

高阻抗超高性能混凝土的交流阻抗特性及其等效电路模型

何 倍, 陈 庆, 何 丽, 宋法成, 蒋正武

(先进土木工程材料教育部重点实验室, 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘 要: 为预防地铁运营产生的杂散电流对混凝土结构造成腐蚀损伤, 制备出 28 d 电阻率大于 3 k Ω /m 且抗压强度大于 120 MPa 的地铁工程用高阻抗超高性能混凝土(HI-UHPC), 通过交流阻抗谱揭示了不同因素对 HI-UHPC 交流阻抗性能的影响, 最终提出了适用于 HI-UHPC 的等效电路模型。结果表明: 钢纤维和 PVA 乳胶粉的掺入可显著提高 HI-UHPC 的抗压强度。普通水泥基材料的高频弧在水化 10 h 时出现, HI-UHPC 的高频弧则在水化 1 h 时出现。钢纤维会使 HI-UHPC 内部形成钢纤维搭接而成的导电通道, 增加自由电子转移的可能并降低基体体积电阻。PVA 乳胶粉在 HI-UHPC 内部会形成基体-PVA 乳胶粉膜界面并改变孔结构, 减少其内部的有效导电路径, 最终提高 HI-UHPC 的阻抗。HI-UHPC 的等效电路模型由连导电通路、不连导电通路以及绝缘路径组成。随着龄期的增长, 水化产物和聚合物膜逐渐形成, 基体内自由水被消耗, 孔隙结构逐渐致密, 导致孔隙中载流子的传输通道被阻断, 使得连导电通道的电阻和非连导电通道的电阻逐渐变大, 而非连导电通道的电容和绝缘导电基体的电容逐渐减小。

关键词: 高阻抗; 超高性能混凝土; 交流阻抗谱; 等效电路模型

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0492-11

网络出版时间: 2022-01-20



Alternating Current Impedance Characteristics and Its Equivalent Circuit Model of High-Impedance and Ultra-High Performance Concrete

HE Bei, CHEN Qing, HE Li, SONG Facheng, JIANG Zhengwu

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

Abstract: In order to prevent and control the corrosion damage of concrete structure caused by the stray current generated of metro operation, a high-impedance and ultra-high performance concrete (HI-UHPC) with 28-day resistivity of greater than 3 k Ω /m and compressive strength of greater than 120 MPa was prepared for subway engineering. The parameter influences on the alternating current (AC) impedance performance of HI-UHPC were investigated by AC impedance spectroscopy. An equivalent circuit model suitable for HI-UHPC was proposed. The results show that the compressive strength of HI-UHPC can be improved by adding steel fiber and PVA emulsion powder. The high-frequency arc of ordinary cement-based materials appears at 10-h hydration, while that of HI-UHPC appears at 1-h hydration. The addition of steel fiber can form the conductive channels via overlapping steel fiber in HI-UHPC, increase a possibility of free electron transfer and reduce the volume resistance of the matrix. When PVA emulsion powder is added into HI-UHPC, the interface between the matrix and PVA emulsion powder film is formed, changing the pore structure, reducing the effective conductive path in the interior of HI-UHPC, and ultimately improving the impedance performance. The equivalent circuit model of HI-UHPC consists of connected conductive path, disconnected conductive path and insulated path as well. As the ages increase, the hydration products and polymer films gradually form, the free water in the matrix consumes, and the pore structure becomes dense, leading to the blocking of the carrier transport channels in the pores. The resistance of connected conductive channel and the resistance of unconnected conductive channel increase, while the capacitance of unconnected conductive

收稿日期: 2021-04-14。 修订日期: 2021-05-10。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0705404); 国家自然科学基金资助项目(51878480, 52078369); 中央高校基本科研业务费专项资金资助。

第一作者: 何 倍(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 蒋正武(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-04-14. Revised date: 2021-05-10.

First author: HE Bei (1993—), male, Doctoral candidate.

E-mail: beihe@tongji.edu.cn

Correspondent author: JIANG Zhengwu (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jzhw@tongji.edu.cn

channel and the capacitance of insulating conductive matrix decrease.

Keywords: high impedance; ultra-high performance concrete; alternating current impedance spectrum; equivalent circuit model

近年来,我国地铁工程建设步伐逐渐加快,对构建和完善可快速响应的城市轨道交通网络起到至关重要的作用。已建地铁线路在极大缓解城市交通拥挤的同时,如何确保地铁结构混凝土安全、稳定、耐久服役也是制约着未来地铁工程项目健康、耐久及可持续发展的关键。目前我国地铁普遍采用直流牵引供电系统,回流通道走行轨对地不可能完全绝缘,会导致部分电流泄漏,产生杂散电流^[1]。同时地铁结构长期处于地下较深处且地下水丰富,这些杂散电流会影响通信系统运行、腐蚀地下金属管道并使混凝土结构受损^[2]。而混凝土结构一旦出现损伤,其维护极其困难,且易引发交通隐患。传统的解决方法为采用防水绝缘护套“围堵”杂散电流,然而该技术施工工序复杂,维修困难且成本高。因此,设计并开发出基于高耐久性能需求的绝缘混凝土不失为一种理想的预前防控措施。研究证实^[3],通过提高铁道床混凝土的电阻率,制备出 28 d 电阻率大于 3 k Ω /m 的高阻抗超高性能混凝土(HI-UHPC)便是预防地铁杂散电流腐蚀的一种经济简单且行之有效的技术。

超高性能混凝土(UHPC)是由水泥、掺合料、骨料、水和纤维等原材料制成的集高强、高抗渗性和高耐久性于一体的水泥基复合材料,也是一种可持续的新型绿色建筑材料^[4-5]。若赋予其高电阻率特性,便能很好地弥补普通混凝土自重大、易开裂及耐久性差等缺陷,为未来铁道床混凝土提供优质选择^[6]。前期研究发现,通过添加绝缘添加剂^[7]、粉煤灰^[8-10]、硅灰^[10]、偏高岭土^[10]、矿粉和胶乳^[10]等可提高普通混凝土的电阻率并制备出绝缘混凝土,其中多种掺合料复合提升效果甚为显著^[11-12]。此外,降低水胶比和孔溶液饱和度同为提高混凝土电阻率行之有效的方法。低水胶比下,混凝土的水化产物晶体生长空间受限,晶粒细致且结构紧密,其电阻率显著提高^[13-14]。由于混凝土主要导电介质为孔隙溶液离子,当孔溶液饱和度降低时,孔隙自由水减少,载流子迁移的路径变窄甚至中断,混凝土电阻率增大^[15]。当硫铝酸盐混凝土在饱和度小于 50%时,电阻率和饱和度之间几乎呈线性关系;当饱和度在 50%以上时,电阻率和饱和度呈指数函数关系^[16]。虽然通过掺入掺合料或改变水胶比及孔溶液饱和度可实现混凝土的高电阻率,但仍逊色于

UHPC,通过利用纳米 SiO₂ 改性钢纤维可制备 HI-UHPC,其电阻率达 200 Ω /m 以上^[17],但其电阻率仍有待提高。

由于 HI-UHPC 具有电阻率高、孔隙率低、结构致密、增强纤维体积小且杂乱分布的特点,表现为介电材料而非理想的电阻特性,常规测试方法难以准确表征其介电性能^[18-20],而采用交流阻抗谱技术对水泥基材料的介电性能、内部微结构以及水泥水化过程进行无损表征尤为可行^[21-23]。目前,大多数研究者聚焦于研究普通混凝土的交流阻抗特性,针对高阻抗超高性能混凝土的研究几乎仍处于空白。普通混凝土对应的 Nyquist 谱是由高频的半圆弧和低频的直线段组成的经典 Randles 曲线^[24-26],而 HI-UHPC 是在普通混凝土的基础上通过降低水胶比和掺入增强纤维等优化组成配制而成,导电纤维的掺入会影响 UHPC 的阻抗谱,使得其阻抗弧明显分化^[27-29]。基于此,通过优化 UHPC 配合比组成制备出高电阻率的地铁工程用 HI-UHPC,测试了其在不同龄期下的阻抗谱的动态变化,并利用等效电路法表征了其不同龄期下各阻抗参数的演变规律。

1 实验

1.1 原材料

水泥:江南小野田水泥有限公司生产的 P-II 52.5 硅酸盐水泥,密度为 3 050 kg/m³,比表面积为 398 m²/kg。硅灰:上海天恺硅粉材料有限公司生产的 970U 硅灰,SiO₂ 含量 96.2%,比表面积 20 464 m²/kg。矿粉(GGBS):宝田新型建材有限公司产的 S95 矿渣微粉,密度 2 860 kg/m³,比表面积 498 m²/kg,胶凝材料化学组成如表 1 所示。石英砂:上海胜阔建筑材料有限公司生产的 40~70 目和 70~100 目的石英砂。减水剂:上海英杉新材料科技有限公司生产的 PC-200 型聚羧酸减水剂,减水率 $\geq$ 23%。钢纤维:江西大业金属有限公司生产的直线型金色镀铜钢纤维,长径比 65,直径 0.2 mm,长度 13 mm,密度 7 850 kg/m³,弹性模量 200 GPa。PVA 乳胶粉:臣启化工科技有限公司生产的白色粉末状 PVA 乳胶粉,熔点 230~240 $^{\circ}$ C。

1.2 制备

将水泥、硅灰、矿粉预先干拌 1 min,随后加入石英砂继续搅拌 2 min,待干料搅拌均匀后加入混合

均匀的水和减水剂继续搅拌 5~8 min, 待混合物成流动浆体时缓慢而均匀加入钢纤维并持续搅拌 3~5 min, 待钢纤维分散均匀后加入 0.5% PVA 乳胶粉并继续搅拌 3~5 min, 最后将其成型在 40 mm×

40 mm×160 mm 的模具中, 并在固定位置预埋两个或 4 个网状不锈钢片。成型后试件表面覆盖塑料薄膜防止水分蒸发, 24 h 后脱模并移入标准养护室养护至测试龄期, HI-UHPC 的配合比如表 2 所示。

表 1 胶凝材料的化学组成

Table 1 Chemical composition of cementitious materials

w/%

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Loss
Cement	20.9	4.56	3.23	65.0	0.647	2.65	0.080 3	0.871	2.061 7
Silica fume	96.2	0.191	0.101	0.331	0.571	1.3	0.189	0.332	0.785
GGBS	33.6	12.6	0.343	42.0	6.02	4.09	0.284	0.254	0.809

w is mass fraction.

表 2 HI-UHPC 的配合比

Table 2 Mix proportion of HI-UHPC

kg/m³

Sample No.	Cement	Silica fume	GGBS	Water reducer	Water	Fine quartz sand	Coarse quartz sand	Steel fiber	PVA emulsion powder
J0	800	80	220	2.0	330	176	704	0	5.5
WF1	800	80	220	6.6	198	176	704	70	
WFP1	800	80	220	6.6	198	176	704	70	5.5
WFP2	800	80	220	6.6	198	176	704	140	5.5

1.3 方法

采用伏安法测试 HI-UHPC 的四点直流电阻率, 内部两电极连接电压表, 外部两电极接入 120 V 直流电源和电流表, 考虑到混凝土材料的电介质特性(即通直流电会发生极化现象^[30]), 采用通电后 1 min 的稳定电阻值, 最后将测试的电阻值换算为电阻率。采用武汉科思特仪器股份有限公司生产的 CS350H 电化学工作站测试了不同龄期 HI-UHPC 的交流阻抗参数, 用夹子将测试导线固定于网状不锈钢片顶端。测试电压为 10 mV, 频率范围为 0.1 Hz~1 MHz, 采用对数扫描, 每个频率数量级取 10 个点。所有试样在测试前擦掉试件表面水分使其处于饱和面干状态。根据《水泥胶砂强度检验方法(ISO)》(GB/T 17671—2020)的方法, 采用 Bairoe 电子万能试验机测试 HI-UHPC 在 28 d 时的抗折强度和抗压强度。

2. 混凝土交流阻抗谱演变规律

2.1 力学性能与电阻率

不同组试件的力学性能与电阻率测试结果如图 1 所示。相较于基准组, 除 WFP1 组抗折强度略有降低外, 其他组的力学性能均随着水胶比的降低以及钢纤维与 PVA 乳胶粉的掺入显著提高。WF1、WFP1 和 WFP2 组 28 d 抗折强度与抗压强度分别提高了 5.59%、-3.81%、24.38%以及 30.29%、38.47%、45.39%。由此说明 PVA 乳胶粉对试件的抗折强度不利而对抗压强度提升效果明显, 而试件的抗折强度

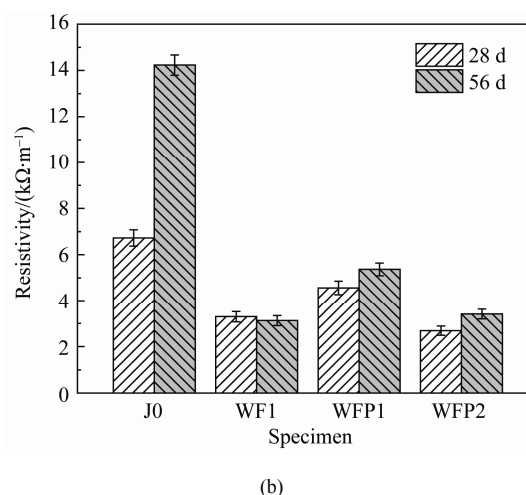
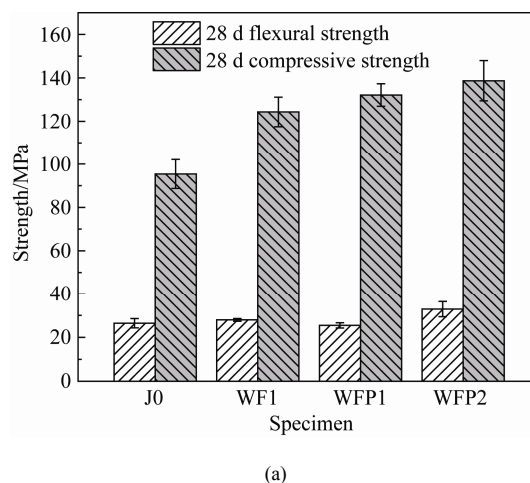


图 1 HI-UHPC 的物理性能

Fig. 1 Physical properties of HI-UHPC

与抗压强度会随着钢纤维的掺入呈增加趋势, 且 HI-UHPC 抗压强度满足设计的 28 d 强度要求值 120 MPa。J0、WF1、WFP1 和 WFP2 组 28 d 电阻率分别为 6 724, 3 292, 4 560 Ω/m 和 2 688 Ω/m , 其 56 d 电阻率分别为 14 234, 3 123, 5 362 Ω/m 和 3 406 Ω/m 。J0、WF1 和 WFP1 的 28 d 电阻率均满足本设计要求的 3 000 Ω/m 。其中 J0 组电阻率最高, 其原因在于即使基准组内部存在较其它组多的水分。但由于未掺钢纤维而使得孔隙水之间不能形成导电通道, 加之乳胶粉也会对孔隙水存在分隔阻碍作用, 故在两者综合影响下表现出 J0 组的电阻率明显高于其他组结果。此外, 水泥浆体内的聚合物会随着水化的进行以及自由水的减少, 逐渐被限制在孔隙中, 随着水化继续进行, 聚合物颗粒絮凝在一起, 在水泥颗粒表面形成膜, 降低水泥基材料孔隙连通性, 从而提高电阻率^[31]。

2.2 水化前期

图 2 和图 3 分别为普通混凝土和掺 1% 钢纤维 HI-UHPC 在水化前 24 h 的 Nyquist 谱, 其反映了不同频率下阻抗的实部(Z')和虚部(Z'')之间的关系。普通混凝土水化前 5 h, 其阻抗特征谱是一条近似倾斜的直线, 此时未完全水化的塑性基体在通交流电的情况下等价于电阻与电容相串联的元件。其原因在于水化前期的水泥浆体中富含大量的水分, 此时浆体的阻抗值远低于电极板的阻抗值, 还未形成足够的固-液界面, 因此只存在离子的迁移和扩散而不发生电化学反应, 故一般不会出现高频半圆。高频端与实轴的交点为浆体的孔隙溶液电阻^[21], 随着水化的进行向右移动。当水化龄期到 10 h 时, 左侧高频区开始出现一个圆弧, 右侧低频区则是一条倾斜的直线, 初步呈现 Randles 特征。当龄期为 1 d 时, 该现象变得更加明显, 这是因为水化产物会随着水化的进行而开始聚集, 形成网状结构并开始出现明显固-液界面, 从而导致基体内部电荷传递受阻, 使得基体电阻值逐渐增大。HI-UHPC 相较于普通混凝土的 Nyquist 谱存在较大差异, HI-UHPC 从水化 1 h 开始, 高频段就存在高频弧, 其原因在于掺入钢纤维形成了纤维-浆体界面。在水化龄期为 1 d 时, HI-UHPC 的 Nyquist 谱又出现了 1 个由高频弧、中频弧和低频倾斜直线组成阻抗弧。一般而言, 中频弧是随着水化的进行而产生的, 由水化产物产生而形成新界面导致。此外, 普通混凝土与 HI-UHPC 在水化前 10 h 变化趋势相似, 均在高频极限出现负电容。这是因为电极表面存在水偶极子的定向排列

所致, 在极高频率下, 电极表面定向偶极子的运动跟不上电场的运动而产生的阻滞作用。对于低频的倾斜直线, 也有学者^[32]认为其与水泥基体和电极的界面过渡区的极化效应有关, 该直线段是低频产生的大圆弧的一部分。

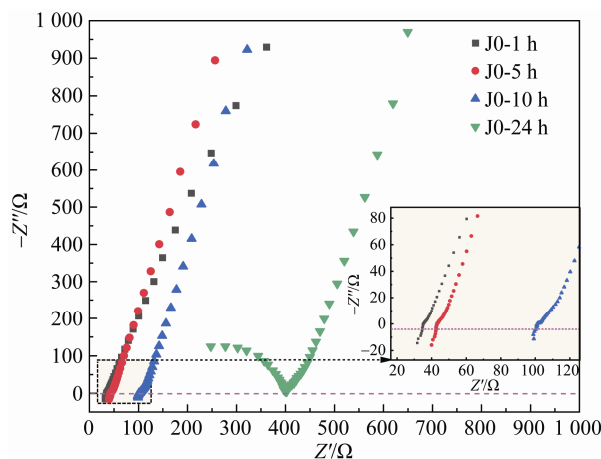


图 2 普通混凝土水化前 24 h 的 Nyquist 谱

Fig. 2 Nyquist curves of ordinary concrete before 24 h hydration

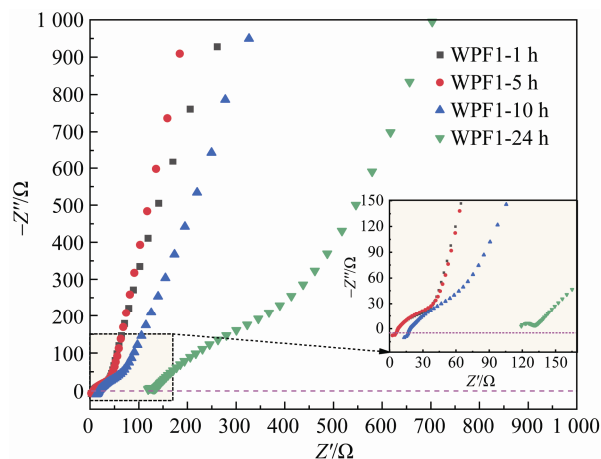


图 3 UHPC 水化前 24 h 的 Nyquist 谱

Fig. 3 Nyquist curves of HI-UHPC before 24 h hydration

图 4 和图 5 分别为普通混凝土和掺 1% 钢纤维 HI-UHPC 水化前 24 h 相位角(θ)与频率的关系。相位角描述了外加电场与混凝土内部偶极子、离子晶体和载流子(离子和电子)响应之间的滞后和延迟。随着频率的增加, 由于偶极子和载流子的摩擦效应和惯性效应, 导致其不能跟随外部磁场的变化而变化, 产生磁滞现象。而普通混凝土与 HI-UHPC 的相位角与频率的变化相同点为: 混凝土在水化前 10 h 时, 相位角在高频存在正值, 这是由于高频负电容导致的。在频率低于 1 Hz 时, 都具有较高的相位角。

在 1 Hz~100 kHz, 相位角随着频率的降低而略有增加。低频和高频的相位角特征与电极界面和水泥基体的极化过程松弛有关。两者的不同点是 HI-UHPC 在中频段有明显的不同幅度的峰, 峰的个数与时间常数有关。中间频率的单峰是钢纤维与基体界面极化产生的, 会受纤维用量和纤维几何特性的影响^[31]。

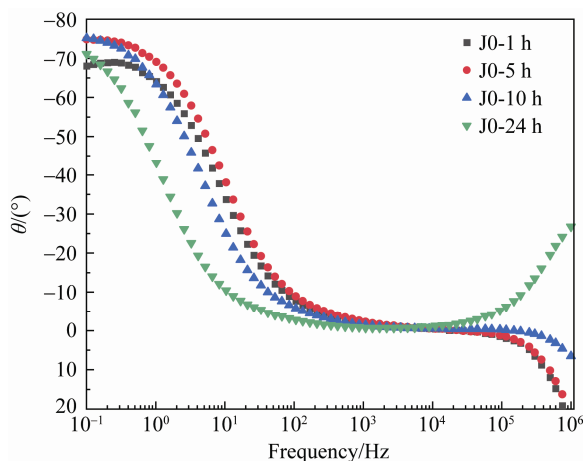


图 4 普通混凝土水化前 24 h 的 Bode 曲线

Fig. 4 Bode curves of ordinary concrete before 24 h hydration

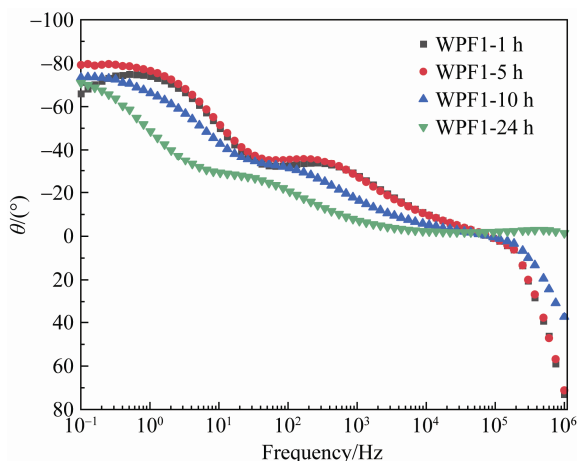


图 5 UHPC 水化前 24 h 的 Bode 曲线

Fig. 5 Bode curves of HI-UHPC before 24 h hydration

2.3 水化后期

图 6 和图 7 分别为普通混凝土和掺 1% 钢纤维 HI-UHPC 在水化后 24 h 的 Nyquist 谱。不同龄期的普通混凝土谱特征均表现出左边高频段为偏转的半圆弧, 而右边低频段为一条倾斜的直线。随着龄期的增长, 半圆弧的完整度不断加强, 而右边的低频段直线的斜率不断减小。史美伦^[21]认为该区域由物质传输控制, 随着水化的增长, 混凝土中的孔隙不断被水化产物填充, 扩散阻抗增加。同时, 高频弧与低频直线的交点横坐标也不断增大, 交点出现的频率不断降低。高频圆弧直径随着龄期不断增大,

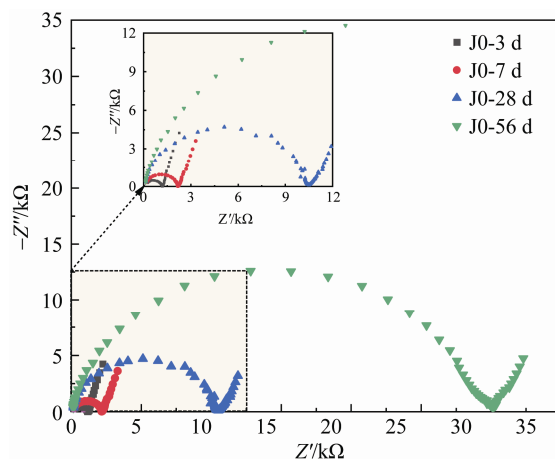


图 6 普通混凝土水化 24 h 后的 Nyquist 谱

Fig. 6 Nyquist curves of ordinary concrete after 24 h hydration

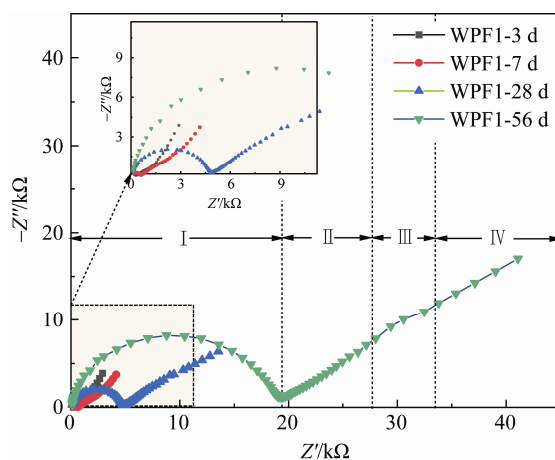


图 7 UHPC 水化 24 h 后的 Nyquist 谱

Fig. 7 Nyquist curves of HI-UHPC after 24 h hydration

其原因在于持续水化反应产生的水化产物会逐渐堵塞硬化水泥基体中的孔隙, 从而使得基体内部孔隙率降低。同时, 由于水泥熟料在水化进程中会不断溶解成多种离子并不断反应生成不同的水化产物, 使得孔隙溶液中的游离离子数量与浓度显著降低^[33]。

HI-UHPC 不同于普通混凝土, 其阻抗特征基于几何形状可划分为 4 部分^[34]: I 区域的高频弧、II 区域的中频弧、III 区域的低频弧和 IV 区域的直线段(本文仅给出 56 d 区域划分图, 见图 7)。高、中、低频弧的直径几乎均随龄期的增长而不断增大, 反映了硬化水泥基体内部微结构的逐渐密实过程。在 I 区域测试频率不变的情况下, 随着龄期的增长高频弧完整度越来越高, 要测试 3 d 和 7 d 完整的高频弧需要更高的频率。II 区域中频弧和 III 区域低频弧之间存在部分卷积^[32]。IV 区域的线性段斜率随着龄期的增加逐渐降低, 而 HI-UHPC 的各龄期的直线段斜率均小于普通混凝土, 其原因在于混凝土水胶比小、内

部孔隙率小、孔隙迂曲度大以及扩散阻抗大所致。

此外, HI-UHPC 在不同区域的交点横坐标以及交点对应的频率变化规律与普通混凝土大致类似, 其中 III 区域和 IV 区域各龄期阻抗特征出现的频率范围一致, III 区域出现的频率范围为 0.3~0.8 Hz, IV 区域的频率范围则为 0.1~0.2 Hz。研究发现^[35]混凝土中添加导电纤维而引起的最明显变化是将 1 个圆弧分为 2 个弧, 且均出现在频率大于 1 Hz 时, 其中高频弧反映了硬化基体特性, 而低频弧反映的是孔结构阻抗。掺入钢纤维和 PVA 乳胶粉的混凝土则分化形成 3 个弧, 高频弧和中频弧出现在频率大于 1 Hz 时, 低频弧出现在频率小于 1 Hz, 而这些弧与基体内部结构特征息息相关。PVA 乳胶粉掺入至水泥基材料后会在基体内形成新的基体-PVA 乳胶粉膜界面, 改变离子扩散规律, 最终使得 HI-UHPC 基体与孔隙结构的交流阻抗响应发生分离并形成新的圆弧。

图 8 和图 9 分别为普通混凝土和掺 1% 钢纤维 HI-UHPC 水化 24 h 后相位角与频率的关系。对于普通混凝土, 整体而言相位角随着频率的降低而呈先降低而后保持稳定, 最后急剧增大的趋势。高频区的相位角随着频率的减小而减小, 中频区的相位角几乎都是小于 10°, 频率低于 1 Hz 时则具有较高的相位角。随着龄期的增大, 最小频率 0.1 Hz 对应的相位角越小。对于 HI-UHPC, I 区相位角随着频率的降低而降低; II 区相位角随着频率的降低而增加, 在龄期为 3 d 和 7 d 时相位角存在明显的单峰; III 区相位角也是随着频率的降低而增加, 且存在 1 个单峰, 其峰值随着龄期的增加而降低; IV 区相位角随着频率降低而快速增加。相较于普通混凝土, HI-UHPC 因其结构致密, 且增加了钢纤维相, 使得载流子或者内部偶极子对外部电场的响应变得更复杂, 由此出现了 1 个或 2 个单峰。

2.4 钢纤维掺量

图 10 为不同钢纤维掺量下 HI-UHPC 的 Nyquist 谱。在 HI-UHPC 中, 钢纤维的掺入会影响 I 区域的高频弧、III 区域的低频弧和 IV 区域的直线段斜率。考虑到 HI-UHPC 的内部组分变化会对其 Nyquist 谱特征产生影响, 通过对不同区域的圆弧进行直接拟合可得到各段圆弧的直径, 从而来反映内部组分对 HI-UHPC 阻抗谱的影响。在 I 区域, 当钢纤维体积掺量为 1% (WPF1) 时半圆弧的直径为 13 547 Ω , 掺量为 2% (WPF2) 时半圆弧的直径为 8 180 Ω , 随着纤维体积掺量的增加, 高频弧的直径呈减小趋势, 减小约 40%; 在 II 区域, 当钢纤维掺量为 1% 时半

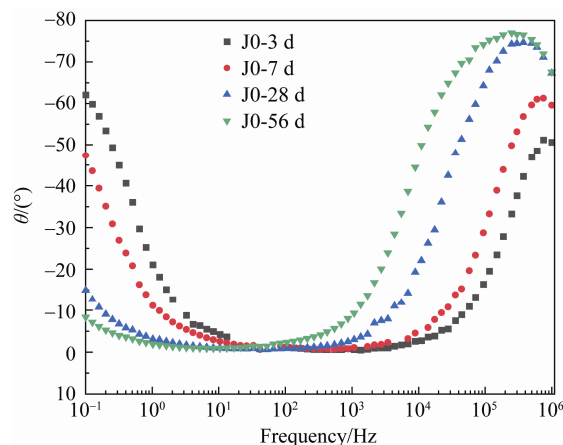


图 8 普通混凝土水化 24 h 后的 Bode 曲线

Fig. 8 Bode curves of ordinary concrete after 24 h hydration

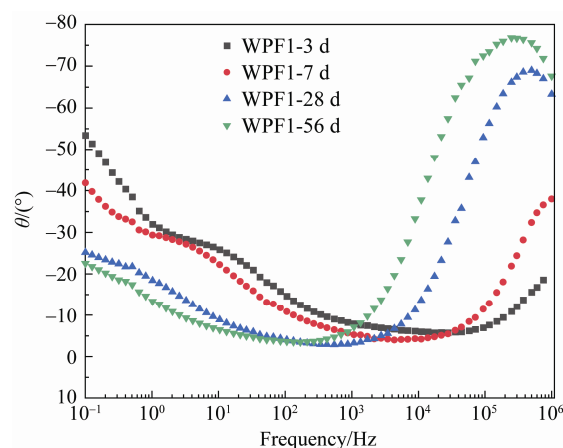


图 9 UHPC 水化 24 h 后的 Bode 曲线

Fig. 9 Bode curves of HI-UHPC after 24 h hydration

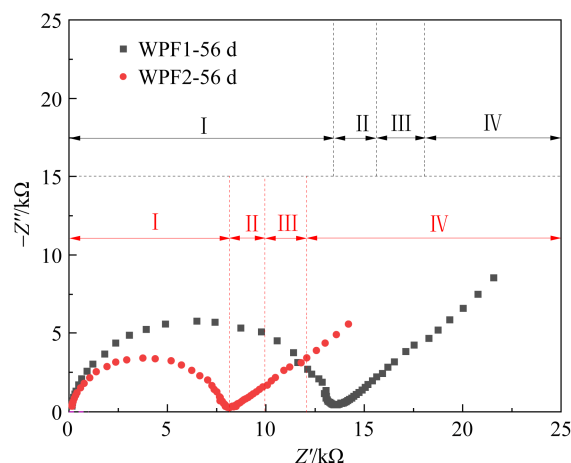


图 10 不同纤维掺量下 HI-UHPC 的 Nyquist 谱

Fig. 10 Nyquist curves of HI-UHPC with different fiber contents

圆弧的直径为 22 200 Ω , 掺量为 2% 时半圆弧的直径为 21 155 Ω , 两者相差约 5%; 在 III 区域, 当钢纤维掺量为 1% 时半圆弧的直径为 12 232 Ω , 掺量为 2% 时半圆弧的直径为 6 214 Ω , 随着纤维体积掺量

的增加, 低频弧的直径降低, 降低约 50%; 在 IV 区域, 掺入 1% 钢纤维时, 直线段的斜率为 1.65, 而掺入 2% 时直线段的斜率为 1.32。分析认为, 随着钢纤维掺量的增加, 基体内部导电网络逐渐形成, 导致基体的体积电阻逐渐降低, 表现为高频弧直径显著减小。此外, 根据量子隧穿效应, 纤维掺量增加导致纤维之间距离降低, 增加了自由电子在钢纤维网络间转移的可能, 由于中低频弧与载流子的迁移密切相关, 故表现为中低频弧的直径也降低^[36]。相同龄期, HI-UHPC 的阻抗谱形状特征是相似的, 如图 11 所示, 钢纤维掺量对频率与相位角的变化趋势影响较小。

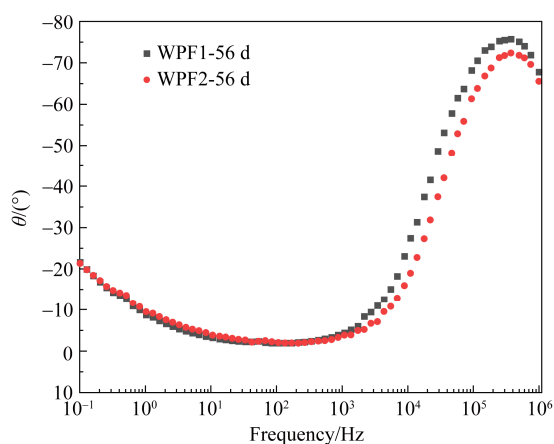


图 11 不同纤维掺量下 HI-UHPC 的 Bode 曲线

Fig. 11 Bode curves of HI-UHPC with different fiber contents

2.5 PVA 乳胶粉

图 12 为不同 PVA 乳胶粉掺量下 HI-UHPC 的 Nyquist 谱。PVA 乳胶粉掺入 HI-UHPC 后, 会增大 I 区高频弧的直径, 降低 II 区中频弧的直径, 对 III 曲低频弧影响不大, 对 IV 区直线段的斜率有显著的提高作用。当 PVA 乳胶粉掺入水泥基材料时, 随着水化进行自由水减少, 聚合物颗粒会细化孔隙结构并阻隔导电通道。在 I 区域, 不掺 PVA 乳胶粉时 (WF1-56 d) 高频弧的直径为 10 817 Ω, 掺入 0.5% PVA 乳胶粉 (WF2-56 d) 时高频弧的直径为 13 547 Ω, 乳胶粉的掺入会使高频弧的直径增大, 增大约 25%。其原因在于阻抗谱中高频弧直径的变化与 HI-UHPC 的体积电阻密切相关, 由于非导电材料乳胶粉掺入至水泥基材料中形成新的基体-PVA 乳胶粉膜界面, 减少了电荷转移的有效界面面积, 增加了试件的体积电阻, 表现为高频弧直径增大^[23]。在 II 区域, 不掺 PVA 乳胶粉时中频弧的直径为 39 022 Ω, 掺入乳胶粉时中频弧的直径为 22 200 Ω, 中频弧直径会降低约 43%。在 III 区域, 不掺 PVA 乳

胶粉时低频弧的直径为 11 181 Ω, 掺入乳胶粉时低频弧的直径为 12 232 Ω。分析认为, 中低频弧与基体内部的载流子迁移过程相关, 乳胶粉的引入会部分填充基体内部连通孔并在孔隙内部形成膜结构, 使得连通孔长度变短, 从而使得离子在连通孔中的迁移电阻减小, 最终表现为中频弧直径减小。乳胶粉的引入会将部分连通孔转化为非连通孔, 此时非连通孔的数量增加, 离子迁移电阻增大; 同时, 加上基体中固有非连通孔亦会被乳胶粉部分填充, 使得非连通孔长度变短, 因此离子在非连通孔中的迁移电阻减小^[37]。在两者综合作用下, 低频弧直径增加约 9%。在 IV 区域, 不掺 PVA 乳胶粉的直线段的斜率为 0.96, 掺入乳胶粉的直线段的斜率为 1.65, 掺入聚合物乳胶粉会提高 71% 的斜率值, 所以乳胶粉会影响第 IV 区域的斜率。不同乳胶粉掺量下 HI-UHPC 的 Bode 曲线如图 13 所示, 乳胶粉的掺量对水泥基材料 Bode 曲线的影响不大。

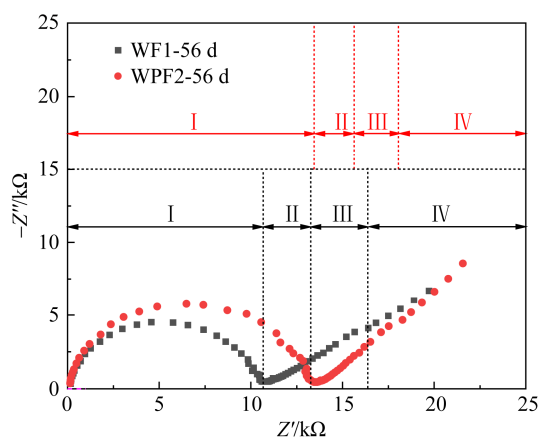


图 12 不同 PVA 乳胶粉掺量下 HI-UHPC 的 Nyquist 谱

Fig. 12 Nyquist curves of HI-UHPC with different amounts of PVA emulsion powder

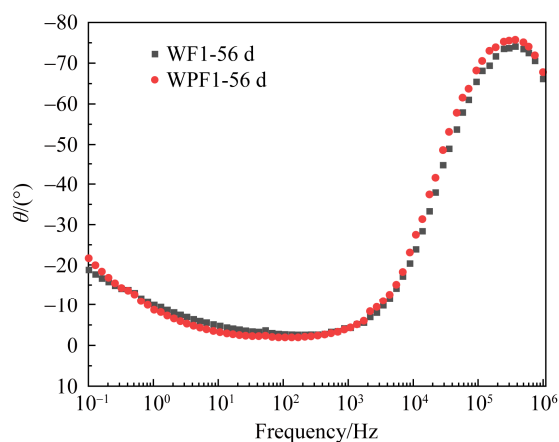


图 13 不同 PVA 乳胶粉掺量下 HI-UHPC 的 Bode 曲线

Fig. 13 Bode curves of HI-UHPC with different amounts of PVA emulsion powder

3 HI-UHPC 等效电路模型及其交流阻抗特征解析

3.1 HI-UHPC 等效电路模型

针对普通混凝土, Song 等^[38]提出的导电模型分为: 连通导电路径(CCP)、不连通导电路径(DCP)、绝缘路径(ICP), 其中不连通通道(DCP)可以看成由连通通道(CP)和不连通通道(DP)两部分组成。因为 HI-UHPC 掺入一定量的钢纤维, 故该模型并不完全适用。由于钢纤维是导电金属, 故 HI-UHPC 的导电路径(见图 14)不仅包括连通的孔隙和钢纤维, 还包括由孔隙和钢纤维搭接而成的导电通道; 不连通的导电路径除了不连通的孔隙之外, 还有不连通的钢纤维通道。基于此, 针对 HI-UHPC 的导电模型进行了一定优化, HI-UHPC 的阻抗可以表示为:

$$Z = 1/(1/Z_{CCP} + 1/(Z_{CP} + Z_{DP}) + 1/Z_{ICP}) \quad (1)$$

而 CCP 的电流传递可通过载流子在孔隙溶液中的迁移实现, 其迁移的阻抗为 R_s ; 也可通过钢纤维中的自由电子迁移导电, 其迁移的阻抗为 R_f 。因此, 连通导电路径的总阻抗为:

$$Z_{CCP} = 1/(1/R_s + 1/R_f) \quad (2)$$

R_s 代表孔隙溶液的电阻, 可表示为^[31]:

$$R_s \approx \rho_s L \xi_s / (S \varphi_s \lambda_s) \quad (3)$$

其中: ρ_s 表示孔隙溶液的电阻率($\Omega \cdot m$); L 为平行于外加电场方向的试件的长度(cm); S 为垂直于外加电场的试件横截面积(cm^2); ξ_s 为孔隙的迂曲度; λ_s 为形成液相孔隙时的体积与总微孔体积之比(%); φ 为试件的孔隙率(%)。同理, R_f 表示钢纤维的电阻, 可表示为:

$$R_f \approx \rho_f L \xi_f / (S \varphi_f \lambda_f) \quad (4)$$

其中: ρ_f 表示钢纤维的电阻率($\Omega \cdot m$); ξ_f 为钢纤维的连通性; λ_f 为形成有效连通的纤维掺量(%); φ_f 为试件中钢纤维的体积掺量(%)。连通通道的阻抗 Z_{CCP} 可表示为:

$$Z_{CCP} = 1/(S \varphi_s \lambda_s / (\rho_s L \xi_s) + S \varphi_f \lambda_f / (\rho_f L \xi_f)) \quad (5)$$

DCP 的阻抗可以表示为:

$$Z_{DCP} = Z_{CP} + Z_{DP} \quad (6)$$

对于普通混凝土, 在 DP 点, 电流必须“穿透”水泥浆层。由于水泥浆体具有高电阻率, 通常被视为“绝缘体”, 因此电流很难“穿透”水泥浆体层。然而, “不连续点”可视为平行板电容(C_{DP}), 水泥浆体作为其电介质, 可由以下公式给出:

$$C_{DP} = (1 - \lambda_s) \varphi_s S \varepsilon_0 \varepsilon_r / d \quad (7)$$

式中: d 为平行于电场方向的所有 DP (凝胶层或壁)

的等效间距(cm); ε_0 为真空电容率(8.85×10^{-14} F/cm); ε_r 为试件的相对介电常数。在交流电场下, 试件中 DP 点阻抗可表示为:

$$Z_{DP} = 1/(j\omega C_{DP}) \quad (8)$$

式中: $j = \sqrt{-1}$; ω 为通过试件的频率(Hz)。连通通道 CP 与 CCP 的阻抗 Z_{CP} 类似, 可视为纯电阻, 其公式如下:

$$Z_{CP} = R_{CP} = (L - d) \xi_s \rho_s / [S \varphi_s (1 - \lambda_s)] \quad (9)$$

因此, 普通混凝土中 DCP 的总阻抗(Z_{DCP})相当于一个电阻 R_{CP} 加上串联的电容 C_{DP} :

$$Z_{DCP} = (L - d) \xi_s \rho_s / [S \varphi_s (1 - \lambda_s)] - jd[\omega(1 - \lambda_s) \varphi_s S \varepsilon_0 \varepsilon_r] \quad (10)$$

然而, 从 HI-UHPC 的导电路径可知, 不连通通道 DCP 包括不连通孔(其阻抗表示为 Z_{DCPs})和不连通的纤维导电通道(其阻抗表示为 Z_{DCPf}), 故而 Z_{DCP} 表示为:

$$Z_{DCP} = 1/(1/Z_{DCPs} + 1/Z_{DCPf}) \quad (11)$$

$$Z_{DCPs} = (L - d) \xi_s \rho_s / [S \varphi_s (1 - \lambda_s)] - jd[\omega(1 - \lambda_s) \varphi_s S \varepsilon_0 \varepsilon_r] \quad (12)$$

$$Z_{DCPf} = (L - d) \xi_f \rho_f / [S \varphi_f (1 - \lambda_f)] - jd[\omega(1 - \lambda_f) \varphi_f S \varepsilon_0 \varepsilon_r] \quad (13)$$

此外, “绝缘体”水泥基体可通过电容性充放电效应穿透基体。在此情况下, 试件基体可视为一个平行板电容 C_{mat} , 该电容的公式如下:

$$C_{mat} = S \varepsilon_0 \varepsilon_r / L \quad (14)$$

在交流电场下, 试件 Z_{ICP} 阻抗可表示为:

$$Z_{ICP} = 1/(j\omega C_{mat}) \quad (15)$$

因此, 可通过上式对 HI-UHPC 测试结果进行解析, 可得到如下参数: R_{CCP} 为连通导电通道的电阻、 R_{CP} 为非连通导电通道的电阻、 C_{DP} 为非连通导电通道的电容、 C_{mat} 为绝缘导电基体的电容。

3.2 不同龄期对 HI-UHPC 的阻抗参数的影响

掺 1% 钢纤维 HI-UHPC 连通、非连通和绝缘导电通道拟合结果如图 15 所示。 R_{CCP} 随着龄期的增长而增加, 这是因为水泥水化生成的 C-S-H 凝胶会填充在孔隙中阻断孔隙离子的传输通道和钢纤维的传输通道, 导致连通的导电通道转化为绝缘导电通道或者非连通导电通道, 使得 λ 和 φ 都减小, 阻抗增加。 R_{CP} 随着龄期的增长而不断增大, 其原因在于随着水化的进行, 水化产物增多和聚合物膜不断形成, 使得部分连通导电通道转化成非连通的导电通道, 与此同时也有部分非连通导电通道转化为绝缘导电通道, 两者耦合作用使得 R_{CP} 变大。 C_{DP} 随着龄期的增大而降低, 这是因为水化不断消耗孔隙内自

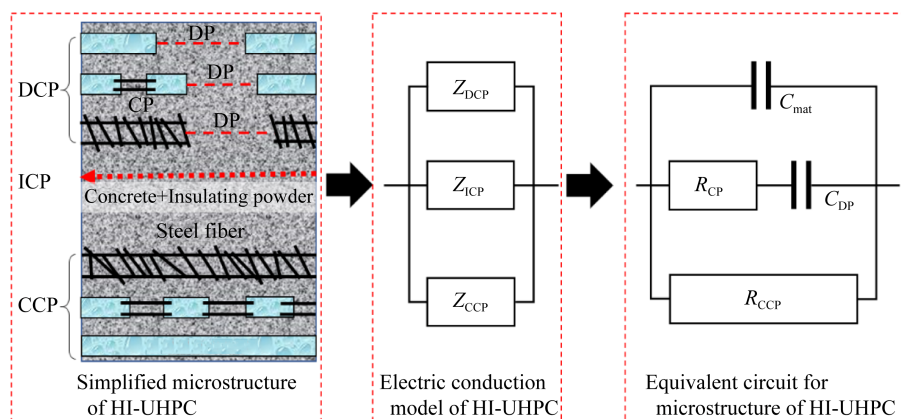
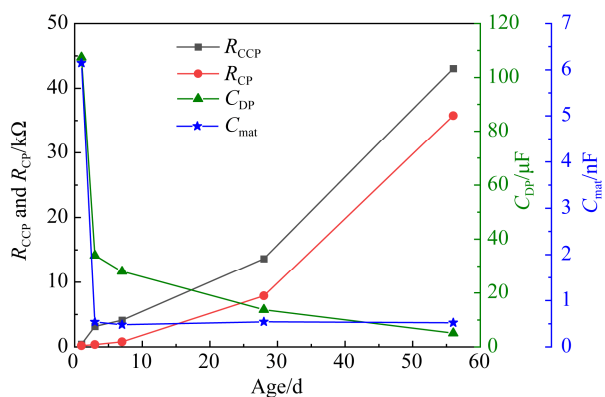


图 14 HI-UHPC 微结构及导电路径示意图

Fig. 14 Microstructure and electric conduction path of HI-UHPC

图 15 含钢纤维 HI-UHPC 连通、非连通和绝缘导电通道
Fig. 15 Connected, disconnected and insulated conducting channels of HI-UHPC with steel fiber

由水含量并细化孔隙, 不连通通道厚度增加, 电容间距增大, 从而导致电容降低。HI-UHPC 在 1~3 d 内的 C_{mat} 随着龄期的增长而迅速减小, 这是因为早期水化导致水化产物迅速增多, 基体结构快速形成并稳定, 使得平行电场方向的电容数量增加, 电容值降低, 然而 3 d 后的基体电容几乎不随时间而变化。

3.3 不同因素对 HI-UHPC 的阻抗参数的影响

图 16 为不同因素对 HI-UHPC 连通、非连通和绝缘导电通道的影响。WFP1 与 WF1 相比, 聚合物乳胶粉的掺入使 HI-UHPC 的 R_{CCP} 、 R_{CP} 和 C_{DP} 分别提高 79%、8% 和 97.1%, 这是由于聚合物乳胶粉掺入水泥基材料会形成 1 层绝缘的聚合膜, 使得有效的导电路径减少。然而聚合物乳胶粉的掺入会降低 HI-UHPC 绝缘导电通道的电容 C_{mat} , WFP1 较 WF1 降低了 4.8%, 这是因为聚合物乳胶粉掺入水泥基材料会改变其相对介电常数 ϵ_r 。WFP2 与 WFP1 相比, 随着钢纤维掺量的增加, R_{CCP} 和 R_{CP} 会降低, C_{DP}

和 C_{mat} 则会增大, 这主要是因为钢纤维掺量 ϕ_f 增大, 有效连通的纤维掺量 λ_f 也随之增大。

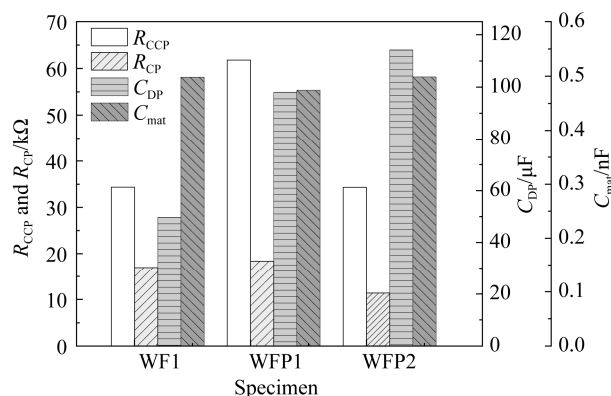


图 16 不同因素对 HI-UHPC 连通、非连通和绝缘导电通道的影响

Fig. 16 Influence of different factors on connected, disconnected and insulated conducting channels of HI-UHPC

4 结论

1) 通过优化传统超高性能混凝土内部组分制备出 28 d 湿电阻率 $\geq 3 \text{ k}\Omega/\text{m}$, 且 28 d 抗压强度 $\geq 120 \text{ MPa}$ 的 HI-UHPC。PVA 乳胶粉的掺入会略微降低混凝土的抗折强度, 并提高其抗压强度和电阻率, 而混凝土抗折和抗压强度会随钢纤维掺量的增加而提高。

2) HI-UHPC 与普通水泥基材料的交流阻抗谱存在较大差异, HI-UHPC 的高频弧在水化 1 h 时就已出现, 而普通水泥基材料的高频弧在水化 10 h 时出现。掺入钢纤维会在 HI-UHPC 内形成导电网络, 增加了自由电子在钢纤维网络间转移的可能, 从而降低基体体积电阻。PVA 乳胶粉则会在基体内部形成

基体-PVA 乳胶粉膜界面, 不仅会减少电荷转移的有效界面面积, 增加试件的体积电阻, 还会改变基体内部孔结构, 从而影响硬化基体内部的载流子迁移过程。

3) 提出了适用于 HI-UHPC 的等效电路模型, 其导电模型包括连通电路径(CCP)、不连通电路径(DCP)以及绝缘路径(ICP)。HI-UHPC 的导电路径包括连通的孔隙和钢纤维以及由两者搭接而成的导电通道, 不连通电路径包括不连通的孔隙和钢纤维以及由两者搭接但不连通的通道, 绝缘路径为水泥浆体颗粒组成的混凝土基体。

4) 水泥水化产物与聚合物膜会阻断孔隙中载流子的传输通道, 使 HI-UHPC 阻抗参数 R_{CCP} 和 R_{CP} 随龄期的增加而变大; 而水化反应不断消耗基体内自由水并细化孔结构, 使 C_{DP} 和 C_{mat} 随龄期的增加而减小。钢纤维掺量增大会使基体内有效连通的纤维掺量也随之增大, 聚合物乳胶粉则会改变水泥基材料相对介电常数并减少有效导电路径。

参考文献:

- [1] 林江, 唐华, 于海学. 地铁迷流腐蚀及其防护技术[J]. 建筑材料学报, 2002, 5(1): 72-76.
LIN Jiang, TANG Hua, YU Haixue. J Build Mater (in Chinese), 2002, 5(1): 72-76.
- [2] LI Chen, WU Mengxue, CHEN Qing, et al. Chemical and mineralogical alterations of concrete subjected to chemical attacks in complex underground tunnel environments during 20-36 years[J]. Cem Concr Compos, 2018, 86: 139-159
- [3] 林江, 唐华. 地铁工程用高阻抗混凝土的研制[J]. 建筑材料学报. 2001, 4(4): 373-377.
LIN Jiang, TANG Hua. J Build Mater (in Chinese) 2001, 4(4): 373-377.
- [4] 陈庆, 马瑞, 蒋正武, 等. 基于 GA-BP 神经网络的 UHPC 抗压强度预测与配合比设计[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(1): 176-183, 191.
CHEN Qing, MA Rui, JIANG Zhengwu, et al. J Build Mater (in Chinese), 2020, 23(1): 176-183, 191.
- [5] SHI C, WU Z, XIAO J, et al. A review on ultra-high performance concrete: Part I. Raw materials and mixture design [J]. Constr Build Mater, 2015, 101: 741-751.
- [6] 何丽, 陈庆, 蒋正武. 基于水化进程的硬化水泥浆体电导率动态计算模型[J]. 建筑材料学报, 2020: 1-14[2021-03-28].
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.tu.20201118.1627.014.html>.
HE Li, CHEN Qing, JIANG Zhengwu. J Build Mater (in Chinese), 2020: 1-14 [2021-03-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.tu.20201118.1627.014.html>.
- [7] REIGHTER D H. High humidity resistant electrical grade polymer concrete: US, US4130536 A[P]. 1978.
- [8] KUDER K, TINNEA J, TINNEA R, et al. High Electrical resistivity concrete mixture design using supplementary cementitious materials[C]//In Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, At: Ancona, Italy, 2010.
- [9] TINNEA R, TINNEA J, KUDER K. High-early-strength, high-resistivity concrete for direct-current light rail[J]. J Mater Civ Eng, 2016, 29(4): 04016260.
- [10] 丁华涛. 地铁用高阻抗高抗渗混凝土的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
DING Huatao. Research on high impedance and high impermeability concrete for subway (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008.
- [11] 巫昊峰, 何慧兰, 李宝枝. 煤灰和矿粉对地铁用混凝土抗杂散电流腐蚀性能的影响[J]. 粉煤灰, 2011, 23(3): 4-6.
WU Haofeng, HE Huilan, LI Baozhi. Coal Ash (in Chinese), 2011, 23(3): 4-6.
- [12] 杜应吉, 李元婷. 活性掺合料对地铁混凝土杂散电流的抑制作用[J]. 混凝土, 2005(6): 77-79.
DU Yingji, LI Yuanling. Concrete (in Chinese), 2005(6): 77-79.
- [13] 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.
- [14] CHEN J, JIN X Y, TIAN Y, et al. Correlation of mechanical and microstructure development of early-age concrete by electrical resistivity measurement[J]. Appl Mech Mater, 2011, 121/126: 1818-1822.
- [15] RAJABIPOUR F, WEISS J. Electrical conductivity of drying cement paste[J]. Mater Struct, 2007, 40(10): 1143-1160.
- [16] 刘志勇, 詹镇峰. 混凝土电阻率及其在钢筋混凝土耐久性评价中的应用研究[J]. 混凝土, 2006(10): 13-16.
LIU Zhiyong, ZHAN Zhenfeng. Concrete (in Chinese), 2006(10): 13-16.
- [17] 肖会刚, 皮振宇, 刘敏. 一种表面改性超细钢纤维增强高阻抗超高性能混凝土及其制备方法[P]. 黑龙江省: CN108314391B, 2019-09-24.
XIAO Huigang, PI Zhenyu, LIU Min. Surface modified superfine steel fiber reinforced high impedance ultra-high performance concrete and its preparation method[P]. Heilongjiang: CN108314391B, 2019-09-24. (in Chinese)
- [18] FAN D, RUI Y, LIU K, et al. Optimized design of steel fibres reinforced ultra-high performance concrete (UHPC) composites: Towards to dense structure and efficient fibre application[J]. Constr Build Mater, 2020, 273: 121698.
- [19] ABDULKAREEM O M, FRAJ A B, BOUASKER M, et al. Effect of chemical and thermal activation on the microstructural and mechanical properties of more sustainable UHPC[J]. Constr Build Mater, 2018, 169: 567-577.
- [20] 王瑞攀. 超高性能混凝土交流阻抗谱的测量、解析和应用[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
WANG Ruipian. Impedance spectroscopy of UHPC: Measurement, interpretation, and application (in Chinese, dissertation). Changsha: Hunan University, 2016.
- [21] 史美伦. 交流阻抗谱原理及应用[M]. 国防工业出版社, 2001.
- [22] HE H, ZHU Y, ZHOU A. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) used to evaluate influence of different external pressures, curing ages and self-healing environments on the self-healing behavior of engineered cementitious composites (ECC)[J]. Constr Build Mater, 2018, 188: 153-160.
- [23] HU X, SHI C, LIU X, et al. A review on microstructural characterization of cement-based materials by AC impedance spectroscopy[J]. Cem Concr Compos, 2019, 100: 1-14.

- [24] 王瑞攀, 何富强, 戴李宗. 水泥基材料抗压强度与交流阻抗参数的关系研究[J]. 硅酸盐通报, 2019(5): 1362–1368.
WANG Ruipan, HE Fuqiang, DAI Lizong. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2019(5): 1362–1368.
- [25] LI Y, SUI C E, DING Q J. Study on the cracking process of cement-based materials by AC impedance method and ultrasonic method[J]. J Nondestruct Evalution, 2012, 31(3): 284–291.
- [26] KURUMISAWA K, NAWA T. Electrical conductivity and chloride ingress in hardened cement paste[J]. J Adv Concr Technol, 2016, 14(3): 87–94.
- [27] XIE P, GU P, BEAUDOIN J J. Electrical percolation phenomena in cement composites containing conductive fibres[J]. J Mater Sci, 1996, 31(15): 4093–4097.
- [28] TORRENTS J M, MASON T O, GARBOCZI E J. Impedance spectra of fiber-reinforced cement-based composites: A modeling approach[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(4): 585–592.
- [29] MASON T O, CAMPO M A, HIXSON A D, et al. Impedance spectroscopy of fiber-reinforced cement composites[J]. Cem Concr Compos, 2002, 24(5): 457–465.
- [30] DONG S, HAN B, OU J, et al. Electrically conductive behaviors and mechanisms of short-cut super-fine stainless wire reinforced reactive powder concrete[J]. Cem Concr Compos, 2016: 48–65.
- [31] OHAMA Y. Polymer-based admixtures[J]. Cem Compos, 1998, 20: 189–212.
- [32] BERROCAL C G, HORNBOSTEL K, GEIKER M R, et al. Electrical resistivity measurements in steel fibre reinforced cementitious materials[J]. Cem Concr Compos, 2018, 89: 216–229.
- [33] CARUSO F, MANTELLATO S, PALACIOS M, et al. ICP-OES method for the characterization of cement pore solutions and their modification by polycarboxylate-based superplasticizers[J]. Cem Concr Res, 2017, 91: 52–60.
- [34] SURYANTO B, MCCARTER W J, STARRS G, et al. Electrochemical impedance spectroscopy applied to a hybrid PVA/steel fiber engineered cementitious composite[J]. Mater Design, 2016, 105: 179–189.
- [35] WOO L Y, WANSOM S, OZYURT N, et al. Characterizing fiber dispersion in cement composites using AC-Impedance Spectroscopy[J]. Cem Concr Compos, 2005, 27(6): 627–636.
- [36] BALBERG I, D A ZULAY, TOKER D, et al. Percolation and tunneling in composite materials[J]. Int J Modern Phys B, 2004, 18(15): 2091–2121.
- [37] SNYDER K A, FENG X, BD KEEN, et al. Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from OH^- , K^+ and Na^+ concentrations[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(6): 793–798.
- [38] SONG G. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(11): 1723–1730.