



混凝土耐久性监测传感器的研制及应用^{*}

汤雁冰, 王胜年

(中交四航工程研究院有限公司, 水工构造物耐久性技术交通行业重点实验室, 广东 广州 510230)

摘要: 研制了可预埋于混凝土结构中, 能够实时监测混凝土中钢筋腐蚀电位、腐蚀速率、氯离子浓度和 pH 值的耐久性监测传感器, 并对传感器的性能进行研究。研究表明: 在测试的时间范围内, 传感器能够较好地反映混凝土中氯离子浓度、pH 值、钢筋腐蚀电位和腐蚀速率的变化趋势, 可以用于监测混凝土结构的耐久性健康状况。

关键词: 预埋式传感器; 耐久性监测; 氯离子浓度; pH 值

中图分类号: TV 431 文献标志码: A 文章编号: 1002-4972(2015)03-0099-05

Preparation and properties of a pre-embeddable monitoring sensor in concrete

TANG Yan-bing, WANG Sheng-nian

(Key Laboratory of Harbor & Marine Structure Durability Technology, Ministry of Communications,
CCCC Fourth Harbor Engineering Institute Co., Ltd., Guangzhou 510230, China)

Abstract: A pre-embedded durability monitoring sensor, which of it could monitor corrosion potential of rebar, corrosion rate of rebar, chlorine ions concentration and pH for concrete structures was prepared. The properties were also investigated in concrete in laboratory. The results show that the monitoring results could reflect the variety trend of the corrosion potential of rebar, the corrosion rate of rebar, the chlorine ions concentration and the pH value of the concrete structures. It could be used to monitor the durability status of the concrete structures.

Keywords: pre-embedded sensor; durability monitoring; chlorine ions concentration; pH value

氯离子侵入和混凝土碳化引起钢筋的锈蚀是混凝土结构耐久性下降的最主要原因^[1], 严重威胁混凝土结构的服役安全性。因此, 密切了解钢筋所处的化学环境和腐蚀状态及腐蚀速率, 对钢筋混凝土结构的科学维护、结构的安全性和耐久性评价具有重大的意义。

传统的混凝土结构耐久性评价方法主要是采用取钻粉取样的方式, 通过对粉样进行化学分析从而掌握混凝土结构的耐久性状况。该方法费时、费钱, 对混凝土结构具有破坏性, 且无法实现实时获取耐久性数据。混凝土结构中氯离子侵入和混凝土碳化引起钢筋的腐蚀主要是电化学腐蚀, 电化学监测方法具有原位、无损、快速等特点。

因此研制多功能电化学传感器对钢筋的腐蚀状态、腐蚀速率及其表面的化学环境进行实时监测从而全面掌握混凝土结构的耐久性状况, 已成为耐久性监测技术发展的必然趋势。

早在 20 世纪 80 年代就出现了基于宏观电池原理制成的“梯型阳极”监测传感器和 Corro-Watch 环状阳极耐久性监测传感器。基于这种原理的耐久性监测技术只能定性的判断钢筋是否发生腐蚀, 对其腐蚀速率及各耐久性参数无法监测^[2]。缘于此, 美国 VTI 公司开发出了基于线性极化技术直接测量钢筋腐蚀速率的 ECI 型埋入式耐久性监测仪, ECI 内置氯离子探针可实现对钢筋腐蚀速率、氯离子浓度和混凝土电阻率的实时监测^[3]。

收稿日期: 2014-12-18

^{*}基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2011BAG07B00, 2011BAG07B04)

作者简介: 汤雁冰 (1982—), 男, 博士, 高级工程师, 从事海港工程腐蚀与防护及耐久性监测研究工作。

混凝土的 pH 值是影响混凝土耐久性的重要因素,它与各失效过程均紧密相关,但 ECI 传感器不具备对 pH 值进行实时监测功能。林昌健等^[4]研究过可以同时监测混凝土中钢筋腐蚀电位、腐蚀速率、氯离子浓度和 pH 值的预埋式多功能传感器,采用 Mn/MnO₂参比电极,其稳定性、经济性和使用寿命不佳,且尚未得到推广应用。

本文研制开发可实时监测混凝土中钢筋腐蚀电位、腐蚀速率、氯离子浓度和 pH 值的预埋式多功能传感器,并在混凝土中开展相关的监测研究以及工程试点应用,最终实现工程推广应用,填补国内空白。

1 试验方法

1.1 氯离子探针的制备

将尺寸为 $\phi 2 \times 40$ mm 的棒状纯 Ag (99.99%) 与铜电缆的铜丝焊接后用环氧树脂对焊接处进行密封,以防止电偶腐蚀的发生。Ag 棒经 600#砂纸均匀打磨后,放入丙酮溶液中除去表面的油污,用水清洗后放入 5% 的硝酸溶液中 1 min 以除去表面的氧化物,再将银棒放入酒精中用超声波进行清洗。将清洗后的银棒放入电解池中,银棒作为阳极,MMO 钛基混合金属氧化物作为阴极,饱和甘汞电极作为参比电极,采用 CS300 电化学工作站以 1 mA/cm² 的电流密度在 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中阳极极化 30 min 制得 Ag/AgCl 氯离子探针。探针呈黑紫色,经肉眼观察无缺陷后将其放入 0.1 mol/L 的 KCl 溶液中待用。

1.2 pH 值探针的制备

将 $\phi 2 \times 40$ mm 的棒状纯钛 (99.99%) 用 600#砂纸打磨后放入 10% 的 NaOH 溶液中煮沸并保持 5 min,然后再放入浓 HCl 中煮沸并保持 10 min,取出后经二次蒸馏水清洗后放入无水乙醇中备用。

配制 1 g/L 的六氯铈酸铵溶液,将备用的钛棒浸入六氯铈酸铵溶液中蘸涂均匀后置于 $(75 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的箱式电阻炉中烘 0.5 h,重复 3 ~ 5 次,再以 10 °C/min 的升温速度加热到 $(720 \pm 5)^\circ\text{C}$,并恒温 0.5 h,随炉冷却至室温,制得 Ti/IrO₂ 探针,探针的一端与铜电缆焊接后对焊接处进行密封,将制得的 Ti/IrO₂ 探针放入饱和 Ca(OH)₂ 溶液待用。

1.3 参比电极

参比电极采用自行研制的稳定性高、经济性好的 Ag/AgCl 凝胶参比电极^[5] (图 1)。内部电解质为 0.5 mol/L 的采用甲基纤维素凝胶电解质以降低电解质流失速度,提高参比电极的使用寿命。

1.4 钢筋电极、辅助电极

钢筋电极采用普通的 Q235 钢,加工成 $\phi 10 \times 15$ mm 的棒状形状,经 600#砂纸打磨后,用酒精和丙酮清洗,并用蒸馏水冲洗干净后吹干待用。辅助电极采用耐蚀性较好的 316L 不锈钢,加工成 46 mm × 44 mm × 2 mm 片状,并在其上加工 2 个半径分别为 6 mm 和 8 mm 的圆孔,经 600#砂纸打磨后,用酒精和丙酮清洗,并用蒸馏水冲洗干净后吹干待用。

1.5 多功能传感器的封装

采用硬度高、耐蚀性好、与混凝土相容性好的尼龙制作一个长方形壳体,壳体上表面设有水平凹槽。将设有 2 个圆孔的辅助电极 (316 不锈钢) 平铺于传感器外壳上表面的凹槽内,采用环氧树脂将辅助电极固定于凹槽内。钢筋电极和参比电极采用螺纹连接的方式沿尼龙外壳的轴向安装固定于外壳内腔,其工作面露于外壳表面,并与辅助电极上表面维持在同一水平面。Cl⁻ 探针、pH 值探针安置于壳体上表面的水平凹槽内并用环氧树脂加以固定。所研制的多功能传感器的实物如图 1 所示。

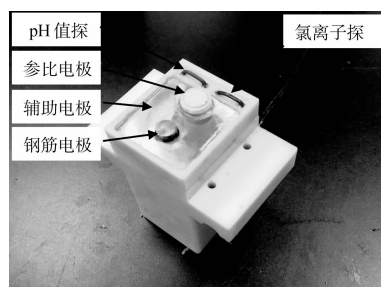


图 1 传感器实物

1.6 多功能传感器的性能实验

将研制的传感器 (图 1) 预埋于混凝土中,混凝土的配合比见表 1。混凝土试件经标准养护 7 d 后,开始监测钢筋的腐蚀电位、腐蚀速率、氯离子探针电位和 pH 值探针电位。为加速氯离子的扩

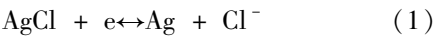
散过程, 监测过程中将混凝土试件浸泡于浓度为 5% 的 NaCl 溶液中 1~2 周, 再将其从溶液中取出, 置于空气中 1~2 周, 循环往复。监测数据的收取是在混凝土试件浸泡盐水 1~2 周后采集的。

表 1 混凝土配合比				
组成	水	水泥	砂	石子
质量/kg	180	360	733	1 107

2 结果与讨论

2.1 氯离子探针性能

Ag/AgCl 电极在 KCl 溶液中主要发生如下的电极反应:



该电极反应的电极电位可根据能斯特方程进行计算, 如式(2)所示:

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{nF} \lg[\text{Cl}^-] \tag{2}$$

式中: E 为电极电极; E_0 为标准状态下电极电位; R 为气体常数; T 为绝对温度; n 为电荷转移个数; F 为法拉第常数。

根据式(2), 只要测出 Ag/AgCl 氯离子探针在不同氯离子浓度下的电极电位, 就可以计算出具体的氯离子浓度, 因此, 电极电位的测量准确程度决定了氯离子浓度的测量准确程度。图 2 给出了 25℃ 下, Ag/AgCl 氯离子探针在不同氯离子浓度中的电极电位 (相对于饱和甘汞电极)。

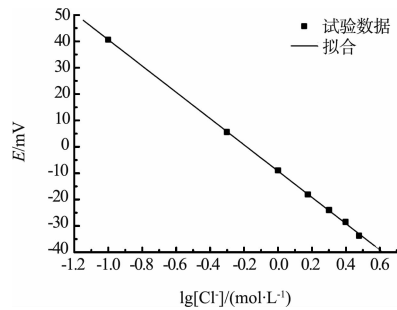
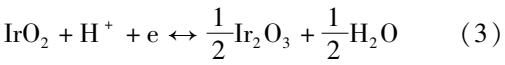


图 2 Ag/AgCl 氯离子探针的电位与氯离子浓度的对应关系

从图 2 中可以看出: Ag/AgCl 氯离子探针的电极电位与氯离子浓度的对数呈很好的线性关系, 表明所研制的 Ag/AgCl 氯离子探针的性能良好, 可以根据测得的氯离子探针的电极电位推算出混凝土中的氯离子浓度。

2.2 pH 值探针性能

Ti-TrO₂ pH 探针的工作原理与氯离子探针相似, Ti-TrO₂ pH 探针在混凝土孔液中主要发生如下的电极反应:



该电极反应的电极电位可根据能斯特方程进行计算, 如公式(4)所示:

$$E = E_0 + \frac{2.303RT}{nF} \lg[\text{H}^+] = E_0 - \frac{2.303RT}{nF} \tag{4}$$

式中: 符号的含义与式(2)中的一致。

根据式(2), 只要测出 Ti-TrO₂ pH 探针在混凝土中的电极电位, 即可计算出混凝土中的 pH 值, 因此, 电极电位的测量准确程度决定了 pH 值的测量准确程度。图 3 给出了 25℃ 下, Ti-TrO₂ pH 探针在不同 pH 值的 NaOH 溶液中的电极电位 (相对于饱和甘汞电极)。

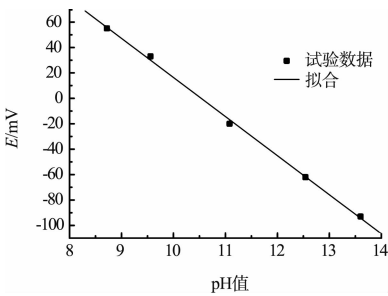


图 3 pH 值探针的电极电位随 pH 值的变化曲线

从图 3 可以看出: Ti-TrO₂ pH 探针的电极电位与溶液的 pH 值呈很好的线性关系, 表明所研制的 Ti-TrO₂ pH 探针的性能良好, 可以用来监测混凝土孔隙液中的 pH 值。

2.3 多功能传感器的性能

2.3.1 氯离子浓度监测

氯离子侵入混凝土内部诱发钢筋锈蚀是导致混凝土耐久性劣化的最主要原因之一^[1], 监测混凝土中的氯离子浓度变化情况对掌握混凝土结构耐久性健康至关重要。根据能斯特方程和 2.1 的研究结果知: 当混凝土中的氯离子浓度增加时, 氯离子探针的电极电位会逐渐降低。图 4 为氯离子探针的电极电位随时间的变化趋势, 可以看出: 前 20 d, 氯离子探针的电极电位下降得较快, 这

主要是因为混凝土水化使得混凝土内部的水分减少，引起混凝土空隙液中的氯离子浓度升高；20 d 之后，氯离子探针的电极电位趋于平稳并略呈下降趋势，这主要是由于溶液中的氯离子向混凝土内部的缓慢扩散导致的。由于混凝土体系的复杂性和温湿度的影响，要想准确测得混凝土中的氯离子浓度，尚需要做进一步的研究。

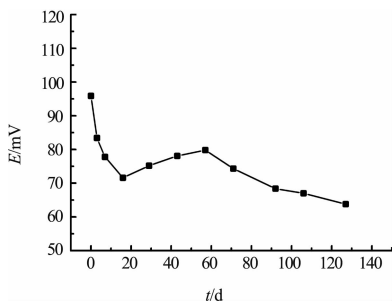


图 4 氯离子浓度监测结果

2.3.2 pH 值监测

混凝土发生碳化，导致混凝土内部 pH 值降低，当 pH 值下降到一定值后，钢筋表面生成的一层具有保护作用的致密的钝化膜就会被破坏，钢筋发生腐蚀^[6]，因此，通过监测混凝土中的 pH 值变化以掌握混凝土结构的耐久性健康状况。根据能斯特方程和 2.2 的研究结果，当混凝土中的 pH 值升高时，pH 值探针的电极电位会降低。图 5 是 pH 值探针的电极电位随时间的变化关系，可见：在测试的前 20 d 内，pH 值探针的电位下降比较明显，表明混凝土内部的 pH 值明显升高，这主要是由于水化作用使得混凝土内部的 pH 值升高；20 d 之后，由于混凝土内部的水化趋于平缓，此时混凝土内部的 pH 值缓慢升高，所以 pH 值探针的电极电位呈缓慢下降趋势。结果表明：pH 值探针能很好地反映混凝土中的 pH 值变化情况。

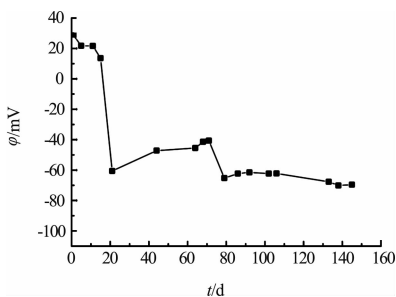


图 5 pH 值监测结果

2.3.3 钢筋腐蚀电位的监测

钢筋处于不同的腐蚀状态（活化和钝化），其表面发生的电化学反应不尽相同，其电极电位亦不相同，因此，通过监测钢筋的腐蚀电位可以定性地判断钢筋的腐蚀状态，图 6 是钢筋腐蚀电位相对于内置的 Ag/AgCl 参比电极和外置的饱和甘汞电极的监测结果。

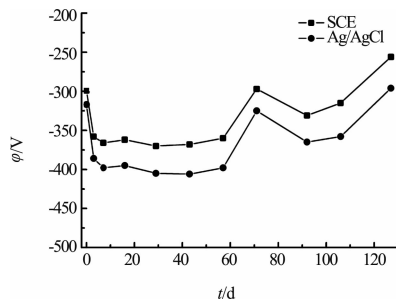


图 6 钢筋腐蚀电位监测结果^[5]

可以看出：钢筋的腐蚀电位相对于这两种参比电极呈现了良好的一致性，因此，用所研制的传感器监测得到的钢筋腐蚀电位具有较高的准确性。

2.3.4 钢筋腐蚀速率的监测

当钢筋发生腐蚀时，其腐蚀速率会显著增加，钢筋的腐蚀速率可以直接用于判断钢筋的腐蚀状态。图 7 是采用电化学阻抗测得的钢筋腐蚀的电化学转移电阻。

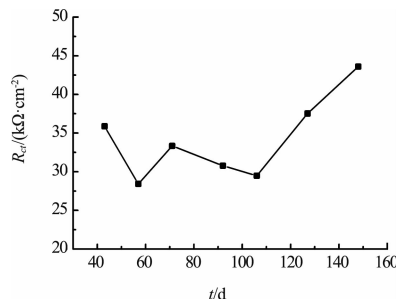


图 7 钢筋的腐蚀速率

可以看出：电化学转移电阻的值较大，表明此时钢筋仍处于钝化状态，钢筋尚未发生点蚀破坏。

3 工程应用

3.1 工程概况

港珠澳大桥是连接香港特别行政区、广东省珠海市、澳门特别行政区的大型跨海通道，大桥跨越珠江口伶仃洋海域，是国家高速公路网规划

中珠江三角洲地区环线的组成部分和跨越伶仃洋海域的关键性工程。

大桥主体工程由桥梁工程和岛隧工程组成,海中桥隧工程总长约 35.6 km。岛隧工程由 2 个面积约 10 万 m² 的人工岛以及长约 6.7 km 的沉管隧道组成,桥梁工程长约 28.9 km,其中,香港段长约 6 km,粤港澳三地共建的主体工程长约 22.6 km。

3.2 监测点位置

伶仃洋海域具有高热、高湿和高盐度的特点,相似环境下工程调研结果表明:该海域下,钢筋混凝土结构因氯离子侵入诱发钢筋锈蚀,导致耐久性下降的现象十分严重^[7-9],严重威胁了大桥的耐久性和服役安全性。要实现大桥主体混凝土结构 120 a 的耐久性设计使用寿命,除科学的设计、精细的施工外,尚须在运营期实施耐久性监测以实时掌握大桥的耐久性健康状况,确保大桥的安全运营。港珠澳大桥的混凝土构件主要由桥墩、承台、箱梁和沉管管节组成,在耐久性设计寿命相同的情况下,在服役过程中,因不同构件的受荷载状况不同,因此其腐蚀风险亦不同。对这些构件的所受荷载进行分析可知:桥墩和承台主要受压荷载,而混凝土箱梁的底部受弯拉荷载,顶部受压荷载,因此箱梁的底部相比于桥墩和承台,其腐蚀风险更大,面临的耐久性问题更为严重。沉管隧道位于水下,处于水下区的构件因缺氧,其腐蚀风险很小。但沉管不同,海水中的氯离子向混凝土内部扩散,沉管隧道内的氧气也向混凝土内部扩散,使沉管外壁出的钢筋具有较大的腐蚀风险,且沉管隧道一旦发生腐蚀破坏,便难以进行维修。根据以上分析,在腐蚀风险相对较大的混凝土箱梁底部和沉管外壁进行传感器的预埋,共设 3 个监测点,其中的 2 个监测点位于箱梁底部:1 个位于浪溅区,另 1 个位于大气区;沉管外壁设置 1 个监测点,位于 E14 管节的侧面。传感器的预埋安装如图 8 所示。

4 结论

1) 所制备的氯离子探针和 pH 值探针,电极电位与氯离子浓度和 pH 值呈良好的线性关系,可以用来测量氯离子浓度和 pH 值。

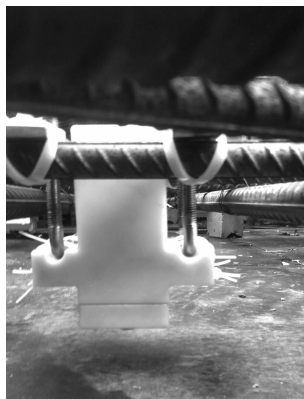


图 8 所研制的传感器在港珠澳大桥中应用

2) 所研制的传感器能够较好地反映混凝土中钢筋腐蚀电位、腐蚀速率、氯离子浓度和 pH 值的变化趋势,可以用来监测混凝土结构的耐久性健康状况,并已应用于港珠澳大桥中。

参考文献:

- [1] Mehta P K. Durability of concrete-fifty years of progress [J]. American Concrete Institute, 1991, 126: 1-32.
- [2] 干伟忠, Raupach M, 金伟良. 欧洲混凝土结构耐久性监测系统的研究与应用[C]//第 14 届全国结构工程学术会议论文集(第二册), 2005.
- [3] Virginia Technologies Inc. Embedded Corrosion Instrument Model ECI-2 Product Manual[S]. 2010.
- [4] 林昌健, 董士刚, 杜荣归, 等. 一种用于监测钢筋混凝土结构腐蚀的多功能传感器[P]. 中国专利: 101334353A, 2008-12-31.
- [5] Tang Y B, Wang S N, Chen L, et al. Preparation and properties of embeddable Ag/AgCl gelling reference electrode for rebars corrosion monitoring in concrete [J]. China Ocean Engineering(accepted to be published).
- [6] 仲伟秋. 既有钢筋混凝土结构的耐久性评估方法研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2003.
- [7] 潘德强, 洪定海, 邓恩惠, 等. 华南海港钢筋混凝土码头锈蚀破坏调查报告[R]. 广州: 中交四航工程研究院有限公司, 1982.
- [8] 交通部四航局科研所, 南京水利科学研究院. 华南海港钢筋混凝土码头锈蚀破坏调查报告[R]. 广州: 交通部四航局科研所, 1981.
- [9] 王胜年, 黄君哲, 张举连, 等. 华南海港码头混凝土腐蚀情况的调查与结构耐久性分析[J]. 水运工程, 2000(6): 8-12.

(本文编辑 郭雪珍)