

# 有机/无机缓蚀剂在模拟混凝土孔隙液中对 钢筋缓蚀作用对比研究

赵耀, 邓豪, 程新, 时佳顺, 陈士强, 刘光洲

(山东大学 海洋研究院, 山东 青岛 266237)

**摘要:** **目的** 检测和评价五种有机/无机缓蚀剂在含 3.5% NaCl 的模拟混凝土孔隙液 (SCP) 中对 Q235 碳钢的缓蚀效果。**方法** 采用动电位极化曲线和电化学交流阻抗谱 (EIS) 测试方法。**结果** 综合评价后可知, 0.0015 mol/L 的 D-葡萄糖酸钠具有最好的缓蚀效果, 浸泡 30 d 后的  $R_{ct}$  可达到  $282.74 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 此时的  $IE$  为 99.99%, 对 Q235 碳钢在模拟海水混凝土孔隙液中的腐蚀具有最佳应用价值。**结论** 各缓蚀剂均存在最优浓度/配比, 可使钢筋在含  $\text{Cl}^-$  的 SCP 溶液中的点蚀电位 ( $E_b$ ) 和电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 显著提高, 且缓蚀效率 ( $IE$ ) 随浸泡时间的延长而增大。

**关键词:** 碳钢; 模拟混凝土孔隙液; 极化曲线; 电化学交流阻抗; 缓蚀效率

中图分类号: TG174.42 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2021)01-0119-10

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.01.018

## Comparative Study on Corrosion Inhibition of Organic/Inorganic Inhibitors for Reinforcement in Simulated Concrete Pore Solution

ZHAO Yao, DENG Hao, CHENG Xin, SHI Jia-shun, CHEN Shi-qiang, LIU Guang-zhou

(Institute of Marine Science and Technology, Shandong University, Qingdao 266237, China)

**ABSTRACT:** To evaluate the effects of five organic/inorganic inhibitors on corrosion behavior of Q235 carbon steel in simulated concrete pore solution (SCP) containing 3.5% NaCl through the potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Among of these inhibitors, 0.0015 mol/L D-sodium gluconate shows the best  $IE$ , i.e. after soaking for 30 days,  $R_{ct}$  and  $IE$  reach  $282.74 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  and 99.99%, respectively. Therefore, 0.0015 mol/L D-sodium gluconate has an optimal application value for Q235 carbon steel in simulated seawater concrete pore solution. Results show that there is the optimal concentration/ratio for each corrosion inhibitor, which significantly improves the pitting potential ( $E_b$ ) and charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) of the reinforcement in SCP solution containing  $\text{Cl}^-$ . The corrosion inhibition efficiency ( $IE$ ) increases with the immersion time.

**KEY WORDS:** carbon steel; simulated concrete pore solution; polarization curve; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion inhibition efficiency

收稿日期: 2020-04-11; 修订日期: 2020-04-21

Received: 2020-04-11; Revised: 2020-04-21

基金项目: 国家自然科学基金 (41906039); 山东省重点研发计划 (2019JZZY010333); 山东大学青年学者未来计划 (62420089964183)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (41906039), Key R&D Plan of Shandong Province (2019JZZY010333) and Future Plan for Young Scholars of Shandong University (62420089964183)

作者简介: 赵耀 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: ZHAO Yao (1994—), Female, Master graduate student, Research focus: marine corrosion and protection.

通讯作者: 陈士强 (1987—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Corresponding author: CHEN Shi-qiang (1987—), Male, Ph. D., Associate researcher, Research focus: marine corrosion and protection.

通常情况下,高碱性的混凝土孔隙液中含有少量 $O_2$ ,混凝土中钢筋表面能够生成一层致密的钝化膜,抑制钢筋腐蚀<sup>[1-2]</sup>。然而,当钢筋/混凝土界面维持钢筋钝化的条件被破坏时,钢筋表面发生腐蚀,进而导致混凝土结构的耐久性下降,甚至造成严重危害和经济损失。例如, $Cl^-$ 的侵入能够破坏混凝土中钢筋表面的钝化膜,加速钢筋腐蚀<sup>[3-5]</sup>。目前,阴极保护、混凝土再碱化、保护性涂层和添加缓蚀剂等多种方法已广泛应用于钢筋混凝土结构的腐蚀保护中。其中,缓蚀剂法是一种相对简单、经济和有效的方法<sup>[6-8]</sup>。

常用缓蚀剂可分为无机盐类缓蚀剂(如硅酸盐、正磷酸盐、亚硝酸盐、铬酸盐等),有机物类缓蚀剂(如胺类、硫脲类、丙炔醇等)和天然高分子基缓蚀剂(如壳聚糖类、纤维素类、淀粉基类等)<sup>[9-14]</sup>。其中应用在海洋环境中的缓蚀剂,先后经历了从无机到有机和天然高分子,从单一到复配的发展过程。目前,环保绿色和高效持久的缓蚀剂是发展趋势<sup>[15-17]</sup>,但是,现今针对不同缓蚀剂对模拟混凝土孔隙液(SCP)中钢筋腐蚀行为的影响研究较少,特别是针对不同类型缓蚀剂之间的对比研究。文中通过动电位极化和EIS比较了三种单组分缓蚀剂(D-葡萄糖酸钠、葡萄糖酸锌、焦磷酸钠)和两种多组分缓蚀剂(钼酸钠、二乙醇胺和石油磺酸钠复配,D-葡萄糖酸钠、钼酸钠和硫脲复配)对Q235碳钢腐蚀的抑制效果,为其在工程中的实际应用提供参照和依据。

## 1 实验

本研究中采用的钢筋为Q235碳钢(建筑)。试验中所用的工作电极尺寸为 $\phi 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ ,以其中一个端面作为工作面( $0.785\text{ cm}^2$ ),另一端面焊接铜导线,除工作面外,其余各面用环氧树脂封于PVC套管中。将工作面用240#—2000#砂纸逐级打磨,然

后分别采用超纯水和无水乙醇超声清洗,最后采用高纯 $N_2$ (99.99%)吹干备用。以饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液作为SCP液(pH为12.1~12.5),并添加NaCl至质量分数为3.5%<sup>[18]</sup>。所用试剂为分析纯,所有溶液用一次去离子水配置。

动电位极化曲线和EIS采用电化学工作站(Princeton Versa STAT 3F)测试,测试体系为三电极体系。其中,工作电极、辅助电极和参比电极分别为Q235碳钢、石墨和 $Ag/AgCl$ (3.0 mol/LKCl)电极。动电位极化的扫描范围为 $-250\sim 800\text{ mV}$ (vs. OCP),扫描速率为 $0.167\text{ mV/s}$ 。EIS测试频率范围为 $10^5\sim 0.05\text{ Hz}$ ,扰动信号为 $\pm 10\text{ mV}$ ,阻抗谱图用ZsimpWin软件解析。所有测试在室温( $23\pm 2$ ) $^\circ\text{C}$ 下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同浓度缓蚀剂对Q235碳钢缓蚀性能的影响

#### 2.1.1 单组分缓蚀剂

Q235碳钢分别在不同浓度的D-葡萄糖酸钠、葡萄糖酸锌以及焦磷酸钠的SCP溶液中浸泡2h后的动电位极化曲线如图1所示,根据Tafel外延直线法所得相应参数见表1。由图1可看出,加入不同浓度的单组分缓蚀剂(D-葡萄糖酸钠、葡萄糖酸锌和焦磷酸钠)后,腐蚀体系中阴极和阳极的极化曲线均发生了移动,且出现一段显著的钝化区。结合图1和表1可知,在加入D-葡萄糖酸钠和葡萄糖酸锌后,阴极与阳极分支向低电流方向移动,说明二者对阴极氧化还原反应与阳极溶解均有抑制作用,且两种缓蚀剂为混合型缓蚀剂。加入焦磷酸钠后,阳极极化曲线斜率增大,说明钢筋有新钝化膜形成,耐蚀性提高,同时也说明焦磷酸钠是阳极型缓蚀剂。随着这三种单组分缓蚀剂浓度的增加,腐蚀电流密度( $J_{\text{corr}}$ )都是先减

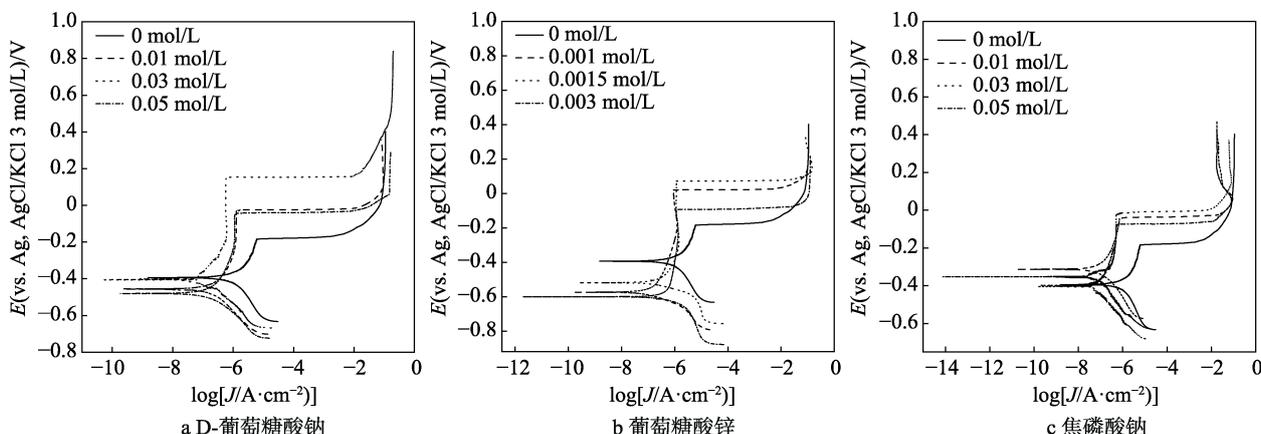


图1 Q235碳钢在不同浓度单组分缓蚀剂的SCP溶液中浸泡2h的动电位极化曲线

Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different concentration of single component corrosion inhibitors for 2 h: a) D-sodium gluconate; b) zinc gluconate; c) sodium pyrophosphate

表 1 Q235 碳钢在不同浓度单组分缓蚀剂的 SCP 溶液中浸泡 2 h 的动电位极化曲线拟合参数

Tab.1 Fitting parameters of potentiodynamic polarization curves of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different concentration of single component corrosion inhibitors for 2 h

缓蚀剂	浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$E_b/\text{mV}$
空白溶液	0.00	-396.39	484.83	163.96	169.53	203.04
D-葡萄糖酸钠	0.01	-462.09	282.62	234.10	152.49	-51.85
	0.03	-398.97	127.69	222.52	162.55	128.56
	0.05	-479.01	198.52	252.00	143.36	-70.23
葡萄糖酸锌	0.001	-563.75	96.46	298.77	88.38	-4.60
	0.0015	-512.92	88.65	264.06	74.63	46.31
	0.003	-598.47	267.73	884.40	100.78	-114.71
焦磷酸钠	0.01	-318.25	115.44	258.23	139.03	-67.47
	0.03	-417.84	98.93	272.91	134.00	-45.18
	0.05	-358.54	103.88	153.68	176.33	-98.15

小、后增加,即都存在最优的缓蚀浓度。当 D-葡萄糖酸钠、葡萄糖酸锌和焦磷酸钠的浓度分别为 0.03、0.0015、0.03 mol/L 时,  $J_{\text{corr}}$  分别为 127.69、88.65、98.93 nA/cm<sup>2</sup>, 点蚀电位 ( $E_b$ ) 分别为 0.128、0.046、-0.045 V。这表明在 SCP 溶液中, D-葡萄糖酸钠、葡萄糖酸锌和焦磷酸钠的最优缓蚀浓度分别为 0.03、0.0015、0.03 mol/L。其中,短期浸泡时,0.0015 mol/L 葡萄糖酸锌的缓蚀效果最好。

Q235 碳钢分别在不同浓度的 D-葡萄糖酸钠、葡萄糖酸锌以及焦磷酸钠的 SCP 溶液中浸泡 2 h 后的 EIS 如图 2—图 4 所示。Q235 在含各单组分缓蚀剂的 SCP 溶液中的 Nyquist 图表现为单一容抗弧(图 2a、3a、4a), Bode 图表现为一个宽的波峰(图 2b、3b、4b), 这是由于两个弛豫时间相近的时间常数所致。这两个时间常数分别为膜的吸附过程和电荷转移过程的响应。与空白对照组相比,加入不同浓度的三种缓蚀剂后,体系中容抗弧半径均有不同程度的增大,说明三种单组分缓蚀剂的存在能有效地抑制 Q235 碳钢的腐蚀过程。随着缓蚀剂浓度的增加,容

抗弧的半径均表现为先增大、后较小,表明随着缓蚀剂浓度的增大,其在钢筋表面的吸附量逐渐增加,表现为缓蚀效果逐渐增强。当吸附量达到最大时,缓释性能最佳,此后可能由于缓蚀剂自身降解吸附膜脱落等原因,缓蚀效果开始降低<sup>[19-20]</sup>。

基于上述分析,采用如图 5 所示的等效电路拟合,拟合参数见表 2,其中  $R_s$ 、 $R_f$  和  $R_{ct}$  分别为溶液电阻、膜电阻和电荷转移电阻。相应缓蚀剂的  $IE$  通过公式(1)计算:

$$IE = (R'_{ct} - R_{ct}) / R'_{ct} \quad (1)$$

式中:  $R'_{ct}$  和  $R_{ct}$  分别表示有和无缓蚀剂的电荷转移电阻。由表 2 可知,随着 D-葡萄糖酸钠、葡萄糖酸锌和焦磷酸钠浓度的增加,  $R_{ct}$  先增大后减小,缓蚀效果也增加后减小。当它们的浓度分别为 0.03、0.0015、0.03 mol/L 时,  $R_{ct}$  最大(分别为  $16.12 \times 10^4$ 、 $25.00 \times 10^4$ 、 $19.22 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ),此时  $IE$  分别为 47.58%、66.20%、56.03%。说明短时间浸泡时,0.0015 mol/L 的葡萄糖酸锌具有最佳的缓蚀效果。这个结果与极化曲线的结果相吻合。

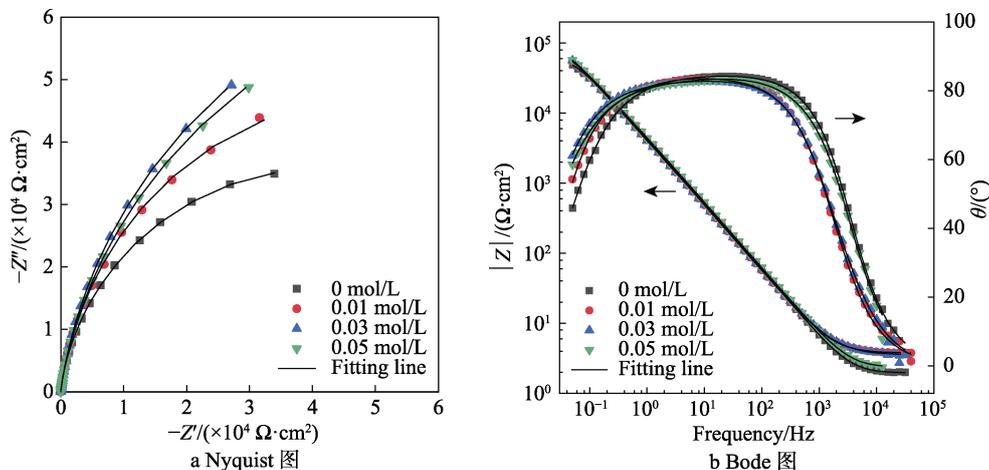


图 2 Q235 碳钢在不同浓度 D-葡萄糖酸钠的 SCP 溶液中浸泡 2 h 的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.2 Nyquist (a) and Bode (b) of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different concentration of D-sodium gluconate for 2 h

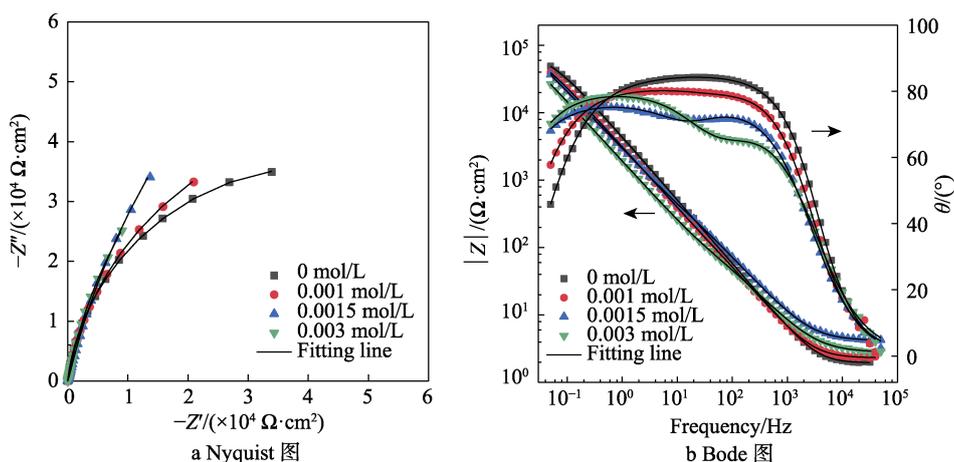


图3 Q235 碳钢在不同浓度葡萄糖酸锌的 SCP 溶液中浸泡 2 h 的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.3 Nyquist (a) and Bode (b) of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different concentration of zinc gluconate for 2 h

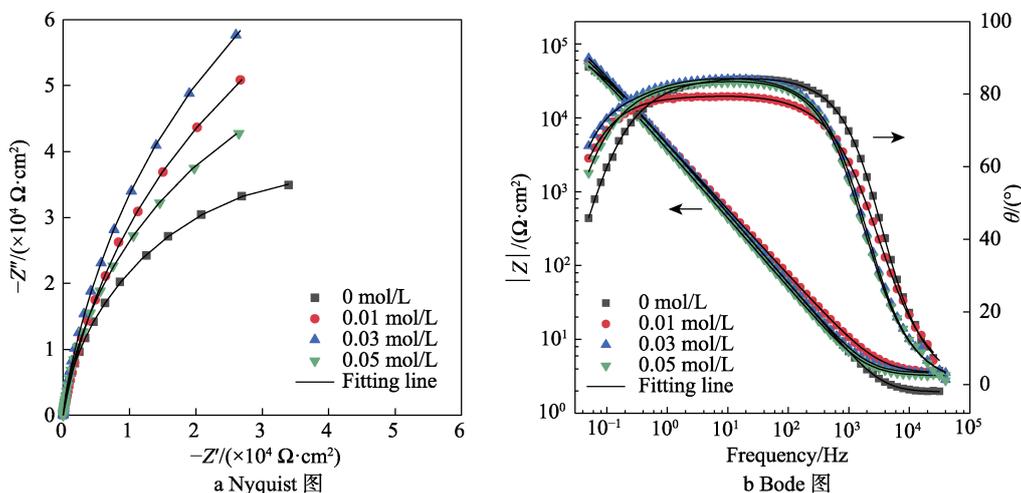


图4 Q235 碳钢在不同浓度焦磷酸钠的 SCP 溶液中浸泡 2 h 的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.4 Nyquist (a) and Bode (b) of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different concentration of sodium pyrophosphate for 2 h

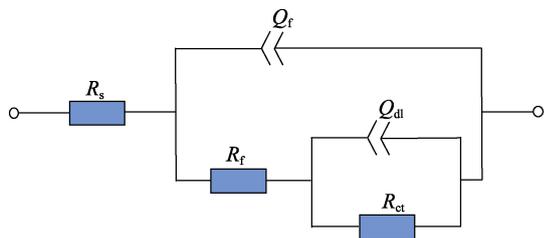


图5 等效电路  
Fig.5 Equivalent circuit

### 2.1.2 复配型缓蚀剂

Q235 碳钢在两种不同复配比的复配型缓蚀剂 (见表 3 和表 4) 的 SCP 溶液中浸泡 2 h 的极化曲线如图 6 所示,拟合参数见表 5。将未添加缓蚀剂的 SCP 溶液作为空白对照组 (Control)。由图 6 可知,两种复配型缓蚀剂的加入均导致极化曲线出现较宽的钝化区,腐蚀电位 ( $E_{corr}$ ) 负移,  $J_{corr}$  显著降低,阴极和阳极极化曲线均受到明显的抑制。另外,阳极极化

曲线明显分为两个部分:第一部分为阳极 Tafel 直线区域,此时缓蚀剂仍起到缓蚀作用;第二部分为腐蚀电流密度急剧增大,电极表面的缓蚀剂被认为是逐渐发生大量脱附的“腐蚀平台”区。结合表 5 可知,加入复配 A 缓蚀剂的 SCP 溶液中,当 300 mg/L 钼酸钠、10 ml/L 二乙醇胺和 4 ml/L 石油磺酸钠复配 (A2) 时,  $E_b$  值最大 (-0.078 V),  $J_{corr}$  最低,说明 Q235 碳钢在添加配比 A2 的复配 A 缓蚀剂的 SCP 溶液中耐腐蚀性能最优;加入复配 B 缓蚀剂的 SCP 溶液中,当 750 mg/L D-葡萄糖酸钠、250 mg/L 钼酸钠和 5000 mg/L 硫脲复配时 (配比 B1),  $E_b$  最高 (0.122 V),此时具有最优的缓蚀效果。

Q235 碳钢在两种不同复配比的复配型缓蚀剂的 SCP 溶液中浸泡 2 h 的 EIS 如图 7 和图 8 所示。将未添加缓蚀剂的 SCP 溶液作为空白对照组 (Control)。可以看出,在不同配比的缓蚀剂加入之后, Nyquist 图都表现为单一容抗弧 (图 7a、8a)。由 Bode (图

表 2 Q235 碳钢在不同浓度单组分缓蚀剂的 SCP 溶液中浸泡 2 h 的 EIS 的拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of EIS for Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different concentration of single component corrosion inhibitors for 2 h

缓蚀剂	浓度 (mol·L <sup>-1</sup> )	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Y_{0,1}/(\times 10^{-5}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n)$	$n_1$	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Y_{0,2}/(\times 10^{-5}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n)$	$n_2$	$R_{ct}/(\times 10^4\Omega\cdot\text{cm}^2)$	IE/%
空白溶液	0.00	1.95	3.10	0.97	240.92	1.20	0.74	8.45	—
D-葡萄糖酸钠	0.01	3.75	4.71	0.96	1952.00	31.20	0.84	9.95	15.07
	0.03	3.58	2.29	0.98	8.64	2.31	0.84	16.12	47.58
	0.05	2.36	2.53	0.98	58.04	1.80	0.78	15.84	46.65
葡萄糖酸锌	0.001	2.30	4.90	0.92	683.91	1.30	0.77	10.29	17.88
	0.0015	4.15	23.74	0.88	62.97	7.04	0.85	25.00	66.20
	0.003	2.78	30.22	0.78	31.62	10.15	0.89	15.82	46.59
焦磷酸钠	0.01	3.46	137.5	0.75	202.14	4.41	0.90	17.73	52.34
	0.03	3.50	31.01	0.89	841.20	4.42	0.85	19.22	56.03
	0.05	3.24	2.93	0.97	7.35	2.04	0.83	12.53	32.56

表 3 复配 A 缓蚀剂中各缓蚀剂含量

Tab.3 Content of each inhibitor in composite inhibitor A mg/L

组别	钼酸钠	二乙醇胺	石油磺酸钠
A1	300	10	4
A2	300	30	6
A3	500	50	4

表 4 复配 B 缓蚀剂中各缓蚀剂含量

Tab.4 Content of each inhibitor in composite inhibitor B mg/L

组别	D-葡萄糖酸钠	钼酸钠	硫脲
B1	750	250	500
B2	750	250	250
B3	750	250	750

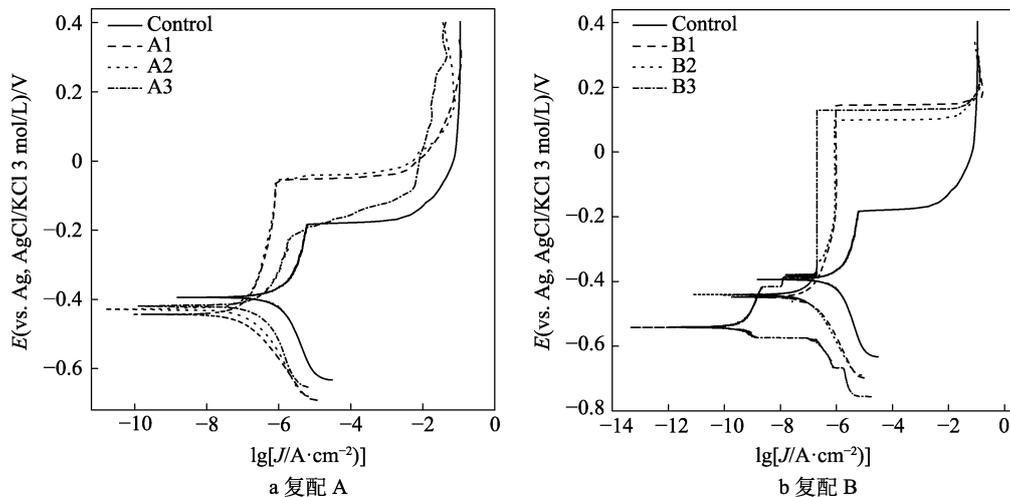


图 6 Q235 碳钢在不同配比复配缓蚀剂的 SCP 溶液中浸泡 2 h 的动电位极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different group of composite inhibitors for 2 h: a) composite inhibitor A; b) composite inhibitor B

表 5 Q235 碳钢在不同配比复配缓蚀剂的 SCP 溶液中浸泡 2 h 的动电位极化曲线拟合参数

Tab.5 Fitting parameters of potentiodynamic polarization curves of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different group of composite inhibitors for 2 h

缓蚀剂	组别	$E_{corr}/\text{mV}$	$J_{corr}/(\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$E_b/\text{mV}$
空白溶液	—	-396.39	867.87	163.96	169.53	-203.04
复配 A	A1	-448.35	124.99	321.07	127.67	-85.29
	A2	-433.39	120.51	311.36	123.60	-78.21
	A3	-424.31	339.71	213.00	199.55	-249.66
复配 B	B1	-439.36	96.51	205.79	135.52	122.07
	B2	-444.43	144.19	220.85	150.00	76.83
	B3	-536.53	445.41	137.33	69.58	96.61

7b、8b)图可得,该体系包含两个时间常数,分别为双电层的电荷转移和缓蚀剂在金属表面的吸附。两个波峰的相位角发生了明显变化,说明复配缓蚀剂的加入同时影响了膜的吸附和电荷转移过程。通过EIS数据解析及拟合,得到各有关元件的拟合值,见表6。添加A1和A2配比的缓蚀剂的SCP溶液中Q235碳钢的 $R_{ct}$ 均有明显增加,表明对腐蚀介质渗透的阻滞性能增强,腐蚀速率减小。当300 mg/L 钼酸钠、

10 ml/L 乙二醇胺和4 ml/L 石油磺酸钠复配(A2)时, $R_{ct}$ 值增至 $18.60 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,此时有最高的IE(54.57%)。同样的,按照B1和B2配比加入复配B缓蚀剂后, $R_{ct}$ 的值显著增大,当750 mg/LD-葡萄糖酸钠、250 mg/L 钼酸钠和500 mg/L 硫脲复配时(配比B1), $R_{ct}$ 的值增至 $23.33 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,此时IE最高(63.78%)。这与上述动电位极化测试结果基本一致。

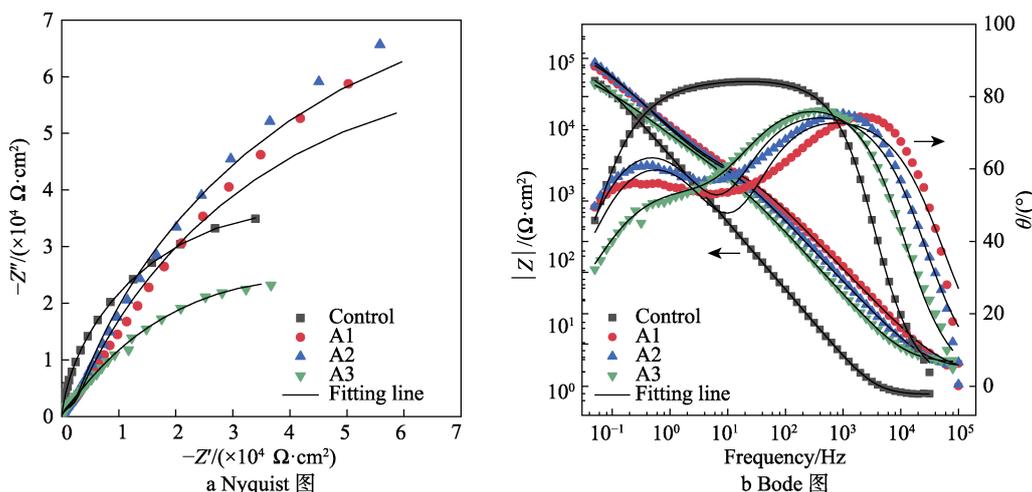


图7 Q235碳钢在不同配比复配A缓蚀剂的SCP溶液中浸泡2h的Nyquist图和Bode图

Fig.7 Nyquist (a) and Bode(b) of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different group of composite inhibitor A for 2 h

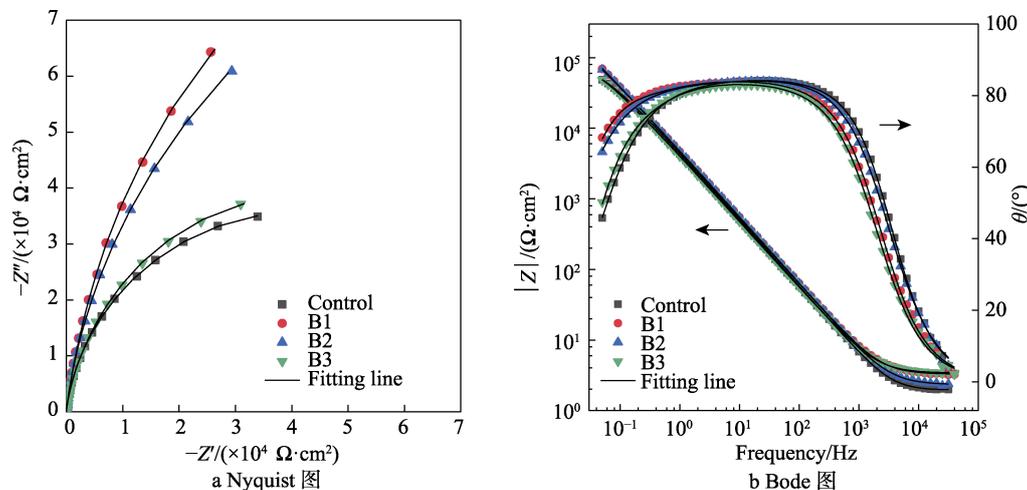


图8 Q235碳钢在不同配比复配B缓蚀剂的SCP溶液中浸泡2h的Nyquist图和Bode图

Fig.8 Nyquist (a) and Bode(b) of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different group of composite inhibitor B for 2 h

表6 Q235碳钢在不同配比复配缓蚀剂的SCP溶液中浸泡2h的EIS的拟合参数

Tab.6 Fitting parameters of EIS for Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different group of composite inhibitors for 2 h

缓蚀剂	组别	$R_s/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Y_{0,1}/$ ( $\times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$ )	$n_1$	$R_f/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Y_{0,2}/$ ( $\times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$ )	$n_2$	$R_{ct}/(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	IE/%
空白溶液	—	1.95	3.10	0.97	240.92	1.20	0.74	8.45	—
复配 A	A1	3.85	0.67	0.88	1721.21	2.30	0.78	16.17	47.74
	A2	4.47	1.03	0.89	1787.62	2.31	0.81	18.60	54.57
	A3	5.43	0.85	0.89	3462.00	2.92	0.63	8.04	—
复配 B	B1	3.27	37.54	0.85	1527.36	4.08	0.57	23.33	63.78
	B2	2.35	2.14	0.98	770.62	1.79	0.83	22.55	62.53
	B3	3.40	25.04	0.85	2879.32	5.11	0.96	8.10	—

## 2.2 最优浓度/配比的缓蚀剂对 Q235 碳钢缓蚀性能的影响

根据上述电化学测试结果,筛选各缓蚀剂的最佳浓度/配比:0.0015 mol/LD-葡萄糖酸钠、0.001 mol/L 葡萄糖酸锌、0.01 mol/L 焦磷酸钠、300 mg/L 钼酸钠、10 ml/L 二乙醇胺和 4 ml/L 石油磺酸钠复配(A2)以及 750 mg/LD-葡萄糖酸钠、250 mg/L 钼酸钠和 500 mg/L 硫脲(B1)复配。将 Q235 碳钢分别在不同缓蚀剂最佳浓度/配比的 SCP 溶液中浸泡 30 天,进行电化学测试。各缓蚀剂最佳浓度的动电位极化曲线如图 9 所示。可以看出,30 天后,添加缓蚀剂的极化曲线均出现较宽的钝化区,  $E_b$  明显增大,  $J_{corr}$  显著减小。表明长期浸泡后,五种缓蚀剂均对 Q235 碳钢的腐蚀起到了较好的抑制作用。对比五种缓蚀剂的电化学拟合参数(见表 7),  $J_{corr}$  从大到小为: D-葡萄糖酸钠>D-葡萄糖酸钠、钼酸钠和硫脲复配>焦磷酸钠>钼酸钠、二乙醇胺和石油磺酸钠复配>葡萄糖酸锌。

Q235 碳钢在各缓蚀剂最佳浓度/配比的 SCP 溶液中浸泡不同时间的 EIS 如图 10—14 所示,并用图 5 所示的等效电路进行拟合,拟合参数见表 8。可以看出,分别加入三种单组分缓蚀剂前 7 天,钢筋的  $R_{ct}$  显著增加,之后基本维持不变。例如,加入 0.0015 mol/L D-葡萄糖酸钠后,钢筋的  $R_{ct}$  由第 1 天的  $18.18 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  增至第 7 天的  $150.25 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ; 加入 0.001 mol/L 葡萄糖酸锌后,钢筋的  $R_{ct}$  由第 1 天的  $11.32 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  增至第 7 天的  $134.60 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ; 加

入 0.01 mol/L 焦磷酸钠后,钢筋的  $R_{ct}$  由第 1 天的  $22.08 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  增至第 7 天的  $96.94 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。浸泡至第 30 天时,三种单组分缓蚀剂的  $IE$  均达到 99%以上。同样,分别加入多组分缓蚀剂(配方 A2 和 B1)后,容抗弧的半径均随浸泡时间的延长而增大,具有较大的  $R_{ct}$  值,对钢筋的保护作用增强。当电极试样分别在添加配方 A2 和 B1 多组分缓蚀剂的 SCP 溶液中浸泡到 30 天时,  $R_{ct}$  分别增至

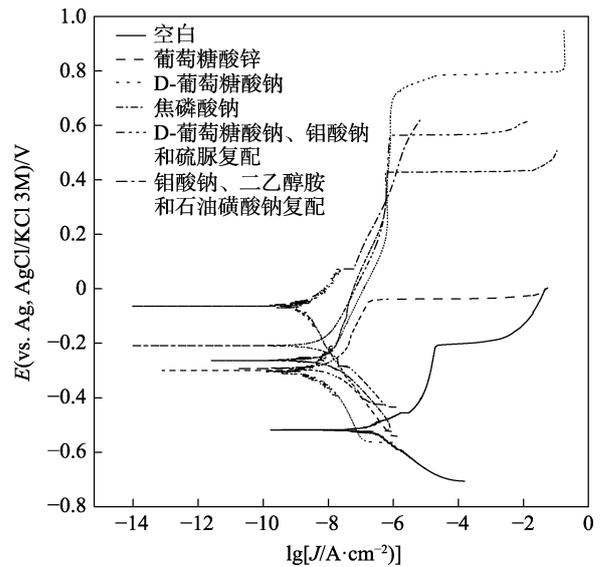


图 9 Q235 碳钢在不同缓蚀剂的 SCP 溶液中浸泡 30 d 的动电位极化曲线

Fig.9 Potentiodynamic polarization curves of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different corrosion inhibitors for 30 d

表 7 Q235 碳钢在不同缓蚀剂的 SCP 溶液中浸泡 30 d 的动电位极化曲线拟合参数

Tab.7 Fitting parameters of potentiodynamic polarization curves of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different corrosion inhibitors for 30 d

缓蚀剂	空白溶液	葡萄糖酸锌	D-葡萄糖酸钠	焦磷酸钠	D-葡萄糖酸钠、钼酸钠和硫脲复配	钼酸钠、二乙醇胺和石油磺酸钠复配
$E_b/mV$	-220.01	-52.26	604.43	404.21	541.20	72.04
$J_{corr}/(nA \cdot \text{cm}^{-2})$	867.87	16.94	2.12	9.43	6.92	10.46

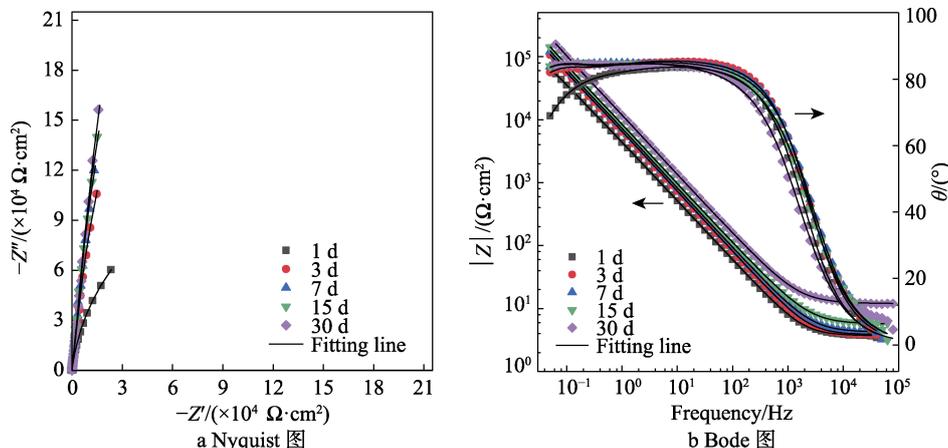


图 10 Q235 碳钢在 0.0015 mol/LD-葡萄糖酸钠的 SCP 溶液中浸泡 30 d 的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.10 Nyquist (a) and Bode (b) of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with 0.0015 mol/L D-sodium gluconate for 30 d

$145.24 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $231.00 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 此时的  $IE$  均可达到 99% 以上。以上结果说明, 长期浸泡时, 各缓蚀剂对 Q235 碳钢的腐蚀起到了很好的抑制效果, 而且随着浸泡时间的延长, 缓蚀剂在碳钢表面的吸附量逐渐增加, 缓蚀效果逐渐增强, 当吸附量达到最大时, 缓蚀性能最佳。30 天后, 各种缓蚀剂的  $R_{ct}$  从大到小排列为: D-葡萄糖酸钠 > D-葡萄糖酸钠、钼酸钠和硫

脲复配 > 焦磷酸钠 > 钼酸钠、二乙醇胺和石油磺酸钠复配 > 葡萄糖酸锌。这表明由动电位极化测试与 EIS 测试求得长期腐蚀  $IE$  规律相同。因此, 五种缓蚀剂对 Q235 碳钢在含  $\text{Cl}^-$  的 SCP 溶液中腐蚀的缓蚀效果依次为 D-葡萄糖酸钠 > D-葡萄糖酸钠、钼酸钠和硫脲复配 > 焦磷酸钠 > 钼酸钠、二乙醇胺和石油磺酸钠复配 > 葡萄糖酸锌。

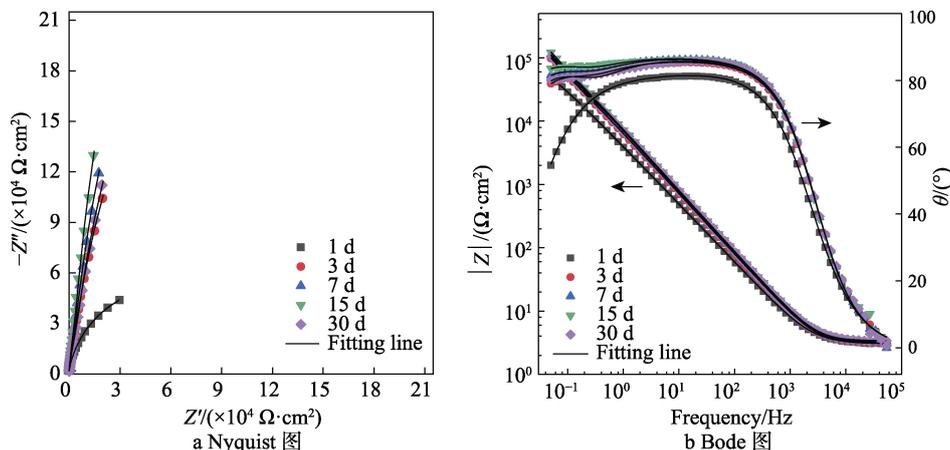


图 11 Q235 碳钢在 0.001 mol/L 葡萄糖酸锌的 SCP 溶液中浸泡 30 d 的 Nyquist 图和 Bode 图  
Fig.11 Nyquist (a) and Bode (b) of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with 0.001 mol/L zinc gluconate for 30 d

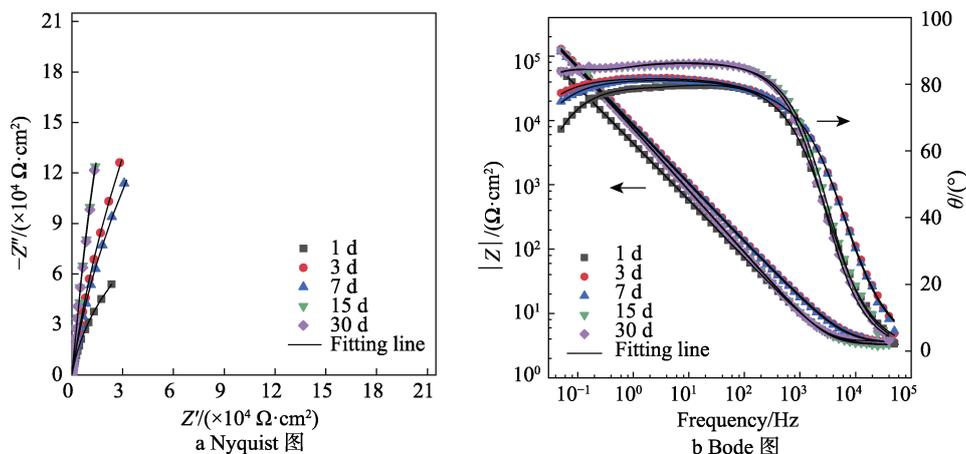


图 12 Q235 碳钢在 0.01 mol/L 焦磷酸钠的 SCP 溶液中浸泡 30 d 的 Nyquist 图和 Bode 图  
Fig.12 Nyquist (a) and Bode (b) of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with 0.01 mol/L sodium pyrophosphate for 30 d

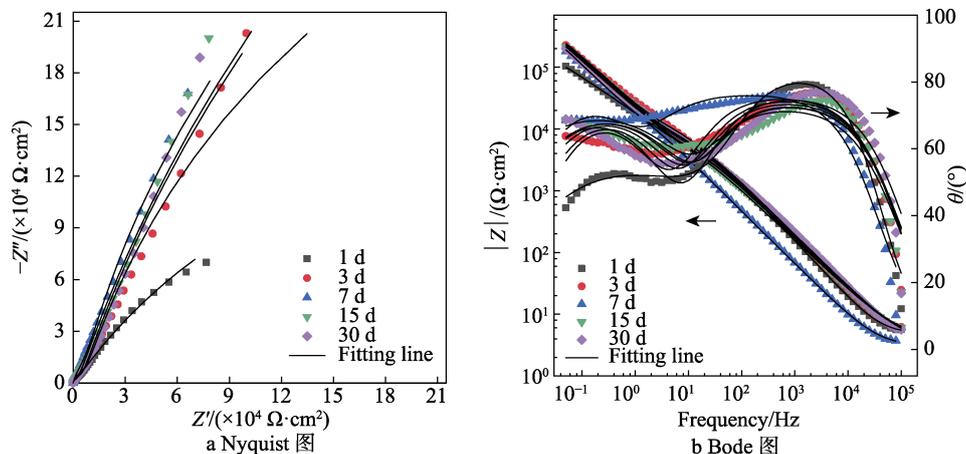


图 13 Q235 碳钢在复配 A2 的 SCP 溶液中浸泡 30 d 的 Nyquist 图和 Bode 图  
Fig.13 Nyquist (a) and Bode (b) of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with composite inhibitor A2 for 30 d

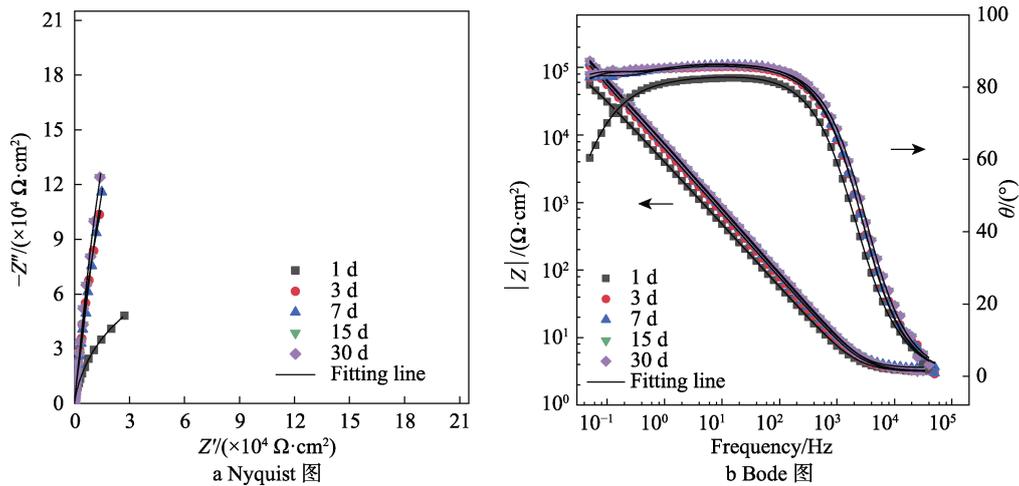


图 14 Q235 碳钢在复配 B1 的 SCP 溶液中浸泡 30 d 的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.14 Nyquist (a) and Bode (b) of Q235 carbon steel soaking in SCP solution with composite inhibitor B1 for 30 d

表 8 Q235 碳钢在不同缓蚀剂的 SCP 溶液中浸泡 30 d 的 EIS 拟合参数

Tab.8 Fitting parameters of EIS for Q235 carbon steel soaking in SCP solution with different corrosion inhibitors for 30 d

缓蚀剂	时间/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{0,1}/(\times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	$n_1$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{0,2}/(\times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	$n_2$	$R_{ct}/(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	IE/%
D-葡萄糖酸钠	1	3.70	4.00	0.94	7634.00	0.49	0.80	18.18	53.52
	3	3.84	20.67	0.85	3057.52	2.87	0.98	122.60	99.62
	7	4.21	14.85	0.83	4522.25	2.85	0.87	150.25	99.81
	15	5.65	13.74	0.80	5185.14	2.21	0.90	176.42	99.93
	30	1.19	9.92	0.79	9550.87	1.60	0.95	282.74	99.99
葡萄糖酸锌	1	3.21	2.57	0.96	6.55	2.31	0.82	11.32	25.35
	3	3.34	18.00	0.90	3633.54	3.09	0.97	88.27	99.48
	7	3.43	16.84	0.90	4111.02	2.76	0.98	134.60	99.79
	15	3.58	17.11	0.88	4372.66	2.56	0.99	152.70	99.92
	30	3.02	20.30	0.88	4370.82	2.60	0.98	107.81	99.98
焦磷酸钠	1	3.26	4.15	0.90	3.85	0.38	0.80	22.08	61.73
	3	3.42	94.93	0.71	6.19	2.15	0.91	153.65	99.70
	7	3.37	102.50	0.73	5.40	2.31	0.90	96.94	99.71
	15	4.00	96.34	0.66	6.50	2.17	0.91	231.00	99.95
	30	4.03	99.06	0.66	7.17	2.24	0.91	213.72	99.99
复配 A	1	4.86	0.18	0.93	3188.52	1.68	0.60	50.58	83.29
	3	4.20	0.50	0.87	6098.70	0.95	0.82	82.59	99.44
	7	2.97	2.50	0.85	5216.65	1.34	0.85	109.25	99.74
	15	3.95	0.64	0.87	2367.42	1.04	0.79	163.48	99.93
	30	3.52	0.39	0.88	4243.10	1.12	0.80	145.24	99.99
复配 B	1	3.11	2.51	0.97	4.01	2.18	0.84	15.33	44.88
	3	3.23	31.33	0.87	1600.00	2.88	0.97	134.20	99.66
	7	3.21	2.22	0.95	20.02	0.12	0.99	176.17	99.84
	15	4.26	2.06	0.94	30.06	0.14	0.97	223.16	99.95
	30	3.35	47.90	0.99	324.52	2.59	0.96	231.00	99.99

### 3 结论

1) 动电位极化曲线和 EIS 测试结果表明, 五种有机/无机缓蚀剂的加入在短期内 (2 h) 均可使 Q235

碳钢的  $J_{corr}$  降低,  $E_b$  和  $R_{ct}$  升高, 即五种缓蚀剂均具有一定的缓蚀作用, 其 IE 与缓蚀剂的种类和添加浓度有关。单组分缓蚀剂——D-葡萄糖酸钠、葡萄糖酸锌和焦磷酸钠浓度分别为 0.0015、0.001、

0.01 mol/L, 复配缓蚀剂钼酸钠、二乙醇胺和石油磺酸钠的质量浓度分别为 300、10、4 ml/L, 以及 D-葡萄糖酸钠、钼酸钠和硫脲的质量浓度分别为 750、250、500 mg/L 时, 具有最佳缓蚀效果。其中, 0.0015 mol/L 葡萄糖酸锌的缓蚀效果最好。

2) 长期浸泡 30 天后,  $J_{\text{corr}}$  明显降低,  $E_b$  和  $R_{\text{ct}}$  显著升高。各缓蚀剂按照缓蚀效果由大到小为: D-葡萄糖酸钠>D-葡萄糖酸钠、钼酸钠和硫脲复配>焦磷酸钠>钼酸钠、二乙醇胺和石油磺酸钠复配>葡萄糖酸锌。其中, 0.0015 mol/L D-葡萄糖酸钠的  $R_{\text{ct}}$  最大 ( $282.74 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ),  $IE$  为 99.99%。因此, 0.0015 mol/L D-葡萄糖酸钠对 Q235 碳钢在模拟海水混凝土孔隙液中的腐蚀具有最佳缓蚀效果和应用价值。

#### 参考文献:

- [1] 杨朝晖, 王庆璋. 海水介质中碳钢缓蚀剂的研究[J]. 海洋科学, 1998, 22(1): 62-64.  
YANG Zhao-hui, WANG Qing-zhang. Studies on corrosion inhibitors of mild steel in seawater[J]. Marine science, 1998, 22(1): 62-64.
- [2] 柳鑫华, 王红, 孙彩云. 海水中钨酸盐复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀性能[J]. 材料保护, 2009, 50(8): 16-18.  
LIU Xin-hua, WANG Hong, SUN Cai-yun. Corrosion inhibition of tungstate composite inhibitor to carbon steel in seawater[J]. Materials protection, 2009, 50(8): 16-18.
- [3] SAREMI M, MAHALLATI E. A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution[J]. Cement and concrete research, 2002, 32(2): 1915-1921.
- [4] FRANKEL G S. ChemInform abstract: Pitting corrosion of metals. A review of the critical factors[J]. ChemInform, 1998, 29(32): 2186-2197.
- [5] LOU X, SINGH P M. Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behaviour of carbon steel in fuel-grade ethanol[J]. Corrosion science, 2010, 52(7): 2303-2315.
- [6] 郭亚, 丁维莲, 张学欢. 钢筋混凝土体系中缓蚀剂的研究现状与展望[J]. 广东化工, 2016, 43(16): 298-298.  
GUO Ya, DING Wei-lian, ZHANG Xue-huan. The development of corrosion inhibitors for reinforcing steel in concrete[J]. Guangdong chemical industry, 2016, 43(16): 298-298.
- [7] 蔡国伟, 杨黎晖, 李言涛, 等. 海水环境中碳钢缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(2): 101-107.  
CAI Guo-wei, YANG Li-hui, LI Yan-tao, et al. Research and development of corrosion inhibitors for carbon steel in seawater[J]. Corrosion & protection, 2015, 36(2): 101-107.
- [8] 穆振军, 杜敏. 天然海水中高效缓蚀剂对碳钢缓蚀作用的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(4): 205-208.
- [9] MU Zhen-jun, DU Min. The study of inhibitive mechanism of corrosion inhibitors for carbon steel in natural seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(4): 205-208.
- [10] ABD EI-MAKOUUD S A, RASHWAN S M, IBRAHIM M A, et al. Electrochemical behaviour of low carbon steel in gluconate and tartarate solutions[J]. Electrochemical acta, 2005, 50(10): 1985-1991.
- [11] CARMEN A, CRUZ A, JOS A G. Some laboratory experiments on the inhibitor effect of sodium nitrite on reinforcement corrosion[J]. Cement concrete and aggregates, 1986, 8(2): 110-116.
- [12] 仲朝明, 邵正明, 高汉青, 等. 亚硝酸盐类钢筋阻锈剂应用技术问题探讨[J]. 混凝土, 2009(12): 46-47.  
ZHONG Chao-ming, SHAO Zheng-ming, GAO Han-qing, et al. Discussion on technical issues for application of nitrite corrosion inhibitor[J]. Concrete, 2009(12): 46-47.
- [13] BARAN E, CAKIR A, YAZICI B. Inhibitory effect of gentiana olivieri extracts on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl: electrochemical and phytochemical evaluation[J]. Arabian journal of chemistry, 2019, 12(8): 4303-4319.
- [14] NJOKU D I, ONUOHA G N, OGUZIE E E, et al. Nicotiana tabacum leaf extract protects aluminium alloy AA3003 from acid attack[J]. Arabian journal of chemistry, 2019, 12(8): 4466-4478.
- [15] 公平, 杜敏, 王庆璋, 等. 天然海水中绿色碳钢缓蚀剂的研究[J]. 电化学, 2003, 9(4): 416-421.  
GOGN Ping, DU Min, WANG Qing-zhang, et al. The study of green corrosion inhibitors for mild steel 907 in natural seawater environment[J]. Electrochemistry, 2003, 9(4): 416-421.
- [16] ASAAD M A, ISMAIL M, TAHIR M M, et al. Enhanced corrosion resistance of reinforced concrete: Role of emerging ECO-friendly elaeis guineensis/silver nanoparticles inhibitor[J]. Construction and building materials, 2018, 188: 555-568.
- [17] 柳鑫华, 梁英华, 芮玉兰. 在海水介质中绿色碳钢缓蚀剂的研究[J]. 清洗世界, 2006, 22(5): 5-8.  
LIU Xin-hua, LIANG Ying-hua, RUI Yu-lan. Study on the sodium molybdate-BTA inhibitor for carbon steel in seawater environment[J]. Cleaning world, 2006, 22(5): 5-8.
- [18] 刘宝玉, 刘峥, 王国瑞. 海水缓蚀剂的研究现状与展望[J]. 材料保护, 2010, 8(43): 51-58.  
LIU Bao-yu, LIU Zheng, WANG Guo-rui. Current status and prospect of seawater inhibitors[J]. Materials protection, 2010, 8(43): 51-58.
- [19] DA B, YU Hong-fa, MA Hai-yan, et al. Influence of inhibitors on reinforced bar corrosion of coral aggregate seawater concrete[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(2): 152-159.