

电化学法水泥混凝土快速碳化机理及方法研究

李剑¹ 毛安静² 汤彬伟³

1. 江苏常州经济开发区建设和交通局, 中国·江苏 常州 213000

2. 江苏森森工程质量检测有限公司, 中国·江苏 镇江 212000

3. 中铁四局集团有限公司, 中国·安徽 合肥 230022

摘要: 本文深入研究了电化学法水泥混凝土快速碳化的机理及方法。首先阐述了传统混凝土碳化研究方法的局限性, 引出电化学法快速碳化的重要性。通过理论分析、实验研究等手段, 详细探讨了电化学作用下混凝土碳化的反应过程、影响因素。实验部分设计了多组对比试验, 研究了不同参数对碳化效果的影响, 并利用多种测试手段对碳化后的混凝土进行性能分析。结果表明, 电化学法能显著加速混凝土碳化, 且在合适的参数条件下可模拟实际环境中的碳化情况。同时, 本文还对电化学法快速碳化的应用前景和存在问题进行了讨论, 为进一步推动该方法在混凝土耐久性研究等领域的应用提供了理论和实践依据。

关键词: 电化学法; 水泥混凝土; 快速碳化; 机理; 实验研究

Study on the rapid carbonization mechanism and method of cement concrete by electrochemical method

Li Jian¹, Mao Anjing², Tang Binwei³

1. Construction and Transportation Bureau of Jiangsu Changzhou Economic Development Zone, China Jiangsu Changzhou 213000

2. Jiangsu Senmiao Engineering Quality Inspection Co., Ltd., China Jiangsu Zhenjiang 212000

3. China Railway Fourth Engineering Group Co., Ltd., China Anhui Hefei 230022

Abstract: The mechanism and method of rapid carbonization of electrochemical cement concrete are studied deeply. Firstly expounds the limitations of traditional concrete carbonization and the importance of electrochemical method. Through this method, the reaction process and influencing factors of concrete carbonization under electrochemical action are discussed in detail. In the experimental part, several groups of comparative tests were designed to study the influence of different parameters on the carbonization effect, and the performance of the concrete after carbonization was analyzed. The results show that the electrochemical method can significantly accelerate the concrete carbonization, and can simulate the actual environment under the appropriate parameters. At the same time, this paper also discusses the application prospect and existing problems of the electrochemical method, which provides theoretical and practical basis for further promoting the application of the method in concrete durability research.

Keywords: Electrochemical method; Cement concrete; Rapid carbonization; Mechanism; Experimental study

0 引言

近年来, 随着交通运输部提出平安百年品质工程战略, 结构物水泥混凝土的耐久性问题得到广大技术人员的重视。而水泥混凝土碳化则是影响构件使用耐久性的重要因素之一, 由于混凝土随时间而产生碳化, 导致水泥混凝土内部碱性降低, 进而引发钢筋锈蚀、混凝土表面强度降低、混凝土剥落等一系列问题, 严重影响混凝土结构的使用寿命。

在进行混凝土质量评估过程中, 传统的混凝土碳化试验方法通常需要漫长的时间来模拟实际环境中的碳化过程, 且需要大量的人力和物力, 且这种措施对于需要快速评估混凝土的抗碳化性能以及开展相关研究工作存在诸多的问题和不便。

为了快速评估混凝土碳化过程及其危害, 技术人员通常在计算机上建立模型, 这些模型基于计算机模拟数据生成, 其准确性较低, 无法给出精确的评估数据。

目前广泛使用的混凝土快速碳化方法为加速碳化试验方法, 这种方法是将混凝土试件置于高浓度二氧化碳环境中, 同时控制温度、湿度等条件, 加速二氧化碳与混凝土中碱性物质的化学反应, 从而快速模拟混凝土在自然环境中的碳化过程。

这种方法在不同国家和标准规定的试验条件有所差异。例如, 中国标准《T0581-2020 水泥混凝土碳化试验方法》规定, 试验时箱内二氧化碳浓度需保持在 $20\% \pm 3\%$, 相对湿度控制在 $70\% \pm 5\%$, 温度控制在 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。英国采用的是 $4\%\text{CO}_2$ 浓度, 温度为 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 湿度为 $55 \pm 5\%$ 。

此方法在制备试件时, 采用棱柱体混凝土试件, 以 3 块为一组, 棱柱体的长宽比不小于 3; 无棱柱体试件时, 也可用立方体试件, 但数量应相应增加。试件应在 28d 龄期进行碳化试验(掺有掺合料的混凝土可根据特性决定碳化前的养护龄期), 且在试验前 2d 从标准养护室取出, 然后在 60°C 下烘 48h。

经烘干处理后的试件, 除留下一个或相对的两个侧面外, 其余表面应采用加热的石蜡予以密封, 然后在暴露侧面上沿长度方向用铅笔以 10mm 间距画出平行线, 作为预定碳化深度的测量点。

将密封处理的试件放在碳化箱内的支架上, 各试件之间的间距不小于 50mm。试件放入碳化箱后密封, 开动箱内气体对流装置, 徐徐充入二氧化碳, 使箱内二氧化碳浓度保持在规定值。在整个试验期间采取去湿措施, 控制好箱内的相对湿度和温度。碳化试验开始后, 每隔一定时间对箱内的二氧化碳浓度、温度及湿度作一次测定(前 2d 每隔 2h 测定一次, 以后每隔 4h 测定一次)。应在碳化到了 3d、7d、14d 和 28d 时, 分别取出试件, 破型测定碳化深度。

本研究中的电化学法作为一种快速碳化的手段逐渐受到重视。电化学法通过在混凝土试件上施加电场, 加速二氧化碳在混凝土中的传输和反应, 从而实现快速碳化。然而, 目前对于电化学法水泥混凝土快速碳化的机理尚未完全明晰, 其方法的应用也存在一些需要进一步探索和优化的地方。因此, 开展电化学法水泥混凝土快速碳化机理及方法研究具有重要的理论和实际意义。

1 电化学法水泥混凝土快速碳化机理

1.1 混凝土碳化的基本原理

混凝土碳化是指大气中的二氧化碳与混凝土中的碱性物质(主要是氢氧化钙)发生化学反应, 生成碳酸钙和水的过程。其主要反应方程式如下:

在混凝土中, 水泥水化生成大量的氢氧化钙, 使混凝土内部呈现高碱性环境, 这对保护钢筋不锈蚀起到重要作用。当二氧化碳通过混凝土的孔隙进入内部并与氢氧化钙发生反应后, 混凝土的碱性逐渐降低, 当 pH 值降低到一定程度(一般认为 $\text{pH} < 9$) 时, 钢筋表面的钝化膜被破坏, 从而引发钢筋锈蚀, 同时, 混凝土表面碱化后, 硬度增加, 而强度降低, 致使混凝土表面逐渐出现裂缝、剥落等严重的病害。

1.2 电化学作用下的碳化加速原理

在电化学法快速碳化过程中, 将混凝土试件一端安装正极, 浸入到电解液中, 同时将负极放入电解液, 通过施加电场, 使电解液电解, 从而改变了混凝土内部的离子传输和化学反应环境。

电解液中的酸性物质在电场作用下, 会向混凝土孔隙中进行定向迁移, 同时, 混凝土中的离子(如钙离子、氢氧根离子等)也会发生定向迁移。二氧化碳在混凝土中的传输过程可以看作是碳酸根离子的扩散过程, 电场的存在加速了碳酸根离子向混凝土内部的扩散速度, 使得二氧化碳能够更快地与氢氧化钙等碱性物质接触并发生反应。

电场的施加还可能改变混凝土内部的微观结构, 使孔隙结构发生一定程度的变化, 增加了二氧化碳的传输通道, 进一步促进了碳化反应的进行。此外, 电化学过程中可能产生的一些副反应, 如电极表面的析氢、析氧反应等, 也可能对混凝土的碳化过程产生间接影响。

1.3 影响电化学法快速碳化的因素

1.3.1 电场强度

电场强度是影响电化学法快速碳化的关键因素之一。一般来说, 电场强度越大, 离子的迁移速度越快, 二氧化碳的传输和反应也越迅速, 碳化速度也就越快。然而, 过高的电场强度可能会对混凝土的结构造成破坏, 影响试验结果的准确性和可靠性。

1.3.2 通电时间

通电时间的长短直接影响碳化的程度。随着通电时间的增加, 碳化反应不断进行, 混凝土的碳化深度逐渐增大。但过长的通电时间会导致试验周期延长, 增加试验成本。

1.3.3 混凝土配合比

不同的混凝土配合比会影响其内部的孔隙结构、碱性物质含量等, 从而对电化学法快速碳化产生影响。例如, 水灰比的大小会影响混凝土的密实程度, 进而影响二氧化碳的传输; 水泥品种和用量的不同会导致混凝土中碱性物质的含量和分布不同, 影响碳化反应的速率。

1.3.4 环境因素

环境温度、湿度等因素也会对电化学法快速碳化产生一定影响。较高的温度和湿度有利于二氧化碳的溶解和传输,促进碳化反应的进行。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

为了进行快速试验,本研究采用较低强度等级的混凝土试件进行试验,采用 C15 强度等级的水泥混凝土进行试验。

水泥选用 P.O32.5 普通硅酸盐水泥,其各项性能指标符合相关标准要求。

细骨料采用天然河砂,细度模数采用 2.8 左右,粗骨料采用碎石,其级配良好,质量符合规范要求。

根据试验需要,选用适量的减水剂,以改善混凝土的工作性能。

2.2 试验设备

电化学快速碳化试验装置采用自行设计搭建电化学快速碳化试验装置,主要包括直流电源、电极系统、试验槽等部分。电极采用不锈钢电极,与混凝土试件紧密接触,通过直流电源施加稳定的电场。

压力试验机。用于测试混凝土试件的抗压强度。

电子显微镜。观察碳化前后混凝土的微观结构变化。

碳化深度测量仪。测量混凝土试件的碳化深度。

2.3 试件制备

按照设计的混凝土配合比,将水泥、骨料、外加剂和水进行搅拌,制成尺寸为 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 300\text{mm}$ 的长方体试件。试件成型后在标准养护条件下养护至 28d 龄期。

2.4 试验方法

分组试验:将养护好的试件分为多组,每组试件数量为 3 个。分别设置不同的电流密度(如 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$)、通电时间(如 14d、28d、56d)等参数进行试验。

电化学快速碳化试验。将试件放入试验槽中,连接好电极系统,接通直流电源,按照设定的参数进行电化学快速碳化试验。试验过程中,定期观察试件的变化情况,并记录相关数据。

性能测试。试验结束后,对碳化后的试件进行各项性能测试。采用酚酞酒精溶液测量试件的碳化深度,在试件的新鲜断面上喷洒酚酞酒精溶液,根据颜色变化确定碳化深度;使用压力试验机测试试件的抗压强度;利用电子显微镜观察试件的微观结构变化。

3 实验结果与分析

3.1 碳化深度分析

不同电场强度和通电时间下混凝土试件的碳化深度变化情况。通过试验数据分析,随着电场强度的增加和通电时间的延长,碳化深度逐渐增大。在相同通电时间下,电场强度为 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的碳化深度明显大于电场强度为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的碳化深度。在相同电场强度下,通电时间为 56d 时的碳化深度也大于通电时间为 14d 和 28d 时的碳化深度。这表明电场强度和通电时间对混凝土的碳化深度有显著影响,与前面的理论分析相符。

3.2 抗压强度分析

不同碳化条件下混凝土试件抗压强度的变化情况。通过抗压强度数据分析可以发现,随着碳化程度的加深,混凝土的抗压强度呈现下降趋势。这是因为碳化反应导致混凝土内部的微观结构发生变化,氢氧化钙被碳酸钙取代,使得混凝土的胶凝结构受到一定程度的破坏,从而降低了其抗压强度。在相同碳化程度下,不同配合比的混凝土试件抗压强度下降幅度有所不同,这与混凝土的内部结构和组成有关。

3.3 微观结构分析

通过电子显微镜观察碳化前后混凝土的微观结构发现,未碳化的混凝土微观结构较为致密,水泥水化产物形成了连续的网络结构。而碳化后的混凝土微观结构发生了明显变化,孔隙率增大,部分水泥水化产物被分解,出现了一些空洞和裂缝。这进一步解释了碳化导致混凝土抗压强度下降的原因。

4 电化学法快速碳化与实际环境碳化的相关性研究

4.1 相关性分析方法

为了研究电化学法快速碳化与实际环境碳化的相关性,选取了部分在实际环境中暴露一定时间的混凝土结构构件,同时制作相同配合比的混凝土试件进行电化学法快速碳化试验。对实际环境中碳化的构件和电化学法快速碳化的试件进行碳化深度、抗压强度等性能测试,并对比分析测试结果。

4.2 相关性结果

通过对比分析发现,在合适的参数条件下,电化学法快速碳化后的混凝土性能变化趋势与实际环境中碳化的情况较为相似。例如,在实际环境中,随着暴露时间的增长,混凝土碳化深度逐渐增加,抗压强度逐渐降低;在电化学法快速碳化试验中,随着电场强度的增加和通电时间的延

长,也呈现出类似的规律。

进一步对碳化深度和抗压强度的具体数据进行相关性分析,得到碳化深度的相关系数为 0.76,抗压强度的相关系数为 0.81。较高的相关系数表明电化学法快速碳化在一定程度上能够模拟实际环境中的碳化过程,为快速评估混凝土在实际环境中的耐久性提供了可能。然而,由于实际环境的复杂性,如环境中二氧化碳浓度的波动、温湿度的变化以及其他化学物质的影响等,电化学法快速碳化与实际环境碳化之间仍存在一定的差异。

4.3 电化学法水泥混凝土快速碳化方法的优化

基于上述实验结果和相关性研究,对电化学法快速碳化的参数进行优化。综合考虑碳化速度和对混凝土结构的影响,确定最佳电场强度范围在 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 1.5\text{mA}/\text{cm}^2$,最佳通电时间范围为 14d~28d。在这个参数范围内,既能保证较快的碳化速度,又能避免因电场强度过大或通电时间过长对混凝土结构造成过度损伤,从而更准确地模拟实际环境中的碳化情况。

为了提高电化学法快速碳化试验的准确性和稳定性,对试验装置进行改进。在电极系统方面,采用新型的电极材料和设计,提高电极与混凝土试件的接触均匀性,减少电极极化现象的发生。同时,对试验槽进行优化设计,增加温度和湿度的控制装置,使试验环境更加稳定,减少环境因素对试验结果的影响。

为了进一步提高快速碳化的效果和模拟实际环境的能力,可以将电化学法与其他方法相结合。例如,在电化学快速碳化之前,对混凝土试件进行一定程度的干湿循环处理,模拟实际环境中混凝土结构干湿交替的情况,使混凝土内部的孔隙结构更加接近实际状态,从而促进二氧化碳的传输和碳化反应的进行。或者在电化学快速碳化过程中,适当调整二氧化碳的浓度,使其更符合实际环境中的变化情况。

4.4 电化学法快速碳化存在问题

电化学法快速碳化能够在较短时间内模拟混凝土在实际环境中的碳化过程,为研究混凝土的耐久性提供了一种高效的手段。通过快速碳化试验,可以快速评估不同配合比、外加剂等因素对混凝土抗碳化性能的影响,为混凝土耐久性设计提供依据。

在实际工程中,对于已建成的混凝土结构,可以采用电化学法快速碳化技术对其进行现场检测和评估。通过快速碳化试验,可以快速了解混凝土结构的碳化情况,判断其耐久性状况,为结构的维护和修复提供参考。

在新型混凝土材料的研发过程中,需要快速评估材料的抗碳化性能。电化学法快速碳化可以满足这一需求,加速新型混凝土材料的研发进程,推动混凝土材料的不断创新和发展。

但是,电化学快速碳化仍然存在一些问题。主要表现在以下几个方面。

机理研究不够深入。虽然目前对电化学法水泥混凝土快速碳化的机理有了一定的认识,但仍存在一些不清楚的地方。例如,电场与混凝土内部微观结构之间的相互作用机制、电化学过程中副反应对碳化的具体影响等,需要进一步深入研究。

试验结果的离散性。由于混凝土材料的复杂性和试验过程中多种因素的影响,电化学法快速碳化试验结果存在一定的离散性。这给试验结果的准确性和可靠性带来了挑战,需要进一步优化试验方法和条件,减少试验误差。

实际应用的局限性。尽管电化学法快速碳化在模拟实际环境碳化方面取得了一定的进展,但与实际环境的复杂性相比,仍存在一定的差距。在实际应用中,需要充分考虑实际环境的各种因素,对试验结果进行合理的修正和评估。

5 结语

本文通过理论分析、实验研究等手段,对电化学法水泥混凝土快速碳化的机理及方法进行了系统的研究,得出以下主要结论:

电化学法通过电场作用加速二氧化碳在混凝土中的传输和反应,实现快速碳化。电场强度、通电时间、混凝土配合比和环境因素等对电化学法快速碳化有显著影响。

实验结果表明,随着电场强度的增加和通电时间的延长,混凝土的碳化深度增大,抗压强度下降。微观结构分析显示,碳化导致混凝土内部孔隙率增大,胶凝结构受到破坏。

在合适的参数条件下,电化学法快速碳化后的混凝土性能变化趋势与实际环境中碳化的情况较为相似,具有一定的相关性,但由于实际环境的复杂性,两者仍存在差异。

通过参数优化、试验装置改进以及与其他方法结合等措施,可以进一步提高电化学法快速碳化的效果和模拟实际环境的能力。

电化学法快速碳化在混凝土耐久性研究、工程质量检测与评估以及新型混凝土材料研发等方面具有广阔的应用前景,但目前在机理研究、试验结果离散性和实际应用局限性等方面还存在一些问题,需要进一步深入研究和改进。

未来的研究可以围绕深入揭示电化学法快速碳化的机理、降低试验结果的离散性以及提高其在实际工程中的应用准确性等方面展开,以推动电化学法在混凝土领域的广泛应用和发展。

参考文献:

- [1] 黄玉龙,潘智生,胥亦刚等. 火灾高温对 PFA 混凝土强度及耐久性的影响: 吴中伟院士从事科教工作六十年学术讨论会论文集, 2004[C].
- [2] 朋改非,李斌,马强等. 火灾高温下高性能混凝土的裂纹扩展与爆裂的关系[J]. 混凝土, 2001(7):15-18.
- [3] 高润东,许清风,李向民等. 高温后混凝土抗氯离子渗透性能的试验研究[J]. 建筑材料学报, 2014,17(4).
- [4] 张国荣,韩依璇,Skoczylas Fr é d é ric,等. 混凝土气体渗透性测试技术研究[J]. 硅酸盐通报, 2015,v.34(s1): 124-130.
- [5] 桂强,秦敏峰,李克非. 水泥基材料气体渗透性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2015,043(10):1500-1510.