

中空玻璃微珠对超高性能混凝土的阻抗提升研究

朱铁梅, 张 莲, 杜亚辰, 王一豪

无锡地铁建设有限责任公司, 江苏 无锡

收稿日期: 2024年1月24日; 录用日期: 2024年3月12日; 发布日期: 2024年3月20日

摘 要

在地铁轨道等地下结构中, 为预防跨步电压造成的安全隐患问题, 采用中空玻璃微珠制备了高阻抗UHPC。结果表明: 中空玻璃微珠能够形成新的基体-玻璃外壳界面, 降低基体的电导率。掺入15%的中空玻璃微珠后, UHPC的电阻率达到了14.39 kΩ·m, 较对照组提高了101.72%。

关键词

超高性能混凝土, 中空玻璃微珠, 交流阻抗谱, 等效电路模型

Research on Impedance Enhancement of Ultra-High Performance Concrete by Hollow Glass Microspheres

Tiemei Zhu, Lian Zhang, Yachen Du, Yihao Wang

Wuxi Metro Construction Co., Ltd, Wuxi Jiangsu

Received: Jan. 24th, 2024; accepted: Mar. 12th, 2024; published: Mar. 20th, 2024

Abstract

In order to prevent the safety hazard problem caused by step voltage in subway structures such as subway tracks, high-impedance UHPC was prepared by using hollow glass microspheres. The results show that hollow glass microspheres can form a new substrate-glass shell interface and reduce the conductivity of the substrate. The resistivity of UHPC reached 14.39 kΩ·m after 15% of hollow glass microspheres were doped, which was 101.72% higher than that of the control.

Keywords

Ultra-High Performance Concrete, Hollow Glass Microspheres, AC Impedance Spectroscopy, Equivalent Circuit Model

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国现已进入城市轨道交通建设的高质量发展期,地铁由于其运客量大、速度快、环境整洁、舒适便捷等特点已成为城市轨道交通的重要组成部分。城市轨道交通一般采用直流牵引供电系统,电力传输通常由架空导线或导体轨道提供,但轨道对地没有完全绝缘,容易产生一定的杂散电流。杂散电流是指供电系统电流流过钢轨时泄漏的电场导致的电流,一般经由周围结构(道床或隧道衬砌)流入地面,并在钢筋混凝土两边造成电势差[1]。

在站台层,当乘客行走至地铁列车时,因列车和轨道均是金属体,可能存在杂散电流或泄漏电流,人体从站台板至车体刹那间可能存在跨步电压问题(该电压可能约 90~120 V),会导致电流经列车、人体、站台板形成一个回路,这就可能使乘客承受瞬间电击或电击伤害。为在地铁建设过程中避免这种隐患,特别在靠近屏蔽门边缘的 1.5 米范围能铺设绝缘层,但是因该硬塑料绝缘层是化工材料,寿命周期较短,仅有 10 至 20 年。同时,因 1.5 米范围外需要通过密封胶将两块面层石材间纵向接缝相连接,该接缝受热胀冷缩影响常会引起区域周边起伏不平,影响乘客通行,需要每隔 1~2 年进行割除和密封胶处理。站台板是地铁站内二次结构的钢筋混凝土,具有一定阻抗(500~18000 $\Omega\cdot\text{m}$),但达不到地铁设计规范所要求的 0.5 M Ω 。如果能够提高站台板混凝土结构的电阻以满足人体安全电压要求或 0.5 M Ω 电阻下限要求,则可以取消该绝缘层,减少热胀冷缩引起的起伏不平、硬塑料短寿命及频繁运行维护(割除打胶)问题[2] [3] [4] [5]。

因此,研发出具有高阻抗、高耐久性的水泥基材料,提升地铁主体用钢筋混凝土性能,不仅能有效解决地铁站台层跨步电压的危害,同时还能提高地铁工程的耐久性和免维护性。已有大量学者对于提高水泥基材料阻抗进行了研究。采用高铝水泥制备的混凝土的电阻率,比同条件下用硅酸盐水泥制备的混凝土的电阻率高 10~15 倍[6];粉煤灰不仅有助于细化孔隙结构,同时可减少孔隙溶液中的氢氧根含量,使普通混凝土电阻率提高两倍以上[7],在低水胶比下,掺粉煤灰的混凝土电阻率是普通混凝土的 5 倍[8]。近年来,中空玻璃微珠(HGM)由于其较低的表现密度和中空球形结构也被广泛用于生产轻质高强水泥基材料[9] [10]。研究表明[11],HGM 能够有效提高 UHPC 的电阻率,且电阻率随着掺量的提升而增加。

UHPC 材料以其较高的力学性能和出色的耐久性能被广泛用于各种复杂环境。本文使用中空玻璃微珠作为无机填料,替代 UHPC 中的惰性填料,制备出适用于地铁环境的高阻抗 UHPC,并对其工作性能、力学性能及电学性能进行测试与分析,探明其阻抗提升机制。

2. 试验

2.1. UHPC 原材料

选择强度等级为 P-II 52.5 的普通硅酸盐水泥(Cem),3 d、28 d 抗压强度分别为 34.96、50.02 MPa;选

用 970U 硅灰(SF)作为辅助胶凝材料, 其物理性质和化学组成如表 1 所示。选用 1500 目的石英粉(Qp)、70~100 目和 30~60 目的两种石英砂(Qs)作为细骨料。选用 HL55 规格的中空玻璃微珠(HGM)作为改性材料, 其在自然光和光学显微镜下的样貌如图 1 所示, 表观密度 $0.53\sim 0.57\text{ g/cm}^3$, 堆积密度 $0.27\sim 0.29\text{ g/cm}^3$, 抗压强度为 $69/10000\text{ MPa/Psi}$ 。选用 PC-200 聚羧酸高性能减水剂来改善拌合物的工作性, 减水率 $\geq 21\%$ 。以自来水作为拌合水。所有原材料的粒径分布如图 2 所示。

Table 1. Physical properties and chemical composition of binders (wt%)

表 1. 胶凝材料的物理性质和化学组成(wt%)

材料	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	烧失量%	表观密度(g/cm ³)
水泥	65.0	20.9	4.56	3.230	2.65	0.871	0.647	0.080	2.062	3.14
硅灰	0.56	95.7	1.26	0.151	0.26	1.203	0.285	0.189	1.45	2.18

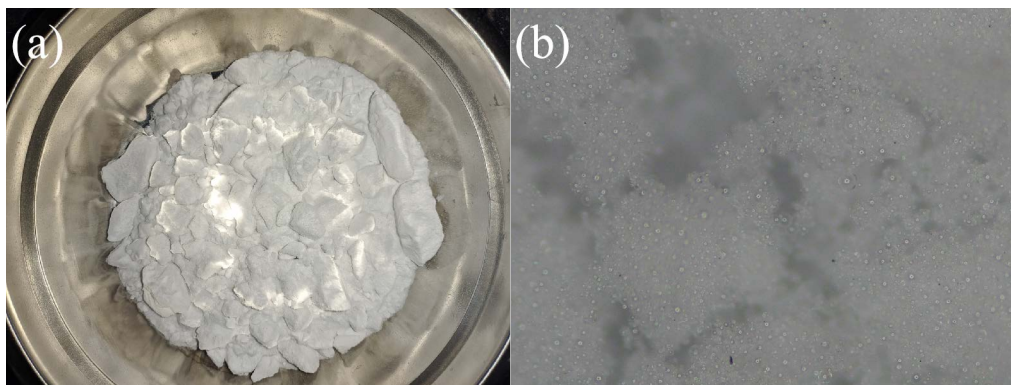


Figure 1. Hollow glass microspheres: (a) Nature light; (b) Optimal microscope (120×)

图 1. 中空玻璃微珠: (a) 自然光下; (b) 光学显微镜下(120 倍)

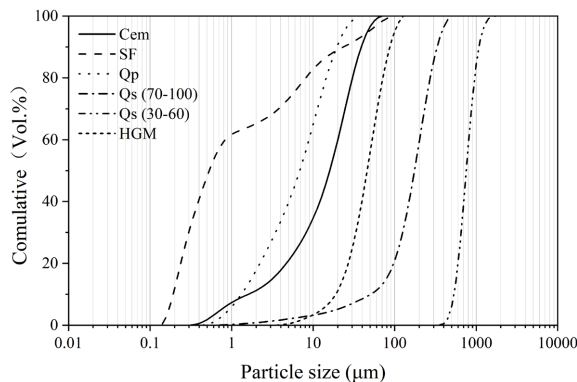


Figure 2. Particle size distribution of raw materials

图 2. 原材料粒径分布

2.2. 试件制备

为降低试验结果的离散性, 本文所用试件采用相同的搅拌工艺进行制作: 使用霍巴特砂浆搅拌机, 首先将水泥、硅灰、石英粉、石英砂和中空玻璃微珠一起放入搅拌锅预先低速($140 \pm 5\text{ r/min}$)干拌 2 min; 然后加入减水剂继续低速搅拌 2 min, 待混合均匀后加入水继续低速搅拌 3 min; 随后高速($285 \pm 10\text{ r/min}$)搅拌 5 min 至拌合物完全呈现流态。将新拌 UHPC 缓慢倒入 $40 \times 40 \times 160\text{ mm}^3$ 的模具中, 并在其中一部分试件的特定位置分别嵌入 4 个不锈钢片($39 \times 50\text{ mm}^2$, 其上有 63 个均匀分布的直径为 4 mm 的小孔,

如图 3(a)所示)。在所有试件的表面覆盖一层塑料薄膜并放入标准养护室, 24 h 后脱模并继续移入蒸汽养护箱中在 90℃下养护 48 小时, 最后在 105℃的烘箱中干燥 48 小时后进行各项测试。本文将中空玻璃微珠用于替代惰性填料, 所用 UHPC 配比如表 2 所示。

Table 2. Mix rate of UHPC (kg/m³)

表 2. UHPC 的配合比(kg/m³)

组别	水泥	硅灰	石英粉	石英砂 (70~100)	石英砂 (30~60)	水	减水剂	中空玻璃微珠
H0			253	330	781			0
H5	759	77	245.25	319.89	757.07	200.64	8.36	41.8
H10			237.49	309.77	733.13			83.6
H15			229.74	299.66	709.20			125.4

2.3. 试验方法

本文依据《GB/T 2419-2005 水泥胶砂流动度测定方法》来测定新拌水泥砂浆的流动度, 每组试样测试三次并取平均值。

力学性能按照《水泥胶砂强度检验方法(ISO)》(GB/T 17671-2020)进行测试, 测试仪器为 Bairoe 电子万能试验机(300 吨), 28 d 抗折强度和抗压强度通过相同试件得到, 每组包含 3 个独立试样并取平均值。

为减少传统两电极法所带来的接触电阻问题, 本试验采用四电极法进行电阻率的测试, 如图 3 所示。本文通过预埋不锈钢电极片, 使电极间电场均匀分布, 从而减小电阻率测试误差, 提高测试的准确度。电阻率的计算方式如下:

$$\rho = \frac{4\pi aR}{1 + \frac{2a}{\sqrt{a^2 + b^2}} - \frac{2a}{\sqrt{4a^2 + 4b^2}}} = \frac{4\pi aR}{n} = \frac{4\pi aU}{I} \quad (1)$$

式中: a ——等间距电极间的距离, m; b ——电极埋入材料的深度, m; R ——测试得出的电阻, Ω ; U ——试件两端的电压, V; I ——试件两端的电流。

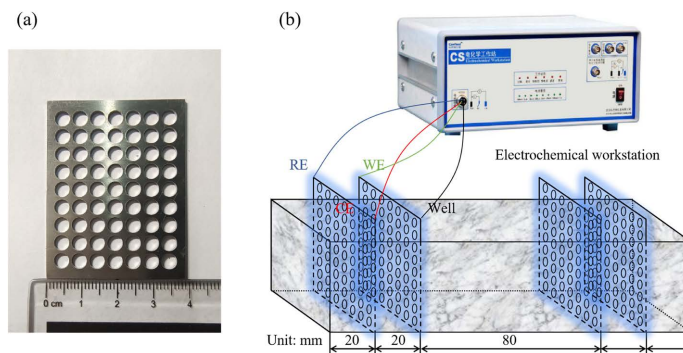


Figure 3. (a) Stainless steel electrode plate; (b) AC impedance spectrum testing diagram

图 3. (a) 不锈钢电极片; (b) 交流阻抗谱测试示意图

使用科思特 CS350H 电化学工作站测试不同条件下饱和和面干试样的电化学阻抗谱。测试方法为二电极法, 如图 3(b)所示, 工作电极(WE)和电耦电极(WEII)连接一端, 辅助电极(CE)和参比电极(RE)连接另一端。交流幅值为 50 mV, 频率范围为 0.1 Hz~1 MHz, 采用对数扫描, 每 10 倍频率取 10 个点。每种试样进行 3 组独立试验并选取中间值。

3. 结果与讨论

3.1. 工作性能

图 4 是新拌 UHPC 的跳桌流动度, 可以看出少量 HGM 的掺入对于 UHPC 流动性能的影响很小, 这主要得益于 HGM 的球形形状和光滑表面[12] [13], 在浆体拌合过程中起到滚珠作用[14], 提供了自流平能力。而当替代率增加到 15% 后, 流动度出现了明显的下降, 相对于对照组减少了约 24%。由于 HGM 的中空结构, 能够有效降低新拌砂浆的密度, 随着替代率的增加, 密度分别下降了 5.68%、10.74% 与 15.29%, 这对于制备轻质高强 UHPC 具有一定的应用价值。

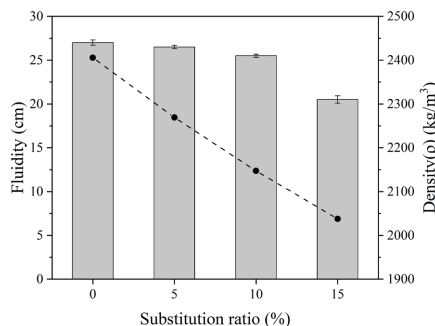


Figure 4. Table hopping fluidity of UHPC

图 4. UHPC 的跳桌流动度

3.2. 力学性能与微观形貌

UHPC 的抗压强度和抗折强度的比如图 5 所示。随着 HGM 替代率的增加, UHPC 的抗压强度减小了 8.1%、17.2% 和 26.0%, 抗折强度减小了 6.5%、13.0%、和 15.2%。UHPC 力学性能的降低可以被解释为 HGM 的中空结构破坏了基体的连续性[12]。

为了进一步研究掺入 HGM 后 UHPC 的脆性演化, 还计算了抗折 - 抗压比(FCR)。结果显示, FCR 随着 HGM 含量的增加呈现上升的趋势, 相较于对照组分别上升了 1.8%、5.0% 和 14.6%, UHPC 材料的脆性得到了一定程度的缓解。

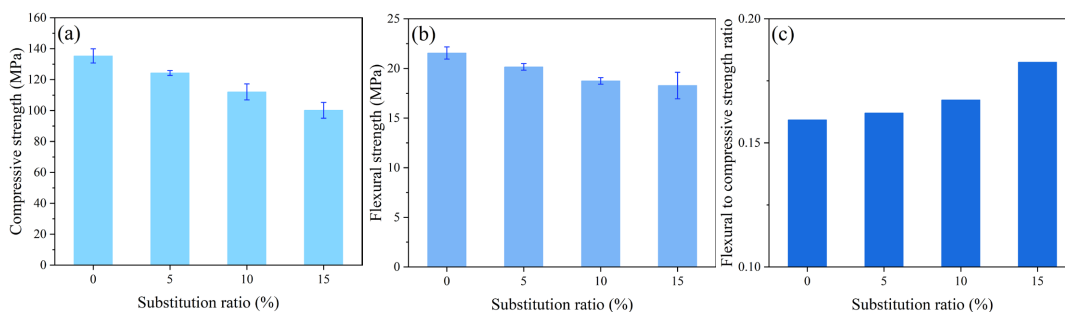


Figure 5. Mechanical properties of UHPC: (a) Compressive strength; (b) Flexural strength; (c) Flexural to compressive strength ratio

图 5. UHPC 的力学性能: (a) 抗压强度; (b) 抗折强度; (c) 抗折与抗压强度比

水泥基复合材料的宏观力学性能取决于其微观形貌结构特征。破碎后片状试样的扫描电镜二次电子图像见图 6。如图 6(a)、图 6(d)、图 6(h)所示, 在基体表面能够观察到破碎后的 HGM 球状或半圆形颗粒, 且占比随着 HGM 掺量的增加而明显上升。

理论上, HGM 的光滑表面不利于形成良好的 HGM-基体界面。在本文中, 采用蒸汽养护的方法加速了 HGM 的玻璃溶解和火山灰反应。在图 6(c)中, HGM 边缘生长有大量致密的板状 CH 等水化产物, 且表面也附着有均匀的片状 C-S-H 产物, 这表明 HGM 在高温下其主要成分 SiO_2 也具有活性, 与 CH 发生火山灰反应, 生成 C-S-H 凝胶[9] [11]。该反应改善了基体与 HGM 之间的结合, 使反应后的 HGM 外壳可能成为维持局部应力的有效屏障, 防止 ITZ 中微裂缝的形成。研究表明[15], 蒸养有利于细化孔隙, 改善 HGM 与基体之间的界面。而随着 HGM 掺量的增加, 图 6(f)中 HGM 表面的水化产物转变为块状, 结构变得松散。对于 H15 组, 在图 6(j)中仅观察到少量短小的纤维状产物, 且伴随有裂缝的产生。值得注意的是, 虽然 HGM 在压力下产生破裂, 但余下的部分仍然附着于基体表面, 没有发生剥落。这主要是因为外壳表面的火山灰反应改善了 HGM 与基体之间的 ITZ, 这也在一定程度上弥补了脆性 HGM 带来的强度损失。

对于 H5 组, 基体表面致密平整, 仅在 HGM 与骨料附近发现部分裂缝, 但长度仅为 $20\ \mu\text{m}$ 左右。而对于 H10 与 H15, 则观察到了沿着 HGM 逐渐延伸, 直至连通 ITZ 的贯通裂缝。这是由于 HGM 本身为脆性材料, 其较薄的外壳在加载时会发生破裂, 是基体内部的强度薄弱区[13]。在图 6 中几乎观察不到完整的 HGM, 大部分损伤发生在玻璃外壳上, 而不是 ITZ 界面。

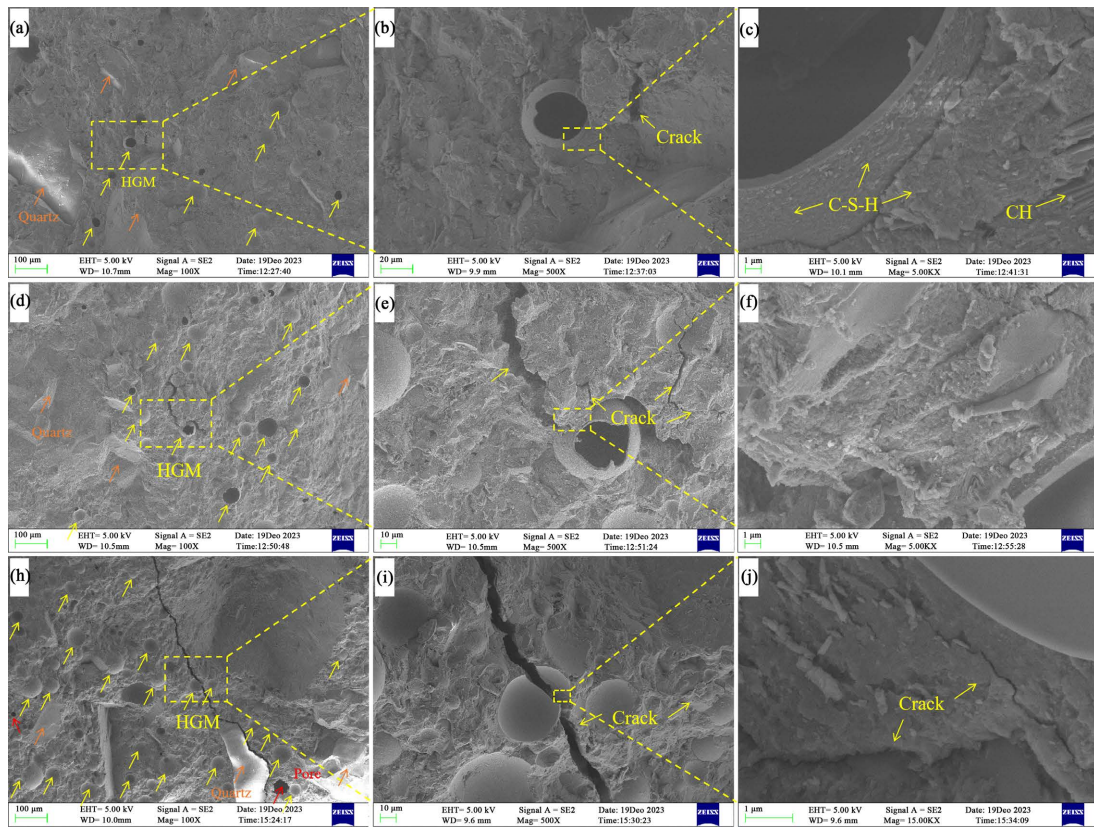


Figure 6. SE2 images of UHPC under different proportions of HGM: (a)~(c) Group H5; (d)~(f) Group H10; (h)~(j) Group H15
图 6. 不同 HGM 掺量下 UHPC 的 SE2 图像: (a)~(c) H5 组; (d)~(f) H10 组; (h)~(j) H15 组

3.3. 阻抗响应

电阻率是系统防止电流流动的能力, 反映了水泥基材料中孔隙的连通性, 从而直接反映了水泥基材料质量对于离子进入的阻力。通常情况下, 混凝土的导电率为 $20\sim 100\ \Omega\cdot\text{m}$ [16], 而饱和面干 UHPC 试样的电化学反应受到孔隙溶液导电性、水化产物的类型与数量以及孔隙连通性与孔隙率的共同作用。图 7

是利用四电极法测试的 UHPC 材料的电阻率。如图 7 所示, 掺入 HGM 能够有效提高 UHPC 的电阻率, 且电阻率随掺量的增加不断提高, 当 HGM 掺量为 5%、10% 和 15% 时, 电阻率分别为 9060.00 $\Omega\cdot\text{m}$ 、10846.41 $\Omega\cdot\text{m}$ 和 14394.62 $\Omega\cdot\text{m}$, 电阻率分别提高了 26.97%、52.00% 和 101.72%。HGM 的玻璃外壳以及其闭孔内的空气都是绝缘的, 此外 HGM 表面生成的低 Ca/Si 比 C-S-H 凝胶等水化产物也将 HGM 紧密包裹, 进一步增强了对电流通过的抑制作用。

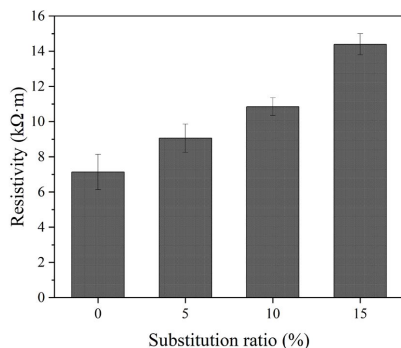


Figure 7. Resistivity of UHPC under different proportions of HGM
图 7. 不同 HGM 掺量下 UHPC 的电阻率

UHPC 在不同 HGM 掺量下的 EIS 响应以复平面图的形式呈现, 如图 8 所示。对水泥基材料而言, 低频区域的 EIS 响应一般反映电极和试样间的界面行为, 在理想电极的情况下, 低频直线应为一条斜率为 -45° 的直线[17]。与经典 Randles 曲线的拓扑结构不同, 本文所制备的高阻抗 UHPC 在低频区域并未观察到明显的倾斜直线结构, 因此为保证数据的准确有效, 共采集 68.1 Hz 及以上的 51 个点, 这些点被全部绘制, 且从左到右频率逐渐降低。可以看出, UHPC 的 EIS 响应明显呈现一条圆心在阻抗实轴下方的电容环, 且随着 HGM 掺量的增大, UHPC 的 EIS 响应逐渐右移, 表明 UHPC 的阻抗逐渐增大, 这与图 7 的计算结果相同。

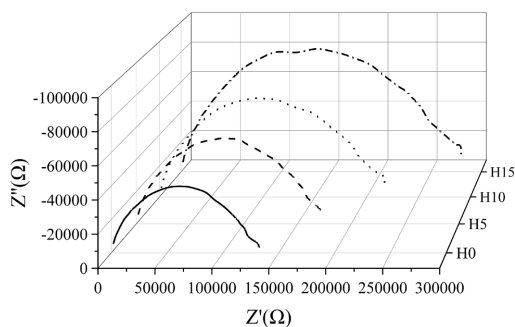


Figure 8. EIS complex planar graph of UHPC under different proportions of HGM
图 8. 不同 HGM 掺量下 UHPC 的 EIS 复平面图

高频区域阻抗特征反映了样品在交流电作用下的体积响应信息, 而圆弧的出现可归因于试块的电阻和分散于混凝土中的微孔/微裂纹, 表明 UHPC 孔隙结构已成型[18]。从图 8 可以看出, 由于微结构的非理想性, 所有样品的高频圆弧均存在偏转的行为, 这是因为混凝土作为一种电介质材料, 其介电常数在交变电场下会随着频率的变化而改变, 又被称为介电色散现象[19]。为解释这种现象并补偿系统不均匀性(通常指粗糙或多孔的微观表面, 以及非均匀多路径的导电), 常相角元件(CPE)通常在等效回路中被引入以代替理想电容, 其阻抗可表示为:

$$Z_{CPE} = 1/\left[T(j\omega)^p\right] \quad (2)$$

式中： T 为系数， $F \cdot s^{p-1} \cdot cm^{-2}$ ； p 为常相角指数， $0 < p < 1$ ，其中 p 越接近1，CPE越接近理想电容。此外，高频圆弧的偏转角 α 与 p 密切相关：

$$\alpha = \arctan \frac{|A - X_1|}{|B|} = \arctan \frac{|X_2 - A|}{|B|} = \frac{\pi}{2}(1 - p) \quad (3)$$

式中： A 、 B 分别为圆弧圆心的横纵坐标； X_1 、 X_2 分别为圆弧与 $Z(\omega)$ 轴的左右交点。

为准确量化不同外部侵蚀下EIS响应高频圆弧的偏转，本文选取 $10^6 \sim 10^4$ Hz频率范围内的25个点进行圆形拟合，结果如图9和表3所示。可以看出，随着HGM含量的提升， α 呈现逐渐增大的趋势，意味着系统不均匀性的提升，可能是与HGM的增多有关。结合圆弧半径的提升，说明HGM阻断了电流的传播路径，提高了UHPC整体的体积阻抗。

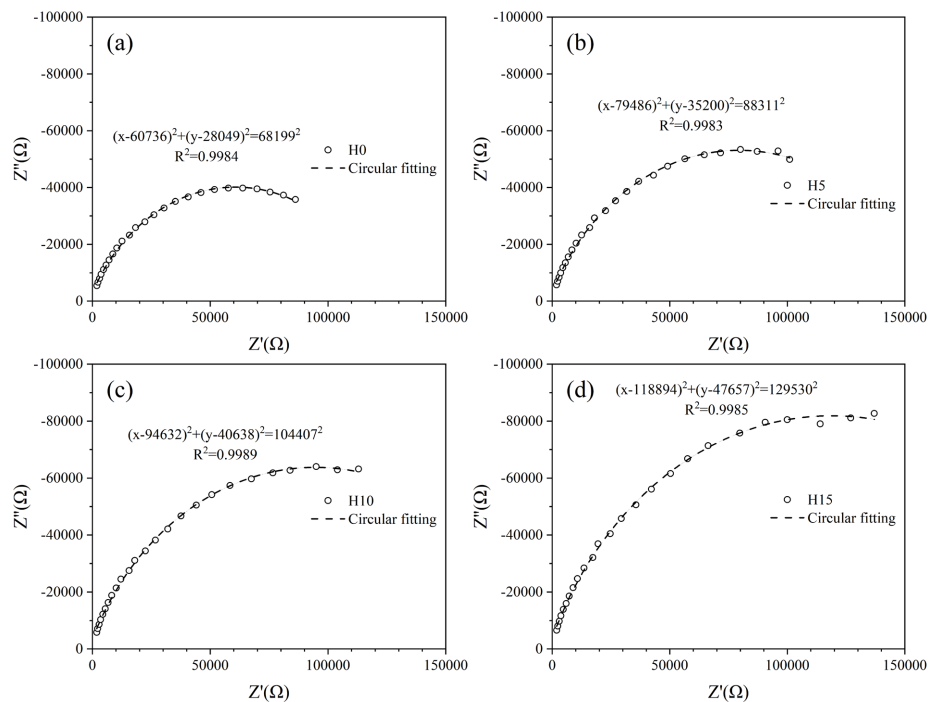


Figure 9. Circular fitting results of UHPC under different proportions of HGM

图9. 不同HGM掺量下UHPC的圆弧拟合结果

Table 3. circular fitting parameters and calculation results

表3. 圆形拟合参数及计算结果

样本	A	B	半径	α	p
H0	60736	28049	68199	1.1469	0.2698
H5	79486	35200	88311	1.1608	0.2610
H10	94632	40638	104407	1.1709	0.2545
H15	118894	47657	129530	1.1940	0.2399

3.4. 相对介电常数实部和体积电导率

一般而言，电介质的电性能由其内部载流子的传导和极化共同决定。如上所述，HGM的掺入极大程

度改变了 UHPC 的阻抗响应,为进一步探究侵蚀对 UHPC 导电机理和极化机制的影响,体积电导率 σ 和相对介电常数实部 ε_r [20]通过下式计算:

$$\sigma = \frac{LZ'(\omega)}{S|Z(\omega)|^2} \quad (4)$$

$$\varepsilon_r = \frac{L|Z''(\omega)|}{S\varepsilon_0\omega|Z(\omega)|^2} \quad (5)$$

式中: L/S 为固定试验参数,取 0.11 mm^{-1} ; ε_0 为真空介电常数,约为 $8.8542 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

UHPC 的相对介电常数实部随频率的变化趋势如图 10(a)所示。相对介电常数表明样品在特定频率下所有极化的总和,可以看出, UHPC 的 ε_r 在整个频率范围(尤其是 $10^3 \sim 10^6 \text{ Hz}$)内变化程度都很小,这表明在其内部相对稳定,所发生的极化较少。根据电介质极化理论,在低频下,极化方式以弛豫极化为主,包括位于非晶分子的偶极矩极化(如 C-S-H 凝胶等)、位于离子晶体内的离子位移极化(如碳酸钙晶体等)以及占据主导地位的发生在各种界面(如溶液-基体界面和电极-基体界面等)的 Maxwell-Wagner 极化,这些极化方式大多较为缓慢,有可能持续数小时或数天,这也是混凝土通直流电而电流迟迟无法稳定的原因。然而,随着频率的增大($>10^3 \text{ Hz}$),可以看到, UHPC 的 ε_r 仅随频率发生很小的变化,尽管仍然在降低,这表明缓慢的弛豫极化过程已经无法跟上快速的频率变化,平衡过程尚未建立,频率即发生改变。此时,极化以溶液中导电离子的瞬时极化占主导,相对介电常数也已降低到非常小的值。此外,随着 HGM 掺量的增加,引入了更多的闭合气孔,增大了总孔隙率,降低了电极-基体接触面积,使得电极-基体界面的 Maxwell-Wagner 极化减少,降低了 ε_r 值。

UHPC 的体积电导率随频率的变化趋势如图 10(b)所示。水泥基材料是由固液气三项组成的复合材料,固其电导率也是由固液气三部分组成。而固相和气相的电导率一般为 10^{-9} S/m 和 10^{-15} S/m ,远小于液相的电导率,因此水泥基材料的电导率可以近似看作孔隙溶液的电导率。可以看出, UHPC 的体积电导率在低频区域较为稳定,从 10^3 Hz 开始逐渐增大,即以特定频率下的交流阻抗值作为 UHPC 的体积电阻是有一定局限性的,其背后的原因是介电色散。以 10^3 Hz 为界,频率较低时, UHPC 在不同 HGM 掺量下的体积电导率差异渐显,其变化规律与 ε_r 变化规律基本一致;而频率较高时,由于弛豫极化几乎不起作用,不同 HGM 含量下 UHPC 的体积响应被去差异化,导致体积电导率差异变小。

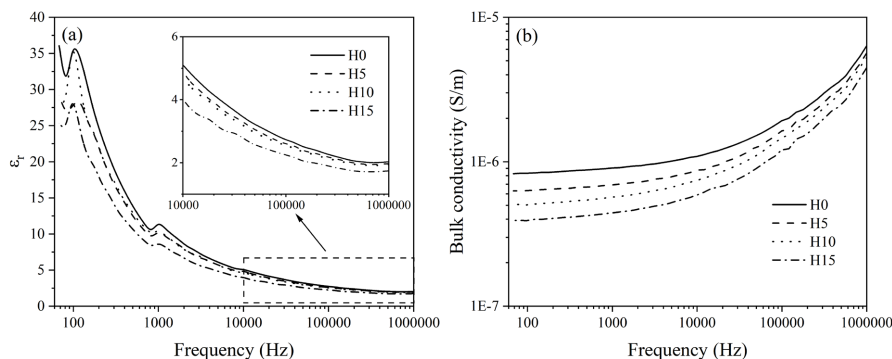


Figure 10. (a) Real part of relative dielectric constant and (b) bulk conductivity of UHPC
图 10. UHPC 的相对介电常数实部(a)和体积电导率(b)

3.5. 等效电路拟合

通过建立等效电路模型并依据阻抗结果进行回路的数值拟合有助于确定电化学系统的导电通道和特

征参数。将电流传导分为连续路径(CCP)、非连续路径(DCP)和“阻断”路径(ICP)三种路径[21] [22], 不同 HGM 含量下 UHPC 的试验和计算 EIS 响应及所用等效回路如图 11 和图 12 所示, 计算参数如表 4 所示。具体为:

R_s 代表样品和电极间电解液的电阻, 一般而言, 其值为 EIS 响应中高频弧起点的阻抗值, 故在拟合过程中取 X_1 的值并固定[23]。

R_1 和 R_2 分别代表 UHPC 内连通孔和非连通孔的电阻, 理论上 R_1 和 R_2 内的电流传导是通过离子在孔隙溶液中迁移发生的。严格来说, 水泥基材料并不是直流电绝缘体, UHPC 基体内部的水化水泥(凝胶)的导电性有限, 可以看作是一种电阻 R_{mat} , 当 R_1 和 R_2 在某些情况下非常高时(例如孔隙中的溶液被完全清空或冻结), 其对混凝土总电导率的贡献非常明显, 因此在实际等效模型中, 可将 R_{mat} 纳入 R_1 一起计算。通常情况下, UHPC 的水灰比极低, 基体中凝胶相的电阻率非常高, 与其他导电路径相比可以忽略不计。与对照组相比, HGM-UHPC 的连通孔电阻得到了显著提升, 掺入 15% 的 HGM, 连通孔电阻的提升约为 116.22%, 而 R_2 只增大了 62.71%。这是由于大孔更容易形成 CCP, 而 HGM 较大的比表面积消耗了更多的水分用于分散, 增大了 CCP 的电阻。并且 HGM 的绝缘中空特性可以通过将 CCP 转化为 DCP 来阻断 CCP 的路径, R_2 得到了一定程度的弥补, 因此 R_1 表现出更大的增加速度。

CPE_1 为 UHPC 基体的电容, CPE_2 为非导电通道的绝缘部分电容, 主要由孤立水泥浆组成。水泥水化是水泥颗粒转化为 C-(A-)S-H 凝胶的过程, 后者的体积要比前者大得多。因此, 在水化过程中, 膨胀的凝胶会阻断 CCP 路径并使不连通通道 DP 路径增厚。结果表明, HGM 的掺入对 CPE_2 的影响并不显著, 说明 HGM 对水泥水化的影响较小, 其中 H10 较对照组增大了 29.5%, 这可能是由于基体内部裂缝的产生, 减小了 DP 的厚度。当替代率超过 5% 后, CPE_1 发生显著增大, H10 较对照组增大了约 202.33%, 这可能是因为 HGM 的掺入改变了基体的组成, 使得水泥基材料相对介电常数 ϵ_r 减小所导致(见图 10(a))。

在本节实验测试结果中, 由于仪器精度有限, 因此只观测到了一个电容环。由于非连通导电通道的电容厚度 D 远小于基体的厚度 L , 因此 CPE_2 远大于 CPE_1 。故 EIS 图像中的电容环主要是反映了 DCP 中的绝缘路径电容。对于连通的孔隙溶液导电通道, 其出现的概率 λ 是小于非连通导电通道 $(1-\lambda)$, 并且 CP 路径相对 CCP 很难大大降低, 因为一些 CCP 路径被阻断后会转变为 DP 路径, 这在一定程度上弥补了 CP 路径的减少, 因此通常 R_1 远大于 R_2 。

可以看出, 不同试样的计算结果与实际响应吻合良好。然而, 对于 UHPC, 由于其导电通道的非均匀和多路径分布, 且由于时间常数的可变性, 相同的 EIS 试验数据甚至可以用不同的等效回路来精确地表示。因此, 本文尽可能地降低拟合结果的标准差并根据实际情况采用合适的等效回路, 以期实现正确的建模拟合。

Table 4. Simulation parameters of equivalent electrical circuit

表 4. 等效回路的模拟参数

	R_s	R_1	CPE_1 -T	CPE_1 -P	R_2	CPE_2 -T	CPE_2 -P
H0	1838	129920	1.72E-12	1.172	10417	4.17E-09	0.63383
H5	1836	172460	1.82E-12	1.166	11670	3.65E-09	0.63734
H10	1536	218450	5.20E-12	1.097	14571	5.40E-09	0.59611
H15	1742	280910	4.09E-12	1.105	16950	3.93E-09	0.60868

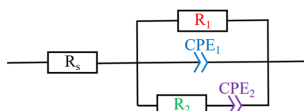


Figure 11. Equivalent electrical circuit of EIS

图 11. EIS 等效电路

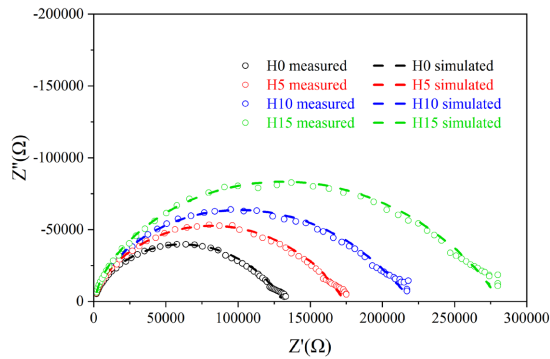


Figure 12. Impedance response and simulation results of UHPC

图 12. UHPC 的阻抗响应及其模拟结果

4. 结论

1) HGM 拥有较大的比表面积, HGM 的引入增大了需水量, 降低了 UHPC 的工作性能。同时, HGM 的“滚珠作用”又会赋予浆体一定的自流平能力, 工作性能的降低得到一定的缓和。当 HGM 掺量达到 15% 时, 新拌浆体的流动度发生显著下降。

2) 随着 HGM 掺量的提升, UHPC 的抗压强度和抗折强度都呈现下降的趋势, 但抗折 - 抗压比有所提高, 脆性降低。

3) UHPC 的 EIS 响应呈现明显的半圆结构, 随着 HGM 掺量的增加, UHPC 系统不均匀性增大。中空玻璃微珠能够形成新的基体 - 玻璃外壳界面, 降低基体的电导率。掺入 15% 的中空玻璃微珠后, UHPC 的电阻率达到了 14.39 kΩ·m, 较对照组提高了 101.72%。本文所用等效回路的计算结果与实际 EIS 响应吻合良好。

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.
- [2] 陶源. 地铁站台绝缘层新材料新工艺的运用[J]. 中华建设, 2012(7): 280-281.
- [3] 李贤妮. 地铁站台敷设绝缘层的必要性和方式[J]. 安徽建筑, 2013, 20(1): 113-114.
- [4] 李鲲鹏, 饶美婉. 城市轨道交通站台门绝缘安装电阻值分析[J]. 建筑电气, 2015, 34(6): 22-25.
- [5] 赵振江, 黄明才. 地铁站台屏蔽门的绝缘与接地处理[J]. 城市轨道交通研究, 2012, 15(7): 110-111+122.
- [6] 杨伟松. 掺合料对水泥电阻率影响的试验研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2010.
- [7] Hussain, S.E. and Rasheeduzzafar (1995) Corrosion Resistance Performance of Fly Ash Blended Cement Concrete. *Fuel & Energy Abstracts*, **36**, 96. [https://doi.org/10.1016/0140-6701\(95\)93047-7](https://doi.org/10.1016/0140-6701(95)93047-7)
- [8] Baweja, D., Roper, H. and Sirivatnanon, V. (1996) Corrosion of Steel in Marine Concrete: Long-Term Half-Cell Potential and Resistivity Data. *ACI Symposium Publication*, **163**, 89-110.
- [9] Dahal, M., Liyew, G., Kim, H.-K., et al. (2022) Characteristics of Ultra-High Performance Lightweight Concrete Containing Hollow Glass Microspheres under Severe Loading Conditions. *Construction and Building Materials*, **356**, Article ID: 129312. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129312>
- [10] Martín, C.M., Scarponi, N.B., Villagrán, Y.A., et al. (2021) Pozzolanic Activity Quantification of Hollow Glass Microspheres. *Cement and Concrete Composites*, **118**, Article ID: 103981. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103981>
- [11] Lu, J.-X., Shen, P., Zheng, H., et al. (2021) Development and Characteristics of Ultra High-Performance Lightweight Cementitious Composites (UHP-LCCs). *Cement and Concrete Research*, **145**, Article ID: 106462. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106462>
- [12] Wang, L., Aslani, F., Hajirasouliha, I., et al. (2020) Ultra-Lightweight Engineered Cementitious Composite Using Waste Recycled Hollow Glass Microspheres. *Journal of Cleaner Production*, **249**, Article ID: 119331.

- <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119331>
- [13] Brooks, A.L., Zhou, H. and Hanna, D. (2018) Comparative Study of the Mechanical and Thermal Properties of Lightweight Cementitious Composites. *Construction and Building Materials*, **159**, 316-328. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.102>
- [14] Lee, N., Pae, J., Kang, S.-H., *et al.* (2022) Development of High Strength & Lightweight Cementitious Composites Using Hollow Glass Microsphere in a Low Water-to-Cement Matrix. *Cement and Concrete Composites*, **130**, Article ID: 104541. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104541>
- [15] Krakowiak, K.J., Nannapaneni, R.G., Moshiri, A., *et al.* (2020) Engineering of High Specific Strength and Low Thermal Conductivity Cementitious Composites with Hollow Glass Microspheres for High-Temperature High-Pressure Applications. *Cement and Concrete Composites*, **108**, Article ID: 103514. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103514>
- [16] Mendes, S.E.S., Oliveira, R.L.N., Cremonez, C., *et al.* (2018) Electrical Resistivity as a Durability Parameter for Concrete Design: Experimental Data versus Estimation by Mathematical Model. *Construction and Building Materials*, **192**, 610-620. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.145>
- [17] Fan, S., Li, X. and Li, M. (2018) The Effects of Damage and Self-Healing on Impedance Spectroscopy of Strain-Hardening Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*, **106**, 77-90. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.016>
- [18] Dong, S., Han, B., Ou, J., *et al.* (2016) Electrically Conductive Behaviors and Mechanisms of Short-Cut Super-Fine Stainless Wire Reinforced Reactive Powder Concrete. *Cement and Concrete Composites*, **72**, 48-65. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.022>
- [19] Suryanto, B., Mccarter, W.J., Starrs, G., *et al.* (2016) Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to a Hybrid PVA/Steel Fiber Engineered Cementitious Composite. *Materials & Design*, **105**, 179-189. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.037>
- [20] Mccarter, W.J., Starrs, G. and Chrisp, T.M. (1999) Impedance Spectra for Portland Cement/Fly Ash-Based Binders during Early Hydration. *Cement and Concrete Research*, **29**, 377-387. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00209-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00209-9)
- [21] Song, G.L. (2000) Equivalent Circuit Model for AC Electrochemical Impedance Spectroscopy of Concrete. *Cement and Concrete Research*, **30**, 1723-1730. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00400-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00400-2)
- [22] 何倍, 陈庆, 何丽, 等. 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[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(2): 492-502.
- [23] 吴立朋, 阎培渝. 基于交流阻抗技术的混凝土表层氯离子扩散性研究[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(1): 12-16.