

文章编号:1671-6833(2009)01-0096-05

不同交流电频率下碳纤维水泥基材料的导电特性

姚武,徐晶

(同济大学材料科学与工程学院,上海 200092)

摘要:研究了交流电不同频率下碳纤维水泥基(CFRC)材料的导电特性,针对不同纤维掺量的试样进行了对比试验.结果表明,碳纤维掺量处于渗流阈值以下的CFRC材料随频率升高其阻抗-频率曲线均呈现相似的变化规律;且随着碳纤维掺量增大,阻抗随频率变化的趋势减缓.建立了CFRC材料内部的等效电路模型,以描述其在交流电情况下的导电特性,并对模型进行了线性回归计算及相关性分析,验证了模型的合理性.研究结果显示,CFRC材料的交流电阻低于直流电阻,其电容值随碳纤维掺量增大而增大.

关键词:碳纤维;水泥基材料;交流电;阻抗;频率

中图分类号: TU 528.582 **文献标识码:** A

0 引言

水泥基复合材料由于其可塑性好、抗压强度高、耐候性强等优点而长久以来作为建筑工程材料的首选.然而普通水泥基材料在干燥条件下是一种低抗拉强度、高电阻率的材料.为了提高水泥基材料的强度和韧性,常用的方法是向基体中掺入适量的纤维.碳纤维水泥基材料(CFRC, Carbon Fiber Reinforced Cement)不仅由于碳纤维的高强度、高弹模而显著改善了水泥基材料的力学性能,更因为它还是一种电的良导体,从而使得水泥基复合材料具备了良好的导电性.近年来CFRC材料的导电特性已越来越引起人们的重视^[1-10].

CFRC材料内部导电涉及到电子/空穴导电和离子导电.在饱水状态下,离子导电重要性远大于电子/空穴导电,电流主要通过水泥基体传导;干燥状态下电子/空穴导电则逐渐凸显出来,特别在近乎全干的状态下碳纤维担负起传导电流的主要任务^[11].目前,一般认为干燥情况下CFRC材料的导电性是基于其内部碳纤维网络结构导电及隧道效应导电,其中网络结构导电是由于CFRC内部大量的微细碳纤维相互搭接而形成自由电子移动的通路.当两根碳纤维之间被水泥基体阻隔但距离足够近时,能够让具有相当能量的自由电

子穿越基体势垒,就形成了隧道导电^[12-14].同时,还有更多的碳纤维之间被水泥基体隔绝,导致载流子无法穿透,于是就留下了许多微小的电容.在直流电情况下这些电容的作用可以不计考虑,但在交流电情况下,就必须将电容作为内部的一个导电元件而加以研究.作者试图通过改变交流电的频率以测试干燥状态下不同碳纤维掺量试样的阻抗大小,讨论其内在的变化规律,并进一步建立在交流电情况下CFRC内部的导电模型.

1 实验部分

1.1 原材料

P. O. 42.5 水泥; PAN 基短切碳纤维(长度为5~10 mm),其性能参数见表1;中河砂,细度模数为2.6;超细硅粉的各项技术指标见表2,其用量为胶凝材料质量的15%;高效减水剂(花王21s, 聚羧酸型减水剂)、消泡剂(磷酸三丁酯)、普通自来水.作者所用水胶比为0.45,胶砂比为1,消泡剂为胶凝材料质量的3/10 000.

1.2 试样制备

按纤维与水泥体积分数分别为0.05%、0.10%、0.20%、0.30%及0.40%的不同碳纤维掺量制作试件.搅拌成型时首先将已称取所需质量的碳纤维倒入搅拌锅中,加入已经称量好的水,

收稿日期:2008-09-15;修订日期:2008-10-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50238040)

作者简介:姚武(1966-),男,江苏镇江人,同济大学教授,博士,博士生导师,主要从事功能材料和智能材料的研究.

通讯作者:徐晶,男,博士, E-mail: nanonewman@yahoo.com.cn.

表1 碳纤维的性能
Tab.1 Properties of carbon fiber

Diameter / μm	Density / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	Tensile Strength / GPa	Young's Modulus / GPa	Elongation at break / $\%$	Content of carbon (by mass)/ $\%$	Resistivity / $(\mu\Omega \cdot \text{m})$
7.0	1.78	>3.0	220 ~ 240	1.25 ~ 1.60	>95	15

表2 微硅粉技术指标
Tab.2 Indexes of micro silicon fume

SiO_2 content/ $\%$	Water content/ $\%$	Average particle size/ μm	Specific area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$
96	<3.0	0.15 ~ 0.20	$>15\,000$

开动搅拌机慢搅 1 min, 再将硅粉、水泥和消泡剂等加入搅拌锅中慢搅 1 min, 随后通过砂漏徐徐加入黄砂, 对混合料快速搅拌 1 min, 注入 40 mm × 40 mm × 160 mm 的三联模中, 养护 24 h 拆模后放入水中养护 7 d. 之后取出烘干, 然后将试样两端面打磨以去除表面浮灰, 放入 105 ℃ 烘箱中烘干至恒重后在两端表面以及试样的环向涂上银浆, 并粘上铜线以形成电极。

1.3 测试设备及方法

在交流阻抗测试之前先对试件用四极法进行电阻测试, 如图 1 所示. 此时就是在交流频率为 0 时的电阻参比值. 每种掺量测试 3 个试样.

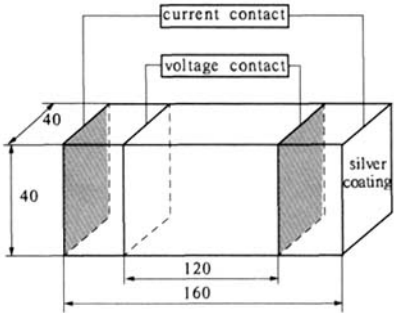


图1 四极法测试电路图, 所标示尺寸均为 mm
Fig.1 Specimen configuratio. All dimensions are in millimeters

交流阻抗测试设备为 273 A 型恒电位仪 / 恒电流仪和 5210 型锁相放大器, 测试中使用 5 mV 的正弦交流信号, 测试频率为 10 ~ 100 kHz 中几个定点频率. 测试软件使用随机附带的 EIS - M398 阻抗测试软件. 交流阻抗值同样采取四极法得到, 在频率扫描测试的过程中同时记录下电流值和电压值, 并输入数值计算程序计算出阻抗大小.

2 结果与讨论

2.1 不同纤维掺量下交流电频率与阻抗关系

图 2 为采用直流电四极法测得的试样导电率

与纤维掺量的关系. 从图中可以看到所谓渗流转变的一个狭窄区域处于体积掺量 0. 10% 和 0. 30% 之间, 此处渗流阈值可认为在体积掺量 0. 20% 附近^[5,13].

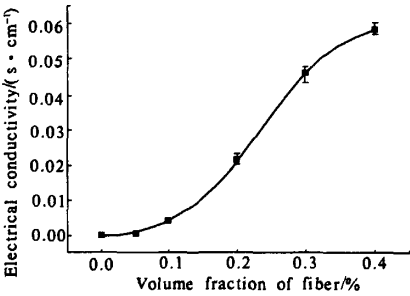


图2 直流电测得导电率与碳纤维掺量关系曲线
Fig.2 DC Conductivity vs. carbon fiber content for specimens

在各纤维掺量下采用不同交流电频率所得的阻抗值如表 3 所示, 可以发现随着所加频率的升高, 阻抗值下降.

参照 10 Hz 时的初始阻抗值对交流电频率 - 阻抗关系曲线进行归一化处理, 所得的曲线如图 3 所示. 由图中可知随着纤维掺量的增大, 阻抗值随频率升高而下降的趋势减缓. 这主要是因为当碳纤维掺量增大, 水泥基体中邻近纤维搭接的机会增多. 当纤维掺量较高时, CFRC 导电体系更接近于纯电阻导电, 其中的电容作用很小. 而阻抗随频率变化的大小又主要取决于导电体中电容的比例, 从而导致变化趋势的减缓.

另外, 从图 3 还可看出纤维掺量处于渗流阈值以下的试样其交流电频率 - 阻抗关系曲线均呈现类似的变化规律, 即随着频率加大, 阻抗值在 100 Hz ~ 1 kHz 范围内下降最快, 而后逐渐趋于平缓. 这是由于在中频区域容抗对导电体系影响很大, 而当频率进一步加大后, 电容元件相当于被短路, 导致其影响力急剧减小. 对于掺量处在渗流阈值之上的试样, 其曲线则近于一条平直线, 这是因

表 3 不同交流频率下阻抗(Ω)测试结果表

Tab.3 The AC resistivity (Ω) of samples with different carbon fiber content under varied frequency

Frequency/Hz	Carbon fiber content/(vol. %)				
	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40
10.00	1.34×10^3	2.30×10^2	4.15×10^1	1.98×10^1	1.66×10^1
15.85	1.32×10^3	2.26×10^2	4.14×10^1	1.99×10^1	1.66×10^1
25.12	1.30×10^3	2.23×10^2	4.14×10^1	1.98×10^1	1.66×10^1
39.81	1.26×10^3	2.16×10^2	4.11×10^1	1.98×10^1	1.66×10^1
63.10	1.21×10^3	2.07×10^2	4.08×10^1	1.97×10^1	1.65×10^1
100.00	1.15×10^3	2.00×10^2	4.02×10^1	1.97×10^1	1.65×10^1
158.50	1.10×10^3	1.91×10^2	3.95×10^1	1.97×10^1	1.64×10^1
251.20	1.05×10^3	1.85×10^2	3.88×10^1	1.96×10^1	1.64×10^1
398.10	1.00×10^3	1.79×10^2	3.82×10^1	1.95×10^1	1.64×10^1
631.00	9.68×10^2	1.73×10^2	3.75×10^1	1.95×10^1	1.63×10^1
1 000.00	9.39×10^2	1.70×10^2	3.70×10^1	1.94×10^1	1.63×10^1
1 585.00	9.14×10^2	1.64×10^2	3.64×10^1	1.93×10^1	1.62×10^1
2 512.00	8.91×10^2	1.61×10^2	3.59×10^1	1.91×10^1	1.61×10^1
3 981.00	8.68×10^2	1.57×10^2	3.53×10^1	1.89×10^1	1.60×10^1
6 310.00	8.51×10^2	1.56×10^2	3.50×10^1	1.88×10^1	1.59×10^1
10 000.00	8.41×10^2	1.55×10^2	3.49×10^1	1.87×10^1	1.58×10^1
15 850.00	8.25×10^2	1.53×10^2	3.46×10^1	1.86×10^1	1.58×10^1
25 120.00	8.12×10^2	1.53×10^2	3.46×10^1	1.85×10^1	1.57×10^1
39 810.00	8.05×10^2	1.52×10^2	3.46×10^1	1.84×10^1	1.57×10^1
63 100.00	7.97×10^2	1.51×10^2	3.43×10^1	1.84×10^1	1.56×10^1
100 000.00	7.82×10^2	1.50×10^2	3.42×10^1	1.83×10^1	1.56×10^1

为高纤维含量导致导电体系内部容抗比例的大幅度下降,从而当外部交流电频率改变时,电容对于CFRC的影响几乎可以忽略.

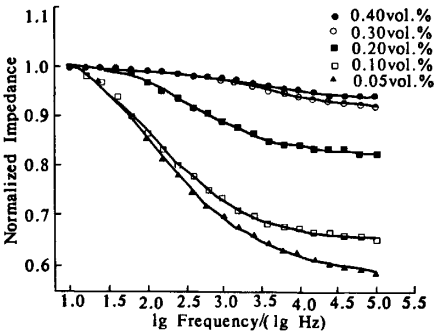


图 3 不同碳纤维量下阻抗与交流电频率的归一化曲线
Fig.3 Normalization curves of impedance vs. frequency for different carbon fiber fractions

2.2 交流电下 CFRC 内部导电模型的建立

在干燥状态下 CFRC 材料交流电导性能依赖于三条通路:首先是碳纤维的网络搭接电阻,以符号 R_c 表示;其次是纤维在微小间距时的隧道效应,这种电导形式可以看作是电子跃迁导电,以符号 R_t 表示;再者是水泥基体与粘结的两根碳纤维所形成的电容 C ,如图 4 所示.而随着纤维掺量的

增大,特别是超过渗流阈值之后,体系主要以搭接导电为主,隧道导电及电容比例大幅下降.对这三种微观导电元件进行宏观等效,最为简单的是并联形式,见图 5. 在这种情况下,若交流电频率 $f \rightarrow +\infty$,则总阻抗 $Z \rightarrow 0$. 若考虑 3 种元件串联,如图 6 所示,则当交流电频率 $f \rightarrow 0$ 时,总阻抗 $Z \rightarrow +\infty$. 因此上述两种情况均与实际情况不符.

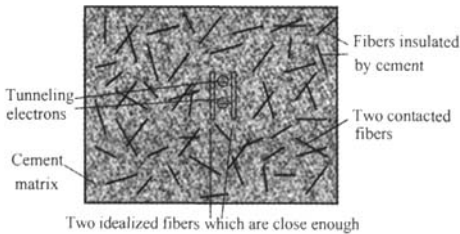


图 4 CFRC 内部碳纤维分布示意图
Fig.4 The sketch of carbon fiber distribution in CFRC

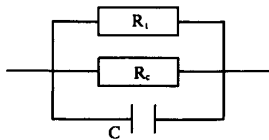


图 5 并联简化模型
Fig.5 Simplified model of circuit connected in parallel

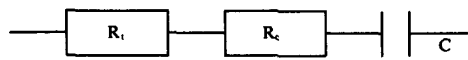


图 6 串联简化模型

Fig. 6 Simplified model of circuit connected in series

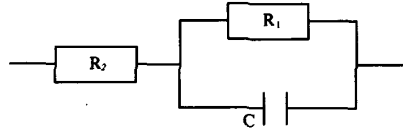


图 7 An improved simplified model of circuit in CFRC

进一步地,可考虑如图 7 所示的方案.同时,电阻 R_1 、电阻 R_2 均为电阻 R_c 和电阻 R_f 的复合,只是 R_1 和 R_2 在它们当中所占比例不尽相同.在此模型中,电阻 R_1 、电容 C 、电阻 R_2 与总阻抗 Z 存在如下关系

$$Z = \frac{R_1}{\sqrt{1 + \omega^2 C^2 R_1^2}} + R_2 \quad (1)$$

式中: $\omega = 2\pi f$, f 为频率, Hz.
由式 (1) 可知,当外加电源为直流电时,即 $f = 0$,则 $Z = R_1 + R_2$,此时为纯电阻电路.而外加电源为交流电时,当 $f \rightarrow +\infty$,则 $Z \rightarrow R_2$,此时电容 C 相当于短路状态,因此当 f 足够大后,可以认为 $Z \approx R_2$.在本次测试中,当 $f = 100 \text{ kHz}$ 时,可取阻抗 Z 值近似为 R_2 值.
对式 (1) 进行变换可得:

$$\frac{1}{(Z - R_2)^2} = \frac{1}{R_1^2} + \omega^2 C^2 \quad (2)$$

可看出:其中 $\frac{1}{(Z - R_2)^2}$ 与 ω^2 成线性关系,通过一元线性回归,就可以计算出 R_1 和 C 的值.通过计算得到的各个掺量数据如表 4 所示,其中 R_2 为 10 kHz 频率下测试的阻抗值.
相关系数是表征一个模型拟合优劣的重要判据,从表 4 可看到各个掺量的相关系数均在 95%

表 4 理论计算值与实测值对比表

Tab. 4 Comparison between theoretical and experimental values for the tested samples

Carbon fiber content / (vol. %)	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40
R_1/Ω	1.20×10^2	1.40×10^1	1.92×10^0	8.61×10^{-1}	4.26×10^{-1}
R_2/Ω	7.82×10^2	1.50×10^2	3.42×10^1	1.83×10^1	1.57×10^1
$C/\mu\text{F}$	1.75×10^{-1}	2.54×10^0	8.60×10^0	3.01×10^1	5.48×10^1
Calculated $R_1 + R_2$ under AC/ Ω	9.02×10^2	1.64×10^2	3.61×10^1	1.92×10^1	1.61×10^1
Tested $R_1 + R_2$ under DC/ Ω	1.66×10^3	2.36×10^2	4.61×10^1	2.16×10^1	1.71×10^1
$r/\%$	99.6	98.0	97.0	99.8	98.0

以上,说明所提出的模型与实际情况十分吻合.从电阻的计算结果来看,无论是计算值还是测试值,随着碳纤维掺量的增加其电阻值均减小.而在交流电下得到的总电阻值 $R_1 + R_2$ 均小于直流电下所测得的电阻值.究其原因,主要是由于交流电的正弦变化性质,使得在电极处没有时间形成极化层,因此不会产生极化电动势,用直流电测试实际上相当于降低了测试电压^[13].图 8 为 R_1 分别占计算及测试所得总电阻值随纤维掺量的变化图,可以看到随着掺量升高, R_1 占总电阻值比例均下降,后期逐渐平缓.这种现象主要与隧道导电 R_1 有关,由于纤维增多而导致了隧道导电比例下降,且同时也说明了 R_1 在 R_1 内所占比例很高.从电容的计算结果来看,随着纤维掺量增大,电容值也随之增大.这是因为当掺量增加,纤维间距减小,而在 CFRC 导体中,为简便起见将碳纤维与填充其中的基体等效为平行板电容器,纤维间距则相当于平行板电容器的距离,因此当距离减小则电容值增大.

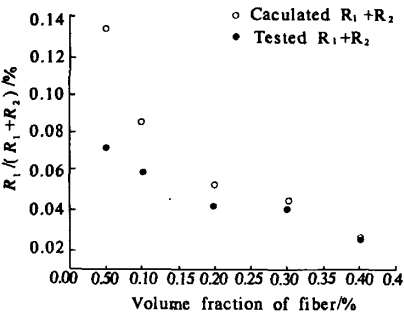


图 8 R_1 值占理论及实测总阻值比较与纤维掺量关系图
Fig. 8 The proportion of R_1 in total resistance (calculated and tested) vs. fiber content

3 结论

- (1) 在交流电下,随着碳纤维掺量增大,CFRC 材料的阻抗值随交流电频率升高而下降的趋势减缓.
- (2) 随着频率的升高,纤维掺量处于渗流阈值之下的 CFRC 材料其频率~阻抗曲线均呈现类

似变化规律,即在 100 Hz ~ 1 kHz 范围内急剧下降,随后逐渐平缓.而高于渗流阈值的试样其曲线近似于一条平直线.

(3)对 CFRC 内部导电体系提出了电容与电阻先并联再与另一个电阻串连的导电模型.经实验测试并进行线性回归计算,证明这种模型对实际情况拟合度很高.同时发现回归计算得到的 CFRC 纯电阻比直流测试的电阻要小,但它们均随纤维掺量增大而减小.计算所得电容值随纤维掺量增大而增大.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 李湘洲.碳纤维增强混凝土[J].新型炭材料,2002,17(3):16-18.
- [3] FU X, CHUNG D D L. Self-monitoring in carbon fiber reinforced mortar by reactance measurement[J]. Cement Concrete Research, 1997, 27(6):845-852.
- [4] CAO J, CHUNG D D L. Electric polarization and depolarization in cement-based materials, studied by apparent electrical resistance measurement[J]. Cement Concrete Research, 2004, 34(3):481-485.
- [5] CHEN B, WU K, YAO W. Conductivity of carbon fiber reinforced cement-based composites[J]. Cement Concrete Composites, 2004, 26(4):291-297.
- [6] CHIARELLO M, ZINNO R. Electrical conductivity of self-monitoring CFRC[J]. Cement Concrete Composites, 2005, 27(4):463-469.
- [7] SUN M, LI Z, LIU Q. The electromechanical effect of carbon fiber reinforced cement[J]. Carbon, 2002, 40(12):2273-2275.
- [8] YAO W, CHEN B, WU K. Smart behavior of carbon fiber reinforced cement-based composite[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2003, 19(3):239-243.
- [9] REZA F, BATSON G B, YAMAMURO J A, et al. Volume electrical resistivity of carbon fiber cement composites[J]. ACI Materials Journal, 2001, 98(1):25-35.
- [10] REZA F, YAMAMURO J A, BATSON G B. Electrical resistance change in compact tension specimens of carbon fiber cement composites[J]. Cement Concrete Composites, 2004, 26(7):873-881.
- [11] WEN S, CHUNG D D L. The role of electronic and ionic conduction in the electrical conductivity of carbon fiber reinforced cement[J]. Carbon, 2006, 44(11):2130-2138.
- [12] LIBALTER A A. Hopping conductivity in granular metals near the insulator-metal transition[J]. Physica A, 2001, 291(1-4):144-158.
- [13] WEN S, CHUNG DDL. Effect of carbon fiber grade on the electrical behavior of carbon fiber reinforced cement[J]. Carbon, 2001, 39(3):369-373.
- [14] LI H, XIAO H, OU J. Effect of compressive strain on electrical resistivity of carbon black-filled cement-based composites[J]. Cement Concrete Composites, 2006, 28(9):824-828.
- [15] 侯作富,李卓球,唐祖全.碳纤维导电混凝土的交直流电性能对比研究[J].混凝土,2002,150(4):32-33.

Electrical Conductivity of Carbon Fiber Reinforced Cement under Different Frequencies of Alternating Current

YAO Wu, XU Jing

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The electrical conductivity of carbon fiber reinforced cement changes according to the frequency of the alternating current. Tests on samples with fiber fractions below the percolation threshold showed similar changes in the impedance-frequency curve. The trend of decreasing impedance with increasing frequency becomes less marked as the carbon fiber content increases. An equivalent circuit model of carbon fiber reinforced cement has been proposed to describe the electrical performance based upon the experimental results. Moreover, using linear regression the correlation coefficients were analyzed to show the rationality of the model. Results indicated that the resistance under alternating current is lower than that under direct current. The capacitance increases with increasing fiber content.

Key words: carbon fiber; cement-based composite; alternating current; impedance; frequency