

“十五”国家重点图书 新领域精细化工丛书

缓蚀剂

XINLINGYU JINGXI HUAGONG CONGSHU

张天胜 编

化学工业出版社

精细化工出版中心



“十五”国家重点图书

新领域精细化工丛书

缓 蚀 剂

张天胜 编

化学工业出版社

精细化工出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

缓蚀剂/张天胜编. —北京: 化学工业出版社,
2002.2

(新领域精细化工丛书)

ISBN 7-5025-3684-1

I. 缓… II. 张… III. 缓蚀剂 IV. TQ050.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 004908 号

新领域精细化工丛书

缓 蚀 剂

张天胜 编

责任编辑: 裴桂芬

责任校对: 郑捷

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市云浩印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 15¼ 字数 445 千字

2002 年 4 月第 1 版 2002 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3684-1/TQ·1493

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

精细化工，特别是那些尚未形成行业的新领域精细化工具有门类广、产品品种繁多、技术密集程度高、附加价值高、保密性强、市场竞争激烈等特点；它能为国民经济各部门及人民日常生活提供多品种、高质量、专用或多功能的精细化学品，已成为一个国家综合技术水平的重要标志之一，并成为国内外竞相发展的重点。

经过“六五”、“七五”、“八五”、“九五”四个五年计划的实施，精细化工在中国已初具规模。“十五”期间，中国将进一步加快精细化工，特别是新领域精细化工的发展。调整现有企业产业结构和产品结构，提高精细化率，提高经济效益是我们共同的目标。

为了配合我国精细化工的迅速发展，推动新领域精细化工在“九五、十五”期间尽快形成行业，加快普及这方面的生产和应用知识，推广精细化学品制造和应用技术，我社在中国化工学会精细化工专业委员会的大力支持下，组织国内各行业专家编写了一套《新领域精细化工丛书》。全书共 18 本，将陆续出版。

食品添加剂	饲料添加剂	生物化工产品
水处理化学品	造纸化学品	油田化学品
电子化学品	胶粘剂	皮革化学品
信息记录材料	纤维素衍生物	工业杀菌剂
缓蚀剂	混凝土外加剂	气雾剂
高分子合成助剂	有机颜料	印染助剂

本丛书分别按行业或门类介绍国内外精细化工最新技术和产品及发展趋势；同时，也结合国情反映我国精细化工研究开发、生产和应用的成果。全书内容技术含量高、实用性强。希望本丛书能对精细化工行业的广大从业人员有所帮助。

化学工业出版社

2001.7

前 言

金属作为最重要的工程材料在全世界广泛应用已有悠久的历史,然而金属的腐蚀也随之成为一个全球性的问题。材料科学工作者已研究出各种各样防腐蚀的方法。缓蚀剂的应用作为这些方法中的一种受到了重点关注。缓蚀剂在金属防腐蚀的使用中,由于其用量小、价格低、来源广、效果好和通用性强等优点,使其在各种防腐方法中占据着重要的地位。

本书从介绍缓蚀剂的定义、特征和发展历史开始,系统阐述了金属腐蚀的理论、缓蚀剂的分类、工作机理、检测技术和评价方法。着重介绍了在化学清洗、中性介质、大气、石油和化学工业以及在有色金属防腐中所使用的缓蚀剂的种类、作用原理、选择原则和应用技术,还阐述了近年来缓蚀剂技术的最新进展。

本书可供金属加工、化工、石油化工、精细化工、轻工、冶金、机械仪表等工业部门科技人员和技术工人阅读,也可供大专院校有关专业师生参考。

本书除第4章由张浩撰写以外,其余各章由张天胜撰写。齐崴、张浩、王海涛、李慧韞等在材料整理过程中给予了很大的帮助,在此谨表谢意。

张天胜

2001.12 天津

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 缓蚀剂定义、特点和要求	1
1.1.1 缓蚀剂的定义	1
1.1.2 缓蚀剂分子结构特征	1
1.1.3 缓蚀剂的技术特性	2
1.1.4 工业生产对缓蚀剂的要求	3
1.2 缓蚀剂的分类	5
1.2.1 按化学组成分类	5
1.2.2 按电化学机理分类	6
1.2.3 按物理化学机理分类	7
1.2.4 按应用介质分类	9
1.2.5 按所使用的金属分类	10
1.3 缓蚀剂发展历史	12
1.4 我国缓蚀剂的研究和开发	18
1.5 缓蚀剂的研究开发展望	23
1.5.1 缓蚀剂作用机理的研究	24
1.5.2 缓蚀剂检测技术的发展	25
1.5.3 复合墙体钢筋拉结件缓蚀剂的开发	25
1.5.4 复合金属制件的缓蚀技术研究	25
1.5.5 缓蚀剂在非晶合金上的缓蚀行为研究	26
1.5.6 应力腐蚀缓蚀剂的研究和开发	26
1.5.7 化学电源中缓蚀剂的研究	28
1.5.8 肉桂醛在酸性介质中缓蚀行为的研究	28
1.5.9 聚合物缓蚀剂的研究开发	29
1.5.10 有机磷缓蚀剂的研究	30
1.5.11 有机缓蚀剂的量子化学研究	34
第 2 章 金属的腐蚀	39

2.1 概述	39
2.1.1 金属腐蚀的概念及其研究意义	39
2.1.2 金属腐蚀的分类	40
2.2 金属电化学腐蚀机理	41
2.2.1 金属电化学腐蚀热力学	41
2.2.2 电化学腐蚀反应动力学	54
2.3 金属的钝化	63
2.3.1 引言	63
2.3.2 阳极钝化和自钝化	64
2.3.3 金属钝化理论	68
2.4 局部腐蚀	70
2.4.1 电偶腐蚀	71
2.4.2 缝隙腐蚀	72
2.4.3 孔蚀	75
2.4.4 晶间腐蚀	77
2.4.5 选择性腐蚀	78
2.4.6 应力腐蚀破裂	79
2.4.7 氢损伤	81
2.4.8 腐蚀疲劳	83
2.5 影响腐蚀的因素	84
2.5.1 金属材料因素	84
2.5.2 环境因素对腐蚀的影响	87
2.6 腐蚀控制方法	108
2.6.1 合理选用耐蚀材料	110
2.6.2 阴极保护	110
2.6.3 阳极保护	111
2.6.4 介质处理	112
2.6.5 缓蚀剂	113
2.6.6 金属表面覆盖	113
2.6.7 金属的氧化和磷化	114
第3章 缓蚀剂的工作机理	116
3.1 缓蚀剂的电化学机理	116
3.1.1 阳极抑制型缓蚀剂	116

3.1.2	阴极型缓蚀剂	120
3.1.3	混合型缓蚀剂	122
3.2	缓蚀剂的物理化学机理	124
3.2.1	氧化膜型缓蚀剂	124
3.2.2	沉淀膜型缓蚀剂	126
3.2.3	吸附膜型缓蚀剂	129
3.3	缓蚀剂工作机理	136
3.3.1	有机缓蚀剂在界面反应成膜理论	136
3.3.2	缓蚀剂的协同作用	138
3.3.3	活性阴离子在缓蚀过程中作用	140
3.3.4	缓蚀剂机理研究的新进展	140
第4章	缓蚀剂性能测试与监测	146
4.1	实验室中缓蚀剂性能测试	147
4.1.1	重量法	147
4.1.2	电化学方法	152
4.1.3	缓蚀剂研究的新方法	159
4.2	缓蚀剂现场性能监测	162
4.2.1	监测的意义和发展	162
4.2.2	腐蚀监测技术	163
4.2.3	表观检查	165
4.2.4	挂片法	165
4.2.5	电阻探针	166
4.2.6	线性极化探针	168
4.2.7	氢传感器	170
4.2.8	化学分析和离子选择性探针	171
4.2.9	无损检测	172
4.3	计算机在腐蚀与防护领域中的应用	179
4.3.1	计算机在信息处理方面的应用	179
4.3.2	计算机控制的腐蚀测量系统	181
4.3.3	计算机在工厂设备腐蚀监控中的应用实例	184
4.3.4	计算机在其他方面的应用	186
4.4	大气腐蚀试验与检测方法	187
4.4.1	试验场点的选择和要求	188

4.4.2	试验条件和设备	188
4.4.3	试样的制备和要求	188
4.4.4	试验记录与结果评定	189
第5章	缓蚀剂应用技术	190
5.1	化学清洗中的缓蚀剂应用	190
5.1.1	在酸洗过程中金属的腐蚀	190
5.1.2	常用的酸洗剂	192
5.1.3	酸洗中的缓蚀剂	201
5.1.4	酸洗缓蚀剂中元素组分和应用范围的关系	237
5.1.5	影响酸洗缓蚀剂缓蚀效果的因素	239
5.2	中性介质中的缓蚀剂应用	242
5.2.1	中性介质及在其中的危害作用	242
5.2.2	中性介质中的缓蚀剂	257
5.2.3	关于中性介质缓蚀剂的若干问题	306
5.3	大气缓蚀剂	311
5.3.1	大气腐蚀和缓蚀	311
5.3.2	油溶性缓蚀剂	317
5.3.3	水溶性缓蚀剂	358
5.3.4	气相缓蚀剂	372
5.4	石油和化学工业中缓蚀剂的应用	389
5.4.1	石油、天然气开采过程中金属的腐蚀和缓蚀剂	389
5.4.2	石油炼制过程中金属的腐蚀和缓蚀剂	421
6.4.3	石油化工、化学工业中缓蚀剂	437
5.5	有色金属缓蚀剂应用技术	445
5.5.1	铜和铜合金的腐蚀和缓蚀剂	446
5.5.2	铝的腐蚀和缓蚀剂	466
5.5.3	锌的腐蚀及缓蚀剂	479
5.5.4	其他有色金属的腐蚀和缓蚀剂	487
参考文献		492

第1章 绪 论

1.1 缓蚀剂定义、特点和要求

1.1.1 缓蚀剂的定义

在美国材料与试验协会《关于腐蚀和腐蚀试验术语的标准定义》中，缓蚀剂是“一种以适当的浓度和形式存在于环境（介质）中时，可以防止或减缓腐蚀的化学物质或几种化学物质的混合物”。一般来说，缓蚀剂是指那些用在金属表面起防护作用的物质，加入微量或少量这类化学物质可使金属材料在该介质中的腐蚀速度明显降低直至为零。同时还能保持金属材料原来的物理机械性能不变。缓蚀剂的用量一般从千万分之几到千分之几，个别情况下用量达百分之几。

合理使用缓蚀剂是防止金属及其合金在环境介质中发生腐蚀的有效方法。缓蚀剂技术由于具有良好的效果和较高的经济效益，已成为防腐蚀技术中应用最广泛的方法之一。尤其在石油产品生产加工、化学清洗、大气环境、工业用水、机器、仪表制造及石油化工生产过程中，缓蚀技术已成为最主要的防腐蚀手段。

1.1.2 缓蚀剂分子结构特征

哪些物质可以选作缓蚀剂，这个问题尚无定论。大量的无机和有机化合物都具有成为缓蚀剂的可能性，尤其存在协同效应，一些单独使用时并不具备缓蚀效果的物质，经过合理的复配，也可能产生良好的缓蚀效果，这自然扩大了缓蚀剂的选择范围。在缓蚀剂的选择表上，其范围是无限的，认识到这一点对于人们不断探求新的高效缓蚀剂是有益的。不过，人们从长期的研究和生产实践中哪些物质最有可能用作缓蚀剂还是得到了一些规律。

1.1.2.1 无机化合物

无机化合物中，那些可使金属氧化并在金属表面形成钝化膜的物

质，以及可在金属表面形成均匀致密难溶沉积膜的物质，都有可能成为缓蚀剂，这些物质包括。

(1) 形成钝化保护膜的物质 主要是含 MeO_4^- 型阴离子的化合物，如 K_2CrO_4 、 Na_2MoO_4 、 Na_2WO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_3VO_4 等，另外还有 NaNO_3 、 NaNO_2 等。

(2) 产生难溶盐沉积膜的物质 聚合磷酸盐、硅酸盐、 HCO_3^- 、 OH^- 等。这类物质多是和水中钙离子、铁离子在阴极区产生难溶盐沉积来抑制腐蚀的。这类膜和被保护金属表面没有紧密的联系，它的生长与水溶液中缓蚀离子的量密切相关。

(3) 活性阴离子 主要是 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HS^- 、 SCN^- 等，它们单独使用只产生有限的缓蚀作用，主要是和其他缓蚀物质配合使用，产生协同作用而获得有工业应用价值的缓蚀剂。

(4) 金属阳离子 金属阳离子用作缓蚀剂的前景值得注意。它们多用作有色金属的缓蚀剂。应用较多的是 Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 和 Ag^+ 。

1.1.2.2 有机化合物

已应用的有机缓蚀剂，从简单的有机物（如乙炔、甲醛）到各种复杂的合成和天然化合物（如蛋白质、松香、生物碱）几乎无所不包，但主要是那些含有未配对电子元素，如 O、N、S 的化合物和各种含有极性基团的化学物质，特别是含有氨基、醛基、羧基、羟基、巯基的各种化合物。

1.1.3 缓蚀剂的技术特性

缓蚀剂是直接投加到腐蚀系统中去的，具有操作简单、见效快和能保护整个系统的优点。采用缓蚀剂后由于缓蚀效果突出，常常可以用廉价金属材料来代替价格昂贵的耐腐蚀金属材料，如石油炼制过程中存在着 $\text{HCl-H}_2\text{S-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统的腐蚀，若采用缓蚀剂，整个炼制系统设备就可以用普通碳钢制造，而使用寿命也可以足够长。

工业上实际使用的缓蚀剂通常是由两种或多种缓蚀物质复合组成，它们之间具有协同作用（Synergism）。

缓蚀剂的应用条件具有非常高的选择性，针对不同介质有不同的

缓蚀剂，甚至同一种介质当操作条件（如温度、浓度、流速等）改变时，所应使用的缓蚀剂也会完全改变。为了正确选用适用于特定系统的缓蚀剂，应按实际使用条件进行必要的缓蚀剂评价试验。

由于缓蚀剂是直接添加到腐蚀介质中的，它会随腐蚀介质流失，也会被从系统中取出的物质带走，因此，从保持缓蚀剂的有效使用时间和降低其用量考虑，缓蚀剂以用于循环和半循环系统为宜；高效缓蚀剂且使用剂量很低（一般指几个到十几个 $\mu\text{g/L}$ ）时，也可用于一次直流系统。

选用缓蚀剂时要注意它们对环境的污染和对生物的毒害作用，尤其应注意它们对工艺过程的影响（如影响催化剂的活性）和对产品的质量（如颜色、纯度）的影响。工业缓蚀剂应考虑其来源和价格，在保证所要求的缓蚀效率的前提下，通常首先要选择易得、无毒、廉价的化学物质做缓蚀剂。

缓蚀剂主要用于那些腐蚀程度属中等或较轻系统的长期保护（如用于水溶液、大气及酸性气体系统），以及对某些强腐蚀介质的短期保护（如化学清洗介质），而对某些特定的强腐蚀环境可能要通过选材等手段和缓蚀剂相互配合，才能保证设备的长期安全运行。

和其他防腐蚀方法相比，使用缓蚀剂有如下明显的优点：

- ① 基本上不改变腐蚀环境，就可获得良好的效果；
- ② 基本上不增加设备投资，就可达到防腐蚀的目的；
- ③ 缓蚀剂的效果不受设备形状的影响；
- ④ 对于腐蚀环境的变化，可以通过改变缓蚀剂的种类或浓度来保持防腐蚀效果；
- ⑤ 同一配方有时可以同时防止多种金属在不同环境中的腐蚀。

1.1.4 工业生产对缓蚀剂的要求

虽然具有缓蚀作用的物质很多，但真正能用于工业生产的缓蚀剂品种是有限的，首先是因为商品缓蚀剂需要具有较高的缓蚀效率，价格要合理，原料来源要广泛。此外工业应用的不同环境和工艺也对工业用的缓蚀剂提出了许多具体的要求。

具备工业使用价值的缓蚀剂应具有以下性能：投入腐蚀介质后，

能立即产生缓蚀效果；在腐蚀环境中应具有良好的化学稳定性，可以维持必要的使用寿命；在预处理浓度下形成的保护膜可被正常工艺条件下的低浓度缓蚀剂修复；不影响材料的物理、机械性能；具有良好的防止全面腐蚀和局部腐蚀的效果；毒性低或无毒。

实际上工业应用的缓蚀剂，根据使用环境，还有更具体的要求和限制条件，这意味着缓蚀剂要经过逐层筛选，只有那些符合要求的品种才是优良缓蚀剂。

不同工业环境对其所用缓蚀剂的特定技术要求如下。

(1) 酸洗金属时的缓蚀剂

- ① 不妨碍腐蚀产物和水垢的溶解；
- ② 缓蚀性能在存在 Fe^{3+} 时不降低；
- ③ 被保护金属不吸氢，不发生腐蚀破裂；
- ④ 酸洗过程中除去氧化物时只能析出少量氢气，有利于腐蚀产物从金属表面离开。

(2) 酸输送和长期贮存用的缓蚀剂

- ① 应完全保护金属免受腐蚀破坏；
- ② 缓蚀效率应在使用温度范围和使用时间内不降低；
- ③ 在长时间内不会产生凝聚；
- ④ 保持金属的物理化学特性和机械性能不变。

(3) 防止大气腐蚀用的缓蚀剂 对其中挥发型缓蚀剂有如下特定要求：

- ① 应有严格规定的蒸气压力；常温下一般为 $0.03 \sim 1.33\text{Pa}$ ；
- ② 热稳定性好，不会受热分解，并且当温度改变时也不会破坏；
- ③ 当空气湿度增加时缓蚀性能不改变；
- ④ 对各种金属和合金具有所要求的保护效果。

对接触型缓蚀剂有如下特定要求：

- ① 能瞬间产生钝化膜或其他保护膜；
- ② 对界面 pH 值有缓冲作用；
- ③ 能阻止析氢反应并防止氢穿透金属组织；
- ④ 具有表面活性，能从金属表面置换水分。

大气腐蚀缓蚀剂除了上面提出的特定要求外，在实际使用时还应具有以下性能：

① 将缓蚀剂加入液体中时，其浓度为0.001%~0.01%时对金属即有保护作用；

② 在气、液相温度变化时，均能保持良好的缓蚀效果；

③ 无论液体是静止还是流动，都能保护金属；

④ 介质化学性质的变化对缓蚀剂影响较小。

(4) 工艺介质系统用的缓蚀剂 用于工艺系统的缓蚀剂，对其技术要求比以上各类都要严格，对于某些特殊的生产过程还应有严格的试验项目。一般性的补充要求有：①不能降低或毒化工艺介质系统的催化剂的活性；②不影响产品或中间产品的再加工性能。而对用于石油炼制系统的缓蚀剂，必须通过一系列试验后方能确定其可用性，试验项目有：成膜能力、表面活性、烃溶解度、热稳定性、防腐蚀性、水分分离指数、连续流动装置试验等。

总之，用于工业的缓蚀剂，具有良好的缓蚀性能只是满足了最基本的要求，要得到实际应用，还应同时符合各种特定的要求。由此可知，缓蚀物质虽多，但要找到能满足工业实际应用的优秀缓蚀剂仍属不易。

1.2 缓蚀剂的分类

缓蚀剂种类繁多，缓蚀机理复杂，没有一种统一的方法将其合理分类并反映其分子结构和作用机理之间的关系。为了研究和使用方便，常从多种角度对缓蚀剂进行分类。

1.2.1 按化学组成分类

按通常对物质化学组成的划分，可以把缓蚀剂划分为无机缓蚀剂、有机缓蚀剂两大类。

这里仅列出能构成在工业上应用的缓蚀剂的部分物质，而且仅仅是结构较简单的物质。从当前的应用来看，还有许多物质，尤其是结构更复杂的有机物被用作缓蚀剂。

另外还需指出的是，充分利用“协同效应”增加缓蚀效果，在实

实际应用中的缓蚀剂往往不是单一组分，而是多组分的复配。图 1-1 只能表示缓蚀剂主要组分的化学组成，这对阐明缓蚀剂的组成、结构和化学性质都是有用的。

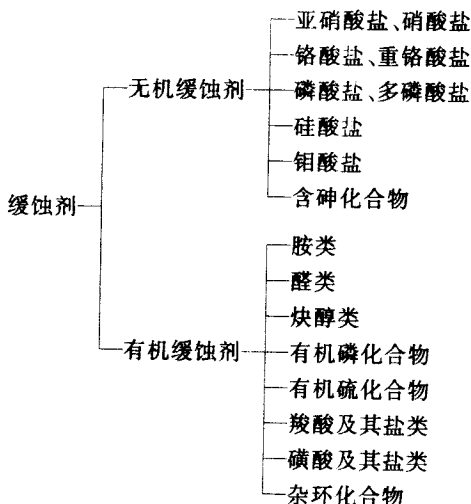


图 1-1 缓蚀剂按化学组成的分类

1.2.2 按电化学机理分类

按照缓蚀剂对电极过程的影响，Evans 把缓蚀剂分为阳极型缓蚀剂、阴极型缓蚀剂和混合型缓蚀剂三类。这种分类方法对研究缓蚀剂的作用机理十分有用，但并不能反映缓蚀剂影响电极过程的原因，也未找到这种分类方法和分子结构之间的对应关系。

(1) 阳极型缓蚀剂 又称阳极抑制型缓蚀剂。例如，中性介质中的铬酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐、苯甲酸盐等，它们能增加阳极极化，从而使腐蚀电位正移。阳极型缓蚀剂通常是缓蚀剂的阴离子移向金属阳极使金属钝化。对于非氧化型缓蚀剂（如苯甲酸钠等），只有依靠溶解氧存在才能起抑制金属的腐蚀。

阳极型缓蚀剂是应用广泛的一类缓蚀剂。但如果用量不足，不能充分覆盖阳极表面时，会形成了小阳极大阴极的腐蚀电池，反而会加

剧金属的孔蚀。因此阳极型缓蚀剂又有“危险性缓蚀剂”之称。但苯甲酸钠除外，即使它的用量不足，也只会引起一般的腐蚀。

(2) 阴极型缓蚀剂 又称阴极抑制型缓蚀剂。例如酸式碳酸钙、聚磷酸盐、硫酸锌、砷离子、铈离子等，它们能使阴极过程减慢，增大酸性溶液中氢析出的过电位，使腐蚀电位向负移动。阴极型缓蚀剂通常是阳离子移向阴极表面，并形成化学的或电化学的沉淀保护膜。例如酸式碳酸钙和硫酸锌，它们能与阴极过程中生成的氢氧根离子反应，生成碳酸钙和氢氧化锌沉淀膜；砷离子和铈离子可在阴极表面还原成元素砷和元素铈覆盖层，使氢的过电位增加，从而抑制金属的腐蚀。这类缓蚀剂在用量不足时并不会加速腐蚀，故阴极型缓蚀剂又有“安全缓蚀剂”之称。

(3) 混合型缓蚀剂 又称混合型抑制型缓蚀剂。例如含氮、含硫以及既含氮又含硫的有机化合物、琼脂、生物碱等，它们对阴极过程和阳极过程同时起抑制作用。这时虽然腐蚀电位变化不大，但腐蚀电流却可减小很多。这类缓蚀剂主要有以下三种：①含氮的有机化合物，如胺类和有机胺的亚硝酸盐等；②含硫的有机化合物，如硫醇、硫醚、环状含硫化合物等；③含硫、氮的有机化合物，如硫脲及其衍生物等。

1.2.3 按物理化学机理分类

按缓蚀剂对金属表面的物理化学作用，可将缓蚀剂分为氧化膜型缓蚀剂、沉淀膜型缓蚀剂和吸附膜型缓蚀剂三类。这种分类方法在一定程度上可以反映金属表面保护膜和缓蚀剂分子结构的联系，还可以解释缓蚀剂对腐蚀电池电极过程的影响，因此这种分类方法有很大的发展前途。

(1) 氧化膜型缓蚀剂 氧化膜缓蚀剂直接或间接氧化金属，在其表面形成金属氧化物薄膜，阻止腐蚀反应的进行。氧化膜型缓蚀剂一般对可钝化金属（铁族过渡性金属）具有良好保护作用，而对不钝化金属如铜、锌等金属没有多大效果。在可溶解氧化膜的酸中也没有效果。氧化膜较薄（ $0.003\sim 0.02\mu\text{m}$ ），致密性好，与金属附着力较强，防腐蚀性能良好。这类缓蚀剂例如铬酸盐，可使铁的表面氧化成 γ -

Fe_2O_3 保护膜，从而抑制铁的腐蚀。由于它具有钝化作用，故又称“钝化剂”。氧化膜型缓蚀剂又可进一步分为阳极抑制型（如铬酸钠）和阴极去极化型（如亚硝酸钠）两类。当氧化膜达到一定厚度以后（如 5~10nm），氧化反应的速度减慢，保护膜的成长也基本停止。因此，过量的缓蚀剂不至于使保护膜不断增厚而造成垢层化或铁鳞化，但是用量不足会加速腐蚀，使用时应特别注意。

(2) 沉淀膜型缓蚀剂 这类缓蚀剂包括硫酸锌、碳酸氢钙、聚磷酸钠等，它们能与介质中的离子反应并在金属表面形成防腐蚀的沉淀膜。沉淀膜的厚度比一般钝化膜厚（约为几十至一百纳米），而且其致密性和附着力也比钝化膜差，所以效果比氧化膜型要差一些。此外，只要介质中存在有缓蚀剂组分和相应的共沉淀离子，沉淀膜的厚度就不断增加，因而有可能引起结垢的副作用，所以通常要和去垢剂合并使用才会有较好的效果。

沉淀膜型缓蚀剂本身是水溶性的，但与腐蚀环境中共存的其他离子作用后，可形成难溶于水的沉积物膜，对金属起保护作用。沉淀膜型又可分为水中离子型和金属离子型，其中聚合磷酸盐和锌盐等为水中离子型，与钙离子、铁离子等可共存形成难溶盐。要使这类难溶盐具有保护效果，应注意以下几点：①水中析出的难溶盐的微结晶与金属表面之间发生静电引力；②在局部电池的阴极区产生的氢氧根离子易析出氢氧化物沉积物；③金属表面和已析出的盐结晶表面是盐析出的结晶晶核；④缓蚀剂和钙离子等在金属表面被富集（由于吸附等因素），而形成过饱和溶液。这种膜是多孔的且较厚，其效果要比氧化型膜差，和金属表面结合强度也较差。

铜及其合金的缓蚀剂巯基苯并噻唑、苯并三氮唑，铁的缓蚀剂单宁等则是属于金属离子型。它们是和金属表面腐蚀产物层的金属离子结合而形成保护膜的。这样的膜致密性好，也较薄，和基体金属附着性较好。

(3) 吸附膜型缓蚀剂 这类缓蚀剂能吸附在金属表面，改变金属表面性质，从而防止腐蚀。根据吸附机理不同，它又可分为物理吸附型（如胺类、硫醇和硫脲等）和化学吸附型（如吡啶衍生物、苯胺衍