

双层钢筋混凝土的电化学脱盐研究

丁 铸^{a, b, c}, 董必钦^{a, b, c}, 张 鸣^{a, b, c}, 邢 锋^{a, b, c}

(深圳大学 a. 土木工程学院; b. 广东省滨海土木工程耐久性重点实验室; c. 建设工程生态技术研究所, 广东 深圳 518060)

摘要: 采用双层钢筋混凝土试件, 研究水与水泥的质量比、氯离子含量和保护层厚度对硅酸盐水泥混凝土电化学脱盐的影响, 通过测定混凝土不同深度处氯离子含量的变化, 分析脱盐效率随时间的变化趋势; 探讨电化学脱盐后混凝土力学性能和微观产物的变化。结果表明, 混凝土各部位氯离子的脱除效率与混凝土的密实性、氯离子的浓度梯度和混凝土中的电场强度密切相关; 混凝土的电化学脱盐效率随着水与水泥质量比的增加和保护层厚度的减小而提高; 初始氯离子的含量对脱盐效率的影响应考虑氯离子的浓度梯度和通电量而定; 电化学脱盐技术可降低混凝土中氯离子的含量, 进而提高钢筋混凝土的耐久性。

关键词: 混凝土; 电化学脱盐; 耐久性; 钢筋; 氯离子

中图分类号: TU528.07 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2012)04-0051-06

Electrochemical Chloride Extraction of Concrete with Two Layers of Steel Rebars

DING Zhu^{a, b, c}, DONG Biqin^{a, b, c},
ZHANG Ming^{a, b, c}, XING Feng^{a, b, c}

(a. College of Civil Engineering; b. Guangdong Provincial Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering; c. Ecological Technology Institute of Construction Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: The influences of mass ratio of water and cement, chloride content and cover thickness on the electrochemical chloride extraction (ECE) of Portland cement concrete were investigated, and the mechanical properties was discussed as well. The phase composition and morphology of hydration products of concrete desalting for different time was analyzed with X ray diffraction. The content of chloride in different depths and variation trend were analyzed. The results indicate that the efficiency of ECE is determined by the concrete density, chloride concentration gradient and electric field intensity. The electrochemical desalting efficiency increases with the increasing of mass ratio of water and cement, but the effect of the cover thickness is opposite. It is the concentration gradient and the electric flux that determinates the effect of desalting efficiency. The electrochemical

desalting can be used as an effective method to improve the durability of reinforced concrete.

Key words: concrete; electrochemical chloride extraction; durability; steel rebar; chloride ions

钢筋混凝土因其优异的综合性能而广泛应用于工程建筑中, 且已成为当今最常用的结构形式之一。然而, 外界的荷载和腐蚀因素耦合作用会严重劣化钢筋混凝土耐久性。已有研究表明, 对钢筋混凝土结构有破坏作用的各种腐蚀介质中, 尤其以氯盐的劣化最为严重^[1-2]。如何有效清除混凝土内的有害氯离子, 进而有效地抑制钢筋混凝土被腐蚀破坏是目前耐久性研究的热点问题。目前, 针对这种破坏也已提出了许多防护和修复技术, 其中电化学脱盐技术是一种行之有效的办法^[3]。

电化学脱盐原理是以混凝土中的钢筋作为阴极, 浸入(或埋入)混凝土表面电解质中的外部电极作为阳极, 在阴极与阳极之间通以直流电流, 电流密度一般为 1~3 A/m²(相对钢筋表面积)。在电场的作用下, 混凝土中的负离子(Cl⁻、OH⁻等)由阴极向阳极迁移, 正离子(Na⁺、K⁺、Ca²⁺等)由阳极向阴极迁移。Cl⁻由阴极向阳极迁移并脱离混凝土进入电解质的过程即为脱盐, 同时, 阴、阳极上发生相应的电化学反应, 从而达到脱盐的目的。Cl⁻由阴极向阳极的迁移过程与钢筋上电化学反应生成 OH⁻的过程是电化学脱盐、再碱化的主要过程, OH⁻的产生增大了钢筋附近孔隙中液体的 pH, 有利于钢筋恢复及维持钝态。通电一段时间后, 氯离子在阳极形成氯气外泄或溶于电解质溶液中, 从而达到减少混凝土中氯离子含量的目的; 而钢筋附近的 pH 升高使得钢筋恢复到钝化状态, 从而保护钢筋免遭腐蚀。

电化学脱盐综合了再碱化和除氯技术的优点, 通过对混凝土进行短时间的电化学处理, 旨在使已被碳化或受氯化物损害的钢筋得到腐蚀防护, 它突破传统物理修复与阴极保护技术的局限性, 且能从根本上解决钢筋腐蚀的问题, 所以该技术在钢筋混凝土的防护及处理方面发展很快^[4-5]。电化学脱盐处理的目的是脱除混凝土内有害氯离子和改善钢筋周围的介质环境条件, 但混凝土参数(如配合比、保护层厚度和氯离子

收稿日期: 2012-04-28, 修回日期: 2012-06-04。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 51172146; 国家杰出青年科学基金项目, 编号: 50925829; 广东省自然科学基金研究团队项目, 编号: 9351806001000001。

第一作者简介: 丁铸(1962—), 男, 博士, 教授, 研究方向为胶凝材料、混凝土耐久性等。E-mail: dz3693@126.com。

含量等)与混凝土脱盐效率之间的联系以及脱盐对混凝土结构性能的影响尚存异议^[6-7]。为了提高钢筋混凝土结构的使用寿命,研究电化学脱盐和混凝土参数及其相互影响之间的关系,有利于电化学脱盐技术在钢筋混凝土工程中的应用。

在平均脱盐效率、脱盐后混凝土宏观性能变化等方面的已有研究通常注重脱盐的即时效果,偏重于单层钢筋混凝土试件的研究。本文中采用双层钢筋混凝土试件,研究混凝土中氯离子含量、水与水泥的质量比(简称水灰比)和保护层厚度对电化学脱盐影响,并对其影响机理进行分析;探讨电化学脱盐技术对混凝土微观结构和宏观性能的影响,为电化学在钢筋混凝土

耐久性方面的研究应用提供理论依据和指导。

1 实验

1.1 原料

主要原料:硅酸盐水泥(PC),深圳海星小野田水泥厂生产 PO42.5 级水泥;深圳本地 II 区中砂,细度模数为 2.8;连续级配花岗岩碎石,粒径为 5~20 mm;自来水,符合 JGJ 63—1989 混凝土拌合用水标准;直径为 8 mm 的光圆钢筋,加工成长为 150 mm 的段,用 600 号砂纸打磨后采用酒精去除油污,并置于干燥容器中保存待用。水泥的物理性能和化学成分如表 1 所示,混凝土的配合比设计如表 2 所示。

表 1 水泥的化学组成和基本性能

Tab.1 Physical properties and chemical constituents of Portland cement

质量分数/%				基本性能				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	比表面积/(m ² ·kg ⁻¹)	初凝时间/min	终凝时间/min	标准稠度用水量/%	28 d 抗压强度/MPa
20.43	4.70	3.38	64.73	362.0	140	245	26	62.8

注:标准稠度用水量按水泥质量的百分数计。

表 2 混凝土的配合比

Tab.2 Mix proportion of concrete

水灰比 ^{a)}	水泥用量/(kg·m ⁻³)	水用量/(kg·m ⁻³)	砂用量/(kg·m ⁻³)	碎石用量/(kg·m ⁻³)	NaCl 用量/(kg·m ⁻³) ^{b)}		
					w(Cl ⁻)=1%	w(Cl ⁻)=3%	w(Cl ⁻)=5%
0.4	470	188	717	1 075	7.75	23.14	38.73
0.5	420	210	708	1 062	6.92	20.76	34.61

注:a)水灰比为水与水泥的质量比,简称为水灰比;b)氯化钠(NaCl)的加入量按 Cl⁻占水泥质量的分数的换算得到。

1.2 实验方法

按照《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》和 T 0553—2005《水泥混凝土立方体抗压强度试验》的力学性能试验要求安排实验。混凝土试样尺寸为 150 mm×150 mm×120 mm,试块中均匀设置双层直径为 8 mm、长为 150 mm 的光圆钢筋 4 根,钢筋两端各露出混凝土 15 mm,混凝土保护层厚度分别设计为 20、30、40 mm,每组 3 个。混凝土成型后置于标准养护室(温度为(20±1)℃,相对湿度为(90±4)%)中,养护 24 h 后脱模。混凝土试样脱模后放入标准养护池(温度为 20℃,饱和石灰水)中养护 28 d。自然条件(温度为 25℃左右,平均湿度为 69%)下静置 6 个月以待脱盐实验。实验采用 Ca(OH)₂ 饱和溶液作为电解质溶液,不锈钢网作为阳极网,每 4 d 更换一次溶液和钢丝网。采用钢筋混凝土施加 3 A/m²(相对于埋入混凝土中的钢筋表面积)的电流密度和低于 30 V 的电压进行脱盐实验。参考 JTJ 270—1998《水运工程混凝土试验规程》的混凝土中砂浆的水溶性氯离子含量测定的方法,采用瑞士万通公司制造的自动电位滴定仪测定溶液中氯离子浓度,该仪器使用硝酸银溶液

对氯离子进行滴定,精确度为 20 L。3 个脱盐区(、、区)距脱盐面的深度分别为 20、80、130 mm。样品脱盐模型和取样区域划分分别如图 1 和图 2 所示。电化学脱盐效率和氯离子含量按以下式(1)和式(2)计算:

$$a=(1-w_i/w_0) \times 100\%, \quad (1)$$

$$w=\frac{0.03545cVV_1}{mV_2}, \quad (2)$$

式中:a 为电化学脱盐效率,%;w_i 为脱盐后混凝土内氯离子的质量分数,%;w₀ 为脱盐前混凝土的氯离子的质量分数,%;w 为氯离子的质量分数,%;c 为硝酸银溶液

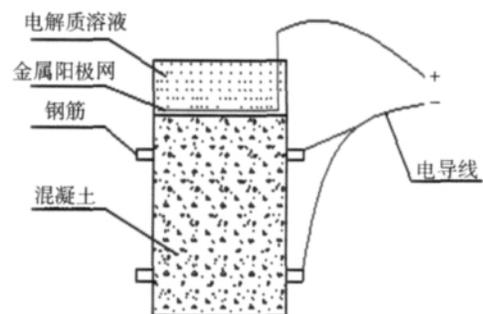


图 1 混凝土脱盐模型图

Fig.1 Setup of electrochemical chloride extraction for concrete

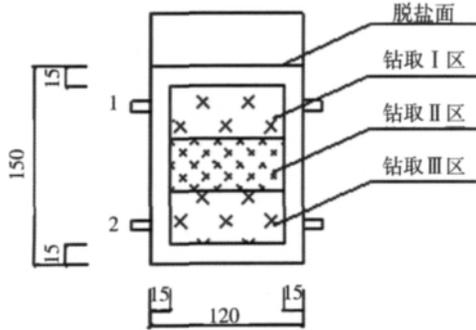


图 2 混凝土样品脱盐区域划分

Fig.2 Electrochemical chloride extraction zones partition in concrete specimen

的物质的量浓度, mol/L; V 为滴定消耗的硝酸银溶液的体积, mL; m 为试样的质量, g; V_1 为浸泡样品的水的体

积, mL; V_2 为每次滴定时提取的滤液的体积, mL。

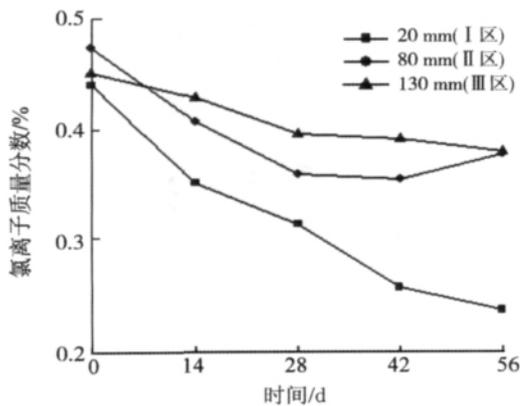
采用 DX-2500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析水泥水化产物的物相; 粘结强度的测定采用 Reger 电子式拉伸实验机测试。

2 结果与分析

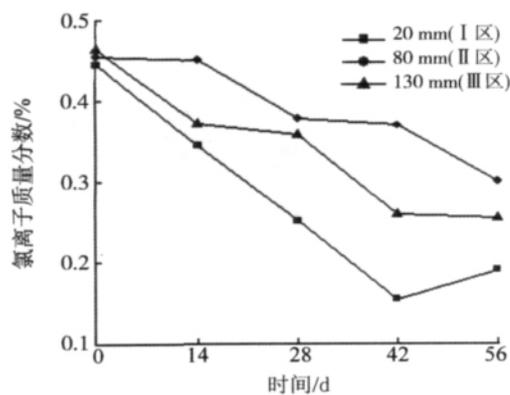
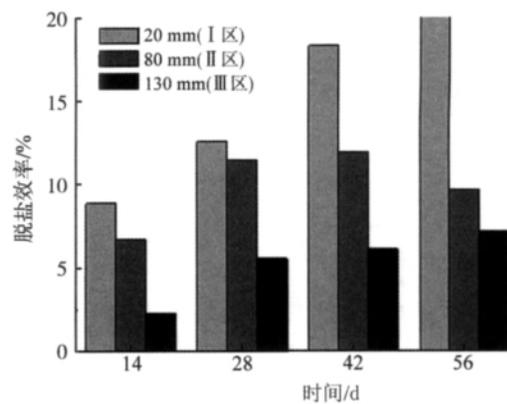
2.1 水灰比对混凝土电化学脱盐的影响

为了探讨水灰比与混凝土电化学脱盐之间的联系, 采用氯离子质量分数为 3% (以水泥质量计), 电流密度为 3 A/m^2 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液, 研究水灰比分别为 0.4 和 0.5 的混凝土在不同的脱盐时间之后, 混凝土中氯离子含量的变化和脱盐效果, 如图 3 所示。

可以看出, 随着脱盐时间的延长, 混凝土内部氯



(a) 水灰比为 0.4



(b) 水灰比为 0.5

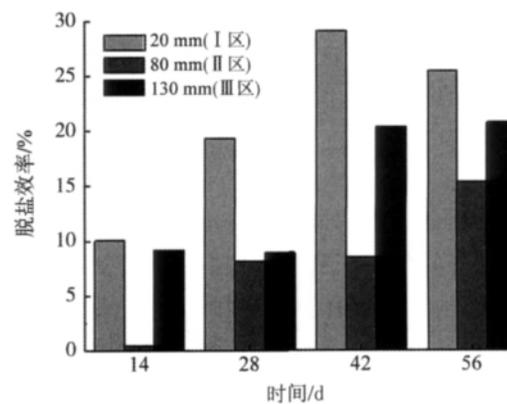


图 3 水灰比对混凝土脱盐效果影响

Fig.3 Influence of water and cement ratio on desalting efficiency of concrete

离子含量逐渐降低, 脱盐效率亦随之提高。相同的脱盐时间和深度, 水灰比为 0.5 的混凝土的氯离子和脱盐效率的相应数值高于水灰比为 0.4 的混凝土。这是由于混凝土水灰比增大, 引起体系孔隙率增大, 则所含的扩散通道较多, 电化学脱盐处理时, 自由离子迁移所受阻力较小, 相同条件下离子迁移数量多, 有利于传质的进行。对于相同水灰比的混凝土, 不同分区的混凝土氯离子含量和脱盐效率有所不同, 随着离表面阳极溶液深度和与钢筋距离的增大而降低。这是由

于阳极溶液和阴极钢筋之间引起各处电势差不同造成的。区处的脱盐量最高, 区和区处的脱盐量相对很低。区处氯离子含量减少不显著, 随着脱盐时间的延长, 含量下降明显。这是由于早期氯离子从区向区迁移, 弥补了区向区迁移的部分氯离子。随着脱盐时间延长, 在电位和浓度梯度的作用下, 区处氯离子能及时地向外迁移而不至于富集, 因而其氯离子含量下降。至于区出现氯离子含量增加的情况, 也可能是区氯离子迁移造成的。此外, 脱盐时

· 粉体加工与处理 ·

间大于 28 d,两种混凝土中的平均氯离子质量分数都小于0.4%。当脱盐时间大于 28 d 后,脱盐效率开始降低,这是由混凝土中氯离子含量较低,氯离子浓度梯度也低造成的。

2.2 混凝土中氯离子含量对电化学脱盐效率的影响

已有研究表明,氯离子含量影响着混凝土中钢筋锈蚀和电化学脱盐效果。鉴于以上关于水灰比越高脱盐效果越显著这一结论,采用水灰比为 0.5 的混凝土研究了不同初始氯离子质量分数为 1%、3%和 5% (以水泥质量计)时对电化学脱盐效果的影响,结果见

图 4。

可以看出,混凝土氯离子含量随着脱盐时间的延长而降低,脱盐效率也随之提高。这是由脱盐时间越长,氯离子向外迁移的量越多造成的。相同的深度和脱盐时间,氯离子质量分数的减少量和脱盐效率随着混凝土初始氯离子浓度的增大而增加。这是由于在相同电势梯度作用下,氯离子含量越高,氯离子浓度梯度越大,氯离子越容易从混凝土内部迁移出去。初始氯离子质量分数为 1%的混凝土,靠近钢筋处的氯离子向脱盐面迁移的量都很大,以至于在两层钢筋之间

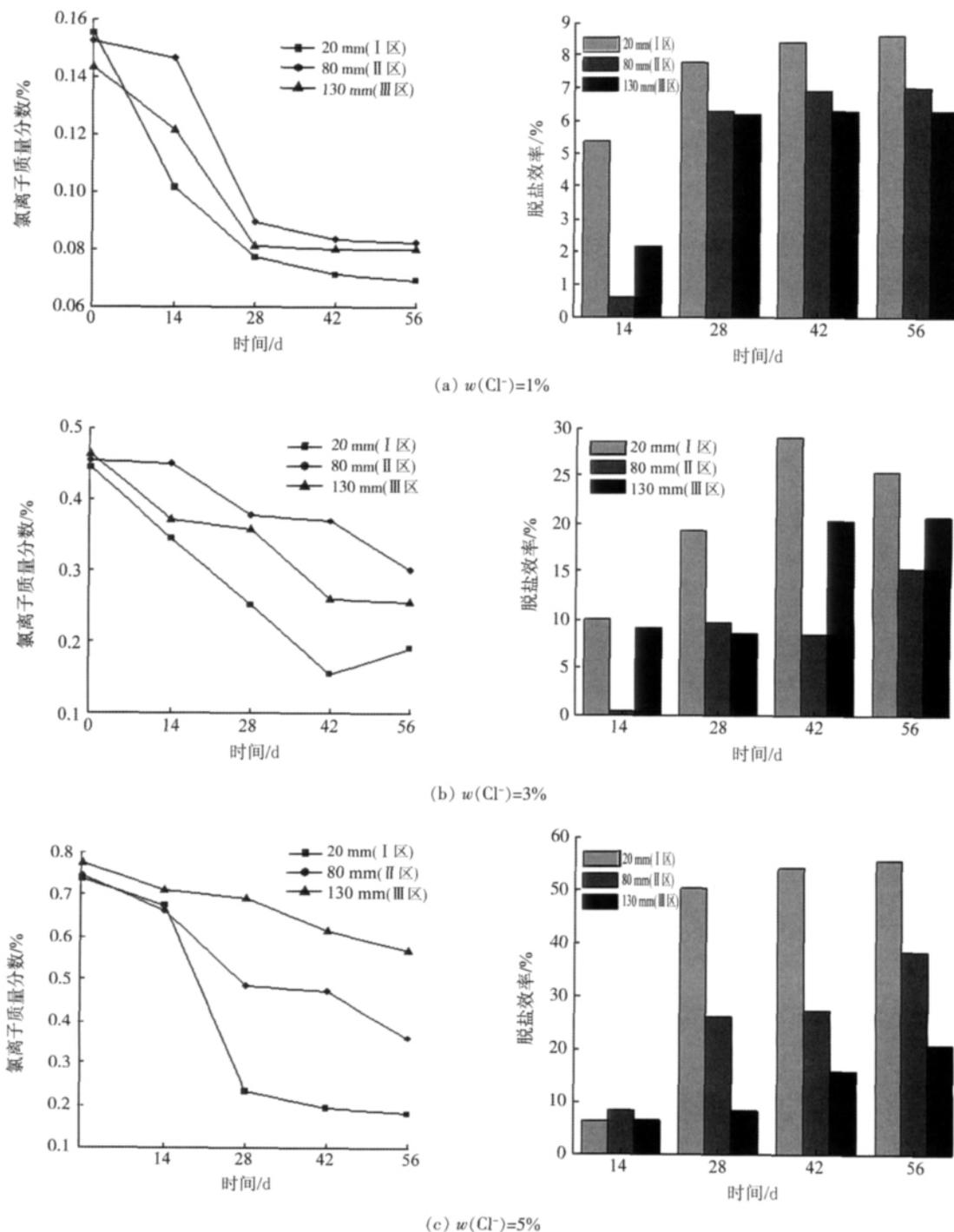


图 4 初始氯离子浓度对混凝土脱盐效果影响

Fig.4 Influence of chlorideions concentration on desalting efficiency of concrete

的混凝土中氯离子富集; 当氯离子含量较小时, 脱盐效率明显降低, 这是由氯离子总含量较少造成的。氯离子质量分数为 3% 的试样, I 区和 III 区的脱盐效率差别不大, II 区的脱盐效率几乎为 0。这是由于初期 II 区只起到了从 III 区向 I 区传递氯离子作用的缘故。随着时间的延长, I 区氯离子在浓度和电势梯度作用下迁移, 从而使得脱盐效率明显提高, 因而氯离子含量随之降低。氯离子质量分数为 5% 的试样, 通电初期各区脱盐效率基本相同, 这是由于浓度和电势梯度效果基本平衡造成的, 浓度梯度使得 II 区和 III 区的氯离子不断迁移来弥补因电势梯度引起的向混凝土外迁移的氯离子数量; 随着脱盐时间的延长, 表层混凝土内部的氯离子因浓度梯度引起的迁移量不能抵消电势梯度引起的迁移量, 使得各区氯离子含量不同, 也导致各区脱盐效率发生变化。脱盐 28 d 可使得初始氯离子质量分数为 1% 和 3% 的混凝土中氯离子质量分数降低到 0.4% 以内, 但初始氯离子质量分数为 5% 的混凝土很难降低到该水平, 这是由于电量不足, 使得氯离子迁移出混凝土造成的。可见, 初始氯离子浓度对电化学脱盐效率有显著的影响, 因此, 在进行电化学脱盐设计时, 应根据初始氯离子浓度设计不同的电化学脱盐技术参数。当初始氯离子浓度较大时, 应使用较大的电荷量。

2.3 混凝土保护层厚度对电化学脱盐效率的影响

为探讨混凝土保护层厚度对电化学脱盐效率的影响, 采用水灰比为 0.5, 初始氯离子质量分数为 5% 和脱盐 56 d 的脱盐制度, 研究不同保护层厚度(20、30、40 mm)对混凝土电化学脱盐效率的影响, 如图 5 所示。

可以看出, 靠近脱盐面 20 mm 处的氯离子含量随着保护层厚度的增大而增大, 而脱盐效率则相反。这是由于随着保护层厚度的增大, 迁移的路径和迁移中所受的阻力都增加, 迁移速率就会降低。此外, 保护层的厚度增大, 保护层中氯离子的总量增大, 而当电荷量一定时, 氯离子的脱除量一定, 各个取样层所占氯离子的脱除比例越小, 剩余氯离子的含量较大, 脱盐效率降低。从图中还可以看出, 随着测试深度的增加, 混凝土保护层厚度对脱盐效率的影响逐渐减小。

2.4 电化学脱盐对钢筋混凝土力学性能的影响

混凝土的宏观性能是微观结构的体现, 研究电化学脱盐对混凝土力学性能的影响是了解其对混凝土影响的途径之一。实验对水灰比为 0.5 的混凝土试样施加 2 A/m² 的电流密度, 研究脱盐对混凝土抗压强度和钢筋与混凝土之间粘结强度的影响, 如图 6 所示。

从图中可以看出, 脱盐时间对钢筋混凝土的力学性能具有一定影响。抗压强度随着通电量的增加先小

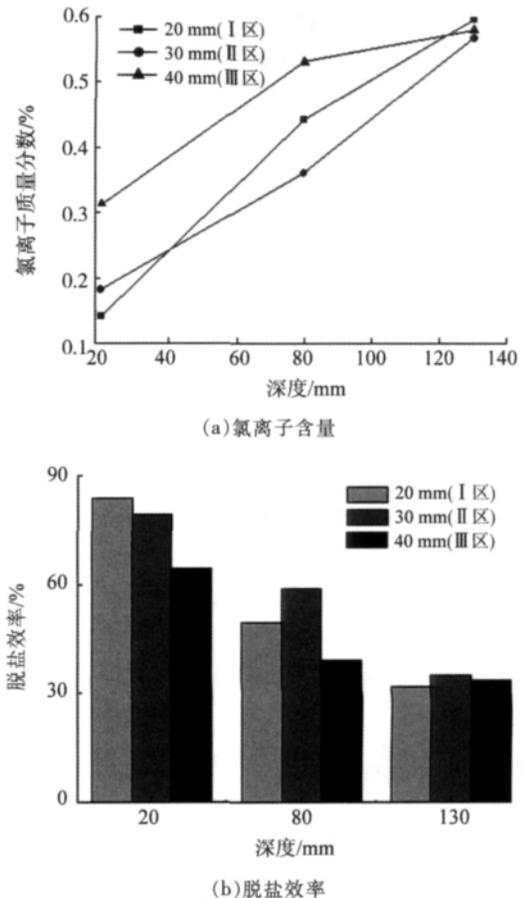


图 5 不同保护层厚度对混凝土脱盐效果影响
Fig.5 Influence of cover thickness with different depth on desalting efficiency of concrete

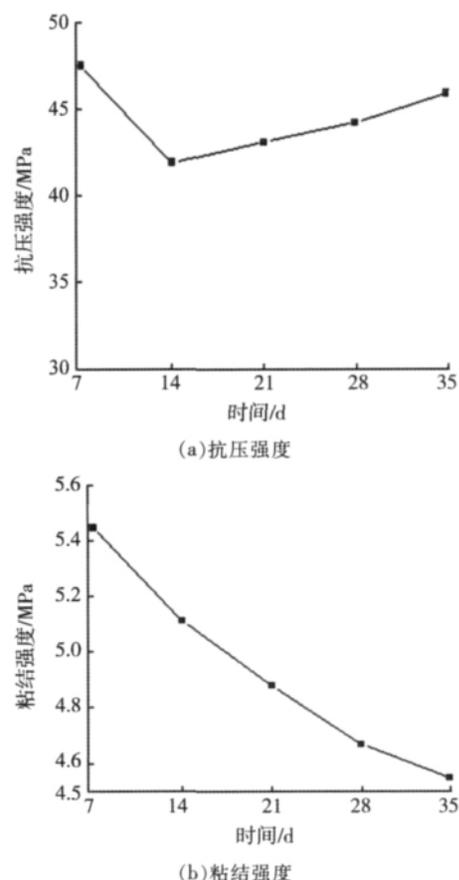


图 6 通电量对混凝土力学性能影响
Fig.6 Influence of electric flux on mechanical property of concrete

· 粉体加工与处理 ·

幅度下降,随后又不断恢复,其总体变化不大;而粘结强度则随着通电量的增加逐渐下降,且变化显著。这可能是由于通电初期,离子定向移动使得内部形成了疏松通道,因而强度降低。随着通电时间的延长,体系碱度增大,部分阳极溶液内部的阳离子(Ca^{2+} 等)迁入体系并结晶沉积,提高了体系的致密性,因而强度逐渐增大。混凝土与钢筋之间的粘结强度不断降低,已有研究指出, H^+ 会在作为阴极的钢筋附近结合电子而生成 H_2 ,产生的气体压力使得钢筋和混凝土之间的界面增大而剥离,减少了钢筋与混凝土之间的结合面积,因而粘结强度随之降低。电化学脱盐也改变了钢筋表面碱度和湿度^[8],引起锈蚀物溶出和还原,进而减小了混凝土对钢筋的握裹力。此外,部分研究表明^[9],强度发生变化是由体系生成的水化物发生变化造成的。这可从其不同通电时间的混凝土水化产物的 X 射线衍射谱图得以证明。

图 7 为不同通电时间的混凝土水化产物的 X 射线衍射谱图。可以看出,混凝土中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相应的衍射峰强度随着脱盐时间的延长而提高,这表明其含量增加。而水化硅酸钙(C-S-H)相应的衍射强度随之降低,且晶相变得不明显,这表明其性能组成发生了变化。在电化学脱盐过程中,混凝土中的离子随着电流迁移,会造成混凝土中物质的变化:一方面,钢筋附近 Na^+ 、 K^+ 的积聚使得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解度降低,易于形成沉淀;另一方面,钢筋附近不断产生的 OH^- 和 Ca^{2+} 的增多,使得 Ca^{2+} 与 OH^- 的浓度积大于其溶解度常数, Ca^{2+} 与 OH^- 结合生成难溶的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体,沉积在混凝土孔隙中,填补了混凝土中的有害大孔。对比 C-S-H 的

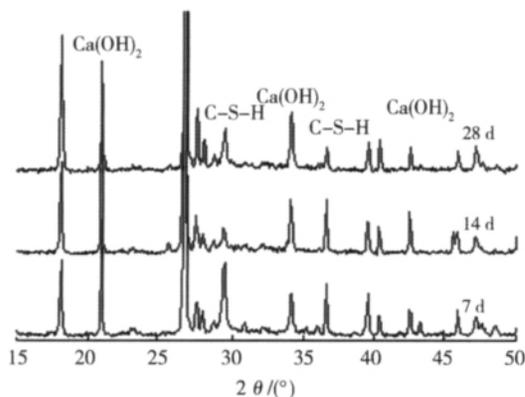


图 7 不同通电时间的混凝土水化产物的 X 射线衍射谱图
Fig.7 XRD patterns of hydration products of desalting time in concrete

变化,可推断电化学脱盐时混凝土中水化硅酸钙凝胶发生分解,阴、阳离子溶于混凝土孔溶液中,从而造成总孔隙率增大。电化学脱盐是一个伴随沉积与分解相变的过程,两者对整体过程的主导体现在其性能的变化上。

3 结论

1) 电化学脱盐技术可有效脱除混凝土内的有害氯离子,选取的技术参数与施工工艺是可行的。电化学脱盐效率随着水灰比的增大而提高,随着混凝土保护层厚度的增大而降低,混凝土内部的初始氯离子浓度受脱盐时间(通电量)的影响显著。

2) 在电化学脱盐初期,混凝土的脱盐效率与钢筋所处的位置有关,靠近阴极的钢筋附近脱盐效率较高;而双层钢筋之间混凝土的脱盐效率较低。随着脱盐时间的延长,脱盐效率逐渐提高。

3) 电化学脱盐对混凝土的抗压强度和混凝土与钢筋界面的粘结强度有影响。抗压强度随着脱盐时间的延长先降低后提高,总体变化不大;粘结强度随着脱盐时间的延长而降低。这是由于电化学脱盐可以引起混凝土的水化产物发生变化造成的。

参考文献 (References):

- [1] SIEGWART M, LYNESS J F, McFARLAND B J. The effect of electrochemical chloride extraction on pre-stressed concrete[J]. Construction and Building, 2005 (19): 585-594.
- [2] 朱雅仙, 朱锡昶, 罗德宽, 等. 电化学脱盐对钢筋混凝土性能的影响[J]. 水运工程, 2002 (5): 8-12.
- [3] 徐建芝, 丁铸, 邢锋. 钢筋混凝土电化学脱盐修复技术研究现状[J]. 混凝土, 2008 (9): 22-24.
- [4] IHEKWABA N M, HOPE B B, HANSSON C M. Pull-out bond degradation of steel rebars in ECE concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(2): 267-282.
- [5] 吕忆农, 朱雅仙, 卢都友. 电化学脱盐对混凝土碱集料反应的影响[J]. 南京工业大学学报, 2002, 24(6): 35-39.
- [6] 范庆新, 余其俊, 成立, 等. 电化学脱盐技术及其效果初探[J]. 混凝土, 2005 (12): 101-104.
- [7] 李森林, 朱雅仙, 朱秀娟. 脱盐处理对砂浆内钢样表面微观组成的影响[J]. 水利水电科技进展, 2005, 25(5): 40-43.
- [8] RASHEEDUZZAFAR A M G, AL-SULAIMANI G J. Degradation of bond between reinforcing steel and concrete due to cathode protection current[J]. ACI Materials Journal, 1993, 90(1): 8-15.
- [9] ORELLAN J C, ESCADEILLAS G, ARLIGUIE G. Electrochemical chloride extraction-efficiency and side effects[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(2): 227-234.