

文章编号:1007-9629(2023)10-1082-06

方波电流对混凝土中钢筋腐蚀的电化学修复效应

卢向雨, 史志航, 郑智腾, 赵阳, 冯兴国*

(河海大学 港口海岸与近海工程学院, 江苏 南京 210024)

摘要:为降低电化学修复对钢筋的氢脆作用,对比了恒电流和方波电流 2 种电场对钢筋混凝土构件进行电化学修复的效果.通过开路电位、线性极化、交流阻抗、拉伸试验及扫描电镜等方法对比分析两种电流施加方式对砂浆中钢筋耐蚀性和力学性能的影响.结果表明:相较于恒电流电化学修复,方波电流作用下的钢筋腐蚀电流密度更小,砂浆保护层电阻、钢筋钝化膜电阻及钢筋电荷转移电阻更大;方波电流电化学修复对砂浆保护层的修复效果更显著,增强了钢筋钝化性能,减小了钢筋腐蚀速率;方波电流还可降低电化学修复阴极极化对钢筋塑性的影响,减少钢筋氢脆风险.

关键词:方波电流;电化学修复;钢筋腐蚀;力学性能;混凝土

中图分类号:TU511.3

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.10.005

Electrochemical Rehabilitation of Square Wave Current on Reinforcement Corrosion in Concrete

LU Xiangyu, SHI Zhihang, ZHENG Zhiteng, ZHAO Yang, FENG Xingguo*

(College of Harbour, Coastal and Offshore Engineering, Hohai University, Nanjing 210024, China)

Abstract: In order to study the effects of square wave current on the electrochemical rehabilitation of concrete structures, two kinds of electric fields, i.e. constant current and square wave current, were used. The open circuit potential, liner polarization, electrochemical impedance spectroscopy, tensile test and scanning electron microscope were used to compare and analyze the influence of electric fields on the corrosion and mechanical properties of the reinforcements in mortars. The results show that the corrosion current density of reinforcement under the square wave electric current is smaller than that under the constant current electrochemical rehabilitation, while the mortar resistance, the resistance of passive film on steel and the reaction resistance are larger than those under the constant current field electrochemical rehabilitation. The electrochemical rehabilitation under the square wave electric field has a more significant effect on the cement mortar layer, enhances the stability of the passive film on reinforcement, and reduces the corrosion rate. The square wave current can reduce the influence of cathodic polarization on the plasticity of reinforcement and decrease its hydrogen embrittlement.

Key words: square wave current; electrochemical rehabilitation; reinforcement corrosion; mechanical property; concrete

钢筋混凝土因其耐久性好、成本较低、原料广泛等优点,被广泛应用于海港码头建设^[1].但海洋环境中存在大量氯离子,易导致混凝土中钢筋发生锈蚀,进而对码头结构造成严重危害^[2-4].针对钢筋混凝土结

构的电化学修复技术可迁移去除氯离子,延长结构服役寿命,在海港码头修复方面具有广泛应用前景^[4].

混凝土结构的电化学修复方法是以钢筋作为阴极,混凝土表面外置惰性电极作为阳极,采用直流电

收稿日期:2022-12-01; 修订日期:2023-01-29

基金项目:南通市科技项目资助(JC2021048, JC2021049)

第一作者:卢向雨(1984—),女,河北唐山人,河海大学副教授,硕士生导师,博士. E-mail: luxiangyu@hhu.edu.cn

通讯作者:冯兴国(1983—),男,重庆垫江人,河海大学副教授,硕士生导师,博士. E-mail: fengxingguo@hhu.edu.cn

源施加电场作用将氯离子迁出混凝土,从而增强混凝土结构耐久性^[5].为提高氯盐侵蚀环境中钢筋混凝土结构的修复效果,金伟良等^[6-8]提出双向电渗电化学修复技术,在去除氯离子的同时向混凝土保护层内电渗阻锈剂.双向电渗电化学修复技术可有效减少混凝土内氯离子,同时电渗迁入的阻锈剂可促使钢筋恢复钝化状态^[8-9].但在电化学修复过程中,钢筋表面的阴极析氢会破坏钢筋/混凝土界面,同时钢筋存在氢脆风险.韦江雄等^[10]研究发现对含氯混凝土进行电化学除氯时,钢筋表面发生析氢反应并生成氢气,氢气产生的膨胀力导致钢筋/混凝土界面黏结力下降.Zhang等^[11]研究了电化学修复对钢筋混凝土梁力学性能的损伤,发现随着电化学修复电流密度和通电时间的增加,混凝土构件的裂纹间距及宽度均增大,其屈服承载力下降.Mao等^[12-13]研究了双向电渗电化学修复技术对钢筋氢脆风险的影响,发现随着电流密度及通电时间的增加混凝土构件中钢筋的氢脆风险增大.目前,双向电渗电化学修复技术所采用的电流均为恒电流(CE).为降低电化学修复的氢脆风险,本文提出以方波电流(SE)代替恒电流,以减小钢筋表面析氢反应的发生,从而降低氢气对钢筋力学性能的负面影响.

1 试验

1.1 试验材料

水泥采用P·O 42.5普通硅酸盐水泥;钢筋为直径10 mm的Q235光圆钢筋;河砂采用细度模数为2.6的中砂,拌和水采用质量分数为3.5%的氯化钠水溶液.将钢筋切割为长度250 mm的试样,依次采用240#、400#、600#、800#、1000#水磨砂纸对其进行打磨直至表面光亮.在钢筋一端焊接铜线,并用K-704有机硅密封胶对钢筋的两端进行封装;然后将钢筋埋置在尺寸为100 mm×100 mm×300 mm的砂浆中心,制成砂浆试件.砂浆水灰比(质量比)为0.65,灰砂比(质量比)为1:3.制备好的砂浆试件在标准养护箱中养护28 d后,再采用中性硅酮密封胶对砂浆试件的4个侧面与1个顶面进行密封,只留底面进行电化学修复试验.所用电解液为含0.01 mol/L NaOH、1 mol/L 三乙烯四胺(TETA,阻锈剂)的饱和Ca(OH)₂溶液.辅助电极(counter electrode)为尺寸300 mm×200 mm×5 mm的石墨板.

1.2 试验方法

辅助电极石墨板顶端打孔并与铜导线连接,将其连接部分用硅胶封装以防漏电.砂浆试件电化学

修复试验的示意图如图1所示,将石墨板作为阳极,放置于试验箱底部,将砂浆中的钢筋作为阴极,砂浆试件平放在石墨板上.将配制好的电解液倒于试验箱中,保证溶液高出砂浆试件10~20 mm.

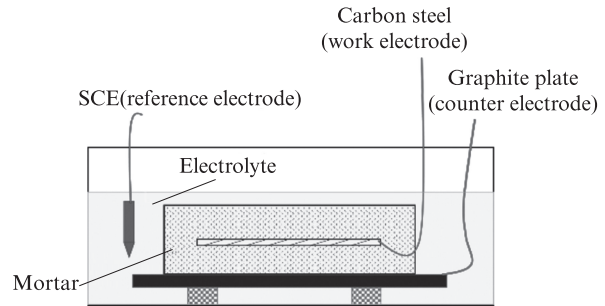


图1 砂浆试件电化学修复试验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical repair of mortar specimen

恒电流的电化学修复试验采用直流稳压电源设备提供恒电流;电流密度为3.00 mA/cm²,每施加24 h,断电8 h以上,以消除外加电场对钢筋的极化作用,之后采用CS350电化学工作站进行电化学测试.通电14个周期后结束试验,将砂浆试件剖开,观察钢筋腐蚀形貌并测试其力学性能.

方波电流的电化学修复试验由脉冲电源设备提供,交替施加电流密度为3.00 mA/cm²的电流1 h,电流密度为0.75 mA/cm²的电流1 h,每通电42 h为1个周期,以确保每个周期的方波电流修复与恒电流修复的通电量相同.方波电流的每个周期完成后,断电8 h以上再进行电化学测试.方波电流通电14个周期后结束试验,将砂浆试件剖开,测试钢筋力学性能并观察其断口形貌.采用SHT4305万能试验机在0.2 mm/min的加载速率下测量钢筋的应力-应变曲线,用Hitachi Regulus 8100扫描电镜观察钢筋断口.

电化学测试时,钢筋为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,石墨板为辅助电极,如图1所示.对砂浆试件中的钢筋进行开路电位(OCP)、线性极化、交流阻抗(EIS)和极化曲线测试.线性极化测试的电压范围为±15 mV(相对于开路电位),扫描速率为0.15 mV/s;交流阻抗测试采用幅值为10 mV的交流电压,阻抗频率范围为10⁻²~10⁵ Hz.

2 结果与讨论

2.1 方波电流对钢筋开路电位的影响

砂浆试件中钢筋在恒电流和方波电流电化学修复作用下的开路电位 E_{OCP} 如图2所示.由图2可以看出:方波电流电化学修复试验中钢筋的开路电位维

持在-0.8 V左右;而恒电流电化学修复试验中钢筋的开路电位并不稳定,其开路电位随着电化学修复周期 n 的增加明显负移,表明钢筋腐蚀的倾向提高. 总体而言,与恒电流作用相比,方波电流作用下钢筋的开路电位更加稳定. 在14个试验周期内,恒电流作用下钢筋的开路电位高于方波电流作用下钢筋的开路电位. 这可能是由于每个周期内方波电流的通电时间比恒电流作用的通电时间要长,方波电流需要的去极化时间更长,导致方波电流作用下的钢筋开路电位值相对较低.

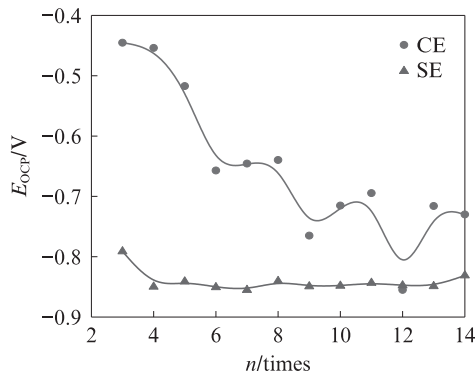


图2 恒电流和方波电流电化学修复作用下砂浆试件中钢筋的开路电位
Fig. 2 Open circuit potential of reinforcements in mortars under constant and square wave currents

2.2 方波电流对钢筋腐蚀速率的影响

采用线性极化法分析了不同电场条件下砂浆试件中钢筋的极化电阻 (R_p), 并根据式(1)计算钢筋的腐蚀电流密度 (i_{corr}).

$$i_{corr} = B/R_p \quad (1)$$

式中: B 为常数, 对于钝化状态的钢筋 B 取 52 mV, 对于活化状态的钢筋 B 取 26 mV^[3].

本文中制备砂浆试件的自来水中添加有 3.5% NaCl, 因此计算 i_{corr} 时 B 取 26 mV. 计算得到的

钢筋腐蚀电流密度结果如图3所示. 由图3可以发现: 恒电流作用下砂浆中钢筋的 i_{corr} 呈现先增大后减小的变化趋势, 这可能是由于恒电流析氢作用使得钢筋钝化膜被破坏, 导致钢筋的 i_{corr} 随着电化学修复周期的延长而上升; 在修复5个周期之后, 随着阻锈剂 TETA 向砂浆内部迁移, 其对钢筋的阻锈作用越来越强, 使得钢筋的 i_{corr} 逐渐下降; 经过14个周期的恒电流电化学修复, 砂浆试件中钢筋的 i_{corr} 显著下降, 说明恒电流电化学修复对钢筋具有明显保护作用, 但析氢作用在一定程度上破坏了钢筋表面钝化膜. 由图3还可见: 在方波电流作用下, 砂浆试件中钢筋的 i_{corr} 随着电化学修复周期的延长而持续下降; 在经过4个周期的修复之后, 其 i_{corr} 明显小于恒电流作用下的 i_{corr} , 说明方波电流电化学修复对钢筋的保护作用更为显著.

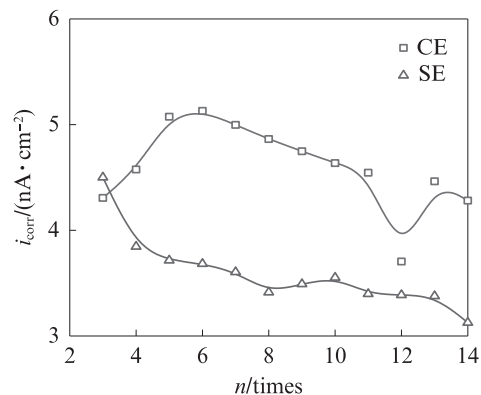


图3 恒电流和方波电流电化学修复作用下砂浆试件中钢筋的腐蚀电流密度
Fig. 3 Corrosion current density of reinforcements in mortars under constant and square wave currents

2.3 方波电流对钢筋交流阻抗的影响

恒电流和方波电流电化学修复作用下砂浆试件中钢筋的交流阻抗(Nyquist图谱)如图4所示.

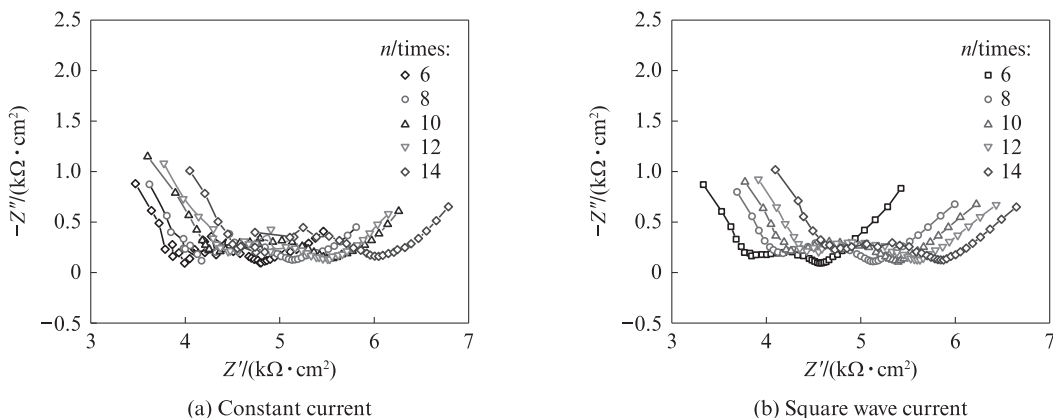


图4 恒电流和方波电流电化学修复作用下砂浆试件中钢筋的Nyquist图谱
Fig. 4 Nyquist plots of reinforcements in mortars under constant and square wave currents

由图4可见:恒电流和方波电流电化学修复作用下钢筋Nyquist图的差异较小;随着电化学修复周期的延长,在2种电流的电化学修复作用下钢筋Nyquist图均向右偏移,这与砂浆中水泥进一步水化和阻锈剂TETA向砂浆中迁移以致砂浆保护层阻抗增加有关.

用图5所示等效电路对交流阻抗测试结果进行拟合,其中 R_s 为溶液电阻, R_{con} 、 Q_{con} 分别为砂浆保护层的电阻和电容, R_{pf} 、 Q_{pf} 分别为钢筋钝化膜电阻和电容, R_{ct} 、 Q_{dl} 分别为钢筋电荷转移电阻和双电层电容.

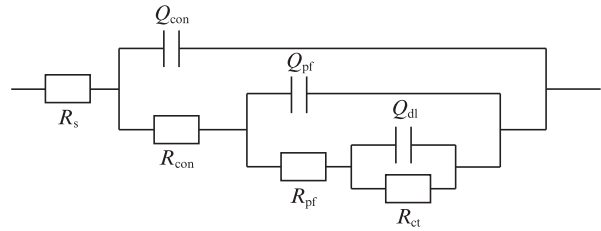


图5 等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuit diagram

通过等效电路拟合得到恒电流和方波电流电化学修复作用下的砂浆保护层电阻 R_{con} 、钢筋钝化膜电阻 R_{pf} 及钢筋电荷转移电阻 R_{ct} ,结果如图6所示.

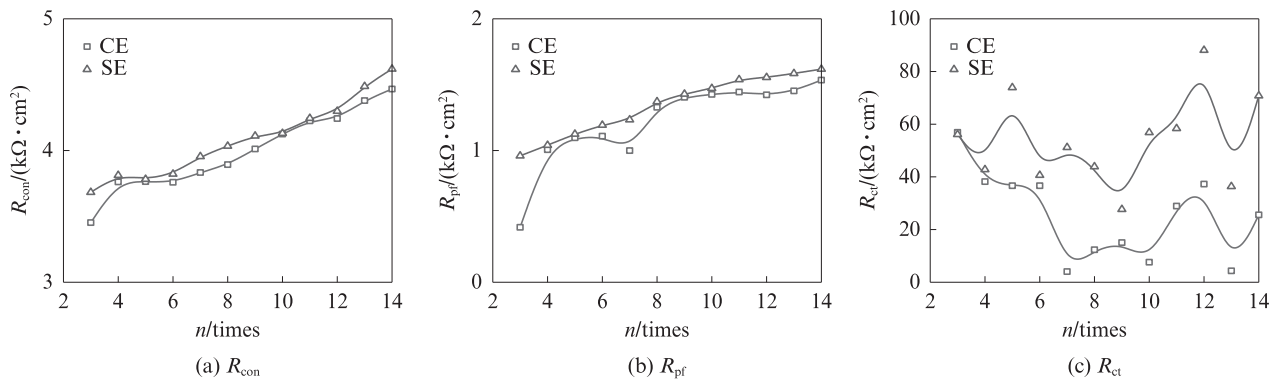


图6 恒电流和方波电流电化学修复作用下砂浆试件中钢筋的交流阻抗拟合参数

Fig. 6 EIS fitting parameters of reinforcements in mortars under constant and square wave currents

由图6可发现:方波电流作用下砂浆保护层电阻 R_{con} 一直大于恒电流作用下的 R_{con} ,说明方波电流电化学修复对砂浆保护层的修复效果更显著;随着电化学修复的进行,钢筋钝化膜电阻 R_{pf} 整体呈增大趋势,说明阻锈剂TETA持续向砂浆/钢筋界面迁移,提高了钢筋钝化性能;方波电流作用下的钢筋 R_{pf} 始终大于恒电流电场条件下钢筋的 R_{pf} ,表明方波电流对钢筋表面钝化性能的改善更为显著;方波电流作用下钢筋电荷转移电阻 R_{ct} 一直大于恒电流电场作用下的 R_{ct} ,说明方波电流作用下砂浆中钢筋的腐蚀速率更小,这与线性极化测试结果一致.

2.4 方波电流对钢筋力学性能影响

图7是未经电化学修复(blank)和经14个周期电化学修复后钢筋的应力-应变曲线.根据图7计算所得的力学性能参数见表1.其中,以钢筋变形量为0.2%时的应力值为条件屈服强度.由图7和表1可

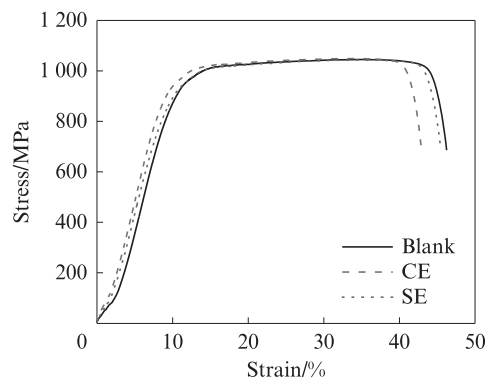


图7 未经电化学修复和经14个周期电化学修复后钢筋的应力-应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of reinforcements without and with 14 times of electrochemical repair cycles

知,恒电流电化学修复14个周期后的钢筋应力-应变曲线弹性段斜率略高于方波电流作用下,恒电流作用下钢筋的条件屈服强度和极限屈服强度也低于方

表1 未经电化学修复和经14个周期电化学修复后钢筋的力学性能参数

Table 1 Mechanical properties of reinforcements without and with 14 times of electrochemical repair cycles

Current condition	Offset yield strength/MPa	Ultimate yield strength/MPa	Fracture energy ratio/%
Blank	1 033. 32	1 051. 23	100. 00
CE	1 023. 97	1 043. 23	94. 18
SE	1 025. 82	1 048. 89	99. 06

波电流作用下,其原因为:恒电流作用下钢筋氢脆更严重,以致钢筋弹性模量提高、条件屈服强度和极限屈服强度下降更明显.断裂能比(电化学修复后钢筋断裂能与电化学修复前钢筋断裂能的比值)是判断金属氢脆敏感性的指标,断裂能比越小,金属的氢脆敏感性越大.由表1可见,恒电流和方波电流的电化学修复均会引起钢筋断裂能比下降,但相同通电量下,方波电流作用下钢筋的断裂能比明显高于恒电流作用下,表明方波电流可降低电化学修复钢筋的氢脆敏感性,减少电迁移电场对钢筋力学性能的负面影响.

2.5 方波电流作用下的钢筋断口形貌

图8给出了砂浆试件中钢筋在恒电流和方波电

流作用下电化学修复14个周期后的断口形貌.由图8可见,在2种电流作用下钢筋的断口表面均呈现出尺寸大小不一的韧窝,同时有一些撕裂棱和微孔洞韧窝(dimple).韧窝的深浅与塑性变形相关,韧窝深度越大,塑性变形越大.由图8还可见,钢筋断口表面存在大量准解理(QC)断裂特征,在准解理面周围存在明显撕裂棱.因此,在2种电流作用下钢筋试件的断裂模式以韧窝和准解理混合模式为主.相较于方波电流电化学修复作用,恒电流电化学修复作用下试件的断口表面解理面略有增大,表明其脆性增加.因此,方波电流的电化学修复可降低阴极极化对钢筋塑性的影响,减少氢脆现象的出现.

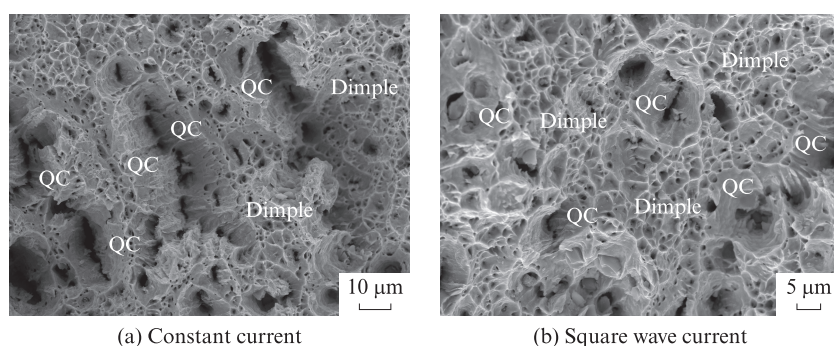


图8 砂浆试件中钢筋在恒电流和方波电流作用下电化学修复14个周期后的断口形貌

Fig. 8 Fracture morphology of reinforcements in mortars under 14 times of constant and square wave electrochemical repair cycles

3 结论

(1)砂浆试件中钢筋的腐蚀电流密度随着方波电流电化学修复周期的延长而下降.在经过4个周期的相同通电量电化学修复后,方波电流作用下钢筋腐蚀电流密度小于恒电流作用下,说明方波电流对钢筋修复作用更为显著.

(2)方波电流电化学修复作用下的砂浆保护层电阻、钢筋钝化膜电阻及钢筋电荷转移电阻均大于恒电流电化学修复作用下,说明方波电流的电化学修复对砂浆层的修复效果更显著,可提高钢筋钝化性能,减小钢筋腐蚀速率.

(3)恒电流和方波电流的电化学修复均导致钢筋条件屈服强度、极限屈服强度及断裂能比下降,并且恒电流作用下的下降趋势更为明显.2种电流的电化学修复后钢筋的断裂均以韧窝和准解理混合模式为主,其中恒电流作用下电化学修复钢筋断口表面解理面略大于方波电流作用下,表明恒电流引起的钢筋脆性增加更显著.因此,方波电流可降低电化学修复过程中阴极极化对钢筋塑性的影响,降低钢筋氢脆风险.

参考文献:

- [1] WU T, LU X Y, CHEN Z, et al. Effect of alternating temperature on passivation characteristics of carbon steel in chloride-free saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution[J]. Corrosion Science, 2022, 198:110102.
- [2] FENG X G, YAN Q X, LU X Y, et al. Protection performance of the submerged sacrificial anode on the steel reinforcement in the conductive carbon fiber mortar column in splash zones of marine environments[J]. Corrosion Science, 2020, 174:108818.
- [3] 冯兴国, 卢潇, 卢向雨, 等. 海水拌制珊瑚混凝土中不锈钢钢筋的锈蚀速率[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(6):1322-1327. FENG Xingguo, LU Xiao, LU Xiangyu, et al. Corrosion rate of stainless steel rebar in coral concrete prepared with seawater[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(6):1322-1327. (in Chinese)
- [4] 冯兴国, 范琦琦, 杨洋, 等. 交变温度对细骨料珊瑚混凝土中钢筋耐腐蚀性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(5):525-531. FENG Xingguo, FAN Qiqi, YANG Yang, et al. Effect of alternating temperature on the corrosion performance of reinforcements in fine coral aggregate concrete[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(5):525-531. (in Chinese)
- [5] 金伟良, 陈佳芸, 毛金鸿, 等. 电化学修复对钢筋混凝土结构服役性能的作用效应[J]. 工程力学, 2016, 33(2):1-10.

- JIN Weiliang, CHEN Jiayun, MAO Jinhong, et al. The effect of electrochemical rehabilitation on service performance of reinforced concrete structures[J]. *Engineering Mechanics*, 2016, 33(2):1-10. (in Chinese)
- [6] 金伟良, 黄楠, 许晨, 等. 双向电渗对钢筋混凝土修复效果的试验研究——保护层阻锈剂、氯离子和总碱度的变化规律[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2014, 48(9):1586-1594, 1609.
- JIN Weiliang, HUANG Nan, XU Chen, et al. Experimental research on effect of bidirectional electromigration rehabilitation on reinforced concrete—Concentration changes of inhibitor chloride ions and total alkalinity[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2014, 48(9):1586-1594, 1609. (in Chinese)
- [7] XU C, JIN W L, HUANG N, et al. Bidirectional electromigration of a corrosion inhibitor in chloride contaminated concrete [J]. *Magazine of Concrete Research*, 2016, 68(9):450-461.
- [8] 元斐斌, 金伟良, 毛江鸿, 等. 基于双向电迁移的开裂混凝土除氯阻锈效果[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2019, 53(12):2317-2324.
- YUAN Feibin, JIN Weiliang, MAO Jianghong, et al. Effect of chloride removal and corrosion prevention for cracked concrete based on bi-directional electro-migration rehabilitation[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2019, 53(12):2317-2324. (in Chinese)
- [9] 章思颖. 应用于双向电渗技术的电迁移型阻锈剂的筛选[D]. 杭州:浙江大学, 2012.
- ZHANG Siying. A study of corrosion inhibitors for bidirectional electromigration rehabilitation [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012. (in Chinese)
- [10] 韦江雄, 王新祥, 郑靓, 等. 电除盐中析氢反应对钢筋-混凝土黏结力的影响[J]. *武汉理工大学学报*, 2009, 31(12):30-34.
- WEI Jiangxiong, WANG Xinxiang, ZHENG Liang, et al. Research on the hydrogen evolution reactions and its effect on the bond strength between reinforcement and concrete during electrochemical chloride extraction [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2009, 31(12):30-34. (in Chinese)
- [11] ZHANG J, JIN W L, MAO J H, et al. Deterioration of static mechanical properties of RC beams due to bond damage induced by electrochemical rehabilitation[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 237:45-57.
- [12] MAO J H, JIN W L, ZHANG J, et al. Hydrogen embrittlement risk control of prestressed tendons during electro-chemical rehabilitation based on bidirectional electro-migration [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 213:582-591.
- [13] ZHANG J, MAO J H, JIN W L, et al. Control of repair effect and hydrogen embrittlement risk by parameters optimization for BIEM[J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(8):2408-2423.