

## 聚乙烯吡咯烷酮对模拟混凝土孔隙液中 钢筋的缓蚀效应

董士刚<sup>1</sup>, 高颖波<sup>2</sup>, 官自超<sup>2</sup>, 王海鹏<sup>2</sup>, 王霞<sup>2</sup>, 杜荣归<sup>2</sup>, 宋光铃<sup>3</sup>

(1. 厦门大学能源学院, 厦门 361102; 2. 厦门大学化学化工学院化学系,

3. 厦门大学材料学院, 海洋材料腐蚀防护研究中心, 厦门 361005)

**摘要** 应用电化学阻抗谱和极化曲线测试技术, 结合扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)和拉曼(Raman)光谱分析, 研究了表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为缓蚀剂对钢筋的缓蚀效应和机理. 结果表明, PVP对pH值为11.0, 含0.5 mol/L NaCl的模拟混凝土孔隙液中的钢筋具有良好的缓蚀作用, 可有效抑制钢筋的腐蚀; PVP浓度变化对钢筋腐蚀行为有显著的影响, 当浓度为25 mg/L时, PVP对钢筋的缓蚀效率达到89.1%; PVP通过在钢筋表面形成吸附膜来抑制钢筋的腐蚀.

**关键词** 表面活性剂; 缓蚀剂; 聚乙烯吡咯烷酮; 钢筋; 模拟混凝土孔隙液

中图分类号 O646

文献标志码 A

钢筋腐蚀是影响钢筋混凝土构筑物耐久性的主要原因<sup>[1-2]</sup>. 由于水泥水化作用产生大量Ca(OH)<sub>2</sub>, 使混凝土孔隙液呈高碱性(pH值约为12.5). 在高碱性环境中, 钢筋表面形成一层致密的保护性氧化膜而处于钝化状态, 不发生腐蚀. 混凝土碳化和Cl<sup>-</sup>侵蚀是造成钢筋表面去钝化、发生腐蚀的重要因素. 空气中的CO<sub>2</sub>可扩散到混凝土内部, 并与孔隙液中的Ca(OH)<sub>2</sub>发生中和反应, 使其碱性降低, 导致钢筋表面钝化膜不稳定, 甚至发生破坏而引发钢筋腐蚀<sup>[1-3]</sup>. Cl<sup>-</sup>是极强的阳极活化剂, 在钢筋/混凝土界面累积到一定的浓度后, 会引起钢筋表面钝化膜的破坏, 进而发生局部腐蚀<sup>[3-6]</sup>. 混凝土中钢筋腐蚀的现象普遍存在, 研究钢筋的腐蚀行为和防护技术在当前具有重要意义. 在保护混凝土中钢筋的各种措施中, 使用缓蚀剂是一种方便、低成本和高效率的方法<sup>[1-3]</sup>.

表面活性剂作为缓蚀剂的开发和应用研究日趋广泛. 作为一类能显著降低液体表面张力或使体系的表面状态发生明显变化的化学物质, 因其含有亲油和亲水基团, 常作为清洗剂的有效成分, 对垢层起到润湿、渗透和增溶等作用. 某些表面活性剂还具有特定的有机官能团, 表现出吸附特性和缓蚀性能<sup>[7]</sup>. 表面活性剂的种类繁多, 有的可单独作为缓蚀剂, 有的可与其它缓蚀剂复配后, 降低缓蚀剂用量, 提高缓蚀效率, 在金属腐蚀防护领域有良好的应用前景<sup>[8-9]</sup>. 不同种类的表面活性剂适用的环境不同. 适用于酸性和中性环境中的阳离子型或非离子型表面活性剂型缓蚀剂的研究已有报道<sup>[10-20]</sup>, 而作为混凝土中的钢筋缓蚀剂的研究则很少.

表面活性剂的缓蚀机理主要是在金属表面形成吸附膜<sup>[10]</sup>, 其亲水基团吸附在金属表面上, 以几何覆盖效应起缓蚀作用, 而疏水基团还可以对腐蚀介质起到排斥作用. 因亲水基团性质的不同, 表面活性剂与金属表面发生物理吸附或者化学吸附, 其吸附规律也不同<sup>[11-13]</sup>. 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种非离子型表面活性剂, 无毒无害, 环境友好, 可作为绿色环保型缓蚀剂用于金属防腐<sup>[14-18]</sup>. 但是, 至今尚缺乏该表面活性剂作为混凝土中钢筋缓蚀剂的专门研究. 为此, 本文以PVP作为钢筋缓蚀剂, 采用电化学测试技术与表面分析相结合, 研究了其在含Cl<sup>-</sup>的模拟混凝土孔隙液中对钢筋的缓蚀性能和机理.

收稿日期: 2017-09-26. 网络出版日期: 2018-05-24.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21573182, 51671163, 21203158, 21621091, 21173177)资助.

联系人简介: 杜荣归, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事腐蚀电化学和材料电化学研究. E-mail: rgdu@xmu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

Q235 钢筋(福建省三钢有限责任公司); 无水乙醇、氢氧化钙、碳酸氢钠和氯化钠(国药集团化学试剂有限公司); 聚乙烯吡咯烷酮(南京瑞泽精细化工有限公司). 所用试剂均为分析纯. 去离子水(电阻率 $>18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

Autolab 电化学工作站(瑞士万通公司); S-4800 冷场发射扫描电镜(SEM, 日立公司); PHI QUANTUM 2000 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), Al  $K\alpha$  射线, 能量为 1486.6 eV, 电压为 15 kV, 功率 35 W, 光电子射出角度  $45^\circ$ , 结合能以  $C_{1s} = 284.8 \text{ eV}$  为基准; Xplora 共焦 Raman 光谱仪(Horiba Jobin Yvon 公司), 采用 CCD 探测器进行信号接收和光电转换, 激发光源为氩离子激光器, 激发线波长为 532 nm, 激光功率为 10 mW.

### 1.2 钢筋电极的制备

将 Q235 钢筋去除表面氧化皮后, 加工成  $\phi 11.2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  的圆柱形试样, 以其中一个截面作为工作面(面积约为  $1.0 \text{ cm}^2$ ), 背面焊接引出铜导线, 侧面及背面均以环氧树脂胶密封, 制成适合于电化学测量的工作电极. 电化学测试前钢筋电极以 400~1500 目水磨砂纸逐级打磨后, 在去离子水和无水乙醇中分别超声清洗 10 min, 冷空气吹干, 然后置于干燥器中备用. 用于表面分析的钢筋试样加工成  $\phi 11.2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  或  $\phi 5.0 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的圆柱形, 以 400~1500 目水磨砂纸逐级打磨后, 再用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉抛光, 然后用同样方法清洗和干燥.

### 1.3 溶液的配制

采用饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液作为模拟混凝土孔隙液(pH 约为 12.5)<sup>[21-23]</sup>, 通过添加 0.8 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  溶液调节其 pH 至 11.0, 加入 0.5 mol/L NaCl 以模拟碳化和  $\text{Cl}^-$  污染的混凝土孔隙液, 即模拟污染的混凝土孔隙液(简称模拟液). 在模拟液中添加不同浓度的 PVP, 研究其对钢筋的缓蚀作用.

### 1.4 电化学测试

电化学测试采用 Autolab 电化学工作站. 所用的三电极电解池中, 以 Q235 钢筋为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)和铂片分别作为参比电极和对电极. 测试前, 将钢筋电极在模拟液中浸泡 30 min, 使其腐蚀电位(开路电位)基本稳定. 电化学阻抗谱(EIS)的测试在腐蚀电位下完成, 采用振幅为 10 mV 的正弦交流信号, 频率范围为  $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ . 线性极化曲线的电位测试范围为相对于腐蚀电位  $\pm 10 \text{ mV}$ , 扫描速率为 0.167 mV/s. 动电位扫描阳极极化曲线从腐蚀电位开始测试, 向正方向扫描至电流密度突升至  $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  为止, 扫描速率为 0.8 mV/s.

### 1.5 表面分析

将钢筋试样在模拟液中浸泡 3 h, 取出后分别用去离子水和乙醇冲洗, 冷空气吹干, 进行 SEM 微观形貌观察和 XPS 元素分析.

将钢筋电极在模拟液中浸泡 48 h, 分别用去离子水和乙醇冲洗, 冷空气吹干, 用于 Raman 光谱测试, 分析钢筋钝化膜的化学组分和结晶度, 光谱测量范围为  $200 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ , 数据采集时间为 40 s.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVP 对钢筋腐蚀行为的影响及缓蚀效应

2.1.1 电化学阻抗谱 通过电化学阻抗谱的测量可以研究金属在溶液中的电化学行为和缓蚀剂对金属的缓蚀效应<sup>[24-31]</sup>. 图 1 为钢筋在添加不同 PVP 浓度的模拟液(含 0.5 mol/L NaCl, pH=11.0)中的 Nyquist 图. 可以看出, PVP 浓度为 10 mg/L 时, 钢筋电极电化学阻抗谱的容抗弧半径与空白模拟液(未加缓蚀剂)相比略有降低, 说明加入低浓度的 PVP 不能提高钢筋的耐蚀性. 容抗弧半径在缓蚀剂 PVP 浓度为 25 mg/L 时达到最大, 之后随 PVP 浓度的继续增大而减小. 可见, 在本实验条件下, PVP 浓度为 25 mg/L 时钢筋表面的阻抗最大, 即钢筋的耐蚀性最强, 说明此条件下 PVP 使钢筋表面形成了保护膜, 对钢筋有良好的缓蚀作用. 钢筋的阻抗谱可用等效电路(图 1 中插图)拟合分析, 其中  $R_s$  表示

溶液电阻,  $R_{ct}$  表示钢筋/溶液界面电荷转移电阻, CPE 为恒相位角元件用于代替界面双电层电容. CPE 元件考虑了弥散效应和电极表面的不平整性等因素, 以代替电容元件, 其阻抗  $Z$  的表达式为<sup>[24]</sup>

$$Z_{CPE} = [Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad (1)$$

式中:  $\omega$  为角频率;  $Y_0(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$  是基本导纳;  $n$  为弥散常数,  $n=0 \sim 1$ , 其数值可表示 CPE 偏离理想电容的程度,  $n=1$  时, CPE 是纯电容,  $n=0$  时, CPE 为纯电阻<sup>[23-25]</sup>.  $Y_0$  和  $n$  的取值与金属表面的状态有关, 随着金属表面膜均匀性的降低,  $Y_0$  增大, 而  $n$  值减小<sup>[28-29]</sup>. EIS 数据解析采用 ZsimpWin 软件, 结果如表 1 所示. 可以看出, 测试液中 PVP 浓度为 10 mg/L 时, 钢筋电极的电荷转移电阻  $R_{ct}$  略有降低, 在 25 mg/L 时  $R_{ct}$  的数值最大, 接近 40  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 约为在空白模拟液中  $R_{ct}$  的 5 倍, 说明 PVP 抑制了钢筋的腐蚀反应. 随着 PVP 浓度的继续增大,  $R_{ct}$  反而逐渐降低, PVP 浓度超过 100 mg/L 后,  $R_{ct}$  数值接近甚至低于空白模拟液中的数值, 表明 PVP 超过最佳使用浓度后缓蚀效应会降低, 甚至会加速钢筋的腐蚀. 随着 PVP 浓度的增加,  $Y_0$  先减小后增大, 而  $n$  先增大后减小, 在 PVP 浓度为 25 mg/L 时,  $Y_0$  和  $n$  分别达到最小和最大值, 说明此时钢筋表面比较平滑均匀, 这与 PVP 在钢筋表面覆盖度的增加有关, 意味着钢筋表面形成了较为完整的保护膜.

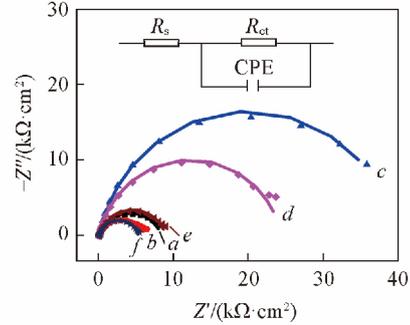


Fig.1 Nyquist plots of reinforcing steel in the simulated polluted concrete pore solution with different PVP concentrations

$c(\text{PVP})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ : a. 0; b. 10; c. 25; d. 50; e. 100; f. 300. Inset: equivalent circuit.

Table 1 Fitting results for impedance spectra of reinforcing steel corresponding to Fig.1

$c(\text{PVP})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$10^5 Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$n$
0	45.4	8.28	14.70	0.81
10	22.8	6.13	17.00	0.82
25	31.6	39.70	9.07	0.88
50	17.4	24.40	9.47	0.88
100	36.3	8.89	13.00	0.84
300	26.1	5.23	10.90	0.86

2.1.2 极化曲线 在添加缓蚀剂 PVP 前后的模拟液中进行钢筋的线性极化曲线测试, 拟合分析结果列于表 2. 通过下式计算 PVP 对钢筋的缓蚀效率( $\eta$ )<sup>[31-32]</sup>:

$$\eta = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $i_{\text{corr}}^0$  和  $i_{\text{corr}}$  分别为未添加与添加缓蚀剂的模拟液中钢筋的腐蚀电流密度.

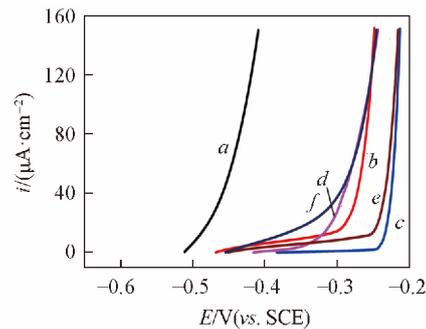
从表 2 可以看出, 在未添加缓蚀剂的模拟液中钢筋的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  [ $-0.507 \text{ V} (vs. \text{SCE})$ ] 最负, 极化电阻  $R_p$  只有 9.48  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 而腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  达到 0.490  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 远大于钢筋发生腐蚀的临界腐蚀电流密度(通常认为是 0.1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )<sup>[33]</sup>, 表明钢筋的腐蚀速度较快, 发生了明显的腐蚀现象. PVP 浓度增加至 25 mg/L 时, 腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  正移至  $-0.387 \text{ V} (vs. \text{SCE})$ , 钢筋极化电阻  $R_p$  增大至 38.8  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 表明钢筋的表面状态发生了明显变化. 此情况下钢筋腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  则减小至 0.053  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 腐蚀速度显著降低了, PVP 的缓蚀效率达到 89.1%, 说明 PVP 对钢筋起到了良好的缓蚀作用. 随着缓蚀剂 PVP 用量的继续增加, 钢筋的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  又向负方向移动, 腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  增大, 缓蚀效率降低, 说明钢筋表面重新转变为活化状态, 腐蚀加快. 缓蚀剂浓度为 50 mg/L 时, 腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  负移至  $-0.414 \text{ V} (vs. \text{SCE})$ , 缓蚀效率降低到 70.4%. PVP 浓度超过 100 mg/L 时, 钢筋电极的腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  已接近甚至高于在未加缓蚀剂的模拟液中的数值, 此条件下 PVP 已对钢筋失去保护作用, 甚至会加速钢筋的局部腐蚀. 由此可见, PVP 用量对缓蚀效果影响较大, 只有用量适当时 PVP 对

钢筋才具有良好的缓蚀作用. 本实验条件下 PVP 的最佳用量为 25 mg/L, 其缓蚀效率可达 89.1%.

**Table 2** Fitting results for linear polarization curves of reinforcing steel in the simulated polluted concrete pore solution and inhibition efficiency of PVP

$c(\text{PVP}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$i_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{V} (\text{vs. SCE})$	$R_p / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\eta (\%)$
0	0.490	-0.507	9.48	—
10	0.469	-0.470	7.19	4.31
25	0.053	-0.387	38.80	89.1
50	0.145	-0.414	20.20	70.4
100	0.477	-0.452	10.10	2.65
300	0.602	-0.455	5.91	—

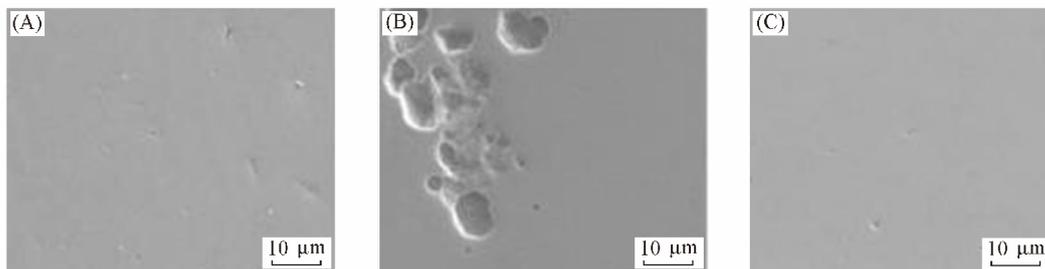
通过钢筋动电位阳极极化曲线的测试, 可以观测其活化和钝化的行为. 图 2 为钢筋在添加不同浓度 PVP 的模拟液中的动电位阳极极化曲线. 可以看出, 添加缓蚀剂 PVP 前, 钢筋阳极极化曲线没有钝化区(图 2 曲线 a). 而加入 PVP 后, 随浓度的增加逐渐出现了明显的钝化区, 在 25 mg/L 时钝化区范围最大(图 2 曲线 c), 钝化电流密度最小(在  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  数量级或更低), 点腐蚀电位最高, 说明在此浓度时钢筋表面形成了良好的保护膜. 但是, 随着 PVP 用量的继续增大, 极化电流密度升高, 极化曲线的钝化区逐渐减小, 甚至消失. 这与电化学阻抗谱和线性极化曲线的测试结果一致, 再次说明适量的 PVP 可对钢筋产生良好的缓蚀作用, 而用量过大则会产生不利影响.



**Fig.2** Potentiodynamic anodic polarization curves of reinforcing steel in the simulated polluted concrete pore solution with different PVP concentrations

$c(\text{PVP}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ : a. 0; b. 10; c. 25; d. 50; e. 100; f. 300.

2.1.3 表面形貌和组成分析 图 3 为在模拟液中浸泡 3 h 后钢筋表面的 SEM 照片. 从图 3(A) 可以看出, 在浸泡前, 经抛光处理后的钢筋表面比较平整, 无明显缺陷. 经模拟液浸泡后, 钢筋表面发生了局部腐蚀, 出现明显的腐蚀坑[图 3(B)], 这是因为  $\text{Cl}^-$  破坏了钢筋表面的钝化膜, 使其发生点腐蚀. 从图 3(C) 可以看到, 当模拟液中含 25 mg/L PVP 时, 钢筋表面保持平整、光滑, 没有发生腐蚀现象, 与浸泡前的形貌相似, 说明缓蚀剂在钢筋表面形成了有效保护膜, 对钢筋起到了良好的保护作用. SEM 表征结果进一步验证了上述电化学测试结果.



**Fig.3** SEM images of reinforcing steel before and after immersion in the simulated polluted concrete pore solution

(A) Before test; (B) the solution without PVP; (C) the solution with 25 mg/L PVP.

钢筋表面膜的组成可通过 XPS 和 Raman 光谱测试得到. 图 4(A) 为经模拟液浸泡后钢筋表面的 XPS 谱图. 可见, 添加 PVP 缓蚀剂前后, 钢筋表面 XPS 全谱图中  $\text{C}_{1s}$ ,  $\text{O}_{1s}$  和  $\text{Fe}_{2p}$  的谱峰位置没有明显变化. 但是, 对于加入 PVP 的溶液[图 4(B)]显示 N 元素的窄谱在 397.0 和 400.2 eV 处出现了 2 个  $\text{N}_{1s}$  的小谱峰, 与文献[34]报道一致, 说明缓蚀剂在钢筋表面发生了吸附作用, 而钢筋表面的吸附膜可以阻隔侵蚀性离子与钢筋表面的接触, 为钢筋提供保护, 有效抑制钢筋腐蚀的发生. 图 4(C) 和 (D) 是 Fe 元素的窄谱, 其中结合能为 706.8 和 710.2 eV 谱峰分别是 Fe 金属和 Fe(III) 氧化物的特征

峰<sup>[32, 35, 36]</sup>, 其余谱峰归属于 Fe 的其它化合物. 添加 PVP 后, Fe(III) 的含量(相对于不同价态 Fe 总量)由添加前的 27.0% 增加到 39.5%. Fe(III) 是钢筋表面钝化膜的主要成分<sup>[37]</sup>, 其含量的增加说明缓蚀剂的加入有利于钢筋表面钝化膜的形成和稳定, 使钢筋的耐蚀性提高.

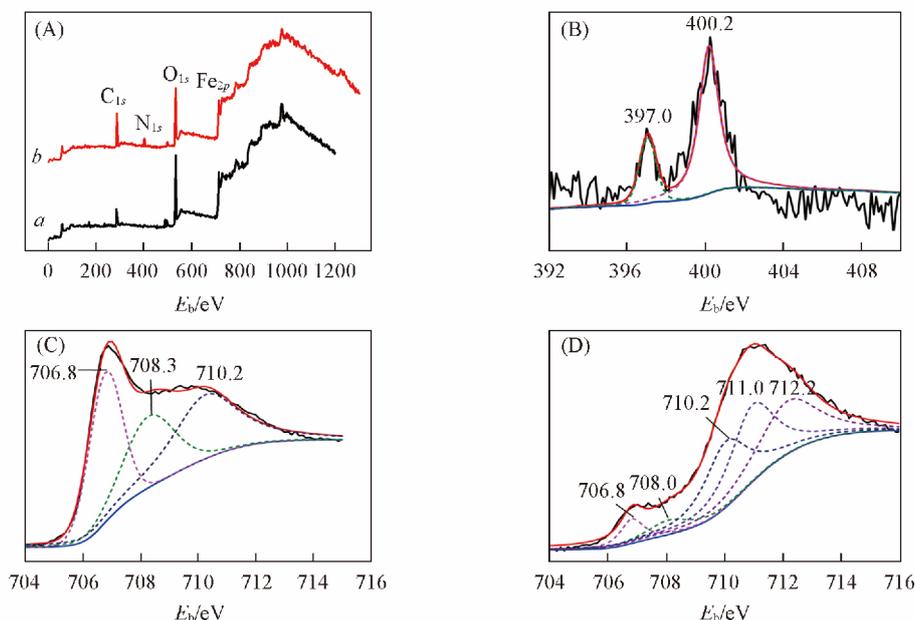


Fig.4 XPS spectra of reinforcing steel after immersion in the simulated polluted concrete pore solution without (a) and with (b) PVP (A),  $N_{1s}$  with PVP (B),  $Fe_{2p_{3/2}}$  without PVP (C) and with PVP (D)

图 5 是钢筋在含有 PVP 的模拟液中浸泡后表面的 Raman 光谱图. 可以看出, 添加缓蚀剂后, 在钢筋表面没有检测到钢筋腐蚀产物主要成分  $FeOOH$  的特征峰<sup>[38, 39]</sup>, 在 560 和 670  $cm^{-1}$  处检测到了  $Fe_3O_4$  的特征峰和 279  $cm^{-1}$  处  $\alpha-Fe_2O_3$  的特征峰<sup>[40, 41]</sup> 及在 1077  $cm^{-1}$  处的 PVP 分子中杂五环的特征峰<sup>[42]</sup>.  $Fe_3O_4$  和  $\alpha-Fe_2O_3$  是比较稳定的化合物, 是钢筋钝化膜的重要组成, 说明 PVP 的添加有利于钢筋表面的 Fe(II) 离子转化为稳定的 Fe(III) 化合物, 在钢筋表面形成致密完整的钝化膜, 而杂五环峰的出现则证明 PVP 在钢筋表面发生了吸附作用, 形成了吸附性保护膜层.

## 2.2 PVP 对钢筋的缓蚀机理

PVP 是具有吸附特性的有机表面活性剂, 谱学分析证明 PVP 在钢筋表面发生了吸附作用, 形成了吸附性保护膜, 对介质特别是腐蚀性的  $Cl^-$  起到阻挡作用, 抑制了钢筋腐蚀的发生, 并促进钢筋表面钝化膜的形成. 电化学结果表明在 PVP 用量较少和过多时, 缓蚀效果变差, 这是因为 PVP 用量较少时, PVP 在钢筋表面不能形成致密和完整的吸附性保护膜, 无法有效地阻隔  $Cl^-$  对钢筋腐蚀, 对钢筋的保护性能较差, 缓蚀效果不佳. 只有达到合适的浓度, PVP 在钢筋表面形成的吸附性保护膜层才能对钢筋表面实现有效覆盖, 以阻挡  $Cl^-$  等对钢筋的腐蚀, 达到良好的缓蚀效果. 但如果浓度太高, 钢筋表面 PVP 分子之间距离减小, 出现较大的排斥力, PVP 与钢筋电极之间的吸附力减弱, 不利于在钢筋表面形成完整的保护膜, 缓蚀效率下降. PVP 可作为络合剂与过渡金属离子形成络合物<sup>[43, 44]</sup>, 因此, 浓度较高的 PVP 有可能与  $Fe^{2+}$  形成络合物, 促进 Fe 的溶解, 加速钢筋的腐蚀, 这可能是另一个在 PVP 浓度较高时缓蚀效率降低的原因. 当钢筋表面局部裸露于腐蚀介质成为阳极, 而其它的钢筋表面区域则成为阴极, 形成由小阳极和大阴极构成的腐蚀电池, 引发局部腐蚀, 反而会加速钢筋的腐蚀<sup>[45]</sup>. 这就

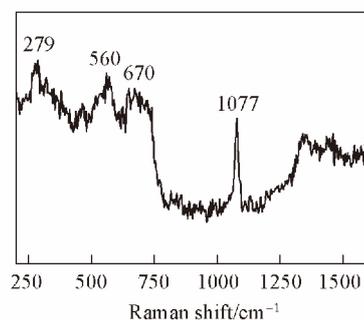


Fig.5 Raman spectrum of reinforcing steel after immersion in the simulated polluted concrete pore solution with 25 mg/L PVP

是 PVP 浓度太高时缓蚀效率反而下降的主要原因. 因此, PVP 作为缓蚀剂具有最佳用量. 在本实验条件下, PVP 浓度为 25 mg/L 时, 可在钢筋表面形成有效的吸附膜, 有效抑制钢筋的腐蚀, 起到良好的缓蚀作用.

在本实验条件下, 模拟液虽然是碱性溶液 ( $\text{pH}=11.0$ ), 但由于含有 0.5 mol/L NaCl, 钢筋不能形成完整钝化膜<sup>[3, 5]</sup>.  $\text{Cl}^-$  是极强的阳极活化剂, 在钢筋表面累积到一定浓度 (使钝化膜破裂的临界浓度) 后, 钢筋表面就不能完全钝化, 已有的钝化膜也会破裂, 发生局部腐蚀<sup>[3, 5, 35, 46, 47]</sup>. 由于 PVP 在钢筋表面的吸附, 可排斥溶液中  $\text{Cl}^-$ , 阻挡其对钢筋钝化膜的腐蚀, 改变钢筋/溶液界面结构<sup>[3, 32, 47, 48]</sup>, 因此有利于钢筋表面钝化膜的形成和稳定, 使钢筋的耐蚀性提高.

### 3 结 论

在模拟碳化和  $\text{Cl}^-$  污染的混凝土孔隙液 (含 0.5 mol/L NaCl,  $\text{pH}=11.0$ ) 中考察 PVP 对钢筋的缓蚀效果. 当 PVP 浓度为 25 mg/L 时, 缓蚀效率达 89.1%, 可有效抑制钢筋腐蚀. PVP 属于吸附型缓蚀剂, 可在钢筋表面形成吸附性保护膜, 阻挡  $\text{Cl}^-$  等介质对钢筋的腐蚀, 保护钢筋免受腐蚀.

### 参 考 文 献

- [1] Mather B., *Cem. Concr. Compos.*, **2004**, 26(1), 3—4
- [2] Rendon Diaz Miron L. E., Koleva D. A., *Concrete Durability: Cementitious Materials and Reinforced Concrete Properties, Behavior and Corrosion Resistance*, Springer International Publishing, Basel, **2017**, 23—56
- [3] Kumar V., *Corros. Rev.*, **1998**, 16(4), 317—358
- [4] Kitowski C. J., Wheat H. G., *Corrosion*, **1997**, 53(3), 216—226
- [5] Hussain S. E., Rasheeduzzafar, Al-Musallam A., Al-Gahtani A. S., *Cem. Concr. Res.*, **1995**, 25(7), 1543—1555
- [6] Yang R. J., Guo Y., Tang F. M., Wang X. P., Du R. G., Lin C. J., *Acta Phys-Chim. Sin.*, **2012**, 28(8), 1923—1928 (杨榕杰, 郭亚, 唐方苗, 王小平, 杜荣归, 林昌健. 物理化学学报, **2012**, 28(8), 1923—1928)
- [7] Gu R. A., Bao F., Shen X. Y., Cui Y., Yao J. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2007**, 28(5), 948—951 (顾仁敖, 鲍芳, 沈晓英, 崔颜, 姚建林. 高等学校化学学报, **2007**, 28(5), 948—951)
- [8] Zhao J. M., Li J., *Acta Phys-Chim. Sin.*, **2012**, 28(3), 623—629 (赵景茂, 李俊. 物理化学学报, **2012**, 28(3), 623—629)
- [9] Hu S. Q., Mi S. Q., Jia X. L., Guo A. L., Chen S. H., Zhang J., Liu X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, 32(10), 2402—2409 (胡松青, 米思奇, 贾晓林, 郭爱玲, 陈生辉, 张军, 刘新泳. 高等学校化学学报, **2011**, 32(10), 2402—2409)
- [10] Chebabe D., Chikh Z. A., Hajjaji N., Srhiri A., Zucchi F., *Corros. Sci.*, **2003**, 45, 309—320
- [11] Bi G., Gu Y. H., *Mater. Protec.*, **1997**, 30(2), 4—7 (毕刚, 谷荧红. 材料保护, **1997**, 30(2), 4—7)
- [12] Hajjaji N., Rico I., Srhiri A., Lattes A., Soufiaoui M., Ben B. A., *Corrosion*, **1993**, 49(4), 326—334
- [13] Morsi M., Barakat Y., El-Sheikh R., Hassan A., Baraka A., *Mater. Corros.*, **1993**, 44(7), 304—308
- [14] Umoren S., Ebenso E., *Indian J. Chem. Techn.*, **2008**, 15(4), 355—363
- [15] John S., Kuruvilla M., Joseph A., *Res. Chem. Intermediat.*, **2013**, 39(3), 1169—1182
- [16] Cho J. Y., Cui H., Park J. H., Park H. S., Park J. G., *Electrochem. Solid ST.*, **2011**, 14(11), H450—H452
- [17] Al Juhaiman L. A., Abu Mustafa A., Mekhamer W. K., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, 7(9), 8578—8596
- [18] Al Juhaiman L. A., Abu Mustafa A., Mekhamer W. K., *Anti-Corros. Method. Mater.*, **2013**, 60(1), 28—36
- [19] Frignani A., Grassi V., Zanotto F., Zucchi F., *Corros. Sci.*, **2012**, 63(5), 29—39
- [20] Heakal E. T., Elkholy A. E., *J. Mol. Liq.*, **2017**, 230, 395—407
- [21] Xu H., Liu Y., Chen W., Du R. G., Lin C. J., *Electrochim. Acta*, **2009**, 54(16), 4067—4072
- [22] Sahoo G., Balasubramaniam R., *Corros. Sci.*, **2008**, 50(1), 131—143
- [23] Zhou X., Yang H. Y., Wang F. H., *Acta Phys-Chim. Sin.*, **2011**, 27(3), 647—654 (周欣, 杨怀玉, 王福会. 物理化学学报, **2011**, 27(3), 647—654)
- [24] Hamadou L., Kadri A., Benbrahim N., *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, 252(5), 1510—1519
- [25] Sagiés A. A., Kranc S., Moreno E. I., *Electrochim. Acta*, **1996**, 41(7), 1239—1243
- [26] Sagiés A. A., Kranc S., Moreno E. I., *Corros. Sci.*, **1995**, 37(7), 1097—1113
- [27] Neves R. S., De Robertis E., Motheo A. J., *Electrochim. Acta*, **2006**, 51(7), 1215—1224
- [28] Ye C. Q., Hu R. G., Dong S. G., Zhang X. J., Hou R. Q., Du R. G., Lin C. J., Pan J. S., *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, 688(1), 275—281

- [29] Leibig M. , Halsey T. C. , *Electrochim. Acta* , **1993** , 38(14) , 1985—1988
- [30] Rao B. A. , Rao M. V. , Rao S. S. , Sreedhar B. , *J. Chem. Sci.* , **2010** , 122(4) , 639—649
- [31] Bayol E. , Kayakırlmaz K. , Erbil M. , *Mater. Chem. Phys.* , **2007** , 104(1) , 74—82
- [32] Gao Y. B. , Hu J. , Zuo J. , Liu Q. , Zhang H. , Dong S. G. , Du R. G. , Lin C. J. , *J. Electrochem. Soc.* , **2015** , 162(10) , C555—C562
- [33] Morris W. , Vico A. , Vazquez M. , De Sánchez S. , *Corros. Sci.* , **2002** , 44(1) , 81—99
- [34] El Azhar M. , Traisnel M. , Mernari B. , Gengembre L. , Bentiss F. , Lagrenee M. , *Appl. Surf. Sci.* , **2002** , 185(3) , 197—205
- [35] Luo H. , Dong C. F. , Li X. G. , Xiao K. , *Electrochim. Acta* , **2012** , 64(1) , 211—220
- [36] Guo Y. , Wang X. P. , Zhu Y. F. , Zhang J. , Gao Y. B. , Yang Z. Y. , Du R. G. , Lin C. J. , *Int. J. Electrochem. Sci.* , **2013** , 8(12) , 12769—12779
- [37] Bouanis M. , Tourabi M. , Nyassi A. , Zarrouk A. , Jama C. , Bentiss F. , *Appl. Surf. Sci.* , **2016** , 389 , 952—966
- [38] Baena L. , Gomez M. , Calderón J. , *Fuel* , **2012** , 95 , 320—328
- [39] Singh J. , Singh D. , *Corros. Sci.* , **2012** , 56 , 129—142
- [40] Nieuwoudt M. , Comins J. , Cukrowski I. , *J. Raman Spectrosc.* , **2011** , 42(6) , 1335—1339
- [41] Neff D. , Bellot-Gurlet L. , Dillmann P. , Reguer S. , Legrand L. , *J. Raman Spectrosc.* , **2006** , 37(10) , 1228—1237
- [42] Zhu J. C. , Zhang X. A. , Bai Y. , Mo Y. J. , *J. Henan Univ.: Nat. Sci. Ed.* , **2004** , 34(2) , 20—23 (朱纪春, 张新安, 白莹, 莫育俊. 河南大学学报(自然科学版) , **2004** , 34(2) , 20—23)
- [43] Chen F. , Zhou D. B. , Qi W. , Lv D. , Chen Y. Y. , Wen M. S. , *J. Mol. Catal.* , **2010** , 24(5) , 463—468 (陈芳, 周德璧, 齐巍, 吕董, 陈云扬, 温美盛. 分子催化 , **2010** , 24(5) , 463—468)
- [44] Zhu H. M. , Zhou D. B. , Yu H. Y. , Tang C. , Xiong F. J. , *Appl. Chem. Ind.* , **2012** , 41(10) , 1756—1759 (朱红梅, 周德璧, 于红英, 唐超, 熊凤姣. 应用化工 , **2012** , 41(10) , 1756—1759)
- [45] Ma H. , Chen S. , Liu G. , Xu J. , Zhou M. , *Appl. Surf. Sci.* , **2006** , 252(12) , 4327—4334
- [46] Shi J. J. , Sun W. , Jiang J. Y. , Zhang Y. M. , *Constr. Build. Mater.* , **2016** , 111 , 805—813
- [47] Abd El Wanees S. , Radwan A. B. , Alsharif M. A. , Abd El Haleem S. M. , *Mater. Chem. Phys.* , **2017** , 190 , 79—95
- [48] Jiang S. B. , Jiang L. H. , Wang Z. Y. , Jin M. , Bai S. Y. , Song S. Q. , Yan X. C. , *Constr. Build. Mater.* , **2017** , 150 , 238—247

## Inhibition Effect of Polyvinylpyrrolidone on Corrosion of Reinforcing Steel in Simulated Concrete Pore Solutions<sup>†</sup>

DONG Shigang<sup>1</sup> , GAO Yingbo<sup>2</sup> , GUAN Zichao<sup>2</sup> , WANG Haipeng<sup>2</sup> ,  
WANG Xia<sup>2</sup> , DU Ronggui<sup>2\*</sup> , SONG Guangling<sup>3</sup>

(1. College of Energy , Xiamen University , Xiamen 361102 , China ;

2. Department of Chemistry , College of Chemistry and Chemical Engineering ,

3. Center for Marine Materials Corrosion and Protection , College of Materials ,  
Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

**Abstract** Surfactant polyvinylpyrrolidone (PVP) was used as a potential corrosion inhibitor for reinforcing steel. The corrosion inhibition effect and mechanism of PVP for the reinforcing steel in the simulated polluted concrete pore solution at pH = 11.0 with 0.5 mol/L NaCl were studied by electrochemical impedance spectroscopy and polarization curve measurements , scanning electron microscopy , X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. The results indicated that the PVP concentration had an important effect on the corrosion behavior of the steel in the solution. The PVP with the optimum concentration could effectively inhibit the corrosion of the reinforcing steel. The inhibition efficiency of PVP reached 89.1% when its concentration was 25 mg/L. PVP formed an adsorption film on the surface of the reinforcing steel and protected the steel from corrosion.

**Keywords** Surfactant ; Corrosion inhibitor ; Polyvinylpyrrolidone ; Reinforcing steel ; Simulated concrete pore solution (Ed.: S, Z)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21573182 , 51671163 , 21203158 , 21621091 , 21173177).