文章编号:1007-9629(2022)06-0621-07

典型工业环境下混凝土硫化机理与预测模型

吕瑶¹, 牛荻涛^{1,2,*}, 刘西光^{1,2}, 张少辉¹, 陈国鑫¹
(1.西安建筑科技大学土木工程学院,陕西西安 710055;

2. 西安建筑科技大学省部共建西部绿色建筑国家重点实验室, 陕西西安710055)

摘要:在典型工业环境下开展了混凝土的快速硫化试验,研究了水灰比、温度和SO₂体积分数对混凝 土硫化深度的影响.建立了典型工业环境下混凝土的硫化深度预测模型.采用扫描电镜(SEM)和X 射线衍射(XRD)分析了混凝土的硫化机理.结果表明:混凝土硫化深度随着硫化龄期的延长而增 大;水灰比为0.57的混凝土在50℃、SO₂体积分数为0.9%条件下硫化20d时硫化深度最大,达到 5.27 mm;混凝土在硫化前期的硫化产物为针状钙矾石晶体,硫化20d时生成大量板状石膏晶体. 关键词:典型工业环境;混凝土;硫化机理;硫化深度;预测模型

中图分类号:TU528.01 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1007-9629.2022.06.011

Prediction Model and Sulphuration Mechanism of Concrete in Typical Industrial Environment

LÜ Yao¹, NIU Ditao^{1,2,*}, LIU Xiguang^{1,2}, ZHANG Shaohui¹, CHEN Guoxin¹

(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)

Abstract: The rapid sulphuration test of concrete in typical industrial environment was carried out. Variations of concrete sulphuration depth with water-cement ratio, temperature and SO_2 volume fraction were studied. The prediction model of concrete sulphuration depth in typical industrial environment was established. The sulphuration mechanism of concrete was analyzed by means of scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the sulphuration depth of concrete increases with increasing sulphuration age. When the temperature is 50 °C and the SO_2 volume fraction is 0.9%, the sulphuration depth of concrete with a water-cement ratio of 0.57 reaches 5.27 mm at the age of 20 days. The sulphuration product is acicular crystal ettringite at the initial stage of sulphuration, and a large number of plate crystal gypsum is formed in the specimen at the age of 20 days.

Key words: typical industrial environment; concrete; sulphuration mechanism; sulphuration depth; prediction model

中国工业建筑面积已超过120亿m²,服役30 a以 上的混凝土结构占主导地位.在电力、冶金、机械和 化工行业中,二氧化硫(SO₂)是最主要的酸性废气之 一^[1],会造成混凝土结构发生严重的腐蚀破坏^[2].并 且,一些SO₂环境还呈现出高温、高湿的环境特征,使 混凝土结构腐蚀破坏状况更为严峻.

SO₂主要来源于含硫煤炭的燃烧^[34].煤炭是中国 主导能源,2020年煤炭消费总量达到28.3亿t标准

收稿日期:2021-04-06;修订日期:2021-05-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52078413,51808437);教育部"创新团队发展计划"(IRT_17R84)

第一作者:吕 瑶(1992—),女,陕西永寿人,西安建筑科技大学博士生.E-mail: lvyaozuibangde@163.com

通讯作者:牛荻涛(1963—),男,陕西华县人,西安建筑科技大学教授,博士生导师,博士.E-mail: niuditao@163.com

煤^[5].煤炭燃烧后排放大量SO₂,目前,中国已经成为 世界上SO₂排放量最大的国家之一^[6].据统计,2015 年中国SO₂总排放量为1859.1万t^[7].

SO₂扩散进入混凝土,与含钙物质发生反应,引 起孔溶液 pH值降低与固相体积膨胀,即混凝土的硫 化^[8].现阶段关于混凝土硫化性能研究较少,且集中 于材料参数和环境参数对硫化深度和物理力学性能 变化规律的影响,而对于混凝土腐蚀机理与硫化深 度预测模型的研究较少.于忠等^[9]在温度为20℃、相 对湿度为80%~85%条件下进行混凝土快速硫化试 验,研究了硫化深度、质量和抗压强度的变化规律. Niu等^[10-12]分析了水灰比、骨料类型和粉煤灰掺量等 材料因素对混凝土硫化速率的影响.唐志永等^[13]测 试了相对湿度在40%~90%条件下混凝土的硫化深 度,发现80%相对湿度下硫化速率最快.

本文开展了典型工业环境下混凝土快速硫化 试验,分析水灰比、温度和SO₂体积分数对混凝土 硫化深度的影响,研究硫化混凝土的微观形貌和物 相组成,建立典型工业环境下混凝土硫化深度预测 模型.

1 试验

1.1 试验设计

水泥(C)采用42.5级普通硅酸盐水泥,其化学组 成¹¹如表1所示;细骨料(CS)采用天然河砂,细度模 数为2.34;粗骨料(CA)采用花岗岩碎石,连续级配 5~25 mm;减水剂(WR)选用聚羧酸高性能减水剂, 减水率35%;拌和水(W)为自来水.

表1 水泥化学组成 Table 1 Chemical composition of cement

										<i>w</i> //0
CaO	SiO_2	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	MgO	Na_2O	K_2O	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

试验设计了3种混凝土配合比,对应的水灰比m_w/ m_c分别为0.57、0.47、0.37,编号分别为C1、C2、C3.试 件在标准养护28d后,再自然养护至90d,然后开始快速硫化试验.混凝土配合比及立方体抗压强度 f.见表2.

	表 2	混凝土配合比及立方体抗压强度	
Table 2	Mix propo	ortion and cubic compressive strength of concrete	

	$m_{ m w}/m_{ m C}$ -	Mix proportion $/(kg \cdot m^{-3})$					c(00, 1)/MD	c(00, 1) / MD
Concrete		С	CS	СА	W	WR	$f_{\rm c}(28 {\rm ~d})/{\rm ~MPa}$	<i>f</i> _c (90 d)/ MPa
C1	0.57	304.00	769.00	1 154.00	173.00	1.52	24.40	38.85
C2	0.47	368.00	744.00	1 115.00	173.00	1.84	32.06	48.06
C3	0.37	468.00	704.00	1 055.00	173.00	2.34	40.37	57.15

饱和湿度下混凝土表面会出现液态水,导致硫 化反应剧烈,试件表面出现裂缝,有明显的粉化和剥 落现象;而一般湿度下混凝土的硫化速率较缓慢,表 面无裂缝产生,不会出现剥落破坏现象^[14].因此,饱和 湿度与一般湿度环境下混凝土的腐蚀破坏现象和硫 化机理存在明显差异.为研究饱和湿度下混凝土的 硫化机理,建立硫化深度预测模型,本文试验中相对 湿度(RH)选取98%作为饱和湿度,这是因为GB/T 10586—2006《湿热试验箱技术条件》中规定了湿热 试验箱相对湿度的上限为98%.

工程调查发现^[2,15],经湿法脱硫的烟气温度大约 在50~130℃,烟气的温度越高,相对湿度则越低.脱 硫装置尾部烟气温度大约在50℃,此时相对湿度可以 达到饱和状态.为了对比研究高温与常温环境下混凝 土的硫化腐蚀,本文试验温度(T)选取50、35、20℃.

为缩短试验龄期,通过增大 SO₂体积分数的方法 进行混凝土快速硫化试验.目前关于混凝土快速硫 化试验方法尚未有统一标准,在 QB/T 3830—1999 《轻工产品金属镀层和化学处理层的耐腐蚀试验方 法二氧化硫试验法》中,SO₂体积分数不能超过1.0%. 因此,本文试验中 SO₂体积分数(φ_s)选取 0.9%、 0.6%、0.3%.

试验共分为7组,如表3所示.选用 m_w/m_c = 0.47、T=50℃、RH=98%和 φ_s =0.9%作为基准组 混凝土(S1)试验参数,考察水灰比、温度和SO₂体积 分数对混凝土硫化深度的影响.试验采用100 mm×

¹⁾文中涉及的组成、减水率等除特别说明外均为质量分数.

623

100 mm×300 mm的棱柱体试件来测试混凝土硫 化深度,每组3个试件.采用100 mm×100 mm× 100 mm的立方体试件来测试混凝土的微观形貌和物相组成.

表 3 试验分组						
		Table 3 Test grouping				
Group	$m_{ m W}/m_{ m C}$	$T/^{\circ}\mathbb{C}$	RH/%	$arphi_{ m s}$ / $^{0}\!\!/_{ m 0}$		
S1	0.47	50	98	0.9		
S2	0.57	50	98	0.9		
S3	0.37	50	98	0.9		
S4	0.47	35	98	0.9		
S 5	0.47	20	98	0.9		
S6	0.47	50	98	0.6		
S7	0.47	50	98	0.3		

1.2 混凝土快速硫化试验及测试方法

通过自行设计的硫化试验箱模拟腐蚀环境,进 行混凝土快速硫化试验.参考GB/T 50082—2009 《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》中 快速碳化试验方法,混凝土快速硫化试验主要步骤 为:试件从养护室取出后,在60℃下烘48h;采用环 氧树脂将试件封面,仅留下2个相对的侧面,以保证 SO₂在混凝土内部是一维扩散;将处理后的试件放入 硫化箱内的支架上,各试件的间距不小于50 mm;设 置箱内工作室的温度、相对湿度及SO₂体积分数;在 硫化龄期(t)达到2、5、10、15、20 d时,取出试件;采用 劈裂法在压力试验机上将棱柱体试件沿侧棱进行破 型,每次切割的厚度为50 mm,切割后的试件断面用 环氧树脂密封,放入硫化箱内,直至下一个试验龄期.

采用酚酞酒精溶液测试混凝土硫化深度.将切 割所得的试件断面清理干净,喷上质量分数为1%的 酚酞酒精溶液.沿着未封面的边每隔10mm设1个测 试点,采用精度为0.02mm的游标卡尺来测试混凝土 的硫化深度.以所有测点的算术平均值作为混凝土 试件的硫化深度(x).

采用扫描电镜(SEM)观察硫化混凝土的微观 形貌.在混凝土试件表面1~2mm处选取直径大约 为5mm的薄片,作为SEM样品.试验前在样品表面 镀Pt,测试的加速电压为20kV,工作距离为10mm.

采用X射线衍射仪(XRD)测试混凝土的物相组成.通过磨粉机磨取立方体试件表层1mm的粉末,作为XRD样品.试验采用Cu靶,衍射角(20)为5°~45°,步长为0.02°.

2 结果与分析

2.1 混凝土硫化深度变化规律

不同水灰比、温度和SO₂体积分数下混凝土的硫 化深度见图1~3.由图1~3可知,混凝土硫化规律基 本相似,硫化深度随着硫化龄期的延长而增大.这是由于SO2不断扩散进入混凝土内部与碱性物质发生反应,使孔溶液pH值降低.因此,硫化龄期越长,扩散进入混凝土中的SO2量越大,从而混凝土的硫化深度也越大.

由图1~3还可知,混凝土硫化过程经历了3个阶段,以基准组混凝土S1为例:硫化前期,混凝土硫化 速率较大,在硫化2d时,基准组混凝土硫化速率为 0.81 mm/d;硫化2~15d时,其硫化速率减缓,降低 至0.13 mm/d;硫化15~20d时,其硫化速率略微增 大,为0.20 mm/d.

SO₂扩散进入混凝土,溶解于孔溶液中并电离出 H⁺、SO₃²⁻和SO₄²⁻.混凝土中含钙物质与SO₄²⁻反应生 成含结合水的产物,使混凝土固相体积增大.硫化前 期,SO₂在混凝土中扩散较快,混凝土硫化速率也较 快;随着反应的进行,固相体积增大,致使混凝土密 实度增大,气体和离子的扩散速率均降低,混凝土硫 化速率减缓;硫化后期,由于所生成产物体积过大,超 过了混凝土内部的容纳能力,导致试件表层膨胀开裂, 加速了SO₂在混凝土中的扩散,硫化速率因而增大.







t/d



图 3 不同 SO₂体积分数下混凝土的硫化深度 Fig. 3 Sulphuration depth of concretes with different SO₂ volume fractions

2.1.1 水灰比对混凝土硫化深度的影响

由图1可知:混凝土的硫化深度随着水灰比的增 大而增大;水灰比为0.37、0.47、0.57的混凝土在硫化 2d时,硫化深度分别为1.14、1.62、1.95mm;硫化 20d时,水灰比为0.57的混凝土硫化深度分别是水 灰比为0.47、0.37混凝土硫化深度的1.21、1.62倍.

水灰比是影响混凝土性能的重要参数,基本决 定了混凝土的孔结构^[16].水灰比越大,混凝土内部孔 隙率越大,气体、离子在混凝土中扩散速率也越快; 同时,水灰比越大的混凝土单位体积水泥含量越低, 可硫化物质含量越少,抗硫化腐蚀的能力也越弱.因 此,水灰比越大,SO₂在混凝土中扩散速率越快,混凝 土中能够被SO₂中和的碱储备越低,混凝土硫化深度 越大.

2.1.2 温度对混凝土硫化深度的影响

由图2可见:温度越高,混凝土硫化深度越大;温 度为20、35、50℃时,混凝土硫化10d的硫化深度分 别为1.75、2.11、2.69 mm;50℃下混凝土硫化20d的 硫化深度比20℃下增大了57.61%. 温度通过影响 SO₂在混凝土内部的扩散速率和 反应速率,进而影响混凝土硫化速率.气体扩散速率 与温度成正比.因此,温度升高,SO₂气体以及溶解在 混凝土孔溶液中的离子扩散速率增大.同时,温度的 升高会加大混凝土中的化学反应速率.

2.1.3 SO₂体积分数对混凝土硫化深度的影响

由图 3 可知:混凝土的硫化深度随着 SO₂体积分数的增大而增大;SO₂体积分数为 0.3%、0.6%、0.9%时,混凝土硫化 2 d 的硫化深度分别为 0.93、1.34、 1.62 mm;硫化 20 d 时,SO₂体积分数为 0.9% 时试件的硫化 深度分别是 $\varphi_s=0.3\%$ 、0.6% 时的 1.61、 1.18倍.

SO₂体积分数越大,混凝土内外气体浓度差越大,气体的扩散速率越大,更多的SO₂溶解于混凝土 孔溶液中,生成H⁺和SO²⁻,并与混凝土中可硫化物 质反生反应,因此,混凝土硫化速率加快、硫化深度 增大.

2.2 混凝土的硫化机理分析

2.2.1 硫化混凝土的微观形貌

基准组混凝土(S1)硫化后的微观形貌如图4所示.由图4可知:未硫化的混凝土内部有大量的水化产物,如Ca(OH)2和C-S-H;硫化2d时,部分水化产物消失,混凝土内部出现了针状晶体,能谱分析(EDS)表明,该针状晶体主要组成元素为S、Ca、O、Si和Al,推测为钙矾石(AFt);硫化20d时,水化产物Ca(OH)2和C-S-H完全消失,出现大量板状晶体,通过EDS分析发现,该板状晶体是由S、Ca和O组成的石膏(CaSO4·2H2O).

SO₂扩散进入混凝土,与含钙物质发生反应,水 化产物Ca(OH)₂和C-S-H会逐渐消失.硫化前期,硫 化产物主要是钙矾石,随着硫化反应的进行,混凝土 表层膨胀开裂,大量SO₂进入混凝土内部,硫化反应 迅速,孔溶液pH值降低,钙矾石消失,大量石膏生成. 2.2.2 硫化混凝土的物相组成

不同硫化龄期下表层混凝土的 XRD 图谱如图 5 所示.由图 5 可得,表层混凝土的 XRD 图谱中存在 5 个较为明显的衍射峰,分别对应石膏、钙矾石、石英、 方解石和钠长石.由于石英和钠长石是混凝土中骨 料的主要组成,方解石是表层混凝土发生碳化反应 的产物,因此,推断石膏和钙矾石为混凝土硫化产物.

对比图 5(a)、(b)可知:硫化 20 d 时方解石的衍 射峰消失,这是由于 SO2可以与之发生硫化反应所 致;硫化 20 d 时试件的石膏衍射峰远高于硫化 2 d 时,说明石膏的含量随着硫化龄期的延长而增大.硫 化后期,混凝土表面膨胀开裂,大量 SO2扩散进入混



图 5 不同硫化龄期下表层混凝土的 XRD 图谱 Fig. 5 XRD patterns of concretes at different sulphuration ages

凝土内部,与含钙物质发生反应生成石膏,因此硫化 产物石膏的含量迅速增大.

3 典型工业环境下混凝土硫化深度预 测模型

3.1 模型的提出

混凝土硫化深度的影响因素有混凝土材料特

性、环境参数和硫化龄期.本文选用水灰比来表征 材料特性对硫化深度的影响;由于试验采用的相 对湿度为饱和湿度,故本文选用温度和SO₂体积 分数来描述环境参数对硫化深度的影响.因此,影 响混凝土硫化深度的主要因素有混凝土水灰比、 温度、SO₂体积分数和硫化龄期.研究表明^[9],SO₂ 扩散进入混凝土时,会在混凝土表面形成一个反 应薄层,SO₂在反应薄层中被完全吸收,形成一个 由混凝土表面向内部移动的前缘,硫化深度与硫 化龄期的平方根成正比.在此基础上,结合试验数 据,认为混凝土硫化深度随硫化龄期的变化关系 大致服从幂函数分布,硫化深度*x*与硫化龄期*t*的 关系为:

$$x = k\sqrt{Dt} \tag{1}$$

式中:D、k为待定参数.

采用最小二乘法对基准组混凝土(S1)硫化深度 试验结果回归分析得出:

$$x = k\sqrt{0.847t}, R^2 = 0.978$$
 (2)

设 k=k1k2k3,其中 k1、k2、k3分别为水灰比、温度、SO2体积分数单因素作用下混凝土的硫化系数.

3.2 硫化系数的确定

以水灰比 mw/mc=0.47 为基准,对水灰比分别为0.37、0.47、0.57 的混凝土硫化深度进行归一化处理,结果如图6 所示.通过回归分析,得到水灰比硫化系数 k₁的一次函数计算式为:

$$k_1 = 2.187 \, m_{\rm W}/m_{\rm C} - 0.024, \, R^2 = 0.961$$
 (3)

以温度 T=50 ℃为基准,对温度分别为 20、35、 50 ℃时混凝土硫化深度进行归一化处理,结果如图 7 所示.通过回归分析,得到温度硫化系数 k₂的二次函 数计算式为:

$$k_2 = 0.624 - 1.210 \times 10^{-3}T + 1.747 \times 10^{-4}T^2,$$

$$R^2 = 0.880$$
(4)

以 SO₂体积分数 φ_s =0.9% 为基准, 对 SO₂体积 分数分别为 0.3%、0.6%、0.9% 时的混凝土硫化深 度进行归一化处理,结果如图 8 所示.通过回归分 析, 得到 SO₂体积分数硫化系数 k_3 的幂函数计算 式为:

$$k_3 = 1.084 \sqrt{\varphi_s}, R^2 = 0.960$$
 (5)

3.3 模型的建立

根据式(1)~(5),可得到综合考虑水灰比、温度和SO₂体积分数的典型工业环境下混凝土硫化深度预测模型:

 $x = 0.998 \times (2.187 \, m_{\rm W}/m_{\rm C} - 0.024) \times (0.624 -$

$$1.210 \times 10^{-3}T + 1.747 \times 10^{-4}T^2) \times \sqrt{\varphi_s t}$$
 (6)

混凝土硫化深度模型计算值与试验值对比如表 4所示.由表4可知,混凝土硫化深度模型的计算值与 试验值基本一致,两者平均误差为7.39%.



表 4 混凝土硫化深度模型计算值与试验值对比 Table 4 Comparison of calculated values and tested values of concrete sulphuration depth

Group	<i>t</i> /d	Calculated <i>x/</i> mm	Tested x/ mm	Error/%
	2	1.62	1.30	19.77
	5	2.04	2.06	0.88
S1	10	2.69	2.91	8.32
	15	3.37	3.56	5.83
	20	4.35	4.12	5.47
	2	1.95	1.59	18.44
	5	2.63	2.52	4.46
S2	10	3.22	3.56	10.46
	15	4.10	4.36	6.39
	20	5.27	5.03	4.45
	2	1.14	1.02	10.74
	5	1.65	1.62	2.07
S3	10	2.24	2.29	2.12
	15	2.82	2.80	0.68
	20	3.25	3.24	0.61
	2	1.18	1.05	11.58
	5	1.70	1.65	2.91
S4	10	2.11	2.34	10.86
	15	2.82	2.86	1.43
	20	3.45	3.31	4.17
	2	1.04	0.88	15.90
	5	1.49	1.39	6.77
S 5	10	1.75	1.96	12.07
	15	2.33	2.40	3.15
	20	2.76	2.77	0.59
	2	1.34	1.09	18.60
	5	1.80	1.73	3.92
S6	10	2.20	2.44	11.14
	15	2.72	2.99	9.85
	20	3.69	3.46	6.43
	2	0.93	0.77	16.69
	5	1.26	1.22	3.11
S7	10	1.72	1.73	0.45
	15	1.95	2.12	8.44
	20	2.71	2.44	9.91

4 结论

(1)混凝土硫化深度随着硫化龄期的延长而增 大.水灰比越大,温度越高,SO₂体积分数越大,混凝 土的硫化深度越大.水灰比为0.57的混凝土在50℃、 SO₂体积分数为0.9%条件下硫化20d时的硫化深度 最大,达到5.27 mm.

(2)石膏和钙矾石为混凝土硫化产物.混凝土在

硫化前期的硫化产物为针状钙矾石晶体,硫化后期 生成大量板状石膏晶体.

(3)混凝土的硫化系数与水灰比、温度、SO₂体积 分数分别呈一次函数、二次函数、幂函数关系.建立 了典型工业环境下混凝土硫化深度预测模型,模型 计算值与试验值平均误差为7.39%.

参考文献:

- SLUNGE D, EKBOM A, DAHLBERG E. Serbia environmental and climate impact analysis[R]. Sweden: Göteborg University, 2008.
- [2] PAVLIK V, BAJZA A, ROUSEKOUVA I, et al. Degradation of concrete by flue gases from coal combustion[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(7):1085-1095.
- [3] KROTKOV N A, MCLINDEN C A, LI C, et al. Aura OMI observations of regional SO₂ and NO₂ pollution changes from 2005 to 2015[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16 (7):4605-4629.
- [4] LING Z, HUANG T, ZHAO Y, et al. OMI-measured increasing SO₂ emissions due to energy industry expansion and relocation in northwestern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, 17(14):9115-9131.
- [5] 蒋茂荣,肖新建.2020年煤炭供需形势分析与2021展望[J].中 国能源,2021,43(3);34-38,48.
 JIANG Maorong, XIAO Xinjian. Analysis of coal supply and demand in 2020 and prospect in 2021[J]. Energy of China, 2021, 43(3):34-38,48. (in Chinese)
- VAN DER A R J, MIJLING B, DING J Y, et al. Cleaning up the air: Effectiveness of air quality policy for SO₂ and NO_x emissions in China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, 17(3):1775-1789.
- [7] 中国人民共和国环境保护部.中国环境状况公报[R].2015. Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Bulletin on the state of the environment in China[R].2015. (in Chinese)
- [8] NIU D T, LV Y, LIU X G, et al. Study on the sulfuration mechanism of concrete: Microstructure and product analysis[J]. Materials, 2020, 13(15):3386.
- [9] 于忠,胡蔚儒.化工大气环境中混凝土腐蚀机理及性能研究[J]. 混凝土,2000(8):10-15.
 YU Zhong, HU Weiru. Study of corrosion mechanism and behavior of concrete in the industrial atmosphere environment[J]. Concrete,2000(8):10-15. (in Chinese)
- [10] NIU J G, WU B, ZHU C, et al. Corrosion rules for ordinary concrete exposed to sulfur dioxide-containing environments[J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 2015, 97(3/4): 367-378.
- [11] 牛建刚,胡伟勋,杨鹏飞.二氧化硫腐蚀对混凝土性能影响试验研究[J].硅酸盐通报,2016,35(1):44-51.
 NIU Jiangang, HU Weixun, YANG Pengfei. Experimental (下转第634页)