

IrO₂-pH 微电极的研制 及钢筋/混凝土界面 pH 的测量

黄若双 胡融刚 杜荣归 谭建光 林昌健

(厦门大学材料科学与工程系, 化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 采用电化学阳极氧化和高温碳酸盐氧化两种方法制备 IrO₂-pH 微电极, 其特点是对氢离子响应快、线性范围宽、机械性能好、具有长期稳定性。考察了该电极的 pH 响应特性、化学成分、机械性能等。结果表明, 这种 IrO₂-pH 微电极适用于钢筋/混凝土界面 pH 值的原位测量。

关键词 IrO₂ 电极 pH 钢筋/混凝土 原位测量 腐蚀破坏

中图分类号 TG174.42 文献标识码 A 文章编号 1002-6495(2002)05-0305-04

FABRICATION OF IrO₂-pH MICROELECTRODE AND ITS APPLICATION IN STUDY OF CHEMICAL MICRO-ENVIRONMENT AT STEEL/ CONCRETE INTERFACE

HUANG Ruoshuang, HU Ronggang, DU Ronggui, TAN Jianguang, LIN Changjian

(Department of Material Science and Engineering, Department of Chemistry, State Key

Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

ABSTRACT The corrosion behavior of the reinforcing steel has a close dependence on the chemical micro-environment at the steel/concrete interface. In this paper, a kind of IrO₂-pH microelectrode was prepared by anodic electrochemical oxidation and thermal oxidation in carbonate. In the latter case, IrO₂ electrode showed fast linear response, wide linear range (pH 0 ~ 14), satisfying mechanical property and long-term stability. The formation of IrO₂ electrode was characterized and the potential response to H⁺ was tested to explore the optimum condition of fabrication of the IrO₂ electrode. The IrO₂-pH electrode was applied for the in-situ measurement of pH at the steel/concrete interface.

KEY WORDS IrO₂ electrode, pH, steel/concrete, interface, corrosion

钢筋在混凝土中腐蚀的本质过程是一种特殊的电化学传荷反应, 其特点是: (1) 钢筋表面的腐蚀过程是在相当闭塞(occlusion)的条件下进行。(2) 钢筋/混凝土界面化学环境独特, 主要为强碱性和多种盐溶液的介质环境。目前绝大部分研究仅局限于混凝土模拟孔溶液 pH 的测量, 钢筋/混凝土界面 pH 的原位测量难度大, 已成为探索钢筋在混凝土中腐蚀破坏机理的重要一环。

通常采用传统的玻璃 pH 电极, 已不能满足测量钢筋/混凝土界面化学环境变化的要求^[1]。近年来, 金属氧化物 pH 电极由于具有制作方便, 刚性

好, 体积小等特点而引起关注。金属氧化物作为氢离子敏感电极是基于金属/金属氧化物或低价金属氧化物/高价金属氧化物之间的氧化还原反应在水溶液中具有良好的可逆性, 使得金属氧化物对氢离子具有线性敏感响应, 且在待测溶液之间转移时具有良好的可逆性。Ives 等^[2]指出, 用作氢离子敏感材料的金属氧化物必须在所测定的溶液中具有极强的耐蚀性且电位响应曲线稳定。

目前, 研究较多的具有 pH 响应的金属氧化物有 Sb、Pd^[3] 和 Ir 等的氧化物, 其中 Ir/IrO₂-pH 电极具有测量精度高、线性范围宽等优点。IrO₂ 的制备方法有电化学氧化、溅射、热氧化等方法。Kinoshita^[4] 等人用电位循环法制得的 IrO₂-pH 电极在 pH 2.5 ~ 8.5 范围内呈线性响应。Hitchman^[5] 等人对电位循环法制备 IrO₂-pH 电极作了进一步研

国家自然科学基金资助项目(资助号: 59871043)

收到初稿: 2001-02-24; 收到修改稿: 2001-07-22

作者简介: 黄若双, 1978 年生, 女, 硕士生 导师: 林昌健教授

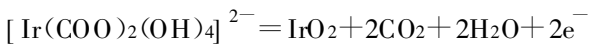
Tel: 0592-2189354 E-mail: cjin@xmu.edu.cn

究, 获得在 pH 2~12 呈良好响应的 pH 电极. 范宏斌⁶ 采用热氧化方法制备的 IrO_2 -pH 电极, 在 pH 2~12 范围内有良好的 Nernst 响应. 本文在原有工作基础上^[7,8], 采用电化学阳极氧化和高温碳酸盐氧化两种方法来制备 IrO_2 -pH 电极, 探索制备方法, 研制线性范围宽, 敏感性能好和高稳定性的氧化铱 pH 电极, 并将研制的 IrO_2 -pH 电极用于钢筋/混凝土实际体系的界面 pH 的原位跟踪测量.

1 实验方法

1.1 电化学阳极沉积法制备 IrO_2

用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 络合含 IrCl_4 的电解液, 以避免其在碱性下产生 IrO_2 沉淀. 在碱性 (pH=10.5) 条件下, 铱络合离子阳极氧化生成 IrO_2 :



沉积 IrO_2 的电解液组成: 1.5 g/L $\text{IrCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 10 ml H_2O_2 (30 mass%), 5 g/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 适量 K_2CO_3 (调节 pH=10.5), 室温. 沉积时先控制铂丝电位 -1.00 V (vs. SCE), 阴极极化 5 min, 再将铂丝电位控制在 1.00 V, 阳极极化 30 min~60 min, 在铂丝表面沉积一定厚度的 IrO_2 层, 形成 Pt/ IrO_2 电极.

1.2 高温碳酸盐氧化法制备 IrO_2

长约 1 cm 的金属铱丝, 依次用无水乙醇、去离子水清洗, 擦干. 将铱丝放入装有适量碳酸盐的氧化钼坩埚, 置于高温炉中, 控制炉温 700 °C 和恒温时间 1 h, 高温环境可使铱丝表面充分氧化, 生成一定厚度的致密 IrO_2 膜, 形成 Ir/ IrO_2 电极. 用去离子水清洗, 与铜丝点焊连接, 环氧胶封装.

1.3 IrO_2 -pH 电极性能考察

刚制备好的 IrO_2 -pH 电极需经老化才能使用, 将新鲜的 IrO_2 电极浸泡在混凝土模拟孔溶液 (0.6 mol/L KOH+0.2 mol/L NaOH+0.001 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$) 中老化 28 天. 在一系列已知 pH 值的缓冲溶液、HCl 溶液和 NaOH 溶液中测定 IrO_2 -pH 电极对 pH 的响应工作曲线. 为了考察 IrO_2 电极的长期稳定性, 用自行研制的“多路数据采集系统”对 IrO_2 电极电位进行长时间跟踪考察.

1.4 钢筋/混凝土试样制备

钢筋为建筑用碳钢, 加工成尺寸为 70 mm×70 mm×2 mm 的钢板, 中间钻一个 $\phi 2$ mm 的小孔, 钢板表面依次用 320[#] 水磨砂纸、6[#] 金相砂纸仔细打磨, 无水乙醇脱脂, 去离子水清洗, 擦干. 混凝土所用骨料为福建九龙江河砂, 使用前先用去离子水浸洗

两遍, 凉干待用. 水泥为紫金牌 P. O. 425[#] R 早强型普通硅酸盐水泥.

本文所用混凝土试样分为两种. (1) 新拌制: 用石蜡将规格为 $\phi 47$ mm×50 mm 的 PVC 套管固定于钢板上; 混凝土按水泥、砂、水的质量配合比 1:3:0.6 拌制; 从套管内浇铸于钢板上, 厚度为 5 mm. 将 IrO_2 -pH 电极从钢板小孔中插入到钢筋/混凝土界面, 钢板和 IrO_2 电极之间用环氧胶封装. 制备好的钢筋/混凝土试样在室温下养护约一周. (2) 已经固化并养护过的干混凝土试样, 尺寸为 $\phi 47$ mm×5 mm, 同样放置于 PVC 套管内, 下底面与钢板紧密接触. 钢板和混凝土的边及套管之间用环氧胶封住.

1.5 钢筋/混凝土界面 pH 值的测量

图 1 为应用 IrO_2 -pH 电极测量钢筋/混凝土界面 pH 值的实验装置示意图. IrO_2 电极从钢板中间的小孔插入到钢筋/混凝土界面处, 混凝土样品上装有电解池, 加入不同浓度的氯化钠溶液, 参比电极采用饱和甘汞电极, 用腐蚀数据采集系统 (FSCS) 记录钢筋/混凝土界面处的电位值.

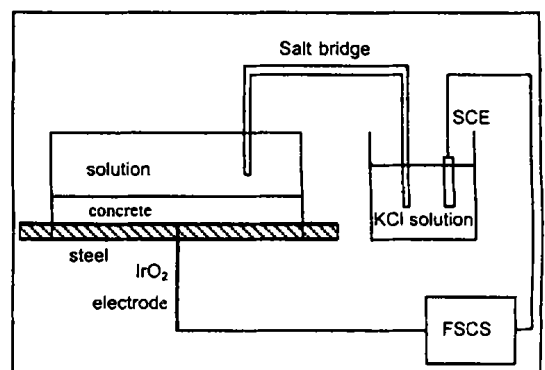


Fig 1 Arrangement for measuring pH at the interface of reinforced steel/ concrete by IrO_2 electrode

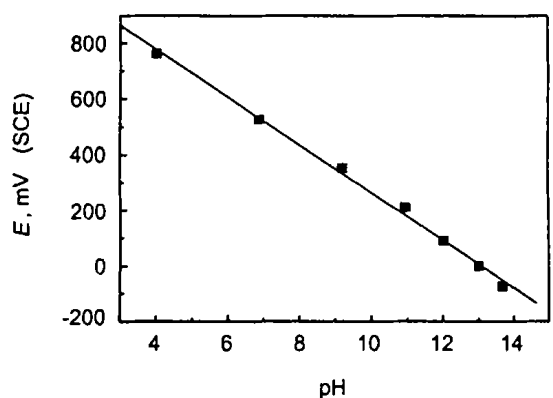


Fig 2 Potential-pH diagram for a fresh Pt/ IrO_2 electrode prepared by anodic electrodeposition

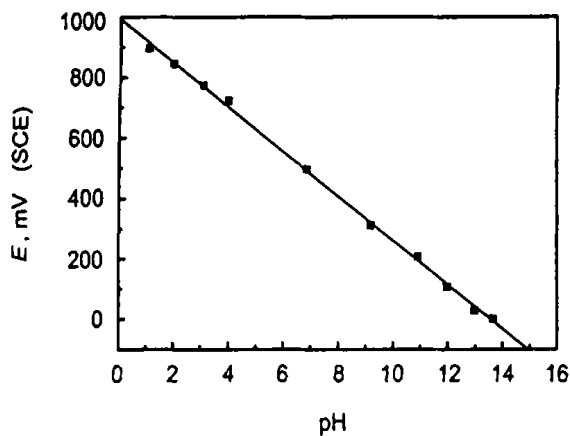


Fig 3 Potential-pH diagram for a fresh Ir/IrO₂ electrode treated by carbonate at high temperature

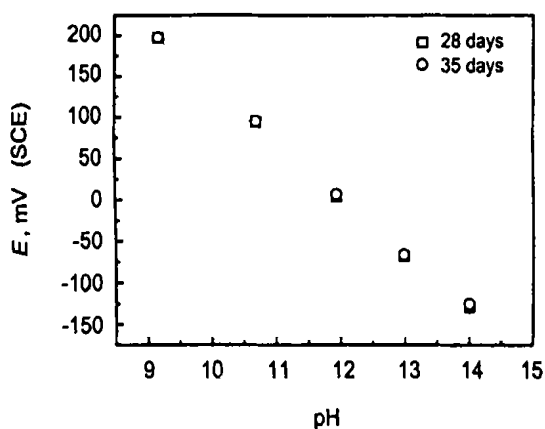


Fig 4 Potential-pH diagram for an aged Ir/IrO₂ electrode treated by carbonate (aged for 28 and 35 days)

1.7 腐蚀数据采集系统

自制联机控制的多路腐蚀数据采集系统是由 ADC 数据采集板和数据处理软件等部分组成。ADC 数据采集有 16 个通道,可同时采集 16 个样品的腐蚀数据。系统主模块功能是:设置实验参数、采集腐蚀数据模式和数据图形显示(如电压-时间关系等)。腐蚀数据采集系统设有简单方便的操作界面,可实时将采集的数据用图形表示。数据还可转化成 ORIGIN 软件的数据格式,利用 ORIGIN 软件处理实验结果。

2 结果与讨论

2.1 电化学沉积法制备的 IrO₂ 的性能

用电化学阳极沉积法制备的 Pt/IrO₂ 电极测量一系列已知 pH 的标准缓冲溶液,考察 Pt/IrO₂ 电极对氢离子线性敏感性,结果表明, Pt/IrO₂ 电极对氢离子具有良好的响应特性(图 2),而且 Pt/IrO₂ 电极

的电位-pH 响应具有良好的重现性。实验发现,当铂丝上沉积的 IrO₂ 量不足时,响应电位呈不稳定。用电化学阳极沉积法制备的 IrO₂-pH 电极不够致密,容易脱落,只能短暂时间使用。而钢筋/混凝土体系的 pH 测量要求电极必须具备较好的机械性能和长期稳定性。因此,用电化学阳极沉积法制备的 Pt/IrO₂ 电极不适宜长期埋入钢筋/混凝土体系进行原位跟踪测量。

2.2 高温碳酸盐氧化法制备的 IrO₂ 的性能

采用碳酸盐高温氧化法制备的 IrO₂ 结构致密,结合牢固。未经老化的 IrO₂ 电极响应电位较不稳定,而经过老化后, IrO₂ 电极的响应电位相当稳定。由图 3 可见,电位-pH 值线性关系良好,且在 pH 0~14 之间均有良好的线性响应关系。

刚制备好的新鲜 IrO₂-pH 电极浸泡于混凝土模拟孔隙液(SPS)中进行老化,老化过程 IrO₂ 电极电位会发生漂移。开始电位变化较快,14 天后电位漂移量逐渐减少,老化 28 天后 IrO₂-pH 电极电位趋于稳定。经老化后的 IrO₂ 电极的电位漂移量在 1mV/d 范围内,具有相当好的时间稳定性。图 4 结果表明,经充分老化后, IrO₂ 电极的电位-pH 线性行为可持续 7 天,仍基本不变。

实验发现,新鲜 IrO₂-pH 电极响应斜率为 65 mV/pH~75 mV/pH,随老化过程响应斜率逐渐减小,完全老化后,电极电位趋于稳定,响应斜率为 59 mV/pH~65 mV/pH,基本接近斜率理论值。在电极老化过程, IrO₂ 可发生水合作用,生成不稳定的水合羟基氧化物,导致电位的漂移。不同的水合羟基氧化物带电量不同,对氢离子的响应也就不一样,其 Nemst 响应斜率呈不断变化的趋势。直到水合过程达到平衡,电极的响应斜率稳定,电位漂移停止,电极才完全稳定。对碳酸盐氧化法制备的 IrO₂ 进行 Raman 光谱表征(图 5),结果表明,经过碳酸盐高温氧化后铂丝表面主要成分为 IrO₂。

2.3 钢筋/混凝土界面 pH 值的测量

实验采用(a)新拌制的混凝土;(b)已经过固化和养护的混凝土。从 IrO₂ 电极测得的钢筋/混凝土界面 pH 值对时间的变化曲线(图 6)看,钢筋/新制混凝土界面 pH 明显高于钢筋/预先固化混凝土界面 pH,表明新拌制混凝土随着的固化和养护过程发生的水合反应,碱性的反应产物可在混凝土微孔内和金属/混凝土界面积累,从而使得钢筋/混凝土界面 pH 提高,界面 pH 甚至可高达 13,充分碱性的界面化学环境有利于金属表面稳定钝化膜的形成。对于已经过固化和养护的混凝土,由于混凝土固化过程的水合反应已基本完成,样品制备过程混凝土表

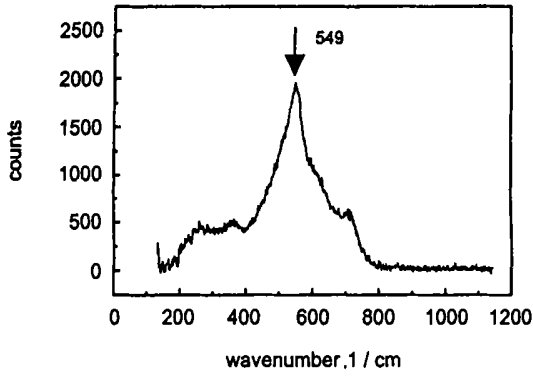


Fig 5 Raman spectrum for an iridium oxide electrode treated by carbonate

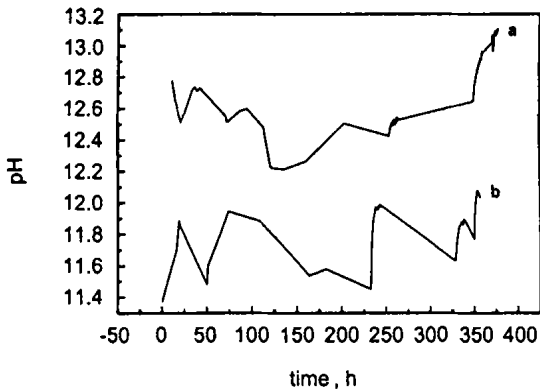


Fig 6 Time dependence of pH at the steel/ concrete interface in 3% NaCl. IrO₂-pH sensor was installed at the interface (a) before the cement paste was hardened, and (b) for the hardened paste

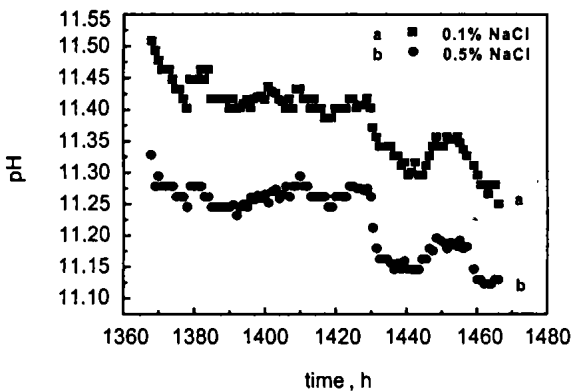


Fig 7 Time dependence of pH at steel/ concrete interface in NaCl solution with different concentration. (a) 0.1%, and (b) 0.5%

面的大部分碱性产物流失, 样品制备好后混凝土微孔内的碱性产物可部分扩散到界面, 仍可使得钢筋/

混凝土界面呈碱性, 但 pH 值却较低, 因此, 金属表面钝化膜不稳定, 在环境作用下易发生腐蚀破坏。

图 7 是用 IrO₂-pH 电极测量不同的介质环境对钢筋/混凝土界面 pH 的影响. 在早期阶段, 不同氯离子浓度的环境介质对钢筋/混凝土界面 pH 值的影响不大, 测量界面 pH 较不稳定. 这是由于 (1) 外部介质中的氯离子通常需要较长的时间才能通过混凝土层渗透到钢筋/混凝土界面, 这主要决定于混凝土的状态及厚度. (2) 到达钢筋/混凝土界面的氯离子并不能直接影响界面的 pH, 当钢筋/混凝土界面保持充分碱性, 少量的氯离子也难以破坏金属表面的钝性.

实验结果(图 7)表明, 随着浸渍时间的延长, (1)外部介质中的氯离子通过混凝土层渗透到钢筋/混凝土界面, 促使界面 pH 降低. (2)环境介质中氯离子浓度大小对钢筋/混凝土界面 pH 值的下降程度具有一定影响, 氯离子浓度越大, 界面 pH 值降得越低. 在环境的作用下(如孔溶液的碳酸化等), 若达到临界的界面化学环境, 就有可能发生金属的溶解破坏, 腐蚀反应可进一步促使界面 pH 的降低, 导致钢筋的腐蚀破坏. 在钢筋腐蚀破坏过程中, 界面的氯离子和 pH 扮演着关键性和协同作用.

3 结论

1 制备了性能良好的 IrO₂-pH 电极, 该电极线性响应范围宽 (pH 0-14), 响应速度快, 机械性能良好, 且经过老化后具有长期稳定性, 适合长期原位跟踪测量钢筋/混凝土界面的 pH 值及变化.

2 建立一种适合于原位测量钢筋/混凝土界面的 pH 值的实验方法, 研究表明采用 IrO₂-pH 电极测量钢筋/混凝土界面的 pH 值是可行的.

3 初步在原位测量了不同条件下钢筋/混凝土界面的 pH 值及其动态变化行为.

参考文献:

- [1] Lewandowski Z, Lee W S, Characklis W G, et al. Corrosion, 1989, 45: 92
- [2] Ives D J G, Janz G J. Academic New York, 1961
- [3] Gubb W T, King L H. Analytical chemistry, 1980, 52(2): 270
- [4] Kinoshita K, Madou M J. J. Electrochem. Soc. 1984, 131(5): 1089
- [5] Hitchman M. L., Ramanathan S. Analyst, 1988, 113: 35
- [6] 范宏斌. 化学传感器 1996, 2(16): 99
- [7] 林昌健, 孙海燕, 杜荣归等. 电化学, 1996(2): 372
- [8] 张建民. 厦门大学理学博士学位论文, 1998, 88