

热湿环境下 CO₂-SO₂ 耦合侵蚀水泥基材料的中性化机理及预测模型牛荻涛^{1,2}, 曹志远¹, 吕 瑶¹

(1. 西安建筑科技大学土木工程学院, 西安 710055; 2. 省部共建绿色建筑国家重点实验室/西安建筑科技大学, 西安 710055)

摘 要: 为探究工业环境中水泥基材料耐久性损伤机理, 开展了热湿环境 CO₂-SO₂ 耦合侵蚀下净浆、砂浆和混凝土的中性化试验, 并采用核磁共振和电化学阻抗谱等测试方法分析了水泥基材料的孔结构及孔溶液变化, 建立了水泥基材料的中性化深度预测模型。结果表明: 腐蚀循环前期(0~2 次), 反应以碳化为主。中期(2~7 次), 由于 CaCO₃ 填充试样的孔隙, 使得碳化反应速率减缓。同时 SO₂ 与混凝土水化产物发生反应, 水化硅酸钙(C-S-H)凝胶脱钙, 同时生含结晶水的膨胀产物 CaSO₃ 和 CaSO₄, 导致有害孔逐渐增加, 试样表层产生膨胀裂缝。后期(7~14 次), SO₂ 持续腐蚀 C-S-H 凝胶等水化产物, 混凝土孔隙率增大, 碳化反应速度加快。

关键词: 工业环境; 水泥基材料; 中性化机理; 中性化深度; 预测模型

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0545-10

网络出版时间: 2023-12-07



中国工业生产以煤炭为主要能源, 煤炭燃烧会产生大量的酸性废气, 如 SO₂、H₂S、HCl、Cl₂ 等, 其中 60% 的工业废气为 SO₂^[1], 且 CO₂ 气体浓度远高于普通大气环境, 可以达到 800×10⁻⁶^[2-3], 同时环境中还伴随着高温和高湿。因此在工业环境中, 混凝土遭受酸性气体、高温、高湿等恶劣环境作用, 导致其产生严重的耐久性问题, 使用寿命大大缩短。

当酸性气体(SO₂、CO₂ 等)扩散进入混凝土, 与水泥水化产物 Ca(OH)₂ 发生反应, 孔溶液 pH 值降低, 即混凝土发生中性化。混凝土硫化是指 SO₂ 扩散进入混凝土, 与含钙物质发生反应, 引起孔溶液 pH 降低与固相体积膨胀^[4-5]。

既往的混凝土耐久性研究主要集中于自然环境(一般大气环境、海洋环境、冻融环境等)下混凝土劣化机理、性能退化规律和预测模型, 而对于工业环境下混凝土耐久性报道较少, 现有研究主要聚焦在单一 CO₂ 或 SO₂ 作用下混凝土中性化机理^[6-7], 以及物理力学性能变化规律等方面^[8-12]。吕瑶等^[13]对不同温度下混凝土硫化行为进行研究, 结果表明温度越高, 混凝土硫化深度越大。Pavlik 等^[4]研究了燃煤含硫烟气对烟道混凝土的腐蚀做了研究, 发现混凝土中性化产物为石膏和 CaCO₃。Scholl 等^[5]

报道了钙矾石由于酸化而分解。但是对于工业环境中水泥基材料受到腐蚀后的性能退化规律和中性化机理研究几乎未见报道。因此, 针对典型工业腐蚀环境特征, 考虑热湿、SO₂ 与 CO₂ 耦合作用, 系统研究工业建筑混凝土中性化机理与性能退化, 对科学评价工业建筑混凝土结构耐久性具有重要的理论意义和实际意义。

本工作按照净浆、砂浆、混凝土 3 个层面对水泥基材料在热湿、SO₂ 和 CO₂ 耦合作用下的中性化过程进行研究, 对比分析不同水灰比的水泥基材料的外观形貌、中性化深度和质量变化规律, 采用核磁共振和电化学阻抗测试方法研究水泥基材料的孔结构和孔隙溶液变化, 系统分析水泥基材料的中性化机理, 建立水泥基材料的中性化深度预测模型。

1 实验

1.1 材料及样品制备

水泥采用 42.5 级普通硅酸盐水泥, 水泥化学组成如表 1 所示。细骨料为天然河砂, 细度模数为 2.34, 粗骨料采用花岗岩碎石, 连续级配 5~25 mm。试样制作 3 种类型水泥基材料, 分别为净浆、砂浆和混凝土。采用 100 mm×100 mm×400 mm 的棱柱体

收稿日期: 2023-07-24。 修订日期: 2023-08-26。

基金项目: 国家自然科学基金(52078413、51808437); 教育部“创新团队发展计划”(IRT_17R84)。

第一作者: 牛荻涛(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-24. Revised date: 2023-08-26.

First author: NIU Dita (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: niudita@163.com

表 1 水泥化学组成

Table 1 Chemical composition of cement

w/%

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MnO	TiO ₂	Others
56.97	23.60	6.05	2.67	2.88	0.38	1.08	5.26	0.60	0.30	0.21

w is mass fraction.

表 2 试样配合比

Table 2 Mix proportions

Specimen No.	Water-cement ratio	Mix proportion/(kg·m ⁻³)			
		C	CA	CS	W
H0.37	0.37	468	1 055	704	173
H0.47	0.47	368	1 115	744	173
H0.57	0.57	304	1 154	704	173
S0.37	0.37	837		1 083	310
S0.47	0.47	659		1 238	310
S0.57	0.57	543		1 341	310
J0.37	0.37	1 460			540
J0.47	0.47	1 360			640
J0.57	0.57	1 273			726

In specimen No., H represents concrete; S represents mortar; J represents paste; 0.37, 0.47, 0.57 are water binder ratio. C is cement; CS is fine aggregate; CA is coarse aggregate; W is water.

试样测试试样中性化深度, 采用 100 mm×100 mm×100 mm 的立方体试样测试质量、孔结构和孔溶液变化, 每组 3 个试样。试样标准养护 28 d 后开始试验, 配合比见表 2。其中试件编号: H 代表混凝土; S 代表砂浆; J 代表净浆; 数字代表水胶比。

1.2 方法

根据作者前期对钢铁厂房的调研^[3], 炼铁和焦化等车间的 CO₂ 与 SO₂ 的浓度比例大致在 20:1, 温湿度分别稳定在 50 ℃和 70%。目前国内外没有通用的硫化试验箱, 参考混凝土碳化试验箱, 自行设计硫化试验箱模拟腐蚀环境, 具体设备参数见文献^[13]。参考 GB/T50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》^[17]中快速碳化试验方法。确定试验方案为: 设置硫化箱的环境温度为 50 ℃, 相对湿度为 70%, SO₂ 浓度为 0.9% (由于 SO₂ 传感器限值, 本试验箱 SO₂ 最高浓度为 0.9%); 设置碳化箱的环境温度为 50 ℃, 相对湿度为 70%, CO₂ 体积分数为 20%; 将试样用环氧树脂将试样封面, 仅留下 2 个相对的侧面; 将处理后的试样放入硫化箱内的支架上, 各试样之间的间距不小于 50 mm; 由于 SO₂ 传感器与 CO₂ 传感器限制, 无法使试件同时处于 SO₂ 与 CO₂ 气体中, 所以分开测试。试样硫化 1 d, 碳化 1 d 为 1 次循环, 相当于同时硫化和碳化 1 d。在循环到 0、2、4、7、14 次时, 对试样进行测试。

1.3 测试方法

将立方体试样在 50 ℃烘箱中烘 24 h 后, 采用精度为 0.1 g 的电子天平测试质量。采用 1%体积分数的酚酞酒精溶液测试混凝土中性化深度。核磁共振测试采用核磁共振仪, 设备信息及测试参数见表 3。

表 3 试验设备信息及测试参数

Table 3 Experimental equipment information and test parameters

Index	Parameter	Index	Parameter
Sf/MHz	12	RG1/db	10
O1/kHz	691 151.58	DRG1	3
P1	24	RFD	0.08
P2	50	NS	16
SW/kHz	250	TE/ms	0.35
TW/ms	10 000	NECH	8 000

Sf is spectrometer frequency. O is offset. P is pulse. SW is sampling bandwidth. TW is time wait. RG1 is regulate analog gain 1. DRG1 is regulate digital gain1. RFD is regulate first data. NS is number of sampling. TE is echo time.NECH is number of echoes.

为了准确测量混凝土试样的孔隙信息数据, 必须使试样保持充分饱水。在测量前使用真空饱水仪将试样饱水, 以真空 0.1 MPa 的压力抽气 8 h, 之后将试样放入水箱中饱水 24 h。正式测量时先擦拭试样表面的水分, 随后用塑料膜包裹试样抑制水分蒸发。电化学测试仪器为电化学工作站, 电流测量范围为 2 nA~2 A; 采用的测试频率为 1.0 MHz~100.0 mHz。测试前对试样进行真空饱水, 饱水步骤与核磁共振试验相同。

2 结果和讨论

2.1 外观

净浆、砂浆和混凝土试件在经历腐蚀循环后外观变化相似, 因此以 S0.47 组试样为例, 分析试样外观变化规律。图 1 为 S0.47 组试件经过不同腐蚀循环次数后的表现形貌变化。由图 1 可见, 随着腐蚀循环的次数增加, 试样表面逐渐由青灰色变为褐色。试样上原有的细小孔洞变大加深, 且边角发生剥落。试样表面出现大面积白色粉末状物质, 且个别区域有白色晶体生成。这是因为 SO₂ 使水化硅酸钙(C-S-H)凝胶等水化产物脱钙, 变为褐色^[18–19], 同时生成含结晶水的膨胀产物, 产物在孔隙内迅速

聚集, 超过孔隙结构的容纳能力, 致使试样表面产生裂缝, 腐蚀产物从裂缝析出, 试样表层堆积大量粉末状沉淀, 出现粉化和剥落现象。水泥浆体中的

水化硅酸钙脱钙, 形成无粘结性的胶泥状物质, 试样原有的细小空洞处腐蚀更加严重, 出现剥落, 孔洞加深。

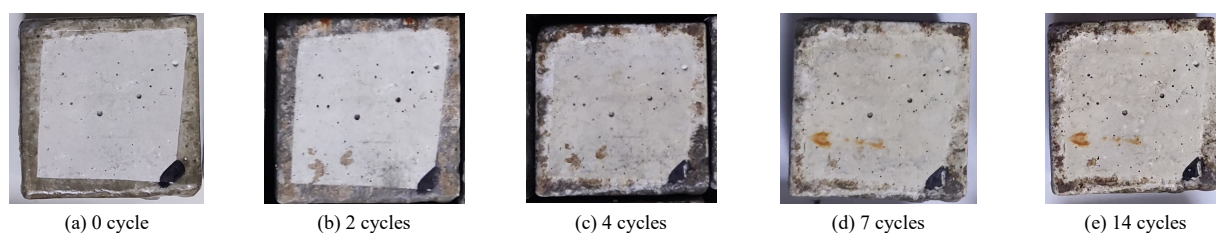


图 1 S0.47 组试件经过不同腐蚀循环次数后的表观形貌

Fig. 1 Appearance of S0.47 group of specimens after different corrosion cycles

2.2 质量

图 2 为碳化试样的质量变化率。由图 2 可见, 对于净浆试样、水灰比为 0.47 和 0.57 的砂浆试样和水灰比为 0.57 的混凝土试样, 前期质量快速增加, 中期质量增加变缓或者呈现微小的下降, 水灰比为 0.47 的砂浆 4 次循环后质量相比于 2 次循环后质量降低 0.03%, 后期质量增加并且速度又变大, 水灰比为 0.57 的混凝土 14 次循环后质量增加 1.54%。各试样经过腐蚀循环后, 最终质量是增加的。这是因为中性化前期, CO_2 浓度较大, 反应以碳化为主, 而碳化会使得试样质量增加^[7]。中期由于 CaCO_3 填充试样的孔隙使得反应减缓。同时 SO_2 导致试样内

部产生膨胀裂缝, 孔隙率进一步增大, 促进腐蚀性气体在试样内部的传输^[10], 因此后期碳化反应速度加快, 试样质量又开始增加。对于水灰比为 0.37 的砂浆试样和水灰比为 0.37、0.47 的混凝土试样, 其质量增加缓慢并且砂浆试样最终质量减少, 水灰比为 0.37 的砂浆 14 次循环后质量降低了 0.31%, 水灰比为 0.37 的混凝土 14 次循环后质量增加 0.10%。这是由于水灰比较小, 试样密实, 且添加骨料后对试样具有稀释效应^[20], 导致气体难以在试样内部传输, 反应主要发生在试样表层, CO_2 对试样的质量影响不明显, 而 SO_2 具有强烈的腐蚀性, 导致试样剥落严重, 试样质量下降。

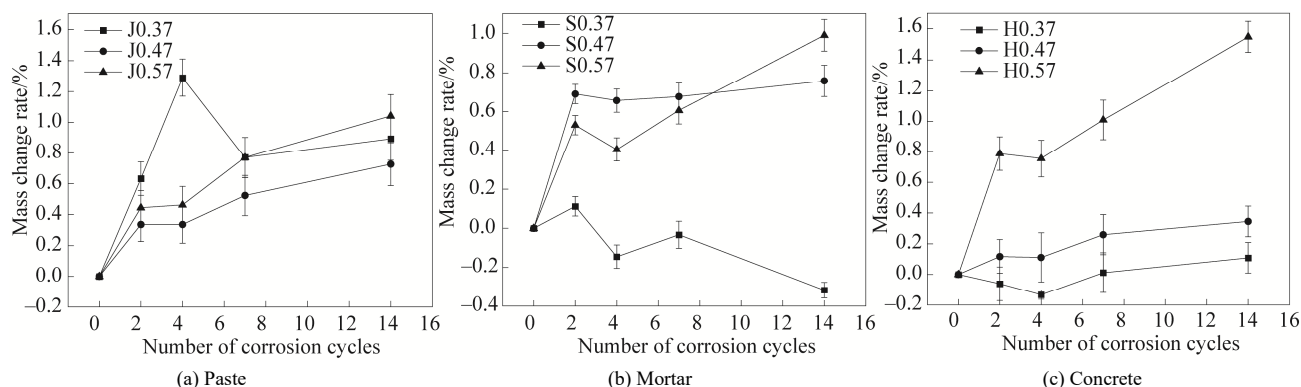


图 2 碳化试样质量变化率

Fig. 2 Mass change rates of carbonated samples

2.3 中性化深度

图 3 为水泥基材料中性化深度变化。由图 3 可见, 净浆的中性化深度最大, 14 次循环后的中性化深度在 35 mm 左右, 混凝土中性化深度最小, 大约为 6 mm, 砂浆中性化深度约为 13 mm。骨料对水泥基材料的中性化深度影响比较明显, 这是因为骨料的稀释效应、边界效应、界面效应等方面对混凝土中性化过程产生影响, 明显降低试样中气体的传输^[8, 20-21]。

不同试件的中性化深度变化类似, 前期快速增加, 中期增长速度减慢, 后期速度平缓。其中净浆后期中性化深度增长最慢, 7~14 次循环增加了 13%; 砂浆增加最大, 增加了 27%; 混凝土增加了 19%。因为净浆在腐蚀循环后期已经达到了平均 35 mm 的中性化深度, 使得气体的向内部传输距离加长, 中性化的速率降低。砂浆由于硫化反应使得试样孔隙率和裂缝数量增加, 促使腐蚀性气体进入试样内部, 降低由于碳化反应堵塞孔

隙和传输路径的加长减少的气体传输难度, 所以腐蚀循环后期, 中性化速率减少不明显。而混凝土中粗骨料会明显阻碍气体在试样中的传输, 使

得硫化反应产生的孔隙率和裂缝的改变对试样的中性化速率改变不明显, 中性化深度增长的速率比较平缓。

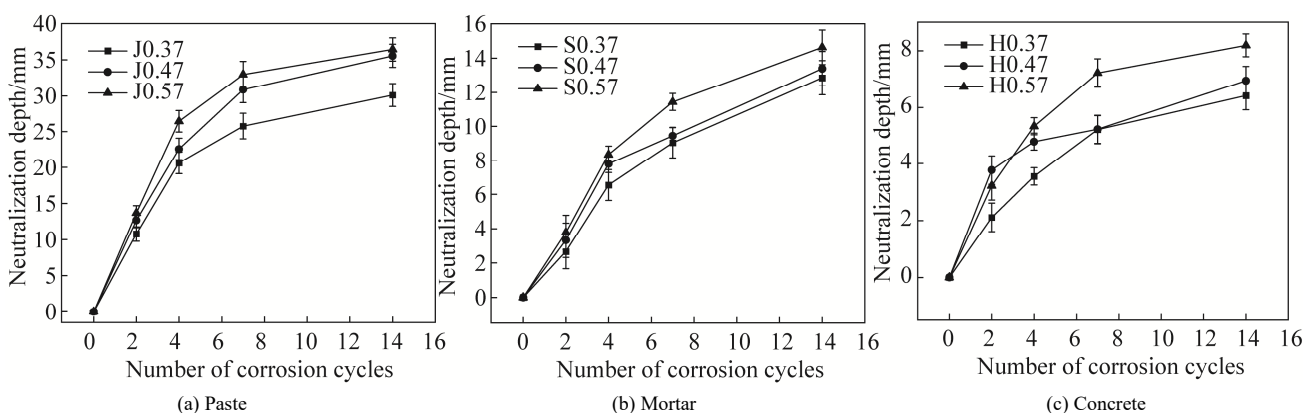


图3 不同水灰比材料的中性化深度

Fig. 3 Neutralization depth of materials with different water cement ratios

2.4 核磁共振

图4为由核磁共振 T2 谱得到的不同试样随腐蚀循环次数的孔隙率变化。由图4可见, 对于净浆, 孔隙率持续增大, 整体增长比较平稳, 大约增加3%。对于砂浆, 在腐蚀循环7次后, 孔隙率迅速增大, 大约增加8%。对于混凝土, 孔隙率先下降, 之后缓慢上升, 大约增加1%。可见对于不同材料, 在碳化和硫化共同作用下, 水泥基材料的孔隙率总体是增加的。已有研究表明碳化会使得水泥基材料的孔隙减少, 细化孔隙结构^[2]。但是 SO_2 具有强烈的腐蚀性, 会与所有的含钙物质发生反应, 产生膨胀产物及膨胀裂缝, 使得水泥基材料孔隙增加。可见, 由于碳化和硫化对于水泥基材料的侵蚀机理的不同, 不同侵蚀阶段水泥基材料的孔隙率变化也不同。碳化会使得材料的孔隙率逐渐减少, 而硫化会使得材料的孔隙率先减少后增加。碳化和硫化相互耦合, 使得试样在不同的侵蚀阶段的孔隙变化和腐蚀情况非常复杂。

根据吴中伟等^[22]对混凝土孔隙的划分, 小于20 nm的孔为无害孔, 20~100 nm之间的为少害孔, 100~200 nm之间的为有害孔, 200 nm以上的为多害孔。图5为根据此标准绘制的不同腐蚀循环次数下试样的孔隙占比图。

由图5可见, 对于不同试样, 少害孔逐渐增加, 在14次循环后减少。对于有害孔和多害孔, 净浆和砂浆试样逐渐增加, 而混凝土试样先增加, 在14次循环后减少。随着腐蚀循环次数的增加, 混凝土孔隙中的有害孔、多害孔等的增加量明显小于净浆和

砂浆。由于净浆本身孔隙率比较大, 且气体在内部快速扩散, 具有强烈腐蚀性的 SO_2 和高浓度的 CO_2 使得 SO_2 和 CO_2 反应剧烈程度相差不多, 因此孔隙变化不明显。对于砂浆, 添加细骨料, 降低材料的初始孔隙率, 气体较难进入到试样内部, 反应发生在表层和中部。减少了水泥浆的数量, 抵抗中性化的物质含量也减少了, 同时由于 SO_2 具有强烈腐蚀性, SO_2 对砂浆侵蚀性影响相对增加, 孔隙率增加明显。对于混凝土, 由于添加粗骨料和细骨料, 混凝土初始孔隙较低, 虽然水泥浆体数量较少, 但是由于粗骨料阻碍气体的扩散, CO_2 和 SO_2 气体只在表层反应, 在使得混凝土整体孔隙率变化不大, 腐蚀程度较轻。

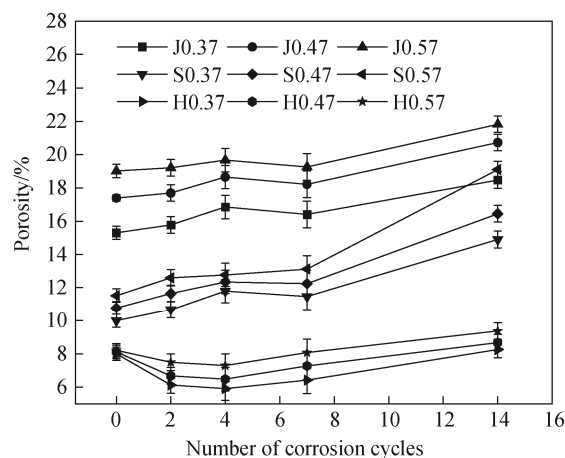
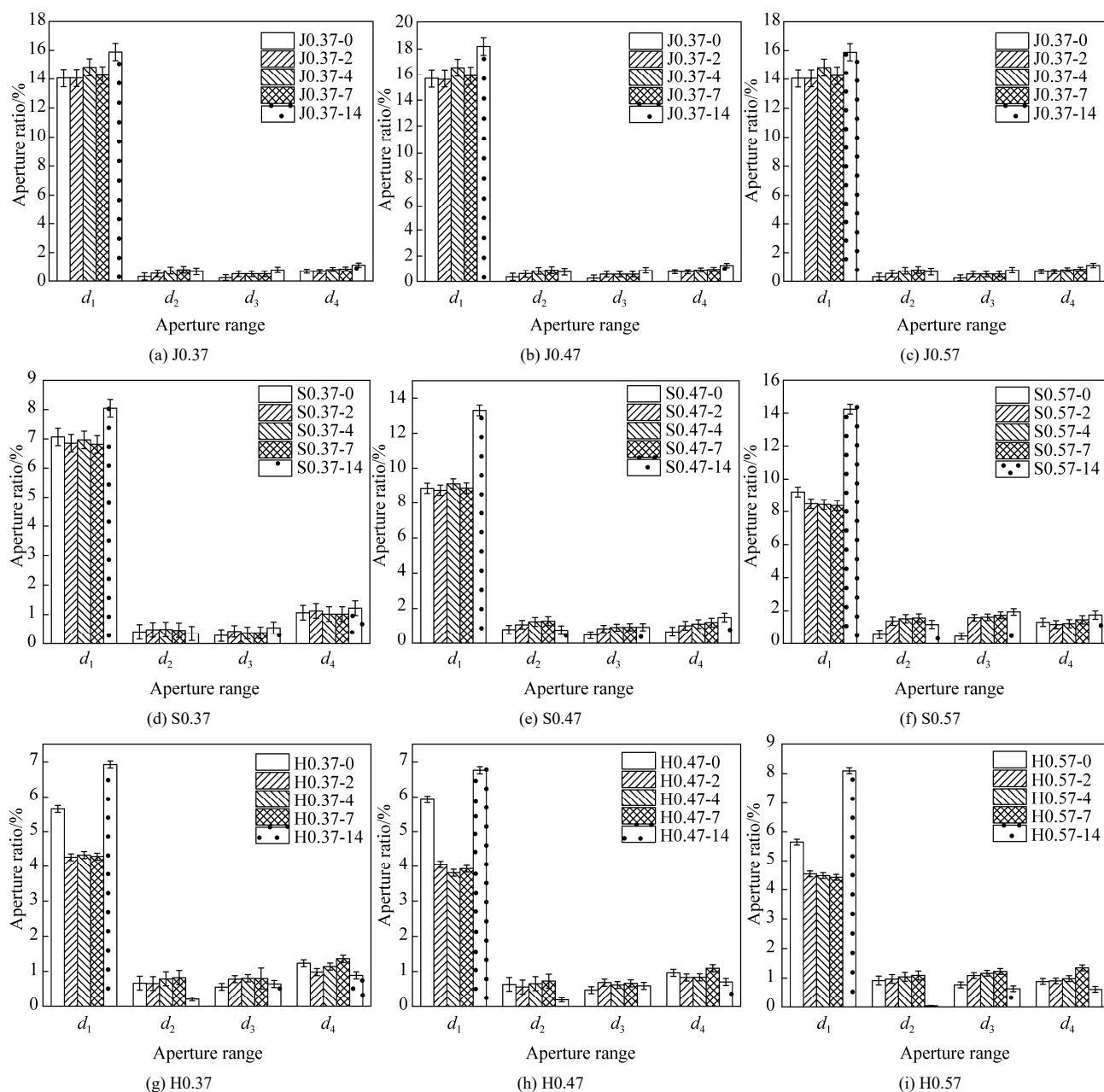


图4 试样随腐蚀循环次数的孔隙率变化

Fig. 4 Change in porosity of the samples with the number of corrosion cycles



$d_1 < 20 \text{ nm}$; $20 \text{ nm} \leq d_2 < 50 \text{ nm}$; $50 \text{ nm} \leq d_3 < 200 \text{ nm}$; $d_4 \geq 200 \text{ nm}$.

图 5 试样的不同孔径占比随腐蚀循环次数变化

Fig. 5 Changes in the proportion of different pore range of the sample with the number of corrosion cycles

2.5 电化学阻抗

根据水泥基材料的电化学阻抗图谱,可以得到水泥基材料在遭受 CO_2 和 SO_2 腐蚀循环过程的各个参数(孔溶液中电解质电阻 R_s , 砂浆内部离子传递电阻 R_{ct1})的变化情况,从而分析水泥净浆内部发生的物质和微观结构的变化。

图 6 为不同试样经过不同腐蚀循环次数后的电化学阻抗测试结果。

由图 6 可见,随着腐蚀循环次数的增加, Nyquist 曲线向右方移动, 高频曲线的半径逐渐增大。这是

由于水泥浆体中孔溶液属于典型的强电解质溶液, CO_2 气体与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应, 降低了孔溶液中电解质的浓度。 CO_2 和 SO_2 会与水化产物生成膨胀产物 CaCO_3 、 CaSO_4 等填充了孔隙, 而孔径和孔隙率的减小不利于孔溶液中的导电离子在固液界面的迁移, 从而使水泥电化学体系的电荷传递过程受阻, 于是 Nyquist 曲线图中阻抗谱半圆随着时间的推移不断增大。而且曲线的高频半圆直径增大和向右移动前期较快, 后期变化逐渐减慢, 表明后期 SO_2 和 CO_2 对试样侵蚀对电荷传递过程的影响逐渐减缓。

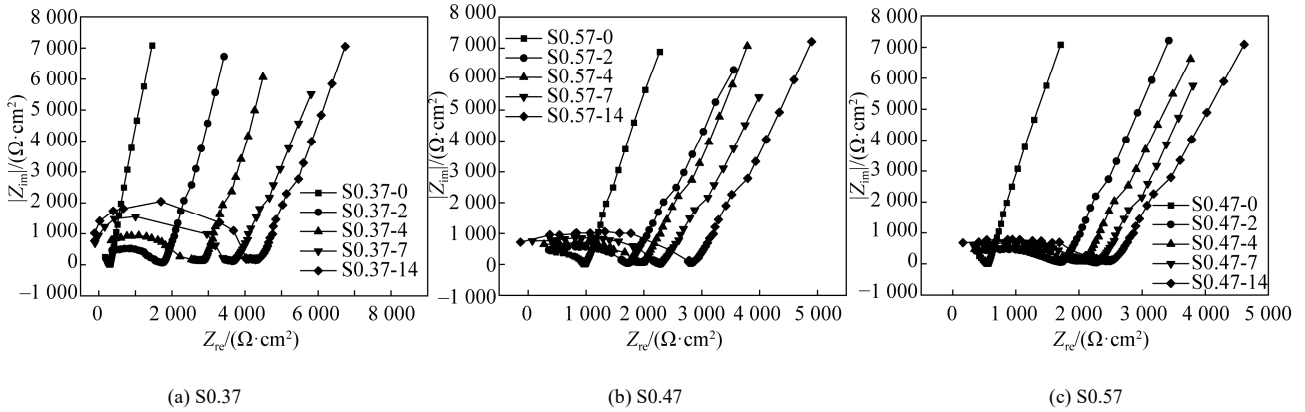
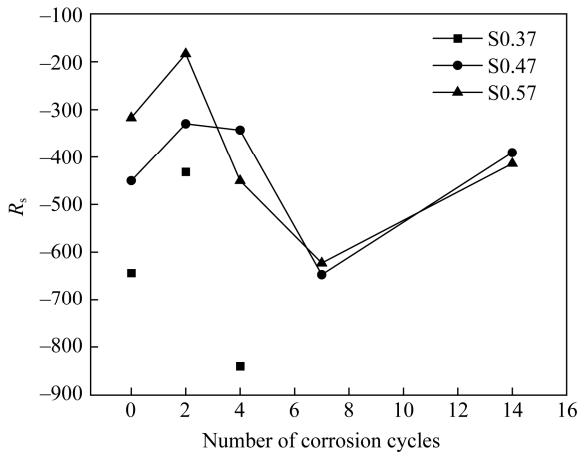
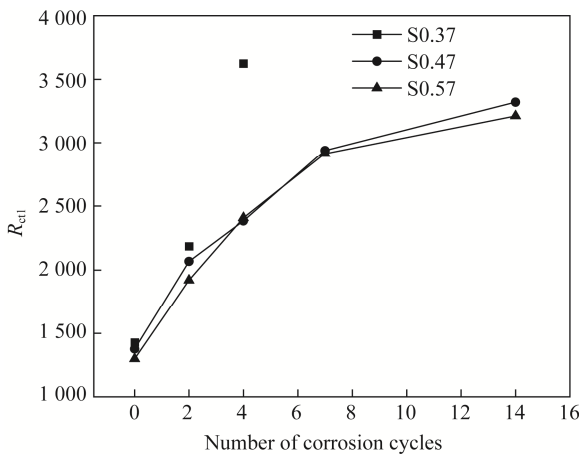


图6 砂浆在不同腐蚀循环次数下的 Nyquist 谱

Fig. 6 Nyquist spectra of mortar under different corrosion cycles

参考文献[23], 利用 $R_s [Q_1(R_{ct1}W_1)] [(Q_2(R_{ct2}W_2)]$ 等效电路模型得到参数 R_s 与 R_{ct1} 随腐蚀循环次数的变化, 如图 7、图 8 所示。

图7 砂浆试样随腐蚀循环次数的电解质电阻 R_s 值变化Fig. 7 Changes in electrolyte resistance R_s values of mortar samples with the number of corrosion cycles图8 砂浆试样随腐蚀循环次数的砂浆内部离子传递电阻 R_{ct1} 值变化Fig. 8 Changes in internal ion transfer resistance of mortar R_{ct1} values of mortar samples with the number of corrosion cycles

R_s 反比于孔溶液中离子的总浓度, 亦反比于浆体的总孔隙率。由图 7 可见, 随着腐蚀循环次数的增加, R_s 先增加后减少再增加。由上节分析可知, 砂浆孔隙率随腐蚀循环次数不断增加, 表示砂浆在腐蚀循环前期孔隙溶液离子浓度减少, 并占主导地位; 随着腐蚀的增加, 砂浆孔隙率继续增加, 而孔隙溶液离子浓度减小变缓, 说明 CO_2 与孔溶液的反应减缓, 此时主要以 SO_2 与水化产物生成膨胀产物为主, 砂浆的 R_s 值的变化由孔隙率主导, 整体减少。试样在 14 次循环时 R_s 增加, 表示砂浆孔隙溶液离子浓度显著减小, 说明此时生成膨胀裂缝, CO_2 更容易进入到试样深层, 碳化反应加速进行, 孔隙溶液离子浓度对 R_s 的影响占主导地位。

对于 S0.37, 在循环 4 次后, 试样本身电阻显著增大, 已经无法再得到平滑的阻抗曲线, 拟合误差大, 故未列出 S0.37 经过 4 次循环后的数据。

R_{ct1} 反比于水化硅酸钙凝胶中的水化电子数。由图 8 可知, 随着腐蚀循环次数的增加, 不同水灰比的砂浆试样内部离子传递电阻均增加, 循环前期快速增加, 后期缓慢增加, 表明 SO_2 会腐蚀 C-S-H 凝胶, 造成 C-S-H 凝胶水化电子数减少。但是随着腐蚀的进行, 内部膨胀产物和膨胀裂缝的变化, 使得 SO_2 气体进入试样更深层越来越困难, SO_2 腐蚀 C-S-H 凝胶速率逐渐减缓。

3 水泥基材料中性化预测模型

根据上节的分析, 并参考相关碳化模型^[24–33], 引入骨料影响参数 K_ϕ , 并依此推导得出水泥基材料中性化深度预测模型, 具体公式为

$$X = \sqrt{D_e} \sqrt{\frac{2[CO_2][SO_2]}{m_0}} \sqrt{t} \quad (1)$$

$$D_e = 1.64 \times 10^{-6} \mu(t)^{1.8} (1-H)^{2.2} K_\phi \quad (2)$$

$$\mu(t) = \mu_0 f(t) \quad (3)$$

$$\mu_0 = K \left(\frac{\eta_1 \frac{\rho_c}{\rho_w} (1 - \mu_{\text{air}})}{1 + \eta_1 \frac{\rho_c}{\rho_w} + \eta_2 \frac{\rho_c}{\rho_a}} + \mu_{\text{air}} \right) \quad (4)$$

$$f(t) = \begin{cases} \frac{K_1 t}{86\,400} + b_1 & 0 \leq t \leq 345\,600 \\ \frac{K_2 t}{86\,400} + b_2 & 345\,600 < t \leq 604\,800 \\ \frac{K_3 t}{86\,400} + b_3 & 604\,800 < t \end{cases} \quad (5)$$

$$K_\phi = \frac{K_p K_\xi}{1 + \eta_2 \frac{\rho_c}{\rho_a}} \quad (6)$$

式中: X 为中性化深度, m; D_e 为有效扩散系数;

$[\text{CO}_2]$ 、 $[\text{SO}_2]$ 分别为水泥基材料表面 CO_2 和 SO_2 浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; m_0 与水泥用量有关; $m_0 = 8.03C$, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; C 为水泥用量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; t 为腐蚀时间, s; 本试验中 1 次腐蚀循环相当于 1 d; H 为相对湿度, %; K_ϕ 为骨料影响参数; $\mu(t)$ 为当前水泥基材料孔隙率; μ_0 为水泥基材料初始孔隙率; $f(t)$ 为孔隙率的衰减函数, K 为水灰比影响孔隙率系数; η_1 为水灰比; ρ_c 、 ρ_w 和 ρ_a 分别为水泥密度、水密度和骨料密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; η_2 为骨灰比; μ_{air} 为水泥基材料中空气含量; K_p 为净浆的基本扩散参数, 经实验拟合得到 $K_p = 400$; K_ξ 为骨料曲折效应影响系数^[34-36], 对于净浆 $K_\xi = 1$, 对于砂浆, $K_\xi = 0.25$, 对于混凝土, $K_\xi = 0.5$ 。

经过对试验数据的拟合, 得到拟合参数的值见表 4。将预测模型计算所得数据与试验数据对比, 如图 9 所示。

表 4 拟合参数数值结果
Table 4 Fitting parameter results

Fitting parameter	Paste	Mortar	Concrete
K_1	$0.025 + (\eta_1 - 0.370) \times 0.080$	$0.045 - (\eta_1 - 0.370) \times 0.090$	$0.065 - (\eta_1 - 0.370) \times 0.170$
b_1	$1.000 + (\eta_1 - 0.370) \times 0.001$	$0.990 + (\eta_1 - 0.370) \times 0.100$	$0.960 + (\eta_1 - 0.370) \times 0.010$
K_2	$-0.001 + (\eta_1 - 0.370) \times 0.014$	$-0.011 + (\eta_1 - 0.370) \times 0.100$	$0.020 + (\eta_1 - 0.370) \times 0.100$
b_2	$1.140 - (\eta_1 - 0.370) \times 0.340$	$1.220 - (\eta_1 - 0.370) \times 0.700$	$0.650 + (\eta_1 - 0.370) \times 0.400$
K_3	$0.019 + (\eta_1 - 0.370) \times 0.001$	$0.049 - (\eta_1 - 0.370) \times 0.100$	$0.032 + (\eta_1 - 0.370) \times 1.300$
b_3	$0.930 - (\eta_1 - 0.370) \times 0.330$	$0.800 - (\eta_1 - 0.370) \times 0.700$	$0.032 - (\eta_1 - 0.370) \times 0.600$
K	$0.280 + (\eta_1 - 0.370) \times 0.100$	$0.310 + (\eta_1 - 0.370) \times 0.250$	$0.290 + (\eta_1 - 0.370) \times 0.060$

K is effect factor of water—cement ratio on porosity. η_1 is water—cement ratio.

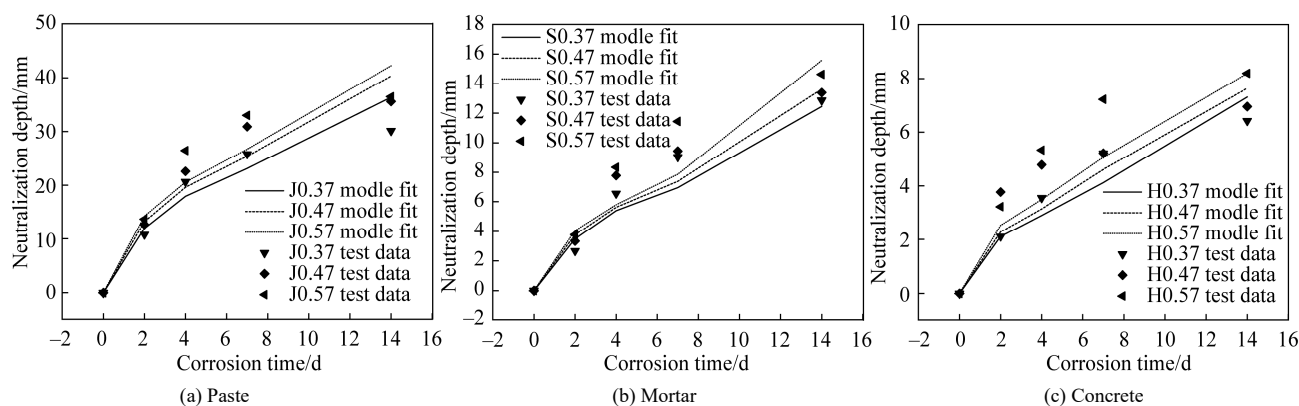


图 9 水泥基材料模型计算值与试验值对比

Fig. 9 Comparison of model calculation values and experimental values for cement-based materials

由图 9 可见, 该预测模型在 4 d 和 7 d 时的计算值与试验值误差较大, 大约为 39.46%, 在 14 d 时模型计算值与试验值误差较小, 最小为 0.02%。这可能是由于在浇筑和养护过程中试样不可避免的存在部分碳化, 所以导致本实验中 4 d 和 7 d 的模型计

算数据误差稍大, 在后期这种误差通过试验逐渐消除, 所以后期误差减小。该模型与实验值的平均误差为 13.62%。可见该公式整体趋势符合试验值, 拟合情况相对较好。

为验证模型的适用性, 利用模型计算所得结果

与文献[5]试验结果对比, 结果如图 10 所示。

由图 10 可见, 对于水灰比为 0.42 的砂浆试样, 模型计算值与试验值相差较大, 最大误差为 50.82%, 最小误差为 28.17%。这可能是因为文献[5]试验的试样数量较少, 结果本身的误差大。对于水灰比为 0.58 的砂浆试件最大误差为 35.76%, 最小误差为 5.99%。2 种水灰比的砂浆试样平均误差为 17.73%, 可以发现该公式的计算值在误差合理范围内, 对于 SO_2 与 CO_2 侵蚀水泥基材料的中性化深度预测相对准确。

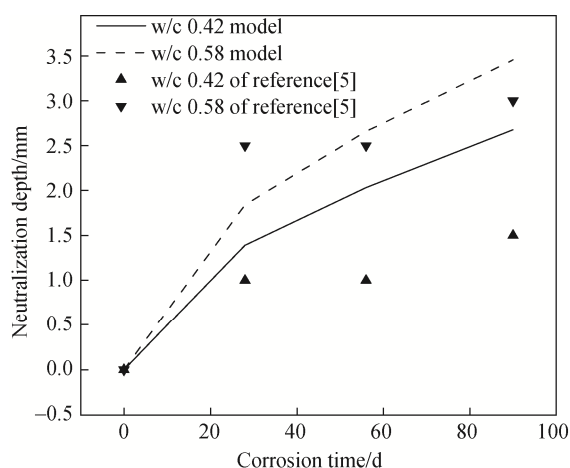


图 10 模型计算值与文献[5]中试验值对比

Fig. 10 Comparison of model calculation values with experimental values in reference [5]

4 结论

1) 随着腐蚀循环次数增加, SO_2 和 CO_2 导致水泥基材料逐渐脱钙, 试样表面逐渐由青灰色变为褐色。 SO_2 与水泥水化产物反应生成含结晶水的膨胀产物 CaSO_3 和 CaSO_4 , 导致试样上原有的细小空洞变大加深, 边角部出现剥落, 表面生成白色晶体石膏。

2) 腐蚀循环前期, CO_2 浓度较大, 反应以碳化为主, 质量增加。中期, CaCO_3 填充于试样的孔隙中, 使得碳化反应减缓, 质量增加缓慢。同时 SO_2 与含钙物质反应, 导致 C-S-H 凝胶脱钙, 变为胶泥状, 孔隙率进一步增大, 促进了腐蚀性气体在试样内部的传输。后期, 碳化反应速度加快, 试样质量快速增加。

3) 随着腐蚀循环次数的增加, 试样中性化速率先增大后降低的趋势。净浆、砂浆和混凝土试样在 14 次循环后中性化深度分别为 35.00、13.00 mm 和 6.42 mm。试样各级孔隙变化类似, 少害孔逐渐增加, 在 14 次循环后减少。但是对于有害孔和多害孔, 净

浆和砂浆试样逐渐增加未达峰值, 而混凝土试样先增加, 在 14 次循环后减少。

4) 在腐蚀循环前期, 孔隙溶液离子浓度减少并占主导地位, 试样孔溶液中电解质电阻 R_s 增加。中期, CO_2 与孔溶液的反应减缓, 反应以 SO_2 腐蚀为主, 生成膨胀产物, 砂浆的 R_s 值整体减少。后期试样生成膨胀裂缝, CO_2 更容易扩散进入到试样深层, 碳化反应加速进行, R_s 增加。

5) 在碳化模型和硫化模型的基础上, 引入骨料影响参数 K_ϕ , 建立了水泥基材料中性化深度的预测模型, 该模型计算值与试验值的平均误差为 13.62%。

参考文献:

- [1] 刘睿劼, 张智慧. 中国工业二氧化硫排放趋势及影响因素研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(10): 100–104.
LIU Ruijie, ZHANG Zhihui. Environ Pollut Control, 2012, 34(10): 100–104.
- [2] 牛获涛, 林明强, 李月晨. 复杂化工环境混凝土腐蚀破坏机理分析[J]. 建筑结构学报, 2014, 35(S2): 371–376.
NIU Ditaio, LIN Mingqiang, LI Yuechen. J Build Struct, 2014, 35 (S2): 371–376.
- [3] 李月晨. 武汉钢铁工业区混凝土结构耐久性环境区划研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
LI Yuechen. Study on durability environmental zoning of concrete structure in Wuhan iron and steel industrial zone. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.
- [4] PAVLIK V, BAJZA A, ROUSEKOUVA I, et al. Degradation of concrete by flue gases from coal combustion[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(7): 1085–1095.
- [5] SCHOLL E, KNOFEL D. On the effect of SO_2 and CO_2 on cement paste[J]. Cem Concr Res, 1991, 21(1): 127–136.
- [6] HO C S, SHIH S M. Factors influencing the reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with SO_2 [J]. J Chin Inst Chem Eng, 1993, 24: 187–195.
- [7] GAREA A, HERRER J L, MARQUES J A, et al. Kinetics of dry gas desulfurization at low temperatures using $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Competitive reactions of sulfation and carbonation[J]. Chem Eng Sci, 56 (2001) 1387–1393.
- [8] KNOFEL D, BOTTGER K G. On the behaviour of cement-bound building materials in an SO_2 -enriched atmosphere[J]. Betonw Fertigteil-Tech. 1985, 2: 107–114.
- [9] DAMIDOT D, GLASSER F P. Thermodynamic investigation of the $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system at 50 °C and 85 °C[J]. Cem Concr Res, 1992, 22(6): 1179–1191.
- [10] 于忠, 胡蔚儒. 化工大气环境中混凝土的腐蚀机理及性能研究[J]. 混凝土, 2000, 8: 10–15.
YU Zhong, HU Weiru. Concrete, 2000, 8: 10–15.
- [11] 牛建刚, 吴斌, 胡伟勋, 等. 水灰比对普通混凝土抗二氧化硫腐蚀性能影响研究[J]. 混凝土, 2016, 5: 17–21.
NIU Jiangang, WU Bin, HU Weixun, et al. Concrete, 2016, 5: 17–21.
- [12] 牛建刚, 吴斌, 杨鹏飞. 二氧化硫条件下粉煤灰混凝土的腐蚀性能研究[J]. 混凝土, 2016, 3: 56–59.
NIU Jiangang, WU Bin, YANG Pengfei. Concrete, 2016, 3: 56–59.

- [13] 吕瑶, 牛荻涛, 刘西光, 等. 典型工业环境下混凝土硫化机理与预测模型[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(6): 621–627.
LÜ Yao, NIU Ditao, LIU Xiguang, et al. J Build Mater, 2022, 25(6): 621–627.
- [14] STEVENS N J. Dry SO₂ scrubbing pilot test results, Proceedings of Flue Gas Desulfurization[J]. PB81-243164, 1981: 777–800.
- [15] MA X X, KANEKO T, TASHIMO T, et al. Use of limestone for SO₂ removal from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed[J]. Chem Eng Sci, 2000, 55(20): 4643–4652.
- [16] MA X, KANEKO T, XU G, et al. Influence of gas components on removal of SO₂ from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed[J]. Fuel, 2001, 80(5): 673–680.
- [17] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土长期性能和耐久性试验方法标准: GB/T 50082—2009[S]. 北京: 中国建筑工业出版社.
- [18] PENG Y, MENG X, SONG F, et al. Experimental study on the corrosion characteristics of concrete exposed to acid water containing aggressive carbon dioxide and sodium sulfate[J]. Constr Build Mater, 2022, 321: 126397.
- [18] PENG Y Z, MENG X, SONG F J, et al. Experimental study on the corrosion characteristics of concrete exposed to acid water containing aggressive carbon dioxide and sodium sulfate[J]. Constr Build Mater, 2022, 321: 126397.
- [19] 郭高峰. 侵蚀性CO₂对水泥基材料的腐蚀特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
GUO Gaofeng. Study on the corrosive characteristics of aggressive CO₂ to cement-based materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [20] RANGARAJU P R, OLEK J, DIAMOND S. An investigation into the influence of inter-aggregate spacing and the extent of the ITZ on properties of Portland cement concretes[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(11): 1601–1608.
- [21] BÄGEL L, ŽIVICA V. Relationship between pore structure and permeability of hardened cement mortars: on the choice of effective pore structure parameter[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(8): 1225–1235.
- [22] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1999.
- [23] 刘琼, 程圣博, 肖建庄, 等. 建筑固废材料的阻抗谱与力学性能和孔隙结构的关系[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(11): 1203–1209.
LIU Qiong, CHENG Shengbo, XIAO Jianzhuang, et al. J Build Mater, 2022, 25(11): 1203–1209.
- [24] 王鹏刚, 莫芮, 隋晓萌, 等. 混凝土中氯盐-硫酸盐耦合侵蚀的化学-损伤-传输模型研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(2): 512–521.
WANG Penggang, MO Rui, SUI Xiaomeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(2): 512–521.
- [25] 杨振丽, 周春圣. 饱水水泥砂浆孔结构的低场磁共振测试分析[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1391–1400.
YANG Zhenli, ZHOU Chunsheng. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(5): 1391–1400.
- [26] 郭伟娜, 鲍玖文, 张鹏, 等. 基于数字图像方法的混掺纤维应变硬化水泥基复合材料力学性能及变形特征[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1401–1409.
GUO Weina, BAO Jiuwen, ZHANG Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(5): 1401–1409.
- [27] 李林洁, 刘清风. 冻融循环下混凝土内部结冰及氯离子传输规律的数值研究[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2245–2256.
LI Linjie, LIU Qingfeng. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(8): 2245–2256.
- [28] 赵凯月, 张鹏, 孔祥明, 等. 硅酸盐水泥水化动力学模型与试验方法研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1728–1761.
ZHAO Kaiyue, ZHANG Peng, KONG Xiangming, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1728–1761.
- [29] 阿列克谢耶夫著, 黄可信, 吴兴祖, 等译. 钢筋混凝土结构中的钢筋腐蚀与保护[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.
- [30] PAPADAKIS V G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(2): 291–299.
- [31] 张誉, 蒋利学. 基于碳化机理的混凝土碳化深度实用数学模型[J]. 工业建筑, 1998, 28(1): 16–19.
ZHANG Yu, JIANG Lixue. Ind Architect, 1998, 28(1): 16–19.
- [32] 龚洛书, 苏曼青, 王洪琳. 混凝土多系数碳化方程及其应用[J]. 混凝土及加筋混凝土, 1985(6): 10–16.
GONG Luoshu, SU Manqing, WANG Honglin. Concr Reinf Concr, 1985(6): 10–16.
- [33] 许丽萍, 黄士元. 预测混凝土中碳化深度的数学模型[J]. 建材学院学报, 1991, 4(4): 347–356.
XU Liping, HUANG Shiyuan. J Build Mater, 1991, 4(4): 347–356.
- [34] R MI, K M LIEW, G PAN. New insights into diffusion and reaction of CO₂ gas in recycled aggregate concrete[J]. Cem Concr Compos, 2022, 129: 104486.
- [35] J ZHANG, Y MA, J ZHENG, et al. Chloride diffusion in alkali-activated fly ash/slag concretes: Role of slag content, water/binder ratio, alkali content and sand-aggregate ratio[J]. Constr Build Mater, 2020, 261: 119940.
- [36] J GUO, X XIA, K WANG, et al. Multi-scale model investigating the effects of pore structure and drying-wetting cycles on diffusion in concrete[J]. Cem Concr Compos, 2023, 140: 105086.

Neutralization Mechanism and Prediction Model of CO₂-SO₂ Coupled Erosion of Cement-Based Materials in Hot and Wet Environment

NIU Ditao^{1,2}, CAO Zhiyuan¹, LV Yao¹

(1. School of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. State Key Laboratory of Green Building in Western China, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Introduction Although different experiments on the co-corrosion of concrete vulcanization and carbonation are performed, the data are scattered and are not systematic. There are little reports on the mechanism of the performance degradation of cement-based

materials due to the coupled effects of high temperature, high humidity, SO_2 and CO_2 . It is thus of a great theoretical and practical significance to scientifically evaluate the durability of industrial building concrete structures and investigate the durability damage mechanism and performance degradation of industrial building concrete structures.

In this paper, the neutralization process of cement-based materials under the coupling action of high temperature, high humidity, SO_2 and CO_2 was investigated with the three levels of cement paste, mortar and concrete. The appearance, neutralization depth, and quality change rules of cement-based materials with different water-cement ratios were analyzed. The porosity and pore solution of cement-based materials were determined by nuclear magnetic resonance (NMR) and electrochemical impedance (EIS). In addition, the neutralization mechanism of cement-based materials was discussed, and a prediction model for the neutralization depth of cement-based materials was also established.

Methods The cement used was P.O 42.5. The fine aggregate was a natural river sand with a fineness modulus of 2.34, and the coarse aggregate was a granite crushed stone with a continuous gradation of 5–25 mm. Three types of samples were cement paste, mortar, and concrete. In the test, a prism-shaped sample of 100 mm×100 mm×400 mm was used to test the neutralization depth of the sample, and a cubic sample of 100 mm×100 mm×100 mm was used for quality and microscopic tests, with 3 samples in each group. The tests began after 28 d of standard curing of the samples.

A concentration ratio of CO_2 and SO_2 in the workshop was approximately 20:1, and the temperature and humidity were at 50 °C and 70%, respectively. The rapid carbonation test method based on the Chinese National Standard GB/T50082—2009 was used. The ambient temperature of the vulcanization test box was 50 °C, the relative humidity was 70%, and the SO_2 concentration was 0.9% (the maximum concentration of SO_2 in this test box was 0.9% due to the limit of the SO_2 sensor). For the carbonization box, the ambient temperature was 50 °C, the relative humidity was 70%, and the CO_2 concentration was 20%. The samples were covered with epoxy, leaving only two sides. The sample was placed on a bracket in the vulcanization box, and the distance between each sample was not less than 50 mm. The sample was vulcanized for 1 d and carbonized for 1 d as one cycle. The samples were tested when the cycles reached 0, 2, 4, 7 and 14. The appearance, quality and neutralization depth of cement-based materials were examined. The pore characteristics and pore solution changes in the samples before and after corrosion cycles were analyzed by NMR and EIS.

Results and discussion Based on the analysis of cement slurry, mortar, and concrete samples, the neutral depth of cement pure pulp is the largest, and the neutral depth after 14 cycles is approximately 35 mm. The neutral depth of the mortar sample after 14 cycles is approximately 13 mm. The overall neutralization depth of the concrete is the smallest, and the difference is not large. The neutral depths after 14 cycles are 6.42, 6.95 mm and 8.19 mm, respectively. The depth of the neutral depth of the ingredients on the cement base is obvious. The aggregate can reduce gas transmission in the sample. The maximum neutral depth of mortar and concrete is decreased by 59.85% and 77.52%, respectively, compared with cement paste.

The pore rate for paste is increased by approximately 3%. For mortar, the pores increase slowly. After 7 cycles, the pore rate is increased rapidly by approximately 8%. For concrete, the pores decrease first and then increase slowly by approximately 1%. For different materials under the common action of carbonization and vulcanization, the pore rate of cement base materials is generally increased.

The initial proportion of harmful pores in concrete is larger than that in paste and mortar. However, the increase in harmful pores in mortar and cement paste is significantly larger than that in concrete as corrosion cycle increases. The harmful pores of concrete increase slowly, and the harmful pores decrease significantly after the 14th cycle. Concrete harmful pores are increased by approximately 0.4%. The harmful pores of the mortar are increased by approximately 0.8%. The harmful pores of the cement paste are increased by approximately 0.6%.

Conclusions In the early stage of the corrosion cycle, the concentration of CO_2 was relatively high, and the reaction was mainly carbonization. In the middle of the corrosion cycle, CaCO_3 filled in the pores of the sample so that the reaction slowed down and the mass increased slowly. SO_2 could react with calcium-containing substances, resulting in expansion cracks. SO_2 could also lead to decalcification of CSH, further increasing the porosity and accelerating the transmission of gas inside the sample. In the later stage, the carbonization reaction speed accelerated, and the sample mass began to increase again. The neutralization depth of different samples changed approximately in the same manner, *i.e.*, firstly increasing rapidly and then increasing slowly as the number of corrosion cycle increases. The porosity changes in the sample at all levels were similar, and the less harmful pores gradually increased and decreased after 14 cycles. For harmful holes and more harmful holes, the cement paste and mortar samples increased gradually, while the concrete samples firstly increased and then decreased after 14 cycles.

Keywords industrial environment; cement-based materials; neutralization mechanism; neutralization depth; prediction model