

纳米碳管水泥基复合材料的电阻性能

罗健林^{1,2}, 段忠东¹, 赵铁军²

(1. 哈尔滨工业大学 土木工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 青岛理工大学 土木工程学院, 青岛 266033, lawjanelim@qtech. edu. cn)

摘要: 以水泥为基体、多壁纳米碳管(MWNTs)为增强组分,采用表面活性剂超声分散方法,混合成型制备了MWNTs纤维增强水泥基材料(FRCs).探讨了各组FRCs试件体积电阻率(ρ_v)随MWNTs质量分数(w),含水率(X),荷载(σ)的变化规律.结果表明:FRCs的 ρ_v 随 w 增加而逐渐降低,当 w 达2%时, ρ_v 只有1.83 k Ω ·cm左右;除 w 为2%的NFC5外,其他组FRCs的 X 对其 ρ_v 影响显著,尤其是水分扩散梯度较大时;除空白NFC0试件外,五组FRCs试件均有一定的压敏效应,但只有 w 为0.5%的NFC3试件的相对 ρ_v 变化($\Delta\rho_v$)随着 σ 持续增加呈现明显而均匀的变化,且能很好地表征试件内部微裂缝发展特征过程.

关键词: 纳米碳管; 水泥基复合材料; 电阻率; 含水率; 压敏效应

中图分类号: TU528.58; TB332 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2010)08-1237-05

Properties of electrical resistivity of fiber-reinforced cement composites with multi-walled carbon nanotubes

LUO Jian-lin^{1,2}, DUAN Zhong-dong¹, ZHAO Tie-jun²

(1. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Civil Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China, lawjanelim@qtech. edu. cn)

Abstract: Fiber-reinforced cement composites (FRCs) with multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) loadings were fabricated with ultrasonic surfactant dispersion and subsequently casting-mix method. The effect of different MWNTs loadings (w), wets (X) and pressures (σ) on the volume resistivity (ρ_v) of six groups of FRCs was investigated respectively. Results show that the ρ_v of FRC steadily falls down with the increment of w , and it is only a round 1.83 k Ω ·cm with w being 2%; except for NFC5 group with w being 2%, those ρ_v of other five groups of specimens are all sensitive to the correspondent X , especially when the diffusion gradient of water is rather high; except for the plain NFC0, there exist somewhat pressure-sensitive features for other five groups of specimens. However, only the fractional change in ρ_v ($\Delta\rho_v$) of NFC3 group with w being 0.5% has distinct and steady descending trend, and it well exhibits the characteristics of micro cracks during occurring, developing and merging with the increment of σ .

Key words: carbon nanotubes; cement-based composite; electrical resistivity; water containing ratio; pressure-sensitive effect

近几十年来,为对在役重大工程结构安全状况进行监测和评定、并提供可能的及时修复

和控制损伤,许多通过添加诸如碳纤维、炭黑、镍铜粉等导电微、纳米材料成型的应力自感知水泥基复合材料及其传感器的研究得到极大关注和发展^[1-3].

纳米碳管(CNTs)是一种新型纳米管状纤维材料^[4],其传导性能随直径及手性螺旋角的不同而分别呈金属性、半导体性,因而在电学领域得到极大发

收稿日期: 2008-09-13.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2009CB623203);
国家自然科学基金资助项目(50739001).

作者简介: 罗健林(1979—)男,博士,讲师;
段忠东(1966—)男,教授,博士生导师;
赵铁军(1961—)男,教授,博士生导师.

展与应用,如分子导线、分子电路、场发射器、电化学探针、电子驱动器、晶体管、传感器等^[5]. 相应利用 CNTs 优异的传导性来尝试改善各种高分子聚合物、金属及其氧化物、陶瓷、水泥无机非金属基体材料电学性能的研究也方兴未艾^[6-13].

但由于 CNTs 为纳米级尺寸、长径比很高、相互存在较强的 Van de Walls 力,极易相互缠绕团聚,在此,先利用物理超声及化学表面活性剂吸附的非共价键修饰方法对多壁纳米碳管(MWNTs)进行分散处理^[14],之后混合浇注成型 5 组 MWNTs 纤维水泥基复合材料(FRCs). 水泥基材料常是一种包括固、液、气态组分的复杂多孔体,当导电 MWNTs 纤维掺入时,当水分子进入水泥基内部毛细孔时,当施加荷载时,都将对其体积电阻率有一定的影响. 因此,有必要对 FRCs 试件电阻率随 MWNTs 质量分数,含水率,荷载的变化规律进行相应的实验研究,这将有利于发展一种具有智能特性的新型机敏材料,并应用于混凝土结构中开发出“局部、在位监测”的嵌入式智能传感元件,对 CNTs 应用研究拓展及传统建筑材料新的应用都将有重要意义.

1 实验方法

1.1 原材料及仪器

MWNTs 购自深圳纳米港公司,其主要物理性

表 1 纳米碳管主要物理性能指标

外直径/nm	长度/ μm	质量分数/%	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	理论密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
20~40	5~15	≥ 90	40~300	1.60

1.2 试件制备

首先将 MC 加入到水泥中干拌均匀;将 C_{16} TAB 溶于装有总用水量 5/6 的 DIW 三角瓶中,加入 MWNTs,依次进行磁力与电动搅拌 10 min,加入 TBP 消泡,进而超声处理 60 min;接着,将分散悬浮液倒入胶砂搅拌机,加入 MPEG-550,再加入 MC 与水泥的混合料,剩余 1/6 的 DIW;然后按 GB/T1764-1999 试验规范进行 2 个 240 s 的标准搅拌循环;最后,将混合浆料装入一组 3 个,尺寸为 50 mm \times 30 mm \times 40 mm 的涂油试模(预先在对称于长轴中心 20 mm 处处理入一对铜网电极),而后将浇筑好浆料的试模移至胶砂振实台上振实,排除多余的气泡,抹平. 用湿布覆盖 24 h 后拆模,并将试件放置标准养护室(温度 $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 $\geq 90 \%$)养护至 28 d 龄期.

1.3 测试方法

将各组试件放到烘干箱中在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒

能指标见表 1,其典型形貌见透射电子显微镜(TEM)图(图 1). 用阳离子表面活性剂(SAA)十六烷基三甲基溴化铵(C_{16}TAB)作为 MWNTs 的分散剂(相对于水泥质量分数为 1.0%,下同)^[8];甲基纤维素(MC,黏度 $450 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)用于分散水泥颗粒及增加分散稳定性(质量分数为 0.4%);水泥超塑化剂为一种丙烯酸接枝嵌段聚合物(MPEG-550)(质量分数为 0.8%);消泡剂为磷酸三丁酯(TBP,密度 0.978 g/cm^3)溶液(质量分数为 0.16%);实验用水均为去离子水(DIW);水泥为天鹅牌 P. O. 42.5 普通硅酸盐水泥. 分别制备 6 组不同 MWNTs 质量分数 w 的纤维增强水泥基复合材料(FRCs)试件:0%、0.1%、0.2%、0.5%、1.0%、及 2.0%,分别命名为 NFC0、NFC1、NFC2、NFC3、NFC4、及 NFC5. 水灰比(W/C)均采用 0.46. 所有组的试件均无粗、细骨料.

实验所用的仪器包括:HJ-5 型多功能搅拌机;KQ2200B 型超声处理清洗器;精度分别为 0.1、0.01 g 的电子秤;GB/T17671-1999 规范规定使用的胶砂搅拌机及胶砂振实台;WDW 型万能材料试验机;LMS SCADAS III 动态信号数据自动采集系统(比利时 LMS 公司),标准电阻若干.

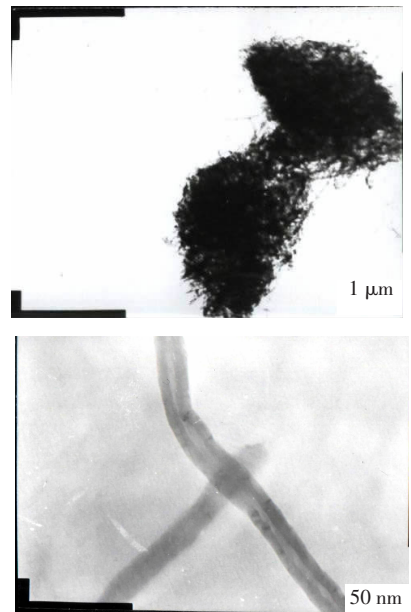


图 1 纳米碳管的基本形貌(聚团、扭曲、弯折及中空现象)

重,各试件不同含水率 X 通过用精度 0.01 g 的电子秤测量不同水浸泡时间后擦干表面水份试件的质量 m_w ,再与经 48 h 烘干后试件初始质量 m_0 相比较而得出

$$X = 100 \times \frac{m_w - m_0}{m_0}. \quad (1)$$

接着,将各组 FRCs 试件置于烘箱中在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 24 h ,取出称其质量,据式(1)获相应的含水率 X .然后,采用直流惠斯通(Wheatstone)半桥模式,通过测量试件并联到已平衡的两个相同阻值标准电阻 R_{s1} 、 R_{s2} 组成的半桥的一个臂上而存在的不平衡输出电压 ΔU_{12} 来计算获得试件的实时体积电阻 R_v ,由式(2)推导计算出,依据电极尺寸及间距计算相应每组 FRC 试件的体积电阻率 ρ_v ;用全桥模式测量应变式压力传感器的实时应力 σ .

$$R_v = -k_B R_{s1} \left(\frac{k_{dc}}{\Delta U_{12}} + 1 \right). \quad (2)$$

式中: k_B 是惠斯通电桥平衡后的实际灵敏系数; R_{s1} 或 R_{s2} 是标准电阻值(Ω); k_{dc} 是桥臂系数,在此,对于桥臂电阻值相同的半桥, k_{dc} 为 0.5 ,全桥的 k_{dc} 为 1.0 ; ΔU_{12} 是不平衡输出电压(V).

然后通过式(3)计算获得相应各组试件电阻率的相对变化率 $\Delta\rho_v$

$$\Delta\rho_v = 100 \times \frac{R_v - R_v^0}{R_v^0} \cdot \frac{S}{L}. \quad (3)$$

式中: R_v 、 R_v^0 分别是试件电阻的实时测试值和初始值($k\Omega$); S 是电极的截面面积(cm^2), L 是电极间的距离(cm).

2 实验结果与讨论

2.1 含水率对 FRCs 电阻率的影响

将各组 FRCs 烘干试件的 ρ_v 随不同浸泡时间试件含水率 X 的变化绘成关系曲线,如图 2~3 所示.

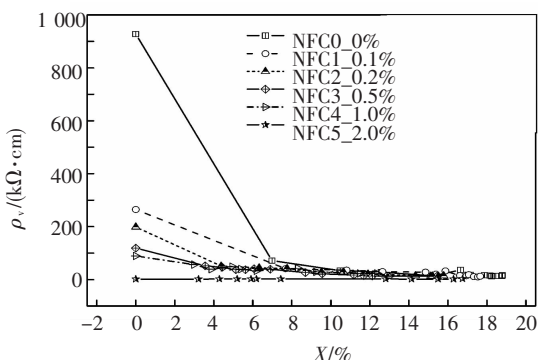


图2 各组 FRCs 试件的 $\rho_v - X$ 关系图

从图 2 不难看出,各组 FRCs 试件烘干后的 ρ_v 有明显的不同:未掺入 MWNTs 的 NFC0 试件的 ρ_v 高达 $927.54\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$,而随着 w 增加,试件的 ρ_v 明显下降:由 NFC0 的近 $930\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 下降到 NFC3 的 $119.00\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$,当 w 为 2% ,NFC5 试件的 ρ_v 只有 $1.83\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$,几乎变为导体.而仅经过 10 min 的浸泡,原高于 $100\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 的 ρ_v 都降到 $100\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下,且随着后期的继续浸泡,各组试件的 ρ_v 基本呈现逐步降低趋势,这从图 3 亦可看出.说明导电水分子进入多孔的试件内部,试件 X 对 ρ_v 有显著的影响,尤其是水份扩散梯度很大时;且 X 越大, ρ_v 相对越低.但 w 为 2% 的 NFC5 组试件的 ρ_v 一直维持在 $1.83\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 左右,几乎没有变化.说明此时导电水分子渗入与否对其导通能力几乎没有影响,导电优良的 MWNTs 的 w 已超过相应渗滤阈值, MWNTs 相互搭接,形成了完整的网络通路,因而 FRCs 试件的 X 变化对其 ρ_v 的影响很小.

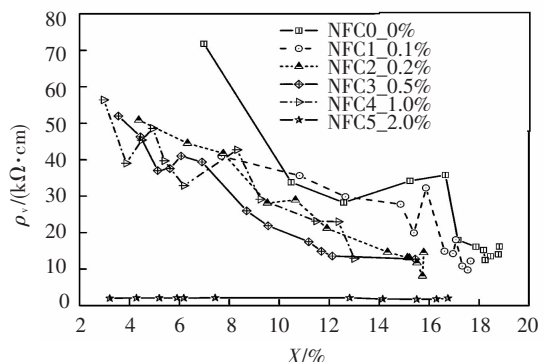


图3 各组 FRCs 试件的 $\rho_v - X$ 关系图
(排除烘干时的电阻值)

2.2 MWNTs 掺量、轴压力对 FRCs 电阻率的影响

图 4 分别为饱和吸水后在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 24 h 各组 FRCs 试件的 ρ_v 、 X 与 w 的关系曲线.从图 4 可看出, FRCs 试件的 ρ_v 随着导电纤维 MWNTs 的 w 增加一直呈下降趋势,且 w 达 2.0% 后 ρ_v 降至近 $10^3\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$, NFC5 组试件表现出优良的传导性. FRCs 试件 X 基本随着 w 增加而增加,在相同的烘干制度下, NFC0 试件的 X 最小,只有 2.04% ,而 NFC5 试件的 X 最大,近 4.60% .这可能是由于空白试件的空隙较多,较粗大,密实度较小,水分蒸发途径较多,速度较快;而 NFC1 - NFC5 试件由于纳米纤维的掺入填充孔隙,基体孔隙减小,减少,质地变得致密均匀,从而水分不易蒸发,同时可看出 MWNTs 质量分数越多,其填充效应越明显, X 越大.图 2、图 3 也显示,在相同的初始浸泡时间(无论是初始 10 min ,还是饱和 4 d),除 NFC1

组试件外,空白 NFC0 试件的 X 变化幅度较其他 FRCs 试件的均要大些. 这些表明空白试件的孔隙率较大,而纳米纤维 MWNTs 的掺入对多孔水泥基材料具有一定的填充效应,能改善相应的孔分布及孔结构^[15].

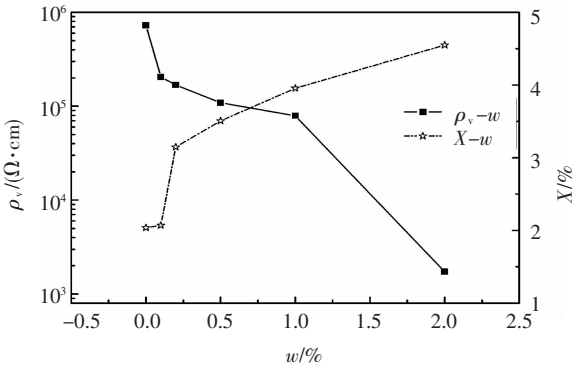


图4 各组 FRCs 试件的 ρ_v 及 X 与 w 的关系图

图5表示在 σ 作用下,饱和吸水后在 50 °C 烘 24 h 的 NFC0 及 NFC1 - NFC5 六组试件 $\Delta\rho_v$ 的变化规律. 不难看出:随着 σ 的增加,空白 NFC0 组试件的 ρ_v 不断增加,基本没有压敏效应;仅掺有 0.1% MWNTs 的 NFC1 组试件的 ρ_v 变化就很明显,最大几乎达到 -10.0%,变化斜率也较大,但过程明显不均;分别掺有 0.2%、1.0% MWNTs 的 NFC2、NFC4 组试件 $\Delta\rho_v$ 变化均匀性改善了,但变化斜率降低了,最大幅度均不到 -5.5%;掺有 0.5% 的 NFC3 组试件拥有较明显、较均匀的电阻率变化;NFC5 组试件虽然初始电阻率降至很低,但其 $\Delta\rho_v$ 的变化斜率还是较大,且具有较好的变化均匀性及线性度.

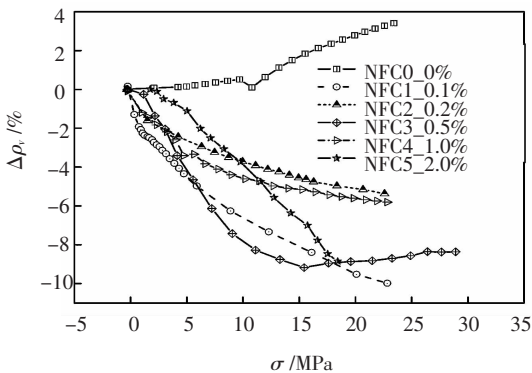


图5 各组 FRCs 试件的 $\Delta\rho_v - \sigma$ 关系图

Chung 等^[2]研究发现一定量的导电碳纤维复合水泥基材料(CFRC)在持续荷载作用下电阻率变化率呈三阶段变化:加载前、中、后期,电阻率变化近乎线性下降、渐而平缓稳定、进而渐次上升,较好地反映了材料内部微裂缝萌生、发展、扩大至破坏过程,并将这归因于碳纤维良好的 pulling -

out 效应. 同样,对于纳米级纤维 MWNTs 复合水泥基材料, MWNTs 处于较低质量分数时(如 0.1%, 0.2%), MWNTs 于基体中易获得较好的分散性,有利于分布网络的形成,从而随着压力的持续增加,材料变形增加, MWNTs 势垒宽度缩短, MWNTs 表面电子通过隧道效应跃迁能持续增加^[5],因而在 σ 作用下,复合材料的电阻率持续降低,变化却不十分均匀;当 MWNTs 处于较高质量分数时(如 2.0%),物理接触机会增加,却不可避免存在一些局部团聚,不利于 MWNTs 分布网络的形成,因而在 σ 作用下,电阻率初始变化较小,且破坏荷载较小. MWNTs 质量分数为 0.5%、1.0% 的 NFC3、NFC4 试件, MWNTs 接触电阻与分布网络两者具有较好的平衡结果,且 NFC3 试件的电阻率变化幅度及斜率更大些,其类似 CFRC 的压敏曲线,能很好地表征试件在 σ 作用下内部微裂缝萌生、闭合、融合等过程^[1, 2, 13];试件在 15 MPa 左右裂缝萌生,压力从 15 MPa 加至 27 MPa 时,裂缝扩展融合,电阻率持续升高,27 MPa 以后,已形成完整破坏裂缝,没有新的裂缝产生,电阻率几乎不变化. 显然, NFC3 组 FRCs 试件具有最佳的压敏效应,能很好地监测水泥基弹性材料的开裂、破坏特征,且其微裂缝发展前的线性段可用来表征结构应力、应变的传感元件.

因此,应考虑对 w 处于合适范围内(0.5% ~ 1.0%)的 FRCs 试件进行封装,隔绝水分对其 ρ_v 的影响^[3],进而利用其良好又稳定的应力自感知特性,应用到混凝土结构的健康监测中;而 w 高的 FRCs 试件(如 NFC5 组),虽然无须封装隔绝外在水分,但并不具有优良的结构性能及压敏特性.

3 结 论

- 1) 随 MWNTs 质量分数 w 增加, FRCs 试件的 ρ_v 不断降低, w 为 2% 的试件接近 1.83 kΩ·cm.
- 2) w 对多孔水泥基材料具有一定的填充及改善作用;含水率 X 对 FRCs 试件的 ρ_v 有显著影响,特别是烘干后的试件刚浸泡时,且 X 越大 ρ_v 相对越低;而 w 为 2% 的 NFC5 组的试件内部已形成完整网络, ρ_v 几乎没有变化.
- 3) 空白 NFC0 试件没有压敏效应;而少量的 MWNTs 加入就使 FRCs 试件具有一定的压敏效应,且随着 w 的增加, $\Delta\rho_v$ 变得更均匀,受荷弹性段的线性度更高;但只有 w 为 0.5% 的 NFC3 试件, MWNTs 于基体中的接触电阻与分布网络具有最佳的平衡结果:其压敏特征曲线既能拥有显著

而均匀的变化,还能像 CFRC 一样表征试件内部微裂缝萌生、发展、融合等特征过程。

因此,应考虑对 w 处于合适范围内 (0.5% ~ 1.0%) 的 FRCs 试件隔水封装,利用其良好又稳定的压敏特性监测混凝土结构的应力、应变变化。

参考文献:

- [1] CHUNG D D L. Cement reinforced with short carbon fiber: a multifunctional materials [J]. Composites part B, 2000, 31(6): 511 - 526.
- [2] HAN Baoguo, OU Jinping. Embedded piezoresistive cement-based stress/strain sensor [J]. Sens Actuators A, 2007, 138: 294 - 298.
- [3] LI Hui, XIAO Huigang, OU Jinping. Effect of compressive strain on electrical resistivity of carbon black-filled cement-based composites [J]. Cem Concr Compos, 2006, 28: 824 - 828.
- [4] IJIMA S. Helical microtubes of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(7): 56 - 58.
- [5] EBBESEN T W, LEZEC H J, HIURA H, *et al.* Electrical conductivity of individual carbon nanotubes [J]. Nature, 1996, 382(4): 54 - 56.
- [6] SANDLER J, SHAFFER M S P, PRASSE Y, *et al.* Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties [J]. Polymer, 1999, 40(21): 5967 - 5971.
- [7] FLAHAUT E, PEIGNEY A, LAURENT C, *et al.* Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties [J]. Acta Mater, 2000, 48: 3803 - 3812.
- [8] NING Jinwei, ZHANG Junji, PAN Yubai, *et al.* Surfactants assisted processing of carbon nanotube - reinforced SiO₂ matrix composites [J]. Ceram Int, 2004, 30: 63 - 67.
- [9] MAKAR J, BEAUDOIN J. Carbon nanotubes and their application in the construction industry [C]//Proceedings 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction 2004. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004: 331 - 341.
- [10] CAMPILLO I, DOLADO J, PORRO A. High-performance nanostructured materials for construction [C]//Proceedings 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction 2004. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004: 215 - 225.
- [11] WANSOM S, KIDNER N J, WOO L Y, *et al.* AC - impedance response of multi-walled carbon nanotube/cement composites [J]. Cem Concr Compos, 2006, 26: 509 - 519.
- [12] IBARRA Y S, GAITERO J J, ERKIZIA E, *et al.* Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions [J]. Phys Stat Sol, 2006, 203(6): 1076 - 1081.
- [13] LI Gengying, WANG Peiming, ZHAO Xiaohua. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites [J]. Cem Concr Compos, 2007, 29: 377 - 382.
- [14] 罗健林, 段忠东. 表面活性剂对碳纳米管在水性体系中分散效果的影响 [J]. 精细化工, 2008, 25, 734 - 738.
- [15] 张晏清. 硬化水泥砂浆湿度的交流阻抗研究 [J]. 建筑材料学报, 2004, 7(3): 337 - 341.

(编辑 赵丽莹)