

DOI:10.3969/j.issn.1672-1144.2016.02.003

杂散电流与氯离子耦合作用下纤维 增强砂浆的耐蚀性

郭丽萍^{1,3}, 杨波¹, 陈波², 丁聪¹

(1. 东南大学材料科学与工程学院, 江苏南京 211189;

2. 南京水利科学研究院水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏南京 210029;

3. 江苏省土木工程材料重点实验室, 江苏南京 211189)

摘要: 为了明晰在杂散电流与氯离子耦合作用下, 钢纤维在水泥基材料中的腐蚀规律, 在砂浆中埋置单根钢纤维, 采用恒电流试验、线性极化试验和 ESEM 微观测试, 研究了外加电流与钢纤维中杂散电流的关系, 钢纤维锈蚀的启动电势差, 钢纤维的极化电阻, 钢纤维锈蚀的微观形貌, 以及杂散电流作用下砂浆力学性能的劣化规律。结果表明: 杂散电流与氯离子耦合作用下, 外加电流与杂散电流的大小成正比, 与钢纤维腐蚀电位和极化电阻成反比; 外加电流强度和钢纤维电势差均存在阈值, 低于阈值, 钢纤维中无杂散电流通过。

关键词: 杂散电流; 氯离子; 钢纤维; 耐久性

中图分类号: TU528

文献标识码: A

文章编号: 1672-1144(2016)02-0011-07

Coupling Effects of Stray Current and Chloride Ion on Corrosion Resistance of Fiber Reinforced Mortar

GUO Liping^{1,3}, YANG Bo¹, CHEN Bo², DING Cong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 211189, China;

2. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Nanjing Hydraulic
Research Institute, Nanjing, Jiangsu 210029, China;

3. Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, Nanjing, Jiangsu 211189, China)

Abstract: In order to investigate the coupling effects of stray current and chloride ion on steel fiber corrosion in cement based materials, constant current test, linear polarization technique and ESEM microscopic testing were adopted in this research. The relationship between the applied current and the current picked up by the fibers, driving potential difference, polarization resistance, steel fiber morphology of corrosion products and deterioration of the mechanical properties of mortar were studied. The results show that with combined effect of stray current and chloride ion, intensity of stray current was proportional to the applied current, steel fibers corrosion potential and polarization resistance are inversely proportional to those of the applied current. There are thresholds for applied current intensity and potential difference to initiate stray current in steel fibers.

Keywords: stray current; chloride ion; steel fiber; corrosion resistance

地铁工程在城市交通的快速发展中起着越来越重要的作用, 杂散电流引起的地铁工程耐久性问题受到广泛关注和深入研究。杂散电流会对走行轨及

其附件、土建结构钢筋、设备金属外壳及其它地下金属管线产生电化学腐蚀, 严重影响地铁系统的服役寿命。杂散电流与氯离子耦合作用下, 显著地加速

收稿日期: 2015-11-14

修稿日期: 2015-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(51378113, 51438003), 中国铁路总公司科技研究开发计划(2014G004-N)

作者简介: 郭丽萍(1979—), 女, 山西运城人, 副教授, 博士, 主要从事纤维混凝土防裂增韧及混凝土耐久性提升技术方面的工作。

E-mail: guoliping691@163.com

布保持与砂浆试块表面的良好接触。

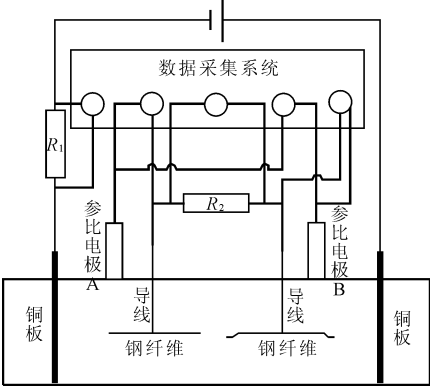


图 3 简化电路图^[11]

(4) 试块经恒电流腐蚀 5 min 后,通过普林斯顿电化学工作站,采用线性极化法定量表征其腐蚀状态。

(5) 测试腐蚀前后砂浆试块的抗压及抗折强度,考察杂散电流对砂浆力学性能的影响。

(6) 采用环境扫描电镜 ESEM 观察经杂散电流腐蚀之后的钢纤维表面及砂浆基体的微观形貌。

2 试验结果与分析

2.1 恒电流腐蚀试验

对砂浆试件施加恒定的直流电,在施加电流的过程中,流经左右两根钢纤维的杂散电流值以及钢纤维的电势与外加电流强度密切相关,图 4 和图 5 分别描述了在不同氯离子浓度下,外加电流强度与流经钢纤维的杂散电流及钢纤维之间的电势差的关系。

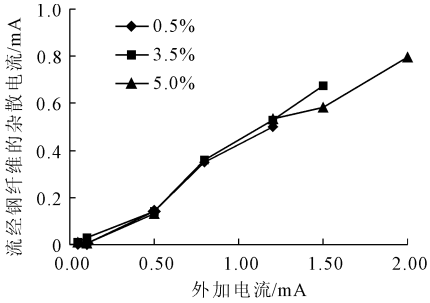


图 4 外加电流与钢纤维中的杂散电流

图 4 表明,流经钢纤维的杂散电流与外加电流 I 成线性变化,但是,流经钢纤维中的杂散电流强度要远小于施加在砂浆试件上的外加电流的强度,例如,当外加电流增至 1.2 mA 时,杂散电流仅为 0.5 mA 左右。从图 4 还可以看出,在外加电流逐步增大的过程中,只有当 I 增大到某一特定值时(约 0.1

mA),钢纤维中才有杂散电流流过。这表明,存在一个电流强度阈值,当外加电流强度小于该值时,钢纤维中并未有杂散电流产生,只有外加的电流强度超过这个值,钢纤维上才有杂散电流流过,并产生腐蚀^[11]。

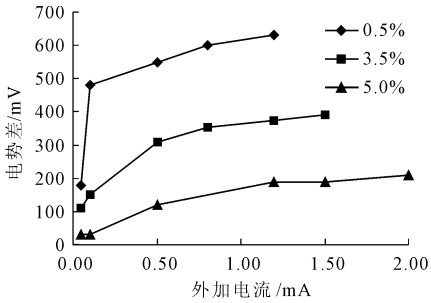


图 5 外加电流与电势差

如图 3 所示,由于外加电流引发杂散电流,两根钢纤维分别产生阳极极化和阴极极化,两根钢纤维之间产生了电势差。在电流关闭的同时,切断钢纤维之间的电连接,测试此时两根钢纤维的电势 E ,并计算两根钢纤维的电势差为 ΔE 。 ΔE 是因流经左右钢纤维的杂散电流而产生的电势差。图 5 表明,随着外加电流的增大, ΔE 呈增长趋势逐渐变缓,趋于稳定;随着氯离子浓度增大,相同电流强度下, ΔE 在降低。这表明,高氯离子浓度和高外加电流强度,降低了左右两根钢纤维之间的电势差,更易引发钢纤维的杂散电流腐蚀。

左右两根钢纤维的电势差及流经钢纤维的杂散电流的关系如图 6 所示。外加电流作用下,钢纤维中产生杂散电流时存在启动电势差,当小于启动电势差时,钢纤维中无杂散电流产生;当大于启动电势差时,钢纤维中产生杂散电流。随着电势差的增大,杂散电流逐渐增大。随着氯离子浓度的增大,启动电势差阈值急剧降低,0.5%、3.5% 和 5.0% 的氯离子浓度下,启动电势差阈值分别为 540 mV、110 mV 和 30 mV。

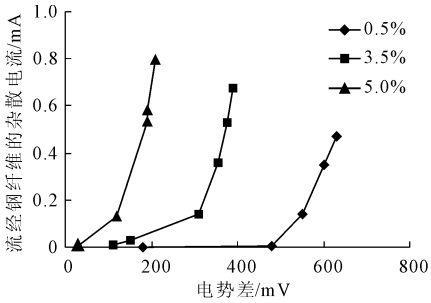


图 6 电势差与钢纤维中的杂散电流

2.2 电化学腐蚀试验

图 7 和图 8 展示了经过 5 min 的恒电流腐蚀之后,各砂浆试块内部钢纤维的腐蚀电位及极化电阻的情况。

氯离子浓度为 3.5% 和 5.0% 时,外加电流强度为 0 时,钢纤维的腐蚀电位为 -500 mV 左右。通常认为,钢筋的电位在 -400 mV ~ -500 mV 之间时,钢筋锈蚀活动性强,严重锈蚀可能性极大。结合图 8 极化电阻曲线的发展规律判断,此时钢纤维已经腐蚀。这表明,当砂浆或混凝土中的氯离子浓度增大到一定程度时,即便无杂散电流的存在,钢纤维也会产生腐蚀。因此,极有必要控制砂浆、混凝土中的氯离子浓度。此后,再施加外加电流,随着外加电流的增大,腐蚀电位有减小的趋势,腐蚀逐渐加重。

对于氯离子浓度为 0.5% 的试件,随着腐蚀电流的增大,腐蚀电位从 -104 mV 逐渐向负向发展,腐蚀趋势增大。这充分表明了杂散电流对钢纤维腐蚀的促进作用。在外加电流强度为 0.8 mA 的时候,腐蚀电位为 -364 mV,砂浆内部的钢纤维开始发生腐蚀;外加电流强度为 1.2 mA 时,腐蚀电位降到了 -440 mV,表明钢纤维已经腐蚀。这说明即使氯离子浓度很小,但杂散电流强度增大到一定程度,钢纤维依然能够腐蚀。这是因为氯离子浓度升高和杂散电流强度增大都能改变砂浆内部的 pH 环境,导致钢纤维失去钝化保护,从而产生锈蚀。

以上分析表明,存在一个临界氯离子浓度值,大于该临界值时,钢纤维在无外加电流情况下也会产生腐蚀;小于该临界值时,随着外加电流强度的增加,钢纤维腐蚀电位降低,极化电阻减小。

极化电阻的大小表征钢筋/钢纤维的腐蚀难易程度,极化电阻降低,腐蚀风险增大。图 8 表明,氯离子掺量 3.5% 和 5% 时,两者的极化电阻差别不大,且随着杂散电流强度的增加,极化电阻略有降低。氯离子浓度为 0.5% 时,在外加电流小于 1.2 mA 之前,其极化电阻比其他两组高出了一个数量级;当外加电流增大到 1.2 mA 时,极化电阻急剧降低,与其他两组基本相同,如前文所述,此时钢纤维已经腐蚀。朱瑶宏等^[12]的研究结果也表明,当施加杂散电流后,氯离子在混凝土中加速扩散,扩散深度为自然扩散条件下的 7 ~ 8 倍。因此,杂散电流强度和氯离子耦合作用,对砂浆试件中钢纤维的腐蚀有明显加速作用。

张鹤等^[13]研究了环境中的氯离子在外部电压作用下混凝土的极化电阻的变化,结果表明,随着混

凝土中氯离子的不断渗入,钢筋极化电阻不断下降,钢筋极化电阻 R_p 值为 $2.7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 是钢筋在混凝土中钝化膜破坏的临界点。试验结果表明,外加电流为 0.8 mA 和 1.2 mA 时,钢纤维极化电阻分别 $0.8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.17 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。因此,砂浆中钢纤维腐蚀的临界极化电阻值介于两者之间,钢纤维的临界极化电阻要低于钢筋,钢纤维产生腐蚀的极化电阻为钢筋极化电阻的 6% ~ 30%,钢纤维较钢筋而言,更不易因杂散电流而引起腐蚀。

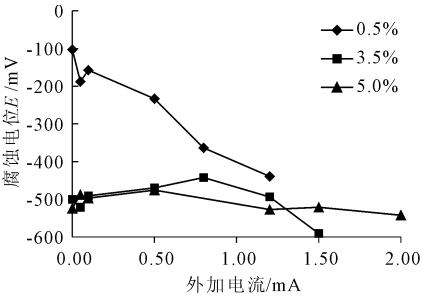


图 7 外加电流与腐蚀电位的关系

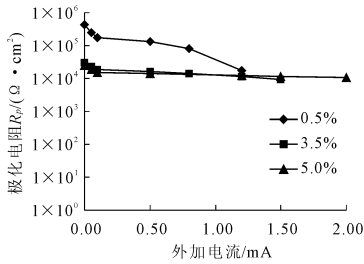


图 8 外加电流与极化电阻的关系

2.3 杂散电流和氯离子耦合作用下砂浆的力学性能

图 9 和图 10 展示了砂浆试件在恒电流和氯离子耦合作用前后的抗压强度及抗折强度的变化发展过程。图中的横坐标为外加电流强度值,纵坐标为恒电流腐蚀后的抗压、抗折强度与未受腐蚀试件初始的强度的比值。

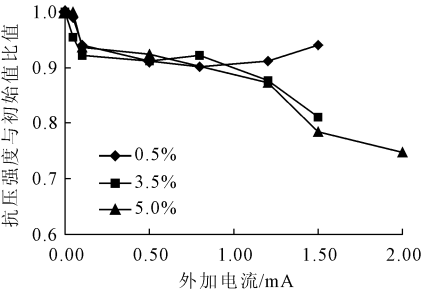


图 9 抗压强度随外加电流强度的变化

从图 9 和图 10 可以看出,对氯离子浓度 0.5% 和 3.5% 的两组而言,抗折强度的下降幅度更显著;

对氯离子浓度 5.0% 的一组而言,在电流强度 1.2 mA 之前,抗折强度的下降幅度大于抗压强度的下降,在此之后,两者的下降幅度基本相当。总体而言,杂散电流与氯离子耦合作用下,抗折强度受到的影响更为显著。

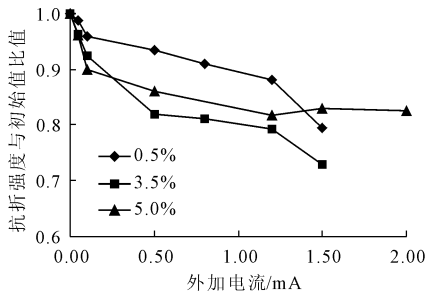


图 10 抗折强度随外加电流强度的变化

由图 9 可知,随着外加电流强度的增大,抗压强度有明显的下降过程。外加电流大于 0.1 mA 之后,抗压强度降低的幅度变缓,抗压强度基本趋于稳定,下降幅度保持在 10% 左右。外加电流大于 1.2 mA 之后,氯离子浓度为 3.5% 与 5.0% 的两组的抗压强度急剧降低,在外加电流 1.5 mA 时,抗压强度降至初始值的 80%,在外加电流为 2.0 mA 时,氯离子浓度为 5.0% 一组的抗压强度已降至初始值的 75%。而氯离子浓度 0.5% 的一组,抗压强度基本保持在初始值的 90% 左右。氯离子浓度越大,抗压强度下降幅度越显著。

与抗压强度的变化规律相比,抗折强度的变化略有不同。由图 10 可知,在 3 种氯离子浓度下,随着外加电流强度的增大,抗折强度持续降低,无明显的稳定发展阶段。在外加电流 0.1 mA 之前,随着氯离子浓度的增大,抗折强度下降的幅度增大;在此之后,抗折强度的降低幅度与氯离子浓度不再呈线性变化。氯离子浓度 0.5% 和 3.5% 的两组,均表现出随着外加电流强度的增大,抗折强度持续降低的规律;而对氯离子浓度为 5.0% 的一组,在外加电流强度大于 1.2 mA 之后,下降幅度基本趋于稳定。

经恒电流腐蚀后,砂浆试件的抗压强度及抗折强度均有一定程度的降低。电流加速试验后,越靠近阴极部位的砂浆,凝胶产物越疏松,水化硅酸钙产物的 Ca、Si 越低,孔隙增大^[14]。通电时,砂浆体系中的阳离子向阴极流动,阴离子向阳极流动,Ca²⁺ 等阳离子不断向阴极移动。Ca²⁺ 定向移动,导致了 Ca(OH)₂、C-S-H 凝胶等水化产物分解,越靠近阴极,Ca²⁺ 离子迁移距离越短,C-S-H 凝胶越容易分解。在外部的电流作用下,砂浆基体孔溶液中阴阳

离子的定向迁移导致砂浆孔隙率增大,形成了更多的连通孔,从而导致力学性能明显下降。

2.4 杂散电流和氯离子耦合腐蚀的钢纤维微观形态

采用 ESEM,研究外加电流与氯离子浓度耦合作用下钢纤维及砂浆基体在受到腐蚀后的微观形貌,直观地反映腐蚀程度的差异,见图 11 ~ 图 16。

图 11、图 13 和图 15 分别展示了 1.2 mA 外加电流分别与浓度为 0.5%、3.5% 和 5.0% 的氯离子耦合作用下钢纤维的表面形貌,图 12、图 14 和图 16 则是与之相对应的钢纤维周围砂浆基体的微观形貌。

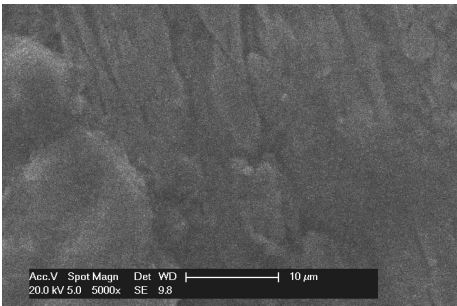


图 11 1.2 mA 外加电流与 0.5% 氯离子耦合腐蚀后钢纤维表面形貌

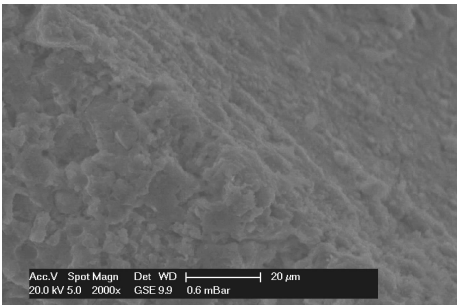


图 12 1.2 mA 外加电流与 0.5% 氯离子耦合腐蚀后钢纤维周围砂浆基体形貌

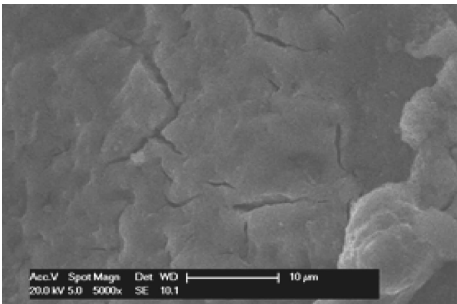


图 13 1.2 mA 外加电流与 3.5% 氯离子耦合腐蚀后钢纤维表面形貌

在相同的外加电流强度作用下,随着氯离子浓度的增高,钢纤维腐蚀程度越来越高,表面产物增多,且越来越疏松,表面裂纹的宽度增大,裂纹数量增多。根据与 ESEM 图上标尺的对比,在氯离子浓

度为 0.5% 时,纤维表面的裂纹不足 $1\text{ }\mu\text{m}$ 宽,而氯离子浓度增大到 5.0% 时,表面裂纹已有 $5\text{ }\mu\text{m}$ 宽了。

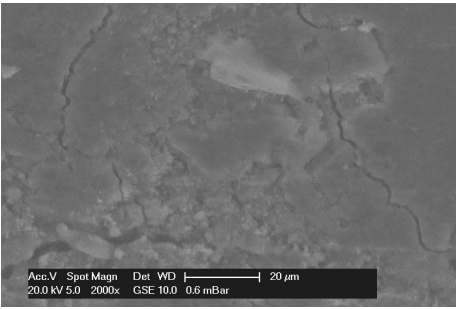


图 14 1.2 mA 外加电流与 3.5% 氯离子耦合
腐蚀后钢纤维周围砂浆基体形貌

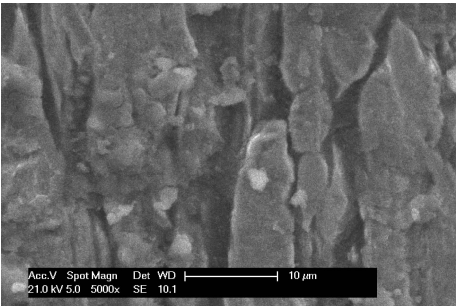


图 15 1.2 mA 外加电流与 5.0% 氯离子耦合
腐蚀后钢纤维表面形貌

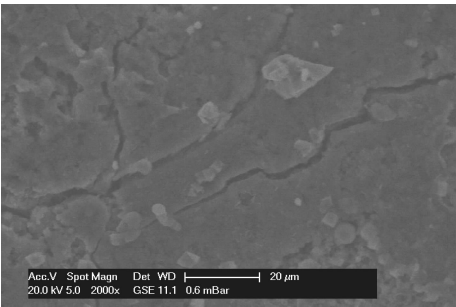


图 16 1.2 mA 外加电流与 5.0% 氯离子耦合
腐蚀后钢纤维周围砂浆基体形貌

砂浆基体的微观照片表明,随着氯离子浓度的增大,砂浆基体中的裂纹数量增多,裂纹宽度增大。这是由于随着氯离子浓度的增大,钢纤维腐蚀加重,腐蚀产物的体膨胀量增大^[15],导致了砂浆基体开裂程度的加剧。

图 17、图 15 和图 18 分别展示了在氯离子浓度 5.0% 时,外加电流强度分别为 0.05 mA、1.2 mA 和 2.0 mA 时,受到腐蚀的钢纤维表面形貌。随着外加电流强度的增大,钢纤维的腐蚀程度增加,钢纤维表面腐蚀产物疏松程度增加,裂纹宽度和裂纹数量也在增加。

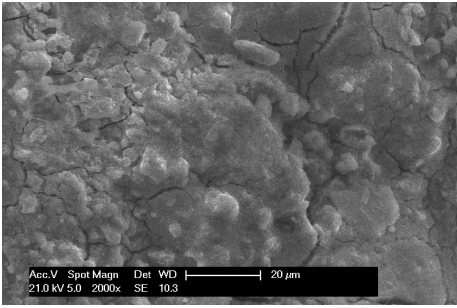


图 17 0.05 mA 外加电流与 5.0% 氯离子耦合
腐蚀后钢纤维表面形貌

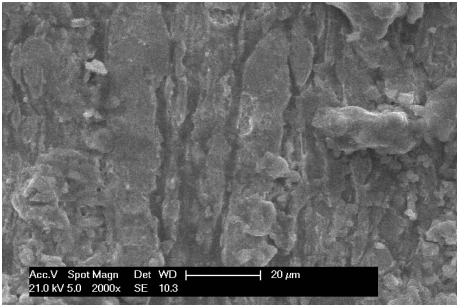


图 18 2.0 mA 外加电流与 5.0% 氯离子耦合
腐蚀后钢纤维表面形貌

钢纤维在氯离子和杂散电流的耦合作用下,发生了严重的锈蚀。尽管本次研究仅在砂浆基体中埋置了单根纤维,纤维体积极小,但是单根纤维的腐蚀产物仍然对纤维周围的砂浆基体产生了一定的膨胀压力,导致基体出现微裂纹。

3 结 论

- (1) 杂散电流与外加电流的大小成正比,存在外加电流强度阈值,小于阈值时,钢纤维中无杂散电流产生。
- (2) 外加电流作用下,钢纤维中产生杂散电流时存在启动电势差,杂散电流随着电势差的增大而增大,随着氯离子浓度的增大,启动电势差降低。
- (3) 随着外加电流强度的增加,钢纤维腐蚀电位降低,极化电阻减小。钢纤维发生腐蚀时的极化电阻介于 $0.8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 0.17 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。
- (4) 杂散电流与氯离子耦合作用下,随着外加电流强度和氯离子浓度的增高,砂浆的抗压强度与抗折强度降低,降低幅度为 10% ~ 20%,抗折强度受到的影响更为明显。
- (5) 杂散电流与氯离子耦合作用下,随着外加电流强度和氯离子浓度的增高,钢纤维表面腐蚀产物增多、表面裂纹的宽度增大、裂纹数量增多,砂浆基体开裂程度加剧。

参考文献:

- [1] Duranceau S J, Johnson W J, Pfeiffer-Wilder R J. A study examining the effect of stray current on the integrity of continuous and discontinuous reinforcing bars[J]. Experimental Techniques, 2011, 35(5): 53-58.
- [2] 陈梦成,王凯,吴泉水.钢筋混凝土杂散电流和氯离子耦合腐蚀试验研究[J].铁道学报,2013, 35(9): 112-117.
- [3] 陈梦成,韩英俊,谢力,等.杂散电流与氯离子耦合作用下钢筋锈蚀[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2015, 31(2): 244-250.
- [4] 耿健,陈伟,孙家瑛,等.复杂环境下钢筋锈蚀特征对混凝土强度影响[J].华中科技大学学报(自然科学版), 2011, 39(3): 43-46.
- [5] 耿健,丁庆军,孙家瑛,等.杂散电流影响下氯离子向混凝土内部的传输特征[J].建筑材料学报, 2010, 13(1): 121-124.
- [6] 朱瑶宏,邹玉生,耿健,等.杂散电流对氯离子在混凝土内部迁移过程的影响[J].武汉理工大学学报, 2012, 34(7): 32-36.
- [7] Kasper T, Edvardsen C, Wittneben G, et al. Lining design for the district heating tunnel in copenhagen with steel fibre reinforced concrete segments[J]. Tunneling and Underground Space Technology, 2008, 23(5): 574-587.
- [8] 孙斌, Benoit de Rivaz.盾构隧道钢纤维混凝土预制管片的服役性能研究[J].市政技术, 2014, 32(2): 155-159.
- [9] Solgaard A O S, Geiker M, Edvardsen C, et al. Observations on the electrical resistivity of steel fibre reinforced concrete[J]. Materials and Structures, 2014, 47(1-2): 335-350.
- [10] 郭丽萍,丁聪,杨波,等.钢纤维混凝土与钢筋混凝土电阻率分析[J].河北工业大学学报, 2014, 43(6): 26-29.
- [11] Solgaard A O S, Carsana M, Geiker M R, et al. Experimental observations of stray current effects on steel fibres embedded in mortar[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 1-12.
- [12] 朱瑶宏,邹玉生,耿健,等.杂散电流对氯离子在混凝土内部迁移过程的影响[J].武汉理工大学学报, 2012, 34(7): 32-36.
- [13] 张鹤,赵炜璇,巴恒静.水灰比和矿物掺合料对混凝土结构中钢筋极化电阻的影响[J].混凝土, 2012(8): 1-4.
- [14] 黄文新,殷素红,李铁锋,等.杂散电流对广州地铁混凝土溶蚀性能影响的加速试验研究[J].混凝土, 2008(8): 17-20.
- [15] 姬永生,张领雷,马会荣,等.氯离子诱发混凝土中钢筋锈蚀的锈蚀层分析[J].中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(11): 4484-4490.

(上接第10页)

参考文献:

- [1] 国家能源局.水工建筑物水泥灌浆施工技术规范:DL/T 5418-2012[S].北京:中国电力出版社,2012.
- [2] 赵存厚,韩伟.四参数灌浆自动监测系统的开发与应用[C]//中国水利学会地基与基础工程专业委员会.2002年水利水电地基与基础学术会议论文集[s.1]:[s.n], 2002.
- [3] 缪志荣,韩伟.我国水工灌浆自动记录仪的发展历程及趋势[J].科技咨询导报, 2006(9): 9.
- [4] 高广义,孙国庆.灌浆自动记录仪在隧道注浆施工中的应用[J].隧道建设, 2009(S2): 189-192.
- [5] 柏龙君,周绍武.基于物联网的灌浆监测系统的应用研究[J].水利水电技术, 2013, 44(4): 14-16.
- [6] 徐力生,陈伟,彭环云,等.高精度动态监测水灰比的核密度计的研制及其应用[J].中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(8): 647-650.
- [7] 徐力生,陈伟,彭环云,等.三参数、大循环灌浆自动记录仪的技术特点和发展趋势[J].水利规划与设计, 2004(3): 79-83.
- [8] 姚振和,陶亦寿,高鸣安,等.灌浆记录仪校验方法研究[J].长江科学院院报, 2013, 30(3): 99-102.
- [9] 徐力生,刘毅.灌浆记录系统中差压式密度传感器的缺陷分析及改进意见[J].水利技术监督, 2009, 17(5): 29-30.
- [10] 宋漪.无需配用油水隔离器的灌浆压力和浆液密度传感器的应用研究[D].长沙:中南大学, 2014.
- [11] 黄立维,符平,张金接.灌浆记录仪新型比重监测设备的研发[C]//水利水电地基与基础工程技术-中国水利学会地基与基础工程专业委员会第12次全国学术会议论文集.北京:中国水利水电出版社, 2013.
- [12] 罗熠.灌浆记录仪发展状况和趋势[J].中国水利, 2010(21): 60-62.
- [13] 谢斌,隆威.三参数灌浆自动记录仪在水利工程中的应用[J].山西建筑, 2013, 39(9): 219-220.
- [14] 中国水利水电科学研究院,北京中水科工程总公司.一种灌浆自动记录仪:201520612839.0[P]. 2015-08-14.
- [15] 中国水利水电科学研究院,北京中水科工程总公司.新型灌浆记录仪比重监测装置:2015101901196300[P]. 2015-08-14.