

覆导电膜骨料水泥砂浆的强度与电热效应

张晏清, 周志福, 张 雄

(同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用聚合物树脂在石英砂表面包覆石墨制备覆导电膜骨料并以此制备导电水泥砂浆, 研究了覆导电膜骨料表面形貌与试件的强度及电热性, 试验表明: 石墨可均匀牢固包覆于骨料表面, 扫描电子显微镜显示其厚度约为 $10\sim 50\ \mu\text{m}$; 随覆导电膜骨料掺量增加, 材料电阻率大幅降低, 质量分数为 60% 时达到渗流阈值, 达到渗流阈值时覆导电膜骨料水泥砂浆中石墨质量约为水泥质量的 3%; 砂浆试件抗压强度达 43.0 MPa; 覆导电膜骨料砂浆具有良好的电热效应, 在 25 V 电压下 1 h 板面温度可达 $61\ ^\circ\text{C}$.

关键词: 石墨; 包覆; 砂浆; 电阻率; 加热

中图分类号: TU 528. 5

文献标识码: A

Strength and Electro-thermal Effect of Conductive Film Coated Aggregate Mortar

ZHANG Yanqing, ZHOU Zhifu, ZHANG Xiong

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: It is a new method to clear up road snow by using electro-thermal effect of the conductive concrete to melt ice. Conductive film coated aggregate (CFCA) was prepared by coating graphite on quartz sand with polymer resin and then conductive cement mortar was produced with those aggregates. The morphology of CFCA, mechanical and electro-thermal properties of CFCA mortar were measured. The SEM results show that the graphite can be uniformly coated on the aggregate surface, the thickness of coating is about $10\sim 50\ \mu\text{m}$. The conductivity of the CFCA mortar reduces significantly with the increasing of CFCA. To achieve the electrical conductivity threshold, the CFA content is about 60%, which means that the graphite content in CFCA mortar is about 3%. Compressive strength of CFA mortar is 43 MPa. The temperature of the sample is up to $61\ ^\circ\text{C}$ when heated 1h with AC25V-50Hz power.

Key words: graphite; coating; mortar; resistivity; heat

混凝土是最主要的工程材料, 广泛应用于机场、道路、桥梁等场合. 冰雪覆盖于混凝土结构物表面将严重影响其正常使用功能. 清除冰雪方法有机械清除、撒融冰盐清除等方法. 利用导电混凝土的电热效应清除路面冰雪是融雪化冰的新方法. 近年来, 国外开展了有关导电混凝土及在桥梁路面融冰应用方面的研究. Whittington 等^[1]研究了混凝土导电性能; Yehia 等在总结了化学法、地热管法、红外线灯照加热法、电热丝法、热液法等有关路面融雪化冰方法后提出利用钢纤维混凝土进行导电加热以开展桥梁路面融冰的实验研究^[2]; 叶青、崔素萍等研究了掺石墨水泥基导电材料的物理性能^[3-4]; 沈刚等研究了钢纤维石墨导电混凝土^[5]; Farhad 等开展了碳纤维导电混凝土融雪化冰的智能控制研究^[6]; 黄凤萍等开展了碳纤维-石墨水泥基复合材料的研究^[7]. 在目前的研究工作中, 导电混凝土、砂浆均采用石墨作为导电相材料, 辅之以碳纤维. 但是由于石墨的需水量大, 将大幅度降低砂浆强度, 而碳纤维在掺量增大时易于结团, 以上因素限制了导电砂浆的发展.

笔者通过在骨料包覆石墨形成表面覆导电膜骨料 CFCA (conductive film coated aggregate) 作为导电相材料制备水泥基导电砂浆.

1 试验

1.1 试验原材料与仪器

PO42.5 水泥: 浙江三狮水泥有限公司; 石墨粉: 上海胶体化工厂; 聚丙烯酸树脂: 广州托力特化工有限公司; ISO 标准砂; 石英砂: $2.5\sim 5.0\ \text{mm}$;

收稿日期: 2010-01-04

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划(2006BAJ01A05)

第一作者: 张晏清(1955—), 男, 副教授, 工学硕士, 主要研究方向为建筑结构与功能材料. E-mail: zhangyq333@sina.com

RHEOBUILD1100 型高效减水剂;巴斯夫(上海)化学建材有限公司,其质量浓度为 2%;水泥胶砂强度试验标准设备;QJ23 型便携式直流单电桥;PhilipsXL-30 ESEM 扫描电子显微镜(SEM)。

1.2 试验方法与配合比

1.2.1 覆导电膜骨料的制备

称取 2.5~5.0 mm 的石英砂 100 g,聚丙烯酸树脂粘接剂 1 g. 聚丙烯酸树脂分散于石英砂中,在胶砂搅拌机中搅拌至均匀,加入 3 g 石墨,搅拌至石墨均匀附在砂粒上,静置 5 h 再次搅拌经放置 3 d 后得到覆导电膜骨料。

1.2.2 试验方法与配合比

石墨导电砂浆配合比为: $m_c = 450$, $m_s/m_c = 3$,其中 m_c , m_s 分别表示水泥和砂的质量;石墨掺加质量以水泥质量的百分比计,并扣除相应标准砂体积. 以同流动性体积掺加用水量。

电阻率试验采用胶砂试验试件. 将各材料称量后顺序投入搅拌机,按照标准程序搅拌均匀后入模,埋入电极,振实成型,24 h 脱模,脱模后试件置于标准养护室,水中养护,水温 $20 \pm 1^\circ\text{C}$,养护至 28 d 取出试件,105 $^\circ\text{C}$ 干燥后用电桥测量电阻值,计算求得电阻率 ρ . 电阻率取 3 个试件的平均值. 电极采用铜丝与碳纤维长丝复合铰接形成。

强度试验: 试件制备、养护工艺同上,但不埋入电极,且从水中取出后立即进行测试。

电加热试验采用 20 mm×130 mm×160 mm 试件,试件基底采用标准水泥胶砂材料,搅拌均匀、振实,在其表面铺设 5 mm 厚的导电砂浆层并埋入电极,成型后 24 h 脱模,养护工艺同上. 养护 28 d 取出试件,105 $^\circ\text{C}$ 干燥后用电桥测量电阻值. 导电砂浆层的配合比 $m_w/m_c = 0.36$, $m_s : m_c = 3$,其中 m_w 为用水质量;覆导电膜骨料与级配砂质量比为 2 : 1;级配砂采用 ISO 标准砂,筛除粒径 1.25 mm 以上的粗颗粒。

采用交流电经变压调至 25 V 通电加热 100 min,每隔 5 min 测一次表面温度,测试在室温环境条件下进行,室温 22 $^\circ\text{C}$. 试件表面覆盖 50 mm 聚苯乙烯泡沫板,插入温度计测试表面温度(图 1)。

2 试验结果与讨论

2.1 石墨导电砂浆

2.1.1 电阻率试验

不同石墨含量砂浆的 28d 电阻率示于图 2. 试验

表明: 随着掺入石墨质量分数的增加,其电阻率减小;当石墨的质量分数增大到 10%~15%时,砂浆试件的电阻率急剧减小;达到 20%后,继续增加导电材料的掺量使砂浆电阻率减小的幅度大大降低以至于达到稳定. 石墨水泥砂浆的渗滤阈值在 20%左右。

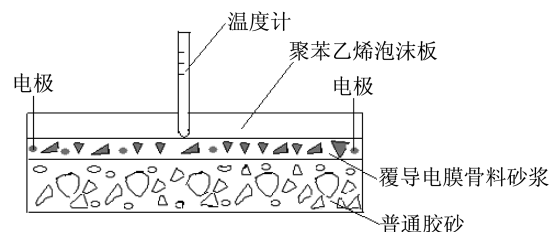


图 1 电加热装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of electric heating apparatus

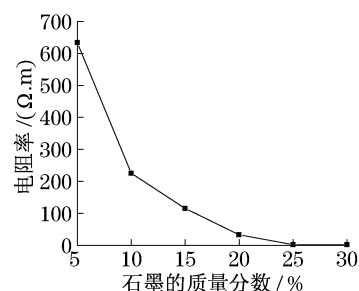


图 2 石墨质量分数对电阻率影响

Fig.2 Effect of graphite contents on strength

2.1.2 强度试验

石墨导电砂浆试件的强度示于图 3. 图 3 表明, 随着石墨质量分数的增加, 砂浆试件强度大幅度下降, 当石墨质量分数为 30% 时, 抗压强度为 0.8 MPa, 抗折强度为 0.1 MPa. 强度降低的原因是石墨具有较大的需水率, 加入水泥浆体将极大增加浆体的用水量, 从而降低材料强度。

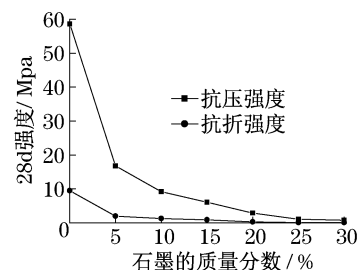


图 3 石墨掺量对强度影响

Fig.3 Effect of graphite contents on resistivity

2.2 覆导电膜骨料砂浆

2.2.1 覆导电膜骨料颗粒形貌

覆导电膜骨料颗粒形貌示于图4.图4a为骨料宏观形貌;图4b为骨料断面SEM形貌,实验显示石

墨包覆层厚度在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 左右;图4c显示石墨均匀密集包覆于石英砂表面.

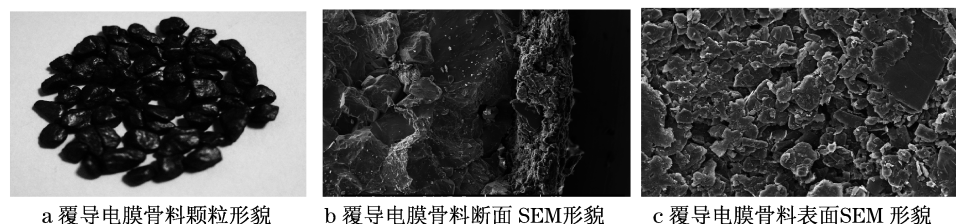


图4 覆导电膜骨料颗粒形貌

Fig.4 Granule morphology of conductive film coated aggregate

2.2.2 强度试验

覆导电膜骨料水泥砂浆的抗压、抗折强度示于图5.试验表明,随着覆导电膜骨料掺入质量分数的增加,砂浆抗压强度呈下降趋势.然而与石墨导电砂浆相比,电阻率相近的覆导电膜骨料水泥砂浆的力学性能明显优于石墨导电砂浆.即使完全采用覆导电膜骨料制备砂浆,其抗压强度与抗折强度仍可以分别达 $43.0, 7.0\text{ MPa}$,可以作为结构用材料.

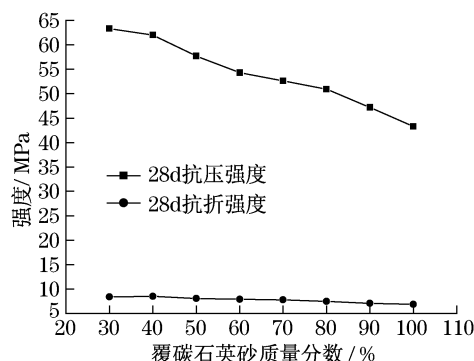


图5 覆导电膜骨料质量分数对强度影响

Fig.5 Effect of CFCA contents on strength

2.2.3 电阻率试验

改变覆导电膜骨料在骨料中比例,其28d电阻率变化示于图6.试验表明,随着覆导电膜骨料质量分数的增加,电阻率急剧下降,质量分数大于60%以后,电阻率趋于稳定.即质量分数为50%~70%时水泥砂浆达到导电渗流阈值,此时相应的石墨质量为水泥质量的3%~4%.与导电率相同的石墨水泥砂浆比较,覆导电膜骨料水泥砂浆的石墨用量低一个数量级.

2.2.4 电热效应试验

覆导电膜骨料质量分数与水泥砂浆板面温度关系示于图7,交流电压25V.改变电压分别取20,25,30V测得的水泥砂浆板面温度示于图8.试验表明:在前50min内,升温速率较大,随着通电时间的延

长,升温速率逐渐降低、温度逐渐趋于平稳;覆导电膜骨料掺量增大,板面最高温度提高;提高电压,增大输入功率,试件温度升温速率大,板面最高温度提高.在25V电压下,100%覆导电膜骨料砂浆1h板面温度可达 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$,在30V电压下可达 $77\text{ }^{\circ}\text{C}$.

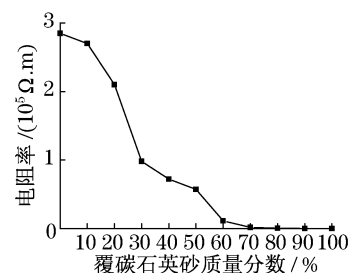


图6 覆导电膜骨料质量分数对电阻率影响

Fig.6 Effect of CFCA contents on resistivity

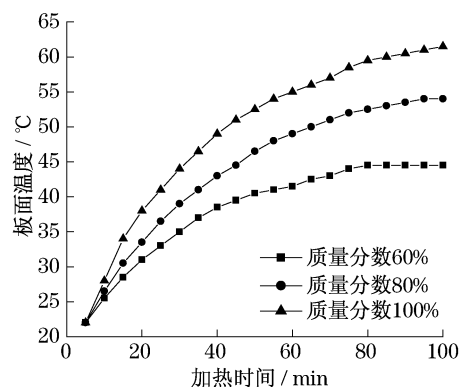


图7 覆导电膜骨料质量分数与砂浆板面温度关系

Fig.7 Relationship between CFCA contents

2.3 包覆导电膜骨料水泥砂浆导电机理讨论

传统的水泥基导电砂浆的导电模式属于基相整体导电机制.由于骨料的导电率很低,在此种模式中,骨料并不导电,砂浆的导电性是通过基体导电完成,即通过在材料加入碳颗粒或碳纤维降低基体材料整体的电阻率达到传输电流的目的.当加入的导

电粒子数量较少时,导电粒子分散于基体材料中,颗粒间距较大,电子不易传递,导致电流通过材料的电阻较大;当导电粒子数量逐渐增加达到一定程度时,导电颗粒之间产生接触,形成局部的导电通路,或颗粒间隔较小以至于电子可以通过隧道效应越过基体阻隔而传导电流,材料的电阻率随导电颗粒增加而逐渐降低;当进一步增大导电粒子数量使其体积分数达到渗滤阈值时,局部导电通路相互接触形成整体连通的导电通道,材料的电阻率将发生突变,导电通路的连通形成“雪崩”效应,形成导电性基相。

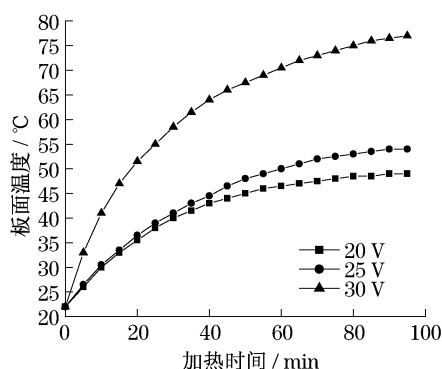


图8 电压与水泥砂浆板面温度关系
Fig.8 Relationship between voltage and plate temperature

在基相整体导电机制下,只有当石墨在水泥基相整体中质量分数达到渗滤阈值后水泥基体才会表现出良好导电性,然而这将导致材料需水性增大、强度降低。

当骨料表面包覆导电膜成为导电性骨料后,骨料不仅是空间结构的承载骨架,同时颗粒之间的相互接触亦形成了导电网络,形成壳体接触导电模式。当覆导电膜骨料掺入质量分数较小时,导电骨料颗粒间距较大,相互接触几率小,基本没有形成导电通路,此时砂浆的电阻率较大;随着导电骨料质量分数增加,颗粒间距缩短,接触几率增大,导电路径增多,粒子接触导电取代隧道导电成为导电的主导因素;当掺入质量分数达到一定程度后,导电骨料大量接触形成具有良好导电性能的导电网络,此时继续增加导电颗粒对水泥砂浆的导电性能影响不大。

由于石墨是良好导体,在壳体接触导电模式中,导电壳体厚度与导电性能关系不大,同时由于导电骨料壳体粒径较大,其比表面积与导电微粉比较小得多,因此使用很少石墨即可包覆骨料形成大

面积导电薄层壳体,从而获得高导电性与高强度砂浆。

3 结论

(1) 采用聚合物树脂粘接工艺,可以使石墨粉均匀牢固包覆于骨料表面,制得具有良好导电性能的覆导电膜骨料。

(2) 覆导电膜骨料掺入质量分数增加,材料电阻率下降,掺入质量分数 60% 时达到渗滤阈值。

(3) 与石墨试件比较,覆导电膜骨料砂浆试件的力学性能明显提高,抗压强度达 43.0 MPa。

(4) 覆导电膜骨料砂浆具有良好的电热性能,在 25 V 电压下 1 h 板面温度可达 61 °C。

参考文献:

- [1] Whittington H W, Mc Carter J, Forde M C. The conduction of electricity through concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 1981, 33 (114): 48.
- [2] Sherif Yehia, Christopher Y Tuan. Conductive concrete overlay for bridge deck deicing[J]. ACI Materials Journal, 1999, 96(3): 382.
- [3] 叶青, 胡国君, 张泽南. 掺石墨水泥基导电材料的物理性能研究[J]. 硅酸盐通报, 1995, 6: 37.
YE Qing, HU Guojun, ZHANG Zenan. Research on the physical properties of the cement conductible materials containing flake graphite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1995, 6: 37.
- [4] 崔素萍, 刘永肖, 兰明章, 等. 石墨-水泥基复合材料的制备与性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(1): 91.
CUI Suping, LIU Yongxiao, LAN Mingzhang, et al. Preparation and properties of the graphite-cement based composites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(1): 91.
- [5] 沈刚, 董发勤, 何登良. 碳纤维石墨复相导电混凝土的研究[J]. 硅酸盐通报, 2004, 6: 78.
SHEN Gang, DONG Faqin, HE Dengliang. Study on graphite and steel fiber composite electrically conductive concrete [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004, 6: 78.
- [6] Farhad Reza, Gordon B Batson, Jerry Yamarauro, et al. Volume electrical resistivity of carbon fiber cement composites[J]. ACI Materials Journal, 2001, 98(1): 25.
- [7] 黄凤萍, 朱洁, 刘保健. 机敏水泥基复合材料导电相材料的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2007, 25(5): 47.
HUANG Fengping, ZHU Jie, LIU Baojian. The study on the material of conduct phase in smart cement-based composites[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2007, 25(5): 47.