文章编号:1007-9629(2024)04-0283-08

硅灰对硫铝酸盐水泥力学和电磁传输性能的影响

李 悦*, 华 成, 刘江林

(北京工业大学城市建设学部,北京100124)

摘要:研究了硅灰掺量对硫铅酸盐水泥力学性能和电磁传输性能的影响.结果表明:随着硅灰掺量的 增加,硫铅酸盐水泥的抗压强度和抗折强度均先增大后降低,硅灰的最优掺量为10%;硫铝酸盐水 泥的电磁传输性能随着硅灰掺量的增加而增大,与未掺硅灰的样品相比,硅灰-硫铝酸盐水泥在 3.94~5.99 GHz频段范围内电磁传输性能均有所提升,电磁透射率峰值最高提升了23.9%. 关键词:硅灰;硫铝酸盐水泥;电磁传输性能;力学性能 中图分类号:TU525 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.04.001

Effect of Silica Fume on Mechanical Properties and Electromagnetic Transmission Properties of Sulphoaluminate Cement

LI Yue^{*}, HUA Cheng, LIU Jianglin

(Faculty of Architecture, Civil and Transportation Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The effects of silica fume contents on the mechanical properties and electromagnetic transmission properties of sulphoaluminate cement were studied. The results show that with the increase of silica fume content, the compressive strength and flexural strength of sulphoaluminate cement increase first and then decrease, and the optimal content of silica fume is 10%. The electromagnetic transmission performance of sulphoaluminate cement increases with the increase of silica fume content. Compared with the sample without silica fume, the electromagnetic transmission property of silica fume-sulphoaluminate cement is improved in the range of 3.94–5.99 GHz. The peak value of electromagnetic transmittance is increased by 23.9% at most.

Key words: silica fume; sulphoaluminate cement; electromagnetic transmission property; mechanical property

无线通信技术快速发展,相比传统4G通信,5G 通信具备更好的传输效率、低延迟率和稳定性.然 而,5G信号频率比4G高,波长短,因此其绕射能力 差,电磁传输距离、覆盖范围和穿透能力也大幅度减 小,且易受墙体遮挡影响^[1].目前常用建造大量成本 极高的5G基站来提升信号覆盖与强度^[2].为了减小 网络建设成本上的压力,有必要提升建筑材料的电 磁传输性能,显著改善房屋、地下结构及通讯中心等 的信号传输效率.

目前,硅酸盐水泥是应用最广泛的建筑胶凝材料,其主要水化产物水化硅酸钙(C-S-H)凝胶是一种

天然吸波物质^[1,3].硫铝酸盐水泥(SAC)的主要水化 产物为钙矾石(AFt)^[4].程娅萍^[5]研究发现,SAC的介 电常数实部值在8左右,介电损耗角正切值在0.5~ 1.6之间,且电磁透射率比硅酸盐水泥高30%左右, 这与其水化产物及占比相关.虽然SAC中的AFt为 晶体,具有良好的电磁传输性能,但与电磁透波类材 料相比仍有所不足^[6].硅灰(SF)的主要成分是 SiO₂^[7],SiO₂的介电常数实部值在3左右,介电损耗角 正切值在1.0×10⁻⁴~1.0×10⁻²之间,且在频率变化 下其电磁参数稳定,具有透波潜力^[6,8].

综上,本文选用SF来改善SAC的电磁传输性

收稿日期:2023-05-20;修订日期:2023-08-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52078015)

第一作者(通讯作者):李 悦(1972—),男,河北唐山人,北京工业大学教授,博士生导师,博士.E-mail:liyue@bjut.cn

Unit: %

能,研究了SF掺量对SAC电磁传输性能的影响,并 结合X射线衍射仪(XRD)、压汞仪(MIP)和扫描电 镜(SEM)等微观测试方法,分析了SF提升硅灰-硫 铝酸盐水泥(SF-SAC)电磁传输性能的机理.

1 试验

1.1 原材料

唐山北极熊建材有限公司生产的42.5级快硬 复合SAC;河南义翔公司生产的白色SF,比表面积 为21 m²/g;聚羧酸高效减水剂,固含量(质量分数, 文中涉及的掺量、比值等除特殊说明外均为质量分 数或质量比)为20%,减水率为31%;试验用水为 自来水.SAC和SF的化学组成见表1;SAC的物理 性质见表2;SF的粒径分布见图1.

1.2 样品制备

SF-SAC的水灰比为0.24,减水剂掺量为水泥质

量的 0.3%, 设置 SF 掺量 $w_{sr}(以 \times 泥的质量计) 为 0%、10%、20%、30%, 对应的样品命名为 A0(对照 组)、A1、A2 和 A3. 将 SF-SAC 浆体浇筑在尺寸为 22.00 mm×47.25 mm×10.00 mm 的模具中, 脱模后 放置在标准养护箱(温度(20±1)℃, 相对湿度 RH≥ 90%)中养护至 28 d. 为避免自由水对电磁传输性能 的影响, 测试前将样品在 35 ℃的干燥箱中干燥至 恒重.$

同轴法常用于测试石蜡(P)-粉末复合材料的电磁参数,能够很好地评价粉末的电磁性能^[1].将干燥后的A0、A1、A2和A3样品研磨至粉末状,分别命名为A0P、A1P、A2P、A3P.分别取SF和相同份数的磨细粉末,将其与融化的石蜡(粉末与石蜡的质量比为1:3.)均匀混合,制备成内径3.04 mm、外径7.00 mm、厚度2.00 mm的同心圆柱,分别命名为P-SF、P-A0P、P-A1P、P-A2P和P-A3P.

	表 I SAU和 SF 的化字组成
Table 1	Chemical compositions(by mass) of SAC and SF

Material	CaO	SiO_2	MgO	SO_3	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	K_2O	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	Na ₂ O	MnO	SrO	P_2O_5	Other
SAC	40.85	12.28	2.52	17.80	20.50	0.46	3.40	0.20	0.25	0.13	0.25	1.36
SF	0.19	98.4	0.17		0.18	0.55					0.16	0.35

表	2	SAC的物理性能
Table 2	Ph	vsical properties of SAC

Specific surface	Standard consistency water consumption/%	Setting time/min		Flexural strength/MPa		Compressive strength/MPa	
area/($m^2 \cdot kg^{-1}$)		Initial	Final	3 d	28 d	3 d	28 d
460	28	22	29	8.4	9.0	49.4	60.2



1.3 测试方法

1.3.1 流动度和凝结时间测试

根据GB/T 8077—2012《混凝土掺合料均匀性 试验方法》和GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水 量、凝结时间、安定性检验方法》测定样品的流动度 和凝结时间.

1.3.2 力学性能测试

根据GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》,制备了尺寸为40mm×40mm×160mm的不同SF掺量样品,在标准养护箱中养护至28d.使用DYE-300S型全自动水泥胶砂抗压抗折试验机测试样品的抗压和抗折强度.每组3个样品,结果取平均值.

1.3.3 电阻率测试

四电极法⁽⁹⁾可以减小电极和试样之间的接触电 阻和极化效应的影响,因此采用四电极法测量样品 的电阻率.

1.3.4 电磁性能测试

5G频段的主要范围为3~6 GHz^[1],使用E5071C 型微波矢量网络分析仪,采用波导法测试了SF-SAC 固体矩形样品在3.94~5.99 GHz频段范围内的电磁 参数.波导类型为WR-187,场源发射功率为 2.54 mW.采用同轴法测试了石蜡-粉末复合材料在 3.94~5.99 GHz频段范围内的电磁参数.

1.3.5 微观测试

用 Bruker D8 Advance 型 XRD 对样品的物相组 成进行分析,扫描范围为5°~60°.用 Auto Pore IV9510型MIP,测试了样品孔结构的变化,仪器的压 力范围是690.0 Pa~413.7 MPa,可测量孔径范围为 5 nm~800 µm.使用 Qunata600F 型场发射 SEM 观 测样品的微观形貌,测试前将样品置于35℃的温度 下烘干至恒重,并对样品表面进行喷金处理.

2 结果与分析

2.1 SF-SAC的流动度和凝结时间

SF-SAC的凝结时间和流动度见图 2.由图 2可见:随着 SF 掺量的增加,SF-SAC的凝结时间延长,流动度增大;与对照组样品 A0相比,样品 A3的初凝时间、终凝时间、流动度分别提升了 83.3%、108.0%、180.0%.这是因为 SF 可以降低水泥浆体的温度,从

而延缓水泥的水化进程,使凝结时间延长¹⁰¹.试验中 采用的SF是一种半凝聚态硅灰,其表面光滑,带有 电荷,有利于颗粒间相互分散和排斥,更容易在净浆 中产生"滚珠"效应,从而提升浆体的流动性.

2.2 SF-SAC的强度

SF-SAC的抗压强度和抗折强度见图 3. 由图 3 可见:随着 SF 掺量的增加,SF-SAC的强度均先增大 后减小;当w_{sr}=10%时,样品的抗压和抗折强度最 高,分别为98.6、10.7 MPa,比未掺 SF 时分别提高了 8.4%、15.1%.这是因为SAC的凝结硬化速率较快, 产生了大量热量,SF 可以减小温升和温度裂缝敏感 性,且火山灰效应下产生的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶 也会填充在毛细孔中,减少了微裂缝的数量^[11].随着 SF 掺量的继续增大,部分 SF 充当填料,不再发生反 应,此时填充效应对强度的降低大于火山灰效应对 强度的提升^[12],从而使样品 A2和A3的强度下降.





2.3 SF-SAC的电阻率

SF-SAC的电阻率见图 4. 由图 4 可见: SF-SAC 的电阻率随着 SF 掺量的增加而增大; 与对照组样品 A0 相比, 样品 A1、A2、A3 的电阻率分别提升了 13.5%、36.7%、83.8%.这是因为SF引发了火山灰反应,导致毛细孔中游离的离子浓度大幅度下降,导电离子间距变大^[13].此外,SF的主要成分SiO₂是一种电绝缘物质,未反应SF作为填料,填充在毛细孔中,也



0 10 20 30 _{WSF}/% 图 4 SF-SAC的电阻率 Fig. 4 Resistivity of SF-SAC

使得SF-SAC的电阻率上升.

2.4 电磁参数

Resistivity /($\Omega \cdot m$)

0

电磁性能常用复介电常数 $\epsilon(\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'')$ 、介电

损耗角正切值 tan $\delta(\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'})$ 、复磁导率 $\mu(\mu = \mu' - i\mu'')$ 和S参数来表征.对复介电性能: ε' 表征样品的电磁储存能力; ε'' 表征样品的电磁损耗能力; tan δ 越大,介电损耗越大.对复磁导率: μ' 代表试样储藏磁能的能力; μ'' 表示磁偶极矩在产生和重排过程中引起的磁损耗的大小, μ'' 越大,磁损耗越强.水泥的 μ' 几乎都接近1, μ'' 接近0,属于非磁损耗材料,因此本文不对样品的磁损耗进行讨论^[5,14].

2.4.1 石蜡-粉末复合材料的介电参数

石蜡-粉末复合材料的介电参数见图 5.由图 5 可见:样品 P-SF的 ϵ', ϵ'' 和 tan δ 均最小;随着 SF 掺 量的增加,样品 P-A1P、P-A2P、P-A3P的 $\epsilon'\pi\epsilon''$ 均降 低.可见 SF 能够有效减少材料的电磁损耗,并改善 其与自由空间的匹配程度,有利于电磁波的进入.



Fig. 5 Dielectric parameters of P-powder composite materials

2.4.2 SF-SAC的介电参数

SF-SAC 的介电参数见图 6. 由图 6 可见, SF-SAC 的ε'和ε"均随着 SF 掺量的增加而下降.根据等效介质理论,材料整体介电常数是由各物相的 介电参数和占比共同决定^[1].在填充效应下,大量 SF 不再反应,使高 SF 掺量样品的ε"下降.对于 tan δ,其 变化趋势和 ϵ'' 变化一致,说明SF掺量越高,SF-SAC 的电磁损耗越低.

2.4.3 SF-SAC的电磁波反射率、透射率和吸收率

S参数包含了输入反射系数 S_{11} 、反向透射系数 S_{12} 、正向透射系数 S_{21} 和输出反射系数 S_{22} .材料的电 磁波反射率R、透射率T和吸收率A分别为^[5]:



$R = S_{11} ^2$	(1)
$T = S_{21} ^2$	(2)

$$A = 1 - R - T \tag{3}$$

SF-SAC的电磁波反射率、透射率和吸收率见图 7. 由图 7 可见:SF-SAC的电磁波反射率随着 SF 掺 量 的 增 加 略 有 下 降,其良好 的 阻 抗 匹 配 区 间 (R < 10%)主要在 5.35 ~ 5.99 GHz之间;吸收率随着 SF 掺量的增加而下降,其中样品 A2 和 A3 较样品 A0 降低显著,分别下降了 11.4%、14.9%;透射率随着 SF 掺量的增加而提升,样品 A0、A1、A2、A3 的透射 率分别在 5.65、5.68、5.70、5.73 GHz 达到峰值,分别 为 0.552、0.565、0.633 和 0.684,样品 A2 和 A3 相比样 品 A0 提升更为显著,提升幅度分别为 14.7%、 23.9%.

2.5 微观测试

2.5.1 XRD分析

SF-SAC水化产物的XRD图谱见图8.由图8可见:SF-SAC水化产物的主要结晶产物为钙矾石(AFt)和单硫型水化硫铝酸钙(AFm);硫铝酸钙、无水石膏和硅酸二钙(C₂S)均来自未反应的SAC;与样品A0相比,SF-SAC所有结晶相的衍射峰位置均没有发生改变,表明没有新的结晶产物生成.

2.5.2 MIP分析

SF-SAC的孔结构见图 9. 由图 9可见,样品的孔 隙率(体积分数)分别为 11.2%、13.5%、14.2%和 20.1%.Liu等^[1]将样品中孔径 $D \le 100$ nm的孔隙归 为电磁损耗孔.样品A0、A1、A2和A3中 $D \le$ 100 nm孔的累计体积分别为 0.048、0.037、0.030、 0.025 mL/g.与对照组样品A0相比,样品A1、A2和 A3中电磁损耗孔累计体积下降了 22.9%、37.5%和 47.9%.此外,随着SF 掺量的增大,D > 100 nm孔的 体积占比不断增大,分别占总孔隙率的 33.2%、 54.1%、68.4%和82.7%.

相关研究表明^[1,14-15],孔隙率和孔径分布对电磁 传输性能有很大的影响.从孔隙率分析,电磁能量的 损耗系数*K*^[1]为.

$$K = \frac{3}{D_{\rm pi}} \times (1 - p) \tag{4}$$

式中:Dpi为孔隙尺寸;p为孔隙率.

由式(4)计算样品 A0、A1、A2、A3的电磁损耗系数分别为 2.66D_{pi}、2.60D_{pi}、2.57D_{pi}和 2.40D_{pi}. 当D_{pi}相同时,K随着孔隙率的增大而减小,有利于样品的电磁传输.

从孔径分布分析:D≤100 nm的孔可以看作纳



图 7 SF-SAC 的电磁波反射率、透射率和吸收率 Fig. 7 Electromagnetic wave reflectivity, transmittance and absorption of SF-SAC



米颗粒,对电磁波有极强的极化损耗,是电磁有害 孔;D>100 nm的孔对电磁波几乎无损耗.由图9还 可知:随着 SF 掺量的增加,D≤100 nm 孔的累计体 积不断减小,D>100 nm 孔的体积占比增大;当w_{sF}= 30%时,浆体中D>100 nm 孔的体积占比增长最明 显.由此可见,掺入 SF 后,有利于电磁传输的孔隙占 比增加,SF-SAC的电磁传输性能提升.

2.5.3 SEM分析

SF-SAC的 SEM 照片见图 10. 由图 10 可见:随着 SF 掺量的增加,样品中乱向分布的 AFt之间细小 孔隙会被火山灰效应下产生的凝胶所填充,使得内部电磁反射和散射损耗大幅下降;高 SF 掺量下,大量的 SiO₂不再反应,附着在 AFt和凝胶周围,使样品内部结构得到明显优化,降低了其内部电磁的多次 反射和散射损耗.此外,SiO₂自身的低电磁损耗性也降低了样品的电磁传输损耗.

结合 XRD、SEM 和 MIP 分析可知, SF-SAC 是 由 AFt、AFm、凝胶相、未水化 SAC 相(含硫铝酸钙、 无水石膏、硅酸二钙等结晶相)、未反应 SF 相和孔隙 相组成^[16].根据图 5 同轴法测试结果可知,未反应硅 灰的介电损耗最低,有利于电磁波的传输.孔隙相介 电损耗为0,也有助于电磁波的传输.SF 掺量越高,未 反应硅灰占比越高,孔隙率越大.可见 SF 的掺入增 加了有利于电磁传输的物相(未反应 SF 和孔隙相) 的占比.由Lichtenecker 对数混合定律^[3]可知,低介电 损的耗未反应 SF 相和孔隙相增加,样品的ε'和 tan σ 下降,改善了其与自由空间匹配程度,降低了内部的 电磁损耗,提升了电磁传输性能. Cumulative pore volume/(mL \cdot g⁻¹)





(a) A0

时,孔隙体积占比变化最明显.

(1)随着硅灰(SF)掺量的增加,硅灰-硫铝酸盐

(2)随着SF掺量的增加,SF-SAC的凝结时间、

(3)随着SF掺量的增加,SF-SAC的电磁反射率

水泥(SAC)的抗压和抗折强度均呈先上升后下降的

趋势,在SF掺量 $w_{sr}=10\%$ 时达到最大,分别为98.6、 10.7 MPa,比未掺SF时分别提高了8.4%、15.1%.

流动性、电阻率和孔隙率增大,复介电常数下降.此

外,SF-SAC 中孔径 $D \leq 100$ nm 的孔隙数量降低,

D>100 nm 孔的体积占比显著提升,当 $w_{sr}=30\%$

略有下降;当wsr为20%、30%时,SF-SAC的电磁吸

结论

3







(d) A3

图 10 SF-SAC 的 SEM 照片 Fig. 10 SEM images of SF-SAC

收率显著下降;与未掺SF时相比,SF-SAC电磁传输 性能得到改善,在3.94~5.99 GHz频段范围内的电 磁传输性能均有所提升,电磁波透射率峰值最高提 升了23.9%.

参考文献:

- [1] LIU J L, LI Y, JIN C Y, et al. Multi-scale quantitative study on dielectric properties of C-S-H synthesized by different molar ratio of Ca/Si[J]. Construction and Building Materials, 2022, 360: 129599.
- [2] DINH T T, HEGLER S, LIEBSCHER H, et al. Dielectric material characterization of concrete in GHz range in dependence on pore volume and water content[J]. Construction and Building

Materials, 2021, 311:125234.

- [3] SUN J B, LIN S, ZHANG G B, et al. The effect of graphite and slag on electrical and mechanical properties of electrically conductive cementitious composites[J]. Construction and Building Materials, 2021, 281:122606.
- [4] 元强,谢宗霖,姚灏,等.高掺量丁苯乳液改性硫铝酸盐水泥的早期性能[J].建筑材料学报,2023,26(9):1023-1030.
 YUAN Qiang, XIE Zonglin, YAO Hao, et al. Early performance of high use level styrene-butadiene rubber latex modified sulphoaluminate cement[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(9):1023-1030.(in Chinese)
- [5] 程娅萍.硫铝酸盐水泥基材料的透波性能研究[D].北京:北京 工业大学,2022.

CHENG Yaping. Study on wave transmission properties of sulphoaluminate cement-based materials [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2022.(in Chinese)

- [6] 刘顺华,刘军民.电磁波屏蔽及吸波材料[M].北京:化学工业 出版社,2013:110-120.
 LIU Shunhua, LIU Junmin. Electromagnetic wave shielding and absorbing materials[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2013: 110-120. (in Chinese)
- [7] 张国栋.基于阻抗匹配原理的水泥基吸波材料制备及性能研究
 [D].济南:济南大学,2016.
 ZHANG Guodong. Preparation and properties of cement-based absorbing materials based on impedance matching principle[D].
 Jinan:University of Jinan, 2016. (in Chinese)
- [8] 田焜,丁庆军,胡曙光.新型水泥基吸波材料的研究[J].建筑 材料学报,2010,13(3):295-299.
 TIAN Kun, DING Qingjun, HU Shuguang. Study of new cementitious microwave absorbing materials [J]. Journal of Building Materials, 2010, 13(3):295-299. (in Chinese)
- [9] 曾晓辉,凌晨博,潘璋,等.毛细吸水作用对水泥砂浆电阻率的影响研究[J].建筑材料学报,2018,21(5):714-719.
 ZENG Xiaohui, LING Chenbo, PAN Zhang, et al. Influence of capillary water absorption on resistivity of cement mortar[J].

Journal of Building Materials, 2018, 21(5):714-719. (in Chinese)

- [10] 饶美娟,王群超,杨旺,等.高温蒸养与偏高岭土对高铁相水 泥性能的影响[J].建筑材料学报,2023,26(4):339-345,377.
 RAO Meijuan, WANG Qunchao, YANG Wang, et al. Effects of high temperature steam curing and metakaolin on properties of high ferrite cement[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26 (4):339-345,377.(in Chinese)
- [11] 孙振平,耿瑶,杨海静,等.硫酸复盐改善混凝土早期抗拉强度的机理分析[J].建筑材料学报,2022,25(10):999-1006.
 SUN Zhenping, GENG Yao, YANG Haijing, et al. Mechanism analysis of a sulfate complex salt improving early tensile strength of concrete[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(10): 999-1006.(in Chinese)
- [12] 廖国胜,徐路,廖宜顺.硅灰对硫铝酸盐水泥水化行为的影响 机理[J].建筑材料学报,2017,20(6):840-845.
 LIAO Guosheng, XU Lu, LIAO Yishun. Influence of silica fume on the hydration behavior of calcium sulphoaluminate cement[J].
 Journal of Building Materials, 2017, 20(6): 840-845. (in Chinese)
- [13] 马保国, 韩磊, 李海南, 等. 掺合料对硫铝酸盐水泥性能的影响
 [J]. 新型建筑材料, 2014, 41(9):19-21, 50.
 MA Baoguo, HAN Lei, LI Hainan, et al. Impact of mineral admixture on the performance of sulphate aluminum cement[J].
 New Building Materials, 2014, 41(9):19-21, 50. (in Chinese)
- [14] YANG B, LI Y, LIU J L, et al. Influence of quartz fiber on electromagnetic wave transmission properties of high-alumina cement paste[J]. Frontiers in Materials, 2022, 9:893927.
- [15] SHEN Y N, LI Q H, XU S L, et al. Electromagnetic wave absorption of multifunctional cementitious composites incorporating polyvinyl alcohol (PVA) fibers and fly ash:Effects of microstructure and hydration [J]. Cement and Concrete Research, 2021, 143:106389.
- [16] HE Z, YANG H M, LIU M Y. Hydration mechanism of sulphoaluminate cement [J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science), 2014, 29(1):70-74.