

· 研究简报 ·

文章编号: 1006-7329(2000)01-0124-05

水泥浆体/碎石界面性能的交流阻抗研究

26
124-128

杨正宏, 史美伦

TU528.01

(同济大学 混凝土材料研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:提出了用交流阻抗谱方法来研究水泥浆体/碎石界面的性能。通过比较交流阻抗谱的三个参数来确定水泥浆体/碎石界面效应的大小。

关键词:水泥浆体; 界面; 交流阻抗谱

中图分类号: TU528.0

文献标识码: A

混凝土的性能不仅与其组成的水泥和集料有关, 也与水泥/集料的界面性质有关。对于水泥/集料界面已经有过很多研究, 其中很多研究都是通过 SEM 或 XRD 的方法, 对于界面的结构与形态进行观察。近年来, 交流阻抗谱方法已经发展成为研究水泥浆体和混凝土结构与性能的有力工具, 在混凝土微结构的研究中发挥了重要的作用。本文用交流阻抗谱的方法来研究水泥浆体/集料界面的结构。为了便于研究, 试件制成 $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的小立方体, 其中只放一块碎石。

1 理论部分

1.1 交流阻抗谱简介^[1]

在试件相对两端面上紧密固定一对不锈钢电极, 在不同频率下测定其交流阻抗。交流阻抗 z 可用一复数来表示, 其中实部 z' 为电阻, 虚部 z'' 为容抗, $z'' = \frac{1}{\omega c}$, ω 为角频率, $\omega = 2\pi f$ (f 为频率), c 为电容, 习惯上把不同频率下的复阻抗作成复平面图, 称为 Nyquist 图, 对于一电化学体系, 典型的 Nyquist 图如 1 所示。

其等效电路见图 2。

图中 R_s 为电解质溶液电阻, C_d 为界面电容, R_{ct} 为电荷传递电阻, z_w 为扩散阻抗, 从 Nyquist 图可以得到等效电路各参数, 其具体方法如下 (见图 3):

图 3(a) 由一串圆和一与实轴夹角为 45° 的直线组成: R_s 为高频极限下的 z' 值, 在图 1 和图 3(a) 中为半圆左端与实轴的交点, R_{ct} 为半圆的直径, 由于低频直线的斜率为 1, 且已知 z_w 与 $\omega^{-1/2}$ 成正比, 故

$$z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1 - i)$$

式中 σ 称为扩散阻抗系数。在图 3(a) 中, 斜线在实轴上的截距为 $R_s + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$, σ 的更方便求法

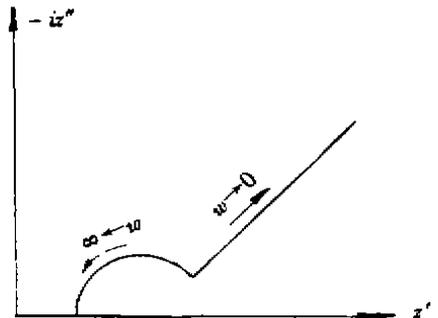


图 1 典型的 Nyquist 图

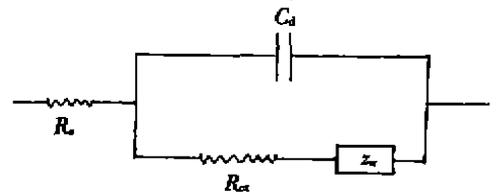
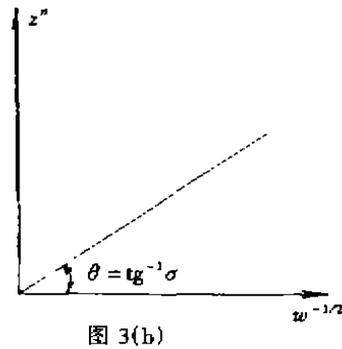
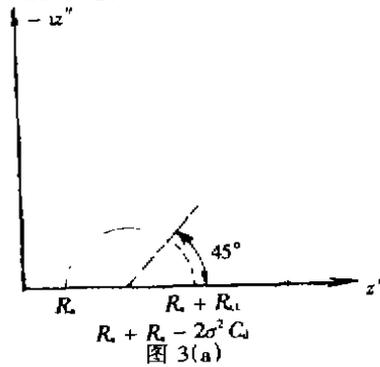


图 2 图 1 的等效电路

收稿日期: 1999-03-30

作者简介: 杨正宏 (1967-), 男, 讲师, 主要从事混凝土材料研究。

是作 z'' 对 $\omega^{-1/2}$ 的图 (见图 3(b)), 得一直线, 其斜率即为 σ 。水泥浆体和混凝土的 Nyquist 图与图 1 相同, R_s 为孔溶液的电阻, 与总孔隙率成反比。 R_{ct} 和 z_n 的物理意义见下面的讨论。



1.2 水泥浆体和混凝土微结构的通道毛细管网络模型^[2]

对于水泥浆体和混凝土的微结构可以用多种不同的模型进行描述, 对于交流阻抗谱的研究来说, 最方便的模型是连通毛细管网络模型, 它能方便地与交流阻抗谱的等效电路参数直接联系起来。在这一模型里, 水泥浆体和混凝土的微结构可被看成是由三维的毛细管的连通网络所组成, 为简单起见, 假定这些毛细管束在三个方向中是各自互相平行的, 在每一方向上, 平行毛细管束用一等效圆柱管来代替, 圆柱管的特征由长度和截面积来表征。 R_{ct} 是动力学参数, 与反应截面积成反比, 因此可用来表征等效圆柱管的截面积, 扩散阻抗系数 σ 与等效圆柱管的长度成正比。对于水泥浆体或混凝土的立方体试件, 可从三个不同方向 (X 、 Y 、 Z) 进行交流阻抗测量, 在每一方向均可测得一组 R_s 、 R_{ct} 和 σ 的参数。这样, 由三个方向的参数组可以组成一 3×3 维的矩阵, 来全面地描述水泥浆体或混凝土试件的微结构^[1]。

1.3 界面特性的交流阻抗研究

取一 $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的立方体水泥浆体试件, 从三个不同方向可测量一 3×3 维参数矩阵:

$$\begin{pmatrix} R_{sx1} & R_{sy1} & R_{sz1} \\ R_{cx1} & R_{cy1} & R_{cz1} \\ \sigma_{x1} & \sigma_{y1} & \sigma_{z1} \end{pmatrix}$$

取一能放置在 $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 立方体内的尽可能大的碎石, 在测量其重量、体积和表面积后放入 $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 试模中灌入水泥浆体制成试件, 然后进行同样的测量, 可得另一 3×3 维参数矩阵

$$\begin{pmatrix} R_{sx2} & R_{sy2} & R_{sz2} \\ R_{cx2} & R_{cy2} & R_{cz2} \\ \sigma_{x2} & \sigma_{y2} & \sigma_{z2} \end{pmatrix}$$

如果界面是惰性的, 亦即水泥浆体和碎石之间不存在化学相互作用, 碎石在试块中仅起了占有体积的作用, 则

$$R_{sx2}(1 - V/8) = R_{sx1}$$

式中 V 为碎石的体积 (单位 cm^3), 8 为立方体试件的体积 (单位 cm^3), 同理

$$R_{sy2}(1 - V/8) = R_{sy1}$$

$$R_{sz2}(1 - V/8) = R_{sz1}$$

如果上述等式不成立, 则说明由于界面的活性, 其微结构发生了变化, 两者相差越大, 界面的微结构变化越大。在以下的讨论中, 把两者的差称为 Δ 。

同样地, 表征等效圆柱管截面积的 R_{ct}^{-1} 应存在如下关系。

$$R_{ctx1}^{-1} - R_{ctx2}^{-1} = k_x s$$

$$R_{cty1}^{-1} - R_{cty2}^{-1} = k_y s$$

$$R_{\sigma 1}^{-1} - R_{\sigma 2}^{-1} = k_s s$$

式中 s 为碎石的表面积。 k_x 、 k_y 、 k_z 越大,界面上集料与水泥浆体之间的作用越强烈。对于表征扩散长度的 σ 也应存在如下关系:

$$\begin{aligned} \sigma_{x2} - \sigma_{x1} &= q_x \sqrt{s} \\ \sigma_{y2} - \sigma_{y1} &= q_y \sqrt{s} \\ \sigma_{z2} - \sigma_{z1} &= q_z \sqrt{s} \end{aligned}$$

q_x 、 q_y 、 q_z 越大,界面效应越大。

2 实验部分

本实验所用试样的原材料为上海水泥厂生产的 425 普通硅酸盐水泥,水灰比为 0.3。试模为 $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的立方体。为试验交流阻抗方法估算界面活性的可行性,在每一个试模中放入一块尽可能大的普通碎石,再用水泥浆灌满,插捣成型后,移至标准养护室,1 d 脱模,标准养护至 3 d 龄期,再在常温水中浸泡 1 d 后,进行交流阻抗测试。测试结束后,取出试件中的碎石,经冲洗擦干后破碎成若干小块,按照上述相同的方法成型对应的小碎石试件,并养护至相同龄期,再在常温水中浸泡 1 d 后,进行交流阻抗测试。测量仪器为 EG & G Princeton Applied Research 公司出品的 M273 型恒电位仪/恒电流仪, M5210 锁相放大器。整个交流阻抗测量由 M398 软件系统控制,电压为 0V,交流振幅为 5 mV,频率为 $1 \sim 10^5$ Hz,每一量级测 5 个点。

3 结果与讨论

六个试件中的碎石的重量、体积与表面积如表 1 所示。

表 1 立方体试件中碎石的重量、体积与表面积

编号 No.	1	2	3	4	5	6
重量 (g)	7.219 4	7.680 3	8.320 9	9.227 7	7.609 2	4.315 3
体积 (cm^3)	2.85	3.03	3.29	3.64	3.00	1.70
表面积 (cm^2)	9.72	10.12	10.09	11.44	10.05	6.89

净浆试件的阻抗参数如表 2 所示。

表 2 净浆试件的阻抗参数

R_{S1} (k Ω)			R_{in} (k Ω)			σ_1 (k $\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$)		
R_{Sx1}	R_{Sy1}	R_{Sz1}	R_{rx1}	R_{ry1}	R_{rz1}	σ_{x1}	σ_{y1}	σ_{z1}
3.31	2.85	3.58	0.95	1.13	1.34	22.28	24.66	27.15

大碎石试件的阻抗参数如表 3、表 4 和表 5 所示。

表 3 大碎石试件的 R 和 Δ

编号	R_{S2} (k Ω)			$\Delta = R_{S1} - R_{S2} (1 - V/B)$			统计参数		
	R_{Sx2}	R_{Sy2}	R_{Sz2}	Δx	Δy	Δz	$\sum x/n$	σ_{x-1}	变异系数 (δ)
1	3.05	2.17	3.47	1.35	1.46	1.28	1.36	0.09	0.07
2	4.83	3.43	5.20	1.48	1.55	1.61	1.55	0.06	0.04
3	2.94	2.43	3.21	1.58	1.42	1.69	1.56	0.14	0.09
4	2.94	2.18	4.02	1.71	1.66	1.39	1.59	0.17	0.11
5	2.90	1.81	3.60	1.50	1.67	1.33	1.50	0.17	0.11
6	2.12	1.43	2.61	1.64	1.72	1.52	1.63	0.10	0.06
平均值				1.54	1.58	1.47	1.53	0.12	0.10

表 4 大碎石试件的 R_{ct} 和 k

编号	$R_{ct}(\text{k}\Omega)$			$k = (R_{ct2} - R_{ct1})/s$			统计参数		
	R_{ct1}	R_{ct2}	R_{ct3}	k_x	k_y	k_z	$\sum x/n$	σ_{n-1}	变异系数(δ)
1	0.43	0.60	0.63	0.009 0	0.089 3	0.085 1	0.085 5	0.004 0	0.05
2	0.56	0.58	0.64	0.073 1	0.082 5	0.079 6	0.078 4	0.004 8	0.06
3	0.52	0.60	0.69	0.085 9	0.076 6	0.069 1	0.077 2	0.008 4	0.11
4	0.50	0.55	0.56	0.091 3	0.080 5	0.093 8	0.088 5	0.007 0	0.08
5	0.52	0.59	0.64	0.085 4	0.079 4	0.082 5	0.082 4	0.003 0	0.04
6	0.60	0.70	0.76	0.090 8	0.079 9	0.083 4	0.084 7	0.005 6	0.07
平均值				0.086 1	0.080 0	0.082 8	0.082 8	0.005 5	0.07

从表 3、表 4 和表 5 可见,对于六个样品在三个不同方向上共 18 个 Δ 、 k 和 q 值,虽然各个样品之间的 R_{ct} 、 R_{ct} 和 σ 相差很大,但 Δ 的标准偏差 σ_{n-1} 不大于 0.17,变异系数 δ 不大于 0.11, k 的标准偏差 σ_{n-1} 不大于 0.008 4,变异系数 δ 不大于 0.11, q 的标准偏差 σ_{n-1} 不大于 0.55,变异系数 δ 不大于 0.17,因此它们可以用作表征混凝土中界面相互作用强度的参数,交流阻抗方法可以用于研究混凝土中胶凝材料与集料之间的界面性能。

表 5 大碎石试块的 σ 和 q

编号	$\sigma_2(\text{k}\Omega \cdot \text{S}^{-1/2})$			$q = (\sigma_2 - \sigma_1)/\sqrt{s}$			统计参数		
	σ_{x2}	σ_{y2}	σ_{z2}	q_x	q_y	q_z	$\sum x/n$	σ_{n-1}	变异系数(δ)
1	31.53	33.27	36.98	2.97	2.76	3.15	2.96	0.19	0.06
2	33.22	34.04	37.51	3.44	2.95	3.30	3.23	0.25	0.08
3	33.47	36.30	35.99	3.52	3.66	2.78	3.32	0.47	0.14
4	35.61	35.21	36.95	3.94	3.12	2.90	3.32	0.55	0.17
5	32.14	36.14	36.19	3.11	3.62	2.85	3.19	0.39	0.12
6	29.29	34.08	34.94	2.67	3.58	2.96	3.07	0.46	0.15
平均值				3.28	3.28	2.99	3.18	0.38	0.12

再将每一碎石分别破碎成 2-3 小块后按同样方法制成试块(称为小碎石试块)后,重新按同样方法进行测试,所得结果如表 6、表 7 和表 8 所示。

表 6 小碎石试块的 R_{ct} 和 Δ

编号	$R_{ct}(\text{k}\Omega)$			$\Delta = R_{ct1} - R_{ct2}(1 - V/8)$			统计参数		
	R_{ct1}	R_{ct2}	R_{ct3}	Δ_x	Δ_y	Δ_z	$\sum x/n$	σ_{n-1}	变异系数(δ)
1	1.45	0.45	1.26	2.38	2.56	2.77	2.57	0.19	0.07
2	1.64	1.43	1.40	2.69	2.31	3.05	2.68	0.37	0.14
3	0.51	0.59	1.26	3.01	2.50	2.84	2.78	0.16	0.09
4	0.26	1.41	1.69	3.17	2.08	2.66	2.64	0.54	0.20
5	0.84	0.38	0.61	2.78	2.61	3.20	2.86	0.30	0.10
6	1.47	1.16	1.84	2.15	1.94	2.13	2.07	0.12	0.06
平均值				2.70	2.30	2.78	2.59	0.30	0.11

从表 6、表 7 和表 8 的数据来看,与大碎石试件相比,小碎石试件的 Δ 、 q 和 σ 的离散性较大,这是由于将大碎石敲成小碎石后,表面积测量误差所引起的。尽管如此,标准偏差 σ_{n-1} 和变异系数 δ 还是比较小的,这就说明了方法的可行性。

对比表 3 和表 6、表 4 和表 7、表 5 和表 8 的数据可以看到水泥浆体/集料的界面效应与集料的几何尺寸有关,对于同样品种的集料,几何尺寸较小时,其界面效应较大。

本方法在确定一定的几何尺寸的前提下,可用于比较不同品种的集料的界面活性,也可在确定一定级配条件下比较不同混凝土试块的界面特性。

表 7 小碎石试块的 R_{11} 和 k

编号	$R_{11} (\text{k}\Omega)$			$k = (R_{11} - R_{11}')/s$			统计参数		
	R_{11}	R_{11}'	R_{11}''	k_1	k_2	k_3	$\sum x/n$	σ_{n-1}	变异系数(δ)
1	0.020	0.019	0.018	4.50	4.78	5.05	4.78	0.27	0.06
2	0.013	0.011	0.011	6.53	7.44	8.01	7.33	0.75	0.10
3	0.016	0.017	0.015	5.32	6.04	5.88	5.75	0.38	0.07
4	0.008	0.008	0.008	9.31	10.05	10.17	9.84	0.47	0.05
5	0.002	0.017	0.019	4.33	5.02	4.58	4.64	0.35	0.08
6	0.016	0.018	0.018	7.76	6.98	7.23	7.32	0.40	0.06
平均值				6.29	6.72	6.82	6.61	0.44	0.07

表 8 小碎石试块的 σ 和 q

编号	$\sigma_2 (\text{k}\Omega \cdot \text{s}^{-1/2})$			$q = (\sigma_2 - \sigma_1)/\sqrt{S}$			统计参数		
	σ_1	σ_2	σ_3	q_1	q_2	q_3	$\sum x/n$	σ_{n-1}	变异系数(δ)
1	24.13	26.51	29.16	0.56	0.58	0.61	0.58	0.03	0.05
2	23.90	26.11	28.67	0.48	0.43	0.45	0.45	0.03	0.07
3	24.73	26.47	29.44	0.73	0.54	0.68	0.65	0.10	0.15
4	25.43	26.77	29.76	0.88	0.59	0.73	0.73	0.14	0.19
5	23.66	26.61	29.37	0.41	0.58	0.66	0.55	0.13	0.24
6	24.37	25.91	28.87	0.75	0.45	0.62	0.67	0.17	0.25
平均值				0.64	0.53	0.63	0.60	0.10	0.16

参考文献:

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner. 电化学方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986
- [2] 史美伦, 陈志源. 混凝土渗水过程的交流阻抗研究[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(2), P241
- [3] 杨正宏, 史美伦. 混凝土交流阻抗参数的研究[J]. 建筑材料学报, 1999, 2(1)

AC Impedance Study of the Interface between Cement Paste and Crushed Stone

YANG Zhen-hong, SHI Mei-lun

(State Key Laboratory of Concrete Material Research, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The method of AC impedance spectroscopy has been applied to study the properties of interface between cement paste and crushed stone. The effect of interface between cement paste and crushed stone can be determined by comparison of three parameters in AC impedance spectroscopy.

Key Words: cement paste; interface; AC impedance spectroscopy