

类沸石锌基咪唑酯金属有机框架阻锈剂在钢筋砂浆中的 阻锈作用及机理

王羊洋^{1,2}, 胡捷^{1,3}, 黄浩良^{1,3}, 韦江雄^{1,3}, 余其俊^{1,3}

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 济南大学, 建筑材料制备与测试技术重点实验室, 济南 250022;
3. 广东省建筑材料低碳技术工程技术研究中心, 广州 510640)

摘 要: 内掺有机阻锈剂是延缓海洋混凝土工程中钢筋锈蚀发生的重要手段。基于金属有机框架材料多吸附位点的结构特征, 采用共沉淀法制备了类沸石锌基咪唑酯(ZIF-8)作为钢筋混凝土阻锈剂, 研究了 ZIF-8 阻锈剂对钢筋砂浆电化学行为, 钢筋表面产物组成和钢筋/砂浆界面特征的影响。结果表明: ZIF-8 阻锈剂有效延长了钢筋砂浆试件的锈蚀诱发时间, 且阻锈效率随着 ZIF-8 阻锈剂掺量的提高而增大; 浸泡 180 d 后, 内掺 0.8%(质量分数) ZIF-8 阻锈剂的阻锈效率为 62.1%。ZIF-8 阻锈剂不仅提高了钢筋表面 FeOOH 和 Fe_2O_3 2 类具有高保护性产物的相对含量, 同时也降低了钢筋/砂浆界面处浆体孔隙率和氯离子含量。

关键词: 钢筋锈蚀; 类沸石锌基咪唑酯阻锈剂; 电化学行为; 钢筋/砂浆界面

中图分类号: TU528.042 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0539-14

网络出版时间: 2025-01-09



氯离子侵蚀引发的钢筋锈蚀是造成钢筋混凝土耐久性提前失效的主要原因^[1]。内掺型有机阻锈剂阻锈效果优异, 经济效益显著, 广泛应用于混凝土中钢筋的锈蚀防护^[2]。相关研究表明常规内掺型有机阻锈剂分子结构中吸附位点较少, 与钢筋间的吸附作用较弱, 造成海洋环境条件下常规有机阻锈剂的阻锈作用明显降低^[3], 因此研发与钢筋表面具有强吸附作用的高效阻锈剂, 满足日益恶劣的服役环境下钢筋混凝土结构耐久性提升需求具有重要现实意义。

金属有机框架材料是以金属离子与有机配体经配位自组装形成的晶态多孔杂化材料。类沸石锌基咪唑酯(ZIF-8)是一类常见的金属有机框架材料, 它以 Zn^{2+} 为结点, 2-甲基咪唑为连接体制备而成。ZIF-8 框架结构内含有大量不饱和含氮吸附位点, 能与金属表面产生强吸附作用, 具有高效阻锈潜力^[4-5]。在本课题组的前期研究工作中^[6-7], 发现在模拟混凝土孔

隙液中, ZIF-8 阻锈剂可以稳定吸附在钢筋表面, 有效降低钢筋的腐蚀速度, 其阻锈效率在 90% 以上。与模拟混凝土孔隙液相比, 水泥基材料的组成结构更为复杂, 其孔结构和水化产物均会对 ZIF-8 阻锈剂的阻锈作用产生影响。根据文献[8]报道, ZIF-8 能够以非活性填料的形式降低水泥浆体孔隙率, 增大水化产物密实性, 因此可以提高水泥净浆的力学性能^[8]。但是 ZIF-8 阻锈剂对水泥基材料中钢筋腐蚀行为的影响仍不明确, 因此需要对 ZIF-8 阻锈剂在钢筋砂浆中的阻锈作用进行进一步研究与评估。

首先利用共沉淀法制备了 ZIF-8 阻锈剂, 采用电化学测试方法研究了 ZIF-8 阻锈剂对钢筋砂浆电化学行为的影响, 利用表面分析技术揭示了钢筋表面产物特征的变化规律, 通过钢筋/砂浆界面表征手段阐明了 ZIF-8 阻锈剂对钢筋/砂浆界面组成结构的影

收稿日期: 2024-07-22。 修订日期: 2024-08-11。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFC3903600); 国家自然科学基金(U2001225, 52278258, 52078149, 52408263); 广东省自然科学基金(2022A1515011718, 2024A1515010048); 山东省自然科学基金 ZR2024QE391。

第一作者: 王羊洋(1991—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 胡捷(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-07-22.

Revised date: 2024-08-11.

First author: WANG Yangyang (1991—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: mse_wyy@ujn.edu.cn

Correspondent author: HU Jie (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: msjihu@scut.edu.cn

响,并在此基础上探讨了水泥砂浆中 ZIF-8 阻锈剂的阻锈机制。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 ZIF-8 阻锈剂的合成 ZIF-8 阻锈剂的制备流程如下^[9]: (25±1) °C 下分别将 1.20 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 分析纯)和 22.30 g 2-甲基咪唑 (Sigma-Aldrich, 分析纯)溶于 9.0 mL 和 80.0 mL 去离子水中,以每秒 1 滴的滴加速率将硝酸锌溶液逐滴滴加至 2-甲基咪唑溶液中并不断搅拌。反应 24 h 后,利用高速离心机将上述混合液以 10 000 r/min 离心得到白色产物,用去离子水反复洗涤 3 次。所得产物在 65 °C 的真空干燥箱中过夜并研磨过筛后最终得到 ZIF-8 阻锈剂。

1.1.2 钢筋电极的制备 使用的钢筋为 HPB235 建筑光圆钢筋(韶关钢铁集团有限公司, $\Phi=8$ mm),其元素组成为: 0.16% (质量分数,下同) C, 0.28% Si,

0.57% Mn, 0.03% P, 0.04% S, 其余为 Fe。采用碳化硅砂纸对钢筋侧面进行逐级抛光(220~2 000 目),使用丙酮对抛光后的钢筋电极进行清洗,然后在钢筋顶端焊接导线并用环氧树脂进行封装,钢筋电极的长度为 9 cm,工作面积为 22.62 cm²。

1.1.3 钢筋砂浆试样的制备 使用的水泥为 P.O.42.5 水泥(华润水泥控股集团有限公司),化学成分如表 1 所示。搅拌用水为自来水,水泥砂浆的水胶质量比 0.5,胶砂质量比为 1:3,钢筋砂浆试件中 ZIF-8 阻锈剂的掺量分别为水泥质量的 0.2%、0.4% 和 0.8%。将搅拌完毕的砂浆倒入中心固定钢筋的 $\Phi 50$ mm×100 mm 圆柱形模具中振捣密实,成型后的试件置于标准养护箱中养护 24 h 后脱模,并移入养护室[温度(20±1) °C,湿度≥95%]养护 28 d 后,用环氧树脂将钢筋砂浆试件上下两端面固封。待树脂完全硬化后,将钢筋砂浆试件半浸泡在 3.5% (质量分数)氯化钠溶液中[环境相对湿度(60±5)%,温度(25±1) °C],浸泡溶液每 15 d 更换一次。

表 1 P.O.42.5 硅酸盐水泥的化学成分

Table 1 Chemical composition of P.O.42.5 ordinary Portland cement

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SO ₃	Na ₂ O	rest	LOI
20.52	5.21	59.46	3.15	0.61	2.80	2.24	0.23	5.78	-1.20

w is mass fraction; Rest is the remaining part below the detection line; LOI is loss on ignition.

1.2 表征方法

1.2.1 ZIF-8 阻锈剂表征 采用 Fourier 红外光谱仪(FTIR, Nicolet IS50, America)对制备的 ZIF-8 阻锈剂内部化学键和官能团进行表征,红外光谱测试的收集方式为 KBr 压片法,扫描范围为 400~4000 cm⁻¹,分辨率为 1 cm⁻¹;采用热重-差示扫描量热仪(TG-DSC, NETZSCH STA 449C, Germany)对 ZIF-8 阻锈剂热稳定性进行表征,热分析测试的温度范围为 25~800 °C,升温速率为 10 °C/min;采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Zeiss Merlin, Germany)表征 ZIF-8 阻锈剂形貌特征,扫描电子显微镜照片的收集模式为二次电子模式,加速电压为 5 kV,放大倍数为 50 000 倍;采用氮气吸附法(Micromeritics ASAP 2460, America)结合 Brunauere-Emmette-Teller (BET)理论对 ZIF-8 阻锈剂比表面积进行表征,氮气吸附测试的温度和压力分别为 77 K 和 100 kPa,比压 P/P_0 计算范围为 0.06~0.30(其中 P 是气体吸附平衡压力, P_0 是气体在吸附温度下的饱和蒸气压)。

1.2.2 钢筋砂浆电化学测试 采用电化学工作站(Autolab PGSTAT 302 N, Switzerland)结合三电极体系(钢筋为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,不

锈钢网为对电极)表征不同浸泡龄期钢筋砂浆的电化学腐蚀行为。监测整个浸泡龄期内钢筋电极开路电位(OCP)的变化;电化学阻抗谱(EIS)的测试频率范围为 100 kHz~10 MHz,扰动电压为 5 mV;动电位极化曲线的扫描电位范围为相对于钢筋开路电位 -0.2~1.0 V,扫描速率为 0.5 mV/s,电化学测试的环境温度为(25±1) °C,相对湿度为(60±5)%。

1.2.3 钢筋表面分析 采用 FESEM 结合能量色散谱仪(EDS, Oxford INCA, Britain)表征水泥砂浆试样中钢筋的表面形貌及化学成分。浸泡结束后,对钢筋砂浆进行劈裂处理,将剥离的钢筋电极放入真空干燥箱中室温干燥 24 h,在二次电子模式、加速电压为 5 kV 条件下采集钢筋表面产物层的 SEM 照片,SEM 照片的放大倍数为 250 倍和 1000 倍;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Axis Ultra, Japan)分析水泥砂浆中钢筋试样的表面产物膜组成,光电子的激发能量用半球形电子分析仪进行分析并在低于 2×10^{-8} Pa 的基压下进行光谱测量,入射角度为 45°,束斑大小为 200 μm ,并使用结合能为 284.6 eV 的 C_{1s} 峰对得到的 XPS 精细谱进行校正。

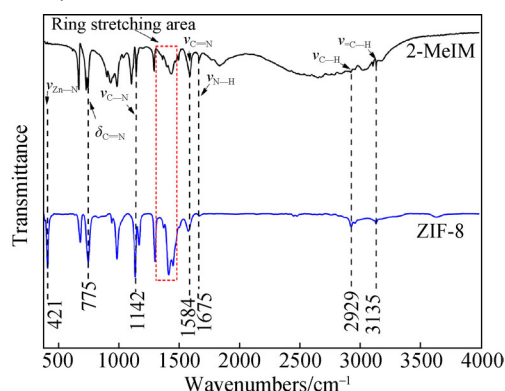
1.2.4 钢筋/砂浆界面特征 采用扫描电子显微

镜背散射电子(BSE)模式观测钢筋/砂浆的界面特征: 将钢筋砂浆试件切割成尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的试样, 并确保钢筋位于试块中心。采用环氧树脂对所切割的钢筋砂浆试样进行固封, 然后用 800 目砂纸粗抛露出试样截面, 再将环氧树脂涂满试样截面, 随后将该试样置于负压条件下进行树脂快速浸渍, 待树脂硬化后将试样放在抛光机上依次使用 1200~5000 目碳化硅砂纸细抛, 用乙醇清洗试样并真空干燥 72 h 后分别对钢筋/砂浆界面处(距钢筋 $0 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$)及砂浆基体(距钢筋约 $250\text{ }\mu\text{m}$)处进行图像采集。利用图像分析软件统计钢筋/砂浆界面处浆体孔隙率(放大倍数 1000 倍)。由于硬化浆体中孔隙、未水化水泥颗粒、水泥水化产物和钢筋呈现出不同的灰度值, 因此可以据此将 BSE 图像转换成二值灰度图像, 选择灰度值累计分布曲线的二阶导数峰值对应的灰度值为二值化阈值^[10], 利用图像分析软件统计处理后的二值图像中黑色区域占比来确定界面浆体孔隙率。此外, 采用电位滴定仪(Metrohm Titrando906, Switzerland)按照 JGJ/T322 《混凝土中氯离子含量检测技术规程》对钢筋/砂浆界面处(距钢筋 2 mm 内)浆体中的氯离子含量进行测量。

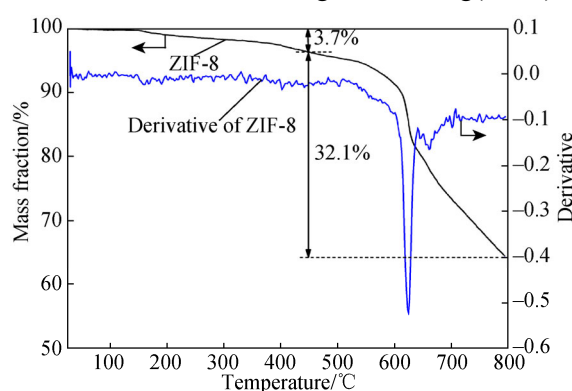
2 结果与讨论

2.1 ZIF-8 阻锈剂的组成、形貌及孔结构

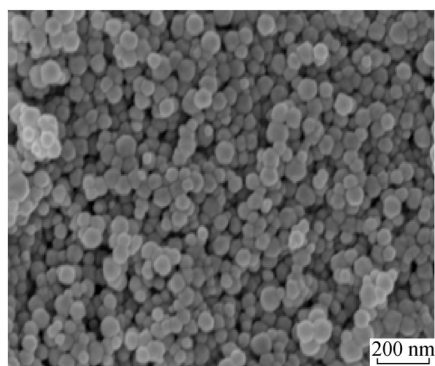
合成的 ZIF-8 阻锈剂的 FTIR 结果如图 1a 所示, 其中 3135 、 2929 、 1675 、 1584 、 1142 cm^{-1} 和 755 cm^{-1} 处吸收峰分别对应于 ZIF-8 分子结构中 $\text{C}=\text{H}$ 不对称伸缩振动^[11]、 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动和 $\text{C}=\text{N}$ 弯曲振动^[12], $1350 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸附带与咪唑环的伸缩振动有关^[13], 而 421 cm^{-1} 处的吸收峰则对应 $\text{Zn}-\text{N}$ 伸缩振动峰^[14], 这也证实了 ZIF-8 阻锈剂的成功合成。ZIF-8 阻锈剂的热重分析仪(TGA)测试结果如图 1b 所示, ZIF-8 阻锈剂的失重过程分为 2 个明显的区间: $100 \sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的失重对应 ZIF-8 阻锈剂中吸附的 2-甲基咪唑分子的脱除过程, $450 \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的失重则与 ZIF-8 阻锈剂分子结构的热解过程密切相关^[15], TGA 结果说明 ZIF-8 阻锈剂具有较高的热稳定性。此外, 合成的 ZIF-8 阻锈剂具有典型的截断菱形十二面体形貌, 且阻锈剂粒度分布较为均匀(图 1c), 平均粒径小于 100 nm 。合成的 ZIF-8 阻锈剂属于典型的多孔材料, 对应的 BET 比表面积及孔容分别达到 $1206\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ (图 1d)。



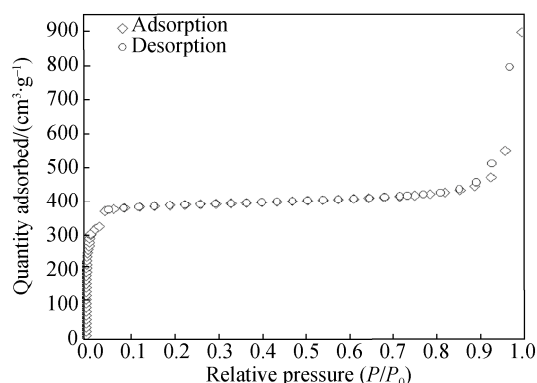
(a) FTIR spectra



(b) TGA curve



(c) SEM image



(d) BET curve

Note: P is the equilibrium pressure for gas adsorption; P_0 is the saturated vapor pressure of the gas at the adsorption temperature; ν is stretching vibration peak; δ is bending vibration peak.

图 1 类沸石锌基咪唑酯(ZIF-8)阻锈剂的组成、形貌及孔结构

Fig. 1 Composition, morphology and pore structure of zeolite-like zinc-imidazolate (ZIF-8) corrosion inhibitors

2.2 ZIF-8 阻锈剂对钢筋砂浆电化学行为的影响

2.2.1 开路电位 图 2 为内掺 ZIF-8 阻锈剂后砂浆试件中钢筋 OCP 的变化。在 3.5%(质量分数)氯化钠溶液中浸泡 119 d 内, 所有砂浆试件中钢筋 OCP 均正于 -0.270 V(该电位值是判断钢筋是否处于钝化状态的临界电位^[16]), 说明浸泡 119 d 内钢筋表面氯离子浓度尚未达到引起钢筋锈蚀的临界氯离子浓度, 钢筋仍处于钝化状态。未添加阻锈剂的参比砂浆试件中钢筋 OCP 在 120 d 后发生显著负移(从 -239 mV 负移至 -389 mV), 说明此时钢筋已经发生了锈蚀破坏。与参比砂浆试件相比, 内掺 ZIF-8 阻锈剂显著延长了砂浆试件中钢筋 OCP 负移时间, 并且砂浆试件中钢筋 OCP 负移时间随 ZIF-8 阻锈剂掺量的增大而进一步延长。例如, 内掺 0.2%、0.4% 和 0.8%(质量分数)ZIF-8 阻锈剂的砂浆试件中钢筋 OCP 负移时间分别为 130、165 d 和 172 d。以上结果说明 ZIF-8 阻锈剂显著推迟了砂浆试件中的钢筋锈蚀破坏诱发时间, 内掺 0.2%~0.8% 的 ZIF-8 阻锈剂可以延长钢筋锈蚀破坏诱发时间 8.3%~43.3%。此外, 在 3.5%氯化钠溶液中浸泡 180 d 后, 内掺 ZIF-8 阻锈剂后砂浆试件中钢筋 OCP 稳定在 -780 mV 左右, 均低于参比钢筋砂浆试件(-580 mV 左右), 这是由于锈蚀反应发生后钢筋表面点蚀区的局部酸性环境诱发 ZIF-8 结构发生质子化分解, 释放出的 Zn^{2+} 结点与模拟孔隙液中的 OH^- 反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉积在锈蚀反应阴极区, 而阴极反应的抑制会导致钢筋 OCP 明显负移。

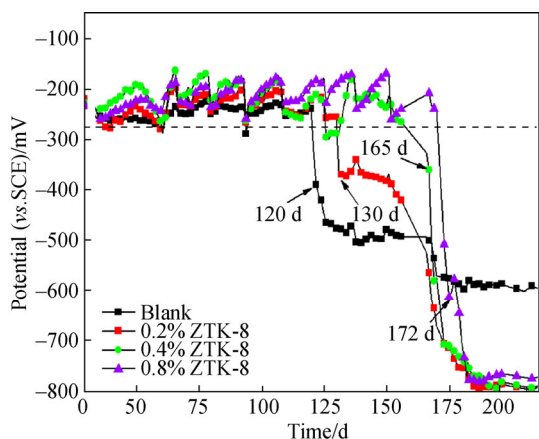


图 2 3.5%(质量分数)的氯化钠中含有不同掺量 ZIF-8(质量分数)阻锈剂的砂浆试件中钢筋的开路电位

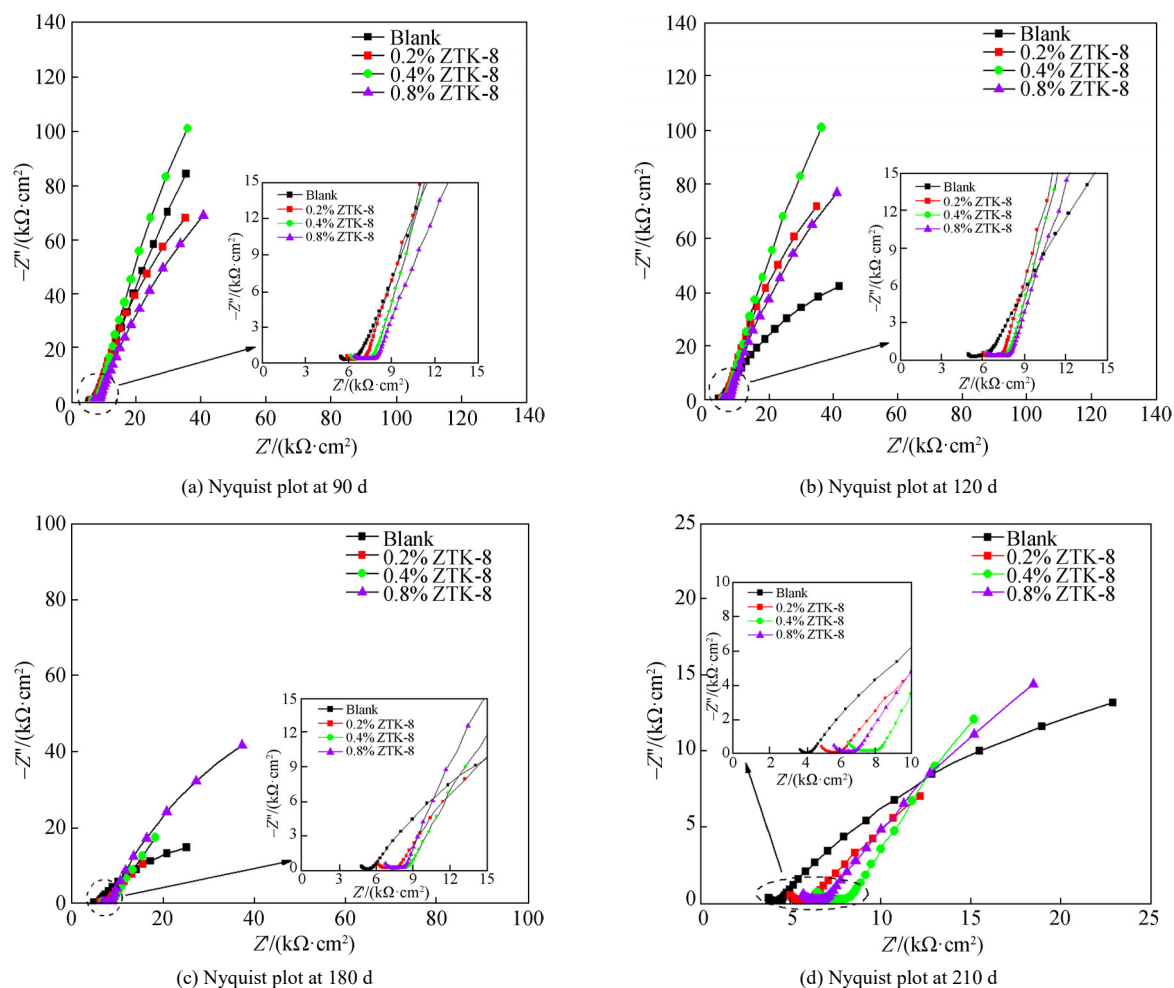
Fig. 2 OCP of the steel reinforcement embedded in mortar with different amount (mass fraction) of ZIF-8 corrosion inhibitors in 3.5% (mass fraction) NaCl solution

2.2.2 电化学阻抗谱 内掺 ZIF-8 阻锈剂后钢筋砂浆试件的电化学阻抗谱如图 3 所示。在 3.5%氯化

钠溶液中浸泡 90 d 时, 所有钢筋砂浆试件的阻抗弧半径均较大, 表明浸泡 90 d 前砂浆试件中的钢筋电极一直处于钝化状态。浸泡 120 d 时, 未掺入 ZIF-8 阻锈剂的参比砂浆试件中钢筋的阻抗弧半径出现明显减小, 证实浸泡 120 d 时参比砂浆中的钢筋已发生锈蚀破坏。随着浸泡时间的继续延长, 参比砂浆试件中钢筋的阻抗弧半径不断降低, 说明随着浸泡龄期的延长, 参比砂浆试件中钢筋的锈蚀程度不断加深。在 3.5%氯化钠溶液中浸泡 120 d 内, 内掺 ZIF-8 阻锈剂的钢筋砂浆试件阻抗弧半径未出现明显减小, 说明此阶段砂浆中的钢筋仍处于钝化状态。而浸泡 180 d 后, 内掺 0.2%~0.8% ZIF-8 阻锈剂的钢筋砂浆试件阻抗弧半径均出现明显降低, 说明浸泡 180 d 后上述砂浆试件中钢筋已经发生锈蚀反应。由于钢筋锈蚀破坏不断加深, 浸泡 210 d 后, 所有钢筋砂浆的阻抗弧半径均减小至较低水平, ZIF-8 阻锈剂的阻锈作用有所降低。

采用具有 2 个时间常数的等效电路 $[R_b(R_f, CPE_f)(R_{ct}, CPE_{dl})]$ 对电化学阻抗谱数据进行拟合^[17], R_b 、 R_f 、 R_{ct} 分别表示砂浆基体电阻、钢筋与砂浆界面产物膜层电阻、钢筋表面电荷转移电阻, $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$; CPE_f 、 CPE_{dl} 分别表示钢筋与砂浆界面产物膜层常相位角元件、钢筋表面双电层常相位角元件, $\mu\Omega\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$ (指数 n 表示电容偏离理想电容的程度, n 值的大小反映了电容的表面粗糙度)。以在 3.5%氯化钠溶液中浸泡 120 d, 参比钢筋砂浆试件为例, 其 EIS 测试数据(黑点)和拟合曲线结果如图 4 所示。从图 4 可以看出拟合曲线与测试数据基本一致, 说明上述等效电路适合于本工作的电化学阻抗谱的拟合。

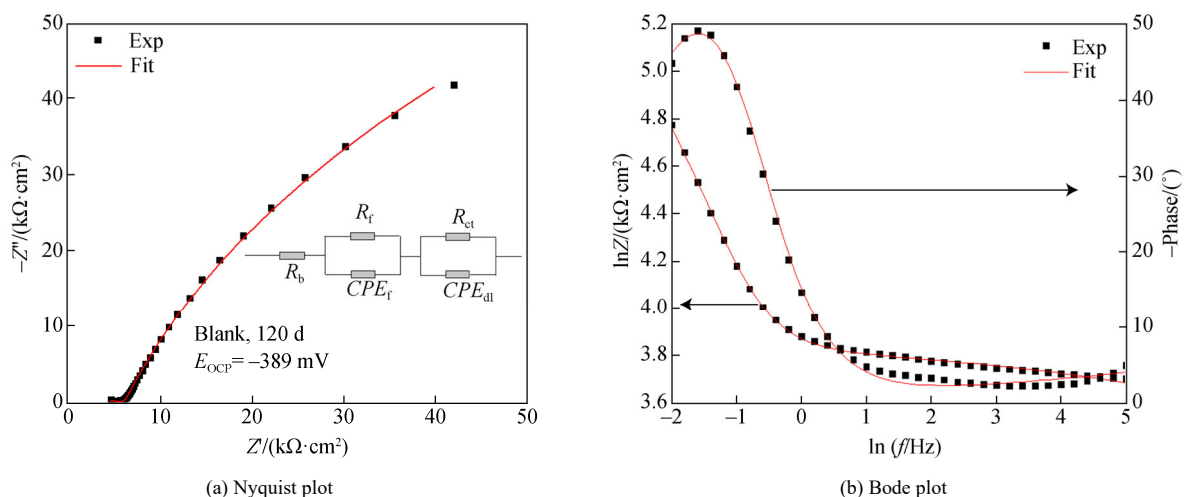
不同钢筋砂浆试件的 R_b 值拟合结果如图 5a 所示。随着浸泡龄期的延长, 同一砂浆试件的 R_b 值不断减小, 浸泡 120 d 和 210 d 时参比砂浆试件的 R_b 值分别为 5.66 、 4.04 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 说明氯离子的持续侵入降低了砂浆基体电阻。此外, 在相同浸泡龄期时, 内掺 ZIF-8 阻锈剂砂浆试件的 R_b 值始终大于参比砂浆试件, 并且砂浆试件的 R_b 值随着 ZIF-8 阻锈剂的掺量提高而增大, 说明提高 ZIF-8 阻锈剂掺量会使砂浆基体更加密实。例如, 浸泡 120 d 时, 参比砂浆试件, 内掺 0.2% 和 0.8% ZIF-8 阻锈剂砂浆试件的 R_b 值分别为 5.66 、 6.82 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 7.22 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。由于 ZIF-8 的平均粒径小于 100 nm(图 1), 因此该阻锈剂具有对硬化浆体孔隙的填充作用, 上述作用会降低砂浆基体孔隙率, 延缓氯离子向砂浆基体内部传输的速率, 并提高浆体基体电阻值。



Note: Z' is real parts; Z'' is imaginary parts.

图 3 3.5%氯化钠中含有不同掺量 ZIF-8 阻锈剂的钢筋砂浆电化学阻抗谱

Fig. 3 Electrochemical impedance spectroscopy of the reinforced mortar with different amount of ZIF-8 corrosion inhibitor in 3.5% NaCl solution



R_b , R_f , CPE_f , R_{ct} , CPE_{dl} is the bulk mortar resistance, resistance and capacitance of the formed product layer, charge transfer resistance and electric double-layer capacitance; Z is the impedance value of the reinforced mortar specimens; f is the frequency of AC signals.

图 4 3.5%氯化钠中浸泡 120 d 时参比砂浆的电化学阻抗测试结果与拟合曲线

Fig. 4 Experimental and fitted plots of the reference reinforced mortar after immersed in 3.5% NaCl solution for 120 d

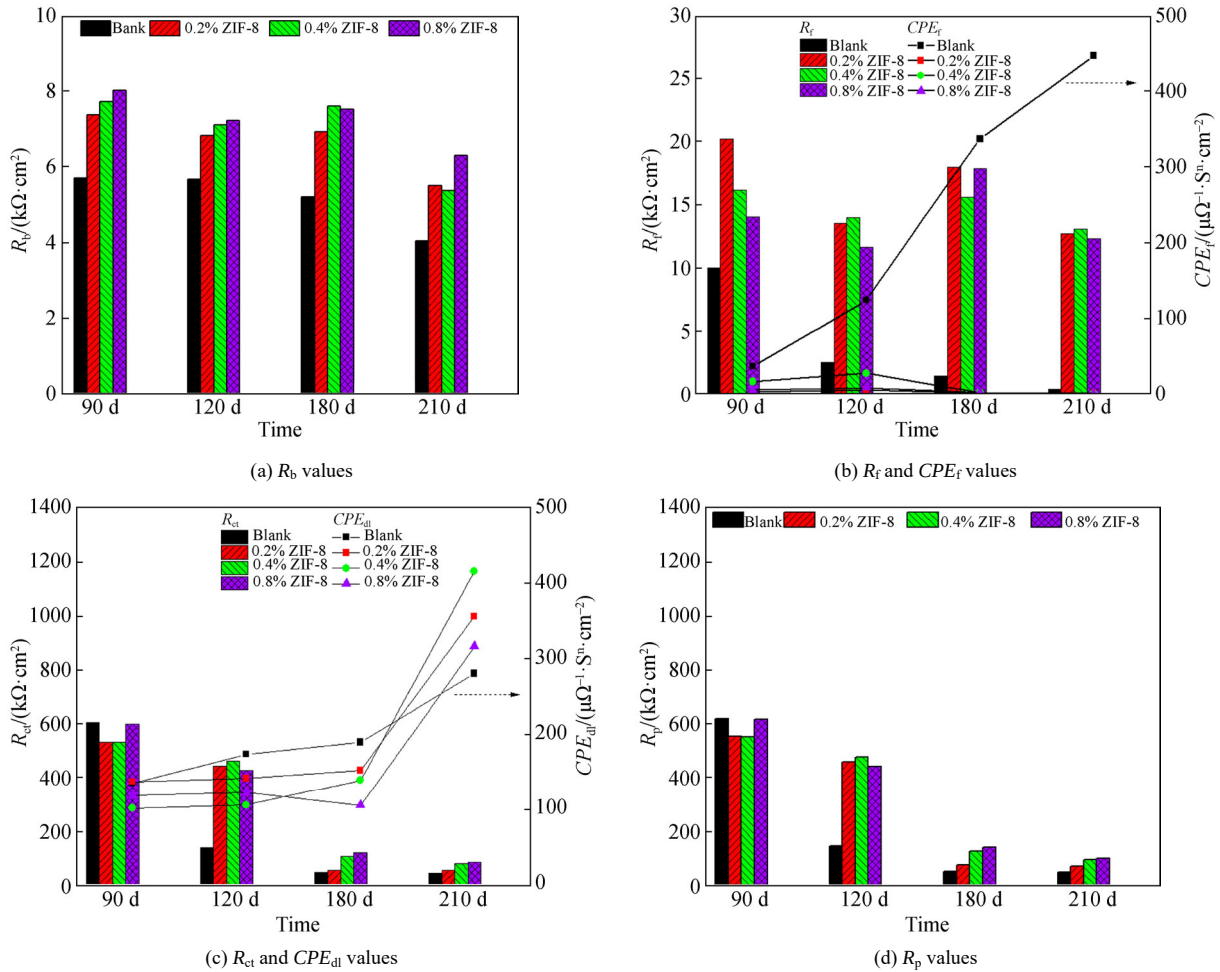


图 5 3.5%氯化钠中含有不同掺量 ZIF-8 阻锈剂的钢筋砂浆试件的电化学阻抗谱拟合参数

Fig. 5 Fitting parameters of impedance spectroscopy of the reinforced mortar with different amount of ZIF-8 corrosion inhibitors in 3.5% NaCl solution

不同钢筋砂浆试件的 R_f 和 CPE_f 拟合结果如图 5b 所示, 参比钢筋砂浆试件的 R_f 最大值为 $10.05 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (90 d); 随后随浸泡龄期的延长, R_f 值逐渐减小至 $0.35 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (210 d), 相应的 CPE_f 值由 $36.8 \mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$ (90 d) 逐渐增大至 $448.5 \mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$ (210 d), 说明钢筋表面产物膜被不断破坏。相同浸泡龄期时, 内掺 ZIF-8 阻锈剂钢筋砂浆试件的 R_f 值始终大于参比钢筋砂浆试件, CPE_f 值始终小于参比钢筋砂浆试件, 说明 ZIF-8 阻锈剂能有效提高钢筋表面产物膜层的保护性。同时内掺 ZIF-8 阻锈剂砂浆试件中钢筋的 R_f 值在浸泡 90 d 至 120 d 时发生降低, 浸泡 180 d 时逐渐升高, 210 d 时再次降低。例如, 浸泡 90、120、180、210 d 后, 内掺 0.2% ZIF-8 阻锈剂钢筋砂浆试件的 R_f 值分别为 20.30 、 13.56 、 $18.04 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $12.80 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 这表明在浸泡 180 d 时钢筋表面膜层存在修复过程。

不同钢筋砂浆试件的 R_{ct} 和 CPE_{dl} 值如图 5c 所示, 所有钢筋砂浆试件的 R_{ct} 值均随着浸泡龄期的延

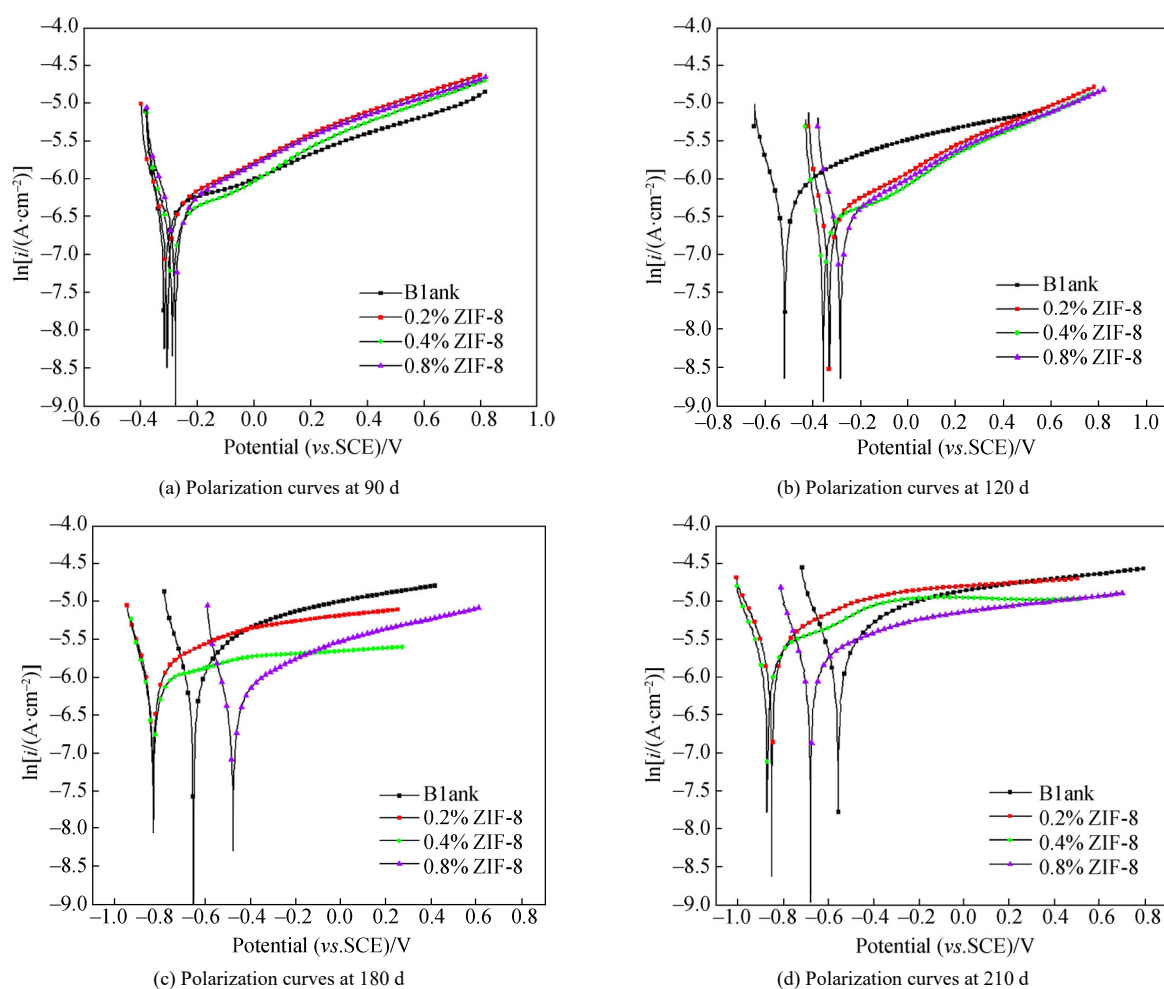
长逐渐减小: 浸泡 120 d 和 210 d 后, 内掺 0.8% ZIF-8 阻锈剂钢筋砂浆试件的 R_{ct} 值分别为 $428 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $87 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明在氯离子侵蚀条件下砂浆中钢筋表面的电荷转移速度随浸泡龄期的延长逐渐变大。同时所有钢筋砂浆试件的 CPE_{dl} 值均随着浸泡龄期的延长逐渐升高。浸泡 120 d 和 210 d 后, 内掺 0.4% ZIF-8 阻锈剂钢筋试件的 CPE_{dl} 值分别为 $106.5 \mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$ 和 $416.5 \mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$, 这是因为随着浸泡龄期的延长, 钢筋表面完整的钝化膜层逐渐转化为疏松多孔的锈蚀产物层, 导致电容值提高。此外, 浸泡 120 d 后内掺 ZIF-8 阻锈剂钢筋砂浆试件的 R_{ct} 值高于参比钢筋砂浆试件, 浸泡 180 d 时, 参比钢筋砂浆试件、内掺 0.4% ZIF-8 阻锈剂钢筋砂浆试件的 R_{ct} 值分别为 $49 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $108 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明 ZIF-8 阻锈剂能够有效抑制浸泡后期钢筋表面的电化学电荷转移过程。

与 R_{ct} 的变化类似, 所有钢筋砂浆试件的 R_p ($R_p = R_f + R_{ct}$) 值^[18](图 5d) 均随着浸泡龄期的延长逐渐

减小, 说明随着浸泡龄期的延长, 砂浆试件中钢筋的锈蚀程度不断加深。此外, 浸泡龄期为 120 d 至 210 d 时内掺 ZIF-8 阻锈剂的钢筋砂浆试件的 R_p 值始终大于参比钢筋砂浆试件。例如, 浸泡 120 d 时, 参比钢筋试件及内掺 0.2% ZIF-8 阻锈剂钢筋试件的 R_p 值分别为 $143 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $458 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 说明内掺 ZIF-8 阻锈剂有利于提高水泥砂浆试件中钢筋的耐蚀性。

2.2.3 动电位极化曲线 在 3.5%氯化钠溶液中浸泡不同龄期时 ZIF-8 阻锈剂对钢筋砂浆试件动电位极化曲线的影响如图 6 所示。所有砂浆试件中钢筋的自腐蚀电位总体上随浸泡龄期的延长逐渐负移: 浸泡 120 d 和 180 d 后, 参比砂浆试件中钢筋的自腐蚀电位分别为 -516 mV 和 -656 mV , 说明砂

浆试件中钢筋的耐蚀程度随着浸泡龄期的延长不断降低。与此同时, 浸泡 90 d 时, 所有砂浆试件中钢筋的腐蚀电位均在 $-330\sim-280 \text{ mV}$ 范围内; 浸泡 120 d 时, 参比砂浆试件中钢筋的腐蚀电位 (-516 mV) 显著负于内掺 ZIF-8 阻锈剂的砂浆试件 (-218 mV), 说明 ZIF-8 阻锈剂有效提高了砂浆试件中钢筋的耐蚀能力。此外, 浸泡 120 d 和 180 d 时, 内掺 ZIF-8 阻锈剂显著降低了砂浆试件中钢筋的阳极电流密度, 并且阻锈剂掺量越大, 钢筋阳极电流密度越低, 说明 ZIF-8 阻锈剂能够明显抑制砂浆试件中钢筋表面铁的溶解反应。浸泡 210 d 后, 内掺 0.4%~0.8% ZIF-8 阻锈剂砂浆试件中钢筋的阳极电流密度均明显增大, 说明此时 ZIF-8 阻锈剂的阻锈作用有所减弱。



i is corrosion current of the steel reinforcement.

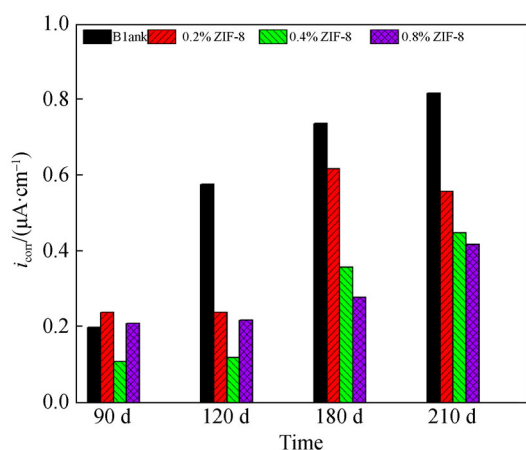
图 6 3.5%氯化钠中含有不同掺量 ZIF-8 阻锈剂的钢筋砂浆试件的动电位极化曲线

Fig. 6 Potentio-dynamic polarization curves of the reinforced mortar with different amount of ZIF-8 corrosion inhibitors in 3.5% NaCl solution

基于钢筋砂浆的动电位极化曲线测试结果, 利用 Tafel 外推法^[19]计算在 3.5%氯化钠溶液中浸泡

210 d 内砂浆试件中钢筋的腐蚀电流密度变化, 如图 7 所示。随着浸泡时间的延长, 所有砂浆试件中钢

筋的腐蚀电流密度不断增大, 浸泡 120、180、210 d 时, 内掺 0.4% ZIF-8 阻锈剂砂浆试件中的钢筋腐蚀电流密度分别为 0.12、0.36、0.45 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 说明在氯离子侵蚀条件下砂浆试件中钢筋锈蚀程度随浸泡龄期的延长逐渐加深。此外浸泡 120 d 之后内掺 ZIF-8 阻锈剂砂浆试件中的钢筋腐蚀电流密度均低于参比钢筋砂浆试件, 浸泡 180 d 时, 参比钢筋砂浆试件及内掺 0.4% ZIF-8 阻锈剂钢筋砂浆试件的腐蚀电流密度分别为 0.74 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 0.36 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 说明 ZIF-8 阻锈剂表现出对钢筋锈蚀反应的抑制作用。



i_{corr} is corrosion current density of the steel reinforcement.

图 7 3.5%氯化钠中含有不同掺量 ZIF-8 阻锈剂的砂浆试件中钢筋的腐蚀电流密度

Fig. 7 i_{corr} of the steel reinforcement embedded in mortar with different amount of ZIF-8 corrosion inhibitors in 3.5% NaCl solution

表 2 总结了基于腐蚀电流密度计算得到的钢筋砂浆试件中 ZIF-8 阻锈剂的阻锈效率(由于浸泡 90 d 时所有砂浆试件中的钢筋均未发生锈蚀破坏, 因此表中未计算浸泡 90 d 时阻锈剂的阻锈效率)。钢筋砂浆试件中阻锈剂的阻锈效率整体上随着 ZIF-8 阻锈剂掺量的增大而提高, 浸泡 180 d 时, 内掺 0.2%、0.4%、0.8% ZIF-8 阻锈剂对砂浆试件中钢筋的阻锈效率分别为 16.2%、51.3%和 62.1%。此外, 随着浸

表 2 根据 i_{corr} 计算得到 3.5%氯化钠中钢筋砂浆中 ZIF-8 阻锈剂的阻锈效率

Table 2 Calculated inhibition efficiency of ZIF-8 corrosion inhibitors based on i_{corr} of the reinforced mortar in 3.5% NaCl solution

Immersion time	Inhibition efficiency of ZIF-8 corrosion inhibitors		
	0.2%	0.4%	0.8%
120 d	58.6	79.3	62.0
180 d	16.2	51.3	62.1
210 d	31.7	45.1	48.7

泡龄期的延长, ZIF-8 阻锈剂的阻锈效率降低: 浸泡 120 d 时, ZIF-8 阻锈剂的阻锈效率最高 (58.6%~79.3%), 180 d 时 ZIF-8 阻锈剂的阻锈效率降低为 16.2%~62.1%, 随后 210 d 时进一步降低至 31.7%~48.7%。

2.3 ZIF-8 阻锈剂对砂浆中钢筋表面产物的影响

2.3.1 产物层形貌 在 3.5%氯化钠溶液中浸泡 210 d 后, 砂浆试件中钢筋表面锈蚀产物形貌和对应的能谱分析结果分别如图 8、图 9 和表 3 所示。参比砂浆试件中钢筋表面出现较为严重的锈蚀产物堆积 (图 8); 低 ZIF-8 阻锈剂掺量 (图 9a 和图 9b) 对应的钢筋表面也出现大量针片状锈蚀产物, 而内掺 0.8% ZIF-8 (图 9c) 阻锈剂时, 钢筋表面锈蚀产物堆积数量减少, 说明高 ZIF-8 阻锈剂掺量对砂浆试件中钢筋具有较好的阻锈效果。同时, 随着 ZIF-8 阻锈剂掺量的提高, 钢筋表面锈蚀产物的尺寸减小, 堆积密实度增大, 说明锈蚀产物在钢筋表面的覆盖性提高。

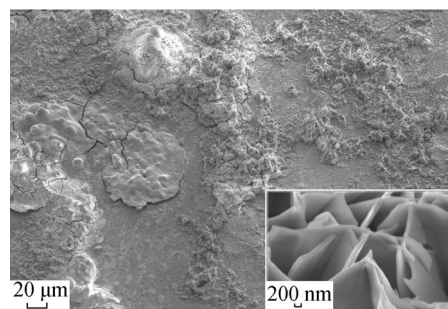


图 8 3.5%氯化钠中浸泡 210 d 后参比钢筋砂浆试件中钢筋表面的 SEM 照片及能谱结果

Fig. 8 SEM images and EDS results on the surface of the steel reinforcement in blank reinforced mortar after 210 d immersion in 3.5% NaCl solution

钢筋表面的 EDS 结果也进一步证实了 ZIF-8 阻锈剂对砂浆试件中钢筋的良好腐蚀抑制作用。从能谱结果可以看到, 钢筋表面产物层主要由 C、O、Si、Cl、Ca 和 Fe 元素组成 (Si 和 Ca 来自残留在钢筋表面的部分砂浆), 其中参比钢筋砂浆试样的 C 含量为 7.74% (质量分数, 下同), O 含量为 30.93%, Cl 含量为 2.86%; 内掺 ZIF-8 阻锈剂钢筋砂浆试样的 C 含量升高至 8.57%~13.05%, O 含量降低到 19.80%~28.69%, Cl 含量降低到 0.49%~1.22%。一方面 O 含量的降低说明内掺 ZIF-8 阻锈剂抑制了钢筋表面锈蚀产物的累积, 另一方面 C 含量的升高和 Cl 含量的减少也说明 ZIF-8 阻锈剂可以通过吸附在钢筋表面进而发挥阻锈作用。此外钢筋表面 Cl 含量随着阻锈剂掺量的增大而减小, 这也反映出 ZIF-8 阻锈剂在钢筋表面的竞争吸附抑制了氯离子在钢筋表面的富集。

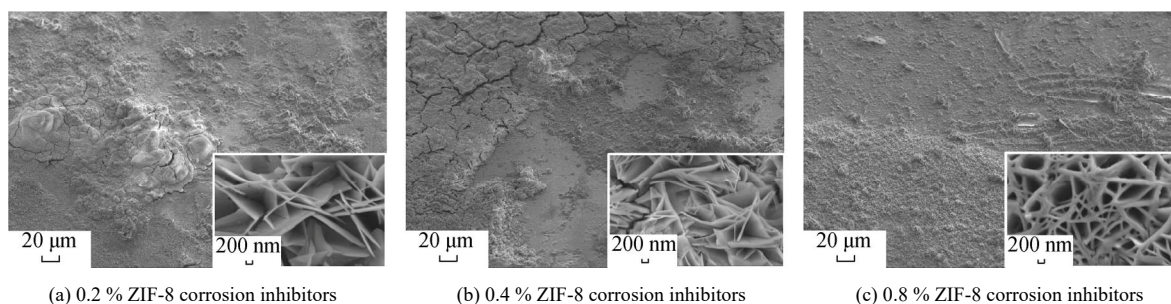


图 9 3.5%氯化钠中浸泡 210 d 后内掺 ZIF-8 阻锈剂钢筋砂浆试件中钢筋表面的 SEM 照片及能谱结果

Fig. 9 SEM images and EDS results on the surface of the steel reinforcement in reinforced mortar with ZIF-8 corrosion inhibitor after 210 d immersion in 3.5% NaCl solution

表 3 3.5%氯化钠中浸泡 210 d 后钢筋砂浆试件中钢筋表面的能谱结果

Table 3 EDS analysis results of the reinforcement surface in reinforced mortar after 210 d immersion in 3.5% NaCl solution

Elements	Blank	0.2 % ZIF-8	0.4 % ZIF-8	0.8 % ZIF-8
C	7.74	13.05	9.23	8.57
O	30.93	20.8	28.69	19.8
Si	1.38	3.18	1.54	0.52
Cl	2.86	1.22	0.70	0.49
Ca	4.79	7.53	5.73	2.52
Fe	52.31	54.23	54.11	67.93

2.3.2 产物层组成 在 3.5%氯化钠溶液中浸泡 210 d 后, 砂浆试件中钢筋表面产物层组成 XPS 结果如图 10 所示。从 XPS 能谱中可以看出, 在 3.5%氯化钠溶液中浸泡 210 d 后, 参比砂浆试件中钢筋表面的元素特征峰主要为 Fe、O、C、Cl、Ca 和 Si; 添加 ZIF-8 阻锈剂后, 钢筋表面的 C 特征峰有所增强, Cl 特征峰有所减弱。此外, 添加 ZIF-8 阻锈剂

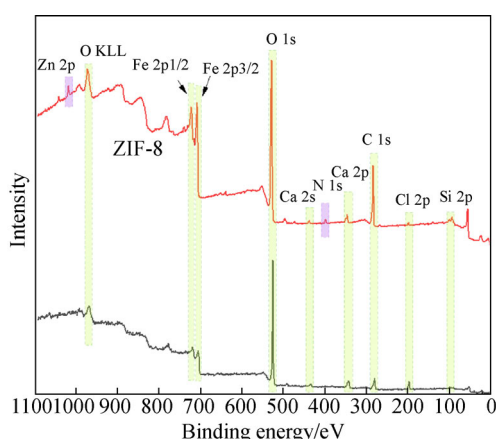


图 10 3.5%氯化钠中浸泡 210 d 后内掺 ZIF-8 阻锈剂砂浆试件中钢筋表面的 XPS 能谱

Fig. 10 XPS (full spectrum) energy spectra on the surface of the steel reinforcement in reinforced mortar with ZIF-8 corrosion inhibitor after 210 d immersion in 3.5% NaCl solution

钢筋砂浆试件中钢筋表面的特征峰除了上述元素外, 还含有 Zn 和 N 特征峰。上述 Zn、N 特征峰的出现、C 特征峰的增强以及 Cl 特征峰的减弱说明 ZIF-8 阻锈剂有效吸附在钢筋表面, 并且明显抑制了氯离子在钢筋表面的吸附。

在 3.5%氯化钠溶液中浸泡 210 d 后, 参比砂浆试样中钢筋表面的 XPS 精细谱表征结果如图 11 所示, 其中参比砂浆试样中钢筋表面的 O_{1s} 谱由 O^{2-} (530.3 eV), OH^- (532.0 eV) 和 $O-C=O$ (533.3 eV)^[20] 峰组成, 结合 $Fe_{3/2p}$ 谱可以发现参比砂浆试件中钢筋表面的锈蚀产物类型主要以 FeO (710.5 eV)、 Fe_2O_3 (711.7 eV) 及 FeOOH (713.7 eV)^[21] 为主。

在 3.5%氯化钠溶液中浸泡 210 d 后, 内掺 0.8% ZIF-8 阻锈剂钢筋砂浆试样中钢筋表面的 XPS 精细谱表征结果如图 12 所示。与参比砂浆试样相比, 内掺 0.8% ZIF-8 阻锈剂后钢筋表面的锈蚀产物类型没有发生明显变化, 仍以 FeO、 Fe_2O_3 及 FeOOH 为主, 但是内掺 0.8% ZIF-8 阻锈剂后钢筋表面锈蚀产物中的 Fe_2O_3 和 FeOOH 含量升高, FeO 含量降低。一般认为 Fe_2O_3 和 FeOOH 的结构致密性和耐腐蚀性要优于 FeO^[22], 这说明 ZIF-8 阻锈剂有利于钢筋表面形成耐腐蚀性更强的锈蚀产物类型。此外, 内掺 0.8% ZIF-8 阻锈剂后钢筋试样的 N_{1s} 谱由 $N-C$ (399.4 eV)、 $N-Fe$ (400.2 eV) 及 $N-H$ (401.0 eV) 组成^[23], 说明 ZIF-8 阻锈剂通过分子结构中的氮原子与钢筋表面的铁原子进行 N-Fe 配位从而形成化学吸附作用。

2.4 ZIF-8 阻锈剂对钢筋/砂浆界面特征的影响

2.4.1 界面浆体孔隙率 在 3.5%氯化钠溶液中浸泡 210 d 后, 内掺 ZIF-8 阻锈剂钢筋砂浆试件钢筋/砂浆界面浆体孔隙率的图像统计结果如图 13 所示。由于 ZIF-8 阻锈剂的“填充”作用, 造成内掺 ZIF-8 阻锈剂后钢筋/砂浆界面处浆体孔结构更加密实, 孔隙率更低。界面处浆体的孔隙率随着 ZIF-8 阻锈剂

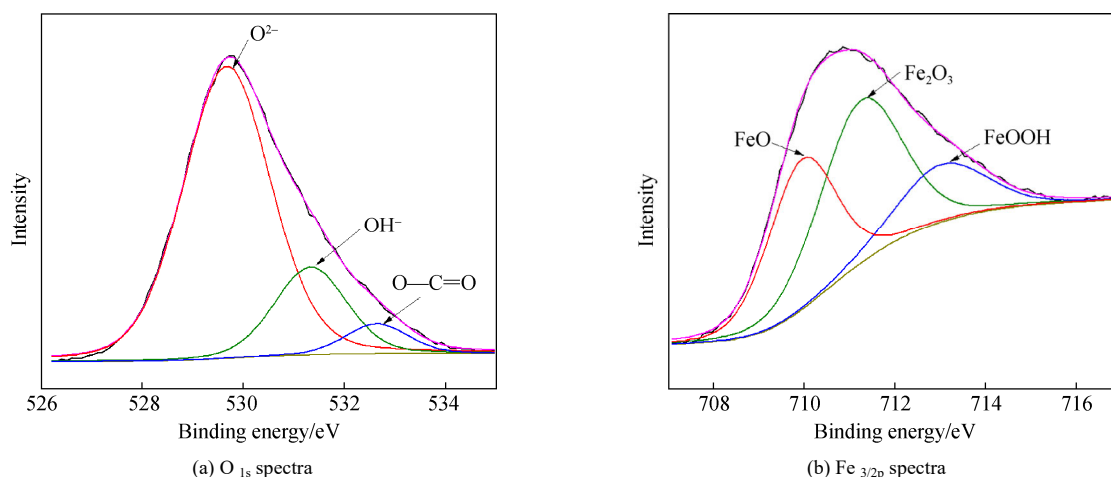


图 11 3.5%氯化钠中浸泡 210 d 后参比钢筋砂浆试样中钢筋表面的 XPS 能谱

Fig. 11 XPS (fine spectrum) energy spectra on the surface of the steel reinforcement in reinforced mortar without corrosion inhibitor after 210 d immersion in 3.5% NaCl solution

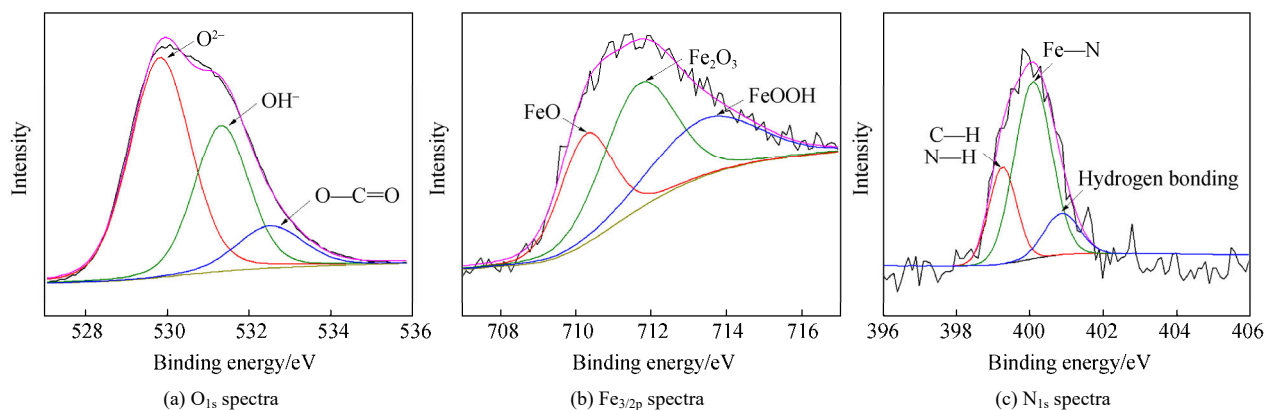


图 12 3.5%氯化钠中浸泡 210 d 后内掺 ZIF-8 阻锈剂钢筋砂浆试件中钢筋表面的 XPS 能谱

Fig. 12 XPS (fine spectra) energy spectra results on the surface of the steel reinforcement in reinforced mortar with ZIF-8 corrosion inhibitor after 210 d immersion in 3.5% NaCl solution

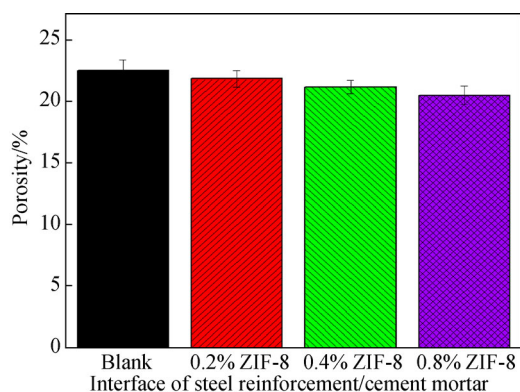


图 13 3.5%氯化钠中浸泡 210 d 后内掺 ZIF-8 阻锈剂的钢筋砂浆试件中的基体及钢筋/砂浆界面浆体孔隙率

Fig. 13 Porosity of cement paste at reinforcement/mortar interface in reinforced mortar with ZIF-8 corrosion inhibitor after 210 d immersion in 3.5% NaCl solution

掺量的提高而降低：参比钢筋砂浆试件钢筋/砂浆界面浆体孔隙率为 22.45%，内掺 0.2%、0.4% 和 0.8% ZIF-8 阻锈剂钢筋/砂浆界面浆体孔隙率则分别降低

为 21.81%、21.13% 和 20.25%。上述结果说明 ZIF-8 阻锈剂可以通过降低钢筋/砂浆界面浆体孔隙率起到对钢筋/砂浆界面区的优化作用。

2.4.2 钢筋周围浆体中 Cl⁻ 含量 在 3.5% 氯化钠溶液中浸泡 210 d 后，钢筋周围砂浆中水溶性氯离子的含量如图 14 所示。由图 14 可见，内掺 ZIF-8 阻锈剂会导致钢筋周围砂浆中水溶性氯离子的含量降低，参比砂浆试件中钢筋周围砂浆中水溶性氯离子含量为 0.72% (质量分数，下同)，内掺 0.4% ZIF-8 阻锈剂砂浆试件中钢筋周围砂浆中水溶性氯离子含量为 0.64%。钢筋周围砂浆中水溶性氯离子的含量随着 ZIF-8 阻锈剂掺量的提高进一步降低：当阻锈剂掺量为 0.8% 时，内掺 ZIF-8 阻锈剂砂浆试件中钢筋周围砂浆中水溶性氯离子含量为 0.47%。上述实验结果说明 ZIF-8 阻锈剂对钢筋/砂浆界面浆体孔结构的优化作用降低了钢筋周围砂浆中水溶性氯离子的含量，从而延缓了外界氯离子向钢筋/砂浆界面处的渗透速度。

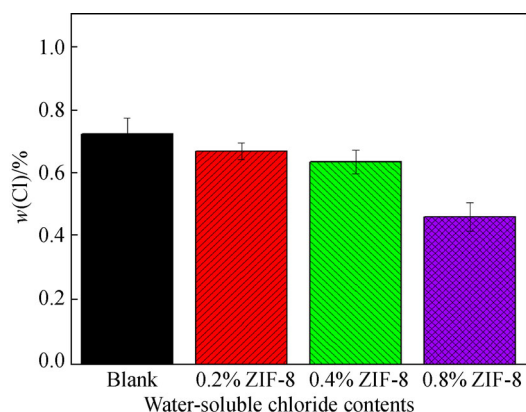


图 14 3.5%氯化钠中浸泡 210 d 后内掺 ZIF-8 阻锈剂的钢筋砂浆试件中钢筋周围浆体中氯离子的含量

Fig. 14 Chloride contents of cement mortar around the reinforcement with ZIF-8 corrosion inhibitor after 210 d immersion in 3.5% NaCl solution

2.5 ZIF-8 阻锈剂的阻锈机制

基于上述研究结果, ZIF-8 阻锈剂在砂浆中对钢筋的阻锈作用如图 15 所示。ZIF-8 阻锈剂尺寸较小(小于 100 nm, 图 1), 其在硬化水泥浆体中的惰性“填充”作用^[24]优化了浆体孔结构, 降低了硬化浆体孔隙率, 提高了钢筋/砂浆界面浆体的密实度(图 13)。由于 ZIF-8 阻锈剂分子结构中包含大量亚胺基团及含氮咪唑环, 这些给电子基团倾向

于与铁原子共用电子形成 N—Fe 化学配位并吸附在钢筋表面(图 12c), 延缓了氯离子向钢筋/砂浆界面的扩散与富集(图 14), 并进一步降低了砂浆试件中钢筋表面锈蚀产物的累积(图 9)。相关研究表明, 点蚀反应发生后, 钢筋表面点蚀区的溶液 pH 值会低于 5^[25], 这种局部弱酸的环境条件会导致 ZIF-8 分子结构中的咪唑配体发生质子化反应, 并在蚀坑周围释放出咪唑分子^[26]。作为一种典型的有机阻锈组分^[27], 咪唑分子通过与钢筋表面溶出的 Fe^{2+} 结合形成 $\text{Fe}(\text{MeIm})_2$ 配合物^[6]覆盖在钢筋表面锈蚀反应区, 抑制钢筋的溶解反应(图 6), 进而产生二次修复作用, 并提高钢筋表面锈蚀产物中耐腐蚀性更强的 FeOOH 和 Fe_2O_3 ^[22, 28]的相对含量(图 12b), 维持浸泡过程内砂浆中埋置钢筋的阻抗弧半径(图 3)和极化电阻值(图 5d), 在 3.5%氯化钠溶液中浸泡 180 d 时, 内掺 0.8% ZIF-8 阻锈剂对砂浆中钢筋的阻锈效率依然能够保持在 62.1%(表 2)。值得注意的是由于具有高孔隙结构的 ZIF-8 阻锈剂不足以对钢筋形成更长效的防护作用, 浸泡 210 d 后, 内掺 0.8% ZIF-8 阻锈剂的阻锈效率最终下降至 48.7%(表 2), 因此需要对 ZIF-8 阻锈剂进一步改性修饰提高其对水泥基材料中埋置钢筋的长期阻锈作用。

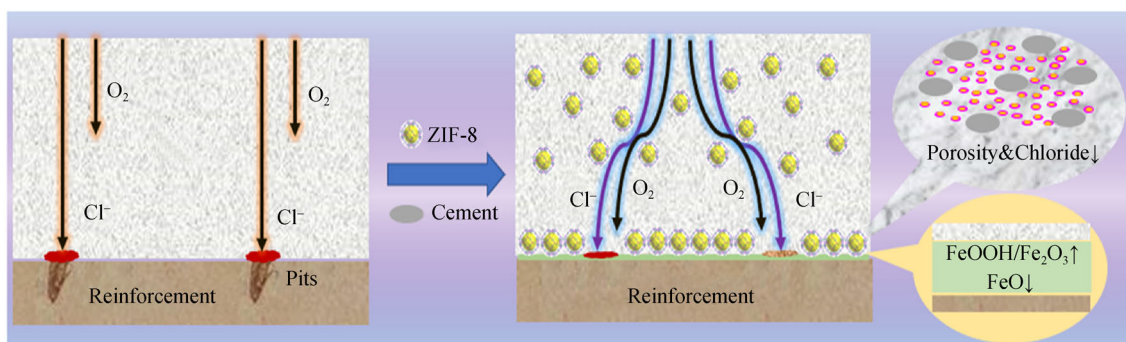


图 15 钢筋砂浆中 ZIF-8 阻锈剂的阻锈作用示意图

Fig. 15 Schematic diagram of inhibition mechanism for ZIF-8 corrosion inhibitor in reinforced mortar

3 结论

研究了氯盐侵蚀环境中 ZIF-8 阻锈剂对水泥砂浆中埋置钢筋腐蚀行为的影响, 阐明了内掺 ZIF-8 阻锈剂后钢筋表面产物特征及钢筋/砂浆界面组成结构的变化规律, 探讨了钢筋砂浆体系中 ZIF-8 阻锈剂的阻锈机制, 主要结论如下:

1) 内掺 0.2%~0.8% ZIF-8 阻锈剂有效延长钢筋砂浆试件锈蚀诱发时间 8.3%~43.3%。锈蚀破坏发生后, ZIF-8 阻锈剂显著增大了钢筋的电荷转移电阻

和极化电阻, 降低了钢筋的腐蚀电流密度。ZIF-8 阻锈剂的阻锈效率随着阻锈剂掺量的提高而增大, 在 3.5%氯化钠溶液中浸泡 180 d 后, 内掺 0.8% ZIF-8 阻锈剂对砂浆中钢筋的阻锈效率保持在 62.1%。

2) 在钢筋砂浆试件中 ZIF-8 阻锈剂可以有效吸附在钢筋表面, 并抑制氯离子在钢筋表面的吸附, 促使钢筋表面 C 含量增加, Cl 含量降低, 形成的锈蚀产物尺寸减小, 堆积密实度增大。内掺 ZIF-8 阻锈剂后钢筋表面锈蚀产物的组成未发生明显改变, 但具有较好保护作用的 FeOOH 和 Fe_2O_3 相对含量有

所提高。

3) ZIF-8 阻锈剂不仅优化了钢筋表面锈蚀产物的组成结构,同时也改善了钢筋/砂浆界面的微观结构。内掺 0.8% ZIF-8 阻锈剂后,钢筋砂浆试件中钢筋/砂浆界面处浆体孔隙率降低 9.8%,浆体中氯离子含量降低 28.6%。

参考文献:

- [1] 施锦杰, 孙伟. 混凝土中钢筋锈蚀研究现状与热点问题分析[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(9): 1753–1764.
SHI Jinjie, SUN Wei. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(9): 1753–1764.
- [2] 马麒, 蔡景顺, 穆松, 等. 混凝土模拟孔隙液中吡啶衍生物对钢筋的阻锈性能与机制[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(5): 939–947.
MA Qi, CAI Jingshun, MU Song, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(5): 939–947.
- [3] AL-SODANI K A A, AL-AMOUDI O S B, MASLEHUDDIN M, et al. Efficiency of corrosion inhibitors in mitigating corrosion of steel under elevated temperature and chloride concentration[J]. Constr Build Mater, 2018, 163: 97–112.
- [4] CAO J J, GUO C B, GUO X P, et al. Inhibition behavior of synthesized ZIF-8 derivative for copper in sodium chloride solution[J]. J Mol Liq, 2020, 311: 113277.
- [5] TIAN H W, LI W H, LIU A, et al. Controlled delivery of multi-substituted triazole by metal-organic framework for efficient inhibition of mild steel corrosion in neutral chloride solution[J]. Corros Sci, 2018, 131: 1–16.
- [6] WANG Y Y, HU J, MA Y W, et al. A novel high-efficient MOFs-based corrosion inhibitor for the reinforcing steel in cement extract[J]. Constr Build Mater, 2022, 317: 125946.
- [7] WANG Y Y, CHEN T, WANG H, et al. Corrosion inhibition effect of zeolitic imidazolate framework in chloride-contaminated cement pore solution under elevated temperatures[J]. Constr Build Mater, 2022, 342: 128024.
- [8] YUAN N, ZHAO A J, FANG K Z, et al. Diverse effects of metal-organic frameworks on microstructure and compressive strength of cement-based composites[J]. Cem Concr Compos, 2022, 127: 104406.
- [9] PARK K S, NI Z, CÔTÉ A P, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2006, 103(27): 10186–10191.
- [10] ZOU D J, WANG Z Z, SHEN M M, et al. Improvement in freeze-thaw durability of recycled aggregate permeable concrete with silane modification[J]. Constr Build Mater, 2021, 268: 121097.
- [11] MARKHAM L M, MAYNE L C, HUDSON B S, et al. Resonance Raman studies of imidazole, imidazolium, and their derivatives: The effect of deuterium substitution[J]. J Phys Chem, 1993, 97(40): 10319–10325.
- [12] CARTER D A, PEMBERTON J E. Raman spectroscopy and vibrational assignments of 1- and 2-methylimidazole[J]. J Raman Spectrosc, 1997, 28(12): 939–946.
- [13] HU Y, KAZEMIAN H, ROHANI S, et al. *In situ* high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy[J]. Chem Commun, 2011, 47(47): 12694–12696.
- [14] YAO J F, CHEN R Z, WANG K, et al. Direct synthesis of zeolitic imidazolate framework-8/chitosan composites in chitosan hydrogels[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2013, 165: 200–204.
- [15] RAMEZANZADEH M, RAMEZANZADEH B, MAHDAVIAN M, et al. Development of metal-organic framework (MOF) decorated graphene oxide nanoplateforms for anti-corrosion epoxy coatings[J]. Carbon, 2020, 161: 231–251.
- [16] BASTIDAS D M, CRIADO M, FAJARDO S, et al. Corrosion inhibition mechanism of phosphates for early-age reinforced mortar in the presence of chlorides[J]. Cem Concr Compos, 2015, 61: 1–6.
- [17] DONG Z H, SHI W, ZHANG G A, et al. The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(17): 5890–5897.
- [18] CHEN R, HU J, MA Y W, et al. Characterization of the passive film formed on the reinforcement surface in alkali activated fly ash: Surface analysis and electrochemical evaluation[J]. Corros Sci, 2020, 165: 108393.
- [19] MCCAFFERTY E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method[J]. Corros Sci, 2005, 47(12): 3202–3215.
- [20] GARDIN E, ZANNA S, SEYEUX A, et al. Comparative study of the surface oxide films on lean duplex and corresponding single phase stainless steels by XPS and ToF-SIMS[J]. Corros Sci, 2018, 143: 403–413.
- [21] ZHAO C C, GAO X, LU H F, et al. Spontaneous formation of mono-n-butyl phosphate and mono-n-hexyl phosphate thin films on the iron surface in aqueous solution and their corrosion protection property[J]. RSC Adv, 2015, 5(67): 54420–54432.
- [22] MING J, ZHOU X C, JIANG L H, et al. Corrosion resistance of low-alloy steel in concrete subjected to long-term chloride attack: Characterization of surface conditions and rust layers[J]. Corros Sci, 2022, 203: 110370.
- [23] OCHOA N, MORAN F, PÉBÈRE N, et al. Influence of flow on the corrosion inhibition of carbon steel by fatty amines in association with phosphonocarboxylic acid salts[J]. Corros Sci, 2005, 47(3): 593–604.
- [24] 刘数华, 阎培渝. 石灰石粉对水泥浆体填充效应和砂浆孔结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(1): 69–72.
LIU Shuhua, YAN Peiyu. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(1): 69–72.
- [25] KRELL P D, LI S X, CONG H B. Synergistic effect of temperature and HCl concentration on the degradation of AISI 410 stainless steel[J]. Corros Sci, 2017, 122: 41–52.
- [26] HAN C, ZHANG C Y, TYMIŃSKA N, et al. Insights into the stability of zeolitic imidazolate frameworks in humid acidic environments from first-principles calculations[J]. J Phys Chem C, 2018, 122(8): 4339–4348.
- [27] GAŠPARAC R, MARTIN C R, STUPNIŠEK-LISAC E. *In situ* studies of imidazole and its derivatives as copper corrosion inhibitors. I. activation energies and thermodynamics of adsorption[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(2): 548.
- [28] TIAN Y, ZHANG G Y, YE H L, et al. Corrosion of steel rebar in concrete induced by chloride ions under natural environments[J]. Constr Build Mater, 2023, 369: 130504.

Inhibition Effect and Mechanism of Zeolitic Imidazolate Frameworks MOF Corrosion Inhibitors in Reinforced Mortar

WANG Yangyang^{1,2}, HU Jie^{1,3}, HUANG Haoliang^{1,3}, WEI Jiangxiong^{1,3}, YU Qijun^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Shandong Provincial Key Lab for the Preparation and Measurement of Building Materials, University of Jinan, Jinan 250022, China;

3. Guangdong Low Carbon Technologies Engineering Centre for Building Materials, Guangzhou 510640, China)

Extended Abstract

Introduction Chloride induced corrosion damage of the embedded reinforcement is one of primary reasons for the deterioration of concrete structures in civil engineering. Admixing organic corrosion inhibitors are considered as an effective way to halt the corrosion damage of the embedded reinforcement for its convenient use and high cost-efficiency. However, the corrosion inhibition efficiency of conventional corrosion inhibitors exists due to the limited amount of adsorption functional groups in molecular structures. It is thus essential to develop novel corrosion inhibitors with a great adsorption capacity to satisfy the efficient corrosion protection of reinforcement concrete in harsh marine conditions. As typical crystalline hybrid materials, metal-organic frameworks (MOFs) are self-assembled *via* coordination between metal nodes and organic ligands. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8, a representative MOF material) exhibit many heteroatoms and π -electron system, thus enabling its interaction and high corrosion inhibition potential for reinforced concrete. In this study, ZIF-8 corrosion inhibitors were synthesized and its inhibition effect for reinforced mortar was investigated. In addition, the characteristics of the reinforcement/mortar interface were also evaluated by image analysis based on scanning electron microscopy (SEM) images and chloride titration.

Methods In the experiments, 0.60 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 4.5 mL deionized water. 11.50 g 2-methylimidazole was dissolved in 40.0 mL deionized water. The zinc nitrate solution above was then added into 2-Melm solution in dropwise under stirring. After stirring for 24 h, white ZIF-8 corrosion inhibitors were collected *via* centrifugation at 10 000 r/min and then cleaned with deionized water for three times. The water to cement (w/c) ratio was 0.5 and the sand to cement (s/c) ratio was 3. The dosage of ZIF-8 corrosion inhibitors was 0% (blank), 0.2%, 0.4% and 0.8% per dry cement weight in mortar specimen, respectively. The reinforcement electrode was centrally embedded in cylindrical mortar specimen ($\Phi 50 \times 100$ mm). The reinforced mortar specimens were then half-immersed in 3.5% (mass fraction) NaCl solution (*i.e.*, 25 ± 1 °C and $60 \pm 5\%$ relative humidity). The chemical composition, thermal stability, morphology, and specific surface area of ZIF-8 corrosion inhibitors were determined by Fourier transform infrared spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TG), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and N_2 physisorption, respectively. Electrochemical workstation was used to evaluate the electrochemical behavior of the reinforced mortar during 210 d immersion with three electrode systems. The morphologies and chemical elements of the reinforcement were characterized by FE-SEM combined with energy dispersive spectroscopy (EDS). The compositions of product film on the reinforcement surface were evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy. The total porosity at the reinforcement/mortar interface was obtained by image analysis based on the FE-SEM images acquired in backscattered electrons (BSE) mode. Chloride content in mortar matrix within 2 mm from the embedded reinforcement surface was measured by a potentiometric titrator.

Results and discussion ZIF-8 is prepared by a facile and eco-friendly solvent method. The negative OCP shift of the embedded reinforcement is dramatically prolonged by the admixed ZIF-8 corrosion inhibitors. The more pronounced beneficial effect is relevant to a higher dosage of ZIF-8 corrosion inhibitors. Corrosion initiation time for the embedded reinforcement in mortar specimens is delayed by 8.3%–43.3% at 0.2%–0.8% (mass fraction) ZIF-8 corrosion inhibitors. The corrosion damage of the reinforcement embedded in mortar specimens with ZIF-8 corrosion inhibitors merely occurs after 180 d immersion. ZIF-8 corrosion inhibitors can fill in the pore space in cement matrix due to small particle size (*i.e.*, 75 nm), and the bulk mortar resistance of the reinforced mortar are continuously reduced with immersion age. Compared to the blank specimen, a higher resistance of the formed product layer and a lower capacitance of the formed product layer are relevant to the specimens with ZIF-8 corrosion inhibitors at the same immersion stage. Meanwhile, a higher charge transfer resistance and a lower electric double-layer capacitance are also related to the specimens with ZIF-8 corrosion inhibitors at the same immersion stage. Besides, a lower anodic current density appears for the embedded reinforcement in a mortar with ZIF-8 corrosion inhibitors, and this beneficial effect is more pronounced for a higher dosage of ZIF-8 corrosion inhibitors. The inhibition efficiency is 62.1% in a reinforced mortar in the presence of 0.8% (mass fraction) ZIF-8 corrosion inhibitors after 180 d immersion. The reduced dimensions and increased packing density of the corrosion products occur for the specimen with a higher dosage of ZIF-8 corrosion inhibitors. The chemisorption of ZIF-8 corrosion inhibitors is confirmed by the formation of coordination bond between nitrogen atoms in ZIF-8 corrosion inhibitors and iron atoms on the reinforcement surface. Furthermore, the enhanced peak intensity of Fe_2O_3 and FeOOH , together with the reduced peak intensity of FeO appear for the

specimen with 0.8% ZIF-8 corrosion inhibitors. The porosity of cement matrix at the reinforcement/mortar interface is reduced by 9.8 % and the chloride content in the vicinity of the embedded reinforcement is efficiently reduced by 28.6% with the admixed ZIF-8 corrosion inhibitors in mortar specimen.

Conclusions The corrosion initiation time of the embedded reinforcement in mortar was efficiently prolonged by 8.3%–43.3% in the presence of 0.2%–0.8% ZIF-8 corrosion inhibitor. ZIF-8 corrosion inhibitors could reduce the corrosion current density and increase the charge transfer resistance and polarization resistance of the embedded reinforcement after corrosion initiation. The inhibition efficiency of 0.8% ZIF-8 corrosion inhibitors was maintained at 62.1% after 180 d immersion in 3.5% NaCl solutions. ZIF-8 corrosion inhibitors exhibited an effective adsorption on the reinforcement surface, thus reducing chloride content on the reinforcement surface. Also, more highly protective products (FeOOH and Fe_2O_3) could form on the reinforcement surface. ZIF-8 corrosion inhibitors refined the pore structure at the reinforcement/mortar interface and reduced chloride content at the vicinity of the reinforcement. For specimen with 0.8% ZIF-8 corrosion inhibitors, the porosity of cement matrix at the reinforcement/mortar interface was reduced by 9.8%, and the chloride content of cement matrix in the vicinity of reinforcement was declined by 28.6%.

Keywords reinforcement corrosion; zeolitic imidazolate framework corrosion inhibitors; electrochemical behavior; reinforcement-mortar interface