Journal of Electrochemistry

Volume 20 | Issue 2

2014-04-28

In Situ Detection on Electrochemical Chloride Removal of Reinforcement in Concrete by Combined pH/Cl$^-$ Probes

Jing-jing WANG

Shi-gang DONG
College of Energy, and School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian, China;, sgdong@xmu.edu.cn

Xiao-juan ZHANG

Hong-wei LV

Yun-chang WU

Rong-gui DU

Chang-jian LIN
State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;College of Energy, and School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian, China;, cjlin@xmu.edu.cn

Recommended Citation
Jing-jing WANG, Shi-gang DONG, Xiao-juan ZHANG, Hong-wei LV, Yun-chang WU, Rong-gui DU, Chang-jian LIN. In Situ Detection on Electrochemical Chloride Removal of Reinforcement in Concrete by Combined pH/Cl$^-$ Probes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014 , 20(2): 95-100.
DOI: 10.13208/j.electrochem.130531
Available at: https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss2/1

第 20 卷 第 2 期
2014 年 4 月

电化学
JOURNAL OF ELECTROCHEMISTRY

Vol. 20 No. 2
Apr. 2014

DOI: 10.13208/j.electrochem.130531
Cite this: *J. Electrochem.* **2014**, *20*(2): 95-100

Artical ID:1006-3471(2014)02-0095-06
Http://electrochem.xmu.edu.cn

pH/Cl^- 复合探针技术对钢筋混凝土电化学除氯的原位检测

王静静[1], 董士刚[2*], 张小娟[1], 吕虹玮[2], 伍运昌[1], 杜荣归[1], 林昌健[1,2*]

(1. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005;
2. 厦门大学能源学院, 能源研究院, 福建 厦门 361102)

摘要: 采用恒电流法电化学除氯处理受氯离子污染的钢筋混凝土试样, 并用 pH/Cl^- 复合探针原位检测电化学除氯过程钢筋混凝土不同位置孔隙液的氯离子含量与 pH 值分布,同时用线性极化曲线和交流阻抗谱图等电化学技术考察钢筋的腐蚀性能,探讨电化学除氯过程的混凝土微环境和钢筋腐蚀速率. 研究结果表明:在电化学除氯过程,混凝土孔隙液的氯离子浓度逐降,而 pH 值在初期略有升高,随之其 pH 值略降;电化学除氯施加的阴极电流,使钢筋处于阴极极化状态而得到保护;除氯停止(即退极化)后钢筋的腐蚀电位明显正移,腐蚀电流降低,极化电阻升高,表明电化学除氯能改善钢筋的腐蚀环境,降低钢筋的腐蚀速率.

关键词: pH/Cl^- 复合探针; 电化学除氯; 钢筋混凝土; 腐蚀

中图分类号: O646　　**文献标识码:** A

混凝土中钢筋腐蚀, 本质上是一种电化学过程. 氯盐的侵入是引起钢筋腐蚀的主要元凶. 电化学除氯能减少或消除混凝土的氯离子,可使已经活化锈蚀的钢筋表面重新钝化,是一种高效、快速、非破损型的钢筋混凝土修复技术. 电化学除氯的装置与外加电流阴极保护相似,由钢筋阴极、辅助阳极、碱性电解质溶液和直流电源构成回路. 电化学除氯的工作原理与外加电流阴极保护极不相同,对钢筋施加短时间内较大的阴极电流($1\sim2\ A\cdot cm^{-2}$)后,其表面发生阴极反应,生成大量 OH^-,使钢筋 / 混凝土界面的 pH 值升高, 混凝土的 Cl^- 和 OH^- 在电场作用下向混凝土外部的辅助阳极迁移,降低钢筋周围 Cl^- 浓度,改善钢筋/混凝土界面的化学环境[1-2].

自上世纪 80 年代开始对电化学除氯技术的研究主要关注除氯效率[3-5]、影响因素[6]、副作用[3, 7-8]及氯离子的迁移规律[9]等,并建立了一些与电化学相关的数学模型[10-11]. 目前电化学除氯技术已开始工业应用, 然而定量化评估及相关机理研究仍甚欠缺,其中定量检测电化学除氯过程混凝土的氯离子浓度和 pH 值分布是关键与难点. 对氯离子的测定,现有技术均在混凝土不同位置抽取芯样,磨粉、酸溶或水溶、得到悬浮液,以滴定法测定氯离子含量或自由氯离子含量[4-5, 12-13]. 这种技术较准确,但操作繁杂,属破坏性测量. 此外,可检测外加电解液中氯离子浓度变化以判定混凝土中剩余氯离子的含量[14-15]. 这种技术操作相对简单,但不能准确反映混凝土不同距离处的氯离子浓度变化. 混凝土 pH 值的测定也常用钻孔取样法[16-17],即分别在不同厚度的混凝土层钻取一定量的混凝土,研磨过筛,将其置于凉开水中,以酸度计测定其 pH 值,该方法操作繁杂,不能无损测量,更不适用于工业现场应用.

本文采用恒电流阳极氯化法和循环伏安法分别制作 Ag/AgCl 探针与 W/WO_3 探针, 并组装成 pH/Cl^- 复合探针, 将其埋置于混凝土的不同位置,检测电化学除氯过程钢筋混凝土不同位置的氯离子含量和 pH 值分布. 同时, 用线性极化曲线和电化学阻抗谱图测量钢筋的腐蚀性能,探讨电化学除氯过程混凝土中钢筋的腐蚀状态,以期为电化学除氯技术在钢筋混凝土修复与应用提供实验依据和技术支撑.

1 实　验

1.1 pH/Cl^- 复合探针

收稿日期: 2013-05-31, 修订日期: 2013-09-23　*通讯作者, Tel:(86-592)2189354, E-mail: sgdong@xmu.edu.cn; cjlin@xmu.edu.cn
国家自然科学基金项目(No. 21203158, No. 21021002)资助

1）Cl^- 探针的制备

将银丝(ϕ 0.5 mm ×1.5 cm，纯度 99.9%)置于 0.1 mol·L^{-1} HCl 溶液以 0.1 mA·cm^{-2} 恒电流阳极氯化 12 h，焊接导线，环氧树脂密封，露出 4 mm AgCl 尖端，即得 Cl^- 探针[18]. 在一系列标准 NaCl 溶液测量 Cl^- 探针的电极电位，制作 Cl^- 工作曲线.

2）pH 探针的制备

将 W 丝(ϕ 0.5 mm×10 cm)置于 pH=7 的 K_2HPO_4 和 KH_2PO_4 混合液(1:1，by mole)，在 -0.5 ~ 1.5 V(vs. SCE)范围循环伏安扫描，扫描速率 400 mV·s^{-1}，周期 500. 环氧树脂包封被氧化的 W 丝，露出 4 mm 尖端即可. 在 pH 值不同的 Britton-Robinson 缓冲溶液[19]中测量 pH 探针的电极电位，制作 pH 工作曲线.

将 Cl^- 探针和 pH 探针用环氧树脂复合于一体，组装成 pH/Cl^- 复合探针. 在 1 ~ 0.001 mol·L^{-1} 氯离子浓度范围，氯离子探针电极电位与氯离子浓度对数呈线性关系，斜率 -52.6 mV，满足氯离子浓度测量的需求. 在 pH = 7 ~ 13 范围，pH 探针电极电位与 pH 值呈线性关系，斜率 -59.8 mV，满足 pH 值测量的需求.

1.2 混凝土试样

实验钢筋为建筑用 R235 钢筋，加工圆柱形试样（规格为 ϕ 0.5 cm× 10.0 cm). 钢筋两端各约 2 cm 用环氧树脂密封，其一端焊接铜导线，钢筋电极侧表面(ϕ 0.5 cm × 6.0 cm)为工作面，用喷砂法清除表面锈层.

用 42.5 号普通硅酸盐水泥、河砂(最大 ϕ = 0.9 mm)拌制水泥砂浆，其水灰比为水:水泥:砂子 = 0.6:1:3(by mass)，混凝土试样为 ϕ7.5 cm× 8.0 cm 圆柱，钢筋电极置于混凝土试样中央，距钢筋分别为 2 mm、12 mm 和 22 mm 处埋置 pH/Cl^- 复合探针. 混凝土拌制过程掺入 3%(相对于水泥质量) NaCl. 混凝土成型 24 h 脱模，在相对湿度大于 95% 环境中养护 28 d. 图 1 为混凝土试样的结构示意图.

1.3 电化学除氯

图 2 给出电化学除氯实验装置示意图. 外电解质溶液为饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液，DHD 6020 型直流电源，不锈钢网为辅助阳极. 对埋置于混凝土中的 R235 钢筋施加 1 A·m^{-2}(以混凝土表面积计)阴极电流. 定期检测混凝土中 pH 值、Cl^- 浓度以及钢筋腐蚀情况. 为避免干扰，断开电化学除氯电路的电源后检测.

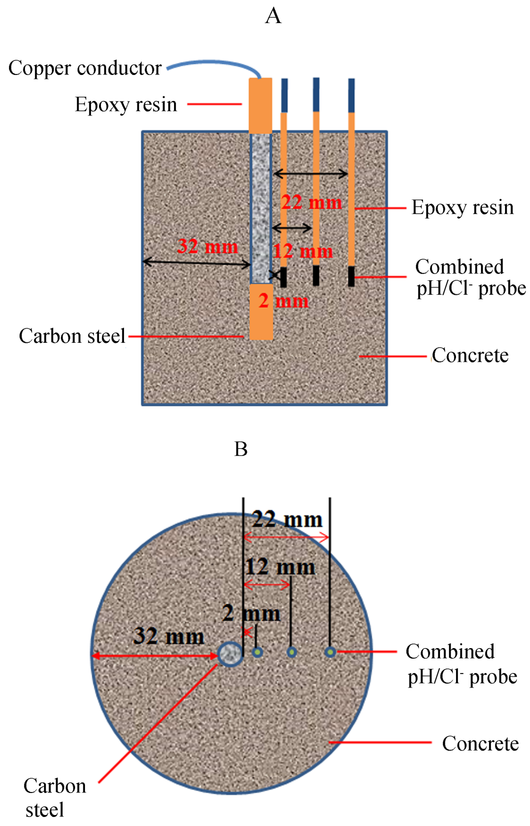

图 1　混凝土试样结构示意图　A. 纵剖面；B. 横截面

Fig.1　Schematic diagrams of concrete specimens

A. Longitudinal section; B. Cross section

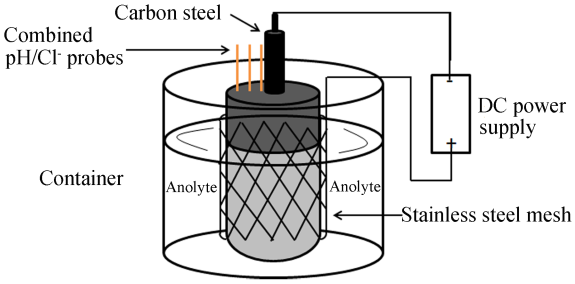

图 2　电化学除氯实验装置示意图

Fig.2　Setup for electrochemical chloride removal

1.4 电化学测试

埋置于混凝土的 R235 钢筋工作电极，饱和甘汞参比电极(SCE)，不锈钢网辅助电极及饱和 $Ca(OH)_2$ 电解液组成三电极体系. 使用 Autolab PGSTAT30 电化学工作站考察钢筋混凝土线性极化曲线和电化学阻抗谱图，线性极化扫描范围为(±10)

mV (vs. OCP)，扫描速率为 0.167 mV·s^{-1}. 电化学阻抗谱图测试在开路电位下测试，激励信号微振幅 10 mV，频率范围 10^5 ~ 10^{-2} Hz. 电化学测试数据利用 Autolab 电化学工作站自带软件拟合.

2　结果与讨论

2.1　混凝土孔隙液 Cl^-浓度和 pH 值

图 3 示出电化学除氯过程混凝土不同位置 Cl^-浓度-时间曲线. 可以看出，电化学除氯前，混凝土孔隙液 Cl^- 浓度高达 0.65 mol·L^{-1}，电化学除氯过程，孔隙液的 Cl^- 浓度逐渐降低. 距离钢筋最近的2 mm 处的 Cl^- 浓度下降最明显，1 d即降至0.5 mol·L^{-1}，7 d Cl^- 浓度已小于 0.1 mol·L^{-1}. 距离稍远的 12 和 22 mm 处，Cl^- 浓度均较高，钢筋附近的 Cl^- 去除效率较优. 值得注意的是，12 mm 处 Cl^- 浓度高于 22 mm 处，说明靠近钢筋电极和辅助电极的区域除氯效率均较高. 这归因于近电极的位置有较强的电场作用. 近钢筋（阴极）区域，氯离子等阴离子受排斥力较大，电场作用下向阳极迁移；而 22 mm 处距离混凝土表面仅 10 mm 左右，较靠近辅助阳极（不锈钢网），其对氯离子等阴离子有较大引力，氯离子可迅速移向阳极，迁出混凝土外，并且电解质液氯离子浓度较低，混凝土表层的氯离子也可通过渗透排出混凝土之外. 然而，12 mm 处氯离子受到的排斥力和吸引力相对较小，故此处 Cl^- 浓度较高. 4 d 之前 Cl^- 浓度变化较快，而后 Cl^- 浓度变化趋缓. 电化学除氯效率还受通电量的影响[20]. 研究表明，通电量小于 1500 A·h·m^{-2} 除氯效率较高，通电量大于 1500 A·h·m^{-2} 除氯效率反而降低，即随除氯时间延长，Cl^- 去除速率降低. 这说明过度延长电化学除氯时间，除氯效果不佳.

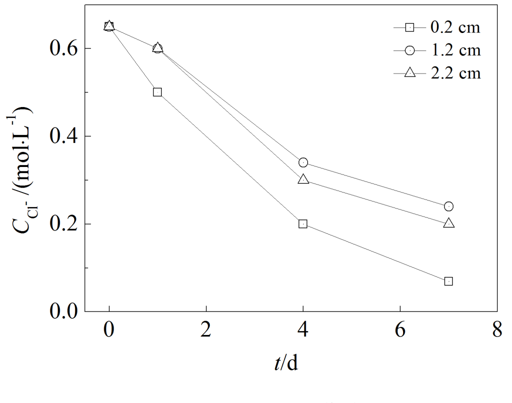

图 3 不同距离处 Cl^- 浓度-时间曲线

Fig. 3 Curves of Cl^- concentration-time at different distances from rebar

图 4 是电化学除氯过程中混凝土孔隙液 pH 值-时间曲线. 可以看出，除氯 1 d 2 mm 处 pH 值明显升高，其在阴极区反应如下：

$$2H_2O + O_2 + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{1}$$

$$H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow \tag{2}$$

反应生成的 OH^- 使钢筋附近的混凝土孔隙液 OH^- 浓度增加，pH 值升高. OH^- 在电场的作用下和 Cl^- 一起向混凝土外部迁移，时间延长，电场迁移超过了阴极反应的作用，故 pH 值逐降. 尽管如此，2 mm 处 pH 值在整个电化学除氯过程中仍较高，大于 12.3. 而 12 和22 mm处距离钢筋阴极较远，受到阴极反应产生的 OH^- 的影响较弱. 电场作用下孔隙液中 OH^- 也随 Cl^- 一起向混凝土外部迁移，pH 值逐降. 22 mm 处的 pH 值始终大于 12 mm 处，因 22 mm 处距离混凝土表层较近，电解液为碱度较高的饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液，溶液部分 OH^- 可扩散至混凝土孔隙，起着补充作用，导致 pH 值较高，后期甚至可高于钢筋表面附近的 pH 值.

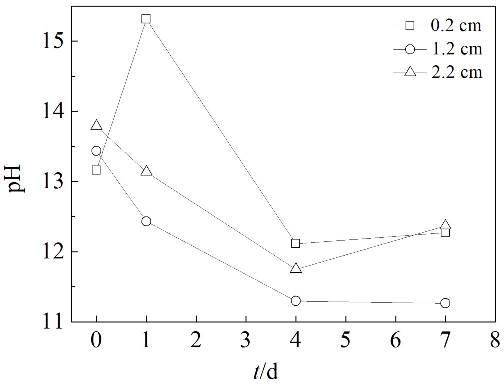

图 4 不同距离处 pH 值-时间曲线

Fig. 4 Curves of pH value-time at different distances from rebar

2.2 电化学除氯对钢筋混凝土腐蚀行为的影响

表 1 列出电化学除氯过程腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻等腐蚀电化学参数. 可以看出，电化学除氯 4 d，腐蚀电位 E_{corr} 负移，腐蚀电流密度 i_{corr} 升高，极化电阻 R_p 减小.这是因为电化学除氯过程对钢筋施加了较大的阴极极化电流，即使短时间断开电化学除氯电源，钢筋/混凝土界面仍有负电荷富集，钢筋处于阴极保护状态. Gao 等[21]也观察到类似现象. 此外，在除氯过

表 1 钢筋线性极化曲线的电化学参数

Tab.1 Electrochemical parameters according to linear polarization curve

Time/d	i_{corr}/(μA·cm^{-2})	R_p/Ω	E_{corr}/V
0	1.16	474	-0.711
4	3.52	227	-1.07
7	5.74	149	-1.10
2 (dried)	1.10	458	-0.393

程，混凝土处于完全湿润状态，其导电性能提高，极化电阻降低，因此检测到了较高表观腐蚀电流，而这并不代表钢筋发生了严重的腐蚀现象. 为了更准确地判断钢筋的腐蚀状态，将混凝土试样电化学除氯 7 d 并干燥 2 d 后再进行电化学测试，其 E_{corr} 正移至 -0.393 V，因混凝土大部分的 Cl^- 已去除，钢筋表面发生再钝化. 同时，腐蚀电流 i_{corr} 也有所降低，极化电阻 R_p 值增大，说明电化学除氯后混凝土中钢筋的耐腐蚀性提高.

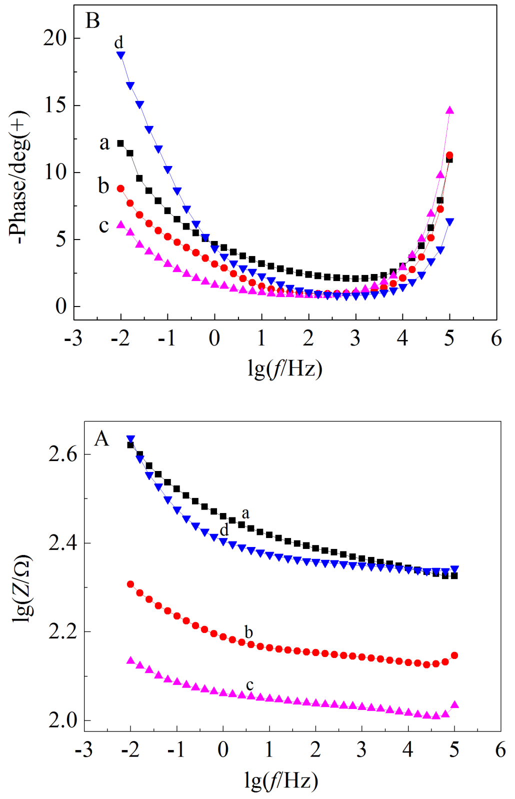

图 5 电化学除氯过程混凝土中钢筋的 Bode 图（A）和总阻抗相位图（B）

a. 0 d; b. 4 d; c. 7 d; d. 2 d (dried)

Fig. 5 Lg|Z| plots (A) and Bode phase plots (B) of reinforcing steel in concrete during electrochemical chloride removal

a. 0 d; b. 4 d; c. 7 d; d. 2 d (dried)

图 5 是电化学除氯过程混凝土中钢筋的 Bode 图. 可以看出，电化学除氯对混凝土钢筋的电化学阻抗谱图有明显影响，电化学除氯过程，钢筋阻抗值和相位角变小，说明混凝土的电阻率降低，电化学除氯过程混凝土孔隙含水量增大，且钢筋阴极反应产生 OH^- 离子，使混凝土导电性增强. 钢筋的阻抗值和相位角随之减小，在电化学除氯过程中施加阴极电流，钢筋阴极极化，其表面状态发生显著变化. 混凝土是一种闭塞体系，短时间断开电化学除氯电流，混凝土内部仍存在着残余电场，钢筋处于阴极极化，可能伴随发生相应的阴极反应. 电化学除氯 7 d 并干燥 2 d 后，钢筋的阻抗值和相位角变大，又恢复至钝态. 钢筋表面完全退极化，由于此时混凝土孔隙液 Cl^- 含量较少，钢筋表面又重建钝态，腐蚀速率降低.

3 结 论

用 pH/Cl^- 复合探针技术原位检测电化学除氯不同位置钢筋混凝土的 pH 值分布和 Cl^- 含量. 电化学除氯处理可明显降低混凝土孔隙液中 Cl^- 浓度，短时间内可提高钢筋附近孔隙液的 pH 值，随之 pH 值略有降低. 电化学除氯过程混凝土中钢筋的电位较负，处于阴极极化和被保护状态，实际腐蚀速率很低. 电化学除氯完成后，混凝土中钢筋的腐蚀电位明显正移，腐蚀电流降低，钢筋发生再钝化，其耐腐蚀性增强. 除氯时间过长混凝土孔隙液 pH 值降低，且因阴极反应产生大量氢气，可能引发其它不利影响，故应选取适宜的除氯时间.

参考文献(References):

[1] Polder R B, van den Hondel H. Electrochemical realkalisation and chloride removal of concrete: State of the art, laboratory and field experience[M]. TNO Building and Construction Research, 1992.

[2] Hansson I, Hansson C M. Electrochemical extraction of chlorides from concrete part I—A qualitative model of the process[J]. Cement and Concrete Research, 1993, 23(5): 1141-1152.

[3] Orellan J, Escadeillas G, Arliguie G. Electrochemical chlo-

ride extraction: Efficiency and side effects[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(2): 227-234.

[4] Garcés P, Sánchez de Rojas M, Climent M. Effect of the reinforcement bar arrangement on the efficiency of electrochemical chloride removal technique applied to reinforced concrete structures [J]. Corrosion Science, 2006, 48 (3): 531-545.

[5] Swamy R N, McHugh S. Effectiveness and structural implications of electrochemical chloride extraction from reinforced concrete beams[J]. Cement & Concrete Composites, 2006, 28(8): 722-733.

[6] Yeih W, Chang J J, Hung C C. Selecting an adequate procedure for the electrochemical chloride removal [J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(3): 562-570.

[7] Siegwart M, Lyness J F, McFarland B J. Change of pore size in concrete due to electrochemical chloride extraction and possible implications for the migration of ions[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(8): 1211-1221.

[8] Ismail M, Muhammad B. Electrochemical chloride extraction effect on blended cements [J]. Advances in Cement Research, 2011, 23(5): 241-248.

[9] Yao W, Zhao Z. Chloride transference during electrochemical chloride extraction process[J]. Science China-Technological Sciences, 2010, 53(6): 1466-1470.

[10] Andrade C, Diez J, Alaman A, et al. Mathematical modelling of electrochemical chloride extraction from concrete [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25 (4): 727-740.

[11] Sa'id-Shawqi Q, Arya C, Vassie P. Numerical modeling of electrochemical chloride removal from concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(3): 391-400.

[12] Ihekwaba N, Hope B, Hansson C. Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(7): 1095-1107.

[13] Fajardo G, Escadeillas G, Arliguie G. Electrochemical chloride extraction (ECE) from steel-reinforced concrete specimens contaminated by “artificial” sea-water[J]. Corrosion Science, 2006, 48(1): 110-125.

[14] Hong D H. Corrosion and protection of reinforcement in concrete[M]. Beijing: China Railway Publishing House, 1998.

[15] Arya C, Sa'id-Shawqi Q, Vassie P. Factors influencing electrochemical removal of chloride from concrete [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(6): 851-860.

[16] Ma K L, Xie Y Y, Long G C. Corrosion behavior and destructive mechanism of bridge concrete structyre under chloride salt environment [J]. Joural of Architecture and Cival Engineering, 2008, 25(3): 32-36.

[17] Jiang Z W, Yang K F, Pan W W. Study on effectiveness of electrochemical realkalization for carbonated concrete [J]. Joural of Building Materials, 2012, 15(1): 17-21.

[18] Dong S G, Lin C J, Hu R G, et al. Effective monitoring of corrosion in reinforcing steel in concrete constructions by a multifunctional sensor[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(4): 1881-1888.

[19] Analytical chemistry section of Hangzhou University. The hangbook of Analytical Chemistry[M]. 2nd Section. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1982.

[20] Guo Y X(郭育霞), Gong J X(贡金鑫). Study on electrochemical chloride extraction of reinforced concrete[J]. Joural of Taiyuan University of Technology(太原理工大学学报), 2011, 42(6): 588-592.

[21] Gao X, YangY, Deng H. Electrochemical changes of pre-corroded steel reinforced concrete due to electrochemical chloride extraction[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2011, 6(6): 1797-1809.

In Situ Detection on Electrochemical Chloride Removal of Reinforcement in Concrete by Combined pH/Cl$^-$ Probes

WANG Jing-jing[1], DONG Shi-gang[2*], ZHANG Xiao-juan[1], LV Hong-wei[2], WU Yun-chang[1],
DU Rong-gui[1], LIN Chang-jian[1,2*]
(1. *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen* 361005, *Fujian, China;* 2. *College of Energy, and School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen* 361102, *Fujian, China*)

Abstract: In this work, the concrete samples polluted by chloride ion were electrochemically treated using galvanostatic technique, and the distributions of chloride ion concentration and pH value in the polluted concretes were in-situ monitored by embedding a combined pH/Cl$^-$ probe during the electrochemical chloride removal. The corrosion behaviors of reinforcing steel in the concrete were simultaneously studied by using linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy techniques (EIS). The micro environment of the concrete and corrosion rate of steel were explored during the electrochemical chloride removal. It was indicated that the Cl$^-$ concentration in the concrete pore solution decreased with time, while the pH value around steel increased first in the early stage, and then decreased in a certain extent. The steel in the concrete was cathodically polarized and protected by the applied cathodic current. After the electrochemical chloride removal ceased (namely depolarization), the corrosion potential of steel was obviously shifted to a positive direction, the corrosion current decreased, and the corrosion resistance increased. This illustrates that the electrochemical chloride removal is enable to improve the corrosive environment of steel in concrete and to decrease the corrosion rate.

Key words: pH/Cl$^-$ probe; electrochemical removal chloride; reinforced concrete; corrosion