

溶液浓度及温度对电沉积效果的影响¹

孙达, 储洪强, 赵明, 张洪智, 苗成祥, 蒋林华

河海大学材料科学与工程系 (210098)

E-mail (sunda0315@163.com)

摘 要： 就电沉积方法修复混凝土裂缝中溶液浓度及温度对电沉积效果的影响进行了试验研究, 测定了电沉积过程中的试件质量增加率、表面覆盖率、裂缝愈合率及 20d 后裂缝填充深度, 比较了不同温度下砂浆试件距沉积面 5mm 处的总孔体积, 结果表明: 表面覆盖率、裂缝愈合率随电沉积溶液浓度的增大而降低, 而 20d 后裂缝填充深度随浓度的增大而升高, 质量增加率随浓度的变化无明显的规律; 表面覆盖率随温度的升高而降低, 裂缝愈合率随温度升高而升高, 质量增加率随温度的变化无明显的规律, 温度对 20d 后裂缝填充深度影响不大, 30℃时总孔体积最大。

关键词： 电沉积溶液 浓度 温度 电沉积效果

1. 引 言

电沉积方法是修复钢筋混凝土结构裂缝的一项新技术, 日本自 80 年代后期开始电沉积技术修复海工混凝土结构裂缝的研究, 以带裂缝的海工混凝土结构中的钢筋为阴极, 同时在海水中放置难溶性阳极, 两者之间施加弱电流, 在电位差的作用下正负离子分别向两极移动, 并发生一系列的化学反应, 最后在海工混凝土结构的表面和裂缝里生成沉积物, 覆盖混凝土表面, 愈合混凝土裂缝。这些沉积物不仅为混凝土提供了物理保护层, 而且也在一定程度上阻止各种有害物质侵蚀混凝土。根据这一原理日本、美国近年来对电沉积方法修复陆上混凝土裂缝的可行性及经电沉积方法修复后具有干缩裂缝混凝土性能的影响进行了初步研究^[1-3], 国内对该项技术的研究才刚刚起步。研究表明^[4-5]: 辅助电极、电极距离、混凝土参数等因素均对电沉积效果均有影响, 而溶液浓度及温度对电沉积效果的影响尚不清楚, 所以本文就电沉积方法修复混凝土裂缝中溶液浓度与温度对电沉积效果的影响进行了试验研究。

2. 试验装置及工作原理

将带有裂缝的水泥砂浆试件放入电解槽中, 试件中预先埋入钢筋并引出导线, 该导线与电源的负极相连作为阴极, 同时将片状钛网板放入电解槽底部, 并与电源的正极相连作为阳极, 然后注入电沉积溶液。这样水泥砂浆试件、电沉积溶液、辅助电极、导线、电源就构成一个回路, 如图 1 所示。裂缝所在面朝下与钛网板电极相对, 以直接形成电场。

¹ 本课题得到高等学校博士学科点专项科研基金 (项目编号: 20020294012) 资助。

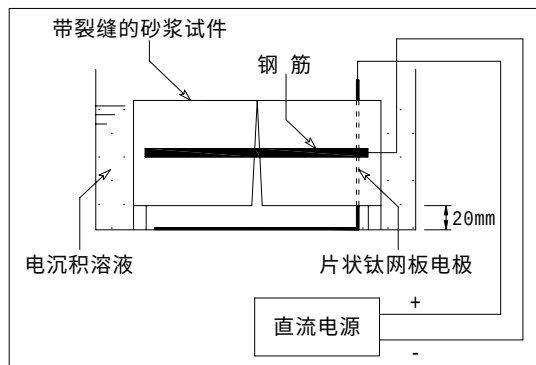


图 1 试验装置示意图

工作原理：混凝土主要是依靠水泥浆体孔溶液中的 K^+ ， Na^+ ， Ca^{2+} ， OH^- 等离子导电，向回路中施加微弱的低压直流电，当电流流过时，电沉积溶液及混凝土水泥浆体孔溶液中的正负离子分别向两极移动，并发生一系列的反应，最后在混凝土的表面和裂缝里生成沉积物，愈合混凝土裂缝。

2. 试验方案

为研究溶液浓度及温度对电沉积效果的影响，试验采用 $ZnSO_4$ ， $MgSO_4$ 两种电沉积溶液，试件表面的电流密度为 $1A/m^2$ ，具体情况见表 1。

表 1 试验方案

编号	电沉积溶液		
	种类	浓度/mol/l	温度/ $^{\circ}C$
(1)	$ZnSO_4$	0.05	室温
(2)	$ZnSO_4$	0.25	室温
(3)	$ZnSO_4$	0.50	室温
(4)	$MgSO_4$	0.05	室温
(5)	$MgSO_4$	0.25	室温
(6)	$MgSO_4$	0.50	室温
(7)	$ZnSO_4$	0.05	15
(8)	$ZnSO_4$	0.05	30
(9)	$ZnSO_4$	0.05	45
(10)	$MgSO_4$	0.05	15
(11)	$MgSO_4$	0.05	30
(12)	$MgSO_4$	0.05	45

每组 3 个试件，用于本次试验的试件共有 36 个；每 5d 更换一次溶液，以使溶液的浓度基本保持恒定，试验持续 20d。

3. 试件制作

试验采用水泥砂浆试件，尺寸 40mm×40mm×160mm，水泥为 32.5 级普通硅酸盐水泥，水灰比 0.60，胶砂比 1：2.5，钢筋 $\phi 6\text{mm}$ ，预先埋置于砂浆试件中，保护层厚度（钢筋外边缘与裂缝所在面之间的距离）15mm。试件在标准条件下养护 28d 后，在 NYL-600 型压力试验机下施加横向劈裂荷载，则在其纵向中部位置附近产生贯穿裂缝，缝宽 $0.3\text{mm}\pm 0.05\text{mm}$ 。为保证沉积物只在裂缝所在面生成，在其他面上均涂上硅橡胶。试件表面（本文指裂缝所在面）及裂缝的情况见图 2。



图 2 试件表面及裂缝情况

4. 试验过程与结果分析

接通电路后，在砂浆试件与辅助电极的表面立即产生气泡，5d 后 0.5mol/L ZnSO_4 溶液中 3 个试件裂缝处出现灰色沉积物，表面为白色物质（见图 3），其余试件的表面及裂缝处均出现白色沉积物；10d 后这 3 个试件表面同时出现灰色物质（见图 4），20d 后将试件沿着裂缝横向切开可以发现这 3 个试件裂缝里却是白色沉积物。



图 3 5d 后试件表面及裂缝的沉积情况



图 4 10d 后试件表面及裂缝的沉积情况

4.1 质量增加率

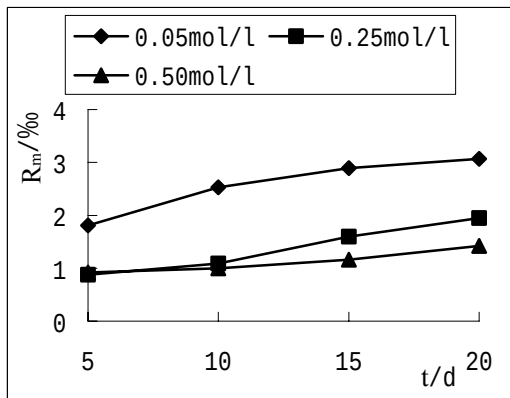
每隔 5d 取出试件放入温度 $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $60\%\pm 5\%$ 的恒温室内，待 24h 后称其质量，试件质量增加率按式(1)计算，其随时间的变化曲线见图 5。

$$R_m = \frac{M_i}{M} \times 100\% \quad (1)$$

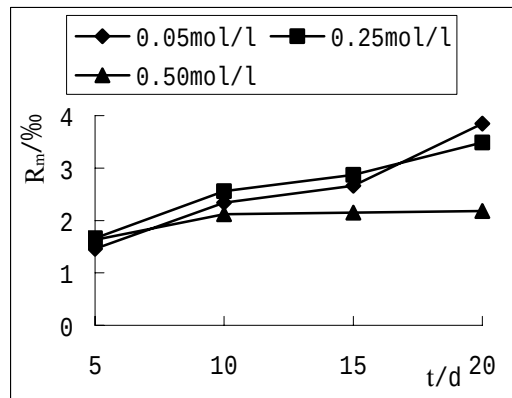
式中： R_m ——试件质量增加率，%；

M_i ——试件质量增加量，g；

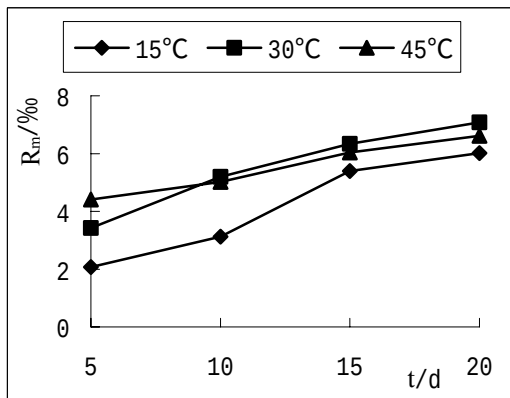
M ——试件沉积前质量，g。



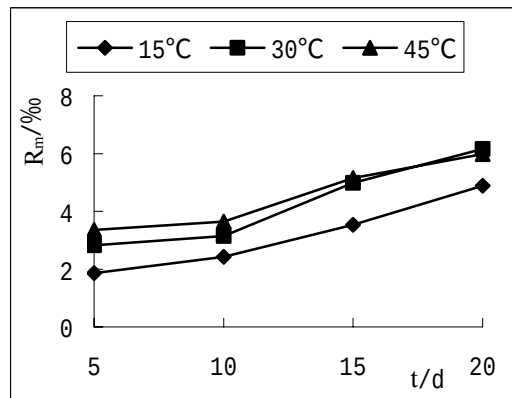
(a) 不同浓度 (ZnSO₄ 溶液)



(b) 不同浓度 (MgSO₄ 溶液)



(c) 不同温度 (ZnSO₄ 溶液)



(d) 不同温度 (MgSO₄ 溶液)

图 5 质量增加率随时间的变化曲线

4.2 试件表面覆盖率

每隔 5d 待称完质量后，对每个试件拍摄数码照片，试件表面覆盖率按式(2)计算。

$$R_a = \frac{A_c}{A} \times 100\% \quad (2)$$

式中： R_a ——试件表面覆盖率，%；

A_c ——试件表面被沉积物覆盖的面积，mm²；

A ——试件表面总面积，mm²。

采用二值化图像分割与统计软件等对图形进行处理，由于灰色物质仍是沉积物，所以测量表面覆盖率时应计算在内。试件表面覆盖率随时间的变化曲线见图 6。

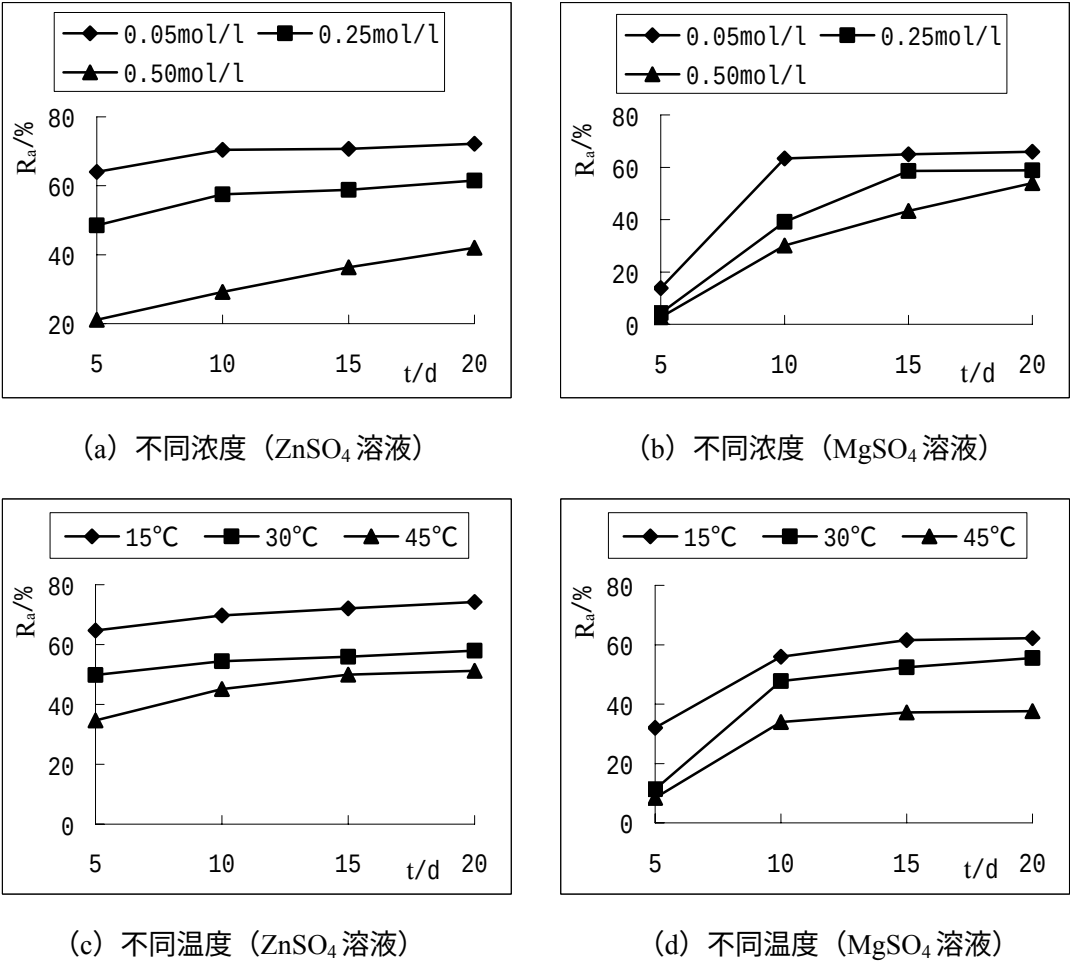


图 6 表面覆盖率随时间的变化曲线

4.3 裂缝愈合率

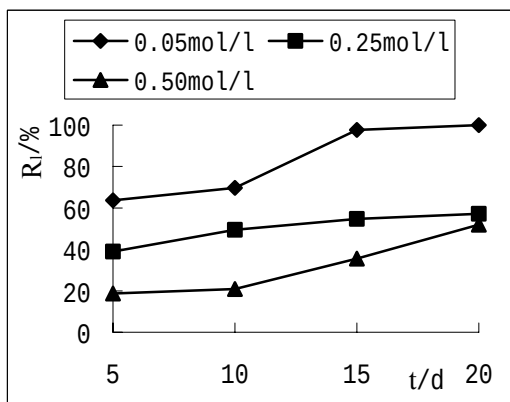
裂缝愈合率按下式计算，采用 MapInfo 系统测出同一比例下未愈合裂缝的长度及裂缝总长度，裂缝愈合率按式(3)计算。裂缝愈合率随时间的变化见图 7。

$$R_l = \frac{L_c}{L} \times 100\% \quad (3)$$

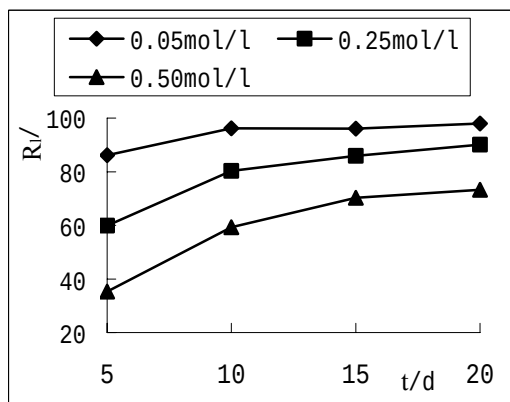
式中： R_l ——裂缝愈合率，%；

L_c ——愈合裂缝长度，mm；

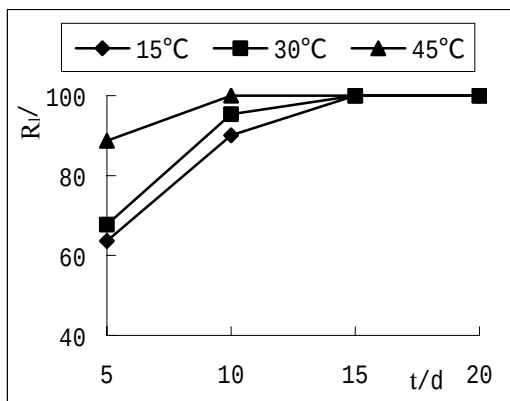
L ——裂缝总长度，mm。



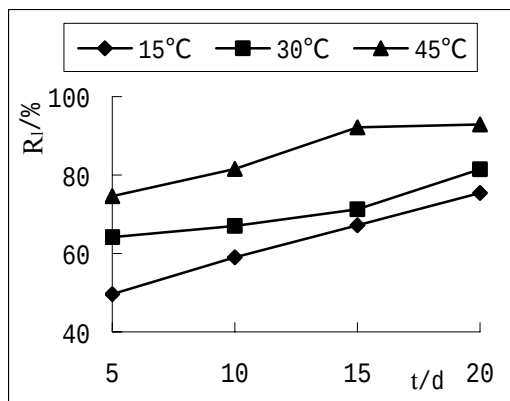
(a) 不同浓度 (ZnSO₄ 溶液)



(b) 不同浓度 (MgSO₄ 溶液)



(c) 不同温度 (ZnSO₄ 溶液)



(d) 不同温度 (MgSO₄ 溶液)

图 7 裂缝愈合率随时间的变化曲线

4.4 裂缝填充深度

20d 后将试件沿着裂缝横向切开，等间距选取 10 个点，然后用游标卡尺量取每个点的填充深度，再求均值。裂缝填充深度随电沉积溶液浓度及温度变化情况见图 8。

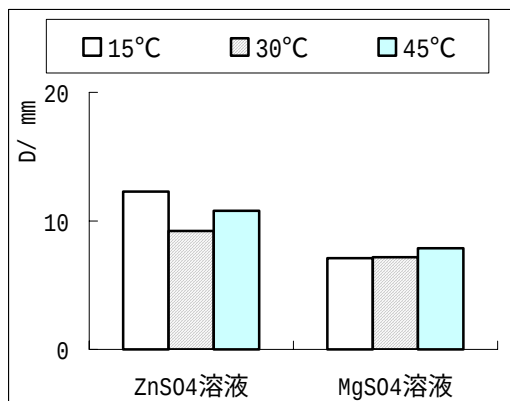
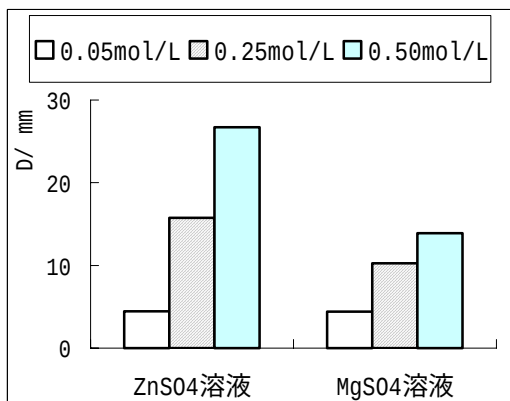


图 8 裂缝填充深度随电沉积溶液浓度及温度变化情况

4.5 结果分析

研究表明^[4],当采用 ZnSO_4 电沉积溶液时,试件表面和裂缝处的白色沉积物主要矿物成分为 ZnO ,而灰色沉积物的主要矿物成分为 $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,两者相比,灰色沉积物颗粒较大,排列疏松,而且颗粒中存在较多孔隙,其对带有裂缝的混凝土结构抗渗、抗碳化等耐久性能的提高效果应该不如白色沉积物。

由图 5, 6, 7, 8 可知,试件表面覆盖率、裂缝愈合率随电沉积溶液浓度的增大而降低,而 20d 后裂缝填充深度随浓度的增大而升高,质量增加率随浓度的变化无明显的规律,原因可能是由于更多的离子在裂缝内部结合生成沉积物,而试件表面及裂缝处沉积物的量相应减少。试件表面覆盖率随温度的升高而降低,裂缝愈合率随温度升高而升高,原因可能是存在两种作用影响沉积物的生成速度,一种是电沉积温度升高加速沉积物的生成;另一种是由于电沉积温度升高使某一部位瞬间有较多的物质同时结晶沉淀下来,还加快水泥的水化,使砂浆试件更密实,从而增加了 OH^- 的从试件内部析出的阻力,这种作用降低了沉积物的生成速度;在试件表面由于面积相对较大,使后一种作用在沉积过程中占主导地位,而裂缝内部横断面相对较小,导致前一种作用在沉积过程中很明显,所以试件表面覆盖率随温度的升高而降低,裂缝愈合率随温度升高而升高;质量增加率随温度的变化无明显的规律,温度对 20d 后裂缝填充深度影响不大。

采用 COULTER SA3100 比表面积和孔径分析仪对用于研究温度对电沉积效果影响的每个试件在距沉积面 5mm 处取样分析,得出总孔体积 (BJH Total) 分别为: $59.13 \times 10^{-3} \text{ml/g}$ (15°C), $66.49 \times 10^{-3} \text{ml/g}$ (30°C) 和 $42.80 \times 10^{-3} \text{ml/g}$ (45°C), 可得 30°C 时总孔体积最大,原因可能是在电沉积过程中,对砂浆试件孔结构有影响的主要有两个作用:未水化的水泥颗粒继续水化及沉积物填充试件内部孔隙,其中水化随温度的升高而加快,即在微小变化过程中,水泥石内的毛细孔体系可视为一封闭体系,这样由热力学定律得出: $dG = -SdT$, 式中 dG 为自由能微小变化, S 为熵, dT 为温度微差,而试件为一实心体,内外存在着温度差,小孔中水分子的熵比大孔中的大,获得的自由能大,由上式可知这样增加了体系中的自由能差,增加了水分子的活性,加速了水泥水化硬化,从而降低了砂浆试件内部的孔体积;另外沉积物生成速度随温度的升高而加快,由于在某一部位迅速集中使得沉积物填充孔隙的效果反而降低;所以在上述两种互斥作用的共同影响下,导致 30°C 时总孔体积最大。

5. 结 论

a. 试件表面覆盖率、裂缝愈合率随电沉积浓度的增大而降低,20d 后裂缝填充深度随电沉积浓度的增大而升高。

b. 试件表面覆盖率随温度的升高而降低,裂缝愈合率随温度升高而升高,温度对 20d 后裂缝填充深度影响不大。

c. 试件质量增加率随浓度、温度的变化无明显的规律。

参考文献

- [1] Otsuki,N.,Hisada,M.,Ryu,J.S.,etal. Rehabilitation of concrete cracks by electrodeposition[J].Concrete International,1999,21(3):58-63.
- [2] Otsuki,N. and Ryu,J.S..Use of electrodeposition for repair of concrete with shrinkage cracks[J].Materials in Civil Engineering,2001,13(2):136-142.
- [3] Ryu,J.S. and Otsuki,N..Crack closure of reinforced concrete by electrodeposition technique[J].Cement and Concrete Research,2002,32(1):159-164.
- [4] 储洪强, 蒋林华. 辅助电极及电极距离对沉积效果的影响. 中国科技论文在线 [EB/OL]. <http://www.paper.edu.cn>,2004.7.27
- [5] 蒋林华,储洪强.混凝土技术参数对沉积效果的影响[J].水利水电科技进展,2005,25(2):23-25

Influence of Concentration and Temperature of Electrolyte Solution on Electrodeposition Effect

Da Sun HongQiang Chu Ming Zhao HongZhi Zhang
ChengXiang Miao LinHua Jiang

(Department of materials science and engineering, Hohai University, Nanjing, PRC, 210098)

Abstract

The influence of concentration and temperature of electrolyte solution on electrodeposition effect was investigated, four parameters such as rate of weight gain,surface coating ,crack closure and filling depth of crack were measured, and the total pore volume was compared between different temperature at the point which is 5mm away from the electrodeposition surface. Results showed that rate of surface coating and crack closure decrease, while rate of filling depth of crack increases as concentration of electrolyte solution increases, and the regularity of weight gain versus concentration of electrolyte solution is not evident. Rate of surface coating decreases, while rate of crack closure increases as temperature of electrolyte solution increases, rate of weight gain doesn't vary with crack width regularly, influence of temperature of electrolyte solution on electrodeposition effect is very small, and the total pore volume at 30°C is the biggest.

Keywords : Electrolyte solution; concentration of electrolyte solution; temperature of electrolyte solution; electrodeposition effect