第 48 卷第 4 期
2020 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 4
April，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190635

综 合 评 述

非接触电阻率法在水泥基材料上的应用进展

王赟程[2]，刘志勇[1,2]，张云升[1]，刘 诚[1]

(1. 东南大学，江苏省土木工程材料重点实验室，南京 211189；
2. 中国矿业大学，深部岩土力学与地下工程国家重点实验室，江苏 徐州 221116)

摘 要：非接触电阻率法是一种新型无损检测方法，能够原位连续监测样品电阻率的变化。简要概括了非接触电阻率法在水泥基材料的早期水化进程研究中的应用，详细总结了其在表征微结构表征和渗透性能上的应用。介绍了 3 种改进后的非接触电阻率法和基于新方法的微结构参数和扩散系数计算理论模型。指出了现有研究的不足，并提出了对非接触电阻率法在实验装置改进、微结构和渗透性能表征以及理论模型研究方面的展望。

关键词：水泥；电阻率；水化；微结构；渗透
中图分类号：TU525　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0533–10
网络出版时间：2020–01–14

Non-contact Electrical Resistivity Measurement for Cementitious Materials—A short review

WANG Yuncheng[2], *LIU Zhiyong*[1,2], *ZHANG Yunsheng*[1], *LIU Cheng*[1]
(1. Jiangsu Key Laboratory for Construction Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China;
2. State Key Laboratory of Geomechanics & Deep Underground Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: The non-contact electrical resistivity measurement is a developed nondestructive method. The electrical resistivity of specimen can be *in-situ* and continuously measured by this method. In this review, the method application for the non-contact electrical resistivity in early hydration process was briefly summarized. The microstructure characterization and permeability of cementitious materials were reviewed. Three modified methods for non-contacting electrical resistivity measurement and the theoretical models for calculating microstructure parameters and diffusion coefficients based on the modified methods were introduced. The shortcomings of the existing studies were given, and some prospects of device improvement for non-contact electrical resistivity measurement, microstructure, permeability characterization and theoretical model were proposed.

Keywords: cement; electrical resistivity; hydration; microstructure; permeability

水泥为现今用量最大的材料之一，已广泛应用于建筑领域。水化硅酸钙(C-S-H)凝胶作为水泥的主要水化产物，不能完全填充因水化消耗自由水而产生的孔空间，同时在凝胶内部又分布着大量的凝胶孔。由于凝胶孔、毛细孔等孔隙网络存在，以及高度复杂的水泥水化进程和多种其他掺合料的掺入，使得水泥基材料微结构高度复杂。众所周知，水泥基材料的各项宏观物理力学性能以及耐久性都是由其内部微结构所决定的，其内部微结构随着水化进行也在不断演变，最终影响其强度、收缩和渗透等性能。因此掌握水泥基材料微结构的测试表征方法对研究其宏观性能有重要意义。

长期以来，国内外学者对水泥基材料的细微观结构进行了大量的研究。目前主要通过扫描电子显微镜[1–2]、压汞法[3]、纳米压痕法[2–4]等方法对硬化浆体孔结构的演变，以及对水化固相形成过程进行表征。除传统表征方法外，国内外学者采用了多种新型实验方法[5–7]对微结构进行了测试。但由于各种

收稿日期：2019–09–18。　修订日期：2019–11–29。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(51778613)。
第一作者：王赟程(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：刘志勇(1985—)，男，博士，研究员。

Received date: 2019–09–18.　**Revised date:** 2019–11–29.
First author: WANG Yuncheng (1995–), male, Master candidate.
E-mail: wangyc950902@foxmail.com
Correspondent author: LIU Zhiyong (1985–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: liuzhiyong0728@163.com

条件的限制，例如水化早期结构的制样复杂，样品制备过程要求高、难度大，对样品可能产生破坏，只能反映局部微结构的信息或测试周期长、费用高，无法连续原位监测等，这些方法都具有一定的局限性。

电阻率法与传统的测试方法相比具有独特的优越性：首先，其可在常温常压下完成测试，因此不会对微结构造成破坏；其次，所测样品的尺度较扫描电镜和压汞法等测试手段更大，能够考虑到水泥基材料的尺度效应；并且电阻率法测试无需对样品进行特殊处理，属于无损检测方法，测试过程耗时短、能够做到原位、连续监测，因此得到了学者的广泛重视。自 1932 年以来，电阻率法已应用于水泥基材料的水化研究[8–10]，以及研究外加剂[11–13]和不同材料组成[14–17]等对电阻率的影响，这些研究分析了水泥基材料的水化特性[18]。随着电阻率法应用于混凝土的研究越来越多，传统电阻率法研究存在着电极极化、腐蚀、分离等问题也逐渐被人们重视，尽管对传统的电阻率实验进行了多次的改进，但无一方法能很好地解决上述问题。直至 2003 年，Li 等[19]发明了非接触电阻率测量仪(non-contact electrical resistivity measurement，NC-ERM)，解决了传统电阻率测试中存在的电极极化、腐蚀、分离等问题。与传统电阻率测定仪相比，该仪器有更高的精度和便捷性。

本文综述了基于非接触电阻率测量法的水泥基材料性能研究，简要介绍了该方法在早期水化研究上的应用，并重点讨论了在微结构信息表征和硬化浆体渗透性能评定上的应用，评定了电阻率与孔结构特征参数、渗透性能的关系。最后指出了现有研究的不足，并提出了对非接触电阻率法在实验装置改进、微结构和渗透性能表征以及理论模型研究的展望。

1 测试仪器及原理

最早的非接触电阻率测定仪为 CCR 型无电极电阻率测定仪[19]。该测定仪主要由控制器、电压感应环、电压感应器、水泥基材料环形试件和微电流传感器组成，如图 1 所示。该测试方法采用电磁感应原理和欧姆定律[20]完成对样品电阻和电阻率的测定和计算。

后来，由于不同研究的需要，学者们在 CCR 型无电极电阻率测定仪的基础上进行了一定的改进，张云升等[21]改进得到了高温环境混凝土形成过程中电阻率变化的测量装置，He 等[22–23]改进得到了可用于测试传输性能等的非接触电阻率测量装置，其分别如图 2 和图 3 所示。这两者改进的非接触电阻率测量装置在原理上仍与原始 CCR 型无电极电阻率测定仪一致，均依据电磁感应原理和 Ohm 定律计算电阻及电阻率，仅对环形模具进行了改进。前者在环形模具处添加了油浴加热系统，可通过加热器和

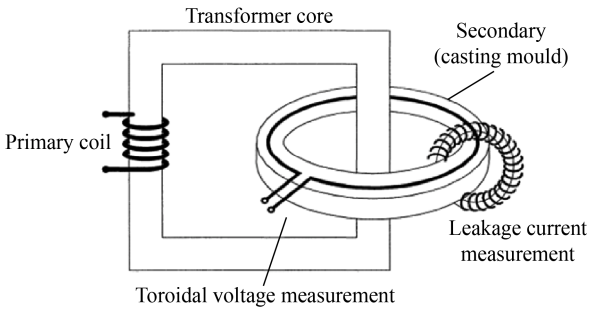
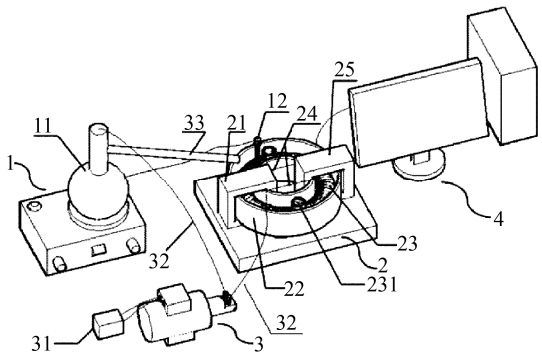


图 1 非接触电阻率法原理示意图[24]

Fig. 1 Principle diagram of non-contact electrical resistivity measurement (NC-ERM)[24]



1—Heater; 2—Resistivity detection module; 3—High temperature oil pump; 4—Computer; 11—Oil container; 12—Temperature sensor; 21—Voltage sensor; 22—Oil bath; 23—Sample; 231—Sprue; 24—Voltage sensor; 25—Sensor for micro-current; 31—Frequency transformer; 32—Pumping pipe; 33—Petroleum pipe line.

图 2 张云升等改进的 NC-ERM 装置[21]

Fig. 2 Modified NC-ERM by Zhang et al.[21]

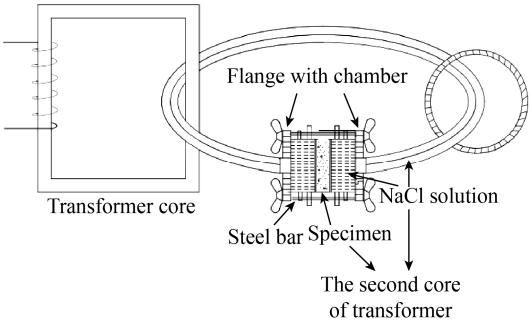


图 3 He 等改进的 NC-ERM 装置[22–23]

Fig. 3 Modified NC-ERM by He et al.[22–23]

温度传感器控制油浴温度，实现高温环境下水泥基材料的早期形成过程中电阻率的快速测试。后者则使用样品和充满溶液的环形管连接成的闭合回路取代了原先环形模具，实现了硬化水泥基材料的电阻率测量。

水泥基材料为多孔结构，其在交变电流作用下导电路径可视为电阻、电容和电感组合成的电路[24]。在不同频率的交流电作用下，其阻抗值会发生明显的变化，该种变化主要由于孔溶液中的离子在交流电作用下的运动以及运动惯性所致[25]，且不同频率作用下离子的受影响程度也不同[26]。而传统交流阻抗法的测试仪器存在一定的限制，无法对样品进行连续原位监测[27]。Li 等[28]在 CCR 型无电极电阻率测定仪的基础上，增加了变频测试功能，能够在测试过程中通过电脑端的信号，改变测试所用交变电流频率，发明了适用于水泥基材料研究的非接触阻抗测量装置(Non-contact impedance measurement，NC-IM)，该测试仪器能够在不同工作频率下实时监测水泥基材料的阻抗值变化(图 4)。

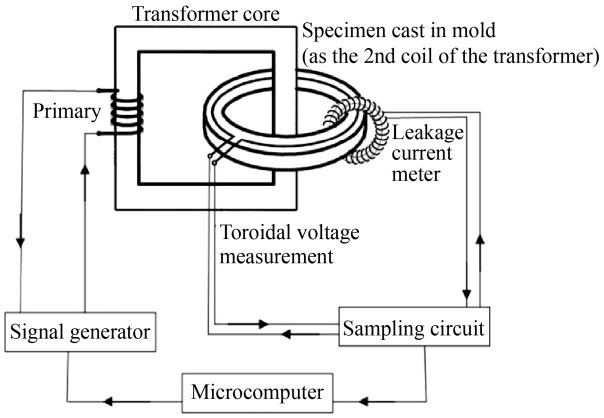


图 4　Li 等的非接触阻抗测量装置[28]

Fig. 4　Non-contact impedance measurement (NC-IM) by Li et al.[28]

2　非接触电阻率法在水泥基材料早期水化进程研究中的应用

在水化初期，水泥基材料内部导电方式主要为孔溶液中的自由离子导电和凝胶孔、未水化水泥颗粒以及固相导电。对于早龄期水泥基材料来说，早期水化反应剧烈，液相逐渐转化为固相，微结构演变剧烈，且不同的水化阶段孔溶液中的离子种类和含量也不一致，样品整体的电阻率变化明显。另外，水泥在水化过程中会逐渐表现出稠化、凝结和硬化等物理特性，这些也是水化反应过程中的不同表现形式[29]，在这些表现发生时，会引起浆体中离子浓度的变化，也会影响浆体结构变化，进而引起电阻率的变化。因此，可以通过分析浆体的电阻率变化规律来判断水泥的水化进程，以确定凝结硬化时间等重要水化参数。

Li 等[30–31]和 Wei 等[32]最早用 NC-ERM 研究了水泥浆体的水化进程，验证了非接触电阻率法的可行性，Wei 等[33]最早依据电阻率曲线变化特征，将水泥水化阶段划分为了溶解期、诱导期和凝结硬化期 3 个阶段，后经过学者们[18, 34–36]的不懈努力，进一步将凝结硬化期细分为了加速期和减速期，其典型的电阻率及其微分曲线如图 5 所示。甚至在某些水泥基材料中会出现如 P_4、P_5 所示的多个加速期和减速期转折点[37–42]，但在一些研究中这两点出现时电阻率变化并不明显，容易被忽略，但这并不影响非接触电阻率法在水泥水化领域的应用。另外，对特种水泥[7, 43–45]和地聚合物胶凝体系[46]的研究发现，NC-ERM 在水化进程领域的适用性非常广。并且张云升等[21]在原有的无电极电阻率测定仪上增加了油浴加热功能，实现了监测高温环境下水泥净浆电阻率的变化，为认识一些需要高温养护的胶凝材料水化过程提供了很好的手段。

在胶凝材料的水化研究中，初凝和终凝时间是必不可少的 2 个参数[47]，且研究发现它们能与水化电阻率曲线建立良好的关系[31, 48]。魏小胜[49]详细地阐述了通过非接触电阻率法所测曲线定量确定凝结硬化参数的方法，并继而对硬化后的浆体强度进行了预测，对理解水泥混凝土结构形成过程和机理有很好的帮助。

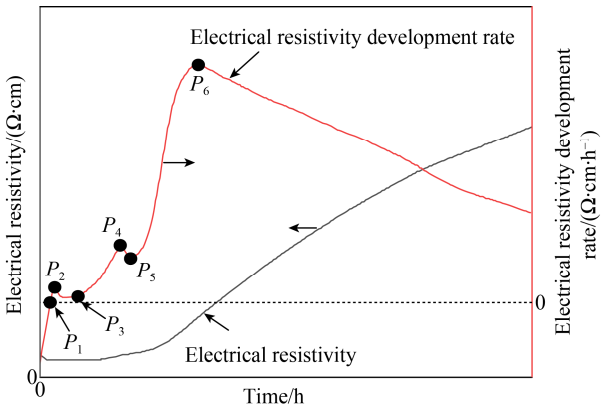


图 5　典型的电阻率–时间曲线(P_i 为特征点)

Fig. 5　Typical electrical resistivity–time curve (P_i are characteristic points)

3 非接触电阻率法表征水泥基材料微结构

水泥基材料为多相非规则材料，其各项宏观物理力学性能以及耐久性都是由其内部微结构所决定的，因此表征微结构参数是十分必要的。早在 2004 年，Wei[24]形象生动地形容水泥基材料的电阻率可像“指纹”那样，真切地反映出水泥水化过程中孔结构的动态特征。从整体上看，水泥基材料内部导电路径主要为孔溶液中的自由离子和固相导电，并且固相的导电性能比液体相小几个数量级[50]，因此可通过电阻率反映水泥基材料微结构的信息。

Wei 等[51]研究了水泥基材料在水化过程中的孔隙度演变规律，发现在硬化过程中，孔隙率降低速率较快。他假定了水泥基材料处于完全饱和状态，将水泥基材料视为由导电相和非导电相组成的两相模型，应用 Archie 定律[52]并结合压汞法测量结果，给出了水泥水化过程中(假定全程处于饱和状态)电阻率与孔隙率的关系，见式(1)和式(2)，即通过非接触电阻率法预测每个时刻水泥浆体的孔隙率值：

$$m(t)=m_1+\frac{\ln(\rho(t))-\ln\rho_1}{\ln\rho_2-\ln\rho_1}(m_1-\rho_2) \tag{1}$$

$$\ln(\rho(t))=\ln(\rho_0(t))-m(t)\ln(\phi(t)) \tag{2}$$

式中：ρ_1 和 ρ_2 分别为初始电阻值和 1 d 时的电阻值；m_1 和 m_2 是胶结因子，分别为初始时刻和 1 d 时刻的 $m(t)$；$\phi(t)$为 t 时刻的孔隙率；$\rho_0(t)$为 t 时刻的孔隙液电阻率；$\rho(t)$为 t 时刻的电阻率。

然而该方法仍然不成熟，在孔隙率的分析中还需要大量的压汞法所测实验数据。随后，Xiao 等[53]在 Wei 基础上，应用非接触电阻率法测试了粉煤灰样品的电阻率发展情况，根据孔隙率对电阻率发展曲线的贡献情况，结合 Powers-Brunauer 模型[54]，得到了孔隙率与水化程度的关系式，如式(3)所示，并与由热重分析法得出的水化程度结果进行了比较，发现二者具有较好的相关性。

$$\alpha(t)=\left[\frac{w/c}{\rho_w}-\phi(t)V_t\right]\frac{\rho_c\rho_h}{\rho_c-\rho_h} \tag{3}$$

式中：w/c 为水胶比；$\alpha(t)$为水化程度；ρ_w、ρ_h 和 ρ_c 分别为孔隙液、水化产物和水泥的密度；V_t 为样品总体积。

地层因数(formation factor，F)[55]为饱和水泥基材料样品电阻率与其孔隙液电阻率的比值，并且结合 Archie 定律后发现地层因数与诸多水泥基材料微结构参数有着密切联系，如式(4)所示[35, 55]。Zhang[56]通过实验所测电阻率值计算得到了地层因数 F，分析了 F 和压汞实验测得的孔隙率的关系，在学者们提出的众多理论/经验模型中，发现仅有 Archie 定律和广义有效介质理论(general effective media，GEM)[57]与实验结果吻合地较好。Archie 定律为纯经验公式，而 GEM 理论为有一定理论基础的公式。Zhang 结合 Wei 提出的电阻率两相模型，将 GEM 公式改写成了电阻率形式的公式，如式(5)~式(6)所示：

$$F=\frac{\sigma_0}{\sigma}=\frac{\rho}{\rho_0}=\frac{D_0}{D}=\frac{1}{\phi_{cp}\beta}=\frac{\tau^2}{\phi_{cp}\delta} \tag{4}$$

$$M=\frac{\rho_h}{\rho_0} \tag{5}$$

$$\phi=[(1-\phi_c)F^{-1/a}+\phi_c]\cdot\left(\frac{M^{1/a}-F^{1/a}}{M^{1/a}-1}\right) \tag{6}$$

式中：ϕ_c 为渗流阈值[58–60]，通常取 0.18；ϕ_{cp} 为毛细孔隙率；σ 和 σ_0 分别为样品电导率和孔溶液电导率；ρ、ρ_h 和 ρ_0 分别为样品整体电阻率、固相电阻率和孔溶液电阻率；D 和 D_0 分别为离子在样品中的扩散系数和离子在孔隙液中的扩散系数；τ、δ 和 β 分别为曲折度因子、收缩因子和连通度因子；M 为高低渗透相电阻率的放大系数，即固相和液相电阻率比值；F 为地层因数；a 为与相的几何形状有关的参数，a 值越大代表孔隙曲折度越高，Zhang 等取 a 为 2。

Li 等[61]用非接触电阻率法研究了不同水胶比水泥基材料孔隙率—时间的关系，在 Wei[24]和 Zhang[56]的理论基础上，对 Archie 定律和 GEM 理论进行了分析，发现水泥水化进行时 Archie 定律中的 m 参数和 GEM 理论中的 a 参数都应是随时间变化的参数，且 2 个参数越大，代表孔隙结构的曲折度越高。Liu 等[35, 62]在上述理论基础上，结合 NC-REM 实验和 CEMHYD 3D 软件，分析了电阻率与早期浆体微结构的关系。用模拟计算得到总孔隙率代替预测或压汞法测量得到的毛细孔隙率，结合 GEM 理论和其他的经验公式获取了曲折度因子、收缩因子和连通度因子[63]，如式(7)~式(9)所示。结果表明，水胶比越低，孔隙率和收缩因子越小，曲折度因子越大；浆体电阻率的变化主要取决于 C-S-H 凝胶的体积分数，在毛细孔隙率降低到渗透阈值前，孔隙连通度的降低对浆体电阻率的影响大于孔隙率的降低对其的影响，与 Zhang[56]的研究结果一致。

$$\tau = -1.5\tanh(8(\phi - 0.25)) + 2.5 \tag{7}$$

$$\delta = \frac{\tau^2}{\phi_{cp}} \tag{8}$$
$$[0.001 + 0.07\phi_{cp}^2 + 1.8H(\phi_{cp} - 0.18) \times (\phi_{cp} - 0.18)^2]$$

$$\beta = \frac{1}{\phi_{cp}} \tag{9}$$
$$[0.001 + 0.07\phi_{cp}^2 + 1.8H(\phi_{cp} - 0.18) \times (\phi_{cp} - 0.18)^2]$$

式中：H 为 Heaviside 函数，当毛细孔隙率ϕ_{cp}大于渗透阈值ϕ_c时为 1，反之为 0。

Chen 等[64]使用了硬核软壳模型用以描述水泥水化的过程，其中硬核代表未水化水泥颗粒，软壳代表包裹在未水化水泥颗粒表面的水化产物，耦合 NC-ERM 实验、硬核软壳模型和曲折度的预测模型研究了水泥水化早期孔结构变化的行为，表示孔隙率接近渗透阈值时曲折度会急剧增大，发生毛细管“封堵”现象，其得到的结果与 Kováčik[65]提出的两相电导率模型观察到的结果类似。

前者研究对象均为水化过程中的水泥基材料，但硬化水泥基材料与环状梯形模具极有可能是不贴合的，这对电阻率测试结果会产生较大的影响，因此，He 等[22]设计了新的环形模具，并替换了 CCR 型无电极电阻率测定仪自带的环状梯形模具，如图 6 所示。He 等将样品置于 PVC 管中，并用环氧树脂对样品进行了密封，最后用装满溶液的管子连接样品两侧，该新环形模具很好地避免了在环状梯形模具中测试电阻率的缺点，设计更为人性化。He 等[22]研究了由 3 mol/L 的氯化钠溶液饱和填充孔隙时的电阻率情况，并推导了曲折度因子、连通度因子和收缩度因子与地层因数 F 的关系，评价了 Archie 定律、多相物理模型和 GEM 理论特征参数与电阻率的关系。He 等的研究与 Liu 等[35, 62]的研究存在同样的问题，都结合了大量的前人的经验公式，在计算孔结构特征参数的时候较为复杂，且假定较多。

曲折度因子、连通度因子和收缩度因子以及地层因数都是用于评价孔隙结构的抽象参数，无法通过实验直接测量。上述研究均通过非接触电阻率测定法测试得到了样品的电阻率值，并借助不同的实验手段或计算机模拟方法以及诸多经验公式和理论公式计算得到了孔隙曲折度因子、连通度因子、收缩度因子和地层因数的值，这表明非接触电阻率法在评价水泥基材料的微结构特征上具有很好的适用性。

4　非接触电阻率法表征水泥基材料渗透性能

采用非接触电阻率法表征水泥基材料的传输性能的研究，最早由洪天从[37]和陈军等[66]用非接触电阻率法研究混凝土渗透性能随龄期的变化规律。他们测得氯离子穿透混凝土所需的时间，依据样品长度计算得到了平均渗透速率，但仅仅获得平均渗透速率对研究水泥基材料渗透性能来说是远远不够的。Xiao 等[67]采用与洪天从、陈军等相似的实验方法，如图 7 所示，并以 Nernst-Einstein 方程[68]为基础，计算得到了材料的氯离子扩散系数，与快速氯离子迁移系数法(rapid chloride ions migration coefficient method，RCM)法测得的氯离子扩散系数进行了比较，发现相同条件下 RCM 测得的氯离子扩散系数一直高于非接触电阻率法测得的结果，指出可能是由于 RCM 测试过程中存在较强的电迁移的作用，但这较强的电迁移作用效果计入了氯离子扩散系数中，使得最终计算结果大于实际氯离子扩散系数。

He 等[23]测试了由 10%氯化钠溶液饱和填充的样品电阻率，同样基于 Nernst-Einstein 方程计算得到了稳态氯离子扩散系数，并与 RCM 测试结果进行了比较，两者规律与 Xiao 等[67]的结论一致。同时 He 等研究了净浆和砂浆的氯离子扩散系数，发现 RCM 测定的氯离子迁移系数对孔隙连通性变化更为敏感，而改进的非接触电阻率法测定的氯离子扩散系数对孔隙度变化更为敏感。但上述研究对象均为完全饱和或者完全非饱和的样品，尚无法体现饱和度对电阻率和传输性能的影响。

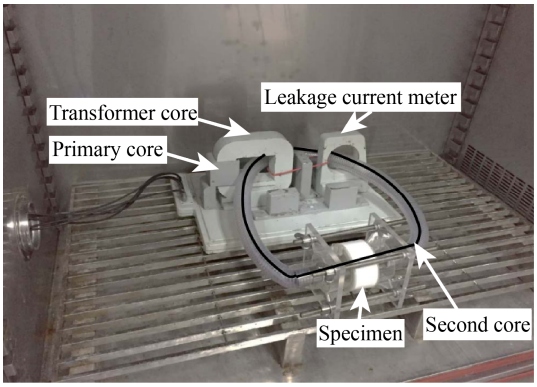


图 6　He 等的非接触电阻率传输实验图[23]

Fig. 6　Transmission experimental diagram of non-contact electrical resistivity made by He et al.[23]

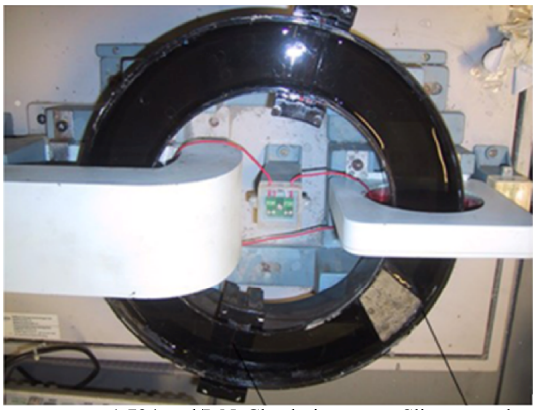


图 7 Xiao 等的非接触电阻率传输实验图[67]

Fig. 7 Transmission experimental diagram of non-contact electrical resistivity made by Xiao et al.[67]

除了硬化水泥基材料存在需要注意的渗透性问题，在早期水化过程中的渗透现象更需要注意，因其会影响水化的进程进而影响微结构形貌、宏观力学性能以及耐久性。孔隙达到临界孔隙时会发生逾渗现象，而在水化过程中孔隙体积分数是逐渐减小的，固相体积分数逐渐增大，可称 2 个界面之间固相达到连通的瞬间为固相逾渗现象，相对应的孔相减小到 2 个界面之间不连通则称之为去逾渗现象。Liu 等[69]指出包括离子扩散和流体渗透在内的渗透性能均由毛细孔的去逾渗现象[70]控制，并采用了 NC-ERM 对水泥浆体的微结构演变过程进行了连续监测，最后借助 CEMHYD 3D 水化模型模拟了水化水泥浆体中连通固体和不连通毛细孔的演变过程，研究和确定了毛细孔第 1 个去逾渗和完全去逾渗出现的时间点。顾名思义，第 1 个去逾渗时刻即固相逾渗时刻，完全去逾渗时刻则表示连通孔完全消失，如图 8 所示。研究发现毛细管孔的第 1 次去逾渗和

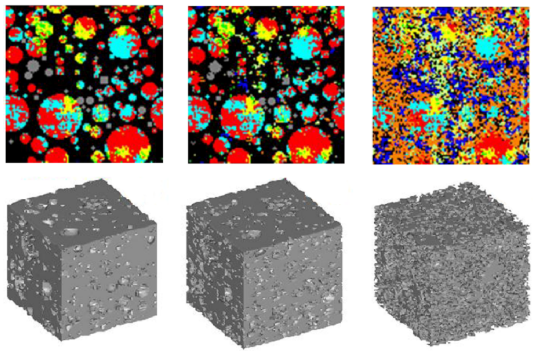


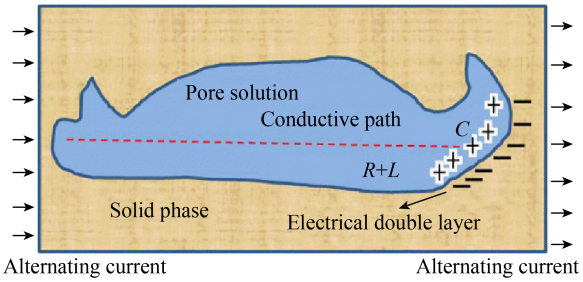
图 8 水泥水化过程二维和三维模拟图[69]

Fig. 8 Simulated 2D and 3D images of capillary pores at different time [69]

完全去逾渗发生时刻可由水化过程电阻率变化及其微分曲线确定，分别为电阻率曲线最低时刻和电阻率微分曲线趋近于零的时刻。

5 基于非接触电阻率法的分形网络模型

假定孔隙溶液完全饱和，孔溶液在交流电作用下的电响应可用如图 9 所示的孔溶液电阻、孔溶液电感和固–液交界面处的电容这 3 种电子元件来表示[71]。因为电容和电感元件的存在，不同频率的交变电流通过样品检测得到的阻抗值是不一样的，而 Li 等[28]在 CCR 型无电极电阻率测定仪的基础上，增加了可变频率测试的功能，发明了适用于水泥基材料研究的非接触阻抗测量装置(NC-IM)，该测试仪器能够在不同工作频率下实时监测水泥基材料的阻抗值，并通过相位差和阻抗模量计算得到实阻抗 Z_r 和复阻抗 Z_i。其中，实阻抗 Z_r 由电阻值 R 贡献，复阻抗 Z_i 由感抗 L 和容抗 C 贡献。



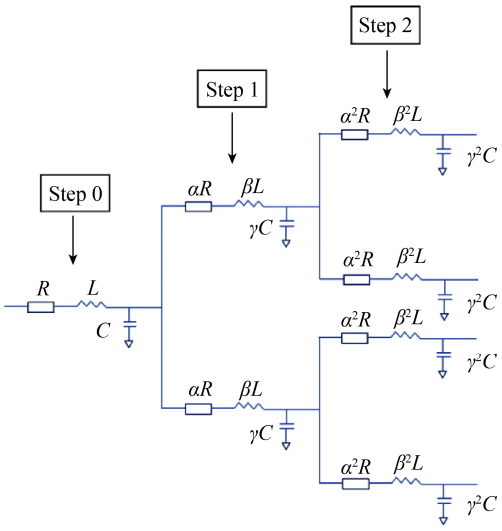
R—Resistance; *L*—Inductance; *C*—Capacitance.

图 9 孔溶液电响应示意图[71]

Fig. 9 Schematic diagram of electrical response of pore solution[71]

由图 9 可见，在单一饱和孔通道中，可近似将 3 种电子元件当串联计算，尤其是在假定了孔通道为单方向光滑圆筒的情况下。与 Itagaki 等[72]提出的多孔电极复阻抗分形模型类似，Tang 等[71]在假定孔通道为单方向光滑圆柱体，且孔隙团簇体在各个尺度上都具有分形特征，依据孔溶液电响应特性建立了分形电网络模型(图 10)和分形孔隙结构网络模型(图 11)。

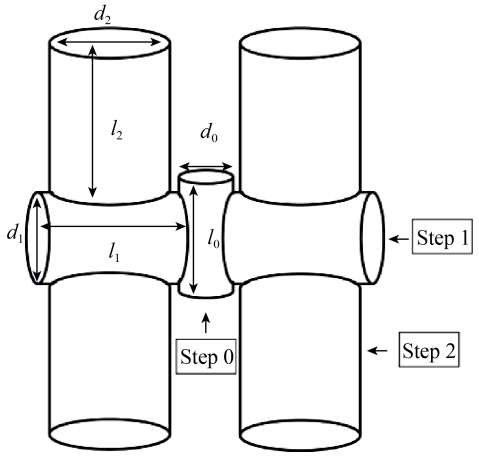
而为了能够更好地反映水泥浆体实际孔径分布，即小孔多，大孔少的特点，Tang 等[73]在后续工作中对孔隙分形网络的拓扑结构进行了一定的优化，使得每一计算步对应的孔隙圆柱体的尺寸都较上一步小。在分形孔隙网络的拓扑模型中，每个孔隙为光滑的圆柱体且长径比相同，因而可通过公



α, β and γ represent different scaling factors.

图 10　分形电网络的拓扑结构[71]

Fig. 10　Topology of the fractal electrical network[71]



d_i and l_i represent the diameter and length of the cylinder in step i.

图 11　分形孔隙网络的拓扑结构[71]

Fig. 11　Topology of the pore structure network[71]

式[71, 73]轻松计算得到计算步为 n 时所对应的 R、L、C 值，以及不同缩放因子之间的关系，如式(10)所示：

$$\frac{1}{\alpha}=\beta=\sqrt{\gamma} \tag{10}$$

式中：α、β、γ分别为每一步长 R、L、C 所对应的缩放因子，在该模型中设为定值。

在该研究中，基于 NC-IM 试验结果获取孔隙分形维数，为该模型的关键步骤。依据公式(10)以及分形电网络模型，可以计算得到由缩放因子和 R、L、C 表示的整体阻抗值。在最早的研究中，Tang 等[71]选取了频率为 1 kHz 和 100 kHz 时 NC-IM 所测的数据代入分形电网络模型，计算得到了缩放因子，并进一步根据式(11)~(12)计算得到了分形电网络和分形孔隙网络模型中的孔隙分形维数 D_f。后来为提高计算精度，Tang 等选取了 9 个不同的工作频率测试结果，两两组合计算得到了 8 个孔隙分形维数，并取其平均值作为最终模型的参数[73]。

$$f(d)=D_f\cdot d_{min}^{D_f}\cdot d^{-D_f-1} \tag{11}$$

$$D_f=\ln(2^{n+1}-1/(n\cdot\ln\beta)) \tag{12}$$

式中：$f(d)$为该分形孔隙网络中的孔径分布概率密度函数；D_f 为孔隙分形维数；d_{min} 为最小孔径，Tang 等在模型中考虑了双电层效应，取值为 6.2 nm。对分形孔隙网络的孔径分布概率密度函数进行积分可求解得到 NC-IM 测试样品中的总孔隙体积和孔隙增量体积：

$$\begin{aligned}g(V)&=f(d)\partial d/\partial V\\&=4/(3k\pi)\cdot D_f\cdot d_{min}^{D_f}\cdot d^{-D_f-3}\end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned}V(\leqslant d)&=V_s\cdot\phi\cdot\int_{V_{min}}^{V_d}g(V)\partial V\\&=V_s\cdot\phi\cdot[1-(d_{min}-d)^{D_f}]\end{aligned} \tag{14}$$

式中：$g(V)$为该分形孔隙网络中的孔径体积概率密度函数；$V(\leqslant d)$为孔径不大于 d 的总孔体积；V_s 为样品体积，可由 NC-IM 测得；ϕ为孔隙率，与 Zhang[56]的计算方法一致，结合 NC-IM 实验和 GEM 理论计算得到。

另外需要注意的是，由于频散机理的存在，需要考虑非接触阻抗法测量得到的孔径的适用范围，Tang 等[71]认为最小检测孔径为频率 100 kHz 时的 3.2 μm，最大检测孔径为频率 1 kHz 时的 2.1 mm，这也满足了分形几何的必要条件[74]。模型计算得到的孔隙率体积分数略小于压汞实验所测值，其认为是因为压汞测试中外压水银作用下水泥浆体的压缩会导致孔隙的塌陷和内部裂缝的形成，不能很好地真实反映孔结构信息。笔者认为也可能是由于上述提到的频散机理的存在，使得 NC-IM 不能检测到更小的孔隙，并且水泥基材料中纳米到微米尺度范围内的孔隙体积含量较大，模型结果与压汞实验结果有差别。

若假定分形孔隙网络内部可进行流体、气体或离子的传输，则可借助该模型对渗透性能进行研究。Tang 等[73]建立的双分散多孔介质的渗透率模型基础上，借助公式(15)对水泥基材料的固有渗透率进行了计算，并发现该模型和弯梁法[74]获得的固有渗透率在数量级上是一样的。

$$\begin{aligned}K=&\frac{\pi}{128}\frac{L_e^{1-D_t}}{A}\cdot\frac{D_f}{3+D_t-D_f}\\&\cdot d_{max}^{D_f}\cdot(d_{max}^{3+D_t-D_f}-d_{min}^{3+D_t-D_f})\end{aligned} \tag{15}$$

式中：K 为固有渗透率；A 为样品的横截面积，可由实验测得；L_e 为环形样品的等效长度；d_{max} 为最大孔径；D_t 为孔隙曲折度分形维数[74–75]，该值与平均曲折度和平均孔径有关。

另外，Tang 等[76]在上述模型的基础上，导出了单个孔通道中的氯离子质量流量，并积分获取了总的氯离子质量流量和氯离子的稳态扩散系数。结合 Tang[77–78]建立的稳态和非稳态扩散系数的转化公式，导出了非稳态氯离子扩散系数。并将预测的非稳态氯离子扩散系数与氯离子快速电迁移实验测试值进行了比较，发现两者吻合地较好，出现的细微差别可能是由于快速电迁移试验中温度升高、测试时间长、模型假定不同以及分形模型预测所需参数复杂而引起的。

基于 NC-IM 实验的分形网络模型虽然能够计算得到孔隙率、累积孔径分布、固有渗透率以及非稳态扩散系数等诸多参数，但其模型所设计的参数和假定较多，计算不便。由频散机制可知，用交变电流测试并计算得到的孔径分布受测试频率影响，提高测试频率上限和降低测试频率下限能够使得适用孔隙范围增大。为获取较为理想的孔径分布情况，在测试时可在 NC-IM 测试时频率上限应取高，下限应取低。

6 问题与展望

非接触电阻率测定仪具备一些传统电学测试仪器所没有的优点，可无损、原位、连续监测水泥基材料的电阻率变化情况，但仍有部分功能亟待改进，现将该类仪器存在的不足与未来的可能应用前景概括如下：

1) 非接触电阻率法对普通硅酸盐水泥，以及掺常用矿物掺合料的研究已经较为全面，而对一些特种水泥、非常用矿物掺合料乃至聚合物胶凝体系材料的研究应用较少。水泥组分不同、矿物掺合料种类不同，其水化机理必然也不同。另外，对于一些掺入纳米材料、纤维的水泥基材料研究较少，尤其是在碳纤维、钢纤维等掺入后会极大地影响导电性能。因此可推广非接触电阻率法对上述材料进行研究。

2) 非接触电阻率法预测水泥基材料虽能表征微结构的特征参数，但无法表征孔隙形貌，因此只能通过理论计算得到相应的孔结构特征参数。现有模型在计算地层因数 F 时大多需要用到孔溶液的电阻率，可由计算机模拟获取时变孔溶液电阻率来代替孔溶液榨取试验。未来可将实验和数值模拟相结合的方式，以获取更为准确的特征参数信息和可视化图像。

3) 用非接触电阻率法对水泥基材料的渗透性能的研究刚刚起步，无论是 NC-ERM 还是 NC-IM，都采用的环形模具，在水泥水化研究上有很好的适用性，但不便于进行硬化后水泥基材料的渗透实验。未来可依据实验需求，自行设计开发新型模具，进行非接触的传输实验，可避免以往由接触电阻、电极极化等问题而引起的实验误差。

4) 基于非接触电阻率法的分形网络模型虽然能够计算得到孔隙率、累积孔径分布、固有渗透率以及非稳态扩散系数等诸多参数，但其模型所涉及的参数和假定较多，计算不便。由频散机制可知，用交变电流测试并计算得到的孔径分布受测试频率影响，提高测试频率上限和降低测试频率下限能够使得适用孔隙范围增大。为获取较为理想的孔径分布情况，在测试时可在 NC-IM 测试时频率上限应取高，下限应取低。

参考文献:

[1] HE P, SHI C, TU Z, et al. Effect of further water curing on compressive strength and microstructure of CO_2-cured concrete[J]. Cem Concr Compos, 2016, 72: 80–88.

[2] PALIN D, THIJSSEN A, WIKTOR V, et al. ESEM-BSE coupled with rapid nano-scratching for micro-physicochemical analysis of marine exposed concrete[C]//Proceedings of the 15th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials. Delft, The Netherlands, 2015:110–112.

[3] AQUINO R G, KOLEVA D A, VAN BREUGEL K, et al. Characterization of Portland cement paste using MIP, nanoindentation and esem techniques[C]//1st International Conference on Concrete Sustainability. Tokyo, Japan: Japan Concrete Institute, 2013: 1088–1093.

[4] MOSER R D, ALLISON P G, CHANDLER M Q. Characterization of impact damage in ultra-high performance concrete using spatially correlated nanoindentation/SEM/EDX[J]. J Mater Eng Perform, 2013, 22(12): 3902–3908.

[5] SHEN W, YI L, CAO L, et al. Mixing design and microstructure of ultra high strength concrete with manufactured sand[J]. Constr Build Mater, 2017, 143: 312–321.

[6] JEHNG J Y, SPRAGUE D T, HALPERIN W P. Pore structure of hydrating cement paste by magnetic resonance relaxation analysis and freezing[J]. Magn Reson Imaging, 1996, 14(7/8): 785–791.

[7] LIAO Y, WEI X, LI G. Early hydration of calcium sulfoaluminate cement through electrical resistivity measurement and microstructure investigations[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(4): 1572–1579.

[8] CALLEJA J. New techniques in the study of setting and hardening of hydraulic materials[J]. Am Concr Inst, 1952: 525–536.

[9] CALLEJA J. Determination of setting and hardening time of high-alumina cements by electrical resistance techniques[J]. ACI

Struct J, 1953: 249–256.

[10] TAMÁS F D. Electrical conductivity of cement pastes[J]. Cem Concr Res, 1982, 12(1): 115–120.

[11] El WAHED M A, HELMY I, EL DIDAMONY H, et al. Effect of admixtures on the electrical behaviour of Portland cement[J]. J Mater Sci Lett, 1993, 12(1): 40–42.

[12] TORRENTS J M, RONCERO J, GETTU R. Utilization of impedance spectroscopy for studying the retarding effect of a superplasticizer on the setting of cement[J]. Cem Concr Res, 1998, 28(9): 1325–1333.

[13] PAYA J, BORRACHERO M, MONZO J, et al. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(1): 41–49.

[14] WHITTINGTON H, MCCARTER J, FORDE M. The conduction of electricity through concrete[J]. Mag Concr Res, 1981, 33(114): 48–60.

[15] PING X, BEAUDOIN J J, BROUSSEAU R. Flat aggregate-portland cement paste interfaces, I. Electrical conductivity models[J]. Cem Concr Res, 1991, 21(4): 515–522.

[16] PING X, BEAUDOIN J J, BROUSSEAU R. Effect of aggregate size on transition zone properties at the portland cement paste interface[J]. Cem Concr Res, 1991, 21(6): 999–1005.

[17] YANG S, XU Z, PING X, et al. A new method of enhancing cement-aggregate interfaces, I. Ideal aggregate and its effects on interfacial microstructures[J]. Cem Concr Res, 1992, 22(4): 612–620.

[18] 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. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(10): 1271–1275.

[19] LI Z, LI W C. Transformer-based measurement of the resistivity of materials[P]. US Patent, 6639401. 2003–10–28.

[20] WEISS J, SNYDER K, BULLARD J, et al. Using a saturation function to interpret the electrical properties of partially saturated concrete[J]. J Mater Civ Eng, 2012, 25(8): 1097–1106.

[21] 张云升, 张文华, 李宗津, 等. 高温环境混凝土形成过程中电阻率变化的测量装置与方法[P]. CN Patent, 202066823. 2011–10–26.
ZHANG Yunsheng, ZHANG Wenhua, LI Zongjin, et al. Measuring device and method of electrical resistance change in high temperature environment concrete formation process (in Chinese). CN Patent, 202066823. 2011–10–26.

[22] HE R, MA H, HAFIZ R B, et al. Determining porosity and pore network connectivity of cement-based materials by a modified non-contact electrical resistivity measurement: Experiment and theory[J]. Mater Des, 2018, 156: 82–92.

[23] HE R, YE H, MA H, et al. Correlating the chloride diffusion coefficient and pore structure of cement-based materials using modified noncontact electrical resistivity measurement[J]. J Mater Civ Eng, 2019, 31(3): 04019006.

[24] Wei X. Interpretation of hydration process of cement-based materials using resistivity measurement (in Chinese, dissertation). Hong Kong: Hong Kong University of Science and Technology, 2004.

[25] YAMAGUCHI T, MATSUOKA T, KODA S. A theoretical study on the frequency-dependent electric conductivity of electrolyte solutions[J]. J Chem Phys, 2009, 130(9): 234501.

[26] KOU J, YAO J, LU H, et al. Electromanipulating water flow in nanochannels[J]. Angew Chem, 2015, 54(8): 2351–2355.

[27] TANG S, CAI X, HE Z, et al. The review of early hydration of cement-based materials by electrical methods[J]. Constr Build Mater, 2017, 146: 15–29.

[28] LI Z, SHENGWEN T, YOUYUAN L. Pore structure analyzer based on non-contact impedance measurement for cement-based materials[P]. US Patent, 9488635. 2016–11–08.

[29] 梅塔 P 库马尔, 蒙蒂罗 保罗 J M. 混凝土微观结构、性能和材料[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2016: 166.

[30] LI Z, WEI X, LI W. Preliminary interpretation of hydration process of Portland cement using resistivity measurement[J]. ACI Mater J, 2003, 100(3): 253–257.

[31] LI Z, WEI X. The electrical resistivity of cement paste incorporated with retarder[J]. J Wuhan Univ Technol: Mater Sci Ed, 2003, 18(3): 76–78.

[32] WEI X, LI Z. Early hydration process of Portland cement paste by electrical measurement[J]. J Mater Civ Eng, 2006, 18(1): 99–105.

[33] WEI X, LI Z. Study on hydration of Portland cement with fly ash using electrical measurement[J]. Mater Struct, 2005, 38(3): 411–417.

[34] 刘志勇, 张云升, 姜骞, 等. 原位监测水泥基材料早期电阻率的变化过程[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2012, 42(2): 378–382.
LIU Zhiyong, ZHANG Yunsheng, JIANG Qian, et al. J Southeast Univ: Nat Sci Ed (in Chinese), 2012, 42(2): 378–382

[35] 刘志勇, 张云升, 孙国文, 等. 电阻率法研究早期水泥净浆孔结构的演变过程[J]. 土木建筑与环境工程, 2012, 34(5): 148–153.
LIU Zhiyong, ZHANG Yunsheng, SUN Guowen, et al. J Civ Arechitect Environ Eng (in Chinese), 2012, 34(5): 148–153.

[36] 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): 11–15.
SUI Tongbo, ZENG Xiaohui, XIE Youjun, et al. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(4): 11–15.

[37] 洪天从. 基于电阻率法的混凝土水化进程和渗透性能演变规律研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
HONG Tiancong. Study on hydration process and permeability evolution of concrete by electrical resistivity (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2012.

[38] 陈军. 早龄期混凝土水化进程及宏观与细微观性能相关性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
CHEN Jun. Hydration process and correlation of marco- and meso-/micro- properties of early-age concrete (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2014.

[39] 付传清, 陈军, 金贤玉, 等. 早龄期混凝土的电阻率特性和微观形貌研究[J]. 混凝土, 2015(4): 32–36.
FU Chuanqing, CHEN Jun, JIN Xianyu, et al. Concrete (in Chinese), 2015(4): 32–36.

[40] XIAO L, LI Z. New understanding of cement hydration mechanism through electrical resistivity measurement and microstructure investigations[J]. J Mater Civ Eng, 2009, 21(8): 368–373.

[41] XIAO L, WEI X. Study on the hydration parameters in hardening paste, mortar and concrete based on electrical resistivity measurement[J]. Mater Struct, 2017, 50(1): 22–33.

[42] DONG R, MA B, WEI J, et al. Model analysis of initial hydration and structure forming of Portland cement[J]. J Wuhan Univ Technol: Mater Sci Ed, 2007, 22(4): 757–759.

[43] 廖宜顺, 李国卫, 魏小胜. 电阻率法研究快硬硫铝酸盐水泥的水化过程[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(17): 74–77.
LIAO Yishun, LI Guowei, WEI Xiaosheng. Study on the hydration process of quick-hardening sulphoaluminate cement by resistivity method[J]. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2009, 31(17): 74–77.

[44] 张纪阳, 关博文, 马慧, 等. 用电阻率法研究氯氧镁水泥凝结时间[J]. 混凝土, 2016(11): 21–23.

ZHANG Jiyang, GUAN Bowen, MA Hui, et al. Concrete (in Chinese), 2016(11): 21–23.

[45] 关博文, 王永维, 刘状壮, 等. 用电阻率法研究氯氧镁水泥早期水化行为[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2015, 47(3): 453–457.
GUAN Bowen, WANG Yongwei, LIU Zhuangzhuang, et al. J Xi'an Univ Archit Technol: Nat Sci Ed (in Chinese), 2015, 47(3): 453–457.

[46] 张云升, 贾艳涛, 李宗津, 等. 电阻率法研究粉煤灰基地聚合物的凝结硬化[J]. 武汉理工大学学报, 2009(7): 111–114.
ZHANG Yunsheng, JIA Yantao, LI Zongjin, et al. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2009(7): 111–114.

[47] AKRAM K J, ISLAM T, AHMED A. A simple method on transformer principle for early age hydration monitoring and setting time determination of concrete materials[J]. IEEE Sens J, 2018, 18(17): 7265–7272.

[48] LIAO Y, WEI X. Penetration resistance and electrical resistivity of cement paste with superplasticizer[J]. Mater Struct, 2014, 47(4): 563–570.

[49] 魏小胜. 用电阻率表征水泥混凝土结构形成动力学及性能[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2016: 20–91.

[50] SANISH K B, NEITHALATH N, SANTHANAM M. Monitoring the evolution of material structure in cement pastes and concretes using electrical property measurements[J]. Constr Build Mater, 2013, 49(6): 288–297.

[51] WEI X, XIAO L, LI Z. Electrical measurement to assess hydration process and the porosity formation[J]. J Wuhan Unive Technol: Mater Sci Ed, 2008, 23(5): 761–766.

[52] ARCHIE G E. The Electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics[J]. Trans AIME, 1942, 146(1): 54–62.

[53] XIAO L, LI Z. Early-age hydration of fresh concrete monitored by non-contact electrical resistivity measurement[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(3): 312–319.

[54] SHAO H, ZHANG J, FAN T, et al. Electrical method to evaluate elastic modulus of early age concrete[J]. Constr Build Mater, 2015, 101: 661–666.

[55] GARBOCZI E J. Permeability, diffusivity, and microstructural parameters: A critical review[J]. Cem Concr Res, 1990, 20(4): 591–601.

[56] ZHANG J. Microstructure study of cementitious materials using resistivity measurement (in Chinese, dissertation). Hong Kong: Hong Kong University of Science and Technology, 2008.

[57] MCLACHLAN D S. A quantitative analysis of the volume fraction dependence of the resistivity of cermets using a general effective media equation[J]. J Appl Phys, 1990, 68(1): 195–199.

[58] BENTZ D P, GARBOCZI E J. Modelling the leaching of calcium hydroxide from cement paste: Effects on pore space percolation and diffusivity[J]. Mater Struct, 1992, 25(9): 523–533.

[59] BENTZ D P, GARBOCZI E J. Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model[J]. Cem Concr Res, 1991, 21(2/3): 325–344.

[60] 刘志勇. 基于环境的海工混凝土耐久性试验与寿命预测方法研究[D]. 南京: 东南大学, 2006.
LIU Zhiyong. Research on durability test and life prediction method of marine concrete based on environment (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2006.

[61] LI Z, XIAO L Z, WEI X, et al. Interpretation of microstructure development of cementitious materials in early ages with electrical resistivity measurement[C]//1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites, Nanjing, China, 2008: 253–262.

[62] LIU Z, ZHANG Y, JIANG Q. Continuous tracking of the relationship between resistivity and pore structure of cement pastes[J]. Constr Build Mater, 2014, 53(53): 26–31.

[63] NAKARAI K, ISHIDA T, MAEKAWA K. Modeling of calcium leaching from cement hydrates couples with micro-pore solution formation[J]. J Adv Concr Technol, 2006, 4(3): 395–407.

[64] CHEN J, LI Z, JIN X. Critical features of microstructure development of early-age cement paste revealed by non-contact electrical resistivity measurement[J]. Constr Build Mater, 2017, 154: 1121–1129.

[65] KOVÁCIK J. Electrical conductivity of two-phase composite material[J]. Scr Mater, 1998, 39(2): 153–157.

[66] 陈军, 金南国, 金贤玉, 等. 基于电阻率法研究混凝土渗透性能演变规律[J]. 浙江大学学报(工学版), 2013, 47(4): 575–580.
CHEN Jun, JIN Nanguo, JIN Xianyu, et al. J Zhejiang Univ: Eng Sci (in Chinese) , 2013, 47(4): 575–580.

[67] XIAO L, REN Z, SHI W, et al. Experimental study on chloride permeability in concrete by non-contact electrical resistivity measurement and RCM[J]. Constr Build Mater, 2016, 123: 27–34.

[68] 魏小胜, 夏玉英, 王延伟. 用电阻率法评定混凝土的氯离子渗透[J]. 华中科技大学学报: 城市科学版, 2008, 25(2): 19–22.
WEI Xiaosheng, XIA Yuying, WANG Yanwei. J Huazhong Univ Sci Technol: Urban Sci Ed (in Chinese), 2008, 25(2): 19–22.

[69] LIU Z, ZHANG Y, JIANG Q, et al. Solid phases percolation and capillary pores depercolation in hydrating cement pastes[J]. J Mater Civ Eng, 2013, 26(12): 04014090.

[70] SANT G, BENTZ D, WEISS J. Capillary porosity depercolation in cement-based materials: Measurement techniques and factors which influence their interpretation[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(8): 854–864.

[71] TANG S W, LI Z J, CHEN E, et al. Impedance measurement to characterize the pore structure in Portland cement paste[J]. Constr Build Mater, 2014, 51(51): 106–112.

[72] ITAGAKI M, HATADA Y, SHITANDA I, et al. Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure[J]. Electrochim Acta, 2010, 55(21): 6255–6262.

[73] TANG S, LI Z, ZHU H, et al. Permeability interpretation for young cement paste based on impedance measurement[J]. Constr Build Mater, 2014, 59: 120–128.

[74] YU B, CHENG P. A fractal permeability model for bi-dispersed porous media[J]. Int J Heat Mass Transfer, 2002, 45(14): 2983–2993.

[75] YU B. Analysis of flow in fractal porous media[J]. Appl Mech Rev, 2008, 61(5): 050801.

[76] TANG S, LI Z J, CHEN E, et al. Non-steady state migration of chloride ions in cement pastes at early age[J]. RSC Adv, 2014, 4(89): 48582–48589.

[77] TANG L. Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions: Part 1. Theoretical considerations[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(9): 1463–1468.

[78] TANG L. Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions: Part 2. Experimental evaluations[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(9): 1469–1474.