复合材料学报 第26卷 第6期 12月 2009年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 26 No. 6 December 2009

文章编号：1000-3851(2009)06-0138-05

掺CCCW的碳纤维石墨水泥基复合材料的导电及压阻特性

范晓明*[1]，董 旭[1]，孙明清[2]，李卓球[2]
(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院，武汉 430070；2. 武汉理工大学 理学院，武汉 430070)

摘 要： 利用四电极法研究了内掺水泥基渗透结晶防水材料(CCCW)的碳纤维石墨水泥基复合材料试样(40 mm×40 mm×40 mm)的导电特性及其在循环荷载作用下的压阻特性，分析讨论了碳纤维石墨水泥砂浆的体积电阻率及压阻特性随石墨掺量的变化规律。碳纤维和CCCW的掺量分别为水泥质量的1%和4%；石墨掺量分别为水泥质量的0%、10%、20%、30%、40%和50%。结果表明，添加CCCW的碳纤维石墨砂浆试样的体积电阻率随石墨掺量的增加迅速下降，并存在渗滤现象，渗滤阈值为20%左右。在循环荷载作用下，不同石墨掺量试样的电阻和应力存在一定的对应关系。石墨掺量为水泥质量的20%～30%时，碳纤维石墨水泥砂浆试样的体积电阻率与压应力呈现良好的可重复性，电阻值在应力加载时几乎呈线性下降，而卸载时增加。

关键词： 碳纤维；石墨；CCCW；渗流阈值；压阻特性
中图分类号： TU528；TB381 **文献标志码：** A

Electrical characteristic and piezoresistivity of carbon fiber graphite cement-based composites containing CCCW

FAN Xiaoming*[1] DONG Xu[1] SUN Mingqing[2] LI Zhuoqiu[2]
(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The electrical conductivity and pressure-sensitivity of carbon fiber(1% mass fraction of cement) graphite (0%～50% mass fraction of cement) cement-based composites samples (40 mm×40 mm×40 mm) containing CCCW(cementitious capillary crystalline waterproofing materials, 4% mass fraction of cement) were measured by the four-probe method and Instron 5882 system. The variation trend of volume resistivity with graphite contents and pressure sensitivity at different mixing amounts of the graphite were discussed. The results show that the resistivity of carbon fiber graphite cement-based composites containing CCCW versus the concentration of graphite curves has typical features of percolation phenomena. The percolation threshold is 20% (mass fraction of cement). The corresponding relationship between stress and resistance exists with different contents of graphite under the action of cyclic loading, and it comes to the conclusion that when the content of graphite is up to 20%～30% mass fraction of cement, the pressure sensitivity is the best.

Keywords: carbon fiber; graphite; CCCW; percolation threshold; piezoresistivity

传统水泥基材料掺加碳纤维、钢纤维、石墨等导电组分后，将具有导电性[1]和多功能性[2-6](包括焦耳效应、热电效应、压敏性和力敏性等)，可望在未来智能建筑、健康监测和防灾减灾等多领域广泛应用。目前，虽然国内外对导电水泥基材料首选的添加组分是碳纤维，但是碳纤维在水泥基中的分散效果不甚理想，导致了其电学性能不稳定，直接影响了此类材料的应用。石墨导电水泥基复合材料的制备不存在分散性问题，但是为了获得稳定的导电性，必须加入一定数量的石墨。而大量石墨的添加，会导致材料力学性能的大幅下降[7]，故石墨导电水泥基复合材料主要应用于工业防静电、电工和

收稿日期： 2009-02-27；**收修改稿日期：** 2009-06-15
基金项目： 国家自然科学基金(50878170；10672128)
通讯作者： 范晓明，副教授，主要从事智能材料与结构方面研究 E-mail：fanxm@whut.edu.cn

电热材料，尤其是在对强度要求不高的场合。有研究表明[8]，采用碳纤维与炭黑复掺工艺可制备性能良好的压敏传感器，而对内掺水泥基渗透结晶防水材料(CCCW)的碳纤维石墨水泥基复合材料(CF-GCC)的压阻特性的相关研究尚少见报道。

CCCW 作为混凝土掺入剂，其中特殊的活性化学物质会在一定的养护条件下，以水为载体，通过渗透作用，使其活性化学物质在混凝土的微孔及毛细孔中传输，填充并催化混凝土中未完全水化的水泥颗粒继续发生水化作用，形成不溶性的晶体，对微裂缝进行自动填充，实现自修复。这将会降低材料的孔隙率，提高水泥基复合材料的力学性能[9]，可部分弥补石墨的掺入导致的力学性能的下降。

基于上述考虑，采用碳纤维和粉状石墨复掺工艺制备了水泥基导电复合材料。由于石墨的加入，在制备材料时可以适当降低对碳纤维分散性的要求，从而使工艺简化，并可获得导电性及压敏性稳定的碳纤维石墨水泥基机敏材料。因此，通过向碳纤维石墨导电水泥基材料中掺入 CCCW 材料，研究了不同石墨掺量下的碳纤维石墨水泥砂浆的导电特性和压阻特性。

1 试验材料与方法

1.1 原材料

CCCW 材料为加拿大凯顿集团公司生产的 KIM 水泥掺入剂。湖北华新水泥厂 42.5 普通硅酸盐水泥。普通铸造用石英砂，颗粒度为 0.154～0.315 mm。PAN 基短切高强碳纤维，直径 $\Phi(7\pm0.2)\mu m$，长为 5 mm，拉伸强度 3800 MPa，拉伸弹性模量为 228 GPa，电阻率为 $1.55\times10^{-5}\ \Omega\cdot m$，密度 1.81 g/cm^3。碳纤维用浓硝酸浸泡 2 h，清水洗净，120 ℃烘干待用。分散剂和消泡剂分别为羧甲基纤维素钠和磷酸三丁酯，加入量分别为水泥质量的 0.4%和 0.03%。某厂生产的鳞片石墨，石墨纯度≥97%，颗粒度≤0.071 mm。

1.2 试样制备

水泥与砂子的质量配比为 1∶1。按比例称取各组分，先用烧杯盛适量 70℃左右的热水，加入分散剂搅拌，然后加入水泥质量 1%的碳纤维搅拌均匀；称取水泥质量 4%的 CCCW 材料 KIM 水泥掺入剂加入水泥干拌，再加入石墨与砂，进行干拌混匀。将分散好的碳纤维和干混好的水泥、石墨和砂倒入砂浆搅拌机搅拌，并逐步加入自来水。实验中改变水灰比(水与水泥＋石墨的质量比)，以保持混合料适宜的流动性。石墨的添加量分别为水泥质量的 0%、10%、20%、30%、40%和 50%。与之对应的水灰比分别为 0.44、0.52、0.52、0.53、0.53 和 0.53。配合料搅拌均匀后，注入含 6 个 40 mm×40 mm×40 mm 试样模的金属模具中，在振动台上振实 2 min，置于室内，1 天后脱模，标准养护 28 天，备用。

1.3 测试方法

碳纤维石墨水泥试样电阻测试采用四电极法，如图 1 所示。试样预先用砂纸磨平至要求尺寸，用无水乙醇洗净表面，晾干。然后用银粉导电胶在试样表面制成电极，4 个电极位于 4 个与试样制备时的高度方向平行的平面上。外侧两电极由 KEITHLEY2400 直流稳压电源作为恒流源，内侧 2 个电极连接 KEITHLEY2700 多通道数据自动采集处理系统记录电压值。中间两电极间的体积电阻 $R=V/I$；电阻率为 $\rho=(RS)/L$，其中 $S=40$ mm×40 mm，$L=20$ mm。将试样置于 INSTRON 5882 万能材料试验机上，试样上下受压表面用硬纸与材料试验机压座和压头隔离，即构成压敏性测试系统，以测定碳纤维石墨水泥砂浆试块在 5 次循环加载下的电阻变化情况。本试验采用三角波加载，最大压力为 15 kN，即 9.38 MPa。加载和卸载速率控制为 0.33 MPa/s，测试环境条件为 RH75%和 20℃。

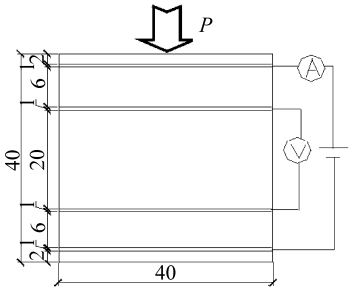


图 1 四电极法压敏性能测试示意图（单位：mm）

Fig. 1 Schematic of the four-probe method for pressure-resistivity testing(unit: mm)

CFGCC 的强度试验在 WE-100 液压式万能材料试验机上进行。试样制备采用与导电测试试样对应的配比和养护工艺，试样尺寸为 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm，每一种配比制备 3 个试块。

2　结果与讨论

2.1　不同石墨掺量的 CFGCC 体积电阻率

图 2 为石墨掺量分别为水泥质量的 0%、10%、20%、30%、40%和 50%的水泥砂浆，经成型并养护 28 天后，复合材料体积电阻率随石墨含量增加的变化曲线，其中碳纤维和 CCCW 分别为水泥质量的 1%和 4%。

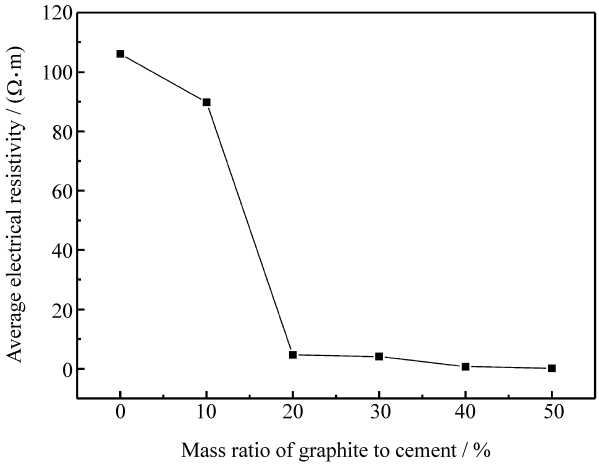
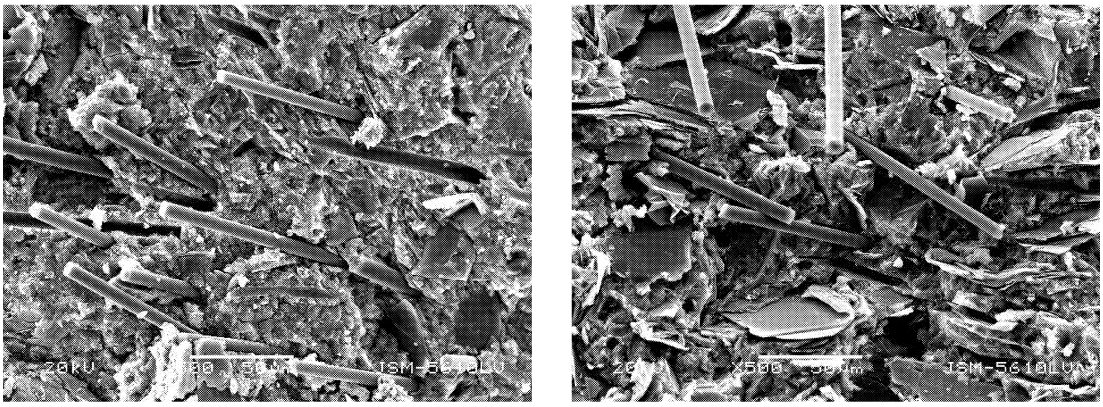


图 2　碳纤维石墨水泥基复合材料试样的电阻率与石墨掺量的关系

Fig. 2　Relationship between electrical resistivity of CFGCC samples and graphite content

导电混凝土的电阻率取决于导电相的电学性能、物理性能以及导电相与胶凝材料的相互作用。在碳纤维增强导电混凝土中，存在 3 种导电方式[10]：(1) 离子导电，通过孔溶液中 Ca^{2+}、Na^{+}、K^{+}、OH^{-} 和 SO_4^{2-} 等离子运动形成；(2) 电子导电，通过自由电子的迁移形成；(3) 空穴导电，通过空穴的迁移形成。三者的作用随着碳纤维掺量的变化而变化。石墨粉末填充的水泥基复合材料的导电过程主要是通过导电粒子的直接接触或隧道效应进行传导的。因此，导电填料自身的电阻率和填充量对复合材料的导电性至关重要。从图 2 可以看出，不掺石墨时，碳纤维水泥砂浆试样的电阻率为 106.1 Ω·m，已经大大低于不掺碳纤维和石墨的水泥砂浆试样的电阻率 529.5 Ω·m。随着石墨的加入，碳纤维砂浆试样的电阻率开始下降。当石墨掺量为 10%时，试样的电阻率为 89.8 Ω·m。随着石墨掺量的增加，粒子间接触增多，形成网络几率加大，导电性增加。当石墨掺量加大至 20%时，碳纤维砂浆试样的电阻率大幅度下降，仅为 4.7 Ω·m。此后，随石墨的掺量继续加大，砂浆试样的电阻率仍继续下降，但是下降比例逐渐减小。当加入至 50%时，砂浆试样的电阻率为 0.2 Ω·m。当石墨含量超过 20%后，变化曲线基本趋于直线状态，这说明石墨掺量的突变点即渗滤阈值在 20%左右。在阈值附近，碳纤维和石墨的分布开始形成导电通路网络，碳纤维、石墨导电通路开始起主导作用；大于突变点之后，导电通路已经形成，此时对电阻率的影响完全取决于导电相之间的接触。随着石墨掺量的逐渐增加，材料的导电通路经历了从无到有，从短到长，从量变到质变的一个过程。可见，对碳纤维含量一定的碳纤维石墨水泥基复合材料而言，其电阻率主要由石墨的掺量决定。由于采用碳纤维和石墨复掺的方法，因此，碳纤维远程导电结合石墨粒子的短程导电，保证了材料具有较低的电阻率和电学性能的稳定性。图 3(a)和 3(b)分别为 CFGCC微观分析的 SEM 照片，以观察石墨颗粒、碳纤维的微观形貌及其在水泥砂浆中的具体分布情况。从图 3 中可以看出：碳纤维呈圆柱状、石墨以



(a) 1.0% carbon fiber, 10% graphite　　(b) 1.0% carbon fiber, 50% graphite

图 3　碳纤维、石墨在 CFGCC 中的分布

Fig. 3　Distribution of carbon fiber and graphite in CFGCC

鳞片状均匀分布于水泥基体中，碳纤维、石墨与水泥基体之间均具有较好的粘结。图 3(b)中由于石墨掺量较大，片状石墨与均匀分散的碳纤维形成了大量的导电通路，而低于渗流阈值的图 3(a)中则无此现象。对 CFGCC 的 SEM 微观分析，充分证明了上述导电现象分析的正确性。

但是，必须注意的是，石墨的加入会影响水泥基材料的力学性能，因此，石墨的含量也不宜太高。加入 CCCW 材料可以部分弥补 CFGCC 中石墨的掺入引起的力学性能的下降。CFGCC 中掺入 CCCW 材料前后抗压强度的对比试验结果表明，当碳纤维掺量固定为 1%、石墨掺量分别为 0%、10%、30%和 50%时，不掺 CCCW 材料的 CFGCC 的抗压强度分别为 35.3、31.7、26.0 和 16.8 MPa；掺加 CCCW 材料的 CFGCC 的抗压强度则分别为 49.4、35.8、29.3 和 19.2 MPa。掺加 CCCW 后，CFGCC 的抗压强度分别提高了 39.9%、12.9%、12.7%和 14.3%。

2.2 在循环荷载作用下的压阻特性

图 4(a)～4(f)分别为石墨掺量分别为水泥量

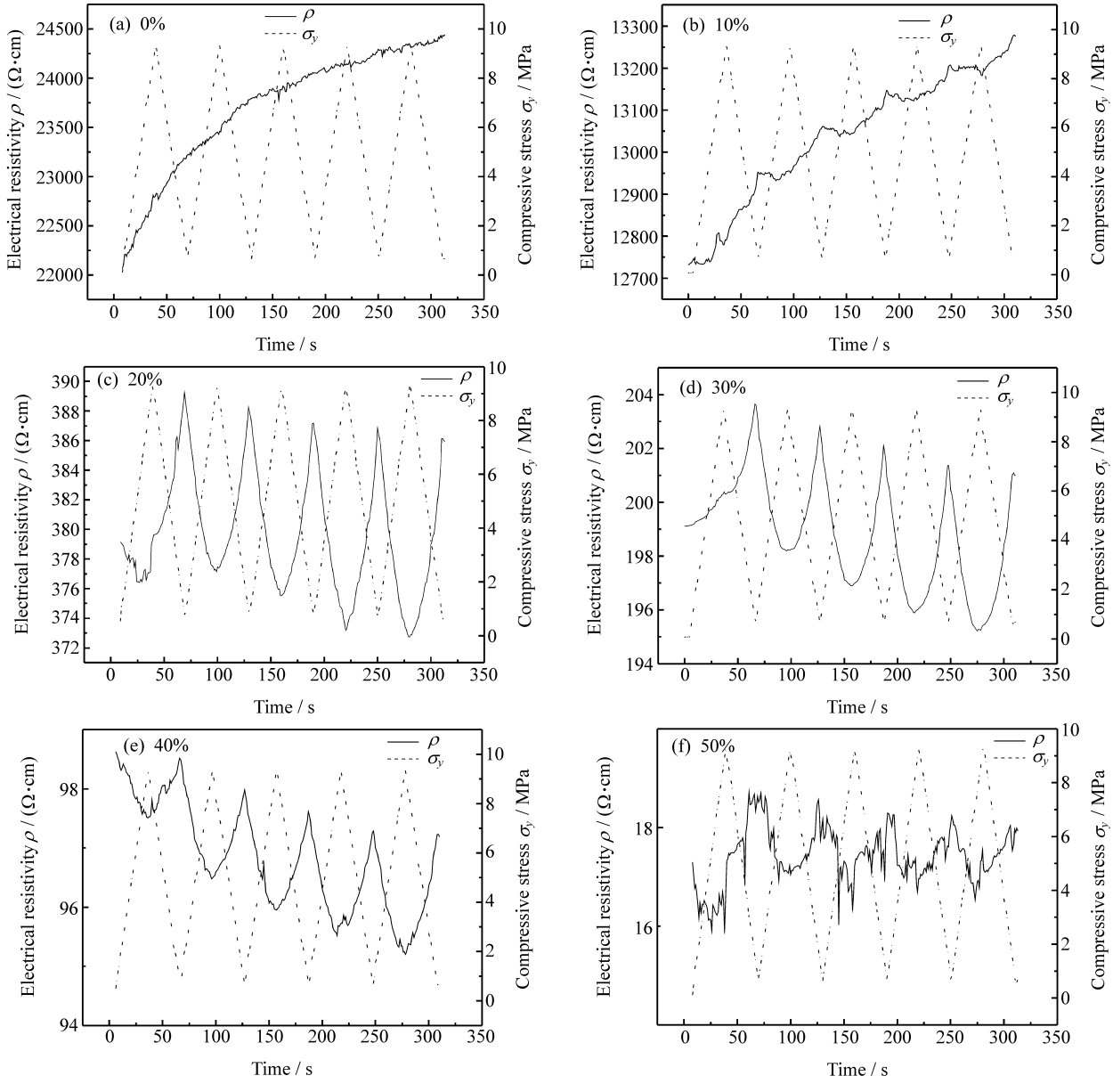


图 4 循环荷载作用下不同石墨掺量 CFGCC 体积电阻率的变化

Fig. 4 Electrical resistivity changes of CFGCC with different graphite mass ratios to cement under cyclic loading

0%、10%、20%、30%、40%和 50%的 CFGCC 试样在压缩循环荷载下(最大压应力为 9.38 MPa)的压阻关系曲线。可以发现：在相同的加载幅度下，对应于不同的石墨掺量，试样的体积电阻率与循环荷载的作用有明显的差异。如图 4(a)中，由于导电相碳纤维没有形成导电网络，电阻值较大，导电方式以离子导电为主，由于极化效应，在外加电场的过程中，电阻率逐渐增大，试样导电性能较差，电阻的变化随荷载的变动几乎没有规律，压敏性非常差。在图 4(b)中，虽然试样的电阻值随着荷载的变化有些变化，但是线性不好，这可能是导电相尚没有形成导电网络，电阻值亦较大，电学性能不稳定有关。由于石墨加入量不多，水泥基材料离子导电方式仍有较大作用，极化效应亦会导致电阻不断增加。而在图 4(c)、4(d)中，经过第 1 次循环，卸载后电阻变化基本可逆，说明试样由于石墨加入量较大，已达到渗滤阈值，碳纤维石墨导电网络基本形成。在每个循环过程中，加载时，电阻随荷载增大而呈近似线性减小；当卸载时，电阻呈近似线性增大，电阻的相对变化与载荷之间具有明显的对应关系。虽然在这 5 个循环中，卸载后电阻出现了一些不可逆减小，但是，随着循环次数的增加，这种不可逆减小逐渐降低。事实上，在此次最大压应力值为 9.38 MPa 的循环荷载作用下，这两组试样都表现出良好的压敏特性，压敏稳定性好。因此，在石墨加入量为水泥质量的 20%～30%时，压阻特性最好。图 4(e)中，试样的压阻特性类似于图 4(c)和图 4(d)，但是由于阻值较小，电阻和荷载应力的关系曲线有些波动，线性稍差，有锯齿出现。而这一现象在阻值更低的试样中(如图 4(f))表现得更加明显，尽管这时试样的电阻值非常稳定。这也充分说明了机敏混凝土导电性能的稳定，只是制作压敏传感器的必要条件，但非充要条件。此外，需要说明的是，在本试验条件下，较大石墨掺量的试样在最大压应力值为 9.38 MPa 的循环荷载作用下仍然表现出较好的压敏特性，试样完好无损，这可能与掺入 CCCW 材料 KIM 和适量的高强碳纤维，使含石墨水泥基复合材料的力学性能提高有关。

因此，采用碳纤维和石墨复掺的方法，可以在充分利用碳纤维远程导电的基础上，结合石墨粒子的短程导电以增加影响压敏性的活性接触点，从而保证了材料具有较低的电阻率和较高的压敏稳定性。因此，内掺 CCCW 的碳纤维石墨水泥基复合材料可作为土木工程结构的应力传感器。

3　结　论

(1) 内掺 4%(占水泥质量分数，下同)CCCW、1%碳纤维的石墨水泥基复合材料的渗滤阈值在 20%左右。复合材料的电阻率随石墨含量的增加而下降。在石墨含量为 10%～20%的范围内，材料的电阻率下降明显，石墨含量超过 20%以后，材料的电阻率下降趋势趋于平缓。

(2) 在循环荷载作用下，不同石墨掺量的碳纤维水泥砂浆试样的电阻和应力存在一定的对应关系，石墨掺量为水泥质量的 20%～30%时，石墨砂浆试样的压阻特性最好。

(3) 碳纤维石墨复掺工艺可以提高水泥基复合材料电阻率和压阻特性的稳定性。掺加 CCCW 可以有效提高 CFGCC 材料的力学性能。

参考文献：

[1] Wen Sihai, Chung D D L. Electric polarization in carbon fiber reinforced cement [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31: 141-147.

[2] Chung D D L. Cement-matrix composites for smart structures [J]. Smart Mater Struct, 2000, 9(4): 389-401.

[3] 姚　武，陈　兵，吴科如. 碳纤维水泥基材料的机敏特性研究 [J]. 复合材料学报，2002，19(2)：49-53.
Yao Wu, Chen Bing, Wu Keru. Study of smart characteristics of carbon fiber reinforced cement-based materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(2): 49-53.

[4] Chung D D L. Cement reinforced with short carbon fibers: A multifunctional material [J]. Composites Part B, 2000, 31(6/7): 511-526.

[5] 陈　兵，姚　武，吴科如. 掺碳纤维和微细钢纤维水泥砂浆热电性能研究 [J]. 建筑材料学报，2004，7(3)：261-268.
Chen Bing, Yao Wu, Wu Keru. Studies on the thermoelectric property of cement mortar with carbon fiber and micro steel fiber [J]. Journal of Building Materials, 2004, 7(3): 261-268.

[6] 韩宝国，陈　伟，欧进萍. 乙炔炭黑水泥基复合材料的压敏性 [J]. 复合材料学报，2008，25(3)：39-44.
Han Baoguo, Chen Wei, Ou Jinping. Piezoresistivity of cement-based materials with acetylene carbon black [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 39-44.

[7] 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)：91-95.
Cui Suping, Liu Yongxiao, Lan Mingzhang, et al. Preparation and properties of graphite-cement based composites [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(1): 91-95.

[8] 欧进萍，韩宝国. 碳纤维水泥石压敏传感器及其性能研究 [J]. 功能材料，2006，37(11)：1851-1855，1858.
Ou jinping, Han Baoguo. Carbon fiber cement paste piezoresistive sensors and their properties [J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(11): 1851-1855, 1858.

[9] 匡亚川，欧进萍. 混凝土的渗透结晶自修复试验与研究 [J]. 铁道科学与工程学报，2008，5(1)：6-10.
Kuang Yachuan, Ou Jinping. Experiment and research on permeable crystallization self-repairing performance of concrete [J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2008, 5(1): 6-10.

[10] Sun M, Li Z, Mao Q, et al. Study on the hole conduction phenomenon in carbon fiber-reinforced concrete [J]. Cement Concrete Research, 1998, 28(4): 549-554.