

doi:10.3969/j.issn.1674-4764.2012.05.024

## 电阻率法研究早期水泥净浆孔结构的演变过程

刘志勇<sup>a,b</sup>, 张云升<sup>a,b</sup>, 孙国文<sup>a,b</sup>, 姜 骞<sup>a,b</sup>, 张文华<sup>a,b</sup>

(东南大学 a. 材料科学与工程学院; b. 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189)

**摘 要:**采用无电极电阻率法原位连续监测3种水灰比(0.23、0.35和0.53)水泥净浆早期水化过程中电阻率的变化全过程,同时结合等温量热仪测试的水化程度,建立水泥净浆随时间发展过程中浆体电阻率与孔结构发展的定量关系。结果表明:根据电阻率及其微分曲线的变化规律可以把水泥水化过程分为4个阶段:溶解期、诱导期、加速期和减速期。水灰比越低,毛细孔隙率和收缩因子变小,曲折因子变大,致使浆体电阻率升高,而孔溶液电阻率却下降。

**关键词:**水泥水化;电阻率;孔结构;逾渗阈值

**中图分类号:**TU502 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2012)05-0148-06

## Resistivity Method for Monitoring the Early Age Pore Structure Evolution of Cement Paste

LIU Zhiyong<sup>a,b</sup>, ZHANG Yunsheng<sup>a,b</sup>, SUN Guowen<sup>a,b</sup>, JIANG Qian<sup>a,b</sup>, ZHANG Wenhua<sup>a,b</sup>

(a. Jiangsu Key Laboratory for Construction Materials;

b. College of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China)

**Abstract:** The changes of electrical resistivity with time of cement pastes with water to cement ratio of 0.23, 0.35 and 0.53 were in situ continuously monitored by using electrodeless resistivity apparatus. Isothermal conduction calorimeter was also used to measure the hydration degree. The quantitative relationship between electrical resistivity evolution of paste and development of pore structure was proposed during hydration process. The results show that four stages (dissolution, induction, acceleration and deceleration) are identified according to the characteristics of electrical resistivity and its differential resistivity curves. In addition, a lower water to cement ratio shows a smaller capillary porosity and constriction factor as well as a higher tortuosity factor, resulting in a higher electrical resistivity of bulk paste, and the reverse phenomenon is observed with the electrical resistivity of pore solution.

**Key words:** cement hydration; electrical resistivity; pore structure; percolation

水泥基材料的各种宏观性能包括力学性质以及耐久性都是由其内部微结构所决定。水泥水化是一种复杂的物理和化学过程,其微结构随着时间的推移而发展与变化,具有强烈的时变效应和规律。同时由于其形成的微结构是不均匀的,且高度复杂,因

此阐述清楚微结构与宏观性能之间的关系非常困难。水泥基材料也是一种多孔材料,孔径从 $10^{-10}$  m到 $10^{-5}$  m大小不等。材料的孔隙率和孔的大小、分布、形状以及连通性都会影响各种侵蚀离子在水泥基材料中的传输,从而对耐久性起着决定性作用,因

**收稿日期:**2011-12-15

**基金项目:**国家“973”计划项目(2009CB623200);教育部新世纪优秀人才计划(NCET-08-0116);教育部博士点基金(20100092110029);江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CX10B-064Z);东南大学优秀博士学位论文基金(YBJJ1111)

**作者简介:**刘志勇(1985-),男,博士生,主要从事建筑材料研究,(E-mail)liuzhiyong0728@163.com。

张云升(通信作者),男,教授,博士生导师,(E-mail)zhangys279@163.com。

此研究水泥浆体早期孔结构的演变过程有助于了解材料性能的劣化机理。

目前,压汞法<sup>[1]</sup>、氮气吸附法<sup>[2]</sup>以及扫描电镜<sup>[3]</sup>等方法被广泛用于孔结构的表征。然而由于早期水泥浆体还没有硬化,压汞法和氮气吸附法就无法表征其孔结构。扫描电镜只能反映孔结构的二维信息,不能测试孔的连通<sup>[4]</sup>。这 3 种方法都不是无损的,在制样过程中都要对样品进行处理。所以需要寻求一种无损的、连续的技术来原位监测水泥浆体早期孔结构的演变。无电极电阻率仪作为一种无损测试方法的仪器,可以原位连续描述胶凝材料早期水化过程<sup>[5]</sup>。魏小胜等<sup>[6]</sup>、曾晓辉等<sup>[7]</sup>和隋同波等<sup>[8]</sup>利用该新型电阻率仪研究水泥早期水化与电阻率的关系。Zhang 等<sup>[9]</sup>研究了粉煤灰聚合物的早期水化过程。肖莲珍等<sup>[10]</sup>利用电阻率法研究了水泥的凝结和硬化过程。他们对水化过程、力学性能以及掺加外加剂、矿物掺合料的作用和影响进行了大量研究,而很少涉及水泥基材料的电阻率变化与其孔结构演变的关系。

笔者利用新型无电极电阻率仪对早期水泥浆体的电阻率变化全过程进行了原位连续监测,同时利用等温量热仪测试水泥放热量来计算其水化程度,建立了浆体电阻率与孔隙率、曲折度因子,收缩因子以及孔溶液电阻率的定量关系。

1 实验

1)水泥:湖北华新水泥厂生产的 28 d 抗压和抗折强度分别为 60.5、8.7 MPa 的 P·I 型硅酸盐水泥,其化学组成和物理性质见表 1。2)减水剂:江苏建科院产的聚羧酸系减水剂,固含量 30%,减水率 35%,实验采用 3 种水灰比 0.23、0.35、0.53 的掺量分别为 0.3%,0.2%,0%。

表 1 波特兰水泥的化学组成和物理性质		
成分	质量百分比/%	物理性质
CaO	62.60	密度:3 150 kg/m <sup>3</sup> 比表面积:369.6 m <sup>2</sup> /kg
SiO <sub>2</sub>	21.35	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.67	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.31	
MgO	3.08	
SO <sub>3</sub>	2.25	
K <sub>2</sub> O	0.54	
Na <sub>2</sub> O	0.21	
灰分	0.95	

采用香港科技大学李宗津发明的 CCR-II 型非接触无电极电阻率仪<sup>[5]</sup>原位连续监测 3 种不同水灰比(W/C=0.23、0.35、0.53)浆体的电阻率变化全过程,其工作原理如图 1 所示。首先在变压器的初级线圈上施加一定的电压,使在盛装浆体的环形模具上产生恒定的环形电压,再用电流传感器测定样品中的环形电流,最后根据欧姆定律推导出待测样品的电阻率。这种方法与以前的电阻率法比较有以下 3 个优点:1)高频交流电(1 000 Hz)取代直流电消除极化效应;2)设计变压器消除接触界面电阻问题;3)设计横截面为梯形的容器易于卸模。同时用 TAM air 等温量热仪测试它们的水化放热量,进而表征其水化程度。

每组水灰比浆体经行星式水泥搅拌机充分混合 4 min 后迅速倒入无电极电阻率仪的环形模具中,并用手动振实排除气泡后将模具盖扣上,以阻止水分蒸发。然后把一个热电偶插入浆体监测其温度,另一个热电偶放在模具上监测环境温度。最后在模具外面放一个恒温恒湿罩,保持模具内部相对湿度在 95%以上,温度控制在 20℃。用计算机自动采样,间隔时间为 1 min。试验完毕后用千分尺测量样品高度进而校正电阻率数据。

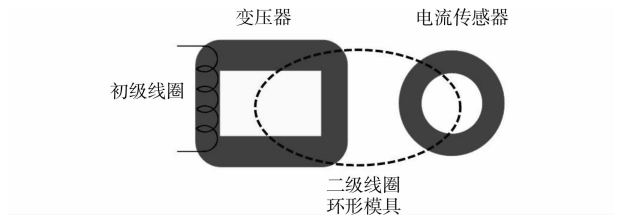


图 1 无电极电阻率仪示意图

2 水泥浆体的微结构

水泥浆体的微结构包括未水化水泥、水化产物、水或空气填充的孔。对于孔来说其中凝胶孔和毛细孔是离子的主要传输通道。水泥浆体毛细孔结构的类型如图 2 所示。在水泥水化初期,所有孔隙基本是连通的,浆体中主要是连通孔。随着水泥水化的进行,孔的连通性降低,离子的传输性能也随之降低。由此,可将毛细孔分为 3 种:瓶颈效应的收缩孔、曲折效应的曲折孔和孔被水化产物阻断的非连通孔。收缩孔考虑了传输离子与孔壁的相互作用,通常用收缩因子来表达;曲折孔由于离子传输路径的变长,可以用曲折度因子表达;非连通孔主要考虑毛细孔的连通度,可用于逾渗阈值来表示。当所有的毛细孔不再连通,离子的传输主要受凝胶孔控制。

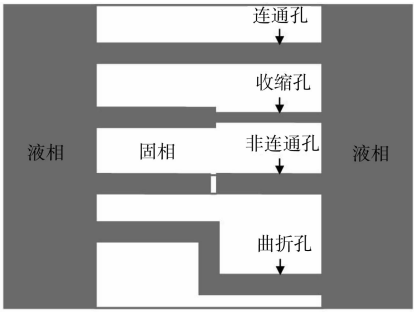


图 2 水泥浆体的毛细孔结构

3 结果与分析

3.1 典型的电阻率曲线

水泥浆体的典型电阻率及其微分曲线如图 3 所示。早期水泥浆体电阻率变化可以分为 4 个阶段。第 I 阶段:溶解期。在这一阶段,微分电阻率为负值,其电阻率下降。水泥颗粒遇到水,其表面的离子( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$  等)迅速溶于水,溶液的离子浓度升高,导致浆体的电阻率下降。第 II 阶段:诱导期。随着离子的不断溶出,形成钙矾石 (AFt)、氢氧化钙 (CH) 和水化硅酸钙凝胶 (C—S—H) 等的过饱和溶液,不断消耗溶液中的离子。同时这些水化产物附在水泥颗粒的表面,形成一层包裹膜,进一步阻碍水泥的水化。因此水泥浆体达到溶解和结晶的动态平衡,致使电阻率几乎保持不变。第 III 阶段:加速期。随着水化产物的不断积累,其渗透压力致使水化产物包裹膜破裂,水化速率增大,水化产物进一步增加,使反应速率进入扩散控制的加速阶段。此时的电阻率和微分电阻率都不断上升。第 IV 阶段:减速期。随着水化产物的大量增加,水泥颗粒表面被其覆盖,形成屏蔽层。此时水化反应进入由离子扩散控制的缓慢阶段,电阻率曲线开始下降。

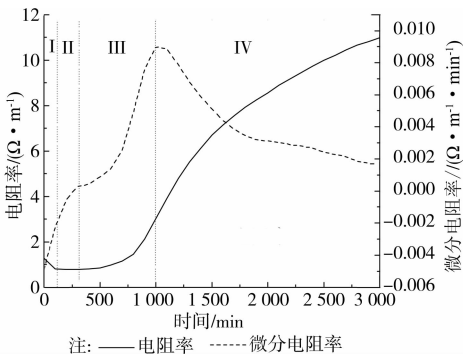


图 3 典型电阻率和微分电阻率曲线

3.2 水灰比的影响

水泥净浆含有不同水灰比的电阻率随时间的变

化曲线如图 4 所示。从图中可以看出在加速期之前,3 种水灰比的电阻率几乎一样,随后,低水灰比表现出更快的电阻率增长速率。在相同的水化时间内,低水灰比的电阻率始终高于高水灰比的电阻率。在 3 000 min 时,  $W/C=0.23$  的电阻率比 0.53 的电阻率提高了 80.32%。这主要是因为低水灰比浆体的离子浓度较高,更易结晶形成水化产物。同时,低水灰比中水泥颗粒堆积更加紧凑,颗粒之间的距离较短,生成的水化产物更易阻塞毛细孔的连通,所以电阻率的增长速率更快。

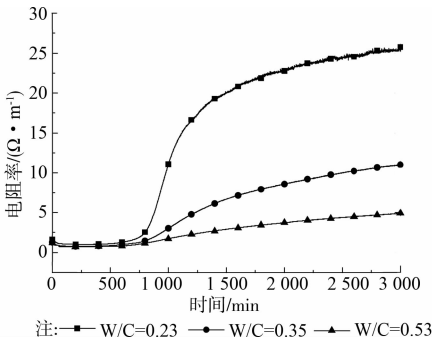


图 4 3 种不同水灰比的电阻率变化曲线

3.3 电阻率与孔结构的关系

水泥基材料的电阻率、电导率、扩散系数与孔结构之间的关系可以表示如下<sup>[12]</sup>:

$$\frac{\rho_0}{\rho_t} = \frac{\sigma_t}{\sigma_0} = \frac{D_t}{D_0} = \phi_{cp} \beta = \phi_{cp} \frac{\delta}{\tau^2} \quad (1)$$

式中  $\rho_0$ ,  $\sigma_0$ ,  $D_0$  分别为孔溶液的电阻率、电导率和扩散系数;  $\rho_t$ ,  $\sigma_t$ ,  $D_t$  分别为水泥浆体的电阻率、电导率和扩散系数;  $\phi_{cp}$  为毛细孔隙率;  $\beta$  为描述孔结构连通因子,主要由孔的曲折度因子  $\delta$  和收缩因子  $\tau$  决定<sup>[13]</sup>。

然而水泥浆体固相中的 C—S—H 凝胶存在凝胶孔,可以进行离子的传输。因此改进的电阻率与孔结构的关系如下:

$$\frac{\rho_0}{\rho_t} = \phi \beta = \phi \frac{\delta}{\tau^2} \quad (2)$$

$$\phi = \phi_{cp} + \phi_{gl} \quad (3)$$

式中  $\phi$  为总的孔隙率,  $\phi_{gl}$  为凝胶孔隙率。

根据 Power 模型,水泥净浆的毛细孔隙率和凝胶孔隙率可以表示为:

$$\phi_{cp} = \frac{\frac{w}{c} - 0.36\alpha}{\frac{w}{c} + 0.32} \quad (4)$$

$$\phi_{gl} = \frac{0.19\alpha}{\frac{w}{c} + 0.32} \quad (5)$$

式中  $\alpha$  为水化程度,可通过等温量热仪测试得到:

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{cem}} \quad (6)$$

式中  $\alpha(t)$  和  $Q(t)$  分别为在时间  $t$  时的水化程度和累计放热量;  $Q_{\text{cem}}$  为水泥完全放热的累计放热量,可以通过方程(7)计算得到<sup>[14]</sup>:

$$Q_{\text{cem}} = 500p_{\text{C}_3\text{S}} + 260p_{\text{C}_2\text{S}} + 866p_{\text{C}_3\text{A}} + 420p_{\text{C}_4\text{AF}} + 624p_{\text{SO}_3} + 1186p_{\text{FreeCaO}} + 850p_{\text{MgO}} \quad (7)$$

式中为矿物的质量百分数,可以通过 Bogue 方程得到。

然而由于孔的曲折度因子和收缩因子很难通过试验测试出,孔结构连通因子  $\beta$  无法定量表示。Bentz 和 Garboczi<sup>[15]</sup> 通过计算机模拟的方法提出了水泥基复合材料的相对扩散系数与毛细孔隙率之间的关系:

$$\frac{D_t}{D_0} = 0.001 + 0.07\phi_{\text{cp}}^2 + 1.8 \times H(\phi_{\text{cp}} - \phi_{\text{cri}}) \times (\phi_{\text{cp}} - \phi_{\text{cri}})^2 \quad (8)$$

式中,  $H$  是 Heaviside 函数,当  $\phi_{\text{cp}} - \phi_{\text{cri}} > 0$  时为 1, 否则为 0;  $\phi_{\text{cri}}$  表示逾渗阈值,当  $\phi_{\text{cp}}$  大于逾渗阈值时,毛细孔则连通,反之毛细孔则被阻断。Bentz 和 Garboczi 认为逾渗阈值为 0.18,与水灰比的大小和是否加掺合料都无关<sup>[16]</sup>。

将式(8)带入式(1)可得:

$$\frac{\rho_0}{\rho_t} = 0.001 + 0.07\phi_{\text{cp}}^2 + 1.8 \times H(\phi_{\text{cp}} - 0.18) \times (\phi_{\text{cp}} - 0.18)^2 \quad (9)$$

**3.3.1 毛细孔隙率** 通过测试水化热计算得到水化程度,并结合式(4)得到毛细孔隙率随时间的变化。3 种不同水灰比浆体的毛细孔隙率随时间的变化关系如图 5 所示。水化时间从 0 h 到 10 h,所有浆体的毛细孔隙率都缓慢减少,10 h 之后,孔隙率开始快速下降,最后趋于稳定。早期的变化趋势与 Wei<sup>[11]</sup> 报道的一致。水灰比大小跟孔隙率呈正比,90 h 时水灰比为 0.53 的孔隙率是 0.23 的 2.68 倍。值得注意的是,  $W/C$  为 0.23 浆体在 30 h 时达到毛细孔逾渗阈值,而  $W/C$  为 0.53 的浆体此时却并没有达到逾渗阈值。因为高水灰比导致高的初始孔隙率,水化 30 h 生成的水化产物不足以阻断毛细孔。根据 Power 模型,  $W/C$  为 0.53 在完全水化时的毛细孔隙率为 0.2,大于逾渗阈值 0.18,所以  $W/C$  越大,越难达到逾渗阈值。

图 6 所示为浆体电阻率与孔隙率的关系。从图中可以看出,随着浆体的毛细孔隙率下降,水泥浆体的电阻率都显著升高,而且水灰比越低,增长速度越快。在水化开始阶段,由于所有的孔都处于连通状态,孔溶液中离子可以自由迁移,浆体的电阻率较低。随着水化反应不断进行,生成的水化产物占据原来孔溶液的空间,孔隙率下降,孔的曲折度增加和连通度下降,阻碍孔溶液离子的迁移,所以电阻率增加。水化时间达到 30 h 后,当  $W/C=0.23$  的毛细孔隙率小于 0.18 时,毛细孔被阻断,离子迁移主要

受 C-S-H 中的凝胶孔控制。

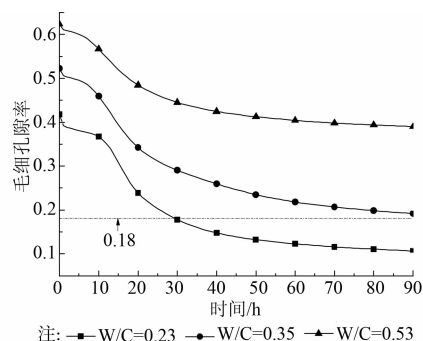


图 5 3 种不同水灰比的毛细孔隙率变化曲线

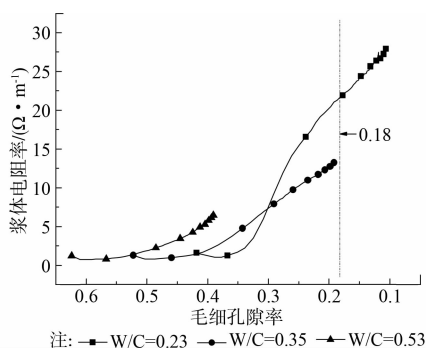


图 6 毛细孔隙率与浆体电阻率的关系

**3.3.2 曲折度因子** 曲折度因子描述离子通过连通孔的长度,它跟孔的几何形状有关,与孔溶液离子无关。曲折度因子与孔隙率的关系可以表示如下<sup>[17]</sup>:

$$\tau = -1.5 \tanh(8(\phi - 0.25)) + 2.5 \quad (10)$$

图 7 所示为水泥浆体硬化过程中曲折度因子与电阻率的关系。Ommes 利用 X-CT 和共焦显微镜通过三维重构得到曲折度因子变化范围为 1~2.5<sup>[18]</sup>,与笔者得到的曲折度范围为 1~2.25 十分吻合。对于所有水灰比,孔隙率随着水化的进行不断减小,曲折度因子变大,溶液离子的迁移距离增加,因此电阻率都明显增加。低水灰比的浆体,由于固相颗粒的间距较少,微结构更加密实,其曲折度要大于高水灰比。水灰比为 0.53 浆体的曲折度因子大约等于 1,没有明显的增加,该浆体的毛细孔大都处于连通状态,只含有很少的曲折孔。

**3.3.3 收缩因子** 一般认为孔隙率与孔径分布决定孔的收缩因子,孔的尺寸也是影响收缩因子的最主要因素<sup>[19]</sup>。普通的多孔材料的孔的收缩因子为 0.8,但硬化水泥净浆细孔的收缩因子可小到  $10^{-2}$  数量级。Nakarai 建立了收缩因子与峰值孔径的定量关系<sup>[17]</sup>:

$$\delta = 0.395 \tanh[4(\lg r_{\text{cp}}^{\text{peak}} + 6.2)] + 0.405 \quad (11)$$

式中  $r_{\text{cp}}^{\text{peak}}$  为毛细孔的峰值孔径,需要通过压汞法测试;但是该方法不能用于早期水泥浆体。根据公式

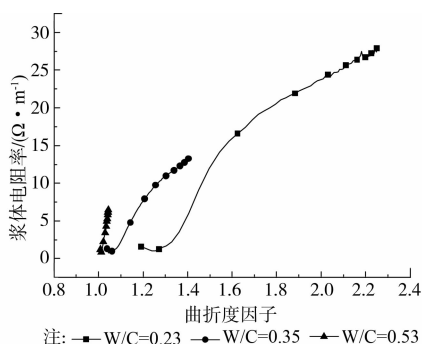


图7 曲折度因子与浆体电阻率的关系

(1)和(9),收缩因子可以定义为:

$$\delta = \frac{\tau^2}{\phi_{cp}} [0.001 + 0.07\phi_{cp}^2 + 1.8 \times H(\phi_{cp} - 0.18) \times (\phi_{cp} - 0.18)^2] \quad (12)$$

孔的收缩因子与浆体电阻率在水化过程中的关系如图8所示。随着水化时间的推移,孔的收缩因子逐渐减小,浆体的电阻率却显著提高。由于孔径在水泥浆体中的分布范围从纳米到微米,溶液离子的迁移速率取决于最小孔径,收缩因子越小,离子的传输速率就越慢,电阻率就越高。水灰比越低,孔隙率就越小,更易让毛细孔发生收缩效应,最终的收缩因子值也越小。值得注意的是水灰比为0.23的浆体,水化后期其毛细孔隙率低于0.18时,毛细孔完全阻断,此后收缩因子一直保持恒定在0.03。根据水泥浆体的孔径分布范围为 $10^{-2} \sim 10^{-9} \text{ m}$ ,笔者计算得到的收缩因子为0.02~0.62,与Nakarai模型得到收缩因子范围0.01~0.80相一致。

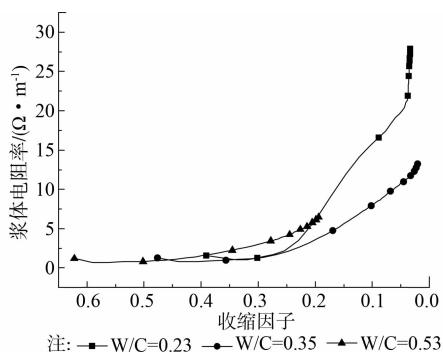


图8 收缩因子与浆体电阻率的关系

**3.3.4 孔溶液电阻率** 目前提取水泥浆体孔溶液的主要方法为:高压榨取法、固体溶液萃取法和悬浮液法。其中高压榨取法得到的结果可信度较高,后2种方法简便,但误差较大<sup>[20]</sup>。但是这些方法都需要对样品进行预处理如烘干,粉磨等,不能准确地提取新拌浆体的孔溶液。由于浆体的电阻率、毛细孔隙率可知,根据方程(9),孔溶液电阻率与时间的关系如图9所示。从图可知W/C为0.23和0.35的

孔溶液电阻率-时间曲线可以分为4个阶段:溶解期、诱导期、加速期和减速期。而0.53的孔溶液电阻率在90 h内却只有前面3个阶段。溶解期:水泥与水拌合后, $C_3S$ 和碱式硫酸盐立即与水反应发生溶解,使纯水立即变成含有多种离子的溶液,孔溶液离子浓度升高,电阻率下降。诱导期:孔溶液离子结晶生成的水化产物覆盖在水泥颗粒表面形成水化薄膜,阻止水泥进一步水化,孔溶液离子浓度达到动态平衡,电阻率几乎不变。加速期:由于形成的水化膜允许 $Ca^{+}$ ,  $OH^{-}$ 等离子的渗透,过量 $Ca(OH)_2$ 在孔溶液中结晶沉淀,同时在颗粒周围形成大量的硅酸盐离子。这一特征引起渗透压差,周期性地导致水化膜破裂,使过量的硅酸盐离子扩散进孔溶液中,在颗粒外围的充水空间生成外部水化产物,致使孔溶液电阻率上升。减速期:外部水化产物包裹在水泥颗粒周围,水化反应受离子扩散速度控制,生成内部水化产物,且水化物层越来越密实。同时由于毛细孔的孔隙率下降和孔径变小,使离子浓度增加,电阻率下降。对于0~48 h水化阶段,Sant等<sup>[21]</sup>提取孔溶液测得水灰比为0.3的电阻率变化范围为0.2~0.0625,魏小胜<sup>[6]</sup>得到水灰比0.4的电阻率范围为0.32~0.25  $\Omega \cdot \text{m}$ ,笔者计算得到水灰比为0.35的电阻率变化范围为0.25~0.13  $\Omega \cdot \text{m}$ ,计算结果与他们测试的结果基本吻合。

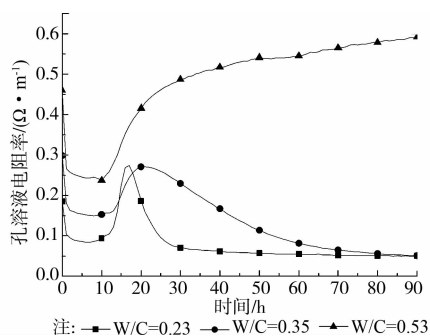


图9 3种不同水灰比的孔溶液电阻率变化曲线

水灰比越高充水空间较大,溶液离子浓度越低,需要越长的时间才能在孔中析晶,因此加速期持续的时间越长( $0.53 > 0.35 > 0.23$ )。本研究由于时间的限制,加之 $W/C=0.53$ 的浆体电阻率变化速率很慢,所以没测试出第4阶段(加速期)的变化。

## 4 结 论

利用早期水泥浆体电阻率的变化曲线建立电阻率发展与孔结构各种参数变化的定量关系,得出如下结论:

1) 随着水灰比降低,浆体的毛细孔隙率和收缩因子都变小,曲折因子变大,致使浆体电阻率升高,

而孔溶液电阻率却下降。

2)水灰比为0.53的曲折度因子为1,电阻率不受曲折度因子的影响;水灰比为0.23后期收缩因子保持在0.03不变,电阻率此时与收缩因子无关。

3)水灰比为0.23和0.35的孔溶液电阻率-时间曲线可以分为4个阶段:溶解期、诱导期、加速期和减速期,而0.53的孔溶液电阻率在90 h内却只有前面3个阶段。

4)水灰比为0.23在30 h后能够达到毛细孔的逾渗阈值(0.18),而0.53却永远不能达到。毛细孔率大于0.18时,浆体电阻率由毛细孔控制,而小于0.18时,毛细孔完全阻断,浆体电阻率受凝胶孔控制。

### 参考文献:

- [1] 冯竟竟,傅宇方,陈忠辉,等.高温对水泥基材料微观结构的影响[J].建筑材料学报,2009,12(3):318-322.  
FENG Jingjing, FU Yufang, CHEN Zhonghui, et al. Effect of high temperatures on microstructure of cement-based composite material [J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(3): 318-322.
- [2] 刘军,邢锋,董必钦.氮气吸附法测得的混凝土微观孔结构[J].四川建筑科学研究,2009,35(4):183-185.  
LIU Jun, XING Feng, DONG Biqin. The method of nitrogen adsorption measured pore structure of concrete [J]. Sichuan Building Science, 2009, 35(4): 183-185.
- [3] Stutzman P. Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure [J]. Cement and Concrete Composites, 2004, 26(8): 957-966.
- [4] Diamond S. Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(10):1517-1525.
- [5] Li Z, Li W. No-contacting method for resistivity measurement of concrete specimen; US, 663941 [P]. 2003.
- [6] 魏小胜,肖莲珍,李宗津.采用电阻率法研究水泥水化过程[J].硅酸盐学报,2004,32(1):34-38.  
WEI Xiaosheng, XIAO Lianzhen, LI Zongjin. Study on hydration of portland cement using an electrical resistivity method [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2004, 32(1): 34-38.
- [7] 曾晓辉,隋同波,谢友均,等.电阻率法研究减水剂与水泥的作用[J].硅酸盐学报,2008,36(10):1390-1395.  
ZENG Xiaohui, SUI Tongbo, XIE Youjun, et al. Interaction between superplasticizer and cement by electrical resistivity method [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(10): 1390-1395.
- [8] 隋同波,曾晓辉,谢友均,等.电阻率法研究水泥早期行为[J].硅酸盐学报,2008,36(4):431-435.  
SUI Tongbo, ZENG Xiaohui, XIE Youjun, et al. Early age cement hydration behavior by resistivity method [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(4): 431-435.
- [9] Zhang Y S, Li Z J, Sun W, et al. Setting and hardening of geopolymetric cement pastes incorporated with fly ash [J]. ACI Materials Journal, 2009, 106(5): 405-412.
- [10] 肖莲珍,李宗津,魏小胜.用电阻率法研究新拌混凝土的早期凝结和硬化[J].硅酸盐学报,2005,33(10):1271-1275.  
XIAO Lianzhen, LI Zongjin, WEI Xiaosheng. Early setting and hardening process of young concrete using the resistivity measurement [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(10): 1271-1275.
- [11] Wei X, Li Z. Study on hydration of Portland cement with fly ash using electrical measurement [J]. Materials and Structures, 2005, 38(3): 411-417.
- [12] Garboczi E J. Permeability, diffusivity, and microstructural parameters: a critical review [J]. Cement and Concrete Research, 1990, 20(4): 591-601.
- [13] Sun G, Sun W, Zhang Y, et al. Relationship between chloride diffusivity and pore structure of hardened cement paste [J]. Journal of Zhejiang University Science A, 2011, 12(5): 360-367.
- [14] Schindler A K, Folliard K J. Heat of hydration models for cementitious materials [J]. ACI Materials Journal, 2005, 102(1): 24-33.
- [15] Garboczi E J, Bentz D P. Multiscale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete [J]. Advanced Cement Based Materials, 1998, 8(2): 77-88.
- [16] Garboczi E J, Bentz D P. Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(8): 2083-2092.
- [17] Nakarai K, Ishida T, Maekawa K. Modeling of calcium leaching from cement hydrates couples with micro-pore solution formation [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2006, 4(3):395-407.
- [18] Ommes C J, Bons A J, Blacher S, et al. Practical methods for measuring the tortuosity of porous materials from binary or gray-tone tomographic reconstructions [J]. AIChE Journal, 2009, 55(8): 2000-2012.
- [19] 朱洪波,王培铭,张继东.矿物材料对水泥可溶离子浓度及pH值的影响[J].武汉理工大学学报,2010,32(10):6-10.  
ZHU Hongbo, WANG Peiming, ZHANG Jidong. Effects of minerals on the dissolvable Ion concentration and pH value of hardened cement [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 32(10): 6-10.
- [20] Atkinson A, Nickerson A K. The diffusion of ions through water-saturated cement [J]. Journal of Materials Science, 1984, 19: 3068-3078.
- [21] Sant G, Bentz D, Weiss J. Capillary porosity depercolation in cement-based materials: measurement techniques and factors which influence their interpretation [J]. Cement Concrete Research, 2011, 41(8): 854-864.