论 文

电沉积修复裂缝中离子迁移的Debye层效应

刘伟¹, 周跃亭¹, 陈庆^{2*}, 朱合华³

1. 同济大学航空航天与力学学院, 上海 200092;

2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092;

3. 同济大学土木工程学院, 上海 200092

* E-mail: 17004@tongji.edu.cn

收稿日期: 2020-10-21; 接受日期: 2021-01-08; 网络版发表日期: 2021-07-07

国家重点研发计划(编号: 2018YFC0705400)、国家自然科学基金(批准号: 11972257, 11832014, 52078381, 51878496, 51508404, 51478348, 51278360, 51308407)和中央大学基础研究计划资助

摘要 电场作用下电解质离子在裂缝中的迁移规律直接关系到混凝土裂缝电沉积修复的效果。经典的Poisson-Nernst-Planck (PNP)方程假定电解质离子为理想的质点模型, 忽略了离子和裂缝的尺寸效应, 难以揭示电解质离子在极端受限条件下纳米裂缝中的迁移规律。本文以双电层厚度为物理基础, 建立了电沉积修复中离子迁移的几何模型, 采用无量纲Debye数来描述离子浓度和裂缝尺寸等对离子迁移规律的影响; 从自由能出发, 考虑了离子和裂缝的尺寸效应, 推导了修正的PNP方程, 并通过有限元仿真获得了修正PNP方程的数值解。结果表明, 当Debye数较小时, 离子的迁移可以由经典的PNP方程来描述, 离子浓度满足电中性关系, 电势呈现出线性分布; 随着Debye数的进一步增加, 经典PNP方程的数值解会出现超高非物理离子浓度 $O(10^3)$, 而基于修正后的PNP方程, 可以获得裂缝中更为合理的阳离子饱和浓度值 $O(10)$ 。本研究将为电沉积修复过程的离子迁移分析以及可修复最小裂缝尺寸评定提供理论指导。

关键词 电沉积, 钢筋混凝土裂缝, Debye层效应, 离子尺寸

1 引言

纳米孔隙或裂纹广泛存在于混凝土凝胶中, 对混凝土耐久性具有较大的影响^[1,2]。探究混凝土纳米孔隙中水分等物质传输, 对于混凝土性能提升与微结构优化调控具有重要的意义^[3]。受限于修复介质尺寸和性能等, 传统方法(如填充法和灌浆法)修复水环境下混凝土裂缝有较大局限性, 尤其是修复水环境下的微细裂缝存在明显不足^[4]。近年来, 电沉积方法已成为水环

境下混凝土结构(微细)裂缝修复的一种新思路^[5-7], 其基本原理为: 将混凝土的钢筋作为阴极, 水环境一侧施加辅助阳极, 并于电极之间施加一个电压差, 在外电场的作用下, 水环境中阳离子往阴极迁移, 并和水电解生成的氢氧根反应, 从而生成沉淀物, 最终达到修复混凝土裂缝的目的。

基于此原理, 学者们探究了电沉积修复效果的评价指标和影响因素^[5-12]。常见的影响电沉积修复效果的因素有电解质溶液类型、溶液浓度、溶液温度、电

引用格式: 刘伟, 周跃亭, 陈庆, 等. 电沉积修复裂缝中离子迁移的Debye层效应. 中国科学: 技术科学, 2021, 51: 828-836

Liu W, Zhou Y T, Chen Q, et al. Debye layer effect of ion migration in repairing cracks by electrodeposition (in Chinese). Sci Sin Tech, 2021, 51: 828-836, doi: 10.1360/SST-2020-0430

流强度、电极类型和距离等^[8-10]. 文献[11,12]采用质量增加率、表面覆盖率、裂缝愈合率、裂缝填充深度和渗透系数等评价其修复效果. 此外, 学者们采用超声波速度^[13]和抗碳化性能及孔分布变化等评价修复效果^[10,14]. 为探究电沉积的微观机理, Otsuki等人^[11]分析了修复过程正负两极的化学反应机理, 采用XRD (X-ray diffraction)试验测量了沉积物组分, 并测量了混凝土和沉积物的性能; 文献[15,16]分析并对比了不同电解质溶液下电化学沉积产物的成分、形貌以及沉积状况. 此外, Chen等人^[16,17]提出电沉积修复饱和与非饱和混凝土的确定性细观力学模型, 探究了孔隙水和沉积产物等对宏观性能的影响. 进一步提出电沉积修复混凝土的随机细观力学模型, 建立了修复混凝土微观结构随机性和宏观性能波动性之间的定量关联^[18].

综上, 电沉积方法的研究主要集中在电沉积修复效果评价以及影响因素^[5-12]、电沉积修复产物微观结构分析^[13-19]和电沉积修复的细观力学模型^[14-18,20]等方面, 对于电场作用下离子的迁移规律研究较少, 特别是在微纳裂缝通道中的迁移规律尚未涉及. 事实上, 裂缝(离子通道)和离子粒径尺寸对其迁移规律的影响很大, 经典的Poisson-Nernst-Planck (PNP)方程假定电解质离子为理想的质点模型, 无法考虑离子通道(裂缝)和粒径相对尺寸的影响. 关继腾和房文静^[21]基于经典PNP方程初步研究了离子通道尺寸远大于双电层厚度以及远小于双电层厚度这两种极端情况下的离子迁移规律, 对于两个极端尺寸之间的离子迁移规律尚未涉及. 因此, 本文以双电层结构为基础, 建立电沉积修复中离子迁移通道表征模型; 采用无量纲Debye数表征浓

度、裂缝和离子粒径相对尺寸, 结合自由能推导了修正的经典PNP方程; 以此为基础, 通过有限元仿真分析了电沉积修复过程中Debye层厚度对界面浓度以及电位的影响, 并讨论了Debye层厚度对电沉积修复裂缝带来的影响.

2 双电层结构与电沉积修复中离子迁移通道表征

2.1 双电层结构

一般来说, 当混凝土裂缝或孔隙和水溶液接触时, 化学作用会使混凝土壁面带有一定量的负电荷. 因此, 由于静电吸引作用, 混凝土孔隙表面吸引阳离子、排斥阴离子, 进而在混凝土孔隙表面附近的纳米尺度上形成了一个薄薄的电荷层, 这称之为双电层(electric double layer, EDL). 由于通道尺寸通常处于微米甚至纳米尺度, 因此电沉积修复微细裂缝中离子呈现出不同分布特征. 在图1中, 小Debye数对应的物理状态为裂缝表面的双电层不重叠的情景, 即裂缝尺寸 l_0 大于双电层厚度 λ . 其中, λ 由公式 $\sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0k_BT/(c_{\text{bulk}}e^2)}$ 理论计算得出, ε , ε_0 , k_B , T , e , c_{bulk} 分别为溶液的介电常数、真空介电常数、玻尔兹曼常数、开尔文温度、元电荷量以及电解液的初始浓度. 类似的, 大Debye数对应的物理状态为双电层厚度 λ 大于等于裂缝尺寸 l_0 .

2.2 电沉积修复中离子迁移通道表征

随着裂缝尺寸的改变, 裂缝上下壁面的双电层将从不重叠过渡到重叠状态, 如图1所示. 对于大Debye

图1 (网络版彩图)双电层结构示意图. (a) 在小Debye数下, 阴阳离子的分布示意图; (b) 在大Debye数下, 阴阳离子的分布示意图

Figure 1 (Color online) The EDL structure. (a) The distribution of anions and cations under a small Debye number; (b) the distribution of anions and cations under a large Debye number.

数的情况或者说EDL重叠, 阳离子在双电层内堆积, 如图2(a)所示. 在多孔介质通道中, 孔隙之间的间隙会导致孔隙之间EDL重叠或者不重叠. 因此, 依据EDL是否重叠的特性, 多孔介质通道众多的孔隙单元可以大致分为EDL重叠的单元或者EDL不重叠的单元, 如图2(a)所示. 为了减小计算量, 本研究取其典型周期性单元来研究, 使用单个带电通道分析局部孔隙之间EDL重叠与否对离子运输的影响, 如图2(b)所示. 这种类似的做法出现在最近的文献中, 例如把纳米多孔膜结构^[22]简化为纳米管道^[23]. 双电层重叠导致裂缝中阳离子积累, 使得带电通道(裂缝)内积累了大量阳离子, 仅有少量的阳离子迁移至阴极, 进而影响了修复效果.

3 电解液中离子的传质理论

一般而言, 系统的浓度、温度以及裂缝特征尺寸均会影响Debye厚度, 这可以由一个无量纲Debye数 λ_D 来表征:

$$\lambda_D = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 k_B T / (c_{\text{bulk}} e^2)} / l_0, \quad (1)$$

其中, 无量纲Debye层定义为双电层厚度 $\lambda = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 k_B T / (c_{\text{bulk}} e^2)}$ 与裂缝通道特征高度 l_0 之间的比值. 在本文中, 当 $\lambda_D \geq 1$ 时, 系统处于大 λ_D 数下; 当 $\lambda_D < 1$ 时, 系统处于小 λ_D 数下, 如图1所示.

3.1 经典的PNP模型

为了分析电解液中离子裂缝中电位的演化以及离子浓度的分布, 本文首先考虑了一个经典的PNP模型. 对于带电微通道而言, 由于双电层的存在, 在切向电场的作用下, 通道内存在电渗流. 然而, 当带电通道的特征尺寸处于 $\mathcal{O}(0.1) \sim \mathcal{O}(1)$ nm时, 纳米管道中流体的流动可以忽略. 以前的研究支持了这一观点, 在Qiu等人^[23]的研究中, 他们没有发现纳米管道中流体的流动, 那么离子在微纳裂缝中输运可以由忽略对流项的经典PNP方程来描述^[21]:

$$\frac{\partial c_{\pm}}{\partial t} = D_{\pm} \nabla^2 c_{\pm} \pm \frac{D_{\pm}}{k_B T} z_{\pm} F \nabla \cdot (c_{\pm} \nabla \varphi), \quad (2)$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon \varepsilon_0 \nabla \varphi) = F(c_- - c_+), \quad (3)$$

其中 $c_{\pm}$ 为阳离子/阴离子浓度, $D_{\pm}$ 为阳离子/阴离子的扩散系数, $z_{\pm}$ 为阳离子/阴离子的化学价, φ 为电压, F 为法拉第常数. 在方程(2)中, $D_{\pm} \nabla^2 c_{\pm}$ 描述的是离子的扩散,

$\frac{D_{\pm}}{k_B T} z_{\pm} F \nabla \cdot (c_{\pm} \nabla \varphi)$ 描述的是离子的静电迁移. 在方程(3)

中, $F(c_- - c_+)$ 定义为空间电荷密度. 对于主体溶液区域, 空间电荷密度通常为0. 然而当连接通道处于纳米尺度时^[24], 由于静电吸引作用, 通常会产生额外的残余电荷. 因此, Poisson的源项可以被修改为 $F(c_- - c_+) + N$, 其中 N 为空间残余电荷. 因此修正后的Poisson为

$$\nabla \cdot (\varepsilon \varepsilon_0 \nabla \varphi) = F(c_- - c_+) + N. \quad (4)$$

图2 (网络版彩图) 计算几何模型. (a) 混凝土中的孔隙结构; (b) 计算几何示意图

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of the calculation model. (a) Pore structure in concrete; (b) schematic diagram of computational geometry.

在小电压和Debye层的情况下, 依据经典的稀溶液理论, 带电表面的双电层内离子的浓度处于玻尔兹曼分布的热平衡状态, 离子的浓度分布满足^[21]:

$$c_{\pm}(x) = c_{\text{bulk}} e^{-z_{\pm} e \varphi(x) / (k_B T)}. \quad (5)$$

在低电压和小Debye数的情况下, 方程(5)可以很好地描述带电表面的双电层内离子的浓度分布.

3.2 修正的PNP模型

当外加热电压(如 $60(k_B T/e)$)远远大于一个热电压 $V_T = k_B T/e$ 时, 带电壁面的最大离子浓度将出现非物理的浓度值 $c_{\text{bulk}} e^{60}$ ^[25]. 对于本文而言, 当连接管道的双电层重叠时, $\lambda_D > 0.5$, 阳离子浓度也会在连接管道内出现非物理的积累, 如图2(b)所示. 为了克服这两种物理因子导致的非物理浓度, Borukhov等人^[25]推导了考虑离子尺寸效应的Poisson-Boltzmann方程, 使得离子浓度达到一个合理的饱和极限值. 随后, 这种方法被Bazant等人^[26]用于分析大电压下平行电极中双电层结构. 值得注意的是, 本文的浓度非物理累积是双电层重叠导致的, 而不是高电压导致的.

本文对经典的Nernst-Planck方程进行适当修正, 消除了Debye层带来的浓度非物理累积, 进而得到合理的离子浓度分布. 类似于Borukhov等人^[25]的推导, 使用平均场近似, 总自由能 F 可以表示为

$$F = U - TS, \quad (6)$$

其中静电能的贡献 U 可以表示为

$$U = \int dr \left[-\frac{\epsilon}{8\pi} |\nabla \varphi|^2 + e c_+ \varphi - e c_- \varphi \right], \quad (7)$$

其中 $r=(x, y)$. 方程(7)中右端第一项是电场的自由能量, 后两项为离子的静电能. 熵空间效应的贡献 $-TS$ 可以表示为

$$\begin{aligned} -TS = & \frac{k_B T}{a^3} \int dr [N_A \cdot c_+ a^3 \ln(N_A \cdot c_+ a^3) \\ & + N_A \cdot c_- a^3 \ln(N_A \cdot c_- a^3) \\ & + (1 - N_A \cdot a^3 c_+ - N_A \cdot a^3 c_-) \\ & \times \ln(1 - N_A \cdot a^3 c_+ - N_A \cdot a^3 c_-)], \end{aligned} \quad (8)$$

其中 N_A 为阿伏伽德罗常数. 前两项分别为阳离子和负离子的熵, 最后一项则是溶剂离子的熵, 它会调节局部浓度. 实际上, 方程(8)最后一项是空间位阻效应(离子

尺寸)对Nernst-Planck方程的校正. 因此, 可以得到修正的Nernst-Planck方程:

$$\frac{\partial c_{\pm}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{\pm} = -\nabla \cdot \left(-u_{\pm} c_{\pm} \frac{\partial F}{\partial c_{\pm}} \right). \quad (9)$$

在方程(9)中, $\mathbf{J}_{\pm}$ 为离子的通量, $u_{\pm} = \frac{D_{\pm}}{RT}$ 为离子的

电泳迁移率, 其中 R 为气体常数. $\frac{\partial F}{\partial c_{\pm}}$ 为离子的电势, 它可以由总自由能 F 推导得出. 把方程(6)~(8)带入方程(9)可以得出修正后Nernst-Planck方程的最终形式:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{\pm}}{\partial t} = & D_{\pm} \nabla^2 c_{\pm} \pm D_{\pm} \frac{e}{k_B T} z_{\pm} \nabla \cdot (c_{\pm} \nabla \varphi) \\ & + N_A \cdot D_{\pm} a^3 \nabla \cdot \left(\frac{c_{\pm} \nabla (c_+ + c_-)}{1 - N_A \cdot a^3 c_+ - N_A \cdot a^3 c_-} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

方程(10)中的最右端项 $N_A \cdot a^3 D_{\pm} \nabla \cdot$

$\left(\frac{c_{\pm} \nabla (c_+ + c_-)}{1 - N_A \cdot a^3 c_+ - N_A \cdot a^3 c_-} \right)$ 描述了离子的空间位阻效应.

因此, 方程(4)和(10)构成了裂缝内离子迁移的基本控制方程组.

为了使问题具有普适性, 本文使用无量纲形式进行计算. 空间坐标、离子浓度、电位、时间分别由裂缝的特征尺寸 l_0 , 初始浓度 c_{bulk} , 平均扩散系数 $(D_+ + D_-)/2$, 热电压 $k_B T/e$ 以及扩散时间 $2l_0^2/(D_+ + D_-)$ 来无量纲化. 因此得到了修正形式的无量纲PNP偏微分方程组. 为了方便数值计算, 本文使用守恒形式的修正PNP方程:

$$\frac{\partial \tilde{c}_{\pm}}{\partial \tilde{t}} = \tilde{D}_{\pm} \tilde{\nabla} \cdot \left[\tilde{\nabla} \tilde{c}_{\pm} \pm z_{\pm} \tilde{c}_{\pm} \tilde{\nabla} \tilde{\varphi} + \delta \left(\frac{\tilde{c}_{\pm} \tilde{\nabla} (\tilde{c}_+ + \tilde{c}_-)}{2 - \delta \tilde{c}_+ - \delta \tilde{c}_-} \right) \right], \quad (11)$$

$$\lambda_D^2 \tilde{\nabla} \cdot \tilde{\nabla} \tilde{\varphi} = \tilde{c}_- - \tilde{c}_+ + \tilde{N}, \quad (12)$$

其中 $\tilde{c}_{\pm}$ 为阳离子/阴离子的无量纲浓度, $\tilde{D}_{\pm}$ 为阳离子/阴离子的无量纲扩散系数, $\tilde{N}$ 为无量纲残余离子浓度. 因此, 影响离子迁移的规律将由以下三个无量纲数来表征: $\delta, \tilde{\varphi}, \lambda_D$, 其中 $\delta = 2N_A \cdot a^3 c_{\text{bulk}}$ 用于量化离子的空间位阻效应, 即零电压时离子的无量纲有效体积分. 对于理想情况 $\delta=0$, 也就是忽略离子的尺寸效应, 方程(11)可以退化为经典的Nernst-Planck方程. $\tilde{\varphi} =$

$\varphi / (k_B T / e)$ 用于描述外加电压的无量纲大小. λ_D 用于描述双裂缝壁面电层厚度 λ 与裂缝管道的尺寸 l_0 之间的相对大小, 其计算表达式由式(1)给出. 当 λ_D 取值较大时, 通道内EDL严重重叠. 此时, 离子的尺寸将变得很重要.

最后, 相应的无量纲边界条件如下. 整个上下通道壁面由于离子不可渗透, 因此通道壁面应为无通量边界条件.

$$\left[\tilde{\nabla} \tilde{c}_{\pm} \pm z_{\pm} \tilde{\nabla} \tilde{\varphi} + \delta \left(\frac{\tilde{c}_{\pm} \tilde{\nabla} (\tilde{c}_{+} + \tilde{c}_{-})}{2 - \delta \tilde{c}_{+} - \delta \tilde{c}_{-}} \right) \right] \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (13)$$

其中 $\mathbf{n}$ 为边界的法向量. 特别的, 对于连接管道(裂缝)表面带有负电荷, 因此边界存在一个法向电场:

$$\tilde{\nabla} \tilde{\varphi} \cdot \mathbf{n} = -l_0 \sigma / V_T \varepsilon, \quad (14)$$

其中 σ 为壁面电荷量. 本文假定壁面电荷分布是均匀的, 取值为 -5 mC/m^2 .

对于左右两端的连接缓冲池, 本文假定离子浓度为初始浓度, 并且左右边界存在一个电压差, 分别如下:

$$\tilde{c}_{\pm} = 1, \tilde{\varphi} = \Delta \tilde{\varphi}, \quad (15)$$

本文设置左右两端电势为不等的非零值 $\tilde{\varphi}_R \neq \tilde{\varphi}_L$.

4 结果与分析

为了简便起见, 本文以一元电解质溶液为例, 分析典型参数空间 $\lambda_D, \tilde{\varphi}, \delta$ 对电沉积修复中离子迁移的影响, 选取的计算参数为 $\tilde{\nabla} \tilde{\varphi} \cdot \mathbf{n} = -10$, $\tilde{D}_{\pm} = 1$, $z_{\pm} = 1$, $\tilde{N} = 10^{-4}$. 而 $\lambda_D, \tilde{\varphi}, \delta$ 为可调参数, 并且这些参数取值范围较广. 对于一般的固体壁面, λ_D 描述了电解质溶液浓度以及裂缝尺寸对传质的影响; $\Delta \tilde{\varphi}$ 的大小表示外部电压差; $\delta = 2N_A \cdot a^3 c_{\text{bulk}}$ 则描述了离子尺寸对离子迁移的影响. 本文使用具有二阶精度的有限元方法对控制方程(11)和(12)以及边界条件(13)~(15)进行直接求解. 网格的划分采用四边形网格, 在裂缝管道内采用局部加密的处理, 在裂缝壁面的双电层 y 方向 $\mathcal{O}(\lambda_D)$ 布置20个网格, 以精确地求解双电层对离子迁移、电位分布的影响. 由于修正后的PNP方程局部存在高度的非线性, 因此, 本文采用瞬态模拟. 通过运行足够长的时间 $t=1$,

以获得统计上的稳态.

值得注意的是, $\lambda_D, \tilde{\varphi}, \delta$ 构成了一个庞大的参数空间, 完整地描述这个参数空间对离子浓度和电势的影响将变得非常冗长. 因此, 本文将重点集中在一些典型的参数情况下, 即小Debye数($\lambda_D=0.1$)和大Debye数($\lambda_D=1$), 以及理想的质点 $\delta=0$ 和非理想的质点 $\delta=0.2$ 的情景. 在这几种情况下, 本文提供了一些Debye数效应对离子传递影响的核心物理图, 旨在说明裂缝中离子传递的Debye层效应.

图3给出了几组 $\lambda_D, \tilde{\varphi}, \delta$ 的参数空间下阴阳离子浓度在通道中心线处的分布. 在小Debye数的设置下 $\lambda_D=0.1$, 也就是裂缝内双电层没有重叠的情况. 在外切向电场的作用, 裂缝壁面由于静电吸引作用在壁面形成了薄薄的双电层结构, 阴阳离子浓度分布发生了轻微的变化. 然而, 当裂缝内双电层发生重叠时 $\lambda_D=1$, 阳离子在裂缝内富集堆积, 而阴离子浓度为零. 依据经典的PNP方程, 也就是修正PNP方程中 $\delta=0$ 所对应的情景, 裂缝内阳离子无量纲浓度高达 $\mathcal{O}(10^2)$, 如图3(a)所示. 此外, 对于更极端的情况 $\lambda_D = 5$, 无量纲浓度甚至高达 $\mathcal{O}(10^3)$. 从以上分析可以看出, 经典的PNP方程无法合理预测裂缝内阳离子的分布, 裂缝内阳离子出现了非物理的浓度值, 如图3(a)所示.

为了克服经典的PNP方程在双电层重叠情况下导致的非物理浓度(图3(a)), 本文从自由能出发导出了考虑离子尺寸效应的PNP方程, 请参考方程(11). 当薄双电层严重重叠时($\lambda_D=1$), 修正的PNP方程对离子浓度分布的预测将产生巨大的改善. 图3(b)是本文最核心的物理结果, 可以看出当双电层重叠时($\lambda_D=1$), 离子的空间尺寸将变得尤为重要. 注意到离子的空间尺寸由无量纲数 $\delta = 2N_A \cdot a^3 c_{\text{bulk}}$ 量化. 一般来说, 离子/颗粒的半径通常处于 $\mathcal{O}(0.1) \sim \mathcal{O}(1) \text{ nm}$, 因此当 $c_{\text{bulk}}=10 \text{ mmol/L}$ 时, δ 的取值范围为 $\mathcal{O}(10^{-5}) \sim \mathcal{O}(10^{-1})$. 本文研究了各种无量纲数 δ 对离子运输的影响, 发现当 δ 处于 $\mathcal{O}(0.1)$ 数量级时, 裂缝内阳离子浓度将发生显著的变化, 如图3(b)所示. 因此, 本文选择 $\delta=0.2$ 来讨论离子尺寸对局部离子浓度的影响. 基于修正的PNP方程获得了较为合理的阳离子浓度 ~ 10 , 如图3(b)所示. 进一步, 通过对比发现, 在双电层重叠($\lambda_D=1$)的情况下, 依据经典PNP模型和修正后PNP模型计算得出的阳离子浓度峰值将有

图 3 (网络版彩图)离子浓度沿通道中心线的分布, 其中虚线为阴离子浓度分布, 黑色实线为阳离子浓度分布, 灰色阴影部分为带电微纳裂缝. (a) 当 $\lambda_D=1$ 时, 经典PNP模型的数值解; (b) 修正PNP模型的数值解, 其中 $\lambda_D=1$, $\delta=0.2$; (c) 当 $\lambda_D=0.1$, $\delta=0.2$, 修正PNP模型的数值解; (d) 当 $\lambda_D=0.1$ 时, 经典PNP模型的数值解. 在以上仿真中, 通道左端电压为 $\varphi_L=20$, 右端电压为 $\varphi_R=10$

Figure 3 (Color online) The distribution of ion concentration along the center line of the channel, the dotted curve is the anion concentration distribution, the black curve is the cation concentration distribution, and the gray shaded part is the charged micro-nano crack. (a) Solution of the classical PNP model for $\lambda_D=1$; (b) solution of the modified PNP model for $\lambda_D=1$, $\delta=0.2$; (c) solution of the modified PNP model for $\lambda_D=0.1$, $\delta=0.2$; (d) solution of the classical PNP model for $\lambda_D=0.1$. Here, the voltage at the left end of the channel is $\varphi_L=20$, and the voltage at the right end is $\varphi_R=10$.

高达~18倍的差异, 如图3(a)和(b)所示.

在大Debye数的情况下, 也就是 $\lambda_D=1$ 的情景, δ 将带来两种不同的离子传递特征. 具体来说, 当 $\delta=0$ 时, 修正的PNP模型退化为经典的PNP模型. 从图3(a)可以看出, 离子在裂缝左端界面处有大量盐的消耗, 而裂缝右端界面处有大量盐的富集. 然而, 当 $\delta=0.2$ 时, 也就是考虑离子尺寸的修正PNP模型. 从图3(b)可以看出, 离子在裂缝左右两端界面处均发生了离子富集, 这与经典的PNP模型预测的结果不同. 物理上, 大量的阳离子通过外电场作用迁移到裂缝, 由于离子尺寸的影响, 在裂缝通道内阳离子累积到一个饱和极限值. 因此, 仅有一些阳离子扩散迁移到纳米裂缝的左端界面, 导致了阳离子在裂缝左端界面富集.

对于裂缝表面的双电层没有重叠的情景, 也就是裂缝尺寸 l_0 大于双电层厚度 λ . 当无量纲双电层厚度 $\lambda_D=0.1$ 时, 经典的PNP模型和修正的PNP模型模拟得到

的浓度分布差异很小. 从图3(c)和(d)可以看出, 这两种模型得到的阳离子浓度峰值之差为~0.25. 随着无量纲双电层厚度 λ_D 的减小, 两种模型得到的阳离子浓度峰值之差越来越小. 因此, 离子浓度的分布对小 λ_D 数具有弱敏感性.

进一步对整个通道电势分布进行分析, 有助于深入理解阳离子的迁移特征. 图4给出了几组具有代表性的 λ_D , φ , δ 参数空间下通道中心线处电势分布. 当 $\lambda_D=0.1$ 时, 裂缝内双电层没有重叠. 此时, 考虑离子的尺寸 δ 对局部电压以及电场分布的影响很小, 如图4(a)和(b)所示.

然而, 当裂缝内双电层发生重叠时($\lambda_D=1$), 此时考虑离子的尺寸 δ , 电位的分布和电场分布将发生显著的变化, 如图4(c)和(d)所示. 此外, 修正的PNP方程还预测到了负“Zeta”电位, 如图4(c)中虚线所示. 这是由于离子尺寸导致了裂缝通道内离子浓度重排, 进而改变

图4 (网络版彩图)电压和电场分布. (a) 电势分布; (b) 切向电场分布, 其中虚线的参数空间为 $\lambda_D=0.1$, $\delta=0.2$, 实线的参数空间为 $\lambda_D=0.1$, $\delta=0$; (c) 电势分布; (d) 切向电场分布, 其中虚线参数空间为 $\lambda_D=1$, $\delta=0.2$, 实线的参数空间为 $\lambda_D=1$, $\delta=0$. 在以上所有仿真中, 通道左端电压为 $\bar{\phi}_L=20$, 右端电压为 $\bar{\phi}_R=10$

Figure 4 (Color online) The effect of Debye layer and ion size on voltage and electric field distribution. (a) Electric potential distribution; (b) tangential electric field distribution. The parameter space of the dotted line is $\lambda_D=0.1$, $\delta=0.2$, and the parameter space of the solid line is $\lambda_D=0.1$, $\delta=0$. (c) Potential distribution; (d) tangential electric field. The parameter space of the dotted line is $\lambda_D=1$, $\delta=0.2$, and the parameter space of the solid line is $\lambda_D=1$, $\delta=0$. Here, $\bar{\phi}_L=20$ and $\bar{\phi}_R=10$.

电位分布的特征. 在裂缝区域的左侧电场方向为正, 然而在裂缝区域的右侧电场方向为负, 这就形成了两个反向的电场分布. 因此, 裂缝右端的负电场抑制了阳离子往阴极迁移. 仅有很少的阳离子通过扩散作用迁移到阴极与氢氧根离子反应, 进而抑制了电沉积修复效果.

5 结论

作为水环境下混凝土裂缝修复的新思路, 电沉积方法已引起众多学者的关注. 围绕电场作用下电解质

离子在裂缝或孔隙中迁移特征的问题, 本文建立了考虑离子尺寸(δ)和裂缝尺寸(λ_D)的PNP模型; 通过有限元仿真获得了裂缝极端受限条件下离子的迁移规律. 结果表明, 当双电层严重重叠时(也就是裂缝的尺寸接近纳米尺度的双电层厚度时), 通过考虑离子的尺寸效应, 可以获得裂缝中更为合理的阳离子浓度值. 当Debye数较小时, 修正的PNP模型与经典的PNP模型的结果相当. 本文的研究结果为裂缝极端受限条件下电沉积修复过程中离子迁移的定量描述提供了理论基础, 同时也为大颗粒带电颗粒迁移规律的描述提供了更加通用的数学框架.

参考文献

- 1 Maekawa K, Ishida T, Kishi T. Multi-Scale Modeling of Structural Concrete. Boca Raton: CRC Press, 2008
- 2 Mehta P K, Monteiro P J M. Concrete: Microstructure, Properties, and Materials. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 2013

- 3 Li L Q, Dong S G, Wang W, et al. Study on interaction between macrocell and microcell in the early corrosion process of reinforcing steel in concrete. *Sci China Tech Sci*, 2010, 53: 1285–1289 [李兰强, 董士刚, 王伟, 等. 混凝土中钢筋腐蚀早期过程宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池相互作用. 中国科学: 技术科学, 2010, 40: 1104–1108]
- 4 Chang J J, Yeih W C, Hsu H M, et al. Performance evaluation of using electrochemical deposition as a repair method for reinforced concrete beams. *Struct Longev*, 2009, 1: 75–93
- 5 Yao W, Zheng X F. Experimental study on crack repair of reinforced concrete by electrodeposition technique (in Chinese). *J Tongji Univ (Nat Sci)*, 2006, 11: 1441–1444 [姚武, 郑晓芳. 电沉积法修复钢筋混凝土裂缝的试验研究. 同济大学学报(自然科学版), 2006, 11: 1441–1444]
- 6 Ryou J S, Otsuki N. Experimental study on repair of concrete structural members by electrochemical method. *Scripta Mater*, 2005, 52: 1123–1127
- 7 Ryu J S. An experimental study on the repair of concrete crack by electrochemical technique. *Mat Struct*, 2001, 34: 433–437
- 8 Otsuki N, Ryu J S. Use of electrodeposition for repair of concrete with shrinkage cracks. *J Mater Civ Eng*, 2001, 13: 136–142
- 9 Ryu J S. Influence of crack width, cover depth, water-cement ratio and temperature on the formation of electrodeposits on the concrete surface. *Mag Concrete Res*, 2003, 55: 35–40
- 10 Chen Q, Ma R, Li H, et al. Effect of chloride attack on the bonded concrete system repaired by UHPC. *Construct Build Mater*, 2021, 272: 121971
- 11 Otsuki N, Hisada M, Ryu J S, et al. Rehabilitation of concrete cracks by electrodeposition. *Concrete Int*, 1999, 21: 58–62
- 12 Zhou Y, Liu W, Chen Q, et al. Multiphysics coupling model for the crack repairing process using electrochemical deposition. *Construct Build Mater*, 2020, 264: 120625
- 13 Jiang Z, Xing F, Sun Z, et al. Healing effectiveness of cracks rehabilitation in reinforced concrete using electrodeposition method. *J Wuhan Univ Technol Mat Sci Edit*, 2008, 23: 917–922
- 14 Chu H Q, Jiang L H, Yu L. Effect of electrodeposition on BET surface area and microstructure of cement mortar (in Chinese). *J Build Mater*, 2006, 9: 627–632 [储洪强, 蒋林华, 喻林. 电沉积处理对砂浆比表面积及微孔结构的影响. 建筑材料学报, 2006, 9: 627–632]
- 15 Mohabeddine A, Correia J A F O, Montenegro P A, et al. Fatigue crack growth modelling for cracked small-scale structural details repaired with CFRP. *Thin-Walled Struct*, 2021, 161: 107525
- 16 Chen Q, Ma R, Jiang Z, et al. Differential scheme-based stochastic micromechanical framework for saturated concrete repaired by EDM. *Acta Mech*, 2019, 230: 4287–4301
- 17 Chen Q, Jiang Z, Zhu H, et al. A multiphase micromechanical model for unsaturated concrete repaired by electrochemical deposition method with the bonding effects. *Int J Damage Mech*, 2018, 27: 1307–1324
- 18 Chen Q, Zhu H, Ju J W, et al. Stochastic micromechanical predictions for the probabilistic behavior of saturated concrete repaired by the electrochemical deposition method. *Int J Damage Mech*, 2020, 29: 435–453
- 19 Ryu J S, Otsuki N, Moon H Y. Experimental study on crack repair by electrochemical method. *Int Concrete Abstr Portal*, 2000, 193: 95–106
- 20 Chen Q, Jiang Z, Zhu H, et al. Micromechanical framework for saturated concrete repaired by the electrochemical deposition method with interfacial transition zone effects. *Int J Damage Mech*, 2017, 26: 210–228
- 21 Guan J T, Fang W J. Coupling relationship for electrochemical hydrodynamics in water-saturated sandy soil and clayey soil (in Chinese). *Chin J Geotechn Eng*, 2000, 22: 664–667 [关继腾, 房文静. 含水岩土体系电化学传质动力学耦合关系研究. 岩土工程学报, 2000, 22: 664–667]
- 22 Liu W, Ren Y, Tao Y, et al. A universal design of field-effect-tunable microfluidic ion diode based on a gating cation-exchange nanoporous membrane. *Phys Fluids*, 2017, 29: 112001
- 23 Qiu B, Gong L, Li Z, et al. Electrokinetic flow in the U-shaped micro-nanochannels. *Theor Appl Mech Lett*, 2019, 9: 36–42
- 24 Duan C, Majumdar A. Anomalous ion transport in 2-nm hydrophilic nanochannels. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 848–852
- 25 Borukhov I, Andelman D, Orland H. Steric effects in electrolytes: A modified Poisson-Boltzmann equation. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 435–438
- 26 Bazant M Z, Storey B D, Kornyshev A A. Double layer in ionic liquids: Overscreening versus crowding. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 046102

Debye layer effect of ion migration in repairing cracks by electrodeposition

LIU Wei¹, ZHOU YueTing¹, CHEN Qing² & ZHU HeHua³

¹ School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China;

² School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

³ College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

The migration characteristics of electrolyte ions in cracks under the action of the electric field are directly related to the effect of electrodeposition repair of concrete cracks. The classic Poisson-Nernst-Planck (PNP) equation assumes that electrolyte ions satisfy an ideal particle model that ignores the size effect of ions and cracks. However, it is difficult to reveal the migration of electrolyte ions in micro-nano cracks under extreme confinement. In this paper, the physical model of ion migration is established. The model is based on the thickness of the electric double layer. Moreover, we use the dimensionless Debye number to describe the influence of ion concentration, particle size, and crack size on the ion migration. We start from free energy definition and consider the size effect of ions and cracks. Next, we derive the modified PNP equation and solve it numerically by the finite element method. We demonstrate that when the Debye number is small, the ion migration can be described by the classic PNP equation. In particular, the ion concentration satisfies the neutral relations, and the electric potential is linearly distributed. When the Debye number increases, the numerical solution of the classic PNP equation results in a very high non-physical ion concentration $\mathcal{O}(10^2)$. To address this issue, we introduce the revised PNP equation. Its solution provides a more reasonable cation saturation concentration of $\mathcal{O}(10)$ in the concrete cracks. Our study lays theoretical foundations for the ion migration analysis in the electrodeposition repair process and evaluation of repairable minimum crack size.

electrodeposition, reinforced concrete cracks, Debye layer effect, ion size

doi: [10.1360/SST-2020-0430](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0430)