

溶液种类对电沉积修复混凝土裂缝效果的影响

刘祥勇¹, 韩国旗²

¹南通轨道交通集团有限公司, 江苏 南通

²同济大学材料科学与工程学院, 上海

收稿日期: 2024年4月3日; 录用日期: 2024年4月23日; 发布日期: 2024年4月30日

摘要

电沉积方法是通过电场诱导水环境中离子迁移、沉积生长来实现裂缝修复, 对地下结构微细渗漏裂缝修复具有良好前景。本文探究了三种不同弱酸电解质复合溶液(乙酸钙-硫酸铝、乙酸钙-乙酸镁、乙酸钙-柠檬酸钠)电沉积修复规律, 比较了这几种体系的宏观修复效果, 分析了它们的微观修复机理, 发现乙酸钙-硫酸铝体系修复速率快, 裂缝断面覆盖率高, 抗渗性能提升明显, 修复前后渗透系数下降近四个数量级。这为地下结构电沉积修复的溶液选择提供物理基础。

关键词

电沉积, 混凝土裂缝修复, 溶液种类

The Effect of Solution Types on the Electrodeposition in Repairing Concrete Cracks

Xiangyong Liu¹, Guoqi Han²

¹Nantong Rail Transit Group Co., Ltd., Nantong Jiangsu

²School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai

Received: Apr. 3rd, 2024; accepted: Apr. 23rd, 2024; published: Apr. 30th, 2024

Abstract

The electro deposition method achieves crack repair by inducing ion migration and deposition growth in the water environment through an electric field, and has good prospects for repairing micro leakage cracks in underground structures. This article explores the electro deposition repair laws of three different weak acid electrolyte composite solutions (calcium acetate aluminum sulfate, calcium acetate magnesium acetate, zinc acetate sodium citrate), compares the macros-

文章引用: 刘祥勇, 韩国旗. 溶液种类对电沉积修复混凝土裂缝效果的影响[J]. 土木工程, 2024, 13(4): 576-584.

DOI: 10.12677/hjce.2024.134062

compic repair effects of these systems, analyzes their microscopic repair mechanisms, and finds that the calcium acetate aluminum sulfate system has a fast repair rate, high crack section coverage, significant improvement in impermeability, and a decrease of nearly four orders of magnitude in permeability coefficient before and after repair. This provides a physical basis for the selection of solutions for the electro deposition repair of underground structures.

Keywords

Electrodeposition, Concrete Crack Repair, Solution Types

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

对比地上结构, 地下结构修复面临更多挑战。作为威胁地下结构性能的主要病害之一, 地下结构渗漏裂缝为有害离子的入侵提供便利通道, 加速地下结构服役性能退化。为有效控制渗漏裂缝, 提升地下结构耐久性能, 许多学者开展相关的裂缝修复的研究, 主要包括结构加固法、表面处理法、填充法以及灌浆法等工程常用方法[1] [2] [3] [4], 也有微胶囊自修复、微生物自修复、矿物自修复和电沉积修复等混凝土裂缝的新型修复方法[5]-[10]。

电沉积方法是通过电场诱导水环境中离子迁移、沉积生长来实现裂缝修复。其对既有地下结构微细渗漏裂缝修复具有良好前景。目前, 关于电沉积修复研究主要是通过对称方式研究不同电化学工艺参数(如溶液类型、浓度和电流密度等)对电沉积修复效果的影响[11] [12] [13] [14]; 也有学者通过有限元和细观力学手段对电沉积修复过程进行理论分析[15] [16]。然而, 对于地下结构渗漏裂缝而言, 其处在非对称的服役环境下, 现有的浸泡式的试验装置难以模拟地下结构修复过程。除此之外, 现有溶液多集中在单一的钙、镁、锌的强酸电解质溶液, 尽管能够实现微细裂缝修复, 但是存在修复过程溶液酸性增强和修复时间较长(一般是在1周以上)。

为此, 本研究构建非对称边界条件下电沉积修复环境, 试验设计了三种含弱酸根离子的复合电解质溶液, 包括易乙酸钙-硫酸铝体系、乙酸钙-乙酸镁体系、乙酸锌-柠檬酸钠体系, 并对三种电解质溶液修复产生的宏观、微观修复效果进行了表征, 探究了不同弱酸电解质复合溶液电沉积修复规律, 为地下结构电沉积修复的溶液选择提供物理基础。

2. 实验设计

2.1. 原材料

试验溶液所用试剂均为分析纯试剂, 购自上海麦克林生化科技有限公司。试验用水为超纯水。试验所用阴极为304不锈钢圆钢, 直径10 mm, 长约120 mm; 阳极为50×100 mm含钎钛镀层的钛网。直流可调电源(PS-6005D-2)购自深圳兆信电子仪器设备有限公司。本文采用的水泥为P.II 52.5水泥, 产地为南京江南小野田水泥厂。

2.2. 试验装置设计

试验试件采用C55混凝土试块, 尺寸为40 mm×85 mm×160 mm, 混凝土内埋入孔径为直径为8 mm、长度为150 mm的镀锌圆钢筋, 以此作为电沉积修复的阴极, 保护层厚度为16 mm。试件制作过程中,

预埋导线与钢筋连接。混凝土配合比如表 1 所示。混凝土浇筑成型后, 放在标准养护室 24 h 后脱模, 然后放入蒸汽养护箱进行蒸汽养护, 温度设置为 90℃, 保持 48 h。养护结束后, 通过三点弯曲实验将试件压裂形成宽度为 0.5~0.6 mm 的贯穿裂缝。为避免干扰, 将除裂缝的区域外, 混凝土表面涂抹一层石蜡。

Table 1. Types of additives and properties of sedimentary product

表 1. 外加剂种类及沉积产物性质混凝土试件配合比

材料	水泥	粉煤灰	硅灰	水	砂	石	减水剂
质量 kg/m ³	290	38	20	172	810	1075	0.72

地下结构混凝土裂缝电沉积非对称修复试验原理示意如图 1 所示。试验装置主要由带裂缝的混凝土试块(裂缝宽度为 0.5 mm)、直流电源、电解液及其承载装置、去离子水及其承载装置和外置阳极组成。为了模拟地下结构非对称的服役环境, 装置的一侧盛放电解质溶液, 另一侧盛放去离子水。电源、导线、电解质溶液、钉钛钛板、钢筋构成闭合回路, 电源正极接钉钛钛板, 负极接钢筋。

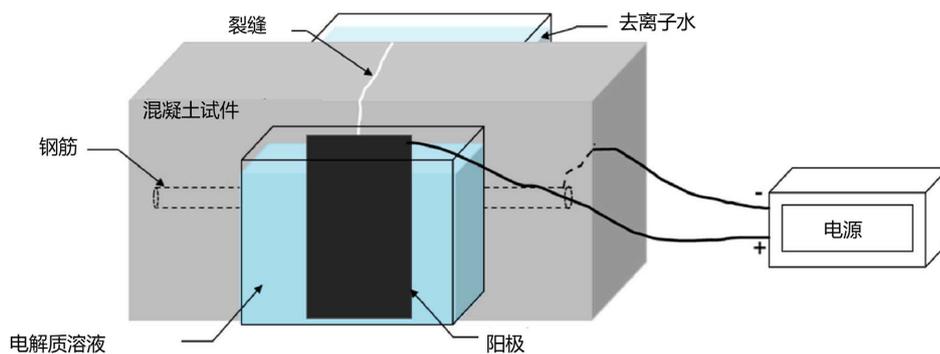


Figure 1. Schematic diagram of the electrodeposition asymmetric repair test device

图 1. 地下结构混凝土裂缝电沉积非对称修复试验装置原理示意图

2.3. 研究方法

2.3.1. 裂缝闭合率

通过拍照、测量反映裂缝表面的闭合率。通过式(1)来反映裂缝闭合率的情况。

$$R_L = \frac{L_C}{L} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

R_L ——裂缝的表面闭合率, %;

L_C ——裂缝闭合的长度, cm;

L ——裂缝初始的长度, cm。

2.3.2. 渗透系数

本实验设计了一种渗透率测试方法, 将长颈玻璃漏斗倒置在混凝土试件上, 通过密封防水胶固定。长颈漏斗的口径为 75 mm, 下管外径为 9 mm, 管长为 75 mm。渗透系数通过单位时间内的高度差来表征, 根据式(2)计算, 取渗透系数的负对数代表抗渗系数。

$$k = \frac{aL}{A(t_1 - t_0)} \ln \frac{h_0}{h_1} \quad (2)$$

式中:

- a ——漏斗管口横截面积, cm^2 ;
- L ——混凝土中渗漏路径的长度, cm ;
- A ——漏斗口面积, cm^2 ;
- h_0 ——漏斗内液面初始高度;
- h_1 ——漏斗内液面下降到的指定高度;
- t_1 ——漏斗内液面位于初始高度 h_0 时的时间;
- t_0 ——漏斗内液面下降到指定位置 h_1 时的时间。

2.3.3. X 射线衍射分析(XRD)

本文采用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE, 德国布鲁克)在分析沉积产物成分, 扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。本实验采用该方法对溶液及混凝土实验产生的电沉积产物进行分析, 样品处理步骤如下: 刮取电沉积修复产物, 用无水乙醇冲洗; 将产物和无水乙醇混合物进行真空抽滤处理, 然后在 30°C 的干燥箱中进行干燥; 将干燥后的产物用玛瑙研钵磨细, 过 200 目的筛子, 得到实验样品。

2.3.4. 扫描电镜(SEM)

扫描电子显微镜(SEM)是一种介于透射电子显微镜和光学显微镜之间的一种观察手段。本实验采用扫描电子显微镜(Sigma 300, Carl Zeiss, Germany)分别对实验中的产生的表面沉积产物及混凝土裂缝内部的产物微观形貌结构, 观测前对沉积产物喷金处理, 以提高成像质量。

3. 结果与讨论

3.1. 乙酸钙 - 硫酸铝体系修复效果

3.1.1. 宏观修复效果

采用乙酸钙 - 硫酸铝作为电解质溶液, 表面修复效果随时间变化如图 2 所示, 其中图 2(a)~(d)分别为通电 2 d, 4 d, 6 d 和 7 d 的表面修复效果。由图可以看出该组电沉积修复闭合速率较快, 产物能迅速生长并在裂缝聚集。当修复时间为 2 d 时, 该体系正面的裂缝闭合率可达 100%, 白色沉积产物在靠近阳极板面(正面)聚集, 背面几乎没有产物生成。随着电沉积修复时间的延长, 表面产物不断增多, 到第 4 d 时, 几乎覆盖了除涂抹石蜡区域外的裂缝周围。

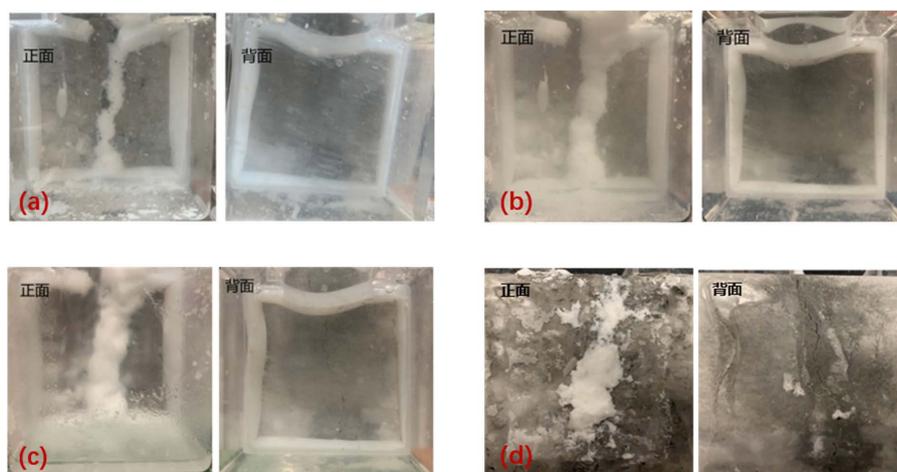


Figure 2. Surface repair effect of calcium acetate aluminum sulfate system
图 2. 乙酸钙 - 硫酸铝体系表面修复效果

未修复的混凝土试件渗透速率为 9.04×10^{-2} , 抗渗系数为 1.049。修复 7 d 后的渗透系数降低为 3.08×10^{-5} , 抗渗系数增大为 4.511。结果表明, 乙酸钙 - 硫酸铝体系对于降低渗透系数效果显著, 修复前后渗透系数下降近 4 个数量级。这是由于钙离子、铝离子、硫酸根离子在电渗、电泳、电迁移综合作用下, 到达裂缝内部, 与氢氧根发生反应, 产生大量的产物, 起到了堵漏的作用。

3.1.2. 微观修复机理

取修复 7 d 后裂缝内生成的产物, 进行 XRD 测试, 得到 XRD 图谱如图 3 所示。由图可知, 该体系所得的产物以钙矾石为主, 含有少量的石膏。由产物成分可推知如下修复过程为: 在电场及浓度梯度作用下, 电解质溶液中的钙离子、铝离子、硫酸根离子向内迁移的, 在钢筋及裂缝附近与电场阴极产生的氢氧根发生电化学反应, 生成钙矾石和石膏。

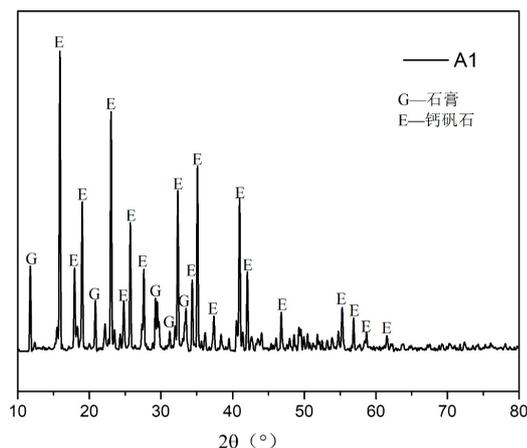


Figure 3. XRD pattern of 7d product from the repair of calcium acetate aluminum sulfate system

图 3. 乙酸钙 - 硫酸铝体系修复 7 d 产物 XRD 图谱

取裂缝内部覆盖沉积产物的混凝土碎片, 在二次电子模式下进行检测, 得到裂缝内部产物的微观形貌如图 4 所示。由图可见, 产物主要是杆状的杆状钙矾石晶体, 与 XRD 所得结果一致。大量钙矾石晶体在混凝土基体表面交错生长, 互相搭接形成网络结构。

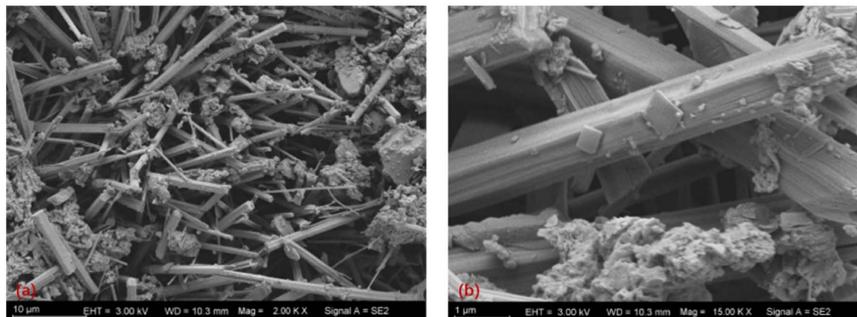


Figure 4. SEM image of 7d product from the repair of calcium acetate aluminum sulfate system

图 4. 乙酸钙 - 硫酸铝体系修复 7 d 后断面沉积产物的 SEM 图

3.2. 乙酸镁 - 乙酸钙体系修复效果

3.2.1. 宏观修复效果

采用乙酸镁 - 乙酸钙作为电解质溶液, 表面修复效果随时间变化如图 5 所示, 其中图 5(a)~(d)分别为

通电 2 d, 4 d, 6 d 和 7 d 的表面修复效果。由图可以看出, 以乙酸镁 - 乙酸钙体系为修复电解质溶液, 裂缝闭合效率较快, 白色沉积产物在裂缝处聚集并生长, 起到填补裂缝的作用。当修复时间为 2 d 时, 该体系的裂缝闭合率可以达到 80%, 修复 4 d 后, 该体系的裂缝闭合率即可达到 100%。随着电沉积修复时间的延长, 表面产物不断增多, 主要覆盖在裂缝周围和石蜡与混凝土的界面区域。

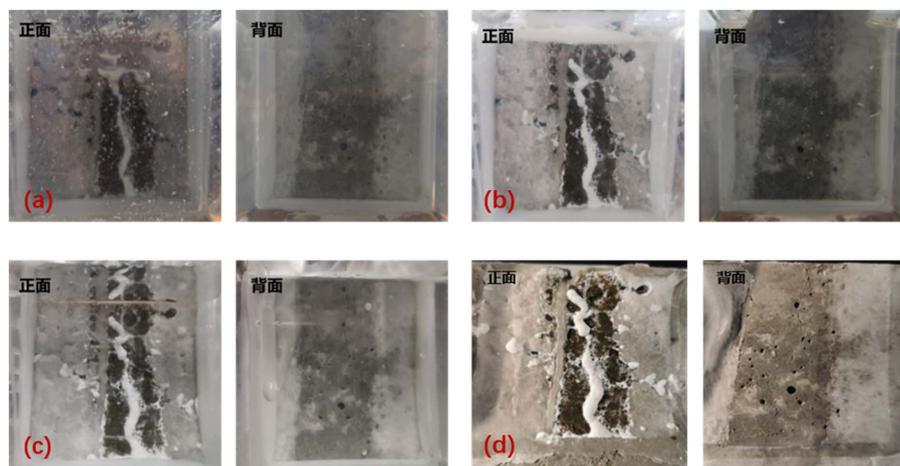


Figure 5. Surface repair effect of magnesium acetate calcium acetate system
图 5. 乙酸镁 - 乙酸钙体系表面修复效果

修复 7 d 后的渗透系数降低为 3.21×10^{-3} , 抗渗系数增大为 2.494。结果表明, 乙酸镁 - 乙酸钙体系对于降低渗透率系数有一定的效果, 修复前后渗透系数下降一个数量级, 但是修复效果较其他体系并不很出色。这是由于镁离子、钙离子在电场作用下, 进入裂缝内部, 与阴极产生的氢氧根发生反应, 产生难溶性沉积产物, 如氢氧化镁、氢氧化钙等, 起到了堵漏的作用。但是由于氢氧化钙仍有一定的溶解度, 所以堵漏效果欠佳。

3.2.2. 微观修复机理

取修复 7 d 后裂缝内生成的产物, 进行 XRD 测试, 得到 XRD 图谱如图 6 所示。由图所知, 该体系所得的产物以氢氧化镁为主, 并含有少量的碳酸钙。由产物成分可以推知修复过程如下: 在电场和溶液浓度梯度的作用下, 电解质溶液中的钙离子、镁离子向裂缝内部迁移, 在钢筋及裂缝附近与电场阴极产生的氢氧根发生电化学反应, 生成氢氧化钙和氢氧化镁, 在与空气接触的部分, 可溶性的氢氧化钙被碳化成难溶的碳酸钙, 起到填补裂缝的作用。

断面内附着的沉积产物微观形貌如图 7 所示, 其中图 7(a)是放大 2 k 倍的形貌, 图 7(b)是放大 15 k 的形貌。根据微观形貌可以分析得知, 层片状的氢氧化镁聚集、沉积在混凝土基体的表面, 与混凝土相容性较好, 起到修复裂缝的作用。

3.3. 乙酸锌 - 柠檬酸钠体系修复效果

3.3.1. 宏观修复效果

采用乙酸锌 - 柠檬酸钠作为电解质溶液, 表面修复效果随时间变化如图 8 所示, 其中图 8(a)~(d)分别为通电 2 d, 4 d, 6 d 和 7 d 的表面修复效果。由图可以看出该组电沉积修复闭合速率较快, 产物能迅速生长并在裂缝处聚集, 生成的产物为白色与黑色混合沉淀物。这里, 产物主要以氧化锌和单质锌组成。当修复时间为 2 d 时, 该体系正面的裂缝闭合率可达 80%, 沉积产物在靠近阳极板面聚集, 背面几乎没有产物生成, 修复 6 d 裂缝闭合率为接近 100%, 已基本覆盖了待修复的裂缝。之后随着电沉积修复时间

的延长, 表面产物增加不明显。

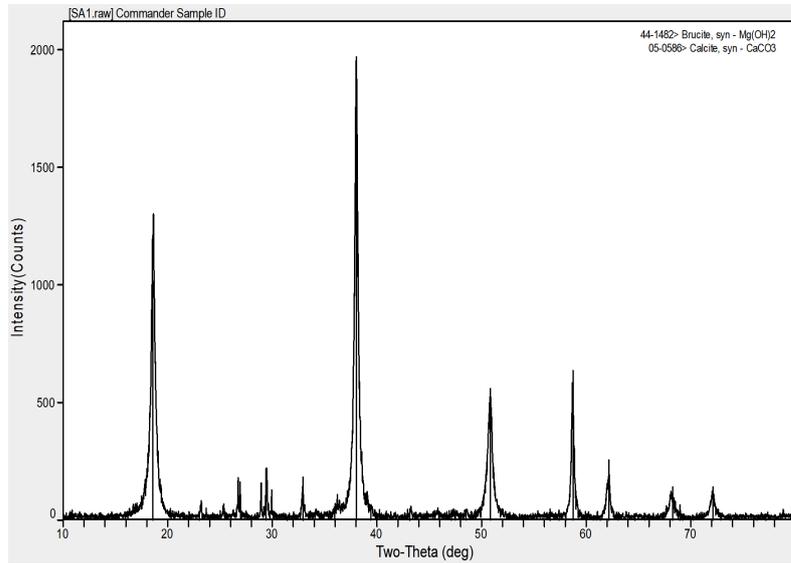


Figure 6. XRD pattern of 7d product from the repair of magnesium acetate calcium acetate system
图 6. 乙酸镁 - 乙酸钙体系修复 7 d 产物 XRD 图谱

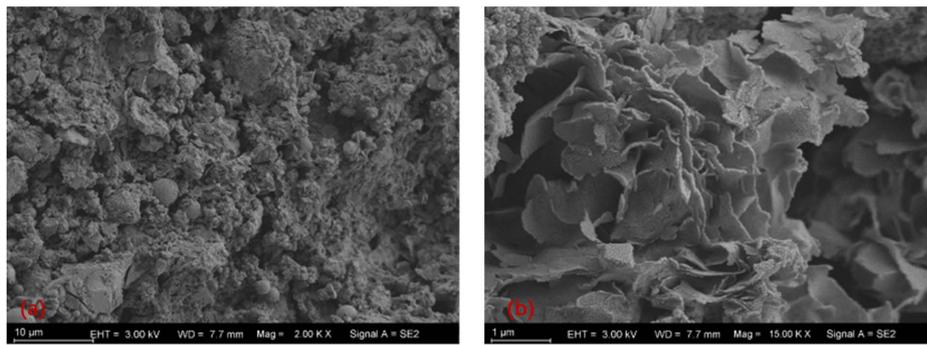


Figure 7. SEM image of 7d product from the repair of magnesium acetate calcium acetate system
图 7. 乙酸镁 - 乙酸钙体系修复 7d 后断面沉积产物的 SEM 图

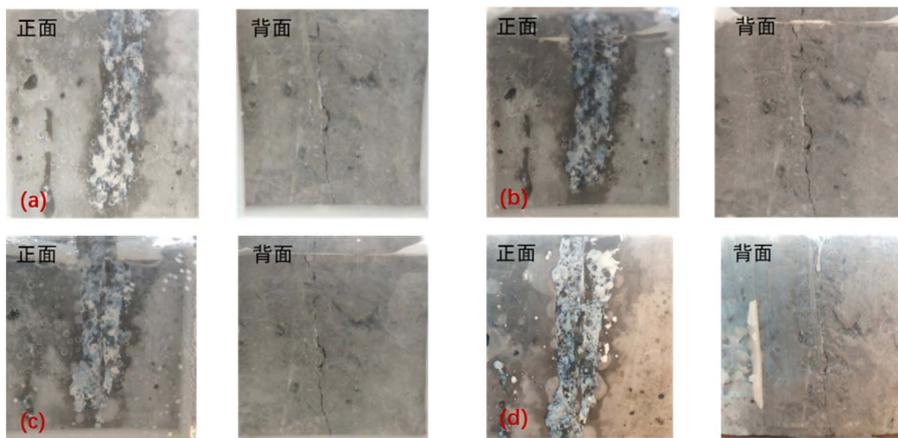


Figure 8. Surface repair effect of zinc acetate sodium citrate system
图 8. 乙酸锌 - 柠檬酸钠体系表面修复效果

修复 7 d 后的渗透系数降低为 3.08×10^{-5} , 抗渗系数增大为 4.511。结果表明, 乙酸锌 - 柠檬酸钠体系修复体系能够有效降低混凝土的渗透系数, 修复前后渗透系数下降近 4 个数量级。这是由于锌离子在电渗、电泳、电迁移综合作用下, 到达裂缝内部, 与氢氧根发生反应, 产生大量的氢氧化锌和氧化锌, 填补裂缝, 以达到阻水的目的。

3.3.2. 微观修复机理

取修复 7 d 后裂缝内生成的产物, 进行 XRD 测试, 得到 XRD 图谱如图 9 所示。由图可知, 该体系所得的产物以氧化锌为主, 含有少量的锌单质。由产物成分可推知如下修复过程: 在电场及浓度梯度作用下, 电解质溶液中的锌离子与柠檬酸根离子发生络合反应, 形成稳定的柠檬酸锌络合物, 并在电场作用与浓差作用下, 向阴极进行移动。当柠檬酸锌络合物离阴极足够近时, 由于 pH 作用与电场作用, 络合体会发生解离反应, 释放出大量锌离子, 锌离子会和电解水生成的氢氧根离子结合, 生成氢氧化锌沉淀, 沉积物中氧化锌主要由氢氧化锌脱水而来。

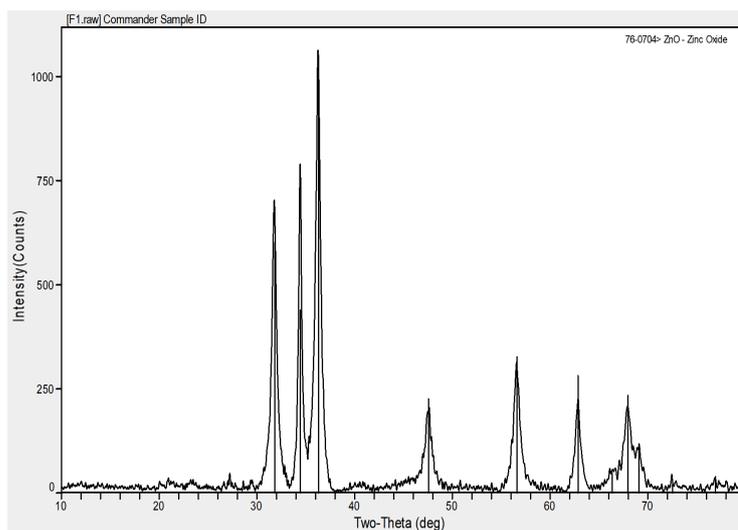


Figure 9. XRD pattern of 7d product from the repair of zinc acetate sodium citrate system
图 9. 乙酸锌 - 柠檬酸钠体系修复 7 d 产物 XRD 图谱

取裂缝内部覆盖沉积产物的混凝土碎片, 在二次电子模式下进行检测, 得到裂缝内部产物的微观形貌如图 10 所示。由图可见, 产物主要是棒状的 ZnO 晶体, 与 XRD 所得结果一致。大量 ZnO 晶体在混凝土基体表面生长, 排列松散, 没有规律, 导致对混凝土裂缝的修复性能较差。

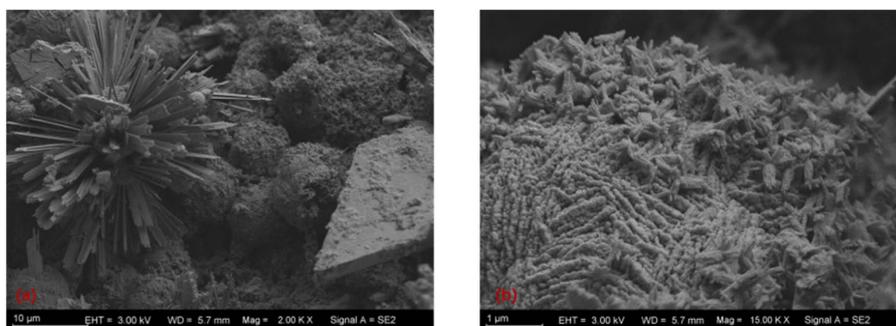


Figure 10. SEM image of 7d product from the repair of zinc acetate sodium citrate system
图 10. 乙酸锌 - 柠檬酸钠体系修复 7 d 后断面沉积产物的 SEM 图

4. 结论

通过探究不同弱酸电解质溶液对混凝土裂缝电沉积修复效果的影响, 得出如下结论:

(1) 相较于乙酸镁 - 乙酸钙、乙酸锌 - 柠檬酸钠体系, 乙酸钙 - 硫酸铝体系修复速率快, 裂缝断面覆盖率高, 抗渗性能提升明显, 修复前后渗透系数下降近四个数量级。

(2) 乙酸钙 - 乙酸镁体系的修复产物主要为氢氧化镁和碳酸钙, 乙酸锌 - 柠檬酸钠体系的修复产物主要为氧化锌, 乙酸钙 - 硫酸铝体系修复产物主要为钙矾石。

参考文献

- [1] Altin, S., Tankut, T., Anil, O. and Demirel, Y. (2003) Response of Reinforced Concrete Beams with Clamps Applied Externally: An Experimental Study. *Engineering Structures*, **25**, 1217-1229. [https://doi.org/10.1016/S0141-0296\(03\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0141-0296(03)00082-8)
- [2] Lim, Y.M. and Li, V.C. (1997) Durable Repair of Aged Infrastructures Using Trapping Mechanism of Engineered Cementitious Composites. *Cement and Concrete Composites*, **19**, 373-385. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(97\)00026-7](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(97)00026-7)
- [3] Shash, A.A. (2005) Repair of Concrete Beams—A Case Study. *Construction and Building Materials*, **19**, 75-79. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.04.024>
- [4] Kenai, S. and Bahar, R. (2003) Evaluation and Repair of Algiers New Airport Building. *Cement and Concrete Composites*, **25**, 633-641. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00077-X](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00077-X)
- [5] White, S.R., Sottos, N.R., Geubelle, P.H., et al. (2001) Autonomic Healing of Polymer Composites. *Nature*, **409**, 794-797. <https://doi.org/10.1038/35057232>
- [6] Michelle, M.P., Richard, B., Shukla, A., et al. (2011) Selfing-Healing Concrete with a Microencapsulated Healing Agent.
- [7] Gollapudi, U.K., Knutson, C.L., Bang, S.S., et al. (1995) A New Method for Controlling Leaching through Permeable Channels. *Chemosphere*, **30**, 695-705. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)00435-W](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)00435-W)
- [8] Shin-Ichi, I., Minoru, K. and Tomoya, N. (2009) Technical Committee on Autogenous Healing in Cementitious. Japan Concrete Institute, Tokyo.
- [9] Otsuki, N., Hisada, M. and Ryu, J.S. (1999) Rehabilitation of Concrete Cracks by Electrodeposition. *Concrete International*, **21**, 58-63.
- [10] Ryu, J.S. (2001) An Experimental Study on the Repair of Concrete Crack by Electrochemical Technique. *Materials and Structures*, **34**, 433-437. <https://doi.org/10.1007/BF02482290>
- [11] Ryu, J.S. and Otsuki, N. (2002) Crack Closure of Reinforced Concrete by Electrodeposition Technique. *Cement and Concrete Research*, **32**, 159-146. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00650-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00650-0)
- [12] Ryu, J.S. and Otsuki, N. (2002) Application of Electrochemical Techniques for the Control of Cracks and Steel Corrosion in Concrete. *Journal of Applied Electrochemistry*, **32**, 635-639. <https://doi.org/10.1023/A:1020143229044>
- [13] Ryu, J.S. (2003) Influence of Crack Width, Cover Depth, Water-Cement Ratio and Temperature on the Formation of Electrodeposits on the Concrete Surface. *Magazine of Concrete Research*, **55**, 35-40. <https://doi.org/10.1680/mac.2003.55.1.35>
- [14] 金伟良, 彭文浩, 毛江鸿, 王金权, 樊玮洁, 潘崇根. 不同电流密度下混凝土裂缝电沉积产物的分布特性[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2019, 41(3): 127-133.
- [15] 宋显辉, 张华, 李卓球. 碳纤维增强混凝土裂纹钝化的有限元模拟与实验研究[J]. 华中科技大学学报, 2003, 20(3): 26-29.
- [16] 陈庆. 多相材料随机细观力学模型及其在电化学沉积修复混凝土中的应用[D]: [博士学位论文]. 上海: 同济大学, 2014.