

# 钢筋混凝土结构的电化学处理及其研究进展

刘玉, 杜荣归, 林昌健

厦门大学 化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005

**摘要:** 钢筋混凝土结构的电化学处理技术能有效抑制混凝土碳化和氯化物侵入这两个主要因素引起的混凝土中钢筋的腐蚀, 对已经发生钝化的钢筋具有良好的修复作用, 是一种高效率的钢筋混凝土结构修复技术, 具有广阔的应用前景. 本文论述了该技术的基本原理、处理效果、影响因素及副作用, 并提出了评价和建议.

**关键词:** 钢筋混凝土; 腐蚀; 电化学处理; 再碱化; 除氯

**中图分类号:** 0646.5; TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495 (2008) 02-0125-05

## PROGRESS IN ELECTROCHEMICAL TREATMENT APPLIED TO REINFORCED CONCRETE

LU Yu, DU Rong-gui\*, LIN Chang-jian

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,  
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005

**Abstract:** The electrochemical treatment technique as a protective method for reinforced concrete structures is reviewed. The technique can effectively inhibit the reinforcing steel corrosion induced by the carbonation of concrete and the chloride ingress and has a bright future for rehabilitation of reinforced concrete structures. In this paper, the mechanism, influencing factors, efficiency and side effects of the electrochemical treatment are presented.

**Keywords:** reinforced concrete; corrosion; electrochemical treatment; realkalisation; electrochemical chloride extraction

由于钢筋腐蚀导致的钢筋混凝土结构的过早破坏, 已在当今世界造成了严重经济损失和危害, 引起了各国科学家的高度重视. Mehta 教授<sup>[1]</sup>把钢筋腐蚀列为混凝土结构破坏的首要原因.

以硅酸盐水泥为胶凝材料主体的混凝土中, 由于水泥水化产生的大量  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  而使混凝土孔隙液 pH 值为 12.5 ~ 13.5. 钢筋在此高碱性溶液中, 只要含有少量  $\text{O}_2$ , 由于初始的电化学腐蚀作用, 其表面迅速生成致密的以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为主要成分的钝化膜<sup>[2-4]</sup>. 正常情况下, 由于受钝化膜的保护, 混凝土中钢筋不发生腐蚀. 但是, 当钢筋保持钝态的环境条件变化时, 钝化膜就可能遭到破坏. 引起混凝土中钢筋去钝化发生腐蚀的主要原因是混凝土的碳化和氯化物的侵入<sup>[2,4-6]</sup>.

混凝土的碳化主要是由空气中的  $\text{CO}_2$  造成的. 当空气中的  $\text{CO}_2$  浓度较高时, 就会扩散到混凝土的孔隙液中形成

弱酸, 与其中主要是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  发生中和反应, 导致孔隙液 pH 值的降低. 到一定程度, 混凝土中钢筋表面钝化膜就会溶解, 致使钢筋发生腐蚀<sup>[6-8]</sup>. 此外, 孔隙液中 pH 值的降低也会加剧  $\text{Cl}^-$  对钢筋的侵蚀作用<sup>[7]</sup>. Berke 等<sup>[9]</sup>认为可以保持钢筋表面钝化膜稳定的最低 pH 值在 11.5 左右.

关于  $\text{Cl}^-$  的去钝化机理, 目前存在许多解释模型<sup>[3]</sup>. 一般认为,  $\text{Cl}^-$  对于钢筋阳极去极化具有催化作用<sup>[4,10]</sup>. 已有的研究表明, 氯化物的侵蚀是导致混凝土中钢筋腐蚀的最重要的因素<sup>[3,7]</sup>.

为了保护混凝土中钢筋不受侵蚀, 延长钢筋混凝土结构的寿命, 除了提高混凝土对钢筋的防护功能外, 人们建立和发展了多种防护方法和技术<sup>[3,11]</sup>, 如在钢筋表面涂覆环氧涂层、施加金属覆盖层、在钢筋表面自组装保护膜、对钢筋施加阴极保护、在混凝土中添加缓蚀剂、采用不锈钢钢筋等. 这些方法是保护混凝土中钢筋的补充措施, 但都有一定的局限性.

钢筋混凝土结构的电化学处理是种较新的高效修复技术. 该技术始于 1978 年, 早期由美联邦高速公路管理局研究, 稍后由美国战略高速公路研究项目 (SHRP) 负责, 欧洲则由 Norcure 公司进行了测试<sup>[8,12]</sup>. 与传统的修补技术比较, 该技术可从根本上制止碳化或氯化物污染引起混凝土中钢筋

收稿日期: 2006-12-12 初稿; 2007-04-06 修改稿

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 20473066), 国家科技部《重大基础研究 (973) 前期研究专项》(2005CCA06700)

作者简介: 刘玉 (1982 - ), 女, 硕士研究生, 研究方向为腐蚀电化学.

Tel: 0592 - 2184655 E-mail: rgdu@xmu.edu.cn

的腐蚀,而无需凿除大量碳化或被氯化物污染的混凝土保护层,因而可节省大量时间和人力物力,其经济和社会效益良好<sup>[4]</sup>。但由于钢筋混凝土结构及其服役环境的复杂性,电化学处理技术在实际应用中存在一些缺点:尚缺乏技术标准和详细的作业指导说明书;要求设计和施工人员有较强的专业知识;因处理时采用的电流密度较高,可能引发某些副作用。因此,电化学处理技术要根据具体情况选择使用。目前,国际上许多专家正致力于研究和应用,以期完善该技术。

## 1 电化学处理的基本原理

电化学处理是在混凝土表面外加临时性阳极,以混凝土内部的钢筋作为阴极,在两极之间通以短时间较大的阴极电流密度,从而发生一系列相应的电化学反应和离子迁移,使钢筋周围的环境发生显著改变,即钢筋周围附近混凝土孔隙液的碱性提高和  $\text{Cl}^-$  的含量降低。由此可在一定程度上修复钢筋表面的钝化膜,提高钢筋表面的腐蚀电位,达到对钢筋的修复和保护。

文献<sup>[11, 13]</sup>给出了电化学处理的实验室装置与现场试验装置。现场处理时采用临时性阳极直接铺设在混凝土表面,两者之间通过浸润碱性电解液达到良好电接触。实验室研究装置比较简单,整个混凝土样品浸泡于电解液中,外加阳极制成网状包围在混凝土试件之外。有时为更好地模拟现场条件,样品只有一端浸在(半浸于)电解液中。

钢筋混凝土结构电化学处理的机理如下所述<sup>[13, 14]</sup>:

1. 钢筋阴极区发生还原反应,生成大量的  $\text{OH}^-$ ,使钢筋附近孔隙液的 pH 值显著升高。首先是扩散到混凝土中的  $\text{O}_2$  发生阴极还原反应,其反应式为:



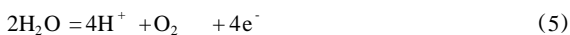
当  $\text{O}_2$  被消耗后,接着发生如下反应:



反应中需要的  $\text{H}_2\text{O}$  来自于混凝土孔隙液和电化学处理时采用的电解液。另外,碱电解液从表面渗透到混凝土孔隙中,若混凝土孔隙液中溶有较高浓度的  $\text{CO}_2$ ,将发生碱和  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的中和反应,可进一步提高孔隙液的 pH 值。例如,在使用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作支持电解液的体系中,将会发生如下反应:



发生在外加阳极的主要反应为:



2. 支持电解液通过吸收和电渗透进入混凝土,使钢筋与外加阳极之间产生良好的电接触。另外,混凝土孔隙液中也含有高浓度的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等阳离子和  $\text{OH}^-$  以及侵入的  $\text{Cl}^-$ 。这些离子使混凝土孔隙液成为传递电荷电解液。在外电场驱动下,产物和孔隙液中的阴、阳离子都将向极性相反的电极迁移, $\text{Cl}^-$  将发生从钢筋/混凝土界面(阴极)向外加阳极迁移,使孔隙液中尤其是钢筋附近的  $\text{Cl}^-$  浓度短时间内急剧降低。同理,阴极产生的  $\text{OH}^-$  也会向外加阳极迁移。由于溶液中电流的流动由多种离子的迁移共同完成,因此,除迁移的  $\text{OH}^-$  外,还有部分  $\text{OH}^-$  停留在钢筋附近以提高

其碱度,从而保证  $\text{OH}^-$  以一定的浓度梯度分布在混凝土覆盖层中,达到孔隙液的再碱化。在钢筋阴极周围, $\text{OH}^-$  不断产生,其浓度呈现最高值。

综上所述,钢筋混凝土结构在电化学处理时,其传荷和传质过程对恢复钢筋附近混凝土的高碱性和去除  $\text{Cl}^-$  具有良好效果。由此可见,电化学处理技术能有效控制由混凝土碳化和  $\text{Cl}^-$  侵蚀引起钢筋的腐蚀破坏,对已经发生去钝化的钢筋可以产生良好的修复作用。

电化学处理技术针对不同原因造成的钢筋去钝化,采取的具体措施略有不同,电极反应的过程也有差别。在处理暴露于较高  $\text{CO}_2$  浓度下,孔隙液碳酸化诱发钢筋腐蚀的混凝土体系,这种技术主要用于提高钢筋周围环境的 pH 值,因而被称为电化学再碱化(ReA),或酸化消除技术。电解液常选用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,电流密度  $0.8 \text{ A/m}^2 \sim 2 \text{ A/m}^2$ ,处理时间取决于电解液的浓度,一般为 1 周 ~ 4 周,通过的总电量  $70 \text{ A} \cdot \text{h/m}^2 \sim 200 \text{ A} \cdot \text{h/m}^2$ <sup>[14, 15]</sup>。外加阳极多采用牺牲型的低碳钢网<sup>[3]</sup>,也可采用镀铂钛网。此处理过程较复杂<sup>[8, 14, 16]</sup>,包括毛细效应、碱化化合物的浓差扩散、电场中的离子扩散、电极上的电解、混凝土表面的电解液渗透到阴极的过程等。

针对  $\text{Cl}^-$  侵入导致的钢筋去钝化,电化学处理可降低孔隙液中游离态  $\text{Cl}^-$  和键合态  $\text{Cl}^-$  的含量,被称为电化学除氯或氯化物萃取技术(ECE)。此时电解液通常选用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  或  $\text{NaOH}$  溶液,或采用添加缓蚀剂的水溶液,施加的电流密度略小于  $1 \text{ A/m}^2$ ,周期 4 周 ~ 8 周,总电量约  $650 \text{ A} \cdot \text{h/m}^2 \sim 2000 \text{ A} \cdot \text{h/m}^2$ <sup>[3, 13]</sup>。由于通电时间较长,用低碳钢网阳极易消耗殆尽而造成电流不均,因此一般用涂层的钛网阳极。电化学除氯主要为电迁移过程,通常忽略扩散、对流等过程。

## 2 电化学处理的效果

### 2.1 混凝土孔隙液碱度的变化

混凝土孔隙液 pH 值测试方法常用粉末滴定法<sup>[8, 17]</sup>和指示剂法<sup>[8]</sup>。粉末滴定法即选取不同电化学处理阶段钢筋附近的混凝土,粉碎后溶解,再滴定测试其 pH 值。指示剂法通过 RIF8000 虹带指示剂显示钢筋/混凝土界面的 pH 值分布。该指示剂可以使混凝土中 pH 在 11 以上和以下的区域分别显示紫色和红色,临界点更加接近钢筋去钝化的临界 pH 值,与传统的酚酞指示剂相比有独特的优势。

大量试验结果证明,无论是电化学再碱化还是电化学除氯,处理之后的混凝土中钢筋附近的 pH 值均显著提高,再碱化区(pH 又达到 11 以上区域)扩大,钢筋表面钝化膜得到一定程度的修复。Weichung 等<sup>[8]</sup>最近测试了钢筋在不同条件不同周期下电化学再碱化的效果表明:随处理时间的延长,pH 值明显提高。即使施加的直流电密度较小,只要经过足够的时间,pH 值均可由试验前的 9.56 提高到约 11.5,即达到钝化膜可稳定存在的最低要求。施加的电流密度越大,达到这一效果的时间越短。再碱化区明显扩展,可延伸至距离钢筋表面 12 mm 的范围。此外,再碱化过程中钢筋腐蚀电流密度也明显减小,可降低至混凝土未碳化时的程度。

可见通过再碱化来提高混凝土孔隙液的 pH 值的处理方法具有设备简单,见效时间短(通常 3 d ~ 14 d),效率高,

使  $\text{CO}_2$  的侵入受抑制,可降低钢筋腐蚀电流密度等优势。

## 2.2 $\text{Cl}^-$ 的排除效果

混凝土孔隙液中  $\text{Cl}^-$  含量的传统检测方法是将混凝土样品粉碎溶解后用硝酸银试剂滴定。近年来建立的混凝土埋置探针技术,可原位无损测量钢筋/混凝土界面的  $\text{Cl}^-$  浓度<sup>[18]</sup>。电化学除氯技术从上世纪70年代开始在北美及欧洲许多国家得到了一定的应用,其效果受到了充分的肯定。至80年代末,加拿大安大略省交通运输部曾采用挪威的专利处理系统进行了一次除氯处理的现场实验<sup>[3]</sup>。结果表明,钢筋/混凝土界面的氯化物被去除了78%~87%,在离钢筋较远的位置,氯化物被去除了42%~77%。其效率受到实际体系中钢筋分布状况的影响。可见,电化学除氯技术可以有效应用于实际工程。其他的现场处理也有相似效果,一般会有50%以上的  $\text{Cl}^-$  被移除,尤其是在钢筋附近,几乎所有的  $\text{Cl}^-$  都可以被除去。除氯效果大多可持续5年以上<sup>[3]</sup>。

除氯后可修复钢筋表面钝化膜,提高钢筋腐蚀电位,钢筋腐蚀速率显著降低。英国某高架桥的现场腐蚀速率检测结果表明<sup>[3]</sup>,处理前该桥混凝土中钢筋腐蚀速率为  $0.33 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 1.66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,除氯处理1年后,其腐蚀速率为  $0.0005 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.094 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,相差两个数量级,作用非常惊人。

实验室进行的电化学除氯试验表明,平均有40%~50%的  $\text{Cl}^-$  被去除<sup>[11,19,20]</sup>。Arya等<sup>[19]</sup>的试验表明,当混凝土中含氯层的厚度低于或等于钢筋覆盖层时,除氯效果最好,55%~65%的  $\text{Cl}^-$  可以在处理的后期被去除。

为了更好地解释电化学除氯过程中出现的现象,分析各种因素的影响作用,Castelbte等<sup>[21]</sup>作出了电化学除氯效果的三维模拟图,图中展示了达到特定除氯效果时处理时间和剩余  $\text{Cl}^-$  浓度分布相对于电荷迁移数的函数关系,可以获取以下信息:(1)  $\text{Cl}^-$  的初始扩散系数;(2)作为电化学除氯条件函数的相应扩散系数;(3)电流通过导致的迁移系数的减少;(4)使用上述系数,用系数自然扩散方程计算得到的每次残留  $\text{Cl}^-$  数量的曲线。另外,从该模型还可以看出,除盐中由阴极反应生成的  $\text{OH}^-$  会导致  $\text{Cl}^-$  迁移速率的下降,使处理效率降低。由此可见,  $\text{Cl}^-$  不可能完全除尽。电化学除氯具有某一临界时间,超出此值,  $\text{Cl}^-$  将不再被去除。计算出这一时间从而终止处理具有重要的经济意义。

## 2.3 阳离子的迁移及新相的形成

电化学处理过程中,与  $\text{Cl}^-$  的迁移方向相反,  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等阳离子会迁移到钢筋表面富集,并与阴极反应产物  $\text{OH}^-$  结合。Orellan等<sup>[11]</sup>在实验中发现,若将钢筋周围的碱金属离子含量换算后以  $\text{NaOH}$  浓度表示,处理前后该值由  $12 \text{ kg}/\text{m}^3$  增加到  $27 \text{ kg}/\text{m}^3$ ,提高了一倍多。以 SEM 观察处理前后钢筋/混凝土界面的表现形貌,发现处理前钢筋表面显示典型的由  $\text{CaSO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体组成的水泥凝胶形态,处理后则出现一个具备规则颗粒的灰泥薄层。EDS 分析表明该薄层有  $\text{Ca}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Al}$  存在。由此可见阳离子在阴极的富集程度。此外,他们还观测到了规则构型的富钠结晶。

同样,富钙和富钾结晶相也在许多试验中被观测到<sup>[11,22,23]</sup>,大多数处理后的混凝土结构,剥离覆盖层后,在钢

筋表面都可见到这种微白色的沉积物。也有人认为这些相是富铁的,并且提出这种富铁层的形成是因为在除氯过程中铁腐蚀产物的减少造成的<sup>[13]</sup>。

Glass<sup>[22]</sup>认为,钢筋表面  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  富集层增加了引起腐蚀的  $\text{Cl}^-$  临界浓度,即使在处理后仍有相当含量的  $\text{Cl}^-$  停留在混凝土中,但钝化膜对于  $\text{Cl}^-$  的抵御能力已明显增强。

## 2.4 弗里德盐的生成

制备混凝土的波特兰水泥中含有约7%~15%的铝酸三钙 ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , 简称为  $\text{C}_3\text{A}$ ),当混凝土孔隙液中有氯化物侵入时,氯化物就会和铝酸三钙反应,生成氯铝酸盐,又名弗里德盐 (Friedel's salt),其构成为  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ,晶型为典型的六边盘构型或球形构型。弗里德盐的生成可以将孔隙液中的游离  $\text{Cl}^-$  转化为沉淀在混凝土微孔中的固体,很大程度地限制  $\text{Cl}^-$  对钢筋腐蚀的催化作用。Orellan等<sup>[11]</sup>在试验中发现,处理后的钢筋/混凝土界面出现了六边盘形状的晶体,其 EDS 谱图分析表明有  $\text{Ca}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cl}$  元素存在。可以认为这一晶体应该是处理过程中生成的弗里德盐。弗里德盐的再生成对于降低混凝土孔隙液中游离  $\text{Cl}^-$  浓度,保护钢筋表面钝化膜不受  $\text{Cl}^-$  侵蚀起到了一定的作用。

## 2.5 混凝土结构孔径的变化

Michael等<sup>[24]</sup>采用岩相分析法研究了电化学除氯对混凝土孔结构的影响,通过肉眼观察和计算分析展示了经处理的样品和未处理样品之间在孔隙大小及分配上的差别。结果发现,未处理的混凝土样品孔径较大,分布较疏。处理后的试样孔径变小,在靠近阳极表面具有最低的孔数。他们还用混凝土替代材料研究了孔隙大小对离子迁移的影响。发现孔隙变小后,某些离子的迁移通道受阻,表现为系统阻抗的增大。

## 3 电化学处理的影响因素

电化学处理的效果受许多因素的影响,外加电流密度和处理时间的作用最明显。Weichung等<sup>[8]</sup>提出把电流密度与处理时间的乘积定义为影响电化学再碱化技术的影响因子,以这一参数来衡量再碱化效率。实验证明,该影响因子的改变确实会导致混凝土性质的变化。随影响因子的增加,混凝土的抗压性、弹性系数呈现线性减小。但在合适的再碱化时间下,由阴极电流导致的机械性能的降低则可以忽略。

相比之下,电化学除氯的效果受到更多因素的制约。Arya等<sup>[19]</sup>详细考察了各种因素的影响作用。具体如下:

外加电压。当其他条件相同时,两极间电压的增加可以明显提高阴极电流值,使除氯的速率和总量都有所提高。但是,电压的增加和去除的  $\text{Cl}^-$  数并不成正比,即工作效率没有明显提高,因此应该根据实际体系的条件和对处理结果的要求来选择合适的电压范围。需要指出的是,当外加电压很高时,混凝土温度会剧烈上升,这对防止钢筋腐蚀非常不利。

钢筋数量。同样体积的试件中,钢筋数量越多,阴极区的面积越大,除氯效果越好。但是这与改变电压具有同样的问题,即除氯的数量同单位体积内钢筋的数量不成正比,且钢筋的并联会导致总电流的加大,从而使试件温度快速上升。

初始  $\text{Cl}^-$  浓度. 处理前试件中所含的  $\text{Cl}^-$  浓度越高, 则移除的  $\text{Cl}^-$  数量越大. 有趣的是  $\text{Cl}^-$  的剩余浓度与其初始值无关, 最后都会处于 1.3% (相对于水泥重量) 左右. 这是由于只有游离  $\text{Cl}^-$  被去除, 而剩余的键合  $\text{Cl}^-$  则以某种固定的比率存在于混凝土结构中.

含氯深度和钢筋/混凝土覆盖层的关系. 在含氯层厚度小于钢筋的混凝土覆盖层厚度的地方  $\text{Cl}^-$  除去的百分率更高.

此外, 阳极位置, 混凝土内部的多孔结构, 钢筋的几何形状, 混凝土的水灰比, 电解液和水泥固相之间的界面由于离子键合产生的离子吸附等因素都会影响除氯效果<sup>[25-27]</sup>. Li 等<sup>[28]</sup>通过建立的模拟电化学除氯模型, 分析了电荷扩散和迁移中离子活度对除氯效果的影响, 推导出了混凝土在外加电场影响下的电荷迁移方程, 并与实验结果进行了比较. 结果表明, 离子活度高的样品除氯效果较好. 碳化后的混凝土试件, 由于渗透性降低, 阻抗升高, 在电化学除氯中对离子迁移具有明显的阻碍作用<sup>[17]</sup>.

## 4 电化学处理的缺点与副作用

### 4.1 对碱—骨料反应的诱导作用

由于电化学处理后在阴极区产生了大量的  $\text{OH}^-$ , 同时  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等离子也发生了从基体往钢筋表面的电迁移, 可能诱发或促进碱和混凝土骨料中所含  $\text{SiO}_2$  的碱—骨料反应. 虽然对于由无活性骨料构成的试样, 碱—骨料反应比较少见, 电化学处理的影响不大. 但是大部分骨料中都含有少量潜活性骨料, 在某些条件下 (如 60% 湿度, 100%), 这些骨料的活性受到激发, 也会导致碱硅凝胶的生成, 使混凝土结构产生裂缝<sup>[11]</sup>.

Page 等<sup>[29]</sup>对碱—骨料反应产生混凝土裂缝的大小和相应条件进行了研究. 他们发现, 对于含有活性骨料和大量碱 ( $25 \text{ kg/m}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ ) 的混凝土试样, 施加  $20 \text{ mA/m}^2$ 、800 d 的恒电流极化不会产生任何明显缝隙, 但对于经过  $-850 \text{ mV}$  或  $-700 \text{ mV}$  (vs SCE) 恒电位极化的试样, 却产生了足以导致混凝土进一步开裂的裂缝. 对于含有潜活性骨料和低于碱—骨料反应要求的碱浓度的混凝土试样, 施加 4 周 ~ 12 周  $1 \text{ A/m}^2 \sim 8 \text{ A/m}^2$  的电流密度及随后的潮湿储存就会导致钢筋阴极附近混凝土产生裂缝. 最大的裂缝产生在中等电流密度 ( $3 \text{ A/m}^2$ ) 下. 为解释这些现象, 他们提出在电解中通过的总电荷数 ( $1 \times 10^7 \text{ C/m}^2 \sim 2 \times 10^7 \text{ C/m}^2$ ) 和裂缝间有一种“劣性效应”关系, 即碱—骨料反应中需要的  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{SiO}_2$  浓度具有特定比例. 对一定的混凝土来说, 活性  $\text{SiO}_2$  的含量是一定的, 碱离子的浓度则由反应传递的总电荷数决定. 因此, 最大裂缝是在流通电荷总数的某个临界值时形成的.

### 4.2 氢脆现象

如上所述, 对钢筋混凝土结构进行电化学处理时, 钢筋表面发生阴极还原反应, 当电位足够负时, 就可能发生析氢反应, 可能导致氢脆现象的出现. 许多试验都证明了此现象的存在<sup>[18,30]</sup>. 当电化学处理应用于预应力混凝土时, 混凝土中的高强度钢筋尤其容易产生氢脆, 严重者可能导致混凝土构筑物毫无预兆的倒塌. 而且, 电化学处理引起的氢脆不会

随处理参数如电流密度、处理时间的改变而改变, 也不会受不同钢筋表面状态 (腐蚀或未腐蚀) 的影响. 所以, 对于预应力混凝土结构, 电化学处理技术一般不适合使用.

### 4.3 对钢筋混凝土结构性能的影响

已有的报道表明, 混凝土试件发生碳化后, 其抗压性、弹性系数和结合强度都有所增加, 这是因为碳化过程中生成了  $\text{CaCO}_3$ <sup>[31]</sup>. 再碱化处理之后,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等阳离子在钢筋表面的富集会致部分  $\text{CaCO}_3$  分解, 从而使这些力学参数有所下降, 下降程度与电流和时间的乘积成正比, 但其值仍将高于碳化发生之前<sup>[8]</sup>.

Buenfeld 等<sup>[32]</sup>研究了电化学处理之后钢筋和混凝土结合力变化情况. 结果表明, 除氯之前由于钢筋混凝土界面存在着一定的腐蚀产物, 界面的结合强度比未受到  $\text{Cl}^-$  污染时高. 除氯后, 部分腐蚀产物消失, 钢筋与混凝土的结合力下降, 但是仍然高于未受到污染时的数值. 此外, 电化学除氯会提高混凝土抵抗毛细吸水、气体扩散、 $\text{Cl}^-$  扩散的能力, 并提高混凝土的电阻率与抗冻性.

## 5 总结及展望

电化学处理技术与其他保护钢筋的方法比较, 具有许多优势. 首先, 处理时间相对较短. 电化学处理的周期一般在 1 周 ~ 8 周, 短于绝大部分的其它修复技术, 亦不需要长时间的维持养护. 其次, 电化学处理的现场装置较为简单, 只需要备置电源、外加阳极和电解液即可, 搭建容易, 成本也较低. 另外, 该处理技术不需要对埋置于混凝土中的钢筋表面进行微观探测, 不需破坏建筑材料, 修复期间不影响其正常使用.

电化学除氯主要用于受氯化物污染的钢筋混凝土结构中. 在欧洲和北美洲地区, 该技术已经应用于公路、停车场和其他一些结构的保护. 电化学再碱化主要用于对碳化引发钢筋锈蚀的建筑物的保护, 如住宅楼、办公楼和水塔、拱桥等. 该技术要求结构具有适当的混凝土保护层厚度 (大于 10 mm). 据 Norcure 统计<sup>[12]</sup>, 从 1987 年 ~ 1995 年中, 电化学处理技术已在英国、德国、北欧、北美及日本和中东约 20 个国家和地区得到推广使用, 处理的建筑面积有  $18.2 \text{ 万 m}^2$ . 挪威已在 1995 年将该技术作为混凝土修补的国家标准技术, 欧洲则在 1994 年制定了推荐标准<sup>[33]</sup>. 中国目前还缺乏钢筋混凝土结构电化学处理的应用报道.

但是, 电化学处理作为一项较新的技术, 尚缺乏技术标准及详细的作业指导说明, 在实际应用中存在许多不便. 另外, 目前对电化学处理过程中产生的副作用认识也不够, 碱—骨料反应和氢脆问题还都没有得到很好解决. 应该从混凝土配方着手, 尽量选取无活性骨料, 或者通过外加剂降低潜活性骨料活化的程度. 对于氢脆现象, 在预应力混凝土中表现非常严重, 因此对预应力混凝土应尽量避免使用电化学处理技术进行修复. 对于普通钢筋混凝土结构, 通过向电解液中添加可代替  $\text{H}^+$  发生还原的物质, 可能减少或避免氢脆的发生, 值得进行探索.

由于钢筋混凝土体系复杂, 在侵蚀性环境中, 采用单一防护手段往往很难得到满意效果. 合理的设计和施工, 采用

高性能混凝土,提高混凝土的抗渗透性,也即最大限度地提高混凝土本身对钢筋的防护功能是保护钢筋最根本的措施。电化学处理技术作为一种补救的技术,应用于混凝土碳化或氯化物侵蚀引起钢筋腐蚀的场合,如结合其他防护技术,可能取得更好效果。可以预言,电化学处理技术作为一种强有力的修复钢筋混凝土结构的方法,通过不断的改进和完善,将在本世纪得到更广泛和合理的应用。

### 参考文献:

- [ 1 ] Mehta P K Concrete durability-fifty years progress [ A ]. Proc of 2nd Inter Conf on Concrete Durability [ C ]. Detroit: ACI Publication, 1991. 126.
- [ 2 ] Hausmann D A. Steel corrosion in concrete: how does it occur [ J ]. Materials Protection, 1967, 6 ( 11 ): 19.
- [ 3 ] 樊云昌,曹兴国,陈怀荣. 混凝土中钢筋腐蚀的防护与修复 [ M ]. 北京:中国铁道出版社, 2001. 165.
- [ 4 ] 洪定海. 混凝土中钢筋的腐蚀与保护 [ M ]. 北京:中国铁道出版社, 1998. 17.
- [ 5 ] Shamsad A. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction-A review [ J ]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25 ( 4/5 ): 459.
- [ 6 ] Moreno M, Morris W, Alvarez M G, et al Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: effect of carbonation and chloride content [ J ]. Corrosion Science, 2004, 46 ( 11 ): 2681.
- [ 7 ] Ihekwa N M, Hope B B, Hansson C M. Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete [ J ]. Cement and Concrete Research, 1996, 26 ( 7 ): 1095.
- [ 8 ] Weichung Y, Chang J J. A study on the efficiency of electrochemical realkalisation of carbonated concrete [ J ]. Construction and Building Materials, 2005, 19 ( 7 ): 516.
- [ 9 ] Berke N S, Dallaire M P, Hicks M C, et al Corrosion of steel in cracked concrete [ J ]. Corros Eng, 1993, 49 ( 11 ): 934.
- [ 10 ] Thangavel K, Rengaswamy N S Relationship between chloride/hydroxide ratio and corrosion rate of steel in concrete [ J ]. Cement and Concrete Composites, 1998, 20 ( 4 ): 283.
- [ 11 ] Orellan J C, Escadeillas G, Arliguie G Electrochemical chloride extraction: efficiency and side effects [ J ]. Cement and Concrete Research, 2004, 34 ( 2 ): 227.
- [ 12 ] Bennett J, Thomas J S Evaluation of Norcure Process for Electrochemical Chloride Removal from Steel-reinforced Concrete Bridge Components [ M ]. Washington: National Academy of Sciences, 1993. 1.
- [ 13 ] Marcotte T D, Hansson C M, Hope B B. The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar [ J ]. Cement and Concrete Research, 1999, 29 ( 10 ): 1555.
- [ 14 ] Mietz J. Electrochemical realkalisation for rehabilitation of reinforced concrete structure [ J ]. Materials and Corrosion, 1995, 46 ( 9 ): 527.
- [ 15 ] Velivasakis E E, Henriksen S, Whitmore D. Chloride extraction and re-alkalisation of reinforced concrete stop steel corrosion [ J ]. Perform Construct Facilities, 1998, 12 ( 2 ): 77.
- [ 16 ] Banfill P F G Re-alkalisation of carbonated concrete-effect on concrete properties [ J ]. Construction and Building Materials, 1997, 11 ( 4 ): 255.
- [ 17 ] Chang J J. Bond degradation due to the desalination process [ J ]. Construction and Building Materials, 2003, 17 ( 4 ): 281.
- [ 18 ] Du R G, Hu R G, Huang R S, et al In situ measurement of Cl<sup>-</sup> concentrations and pH at the reinforcing steel/concrete interface by combination sensors [ J ]. Analytical Chemistry, 2006, 78 ( 9 ): 3179.
- [ 19 ] Arya C, Sa'id-shawqi Q, Vassie P R W. Factors influencing electrochemical removal of chloride from concrete [ J ]. Cement and Concrete Research, 1996, 26 ( 6 ): 851.
- [ 20 ] Rob B, Polder Electrochemical chloride removal from concrete prisms containing chloride penetrated from sea water [ J ]. Construction and Building Material, 1996, 10 ( 1 ): 83.
- [ 21 ] Castelbte M, Andrade C, Alonso C Electrochemical removal of chlorides: Modelling of the extraction, resulting profiles and determination of the efficient time of treatment [ J ]. Cement and Concrete Research, 2000, 30 ( 4 ): 615.
- [ 22 ] Glass G K, Buenfeld N R. The inhibitive effects of electrochemical treatment applied to steel in concrete [ J ]. Corrosion Science, 2000, 42 ( 6 ): 923.
- [ 23 ] Batic O R, Vetere V F, Romagnoli R, et al Variation in steel-mortar bond strength and microstructure in cathodically protected specimens after two-year exposure [ J ]. Mater Struct, 2001, 34 ( 235 ): 27.
- [ 24 ] Michael S, John F L, Brian J M. 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.
- [ 25 ] Wang Y, Li L Y, Page C L. A two-dimensional model of electrochemical chloride removal from concrete [ J ]. Computational Materials Science, 2001, 20 ( 2 ): 196.
- [ 26 ] Ihekwa N M, Hope B B, Carolyn M, Hansson Structural shape effect on rehabilitation of vertical concrete structures by ece technique [ J ]. Cement and Concrete Research, 1996, 26 ( 1 ): 165.
- [ 27 ] Monteiro P J M, Helene P, et al Influence of water-cement ratio and cover thickness on chloride extraction of reinforced concrete [ J ]. Materials Journal, 2005, 102 ( 1 ): 9.
- [ 28 ] Li L Y, Page C L. Modelling of electrochemical chloride extraction from concrete: Influence of ionic activity coefficients [ J ]. Computational Materials Science, 1998, 9 ( 3/4 ): 303.
- [ 29 ] Page C L, Sergi G, Thompson D M. Development of alkali-silica reaction in reinforced concrete subjected to cathodic protection [ A ]. Proc 9th Int Conf on Alkali-Aggregates Reaction in Concrete [ C ]. London: Concrete Society Publication CS 1992. 774.
- [ 30 ] Siegwart M, Lyness J F, Mcfarland B J, et al The effect of electrochemical chloride extraction on pre-stressed concrete [ J ]. Construction and Building Materials, 2005, 19 ( 8 ): 585.
- [ 31 ] Chang J J, Yeh W, Huang R, et al Mechanical properties for carbonated concrete [ J ]. J Chin Inst Eng, 2003, 26 ( 4 ): 513.
- [ 32 ] Buenfeld N R, Broomfield J P. Effect of chloride removal on rebar bond strength and concrete properties [ R ]. Sheffield: Univ. of Sheffield UK, 1994. 1438.
- [ 33 ] 李建勇,杨红玲. 国外混凝土钢筋锈蚀破坏的修复和保护技术 [ J ]. 建筑技术, 2002, 33 ( 7 ): 491.