

文章编号:1007-9629(2022)01-0001-07

基于水化进程的硬化水泥浆体电导率 动态计算模型

何 丽^{1,2}, 陈 庆^{1,2}, 蒋正武^{1,2,*}

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804;

2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要:基于水泥水化进程,考虑水泥水化进程中孔隙率和孔隙溶液离子浓度的动态演变规律,建立水胶比、水泥组分与硬化水泥浆体电导率间的关系,提出一种硬化水泥浆体电导率的动态计算模型.结果表明:所提模型可以计算不同龄期及水胶比硬化水泥浆体的电导率,整体计算误差在10%以内,尤其28 d硬化水泥浆体电导率的计算误差小于5%;随着水化龄期的增长,硬化水泥浆体孔隙溶液离子浓度先增大后稳定,且孔隙率不断降低,二者耦合作用使硬化水泥浆体的电导率随龄期增大不断降低;随着水胶比的增大,孔隙溶液的离子浓度和电导率均降低,但由于孔隙率的增大,使得硬化水泥浆体电导率增大.

关键词:硬化水泥浆体;电导率;水化;动态计算模型

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.01.001

Hydration Based Dynamic Calculation Model for Electric Conductivity of Hardened Cement Paste

HE Li^{1,2}, CHEN Qing^{1,2}, JIANG Zhengwu^{1,2,*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Based on the model of cement hydration, considering the dynamic evolution law of porosity and ion concentration of pore solution in the process of cement hydration, the relationship of water binder ratio, cement components with electric conductivity of hardened cement paste was established, and a dynamic calculation model for electric conductivity of hardened cement paste was proposed. The results show that the proposed model can calculate the electric conductivity of hardened cement paste at different ages and the overall calculation error is less than 10%, especially the calculation error of electric conductivity of hardened cement paste at 28 d is less than 5%. With the increase of cement hydration age, the ion concentration of pore solution first increases and then stabilizes, while the porosity decreases continuously with time. The combined effect of the two causes makes the electric conductivity of hardened cement paste decrease with the increase of cement hydration age. With the increase of water-binder ratio, the ion concentration and electrical conductivity of pore solution decrease, but the conductivity of the hardened cement paste increase due to the increase of porosity.

Key words: hardened cement paste; electric conductivity; hydration; dynamic calculation model

收稿日期:2020-09-25; 修订日期:2020-10-19

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(2018YFC0705400);国家自然科学基金资助项目(52122808,52078381,51878496);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

第一作者:何 丽(1995—),女,四川雅安人,同济大学硕士生. E-mail:1830619@tongji.edu.cn

通讯作者:蒋正武(1974—),男,安徽潜山人,同济大学教授,博士生导师,博士. E-mail:jzhw@tongji.edu.cn

水泥基材料的电导率受孔隙率、孔隙溶液饱和度、孔隙溶液电导率等多因素的影响^[1-9]。国内外学者提出了许多电导率模型^[10-12]，如：Neithalath等^[8,13]基于非均相混合物导电特性与单个组分导电特性，建立了非均匀混合物导电特性的 Hanai-Bruggeman 方程；Liang等^[10]根据水泥基材料的孔径分布，建立了水泥基材料的电导率模型。这些模型尽管考虑了多种因素对水泥基材料电导率的影响，但孔隙溶液离子浓度和孔隙率是动态演变的，与此相关的孔隙溶液电导率和硬化水泥浆体电导率亦是时变的^[14-16]。现有电导率模型鲜有考虑溶液电导率和水泥基体电导率的时变性，在评价水泥基材料电学性能动态演变过程方面有一定的局限性。

本文基于水泥水化进程，利用水化动力学、质量守恒定律和电解质溶液导电理论，建立硬化水泥浆体电导率的动态计算模型。该模型能反应水泥水化过程中孔隙溶液离子浓度、孔隙溶液电导率、孔隙率以及硬化水泥浆体电导率的动态变化，同时也能指导水泥基材料电学性能调控设计，为水泥材料的电测技术提供理论基础。

1 基于水化进程的硬化水泥浆体电导率模型

1.1 硬化水泥浆体电导率基本模型

水泥水化过程中会发生可溶性盐溶解和硅酸盐水化2种反应，均会导致水中出现大量游离的导电离子，如 Na^+ 、 K^+ 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 等，同时生成大量水化硅酸钙(C-S-H)凝胶等水化产物，且随着水化反应的持续进行，水泥浆体逐渐失去可塑性，并最终形成由水化产物、孔隙溶液和空气组成的三相复合硬化水泥浆体结构^[17-18]。

复合材料电导率理论认为硬化水泥浆体的电导率 σ_t 是由固相、液相、气相电导率组成，其计算式^[11,19-20]为：

$$\sigma_t = \sum_{i=1}^n (\sigma_i \phi_i \beta_i) = \sigma_s \phi_s \beta_s + \sigma_p \phi_p \beta_p + \sigma_g \phi_g \beta_g \quad (1)$$

式中： n 为硬化水泥浆体的组成相数； σ_i 、 ϕ_i 、 β_i 分别为第 i 相的电导率、孔隙率、连通性系数；下标s、p、g分别表示固相、液相、气相。

Rajabipour^[19]研究表明，水泥基材料的液相电导率为 $1\sim 20\text{ S/m}$ ，固相和气相电导率分别为 10^{-9} 、

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3(S_w/S_0)\rho_w C_{w\text{-free}}}{(\vartheta + w_g)\rho_c r_0} \times \frac{1}{\left(\frac{1}{k_d} - \frac{r_0}{D_e}\right) + \frac{r_0}{D_e}(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} + \frac{1}{k_r}(1-\alpha)^{-\frac{2}{3}}} \quad (6)$$

式中： α 为水泥水化度； t 为水泥水化龄期，h； S_w 为水

10^{-15} S/m 。由于固相和气相电导率远小于液相电导率，因此可近似忽略固相和气相电导率对硬化水泥浆体电导率的影响，从而得到 $\sigma_t = \sigma_p$ ^[19]。

硬化水泥浆体的电导率由其孔隙溶液的电导率和孔隙率决定，而孔隙溶液的电导率和孔隙率都与水泥水化息息相关^[16]。根据电解质导电理论，孔隙溶液电导率 σ_p 可表示为每种离子等效电导率的加权和^[21]：

$$\sigma_p = \sum_i z_i c_i \lambda_i \quad (2)$$

式中： z_i 为离子的价态； c_i 为离子浓度，mol/L； λ_i 为离子等效电导率， $\text{S}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$ 。

由式(2)可知，孔隙溶液电导率与离子种类和浓度相关。水泥水化反应过程中产生的离子会受到水泥化学组分、水化程度、水胶比(m_w/m_B)的影响。史才军等^[22]研究表明，水化后期水泥浆体孔隙溶液主要是由 K^+ 、 Na^+ 、 OH^- 和 SO_4^{2-} 组成， Ca^{2+} 可忽略不计，其中 SO_4^{2-} 浓度($c(\text{SO}_4^{2-})$)可以通过 K^+ 、 Na^+ 的浓度($c(\text{K}^+)$ 、 $c(\text{Na}^+)$)进行估算^[23]：

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.06 \times [c(\text{K}^+) + c(\text{Na}^+)]^2 \quad (3)$$

由电荷守恒可知 OH^- 的离子浓度 $c(\text{OH}^-)$ 为^[23]：

$$c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+) - 2c(\text{SO}_4^{2-}) \quad (4)$$

综上，可得水化后期硬化水泥浆体的电导率 σ_t 为：

$$\begin{aligned} \sigma_t = \sigma_p \phi_p \beta_p = \phi_p \beta_p \sum_i z_i c_i \lambda_i = \\ \phi_p \beta_p [c(\text{K}^+) \lambda(\text{K}^+) + c(\text{Na}^+) \lambda(\text{Na}^+) + \\ 2c(\text{SO}_4^{2-}) \lambda(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-) \lambda(\text{OH}^-)] \quad (5) \end{aligned}$$

式中： $\lambda(\text{K}^+)$ 、 $\lambda(\text{Na}^+)$ 、 $\lambda(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $\lambda(\text{OH}^-)$ 分别为 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 的等效电导率。

忽略溶质对溶液体积的影响，孔隙溶液的孔隙率 ϕ_p 与水胶比、水化程度相关^[24]；离子等效电导率 λ 与离子浓度有关；离子浓度与材料的组成和水化程度相关^[16]。因此，基于水泥水化进程，通过原材料组成计算水化后期的水化程度以及离子浓度即可计算出硬化水泥浆体水化后期的电导率。

1.2 基于水化进程的孔隙率和孔隙溶液离子浓度计算

采用 Tomosawa 模型模拟水泥的水化进程，假定水泥颗粒呈球形，水泥水化过程可分为诱导期阶段、相界面反应过程和扩散反应过程。纯水泥的水化动力学方程用式(6)表示^[25-26]：

泥与水接触的有效表面积， g/cm^2 ； S_0 为无约束下的总

表面积, g/cm^2 ; ρ_w 为水的密度, g/cm^3 ; C_{w-free} 为 C-S-H 凝胶外的自由水量; ρ_c 为水泥的密度, g/cm^3 ; r_0 为未水化水泥的半径, cm ; ϑ 为水与水泥质量的化学计量比; ω_g 为 C-S-H 凝胶结合水量; k_d 为诱导期反应系数, cm/h ; k_r 为相界面反应系数, 与温度有关, 遵循 Arrhenius 定律^[27-28], cm/h ; D_e 为水通过凝胶的有效扩散系数, cm^2/h .

1.2.1 孔隙率的计算

忽略溶质对溶液体积的影响, 基于水泥水化进程, 孔隙溶液的体积分数(即液相填充的孔隙率 ϕ_p) 可由水的体积减去水化产物中结合水的体积 V_b 得到^[24]:

$$\phi_p = \frac{100 \times m_w/m_B - V_b}{100 \times m_w/m_B - 31.6\alpha} \quad (7)$$

1.2.2 孔隙溶液离子浓度计算

硬化水泥浆体中 Na^+ 、 K^+ 除分布在孔隙溶液, 还有部分与水化产物(C-S-H 凝胶和水化硫铝酸钙 AFm) 相结合. 根据文献^[24], 溶液中 Na^+ 、 K^+ 的质量为 m_d , 水化产物中 Na^+ 、 K^+ 的质量为 m_p , m_d 与 m_p 的和即为硬化水泥浆体 Na^+ 、 K^+ 的总质量 m_r ^[24]; 假设水泥基材料孔隙溶液是均质的, Na^+ 、 K^+ 的浓度为 c , 体积为 V ; 假设 m_p 与溶液的浓度成正比. 可得 Na^+ 和 K^+ 的浓度 c 为:

$$c = \frac{m_d + m_p}{V + b \times \alpha} = \frac{m_r}{V + b \times \alpha} \quad (8)$$

式中: b 为“结合因子”, Na^+ 的结合因子为 31.0 cm^3 , K^+ 的结合因子为 20.0 cm^3 ^[24].

假设所有水溶性碱都是以硫酸盐的形式存在^[24], 不同的水泥可溶性碱与总碱比例不同, 根据文献^[16]对 6 种水泥的研究, 得到水溶性碱占 Na_2O 、 K_2O 的平均质量分数分别为 53%、97%, 那么水化产物中非水溶性碱占 Na_2O 、 K_2O 的平均质量分数分别为 47%、3%, 由此可得 Na^+ 和 K^+ 的浓度为:

$$c(Na^+) = \frac{m_r}{V + b \times \alpha} = \frac{0.53m(Na_2O) + 0.47\alpha m(Na_2O)}{100 \times m_w/m_B - 31.6\alpha + 31\alpha} \quad (9)$$

$$c(K^+) = \frac{m_r}{V + b \times \alpha} = \frac{0.97m(K_2O) + 0.03\alpha m(K_2O)}{100 \times m_w/m_B - 31.6\alpha + 20\alpha} \quad (10)$$

式中: $m(Na_2O)$ 、 $m(K_2O)$ 分别为水泥中 Na_2O 、 K_2O 的质量, g .

由式(9)、(10)可知, Na^+ 、 K^+ 的浓度与水泥组分中 Na_2O 和 K_2O 的含量、水胶比、水化程度密切相关.

1.3 硬化水泥浆体电导率动态计算模型

硬化水泥浆体电导率的计算步骤为: 首先, 根据水胶比、水泥密度和比表面积, 通过式(6)计算出硬化水泥浆体的水化程度; 其次, 根据水泥组成、水化程度, 通过式(3)、(4)、(7)、(9)和(10)计算孔隙溶液离子浓度和液相填充的孔隙率; 再利用孔隙溶液离子浓度, 通过式(2)计算出孔隙溶液电导率; 最后, 根据孔隙溶液电导率和液相填充的孔隙率, 通过式(5)计算出硬化水泥浆体电导率, 实现从原材料到硬化水泥浆体电导率的动态计算.

2 硬化水泥浆体电导率动态计算模型的验证

为检验硬化水泥浆体电导率动态计算模型的可行性, 本文对上述步骤进行逐一验证, 验证结果及分析见下文.

2.1 硬化水泥浆体水化程度

水泥的密度为 3.16 g/cm^3 , 勃氏比表面积为 $3450 \text{ cm}^2/g$ ^[29], 通过计算可得硬化水泥浆体的水化程度, 其试验结果^[29]与计算结果见图 1. 由图 1 可见: 水化龄期相同时, 硬化水泥浆体的水化程度随着水胶比的增大而增大; 水胶比相同时, 水化程度随着龄期的增长而不断地增大, 水化前 24 h 水化速率最快; 水泥的水化速率与时间成负相关关系, 龄期越大水化速率越小, 到 500 h 时水化速率更为缓慢; 与试验结果相比, 水化模型能较好地模拟水化程度随时间的演化关系, 但 24 h 内的水化程度计算结果与试验结果差异较大; 水胶比为 0.30、0.40、0.50、0.60 的硬化水泥浆体的水化程度模拟误差分别为 26%、23%、25%、27%; 对龄期为 3、7 d 的水泥硬化浆体的水化程度拟合误差在 15% 以内, 而对龄期 28、91 d 的拟合误差在 5% 以内. 由此可见, 随着硬化水泥浆体水化

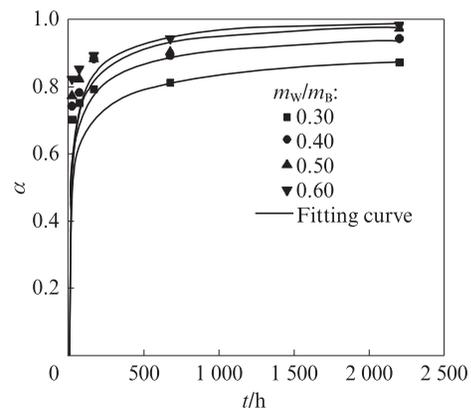


图 1 硬化水泥浆体水化程度的试验结果与计算结果
Fig. 1 Test and calculated results of hydration degree of hardened cement pastes

龄期的增长,该模型的计算误差越小.

2.2 硬化水泥浆体孔隙溶液离子浓度

普通硅酸盐水泥的化学组成(质量分数)见表1^[29],不同水胶比下硬化水泥浆体孔隙溶液的离子浓度见图2.由图2可知:孔隙溶液中离子浓度排序为 $c(\text{OH}^-) > c(\text{K}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_4^{2-})$,各离子浓度均随着水化龄期的增长而增大,且水化7 d后基本稳定; OH^- 的浓度约为 Na^+ 、 K^+ 浓度的总和(见图2(a), $c(\text{Na}^+)$ 、 $c(\text{K}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 分别为0.115 5、0.256 8、0.355 4 mol/L, $c(\text{OH}^-) \approx c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+)$);在相同水化龄期下,随着水胶比的增大,孔隙溶液中各离子浓度均呈下降趋势,这是因为硬化水泥浆体水化龄期相同时,水化程度随着水胶比的增大而增大,导致其所含离子物质的量增加,而水胶比的增大也使溶剂水的体积增大,二者耦合作用使孔隙溶液中 K^+ 、 Na^+ 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 浓度降低.

2.3 硬化水泥浆体孔隙溶液的电导率

不同水胶比下硬化水泥浆体孔隙溶液的电导率(σ_p)见图3.由图3可见:随着水化龄期的增长,硬化水泥浆体孔隙溶液的电导率逐渐增大,但其增速减缓;水化3 d内, σ_p 的增速较快,龄期达到28 d时孔隙溶液的电导率几乎保持不变;当水化龄期为28 d时,水胶比为0.30、0.40、0.50、0.60的硬化水泥浆体孔隙溶液电导率分别为8.25、6.10、4.82、3.97 S/m,随着水胶比的增大,孔隙溶液的电导率呈下降趋势,与孔隙溶液离子浓度变化趋势一致.

2.4 硬化水泥浆体的电导率

硬化水泥浆体的孔隙率 ϕ_p 、电导率 σ_i 及其计算误差见表2,其中 σ_i 的试验值来自文献[29].由表2可见:硬化水泥浆体的电导率随着水化龄期的增长而减小,这是在水化进行7 d之后,硬化水泥浆体孔隙溶液的离子浓度几乎不发生改变,孔隙溶液电

表1 普通硅酸盐水泥的化学组成
Table 1 Chemical composition of ordinary Portland cement

											$w/\%$
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	MnO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cl^-
20.830	5.590	2.640	64.810	1.300	2.020	0.250	0.060	0.230	0.500	0.200	0.021

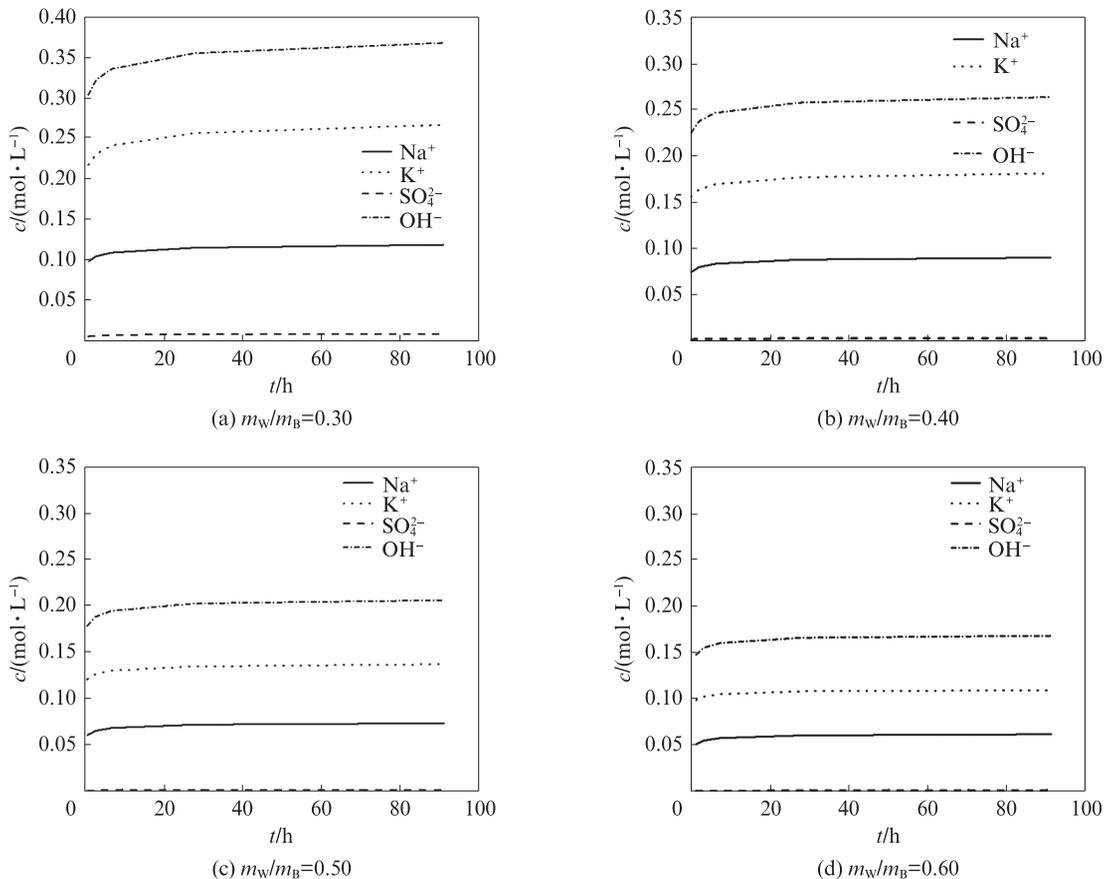


图2 不同水胶比下硬化水泥浆体孔隙溶液的离子浓度

Fig. 2 Ion concentration of pore solution of hardened cement paste under different m_w/m_b

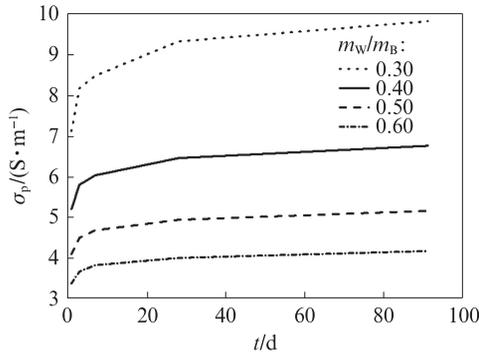


图3 不同水胶比下硬化水泥浆体孔隙溶液的电导率
Fig. 3 Electric conductivity of pore solution of hardened cement paste under different m_w/m_B

导率变化较小,而随着水化龄期的增长,硬化水泥浆体的孔隙率逐渐降低^[30],这导致了硬化水泥浆体整体电导率的降低;硬化水泥浆体的电导率随着水胶比的增大而增大,这是因为水胶比增大,一方面使载流子的浓度降低,溶液的电导率下降,另一方面传输介质水和传输通道孔隙增加,有利于载流子的传输,导致其电导率增大,综合两者作用,其电导率随水胶比的增大而增大^[31-33].

由表2还可见:水胶比为0.40,龄期为91 d时,计算误差最大为10.00%;水胶比为0.60,龄期为28 d

表2 硬化水泥浆体孔隙率、电导率及其计算误差
Table 2 Electric conductivity, porosity and its simulation errors of hardened cement pastes

m_w/m_B	Parameter	t/d		
		7	28	91
0.40	$\phi_p/\%$	15.290 3	11.979 5	10.266 9
	Test $\sigma_t/(S \cdot m^{-1})$	0.128 6	0.110 2	0.110 2
	Calculated $\sigma_t/(S \cdot m^{-1})$	0.136 8	0.111 8	0.097 9
	Calculated error/ $\%$	-7.79	-2.74	10.00
0.50	$\phi_p/\%$	24.060 7	20.575 1	19.047 4
	Test $\sigma_t/(S \cdot m^{-1})$	0.165 3	0.146 9	0.146 9
	Calculated $\sigma_t/(S \cdot m^{-1})$	0.170 9	0.151 8	0.142 9
	Calculated error/ $\%$	-4.75	-4.67	1.48
0.60	$\phi_p/\%$	33.386 8	30.008 5	28.766 4
	Test $\sigma_t/(S \cdot m^{-1})$	0.183 7	0.183 7	0.183 7
	Calculated $\sigma_t/(S \cdot m^{-1})$	0.196 4	0.182 4	0.177 0
	Calculated error/ $\%$	-8.30	-0.63	2.36

时,计算误差最小为0.63%;当龄期为28 d或水胶比为0.50时,计算误差均在5%以内.综上,硬化水泥浆体电导率演化计算模型能较为准确地计算水化后期(7 d之后)硬化水泥浆体电导率的动态变化,其计算误差在10%及以下.

为进一步验证模型的准确性,对文献[34-35]的试验数据进行了验证,结果见表3.由表3可见,该模型能准确计算出水化后期(7 d之后)硬化水泥浆体的电导率,其计算误差亦在10%以内.

表3 硬化水泥浆体电导率
Table 3 Electric conductivity of hardened cement pastes

m_w/m_B	t/d	$\sigma_t/(S \cdot m^{-1})$	
		Test	Calculated
0.30 ^[34]	7	0.130 0	0.129 7
	14	0.100 0	0.102 3
	21	0.090 0	0.087 6
0.40 ^[34]	7	0.190 0	0.191 7
	14	0.170 0	0.172 4
	21	0.150 0	0.162 6
0.55 ^[35]	14	0.041 0	0.039 1
	28	0.038 0	0.037 4
	90	0.033 0	0.035 7
0.30	7	0.110 2	0.120 6
	28	0.073 5	0.072 2

3 结论

(1)基于水泥水化进程,明确了硬化水泥浆体电导率与水胶比、水泥组分、水化程度的关系,建立了硬化水泥浆体电导率动态计算模型,该模型整体计算误差在10%以内,其中对龄期为28 d的硬化水泥浆体电导率的计算误差小于5%.

(2)该模型能定量表征硬化水泥浆体孔隙溶液离子浓度、孔隙溶液电导率、孔隙率以及硬化水泥浆体电导率随水化龄期的动态变化.随着水化龄期的增长,硬化水泥浆体孔隙溶液离子浓度增大,孔隙溶液电导率也增大,孔隙率和硬化水泥浆体电导率减小.

(3)该模型能定量表征水胶比对硬化水泥浆体电导率的影响.随着水胶比增大,硬化水泥浆体孔隙溶液离子浓度降低、电导率降低,同时液相填充的孔隙率增大,导电传输介质水增加,有利于导电离子的传输,硬化水泥浆体电导率增大.

参考文献:

- [1] MEDEIROS-JUNIOR R A, LIMA M G. Electrical resistivity of unsaturated concrete using different types of cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 107: 11-16.
- [2] LI C, CHEN Q, WANG R L, et al. Corrosion assessment of reinforced concrete structures exposed to chloride environments in underground tunnels: Theoretical insights and practical data interpretations[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 112: 103652.
- [3] WANG Y, GONG F Y, UEDA T, et al. Theoretical model for estimation of ice content of concrete by using electrical measurements[J]. *Procedia Engineering*, 2014, 95: 366-375.
- [4] XIAO L Z, REN Z, SHI W C, et al. Experimental study on chloride permeability in concrete by non-contact electrical resistivity measurement and RCM[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 123: 27-34.
- [5] DONG B Q, ZHANG J C, WANG Y S, et al. Evolutionary trace for early hydration of cement paste using electrical resistivity method[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 119: 16-20.
- [6] TAILLET E, LATASTE J F, RIVARD P, et al. Non-destructive evaluation of cracks in massive concrete using normal dc resistivity logging[J]. *NDT&E International*, 2014, 63(4): 11-20.
- [7] GENG J, DING Q J, SUN B N, et al. Microstructural characteristics of concrete with high impedance and impermeability [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(4): 638-643.
- [8] NEITHALATH N, WEISS J, OLEK J. Characterizing enhanced porosity concrete using electrical impedance to predict acoustic and hydraulic performance[J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(11): 2074-2085.
- [9] SANISH K B, NEITHALATH N, SANTHANAM M. Monitoring the evolution of material structure in cement pastes and concretes using electrical property measurements [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 49: 288-297.
- [10] LIANG K, ZENG X H, ZHOU X J, et al. A new model for the electrical conductivity of cement-based material by considering pore size distribution[J]. *Magazine of Concrete Research*, 2017, 69(20): 1067-1078.
- [11] LI Q H, XU S L, ZENG Q. The effect of water saturation degree on the electrical properties of cement-based porous material[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 70: 35-47.
- [12] NEITHALATH N. Extracting the performance predictors of enhanced porosity concretes from electrical conductivity spectra [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(5): 796-804.
- [13] BUSSIAN A E. Electrical conductance in a porous medium[J]. *Geophysics*, 1983, 48(9): 1258-1268.
- [14] WANG X Y. Properties prediction of ultra high performance concrete using blended cement hydration model[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 64: 1-10.
- [15] CHEN Q, WANG H, JIANG Z W, et al. Quantitative prediction method for hydration products of cement containing silica fume with low water to binder ratios[J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2019, 47(7): 1031-1036.
- [16] MIGUEL Á S, ESTEBAN E, CRISTINA A. Alkali ion concentration estimations in cement paste pore solutions [J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(5): 992.
- [17] KUMAR P M, PAULO J M. Concrete microstructure, properties, and materials[M]. America: Prentice-Hall, 2013.
- [18] ZHU X P, QIAN C, HE B, et al. Experimental study on the stability of C-S-H nanostructures with varying bulk CaO/SiO₂ ratios under cryogenic attack[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 135: 106114.
- [19] RAJABIPOUR F. In situ electrical sensing and material health monitoring of concrete structures[D]. West Lafayette: Purdue University, 2006.
- [20] RAJABIPOUR F. Electrical conductivity of drying cement paste [J]. *Materials and Structures*, 2007, 40(10): 1143-1160.
- [21] BOCKRIS J O M, REDDY A K N. Modern electrochemistry [M]. America: Plenum, 1970.
- [22] SHI C J. Effect of mixing proportions of concrete on its electrical conductivity and the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or ASSHTO T277) results[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(3): 537-545.
- [23] STRUBLE L J. The influence of cement pore solution on alkali-silica reaction[D]. Purdue: Purdue University, 1987.
- [24] TAYLOR H. A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions [J]. *Advances in Cement Research*, 1987, 1(1): 5-17.
- [25] PARK K B, NOGUCHI T, PLAWSKY J. Modeling of hydration reactions using neural networks to predict the average properties of cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(9): 1676-1684.
- [26] TOMOSAWA F. Development of a kinetic model for hydration of cement[C]//Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement. Gothenburg: Harald Justnes Publisher, 1997: 51-58.
- [27] CHEN Q, WANG H, JIANG Z W, et al. The hydration model of ultra-high performance cementitious materials based on the shrinking-core model[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(8): 65-69.
- [28] TOMOSAWA F, NOGUCHI T, HYEON C. Simulation model for temperature rise and evolution of thermal stress in concrete based on kinetic hydration model of cement[C]//Proceedings of the 10th International Congress Chemistry of Cement. Gothenburg: Harald Justnes Publisher, 1997.
- [29] KIYOFUMI K, TOYOHARU N. Electric conductivity and chloride ingress in hardened cement paste[J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2016, 14: 87-94.
- [30] ZHANG Y, JIANG Z W, ZHU Y M, et al. Effects of redispersible polymer powders on the structural build-up of 3D printing cement paste with and without hydroxypropyl methylcellulose[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 267: 120551.

- [31] HE B, XIE M J, JIANG Z W, et al. Temperature field distribution and microstructure of cement-based materials under cryogenic freeze-thaw cycles [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 243:118-256.
- [32] 李闯, 范颖芳, 李秋超. 基于电化学阻抗谱的偏高岭土水泥性能研究[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(4):755-762.
LI Chuang, FAN Yingfang, LI Qiuchao. Performance of cement paste with metakaolin based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(4): 755-762. (in Chinese)
- [33] 陈克凡, 乔宏霞, 王鹏辉, 等. 氯氧镁水泥钢筋混凝土通电锈蚀的断裂性能分析[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(3):557-562.
CHEN Kefan, QIAO Hongxia, WANG Penghui, et al. Fracture behavior analysis of magnesium oxychloride cement reinforced concrete under electric corrosion [J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(3):557-562. (in Chinese)
- [34] MANCHIRYAL R K, NEITHALATH N. Analysis of the influence of material parameters on electrical conductivity of cement pastes and concretes [J]. *Magazine of Concrete Research*, 2009, 61(4):257-270.
- [35] MCCARTER W J, STARRS G, CHRISP T M. Electrical conductivity, diffusion, and permeability of Portland cement-based mortars[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(9):1395-1400.