复合材料学报 第21卷 第3期 6月 2004年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 21 No. 3 June 2004

文章编号: 1000-3851(2004)03-0137-05

# 导电掺和料形态与水泥基材料压敏性的相关性

韩宝国, 关新春, 欧进萍*
(哈尔滨工业大学 土木工程学院, 哈尔滨 150090)

**摘 要:** 研究了含有碳纤维、石墨、钢纤维的水泥基材料的导电性及其在压应力作用下电阻率的变化规律; 探讨了掺有导电掺合料的水泥石电阻率的变化机理。研究表明, 水泥基材料具备压敏效应的前提条件是其导电网络达到渗流区, 而碳纤维由于长径比大、密度小, 极小掺量即可使水泥石进入渗流区, 产生压敏效应。

**关键词:** 导电掺和料; 压敏效应; 电阻率
**中图分类号:** TU528.59; TB332 **文献标识码:** A

# CORRELATION BETWEEN SHAPE OF ELECTRIC ADMIXTURES AND PIEZORESISTIVE EFFECT OF CEMENT BASED COMPOSITE MATERIALS

HAN Baoguo, GUAN Xinchun, OU Jinping*
(School of Civil Engineering, Harbin Inst. of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The electrical conductivity and its specific resistance varying with compressive stress of cement based composite materials (CBCM), reinforced by carbon fiber, black lead and steel fiber, were studied. The changing mechanism of specific resistance of CBCM, mixed with electric admixtures, was also researched. The results show that the precondition of CBCM possessing the piezoresistive effect is its electric net reaching the vadose zone. Moreover, due to the carbon fiber possessing a character of high slenderness ratio and low density, only a small content of it is enough to make CBCM enter the vadose zone and possess the piezoresistive effect.

Keywords: electric admixtures; piezoresistive effect; specific resistance

随着智能材料与结构理论的发展, 水泥基材料也从高强度、高性能逐步进入多功能、智能化阶段, 以导电、抗电磁辐射、杀菌、温度自调节、损伤自愈合等功能为特征的混凝土已经逐步成为混凝土技术的研究热点。其中, 以应力自感知为特征的碳纤维压敏混凝土, 因有望解决大型土木工程结构和基础设施的长期健康监测而成为研究的焦点[1~4]。

目前, 碳纤维压敏混凝土的研究主要集中在混凝土的制作工艺及压敏性的测试方法, 而关于碳纤维水泥石压敏性机理的探索却很少见报道。本文中以导电掺和料的形态为基础, 结合水泥基材料的导电机理, 通过对具有不同掺量、不同类别的导电掺和料水泥石的导电性及应力作用下电阻率变化规律的研究, 发现导电网络达到渗流区是水泥基材料具备压敏效应的前提条件, 导电掺和料的自身形态是影响导电水泥基材料压敏性的重要因素, 进而提出了提高碳纤维水泥石压敏性的方法。

## 1 原材料与试验方案

试验所用的主要原材料有: 425R 普硅水泥、硅灰、分散剂、消泡剂以及碳黑、碳纤维和钢纤维三种导电掺和料。三种导电掺和料的主要性能指标及其试验方案分别如表1和表2所示。

表1 导电掺和料主要性能

Table 1 Main properties of the electric admixtures

| Class | Black lead | Carbon fiber | Steel fiber |
|---|---|---|---|
| Diameter/μm | 138 | 7 | 250 |
| Length/mm | - | 6 | 10 |
| Density/(kg·m$^{-3}$) | $2.24\times10^{3}$ | $1.8\times10^{3}$ | $7.8\times10^{3}$ |
| Specific resistance /(Ω·cm) | $1.25\times10^{-2}$ | $3.0\times10^{-3}$ | $1.3\times10^{-3}$ |

收稿日期: 2003-03-25; 收修改稿日期: 2003-07-21
基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50238040); "863"计划项目(2002AA335010)
通讯作者: 欧进萍, 教授, 主要从事结构振动控制和结构健康监测研究 E-mail: oujinping@hit.edu.cn

表 2　试验方案

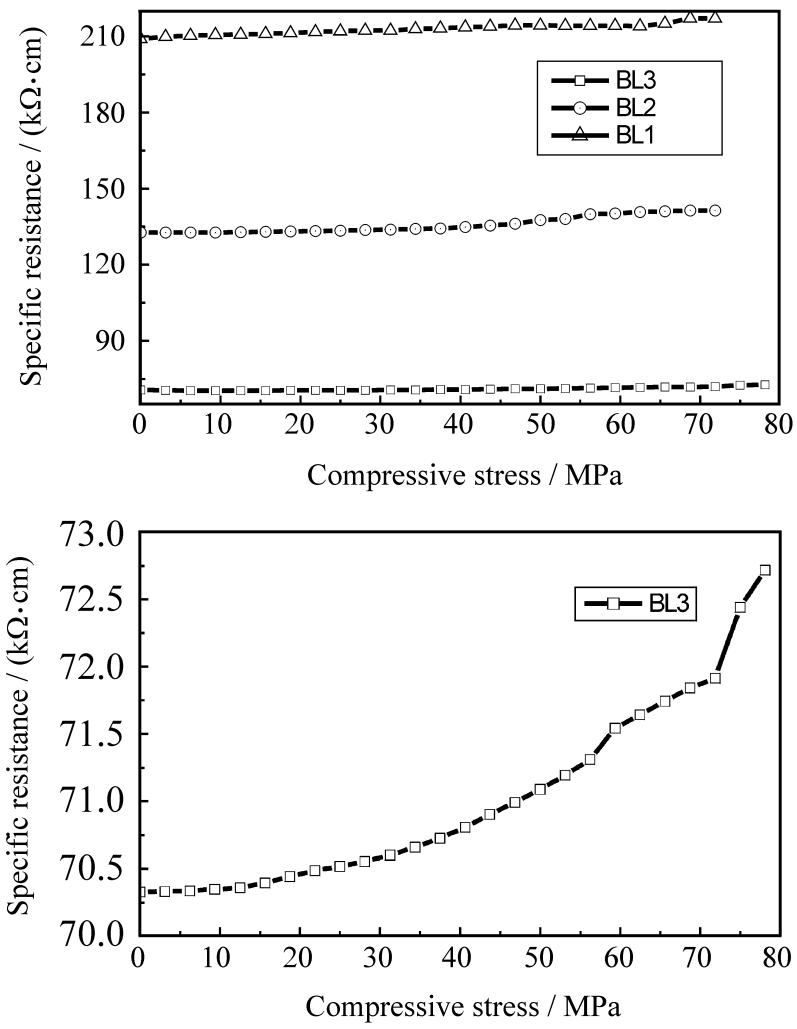
Table 2　Experimental projects

| Serial number | BL1 | BL2 | BL3 | CF1 | CF2 | CF3 | SF1 | SF2 | SF3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Volume fraction/ % | 3.64 | 6.36 | 9.10 | 0.72 | 0.78 | 0.84 | 0.51 | 1.03 | 1.55 |
| Mass fraction/ % | 4 | 7 | 10 | 0.65 | 0.70 | 0.75 | 2 | 4 | 6 |

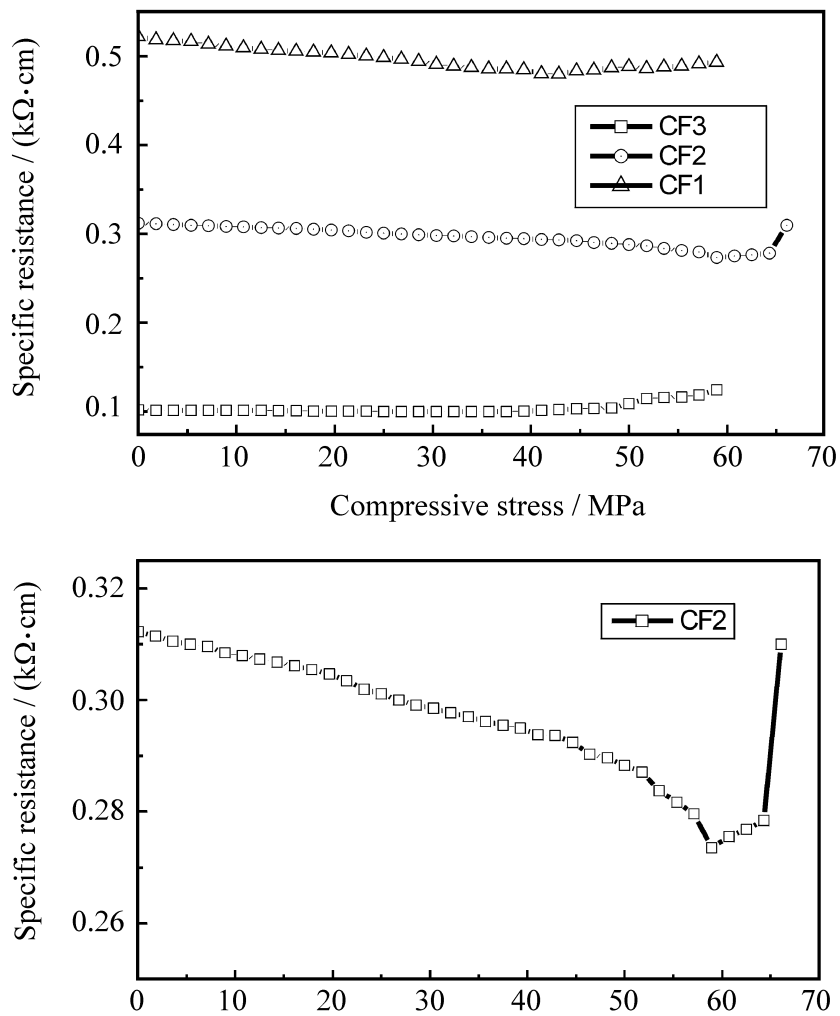
碳纤维水泥试块的制作采用先掺法,而钢纤维和石墨水泥试块的制作采用后掺法。应用胶砂搅拌机搅拌均匀后倒入 5 cm×5 cm×5 cm 试模,振动成型,静停一天拆模后,放入标准养护箱中养护 28 天进行性能试验。电阻测试采用四电极法,设备主要有 FLUKE 45 型全 5 位、高性能、双显示多功能数字多用表、JWY-30F 直流稳压电源、C65 型电流计、液压实验机。

## 2　实验结果

图 1 分别为表 2 所列各水泥石的电阻率与压应力的关系。由图可见:(1)随着导电掺和料含量的增加,水泥石的电阻率逐渐减小,且掺有石墨和钢纤维的水泥石电阻率减小的倍数与体积掺量增加的倍数基本相同,而碳纤维水泥石电阻率的降低速度远大于碳纤维体积掺量增加的倍数;(2)虽然碳纤维的体积掺量远低于石墨和钢纤维,但碳纤维水泥石的电阻率远低于石墨和钢纤维的电阻率。纤维状掺和料的导电性提高效果优于粒子掺和料;(3)碳纤维水泥




(a) Black lead reinforced cement




(b) Carbon fiber reinforced cement

(c) Steel fiber reinforced cement

图 1　3 种掺和料水泥石的电阻率与压应力的关系

Fig. 1　Specific resistance vs. compressive stress for black lead, carbon fiber and steel fiber reinforced cements

石的电阻率随压应力的增加而呈现出下降、平稳、上升三个阶段, 也就是说, 碳纤维水泥石存在着压敏性, 且电阻率的变化率较大; (4) 钢纤维和石墨水泥石的电阻率随压应力的增加而增加, 且随掺量的增加, 电阻率随压应力增加的趋势逐渐变缓, 不存在碳纤维水泥石的下降、平稳、上升三个阶段, 而且电阻率的变化率也很小。

## 3 分析与讨论

### 3.1 掺导电掺和料水泥石的导电机理

与石墨和钢纤维相比, 很低掺量的碳纤维就可以大幅度降低水泥石的电阻率, 原因是由掺导电掺和料水泥石的导电机理决定。

根据复合材料电阻率与导电功能体的掺量之间的倒 "S" 曲线可知, 掺导电掺和料水泥石的导电实质是载流子的流动[5~9]。如果借用半导体 "PN 结" 的概念, 载流子流动可看作由不同数量的四种 "PN"、"NP"、"PP" 和 "NN" 基本元件的叠加[10], 如图 2 所示。即

$$d = f[k(PN), k(NP), k(PP), k(NN)] \quad (1)$$

式中: k(XX)、k(XY) 代表某种基本元件的数量。

当四种元件所占的比重不同时, 水泥石的导电特征也有所不同, 一般来说, 水泥石主要具有如下三种导电形式:

(1) 未渗流区 此时 k(NN) 占主导, 且隧道势垒大, 虽然存在一部分 "PN" 和 "NP", 但 "PN 结" 是单向导通的, 而 "NP" 是 "截断" 的, 隧道导电对整体导电的贡献率很小甚至没有, 因此电阻率很大。表 2 所列的石墨水泥石以及低掺量的钢纤维水泥石就是属于这一情况。

(2) 渗流区 此时 k(PP)、k(PN) 和 k(NP) 占主导, 且隧道势垒较小, 相当于 "PN 结" 的 "击穿", 可以实现双向 "导通"。这时材料的导电一部分由导电局部网络承担, 一部分由隧道导电承担, 电阻率较未渗流区有大幅度降低。表 2 所列的 CF2 碳纤维水泥石就是属于这一情况。

(3) 过渗流区 此时 k(PP) 占主导, 材料内部存在大量贯通的导电网络, 因此材料的电阻率很小。表 2 所列的 CF3 碳纤维水泥石已经接近这一情况。

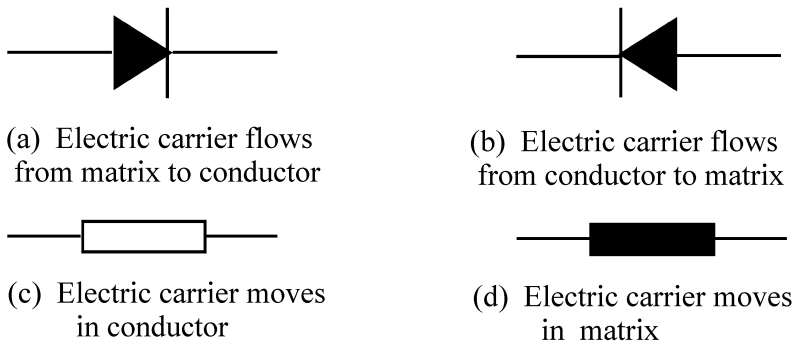



图 2 水泥石的四种导电基本元件

Fig. 2 Four electric elements of cement

### 3.2 渗流阈值

以上分析表明, 处于不同导电状态的水泥石, 电阻率随压应力的变化规律相差较大, 因此确定未渗流区和渗流区的导电掺合料的临界体积掺量, 即渗流阈值, 对于研究水泥石的压敏性具有重要的意义。应用蒙特卡罗统计法研究表明, 复合材料的渗流阈值 $Q_p$ 可以应用下式来粗略估算[11]:

$$Q_p = [(1 + Z/C_p)(1 - Q_n)/Q_n]^{-1} \quad (2)$$

式中: $C_p$ 是每个导电粒子的临界接触数, 在导电网络形成时值为 1.5; Z 为最大可能的接触数或叫配位数; $Q_n$ 是掺和料的最大堆砌体积分数。式 (2) 表明, $Q_p$ 小于 $Q_n$, 且随 $Q_n$ 的降低急剧减小。

图 3 是完全无规则乱向分布时掺和料的长径比 log(L/D) 与 $Q_n$ 的对数关系曲线[12]。由图 3 可知, 对于 log(L/D) 为 2.93 左右的碳纤维, $Q_n$ 近似等于 0.50%; 对于 log(L/D) 为 1.5 左右的钢纤维, $Q_n$ 近似等于 10%; 而对于 log(L/D) 为 1 的石墨, $Q_n$ 为 63.7%。

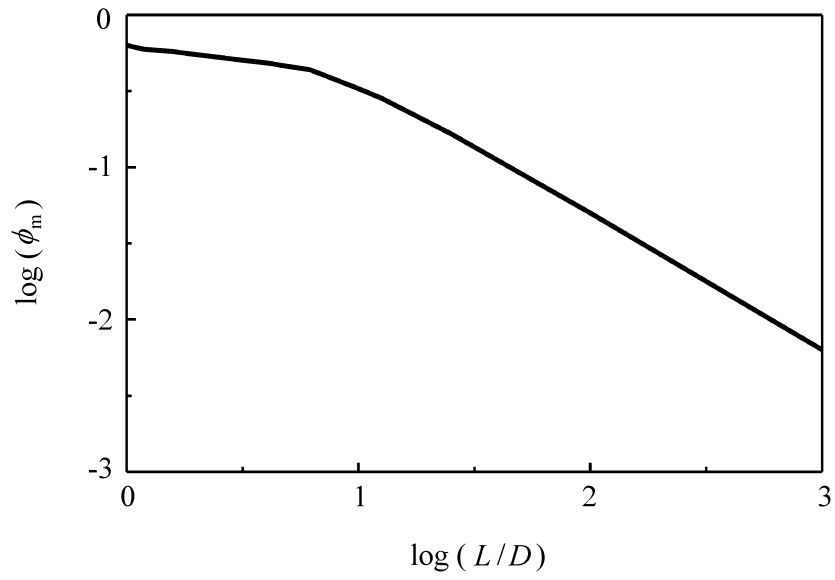



图 3 无规分布时 log($Q_n$) 与 log(L/D) 的关系

Fig. 3 Relation between log($Q_n$) and log(L/D) at fiber freely distribution

由于 $Q_p$ 略小于 $Q_n$, 因此由表 2 所列各导电掺合料体积掺量与其各自的最大堆砌体积分数 $Q_n$ 比较可见, 碳纤维水泥石的碳纤维掺量已经超过最大堆砌体积分数 $Q_n$, 进入了渗流区。此时, 导电掺和料间绝缘势垒很小, 压应力引起的水泥石内部裂纹的闭合, 会提高纤维间搭接的数量和隧道导电的能力 (PP 增多, PN 可以击穿而双向导通), 所以电阻率

表 3　导电掺合料的平均间距@和单位体积基体中导电掺合料的数量;

Table 3　Electric admixtures' average distance and number content in unit volume of cement

| Class | Density r/(g·cm$^{-3}$) | Diameter d/mm | Length l/mm | Volume content $V_f$/% | Weight content W/(kg·m$^{-3}$) | Average distance S/mm | Number content in unit volume N/(Piece·m$^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SF3 | 7.8 | 0.250 | 10 | 1.55 | 120.9 | 2.510 | $3.2\times10^{7}$ |
| CF1 | 1.8 | 0.007 | 6 | 0.65 | 11.7 | 0.109 | $2.8\times10^{10}$ |
| BL3 | 2.24 | 0.138 | 0.138 | 9.1 | 203.84 | 0.571 | $5.5\times10^{10}$ |

减小;而随着裂纹的进一步增多以及纤维的断裂,降低了纤维搭接的数量和隧道导电的能力(PP 变少,截断的 PN 又增多),因此电阻率又增大了;虽然钢纤维和石墨水泥石导电掺合料体积掺量较大,但其 log(L/D)较小,还处于未渗流区。此时,导电掺和料间绝缘势垒很大,压应力引起的水泥石内部裂纹的闭合,不能造成导电粒子搭接(接触)或隧道导电(NN 占主导,NP 是截断的),所以电阻率基本没有变化;而随着裂纹进一步扩展,原有的导电网络也被破坏(NN 占主导,NP 是截断的),从而电阻率呈现出增大的趋势,不具备碳纤维水泥石所具备的电阻率先下降后上升的压敏规律。

### 3.3　导电掺和料的分布

复合有以上几种导电掺合料的水泥石渗流阀值具有极大区别的原因是导电掺合料的长径比不同,造成了其平均间距 S 和单位体积基体中导电掺合料的数量 N 不同。

表 3 列出了按照式(3)和式(4)计算而得到的 BL3、SF3 和 CF1 试块中导电掺合料的平均间距 S 和单位体积掺合料的数量N[13]。由表3 可见,长径比较大的碳纤维,较小掺量,便可获得较小的 S 和较大的 N 值。

$$S = 12.5d\sqrt{\frac{1}{V_f}} \tag{3}$$

$$N = \frac{1.27}{d^2 l r}W \tag{4}$$

其中: S 为掺合料的平均间距; N 为单位体积基体中掺合料的根数; d 为掺合料直径; r 为掺合料密度; $V_f$ 为掺合料体积掺率; W 为单位体积基体中纤维的重量; l 为每根纤维的长度。

图 4 是碳纤维水泥试块CF1和石墨水泥试块BL3 的扫描电镜照片。由图4 可见,与计算所得的结果类似,碳纤维的分布密度远大于石墨的分布密度。

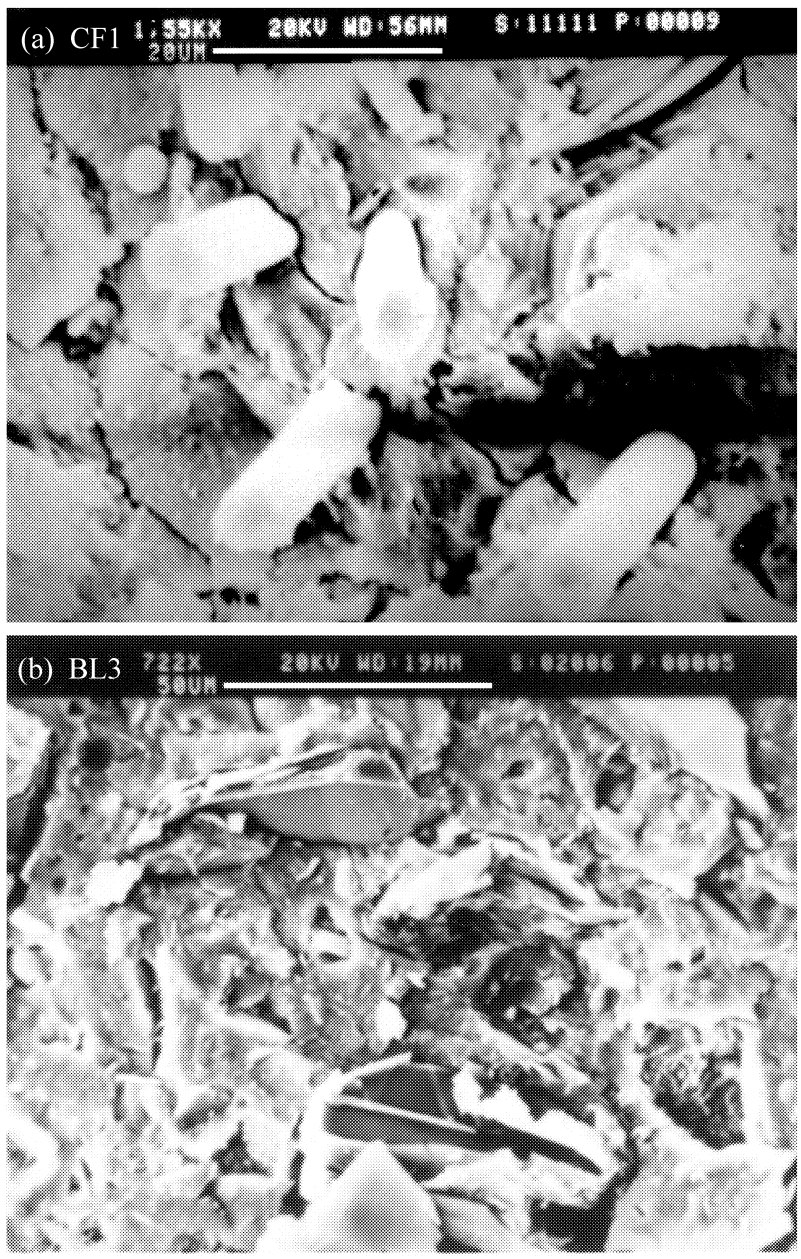



图 4　碳纤维水泥石(CF1)和石墨水泥石(BL3)的扫描电镜照片

Fig. 4　SEM photographs for the specimen of the carbon fiber (CF1) and black lead (BL3) reinforced cements

## 4　结　论

通过对不同掺量的石墨、碳纤维和钢纤维水泥基复合材料导电机理以及应力导致电阻率变化的研究,得出如下结论:

(1) 只有处于渗流区的导电水泥石才具有压敏特性。

(2) 碳纤维长径比大、密度小、比表面积大,与

石墨和钢纤维相比,其临界渗流阈值小。

(3) 较小掺量的碳纤维即可使水泥石达到临界渗流阈值,产生压敏效应。

## 参考文献:


[1] 关新春,欧进萍,韩宝国,等. 碳纤维机敏混凝土材料的研究与进展[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2002, 35(6): 55- 59.

[2] Chung D D L. Cement-based electronics [J]. Journal of Electroceramics, 2001, 6(1): 75- 88.

[3] 姚 武,吴科如. 智能混凝土的研究现状及其发展趋势[J]. 新型建筑材料, 2000, 27(10): 16- 18.

[4] 肖会刚. 添加超细粒智能混凝土的制备工艺及多功能特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2002.

[5] Park S B, Lee I. Mechanical properties and applications of carbon-fiber-reinforced cement composites [J]. High Temperatures-High Pressures, 1990, 22(6): 663- 670.

[6] Shermen R D, Middleman L M, Jacobs M. Electro transport processes in conductor-filled polymers [J]. Polymer Engineering and Science, 1983, 23(1): 36- 46.

[7] 毛起 ,赵斌元,沈大荣,等. 水泥基碳纤维复合材料压敏性的研究[J]. 复合材料学报, 1996, 13(4): 8- 11.

[8] 熊传溪,闻荻江. 聚合物基导电复合材料的导电机理[J]. 玻璃钢/复合材料, 1998(5): 36- 38.

[9] 谢 泉,罗姣莲. 碳黑填充型导电硅橡胶的导电机理研究及电阻率计算[J]. 长沙交通学院学报, 2000, 16(3): 4- 7.

[10] 苻 磊,王久华. 电工技术与电子技术基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 1997. 202- 221.

[11] 巴塔查里亚 S K. 杨大川,刘美珠,译. 金属填充聚合物——性能和应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992. 150- 159.

[12] Jana P B, Chaudhuri S. Electrical conductivity of short carbon fiber reinforced polychloroprene rubber and mechanism of conduction [J]. Polymer Engineering and Science, 1992, 32(6): 448- 456.

[13] Shen Rongxi, Hill M L, Tian Yongxing. Crack-Arresting Effect of Polyropylene Monofilament Fiber at Small Damage[A]. In: Shier Li, et al. Proceeding of the International Conference on Fiber Reinforced Concrete [C]. Guangdong: Guandong Science and Technology Press, 1997. 27- 33.