

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2014.06.013

电化学除氯法和二-甲基乙醇胺电渗透的联合修复技术

王卫仑¹,徐金霞²,高国福²,蒋林华²

(1. 深圳大学深圳市土木工程耐久性重点实验室,广东 深圳 518060; 2. 河海大学力学与材料学院,江苏 南京 210098)

摘要:以二-甲基乙醇胺为阻锈剂,通过对比试验,研究电化学除氯法和二-甲基乙醇胺电渗透联合修复钢筋的效果及修复后钢筋的腐蚀电化学性能。结果表明:与二-甲基乙醇胺阻锈剂的自然渗透和单一的电化学除氯法相比较,联合修复技术具有阻锈剂活性基团渗入更为有效与近似相同去除氯离子的能力;随着通电时间、水灰比的增加,氮元素渗入量和氯离子去除数量增加,而随着外加电压的增加,氮元素渗入量和氯离子去除数量先增加后不变;联合修复处理后砂浆中钢筋有很好的钝化保持能力。

关键词: 钢筋混凝土结构;电化学除氯;阻锈剂;二-甲基乙醇胺电渗透;联合修复技术
中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1980(2014)06-0535-06

Remediation technology created by combining electrochemical removal of chloride with electroosmosis of *N,N'*-dimethylaminoethanol

WANG Weilun¹, XU Jinxia², GAO Guofu², JIANG Linhua²

(1. Shenzhen Durability Center for Civil Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;
2. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: In this study, the effect of remediation of steel reinforcement by combining the electrochemical removal of chloride with electro-migration of *N,N'*-dimethylaminoethanol and the electrochemical corrosion properties of the steel reinforcement was investigated through a comparative experiment, in which *N,N'*-dimethylaminoethanol was used as a corrosion inhibitor. The results show that the combined remediation technology can more quickly transport the inhibition groups into the steel reinforcement, and is similarly effective in removing chloride from the steel reinforcement, when compared with the natural diffusion of *N,N'*-dimethylaminoethanol and the single electrochemical chloride removal method. With the increase of the duration of current and the water-cement ratio, the amounts of nitrogen electro-migrated into the specimens and the chloride removed from the specimens increased. In addition, as the applied voltage increased, the amounts of nitrogen electro-migrated into the specimens and the chloride removed from the specimens initially increased, then remained steadily unchanged. After remediation, the steel reinforcement in the mortar exhibited a strong ability to maintain passivation.

Key words: reinforced concrete structure; electrochemical chloride removal; corrosion inhibitor; electroosmosis of *N,N'*-dimethylaminoethanol; combined remediation technology

对于已遭受氯离子侵蚀的在役钢筋混凝土结构,为延长其使用寿命,必需进行修复。目前,被认为较为有效的修复方法是电化学法,包括阴极保护法与电化学除氯法。其中,电化学除氯法是通过在钢筋施加阴极电流使侵入混凝土的氯离子直接排出,并且使已经活化开始锈蚀的钢筋表面重新钝化的一项新技术^[1-2]。与阴极保护法相比较,电化学除氯法具有周期短、成本低的优势。但是,电化学除氯法也有一些缺陷,如会降低

收稿日期: 2013-10-09
基金项目: 国家自然科学基金(51278168,51278167,51478164);江苏省博士后科研资助计划(1002019B);2012 年度江苏省高校“青蓝工程”人才计划(苏教师[2012]39 号);深圳市土木工程耐久性重点实验室开放基金(SZDCCE11-03)
作者简介: 王卫仑(1970—),男,陕西汉中,副教授,博士,主要从事混凝土结构耐久性等研究。E-mail: wang_weilun@hotmail.com
通信作者: 徐金霞,副教授。E-mail: xujinxia@hhu.edu.cn

钢筋-混凝土界面黏结强度、增加碱集料反应风险、软化钢筋/混凝土界面砂浆及引起氢脆^[3-4]等。

阻锈剂是与混凝土材料具有良好的相容性、无不良副作用且能阻止或减缓钢筋腐蚀的化学物质。当对钢筋混凝土结构延长服役寿命要求不高时,阻锈剂也可通过渗透至钢筋表面来保护钢筋,从而达到修复与延长其服役寿命的目的^[5]。由于钢筋混凝土表面阻锈剂必须达到一定浓度才能有较好的修复效果,且阻锈剂在钢筋混凝土中的渗透过程还受到混凝土的饱和度、保护层厚度与质量等各种因素的影响,因此,有时阻锈剂的修复效果很难得到保证,并且通常修复所耗时间较长(数月甚至数年时间)^[6-8]。

电化学除氯法与电渗透阻锈剂的联合修复技术是在电化学除氯的同时,通过电渗透将有效的阻锈基团快速引入钢筋混凝土中以对其进行保护^[9-10]。该技术不仅兼有电化学除氯和阻锈剂修复技术的各自优势,而且克服了一般阻锈剂修复耗时长的缺陷,还可能降低由电化学脱盐带来的负面效应(如氢脆等)^[11],显示了良好的应用前景。但到目前为止,虽有少数研究者注意到电化学除氯法与电渗透阻锈剂联合修复技术,但实际开展的研究还较少。醇胺是已在结构工程中得到广泛应用的有机迁移型阻锈剂的主要活性成分。Xu等^[12-13]在碱性混凝土模拟孔溶液和混凝土介质环境中证实二-甲基乙醇胺(DMEA)阻锈剂对于钢筋的氯离子侵蚀有很好的阻锈效果。本文在此基础上,通过对比试验,研究电化学除氯法和二-甲基乙醇胺电渗透的联合修复效果及修复后钢筋的腐蚀电化学性能,以期为电化学除氯法与有机迁移型阻锈剂电渗透联合修复技术的实际应用提供依据。

1 试验过程

1.1 装置

电化学除氯法与电渗透阻锈剂的联合修复技术所用研究装置依赖于所用阻锈剂的阻锈基团属性^[6-7, 9]。对于以阳离子为阻锈基团(如胺和醇胺类阻锈剂的阻锈基团 RNH_3^+)的阻锈剂,需要在混凝土外部设置阳极,并使阳极处于含有一定浓度的阻锈剂碱性电解质中,且以混凝土中钢筋为阴极;而对于以阴离子为阻锈基团(如亚硝酸钙和亚硝酸钠的阻锈基团 NO_2^-)的阻锈剂,需要在混凝土两侧分别铺设阳极、阴极2个电极,其中,阳极被置于蒸馏水中,阴极则置于含有一定阻锈剂的溶液中。为了避免在通电过程中发生杂散电流腐蚀,还要将混凝土中钢筋与电源负极短接,以便施以阴极保护。

二-甲基乙醇胺的阻锈基团是阳离子,因此在试件的外部仅需布置一个阳极。本次试验所用装置如图1所示,即用厚度3mm的有机玻璃自制尺寸为100 mm×100 mm×160 mm的电解槽,将预先成型的70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm水泥砂浆试件置于槽中,仅留保护层为40 mm的一个砂浆暴露面,其余面用环氧树脂涂覆。将质量分数为2%二-甲基乙醇胺的饱和氢氧化钙溶液倒入电解槽中,并在其中置入钛网,外接电源的正极,而将砂浆中增强钢筋外接电源的负极。需要说明的是,对于电化学除氯的对比试验,电解液只用饱和氢氧化钙溶液,并不含二-甲基乙醇胺阻锈剂。

1.2 原材料及试件制作

所用钢筋为直径10 mm的HPB235,水泥为中国水泥厂生产的42.5级普通硅酸盐水泥,其性能指标如下:密度3.10 g/cm³,安定性合格,初凝时间116 min,终凝时间171 min,抗折强度3 d为5.1 MPa,28 d为8.8 MPa,抗压强度3 d为28.1 MPa,28 d为53.4 MPa。用天然河沙为细集料,其性能指标为细度模数2.10,级配区Ⅲ区,表观密度2 630 kg/m³,堆积密度1 430 kg/m³,以南京自来水为拌和水成型砂浆试件。试验中所用的化学试剂,如二-甲基乙醇胺、氢氧化钙(Ca(OH)₂)、氯化钠(NaCl)等均为分析纯。

将钢筋加工成长度6 cm的圆棒,并从每根圆棒的其中一端引出导线,仅暴露钢棒中间长度4 cm,剩余部分用热塑管和环氧树脂密封。经丙酮去油后,钢筋浸泡在饱和氢氧化钙溶液中7 d,使之表面预钝化。在砂浆成型时,钢筋垂直插入试验模型中,控制一侧保护层厚度为40 mm。水泥砂浆的胶沙比为0.4,水灰比为

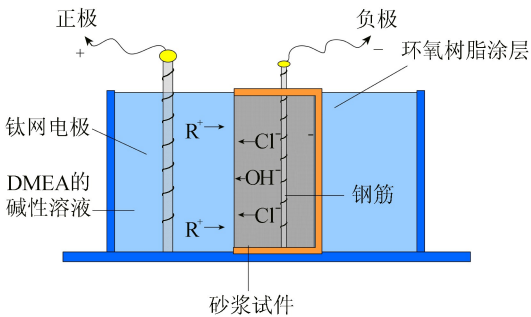


图1 电化学除氯法与二-甲基乙醇胺阻锈剂电渗透的联合修复技术装置示意图

Fig. 1 Schematic representation of experimental setup of remediation technology with combination of electrochemical removal of chloride and electro-migration of *N,N'*-dimethylaminoethanol

0.45 和 0.55,预掺入拌和水中的氯离子质量分数为 1.5%(相对于水泥质量)。砂浆试件经标准养护 28 d 后取出,进行砂浆试件安装。

1.3 试验方法

砂浆试件安装完毕后采用恒压处理方式进行电化学除氯与电渗透的联合修复处理,所加电压为 24 V、36 V 和 48 V,通电时间为 7 d、14 d、21 d 和 28 d。为了确保溶液的组成与性能稳定,在通电过程中阻锈剂电解液每 2 d 更换一次。

通电结束后,采用 PARSTAT2273 型电化学工作站对修复后的钢筋进行电化学性能测试,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极,电位扫描范围为相对于自腐蚀电位-10~10 mV,扫描速度为 0.1 mV/s,IR 降用正反馈法进行主动补偿。由线性极化法可测得钢筋的自腐蚀电位 E_{corr} 与极化电阻 R_p ,将 R_p 代入 Stern-Geary 公式,可计算腐蚀电流密度:

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$$

式中: B ——Stern-Geary 常数。

当钢筋处于钝化状态时, $B=52\text{ mV}$;钢筋处于活化状态时, $B=26\text{ mV}^{[14-15]}$ 。

腐蚀测试结束后,沿着与电解质接触砂浆面的不同深度(0~10 mm、10~20 mm、20~30 mm 和 30~40 mm)钻取砂浆粉末样品,过 0.63 mm 筛,经真空烘干后,测试经二-甲基乙醇胺电渗透与电化学除氯联合修复后砂浆各层的氮元素含量和游离氯离子含量。其中,氮元素含量用 CHN-O-Rapid 元素分析仪测试,标样为乙酰苯胺,测试温度 1000 ℃,He 气流量 90 mL/min;游离氯离子是将所取的粉样按固液比 1:10 在蒸馏水中浸泡 24 h,经过滤后,用电位滴定法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 联合修复技术与阻锈剂自然渗透效果对比

本次试验所得电化学除氯法和二-甲基乙醇胺电渗透联合修复处理后砂浆试件与二-甲基乙醇胺自然渗透时砂浆试件中氮元素含量分布见图 2。试验中外加电压 36 V,试件的水灰比 0.55,氯离子质量分数 1.5%(相对于水泥质量)。从图 2 可以看出,无论哪种情况下,随着渗透深度的增加,砂浆试件中氮元素含量呈指数型减小。但是,在自然渗透的情况下,当 21 d 时钢筋表面才会出现少量的氮元素,而联合修复仅需 7 d,钢筋表面的氮元素含量已经超出了自然渗透 21 d 的氮元素含量,且在 28 d 时联合修复处理后的砂浆试件钢筋表面氮元素质量分数是自然渗透的 5 倍多,由此表明联合修复技术能够显著加速二-甲基乙醇胺阻锈剂的渗透,这是因为在外加电场下乙醇胺的阻锈基团发生了电迁移,即从外设阳极向砂浆试件中钢筋阴极发生定向移动。

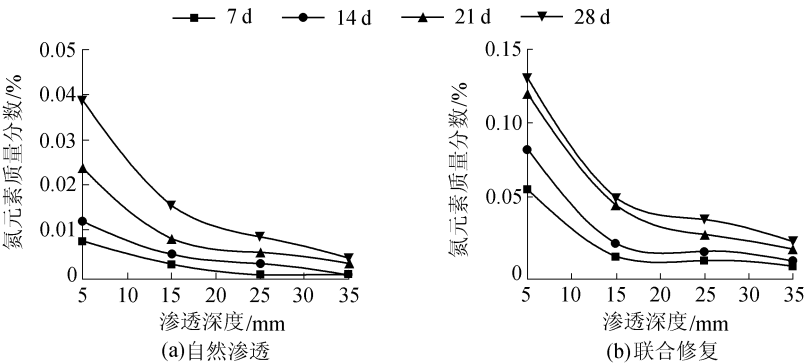


图 2 自然渗透与联合修复处理后砂浆试件中氮元素含量分布

Fig. 2 Distribution of nitrogen content in paste specimens after natural diffusion and treatment with combined technology

2.2 联合修复技术与电化学除氯的效果对比

测试表明,对于标准养护 28 d,且未通电处理,初始质量分数为 1.5%(相对于水泥质量)总氯离子的砂浆试件中存在于孔溶液中的自由氯离子质量分数为 0.76%(相对于水泥质量)。本次试验中电化学除氯和联合修复处理后砂浆试件中自由氯离子含量分布见图 3。试验中外加电压 36 V,试件的水灰比 0.55,氯离子

质量分数为 1.5% (相对于水泥质量)。相对于未通电处理前,经电化学除氯和联合修复处理后砂浆试件中的自由氯离子明显要低,说明电化学除氯和联合修复处理都能有效去除钢筋混凝土中的氯离子,这与 2 种修复方法过程中自由氯离子的电动过程有关。在外加电场下,带有负电荷的氯离子会自发地从砂浆试件中钢筋的阴极向外碱性电解液中移动。

此外,随着通电时间的延长,砂浆试件中自由氯离子含量均不断减小。进一步比较电化学除氯和联合修复处理后砂浆试件中自由氯离子含量的多少可以看出,总体上,电化学除氯效率稍高,但两者的除氯效率差别不明显,如处理 28 d 后,电化学除氯处理后砂浆试件孔溶液中自由氯离子质量浓度为初始的 22.10%,而联合修复处理后砂浆试件孔溶液中自由氯离子质量分数为初始的 22.39%。

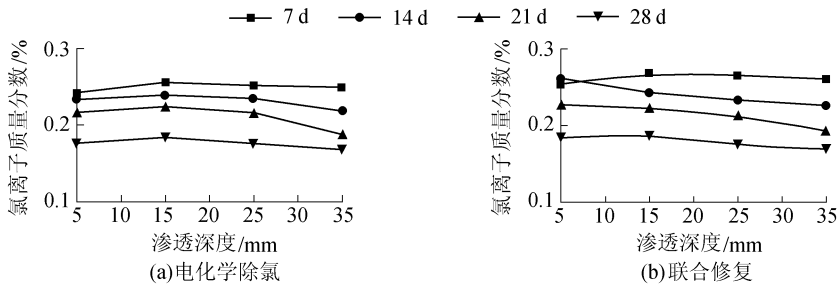


图3 电化学除氯和联合修复处理后砂浆试件中氯离子含量分布

Fig. 3 Distribution of chloride content in paste specimens after treatment with electrochemical chloride removal and combined technology

2.3 联合修复过程中电压、水灰比对钢筋修复效果的影响

本次试验中不同电压条件下经联合修复处理后砂浆试件中氮元素和自由氯离子含量的分布见图 4。试验通电时间 28 d,试件的水灰比 0.55,氯离子质量分数为 1.5% (相对于水泥质量)。由图 4 可以看出,随着外加电压的升高,砂浆试件各层中氮元素含量逐渐升高,而残余的自由氯离子含量逐渐减小。但是,外加电压从 24 V 升至 36 V,砂浆试件各层中氮元素含量的增加量和自由氯离子的减小量明显高于外加电压从 36 V 升至 48 V 时其变化量,说明电压的升高虽然有利于二-甲基乙醇胺的电渗透和去除侵蚀性的氯离子,但是外加电压增加到一定值时,它的影响程度逐渐将变小。

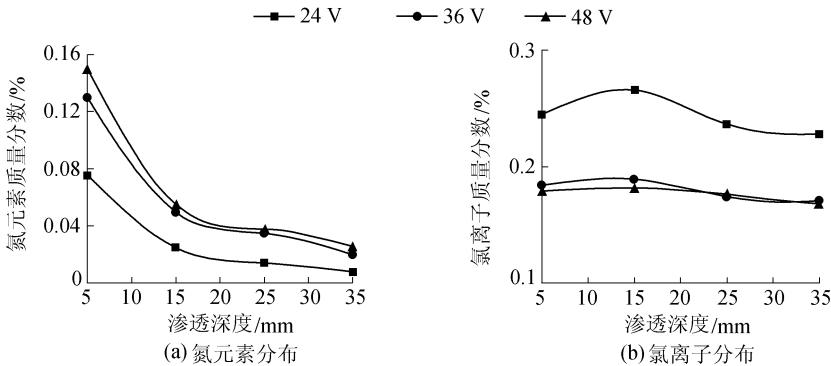


图4 电压对联合修复处理砂浆试件中离子分布的影响

Fig. 4 Effect of applied voltage on ion distributions in paste specimens during remediation with combined technology

本次试验得到的不同水灰比砂浆试件中经联合修复后氮元素和自由氯离子含量的对比见图 5。试验中通电时间 28 d,外加电压 36 V,氯离子质量分数为 1.5% (相对于水泥质量)。从图 5 不难看出,随着水灰比的增加(0.45 增至 0.55),砂浆各层中氮元素含量增加,自由氯离子含量逐渐减小,表明提高水灰比可以增加联合修复技术中二-甲基乙醇胺的渗入量,提高砂浆试件中氯离子的去除效率,由此也表明联合修复技术应用于高水灰比的混凝土/砂浆会更有效,这可能与高水灰比的混凝土/砂浆孔隙率相对较高、孔尺寸较大、离子更易渗透相关。

2.4 联合修复后钢筋的腐蚀电化学性能

本次试验中经联合修复处理后砂浆试件中钢筋的腐蚀电化学性能见图 6,试验中联合处理的外加电压

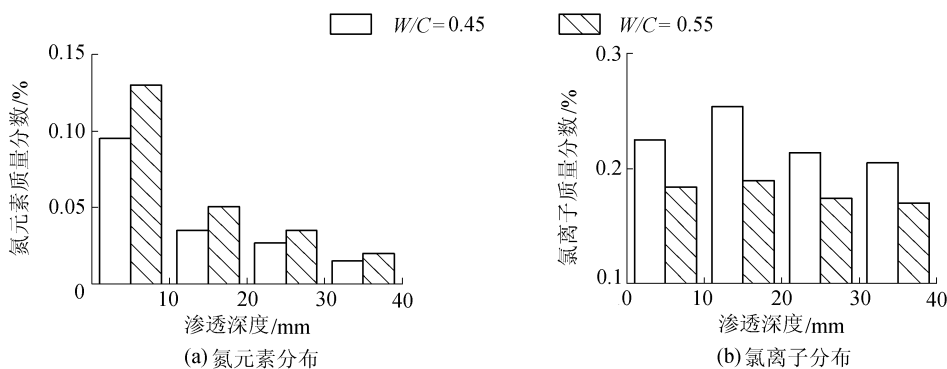


图 5 水灰比对联合修复处理砂浆试件中离子分布的影响

Fig. 5 Effect of water-cement ratio on ion distributions in paste specimens during remediation with combined technology

为 36 V,通电时间28 d,所用砂浆样品氯离子质量分数为 1.5% (相对于水泥质量)。图 6 显示,由于阴极极化的作用,在撤掉外电场的起始,钢筋的自腐蚀电位 E_{corr} 很低,达 $-1\,000\text{ mV}$ (vs. SCE)。此后, E_{corr} 迅速升高,在第 3 周已达 -198 mV ,且随着断电时间的进一步延长, E_{corr} 在 $-100\sim-200\text{ mV}$ 之间波动。文献显示,当电极电位高于 -250 mV (vs. SCE) 时,钢筋有较低的腐蚀倾向^[16],由此表明,经过联合修复处理的砂浆试件虽然在去除外加电场起始时易引起钢筋腐蚀,但是,随后的钢筋会逐渐恢复钝态,并最终实现对砂浆试件中钢筋氯盐腐蚀的修复目的。

钢筋的腐蚀电流密度 I_{corr} 显示与 E_{corr} 有相似的变化规律,在撤除外电场的起始,由于砂浆中钢筋表面电子的富集,使钢筋处于高活性状态, I_{corr} 也很高,达 $3.50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。此后, I_{corr} 迅速减小至 $0.1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右,并最终在 $0.005\text{ A}/\text{cm}^2$ 左右起伏变化。从已有文献可以看出, I_{corr} 为 $0.1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 是判别钢筋是否在钝化状态的临界值,低于 $0.1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 可认定钢筋是处于钝化状态^[17],由此可得与钢筋自腐蚀电位变化相似的结论,论证了联合修复技术的修复效果。此外,在断电较长的时间内 (98 d),钢筋一直保持良好的钝化状态,说明联合修复后钢筋有很好的钝化保持能力。

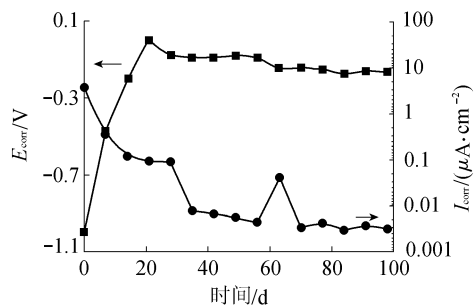


图 6 联合修复后砂浆试件中钢筋的腐蚀电化学性能

Fig. 6 Electrochemical corrosion properties of steel reinforcement in paste specimens after remediation with combined technology

3 结 论

- a. 二-甲基乙醇胺阻锈剂的自然渗透与单一的电化学除氯相比较,电化学除氯法和二-甲基乙醇胺电渗透联合修复技术中,二-甲基乙醇胺的阻锈基团能够更快速地渗入钢筋混凝土中,并有与单一的电化学除氯相近的去除氯离子效果。
- b. 随着通电时间的延长,氮元素的渗入量与自由氯离子去除数量均会增长;随着外加电场的增加,氮元素的渗入量和自由氯离子去除数量先增加后保持不变;提高水灰比有利于增加氮元素的渗入量和自由氯离子的去除数量。
- c. 虽然在撤除外加电场的初始时间,经电化学除氯和二-甲基乙醇胺电渗透的联合修复处理后砂浆试件有钢筋腐蚀的风险,但是,历经一段时间 (14 d 左右),砂浆试件中钢筋逐步恢复钝态,并能在较长时间内 (98 d) 持续保持钝化状态,由此论证联合修复技术的安全性 with 可靠性。

参考文献:

[1] 张羽,张俊喜,王昆,等. 电化学修复技术在钢筋混凝土结构中的研究及应用[J]. 材料保护,2009(8):51-55. (ZHANG Yu, ZHANG Junxi, WANG Kun, et al. The application and progress of electrochemical rehabilitation technique for reinforced concrete structure[J]. Journal of Materials Protection,2009(8):51-55. (in Chinese))

[2] LIU Y J,SHI X M. Electrochemical chloride extraction and electrochemical injection of corrosion inhibitor in concrete;state of the

- knowledge[J]. Corrosion Reviews,2009,27(1/2):53-81.
- [3] 徐建芝,丁铸,邢峰. 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. (XU Jianzhi,DING Zhu,XING Feng. Research status of electrochemical chloride extraction(ECE) on steel reinforced concrete[J]. Concrete,2008(9):22-24. (in Chinese))
- [4] 高小建,赵志曼,孙文博. 钢筋混凝土电化学除氯原理与研究进展[J]. 材料导报,2007(5):98-101. (GAO Xiaojian,ZHAO Zhiman,SUN Wenbo. Mechanism and research progress of electrochemical chloride extraction on steel reinforced concrete[J]. Materials Review,2007(5):98-101. (in Chinese))
- [5] PAGE C L,NGALA V T,PAGE M M. Corrosion inhibitors in concrete repair systems[J]. Magazine of Concrete Research,2000,52(1):25-37.
- [6] NGALA V T,PAGE C L,PAGE M M. Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 1: calcium nitrite[J]. Corrosion Science,2002,44(9):2073-2087.
- [7] NGALA V T,PAGE C L,PAGE M M. Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 2: sodium monofluorophosphate[J]. Corrosion Science,2003,45(7):1523-1537.
- [8] TATEMATSU H,SASAKI T. Repair materials system for chloride-induced corrosion of reinforcing bars[J]. Cement & Concrete Composites,2003,25(1):123-129.
- [9] SANCHEZ M,ALONSO M C. Electrochemical chloride removal in reinforced concrete structures:improvement of effectiveness by simultaneous migration of calcium nitrite[J]. Construction and Building Materials,2011,25(2):873-878.
- [10] 唐军务,朱雅仙,黄长虹,等. 军港码头采用不同延寿修复技术比较研究[J]. 海洋工程,2009(4):116-120. (TANG Junwu,ZHU Yaxian,HUANG Changhong,et al. Comparative study on life extension repair technology in naval wharfs[J]. The Ocean Engineering,2009(4):116-120. (in Chinese))
- [11] SIEWART M,MCFARLAND B J,LYNESS J F,et al. Application of inhibitors to reduce the hydrogen uptake of steel during electrochemical chloride extraction[J]. Corrosion,2002,58(3):257-266.
- [12] XU Jinxia,JIANG Linhua,XING F. Influence of *N,N'*-dimethylaminoethanol as an inhibitor on the chloride threshold level for corrosion of steel reinforcement[J]. Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion,2010,61(9):802-809.
- [13] XU Jinxia,JIANG Linhua,WANG Weilun,et al. Effectiveness of inhibitors in increasing chloride threshold value for steel corrosion[J]. Water Science and Engineering,2013,6(3):354-363.
- [14] MONTEMOR M F,SIMOES A M P,FERREIRA M G S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel:from the fundamentals to the monitoring techniques[J]. Cement & Concrete Composites,2003,25(4-5):491-502.
- [15] AHMAD S. Reinforcement corrosion in concrete structures,its monitoring and service life prediction-a review[J]. Cement & Concrete Composites,2003,25(4/5):459-471.
- [16] 郑雷刚,杨怀玉. 饱和 NaCl 溶液浸泡下混凝土试块中有机阻锈剂对钢筋腐蚀行为的影响[J]. 物理化学学报,2010(9):2354-2360. (ZHENG Leigang,YANG Huaiyu. Influence of organic inhibitors on the corrosion behavior of steel rebar inside mortar specimens immersed in saturated NaCl solution[J]. Acta Physico-Chimica Sinica,2010(9):2354-2360. (in Chinese))
- [17] XU Jinxia,JIANG Linhua,WANG Weilun,et al. Chloride threshold value for reinforcement corrosion in concrete with additions of silica fume or fly ash[J]. Magazine of Concrete Research,2011,63(12):905-913.