

# 海洋环境友好型阻锈剂的筛选和快速评价

杨圣和<sup>1</sup>, 田惠文<sup>2</sup>, 侯保荣<sup>2</sup>, 李伟华<sup>2</sup>

(1. 中海油能源发展股份有限公司 北京分公司, 北京 100027; 2. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 以量子化学构效关系计算为指导, 合成与筛选了两种环境友好型有机阻锈剂化合物, 分别是烟酸和烯效唑, 通过研究几何最优化构型、总电荷密度分布和分子前线轨道能量分布, 发现两种化合物均具有类平面分子结构, 能以  $0^\circ$  二面角的取向吸附在金属表面; 阻锈效率随分子供电子能力增强而提高, 能够形成亲核吸附中心的价电子云分布主要集中在 N、O、Cl 杂原子和共轭双键的周围; 并均具有较高的 HOMO 能量和较小的 HOMO-LUMO 能量差。使用恒电量法对两种化合物的阻锈效率进行了快速评价, 通过采用量子化学复合参数来替代描述分子热力学性质的吸附平衡常数  $K$ , 将所测阻锈效率与浓度进行函数关联, 建立了不受理想吸附假定条件限制的多元非线性构效关系方程。

**关键词:** 海洋环境友好型; 阻锈剂; 筛选; 快速评价

中图分类号: P755.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2012)08-0001-08

立足生态环境保护和海洋资源可持续发展战略的需要, 钢筋混凝土阻锈剂不仅要求具有低廉的成本、稳定高效的防腐效果和安全方便的管理使用方法, 而且在应用开发过程中要适应绿色化学的要求, 降低产品的环境负荷。

传统的高效钢筋混凝土无机阻锈剂产品如: 磷酸盐类、铬酸盐类和亚硝酸盐类, 在欧洲标准化委员会所发布的 PR EN1504-9 公告中被列为剧毒化合物, 已禁止在基础设施和海洋工程建设中作为混凝土添加剂使用<sup>[1-2]</sup>。目前占有主要市场份额的有机阻锈剂如: 胺类、醇胺类和脂肪酸类, 根据《中国海洋环境质量公报》海洋资源可持续循环利用的要求, 仍存在防腐性能指标和零污染物排海量无法统筹兼顾的问题, 无毒环保由此成为了阻锈剂在今后发展中无可回避的制约瓶颈。

采用天然小分子生物材料或合成制剂如<sup>[3-5]</sup>: 维生素和抗菌药物等作为来源广泛、价格低廉、环境友好且对人体无毒性的新型缓蚀剂来取代传统阻锈剂的研究思路和成果突破, 已在钢筋混凝土防腐领域中脱颖而出成为学术前沿领域的关注热点。一些抗菌性生物碱、真菌剂、农作物荷尔蒙抑制剂、维生素和植物萃取有机酸都已被研究证明能够在金属表面和酸性或中性溶液中的氯离子等腐蚀介质发生竞争吸附反应, 并且已有工作逐步从中筛选出如: 抗坏血酸、含羞草和单宁酸等化合物, 都具有在饱和

的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  混凝土模拟液高碱性环境中能保持较高阻锈效率的特点<sup>[6-7]</sup>。

低分子的三唑类化合物作为氮杂环化合物的一种, 在结构上具有作为阻锈剂的优势, 比如一些电负性原子, 共轭体系等可以提供活性电子与金属表面发生吸附, 多作为抗真菌、抗病毒类药物及农作物杀菌剂、生长调节剂等, 对人体和环境无毒无害, 因此研究合成新结构的三唑类化合物成为开发用途广泛、适应性良好的新型环保阻锈剂的可靠途径<sup>[8-10]</sup>。

烯效唑是植物荷尔蒙赤霉素的合成抑制剂, 是用来取代有毒性的农药作为提高农作物产量和增加果实重量的绿色调节剂, 同时具有杀菌除草作用, 具有低残留、低毒, 暴露于强光下或在土壤和生物体中较易分解的优势<sup>[11-12]</sup>。本实验室合成方法如图 1 所示。

自然界存在 13 种维生素, 具有高生物降解指数和光敏降解基团, 其中有 8 种水溶性维生素(包括 7 种维生素 B 和维生素 C)能够在碱性溶液中稳定存在, 且均含有电荷分布集中的高电负性杂原子(N、O、S、P)和官能团(羰基、多键)有利于分子对金属发生亲核化学吸附, 而其中同时又具有平面结构的整体构型,

收稿日期: 2012-05-11; 修回日期: 2012-06-22

作者简介: 杨圣和(1952-), 男, 北京人, 高级工程师, 电话: 010-84522651, E-mail: yangshh@enooc.com.cn; 李伟华, 通信作者, E-mail: liweihua@qdio.ac.cn, 电话: 0532-82898740

能使分子与金属表面发生呈  $0^\circ$  二面角的相互作用满足低活化能吸附条件的只有维生素 B<sub>3</sub>(烟酸)如图 2 所示。

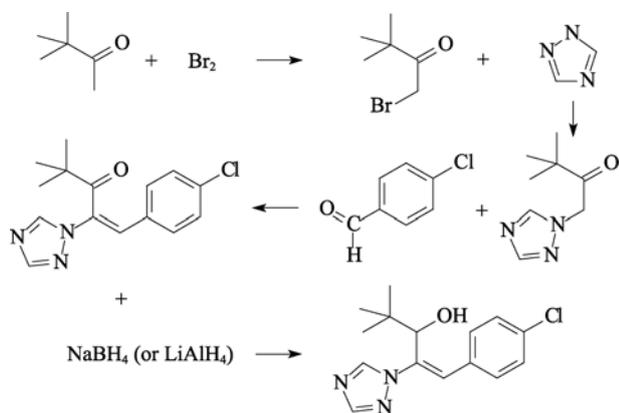


图 1 烯效唑的合成方法

Fig. 1 The synthetic route of uniconazole

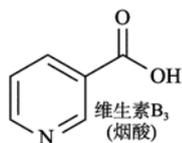


图 2 四种维生素的分子结构

Fig. 2 The molecular structure of four nicotinic acids

有机阻锈剂的分子结构对其性能有决定性的影响,量子化学构效关系计算可以研究有机阻锈剂分子结构特征、电荷轨道能量密度分布、模拟官能团与金属的作用机制,是预测评价阻锈效率的可行方法。当前,运用各种现代测试分析手段和量子化学计算方法结合,了解并阐释阻锈剂分子结构特性与阻锈效率的关系,用以指导应用实践已成为腐蚀科学研究中的新思路和发展趋势。

多数有机阻锈剂在电解质溶液中对金属表面腐蚀的抑制,是由于在金属表面发生吸附作用形成一层钝化膜,阻滞了腐蚀介质的接触和渗透,在电化学上表现为阻滞腐蚀过程阳极和阴极反应的行为。因此,研究阻锈剂在腐蚀体系中的电化学行为可更好地认识其机理。然而采用强极化动电位极化法,体系自然腐蚀电位可能会发生较大漂移,稳态测量又往往耗时过长。考虑到恒电量法是一种“原位”可重复测量技术,速度快(一般只需几秒钟就可完成),阻锈剂在电极表面的吸附状态来不及随电极电位发生明显变化,可避免钝化膜消长所产生的影响,能兼顾快捷性与一定程度的准确性<sup>[13-16]</sup>。因此使用恒电量

法测量能够反映阴阳极过程的 Tafel 常数  $\beta_a$ 、 $\beta_c$  和腐蚀电流密度  $I_{corr}$ ,快速测算出阻锈效率,并结合量子化学参数探索阻锈剂分子微观结构与宏观阻锈效率的相关性,为阻锈剂的筛选评估和阻锈效率预测提供了一种非常便捷高效的手段。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 量子化学计算

分子构型由 GaussView3.0 绘制,使用 Hyperchem7.5 程序中的从头算方法(ab initio),其中分子中带电子较多的 N、O、Cl 原子使用 3-31G\*极化基组,C、H 原子使用 3-21G 基组,对所研究的两种三氮唑类和 3 种维生素系列化合物的分子结构进行几何全优化。计算其最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的电子云密度、轨道密度分布、能量及两者之间的能量差,分子偶极矩( $\mu$ ),并建立定量构效相关方程。

### 1.2 恒电量法实验

实验采用 A3 碳钢为电极基体,除工作面(10 mm × 10 mm)外,其余各面用环氧树脂封装。工作面分别以 800、1000、1500、2000#水磨砂纸逐级打磨,并分别浸入蒸馏水、无水乙醇、丙酮中超声清洗和脱脂,在空气中干燥,作为工作电极待用。

恒电量测试采用 Coul-1 型腐蚀测量仪在室温下进行,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝电极为对电极,系统选用台湾华研 PCI-1711 数据采集卡,采样速率 12bit/100k,测试参数全自动设置。

## 2 量子化学计算指导绿色有机阻锈剂的筛选

### 2.1 几何最优化构型

如图 3 和图 4 所示,烟酸的含氮原子苯杂环、烯效唑中的苯环,在相邻甲基、双键和富电原子等官能团的供电子基作用下,由于共轭效应都可形成离域大  $\pi$  键。烟酸为整体平面分子结构,烯效唑由三唑环和苯环共同形成一个单侧吸附的局部类平面结构,另一侧具有空间位阻较大的碳链。若有机分子以与金属表面成  $0^\circ$  二面角的方式吸附在其表面时,需要较低的活化能,可能会因其空间位阻最小而达到最大的吸附面积,这时的体系能量最低。考虑到三唑类化合物碳链的垂直空间位阻效应,其最倾向于以单

分子层的方式在金属表面形成吸附膜以阻滞腐蚀反应的发生，而烟酸在达到一定浓度时则更可能会发生多层平面吸附行为<sup>[17-20]</sup>。

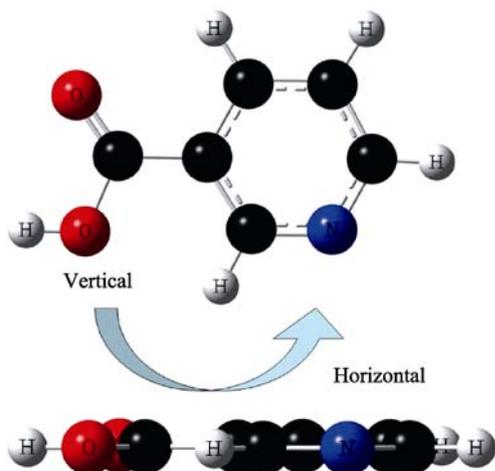


图3 烟酸分子的几何最优构型  
Fig. 3 Molecular optimum geometry of nicotinic acid

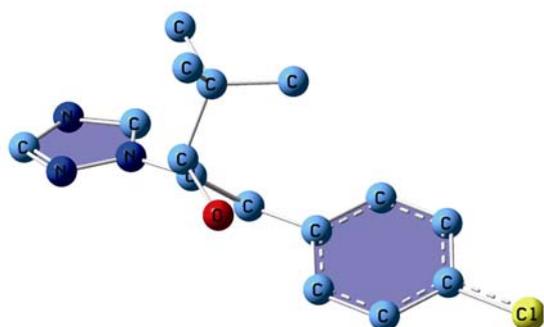


图4 烯效唑分子的几何最优构型  
Fig. 4 Molecular optimum geometry of uniconazole

## 2.2 总电荷密度分布

分子的电子结构会影响其表面吸附能力，有研究结果显示阻锈剂分子在金属表面的吸附依靠分子中荷负电的原子与金属表面原子的正电荷相互作用来实现<sup>[21]</sup>。从图5和图6可知，烟酸化合物中的羟基官能团具有吸电子能力，能够牵引杂元环上的电子云，通过共轭效应使N、O原子上带有较多的负电荷。三唑环上的N和临近的O以及苯环上的Cl，都具有孤对价电子，在特定的分子构型下能够形成离域 $\pi$ 键富电子中心。阻锈剂分子的亲核中心通常为带有自由电子对、电负性官能团和 $\pi$ 电子基的杂原子，这些基团容易与金属原子发生共价或者离子键合形成配位共价或离子键。

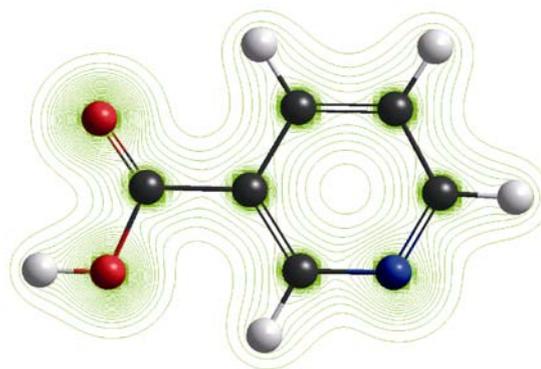


图5 烟酸分子的电荷密度分布  
Fig. 5 Total charge density distribution of nicotinic acid

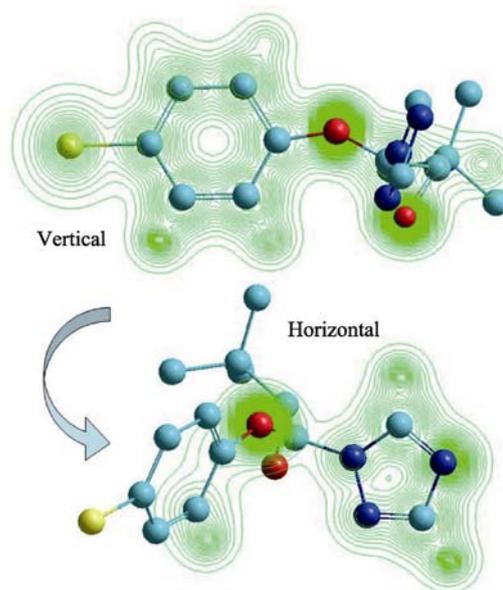


图6 烯效唑分子的电荷密度分布  
Fig. 6 Total charge density distribution of uniconazole

## 2.3 分子前线轨道能量分布

由前线轨道理论可知：最高占据轨道 HOMO 的能量越高，说明原子核对 HOMO 轨道上电子的吸引力越弱，这些电子越容易供出；最低空轨道 LUMO 的能量越低，越容易接受外界电子；而 HOMO 与 LUMO 之间的能量差越小，分子越容易参与成键。因此，阻锈剂分子的 HOMO 能量越高，HOMO 与 LUMO 之间的能量差越小，阻锈剂与金属表面的键合越牢固，阻锈性能也越好<sup>[22]</sup>。迄今已有大量研究表明<sup>[23]</sup>：阻锈效率随着分子 HOMO 能量的提高，以及 HOMO 与 LUMO 之间能量差的降低而增加。如图7所示两种化合物与文献中的高效阻锈剂量化参数对比发现<sup>[24-28]</sup>，其均具有较高的 HOMO 轨

道能量和较小的 HOMO-LUMO 能量差, 说明两种杂环化合物极易通过参与金属的成键反应而对金属起到阻锈作用。最高占据轨道 HOMO 主要集中在

杂原子(C、O、N)周围, 而在苯环、-C=O、-C=N 等共轭双键区域最低空轨道 LUMO 则有较为密集电荷密度分。

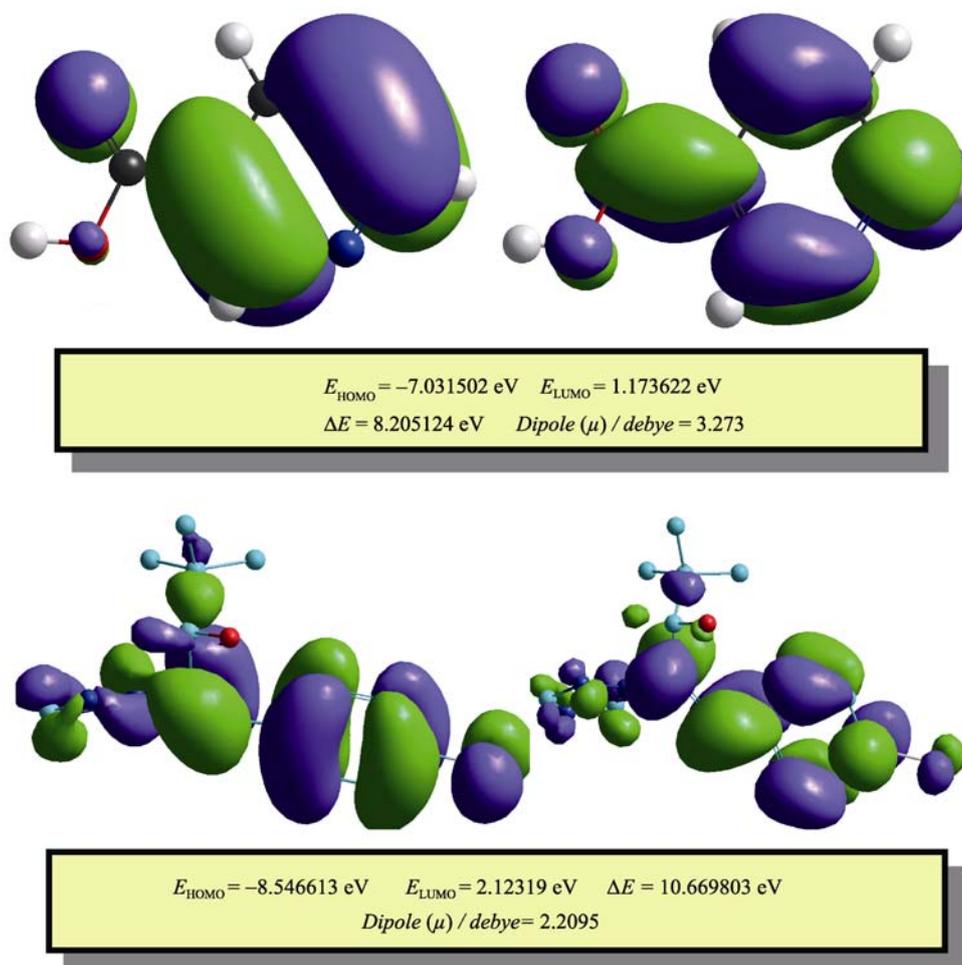


图 7 烟酸和烯效唑的分子前线轨道能量密度分布

Fig. 7 Frontier molecule orbital density distributions of nicotinic acid and uniconazole

### 3 基于恒电量-构效关系的阻锈效率快速评价和预测

在温度为 298K, pH 为 8.6 的条件下, 由恒电量方法测得的碳钢电极在添加不同浓度阻锈剂的 3.5%NaCl 溶液中的阴阳极 Tafel 斜率  $\beta_a$ 、 $\beta_c$  和腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  变化情况见表 1, 其中阻锈效率的计算公式如下:

$$I_{Ei}(\%) = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100$$

式中  $i_{\text{corr}}$  和  $i_{\text{corr}}^0$  分别为碳钢在空白对照和含有不同浓度阻锈剂溶液中的腐蚀电流密度。

由表 1 中数据可知, 与空白腐蚀介质溶液相比,

随着阻锈剂的加入, 阴极和阳极反应电化学参数发生明显变化, 说明两种化合物在模拟混凝土溶液的碱性环境中均会对钢筋钝化膜破坏初期阶段的电化学过程, 即钢筋腐蚀诱导期的阴阳极氧化还原反应具有一定的影响。在添加阻锈剂的浸泡初始阶段, 碳钢电极的阴阳极 Tafel 斜率  $\beta_a$ 、 $\beta_c$ , 随烟酸浓度的连续升高, 呈现出较为缓慢的增大趋势, 腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  也逐渐降低, 表明腐蚀反应的阴阳极电极过程均受到抑制, 碳钢表面基体腐蚀和钝化膜的破坏减缓, 烟酸是混合型阻锈剂, 作用机理可能表现为通过吸附在腐蚀过程的阴阳极反应区活性点, 使得腐蚀反应进行时的平均活化能位垒升高。当浓度变化达到  $10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  范围时, 腐蚀电流密度急剧

表 1 恒电量法测量烟酸和烯效唑的电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters of nicotinic and uniconazole obtained by Coulostatic method

C (mol/L)	烟酸			C (mol/L)	烯效唑		
	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)		$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
空白	65	65	65	空白	65	107	5.63
$2.5 \times 10^{-5}$	74	74	74	$3 \times 10^{-6}$	77	77	77
$2.5 \times 10^{-4}$	86	86	86	$3 \times 10^{-5}$	80	80	80
$4 \times 10^{-4}$	94	94	94	$5 \times 10^{-5}$	85	85	85
$10^{-3}$	98	98	98	$7.5 \times 10^{-5}$	91	91	91
$1.5 \times 10^{-3}$	109	109	109	$10^{-4}$	93	93	93
$2.5 \times 10^{-3}$	112	112	112	$2.5 \times 10^{-4}$	96	96	96
$3.5 \times 10^{-3}$	127	127	127	$4 \times 10^{-4}$	104	104	104
$4 \times 10^{-3}$	139	139	139	$5 \times 10^{-4}$	108	108	108
$4.5 \times 10^{-3}$	151	151	151	$6.5 \times 10^{-4}$	112	112	112
$5 \times 10^{-3}$	174	174	174				

注: 向空白溶液中依次添加定量浓度的阻锈剂预配液使体系浓度连续变化

减小, 阻锈效率明显提高。然而随着浓度不断升高, 腐蚀电流密度也呈现持续降低的趋势, 没有测量出现使阻锈效率达到峰值的最佳临界添加量, 体现了恒电量方法的弊端, 即采用间歇性松弛测试, 测量时间短, 阻锈剂在电极表面上的吸附状态来不及随电极电位发生明显变化的同时, 化合物分子与金属表面钝化的弛豫过程也不能得到全面的反映, 因此只能预示腐蚀倾向, 很少能通过绝对数值进行量化细节分析得到可信的电极腐蚀特征。

在阻锈剂浓度增大的初始阶段, 烯效唑的阳极 Tafel 斜率和腐蚀电流密度变化趋势与烟酸化合物基本相同, 但在后期阴极 Tafel 斜率却呈现缓慢降低或区域恒定的极限值。碳钢在 NaCl 中的阴极还原过程是氧的去极化腐蚀反应, 腐蚀诱导期在未完全破损的钝化膜覆盖下, 氧气向金属相界面的输送只能依靠对流和扩散作用, 消耗后难以得到补充, 浸泡后期阶段腐蚀反应由阴极供氧差异化过程所控制, 阴极 Tafel 常数的减小主要是由于溶解氧在电极双电层附近溶液中浓度降低, 阴极反应活性区的还原过程受到抑制出现极限扩散电流造成的, 此时阻锈剂主要表现为以阻滞阳极腐蚀反应为主混合型阻锈剂。

如果阻锈剂的作用机理为在金属基体表面的单一化学吸附过程, 则恒电量法测出的阻锈效率与量子化学计算所得参数和阻锈剂浓度之间可形成明显的线性函数关系<sup>[29]</sup>。然而, 计算结果表明 5 种化合物的量子化学参数和浓度与阻锈效率之间很难推导出

可量化的线性函数相关性, 说明阻锈剂分子在碳钢电极表面上的作用过程是由化学吸附和物理吸附机理共同影响的, 因此需要定义新的非线性多元构效方程来描述量子化学复合参数与浓度和阻锈效率的关系。

$$\theta = KC/I + KC \quad (1)$$

研究采用了如式(2)所示基于阻锈剂分子量子化学计算的复合参数 ( $Ax_j + B$ ) 来替代描述分子热力学性质的吸附平衡常数  $K$ , 将实验阻锈效率与阻锈剂浓度进行函数关联, 使如式 3 所示构效关系方程的建立可以突破必须以理想吸附假定条件为前提的限制。

$$Ax_j + B = A'E_{HOMO} + B'E_{LUMO} + C\mu - D \quad (2)$$

$$\theta_i = (Ax_j + B)C_i / [1 + (Ax_j + B)C_i] \quad (3)$$

$A'$ 、 $B'$ 、 $C$  和  $D$  是将式(2)代入式(3)通过多元非线性拟合所计算出的回归系数,  $x_j$  是量子化学复合参数,  $C_i$  是阻锈剂浓度,  $\theta_i$  是吸附分子在金属表面覆盖度。阻锈剂吸附平衡状态下金属电极表面的覆盖度是研究其保护性能的重要指标, 虽然表面覆盖度和阻锈效率仅呈现近似线性的函数关系, 但在式 3 中不影响因变量线性变化规律的前提下, 假设  $\theta_i \approx E_i$  仍不失为合理的既定条件。

烟酸:

$$E_i = \frac{e^{-13.8773E_{HOMO} - 2.3108E_{LUMO} + 25.4019\mu + 20.9073} C_i}{1 + e^{-13.8773E_{HOMO} - 2.3108E_{LUMO} + 25.4019\mu + 20.9073} C_i} \quad (4)$$

烯效唑:

$$E_i = \frac{e^{-716.52E_{\text{HOMO}} - 809.35E_{\text{LUMO}} + 1022.7\mu + 5746.61C_i}}{1 + e^{-716.52E_{\text{HOMO}} - 809.35E_{\text{LUMO}} + 1022.7\mu + 5746.61C_i}} \quad (5)$$

将恒电量法所得阻锈效率和量子化学参数代入式(3), 通过多元非线性拟合可分别得到两种阻锈剂的定量构效关系如式(4)和式(5)所示。为了得到更为平滑的拟合曲线, 应用对数函数关系替代了线性方程在多元非线性回归中进行计算。

图 8 和图 9 为使用量子化学构效关系方程计算所得理论阻锈效率和恒电量法所测实验阻锈效率的线性相关度拟合结果, 可以看出两类化合物的理论阻锈效率  $E_{\text{Cal}}$  (%)和实验阻锈效率  $E_{\text{exp}}$  (%)呈现良好的对应相关性, 其关联系数分别为  $R=0.93$  和  $R=0.98$ , 一般认为  $R>0.9$  意味着有显著影响,  $R>0.8$  影响比较显著,  $R>0.7$  有一定影响,  $R<0.6$  则影响可以忽略, 表明定量构效相关方程不仅分子结构参数对阻锈性能

和机理进行评估, 而且还可以预测同类相关化合物的阻锈效率。应特别指出的是这种对数非线性回归方法已并不局限于应用在理想吸附状态下的 Langmuir 热力学研究中而具有一定的普适性。通过计算阻锈剂分子的前线轨道能量及分布、电荷密度分布、偶极矩和向金属表面的供电子能力, 并与相同条件下其他已知有效的化合物量化参数作比较, 可直接得知其与金属原子的相互作用能力, 用以指导快速筛选和评价。另外, 通过恒电量法与构效关系方程相结合, 能够根据量子化学参数较为准确地定量预测同类化合物阻锈效率变化趋势, 大大减少了耗时费力的传统电化学实验的盲目性, 为新型阻锈剂的分子设计提供了快捷的科学方法和可靠理论依据。

## 4 结论

(1) 烟酸和烯效唑化合物均具有整体平面或类平面分子结构, 能以  $0^\circ$  二面角的取向吸附在金属表面;

(3) 两种化合物阻锈效率随分子供电子能力增强而提高, 能够形成亲核吸附中心的价电子云分布主要集中在 N、O、Cl 杂原子和共轭双键的周围;

(4) 最高占据轨道 HOMO 主要集中在杂原子(C、O、N)周围, 而在苯环、 $-C=O$ 、 $-C=N$  等共轭双键区域最低空轨道 LUMO 则有较为密集电荷密度分布, 且均具有较高的 HOMO 能量和较小的 HOMO-LUMO 能量差;

(5) 通过采用量子化学复合参数来替代描述分子热力学性质的吸附平衡常数  $K$ , 将所测阻锈效率与浓度进行函数关联, 建立了不受理想吸附假定条件限制的多元非线性构效关系方程, 用以指导烟酸和烯效唑阻锈剂化合物的快速效率评价和预测筛选。

参考文献:

- [1] 卢木. 混凝土耐久性研究现状和研究方向[J]. 工业建筑, 1997, 27(5): 1-6.
- [2] 金伟良, 朱平华. 混凝土结构耐久性的修复性等级划分[J]. 建筑科学与工程学报, 2005, 22(1): 64-70.
- [3] 张奕. 氯离子在混凝土中的输运机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [4] 侯保荣. 海洋工程结构浪花飞溅区腐蚀与控制研究[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2009.
- [5] 洪定海. 混凝土中钢筋的腐蚀与保护[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1998.

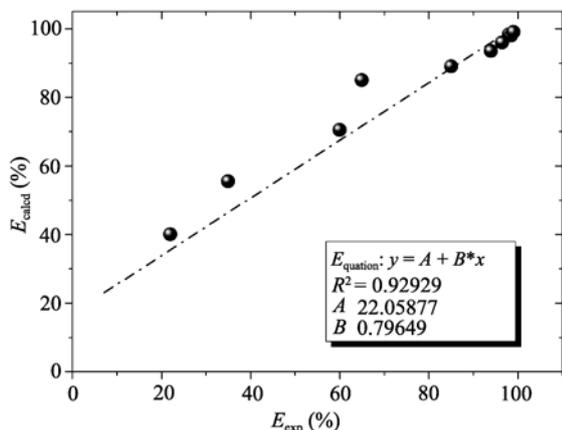


图 8 烟酸的理论阻锈效率和实验阻锈效率

Fig. 8 Calculated vs. experimental efficiencies for nicotinic acid

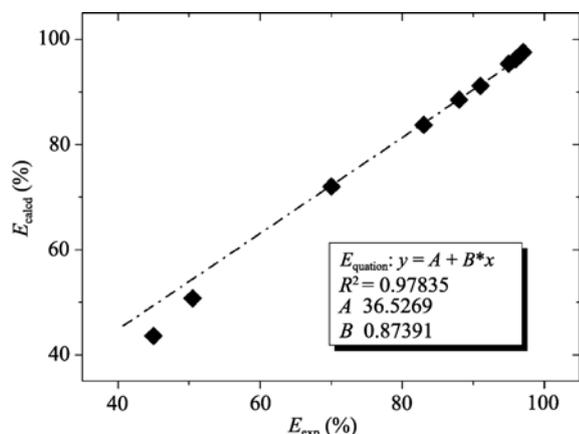


图 9 烯效唑化合物的理论阻锈效率和实验阻锈效率

Fig. 9 Calculated vs. experimental efficiencies for uni-conazole

- [6] 杜洪彦, 邱富荣, 林昌健. 混凝土的腐蚀机理与新型防护方法[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(3): 156-161.
- [7] 唐明述. 提高重大混凝土工程的耐久性[J]. 中国化工, 1996, 2(3): 34-37.
- [8] 中国工程院土木水利与建筑学部结构安全性与耐久性研究咨询项目组. 混凝土结构耐久性设计与施工指南[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004.
- [9] 洪乃丰. 钢筋混凝土基础设施腐蚀与耐久性[C]//混凝土结构耐久性及耐久性设计会议论文集, 北京: 清华大学, 2002: 119-124.
- [10] 李伟华, 侯保荣, 裴长岭, 等. 混凝土中钢筋腐蚀与钢筋阻锈剂[J]. 材料开发与应用, 2007, 22(5): 57-60.
- [11] 何桥. 新型三氮唑缓蚀剂的缓蚀性能及机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [12] Keara G, Barker B, Stokes K, et al. Corrosion and impressed current cathodic protection of copper-based materials using a bimetallic rotating cylinder electrode (BRCE) [J]. Corros Sci, 2005, 47(7): 1694-1705.
- [13] Shinde V, Sainkar S, Patil P. Corrosion protective poly(o-toluidine) coatings on copper [J]. Corros Sci, 2005, 47(6): 1352-1369.
- [14] Zucchi F, Grassi V, Frignani A, et al. Inhibition of copper corrosion by silane coatings [J]. Corros Sci, 2004, 46(11): 2853-2865.
- [15] Ismail K M, Fathi A M, Badawy W A. Electrochemical behavior of copper-nickel alloys in acidic chloride solutions [J]. Corros Sci, 2006, 48(8): 1912-1925.
- [16] Lu H, Li Y, Wang F. Influence of composition on corrosion behavior of as-cast Cu-Zr alloys in HCl solution[J]. Electrochim Acta, 2006, 52(2): 474-480.
- [17] Song Y, Shan D, Chen R, et al. A novel phosphate conversion film on Mg-8.8Li alloy [J]. Surf Coat Technol, 2009, 203(9): 1107-1113.
- [18] Montemor M, Simões A, Ferreira M, et al. Composition and corrosion resistance of cerium conversion films on the AZ31 magnesium alloy and its relation to the salt anion [J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(6): 1806-1814.
- [19] Garcia S, Muster T, Ozkanat O, et al. The influence of pH on corrosion inhibitor selection for 2024-T3 aluminum alloy assessed by high-throughput multielectrode and potentiodynamic testing [J]. Electrochim Acta, 2010, 55(7): 2457-2465.
- [20] Curkovic H, Stupnisek-Lisac E, Takenouti H. Electrochemical quartz crystal microbalance and electrochemical impedance spectroscopy study of copper corrosion inhibition by imidazoles [J]. Corros Sci, 2009, 51(10): 2342-2348.
- [21] Dermaj A, Hajjaji N, Joiret S, et al. Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative [J]. Electrochim Acta, 2007, 52(14): 4654-4662.
- [22] Rahmounia K, Hajjaji N, Keddama M, et al. The inhibiting effect of 3-methyl 1,2,4-triazole 5-thione on corrosion of copper in 3% NaCl in presence of sulphide [J]. Electrochim Acta, 2007, 52(27): 7519-7528.
- [23] Scendo M. Inhibition of copper corrosion in sodium nitrate solutions with nontoxic inhibitors [J]. Corros Sci, 2008, 50(6): 1584-1592.
- [24] Ravichandran R, Nanjundan S, Rajendran N. Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions [J]. Appl Surf Sci, 2004, 236(1-4): 241-250.
- [25] Kosec T, Merl D, Milošev I. Impedance and XPS study of benzotriazole films formed on copper, copper-zinc alloys and zinc in chloride solution [J]. Corros Sci, 2008, 50(7): 1987-1997.
- [26] Varvara S, Muresan L, Rahmouni K, et al. Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution [J]. Corros Sci, 2008, 50(9): 2596-2604.
- [27] Stupnišek-Lisac E, Gazivoda A, Madžarac M. Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid [J]. Electrochim Acta, 2002, 47(26): 4189-4194.
- [28] Ashassi-Sorkhabi H, Asghari E. Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid [J]. Electrochim Acta, 2008, 54(2): 162-167.
- [29] Es-Salah K, Keddama M, Rahmouni K, et al. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu 30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac [J]. Electrochim Acta, 2004, 49(17-18): 2771-2778.

# Selection and rapid evaluation of marine environment-friendly corrosion inhibitors

YANG Sheng-he<sup>1</sup>, TIAN Hui-wen<sup>2</sup>, HOU Bao-rong<sup>2</sup>, LI Wei-hua<sup>2</sup>

(1. Beijing Affiliation Co. of China National Offshore Oil Corporation, Beijing 100027, China; 2. Institute of Oceanology Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

**Received:** May,11,2012

**Key words:** Marine Environment-friendly; Corrosion Inhibitor; Selection; Rapid Evaluation

**Abstract:** In this paper, based on the Quantitative Structure Activity Relationship (QSAR), two organic environment-friendly inhibitor compounds, nicotinic acid (vitamin B<sub>3</sub>) under the vitamin category, and uniconazole under the triazole category were selected through screening and synthesized. The coulostatic method was also used to study how the anti-corrosion performance of the two inhibitors changed with varied concentrations. Through considering the optimized geometry, total charge density distribution, the highest occupied molecular orbital energy ( $E_{\text{HOMO}}$ ) and the lowest unoccupied molecular orbital energy ( $E_{\text{LUMO}}$ ), energy gap ( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ), and dipole moment ( $\mu$ ), a significant correlation was obtained between corrosion inhibition efficiency and the molecular structure based on a multivariate nonlinear regression technique.

(本文编辑:康亦兼)