

DOI :10.3880/j.issn.1006-7647.2011.05.020

溶液成分对混凝土中氯离子扩散系数影响的研究综述

宋子健¹ 蒋林华²

(1.河海大学土木与交通学院,江苏 南京 210098;2.河海大学力学与材料学院,江苏 南京 210098)

摘要 :从氯离子在电解质中的扩散机理出发,结合混凝土性质,概述溶液成分对混凝土中氯离子扩散系数的影响机理。介绍适用于研究溶液成分影响的氯离子扩散系数的试验方法。总结国内外关于溶液成分对混凝土中氯离子扩散系数影响的研究成果,指出现今一些试验研究中的不足,并在此基础上提出有待深入研究的问题。

关键词 :氯离子扩散系数;电解质溶液;溶液成分;混凝土;综述

中图分类号 :TU528 文献标识码 :A 文章编号 :1006-7647(2011)05-0082-06

Review of researches on influence of solution composition on chloride diffusivity coefficient in concrete//SONG Zi-jian¹, JIANG Lin-hua² 1. College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract :The influencing mechanism of the solution composition on the chloride diffusivity coefficient in concrete was summarized based on the diffusion mechanism of the chloride in electrolyte solution and the properties of concrete. Some test methods applicable to study the influence of the solution composition on the chloride diffusivity coefficient in concrete were introduced. The worldwide achievements of the researches on influence of solution composition on chloride diffusivity coefficient in concrete were reviewed. The disadvantages of the existing test methods were put forward. On such a basis, some key problems were proposed.

Key words :chloride diffusivity coefficient; electrolyte solution; solution composition; concrete; review

钢筋混凝土结构结合了钢筋和混凝土的特点,造价较低,是土木工程的首选形式^[1]。过去人们对混凝土耐久性问题认识不足,大量钢筋混凝土和预应力混凝土构筑物常常因其钢筋锈蚀而导致破坏,给国民经济和人民生命安全带来巨大损失^[2]。氯离子的侵入是引起钢筋锈蚀的首要因素^[3]。合理评估氯化物的侵入性能及混凝土寿命是确保氯盐环境中钢筋混凝土结构耐久性的首要任务^[4]。

氯离子在混凝土中的侵入过程可以看作氯离子在多孔介质的孔溶液中的运输,氯离子在混凝土中的侵入机制包括扩散机制、对流机制和电迁移机制等^[5]。扩散机制是氯离子侵入混凝土的主要机制。大部分的扩散行为都是用 Fick 定律来描述的。然而即便只考虑氯离子在混凝土孔隙液中的扩散过程,Fick 定律所描述的扩散系数也并非常数,而是溶液成分的函数。弄清溶液成分影响混凝土中氯离子扩散的复杂机理,掌握溶液成分影响混凝土中氯离子扩散的规律,对准确评估钢筋混凝土结构耐久性

有着重要意义。

1 溶液成分影响混凝土中氯离子扩散系数的基本理论

氯离子在混凝土孔隙液中的扩散过程是非常复杂的,用简单的 Fick 定律来描述氯离子扩散存在着种种问题^[6]。要弄清溶液成分影响混凝土中氯离子扩散的复杂机理,需综合考虑孔隙溶液和混凝土材料的复杂特性。

1.1 混凝土中氯离子扩散的理想模型

1970 年,Collepard^[7]假定混凝土材料是各向同性的均质材料且不与氯离子发生反应,首次把 Fick 定律应用到混凝土材料中。发展至今,Fick 定律已经成为预测混凝土中氯离子扩散行为的基础数学模型。Fick 定律在一维空间可表示为^[8]

$$J = D \frac{dc}{dx} \tag{1}$$

式中: J 为扩散通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; D 为扩散系数, m^2/s ; c 为离子浓度, mol/m^3 。

基金项目 :国家自然科学基金(50978085,50808066);江苏省六大人才高峰 2009 年 A 类资助项目(苏人社[R]通[2009]182 号)

作者简介 :宋子健(1987—),男,江苏东海人,博士研究生,从事混凝土耐久性研究。E-mail :songzijian@hhu.edu.cn

在理想的扩散过程中,氯离子不与孔溶液及混凝土相互作用。扩散推动力与 stokes 黏滞阻力^[9]平衡,扩散稳定时:

$$J = - \frac{RT}{6\pi r\eta N_A} \frac{dc}{dx} = BRT \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

式中: R 为气体常数(8.314 J/(mol·K)); T 为溶液的绝对温度,K; r 为氯离子半径,m; η 为溶液黏度,kg/(m·s); N_A 为阿伏伽德罗常数; B 为只与溶液种类相关的常数。

扩散系数可用 Stokes-Einstein 方程表示:

$$D_0 = \frac{RT}{6\pi r\eta N_A} = BRT \quad (3)$$

式中: D_0 为理想状态下的扩散系数。

由式(3)可知,在温度和溶剂恒定的条件下, D_0 为常数,这也从理论上证明了 Fick 定律适用于理想状态的氯离子扩散。

1.2 混凝土孔溶液性质对氯离子扩散的影响

1.2.1 离子间静电作用

真实孔溶液中含有多种强电解质。即使这些电解质浓度很稀,离子间静电作用仍不可忽视。因此必须引入活度系数来修正离子的化学势。修正后的氯离子化学势为^[10-11]

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(cf) \quad (4)$$

此时扩散驱动力为^[10,12]

$$F_d = -c \frac{d\mu}{dx} = -RT \frac{dc}{dx} \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln c} \right) \quad (5)$$

式中: μ_0 为标准状态下的化学势 J/mol; f 为活度系数。

扩散推动力与 stokes 黏滞阻力^[9]平衡,扩散系数可表示为

$$D = \frac{RT}{6\pi r\eta N_A} \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln c} \right) = D_0 \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln c} \right) \quad (6)$$

Debye-Hückel 离子互吸理论^[10-12]很好地解释了稀电解质和理想电解质溶液的活度偏差,并在稀摩尔浓度(约 0.001 mol/L)范围内得到验证。由 Debye-Hückel 理论可知:

$$\ln f = - \frac{N_A e^2}{8\pi \epsilon \epsilon_0 RT} \left(\frac{\kappa}{1 + a\kappa} \right) \quad (7)$$

式中: e 为元电荷电量; ϵ 为介电常数, $C^2/(N \cdot m^2)$; ϵ_0 为真空介电常数; κ 为离子氛厚度的倒数, m^{-1} ; a 为与离子半径相关的参数, m 。

离子氛厚度为

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2e^2 N_A I}} \quad (8)$$

式中: I 为离子强度。

当摩尔浓度超过 0.001 mol/L 后,离子氛会失去其平稳性,须考虑短程排斥作用、离子水化及离子缔

合作用等因素对 Debye-Hückel 理论的修正。例如 Guggenheim 首先在该理论上加入短程作用项,并经过不断改进^[13],式(9)已可适用于摩尔浓度为 1 mol/L 以下的溶液^[14]:

$$\ln f = \frac{Az_+ z_- \sqrt{I}}{1 + rB\sqrt{I}} + b\sqrt{I} \quad (9)$$

式中: A 、 B 、 b 为只与温度相关的参数; z_+ (z_-)为正(负)离子电荷数。

1.2.2 阳离子迟后效应

离子对驱动力 F_d 的响应能力取决于离子的绝对淌度(absolute mobility)^[12,15]。绝对淌度被定义为^[16]

$$u_{abs} = \frac{v_d}{F_d} \quad (10)$$

式中: v_d 为驱动力氯离子在 F_d 下的运动速度。

单个离子的扩散系数取决于其绝对淌度,两者的关系可以用 Einstein 公式^[12,16]描述:

$$D_{\pm} = \frac{u_{abs} RT}{N_A} \quad (11)$$

由于绝对淌度不同,离子的迁移速度各不相同,从而导致其扩散系数不同。在真实溶液中,为了保持溶液的电中性,阴、阳离子必须一起运动,这样阴阳离子(氛)之间就会相互作用。所以电解质溶液的整体扩散系数是阴、阳离子扩散系数的函数。以二元电解质为例,电解质的扩散系数 D_s 是阴、阳离子扩散系数的加权平均值:

$$D_s = \frac{(z_+ + |z_-|)D_+ + D_-}{z_+ + |z_-|} \quad (12)$$

式(12)只适用于二元电解质溶液,而对于多元电解质溶液,这种相互依存的关系更为复杂。Tang^[14,17]使用式(13)表达阳离子迟后效应及活度对有效扩散系数 D_d 的影响:

$$D_d = D(1 - z_- K_{\tau 0}) \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} \right) \quad (13)$$

式中: $K_{\tau 0}$ 为阴、阳离子迁移率之差。

1.3 混凝土材料特性对氯离子扩散的影响

1.3.1 双电层效应

混凝土的胶凝材料中含有 CaO、SiO₄ 和 Al₂O₃, 这类无机氧化物的水化物表面覆盖一层羟基。通常这类羟基具有失去氢核的能力,造成混凝土与极性介质(孔隙液)接触的孔隙壁带负电。带电的孔隙壁会强烈吸引孔隙液中带相反电荷的离子(反离子),于是孔隙壁的表面电荷和孔隙液中的反离子构成了双电层^[12]。图 1 为双电层模型示意图。

双电层中,离孔隙壁表面近的反离子被强烈束缚着,形成结构相对固定的离子层,即 Stem 层;Stem

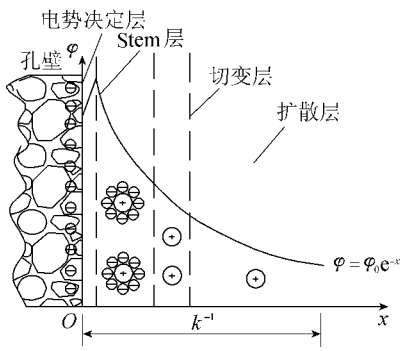


图1 双电层效应

层之外的反离子一方面受到电场力作用靠近孔隙壁,另一方面由于分子热运动而远离孔隙壁,从而形成结构较为松散的离子云,即扩散层;Stem层和扩散层之间是厚度相对较薄的切变层。扩散层内反离子服从 Poisson-Boltzmann 分布,离子云内外的电位差称为 zeta 电位。根据 Boltzmann 方程及 Poisson 方程^[18]可以求得距孔隙壁表面 x 处反离子的摩尔浓度分布:

$$\rho(x) = \sum_i c_i z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(x)}{kT}\right) \quad (14)$$

式中: $\varphi(x)$ 为距孔隙壁表面 x 处的电势。

若设 $z_+ = |z_-| = z$, $\varphi(x)$ 可通过式(15)求得:

$$\tanh \frac{ae\varphi(x)}{4KT} = \tanh \frac{ae\varphi(x)}{4KT} \exp\left(-\frac{x}{\kappa^{-1}}\right) \quad (15)$$

由式(15)可知,双电层会对氯离子扩散加上1个电势壁垒,其大小取决于德拜长度。结合式(8)可知,离子强度和毛细孔径均会影响双电层效应。离子强度越小,电势壁垒越大;孔径越细,电势壁垒的效果就越明显。由于双电层总是阻止离子通过,离子在混凝土中的扩散就要消耗更多的能量。一般来说,给定离子强度的氯离子只能通过一定孔径以上的毛细孔,而对于给定的孔径,离子强度越大,就越容易通过^[12]。

1.3.2 氯离子结合效应

胶凝材料对氯离子结合效应包括物理吸附和化学结合。物理吸附就是范德华力,化学结合作用主要是胶凝材料中的 C_3A 与氯离子结合生成 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ (Friedel 盐)^[19]。影响结合能力的因素有很多,除了水泥化学成分、掺和料成分、碳化效应、电场、温度等重要因素外,还与孔溶液成分有关。孔溶液浓度越大,结合量越大,阳离子不同,结合量也有很大差别,Arya 等^[20]和 Yuan 等^[21]发现 NaCl 的结合量为 43%, $CaCl_2$ 为 65%, $MgCl_2$ 为 61%,海水为 43%。

Yuan 等^[21]和 Martín 等^[22]建议采用式(16)描述结合效应对混凝土中氯离子扩散的影响:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_c w_e \frac{\partial c_f}{\partial x} \right) \quad (16)$$

式中: c_t 为氯离子总量; D_c 为自由氯离子扩散系数; c_f 为自由氯离子含量; w_e 为可蒸发水占混凝土的体积分。

Nilsson 等定义表观氯离子扩散系数 D_a 为^[21]

$$D_a = \frac{D_c}{1 + \frac{1}{w_e} \frac{\partial c_b}{\partial c_f}} \quad (17)$$

式中: $\frac{\partial c_b}{\partial c_f}$ 为结合氯离子与自由氯离子关系曲线的斜率,表征胶凝材料对氯离子的结合能力,不同种类混凝土对应不同类型的结合能力。常见的结合规律有^[5, 20-21]:

a. 线性结合:

$$c_b = \alpha c_f \quad (18)$$

b. Langmuir 等温吸附结合:

$$c_b = \frac{\alpha c_f}{1 + \beta c_f} \quad (19)$$

c. Freundlich 等温吸附结合:

$$c_b = \alpha c_f^\beta \quad (20)$$

d. BET 吸附结合:

$$\frac{c_b}{c_{bm}} = \frac{\alpha \left(\frac{c}{c_s} \right) \left[1 - \left(1 - \beta \right) \left(1 - \frac{\beta c}{c_s} \right)^2 \right]}{\beta \left(1 - \frac{\beta c}{c_s} \right) \left[1 - \frac{\beta c}{c_s} + \frac{\alpha c}{c_s} \left(1 - \frac{\beta c}{c_s} + \frac{c}{c_s} \right) \right]} \quad (21)$$

式中: c_b 为结合氯离子质量分数; α, β 为由混凝土类别决定的常数; c_{bm} 为结合氯离子最大质量分数; c_s 为表面氯离子质量分数。

Tang 等^[23]指出:线性结合过于简化结合机理,低估了混凝土在低氯离子摩尔浓度时的结合能力,而高估了混凝土在高氯离子摩尔浓度时的结合能力,但是由于其表达形式简单,故广泛应用于数值模拟计算;Langmuir 等温吸附是非线性的结合关系,在高氯离子摩尔浓度区间趋于水平,意味着混凝土的结合能力有上限,适用于氯离子在孔隙液中摩尔浓度低于 0.05 mol/L 的情况;Freundlich 等温吸附关系表明在孔隙液中高氯离子摩尔浓度的情况下,混凝土仍有继续结合氯离子的能力,对于混凝土在较高氯离子摩尔浓度情况下(0.01 ~ 1 mol/L)的结合能力拟和最为理想^[5, 20, 23]。

2 溶液成分影响混凝土中氯离子扩散系数的试验研究

2.1 适用的试验方法

混凝土中的氯离子扩散迁移特性的测定方法已

趋于成熟,蒋林华等^[24-26]相继对其做出了综述。氯离子扩散系数的测定方法可以分成慢速法和快速法,其中最为经典的慢速法包括:扩散槽法、自然浸泡法、高浓度盐溶液浸泡法、体积扩散法,最有影响力的快速法包括:电量法、稳态电迁移法、RCM法和电阻(导率)法等^[4,27]。除此之外,还出现了一些尚未得到广泛认可的新颖方法,如交流阻抗谱法^[28]。由于综述测定方法的文献较多,本文不作详细介绍。

值得注意的是,各种方法测定的扩散迁移特性并不相同。稳态电迁移法和RCM法测定的是氯离子有效迁移系数 D_{ssm} 和表观迁移系数 D_{nssm} ,而扩散槽法和自然浸泡法测定的是有效扩散系数 D_{ssd} 和表观扩散系数 D_{nssd} ^[17]。一般来说用快速法测得的迁移系数远大于慢速法测得的扩散系数,Tang^[29]认为这是由于在快速法中,巨大的电场力使离子相互作用等因素对扩散的影响可以完全忽略。

事实上,电迁移过程和自然扩散过程是有很大的区别的。首先在电迁移过程中,试验时间较快,可忽略龄期效应和结合效应对氯离子扩散系数的影响;其次当外加电场大到一定程度时,便可忽略或减小双电层效应和溶液活度对氯离子扩散系数的影响;再者外加电场产生的电泳、松弛及电渗效应也会影响氯离子的迁移特性。因此快速法一般不适用于研究溶液成分对氯离子扩散系数的影响。Tang^[30]的试验数据也证明了外源氯离子摩尔浓度对 D_{RCM} 影响不显著。而扩散槽法和自然浸泡法等慢速法更能反映混凝土中氯离子扩散的真实情况,比较适用于研究溶液成分对氯离子扩散系数的影响。

2.2 国内外研究成果

有关溶液成分影响混凝土中氯离子扩散系数的试验研究国外开展较早,国内才刚刚起步。然而大多数氯离子扩散试验采用的是单一的氯化物源溶液,用复合氯化物源溶液进行氯离子扩散试验的研究报道还不多见。

Kondo等^[31]和Ushiyama等^[32]测定了不同氯盐在水泥净浆中的扩散系数。试验采用扩散槽法,把饱水的水泥净浆试样一边放入含有不同氯盐的饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液,另一边放入饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液,50~100h后扩散便可进入稳态阶段,通过稳态阶段摩尔浓度的增加速度便可计算出氯离子的扩散系数。试验结果表明不同氯盐的扩散系数并不相同,且 $D_{MgCl_2} > D_{CaCl_2} > D_{LiCl} > D_{KCl} > D_{NaCl}$ 。Kondo等^[31]和Ushiyama等^[32]认为,水泥净浆试件可比作电正性的半透膜,会与氯盐发生物理、化学反应。Gjrvov等^[33]也测得氯离子摩尔浓度相同时 $CaCl_2$ 溶液的氯离子

渗透率比NaCl溶液高得多。此后,Feldmar^[34]注意到了阳离子类型对氯离子渗透有很大影响,并对Kondo等^[31]和Ushiyama等^[32]的研究进行了总结。自此溶液成分对混凝土中氯离子扩散的影响开始受到重视。

Goto等^[35]采用自然浸泡法测定了氯盐的表观扩散系数,并指出 Cl^- 扩散速度快于 Mg^{2+} 和 Na^+ 。Goto等^[36]又使用扩散槽法测定了0.5mol/L的NaCl源溶液在不同条件(温度、养护时间、水灰比等)下的扩散系数,发现在各种条件下 Na^+ 和 Cl^- 的扩散速度差别都非常大, Cl^- 比 Na^+ 的扩散速度快3~4倍。Chatterji等^[37]采用与Goto等^[35]相似的方法测定了1mol/L的NaCl的扩散系数,得到了相似的结果。此后Chatterji^[38]又使用相同方法测量了更多氯盐溶液的氯离子和阳离子的扩散系数(表1),并指出阳离子和阴离子扩散系数的区别是双电层效应造成的,且受到其阳离子的影响^[37,39-40]。Johannesson等^[41]用EPMA技术测定了单侧浸泡于质量分数为3%的NaCl溶液中1a的混凝土试件的各离子摩尔浓度分布,并计算了各种离子的扩散系数,也证实了混凝土中各离子的扩散速度并不相同。众多试验结果表明,阳离子在混凝土中的扩散速度要比氯离子快得多,且对氯离子扩散速度有很大的影响。

表1 用扩散槽法测定的不同氯源溶液的扩散系数^[39]

试件 厚度/mm	源溶液 成分	扩散系数($10^{-12}m^2 \cdot s^{-1}$)			
		D_{Cl^-}	D_{Li^+}	D_{Na^+}	D_{K^+}
3	0.5mol/L LiCl	8.13	1.70		
3	0.5mol/L NaCl	6.25		1.70	
3	0.5mol/L KCl	6.73			2.95
3	0.5mol/L $MgCl_2$	18.30			
3	0.5mol/L $CaCl_2$	10.38			
2	0.5mol/L LiCl	7.81	1.44		
2	0.5mol/L NaCl	6.94		1.89	
2	0.5mol/L KCl	7.35			3.78
2	0.5mol/L $MgCl_2$	23.30			
2	0.5mol/L $CaCl_2$	9.44			

早期的研究成果只是对溶液成分影响氯离子扩散系数进行了简单的定性分析,把阳离子对氯离子扩散系数影响简单归咎于双电层效应。然而这些研究成果没有给出合理的理论来解释氯离子扩散系数随源溶液摩尔浓度的增加而降低的现象,更没有出现翔实准确的试验数据用来建立准确的数学模型以预测混凝土源溶液和孔溶液中的离子种类及浓度对混凝土扩散系数的影响。

Zhang等^[15]采用稳态电迁移的方法测量了不同摩尔浓度NaCl的渗透性能(表2),并首次给出了与摩尔浓度相关的修正系数。该试验采用的是与ASTM1202中相似的设备,只是稍微变动了扩散槽的

表 2 用稳定电迁移法测定的不同摩尔浓度
的 NaCl 源溶液迁移系数

源溶液氯离子 摩尔浓度/(10 ⁻¹² mol·L ⁻¹)	D _{Cl⁻} /(10 ⁻¹² m ² ·s ⁻¹)		
	w/c=0.4	w/c=0.5	w/c=0.6
0.01	9.6	12.1	20.0
0.05	4.5	6.4	12.2
0.10	3.0	4.2	7.4
0.30	1.0	1.9	3.2
0.50	0.6	1.4	2.3
1.00	0.3	0.5	1.1

体积,且把外加电压降为 12 V。在稍后的研究中,Zhang 等^[12]用 Debye-Hückel 理论来解释摩尔浓度对扩散系数的影响,并把溶液成分对扩散系数的影响归结为离子之间的作用力、阳离子迟后运动及双电层效应。Zhang 等^[42]在最新的研究中给出了氯离子扩散系数与氯离子源溶液摩尔浓度的数学模型:

$$D(c) = D_0 - a_1(c - 0.001)^{1/3} + a_2(c - 0.001)^m \tag{22}$$

式中: a_1, a_2, m 均为由试验数据确定的经验常数。
值得注意的是,式(22)描述的只是源溶液摩尔浓度与扩散系数的关系,并非孔隙液摩尔浓度与扩散系数的关系。而且该数学模型是在电迁移加速试验下得到的,并不能用来预测氯离子在混凝土中的自然扩散过程。

3 有待深入研究的问题

迄今,有关溶液成分影响混凝土中氯离子扩散系数的研究仍有很多不足之处。首先,相关理论不够充分、全面,多是直接引用电解质中的理论,而浓电解质中的离子扩散机理本身还不确定,只存在一些半经验理论;其次,大多试验研究采用的是单一氯化物源溶液,用复合氯化物源溶液进行氯离子扩散试验的研究报道还不多见;再者,没有准确的数学模型能够预测源溶液和孔溶液成分对混凝土中氯离子扩散系数的影响,仅有的扩散系数与源溶液摩尔浓度关系的数学模型也是由稳态电迁移的测量结果拟合所得,不能用来预测氯离子在混凝土中的自然扩散过程。因此,笔者认为有必要对以下几个方面进行深入研究:①复合离子在混凝土中的扩散机理及其对氯离子扩散系数影响的研究;②常见离子种类和摩尔浓度对混凝土中氯离子自然扩散影响的敏感性研究;③建立考虑溶液成分影响的氯离子扩散模型;④基于溶液成分对混凝土中氯离子扩散系数的影响,找出降低氯离子侵入速度、提高氯盐环境中钢筋混凝土结构使用寿命的新方法。

参考文献:

[1] 金伟良, 赵国藩, 贡金鑫. 结构可靠度理论[M]. 北京: 中

国建筑工业出版社, 2000.

[2] 吴瑾. 海洋环境下钢筋混凝土结构锈裂损伤评估研究[D]. 南京: 河海大学, 2003.

[3] METHA P K. Durability of concrete-fifty years of progress [C]//MALHOTRA V M. Durability of Concrete. Second International Conference. Detroit :American Concrete Institute , 1991.

[4] 洪定海, 丁建彤. 混凝土抗氯化物侵入性标准测试方法的适用性[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2006, 36 (S2): 39-44.

[5] 张奕. 氯离子在混凝土中的输运机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.

[6] 余红发, 孙伟. 混凝土氯离子扩散理论模型[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2006, 36(S2): 68-76.

[7] COLLEPARDI M. Penetration of chloride ions into cement pastes and concrete[M]. Westerville :American Ceramic Society ,1972.

[8] 陆佩文. 无机材料科学基础[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2005.

[9] ROBINSON R A ,STOKES R H. Electrolyte solutions[M]. London : Butterworth 's Scientific Publications ,1959.

[10] PHILIP H. Electrochemistry[M]. New York :Chapman & Hall ,1994.

[11] 刘冠昆, 车冠全, 陈六平, 等. 物理化学[M]. 广州: 中山大学出版社, 2000.

[12] ZHANG Tie-wei ,GJRØV O E. Diffusion behavior of chloride ions in concret[D]. Cement and Concrete Research ,1996, 26 (6) 907-917.

[13] 胡英. 物理化学[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 1999.

[14] TANG Lu-ping. Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions ,part 2 :experimental evaluations [J]. Cement and Concrete Research , 1999, 29(9):1469-1474.

[15] ZHANG Tie-wei ,GJRØV O E. Effect of ionic concentration in migration testing of chloride diffusivity in concrete[J]. Cement and Concrete Research ,1995, 25(7):1535-1542.

[16] BOCKRIS J O M ,REDDY A K N. Electrochemical systems [M]. New York :Plenum Press ,1977.

[17] TANG Lu-ping. Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions ,part 1 :theoretical considerations [J]. Cement and Concrete Research ,1999, 29(9):1463-1468.

[18] RICE C L. Electro kinetic flow in narrow cylindrical capillary [J]. Journal of Physical Chemistry ,1965, 69(11):4017-4024.

[19] SAHU S ,BADGER S ,THAULOW N. Mechanism of thaumasite formation in concrete slabs on grade in Southern California [J]. Cement and Concrete Composites ,2003, 25(8):889-897.

[20] ARYA C , BUENFELD N R , NEWMAN J B. Factors influencing chloride-binding in concrete[J]. Cement and Concrete Research , 1990, 20(2):291-300.

[21] YUAN Qiang ,SHI Cai-jun ,SCHUTTER D G. Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment : A review [J]. Construction and Building Materials ,2009, 23(1):1-13.

[22] MARTÍN-PÉREZ B , ZIBARA H ,HOOTON R D ,et al. A

study of the effect of chloride binding on service life prediction[J]. Cement and Concrete Research 2000 ,30(8) : 1215-1223.

[23] TANG Lu-ping , NILSSON L O. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortar[J]. Cement and Concrete Research ,1993 ,23(2) :247-253.

[24] 蒋林华. 试验方法对混凝土抗氯离子渗透扩散性的影响[J]. 混凝土 ,2001(11) :8-11.

[25] 蒋林华 李娟. 混凝土抗氯离子渗透性试验方法比较研究[J]. 河海大学学报 :自然科学版 ,2004 ,32(1) :55-58.

[26] 蒋林华 ,ZHANG M H ,MALHOTRA V M. 水泥基材料氯离子渗透扩散性测试技术[J]. 建筑材料学报 ,2002 ,5(2) :147-154.

[27] 冷发光 ,田冠飞. 混凝土抗氯离子渗透性试验方法[J]. 东南大学学报 :自然科学版 ,2006 ,36(S2) :2-38.

[28] VEDALAKSHMI R , DEVI R , EMMANUEL B , et al. Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete : an electrochemical impedance spectroscopic approach[J]. Materials and Structures ,2008 ,41(7) :1315-1326.

[29] TANG Lu-ping. A reply to the discussion of the papers “ Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions ,part 1 and part 2 ” by CHATTERJI S[J]. Cement and Concrete Research ,2000 ,30(6) :1007-1008.

[30] TANG Lu-ping. Electrically accelerated methods for determining chloride diffusivity in concrete-current development[J]. Magazine of Concrete Research ,1996 ,48 : 173-179.

[31] KONDO R , SATAKE M , USHIYAMA H. Ionic diffusion measurements in hardened cement paste[J]. Semento Gijutso Henpo ,1974 ,28 :41-44.

[32] USHIYAMA H ,IWAKAURA H ,FUKUNAG T. Diffusion of sulphate in hardened portland cement[C]//CAJ Committee. Review of 30th General Meeting. Tokyo : Japan Cement Association ,1976 :47-49.

[33] GJRØV O E. Evaluation and control of steel corrosion in offshore concrete structures[J]. ACI Special Publication , 1987 ,100(2) :1575-1602.

[34] FELDMAN R F. Pore structure , permeability and diffusivity as related to durability[C]//National Research Council. The 8th International Congress on the Chemistry of Cement. Ottawa : Institute for Research in Construction ,1986 :1-21.

[35] GOTO S , TSUNETANI M , TYANAGID H , et al. Diffusion of chloride Ion in hardened cement paste[J]. Yogyo Kyokaishi , 1979 ,87(3) :126-133.

[36] GOTO S , ROY D M. Diffusion of ions through hardened cement paste[J]. Cement and Concrete Research ,1981 ,11(5) :751-757.

[37] CHATTERJI S , KAWAMURA M. Electrical double layer , ion transport and reactions in hardened cement paste[J]. Cement and Concrete Research ,1992 ,22(5) :774-782.

[38] CHATTERJI S. Transportation of ions through cement based materials ,part 3 :experimental evidence for the basic equations and some important deductions[J]. Cement and Concrete Research ,1994 ,24(7) :1229-1236.

[39] CHATTERJI S. Transportation of ions through cement based materials ,part 1 :fundamental equations and basic measurement techniques[J]. Cement and Concrete Research ,1994 ,24(5) :907-912.

[40] CHATTERJI S. Transportation of ions through cement based materials ,part 2 :adaptation of the fundamental equations and relevant comment[J]. Cement and Concrete Research ,1994 ,24(6) :1010-1014.

[41] JOHANNESSON B ,YAMADA K ,NILSSON L O ,et al. Multi-species ionic diffusion in concrete with account to interaction between ions in the pore solution and the cement hydrates[J]. Materials and Structures ,2007 ,40(7) :651-665.

[42] ZHANG Tie-wei , GJRØV O E. Effect of chloride source concentration on chloride diffusivity in concrete[J]. ACI Materials Journal ,2005 ,108(5) :295-298.

(收稿日期 2010-11-04 编辑 方宇彤)

· 简讯 ·

2011 气候变化对干旱及半干旱地区水资源影响国际学术研讨会将在西安召开

由国际水资源协会、全球水系统计划、国际水文科学协会等共同发起组织 ,西安理工大学主办的 2011 气候变化对干旱及半干旱地区水资源影响国际学术研讨会 ,将于 2011 年 10 月 21—23 日在西安召开。本次研讨会旨在使不同学科领域阐述干旱及半干旱地区水资源现状及辨识气候变化与人类活动对干旱及半干旱地区水资源影响的专家学者们会聚一堂 ,交流这些地区水资源评价管理及其生态水文响应的方法和经验 ,平衡人类与自然之间的用水 ,从而确保人类社会的可持续发展。研讨会的主要议题有 :① 气候变化对干旱及半干旱地区水资源的影响 ,包括 :气候变化对农业用水的影响 ,气候变化对河流水文情势的影响 ,气候变化对地下水资源的影响 ,气候变化对生态水文的影响。② 气候变化条件下干旱及半干旱地区的水资源评价 ,包括 :无测站流域水资源评价 ,水资源优化配置 ,农业、工业和生活用水的节水技术评价。③ 气候变化条件下的水资源工程规划 ,包括 :水资源管理 ,水工程规划 ,考虑节水的灌区规划 ,兼顾经济与自然用水的水库优化调度。④ 气候变化条件对干旱及半干旱地区水环境生态的影响 ,包括 :气候变化对干旱及半干旱地区水环境的影响及适应性管理 ,气候变化对干旱及半干旱地区水生态的影响及对策。

(本刊编辑部供稿)