Mater. Rep. B, 2020, Vol. 34, No. 1
DOI: 10.11896/cldb.18120112
http://www.mater-rep.com http://www.mr-int.net

[补充信息]

双向电迁移后混凝土内钢筋氢含量变化及影响

谢振康[1,2]，金伟良[1]，毛江鸿[2,✉]，张 军[2]，樊玮洁[2]，夏 晋[1]

1 浙江大学结构工程研究所，杭州 310058
2 浙江大学宁波理工学院，宁波 315100

[Supplementary Information]

Variation and Impact of Hydrogen Content of Reinforcing Bars in Concrete Caused by Bidirectional Electromigration

XIE Zhenkang[1,2], JIN Weiliang[1], MAO Jianghong[2,✉], ZHANG Jun[2], FAN Weijie[2], XIA Jin[1]

1 Institute of Structural Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China
2 Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China

实验试剂与仪器

本实验中电化学除氯采用的试剂为饱和氢氧化钙溶液，双向电迁移采用的电解液为 1 mol/L 的三乙烯四胺（TETA）溶液，用磷酸调节 pH 值至 10 左右。测氢含量的钢筋样品通过车床车削得到，在车削过程边车削边加无水乙醇。进行钢筋内氢含量检测前，用丙酮超声清洗。

通电过程采用的电源为最大电压 60 V、最大电流 5 A 的直流电源。钢筋内氢含量通过美国 LECO 氧氮氢分析仪 ONH836 进行检测，检测样品的尺寸需满足直径不大于 5 mm、长度不大于 10 mm。钢筋恒应变速率拉伸试验通过济南联工 CMT-300 电子式万能试验机进行。

双向电迁移

双向电迁移技术是一种新型的钢筋混凝土耐久性提升技术。区别于已有的电化学除氯技术，双向电迁移侧重于氯离子排出和阻锈剂迁入两方面。以混凝土结构中的钢筋作为阴极，外部的金属网作为阳极，在电场作用下，阻锈剂阳离子迁至钢筋表面形成保护层的同时，有害阴离子被排出混凝土保护层。

电化学修复过程钢筋表面析氢

双向电迁移修复过程钢筋表面可能发生的反应为：

耗氧反应：
$$2H_2O + O_2 + 4e^- = 4OH^- \quad \text{(S1)}$$

析氢反应：
$$2H^+ + 2e^- = H_2 \quad \text{(S2)}$$

✉ jhmao@nit.zju.edu.cn

双向电迁移修复电极反应符合化学平衡原理，即施加电位达到反应平衡电位时，电极反应将会处于动态平衡的状态。平衡电位用著名的 Nernst 方程表示：

$$E_e = E_b + \frac{RT}{nF} ln\left(\prod_j a_j^{v_j}\right) \tag{S3}$$

参比电极为标准氢电极，耗氧反应和析氢反应的平衡电位简化后分别为：

$$E_{e(OH^-/O_2)} = C_{O_2} - \frac{2.303RT}{F} pH \tag{S4}$$

$$E_{e(H_2/H^+)} = C_{H_2} - \frac{2.303RT}{F} pH \tag{S5}$$

式中：E_e 为平衡电位；E_b 为标准电极电位，其值由温度、压强决定；R 为理想气体常数，8.314 J/(K·mol)；T 为热力学温度，K；F 为 Faraday 常数，9.65×10^4 C/mol；a 为物质的活度（液体相）或物质的逸度（气相），mol/cm^3 或 atm。式中右下标中采用还原体/氧化体形式表示相应电极系统。

由式（S4）和式（S5）可知，耗氧反应与析氢反应的平衡电位 E_e 均与 pH 值呈线性关系，斜率为 -2.303RT/F，绘制 E_e-pH 曲线如图 S1 所示。

根据腐蚀电化学原理，当 $E - E_{e(OH^-/O_2)} > 0$ 时，即电极电位位于 A1 区域时，电极反应向阳极反应的方向进行，式(S-4)从右往左进行。因为混凝土内不存在 H_2，此时式(S-4)尚未发生。当 $E - E_{e(OH^-/O_2)} < 0$，$E - E_{e(H_2/H^+)} > 0$，即电极电位位于 A2 区域时，电极反应朝耗氧反应方向进行，式(S-4)从左向右进行，式(S-5)尚未发生。当 $E - E_{e(H_2/H^+)} < 0$，即电极电位位于 A3 区域时，电极反应朝析氢反应方向进行，式(S-4)与式(S-5)均从左向右进行。

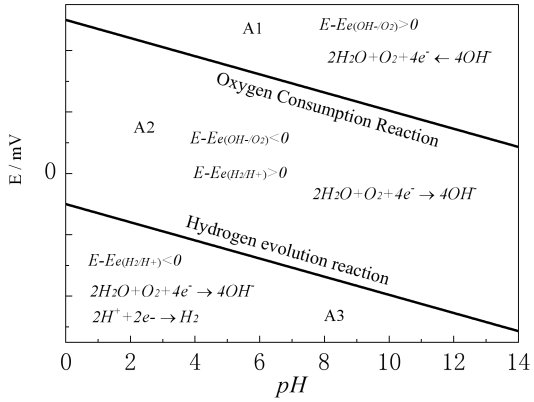

图 S1 耗氧反应和析氢反应对应的 E_e-pH 关系图

Fig.S1 E_e-pH diagram of oxygen consumption reaction and hydrogen evolution reaction

钢筋内氢含量测试

氢含量测试原理：采用惰性气体熔融原理来检测，将制备好的试样投入经脱气的石墨坩埚中，在流动惰性气体中，用脉冲电极炉高温加热熔融，试样中的 H 以 H_2 形式释放，并经热稀土氧化铜氧化成 H_2O，通过专用红外检测池检测 H_2O，之后转换计算出氢含量。

钢筋恒应变速率拉伸试验

在钢筋恒应变速率拉伸试验中，拉伸的应变速率一般在 10^{-4}~10^{-7} s^{-1} 范围内，在这个应变速率拉伸范围内，可以反映裂纹的生成及扩展过程，因此较大的拉伸速率无法较好反映钢筋的氢脆敏感性。本工作中的恒应变速率拉伸试验的拉伸速率取 0.1 mm/min，采用济南联工 CMT-300 电子式万能试验机。

钢筋电镜扫描

当钢筋拉伸试样受拉应力作用，在应力-应变曲线的最高点时，钢筋局部区域产生颈缩，同时钢筋由单向应力状态变为三向应力状态。颈缩区域在三向应力作用下，钢筋塑性变形难以继续发展，导致钢筋中心区域处夹杂物或第二相质点碎裂，或使夹杂物质点与基体界面脱离而形成微孔。微孔在应力作用下不断发展和聚合就形成显微裂纹。微孔形核发展和聚合的过程会在钢筋断口留下明显的痕迹，也就是本工作在电镜扫描下观察到的深浅不一的韧窝。

氢脆引起的断裂一般呈现部分脆性断裂的特征，如韧窝变小、变浅，韧窝数量增加，断面出现河流花样裂纹，呈现准解离特征。电镜扫描下的韧窝断口是一些深浅不一的圆形或椭圆形凹坑，韧窝大小、深浅及数量取决于钢筋断裂时夹杂物或第二相粒子的大小、间距、数量及钢筋本身的塑性和试验温度。

恒应变速率拉伸试验后，将断裂钢筋切取约 5~10 mm 断口。采用无水乙醇进行超声清洗 5 min，待其自然干燥后，用密封干燥袋保存。

本工作采用浙江大学环境扫描电镜实验室的 FEI Quanta 650 FEG 扫描电镜观察断面形貌特征，分别观察断口的微观形貌，分析断裂类型。