

钢纤维水泥基材料的导电机理和水化特性

魏小胜¹, 肖莲珍², 李宗津², 隋同波³

(1. 华中科技大学土木工程与力学学院, 湖北 武汉 430074; 2. 香港科技大学土木工程系, 香港; 3. 中国建筑材料科学研究院, 北京 100024)

[摘要] 本文通过钢纤维水泥基早期电阻率的发展特点阐明了钢纤维水泥基水化特征和复合导电的机制, 钢纤维水泥基材料导电机理是液相离子导电和钢纤维电子导电的综合表现, 两者的贡献主要受基体电阻率和钢纤维掺量的影响, 其数学模型与 Fan 方程相近, 为导电混凝土的配合比设计奠定了理论基础。基体电阻率受孔隙率及孔中液相饱和程度的影响, 钢纤维掺量降低水泥基复合材料电阻率的规律符合抛物线下降的趋势。液相电解质分析表明氢氧根离子对离子导电的贡献较大。

[关键词] 钢纤维; 水化; 电阻率; 液相离子; 空隙率

[中图分类号] TU528.572 [文献标识码] A [文章编号] 1002-3550-(2006)04-0011-04

Conductive mechanism and hydration property of cement-based materials with steel fibers

WEI Xiao-sheng¹, XIAO Lian-zhen², LI Zong-jin², SUI Tong-bo³

(1 Dept. of Civil Engineering, Huazhong University of Science and Technology, 1037 Luoyu Road, Wuhan, China, 430074
2 Dept. of Civil Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear water Bay, Kowloon, Hong Kong
3 China Building Material Academy, Beijing, 100024, China)

Abstract: Electrical resistivity developments at early age were conducted on cement-based pastes reinforced with conductive steel fiber. The test showed that the conductive mechanism was the combination of liquid solution ion conductor and steel fiber electron conductor. The contribution mainly depended on the curing age and fiber volume fraction. The mathematical model was employed to fit Fan equation. That provided a theoretical foundation for conductive concrete mix design. The resistivity of the cement-based matrix was mainly influenced by the porosity and saturation degree of liquid in pore; the reduction curve between the bulk resistivity and the fiber volume met a decreased parabola. Liquid solution analysis showed that hydroxyl ion has a larger contribution to the ion conductivity in the pore liquid solution.

Key words: Steel fiber; hydration; electrical resistivity; liquid solution ions; porosity

1 前言

水泥基材料是一个由固相、孔和电解质液相组成的三相体系,其比例随时间变化,在微观结构上表现为孔结构的细化和孔隙率的降低,在物理形态上表现为从流态、塑性到硬化的转变过程,在力学性能上表现为能承受较小的力发展成为能承受较大的力的过程。在电阻率上表现为在较短的时间内下降至最低点,然后以S型曲线上升的过程。为建立各过程之间存在的密切关系,目前常采用力学法、量热法、差热分析法、形态学的方法、超声波法、压汞测孔法以及电的方法。这些方法除电的方法外都从某一侧面为研究水泥的水化提供了依据,电的方法因可以对水泥水化过程进行动态监测和反映水化体系中整个范围内孔的形成变化过程,为测试从宏观和微观的结构特征提供了一种有效的研究手段。

自1932年开始,电的方法已用于水泥基材料的水化、判断矿物外加剂、化学外加剂等对水泥水化的影响,这些研究定性地分析了水泥基材料的水化特性,并取得一些定性的结果^[1]。同时电的方法用于测定氯离子的渗透性来评定混凝土耐久性的研究也推动了电方法的发展^[2],碳纤维水泥基材料导电材料性能的研究更促进了混凝土电性能的研究和发展^[3,4]。近年来李宗津^[5,6]、魏小胜^[7,8,9,10]、张丽君、何真^[12]、马保国、许永和^[13]等用

无接触电阻率测量仪^[14]系统定量地研究了水泥净浆水化特征,指出水泥水化电阻率随时间发展曲线与孔结构的减少相关,并提出了从电阻率曲线等获得孔隙率发展曲线的定量方法^[7,11];基体的电阻率发展与强度发展曲线有相同趋势,从而提出了用电阻率快速评定水泥强度的方法^[9],并且发现水泥水化电阻率发展曲线的特征点与水化阶段相关^[5],为定量分析钢纤维导电材料对水泥基材料导电性能的影响打下了良好的基础。本文测定和对比了水泥基材料和钢纤维水泥基材料在早期水化期间的电阻率发展特性,阐明了钢纤维水泥基水化特征和导电机理,并用数学模型进行了拟合,从而为制备出满足需要的导电混凝土奠定了理论基础,对其他学者的工作进行了补充。

2 原材料和测试方法

2.1 原材料

本试验采用满足GB175-1999标准要求的P.O 52.5普通硅酸盐水泥,比重为3150 kg/m³,28d抗折强度为7.4 MPa,抗压强度为56.2 MPa。

钢纤维:武汉某公司产剪切波浪型钢纤维,长度30mm~40mm,直径0.6mm~0.7mm,长径比40~70,比重7.85,20时的电阻率为 $1.3 \times 10^{-4} \cdot m$ 。

2.2 样品制备

[收稿日期] 2005-09-23

[基金项目] 香港RGC(HKUST 6272/03E)和华中科技大学人才引进基金资助

· 11 ·

共准备四个水泥浆样品,一个空白样品和三个含钢纤维的样品。水泥浆的水灰比为 0.4, 钢纤维的计量以水泥净浆的体积百分比计,分别是 0%, 0.22%, 0.44% 和 0.88%。样品编号分别记为 P4-0, P4-0.22, P4-0.44, P4-0.88。水泥净浆用搅拌机拌和,首先快速拌料 2 分钟,然后慢速搅拌 2 分钟,再均匀地撒入称好的钢纤维,用手工拌和,随后将拌合料倒入电阻率仪配套的模具中并捣实,盖上盖以防样品自由水的蒸发,设置测试系统的记数间隔为每分钟一次,直到 24 小时。拌料和测试在 20 ± 2) 环境温度下进行,保持湿度为 100%。

2.3 测试方法

电阻率测定采用香港科技大学土木工程系李宗津等发明、由香港建维科技有限公司生产的无电极电阻率测定仪^[14],该仪器消除了传统方法易产生接触电阻、电极极化等问题,仪器由发生器、放大器、变压器、小电流传感器、样品模具、采集数据系统等组成,测试模型和模具尺寸见图 1。其基本原理是:由发生器和放大器在图 1 所示的变压器初级线圈上产生一定的电压,在变压器的次级线圈即环形模具上得到固定的环电压 V ,小电流传感器测得环电流 I 随水泥基材料的导电能力而变化,根据欧姆定理推导的电阻率公式,得到水泥基样品电阻率随时间变化的发展曲线。基体电阻率 公式推导过程见文献^[7,10]。

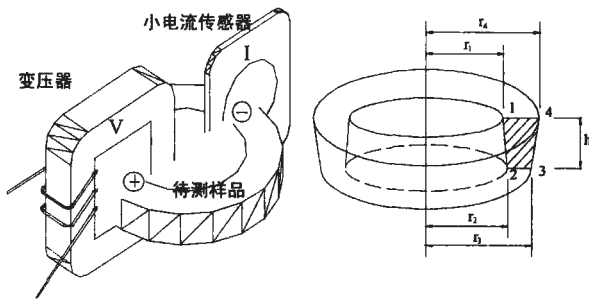


图 1 无电极电阻率测定仪测试模型和模具尺寸

3 试验结果和分析

3.1 养护龄期对钢纤维水泥基材料导电性的影响

分别测定钢纤维掺量为 0%、0.22%、0.44%、0.88% 的四组水泥基材料随时间发展的电阻率,测得的结果见图 2,从图 2 可以清楚地看出,所有试件电阻率随时间发展曲线的特征是先下降至最低点,然后以 S 型曲线增大,其中,钢纤维掺量为 0% 时,水泥基材料的电阻率随龄期的增长而增大的程度较显著,而且电阻率也较高,钢纤维掺量为 0.88% 时,材料的电阻率明显地较没有钢纤维的小,随龄期的延长其发展速度较缓慢。由图 2 进一步可知,在水泥基材料凝结前(约 8 小时前),各曲线的电阻率都很低,这是由于水泥与水拌合后迅速产生的 OH^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 等导电电解质,在较大的液相通道中自由地迁移,表现出很好的导电效果,随着水泥水化的继续,水泥基材料开始凝结,内部产生的空隙逐渐被水化产物填充,此时不掺钢纤维水泥基材料和钢纤维水泥基材料的导电性都有所下降,具体表现为电阻率的增长。随着水化龄期的延长,水泥基材料进一步硬化和孔隙进一步降低,不掺钢纤维水泥基材料的电阻率增长较快,电阻率发展曲线的斜率较大,而掺钢纤维水泥基材料的电阻率增长缓慢,电阻率曲线斜率很小。这是因为此时水泥基的内部孔隙进一步被填充,离子的迁移空间减少,导致电阻率

的增加。而掺钢纤维水泥基材料中含有钢纤维导电相,能够起到一定的导电作用,减缓了电阻率的增大。根据电阻率发展的微分曲线可将水化过程划分为溶解期、诱导期、凝结期和硬化期^[11],不掺钢纤维水泥基材料和掺钢纤维的水泥基水化特性点没有明显的改变,主要是由于钢纤维的掺入并没有明显地改变同水灰比水化基相的水化进程。

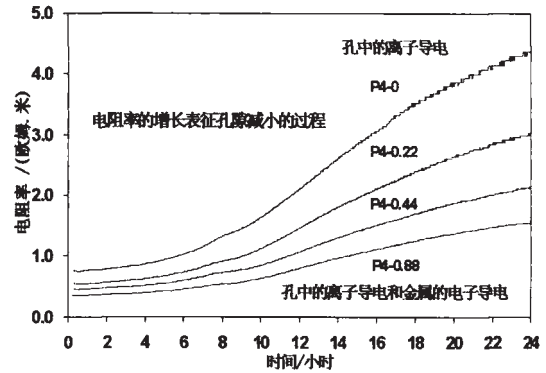


图 2 水泥基材料随时间发展的电阻率曲线

3.2 钢纤维掺量对水泥基材料导电性的影响

图 3 为试件电阻率在 12 小时和 24 小时随钢纤维导电材料体积分数的变化,由图 3 可见,当导电材料掺量在一定范围内,试件电阻率随钢纤维掺量的增加出现明显下降阶段,然后进入平缓下降阶段,其规律符合抛物线下降的趋势,平缓阶段的最小导电材料的掺量点可以叫饱和点或阈值点。基体的电阻率 ρ_m 越大(即龄期越长或材料越密实),明显下降阶段的下降速率越大,下降现象就越明显,饱和点向掺量增加的方向推移。复合材料电阻率的基本方程可以归纳为:

$$\rho_c = f(\rho_m, \rho_f, V_f) = f(\rho_0, \phi, m, \rho_f, V_f) \quad (1)$$

式中:

- ρ_c —钢纤维水泥基复合材料的电阻率;
- ρ_m —水泥基基体材料的电阻率;
- ρ_f —钢纤维的电阻率;
- V_f —钢纤维占整个体系的体积分数;
- ρ_0 —液相介质的电阻率;
- ϕ —水泥基材料的孔隙率,为时间的函数;
- m —水泥基材料的曲折度参数,随时间的增加有所增加。

从图的数据分析可知:12h 的 P4-0 样品(钢纤维掺量为 0%)的电阻率是该样品 24h 的 P4-0 样品电阻率 48%,掺 0.44% 钢纤维的 P4-0.44 样品 12h 的电阻率为 P4-0 样品 12h 电阻率

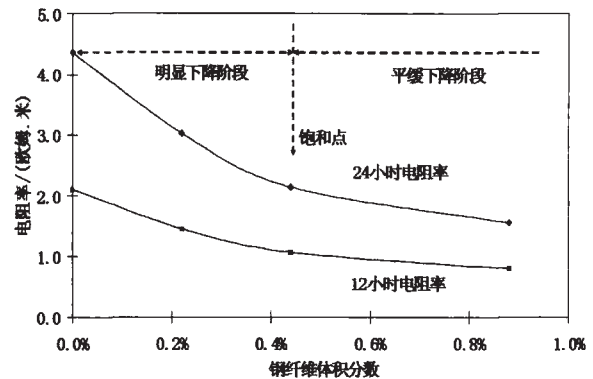


图 3 试件电阻率在 12h 和 24h 随钢纤维导电材料体积分数的变化

的51%。很显然龄期的增长伴随着孔结构的减小,从而带来了电阻率的增加;导电钢纤维通过自由电子的迁移引起了电阻率的下降,下降幅度比较明显。

3.3 数学模型

为进一步研究水泥基导电材料总电阻率 P_c 与水泥基导电相电阻率 P_m 和导电相电阻率 P_f 的定量关系,用常见的4个模型对该两相复合材料数据进行了分析。

1) 串联模型 (Series Model)

两相相互串联,它得到复合材料电阻率的上限值,这个模型又叫混合法则,复合材料的电阻率由下列方程计算:

$$\rho_c = V_m \rho_m + V_f \rho_f \quad (2)$$

式中:

V_m —基体占整个体系的体积分数;

2) 并联模型 (Parallel Model)

两相相互并联,它得到复合材料的电阻率的下限值,复合材料的电阻率由下列方程计算得到:

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{V_m}{\rho_m} + \frac{V_f}{\rho_f} \quad (3)$$

3) Maxwell-Wagner 方程^[15]:

这个模型由球形导电体在一个绝缘介质中而得到

$$\rho_c = \rho_m \frac{2\rho_m + \rho_f - 2V_f(\rho_m - \rho_f)}{2\rho_m + \rho_f + V_f(\rho_m - \rho_f)} \quad (4)$$

4) Fan 的方程^[16]:

描述了各种形状导电体,可以表达为:

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{V_m^i}{\rho_m} + \frac{V_f^j}{\rho_f} + \frac{1 - V_m^i - V_f^j}{\rho_m V_m + \rho_f V_f} \quad (5)$$

其中 i 和 j 是变化于 1.5 和 4 之间的系数,增加 i 值可稍微提高电阻率,但是增加 j 值将大大增加电阻率。

各种预测方法结果与实测数据进行了比较,结果显示在图 4 和图 5 中,可知串联模型和 Maxwell-Wagner 模型数据非常接近并明显地高估了整体电阻率,而并联模型低估了整体电阻率。仅 Fan 模型与水泥基复合材料的实测数据比较接近。

结果表明,随着龄期的延长,基体电阻率变大时,拟合系数 j 值增大。本试验中样品 12h 的电阻率随钢纤维导电材料体积分数的变化(见图 4)与 Fan 模型拟合后得 $i=2, j=1.9$ 24 小时的电阻率随钢纤维导电材料体积分数的变化(见图 5)与 Fan 模型拟合后得 $i=2, j=2$ 。

通过这四个模型的分析可知:串联模型给出了上限,并联模型给出了下限,实测数据介于它们之间,与 Fan 模型比较接近。

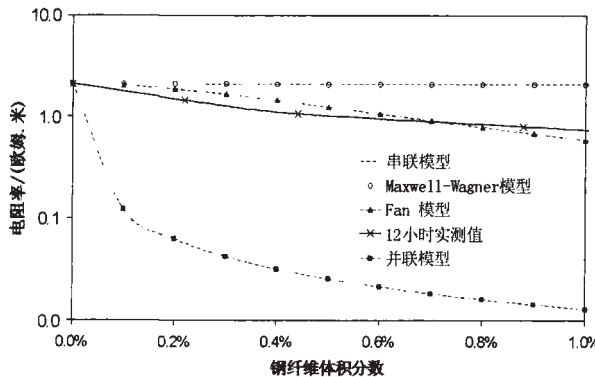


图 4 12 小时的电阻率随钢纤维导电材料体积分数的变化,实测值与各模型预测值的比较

近。因此,可基于 Fan 模型和单个材料的电特性及体积分数可

计算出复合材料的电特性,设计出合理的导电水泥基材料。

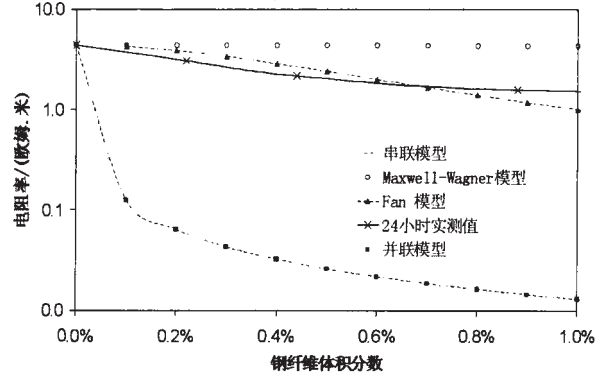


图 5 24h 的电阻率随钢纤维导电材料体积分数的变化,实测值与各模型预测值的比较

3.3 孔结构中电解质的导电特性及化学成分

离子在水泥基材料中的导电不仅取决于水泥基材料的孔结构,还取决于孔结构液相中的离子种类和离子浓度。为进一步了解液相电解质随时间的变化特性,在水泥浆的不同水化时间点 10min, 20min, 40min, 60min, 80min, 100min, 130min, 160min, 180min 从水泥浆中抽取或榨取电解质溶液。溶液样品用于测定 20 对应的水泥浆液相电阻率,并分析其主要离子浓度,测试结果见图 6,图中 S-P0.4 为水泥浆 P4-0 样品的液相,第二纵坐标对应液相电阻率,第一纵坐标对应液相的离子浓度。

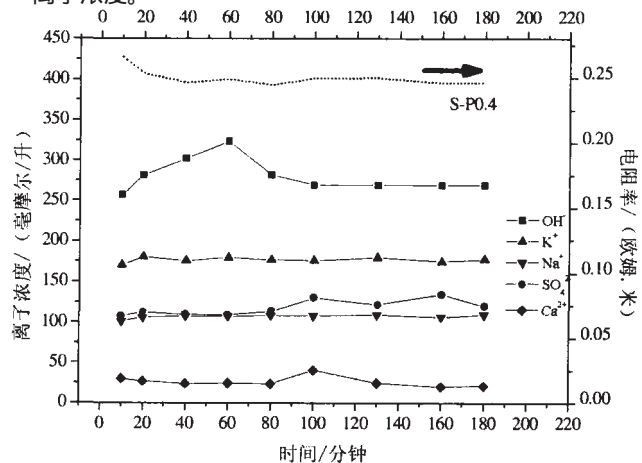


图 6 液相电阻率和离子变化

液相电阻率随时间变化规律为先下降,40 分钟后变化较小。液相电解质主要离子有 OH^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} ,液相中铝酸根和硅酸根离子的浓度非常低,与有关文献水泥浆孔隙中的溶液化学成分比较接近。水化一定时间后,水化产物主要消耗溶液中的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 和铝酸根离子、硅酸根离子,并且达到新的溶液补充,尽管随着水泥水化龄期的延长,孔结构趋于密实化,但液相总离子浓度变幅较小。

通过查得相应离子的当量电导率和图 6 中的离子浓度可计算出各离子的电导率,然后计算出各离子对整个电导的贡献,以 S-P0.4 样品 1) 小时的溶液为例,可计算得到如图 7 所示的各离子对电导的贡献图。从图 7 可知, $[OH^-]$ 对离子的导电贡献达到 70% 以上。

其它 3 个掺钢纤维样品的液相与对比样品的液相几乎相同,这是由于这些样品有相同的水灰比,钢纤维不影响离子浓度。

混凝土管理信息系统软件的开发人员应以高度敬业精神继续努力做好软件优化和完善工作,不要因为暂时推广困难而失去信心,应该看到各行各业的计算机应用软件开发工作在我国都是大有前途的。

最后笔者呼吁有关单位应从行业发展的大局出发,妥善解决好搅拌站控制系统与管理信息系统的接口问题,否则,脱节的信息管理系统软件做得再好也只是摆设,这样的系统给管理人

·上接第 13 页·

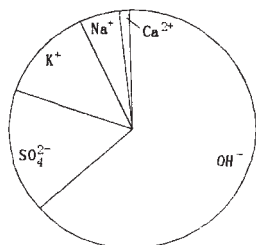


图 7 S-P0.4 液相中各离子对电导的贡献图

总之,龄期的增长使得水泥基材料的孔隙率减小,电阻率增加,加入钢纤维使水泥基材料的电阻率明显降低,液相电阻率随时间的变化较小,液相离子中[OH⁻]对液相导电贡献占绝对优势,对整个复合材料来说,当液相在孔中的饱和程度为 100% 时,孔隙率及导电材料的掺量与其导电特性对材料的导电性能影响最大,数学模型符合 Pan 模型。

4. 结论

(1) 钢纤维水泥基电阻率随时间发展曲线与硅酸盐水泥基的相似,表现为在较短的时间内下降至最低点,然后以 S 型曲线上升。

(2) 钢纤维水泥基电阻率随时间发展曲线总是低于硅酸盐水泥基电阻率曲线,其原因为钢纤维水泥基导电机理不仅具有液相离子导电还有钢纤维的金属电子导电。钢纤维对降低水泥基材料的电阻率比较显著,掺量 0.44% 的钢纤维约降低早龄期水泥基材料 50% 的电阻率。

(3) 掺钢纤维水泥基的电阻率与钢纤维含量成抛物线下降趋势,试件电阻率随钢纤维掺量的增加出现明显下降阶段,然后进入平缓下降阶段。

(4) 数学模型表明钢纤维水泥基材料的电阻率与钢纤维含量下降的关系和 Fan 方程基本相近, j 值随着基体电阻率的增加而增加。

(5) 液相离子中[OH⁻]对液相导电贡献占 70% 以上,该离子是液相电导的主要离子。

[参考文献]

[1] 许仲梓. 水泥混凝土电化学进展——交流阻抗谱理论[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(2): 173-180.
 [2] 冯乃谦, 邢锋. 高性能混凝土的氯离子渗透性和导电性[J]. 混凝土, 2001, 146(11): 3-7.

员带来了工作上不便,很难真正融入公司的管理之中。

[作者简介] 岑君秀, 1967 年生, 女, 1989 年毕业于浙江大学, 高级工程师, 工程硕士, 长期从事混凝土搅拌站(站)等水利水电施工设备、计算机网络控制及电气工程设计研究工作

[单位地址] 杭州市学院路 102 号 310012)

[联系电话] 0571-88081265, 13515815026

[3] 杨元霞, 刘保举. 导电混凝土及机敏混凝土电阻测试中电极的研制[J]. 混凝土与水泥混凝土, 1997(2): 8-9
 [4] 陈兵, 吴科如, 姚武. 纤维增强混凝土导电性能的研究与应用[J]. 混凝土, 2002, (7): 23-26.
 [5] LI Zongjin, WEI Xiaosheng, LI Wenlai. Preliminary Interpretation of Hydration Process of Portland Cement Using Resistivity Measurement [J]. ACI Materials Journal, 2003, 100(3): 253-257.
 [6] LI Zongjin, WEI Xiaosheng. The Electrical Resistivity of Cement Paste Incorporated with Retarder [J]. Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition, 2003, 18(3): 76-78.
 [7] WEI Xiaosheng. Interpretation of Hydration Process of Cement-based Materials Using Electrical Resistivity Measurement [D]. Hongkong: Hong Kong University of Science and Technology, 2004.
 [8] 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.
 [9] 魏小胜, 肖莲珍, 李宗津. 电阻率法快速测定水泥强度的原理 [A]. HPC2002 第四届全国高性能混凝土学术研讨会论文集 [C]. 2002, 183-186
 [10] WEI Xiaosheng, LI Zongjin. Non-contacting Resistivity Measurement for Hydration of Cement-based materials [A]. In: DHIR R K, et al. eds. Role of cement science in sustainable development [C]. London: Thomas Telford Ltd., 2003, 81-92.
 [11] WEI Xiaosheng, LI Zongjin. Study on Hydration of Portland Cement with Fly Ash Using Electrical Measurement [J]. Materials and Structures, 2005, 38(277): 411-417.
 [12] 张丽君, 何真, 梁文泉. 电阻率法研究矿物掺合料对水泥早期水化的影响[J]. 混凝土, 2004, 173(3): 32-35.
 [13] 马保国, 许永和, 董容珍, 张丽. 三聚磷酸钠对硅酸盐水泥初始水化历程的影响[J]. 混凝土, 2004, 181(11): 3-4.
 [14] LI Zongjin, LI Wenlai. Contactless, Transformer-based Measurement of the Resistivity of Materials [P]. US Patent, 6639401, 2003-10-28.
 [15] BONANOS N., LILLEY E. Conductivity Relaxations in Single Crystals of Sodium Chloride Containing Suzuki Phase Precipitates [J]. Journal of Physical and Chemical Solids, 42(10): 943-952
 [16] FAN Z. A New Approach to the Electrical Resistivity of Two-phase Composites [J]. Acta Metallurgica Et Materialia, 1994, 43(1): 43-49

[作者简介] 魏小胜, 1964 年生, 男, 博士, 副教授。

[单位地址] 武汉珞瑜路 1037 号 430074)

[联系电话] 027-87393312, 13016468020 E-mail: weixiaosheng@gmail.com