

电沉积法修复钢筋混凝土裂缝的基础研究

蒋正武¹, 刑 锋², 孙振平¹, 王培铭¹

(1. 同济大学先进土木工程材料国家教育部重点实验室, 上海 200092;

2. 深圳大学深圳市土木工程耐久性重点实验室, 广东 深圳 518060)

摘要 研究电沉积法修复钢筋混凝土裂缝的新方法, 阐述了其修复原理、修复关键技术以及修复效果的评价方法与评价指标。解决所提出的关键技术, 如电化学沉积装置设计与工艺参数优化、电化学反应特征及控制、混凝土裂缝愈合过程与愈合机理等, 建立钢筋混凝土裂缝愈合效果的有效评价方法, 并以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 为电解质进行了电沉积法修复钢筋混凝土裂缝的试验研究。试验结果表明, 裂缝愈合机理在于电解反应的产物在裂缝中诱导成核, 生成不溶性晶体。电沉积法修复钢筋混凝土裂缝在试验和工程实际中均是可行的。

关键词 电沉积法 钢筋混凝土 裂缝修复 电化学反应

中图分类号 : TU528.571

文献标识码 : A

文章编号 : 1006-7647(2007)03-0005-04

Preliminary study on crack repair of reinforced concrete by using electrodeposition method // JIANG Zheng-wu¹, XING Feng², SUN Zhen-ping¹, WANG Pei-ming¹ (1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Civil Engineering Durability of Shenzhen City, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract : A new electrodeposition method for crack repair of reinforced concrete was studied. The repair principle, the key techniques, and the method and indexes for repair effect evaluation were discussed, and the key techniques include the setup design and technical parameter optimization for the electrodeposition method, the characteristics of electrochemical reaction and its control, the process and mechanism of concrete crack healing, etc. Then, an effective evaluation method for repair effect of concrete cracks was proposed, and an experimental study was performed on crack repair by use of the electrodeposition method with $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ taken as the electrolyte. The result shows that the mechanism of crack healing lies in the fact that the products from the electrolytic reaction are nucleant and further form insoluble crystals in cracks. Therefore, the electrodeposition method is feasible for crack repair in reinforced concrete in experiments and practical projects.

Key words : electrodeposition method; reinforced concrete; crack repair; electrical-chemical reaction

钢筋混凝土是人类使用的最大宗的建筑材料, 已广泛地应用在道路、桥梁、水工、海工等工程中。然而, 混凝土因脆性大、抗拉强度低等缺点, 使用过程中由于周围环境的作用往往会不可避免地产生微裂缝和局部损伤裂缝^[1]。文献[2-7]研究了不同使用环境下混凝土裂缝的修复方法, 探讨了裂缝修复条件、动因、修复过程, 并提出了许多适用于各类环境条件下的混凝土裂缝修复方法, 如加固修补、锚固、灌浆、涂覆以及阴极保护等方法^[5-7]。这些裂缝修复方法对提高混凝土结构的耐久性起到举足轻重的作用。然而将这些方法应用在水环境下钢筋混凝土结构裂缝的修复中, 仍存在很大的局限性。对水工和海工钢筋混凝土, 传统的修补方法很不经济,

在许多情况下甚至是无效的。目前, 对海工和水工混凝土结构裂缝的修复还没有比较经济实用的方法, 研究新型、实用的水下钢筋混凝土裂缝的修复方法具有重要的实际意义与广泛的应用前景。

众所周知, 电沉积方法广泛应用在化工、微电子、陶瓷、新材料等产业中^[8-12]。如将钢筋混凝土的结构特性与水环境特点相结合, 应用电沉积法修复水工、海工等钢筋混凝土裂缝, 不仅能解决水环境中钢筋混凝土裂缝修复这一难题, 也是一项有意义的学科交叉应用研究。电沉积法的推广应用可大大降低海工、水工混凝土结构裂缝修复成本, 从根本上解决水环境下钢筋混凝土裂缝修复的技术难题, 甚至可以应用到陆基混凝土结构裂缝的修复上。国内外

基金项目 国家自然科学基金(50508029 50538060) 深圳大学深圳市土木工程耐久性重点实验室开放基金(CED06-01)

作者简介 蒋正武(1974—), 男, 安徽安庆人, 副教授, 博士, 从事水泥基材料开发和混凝土结构修补、防水研究。E-mail : jzhw@tongji.edu.cn

在将电沉积方法应用到混凝土裂缝修复领域的研究很少^[13-15]。日本学者^[15-17]对海上混凝土结构进行了初步的尝试研究,他们认为,电沉积作用可以封闭钢筋结构的裂缝。Hilbertz^[18-19]利用海水中离子进行了用电沉积方法修复混凝土结构的相关研究。最近,Ryu等^[20]也在室内开展了这一方面的研究。国内,武汉理工大学李卓球等^[21-22]曾开展了导电纤维混凝土裂缝的钝化研究。近几年,笔者^[23-25]在这一领域开展了一系列研究。

本文从理论上分析了采用电沉积法修复钢筋混凝土裂缝的原理、关键技术、评价方法与指标等,并通过试验研究了采用电沉积法修复钢筋混凝土裂缝的可行性。

1 修复原理

水,尤其在海水中,除了含有氧与氢外,还有氯、钠、镁、硫、钙、钾、溴、碳以及其他几十种矿物和元素。电沉积法修复钢筋混凝土裂缝的基本原理是充分利用钢筋混凝土的特性与水环境条件,以溶在水或海水中的各类矿物化合物(或加入合适的矿物质)作为电解质,并以混凝土结构中的钢筋为阴极,在混凝土结构附近设置一定面积的阳极,而后在阴阳两极之间施加一定的电场,通过阴极电沉积作用,在混凝土结构裂缝内和表面生长并沉积一层化合物,如 ZnO 、 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等,从而填充、密实混凝土的裂缝,封闭混凝土的表面,以降低混凝土的渗透性。这些无机化合物形成的膜层不仅提供了一种物理上的保护层,而且也有效降低了混凝土内部气液介质的迁移。基于电化学原理的电沉积法修复钢筋混凝土裂缝的原理示意图见图1。

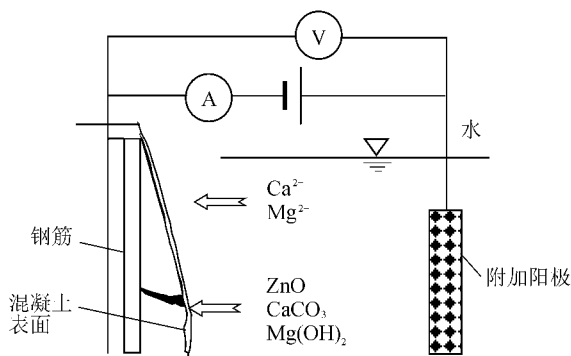


图1 电沉积法修复钢筋混凝土裂缝原理示意图

阴极电沉积过程是有选择地将合适的材料首先沉积在阴极钢筋上,然后逐渐生长并填充在混凝土裂缝及表面上。这一电化学过程,包含了电位梯度引起的迁移过程和浓度梯度引起的扩散过程。除了电化学过程,还存在胶体化学的电动过程。采取以下3种措施可以加速离子在阴极上的沉积:浓度梯

度、凝胶电泳、电迁移。尽管电位浓度梯度可能是沉积的主因,但在沉积过程中,3种措施的共同作用是不可缺少的。

2 修复的关键技术

要全面掌握电沉积法修复钢筋混凝土裂缝的基本原理与规律,并在实验室与实际工程中应用该方法,必须解决好下列修复关键技术。

2.1 电化学沉积装置设计与工艺参数优化

从钢筋混凝土的特性与电化学原理出发,研制一套电沉积法修复钢筋混凝土裂缝的试验装置是关键。试验装置不仅可以用于实验室研究,也可以在实际工程中应用。根据试验研究结果,优化并确定试验装置的基本工艺参数。研究中,试验选用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 ZnSO_4 电解质溶液,配制浓度为 0.05 mol/L 。阳极材料采用柔性导电石墨板,放置在容器的底部。采用 $3 \sim 36 \text{ V}$ 的可调直流稳压器作为电源,将电源的正极和阳极石墨板相连,负极与混凝土中的钢筋骨架相连,形成闭合回路。调节直流电源电压来控制电路的电流密度,试验采用两种不同的电流密度(0.5 A/m^2 和 1.0 A/m^2)进行研究,电流密度根据钢筋总表面积来计算。持续施加电压达8星期。试验期间的环境条件保持不变,电解质溶液每2个星期更换1次。

2.2 电沉积过程的电化学动力学、电化学反应特征及控制

电沉积过程是包含了多个步骤的复杂电化学过程和胶体化学过程。一般情况下,包括下列基本过程或步骤:①电化学反应过程——在电极/溶液界面上得到或失去电子生成反应产物,即电荷传递过程;②反应物和反应产物的传质过程,即在浓度梯度下反应物向电极表面传递或反应产物自电极表面向溶液或向电极内部传递;③在电位发生改变时,电极界面双电层的充放电过程;④溶液中离子在电场下的电迁移过程;⑤电极化学反应与新相生长过程以及可能的反应产物从电极表面向溶液中或向电极内部传递——电解质相中的传质步骤。此外,还可能有吸附过程以及伴随电化学反应而发生的一般化学反应等。电化学反应过程的主要矛盾是反应粒子的能量与其活化能峰这一对矛盾,主要影响因素是电极电位(包括外加电场引起的极化)、反应物的活度及电极的实际表面积等。

图2给出了电沉积过程中电极反应的基本理论模型。对于钢筋混凝土结构裂缝中电沉积过程,首先应了解电沉积过程的电化学动力学,电沉积工艺参数,如电流密度、电极装置等因素对电化学反应动

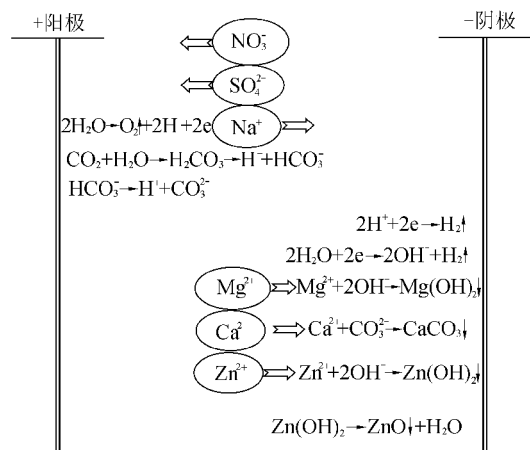


图2 电沉积过程中电化学反应的理论模型

力参数和裂缝愈合过程的影响,建立反应动力参数方程等。不同的电解质溶液对电沉积的化合物、沉积速率、裂缝愈合的效果不同。从电化学动力学角度研究不同浓度溶液的极化曲线,进一步研究电极电位的变化和电极反应情况,并最终确定混凝土异相介质上电沉积过程中的控制步骤,从根本上掌握并控制电沉积的效果。

2.3 混凝土异相介质上沉积物生长过程以及界面沉积层的微观结构特征

混凝土是一种多孔的多相无机复合材料,混凝土表面,尤其是裂缝表面状态与陶瓷、金属成相基层差异十分明显。这些差异使得对利用钢筋混凝土作为阴极,沉积物在混凝土裂缝界面沉积的成核、结晶、生长、成相膜的过程与一般的电沉积原理有很大的差异,也会影响界面结构形成。因此,必须首先从混凝土本身的特性出发,利用电化学热力学、动力学理论,揭示在混凝土异相介质上电沉积动力学、沉积层生长过程与界面结构形成机制,研究并建立电沉积过程中固液相界面上进行的电化学反应特征、离子吸附特性,沉积物在混凝土异相介质上,尤其是裂缝界面上的成核、结晶、填充的过程,沉积层形貌、微观结构的特征,从化学与电化学角度,揭示沉积层的生长过程与机理。

2.4 混凝土裂缝愈合过程与愈合机理

混凝土的孔隙溶液本身就是一种含多电解质的弱碱溶液。在电沉积装置的直流电作用下,混凝土孔隙溶液中离子会发生电迁移,某些离子甚至会通过结合产生沉积。因此,了解电沉积法愈合混凝土裂缝的过程和机理,首先必须探明孔隙溶液中的各种离子参与情况及对沉积层生长过程的影响规律,即在沉积过程中是否存在孔隙溶液离子的诱导成核作用,研究混凝土孔隙溶液中离子在电流作用下的扩散、迁移过程,电沉积作用下参与的反应过程以及诱导成核作

用,并实现沉积物在混凝土裂缝中填充、愈合过程。

2.5 电沉积法修复钢筋混凝土裂缝愈合效果的有效评价

建立采用经电沉积法修复后的混凝土试件的抗压强度、水渗透性、裂缝封闭率与表面涂覆率等作为宏观性能指标的评价方法,研究经电沉积修复后的混凝土裂缝愈合的稳定性,并研究经电沉积法修复的钢筋混凝土的耐久性(如渗透性、抗碳化性能、氯离子渗透性、钢筋锈蚀等耐久性能变化)。从微观和宏观两个层次上,提出电沉积法修复混凝土裂缝的有效评价方法,也是评价电沉积法修复混凝土裂缝可靠性与有效性的一个方面。

3 评价方法与评价指标

选择可靠的评价方法与评价指标是实验室与工程中正确评价电沉积法修复混凝土裂缝可靠性与有效性的关键。微观分析来看,可以利用声发射技术、扫描电镜等测试手段研究电沉积物的生长过程、沉积物形貌以及界面形成过程,利用扫描电镜、原子力显微镜、X射线衍射分析等方法研究电沉积过程裂缝愈合过程、愈合效果及电沉积法对混凝土性能的影响规律等。同时可利用声发射技术、扫描电镜等试验方法对混凝土裂缝愈合过程进行动态监测与分析。宏观性能评价方面,可应用电化学测试方法研究裂缝愈合前后混凝土的极化电位与极化曲线,利用超声检测法研究裂缝愈合前后声速、波形、波幅等的变化来评价裂缝愈合能力。

从评价指标上来说,质量变化、裂缝封闭率、表面涂覆率、渗水率是直观的评价指标,超声法的声速、波形、幅度变化是评价混凝土内部裂缝愈合效果的有效指标,而钢筋锈蚀的极化曲线也是反映电沉积法修复效果的一项重要指标。

4 初步试验研究成果

根据上述关键技术,试验设计了电沉积修复钢筋混凝土裂缝的装置,确定了基本工艺参数,并以 $Mg(NO_3)_2$ 为电解质溶液进行了初步的试验研究。采用劈裂法预先使钢筋混凝土试件内部产生裂缝,然后采用电沉积法进行修复,具体试验参数见文献[24]。根据X射线衍射图谱分析,混凝土裂缝中生成的最主要沉积物是 $Mg(OH)_2$ 晶体^[24]。当然,试验所选择的电解质不同,沉积物也不同。采用扫描电镜法观察了沉积物的形貌以及界面状况(图3和图4)。

通过扫描电镜观察到 $Mg(OH)_2$ 晶体主要呈叶片状或大块状。叶片状的 $Mg(OH)_2$ 比化石或石膏

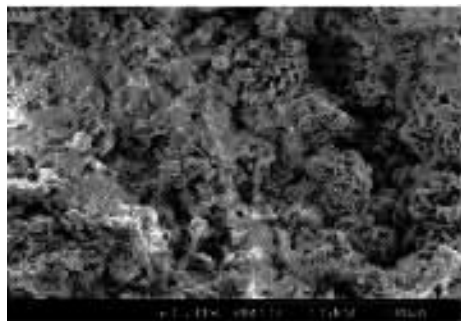


图3 裂缝中沉积物的形貌

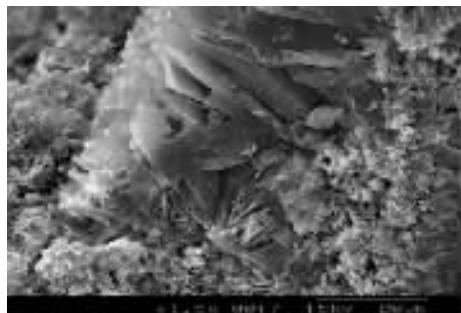


图4 裂缝界面区的 SEM 照片

还要硬,无弹性;而大块状的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有皂状的外观。沉积材料中还有一小部分是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,它与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有相同的结构。晶体从电解质溶液中的快速沉积通常会使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 呈大块状,而慢速沉积形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体结构呈叶片状。混凝土裂缝壁与沉积层的界面区的晶体生长也十分紧密,晶体交错生长^[24]。

电沉积法形成的晶体矿物力学性能较好,从初步的试验结果可以看出,沉积物的抗压强度在 $1 \sim 80 \text{ MPa}$ 之间,通常可达到 $30 \sim 60 \text{ MPa}$,比普通混凝土的强度还要高。所应用的电解质不同,沉积物不同,晶体矿物的力学性能也不同。沉积层的强度与混凝土裂缝的愈合效果受沉积速率的影响较大。高电流密度下的快速沉积会形成低强度的沉积层,而低电流密度下的慢沉积可形成密实、高强度的沉积层。合适的电流密度、电场电压取决于修复的钢筋混凝土结构大小与受损情况。合适的工艺参数有待于更进一步的试验研究。

5 结 论

a. 从电化学修复基本原理、关键技术、裂缝愈合评价方法与指标分析来看,电沉积法修复钢筋混凝土中的裂缝是十分可行的。

b. 裂缝愈合机理在于电化学反应的产物在裂缝中诱导成核,生成不溶性晶体,细化密实混凝土裂缝。

c. 裂缝中沉积物的力学性能、愈合效果取决于电解质浓度、电流密度等试验工艺参数,合理的工艺

参数应根据实际钢筋混凝土构件、环境条件等因素而确定。

参考文献:

- [1] MEHTA P K. Durability :critical issues for the future [J]. Concrete International,1997,19 :1-12.
- [2] ACI-224,IR-1993,Causes,evaluation and repair of cracks in concrete structures[S].
- [3] SUN Ming-qing,LI Zhuo-qiu,LIU Qing-ping,et al.A study on thermal self-diagnostic and self-adaptive smart concrete structures[J]. Cement and Concrete Research,2000,30(8) : 1251-1253.
- [4] JACOBSEN S,SELLEVOLD E J. Self healing of high strength concrete after deterioration by freeze/thaw [J]. Cement and Concrete Research,1996,26(1) :55-62.
- [5] 王德库,黄如卉,刘凯,等,混凝土裂缝调查与修补技术 [J]. 混凝土,2000(9) :14-16.
- [6] RAMM W, BISCOPING M. Autogenous healing and reinforcement corrosion of water-penetrated separation cracks in reinforced concrete [J]. Nuclear Engineering and Design, 1998,179(2) :191-200.
- [7] EDVARDSEN C. Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete [J]. ACI Materials Journals,1999,96(4) : 448-454.
- [8] ZHITOMIRSKY I. Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials :fundamental aspects [J]. Advances in Colloid and Interface Science,2002,97(1) :277-315.
- [9] DANEK V,CHRENKOVA M,SILN Y A. Thermodynamic and structural aspects of electrochemical deposition of metals and binary compounds in molten salts [J]. Coordination Chemistry Reviews,1997,167 :1-48.
- [10] LOPEZ-TOMAS L,MACH J,TRIGUEROS P P,et al. Quasi-two dimensional electrodeposition :a summarized review on morphology and growth mechanisms [J]. Chaos,Solitons and Fractals,1995,6(S) :287-294.
- [11] CHRISTOPHE L, LAURENT S, LUC B J, et al. Growth patterns in electrodeposition [J]. Physica A,1999,263(1) : 305-314.
- [12] BUDEVSKI E,STAIKOV G,LORENZ W J. Electrocrystallization :nucleation and growth phenomena [J]. Electrochimica Acta,2000,45(15) :2559-2574.
- [13] HONDEL A J,POLDER R B. Electrochemical realkalisation and chloride removal of concrete [J]. Construction Repair, 1992,6(3) :19-24.
- [14] OTSUKI N,RYU J S. Rehabilitation of cracked reinforced concrete using electrodeposition method [J]. Materials Science Research International,2001,7(2) :122-126.
- [15] OTSUKI N,RYU J S. Use of electrodeposition for the repair of concrete with shrinkage cracks [J]. Journal of Materials in Civil Engineering,ASCE,2001,13(2) :136-142.

(下转第 20 页)

表 2 2004 年坝前断面中间垂线各月末计算水温

℃

水位/m	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月
表层	12.6	11.5	11.8	15.4	20.0	21.8	25.7	25.7	23.5	20.2	19.4	17.0
130	12.6	11.5	11.8	15.2	20.0	21.8	25.6	25.7	23.5	20.2	19.4	17.0
120	12.6	11.5	11.8	15.0	20.0	21.8	25.6	25.7	23.5	20.2	19.4	17.0
110	12.6	11.5	11.8	15.0	20.0	21.8	25.6	25.7	23.5	20.2	19.4	17.0
100	12.6	11.5	11.8	15.0	20.0	21.8	25.5	25.7	23.5	20.2	19.4	17.0
90	12.6	11.5	11.8	14.9	20.0	21.7	25.5	25.7	23.5	20.2	19.4	17.0
80	12.6	11.5	11.8	14.9	20.0	21.7	25.5	25.7	23.5	20.2	19.4	17.0
70	12.6	11.5	11.8	14.8	20.0	21.5	25.5	25.7	23.5	20.2	19.4	17.0

温较高时期对应的流量也较大,不易形成水温分层。实际计算也证实了这一结论。

c. 与观测值的比较。坝前断面水温监测设 3 条垂线,每个垂向设若干个采样点,按相对水深均匀布设。在图 6 中,将坝前断面中间垂线上水表面采样点的计算水温值与观测值进行比较,两者符合良好。

4 结 语

利用所建立的水流水温模型模拟了从 2004 年 1 月开始蓄水至 2004 年 12 月这一时段内的水流水温分布,并将模拟结果与观测结果进行对比分析,得出以下结论 :① 计算水温与坝前观测水温符合良好。② 三峡水库在蓄水达 139 m 水位时,垂向没有明显的水温分层,与实测结果相符。而同一层的水体水温相差也不大。③ 气象条件的变化仅对表面水体有影响,且影响不大,表面水温随气温升高而略有升高,随气温降低而略有降低。

三峡水库蓄水初期,流速降低明显,尤其是现状大坝运行方式导致近坝区域右岸流速很低,将造成污染物在坝前积聚,流速、水温和营养物质浓度这些控制因子的变化将会影响坝前水域藻类、鱼类的繁殖生长。三峡水库建成后,蓄水位将达到 175 m,水

库内是否会发生水温分层是值得关注的问题。

参考文献 :

[1] 黄真理,李玉樑. 三峡水库水质预测和环境容量计算 [M]. 北京 :中国水利水电出版社,2003.

[2] 熊伟,李克锋,邓云,等. 二维耦合温度模型在三峡水库水温中的应用研究 [J]. 四川大学学报 :工程科学版, 2005,37(2) :22-27.

[3] 韩国其,许协庆. 天然水流三维数值模拟的进展 [J]. 水利水电科技进展(河海科技情报),1989,9(1) :13-22.

[4] 石荣荣,刘兴年,杨克君. 复式水槽漫滩水流的三维数值计算 [J]. 水利水电科技进展,2006,26(2) :13-16.

[5] 申满斌,陈永灿,刘昭伟. 岸边排放污染物浓度场三维浑水水质模型研究 [J]. 水力发电学报,2005,24(3) :93-98.

[6] JOHNSON B H. A review of multidimensional reservoir hydrodynamic modeling [C]//STEFAN H F. Surface Water Impoundments : Proc of the Symp on Surface Water Impoundments. New York :ASCE,1980 :497-507.

[7] JOHNSON B H. A review of numerical reservoir hydrodynamic modeling [R]. Vicksburg, Mississippi :Waterways Experiment Station, 1981.

[8] 邓云,李嘉,罗麟,等. 水库温差层重流模型的研究 [J]. 水利学报,2003(7) :7-11.

(收稿日期 2006-11-16 编辑 骆超)

(上接第 8 页)

[16] OTSUKI N, HISADA M, RYU J S, et al. Rehabilitation of concrete cracks by electrodeposition [J]. Concrete International,1999,21(3) :58-63.

[17] RYU J S, OTSUKI N. Crack closure of reinforced concrete by electrodeposition technique [J]. Cement and Concrete Research,2002,32(1) :159-164.

[18] HILBERTZ W. Mineral accretion of large surface structure, building components and elements :US,4246075 [P]. 1981-01-20.

[19] HILBERTZ W. Repair of reinforced concrete structures by mineral accretion :US,4440605 [P]. 1984-04-13.

[20] RYU J S, MONTEIRO P. Electrodeposition as a rehabilitation method for concrete materials [J]. Canadian Journal of Civil Engineering,2004,31(5) :776-781.

[21] 余建初,李卓球. 碳纤维增强混凝土中钢筋的阴极保

护研究 [J]. 武汉理工大学学报 :信息与管理工程版, 2003,25(3) :138-140.

[22] 张华,李卓球,宋显辉. 碳纤维增强混凝土裂纹的钝化试验研究 [J]. 混凝土,2003(5) :22-24.

[23] 蒋正武,孙振平,王玉吉,等. 电化学沉积法修复钢筋混凝土裂缝的可行性研究 [C]//赵铁军,李秋义. 第六届全国高强与高性能混凝土会议论文集. 北京 :中国建材出版社,2004 :139-144.

[24] 蒋正武,孙振平,王培铭. 电化学沉积法修复钢筋混凝土裂缝的机理 [J]. 同济大学学报 :自然科学版,2004, 32(11) :1471-1475.

[25] 蒋正武,孙振平,王培铭. 电化学沉积法修复钢筋混凝土裂缝的试验研究 [C]//全国第六届混凝土结构耐久性学术交流会议论文集. 北京 :中国交通出版社,2004 : 473-479.

(收稿日期 2006-09-15 编辑 骆超)