

水泥基材料气体渗透性测试方法及与耐久性关系的研究进展

石加顺^{1,2}, 钱如胜^{1,2}, 张云升^{1,2,3}✉, 陈逸东^{1,2}, 钱佳佳^{1,2}, 刘志勇^{1,2}

1 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189

2 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189

3 兰州理工大学土木工程学院, 兰州 730050

混凝土耐久性一直是土木工程材料领域的研究热点, 而渗透性是耐久性问题关键。根据渗透性试验所用渗透介质的不同, 可将试验方法分为三类: 水渗透法、氯离子渗透法和气体渗透法。其中, 气体渗透法具有不改变材料组成和微观结构等优点, 逐渐被学者采用。

目前, 国内外常用的气体渗透性测试方法可分为现场试验方法和实验室操作方法。现场试验方法主要包括钻孔测试法和表层测试法, 实验室操作方法主要分为恒压测试法和变压测试法。然而, 使用不同的测试方法得到的结果无法直接比较, 甚至有量纲上的差别。除此之外, 气体渗透性虽可作为混凝土耐久性的重要指标, 但其对耐久性的具体作用研究很少。因此, 建立各测试方法之间的转化关系以及气体渗透率与其他耐久性参数的联系是当前的研究焦点。

本文系统总结了当前国内外混凝土气体渗透性测试原理、方法, 以及气体渗透率与液体渗透率、气体扩散系数、氯离子扩散系数及碳化深度等耐久性参数之间的定量关系。以期基于气体渗透率来反映水泥基材料耐久性并为此提供理论知识与科学基础。

关键词 水泥基材料 气体渗透性 耐久性 测试方法

中图分类号: TU528 文献标识码: A

Advances in Gas Permeability Test Methods and Its Relationships with Durability for Cementitious Materials

SHI Jiashun^{1,2}, QIAN Rusheng^{1,2}, ZHANG Yunsheng^{1,2,3}✉, CHEN Yidong^{1,2}, QIAN Jiajia^{1,2}, LIU Zhiyong^{1,2}

1 School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China

2 Key Laboratory for Civil Engineering Material of Jiangsu, Nanjing 211189, China

3 College of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

The concrete durability has always been a research hotspot in the field of civil engineering materials, and permeability is taken as key point for its durability. The methods of permeating testing can be classified as three types according to different permeation mediums: water permeability testing, chloride permeability testing and gas permeability testing. Gas permeability method has its advantages of the testing procedure without damages on the composition and microstructure of materials, and thus having been adopted gradually by scholars.

Currently, the commonly used methods of gas permeability testing can be classified as field testing and laboratory operating methods. The former mainly include drilling testing method and surface testing method, while the latter are classified as constant-pressure flow method and variable-pressure method. However, the results obtained by various testing methods are generally hard to be compared, or even of entirely different orders of magnitude, with each other. Besides, though gas permeability can be used as an important indicator for concrete durability, few works has focused on its effect to the durability. Therefore, the current key point is to establish the conversion relationship between various testing methods and the relationship between gas permeability and other durability indicators.

This review has summarized systematically the testing theories and method principles for concrete and established the quantitative relationships between gas permeability and other durability indicators including liquid permeability, gas diffusion coefficient, chloride-ion diffusion coefficient and carbonization. It is expected to be beneficial to the enhancement of gas permeability utilization, and to provide theoretical knowledge and scientific basics for evaluating the durability of cementitious materials.

Key words cementitious materials, gas permeability, durability, testing method

0 引言

以混凝土为代表的水泥基材料被视为当今世界上最大宗的建筑材料, 其耐久性一直备受关注。1991年 Mehta^[1]在第二届国际混凝土耐久性会议上指出, 目前混凝土劣化的主要原因按重要性递减顺序依次为: 钢筋锈蚀、寒冷霜冻和环境侵蚀。一般认为, 渗透性是混凝土耐久性问题的关键。

渗透性是指气体、液体或者离子在压力梯度、浓度梯度或者电位梯度等作用下, 渗透、扩散或迁移的难易程度^[2-3]。水泥基材料渗透性能在很大程度上决定了其抵抗外部侵蚀的能力, 与耐久性密切相关。例如, O₂ 的渗入导致混凝土结

构中钢筋的锈蚀; CO₂ 的渗入会引起混凝土的碳化反应, 造成钢筋混凝土中钢筋脱钝; 水分的渗入会在负温下结冰膨胀造成冻融破坏; 有害离子的渗入会引起一系列不利的化学反应。

根据所用渗透介质, 现有混凝土渗透性试验主要分为三类: 水渗透法、氯离子渗透法和气体渗透法^[2,4-5]。水渗透法在测试过程中, 水泥继续水化、毛细管结构改变等使渗透过程难以达到稳态, 导致水渗透系数较难准确测得^[2,6]; 氯离子电量法和 RCM 法均为有损检测, 对实体结构性能有一定的扰动, 由于尺寸效应、边界效应等, 室内试验也难以真实地反映混凝土结构实体的抗渗性能^[7]。近些年, 有些研究者的兴

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2019YFC1904904); 国家自然科学基金(51878153; 51808189); 江苏省研究生科研与实践创新计划(KYCX19_0072)

This work was financially supported by the National Key Research and Development Program of China (2019YFC1904904), the Natural Science Foundation of China (51878153, 51808189), Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province (KYCX19_0072).

趣开始转向以气体作为渗透介质的测试方法。气体一方面是影响水泥基材料耐久性的外部侵蚀性介质之一,如 O₂ 和 CO₂; 另一方面,选择 N₂ 或 Ar 等惰性气体作为渗流介质,它们不与混凝土发生化学反应,可使混凝土的渗透性在整个试验过程中有效地保持恒定,其渗流过程和渗透率能够更加准确地反映水泥基材料的孔隙结构对外部介质侵入的抵抗能力^[8]。因此水泥基材料的气体渗透性是衡量其耐久性的一个重要参数。

国外已有国家将混凝土的气体渗透性作为其耐久性的评价标准之一^[9-10],我国混凝土材料的气体渗透性研究起步较晚,目前已发表数据和研究成果还未形成对混凝土材料性能指标标准化的支撑^[11],因此,系统开展针对我国混凝土材料的气体渗透性研究,对完善我国混凝土耐久性评估体系具有重要意义。

1 气体渗透性测试方法

水泥基材料气体渗透性测试方法分为现场试验方法和实验室操作方法。现场试验方法主要包括钻孔测试法和表层测试法,实验室操作方法主要分为恒压测试法和变压测试法。

1.1 现场试验方法

1.1.1 钻孔测试法

(1) Figg 法(单孔)

Figg^[12]在1973年提出一种用于现场测试混凝土空气渗透性的方法。如图1所示,该方法在待测混凝土试样上钻一直径为5.5 mm、深度为30 mm的孔,清理后用聚醚泡沫封口20 mm(密封深度)并用液态硅胶密封接口处制成密封塞,孔底部形成空腔;待硅胶凝结硬化后,将一根连接真空泵和水银气压计的注射器针头插入密封塞内,并用真空泵使空腔内气压降到15 kPa,空气会在压差作用下通过混凝土进入空腔中,使其中的气压升高;以水银气压计从15 kPa升到20 kPa所需的时间作为混凝土的气体渗透指标。Cather等^[13]用电子气压计代替水银气压计,并扩大测试孔的直径和深度(直径10 mm,深度40 mm),采用负压范围-55~-50 kPa。Cather改进的Figg法更适用于现场测试。Dhir等^[14]试验发现,采用直径为13 mm、深度为50 mm的测试孔,负压范围在-55~-45 kPa时Figg法的重复性更好。

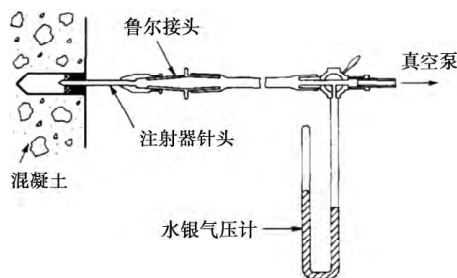


图1 Figg法装置图^[12]

Fig.1 Schematic illustration of Figg's method apparatus^[12]

Figg法是一种有损测试方法,操作简单,目标压力较容易实现。其缺点在于不同方向的渗流路径长度不同,影响测试效果;对于较密实的混凝土,测试压力上升的时间较长,比

较耗时。

(2) Claisse 法(三孔)

Claisse等^[15-16]基于Figg法提出混凝土气体渗透率的三孔测试法。主孔(直径13 mm,深度50 mm)钻在试件表面的中心,在主孔中心30 mm和40 mm的两侧各钻一个侧孔(直径4 mm,深度40 mm),如图2所示。依据达西定律,推导出计算混凝土气体渗透率的公式:

$$\frac{(P+P_a)(P_i-P_a)}{(P-P_a)(P_i+P_a)} = \exp\left\{\left[\frac{2kP_a t}{\mu x_0^2}\right] \times \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{X}{x_0}\right)} - \frac{1}{L\left(\frac{1}{X_s} - \frac{1}{x_0}\right)}\right]\right\} \quad (1)$$

式中: P 为主孔内压力(Pa), P_i 为初始压力(Pa), P_a 为大气压力(Pa), k 为气体渗透率(m²), μ 为气体粘度(Pa·s), t 为测量时间(s), L 为主孔内空腔深度(m), x_0 为主孔半径, X 为主孔底部侧面的圆柱形减压区半径(m), X_s 为主孔底部以下的半球形减压区半径(m),可假设两个区域边界处的单位面积流量相同进行计算^[15]。

Claisse法的优点是气体的渗透路径相比单孔的Figg法更具体,而且可在主孔通过抽真空或者加压两种方法进行测试,操作简单方便,数据重复性较好;缺点在于钻孔较多,可能会使混凝土中产生微裂缝,改变了混凝土的微结构而直接影响测试结果。

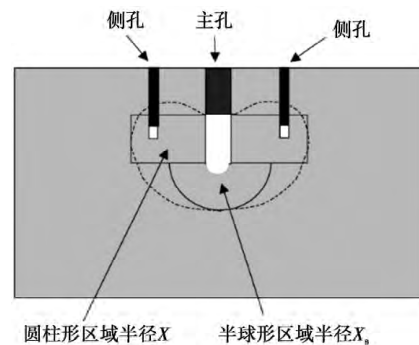


图2 Claisse三孔测试法示意图^[15]

Fig.2 Schematic illustration of Claisse three-hole test method^[15]

1.1.2 表层测试法

(1) Schönlin 法(负压)

Schönlin等^[17]提出一种非侵入式空气渗透性试验方法,以克服Figg法和Claisse法试验中钻孔带来的影响。如图3所示,该方法是将一直径为50 mm的空腔安放在测试混凝土表面并密封四周,用真空泵将空腔内气压降至-99 kPa后停止抽真空,空气会在压差作用下渗进空腔中,等空腔内的气压增加到-95 kPa时开始计时,到气压为-70 kPa时计时停止;对于较密实的混凝土,只测量空腔内气体在计时后120 s内的压力变化。根据测试的时间和空腔的体积,可以计算出以m²/s为单位的气体渗透系数。为了达到标准的湿度条件,可在测试前用热空气干燥表面5 min^[18]。

Schönlin法采用负压,省去了把装置固定在混凝土表面的附件,也没有钻孔的影响,但空气的渗流路径无法量化。此外,该方法需要保证容器与混凝土表面之间的紧密性,否则测试结果将不可靠。

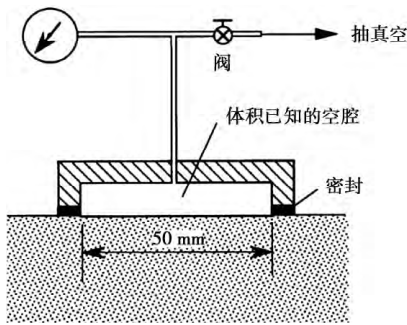


图3 Schönlin 法原理图^[18]

Fig.3 Principle of Schönlin test method^[18]

(2) Autoclam 法(正压)

Basheer 等^[19-20] 依据 ISAT(Initial surface absorption test) 试验原理开发的 Autoclam 渗透系统可测量混凝土空气渗透性和水渗透性。如图 4 所示, 试验装置包括金属环和设备主体。测试时先在混凝土表面用金属环隔离直径为 50 mm 的圆形区域, 并用胶水将金属环粘在测试表面, 待胶水固化后, 将设备主体用螺钉固定在金属环上。通过设备主体中的活塞使测试混凝土表面空气增加至 50 kPa 的相对压力, 气体开始渗透的同时记录容器内每分钟的气压值变化, 持续 15 min 或压力降至 0 kPa。压力的自然对数随时间的变化是线性的, 一般取 5~15 min 数据拟合的斜率作为空气渗透性指数 API, 气体渗透率 $k_{Autoclam}$ 的计算方法^[8] 为:

$$k_{Autoclam} = 8.375 \times 10^{-16} \times (API)^{0.875} \cdot m^2 \quad (2)$$

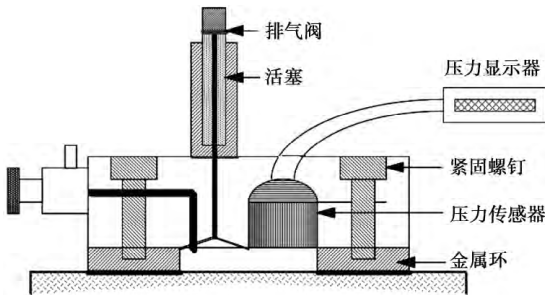


图4 Autoclam 法空气渗透性试验装置图^[21]

Fig.4 Schematic diagram of the Autoclam air permeability test apparatus^[21]

Autoclam 法对测试面位置没有要求, 但测试样品的相对湿度对实验结果影响较大, 通常在测试前需将表面进行干燥

处理^[22]。Yang 等^[23] 研究了水分对 Autoclam 法测试普通混凝土和高性能混凝土气体渗透性的影响。结果表明, 对于普通混凝土而言, 14 d ((50±1) °C, RH 35%) 的干燥足以消除水分梯度对 API 的影响, 但对于高性能混凝土, 传统 Autoclam 测试的灵敏度不够, API 值无法阐明高性能混凝土渗透性的差异。为克服这一问题, Yang 等^[24] 基于传统 Autoclam 测试法并考虑了测试区域压缩空气体积的减少提出一种新的测试方法——LV 法。当去除混凝土表面附近的自由水后, LV 法和 Cembureau 法的试验结果具有很强的相关性, LV 法可应用于现场评价高性能混凝土气体渗透率。

(3) Torrent 法(负压)

Torrent^[25] 在 1992 年提出一种混凝土保护层气体渗透性检测方法, 该方法的关键技术在于双室真空腔的设计。装置如图 5 所示, 试验时将双室真空腔①附着于混凝土表面, 并使用真空泵④将内室和外室抽真空, 大约 1 min 或到达一定真空度后, 关闭阀③, 真空泵只对外室作用, 恒压器②可使内外室气体处于平衡状态。因此, 混凝土测试面外侧下方“多余”的空气只会流入外室并被排出, 使得正下方气体能够单向垂直进入内室, 解决了 Schönlin 法中存在的问题, 为渗透气体的量化计算提供了关键指标和参数^[26]。Torrent 基于 Hagen-Poiseuille 定律和理想气体状态方程, 并假设内室正下方的气压沿“渗透影响深度 (L)”呈线性变化, 得到:

$$k_T = \frac{2\mu L(t)}{A [P_a^2 - P_i^2]} \cdot \left[V_c \frac{dP_i}{dt} \right] \quad (3)$$

$$L(t) = \sqrt{\frac{k_T P_a}{\varphi \mu} \int_{t_0}^t \left[1 - \left(\frac{P_i}{P_a} \right)^2 \right] dt} \quad (4)$$

式中: k_T 为 Torrent 气体渗透率 (m^2), V_c 为内室体积 (m^3), A 为内室测量面积 (m^2), μ 为空气粘度 ($Pa \cdot s$), φ 为混凝土中空气所占的孔隙率, P_a 为大气压 (Pa), t_0 为测试起始时间 (s), t 为测试持续时间 (s), P_i 为内室气压 (Pa), 可通过压力计⑤测量并由显示器⑥记录压力随时间的变化曲线, $L(t)$ 为 t 时刻内腔正下方渗透影响深度 (m), P_i 和 $L(t)$ 均为时间的函数。联立式 (3)、式 (4) 可得 Torrent 气体表观渗透率 k_T :

$$k_T = 4 \left[\frac{V_c \frac{dP_i}{dt}}{A (P_a^2 - P_i^2)} \right]^2 \frac{\mu P_a}{\varphi} \int_{t_0}^t \left[1 - \left(\frac{P_i}{P_a} \right)^2 \right] dt \quad (5)$$

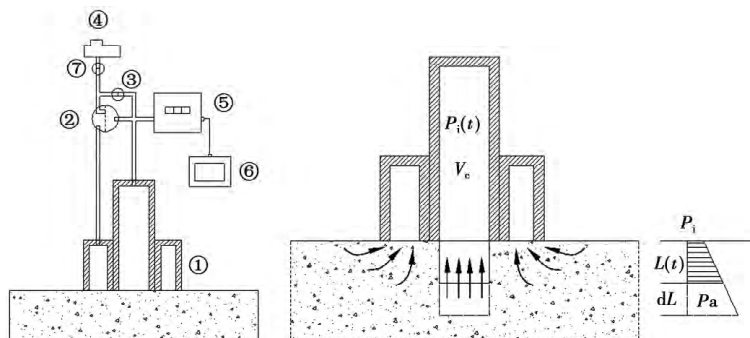


图5 Torrent 法测试装置示意图

Fig.5 Schematic of the Torrent permeability test

Torrent 法已被瑞士采纳为标准试验方法, 该方法的优点在于可对现场混凝土渗透性进行无损检测, 并克服了传统单

室法渗透路径无法量化的缺点。但式 (6) 中的参数 φ 为被测混凝土中空气所占的孔隙率, 受含水率影响很大, 虽然在计

算时可取 0.15, 但若若要获得更准确的渗透率, 需另外测试, 增加了试验的难度; 此外 Torrent 假设在渗透范围外的混凝土孔隙中气体压力为大气压 P_a , 且内室正下方的气体压力在渗透影响深度范围内呈线性变化, 即 $(P_a - P_i) / L$ 为常数, 但实际上对于稳态渗流过程, 气压沿渗流路径应呈抛物线形变化。

1.2 实验室操作方法

1.2.1 恒压测试法

(1) Cembureau 法(恒压流量法)

Kollek^[27] 在 1989 年提出以 O_2 为渗透介质测定混凝土渗透性的 Cembureau 法在国际上获得了广泛认可, 并于 1999 年由国际材料与结构研究实验联合会 (RILEM) 作为推荐标准 RILEM TC 116-PCD 推出^[28]。其试验装置如图 6 所示, 采用轮胎式结构将圆柱体试样侧面密封, 试样一端与大气连通, 压力恒定为 P_a , 在试样另一端施加稳定气压 $P_H (>P_a)$, 当渗流过程达到稳态时, 用皂膜流量计测量在此压力下通过试样的气体体积流量, 可由 Hagen-Poiseuille 定律计算表观气体渗透率 k_a , 如式 (6) 所示。但气体在混凝土孔隙尺度范围内传输时会存在“滑移效应”^[29] 需测试不同进气压下的 k_a , 并根据式 (7) 回归得到固有渗透率 k_i :

$$k_a = \frac{2\mu L P_a Q_V}{A(P_H^2 - P_a^2)} \quad (6)$$

$$k_a = k_i \left(1 + \frac{b}{P} \right) \quad (7)$$

式中: Q_V 为气体体积流量 (m^3/s) L 为试块厚度 (m) A 为试块横截面积 (m^2) μ 为在测试温度下的气体粘度 ($Pa \cdot s$) P_H 为进气端压力 (Pa) P_a 为大气压 (Pa) $\bar{P} = (P_H + P_a) / 2$ b 为“滑移因子” (Pa)。RILEM^[28] 建议测试的圆柱体混凝土试块直径为 150 mm, 高度为 50 mm, 采用的轮胎式结构提供的侧向围压至少为 700 kPa, 使用的渗流气体为 N_2 或 O_2 , 并选取至少三个进气压力进行测试, 分别为 150 kPa、200 kPa、300 kPa。

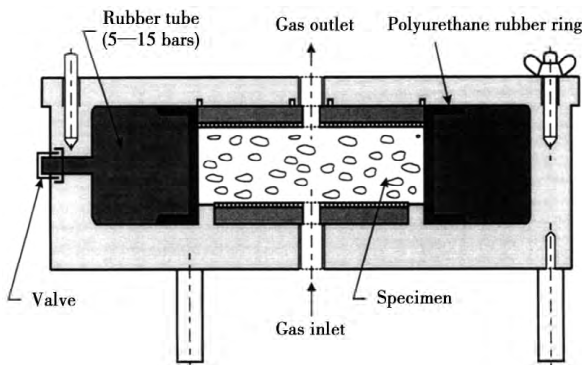


图 6 Cembureau 法试验装置图^[28]

Fig.6 Schematic of Cembureau method apparatus^[28]

Zhang 等^[30] 使用 Torrent 法与 Cembureau 法系统研究了在不同饱和度下不同水灰比的普通混凝土 (CO)、粉煤灰混凝土 (CF, 取代水泥质量的 30%) 和矿渣混凝土 (CS, 取代水泥质量的 50%) 的气体渗透性。结果表明, 在相同饱和度 (0%、30%、50% 和 70%) 下, 使用 Torrent 法测得的渗透率 k_T 都要比 Cembureau 法回归得到的固有渗透率 k_{C_j} 高一个数量

级。Zhang 等认为 k_T 与 k_{C_j} 的差值实际上应与“滑移因子” b 的大小有关, 因为 Cembureau 法回归得到的 k_{C_j} 已经消除了气体滑移的影响, 而 Torrent 法测得的渗透率 k_T 并未考虑气体的滑移, 所以, “滑移因子”是建立 Torrent 法与 Cembureau 法相关性的关键参数, Zhang 等使用 Cembureau 法回归得到的“滑移因子” b 将 k_T 转换为相应的固有渗透率 $k_{T_j} = k_T / \left(1 + \frac{b}{\bar{P}} \right)$, $\bar{P} = (P_a + P_i) / 2$ 转换后的 k_{T_j} 与 k_{C_j} 吻合良好, 如图 7 所示。王中等^[31-33] 采用 Cembureau 法研究了混凝土导电量与气体渗透率之间的相关性, 结果表明二者呈良好的线性关系, 梁冠亭等^[34] 使用 Torrent 法也得到相似的结果。

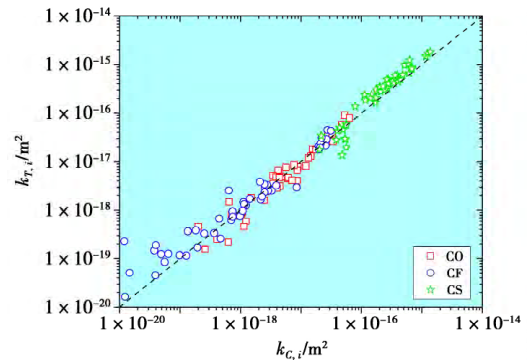


图 7 Cembureau 法与 Torrent 法固有渗透率的相关性^[30] (电子版为彩图)

Fig.7 Intrinsic permeability correlation between Cembureau method and Torrent method^[30]

Cembureau 法试验原理明确, 步骤严格, 测试结果精度较高。但是, 该方法测试程序较复杂, 同时也对试样密封的状况以及流量计对微量气体的捕捉精度提出了很高的要求。此外, 轮胎式密封结构所能提供的侧向围压也限制了进气压力的大小, 特别是测量密实度很高的低渗混凝土, 要获得稳定的气体流量需要平衡很长的时间。使用与 Cembureau 法相同原理的恒压测试法还有 Cabrera 法^[35-37] 和 Hassler 法^[38-40]。

1.2.2 变压测试法

(1) OPI 法

Ballim^[41] 将 Blight^[42] 研制的沥青材料降压渗透率仪进行改进并应用到混凝土气体渗透性测试中, 被南非作为评价混凝土耐久性的指标之一^[10]。装置如图 8 所示, 测试样品是直径为 68 mm、厚度为 25 mm 的圆饼, 从混凝土表层取出或直接由实验室成型, 在烘箱中于 $(50 \pm 2)^\circ C$ 干燥 7 d 或直至质量恒定后将其置于渗透仪中, 在一端施压 200 kPa 的初始压力, 另一端与大气连通, 在压力下降至 (150 ± 2) kPa 或在 $6 h \pm 5 min$ 后终止。通过测量氧气通过试样引起的压力衰减, 由式 (8) 计算得到气体渗透系数 K (m/s), 并定义氧气渗透指数 $OPI = -\lg K$ 。南非混凝土的 OPI 值一般在 8.5~10.5 之间, 较高的 OPI 值表示混凝土的渗透性较低。

$$K = \frac{MVg d}{RA T t} \ln \frac{P_0}{P} \quad (8)$$

式中: M 为氧气摩尔质量 (kg/mol), V 为气体体积 (m^3) g 为重力加速度 (m/s^2) R 为气体常数 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) A 为试

样横截面积(m^2) d 为试块厚度(m) T 为绝对温度(K) P_0 为初始压力(Pa) P 为终止气压(Pa) t 为测试时间(s)。

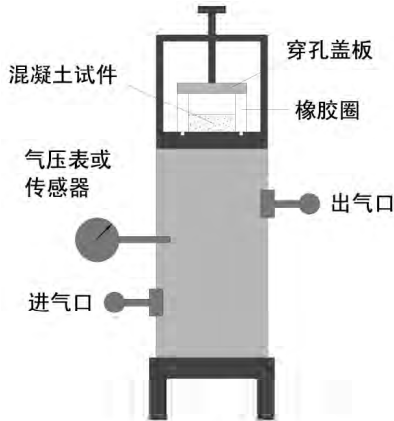


图8 OPI 法试验装置图^[41]
Fig.8 Schematic of oxygen permeability index test permeameter

(2) Hamami 法

Hamami 等^[43] 也提出了一种利用压差变化计算水泥基材料气体渗透性的方法, 试验原理如图 9 所示, 该方法测试步骤为: 首先将样品放置在两个压力室之间, 增加“上游”压力室气压至 $P_H > 100$ kPa, 并降低“下游”压力室气压到 $P_L \approx 8.5$ kPa; 维持两个压力室的气压稳定, 一段时间后继续保持“上游”气压 P_H 不变, 然后记录“下游”压力 P_L 的变化, 当 P_L 达到 35 kPa 时, 试验结束。由于压力梯度较大, P_L 随时间近似呈线性增加, 表观气体渗透率 k_a 可根据 P_L-t 曲线的斜率 dP_L/dt 计算:

$$k_a = \frac{2\mu L}{(P_H^2 - P_L^2) A} V_L \frac{dP_L}{dt} \quad (9)$$

式中: μ 为气体粘度 ($Pa \cdot s$) L 为试块厚度 (m) A 为试块横截面积 (m^2) V_L 为“下游”压力室体积 (m^3) P_H 为“上游”压力室气压 (Pa) P_L 为“下游”压力室气压 (Pa)。

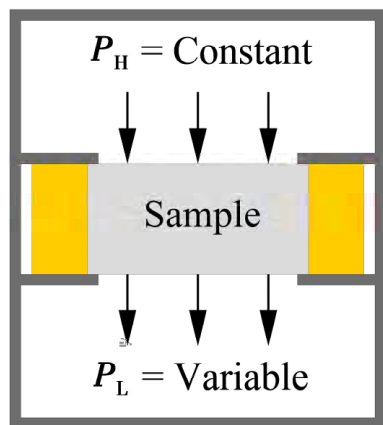


图9 Hamami 法原理图^[43]
Fig.9 Schematic of Hamami variable pressure test method^[43]

(3) 南京水利科学研究院方法

我国南京水利科学研究院于 1994 年在 Figg 法基础上提出了一种快速简便的室内混凝土透气性测试方法^[44], 该测试方法沿用了 Schönlin^[45] 提出的混凝土气体渗透系数计算公式, 并写入《水运工程混凝土试验规程》^[46]。试验装置如图 10 所示, 其中试件为直径 100 mm、厚度 60 mm 的混凝土

圆盘, 将试件一端抽真空, 一端通大气, 在气压差的作用下, 空气不断从通大气的一端透过混凝土使真空试验槽内的真空度下降, 通过测定真空度由 0.056 MPa 下降至 0.050 MPa 所需的透气时间 t_d , 再根据式 (10) 计算混凝土的透气性。但该方法对于现代高性能混凝土而言, 测试时间过长, 误差较大, 难以准确评估混凝土的渗透性^[47]。

$$K_a = \frac{(P_1 - P_0) V_s L}{t_d \left(P_a - \frac{P_1 + P_0}{2} \right) A} \quad (10)$$

式中: K_a 为气体渗透系数 (m^2/s) t_d 为测试所用时间 (s) V_s 为试验槽及阀门前管路的体积 (m^3) L 为试件厚度 (m) A 为试件截面积 (m^2) P_a 为大气压 (Pa) P_0 为起始压力 (Pa) P_1 为终止压力 (Pa)。

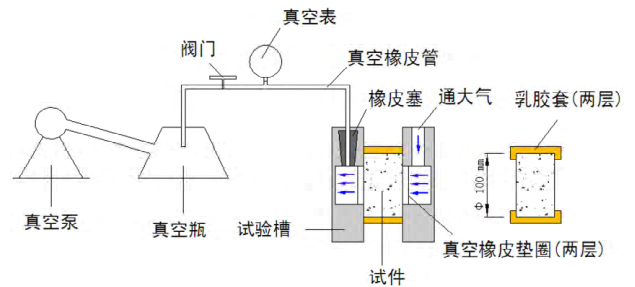


图10 混凝土透气性试验装置图^[46]
Fig.10 Schematic of concrete air permeability test apparatus^[46]

(4) 准稳态流动法

准稳态流动法是由法国里尔中央理工学院 Meziani 和 Skoczylas^[48] 提出的气体渗透性试验方法, 所使用的试验设备为三轴气液渗透仪, 如图 11 所示。试验步骤为: 将圆柱形试块装入橡胶套并固定在渗透仪内, 施加一定的围压 P_c 保证侧面密封, 在进气端使用高压气瓶提供稳定进气气压 P_i , 出气端直接连通大气 P_a , 待气流稳定流动后 (10~15 min 内 P_i 不改变), 关闭高压气瓶阀门, 使用体积为 V_i 的气体缓冲瓶继续提供进气端气压, 此时进气端气压会有一些的衰减, 若衰减量 ΔP_i 相对于 P_i 较小, 可认为渗流过程仍为稳态, 即“准稳态”。通过记录 Δt 时间内进气端气压衰减量 ΔP_i ($\Delta P_i < 0.1$ MPa^[49]), 可计算出该时间段内进气端的平均进气气压为 $P_{mean} = P_i - \Delta P_i / 2$, 平均体积流量为 $Q_{mean} = V_i \Delta P_i / (P_{mean} \Delta t)$, 再根据 Darcy 定律计算气体表观渗透率:

$$k_a = \frac{2\mu L P_{mean} Q_{mean}}{A (P_{mean}^2 - P_a^2)} \quad (11)$$

式中: L 为试块厚度 (m) A 为试块横截面积 (m^2) μ 为在测试温度下的气体粘度 ($Pa \cdot s$)。该方法的测试区间在 $10^{-12} \sim 10^{-21} m^2$, 可以满足水泥基材料的气体渗透性测试。

准稳态流动法与 Cembureau 法的计算公式在形式上一样, 测试结果接近, 都需要获得已知气体压力处的气体体积流量, 而前者的优势在于不需要直接测量气体流量, 也不需要长时间提供稳定的压力源, 只需测量进气端一段时间内的压力衰减量即可获得进气端的气体流量。这种优势是显著的, 因为直接的流量测量可能非常复杂, 对高密实的低渗混凝土更是难以捕捉, 准稳态流动法不仅解决了这些问题, 而且采用液压密封, 密封效果相对于轮胎式结构更好。

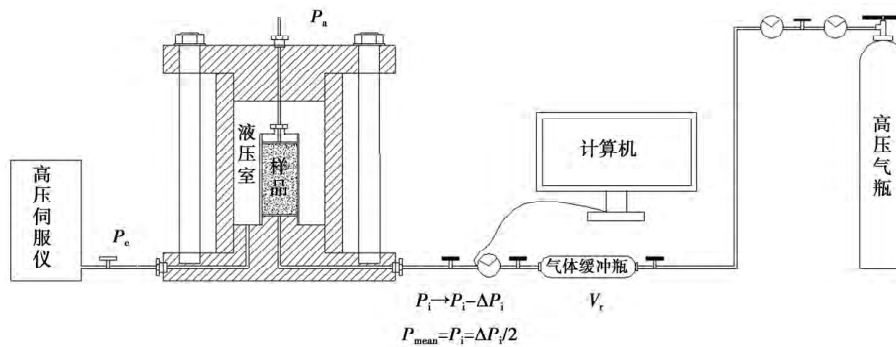


图 11 准稳态法试验装置图
Fig.11 Schematic diagram of the quasi-stationary flow method set-up

类似于上述通过测量“高压端”或“低压端”压力变化来确定气体渗透性的方法还有 Yssorche 法^[50-53]和 Čalogović 法^[54]。

综上, 钻孔测试法为有损检测, 可能会产生新的微裂缝, 改变混凝土的微结构, 影响测试结果。负压方式的表层测试法, 其最大压差只有一个大气压, 对于高密实的混凝土测试时间长, 结果误差较大, 同时由于负压状态下的气体平均自由程更大, 滑移效应更明显, 测试值较水泥基材料的固有渗透率偏大; 另外, 表层测试法对于混凝土的含水率较敏感, 要得到准确的固有渗透率, 需要额外试验, 增加了难度。恒压测试法实验原理明确, 精度较高, 可测试多个进气压获得材料的固有渗透率, 但实验过程中需要维持试块两端压差恒

定, 而且还需测量通过试块的气体流量, 实验步骤较为复杂。变压测试法的基本思想都是通过测量气压变化再转化到气体体积流量或者质量流量上, 其优点在于不需要直接测试气体流量, 简化了实验装置, 但测试过程存在一定的近似。因此, 各种气体渗透性测试方法都有各自的优缺点, 对材料气体渗透性的评估方式也不尽相同。

2 气体渗透性与耐久性

2.1 基于气体渗透性的混凝土质量参考标准

通过不同的气体渗透性测试方法, 可以使用表 1 中列出的标准来评估混凝土的质量。需要说明的是, 这里给出的标准只是概述, 仅作为定性参考。

表 1 基于气体渗透性的混凝土质量参考标准^[7, 20, 55-56]
Table 1 Criteria for concrete quality based on gas permeability^[7, 20, 55-56]

| | 很好 | 好 | 一般 | 差 | 很差 |
|-----------------------------------------------------------------|--------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|
| Figg 法 t/s | — | >200 | 100—200 | <100 | — |
| Autoclam 法 $API / (\ln(100 \text{ kPa}) \cdot \text{min}^{-1})$ | <0.10 | 0.10—0.50 | — | 0.50—0.90 | >0.90 |
| Torrent 法 k_T / m^2 | < 10^{-18} | 10^{-18} — 10^{-17} | 10^{-17} — 10^{-16} | 10^{-16} — 10^{-15} | > 10^{-15} |
| Cembureau 法 k_i / m^2 | — | < 10^{-18} | 10^{-18} — 10^{-16} | > 10^{-16} | — |
| OPI 法 OPI | >10 | 9.5—10 | — | 9.0—9.5 | <9 |
| 准稳态流动法 k_a / m^2 | < 10^{-17} | 10^{-17} — 10^{-16} | 10^{-16} — 3×10^{-16} | 3×10^{-16} — 10^{-15} | > 10^{-15} |

2.2 气体渗透率与液体渗透率

气体和液体渗透均可采用 Darcy 定律进行描述, 但对于低渗材料, 气体渗透率一般大于液体渗透率。1941 年 Klinkenberg^[29]利用 Warburg^[57]的滑移理论解释了相同压力条件下气体渗透率大于液体渗透率的原因, 推导出气体表观渗透率 k_a 与固有渗透率 k_i 的理论关系, 如式 (7) 所示, 并用“滑移因子” b 来描述气体滑移效应的强弱。固有渗透率是多孔介质的固有属性, 与被测流体(不与材料反应的气体或液体)的性质无关, 通过绘制不同平均气压的倒数 $1/\bar{P}$ 与表观渗透率 k_a 的散点图, 拟合出一条直线, 截距即为固有渗透率 k_i , 斜率为 bk_i , 如图 12 所示。

Bamforth^[59]分别使用水和氮气测量了混凝土的渗透性, 结果表明, 使用水和氮气得到的渗透率数值有明显的差异。如图 13 所示, 气测值始终比液测大, k_g/k_w 范围在 2.8 ~ 135.0, 并得到滑移因子与固有渗透率的关系式:

$$b = 1.635 \times 10^{-8} \times k_i^{-0.5227} \quad (12)$$

Loosveldt 等^[49]基于准稳态流动法研究了砂浆材料在氩气、水和乙醇作为渗透介质时的渗透率, 结果表明, 水渗透率

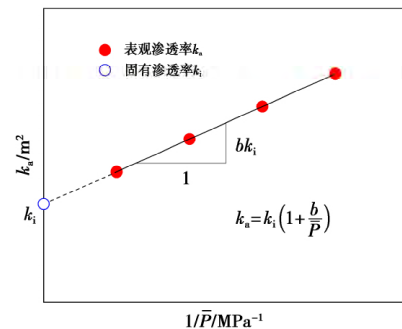


图 12 固有渗透率和滑移因子的确定方法
Fig.12 Method for determining the intrinsic permeability and slip factor

要比气体表观渗透率低 1~2 个数量级, k_g/k_w 的范围在 9.3 ~ 140, 这与 Bamforth 得到的结论类似; 而乙醇的渗透率 k_e 介于 k_w 和 k_g 之间, $k_e/k_w = 4 \sim 69$ 。Loosveldt 认为, 由于在长时间高压梯度下, 水流动会造成材料内部微小物质的溶解和迁移, 这可能是渗透率测量的一个干扰因素, 导致水测渗透率偏低。Loosveldt 进一步研究了不同进气压下的气体渗透率与乙醇渗透率的关系, 试验结果如图 14 所示, 当平均进气压

为 4 MPa 时, 获得的气测渗透率与乙醇渗透率之比 $k_g/k_w = 1.04$ 。也就是说, 气体在高压状态下类似于液体, 使用高压氩气和乙醇测得的渗透率结果实际上是相同的, 可以认为是不随测试流体改变的固有渗透率 k_i 。

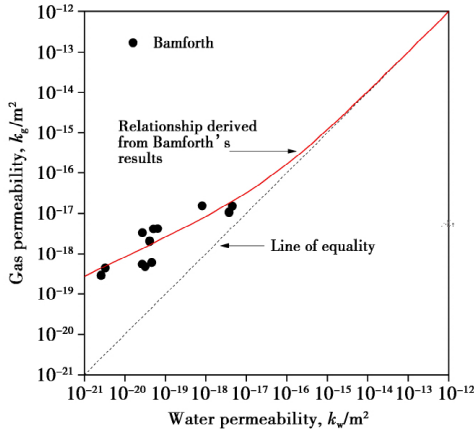


图 13 表观气体渗透率与水渗透率的关系^[59]

Fig.13 Relationship between apparent gas permeability and water permeability^[59]

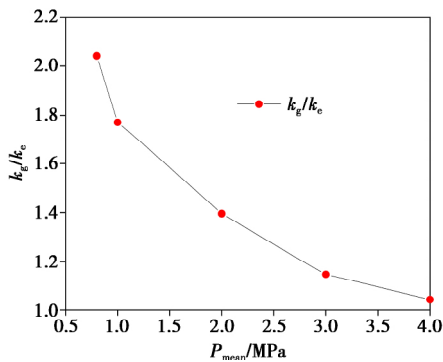


图 14 k_g/k_e 随平均进气压的变化示意图^[49]

Fig.14 Variation of the k_g/k_e ratio when the mean gas injection pressure is increased^[49]

2.3 气体渗透率与气体扩散系数

对于发生在相同孔隙中的气体渗透与扩散应该是相互关联的, 而基于 Darcy 定律获得的气体渗透率 k (m^2) 或气体渗透系数 K (m/s) 与由 Fick 定律计算得到的扩散系数 D (m^2/s) 在量纲上有差别, 这样就无法直接用气体渗透率计算 O_2 或 CO_2 通过保护层扩散到钢筋表面的浓度及时间, 因而也就无法预测或计算钢筋混凝土的使用寿命^[3]。文献^[59]中给出了渗透率 k 与扩散系数 D 之间关系的推导, 通过假设 Hagen-Poiseuille 定律同样适用于小孔隙, 在截面面积为 A 的介质中半径为 r_{eff} 的单个毛细管中的渗透率 k 就可以表示为:

$$k = \frac{\pi r_{eff}^4}{8A} \quad (13)$$

同时, 扩散系数可表示为:

$$D = D_0 a_{eff} = D_0 \frac{\pi r_{eff}^2}{A} \quad (14)$$

式中: a_{eff} 为有效孔隙面积分数, D_0 为体相气体扩散系数。假设以上两式中的 r_{eff} 相同并联立可得:

$$k = \frac{r_{eff}^2}{8D_0} D = \frac{r_{eff}^2}{\text{constant}} D \quad (15)$$

或:

$$k = \frac{A}{8\pi D_0^2} D^2 = \text{constant} \times D^2 = \text{constant} \times D^n \quad (16)$$

式中: constant 代表常数。需要指出的是, 不同的传输机制、裂缝、不同的流体和物质的传输都可能得到不同的 r_{eff} 值, 这可以体现在式 (16) 中参数 n 的值。当使用气体渗透系数 K (m/s) 时, 亦可根据下式计算:

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} = \text{constant} \times D^n \quad (17)$$

式中: k 为气体渗透率 (m^2) ρ 为气体密度 (kg/m^3) g 为重力加速度 (m/s^2) μ 为气体粘度 ($Pa \cdot s$)。

图 15 显示了 Villani 等^[60]在两个实验室中分别使用 OPI 法测得的混凝土氧气渗透系数 K 与 Lawrence 法^[61]测得的氧气扩散系数 D 结果表明, 对于相同配比的混凝土, 在相同湿度条件下的氧气渗透系数与扩散系数几乎呈线性相关, 即对于式 (17) $n \approx 1$ 。

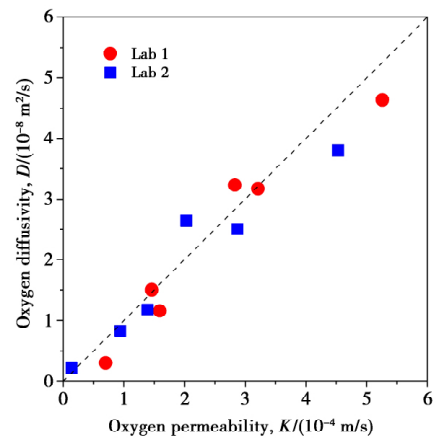


图 15 氧气渗透系数与氧气扩散系数的关系^[60]

Fig.15 Correlation between oxygen permeability coefficient and oxygen diffusivity^[60]

Salvoldi 等^[62]使用 OPI 法测量了不同水灰比的混凝土的氧气渗透系数 K , 并和二氧化碳的有效扩散系数 D 进行对比, 结果如图 16 所示。由图 16 可以看出, 二氧化碳的有效扩散系数与氧气渗透系数在所有被研究的混凝土中都呈现出相同的趋势, Salvoldi 给出利用氧气渗透系数预测二氧化碳扩散系数的公式:

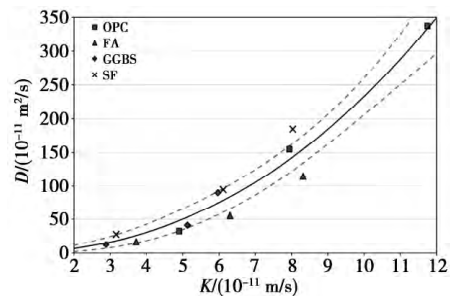


图 16 氧气渗透系数和二氧化碳扩散系数的关系^[62] (最佳拟合曲线 (实线) 及 95% 置信区间 (虚线), $W/C = 0.4, 0.5, 0.6$, OPC 为普通混凝土, FA 为粉煤灰混凝土, GGBS 为矿渣混凝土, SF 为硅灰混凝土)

Fig.16 Correlation between oxygen permeability coefficient and effective dry diffusion coefficient (solid line of best fit and 95% confidence intervals ($W/C = 0.4, 0.5, 0.6$, OPC for ordinary concrete, FA for concrete containing fly ash, GGBS for concrete containing blast furnace slag and SF for concrete containing silica fume)

$$D_{dry} = \left(1.4 \times \left(\frac{K}{10^{-11}} \right)^{2.2} \right) \times 10^{-11} \quad (18)$$

即对于式(17) $n \approx 1/2.2$ 。

2.4 气体渗透率与碳化深度

文献中使用 Autoclam 法测得的二氧化碳渗透率指数 API 以及使用 Torrent 法测得的气体渗透率 k_T 均与混凝土碳化深度呈良好的线性关系^[63-64],如图 17、图 18 所示。

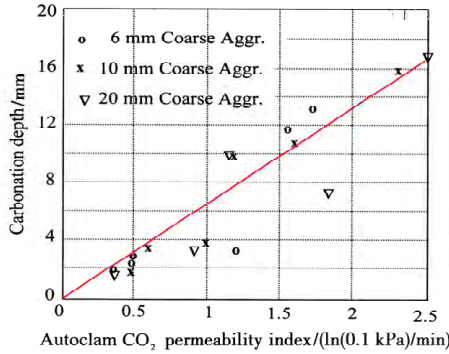


图 17 Autoclam 二氧化碳渗透率指数与碳化深度的关系^[63]
Fig.17 Relationship between carbonation depth and Autoclam carbonation permeability index^[63]

Imamoto 等^[65]使用 Cembureau 法、Kasai^[66]改进的 Figg 法以及 Schönlin 法测试了两种养护方式下的混凝土暴露 4 年后的气体渗透性。第一种方式为,先将混凝土试件在 20 °C 水中养护一个月,再放入养护室继续养护一个月(20 °C、RH=60%);第二种方式的混凝土未进行正常养护,直接在室内放置两个月(风干条件)。最后,将两种养护方式的混凝土暴露在室外大约 4 年(没有降雨的条件下),并测量各自的碳化深

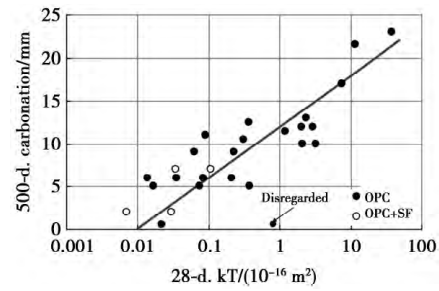


图 18 Torrent 气体渗透率 k_T 与自然碳化深度的关系^[64]($W/C=0.26 \sim 0.75$ 的混凝土 28 d 气体渗透率值 k_T 与 500 天自然暴露(20 °C, RH=50%)后的碳化深度,OPC 为普通混凝土,OPC+SF 为添加 5%~8% 硅灰的混凝土)

Fig.18 Relation between natural carbonation depth and air-permeability k_T ($W/C=0.26 \sim 0.75$, carbonation depth of concretes after 500 days of natural exposure (20 °C, 50% RH) and their k_T values measured at 28 days, OPC for ordinary concrete, OPC+SF for concrete containing silica fume)

度。结果发现,养护方式对混凝土的气体渗透性有很大影响,经正常养护的混凝土碳化深度均低于未经正常养护的混凝土。Imamoto 还对比研究了采用不同测试方法得到的混凝土气体渗透指数(Cembureau 法—— k ,改进的 Figg 法—— $PV=4 \text{ kPa/t}$,Schönlin 法—— $API=17.3 \text{ kPa/t}$, t 为测试时间)与碳化进程(碳化深度 30 mm 时的预估年限)之间的关系,如图 19 所示。由图 19 可以看出,无论养护条件如何,碳化进程都随着气体渗透指数的降低而减缓。如果认为实验中碳化深度大于 30 mm 的混凝土预估使用年限短于 30 年,即对于 Cembureau 法的气体渗透指数 $k > 7 \times 10^{-16} \text{ m}^2$,对于改进的 Figg 法和 Schönlin 法气体渗透指数大于 0.10 kPa/s,可认为该混凝土耐久性较差。需要说明一点的是,此评价方式仅为

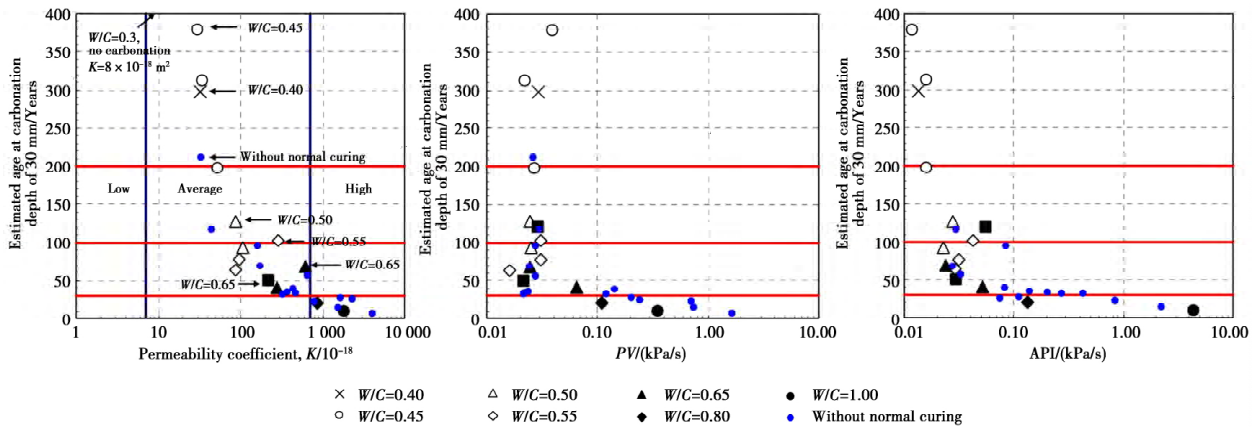


图 19 气体渗透指数与碳化进程的关系^[65](各数据点的纵坐标是根据 4 年自然碳化深度预估得到碳化至 30 mm 所需年限)
Fig.19 Relationships between carbonation progress and air permeability (the ordinate of each data point is estimated age at a carbonation depth of 30 mm)

基于碳化试验得到的结论。

2.5 气体渗透率与氯离子扩散系数

Torrent^[67]通过研究 2013 年之前使用 Torrent 法测得的气体渗透率 k_T 与氯离子扩散系数 D_{Cl} 拟合得到 k_T 和 D_{Cl} 之间的关系式(式(19)),但 Torrent 认为这只是暂时的经验关系式。如图 20 所示,气体渗透率与氯离子扩散系数具有良好的相关性。所以,除上述利用 OPI 法获得气体渗透系数与氧气或二氧化碳扩散系数的定量关系之外,还可以利用 Torrent 法气体渗透率与氯离子扩散系数的关系来预测氯离子到达

钢筋保护层的时间,从而预测钢筋混凝土的使用寿命。

$$D_{Cl} = 10 \times k_T^{1/3} \quad (19)$$

式中: D_{Cl} 的单位是 $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, k_T 的单位是 10^{-16} m^2 。进一步可以得到:

$$D_0 = 315 \times k_T^{1/3} \quad (20)$$

式中: D_0 的单位是 mm^2/year , k_T 的单位是 10^{-16} m^2 。

综上,对于水泥基材料,其表观气体渗透率通常大于液体渗透率,二者之间可由 Klinkenberg 公式建立联系。而对于氧气、二氧化碳及氯离子等扩散过程,其扩散系数可与气体

渗透率建立如下关系式:

$$D_i = \alpha_i \cdot k_i^{\beta_i} \quad (21)$$

式中: D_i 为氧气、二氧化碳或氯离子在水泥基材料中的扩散系数, k_i 为气体渗透率, α_i 、 β_i 为常数。对于氧气扩散过程 $\beta_{O_2} = 1$, 二氧化碳扩散过程 $\beta_{CO_2} = 2.2$, 氯离子扩散过程 $\beta_{Cl} = 1/3$ 。

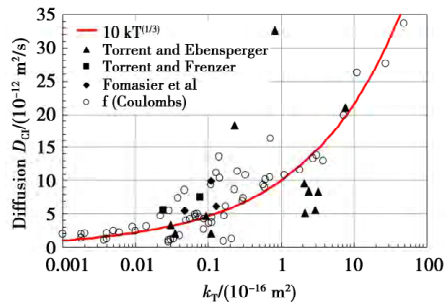


图 20 气体渗透率 k_T 与氯离子扩散系数 D_{Cl} 暂时的关系^[67] (k_T 和 D_{Cl} 实心符号表示试验测得的数据, 空心圆圈表示使用美国普渡大学提出的方法将 Coulomb 值转化为 D_{Cl} ^[68])

Fig.20 Tentative relation between D_{Cl} and k_T (Measured under Cl^- ponding/immersion long-term tests are plotted with black symbols, the empty circles correspond to k_T and D_{Cl} converted by Coulomb values established at Purdue University^[68])

3 结语与展望

(1) 混凝土的气体渗透性可作为耐久性的指标, 测试方法各有特点, 也均有不足之处, 需要进一步完善。钻孔测试法操作简单, 目标压力易实现, 但对混凝土有一定的损害, 影响测试效果; 表层测试法为无损检测, 但受混凝土的含水率影响较大; 恒压测试法原理明确, 结果可信度高, 但试验过程较为复杂; 变压测试法试验装置简单, 但计算公式存在一定近似。

(2) 不同测试方法得到的气体渗透性指标不同, 甚至有量纲上的差别, 一般不能直接进行比较, 因此需建立各测试指标之间的理论联系及转换关系。

(3) 结合理论与试验, 可建立气体渗透率与其他耐久性指标之间的定量关系, 为基于气体渗透性的混凝土寿命预测提供一定的指导, 但其中的机理有待进一步研究。

(4) 标准化及自动化应是当前气体渗透性测试方法的研究方向。

参考文献

- Mehta P K. In: 2nd International Conference on Durability. Montreal, 1991 pp.1.
- Yang Q R, Zhu B R. *Low Temperature Architecture Technology*, 2003, 5(7) 7 (in Chinese).
杨钱荣, 朱蓓蓉. *低温建筑技术*, 2003, 5(7) 7.
- Liu Z Y, Sun W, Zhou X G. *Concrete* 2005(11) 3 (in Chinese).
刘志勇, 孙伟, 周新刚. *混凝土*, 2005(11) 3.
- Zhou X C. *Sichuan Building Materials* 2011, 37(1) 18 (in Chinese).
周啸尘. *四川建材*, 2011, 37(1) 18.
- Wu X M. *Hydro Science and Cold Zone Engineering* 2019, 2(4) 33 (in Chinese).
吴晓梅. *水利科学与寒区工程*, 2019, 2(4) 33.
- Martin G R. *Magazine of Concrete Research*, 1986, 38(135) 90.
- Zhang G R, Han Y X, Skoczylas F, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* 2015(51) 116 (in Chinese).

- 张国荣, 韩依璇, Skoczylas F 等. *硅酸盐通报* 2015(51) 116.
- Gui Q. Study on gas permeability of cement-based materials. Ph.D. Thesis, Tsinghua University, China 2016 (in Chinese).
桂强. *水泥基材料气体渗透性研究*. 博士学位论文, 清华大学, 2016.
- Romer M. *Materials and Structures* 2005, 38(5) 541.
- Starck S, Beushausen H, Alexander M, et al. *Materials and Structures*, 2017, 50(3) 177.
- Gui Q, Qin M F, Li K F. *Journal of the Chinese Ceramic Society* 2015, 43(10) 1500 (in Chinese).
桂强, 秦敏峰, 李克非. *硅酸盐学报* 2015, 43(10) 1500.
- Figg J W. *Magazine of Concrete Research*, 1973, 25(85) 213.
- Cather R, Figg J W, Marsden A F, et al. *Magazine of Concrete Research*, 1984, 36(129) 241.
- Dhir R K, Hewlett P C, Chan Y N. *Magazine of Concrete Research*, 1987, 39(141) 183.
- Claissie P A, Ganjian E, Adham T A. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(1) 47.
- Claissie P A, Ganjian E, Adham T A. *Magazine of Concrete Research*, 2003, 55(2) 125.
- Schonlin K, Hilsdorf H K. In: *Concrete Durability: Katharine and Bryant Mather International Conference*. Detroit, 1987, pp.207.
- Davis A G, Ansari F, Gaynor R D, et al. *American Concrete Institute*, 1998, 228 33.
- Basheer P A M. #Clam' permeability tests for assessing the durability of concrete. Ph.D. Thesis, Queen's University of Belfast, UK, 1991.
- Basheer P A M. *Structures and Buildings* 1993, 99(1) 74.
- Long A E, Basheer P A M, Basheer L. *Advances in Construction Materials*, Christian U G, ed., Springer, Germany 2007, pp.591.
- Basheer P A M, Montgomery F R, Long A E. *Nondestructive Testing and Evaluation*, 1995, 12(1) 53.
- Yang K, Basheer P A M, Magee B, et al. *Construction and Building Materials* 2013, 48 306.
- Yang K, Basheer P A M, Bai Y, et al. *NDT and E International* 2014, 64 30.
- Torrent R J. *Materials and Structures*, 1992, 25(6) 358.
- Jiang R, Xue C X, Yang G, et al. *China Concrete and Cement Products*, 2018(3) 82 (in Chinese).
蒋锐, 薛晨曦, 杨戈, 等. *混凝土与水泥制品* 2018(3) 82.
- Kollek J J. *Materials and Structures*, 1989, 22(3) 225.
- Rilem T C. *Materials and Structures*, 1999, 32(4) 174.
- Klinkenberg L J. In: *Drilling and production practice*. American Petroleum Institute, 1941, 2 200.
- Zhang D D, Li K F. *Cement and Concrete Composites* 2019, 104 103379.
- Wang Z P, Wang Zhen. *Journal of Building Materials* 2010, 13(1) 80 (in Chinese).
王中平, 王振. *建筑材料学报* 2010, 13(1) 80.
- Wang Z P, Wu K R, Zhang Q Y, et al. *Journal of Building Materials*, 2001, 4(4) 317 (in Chinese).
王中平, 吴科如, 张青云, 等. *建筑材料学报* 2001, 4(4) 317.
- Wang Z P, Yang H Y, Zhao Y T, et al. *Concrete*, 2019(6) 8 (in Chinese).
王中平, 杨浩宇, 赵亚婷, 等. *混凝土* 2019(6) 8.
- Liang G T, Xie D Q, Shi L, et al. *Concrete* 2019(12) 49 (in Chinese).
梁冠亭, 谢德擎, 石亮, 等. *混凝土* 2019(12) 49.
- Cabrera J G, Lynsdale C J. *Magazine of Concrete Research*, 1988, 40(144) 177.
- Cabrera J G, Gowripalan N, Wainwright P J. *Magazine of Concrete Research*, 1989, 41(149) 193.
- Shafiq N, Cabrera J G. *Cement and Concrete Composites*, 2004, 26(4) 381.
- Gallé C, Daian J F. *Magazine of Concrete Research* 2000, 52(4) 251.
- Gallé C, Sercombe J. *Materials and Structures* 2001, 34(10) 619.
- Farage M C R, Sercombe J, Galle C. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(7) 1047.
- Ballim Y. *Concrete Beton*, 1991, 61 13.
- Blight G E. *Civil Engineer in South Africa*, 1977, 19 123.
- Hamami A A, Turcry P, Ait-Mokhtar A. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(2) 490.
- Zhao C H, Wang C Y, Wang J S. *Concrete*, 1994(3) 52 (in Chinese).
赵翠华, 王昌义, 王家顺. *混凝土*, 1994(3) 52.

- 45 Schonlin K, Hilsorf H K. *Permeability of Concrete*, 1988, 108, 99.
- 46 Waterborne Department of Ministry of Transport of the People's Republic of China. *Testing Code of Concrete for Port and Waterway Engineering*, Standards Press of China, 1998 (in Chinese).
交通部行业标准. 水运工程混凝土试验规程, 中国标准出版社, 1998.
- 47 Pang C M, Luo S Y, Qin H G, et al. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)* 2014(6) 25 (in Chinese).
庞超明, 罗时勇, 秦鸿根, 等. 东南大学学报(自然科学版), 2014(6), 25.
- 48 Meziani H, Skoczylas F. *Materials and Structures*, 1999, 32(6) 403.
- 49 Loosveldt H, Lafhaj Z, Skoczylas F. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(9) 1357.
- 50 Yssorche M P, Bigas J P, Ollivier J P. *Materials and Structures*, 1995, 28(7) 401.
- 51 Tsimbrovska M, Kalifa P, Quenard D, et al. In: Transaction of the 14th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology. Lyon, France, 1997, pp.475.
- 52 Care S. In: Fourth International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures. Lisse, France, 2001, pp.191.
- 53 Care S, Derkx F. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(3), 1248.
- 54 Čalogović V. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(5) 1054.
- 55 Bjegović D, Serdar M, Oslaković I S, et al. Beushausen H, Luco L F., ed. *Performance-based specifications and control of concrete durability*, Springer, South Africa, 2016, pp.51.
- 56 Alexander M G, Magee B J. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(6), 917.
- 57 Kundt A, Warburg E. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1875, 50(328) 53.
- 58 Bamforth P B. *Magazine of Concrete Research*, 1987, 39(138) 3.
- 59 Hilsdorf H, Kropp J. *Performance criteria for concrete durability*, CRC Press, Germany, 1995.
- 60 Villani C, Loser R, West M J, et al. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 53 357.
- 61 Lawrence C. D. In: British Ceramic Society Meeting, Chemistry and Chemically-related Properties of Cement. London, 1984, pp.277.
- 62 Salvoldi B G, Beushausen H, Alexander M G. *Construction and Building Materials* 2015, 85, 30.
- 63 Basheer L, Kropp J, Cleland D J. *Construction and Building Materials*, 2001, 15(2) 93.
- 64 Torrent R, Denarié E, Jacobs F, et al. *Materials and Corrosion*, 2012, 63(12) 1127.
- 65 Imamoto K, Shimozaawa K, Nagayama M, et al. In: Concrete in Aggressive Aqueous Environments, Performance, Testing and Modeling. Toulouse, France, 2009, pp.508.
- 66 Kasai Y, Nagano M. *ACI*, 1984, 82 525.
- 67 Torrent R J. In: The Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies (SCMT 3). Japan, 2013, pp.18.
- 68 Olek J, Lu A, Feng X, et al. *Purdue University-Joint Transportation Research Program Technical Report Series*, Purdue University, USA, 2002.
(责任编辑 李敏)



Jiashun Shi, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, master of engineering, focusing on the research of gas permeability of cementitious materials.

石加顺, 东南大学材料科学与工程学院, 硕士研究生, 主要从事水泥基材料气体渗透性研究。



Yunsheng Zhang, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, professor. His research areas include transportation behavior of cement-based materials, high performance and ultra high performance concrete, durability and service life prediction of concrete structures.

张云升, 东南大学材料科学与工程学院, 教授、博士研究生导师, 主要从事水泥基材料传输行为、高与超高性能混凝土、结构混凝土耐久性及寿命预测

等方面的研究。