



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102618875 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201210060738. 8

C23F 13/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 03. 14

C23F 13/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0505353. 3 2005. 03. 16 GB

0520112. 4 2005. 10. 04 GB

0600661. 3 2006. 01. 13 GB

(62) 分案原申请数据

200680008342. 1 2006. 03. 14

(73) 专利权人 格瑞斯·格拉斯

地址 英国斯塔福德郡

专利权人 安德瑞恩·罗伯特

尼格尔·大卫森

(56) 对比文件

US 5714045 A, 1998. 02. 03,

WO 01/40547 A1, 2001. 06. 07,

JP 特开平 5-78867 A, 1993. 03. 30,

CN 1082570 C, 2002. 04. 10,

US 5538619 A, 1996. 07. 23,

US 6022469 A, 2000. 02. 08,

WO 03/035944 A1, 2003. 05. 01,

审查员 王姗

(72) 发明人 格瑞斯·格拉斯 安德瑞恩·罗伯特

尼格尔·大卫森

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 张瑞 郑霞

(51) Int. Cl.

C23F 13/16 (2006. 01)

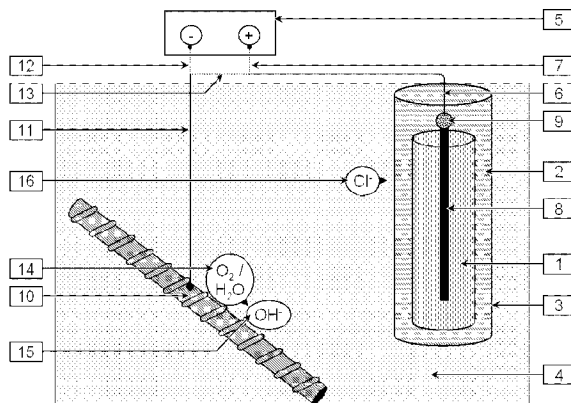
权利要求书3页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

混凝土的处理方法

(57) 摘要

用在复合电化学处理中以控制混凝土中钢腐蚀的单阳极系统包括牺牲金属和含有电解液的多孔嵌入材料,所述牺牲金属利用外加电流的阳极连接元件能够支持高的外加阳极电流密度。采用电源 [5] 将初始电流从牺牲金属 [1] 驱动到钢,从而在钢上将氧气和水 [14] 转化成氢氧根离子 [15] 并将氯离子 [16] 吸引到阳极周围的多孔材料 [2] 中,以使腐蚀位置从钢移动到阳极,从而恢复钢的钝态并活化阳极。接着施加阴极防护。通过将电源断开并将活化的牺牲阳极直接连接到钢是优选的牺牲阴极防护。



1. 一种使受氯化物污染的混凝土结构中的钢的腐蚀最小化且保持钢的钝态的方法,所述方法使用活化牺牲阳极组件,所述方法包括以下步骤:

形成用于电子在导体和比钢较不惰性的牺牲金属元素之间移动的流动通路;

形成所述混凝土结构内的空腔,所述空腔包括取芯的孔、钻孔和切割槽中的一种;

将所述牺牲金属元素嵌入在所述空腔内的含有电解液的多孔材料中;

留下一部分暴露的所述导体以提供与所述导体的连接点;

提供用于电子在所述导体和直流电源的正极端之间移动的外加电流阳极连接元件;

驱动电流离开所述牺牲金属元素以将所述混凝土结构中存在的氯离子吸引到所述牺牲金属元素的表面来活化所述牺牲金属元素,且从而使所述钢的腐蚀最小化;以及

从所述导体断开所述直流电源。

2. 根据权利要求1所述的方法,还包括以下步骤:外加大于每平方米阳极表面 200mA 的离开所述牺牲金属元素的电流。

3. 根据权利要求2所述的方法,还包括以下步骤:以大于每平方米阳极表面 1000mA 的电流输送外加的离开所述牺牲金属元素的电流。

4. 根据权利要求1所述的方法,还包括以下步骤:在所述导体的一部分的周围形成所述牺牲金属元素。

5. 根据权利要求1所述的方法,还包括以下步骤:当所述导体接触所述混凝土结构中的电解液时,使得所述导体保持钝态;以及将所述导体结构的电势驱动到比铜/饱和硫酸铜参比电势大 +500mV 以上的值。

6. 根据权利要求5所述的方法,还包括以下步骤:用钛形成所述导体。

7. 根据权利要求1所述的方法,还包括以下步骤:使钢基本上为钝态。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中使钢的腐蚀最小化还包括以下步骤中的至少一种:在形成所述阳极之后将电流驱动到钢,以及在活化阳极之后将所述阳极连接到钢。

9. 一种保护混凝土中的钢的方法,所述方法在两阶段电化学处理中使用至少一个阳极组件,其中,

所述至少一个阳极组件包括维持净氧化过程的电极,以及

所述两阶段电化学处理的第一阶段包括施加暂时外加电流电化学处理以使要保护的所述钢的腐蚀最小化,以及

所述暂时外加电流电化学处理被施加的持续的时间段基本上短于由所述暂时外加电流电化学处理引起的保护效果的时间段,以及

在所述暂时外加电流处理中,所述至少一个阳极组件包括惰性电极,以及

在所述暂时外加电流处理中,所述至少一个阳极组件连接到直流电源的正极端,以及

在所述暂时外加电流处理中,要保护的所述钢连接到所述直流电源的负极端,以及

通过断开所述直流电源,所述暂时外加电流处理结束;以及随后的阶段包括施加牺牲阴极防护处理,以及

在所述牺牲阴极防护处理中,所述至少一个阳极组件包括牺牲阳极组件,所述牺牲阳极组件包括比钢较不惰性的牺牲金属元素,这经历作为主要阳极反应的牺牲金属的溶解。

10. 根据权利要求9所述的方法,还包括以下步骤:在所述随后的阶段中,通过形成从所述牺牲金属元素到要保护的所述钢的电子传导的通道产生伽伐尼电流。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,还包括以下步骤:将所述至少一个阳极组件嵌入在空腔中,所述空腔包括取芯的孔、钻孔和切割槽中的一种。

12. 根据权利要求 10 所述的方法,还包括以下步骤:提供作为所述至少一个阳极组件的部分的外加电流连接元件,所述外加电流连接元件在比铜 / 饱和硫酸铜参比电势的电势大 +500mV 以上的电势下保持钝态。

13. 根据权利要求 10 所述的方法,还包括以下步骤:以大于每平方米阳极表面 200mA 的阳极电流密度执行所述暂时外加电流处理。

14. 根据权利要求 10 所述的方法,还包括以下步骤:以大于每平方米阳极表面 1000mA 的阳极电流密度执行所述暂时外加电流处理。

15. 根据权利要求 10 所述的方法,还包括以下步骤:以至少大于所述随后的阶段的平均电流的数量级的平均电流执行所述暂时外加电流处理。

16. 根据权利要求 10 所述的方法,还包括以下步骤:执行所述暂时外加电流处理 3 个月或更少的持续时间。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,还包括以下步骤:执行所述暂时外加电流处理 3 周或更少的持续时间。

18. 根据权利要求 10 所述的方法,还包括以下步骤:在所述随后的阶段期间,在小于每平方米钢 5mA 的电流下,将平均电流输送到要保护的所述钢。

19. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,在所述暂时外加电流处理中,所述至少一个阳极组件包括连接到牺牲金属元素的惰性阳极。

20. 根据权利要求 9 所述的方法,还包括以下步骤:形成包括取芯的孔、钻孔和切割槽中的一种的空腔;以及将作为密实的分离阳极组件的所述阳极组件嵌入在所述空腔内的多孔材料中。

21. 根据权利要求 19 所述的方法,还包括以下步骤:使用铝、锌、镁及其合金作为所述牺牲金属元素。

22. 根据权利要求 9 所述的方法,还包括以下步骤:在小于每平方米钢 100kC 的密度下在所述暂时外加电流处理中将电荷密度输送到所述钢。

23. 根据权利要求 9 所述的方法,还包括以下步骤:使所述钢基本上为钝态。

24. 一种用于阻止混凝土中的钢的腐蚀并随后保持钢的钝态的阳极组件,所述阳极组件包括:

具有外加电流阳极连接元件的牺牲金属元素;

所述阳极组件是用于插入空腔的分离阳极组件,所述空腔包括取芯的孔、钻孔和切割槽中的一种;

所述牺牲金属元素比钢较不惰性;

所述外加电流阳极连接元件包括导体,所述导体在比铜 / 饱和硫酸铜参比电势的电势正 +500mV 以上的电势下保持钝态;

所述导体连接到所述牺牲金属元素,以形成电连接,所述电连接在所述导体和所述牺牲金属元素之间传导电子;

所述导体延伸离开所述牺牲金属元素,以提供用于将所述导体连接到至少一个另外的导体的接线点;并且

所述外加电流阳极连接元件延伸离开所述牺牲金属元素,以允许所述阳极组件连接到直流电源的正极端。

25. 根据权利要求 24 所述的阳极组件,其中所述牺牲金属元素在所述导体长度的一部分上基本上围绕所述导体。

26. 根据权利要求 24 所述的阳极组件,其中所述阳极组件的尺寸适用于安置到直径达 50mm 且长达 200mm 的空腔中,且所述空腔是在所述混凝土中取芯的和钻孔的空腔中的一种。

27. 根据权利要求 24 所述的阳极组件,其中所述空腔是所述混凝土中的切割槽,且所述阳极组件的尺寸适用于安置到宽达 30mm 和深达 50mm 的切割槽中。

28. 根据权利要求 24 所述的阳极组件,其中所述导体在比铜 / 饱和硫酸铜参比电势的电势大 +2000mV 以上的电势下保持钝态。

29. 根据权利要求 24 所述的阳极组件,其中所述导体包括导线。

30. 根据权利要求 24 所述的阳极组件,其中所述导体是惰性的并且当暴露于电解液时仍保持钝态。

31. 根据权利要求 30 所述的阳极组件,其中所述导体的抗腐蚀性源自于选自由以下组成的组中的至少一种材料:碳、钛、不锈钢、镍-铬-钼不锈钢合金、铂、钽、锆、铌、镍、镍合金、耐蚀耐高温镍基合金、蒙乃尔合金、铬镍铁合金。

32. 根据权利要求 30 所述的阳极组件,其中所述导体是钛。

33. 根据权利要求 30 所述的阳极组件,其中所述导体包括惰性外加电流阳极。

34. 根据权利要求 33 所述的阳极组件,其中所述惰性外加电流阳极选自由以下组成的组:涂覆金属氧化物的钛、镀铂的钛和镀铂的铌。

35. 根据权利要求 24 所述的阳极组件,其中隔离材料层隔离所述导体。

36. 根据权利要求 35 所述的阳极组件,其中所述隔离材料延伸进所述牺牲金属的主体内。

37. 根据权利要求 35 所述的阳极组件,其中所述隔离材料层在所述牺牲金属表面的一部分上延伸,在此所述导体延伸到所述牺牲金属。

38. 根据权利要求 24 所述的阳极组件,其中所述阳极组件还包括用于将所述阳极组件嵌入在混凝土中形成的空腔内的多孔嵌入材料。

39. 根据权利要求 38 所述的阳极组件,其中所述多孔嵌入材料具有小于  $1\text{N}/\text{mm}^2$  的压缩强度。

40. 根据权利要求 24 所述的阳极组件,其中所述牺牲金属元素是铝、锌、镁及其合金中的一种。

## 混凝土的处理方法

[0001] 本申请是申请日为 2006 年 3 月 14 日, 申请号为 200680008342. 1, 发明名称为“混凝土的处理方法”的申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及钢筋混凝土的电化学处理以避免混凝土因钢腐蚀引起的性能劣化。更具体地说, 本发明关注阻止钢筋的腐蚀并防止腐蚀随后开始的混合电化学处理。

### 背景技术

[0003] 在钢筋混凝土中, 钢的腐蚀是一个主要问题。不管是持续的还是短暂的电化学处理都已经用于阻止此问题。这些涉及将电流从安装的阳极系统穿过混凝土传递到钢。在所有的情形中, 钢成为所形成的电化学电池中的阴极。在外加电流电化学处理中, 阳极连接到 DC 电源的正极端, 而钢连接到 DC 电源的负极端。在牺牲电化学处理中, 通过腐蚀直接连接到钢的牺牲阳极提供了保护电流。

[0004] 建立持续的或长期的电化学处理, 目的在于保持可预测未来的处理。持续的或长期的电化学处理期通常以年测量。一类众所周知的持续的或长期的电化学处理技术是阴极保护。阴极保护包括外加电流阴极保护、牺牲阴极保护、间歇阴极保护和阴极防护。在这些技术中, 长期的或永久的阳极将小的电流输送到钢筋。以钢的单位面积表示的平均电流密度通常从 2 到 20mA/m<sup>2</sup> 以阻止正在发生的性能劣化以及从 0.2 到 2mA/m<sup>2</sup> 以防止性能开始劣化。此电流可以是脉冲的, 但平均施加电流通常落入上述范围。电流可以随着基于性能数据的分析进行的调整来进行时间到时间的调整。

[0005] 建立暂时的或短期的电化学处理, 目的在于在可预测的未来中停止进行处理。暂时的或短期的电化学处理期通常以天、周或月测量。用来阻止钢筋腐蚀的暂时的处理包括除氯 (US6027633) 和再碱化 (US6258236)。在这些系统中, 暂时安装的阳极系统与临时的 DC 电源一起使用来将以钢的单位面积表示的 1000mA/m<sup>2</sup> 数量级的大电流在短时期内 (通常小于 3 个月) 输送到钢筋。

[0006] 阳极是维持净氧化过程的电极。混凝土结构的阳极可以分成惰性阳极或牺牲阳极。它们可以进一步分成嵌在多孔基体中的阳极或连接到混凝土表面以使其被暴露和是可接近的阳极, 以及分离阳极或不分离阳极。包括阳极和支撑电解液的阳极系统可以分成短暂的阳极系统和长期的阳极系统。对这两种阳极系统的差异进行的总结将在下面的段落中给出。

[0007] 惰性阳极抵抗阳极的消耗。惰性阳极用在大多数电化学处理中, 但牺牲阴极保护是例外原则。主要的阳极反应是水氧化产生了氧气和酸。酸侵蚀混凝土中的水泥浆。结果, 离开惰性阳极的电流密度以单位阳极面积表示往往限制到小于 200mA/m<sup>2</sup>。广泛采用的阳极系统是嵌入在混凝土表面水泥覆层中的涂覆混合金属氧化物 (MMO) 的钛网状物 (US5421968)。也已经采用了分离的多孔氧化钛阳极, 其宣称输送高达 1000mA/m<sup>2</sup> 的高阳极电流密度离开阳极表面 (US6332971)。

[0008] 在输送保护电流的过程中消耗了牺牲阳极。主要的阳极反应是牺牲金属的溶解。结果,限制了牺牲金属的使用寿命。牺牲阳极已经应用为嵌入在(埋在)牺牲阴极防护系统中的分离阳极(W09429496)和应用为在牺牲阴极防护中带有覆层的网状物(US5714045)。然而,内嵌牺牲阳极系统的使用因需要在阳极使用寿命结束时替换阳极而受到阻碍。牺牲阳极系统也可以直接连接到混凝土表面(US5650060)且是可以接近的以方便阳极的替换。在外加电流作用中使用牺牲阳极因在这种作用中阳极的消耗更快而受到阻碍。然而,表面应用的阳极容易替换且这种类型的系统已经在通常小于  $25\text{mA}/\text{m}^2$  的阳极电流密度下被用作外加电流阳极(US5292411)。

[0009] 分离阳极是每一个都截然不同的密实阳极,其通常嵌入在混凝土中的孔洞内或安装在对混凝土进行了补片修复的位置。US6217742 给出了对分离阳极的描述。内嵌的分离阳极牢固地连接到混凝土且分离阳极的连接不牢靠现象比应用到混凝土表面的非分离阳极的不牢靠现象更少发生。

[0010] 暂时的阳极系统通常连接到混凝土表面以进行短期高电流的暂时的电化学处理以及在通常少于 3 个月的处理期结束时被移除。暂时的阳极被短暂的电解液所包围,暂时的电解液如罐中包含的液体或诸如饱和纤维素纤维的电解液材料,电解液在处理过程结束时容易去除(US5538619)。高的驱动电压连同高的电解液体积通常是必须的以支持高的电流输出。相比而言,期望输送防护电流达好几年的长期阳极系统被牢固地连接到混凝土且可以嵌入在混凝土的空腔内以改进阳极的连接。

[0011] 发明公开内容

[0012] 技术问题

[0013] 外加电流阴极保护是能阻止氯引起的混凝土中钢腐蚀的现有方法中考证最多的。然而,当与钢筋混凝土结构的其他检查要求或维护要求相比时,外加电流阴极保护要求高等级的维护。此外,当所有分层并碎裂的混凝土被修补后,以及然后只有在保护电流密度明显低于钢的局部腐蚀速率下,通常才开始启动外加电流阴极保护系统,因为高的初始阴极保护电流会有不利的影响,此影响缘于某些阳极系统上生成的酸和气体。虽然低的电流密度最终会阻止腐蚀,但是在阻止腐蚀过程之前,腐蚀引起的破坏会持续发生。

[0014] 在初始处理后,暂时的电化学处理迅速阻止了腐蚀过程且无需维护。然而,有时候仍存在相当量的氯化物,并且需要关注在含氯的环境中这种处理的耐久性。而且,处理的持续时间可能持续好几个月,且在此时间内需要限制接近被处理的表面。

[0015] 牺牲阴极保护并不总是被认为能足够有效地阻止腐蚀。可不管怎么说,该保护方法仍然是用于防护作用的一种维护要求低、可靠的方法。

[0016] 本发明所解决的问题是对混凝土中正在腐蚀的钢有效地进行强有力的电化学保护处理以阻止腐蚀并以最低程度的维护要求以及系统安装过程中破坏度最小来获得保护效果的长期持久性。

[0017] 技术方案

[0018] 对可获得的数据所做的分析提供了有说服力的证据,证明应用于钢筋混凝土的电化学处理通过在腐蚀位置采用相对低的电荷量恢复碱度来阻止腐蚀。因此,现有的电化学处理可通过将处理过程分成两个阶段来得到改进;即,短暂的初始高电流处理阶段,用来快速阻止腐蚀以将进一步的破坏降到最小,以及接下来具有低维护要求的长期的防护处理阶

段,用来持续钝态并确保耐久性。公开了能够输送初始高电流的复合处理用的单一阳极、用来阻止腐蚀的短期的电化学处理以及接下来的长期的用来防止腐蚀随后开始的低电流处理。为了进行初始高电流处理,复合处理用阳极能够在低的安全 DC 电压将非常高的电流密度输送离开阳极表面。为了获得耐久的、长期的防护处理,复合处理用阳极用在阴极防护作用中,优选地,连接到钢作为牺牲阳极。

[0019] 复合处理用阳极是基于在暂时的高外加电流作用中使用牺牲阳极金属。导致开发复合处理用阳极的一种观察结果是铝合金牺牲阳极金属能够在非常低的安全 DC 电压下输送超过  $10000\text{mA}/\text{m}^2$  (以单位阳极面积表示) 的电流密度离开阳极表面,即使当牺牲阳极金属嵌入在钢筋混凝土中形成的空腔内的多孔材料中时,此 DC 电压值也并不是足以正到导致气体的生成。这是有可能的,因为与在惰性外加电流阳极上发生的阳极反应相比,牺牲阳极金属上的阳极反应容易发生。因此,非常高电流密度的密实的分离阳极 (compact discret anode) 可以嵌入在混凝土中以限制短暂的高外加电流处理过程中造成的破坏。由于钢处生成的氢氧化物使得 pH 升高以及类似氯化物和硫酸盐的侵蚀性离子从混凝土中脱离被吸引到牺牲阳极,所以短暂的高外加电流处理将腐蚀位置从钢处移动到所安装的牺牲阳极处。随后,阳极可以用作活化牺牲阳极以维持钢的钝态。

[0020] 因此,在第一个方面,本发明提供了保护混凝土中的钢的方法,该方法包括采用阳极和 DC 电源以及暂时的外加电流处理和低电流的防护处理,其中暂时的外加电流处理是高电流处理,采用 DC 电源以驱动电流离开阳极到达钢来改善钢处环境,以及低电流的防护处理是在施加暂时的外加电流处理之后施加用来抑制钢腐蚀发生,并且相同的阳极用在两种处理过程中且阳极包括牺牲金属元素,该牺牲金属元素经历了作为其主要阳极反应的牺牲金属的溶解。

[0021] 导致开发复合处理用阳极的另一种观察结果是铝合金阳极的高电荷密度。长 100mm 和直径 15mm 的四个铝合金阳极具有足够的电荷以在外加电流和牺牲阳极作用中输送约 500mA 一周和 1mA 一年。一些牺牲阳极的高电荷密度意味着从嵌入在混凝土中的小的牺牲阳极可以获得长的使用寿命。这减少了对替换那些嵌入在多孔材料中的使用寿命到尽头的阳极所需成本的关注。

[0022] 在密实的分离混凝土牺牲阳极上包含外加电流的阳极连接元件减少了当分离牺牲阳极用作外加电流阳极时腐蚀连接元件的危险。在牺牲阳极已经被消耗后,在用于外加电流阴极预防作用中的外加电流阳极的周围形成牺牲阳极金属还可能用于延长处理的使用寿命。

[0023] 有益效果

[0024] 牺牲金属上进行的阳极反应比惰性阳极上进行的阳极反应更容易发生且要求更低的驱动电压并生成更少的酸和更少的气体。这能够使短暂的高电流电化学处理更容易进行。向电化学电池中的钢阴极施加高电流迅速阻止了钢的腐蚀并使进一步的腐蚀破坏降到最低。混凝土中侵蚀性的离子因外加电流处理而被吸引到阳极。这些侵蚀性离子和牺牲金属结合起来形成了活化的牺牲阳极而没有向混凝土中增加其他活化化学物质。将牺牲阳极直接连接到钢提供了应用连续的防护处理以抑制进一步开始腐蚀的一种简单方法。在初始处理中,腐蚀区域有效地从钢处移到了所安装的阳极处。当应用高的外加电流电化学处理时,将阳极系统嵌入在混凝土中使得混凝土表面还能使用。

[0025] 本发明提供了一种保护混凝土中的钢的方法,该方法包括采用阳极和直流电源以及暂时外加电流处理和低电流防护处理,其中:

[0026] 暂时外加电流处理是采用直流电源驱动电流离开阳极到达钢来改进钢处环境的高电流处理以及

[0027] 在施加暂时外加电流处理之后,施加低电流的防护处理以抑制钢开始腐蚀,且相同的阳极用在两种处理中且

[0028] 阳极包括牺牲金属元素,牺牲金属元素经历作为其主要阳极反应的牺牲金属的溶解。

[0029] 在一个实施方案中,暂时外加电流可以是大于每平方米阳极 200mA 的阳极电流密度。

[0030] 在另一个实施方案中,暂时外加电流可以是大于每平方米阳极 1000mA 的阳极电流密度。

[0031] 在一个实施方案中,暂时外加电流处理中的平均电流可至少在大于低电流防护处理中的平均电流的数量级。

[0032] 在本发明的方法中,阳极可嵌入在与混凝土接触的多孔材料中。

[0033] 在一个实施方案中,阳极可以是嵌入在混凝土中的空腔内的多孔材料中密实的分离阳极。

[0034] 在本发明的方法中,暂时外加电流处理的持续时间可以是少于 3 个月。

[0035] 在一个实施方案中,暂时外加电流处理的持续时间可以是少于 3 周。

[0036] 在本发明的方法中,低电流防护处理可以是长期的低电流防护处理。

[0037] 在本发明的方法中,防护处理可包括将小于每平方米钢 5mA 的平均电流输送到钢。

[0038] 在本发明的方法中,防护处理可通过提供从牺牲金属元素中的牺牲金属到钢的电子传导通路来实现的。

[0039] 在本发明的方法中,牺牲金属元素可形成在惰性导体周围,惰性导体可在比铜 / 饱和硫酸铜参比电势的电势正 +500mV 以上的电势下保持钝态。

[0040] 在一个实施方案中,牺牲金属元素可形成在惰性外加电流阳极的周围。

[0041] 在另一个实施方案中,低电流防护处理可包括外加电流阴极防护。

[0042] 本发明的方法可包括暂时外加电流电化学处理,接着是牺牲阴极防护,之后是外加电流阴极防护。

[0043] 在本发明的方法中,牺牲金属元素可包括铝或锌或镁或其合金。

[0044] 在一个实施方案中,牺牲金属元素可以是具有包含锌和铟的合金化元素的铝合金。

[0045] 本发明还提供了一种用于保护混凝土中的钢的阳极,阳极包括具有外加电流阳极连接元件的牺牲金属元素,其中

[0046] 阳极是密实的分离阳极和

[0047] 牺牲金属元素是比钢较不惰性和

[0048] 外加电流阳极连接元件包括具有至少一个连接点的导体,其中

[0049] 导体在比铜 / 饱和硫酸铜参比电势的电势正 +500mV 以上的电势下保持钝态以及

导体大体在其长度的一部分上被牺牲金属元素围绕以形成在导体和牺牲金属之间传导电子的电连接和

[0050] 连接点在延伸离开牺牲金属元素的导体的一部分上,在此导体可以方便地连接到另一个导体。

[0051] 在本发明的阳极中,密实的分离阳极可以是足够小的以安置到混凝土中直径 50mm 和长 200mm 的取芯的或钻孔的空腔内。

[0052] 在本发明的阳极中,密实的分离阳极可以是足够小的以安置到切割进混凝土表面的宽 30mm 和深 50mm 的槽中。

[0053] 在本发明的阳极中,导体可在比铜 / 饱和硫酸铜参比电势的电势正 +2000mV 以上的电势下保持钝态。

[0054] 在本发明的阳极中,导体可以是暴露于电解液时仍保持钝态的惰性导体。

[0055] 在一个实施方案中,惰性导体可以是钛。

[0056] 在另一个实施方案中,惰性导体的抗腐蚀性可源自于选自下面的一种或多种材料,该材料可包括

[0057] 碳、钛、含有镍-铬-钼不锈钢合金的不锈钢、铂、钽、锆、铌、镍、含有耐蚀耐高温镍基合金的镍合金、蒙乃尔合金、铬镍铁合金。

[0058] 在本发明的阳极中,惰性导体可以是惰性外加电流阳极。

[0059] 在一个实施方案中,惰性外加电流阳极可选自涂覆金属氧化物的钛、镀铂的钛、镀铂的铌。

[0060] 在本发明的阳极中,导体可保持钝态,因为导体通过隔离材料层与环境中的电解液隔离。

[0061] 在一个实施方案中,隔离材料可在导体进入牺牲金属之处延伸进牺牲金属的主体内或在牺牲金属表面的一部分上延伸。

[0062] 本发明还提供了如上所描述的至少一种产物在所描述的方法中的用途。

[0063] 本发明还提供了一种嵌入在受氯化物污染的混凝土结构中的活化牺牲阳极的制备方法,该方法包括

[0064] 提供电子在导体和比钢较不惰性的牺牲金属元素之间的电子移动通路和

[0065] 形成混凝土结构内的空腔和

[0066] 将牺牲金属元素嵌入在空腔内的含有电解液的多孔材料中,留下一部分暴露的导体以提供连接点和

[0067] 提供直流电源的正极端和导体之间的电子移动通路和

[0068] 驱动高电流离开牺牲金属以将混凝土中存在的氯离子吸引到牺牲金属的表面来活化牺牲金属以及从导体断开直流电源。

[0069] 在一个实施方案中,离开牺牲金属元素的外加电流可以是每平方米阳极大于 200mA。

[0070] 在另一个实施方案中,离开牺牲金属元素的外加电流可以是每平方米阳极大于 1000mA。

[0071] 在本发明的制备方法中,牺牲金属元素可形成在导体的一部分周围。

[0072] 在本发明的制备方法中,导体可以是惰性导体,当惰性导体接触混凝土中的电解

液且其电势被驱动到比铜 / 饱和硫酸铜参比电势的电势正 +500mV 以上的电势值时, 惰性导体保持钝态。

[0073] 在一个实施方案中, 惰性导体可以是钛。

[0074] 在本发明的制备方法中, 活化牺牲阳极可以是密实的分离阳极。

[0075] 在本发明的制备方法中, 牺牲金属可以是含钢的铝合金。

[0076] 本发明还提供了一种保护混凝土中的钢的方法, 该方法包括暂时高外加电流电化学处理以改进钢处的环境, 接着是低电流防护处理以抑制钢腐蚀的开始, 其中

[0077] 阳极用于暂时外加电流处理和

[0078] 相同的阳极用于低电流防护处理和

[0079] 阳极包括牺牲金属元素, 该牺牲金属元素经历作为其主要阳极反应的牺牲金属的溶解和

[0080] 在暂时外加电流处理中, 阳极连接到直流电源的正极端和

[0081] 在低电流防护处理中, 阳极连接到钢以提供从牺牲金属元素到钢的电子传导通路。

[0082] 本发明还提供了一种用于保护混凝土中的钢的方法, 该方法基本上在此如上所述并阐释在附图中。

[0083] 附图描述

[0084] 现在参考附图, 通过实施例来进一步描述本发明, 在附图中:

[0085] 图 1 显示了在混合的外加电流 - 牺牲电化学处理中使用的阳极的示意图;

[0086] 图 2 显示了用于确定阳极电势 - 电流关系的试验装置;

[0087] 图 3 显示了在铝合金阳极和涂覆混合金属氧化物的钛阳极上的电势 - 电流关系;

[0088] 图 4 显示了实施例 1 中, 在侵蚀性环境中采用 DC 电源驱动离开铝合金阳极的电流密度;

[0089] 图 5 显示了实施例 1 中, 在初始外加电流处理后输送离开铝合金阳极的伽伐尼电流密度 (galvanic current density);

[0090] 图 6 显示了实施例 2 中, 在温和环境中采用 DC 电源驱动离开 25 个铝合金阳极的电流密度; 以及

[0091] 图 7 显示了实施例 2 中, 在初始外加电流处理后驱动离开 25 个铝合金阳极的伽伐尼电流密度。

[0092] 发明实施方式

[0093] 电化学保护的机理

[0094] 应用于混凝土中的钢的电化学处理包括阴极保护和阴极防护、间歇阴极保护、除氯和再碱化 (realkalisation)。这些处理带来的保护作用将电势负向偏移, 这会抑制钢溶解形成正铁离子 (腐蚀), 从钢表面除去氯离子提供了对钢的钝态膜侵蚀性更小的环境, 以及在钢表面处生成的氢氧根离子在钢表面稳定钝态膜的形成。对钢筋混凝土电化学处理的传统理解是不同的处理方式取决于不同的保护作用。根据这种理解, 阴极保护的基本原理在于获得电势的负向偏移。碳化混凝土的再碱化要求在钢周围形成氢氧化物的蓄积。除氯要求从混凝土中除去氯离子。间歇阴极保护在于改变钢处的环境, 这要么通过除去氯离子, 要么通过生成氢氧根离子来短期内抑制钢的腐蚀, 同时中断供给保护电流。

[0095] 电势负向偏移的保护作用是微不足道的,大多数用于阻止正在发生的混凝土中的钢腐蚀的电化学处理通过除氯和在钢处生成氢氧根离子而导致开路钢钝态 (open circuit steel passivity) 就可以实现保护作用,对于这种观点一直存在着争论。虽然此观察结果在阴极保护的情形中仍处于争论中(可参见下面文章中的讨论和答复:Journal of Material in Civil Engineering,13(5)396-398,2001),但是下文对可得到的证据所进行的检验和分析提出保护作用可能对成功应用在暴露于大气的混凝土中的钢的所有电化学处理具有主宰效果。这种主宰性的保护作用是增大了钢/混凝土界面处的 pH。

[0096] 暴露于大气的混凝土是允许定期干燥的混凝土以使钢上的阴极反应动力学(氧的还原)被弱极化(氧还原反应易于发生)。在此环境中,钢通常受到钝态膜的保护且钝态膜的破坏主要由氯化物污染和混凝土覆层的碳化引起。钢的钝态由正的开路(无外加电流)电势标示。开路电势是铁电极电势与氧电极电势结合的结果。钝态的钢具有的开路电势倾向于更正的氧电极的电势。当钝态膜破坏后,开路电势接近更负的铁电极。不能将开路电势(open circuit potential)与驱动电势(driven potential)混淆。虽然正的开路电势标示着钢上的钝态膜完好无损,但是采用外电源驱动钢电势到更正的值增大了引起铁溶解为正铁离子的力并造成了钝态膜的破坏以及由此而来的腐蚀。

[0097] 在氯引起的腐蚀中,铁在钝态膜的缺陷处局部溶解后与水反应生成铁的氧化物和氢离子。氢离子的正电荷被氯离子的负电荷平衡且局部形成盐酸。pH的局部降低使钝态膜不稳定并导致通常称为点蚀的腐蚀过程加速并蔓延。氯离子并不直接使构成钝态膜的铁的氧化物不稳定。这是局部 pH 降低的间接结果。

[0098] 碳化引起的腐蚀也是混凝土 pH 的降低而造成的,此降低是由于二氧化碳和混凝土中正常存在的碱性水反应的结果。在钢处形成氢氧化物已经被普遍认为是一种保护作用,这种保护作用取决于将再碱化应用到碳化混凝土中。再碱化比除氯更少需要深度处理(intensive treatment)且应用再碱化来阻止氯化物引起的腐蚀会赋予一些实际操作中的优势。典型的再碱化处理要求施加  $600\text{kC}/\text{m}^2$  ( $168\text{Ah}/\text{m}^2$ ) 或  $1\text{A}/\text{m}^2$  (以单位钢表面积表示) 一周时间以使相当大部分的碳化混凝土覆层再碱化。这可以与应用于典型的除氯处理中约  $3600\text{kC}/\text{m}^2$  ( $1000\text{Ah}/\text{m}^2$ ) 的电荷密度相比拟。

[0099] 在钢处生成氢氧化物也是应用到受氯化物污染的混凝土的电化学处理的主要保护作用,其证据主要地源自于导致受氯化物污染的混凝土中钢开路钝态的相对低的外加电流密度和电荷密度。

[0100] 在对暴露于侵蚀性的模拟海洋环境中的受氯化物严重污染的物质施加间歇阴极保护的试验室研究中(Glass, Hassanein and Buenfeld, Corrosion Science, 43(6)1111-1131,2001),当钢受到  $6\text{mA}/\text{m}^2$  和  $40\text{mA}/\text{m}^2$  (以单位钢表面积表示) 的联合保护电流密度时,钢的开路电势在六个月后明显地偏移 to 更钝态的电势值。这种正的电势偏移标示钢已经钝态了。此结论由 12 个月间歇阴极保护后得到的物质的图支持,该图显示了受控物质的连续腐蚀,以及受到较不深度处理的物质已经造成腐蚀开裂,而显示出钝态钢的典型开路钢电势的物质仍完好无损。对此数据进一步的分析表明,在受到只有  $6\text{mA}/\text{m}^2$  的联合保护电流密度的物质的情形中,用小于  $100\text{kC}/\text{m}^2$  (小于  $28\text{Ah}/\text{m}^2$ ) 的电荷造成了钢的钝态。

[0101] 在实施中,要求相对小的电荷密度来阻止氯化物引起的腐蚀的有利证据来自于对现场和实验室阴极保护的研究所获得的广泛的数据所做的分析。阴极保护设计的电流密

度通常高达  $20\text{mA}/\text{m}^2$  且阴极保护系统通常在低电流密度下投入工作。然而在应用阴极保护不到 50 天后,通常用这种相对小的电流密度就可以获得相当的电势偏移。小的外加电流密度下的相当的电势偏移只可能发生在钝态的钢或接近钝态的钢上 (Glass, Roberts and Davison, Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. Concrete in Hot and Aggressive Environments, October 2003, Volume 2, p. 477-492, 2003) 以及这种方式造成钝态的确凿证据已经在实验室条件下获得 (Glass, Roberts and Davison, Corrosion 2004, NACE, Paper No. 04332, 2004)。相当于施加了 50 天的  $10\text{mA}/\text{m}^2$  保护电流的电荷小于  $50\text{kC}/\text{m}^2$ 。这是在已修补的混凝土结构上引起钢钝态通常所要求的更典型的电荷密度且与通常施加在典型的除氯处理中的电荷 ( $3600\text{kC}/\text{m}^2$ ) 相比是非常小的。

[0102] 在钢处生成氢氧根离子的重要性还由引起开路钢钝态的观察结果所支持,此开路钢钝态是采用基本上小于局部钢腐蚀速率的阴极保护电流密度获得的。每年 0.02mm 钢部分损失的平均腐蚀速率和每年大于 0.1mm 的局部腐蚀速率在受氯化物污染的混凝土中是很常见的现象。这相当于约  $20\text{mA}/\text{m}^2$  和  $100\text{mA}/\text{m}^2$  的腐蚀电流密度。然而,阴极保护设计的电流密度几乎总是小于或等于  $20\text{mA}/\text{m}^2$  且外加电流密度总是小于设计的电流密度 (BS EN 12696 :2000)。

[0103] 其他两个因素进一步加强了此令人惊奇的观察结果。第一,施加保护电流对直接减小暴露于大气中的混凝土的腐蚀速率并不有效。这种现象的技术上的原因是阴极反应动力学在这种环境中被弱极化(容易发生)。第二,电流优选地流向更正的阴极,而不是流向混凝土中形成的自然腐蚀电池中的腐蚀阳极。已经显示出甚至在环境中的几何排列和电阻率变化有利于电流分布到腐蚀钢的这种布置中,适度的外加电流也优选地流向钝态的钢 (Glass and Hassanein, Journal of Corrosion Science and Engineering, Volume 4, Paper 7, 2003)。

[0104] 在这样的条件下,施加电流不可能导致任何氯化物从腐蚀的阳极位置除去。为了在腐蚀位置获得反向的局部电流方向,施加足够的电流以将电势驱动到比未连接到任何钝态钢的独立腐蚀位置的开路电势更负的值。适度的施加保护电流密度通常用于钢筋混凝土阴极保护中,净阳极电流总是使这些位置有高腐蚀活性。然而,这些位置的再碱化仍是可能的,因为周围的混凝土和腐蚀位置之间的 pH 浓度梯度将提供附加的力以将氢氧根离子迁移到腐蚀位置。这与阴极保护系统强加的电场结合将弱化强电场,该强电场维持高的氢氧根离子浓度梯度使得 pH 升高。随着 pH 升高,在钢上形成活化腐蚀位置的过程逆向,直到不溶的铁的氧化物是最稳定的腐蚀产物以及重新形成钢钝态膜。使腐蚀位置再碱化以获得开路钢钝态的过程可以称为凹坑再碱化 (pit realkalisation)。

[0105] 上述分析提出施加到混凝土中的钢筋以引起开路钢钝态的电荷密度可以是在小于 US6322691 中先前假设用于可独立应用的短暂的电化学处理所需要的电荷密度的数量级。侵蚀性小的环境需要较少的电荷。在修补的混凝土结构上,电荷密度低到  $30\text{kC}/\text{m}^2$  可能是足够的,已经显示出  $100\text{kC}/\text{m}^2$  的电荷导致了实验室模拟海洋暴露条件下受氯化物严重污染的混凝土中的钢钝态以及  $600\text{kC}/\text{m}^2$  似乎不但足以使腐蚀位置(凹坑再碱化)再碱化,而且使碳化混凝土再碱化中的相当大部分的混凝土覆层再碱化。改进电化学处理方法

[0106] 当考虑改进钢筋混凝土的电化学处理技术的方法时,可以将许多因素考虑在内。这些因素包括:

[0107] - 速度,用此速度阻止腐蚀过程,

[0108] - 阻止腐蚀所要求的电荷密度,

[0109] - 处理的耐久性,以及

[0110] - 工艺的维护要求。

[0111] 上面已经注意到相对低的电荷密度可以用于恢复钢的钝态。因此,阻止腐蚀的暂时的电化学处理方法可以比有时候应用的非常强的短暂电化学处理的强度更弱。尤其是可以缩短暂时的电化学处理的周期。这样,暂时的电化学处理可以在小于3个月且优选地小于3周内应用。然而,短期处理的耐久性会受到质疑,尽管腐蚀速率立即减小。如果应用补充的长期腐蚀防护处理的话,那么这种暂时的初始处理是更可接受的。

[0112] 因此,改进的处理方法将是混合的电化学处理方法,该方法中施加足以阻止腐蚀并导致开路钢钝态的初始电流密度,然后是低维护的阴极防护系统以防止任何腐蚀随后开始。在阻止腐蚀的强有力的外加电流处理中以及在随后维持钢钝态的低维护处理中都采用相同的阳极系统是有优势的。

[0113] 这种双级电化学处理的两个示例包括:

[0114] - 短暂地将高电流驱动离开牺牲阳极以钝化钢,然后将牺牲阳极直接连接到钢以提供低的牺牲电流阴极防护处理,以及

[0115] - 向涂覆牺牲金属元素的惰性外加电流阳极施加电压,在此牺牲金属元素开始有利于与高保护电流密度相关的高的阳极反应速率以钝化钢,且当消耗牺牲金属时,外加电流阳极持续提供低的外加电流阴极防护处理。

[0116] 在初始外加电流电化学处理过程中,施加的平均电流通常至少大于随后在低电流的防护处理过程中施加的平均电流数量级。低电流的防护处理通常涉及将小于 $5\text{mA}/\text{m}^2$ 且大于 $0.2\text{mA}/\text{m}^2$ 的平均电流密度输送到钢表面。

[0117] 处理技术

[0118] 本发明在第一个方面提供了一种保护混凝土中的钢的方法,该方法包括使用阳极和DC电源以及暂时外加电流处理和低电流防护处理,其中暂时外加电流处理是采用DC电源将电流驱动离开阳极到达钢来改善钢处环境的高电流处理,且在应用暂时外加电流处理后,应用低电流防护处理以抑制钢腐蚀开始,以及相同的阳极用于两种处理中,该阳极包括牺牲金属元素,该牺牲金属元素经历作为主要阳极反应的牺牲金属的溶解。

[0119] 本发明在第二个方面提供用于保护混凝土中的钢的阳极,该阳极包括具有外加电流的阳极连接元件的牺牲金属元素,其中阳极是密实的分离阳极且牺牲金属元素比钢较不惰性以及外加电流的阳极连接元件包括具有至少一个连接点的导体,其中该导体在比铜/饱和硫酸铜参比电势的电势正 $+500\text{mV}$ 以上的电势下保持钝态,以及导体基本上被牺牲金属元素围绕在其长度的一部分上以形成电连接,这种电连接在导体和牺牲金属之间传导电子,以及连接点在延伸离开牺牲金属元素的导体的一部分上,在此导体可以方便地连接到另一个导体。

[0120] 本发明的第三个方面提供了使用本发明第一个方面描述的方法中的本发明第二个方面描述的阳极。

[0121] 本发明的第四个方面提供了一种嵌入在受氯化物污染的混凝土结构中的活化牺牲阳极的制备方法,其包括提供在导体和比钢较不惰性的牺牲金属元素之间的电子流动通

路以及在混凝土结构中形成空腔并将牺牲金属元素嵌入在空腔内含有电解液的多孔材料中,留下一部分暴露的导体以提供连接点并提供在 DC 电源正极端和导体之间的电子流动通路并驱动高的电流离开牺牲金属以将混凝土中存在的氯离子吸引到牺牲金属的表面来活化牺牲金属并将 DC 电源从导体断开。

[0122] 本发明的第五个方面提供一种保护混凝土中的钢的方法,其包括暂时高外加电流电化学处理以改进钢处的环境,接着是低电流防护处理以抑制钢的腐蚀开始,其中阳极用于暂时外加电流处理以及相同的阳极用于低电流防护处理,阳极包括牺牲金属元素,该牺牲金属元素经历作为主要阳极反应的牺牲金属的溶解,在暂时外加电流处理中,阳极连接到 DC 电源的正极端,而在低电流的防护处理中,阳极连接到钢用来为电子从牺牲金属元素传导到钢提供通路。

[0123] 图 1 阐释了优选的混合电化学处理的一个实施例。牺牲金属元素 [1] 嵌入在混凝土 [4] 中形成的空腔 [3] 内的含有电解液的多孔材料 [2] 中。利用电导体 [6] 和电连接件 (connection) [7] 将牺牲金属元素连接到 DC 电源 [5] 的正极端。外加电流的阳极连接元件用于将牺牲金属元素 [1] 连接到电导体 [6]。这优选涉及在一部分导体 [8] 周围形成牺牲金属元素 [1],在外加电流处理过程中,该牺牲金属元素保持钝态。导体 [8] 提供离开牺牲金属的方便连接点 [9] 以有利于连接到另一个电导体。利用电导体 [11] 和电连接件 [12] 将电源 [5] 的负极端连接到钢 [10]。虽然电源连接到阳极和钢,但是并不形成电连接件 [13]。

[0124] 刚开始,在较短的时间段内,利用 DC 电源 [5] 将大的、短期的外加电流从阳极组件 [1,8] 驱动到钢 [10]。在此过程中,氧气和水 [14] 在钢上转化成氢氧根离子 [15]。这中和了酸性腐蚀位置并促进了钢上保护性钝态膜的修复。此外,侵蚀性的离子,如氯离子 [16] 从混凝土中被吸引进阳极周围的多孔材料 [2] 中。暂时外加电流改变了内嵌的钢和内嵌的阳极周围的局部环境。此变化意味着钢处的局部环境支撑钢的钝化,而阳极处的环境维持牺牲阳极的活性。腐蚀位置从钢筋上的位置有效地转移到安装的牺牲阳极。在结束外加电流处理时,接着可以利用相同的阳极来应用长期的低电能阴极防护处理。

[0125] 优选地是在电连接件 [7] 和 [12] 处断开电源 [5] 并通过电连接件 [13] 将剩余的牺牲阳极金属直接连接到钢。随后将由暂时外加电流处理形成的活化的分离牺牲阳极用在长期的牺牲阴极防护作用中以维持钢的钝态。这是优选的,因为牺牲阳极的电流输出比 DC 电源的电流输出更可靠且在一定程度上利用导致更高的牺牲阳极电流输出的更具侵蚀性的环境自行调整。而且,监测并不是牺牲阳极系统发挥作用的关键,且可以被定制以符合所要保护结构的终端用户的要求。监测性能的一个简单方法是利用无损电势绘图技术以确定是否只有阳极活性区域位于内嵌分离牺牲阳极的位置处。

[0126] 连接件 [7,9,12,13] 和导体 [6,8,11] 是全部的导电连接件或导体,因为他们提供了电子移动通路。他们可以被称为电子连接件或电子导体。导体通常是导线或电缆。这些导体和连接件不同于离子导体或离子连接件。混凝土 [4] 中的电解液提供了牺牲金属元素 [1] 和钢 [10] 之间的离子连接的示例。为了实现牺牲阴极保护或防护,牺牲金属元素和钢之间的电子连接件和离子连接件都被要求。

[0127] 用于暂时高电流处理的 DC 电源 [5] 包括主供电的 DC 电源或电池。如果阳极和电源的正极端之间的连接件保持尽可能地短以使对此连接件的腐蚀风险降到最低的话,那么

这是有优势的。

[0128] 优选的阳极包括具有外加电流的阳极连接元件的密实的分离牺牲金属元素。密实的分离阳极可以嵌入在钢筋混凝土中形成的空腔内。这改进了阳极和混凝土结构间的结合强度。这种空腔的示例包括直径达 50mm 且长达 200mm 的孔洞,其可以是因取芯或钻孔形成,也可以是切进混凝土表面中的 30mm 宽和 50mm 深的长槽。当空腔是因钻孔形成的孔洞时,优选使直径保持在 30mm 之下。许多阳极通常遍及混凝土结构分布以保护内嵌的钢。

[0129] 外加电流的阳极连接元件用于将阳极连接到 DC 电源的正极端。所有连接到 DC 电源正极端的金属会有变成阳极的风险,如果他们与周围环境中的电解液接触的话,因此若不期望的话,那么他们就需要被保护以避免阳极溶解。现有的用于钢筋混凝土的密实的分离牺牲阳极装有连接元件,其包括未绝缘的钢或伽伐尼化的钢线,这取决于阳极保护连接线的牺牲方式。当阳极像外加电流的阳极那样被驱动时,这些连接件将会与牺牲金属一起遭受所引起的阳极溶解和腐蚀。

[0130] 密实的分离牺牲阳极中的外加电流连接元件可以通过在一部分导体周围形成牺牲金属元素来获得,该导体包括第二部分,该第二部分在阳极被电源驱动到正电势时提供连接点并保持钝态的。钝态的导体是一种没有明显金属溶解发生在其上的导体,因此没有可见的腐蚀引起的破坏,因为电势被驱动到正值。在初始的外加电流处理中,导体和牺牲金属元素被驱动到正电势,此电势通常比铜 / 饱和硫酸铜参比电极更不活泼 (更正) 且可以比铜 / 饱和硫酸铜参比电极正 +500mV 或者甚至正 +300mV 以上。当铜和钢接触电解液时,在这些正电势下,他们并不能维持自然的钝态。

[0131] 图 1 中的实施例显示了形成在一部分导体 [8] 周围的牺牲金属元素 [1],该导体具有延伸超出牺牲金属以提供连接点 [9] 的第二部分。为了得到钝态的导体,可以采用在外加电流处理中的阳极电势下与电解液接触自然钝态的惰性导体。可替代地,导体可以通过周围存在的牺牲金属元素和存在于一部分导体上的隔离层,而与环境中的电解液隔离,这部分导体延伸超出牺牲金属元素以形成连接点。优选的连接元件涉及将牺牲金属元素浇注 (cast) 在一部分惰性的钛线周围,这提供了离开牺牲金属元素的暴露的部分钛线上的连接点以方便地将钛线连接到另一个电子导体上。这可以是另一个钛线或绝缘电缆,其有利于阳极连接到 DC 电源的正极端。

[0132] 惰性导体的抗腐蚀性源自一种或多种材料,这些材料的示例包括碳、钛、含有镍 - 铬 - 钼不锈钢合金的不锈钢、铂、钽、锆、铌、镍、含有耐蚀耐高温镍基合金 (hastalloy) 的镍合金、蒙乃尔合金 (monel) 和铬镍铁合金 (inconel)。导体可以由这些材料形成或受到涂覆这些材料的惰性涂层的保护。钛是优选的材料,因为它很容易获得且在很宽的电势范围内抵抗阳极的溶解。

[0133] 采用惰性外加电流阳极作为形成在牺牲金属元素周围的导体允许了当惰性阳极周围的牺牲金属元素被消耗时,此阳极在外加电流阴极防护作用中被用作惰性外加电流阳极。这延长了阳极系统的使用功能的寿命。惰性外加电流阳极的示例包括涂覆金属氧化物的钛、镀铂的钛、镀铂的铌。从理论上说,惰性阳极导体会被牺牲金属溶解产生的多孔金属氧化物或盐围绕。这提供了在惰性阳极和周围的混凝土之间维持 pH 梯度的层,该层限制了酸侵蚀周围的混凝土。这还提供了一条路径,阳极处产生的任何气体可以通过该路径逃逸。这些特征允许在高于通常为当其造成直接与水泥砂浆或混凝土接触时使用这类阳极所设

定的限值之上的电流密度下驱动惰性电极芯。

[0134] 诸如钢之类的导体可以利用隔离材料将导体与周围环境中的电解液分开而导致钝态。这防止了腐蚀导致的当阳极用在外加电流作用中时没有被牺牲金属掩蔽的部分导体性能劣化。在这种情况下,优选将隔离层在导体进入阳极金属之处延伸进阳极金属中或在阳极金属的表面上延伸。因为牺牲阳极金属在导体周围溶解,所以要使导体与周围环境中的电解液分开。优选地是将阳极和 DC 电源的正极端之间的全部电缆连接与周围环境中的电解液分开。

[0135] 优选地,牺牲金属比钢较不惰性。示例包括锌、铝或镁或其合金。铝锌合金是优选的。铝具有高的电荷密度,因此具有最有利的使用寿命 / 体积比。合金元素促进了阳极活性,而阳极活性受周围环境中存在的氯化物污染物的进一步促进。

[0136] 发生在牺牲金属阳极上的主要阳极反应是牺牲金属的溶解。此氧化反应比水氧化生成酸和气体的反应更容易发生,水氧化的反应是发生在惰性外加电流阳极上的主要阳极反应。因此,大的阳极电流密度可以在低的驱动电压下从牺牲金属元素输送。牺牲金属的溶解生成了金属盐。气体的生成可以得到避免以及生成的唯一的酸是金属盐的二次水解的结果。此二次反应受到限制。最小 pH 值由金属盐、存在的酸(确定 pH)和金属氧化物之间的平衡来确定。与通常发生在惰性外加电流阳极上的酸和气体的产物有关的问题可以通过在阳极中使用牺牲金属元素得到避免。这样,可以在内嵌的阳极上获得以单位阳极表面积表示的大于  $200\text{mA}/\text{m}^2$  的电流密度且优选大于  $1000\text{mA}/\text{m}^2$  的电流密度,而不会使周围的混凝土出现明显的性能劣化。

[0137] 过去,牺牲阳极材料优选安置位置一直是混凝土表面,在此位置很容易接近并易于替换。然而,在潮湿条件下,混凝土衬底附着强度的降低和混凝土表面的迅速干裂限制了表面上离开阳极的位置处的性能。这些问题可以通过将牺牲金属阳极嵌入到混凝土空腔内的多孔材料中得到克服。多孔材料将阳极固定在合适的位置,同时其多孔性还留置了电解液并为阳极溶解的产物提供了空间。为了容纳阳极溶解的产物,优选多孔材料具有“类似腻子”的特性,包括小于  $1\text{N}/\text{mm}^2$  的压缩强度且更优选小于  $0.5\text{N}/\text{mm}^2$  以及含有可压缩的空腔。

[0138] 在外加电流作用中使用牺牲金属的一个特征是方便性,利用此方便性可以克服任何意外的阳极 - 钢短路(阳极和钢间的接触为电子提供了从阳极直接流到钢的通路)。这是因为牺牲金属在不相同的金属短路位置处优先腐蚀来生成破坏直接短路的金属氧化物。

[0139] 采用内嵌牺牲金属阳极的一个优势是可以阳极输送的高的外加电流密度。电流的数量级通过确定嵌入在混凝土孔洞的泥灰中的铝合金阳极的阳极极化行为(阳极电流输出随阳极电势的变化)来估量,将此极化行为与在相同环境中,在涂覆混合金属氧化物(MMO)的钛惰性阳极上确定的极化行为进行比较。

[0140] 铝合金浇注在涂覆 MMO 的钛线周围以生成连接到暴露的钛线长度的具有  $2180\text{mm}^2$  的暴露铝表面的牺牲阳极。铝合金是美国海军规格 MIL-A-24779(SH)。 $1.0\text{mm}^2$  的铜芯铠装电缆连接到暴露的钛线。铜钛连接件保持在混凝土之上的干燥环境中。

[0141] 采用连接到  $1.0\text{mm}^2$  的铜芯铠装电缆的短长度的涂覆 MMO 的钛带制成了惰性阳极。此连接件被绝缘且测得暴露的涂覆 MMO 的钛表面积为  $1390\text{mm}^2$ 。

[0142] 采用图 2 中显示的试验装置确定了铝和涂覆 MMO 的钛阳极的极化行为(电势 - 电流关系)。利用干燥  $20\text{mm}$  的各种级别的集块(0- $20\text{mm}$ )、波特兰水泥(OPC)和水浇注了  $300\text{mm}$

长 × 140mm 宽 × 120mm 深的混凝土块 [20], 分别以重量计, 集块、普通波特兰水泥 (Portland cement) (OPC) 和水的比例为 8 : 2 : 0.95。在用 3% 的氯化物 (以氯离子对水泥的重量百分比表示) 混合混凝土来污染混凝土块之前, 先将氯化钠溶解在水中。

[0143] 虽然混凝土仍是流动的, 但是通过将刚性的塑料管压进混凝土中在混凝土块中形成间隔 200mm 的直径 22mm 且深 90mm 的两个孔洞 [21]。直径 10.5mm 且长 140mm 的钢棒 [22] 位于混凝土中两个孔洞的中心位置。钢棒在混凝土表面上延伸 40mm。内径 2mm 的两个可弯曲的鲁金 (Luggin) 毛细管 [23] 的末端位于混凝土中每个孔洞和钢棒之间的中间位置。嵌入的两个额外的钢棒 [24] 间隔 100mm 且与孔洞 [21] 等距离, 其在此试验中用作辅助电极。铠装铜芯电缆连接到钢棒的暴露端。

[0144] 混凝土硬化后, 移走刚性的塑料管, 铝阳极和涂覆 MMO 的钛阳极位于分开的孔洞 [21] 内的中心位置, 孔洞内的剩余空间用石膏基的灰泥 (finishing plaster) 填充以在高于阳极的表面留下的凹陷 (indentation)。灰泥有待硬化以形成刚性的多孔材料。鲁金毛细管 [23] 用通过加热同时搅拌以重量计的比例分别是 2 : 2 : 100 的琼脂粉末、氯化钾和水的混合物形成的导电凝胶填充。填充凝胶的鲁金毛细管延伸到含有饱和硫酸铜溶液的小型容器中 [25]。磨光的光亮铜 [26] 放置于各容器内以形成两个铜 / 饱和硫酸铜参比电极。用连接件将铜芯电缆连接到铜参比电极, 并且该连接件是被绝缘的。

[0145] 横电位仪和函数发生器 [27] 用于通过将电流从辅助电极传到在试验中阳极来控制 and 改变相对于参比电极的阳极电势。每一个阳极分别进行一次单独的试验。阳极和其最近的铜 / 饱和硫酸铜参比电极分别连接到横电位仪 / 函数发生器 [27] 的工作电极 (WE) 和参比电极 (RE) 的端子。50hm 的电阻器 [28] 和继电器开关 [29] 在横电位仪 / 函数发生器 [27] 的辅助电极和辅助电极端子 (CE) 之间被连接。铠装铜芯电缆 [30] 用于所有的连接件中。试验在 7 到 15°C 之间的室内进行。阳极上的灰泥中的凹陷被周期性地润湿。

[0146] 测量结果包括阳极电流、当电流流过时相对于参比电极测量的阳极的通电电势以及利用继电器开关 [29] 将电流暂时从阳极中断不超过 0.15 秒的时间段后在 0.02 到 0.07 秒间测得的断电电势。阳极的断电电势是校正电势, 其中由电流导致的阳极和参比电极间的依赖于几何形状的电压降从阳极的通电电势减去。利用高阻抗数据记录器记录这些测量结果, 记录器还控制继电器开关。阳极电势开始受接近于任何电流存在时的自然电势的值影响。受控的电势随后以 0.1mV/s 的速率增大到相对于参比电极约 +2000mV 以获得极化行为。

[0147] 图 3 显示了铝阳极和涂覆 MMO 的钛阳极电流密度输出值随着浇注混凝土 10 天后, 相对于参比电极测得的其通电电势和断电电势变化而变化。Y 轴上的电流密度以单位阳极表面积的电表示且对照用 mV 表示的电势绘曲线图, 该电势是 X 轴上相对于铜 / 饱和硫酸铜参比电极的电势。随着铝阳极的通电电势增大到 +2000mV, 离开铝的电流密度增大到 16000mA/m<sup>2</sup> 以及铝的断电电势增大到 +1000mV。相比之下, 只有当涂覆 MMO 的钛阳极的电势增大到 +1000mV 以上时, 其断电电流才显著。在 +2000mV 的通电电势下, 涂覆 MMO 的钛阳极的电流密度接近 3000mA/m<sup>2</sup> 而其断电电势是 +1400mV。因此, 铝能够在较低的阳极电势下产生非常高的电流密度。的确, 当铝阳极的断电电势达到铜 / 饱和硫酸铜参比电极的电势时, 由铝阳极输送的电流密度大于 10000mA/m<sup>2</sup>。

[0148] 示例中的铝阳极与涂覆 MMO 的钛阳极的阳极极化特征的比较结果显示了在外加

电流作用中采用内嵌的牺牲金属获得了显著的优势。使用嵌在钢筋混凝土的孔洞内的多孔材料中的牺牲金属使得在同样的驱动电压下,所达到的阳极外加电流密度基本上大于采用现有的外加电流阳极技术所达到的电流密度。

[0149] 关注嵌在应用于钢筋混凝土的多孔材料中的牺牲金属阳极的一个问题是阳极的使用寿命。混合阳极的使用寿命与其尺寸和输出电流有关。长使用寿命的典型尺寸利用下面的假设条件估算:

[0150] -500mA/m<sup>2</sup> 的电流应用于钢 1 周将会改变钢处的局部环境以导致钢的钝化。

[0151] -1mA/m<sup>2</sup> 的平均保护电流将维持钢的钝态并阻止下 50 年发生腐蚀。

[0152] -每平方米设有 4 个阳极将获得合理的电流分布。

[0153] -使用具有 2700kg/m<sup>3</sup> 的密度、2980Ah/kg 的电荷密度和 93% 的效率的分离铝合金阳极。

[0154] 500mA 电流持续 7 天后,接着是 1mA 电流持续 50 年,这相当于每个阳极 522Ah 或 130Ah 的电荷。牺牲金属特性表示每升阳极金属中 7458Ah 的有用电荷以及可以用 0.0174 升的阳极体积获得 130Ah 的阳极。这可以由直径 15mm 且长 100mm 的阳极实现。在混凝土结构中的每平方米钢表面安装 4 个这样尺寸的阳极是相对容易的工作。

[0155] 如上所述,500mA/m<sup>2</sup> 施加到钢 1 周将大大满足于导致引起大多数情况下钢钝态的环境中的变化。1mA/m<sup>2</sup> 的阴极防护电流密度是 BS EN12696 : 2000 中公开的阴极防护电流期望范围内的中间值。此估算结果显示了在混合电化学处理中使用内嵌的牺牲阳极并获得长的服役寿命是可行的。

[0156] 在下面的实施例中,本发明将得到进一步的描述。

#### [0157] 实施例 1

[0158] 直径 15mm 且长 100mm 的阳极嵌入在混凝土块中的 25mm 直径 × 130mm 深的孔洞内的石灰膏中,阳极包括称为美国海军规格 MIL-A-24779(SH) 的铝合金棒,其浇注在钛线周围以方便电连接件连接到铝。图 1 显示了基本的装置。采用各种级别尺寸一体化 (graded all-in-one) 的 20mm 的集块和普通波特兰水泥以 8 : 1 的比例制成 380 × 270 × 220mm 的混凝土块。水对水泥的比例是 0.6 以及通过将氯化钠溶解在混合物水中向混合物中添加了以重量计含 4% 氯离子的水泥。具有 0.125m<sup>2</sup> 表面积的钢片包括在混凝土块中。通过潮解并使生石灰成熟形成石灰膏且石灰膏是制造石灰膏和石灰砂浆的原料。含有石灰膏的混凝土块中的孔洞和阳极接触空气。混凝土块储存在干燥的室内环境中且温度从 10 到 20°C 变化。

[0159] 阳极和钢连接到 12V 的 DC 电源达 13 天,在此期间,将 65kC 的电荷从阳极输送到钢。图 4 给出了前 11 天输送离开阳极的电流密度。对此时段的大多数时候来说,离开阳极的电流密度大于 5000mA/m<sup>2</sup>。

[0160] 在外加电流处理期结束时,移走 DC 电源且将阳极连接到钢。采用 1ohm 电阻器测得离开阳极的伽伐尼电流,因为电流传感器处于阳极和钢间的连接件上。图 5 给出了接下来的 40 天内,在伽伐尼 (galvanic) 模式下输送离开完全起阳极作用的阳极的电流密度。对此时段的大多数时候来说,输送离开阳极的电流密度在 500 到 600mA/m<sup>2</sup> 之间。

[0161] 应该注意,当在外加电流模式和伽伐尼模式中工作时,混凝土中存在的 4% 的氯化物表示导致牺牲阳极非常高的电流输出的极端侵蚀性环境。

**[0162] 实施例 2**

**[0163]** 描述在实施例 1 中的直径 15mm 且长 100mm 的 25 个铝合金阳极嵌在包含具有  $3.2\text{m}^2$  钢面积的钢筋的混凝土柱中。混凝土柱避免遭受雨淋和潮湿,因此非常干燥,但处于可见的海域中并暴露于空气中的氯化物污染物中。通过将 25mm 的孔洞钻进混凝土中 180mm 深来安装了阳极,用石灰膏和 10% 聚苯乙烯的混合物部分地填充孔洞,最后将阳极压进腻子内,直到阳极完全嵌入在腻子中。

**[0164]** 阳极连接到 12V 的 DC 电源的正极端且钢连接到负极端达 8 天,在此期间,将  $67\text{kC}/\text{m}^2$  的电荷输送到钢表面。图 6 给出了在此期间输送离开阳极的电流密度。输送离开阳极的电流密度在  $4500$  和  $1500\text{mA}/\text{m}^2$  之间变化。在初始处理后,含有阳极的孔洞用标准水泥砂浆修补材料密封。

**[0165]** 在外加电流处理结束时,移走 DC 电源且将阳极连接到钢。采用  $1\text{ohm}$  电阻器测得离开阳极的伽伐尼电流,因为电流传感器处于阳极和钢间的连接件上。图 7 给出了接下来的 30 天内,在伽伐尼模式下输送离开完全起阳极作用的阳极的电流密度。输送离开阳极的伽伐尼电流密度在  $80$  到  $150\text{mA}/\text{m}^2$  之间,这相当于钢表面上  $3$  到  $5\text{mA}/\text{m}^2$  之间的保护电流。

**[0166]** 非常干燥的条件表示相对非侵蚀性的环境且与实施例 2 中获得的数据相比,阳极的外加电流密度和伽伐尼模式下的阳极电流密度都是非常低的。然而,当防护处理时,尤其在这种相对非侵蚀性的环境下,对阴极防护来说,输送到钢的伽伐尼电流是相对高的。计算出输送  $3\text{mA}/\text{m}^2$  的电流到钢的阳极中牺牲金属(假设 70% 的阳极效率)的剩余使用寿命是 28 年且如果施加的平均阴极防护电流稳定在较低值的话,那么其使用寿命会更长。

**[0167] 工业应用性**

**[0168]** 工业上使用所公开的技术涉及用于阻止并防止钢筋混凝土结构中的钢腐蚀的方法和产物。所公开技术的优势包括快速抑制钢腐蚀、短暂的现场处理时间、无需定期的长期维护、容易安装以及阳极和钢意外短路的自行校正。适用于此技术的标准包括 BS EN 12696 : 2000(混凝土中的钢的阴极保护)和 prCEN/TS 14038-1(钢筋混凝土的电化学再碱化和除氯处理)。

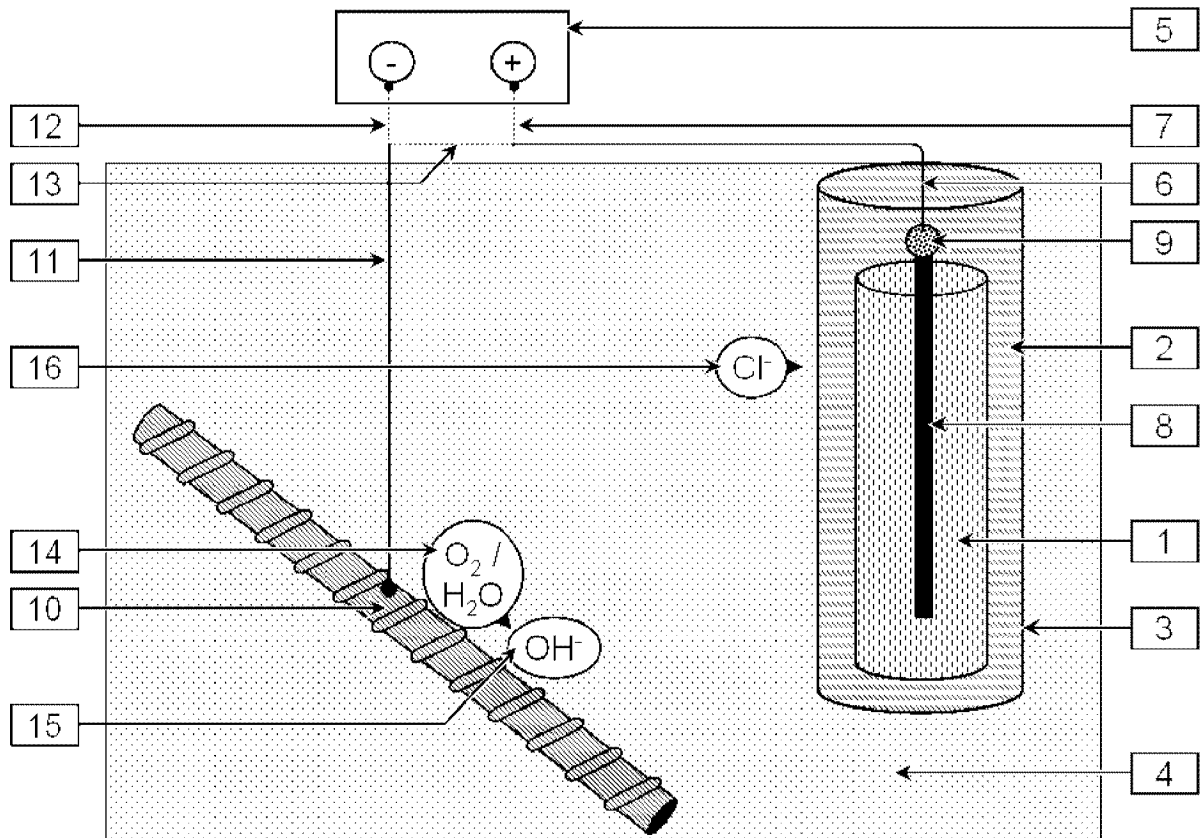


图 1

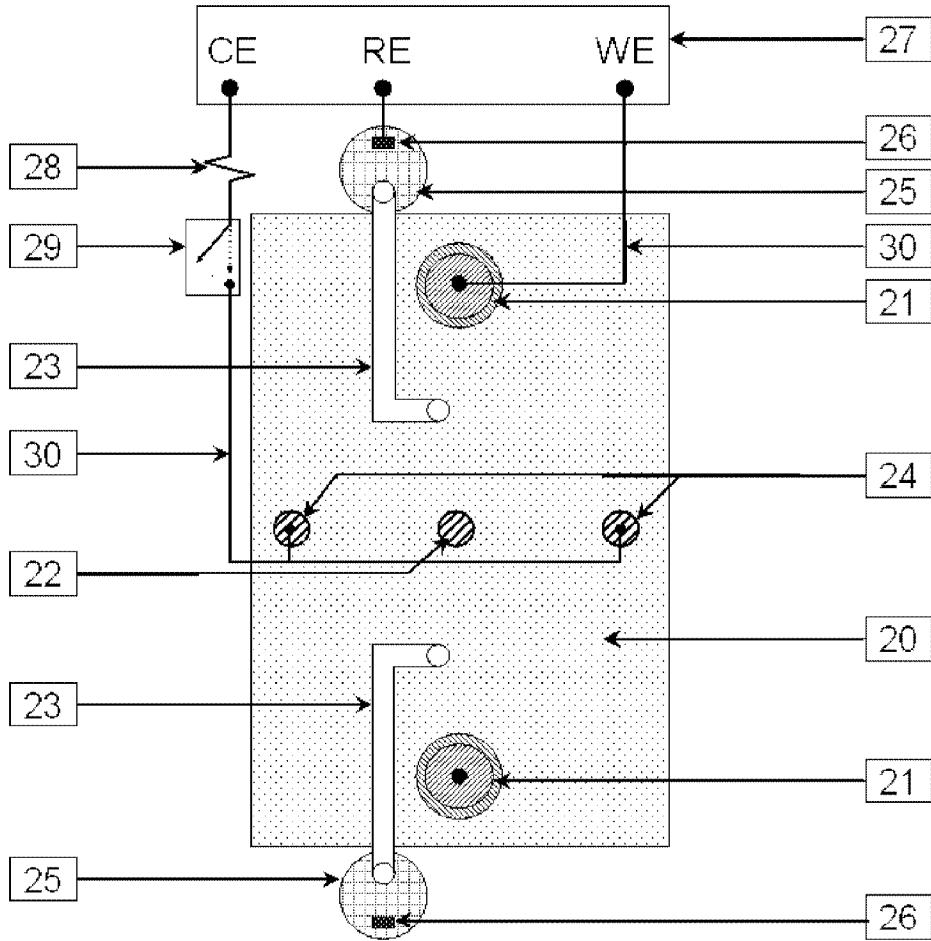


图 2

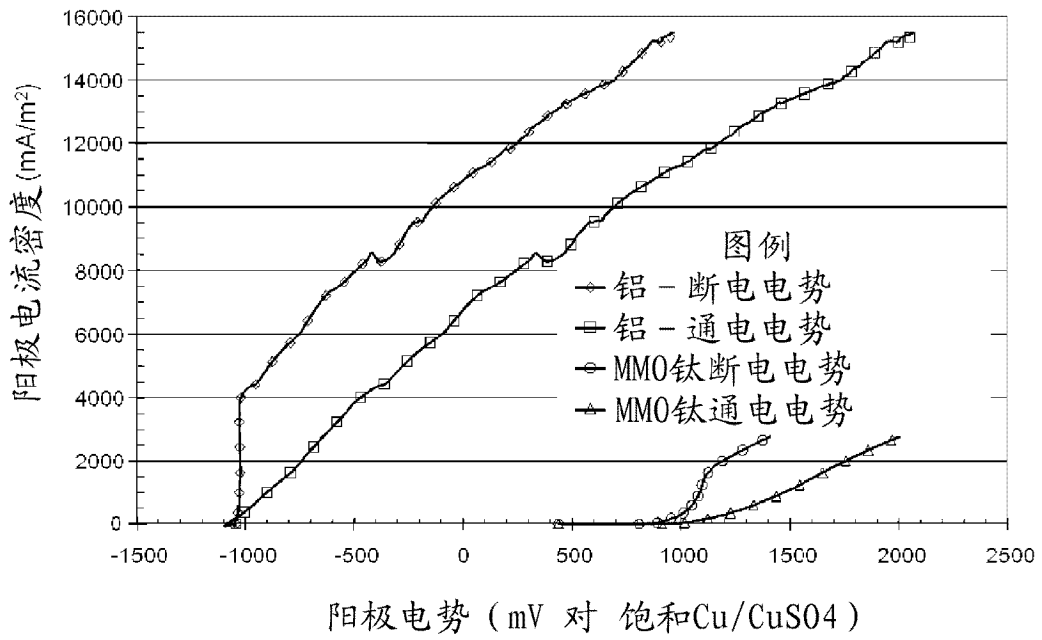


图 3

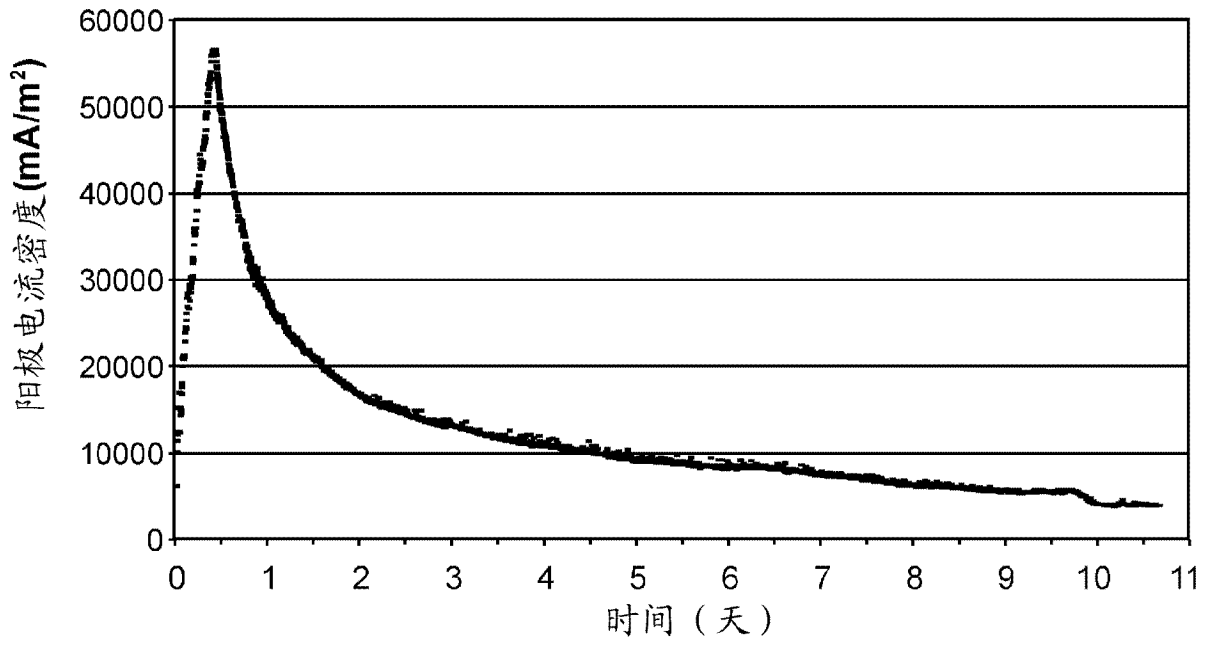


图 4

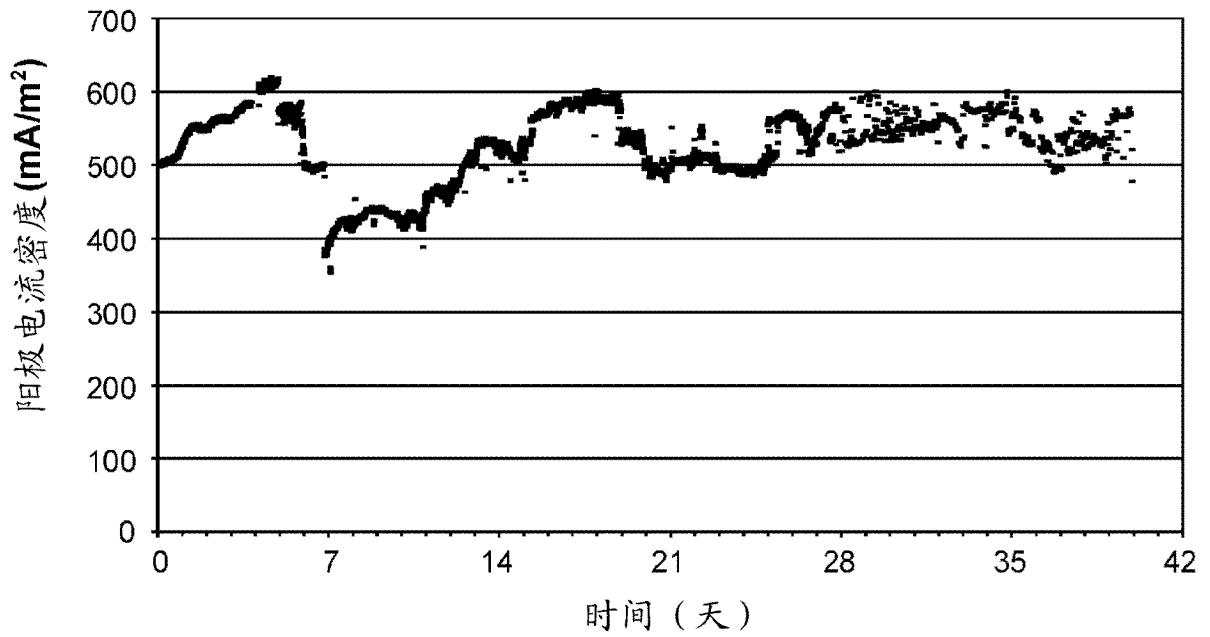


图 5

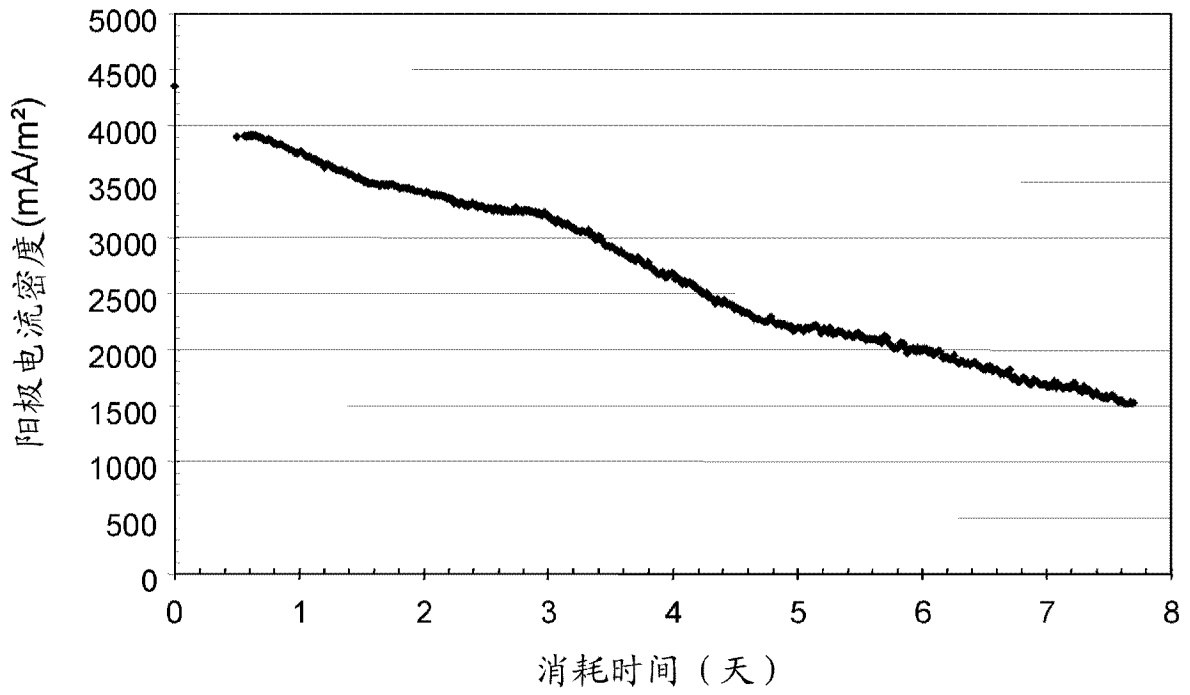


图 6

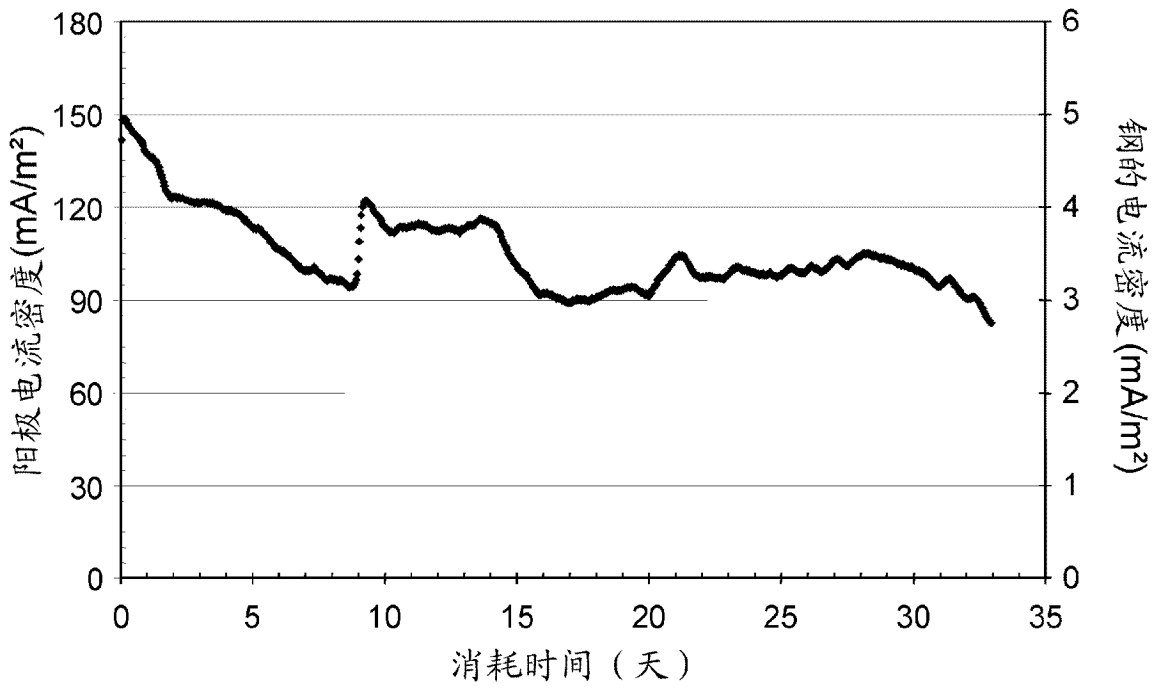


图 7