0078] <试验2:液体中溶解氧消耗能力>

[0079] 在上述实施方式涉及的溶解除去组合物中,具有氧还原能力的成分是必需的。因此,对在上述中选定的试剂a~g确认了氧还原能力。

[0080] 在离子交换水(氧浓度8ppm)中放入试剂a~g中的任一者( $2.9 \times 10^{-4}$ 摩尔/L),在大气敞开环境的存在氧气的状态下,在40℃下缓慢搅拌一定时间,测定离子交换水的氧浓度。

[0081] 将结果示于表2。

[0082] [表2]

试剂	溶解氧消耗能力(速度)*
a:抗坏血酸	○
b:二氧化硫脲	△
c:连二亚硫酸钠	○
d:巯基乙酸铵	△
e:己二酸酰肼	×
f:二乙基羟胺	×
g:纯水	×

[0084] \*达到溶解氧浓度0.1ppm的时间

[0085] ○:1小时以内,△:2小时以内,×:未达到

[0086] 由试验2的结果,确认到抗坏血酸、连二亚硫酸钠、二氧化硫脲和巯基乙酸铵对溶解氧的消耗有效。虽然在表2中未示出,但是与抗坏血酸相比,异抗坏血酸对溶解氧的消耗同等以上地有效。

[0087] 根据上述结果,连二亚硫酸钠、二氧化硫脲和巯基乙酸铵是具有铁氧化物还原能力和氧消耗能力的还原剂,抗坏血酸和异抗坏血酸是具有氧消耗能力而不具有铁氧化物还原能力的还原剂。

[0088] <试验3:母材防腐蚀性>

[0089] 在磷酸的20质量%水溶液中投入还原剂、缓蚀剂和铁氧化物,使其与母材(低合金钢STBA23,表面积 $26\text{cm}^2$ )共存,向大气敞开,在40℃下静置20小时,然后对铁氧化物还原能力和母材防腐蚀性进行评价。STBA23是合金钢管的一种,是锅炉内的换热器、工厂构成设备的换热器等中的起到热传递作用的标准材料(含有铬钼钢的钢铁材料,在JIS中规定为洛氏硬度(HRB)85以下)。

[0090] 作为还原剂,使用以下物质。

[0091] 比较例1:连二亚硫酸钠0.05质量%

[0092] 实施例1:连二亚硫酸钠0.05质量%+抗坏血酸2.0质量%

[0093] 实施例2:二氧化硫脲1.0质量%+抗坏血酸2.0质量%

[0094] 作为缓蚀剂,使用市售品A(Ibit No.30AR,朝日化学工业株式会社产品,0.5质量%)。作为铁氧化物的粉末试剂,投入赤铁矿1500ppm(以Fe计)、磁铁矿13500ppm(以Fe计)。

[0095] 将结果示于表3。

[0096] [表3]

	评价性能	比较例 1	实施例 1	实施例 2
[0097]	铁氧化物还原能力	有	有	有
	母材防腐蚀性	×	◎	○

[0098] ◎:腐蚀速度 $1\text{mg}/\text{cm}^2/20\text{小时}$ 以下

[0099] ○:腐蚀速度 $3\text{mg}/\text{cm}^2/20\text{小时}$ 以下

[0100] ×:腐蚀速度 $50\text{mg}/\text{cm}^2/20\text{小时}$ 以上

[0101] 试验3的结果,在比较例1中母材腐蚀进行,但是在实施例1和实施例2中母材腐蚀得到大幅抑制。由此确认到,通过在具有铁氧化物还原能力的还原剂的基础上并用具有氧还原能力的有机酸,即使在大气敞开环境的存在氧气的状态下,也能够在保持铁氧化物还原能力的同时降低母材腐蚀。

[0102] <试验4:缓蚀剂-腐蚀抑制贡献度>

[0103] 希望上述实施方式涉及的溶解除去组合物能够在大气敞开环境下稳定地防止母材腐蚀。因此,对即使在大气敞开环境的存在氧气的状态下也能够抑制母材腐蚀的缓蚀剂进行了研究。

[0104] 在磷酸的20质量%水溶液(不添加还原剂)中添加1000ppm缓蚀剂候选剂I-a~I-n中的任一者,在大气环境下静置24小时,然后通过电化学测量(稳态极化测定)评价大气环境下的防腐蚀性。工作电极设为母材的低合金钢STBA23( $1\text{cm}^2$ ),对电极设为Pt,参比电极设为SSE。稳态极化测定的条件设为:还原扫描→氧化扫描,扫描速度 $1\text{mV}/\text{秒}$ ,截止电流 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0105] 缓蚀剂候选剂使用了以下的试剂。

[0106] I-a:两性表面活性剂A

[0107] I-b:非离子表面活性剂A(聚氧亚烷基二醇脂肪酸酯类)

[0108] I-c:含硫化合物(脒基硫脲)

[0109] I-d:脂肪酸(油酸类)

[0110] I-e:阳离子型表面活性剂A(氯化月桂基三甲基铵类)

[0111] I-f:阳离子型表面活性剂B(氯化硬脂基三甲基铵类)

[0112] I-g:非离子表面活性剂B(烷基酚的环氧乙烷加成物类)

[0113] I-h:非离子表面活性剂C(烷基酚的环氧乙烷加成物类)

[0114] I-i:两性表面活性剂B(椰子油脂肪酸酰胺丙基甜菜碱)

[0115] I-j:含硫有机化合物(巯基苯并噻唑类)

[0116] I-k:胺试剂A(三乙醇胺类)

[0117] I-l:胺试剂B(2-氨基-甲基-1-丙醇类)

[0118] I-m:胺试剂C(单异丙醇胺类)

[0119] I-n: 无机类材料(亚硝酸钠类)

[0120] 将结果示于表4。

[0121]

[表 4]

	分类	物理功能	特性	对腐蚀抑制的贡献度评价	
				氧化反应抑制	还原反应抑制
I-a	两性 表面活性剂 A		<ul style="list-style-type: none"> <li>在 pH5~8 下稳定</li> <li>对铁的吸附性优异</li> </ul>	—	○
I-b	非离子 表面活性剂 A		<ul style="list-style-type: none"> <li>在 pH5~8 下稳定</li> <li>在两性表面活性剂的吸附覆膜的上部形成覆膜而提高防腐蚀性</li> <li>脂肪酸酯类</li> </ul>	○	—
I-c	含硫化合物		<ul style="list-style-type: none"> <li>对铁的吸附性高</li> <li>硫脲盐</li> </ul>	◎	○
I-d	脂肪酸		<ul style="list-style-type: none"> <li>在氧气气氛中具有一定效果</li> </ul>	○	—
I-e	阳离子型 表面活性剂 A	吸附性 覆膜	<ul style="list-style-type: none"> <li>液体 pH 升高引起的电荷影响小</li> <li>能够形成稳定的吸附覆膜</li> </ul>	—	—
I-f	阳离子型 表面活性剂 B		<ul style="list-style-type: none"> <li>液体 pH 升高引起的电荷影响小</li> <li>能够形成稳定的吸附覆膜</li> </ul>	—	—
I-g	非离子 表面活性剂 B		<ul style="list-style-type: none"> <li>为疏水性且具有大体积的分子结构，并且能够增加吸附覆膜的厚度</li> <li>烷基酚的环氧乙烷加成物(分子量小)</li> </ul>	—	—
I-h	非离子 表面活性剂 C		<ul style="list-style-type: none"> <li>为疏水性且具有大体积的分子结构，并且能够增加吸附覆膜的厚度</li> <li>烷基酚的环氧乙烷加成物(分子量大)</li> </ul>	—	—
I-i	两性 表面活性剂 B		<ul style="list-style-type: none"> <li>与上述 I-a 相比，极性基团多，能够形成更稳定的吸附覆膜</li> </ul>	—	—
I-j	含硫有机化合物		<ul style="list-style-type: none"> <li>能够与金属离子反应而形成沉淀覆膜</li> </ul>	○	◎
I-k	胺试剂 A		<ul style="list-style-type: none"> <li>对铁的吸附性高的胺(分子量大)</li> </ul>	—	—
I-l	胺试剂 B	化学结合	<ul style="list-style-type: none"> <li>对铁的吸附性高的胺(分子量中)</li> </ul>	—	—
I-m	胺试剂 C		<ul style="list-style-type: none"> <li>对铁的吸附性高的胺(分子量小)</li> </ul>	—	—
I-n	无机类材料	氧化覆膜	<ul style="list-style-type: none"> <li>在铁表面形成钝化膜</li> <li>亚硝酸无机材料</li> </ul>	—	—

◎: 效果大, ○: 有效果, -: 无效果

[0122] 由试验4的结果确认到, 即使在大气敞开环境下, I-b(非离子表面活性剂A)和I-d(脂肪酸)也能够抑制氧化反应, I-a(两性表面活性剂A)也能够抑制还原反应, I-c(含硫化合物A)和I-j(含硫有机化合物)也能够大幅抑制氧化反应和还原反应两者。

[0123] <试验5:缓蚀剂组合>

[0124] 在膦酸的20质量%水溶液中投入还原剂、缓蚀剂和铁氧化物,使其与母材(低合金钢STBA23,表面积 $26\text{cm}^2$ )共存,在大气敞开下,在40℃下静置20小时,然后对母材防腐蚀性进行评价。

[0125] 使用二氧化硫脲(1.0质量%)作为还原剂。缓蚀剂设为表5所示的组合和配合量。作为铁氧化物的粉末试剂,投入赤铁矿1500ppm(以Fe计)、磁铁矿13500ppm(以Fe计)。

[0126] 将结果示于表5。

[表 5]

		比较例编号						实施例编号			配 合 量 (质 量 %)
		2	3	4	5	6	3	4	5	6	
I-a	两性表面活性剂 A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	0.01~0.05
I-b	非离子表面活性剂 A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	0.1~0.3
I-c	含硫化合物	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	0.01~0.05
I-e	阳离子型表面活性剂 A	○									0.01~0.05
I-j	含硫有机化合物						○	○	○	◎	0.01~0.05
I-k	胺试剂 A			○							0.01~0.05
I-o	钼酸盐				○						0.01~0.05
	腐蚀速度 mg/cm <sup>2</sup> /20 小时	1.2	8.4	6.0	3.6	4.6	1.0	0.5	1.0	0.4	

O: 以表中记载的配体量添加(全部以 0.01% 为间隔进行判定, 仅 I-b 以 0.1% 为间隔进行判定)  
 ◎: 以○的 2 倍量添加

[0127]

[0128] 由试验5的结果, 在包含I-j(含硫有机化合物)的实施例3~6中腐蚀得到了特别抑制。当将实施例3、4与实施例5、6进行比较时, 没有由I-c(含硫化合物A)的有无引起的腐蚀速度的差异。

[0129] <试验6: 清洗表面的观察>

[0130] 向膦酸的20质量%水溶液中投入还原剂和缓蚀剂, 使其与试件共存(液比为3mL/cm<sup>2</sup>), 使气相部为大气共存密闭环境, 在40℃下缓慢搅拌100小时, 然后利用显微镜观察试

件截面。

[0131] 将试件设为锅炉实机管(附着锈皮量 $10\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 15\text{mg}/\text{cm}^2$ )。

[0132] 将结果示于图1~3和表6。

[表 6]

	比较例 7	实施例 7	实施例 8
还原剂	连二亚硫酸 Na 0.3 质量%	二氧化硫脲 0.1 质量% + 抗坏血酸 0.1 质量%	连二亚硫酸 Na 0.3 质量% + 抗坏血酸 0.1 质量%
缓蚀剂	两性表面活性剂 A 0.1 质量% + 非离子表面活性剂 A 0.05 质量% + 含硫有机化合物 0.02 质量%	两性表面活性剂 A 0.1 质量% + 非离子表面活性剂 A 0.05 质量% + 含硫有机化合物 0.02 质量%	两性表面活性剂 A 0.1 质量% + 非离子表面活性剂 A 0.05 质量% + 含硫有机化合物 0.02 质量%
观察结果	有局部腐蚀 (宏电池腐蚀)	无局部腐蚀	无局部腐蚀

[0133]

[0134] 图1为实施例7的试件截面照片。图2为实施例8的试件截面照片。图3为比较例7的试件截面照片。在图1~3中,纸面右侧的白色为试件(母材10),纸面左侧的黑色为树脂材料。在图3中所示的不包含含硫有机化合物的试件3中,在母材10的表面(露出部13)观察到

可能由宏电池腐蚀产生的多个黑色小孔14。在图1、2中所示的包含含硫有机化合物的试件中，在母材表面未观察到局部腐蚀。

[0135] <试验7:含硫有机化合物>

[0136] 在主剂中添加还原剂和缓蚀剂,使其与试件共存,使气相部为大气共存密闭环境,在40℃下缓慢搅拌30小时,然后对锈皮除去性和母材防腐蚀性进行评价。

[0137] 主剂:1-羟基乙烷-1,1-二膦酸(HEDP)7质量%

[0138] 还原剂:连二亚硫酸钠0.05质量%+抗坏血酸2质量%

[0139] 缓蚀剂:两性表面活性剂A 0.2质量%+含硫有机化合物(A、B或C)0.02质量%或无含硫有机化合物

[0140] 含硫有机化合物A:2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑钠

[0141] 含硫有机化合物B:2,4,6-三巯基-均三嗪单钠

[0142] 含硫有机化合物C:2-二丁基氨基-4,6-二巯基-均三嗪单钠

[0143] 试件:锅炉实机管(附着锈皮量 $10\text{mg/cm}^2 \sim 15\text{mg/cm}^2$ )

[0144] 将结果示于表7。

[0145] [表7]

	含硫有机化合物	锈皮溶解性	母材防腐蚀性
实施例9	A	○	○
实施例10	B	○	○
实施例11	C	○	○
比较例8	无	○	×

[0146] ○:有锈皮溶解性/有母材防腐蚀性

[0147] ×:无母材防腐蚀性

[0148] [0149] 由试验7的结果,在添加了含硫有机化合物的情况下(实施例9~11),无论其种类如何均得到了锈皮溶解性和母材防腐蚀性。另一方面,在未添加含硫有机化合物的情况下(比较例8),未得到母材防腐蚀性。

[0150] <试验8:还原剂与缓蚀剂的相互作用>

[0151] 在主剂(1-羟基乙烷-1,1-二膦酸7质量%)的使二膦酸为1质量%的水溶液中投入还原剂和缓蚀剂,使其与试件共存(液比为 $3\text{mL/cm}^2$ ),气相部为 $\text{N}_2$ 密封或大气共存密闭环境,在40℃下缓慢搅拌100小时,然后对锈皮除去性和母材防腐蚀性进行评价。

[0152] 试件为锅炉实机管(附着锈皮量 $10\text{mg/cm}^2 \sim 15\text{mg/cm}^2$ )和作为母材的STBA23(表面积 $26\text{cm}^2$ )。关于锈皮除去性,目视判定试验后的锈皮残留量。关于母材防腐蚀性,由试验后的铁浓度与锈皮完全溶解时的理想铁浓度之差算出腐蚀速度,进行评价。

[0153] 将结果示于表8。

[表 8]

		比较例 9	实施例 12	实施例 13
还原剂	连二亚硫酸 Na 0.3 质量%	连二亚硫酸 Na 0.3 质量% + 抗坏血酸 0.1 质量%	二氧化硫脲 Na 0.1 质量% + 抗坏血酸 0.1 质量%	
缓蚀剂	两性表面活性剂 A 0.1 质量% + 非离子表面活性剂 A 0.05 质量% + 含硫化合物 0.02 质量%	两性表面活性剂 A 0.1 质量% + 非离子表面活性剂 A 0.05 质量% + 含硫有机化合物 0.02 质量%	两性表面活性剂 A 0.1 质量% + 非离子表面活性剂 A 0.05 质量% + 含硫有机化合物 0.02 质量%	
锈皮 除去性	N <sub>2</sub> 密封 环境	○	○	○
	大气共存 环境	×	○	△
母材防 腐蚀性	N <sub>2</sub> 密封 环境	○	◎	○
	大气共存 环境	×	○	○

(锈皮除去性)○：完全除去，△：残留量小于表面积的一半，×：残留量为表面积的一半以上  
(母材防腐蚀性)○：腐蚀速度小于 1mg/cm<sup>2</sup>，○：腐蚀速度小于 10mg/cm<sup>2</sup>，×：腐蚀速度为 10mg/cm<sup>2</sup> 以上

[0154]

[0155] 由试验8的结果，在N<sub>2</sub>密封环境中，比较例9与实施例12、13的锈皮除去性和母材防腐蚀性几乎没有差异。但是确认到，在大气共存环境中，与比较例9相比，实施例12、13的锈皮除去性和母材防腐蚀性更优异。

[0156] <试验9：溶解除去组合物的pH>

[0157] 在主剂中添加还原剂和缓蚀剂，使其与试件共存，使用KOH调节pH。使气相部为大

气共存密闭环境,在40℃下缓慢搅拌30小时,然后对锈皮除去性和母材防腐蚀性进行评价。

[0158] 主剂:1-羟基乙烷-1,1-二膦酸(HEDP)7质量%

[0159] 还原剂:连二亚硫酸钠0.05质量%+抗坏血酸2质量%

[0160] 缓蚀剂:两性表面活性剂A 0.2质量%+2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑钠0.02质量%

[0161] 试件:锅炉实机管(附着锈皮量 $10\text{mg/cm}^2 \sim 15\text{mg/cm}^2$ )

[0162] 将结果示于表9。

[0163] [表9]

[0164]	pH	锈皮溶解性	母材防腐蚀性
	4.6	○	×
	5.5	○	○
	8.5	×	—

[0165] ○:有

[0166] ×:无

[0167] —:未研究

[0168] 由试验9的结果,当pH低时,得不到母材防腐蚀性,当pH高时,得不到锈皮溶解性。确认到本实施方式涉及的溶解除去组合物具有适于得到锈皮溶解性和母材防腐蚀性的pH。

[0169] <试验10:基于有无第一还原剂的锈皮溶解性>

[0170] 在主剂(1-羟基乙烷-1,1-二膦酸7质量%)的使二膦酸为1质量%的水溶液中投入还原剂和缓蚀剂,使其与试件共存(液比为 $3\text{mL/cm}^2$ ),使用KOH将pH调节至5.5。使气相部为大气共存密闭环境,在40℃下缓慢搅拌100小时,然后对锈皮除去性进行评价。对于还原剂,投入第一还原剂和第二还原剂或仅投入第二还原剂。

[0171] 试件:锅炉实机管(附着锈皮量 $10\text{mg/cm}^2 \sim 15\text{mg/cm}^2$ )

[0172] 第一还原剂:抗坏血酸0.1质量%

[0173] 第二还原剂:连二亚硫酸钠0.3质量%

[0174] 缓蚀剂:两性表面活性剂A 0.1质量%

[0175] 目视确认试验后的锈皮残留量,结果在投入了第一还原剂(抗坏血酸)的试件中,表面的锈皮大致被完全除去。另一方面,在未投入第一还原剂的试件中,在表面积的一半以上残留有锈皮。

[0176] 根据上述试验1的结果,抗坏血酸不具有铁氧化物的还原溶解能力。根据本试验,尽管具有铁氧化物的还原溶解能力的第二还原剂的投入量相同,但是根据第一还原剂是否投入,锈皮残留量产生了差异。认为,在未投入第一还原剂的情况下,由于气相部中所含的氧气未被第一还原剂消耗,因此第二还原剂在与氧气的反应中被消耗,锈皮溶解性降低,结果,锈皮残留量变多。

[0177] 符号说明

[0178] 10 母材

[0179] 11 锈皮

[0180] 12 缓蚀剂

[0181] 13 露出部

[0182] 14 孔



图1

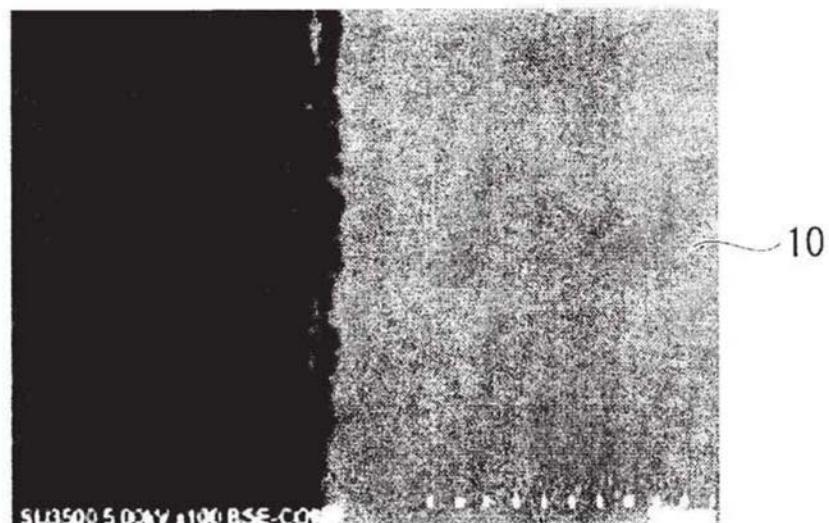


图2

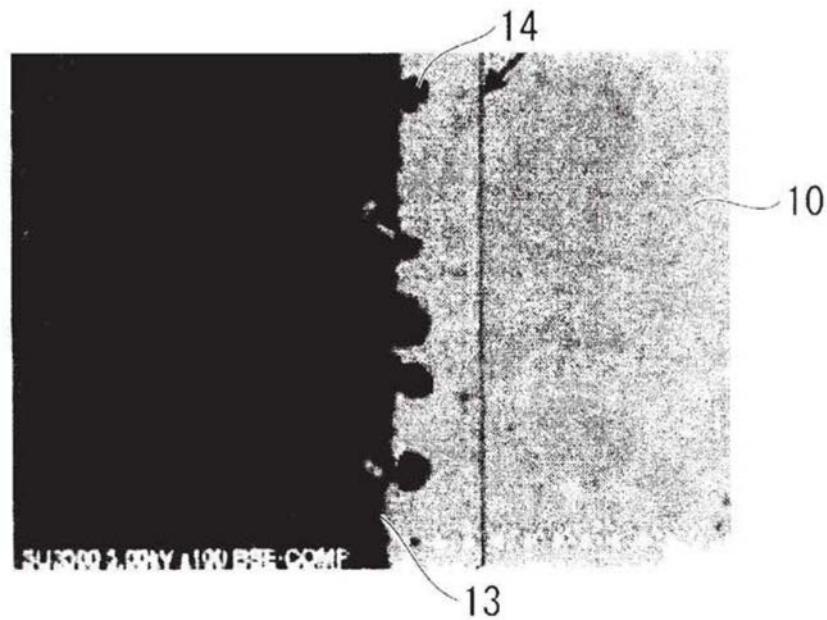


图3

R: 还原剂

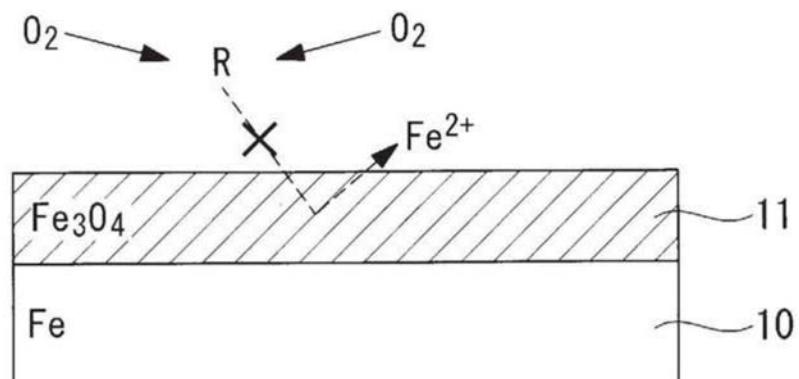


图4

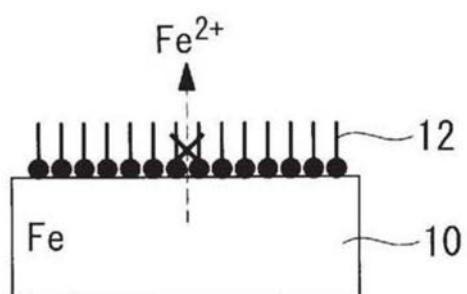


图5

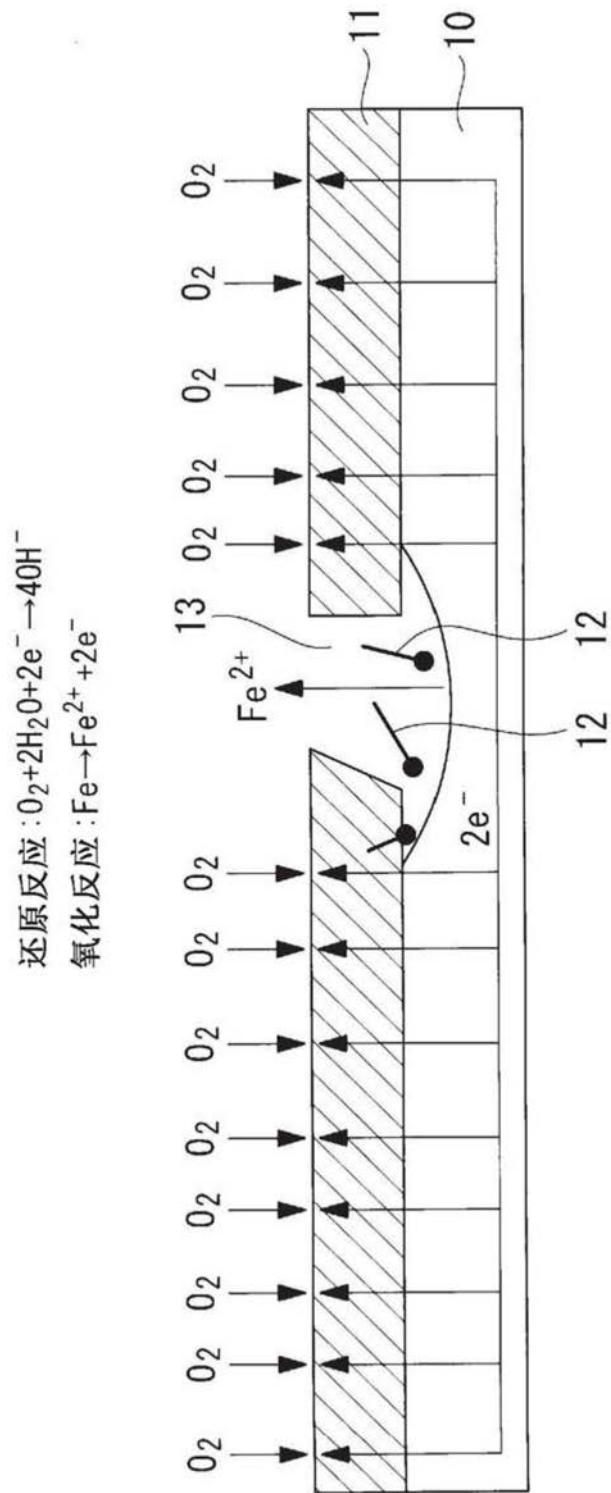


图6