第 49 卷第 5 期
2021 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 5
May，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200578

混凝土模拟孔隙液中呱啶衍生物对钢筋的阻锈性能与机制

马 麒[1,2]，蔡景顺[1,2]，穆 松[1,2]，周霄骋[1,2]，刘建忠[1,2]，洪锦祥[1,2]，刘加平[1,2,3]

(1. 高性能土木工程材料国家重点实验室，江苏省建筑科学研究院有限公司，南京，211103；
2. 江苏苏博特新材料股份有限公司，南京 211103；3. 材料科学与工程学院，东南大学，南京 211189)

摘 要：制备了 1H-呱啶 (PED)和 2-羟基-1H-呱啶(HPED)，并研究了其在混凝土模拟孔隙液中对 HRB400 钢筋的阻锈作用。采用干湿循环试验、扫描电子显微镜、电化学阻抗谱以及量子化学方法研究其阻锈性能和在钢筋表面的吸附机理。结果表明：当呱啶衍生物浓度为 0.12 mmol/L 时，其在混凝土模拟孔隙液中对钢筋的阻锈效率均超过 80%。此外，2-羟基-1H-呱啶结构中的 2 位含有羟基基团，所以 HPED 对钢筋的阻锈效果优于 PED。而且，通过吸附等温线研究表明，呱啶衍生物能自发的吸附在金属表面，且吸附过程遵循 Langmuir 吸附。

关键词：呱啶衍生物；混凝土；模拟；孔隙液；钢筋；阻锈剂；耐久性
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0939–09
网络出版时间：2021–04–12



Corrosion Inhibition Effect of Perimidine Derivatives Corrosion Inhibitor on Rebar in Simulated Concrete Pore Solutions

MA Qi[1,2], *CAI Jingshun*[1,2], *MU Song*[1,2], *ZHOU Xiaocheng*[1,2], *LIU Jianzhong*[1,2], *HONG Jinxiang*[1,2], *LIU Jiaping*[1,2,3]
(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Research Institute of Building Science Co., Ltd., Nanjing 211103, China; 2. Jiangsu Sobute New Materials Co.,Ltd., Nanjing 211103, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: 1H-perimidine (PED) and 2-hydroxy-1H-perimidine (HPED) were prepared as corrosion inhibitors for HRB400 reinforced steel in simulated concrete pore solution. The corrosion inhibition performance and adsorption mechanism were investigated *via* dry and wet cycle experiments, scanning electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy and related theoretical calculations. The results show that the inhibition efficiencies of these compounds are more than 80% for HRB400 reinforced steel in SCP at a concentration of less than 0.12 mmol/L. Moreover, HPED functions as a more effective inhibitor rather than PED due to the presence of 2-position hydroxyl-group. In addition, the inhibitor molecules spontaneously adsorb onto reinforced steel surfaces to form a protective film, and the adsorption process follows the Langmuir isothermal model.

Keywords: perimidine derivatives; concrete; simulated; pore solution; reinforced steel; inhibitors; durability

钢筋锈蚀是影响混凝土结构耐久性的主要因素之一。在氯盐及海洋环境下，混凝土中的钢筋易遭受 Cl^-的侵蚀，其腐蚀加速，进而降低混凝土结构的耐久性和使用寿命，引起安全隐患，亦给国家带来巨大的经济损失[1–3]。因此，解决混凝土中钢筋的腐蚀问题意义重大。防止混凝土中钢筋的锈蚀方法较多，主要有混凝土表面涂层、环氧钢筋、不锈钢筋、混凝土再碱化、阴极保护、电化学除氯以及钢筋阻锈剂等[4]，其中，由于钢筋阻锈剂应用简便、成本较低以及阻锈效果尤为显著，所以，阻锈剂在混凝土行业应用广泛，而且人们也越来越重视混凝土中钢筋阻锈剂的研究[5]。目前，钢筋阻锈剂主要分为 3 种：无机型、有机型以及混合型阻锈剂[6]。无机型阻锈剂以亚硝酸盐类为主，而亚硝酸盐类阻锈剂一

收稿日期：2020–08–07。　修订日期：2020–08–30。
基金项目：国家自然科学基金(52078240)；广东省重点领域研发计划(2019B111106002)；国家自然科学基金(51908254)。
第一作者：马 麒(1991—)，男，硕士，助理工程师。
通信作者：穆 松(1982—)，男，博士，高级工程师。

Received date: 2020–08–07.　**Revised date:** 2020–08–30.
First author: MA Qi (1991–), male, Master, Assistant Engineer.
E-mail: nanjingma33@163.com
Correspondent author: MU Song (1982–), male, Ph.D., Senior Engineer.
E-mail: musong@cnjsjk.cn

方面阻锈效果并不优越，另一方面还存在致癌作用，所以很多国家现已禁止使用[7–8]。

近年来，越来越多的科研人员开始研究合成方法简单、阻锈效果良好的有机型阻锈剂。有机型阻锈剂的阻锈效果与其结构有关[9]，其阻锈机理主要有物理吸附、化学吸附和 π 键吸附，一般地，如硫，磷，氧，氮等杂原子以及 π 电子与金属中的空 *d* 轨道相互作用形成配位键，使阻锈剂分子吸附于金属表面，表现出良好的阻锈性能[10]。例如，萘和嘧啶衍生物因其结构中芳香环或杂芳环含有丰富的电子，所以在侵蚀介质中具有良好抑制腐蚀的作用[11]。因此，预测呸啶类衍生物因其萘环与嘧啶环融合在一起，所以在侵蚀性介质中可以起到有效的抑制作用。制备了 2 种呸啶衍生物 1H-呸啶 (PED)和 2-羟基-1H-呸啶(HPED)，并研究它们在混凝土模拟孔隙液中对钢筋的阻锈性能。另外，通过量子化学计算进一步研究阻锈剂分子在铁表面的吸附作用。

1 实验

1.1 原料

1,8-二氨基萘，白色针状结晶，分子量为 158，纯度为 97%。甲酸，分子量为 46，纯度≥98.0%；氯甲酸乙酯，分子量为 108.5，纯度≥96.0%。主要原料由国药集团化学试剂有限公司提供，分析纯。混凝土模拟孔溶液(SCP)为 3.5%NaCl 的饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液。HRB400 钢筋的化学组成为 0.24%C、1.60%Mn、0.75%Si、0.05%S、0.045%P、97.315%Fe。

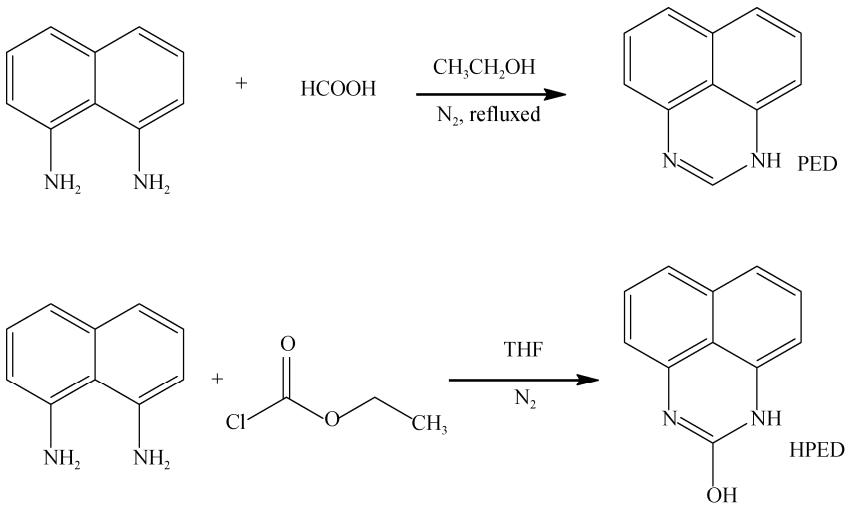
1.2 PED 和 HPED 的合成

1) PED 的合成[12]。将 1,8-二氨基萘(7.49 g，47.40 mmol)和甲酸(10.53 mL，0.27 mol)在乙醇(25 mL)中的溶液在 N_2 氛围中回流 70 min。之后，将混合物用水稀释并用 NH_4OH(17.3%)碱化。然后收集沉淀物并真空干燥。用乙醇重结晶得到黄色晶体。产率为 6.53 g(87%)。

2) HPED 的合成[13]。在三口圆底烧瓶中加入 1,8-二氨基萘(7.49 g，47.40 mmol)和 150 mL THF 溶液，并在氮气环境下降温至 0 ℃，然后缓慢滴加氯甲酸乙酯(5.14 g，47.40 mmol)，30 min 内滴完，之后将混合物升温至 25 ℃搅拌 1 d，然后升温至 40 ℃搅拌 2 h，反应结束后用 CH_2Cl_2 洗涤，合并有机相，减压蒸馏得到色固体状(6.46 g，74%)。

1.3 PED 和 HPED 的表征

将 PED 与 KBr 以及 HPED 与 KBr 粉末均按照 1:100(质量比)制成样品，用 Fourier 变换红外光谱仪(Nicolet Avatar 370，美国)记录红外光谱并进行化学结构分析，其扫描范围为 400~4 000 cm^{-1}。此外，将呸啶衍生物溶于氘代试剂并倒入核磁管中，通过 AVANCE Ⅲ型 400 M 核磁共振波谱仪(Bruker 公司，德国)得到 ^1H NMR 结果。



1.4 电化学实验

电化学实验采用经典的三电极进行测试，其中，工作电极为 HRB400 钢筋电极且有效工作面积为 1 cm^2，参比电极为 Ag/AgCl 电极，辅助电极为铂电极。工作电极在使用前需用 150#、800#、1 500#、2 000#的 SiC 砂纸逐级打磨并抛光，直至钢筋表面光滑，然后用超纯水、乙醇清洗，最后用蒸馏水清洗 3 min，氮气干燥以备用。将处理后的 HRB400 钢筋工作电极浸入在含有不同浓度阻锈剂的 3.5% NaCl 饱和氢氧化钙溶液中，3 d 后进行电化学实验，在进行电化学阻抗(EIS)测试时，将扰动信号振幅设置为 10 mV，扫描频率设置为 10^5 Hz~10^{-2} Hz。电化学测试数据均通过 PARSTAT 4 000 电化学工作站自带软件进行分析。

1.5　混凝土模拟孔隙液中干湿循环测试

将 5.0 cm×2.5 cm×0.2 cm 的 HRB400 钢筋试片依次用蒸馏水、丙酮以及无水乙醇擦洗干净，并氮气干燥以备用。参考 JT/T 537—2018 标准《钢筋混凝土阻锈剂》，在温度为(25±0.5) ℃，湿度为(75±5) %的环境下，将处理后的 HRB400 钢筋试片放入 3.5%NaCl 的饱和氢氧化钙溶液中浸泡 30 min，之后取出并干燥 60 min，此为 1 个循环。经过 50 个循环后将试片停止循环，并将试片用 Image pro plus 软件进行图像处理。

1.6　扫描电子显微镜(SEM)以及接触角测试

在温度为(25±0.1) ℃，将直径为 1 cm，厚度为 1 cm 打磨处理后的 HRB400 钢筋浸入含有不同浓度阻锈剂的 SCP 中，3 d 后浸泡结束取出钢筋试样，依次用蒸馏水以及无水乙醇清除钢筋表面的腐蚀产物，干燥，之后进行 SEM 测试。接触角实验为测试不同浓度阻锈剂混凝土模拟孔隙液在 HRB400 钢筋试片上的接触角，溶液量为 1 μL。

1.7　量子化学计算

量子化学计算采用 GAMESS-US 软件进行计算，使用其中的 B3LYP 方法，并在 6-31G(d)基组水平上对所有的原子进行研究。可得偶极距(μ)、最低未占据轨道能量(E_L)以及最高占据轨道能量(E_H)，其它化学分子参数由以下公式计算可得：能隙 $\Delta E=E_L-E_H$，电子亲和势能 $A=-E_L$，电离电位 $I=-E_H$，电负性 $\chi=(I+A)/2$，绝对硬度 $\eta=(I-A)/2$，此外，电子转移数 ΔN[14]：

$$\Delta N=\frac{\chi_{Fe}-\chi_i}{2(\eta_{Fe}+\eta_i)} \tag{1}$$

其中：χ_{Fe} 为铁的电负性取 7 eV；χ_i 为阻锈剂的电负性；η_{Fe} 为铁的绝对硬度取 0 eV；η_i 为缓蚀剂的绝对硬度[15]。

2　结果与讨论

2.1　吡啶衍生物的 IR 光谱以及 ^{1}H-NMR 谱

图 1 为 PED 和 HPED 的红外光谱。由图 1 可知，吡啶衍生物在 3 400，2 950，1 600，1 500，1 380，1 040 cm^{-1} 等附近均出现较强的吸收峰。PED 在 3 430 cm^{-1} 处的峰为 N–H 伸缩振动所产生的吸收峰，而 HPED 在 3 424 cm^{-1} 处的吸收峰为 N—H 与 OH 伸缩振动所产生的联合吸收峰，峰形较强。3 100~2 900 cm^{-1} 处的吸收峰主要为芳环 C—H 伸缩振动峰，此外，苯环 C═C 骨架伸缩振动峰在 1 600，1 500 cm^{-1} 附近，而 1 600 cm^{-1} 附近的峰也含有—C═N 的伸缩振动产生的吸收峰，1 380 cm^{-1} 附近的峰为—C—N 的伸缩振动峰。图 1a PED 中 1 039 cm^{-1} 处的峰为—C—H 振动吸收峰，图 1b 中 1 045 cm^{-1} 处的吸收峰为—C—O 振动所产生。此外，PED 的 ^{1}H-NMR(400 MHz, D_2O)δ：8.43(*s*，1H)，7.37(br *s*，NH)，7.05(*d*，2H)，6.92(*t*，2H)，6.05(*d*，2H)；HPED 的 ^{1}H-NMR(400 MHz，DMSO-d_6)：10.15(*s*，1H，OH)，9.98(*s*，1H，NH)，7.45(*t*，2H)，7.30(*t*，2H)，7.04(*d*，2H)。说明通过以 1,8-二氨基萘为原料均已合成相应的吡啶衍生物，这也与红外光谱分析结果相一致。

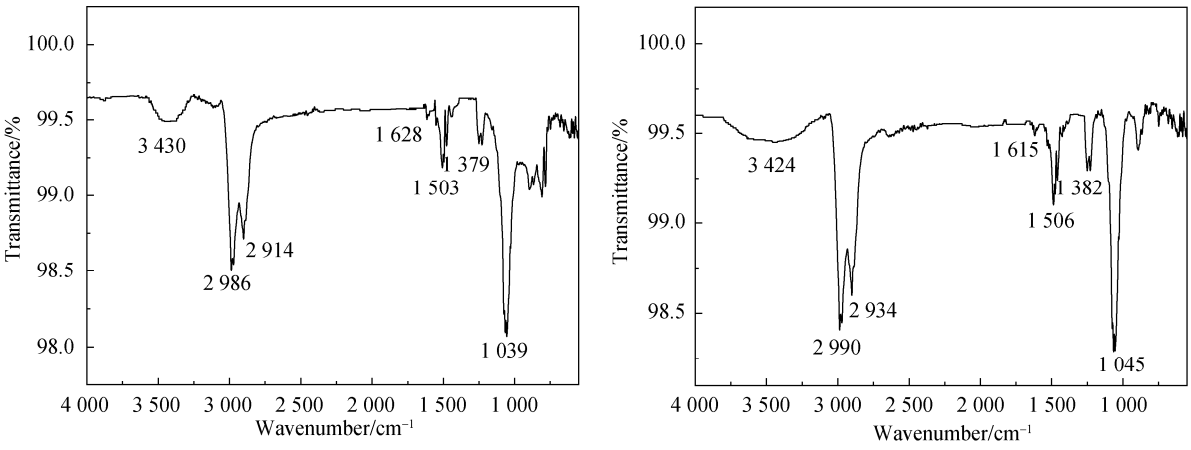


图 1　PED 和 HPED 的红外光谱

Fig. 1　Fourier-transformed infrared spectra of pure PED and HPED

2.2　混凝土模拟孔隙液中干湿循环实验

混凝土模拟孔隙液中干湿循环试验参考 JT/T 537—2018 标准《钢筋混凝土阻锈剂》[16]，实验结束后，对 HRB400 钢筋试片使用 Image pro plus 软件

进行图像处理，得到钢筋锈蚀面积(a_1)、碳钢工作面积(a_2)。钢筋锈蚀面积百分率(A)计算如下：

$$A=\frac{a_1}{a_2}\times 100\% \tag{2}$$

掺加阻锈剂的碳钢试块与基准碳钢试片锈蚀面积百分率比(R)可用如下公式计算：

$$R=\frac{A_a}{A_j}\times 100\% \tag{3}$$

其中 A_j、A_a 分别为 50 次干湿循环后基准和掺加阻锈剂的碳钢锈蚀面积百分率。阻锈效率 η=1–R。

由表 1 可知，随着呸啶衍生物浓度的增加，阻锈效率逐渐增大，在 25 ℃，浓度为 0.12 mmol/L 时，PED 和 HPED 处理的钢筋试片锈蚀面积百分率比分别为为 7.16%、6.56%，缓蚀效率分别为 85.85%和 87.04%，缓蚀效率均大于 85%，说明 PED 和 HPED 阻锈剂分子逐渐吸附在钢筋表面形成保护膜，且 η(HPED)＞η(PED)，说明 HPED 在钢筋表面形成保护膜更加完整致密。

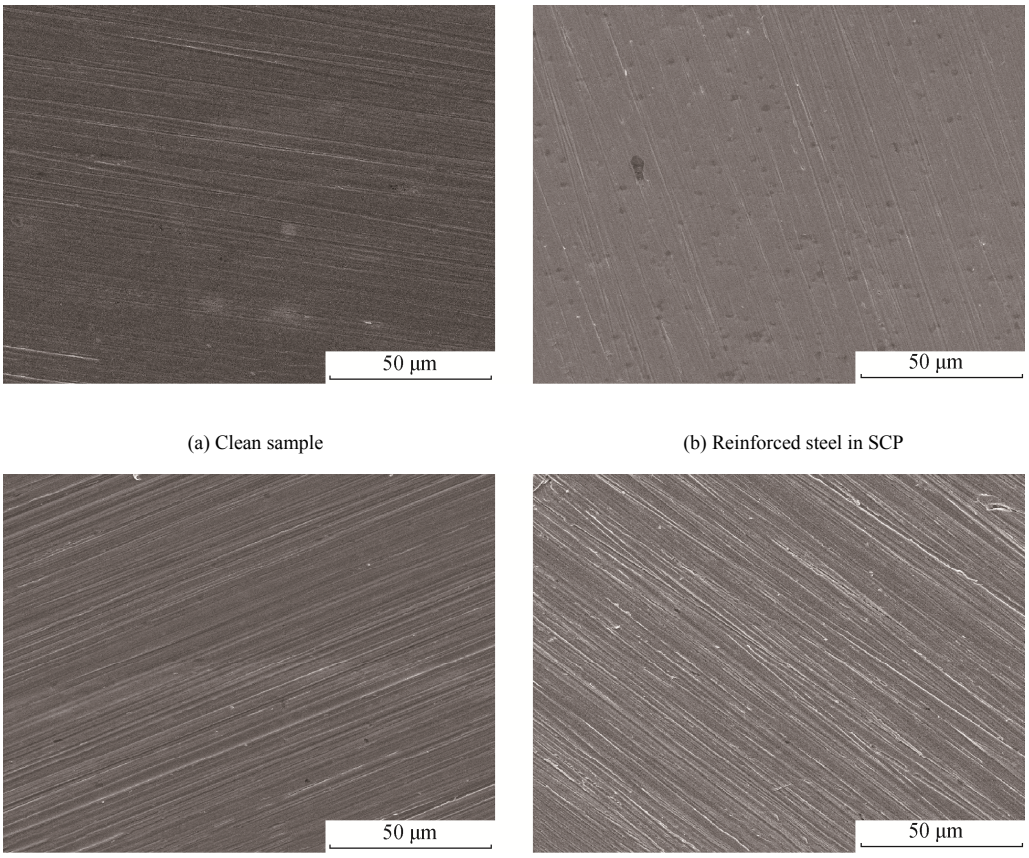
2.3 表面形貌

图 2 为钢筋在 3.5%NaCl 饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液浸泡前、浸泡 3 d 后和加入 0.12 mmol/L 阻锈剂浸泡 3 d 后的表面形貌。从图 2a 可知，钢筋在打磨处理后表面光滑无孔且有打磨痕迹；从图 2b 可知，钢筋在 3.5%NaCl 饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液中浸泡 3 d 后，由于 Cl^-对钢筋的侵蚀作用，钢筋表面具有明显的点蚀孔且表面凹凸不平，钢筋腐蚀严重；在加入阻锈剂后，钢筋表面的腐蚀情况明显改善。如图 2c 和图 2d 所示，HRB400

表 1 HRB400 钢筋试片在含有不同浓度的 PED 和 HPED 的 3.5%NaCl 饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液中的干湿循环实验数据

Table 1 Results of dry and wet tests for HRB400 reinforced steel in 3.5%NaCl and saturated $Ca(OH)_2$ solution with and without different concentrations of PED and HPED

c_i/(mmol·L^{-1})	PED			HPED		
	A/%	R/%	η/%	A/%	R/%	η/%
0	50.60			50.60		
0.02	25.26	49.92	50.08	20.31	40.14	59.86
0.04	17.21	34.01	65.99	15.08	29.80	70.20
0.08	11.16	22.06	77.94	10.36	20.47	79.53
0.12	7.16	14.15	85.85	6.56	12.96	87.04



(a) Clean sample (b) Reinforced steel in SCP

(c) Reinforced steel in SCP with 0.12 mmol/L PED (d) Reinforced steel in SCP with 0.12 mmol/L HPED

图 2 HRB400 钢筋浸泡在空白和含有阻锈剂的模拟孔隙液中的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of HRB400 reinforced steel immersion in SCP with and without inhibitors

钢筋表面光滑平整，阻锈剂分子在钢筋表面吸附成膜保护钢筋，阻止 Cl^-的侵蚀，抑制腐蚀，仔细观察可以发现钢筋表面图 2d 更加平整光滑且点蚀孔明显少于图 2c，说明在本研究的浓度范围内 HPED 的阻锈作用优于 PED。

2.4　接触角和表面自由能

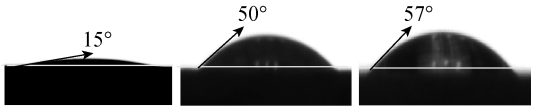
阻锈剂分子的吸附可通过接触角实验进行测试。表面自由能计算公式[17−18]如下：

$$W_A = \gamma_{lv}(1+\cos\alpha) \tag{4}$$

$$W_A = 2(\gamma_{lv}\gamma_{sv})^{1/2}\exp[-\beta(\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2] \tag{5}$$

其中：γ_{lv} 和 γ_{sv} 分别为水以及金属表面自由能；α 为接触角；β 的值为 0.000 124 7$(mJ/m^2)^{-2}$；W_A 为黏附功。

图 3 为钢筋试片分别暴露于空白 SCP 和含有 PED 和 HPED 的 SCP 中的接触角。α 和 γ_{sv} 值列于表 2。由表 2 可知，HRB400 钢筋在不同溶液中的接触角大小顺序为：$\alpha_{SCP}(15°)<\alpha_{PED}(50°)<\alpha_{HPED}(57°)$。$\alpha$ 值偏低是因为钢筋表面的氧化物和腐蚀物存在导致水滴在金属表面扩散[19]。HPED 的 α 值大于 PED，说明 HPED 的钢筋表面腐蚀产物较少。而且，随着阻锈剂分子的加入，γ_{sv} 值降低，且 HPED 的 γ_{sv} 值与 PED 相比更低，也就是说 γ_{sv} 值越高金属表面越活泼，Cl^-越容易发生侵蚀作用，越容易腐蚀金属表面。因此，根据 α 和 γ_{sv} 数据，也能判断出 HPED 具有更高的阻锈效率。



(a) SCP　(b) SCP+ 0.12 mmol/L PED　(c) SCP+ 0.12 mmol/L HPED

图 3　HRB400 钢筋在不同溶液中的接触角

Fig. 3　Contact angle for the reinforced steel samples exposed to differernt solutions

表 2　HRB400 钢筋在不同溶液中的接触角和表面自由能

Table 2　Contact angle and surface free energy values obtained for reinforced steel samples exposed to different solutions

Sample No.	α/(°)	γ_{sv} /(mJ·m^{-2})
Blank	15	67.02
PED	50	46.80
HPED	57	41.38

2.5　电化学阻抗谱(EIS)

图 4 为在不同浓度阻锈剂的混凝土模拟孔隙液中的 Nyquist 图谱和 Bode 图谱。钢筋在空白 SCP 中，因氯离子的侵蚀作用导致钢筋表面发生点蚀，随着浸泡时间的增加，进而钢筋表面腐蚀较为严重，所以电化学谱图中 Nyquist 的容抗弧较小。而在加入呸啶衍生物后，其可吸附在钢筋表面形成吸附膜，抵挡 Cl^-的侵蚀，保护钢筋，且随着呸啶衍生物浓度的增加，其保护膜更加完整致密，Cl^-更难接触到钢筋表面，所以随着呸啶衍生物浓度的增加，Nyquist 的容抗越来越大，阻锈效果越来越强，且分析 Bode 图亦可得到同样的结果。此外，从图 4 电化学阻抗谱可知，在相同浓度时，HPED 的容抗弧半径大于 PED，说明在 3.5% NaCl 饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液中 HPED 的阻锈效果优于 PED。

从图 4 可以看出，Nyquist 中的容抗弧呈压扁趋势，这是因为金属表面粗糙或不均匀造成的弥散效应[20]。此外，在 3.5%NaCl 饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液中，电化学阻抗谱图有两个时间常数特征。其中，第 1 时间常数与电荷双电层性质有关，即在腐蚀过程中发生电荷转移或物质转移[21]。第 2 时间常数与在钢筋表面的保护膜有关，即在腐蚀过程中阻锈剂分子、氧化铁和氢氧化物形成保护膜[22]。通过图 5 中的等效电路进行拟合电化学阻抗谱，并获得具体的电化学参数。其中，等效电路图中 R_s 为溶液电阻，R_f 为钝化/吸附膜电阻，R_{ct} 为电荷转移电阻，CPE_1 为双电层常相位元件，CPE_2 为钢筋/吸附膜常相位元件。为获得与实验数据更吻合的拟合曲线，等效电路中用常相位元件 CPE 代替纯电容，进而得到更可靠的拟合数据。常相位元件的阻抗计算公式如下：

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} = Y_0^{-1}\omega^{-n}\left(\cos\frac{n\pi}{2} - j\sin\frac{n\pi}{2}\right) \tag{6}$$

式中：Y_0 为比例系数；ω 为角频率；j 为虚数且 $j^2=-1$，n 为弥散指数。当 $n=-1$ 时，CPE 为纯电感元件；当 n=0 时，CPE 为纯电阻元件；当 n=0.5 时，CPE 为 Warburg 元件；当 n=1 时，CPE 为纯电容元件。n 的取值取决于钢筋表面的非均匀性和粗糙程度。阻锈效率(η)计算公式如下：

$$\eta(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \tag{7}$$

式中：R_{ct}^0 和 R_{ct} 分别为未加和加入阻锈剂后钢筋电极的电荷转移电阻。

表 3 为拟合 EIS 的电化学参数。由表 3 可知，随着阻锈剂浓度的增大，CPE_1 与 CPE_2 中 Y_0 值均逐渐减小，其中，CPE_1 中 Y_0 值的减小，说明是由于阻锈剂分子逐渐在钢筋表面取代水分子等物质，导

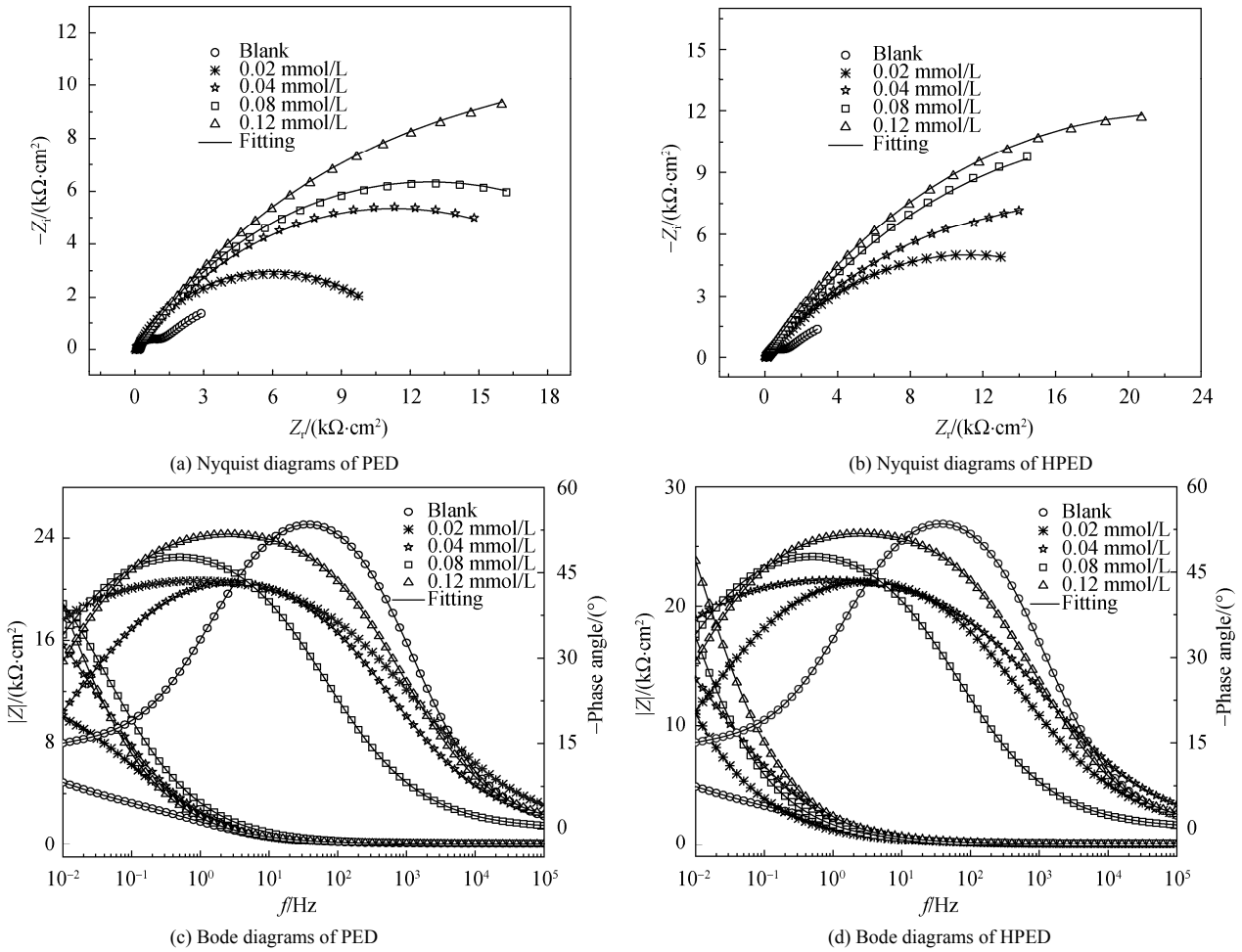


图 4 HRB400 钢筋在空白和含有阻锈剂的混凝土模拟孔隙液中的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig. 4 EIS plots for reinforced steel in SCP without and with different concentrations of inhibitors at 25 °C

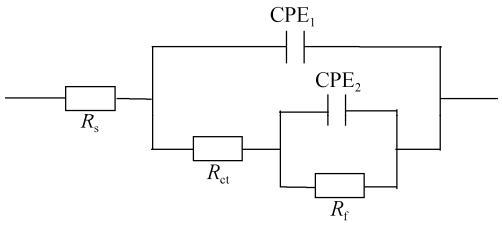


图 5 电化学阻抗模拟等效电路

Fig. 5 Equivalent circuit used to fit the impedance spectra

致介电常数降低或双电层厚度增加，进而双电层电容减小；此外，阻锈剂分子钢筋表面逐渐吸附成膜中造成膜电容 CPE_2 减小，并且导致膜层电阻 R_f 以及电荷转移电阻 R_{ct} 增大[23–24]，进而抑制氯离子对钢筋的侵蚀作用。在抑制氯离子侵蚀的过程中，一方面是阻锈剂吸附于钢筋表面，减少 Cl^- 吸附活性位点[25]，减少点蚀以及局部锈蚀的发生；另一方面是阻锈剂分子在钢筋表面吸附成膜，且

表 3 钢筋在空白和含有阻锈剂的混凝土模拟孔隙液中的 EIS 参数

Table 3 EIS parameters of reinforced steel in SCP in the absence and presence of inhibitors

$c_{inh}/(mmol\cdot L^{-1})$		$R_s/(\Omega\cdot cm^2)$	CPE_1		$R_f/(k\Omega\cdot cm^2)$	CPE_2		$R_{ct}/(k\Omega\cdot cm^2)$	η/%	θ/(°)
			$Y_0/(\mu\Omega^{-1}\cdot S^{-n}\cdot cm^{-2})$	n_1		$Y_0/(\mu\Omega^{-1}\cdot S^{-n}\cdot cm^{-2})$	n_2			
PED	Blank	10.25	333.4	0.90	0.34	1 786.5	0.59	7.35		
	0.02	36.33	246.2	0.87	0.62	996.3	0.58	12.10	39.25	0.392 5
	0.04	65.16	187.5	0.85	1.05	805.6	0.61	16.43	55.26	0.552 6
	0.08	76.31	112.6	0.90	2.23	682.3	0.57	24.63	70.16	0.701 6
	0.12	84.63	60.3	0.88	6.15	90.5	0.58	36.92	80.09	0.800 9
HPED	0.02	40.72	212.7	0.86	0.74	860.2	0.59	14.76	50.19	0.501 9
	0.04	67.93	149.7	0.87	2.13	727.3	0.67	21.07	65.11	0.651 1
	0.08	80.19	99.7	0.85	4.18	309.8	0.64	28.82	74.50	0.745 0
	0.12	99.68	49.6	0.90	8.18	59.3	0.68	49.68	85.21	0.852 1

随着浓度的增大，保护膜更加完整致密，以致阻挡 Cl^-的侵蚀，提升钢筋的耐侵蚀能力。另外，阻锈剂浓度 0.12 mmol/L 时，PED 与 HPED 均可明显抑制氯离子的腐蚀，具有良好的阻锈效果，且在相同浓度下，$\eta_{HPED}>\eta_{PED}$，即 HPED 的阻锈效果优于 PED，这与干湿循环试验结果一致。

2.6　吸附等温线和热力学计算

阻锈剂分子在钢筋表面的吸附机理可以通过吸附等温线获得其与金属表面之间相互作用的基本信息。表面覆盖率(θ)可从电化学测量获得的阻锈效率(η)计算可得。将 PED 和 HPED 的 EIS 结果，通过 c/θ 对 c 作图获得几乎呈现出直线且线性关联系数(R^2)>0.99 的 2 条吸附曲线，如图 6 所示，呸啶衍生物在钢筋表面的吸附服从 Langmuir 等温线，其公式如下[26]：

$$\frac{c}{\theta}=K_{ads}^{-1}+c \tag{8}$$

式中：c 为阻锈剂浓度；K_{ads} 为吸附平衡常数；θ 是钢筋表面覆盖率。此外，标准吸附自由能 ΔG_{ads}^0 的计算公式如下[27]：

$$\Delta G_{ads}^0=-RT\ln(55.5K_{ads}) \tag{9}$$

式中：R 为摩尔气体常数 8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}；T 为热力学温度，K。

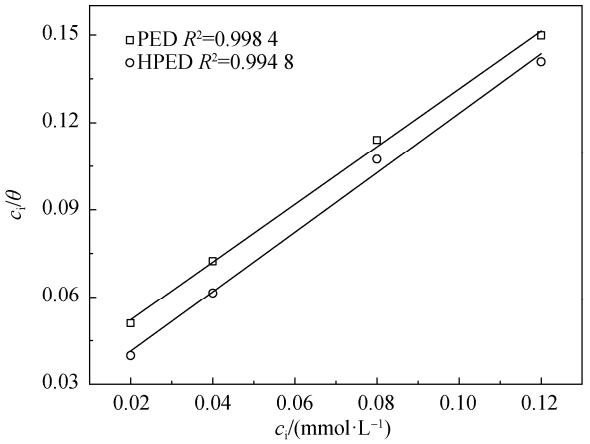


图 6　在 25 ℃时钢筋电极在含有不同浓度阻锈剂的 3.5%NaCl 饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液中的 Langmuir 吸附等温线

Fig. 6　Langmuir adsorption isotherm for reinforced steel in 3.5% NaCl saturated with $Ca(OH)_2$ solution in absence and presence of different concentrations of inhibitor at 25 ℃

通过 Langmuir 吸附等温式以及标准吸附自由能得到热力学参数列于表 4，PED 以及 HPED 的 ΔG_{ads}^0 分别为–35.58 kJ/mol 和–36.66 kJ/mol，说明阻锈剂分子可以自发地吸附在钢筋表面。一般地，ΔG_{ads}^0 绝对值在 20~40 kJ/mol，说明阻锈剂分子在钢筋表面既有通过静电作用的物理吸附又有化学吸附作用[28]。此外，HPED 的吸附平衡常数 K_{ads} 越大，说明 HPED 与金属表面的作用力比 PED 更强。

表 4　腐蚀过程中阻锈剂的热力学参数和平衡常数

Table 4　Thermodynamic and equilibrium adsorption parameters for inhibitor adsorption behavior during corrosion

Inhibitor	K_{ads}/(mol·L^{-1})	ΔG_{ads}^0/(kJ·mol^{-1})
PED	30 892.8	–35.58
HPED	47 709.9	–36.66

2.7　量子化学计算

图 7 为 PED 和 HPED 分子结构优化、ESP 以及前线分子轨道分布图。在优化分子结构时，其频率计算均为正值，分子均已达到势能面的基态即极小值。而分子前线轨道之间的作用将引起电子的跃迁，其对化学反应起关键作用，所以，在分析阻锈剂在金属表面的吸附作用时，研究最低未占据轨道(LUMO)与最高占据轨道(HOMO)是必不可少的方法。对于分子结构优化而言，因大 π 键与 N 杂环之间的融合，因此使 PED 及 HPED 呈现为平面结构。此外，PED 和 HPED 的 HOMO 在整体分子结构中分布均相对均匀，这说明大 π 键与 N 杂环均可将电子提供给金属原子。但是，对于 LUMO，PED 的 LUMO 明显集中分布在 N 杂环片段以及其中的 1 个苯环上，分布不均匀，这也说明这些片段在接受电子方面起着更重要的作用，而 HPED 的 LUMO 分布相对均匀，在接受金属给电子能力时，各个片段接受电子能力相同。

为了定量衡量 PED 和 HPED 的反应活性以及给电子/接受电子的能力，计算了全局量化参数，并将其列于表 5 中。一般地，最高占据轨道能量(E_H)反应给电子的能力，E_H 值越大，分子给电子能力越强；而最低未占据轨道能量(E_L)反应其接受电子的能力，E_L 值越大，分子接受电子的能力越强。而且，两者之差为能隙 ΔE，其值越小，分子在金属表面的吸附作用越强，即阻锈效果越好，阻锈效率越高[29]。从表 5 可以明显看出，HPED 的能隙 ΔE 小于 PED，说明 HPED 具有更强的给电子能力[30]，并且 HPED 的 2 位羟基倾向与铁原子空 d 轨道成键[11]，接收电子能力强即 HPED 的阻锈效果更好[31]。而且，电负性和化学势有关，一般电负性越高，阻锈剂的抑制效率越高，从表 5 可知，$\chi_{HPED}>\chi_{PED}$，所以，HPED 的阻锈效果优于 PED，

这也与实验结果相一致。此外，通过计算可得电化学转移系数值 ΔN，一般地[32–33]，$\Delta N>0$ 则表明电子转移到金属原子，而 PED 与 HPED 的 $\Delta N>0$，说明阻锈剂分子在铁表面吸附成膜时，阻锈剂分子向铁表面提供电子以形成配位键，并更强的吸附于金属表面。

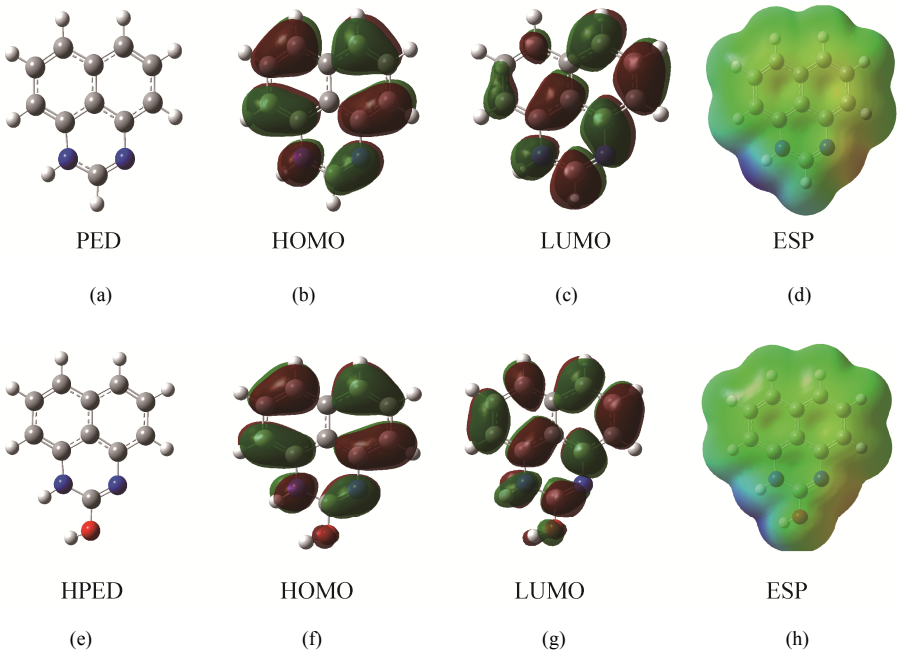


图 7 分子结构优化、HOMO、LUMO 以及 ESP

Fig. 7 Structures of HOMO, LUMO, and ESP of studied inhibitors

表 5 PED 和 HPED 的量子化学参数

Table 5 Quantum chemical parameters of PED and HPED

Inhabitor	E_H/eV	E_L/eV	ΔE/eV	μ/(Debye)	χ	η	ΔN
PED	–4.88	–0.64	4.24	3.02	2.758	2.12	1.00
HPED	–4.83	–0.68	4.15	4.12	2.763	2.06	1.02

3 结论

1) PED 和 HPED 为吡啶类衍生物，可在混凝土模拟孔隙液即 3.5% NaCl 的饱和氢氧化钙溶液(SCP)中抑制钢筋的腐蚀，且随着阻锈剂浓度的增加，阻锈效果逐渐明显。当阻锈剂浓度为 0.12 mmol/L 时，PED 和 HPED 均可有效抑制氯离子的侵蚀作用，而且，在本研究的浓度范围内，HPED 的阻锈效果优于 PED。

2) PED 和 HPED 的吸附曲线符合 Langmuir 吸附等温线，其 ΔG^0_{ads} 分别为–35.58、–36.66 kJ/mol，均可自发的吸附在 HRB400 钢筋表面，有效抑制钢筋的锈蚀作用，增强钢筋的耐蚀性能，而且 HPED 的吸附作用比 PED 更强。

3) 通过量子化学计算可得 PED 和 HPED 各个化学参数，HPED 的能隙小于 PED，HPED 具有更强的接受和给电子的能力，而且 HPED 的电负性大于 PED，所以 2-羟基-1H-吡啶(HPED)的阻锈效果更好，这也与实验结果相一致。

参考文献:

[1] FLATT R J, ROUSSEL N, CHEESEMAN C R. Concrete: An eco material that needs to be improved[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(11): 2787–2798.

[2] 杨维斌, 于蕾, 刘志勇, 等. 迁移性阻锈剂影响钢筋锈蚀速率的量化模型及应用[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(6): 839–844.
YANG Weibin, YU Lei, LIU Zhiyong, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(6):839–844.

[3] THOMPSON N G, YUNOVICH M, DUNMIRE D. Cost of corrosion and corrosion maintenance strategies[J]. Corros Rev, 2007, 25(3/4):247–262.

[4] FAJARDO G, ESCADEILLAS G, ARLIGUIE G. Electrochemical chloride extraction (ECE) from steel-reinforced concrete specimens contaminated by “artificial” sea-water[J]. Corros Sci, 2006, 48(1): 110–125.

[5] 徐永模. 迁移性阻锈剂—钢筋混凝土阻锈剂的新发展[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1): 96–103.
XU Yongmo. J Chin Ceram Soc, 2002, 30(1): 96–103.

[6] 刘洋, 付玉彬, 李伟华. 阻锈剂在钢筋混凝土结构中的研究与应用[J]. 混凝土, 2011(11): 126–128.
LIU Yang, FU Yubing, LI Weihua. Concrete(in Chinese), 2011(11): 126–128.

[7] SANCHEZ M, ALONSO M C. Electrochemical chloride removal in reinforced concrete structures: Improvement of effectiveness by simultaneous migration of calcium nitrite[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(2): 873–878.

[8] VALCARCE M B, VÁZQUEZ M. Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions[J]. Electrochim Act, 2008, 53(15): 5007–5015.

[9] SHUKLA S K, QURAISHI M A, PRAKASH R. A self-doped conducting polymer “polyanthranilic acid”: An efficient corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution[J]. Corros Sci, 2008, 50(10): 2867–2872.

[10] FENG Lijuan, YANG Huaiyu, WANG Fuhui. Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated $Ca(OH)_2$ solution[J]. Electrochim Act, 2011, 58: 427–436.

[11] HE Xiaohong, MAO Junwei, MA Qi, et al. Corrosion inhibition of perimidine derivatives for mild steel in acidic media: Electrochemical and computational studies[J]. J Molecular Liquids, 2018, 269: 260–268.

[12] HERBERT J M, WOODGATE P D, DENNY W A. Potential antitumor agents. 53. Synthesis, DNA binding properties, and biological activity of perimidines designed as minimal DNA-intercalating agents[J]. J Med Chem, 1987, 30(11): 2081–2086.

[13] GONG J, STURLA S J. A synthetic nucleoside probe that discerns a DNA adduct from unmodified DNA[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(16): 4882–4883.

[14] SAHA S K, BANERJEE P. A theoretical approach to understand the inhibition mechanism of steel corrosion with two aminobenzonitrile inhibitors[J]. RSC Adv, 2015, 5: 71120–71130.

[15] LEI G, SAFI Z S, SAVAS K, et al. Anticorrosive effects of some thiophene derivatives against the corrosion of iron: A computational study[J]. Front Chem, 2018, 6: 155–167.

[16] 全国交通设施(公路)标准化技术委员会. JT/T 537–2018 钢筋混凝土阻锈剂[S].

[17] ALINEJAD S, NADERI R, MAHDAVIAN M. Effect of inhibition synergism of zinc chloride and 2-mercaptobenzoxzole on protective performance of an ecofriendly silane coating on mild steel[J]. J Ind Eng Chem, 2017, 48:88–98.

[18] LI D, NEUMANN A W. A reformulation of the equation of state for interfacial tensions[J]. J Colloid Interface Sci, 1990, 137(1): 304–307.

[19] PANDARINATHAN V, LEPKOVÁ K, BAILEY S I, et al. Adsorption of corrosion inhibitor 1-dodecylpyridinium chloride on carbon steel studied by in situ afm and electrochemical methods[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(14): 5858–5865.

[20] DONGRUI Y, MINGZHEN Z, JIE Z, et al. Corrosion inhibition of mild steel by an imidazolium ionic liquid compound: The effect of pH and surface pre-corrosion[J]. RSC Adv, 2015, 5(115): 95160–95170.

[21] HU J, KOLEVA D A, PETROV P, et al. Polymeric vesicles for corrosion control in reinforced mortar: Electrochemical behavior, steel surface analysis and bulk matrix properties[J]. Corros Scie, 2012, 65: 414–430.

[22] JOHN D G, SEARSON P C, DAWSON J L. Use of AC Impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions[J]. British Corrosn J, 1981, 16(2): 102–106.

[23] 陈翠翠, 蔡景顺, 刘建忠, 等. 新型氨基醇阻锈剂在氯盐污染钢筋混凝土中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(4): 393–399.
CHEN Cuicui, CAI jingshu, LIU Jianzhong, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(4):393–399.

[24] AL-MEHTHEL M, AL-DULAIJAN S, AL-IDI S H, et al. Performance of generic and proprietary corrosion inhibitors in chloride-contaminated silica fume cement concrete[J]. Constr Build Mater, 2009, 23(5): 1768–1774.

[25] GUNAY H B, GHODS P, ISGOR O B, et al. Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS[J]. Appl Surface Sci, 2013, 274: 195–202.

[26] SALEH M M, ATIA A A. Effects of structure of the ionic head of cationic surfactant on its inhibition of acid corrosion of mild steel[J]. J Appl Electrochem, 2006, 36(8): 899–905.

[27] MA Qi, QI Sijun, HE Xiaohong, et al. 1,2,3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and computational chemistry studies [J]. Corros Sci, 2017, 129: 91–101.

[28] HERRAG L, HAMMOUTI B, ELKADIRI S, et al. Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: experimental and theoretical investigations[J]. Corros Sci, 2010, 52(9): 3042–3051.

[29] OBI-EGBEDI N O, OBOT I B. Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H_2SO_4[J]. Corros Sci, 2011, 53(1): 263–275.

[30] EDDY N O, AWE F E, GIMBA C E, et al. QSAR, Experimental and computational chemistry simulation studies on the inhibition potentials of some amino acids for the corrosion of mild steel in 0.1 M HCl[J]. Int J Electrochem, 2011, 6(4): 931–957.

[31] MACHNIKOVA E, WHITMIRE K H, HACKERMAN N . Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by furan derivatives[J]. Electrochim Act, 2008, 53(20): 6024–6032.

[32] SAHA S K, BANERJEE P. A theoretical approach to understand the inhibition mechanism of steel corrosion with two aminobenzonitrile inhibitors[J]. RSC Adv, 2015, 5: 71120–71130.

[33] MASOUD M S, AWAD M K, SHAKER M A, et al. The role of structural chemistry in the inhibitive performance of some aminopyrimidines on the corrosion of steel[J]. Corros Sci, 2010, 52(7): 2387–2396.