

碳纤维水泥基智能材料的研究现状

孙 进 ,徐世琅

(大连理工大学海岸与近海工程国家重点实验室 辽宁 大连 116023)

摘要 :介绍碳纤维水泥基复合材料(CFCC)的制备方法、基本特性、电信号测量方法等一系列问题的研究现状 ,指出现有研究中的不足之处 ,展望了 CFCC 未来的发展趋势。

关键词 :CFCC 压敏性 温敏性 Seebeck 效应 智能材料

中图分类号 :TU528.582 文献标识码 :A 文章编号 :1006-7647(2006)S1-0179-05

碳纤维水泥基复合材料(CFCC)是在普通水泥基材料中加入适量的短切碳纤维而制成的一种新型复合材料。与普通水泥基材料相比 ,加入碳纤维使材料的抗拉、抗压和抗折性能都得到了大幅度改善 ,而且增加了材料的耐磨性 ,降低了材料的干缩性。另有研究发现 ,碳纤维水泥基材料具有明显的导电性 ,而且其电阻率会随着外界条件的变化而变化。这就使碳纤维水泥基复合材料产生了像压敏性、温敏性、电磁屏蔽等一系列优良的性能。利用压敏性 ,可对其自身的应力状况和损伤程度进行诊断检测 ,对公路交通量进行监控。利用温敏效应 ,可对结构的温度进行自诊断和自适应控制。利用电子屏蔽 ,可以使建筑物免受外界磁场的干扰。所有这些都说明碳纤维水泥基复合材料是一种很好的智能材料 ,有广阔的应用前景。本文针对这一领域的研究现状和发展前景进行介绍。

1 碳纤维水泥基复合材料的选用与制造工艺

1.1 碳纤维材料特性及选用

碳纤维是 20 世纪 60 年代发展起来的高强、高模、耐腐蚀、导电、导热的纤维状碳材料 ,它是由有机纤维经碳化而成。碳纤维水泥基复合材料主要采用 5 mm 或者 3 mm 的短切碳纤维。目前市场上供应的短切碳纤维主要有两类 :一类是以聚丙烯腈(PAN)

为原料 ,称为 PAN 基碳纤维 ;另一类是以沥青为原料 ,称为沥青基碳纤维(P-CF)。PAN 基碳纤维性能优良 ,但是价格较高。沥青基碳纤维性能较 PAN 基碳纤维差 ,但其价格相对便宜^[1]。两类碳纤维的基本性能见表 1^[2]。

未经表面处理的碳纤维表面能小、极性低 ,不利于纤维与基体的紧密接触 ,所以为了增强碳纤维与基体之间的黏结 ,要对碳纤维的表面进行处理 ,试验证明臭氧处理是最有效的。经过臭氧处理的碳纤维与水体系接触角减小到零 ,达到最大的湿润 ,从而能够保证碳纤维与基体之间的黏结良好^[3]。

1.2 电源与电极选用

对碳纤维水泥基材料机敏性进行研究 ,就要测量材料的电阻率 ,这就涉及到电源和电极的问题。国内外学者对此做了大量的研究 ,结果表明碳纤维水泥基材料的导电存在极化效应 ,交流电可以减小极化效应 ,但是不利于工程实际测量 ,进一步的研究表明增加碳纤维含量 ,增强材料的导电性 ,降低测试电流和电压可以有效地避免极化效应的影响。随着龄期的增加 ,电阻变化不大 ,但是极化效应明显减小 ,因此 ,可以采用直流电源法测试碳纤维复合材料的电阻率。这样不但降低了成本 ,而且有利于工程实际应用^[4-5]。

研究表明 ,电极与复合材料之间存在接触电阻 ,

表 1 碳纤维的基本性能

纤维种类	抗拉强度/ 10 ³ MPa	弹性模量/ 10 ⁵ MPa	密度/ (g · cm ⁻³)	延伸率/ %	单丝直径/ μm	热分解温度/ ℃	电阻率/ (μΩ · m)
PAN	2 ~ 4.5	0.35 ~ 4.5	1.7 ~ 1.9	0.4 ~ 1.8	7 ~ 8	3 000	
P-CF	0.6 ~ 3	1.6 ~ 8	1.6 ~ 2.1	0.4 ~ 2.5	10 ~ 12	3 000	10 ~ 40

基金项目 :国家自然科学基金资助项目(50438010)
作者简介 :孙进(1980—)男 ,山东诸城人 ,硕士研究生 ,从事碳纤维智能混凝土研究。E-mail :sunjindut@126.com.

这会影测试结果的准确性。为此文献 [6] 提出无电极测量法,并研制出一种无接触电阻率测定仪。该仪器采用变压器的原理,取消了电极,解决了传统方法的接触问题。但是这种仪器仅仅局限于材料早期性能的测定,龄期超过 3 d 此仪器便失去效用,所以很难应用到工程实际测量中。对于实际工程中长期的观测,还要用到电极。文献 [7] 通过试验对比了内埋不锈钢板电极、导电胶外粘石墨布电极、导电胶外粘铜片电极、导电胶外粘不锈钢板电极、导电胶外粘导线等多种形式的电极,得出内埋不锈钢电极能最大限度地减小接触电阻影响的结论。但是,不锈钢片埋入水泥基复合材料后,与骨料不能很好地黏结,容易形成薄弱面,所以要在不锈钢片上打孔(孔径大于最大的骨料粒径),或者用不锈钢丝网,以降低薄弱面对结构的影响 [7]。

关于电极的布置形式,主要有四极法和两极法。国内外很多学者对此做过研究并指出:四极法优于两极法,但是当试件的电阻很大时两极法所得的结果与四极法基本一致 [8-9]。

1.3 碳纤维水泥基复合材料的配制方法

制备碳纤维水泥基复合材料的方法主要有两种。一种是湿拌,即先利用分散剂(一般用甲基纤维素)将碳纤维在水中分散,然后与水泥、沙子(和石子等)混合,再加入硅粉一起搅拌,能有效提高纤维的分散性。另一种是干拌,即直接将碳纤维与水泥、沙子等混合,利用机械搅拌作用使碳纤维分散。试验结果表明,湿拌法能更好地分散碳纤维。这是因为湿拌不仅利用了骨料对碳纤维的机械分散作用,也利用了甲基纤维素的化学分散作用,而干拌只有骨料的机械分散作用 [1]。

2 碳纤维水泥基复合材料的压敏性

受到应力作用时,碳纤维水泥基复合材料的电阻会随着应力的变化呈现有规律的变化,即压敏性。

2.1 单向加载的压敏性

图 1 为掺碳纤维水泥净浆试块在逐渐增大压力下的电阻率曲线。由图 1 可见,试块电阻有明显的

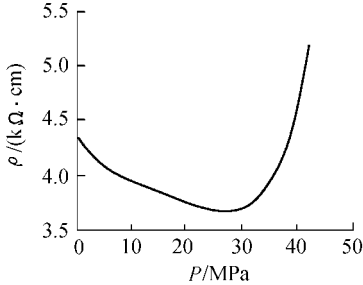


图 1 碳纤维试块电阻率压力曲线

变化,开始电阻逐渐减小,而后趋于平缓,最后迅速增大。

图 1 展示的受压过程反映了试块内原有缺陷裂纹的闭合、新裂纹的产生和裂纹扩展破坏过程。试块开始受压后,内部原有缺陷裂纹在压力作用下闭合。电子有可能越过较窄的势垒,从一根纤维跃迁至另一根纤维,导致试块电阻逐渐减小。随着压力增大,引起新裂纹产生,这时既有老裂纹闭合,又有新裂纹产生,因此电阻在一定压力范围内变化不大,处于平衡阶段。当压力大到一定程度后,新裂纹大量产生,并扩展贯通,导电网络被破坏,电阻迅速增大 [10]。

2.2 循环加载的压敏性

图 2 表示掺碳纤维水泥净浆试块在小压力下(小于破坏压力 20%)循环加载时的电阻变化。由图 2 可见,应力的循环变化与电阻率的循环变化有很好的对应关系。每个周期的加载阶段,随着应力的增加,电阻率逐渐增加;卸载阶段,随着应力的减小,电阻率逐渐减小。整个过程是可逆的。这反映了在小应力加压时,试块内原有缺陷、孔隙和裂纹的闭合和张开。因为在小应力下每个周期加的最大压力都相同,所以没有新的裂纹产生,仅是原有裂纹缺陷的闭合和张开,过程是可逆的。每个周期完全卸载后电阻又基本上回到原值。

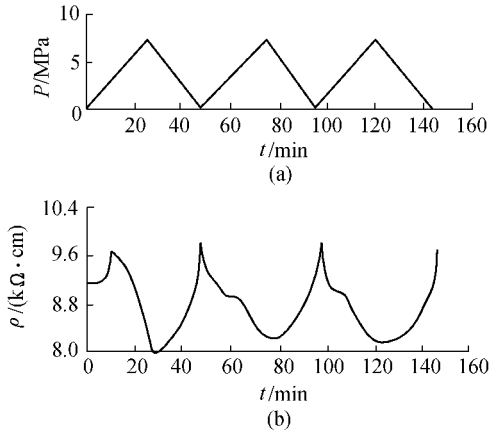


图 2 小压力循环加载电阻变化规律

图 3 表示在大压应力下循环加载直至破坏电阻的变化规律。由图 3 可见,在第一周期加载初期,由于压力还不大,电阻减小,仍然反映了原有裂纹缺陷的闭合。当压力大到一定值时,电阻开始增大,这反映了试块内有新裂纹产生,由于新裂纹出现导致电阻增大。卸载阶段,由于闭合的裂纹张开,所以电阻继续增大。完全卸载后的电阻值比开始加载时的电阻大,说明在这一周期加压过程中有新裂纹产生,所以出现不可逆现象。第二周期加载,初期仍然是裂纹闭合,使电阻减小。压力大到一定值(约大于

45 MPa 时)电阻又开始增大,反映了试块内又有新裂纹产生。而这时压力值大于第一周期的最大压力,说明后一周期的压力只有超过以往周期的最大压力值后才又有明显的新裂纹产生。随着压力继续增加,更多裂纹产生并扩展,电阻急剧增加,直至破坏^[10]。

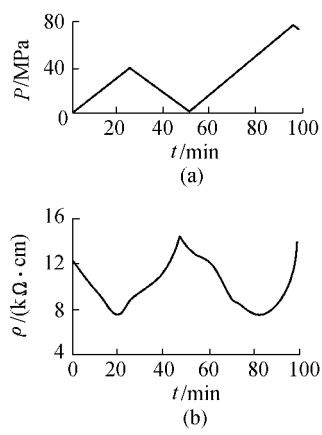


图3 大应力循环加载电阻变化规律

压敏性是一种很好的特性,利用循环加载过程中不可恢复电阻率的比例,可以确定其损伤的程度。由此可以把它应用到对桥梁、大坝等结构的无损检测上,还可以把它应用到对公路交通量的检测上。

3 碳纤维水泥基复合材料的温敏性

3.1 温-阻效应

在室温以上,导电复合材料、金属或半导体材料的电阻随温度的变化而产生变化,称之为温-阻效应。碳纤维水泥基复合材料也具有温-阻效应。研究结果表明,在温度升高的初始阶段,材料电阻率随着温度的升高而下降,呈现负温度系数(NTC)效应,当温度升高到某一临界值时,电阻率随着温度的升高而逐渐升高,呈现出正温度系数(PTC)效应,见图4。

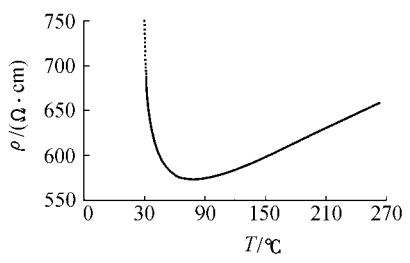


图4 碳纤维水泥基材料的温-阻效应

碳纤维水泥基导电复合材料的温-阻关系是由碳纤维渗流网络微观结构随温度的变化所决定的。碳纤维导电水泥基复合材料在升温过程中,其内部碳纤维渗流网络的变化存在两个相互对立的过程。一方面,随着温度升高,复合材料出现活化导电过程,形成新的导电通路,产生NTC效应;另一方面,由于热膨胀,致使碳纤维相互之间出现相对移动,破坏已存在的导电渗流网络,致使部分导电通路断开,

呈现PTC效应,在NTC/PTC临界点附近出现一个动态平衡。碳纤维导电水泥基复合材料温-阻曲线的NTC/PTC转变过程可以看成是一个临界现象,可用相变理论进行描述^[11]。

利用碳纤维水泥基导电复合材料独特的温-阻关系,可望开发出特殊的热敏元件、火灾报警器及电动机过热保护器等,可以实现混凝土结构的温度自诊断。

3.2 电热效应

碳纤维混凝土具有在电场作用下发热的特性(这也是导电材料的共性)。这对于建立路面融雪化冰系统具有重要的意义。

将碳纤维混凝土板与电源的两极相连,碳纤维混凝土板会产生热量,温度升高。在通电初期,温度上升较快,随后逐渐减慢,最后温度保持恒定(见图5)。

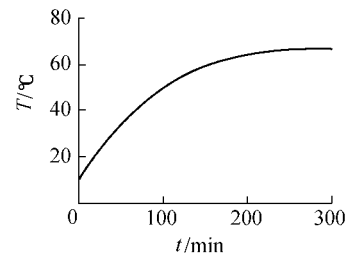


图5 碳纤维混凝土板电热升温曲线

对于某一特定配合比的碳纤维导电混凝土板,其电阻率为常数,当电极面积和间距确定时,在给定的外加电压下,发热功率是一定的。通过改变电压的大小可以得到不同的功率,从而满足不同情况下路面融雪化冰的需要。由于碳纤维导电性很好,用很小的电压就可以得到较大的功率来满足路面融雪化冰的需要^[12]。

传统用于路面自除雪系统的导电混凝土是通过添加石墨、碳黑等导电填料来实现的,但是由于导电填料的吸水率较高,为了保持混凝土的工作性,必须增大水灰比,导致混凝土的强度比较低(一般低于25 MPa)。而碳纤维混凝土不仅电阻率小,而且力学性能优良,因此具有良好的应用前景^[13]。

3.3 Seebeck 效应

Seebeck 效应是材料内部由于温差的作用使得电子(空穴)由高温端向低温端移动而形成电动势的现象。在水泥砂浆中掺入短切碳纤维能有效提高水泥砂浆 Seebeck 效应中温差电动势与温差间的线性和可逆性。在升温阶段,温差电动势随温差成近似线性下降;在冷却阶段,温差电动势出现线性回复。温度低的一端为负极,温度高的一端为正极。

在大体积混凝土施工过程中,由于水化反应,在混凝土内部会形成很大温差,引起混凝土开裂,为了

控制温差,通常需要预埋热电偶或温度传感器进行温度监测,一方面提高了工程造价,更主要的是引起了结构的局部应力集中和降低了结构的耐久性。通过水泥基材料的 Seebeck 效应研究,可使混凝土材料本身成为温度传感器,满足结构的自我安全监测需要^[11]。图 6 表示了电动势随温度的变化情况。

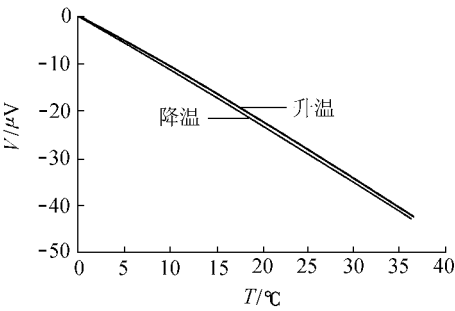


图 6 Seebeck 效应图示^[14]

4 碳纤维水泥基复合材料的电磁屏蔽性能

近几年来,国内外对屏蔽混凝土的研究很热。电磁屏蔽主要是用来防止高频电磁场的影响,从而有效地控制电磁波从某一区域向另一区域进行辐射传播。其基本原理是:采用低电阻的导电材料,利用电磁波在导体表面反射和在导体内部吸收以及传播过程中的损耗而产生屏蔽作用,通常用屏蔽效果来表示。屏蔽效果为没有屏蔽时入射或发射电磁波与在同一地点经屏蔽后反射或透射的电磁波的比值即为屏蔽材料对电磁信号的衰减值,其单位为 dB。衰减值越大,屏蔽效果越好。

混凝土本身对电磁波有反射、吸收的作用。但是普通混凝土的屏蔽效能很低。实验证明在普通混凝土中添加短切碳纤维可以显著增强混凝土的电磁屏蔽性能。从表 2 可以看出碳纤维水泥石的电磁屏蔽效果。可见,厚度仅为几毫米的碳纤维水泥石就具有非常优良的电磁屏蔽功能。

表 2 碳纤维水泥石的电磁屏蔽特性^[17]

水泥石组成	水灰比	电磁波衰减值/dB			水泥石厚度/mm
		1.0 GHz	1.5 GHz	2.0 GHz	
P	0.45	0.4	0.5	1.5	3.6
P + F	0.40	26.4	25.8	26.1	4.0
P + M + F	0.32	27.5	27.1	26.8	3.8
P + M + F + SF	0.35	29.7	28.8	28.2	3.9
P + L + F	0.23	30.2	28.7	29.3	4.1

注:P—空白水泥浆,F—体积掺量为 0.5% 的碳纤维,M—甲基纤维素,SF—硅灰,L—外加剂。

碳纤维屏蔽混凝土可以应用在军事和商业中,例如:防止核爆炸电磁杀伤、干扰和常规电磁武器杀伤、电磁屏蔽防护、电磁信号秘密的保护;可以应用在民用建筑中以防止电磁污染;在信息技术飞速发展的时代,保护信号的安全性已处在越来越重要的

地位。因此,碳纤维屏蔽混凝土的发展具有广阔的前景^[15-16]。

5 结论与展望

碳纤维水泥基复合材料是一种很好的本征性智能材料。利用碳纤维混凝土(CFRC)的机敏特性,可以有效监测拉、弯、压等工况及静动态荷载下材料内部的状况,实现桥梁、大坝、房屋等结构物的实时在线健康监测和损伤评估。利用其电热效应和 Seebeck 效应可对结构进行温度自调节,控制建筑物内部温度,调节由于温度所产生的应力和变形。还可应用于寒冷地区的路面、桥面和机场跑道的自适应溶雪融冰系统。利用它的电磁屏蔽功能,可以防止电磁泄漏带来的危害。在电子、电器、军事、银行及商业建筑中有广阔的应用前景。利用 CFRC 的导电性可对钢筋实行阴极保护,避免钢筋锈蚀,还可防止静电积累。疲劳试验发现,无论在拉伸或压缩状态下,CFRC 的体积电导率随疲劳次数发生不可逆的降低,依此可对混凝土的疲劳损伤进行监测^[18-20]。

作为一种新型的智能材料,碳纤维水泥基复合材料具有广阔的发展前景。但是要把它真正应用于工程实践还有很多问题需要研究。

a. 目前所用的短切碳纤维价格高于同样强度的芳纶、高密度聚乙烯纤维,因而需进一步研究改进工艺、形成规模,从而降低成本。国内的纤维工业要尽快发展,摆脱依赖进口的局面^[18]。

b. 由于纤维的分散不均匀和表面憎水性,使其与水泥基体直接黏结不能保证,从而导致电阻率不稳定,所以在这方面还需要进一步研究^[13]。

c. 电极的布置方式和材料的选用会给电阻率的测量带来很大误差,目前这方面的研究还不是很充分。

d. 电阻率受含水量的影响很大,目前这方面的研究成果很少。要使其尽快用于工程实践必须对含水量的影响进行详细研究^[21]。

e. 目前关于压敏性、温敏性、电磁屏蔽的研究主要集中在水泥砂浆方面,而对于实际工程更为重要的混凝土的研究还不够深入,今后这方面的研究应该是一个重点。

f. 现在所做的研究主要停留在实验室,如果要真正应用到工程实践还有很多问题需要解决,像碳纤维混凝土的耐久性、提取信号的安全性和可靠性等都有待于进一步研究。

参考文献:

[1] 曹震. 碳纤维水泥砂浆的电特性影响因素与导电机理研

究 D]. 汕头 汕头大学 2002.

[2] 李湘洲 , 王伟 . 碳纤维增强混凝土的现状与趋势 [J]. 混凝土 2000 (8) 31-33.

[3] FU Xu-li , LU Wei-ming , CHUNG D D L. Ozone treatment of carbon fiber for reinforcing cement [J]. Carbon , 1998 , 36 (9) : 1337-1345.

[4] WEN Si-hai , CHUNG D D L. Electric polarization in carbon fiber-reinforced cement [J]. Cement and Concrete Research , 2001 , 31 (4) : 141-147.

[5] 毛起焰 , 赵斌元 , 沈大荣 , 等 . 极化效应对碳纤维增强水混 (CFRC) 导电性的影响 [J]. 材料研究学报 , 1997 , 11 (2) : 195-198.

[6] 魏小胜 , 肖莲珍 , 李宗津 . 采用电阻率法研究水泥水化过程 [J]. 硅酸盐学报 2004 , 32 (1) 34-38.

[7] 唐祖全 , 钱觉时 , 李卓球 . 接触电阻对导电混凝土电热特性的影响 [J]. 混凝土与水泥制品 2003 (4) : 10-13.

[8] WEN Si-hai , CHUNG D D L. Carbon fiber-reinforced cement as a thermistor [J]. Cement and Concrete Research , 1999 , 29 (2) 961-965.

[9] 韩宝国 , 关新春 , 欧进萍 . 碳纤维水泥石电阻测试方法研究 [J]. 玻璃钢/复合材料 2003 (6) 6-8.

[10] 毛起焰 , 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.

[11] 陈兵 . 碳纤维水泥基复合材料机敏性能研究 [D]. 上海 同济大学 2002.

[12] 唐祖全 , 李卓球 , 钱觉时 . 碳纤维导电混凝土在路面除冰雪中的应用研究 [J]. 建筑材料学报 2004 , 7 (2) 215-

220.

[13] 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.

[14] WEN Si-hai , CHUNG D D L. Seebeck effect in carbon fiber-reinforced cemen [J]. Cement and Concrete Research , 1999 , 29 (10) : 1989-1993.

[15] 司琼 , 董发勤 . 电磁屏蔽混凝土的发展现状 [J]. 混凝土 2005 (2) 8-11.

[16] 沈文忠 , 张雄 . 碳纤维及碳纤维功能混凝土 [J]. 上海建材 2004 (2) : 16-18.

[17] FU Xu-li , CHUNG D D L. Submicron carbon filament cement-matrix composites for electromagnetic interference shielding [J]. Cement and Concrete Research , 1996 , 26 (10) : 1467-1472.

[18] 张卫东 , 徐学燕 . 碳纤维混凝土的特性及发展前景 [J]. 森林工程 2004 , 32 (1) 61-63.

[19] SHI Z Q , CHUNG D D L. Concrete for magnetic shielding [J]. Cement and Concrete Research , 1995 , 25 (5) 939-944.

[20] FU Xu-li , LU W , CHUNG D D L. Self-monitoring of fatigue damage in carbon fiber reinforced cement [J]. Cement and Concrete Research , 1996 , 26 (1) : 15-20.

[21] REZA F , GORDON B , BATSON , JERRY A. YAMAMURO , et al. Volume electrical resistivity of carbon fiber cement composites [J]. ACI Materials Journal , 1998 (M4) 25-35.

(收稿日期 2005-10-07 编辑 高建群)

(上接第 60 页)

b. 主坝最大断面 2 种工况下 , 斜墙 (老小坝) 坝壳渗透坡降均在允许坡降范围之内 , 但接近于上限。出逸坡降均小于允许坡降 , 斜墙 (老小坝) 与基岩面接触渗透坡降为 1.51 ~ 2.36 , 接近于允许接触渗透坡降的上限 , 有可能产生渗透变形。实际运行过程中 , 1998 年下半年曾出现过渗流量突然增大的异常现象。

另外对主坝小涵管断面也进行了 2 种工况的计算 , 老小坝与涵管上部接触面最大渗透坡降分别为 1.61 和 1.85 , 在允许接触渗透坡降范围之内 ; 混凝土截水墙与老小坝接触渗透最大坡降分别为 3.4 和 3.7 , 超过一般允许的接触渗透坡降 , 因此有可能在此部位发生渗透破坏。混凝土截水墙与基岩接触面渗透坡降分别为 2.77 和 3.02 , 不会发生渗透破坏。

4.3.3 大坝浸润线分析

从计算结果绘出的浸润线可以看出大坝在所计算工况下的坝后浸润线出口并不高。

5 结论及建议

a. 通过实测资料、钻探资料分析及渗流有限元

计算 , 得到如下结论 : 坝体内部坡降在允许范围之内 , 但主坝斜墙 (老小坝) 与基岩接触面渗透坡降接近允许坡降的上限 ; 大坝填土中含有分散性土 , 量水堰观测资料显示曾出现过异常现象 ; 坝体大小涵管渗漏情况尚不明确 , 计算的小涵管截水墙与老小坝体接触面渗透坡降超过一般规定的允许值 , 主坝渗流性态存在不安全因素。

b. 建议对坝底大小涵管封堵段加长 , 以减小渗透坡降 , 排除渗透破坏的可能性 , 建议对大坝上部进行灌浆处理。

c. 建议增设渗压计 , 加强渗流观测 , 以便于与有限元理论计算成果相比较。

参考文献 :

[1] SL274—2001 碾压式土石坝设计规范 [S].

[2] 闫澍旺 , 王瑞钢 , 王学军 , 等 . 白石水库渗流场有限元 [J]. 水力发电 2003 (2) 53-61.

[3] 毛昶熙 . 渗流计算分析与控制 [M]. 北京 : 水利电力出版社 , 1990.

(收稿日期 2006-04-10 编辑 高建群)