

# 钢渣砂浆压敏性影响因素分析

贾兴文, 钱觉时, 唐祖全

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

**摘要:** 确定制备方法和环境条件等因素对钢渣砂浆压敏性的影响规律, 是利用钢渣砂浆压敏性的前提。采用模拟试验研究钢渣掺量、养护制度、龄期、含水率和温度对钢渣砂浆压敏性的影响规律, 结果表明: 随着水养时间的延长、钢渣掺量和含水率的增加, 钢渣砂浆压敏性增强; 随着龄期增长, 钢渣砂浆的压敏性逐渐减弱, 28 d龄期时的压敏性比7 d龄期时降低13.3%, 超过28 d龄期后压敏性趋于稳定; 试件含水率处于面干状态至气干状态, 或温度为5~25℃时, 钢渣砂浆压敏性保持稳定, 压敏性良好; 含水率和温度对钢渣砂浆压敏性的影响较大, 龄期的影响较小, 而养护对压敏性的影响可以忽略。提高钢渣掺量, 同时根据钢渣砂浆的含水率和环境温度选择应力-电阻变化率曲线, 可以减少环境因素对钢渣砂浆压敏性的影响。

**关键词:** 钢渣砂浆(SSM); 压敏性; 电阻率; 含水率; 温度

中图分类号: TU528.59 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2010)01-0131-05

## Parametric Analysis of Compression Sensitivity for Steel Slag Mortar

JIA Xing-wen, QIAN Jue-shi, TANG Zu-quan

(College of Materials Science & Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

**Abstract:** The rule of preparation methods and environment factors which influence the compression sensitivity was the prerequisite of utilizing the smart properties of SSM. Experiment test was carried out for the analysis of some factors that influence the compression sensitivity, including the steel slag content, curing regime, age, water content and temperature. It was found that the compressive sensitivity of SSM increased with the increase of steel slag content, water curing time and water content. And at early age, the compressive sensitivity of SSM decreased with the increase of age and the compressive sensitivity of SSM gradually stabilized after 28d age. When the water content was between surface drying condition and air seasoning condition or the temperature was between 5℃ and 25℃, the compressive sensitivity of SSM kept stable. The dominant factors for the compression sensitivity were water content and temperature, followed with age, and the influence of curing regime could be neglected. The influence of environment factors on the compression sensitivity could be weakened with the increase of steel slag content and selecting the stress-resistivity change rate curve based on water content and temperature of SSM.

**Key words:** steel slag mortar(SSM); compression sensitivity; resistivity; water content; temperature

水泥基智能材料具有感知应力、应变、损伤、温度以及电场的功能, 可以实现智能混凝土结构的自诊断, 在重大工程的长期安全检测与监控等领域具

有广阔应用前景<sup>[1-4]</sup>。制备水泥基智能材料的导电材料主要是导电类的碳纤维、石墨、炭黑以及金属类的超细钢纤维、镍粉甚至银粉等, 但上述导电材料

收稿日期: 2009-09-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(50404005)

作者简介: 贾兴文(1976-), 男, 博士, 主要从事智能建筑材料研究, (E-mail) jiaxingwen@126.com。

钱觉时(联系人), 男, 教授, 博士生导师, (E-mail) qianjueshi@163.com。

价格较高,且制备水泥基智能材料时工艺复杂或与水泥基体相容性差,严重制约了水泥基智能材料的应用<sup>[5-7]</sup>。钢渣中 FeO 的含量为 26.39%,FeO 在常温下的电阻率为  $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ,与沥青基碳纤维的电阻率基本相同,因此钢渣有可能作为导电材料用于制备导电砂浆。通过对比试验发现,钢渣掺量超过 50%时,钢渣砂浆的导电性与掺加粗细集料的碳纤维混凝土或石墨混凝土的导电性基本相同,压敏性和力学性能优于上述 2 种导电混凝土,且制备成本很低,在结构智能监测、电磁屏蔽等领域具有一定的应用前景<sup>[8]</sup>。但是导电相掺量和分散性以及含水率、环境温度龄期和养护方法等诸多因素都会影响水泥基智能材料的机敏性,从而影响结构智能监测的准确性。

导电相形态、分散性、制备工艺等因素是影响水泥基智能材料机敏性内部因素,可控性相对较好,欧进萍认为水泥基智能传感器的长期稳定性以及温度、含水率等外部不可控因素对其机敏性的影响是水泥基智能材料应用的主要障碍<sup>[4]</sup>。韩宝国、欧进萍等研究了含水率对碳纤维水泥基材料(CFRC)湿敏性的影响,温度为 20℃时,含水率从气干状态变化到吸水饱和状态,CFRC 的电阻变化率从 25%增加到 100%,表明 CFRC 的电阻变化率随含水率增大而显著增加<sup>[9-10]</sup>。李卓球等研究了龄期对 CFRC 压敏性的影响,随着龄期增加,CFRC 的压敏性变差<sup>[11]</sup>。姚武、刘小艳等研究了温度对 CFRC 电阻变化率的影响,认为在 10~40℃范围内,温度变化对电阻变化率影响较小,温敏性较好,超出此温度范围后,温敏性降低<sup>[12-13]</sup>。用碳纤维和石墨制备的水泥基智能材料中导电载流子(电子)的浓度比钢渣砂浆中导电载流子(电子和空穴)的浓度高,而导电载流子浓度越低,则温度和含水率等因素对水泥基智能材料的导电性和压敏性的影响越大,因此研究养护方式、龄期、含水率和温度等因素对钢渣砂浆压敏性的影响规律,是其实现工程应用的前提。

## 1 压敏性原理和测试方法

### 1.1 压敏性原理

压敏性是指 CFRC 等水泥基智能材料在压力作用下发生变形时自身电阻变化的效应,也包括阻抗、电容等电学参数的变化<sup>[11]</sup>。相同应力下,电阻变化率  $(|R - R_0|/R_0)$  越大,压敏性越好。金属导体依靠电子定向输运导电,导电性极好,由于金属中电子浓度很高,压力作用下,虽然金属也会产生压缩变形,但是受压时金属中电子浓度变化很小,因此金属几

乎没有压敏性。普通混凝土电阻率为  $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ,属于电的不良导体,普通混凝土受压时产生压缩变形,由于其导电载流子的浓度极低,也几乎没有压敏性,可以说压敏性是水泥基智能材料的特性。水泥基智能材料受压缩时,其电阻率会减小,且这种效应是可逆的,即卸载时电阻率恢复到初始值;受拉伸时,其电阻率可逆地增加,其效应与电阻应变片相似。因此通过对电阻变化即压敏性的测试,可以监测水泥基智能材料及其结构的健康状况。

### 1.2 试验方法

钢渣(SS)为风淬转炉渣,物理和化学性质见表 1 和表 2,试验证明钢渣体积安定性良好<sup>[8]</sup>。水泥(C)为地维 42.5R 普通硅酸盐水泥,强制式砂浆搅拌机搅拌,振动成型,试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm,水中养护。两块 30 mm×30 mm×0.3 mm 不锈钢电极垂直于试件纵轴布置,间距 120 mm,导线为多股铜芯屏蔽线。电阻测试试件每组 6~9 条,用 DT9978 数字万用表测量试件电阻,用  $\rho = RA/L$  计算试件电阻率,其中,  $\rho$  为电阻率,  $\Omega \cdot \text{cm}$ ;  $A$  为电极横截面积;  $L$  为 2 电极的距离;  $R$  为电阻,测量结果取平均值。压敏性试验使用 MTS 815 岩石性伺服力学试验系统。

表 1 钢渣的物理性能

表观密度/ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	堆积密度/ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	细度模数	空隙率/ %	吸水率/ %	压碎指标/ %
3 580	2 112	2.9	38.9	1.9	2.4

表 2 钢渣的主要化学成分/%

CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	f-CaO	碱度
42.80	5.81	19.02	2.53	26.39	1.50	1.03	0.09	0.40	2.4

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 单轴受压时钢渣砂浆的压敏性

钢渣砂浆(后续试验除注明外均为 SS:C=1:1)单轴受压时从加载至破坏阶段的电阻变化见图 1,钢渣掺量对压敏性的影响见图 2,压力增速 1 kN/s。根据图 1 和图 2,钢渣砂浆具有与碳纤维混凝土同样良好的压敏性,并且随钢渣掺量增加,压敏性明显增强。铁是易变价的过渡元素,它的价电子组态是  $3d^6 4s^2$ ,因此,铁氧化物成为组分变化范围很大的非化学计量化合物,具有半导体的导电特性,钢渣中 FeO 含量高达 26.39%,FeO 在常温下的电阻率为  $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ,与沥青基碳纤维的电阻率基本相同。从隧道模型可知,电子和空穴通过分散在基体

中的导电材料形成网络,并通过隧道效应连通网络间的绝缘间隔进行传导<sup>[11]</sup>。具有导电功能的含 FeO 钢渣颗粒均匀分散在绝缘的水泥基体中,电子和空穴通过隧道效应穿透被水泥基体隔开的非常邻近的钢渣颗粒的势垒,产生跃迁并形成隧道电流。当试件受到轴向压力时,势垒降低,隧道电流增强,导致电阻降低。钢渣掺量较低时,分散在水泥基体中的钢渣颗粒间距较大,受压后势垒虽有减小,但电子云间隔仍然较大,穿越水泥基体势垒的电子数量不多,隧穿几率较小,因此压敏性并不明显。随着钢渣掺量增加,钢渣颗粒的接触越来越紧密,隧穿几率明显增大,同时,钢渣颗粒之间的接触电阻逐渐降低,在压力作用下,钢渣砂浆电阻变化率增大,即压敏性增强。

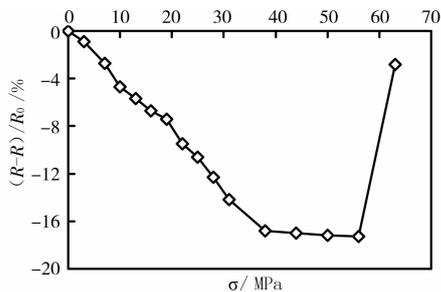


图 1 从加载至破坏时电阻的变化率

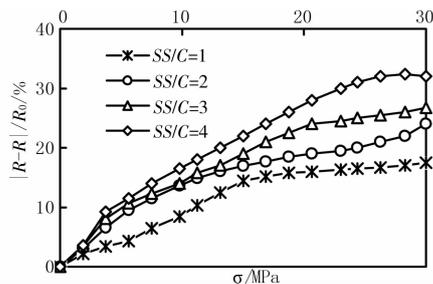


图 2 钢渣掺量对压敏性的影响

2.2 养护制度对压敏性的影响

养护对砂浆的水化产物生成和力学性能具有重要影响,从而影响钢渣砂浆的压敏性。试验对比了拆模后分别水养 1 d 和 7 d 然后在空气中养护至 28 d 龄期以及拆模后水养至 28 d 时钢渣砂浆的压敏性差异,结果见图 3。

根据图 3,水养时间越长,试件的压敏性越好。由于水养时间相差较大,当水养 28 d 的试件从水中取出后,试件含水率为饱和状态,放置数小时后,试件含水率虽然明显降低,但仍然高于水养 7 d 的试件。如果将水养 7 d 的试件在 28 d 龄期时再次泡水 3 d,待其吸水饱和后取出,测试其与水养 31 d 的试件在面干状态下的压敏性,发现 2 种养护条件下试

件的压敏性无差异。因此,养护制度对压敏性的影响主要是试件含水率变化造成的,表明试件含水率对压敏性的影响比养护制度对压敏性的影响大得多,因此实际应用时可以忽略养护制度对压敏性的影响。

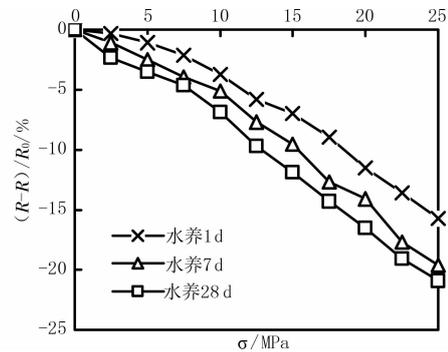


图 3 养护制度对压敏性的影响

2.3 龄期对压敏性的影响

随着龄期延长,钢渣砂浆的压敏性逐渐降低(见图 4)。根据图 4,当压应力为 25 MPa 时,7 d 龄期时试件的电阻变化率为 26.2%,而 28 d 龄期时试件的电阻变化率只有 12.9%。早龄期时,由于水泥水化不充分,水化产物还不能完全包裹钢渣颗粒,砂浆抗压强度较小,其弹性模量和轴向抗压强度也较低,但是试件在相同压力下的压缩变形却更大,因此早龄期时钢渣砂浆具有较好的压敏性。随着水泥水化不断进行,水化产物数量增多,包裹钢渣颗粒,裸露的导电相数量减少,电阻率逐渐增大,在低应力状态下,钢渣砂浆的电阻变化率相对于早龄期时明显降低。随着龄期延长,钢渣砂浆的抗压强度和弹性模量明显提高,相应的极限压应变和弹性段的应变也随着龄期延长而明显提高,因此,其电阻变化率的最大值也明显提高。此外,随着钢渣砂浆导电性的增强,超过 28 d 后,龄期对压敏性的影响逐渐减小,较长龄期时钢渣砂浆的压敏性与 28 d 龄期时基本相同。

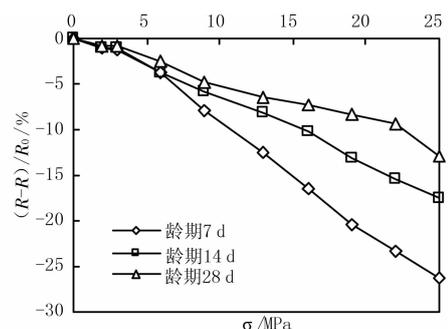


图 4 龄期对压敏性的影响

2.4 含水率对压敏性的影响

钢渣砂浆含水率从吸水饱和状态至面干状态,随着含水率降低,电阻率逐渐增大;含水率从面干状

态至气干状态,电阻率继续增大,但增加幅度很小;含水率从气干状态至绝干状态(80 °C下烘至恒重),含水率降低幅度较小但电阻率大幅增加。为了研究含水率对钢渣砂浆压敏性的影响,试验过程中通过称量试件重量将试件的含水率分别控制在饱和状态、面干状态、气干状态和绝干状态,然后测试不同含水率状态下钢渣砂浆的压敏性,试验结果见图 5。

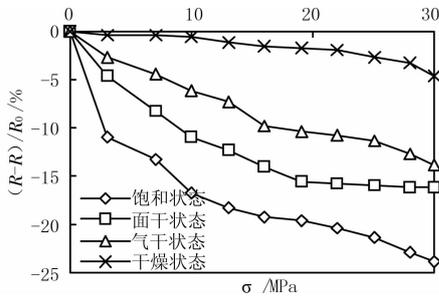


图 5 含水率对压敏性的影响

根据图 5,随着试件含水率的降低,钢渣砂浆的压敏性逐渐降低;从饱和状态到面干状态,含水率降低较多,压敏性明显降低;从面干状态到气干状态,压敏性降低幅度很小,可以认为基本稳定;从气干状态到绝干状态,钢渣砂浆的压敏性明显降低。水泥水硬化后,毛细孔和凝胶孔中充有的水(即凝胶水和毛细管水)为可蒸发水,水泥石内离子水溶液的渗流会增强机敏砂浆导电性<sup>[14]</sup>。试件含水率较高时,水泥石内毛细孔和凝胶孔在外力挤压下,毛细孔水和凝胶孔水连通,大量的阴离子可沿界面偶电层的滑移面在相互连通的孔隙中流动,水泥石内离子水溶液的渗流会对压敏性产生增强作用<sup>[15]</sup>。试件干燥后,水泥石内离子水溶液的渗流减少,因此钢渣砂浆在绝干状态时压敏性较差。实际应用时,砂浆常处于气干状态至面干状态,可以通过判断钢渣砂浆的含水率状态,来选择应力-电阻变化率曲线来判定不同电阻时对应的应力。

### 2.5 环境温度对压敏性的影响

从分子运动论观点看,温度是物体分子平均动能的标志,是大量分子热运动的集体表现,分子运动愈快,物体愈热,即温度愈高;分子运动愈慢,物体愈冷,即温度愈低。温度影响钢渣导电砂浆内导电粒子的运动速度,从而影响其电阻和压敏性。将试件分别放置在低温箱和干燥箱,测试-15 °C、5 °C、25 °C和 50 °C时钢渣砂浆的压敏性,恒温时间 3 h。由于升温会改变试件含水率,因此在较高温度时,通过提高干燥箱内的相对湿度,使试件的含水率保持近似不变,试验结果见图 6。

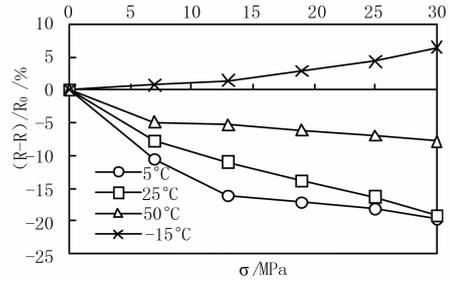


图 6 环境温度对压敏性的影响

根据图 6,温度低于 0 °C时,电阻随压力增大而增大。负温时,由于试件中毛细孔水和吸附水结冰膨胀,使钢渣颗粒的距离增加,势垒增大,电子跃迁几率降低,压敏性降低。温度降低引起材料内部含水状态的改变,水泥基体的收缩会改变电子跃迁的高度和能隙宽度,电子跃迁的几率也会降低,这 3 方面的综合作用导致负温时钢渣砂浆压敏性降低。温度高于 0 °C后,随着温度升高,电子受热激发获得能量,电子克服水泥基体的势垒产生跃迁的几率增加,试件电阻下降,压敏性增强<sup>[14,16]</sup>,在 5 °C和 25 °C时,钢渣砂浆的压敏性无明显差异,说明钢渣砂浆的压敏性在 5~25 °C常温下保持相对稳定。温度达到 50 °C后,钢渣砂浆压敏性反而变差。温度升高会引起水泥基体和钢渣颗粒的膨胀,由于水泥基体的热膨胀系数远大于钢渣颗粒的热膨胀系数,随着温度升高,钢渣颗粒的距离增大,间隔势垒增加,破坏了已有的导电网络,使试件电阻增大,因此当温度高于 50 °C时,试件压敏性降低。

## 3 结 论

- 1) 钢渣砂浆具有良好的压敏性,随着钢渣掺量增加,钢渣砂浆压敏性显著增强,提高钢渣掺量可以降低环境因素对压敏性的影响。
- 2) 随着水养时间的延长,钢渣砂浆的压敏性有所增强,但水养主要是改变了试件的含水率,从而影响压敏性,养护对压敏性的影响较小,可以忽略。
- 3) 龄期对压敏性影响较明显,随着龄期的延长,钢渣砂浆压敏性逐渐降低,28 d 龄期时的电阻变化率比 7 d 龄期时的降低了 13.3%。
- 4) 饱和含水率时,钢渣砂浆压敏性较好,随着含水率降低,钢渣砂浆压敏性逐渐降低。当含水率从面干状态至气干状态时,钢渣砂浆的压敏性保持稳定。
- 5) 0 °C以下,随着温度降低,钢渣砂浆压敏性变差,压力增大时电阻也逐渐增大;温度为 5~25 °C时,钢渣砂浆压敏性良好,温度变化时,压敏性保持

稳定;温度达到 50 °C 时,钢渣砂浆的压敏性仅为 5~25 °C 时的 39.7%,压敏性明显降低。

6)影响钢渣砂浆压敏性的因素较多,如何排除影响因素的干扰极其重要。实际应用时可以忽略养护制度和龄期对压敏性的影响,然后根据环境温度和含水率选择应力-电阻变化率曲线来判定电阻变化时构件的应力状态。

#### 参考文献:

- [1] XU JING, YAO WU. Current distribution in reinforced concrete cathode protection system with conductive mortar overlay anode[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(6):2220-2226.
- [2] WANG WEI, DAI HONG-ZHE, WU SI-GANG. Mechanical behavior and electrical property of CFRC-strengthened RC beams under fatigue and monotonic loading[J]. Materials Science and Engineering, 2008, 479(1/2):191-196.
- [3] CHEN BING, LIU JUAN-YU. Damage in carbon fiber-reinforced concrete, monitored by both electrical resistance measurement and acoustic emission analysis [J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(11):2196-2201.
- [4] 欧进萍,关新春,李惠. 应力自感知水泥基复合材料及其传感器的研究进展[J]. 复合材料学报, 2006,23(4):1-8. OU JIN-PING, GUAN XIN-CHUN, LI HUI. State-of-the-art of stress-sensing cement composite material and sensors [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(4): 1-8.
- [5] WANG CHUANG, LI KE-ZHI, LI HE-JUN, et al. Influence of CVI treatment of carbon fibers on the electromagnetic interference of CFRC composites[J]. Cement and Concrete Composites, 2008, 30(6):478-485.
- [6] 韩宝国,关新春,欧进萍. 碳纤维水泥基材料导电性与压敏性的试验研究[J]. 材料科学与工艺,2006,14(1):1-4. HAN BAO-GUO, GUAN XIN-CHUN, OU JIN-PING. Experimental research of electrical conductivity and pressure-sensitivity of carbon fiber reinforced cement[J]. Materials Science and Technology, 2006, 14(1): 1-4.
- [7] HAN B G, HAN B Z, OU J P. Experimental study on use of nickel powder-filled Portland cement-based composite for fabrication of piezoresistive sensors with high sensitivity [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2009, 149(1):51-55.
- [8] 贾兴文. 含 Fe<sub>1-8</sub>O 废渣砂浆的导电性和机敏性研究 [D]. 重庆:重庆大学材料学院,2009.
- [9] HAN BAO-GUO, OU JIN-PING. Humidity sensing property of cements with added carbon[J]. New Carbon Materials, 2008, 23(4):382-384.
- [10] LI HUI, XIAO HUI-GANG, OU JIN-PING. Electrical property of cement-based composites filled with carbon black under long-term wet and loading condition [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(9): 2114-2119.
- [11] 李卓球,宋显辉. 智能复合材料结构体系[M]. 武汉:武汉理工大学出版社,2005.
- [12] 姚武,王婷婷,王瑞卿. 重复升温过程中碳纤维水泥基材料的温阻特性[J]. 硅酸盐学报,2007, 34(6):766-770. YAO WU, WANG TING-TING, WANG RUI-QING. Resistivity-temperature characteristics of carbon fiber reinforced cement-based composites during repeated heating[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2006, 34(6): 766-770.
- [13] 刘小艳,姚武,吴科如. 碳纤维水泥基复合材料温敏特性研究[J]. 河海大学学报:自然科学版, 2007, 35(2): 202-204. LIU XIAO-YAN, YAO WU, WU KE-RU. Thermal resistance characteristics of carbon fiber reinforced cement-based composites [J]. Journal of Hehai University: Natural Sciences, 2007, 35(2): 202-204.
- [14] 唐祖全,钱觉时,杨再富. 导电混凝土研究进展[J]. 重庆建筑大学学报,2006, 28(6): 135-139. TANG ZU-QUAN, QIAN JUE-SHI, YANG ZAI-FU. Research progress of electrically conductive concrete [J]. Journal of Chongqing Jianzhu University, 2006, 28(6): 135-139.
- [15] 史才军,元强,邓德华,等. 混凝土中氯离子迁移特征表征[J]. 硅酸盐学报,2007,35(4): 522-530. SHI CAI-JUN, YUAN QIANG, DENG DE-HUA, et al. Test methodes for the transport of chloride in concrete[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2007, 35(4): 522-530.
- [16] MANUELA CHIARELLO, RAFFAELE ZINNO. Electrical conductivity of self-monitoring CFRC [J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 27(4): 463-469.

(编辑 胡玲)