第 15 卷　第 3 期　　复　合　材　料　学　报　　Vol 15　No. 3
1998 年　8 月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　August　1998

碳纤维增强水泥复合材料的电导性能及其应用

王秀峰　　王永兰　　金志浩
(西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049)

摘　要　研究了碳纤维增强水泥复合材料的电导性能, 用扫描电子显微镜(SEM)观察了材料产生电导渗流时的显微结构, 讨论了纤维掺量和纤维长度对电导性能的影响以及受载过程中材料电导率的变化规律。结果表明, 适当控制碳纤维的尺寸、含量, 可以明显提高材料的电导性能; 材料结构中存在电导渗流现象, 渗流阈值随受载过程而变化; 碳纤维增强水泥复合材料能够作为本征机敏材料, 反应试件受载时的应力应变关系。

关键词　碳纤维增强, 水泥复合材料, 电导率, 机敏性
中图分类号　TB33

传统的水泥基材料, 包括水泥、砂浆、混凝土等, 在干燥条件下是电的不良导体[1,2]。导电水泥复合材料在电力、电子、军事和建筑工业中有广阔的应用前景[3,4]。而且, 我们希望能够对这类工程结构材料的使用过程进行实时诊断, 从而掌握其使用寿命。在各种实时信号检测手段中, 将材料本身作为探头并以电信号输出是方便、可靠的[4]。因此, 导电水泥复合材料的研究有重要意义[4~7]。

本文采用直接测量法研究短切碳纤维增强水泥复合材料的电导性能, 分析材料电导性能与显微结构的关系, 阐述电导性能的研究意义。

1　实验方法

主要原料为525R 普通硅酸盐水泥、标准砂和碳纤维。碳纤维为 PAN 基高强碳纤维(吉林碳素厂), 抗拉强度 2928MPa, 弹性模量 205GPa, 直径7.2μm, 比重 1.76g·cm^{-3}, 电阻率 3.0×10^{-3}Ω·cm。用水热热压法制备了短切碳纤维增强水泥砂浆, 详细工艺见文献[8]。水热处理后, 在20~30℃、RH 100% 条件下养护28d。用金刚石砂轮将圆片状样品切割成宽6mm、高10mm、长36mm 的长条状试样, 并用砂纸磨光。

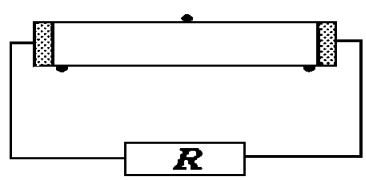


图1　材料电导性能测试示意图
Fig. 1　Schematic diagram of measuring electric conductivity

按图1所示, 在试样两端被覆导电胶后安装铜电极, 连接MICRO-II型精密数字电阻测量仪, 直接测量试样两端的电阻。受载试样的电阻测量采用三点弯曲法在 INSTRON-1195电子拉伸试验机上进行, 跨距30mm, 加载速度0.5mm/min, 加载同时测量两电极之间的电阻。每3个相

收修改稿、初稿日期: 1997-04-30, 1997-02-25。国家教委重点项目基金资助

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

同试样为一组, 取平均值。用HITACHI S-2700型扫描电子显微镜观察了材料产生电导渗流前后的断口形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 电导率与纤维掺量的关系

材料电导率与纤维掺量(体积分数V_f)的关系示于图2, 当V_f高于某一临界值(V_{fc})时, 试样电导率σ增加了几个数量级, 掺入不同长度l的碳纤维时均呈现类似结果。这种现象可以用描述连通介质数和量随机变化的渗流理论来分析。

图2中σ随V_f的变化反映了纤维在不导电基体中连接结构的变化。从图3(A)中可以看到, 当$V_f < V_{fc}$时, 碳纤维在三维空间呈随机分布, 但尚未接触。随着V_f增加, 逐渐形成了

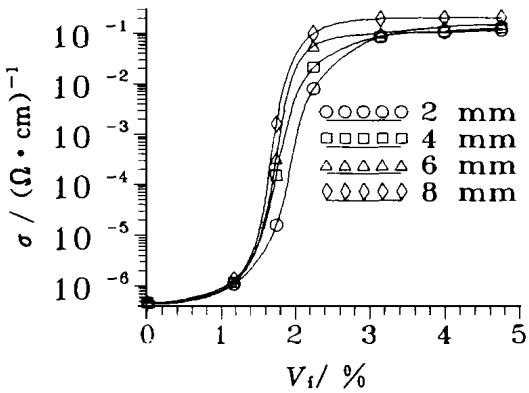


图2 电导率随纤维掺量和纤维长度的变化

Fig. 2 Electrical conductivity vs fiber volume fraction

(A) V_f= 1.18%

(B) V_f= 2.26%

(C) V_f= 2.26%

(D) C图局部放大

图3 材料断口的SEM照片 Fig. 3 SEM fractographs

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

纤维的聚集团簇, 团簇内纤维彼此联接, 但团簇之间仍然是断开的。当 $V_f > V_{fc}$ 时, 全部团簇形成渗流网络(图3(B))。之后, σ 随 V_f 缓慢增加。材料在20% 磷酸溶液中腐蚀10d 后的 SEM 照片更清楚地显示了随机短切碳纤维在基体中的分布与搭接状况, 见图3(C)、3(D)。

通常, 复合材料中出现电导渗流现象是由于足够数量的导电相粒子相互接触, 渗流阈值依赖于材料结构、基体和导电粒子的电导率及它们之间的界面状况、导电粒子几何形状等因素。含有导电碳纤维的水泥复合材料在干燥状况下的导电机制是导电相中自由电子的运动。由于基体与碳纤维 σ 值的巨大差异, 基体的性质和显微结构对材料电导性能的影响非常小。所以, 碳纤维是系统电导性能的决定因素。

依据电导渗流理论[9], 在渗流阈值附近, 复合材料的电导率可以表示为:

$$\sigma \propto (V - V_c)^t \tag{1}$$

式中 V 和 V_c 分别为导电粒子体积分数和渗流阈值, t 为依赖于复合材料显微结构的常数。用最小二乘法拟合关系式(1), 就可求得 V_c 和 t。

2.2　电导率与纤维长度的关系

σ 与纤维长度 l 的关系如图2所示。由图可见, 即使采用较长的纤维, 当 $V_f < V_{fc}$ 时, 仍不能形成电导网络, 其 σ 值是非常低的。l 与 V_{fc} 值成反比关系, 当 V_f 与 V_{fc} 相差较大时, l 对 σ 没有明显影响。所以, 纤维长度不是材料电导率的主要影响因素。

非球状粒子(如纤维状、柱状、片状)的渗流与标准的等径球状粒子渗流问题不同, 应考虑其排斥体积效应(excluded volume effect)[10]。此时, V_{fc} 可以表述为:

$$V_{fc} = 1 - \exp\left(-B_c \frac{V}{\langle V_{ex} \rangle}\right) \tag{2}$$

式中, B_c 为常数, V 和 $\langle V_{ex} \rangle$ 为粒子实际体积和平均排斥体积。所谓排斥体积是: 设想有两个形状、大小相同的粒子, 当它们相接触时, 受边界阻碍而不能重叠, 某粒子中心围绕另一粒子形成的空间 V_{ex}[10]。排斥体积的意义在于考虑了粒子间的相互作用, 特别是纤维状和薄板状粒子的作用。

短切碳纤维在结构中作随机分布时, 粒子体积 $V = \pi r^2 l$, 平均排斥体积 $\langle V_{ex} \rangle = \pi r^2 l$。对于大长径比($l \gg d$)的碳纤维, (2)式近似为 $V_{fc} = B_c \frac{r}{l}$。由 $B_c = 1.4$, 可得

$$V_{fc} = 1.4 \frac{r}{l} \tag{3}$$

理论状态下 r/l 确定后 V_{fc} 便确定, V_{fc} 随纤维长径比增大而线性降低。

按(1)式用求解二元非线性超定方程回归程序分别拟合出不同 l 时的 V_{fc} 值, 绘于图4。从图中可以看出, V_{fc} 随 l 线性降低, 这与(3)式是一致的。我们注意到理论预测 V_{fc} 值比实验结果小10倍左右, 可能的原因有: (1)脆性的碳纤维在搅拌过程中长度明显损失, 纤维长径比越大, 长度损失越多(平均损失60%); (2)碳纤维在材料中存在尺寸分布; (3)碳纤维在结构中分布的不均匀性和局部定向团簇的存在; 以及(4)纤维与基体之间存在界面层等。

2.3　材料受载后电导率的变化

图5表示出材料在未受载、达到50% 弯曲强度和断裂等三种不同应力水平时 σ(分别记为 σ_0、σ_{50} 和 σ_f)与 V_f 的关系。材料受载后直至断裂(弯曲载荷降为零), 渗流现象仍然存在, 只是渗流网络局部被破坏。受载时 σ 随载荷 P 增加略有增加。V_f 较高时, 相应的 σ 增加幅度较小。拟合出掺入6mm 碳纤维时材料在不同应力水平下的 V_{fc} 值分别为: 未加载 $V_{fc} = 1.91$, 50% 弯曲强度 $V_{fc} = 1.83$, 断裂时 $V_{fc} = 1.76$。因此, 对于给定的纤维(种类、尺寸等), 其电导渗流阈值的

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

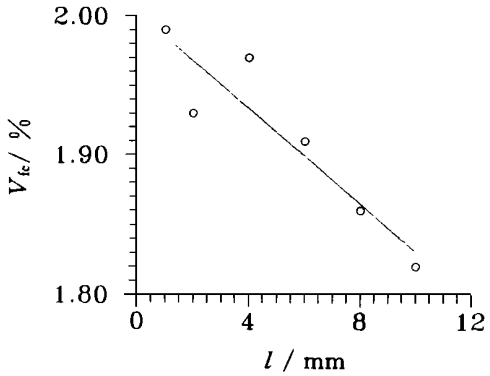


图4 纤维长度与渗流阈值的关系

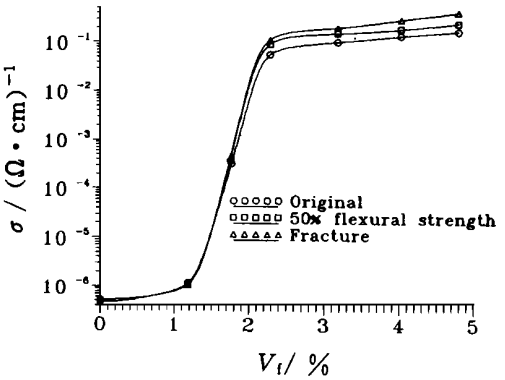
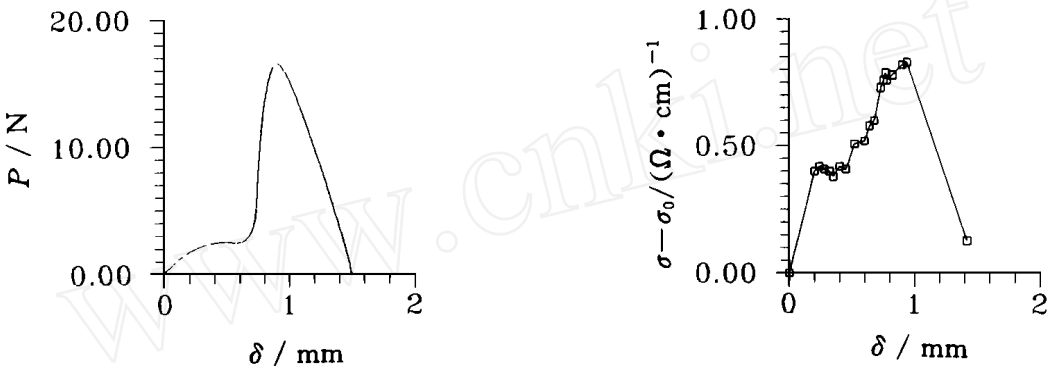


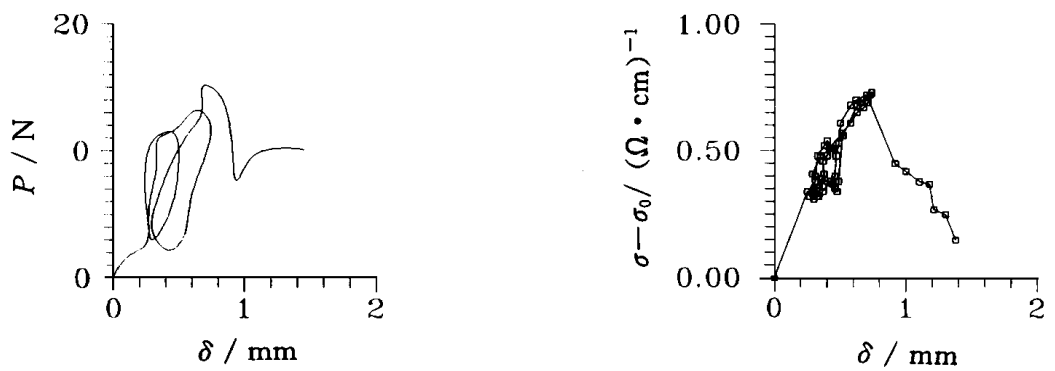
图5 不同应力水平时电导率与纤维掺量的关系

Fig. 4 Electrical percolation threshold *vs* fiber length

Fig. 5 Electrical conductivity *vs* fiber volume fraction under different loading levels



(A) 一次加载 (single loading), 6mm, 2.26%



(B) 循环载荷 (cyclic loading), 6mm, 2.26%

图6 不同加载条件下电导率的变化 Fig. 6 Effect of loading mode on electric conductivity

变化能够反应出材料的受载情况。

V_{fc}值的意义还在于其决定着材料具备机敏性和必要的电学性能而掺入碳纤维的最小量。当碳纤维在材料中形成渗流结构时, 材料的 σ 很大, 我们能够比较容易、准确地测量材料受载过程中 σ 的变化。另一方面, 考虑到经济因素和纤维均匀分散的工艺条件, 碳纤维的掺入量不可能很多。碳纤维增强水泥复合材料许多性能的优化可以在临界渗流体积分数的基础上获得。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.4　不同载荷形式下电导率的变化

恒应力一次加载时试件载荷 P、电导率 σ 随横梁位移 δ 的变化示于图6(A)。碳纤维增强水泥复合材料受载时, 虽然试件形成复杂的应力场, 并伴有纤维的断裂和拔出(参见图3), 但渗流网上局部区域内的碳纤维受到压应力作用后相互接近使界面电阻降低, 导致 σ 随 P 增加而上升。直至破坏瞬间, σ 达到某一最大值后迅速下降。这一现象说明, 适当控制碳纤维含量($V_f > V_{fc}$), 直接测量材料在受载过程中 σ 的变化, 能够掌握材料本身的应力-应变关系。

循环载荷下 σ 的变化特征可以看成是一次加载的叠加, 见图6(B)。在弹性范围内循环加载会对材料造成永久损伤, σ 的循环变化能够比较灵敏地反应这一特征。

2.5　受载后电导率相对变化与纤维掺量和纤维长度的关系

图7表示出材料断裂时 V_f 对 σ 相对变化 $(\sigma-\sigma_0)/\sigma_0$ 的影响。当 $V_f < V_{fc}$ 时, 材料中尚未能形成电导渗流结构, σ 非常低, $(\sigma-\sigma_0)/\sigma_0$ 很小, 测量精度较低。当 $V_f > V_{fc}$ 时, 受载后 $(\sigma-\sigma_0)/\sigma_0$ 明显上升, 即灵敏度随 V_f 增加而增加。但是, 当 V_f 更高时, $(\sigma-\sigma_0)/\sigma_0$ 又接近线性降低。因而, 选择略高于 V_{fc} 的纤维掺量对材料受载过程的测量是有利的。

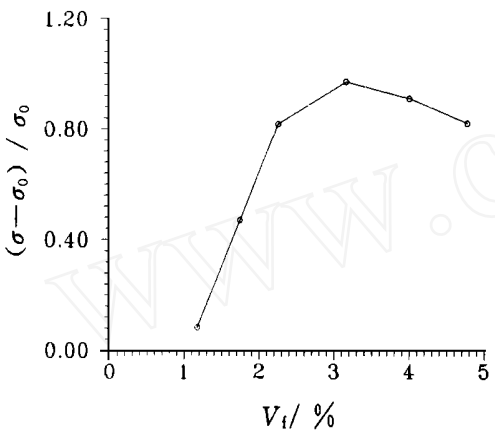


图7　纤维体积分数与材料断裂时电导率的相对变化

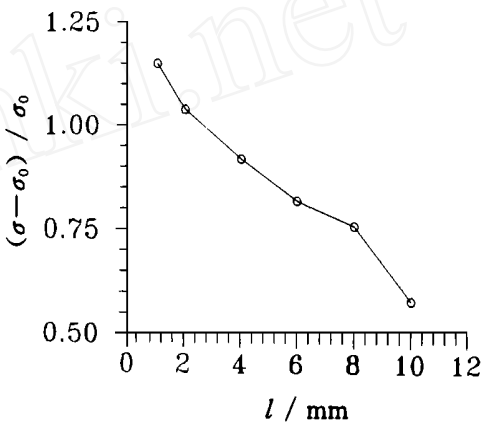


图8　纤维长度与材料断裂时电导率的相对变化

Fig. 7　Relative changing of electrical conductivity *vs* fiber volume fraction at failure

Fig. 8　Relative changing of electrical conductivity *vs* fiber length at failure

图8为 l 对材料断裂时 $(\sigma-\sigma_0)/\sigma_0$ 的影响。$(\sigma-\sigma_0)/\sigma_0$ 随 l 增加近于直线下降, 反应了掺入较长纤维的材料对受载后电导率相对变化不敏感。

3　结　　论

(1)　短切碳纤维增强水泥复合材料电导率与纤维体积分数的变化关系可以用渗流理论描述。材料结构中的存在电导渗流现象, 渗流阈值是制备机敏和导电水泥复合材料的重要参数。

(2)　碳纤维体积分数决定了材料的电导性能以及材料能否形成电导渗流网络。对于一定结构的材料, 纤维长径比确定后, 电导渗流阈值便确定。纤维长径比与渗流阈值成反比。

(3)　在弯曲载荷作用下, 材料电导率随受载过程而变化。直至断裂时, 电导渗流网络仍然存在。材料断裂时的电导率有所上升并使渗流阈值较未受载时降低。能够利用电导率和渗流阈值的变化判断材料的受载状况。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(4) 一次加载和循环加载条件下的 P-σ-δ 关系证实碳纤维增强水泥复合材料本身可以作为探头, 其电导率变化能够反应材料在受载过程中的应力-应变并具有比较灵敏的响应。

(5) 导电碳纤维在基体中的搭接改善了材料的电导性能。纤维掺量和纤维长度均与材料断裂时电导率的相对变化率呈反比, 掺入过多的纤维或掺入较长的纤维将使测量灵敏度降低。

参 考 文 献

1 Neville A M. Properties of Concrete. London: Third ed Pitman Pub Ltd, 1981. 511～518

2 Christensen B J, Coverdale R T, Olson R A, *et al*. J Amer Ceram Soc, 1994, 77 (11): 2789

3 Lee Y H, Kim H C. J Mater Sci, 1995, 30: 3033

4 Chen P W, Chung D D L. J Amer Ceram Soc, 1995, 78(3): 816

5 Chen P W, Chung D D L. Composites: Part B, 1996, 27B (1): 11

6 Xie P, Gu P, Deaudoin J J. J Mater Sci, 1996, 31: 4093

7 Banthia N, Djeridane S, Pigeon M. Cement and Concrete Res, 1992, 22 (5): 804

8 王秀峰, 王永兰, 金志浩. 西安交通大学学报, 1997, 31 (3): 108

9 Grimmett G. Percolation. New York: Springer-Verlag, 1989. 148

10 Nan C W. Progress in Mater Sci, 1993, 37 (1): 1

ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN CARBON FIBER REINFORCED CEMENT COMPOSITE: PERFORMANCE AND APPLICATION

Wang Xiufeng Wang Yonglan Jin Zhihao

(School of Materials Science & Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract Electrical conductivity of carbon fiber reinforced cement composite was measured. The conductivity of the specimens increased by several orders of magnitude while the volume fraction of fibers reached a higher value than the critic concentration. The microstructure associated with electrical percolation phenomena was observed. The influence of fiber volume fraction and fiber length on electrical conductivity and the changing of electrical conductivity under different loading levels were also discussed. The percolation threshold decreases under loading. The relative changing of electrical conductivity both under single loading and under cyclic loading may sensor the stress in elastic, nonelastic, and fracture regions with sensitive response. The results provide an important guide for the manufacture of conductive and intrinsically smart carbon fiber reinforced composites.

Key words carbon fiber reinforced, cement composite, electrical conductivity, smart behavior

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net