

# 碳纤维分散性

及其增强水泥基  
复合材料的电磁性能

王闯 著

哈尔滨工程大学出版社



# 碳纤维分散性

及其增强水泥基  
复合材料的电磁性能

王闯 著

哈尔滨工程大学出版社

## 内 容 简 介

本书介绍了碳纤维在水泥基体中的分散方法、碳纤维表面的化学气相沉积处理工艺、碳纤维增强水泥基复合材料(CFRC)的“六步”成型制备工艺;分析了碳纤维分散性与CFRC复合材料力学性能的关系;讨论了碳纤维呈不同分散态时,CFRC复合材料中主要元素氧、硅、钙、铝、铁的分布规律;探讨了碳纤维掺量及制备工艺对CFRC复合材料导电性能的影响规律;建立了CFRC复合材料的宏观和微观导电模型,从反射率角度评价了该类复合材料对电磁波的屏蔽性能,提出了制备CFRC复合材料所用的分散剂和各组分最佳配比。

本书可用作高等院校材料工程专业及化学专业研究生、本科生及专科生的参考书,也可供土木工程类专业技术人员参考使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

碳纤维分散性及其增强水泥基复合材料的电磁性能/  
王闯著.—哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2009.2

ISBN 978-7-81133-351-0

I. 碳… II. 王… III. 碳纤维增强复合材料-纤维增强  
水泥-电磁性质-研究 IV. TU528.582

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 019028 号

---

出版发行 哈尔滨工程大学出版社  
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号  
邮政编码 150001  
发行电话 0451-82519328  
传 真 0451-82519699  
经 销 新华书店  
印 刷 成都蓉军广告印务有限责任公司  
开 本 880mm × 1 230mm 1/32  
印 张 7  
字 数 175 千字  
版 次 2009 年 3 月第 1 版  
印 次 2009 年 3 月第 1 次印刷  
定 价 20.00 元

<http://press.hrbeu.edu.cn>

E-mail: [heupress@hrbeu.edu.cn](mailto:heupress@hrbeu.edu.cn)

---

## 前 言

碳纤维增强水泥基复合材料(Carbon Fiber Reinforced Cement-based Composites, 简称 CFRC)是二十世纪八十年代发展起来的、具有优良性能和自诊断功能的一种新型功能材料,也是具有发展潜力的绿色环保智能型建筑材料。本书以碳纤维在水溶液和水泥基体中的分散性为主线,对 CFRC 复合材料的制备、搅拌成型工艺、分散剂的选用、碳纤维的 CVD 处理工艺、CVD 处理对 CFRC 力学性能、导电性能和电磁屏蔽性能的影响以及水泥基体中碳纤维的分散性与 CFRC 复合材料中主要元素分布之间的关系等进行了系统研究。

全书共分九章:第一章综述了国内外 CFRC 复合材料的研究和发展状况;第二章介绍了碳纤维在水泥基体中的分散方法;第三章介绍了碳纤维表面的化学气相沉积(CVD)处理技术及其分散性;第四章讨论了碳纤维的分散性对 CFRC 复合材料力学性能的影响;第五章运用 SEM、XRD 等现代测试分析技术分析碳纤维的分散性与 CFRC 复合材料中主要元素分布之间的关系;第六章讨论了 CFRC 复合材料的导电性能;第七章从反射率角度出发,应用弓型反射率测试系统评价了 CFRC 复合材料的电磁屏蔽性能;第八章讨论了碳纤维 CVD 处理对 CFRC 反射率的影响;第九章为结论与展望部分。

本书是作者在西北工业大学材料学院攻读博士学位期间的主要研究工作。写作过程中,得到了西北工业大学博士生导师李克智教授、博士生导师李贺军教授的悉心指导,陕西省碳/碳复合材料研究中心郭领军副教授、傅业伟教授、张守阳博士后、卢锦花博士后、付前刚博士后、史小红博士、张秀莲高工、刘应楼老师及实验室工作人员

张磊、崔科平、李凌云给予了许多帮助和支持,在此,作者表示衷心感谢!

陕西铁路工程职业技术学院崔岩教授、王晖副教授、张修身副教授、苏显文副教授,西安理工大学石振海博士,渭南师范学院王君龙博士、焦更生博士,中铁一局集团公司薛崇宪高级工程师等对全书的实验和写作也给予了极大的帮助和支持,在此一并致谢!

鉴于作者水平,书中难免有谬误之处,恳请读者批评斧正!

作者

2008年12月于陕铁院

## 目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 引 言	1
1.1.1 水泥材料的发展	1
1.1.2 碳纤维的特点及性能	2
1.2 国内外碳纤维增强水泥基复合材料的研究现状	3
1.2.1 碳纤维增强水泥基复合材料的力学性能	3
1.2.2 碳纤维增强水泥基复合材料的导电性能	6
1.2.3 碳纤维增强水泥基复合材料的压敏性	10
1.2.4 碳纤维增强水泥基复合材料的温敏性	14
1.2.5 碳纤维增强水泥基复合材料的电磁屏蔽性能	17
1.3 研究水泥基复合材料的目的及意义	21
1.4 本书的主要研究内容	23
1.4.1 碳纤维在不同分散剂中的分散性	23
1.4.2 碳纤维的 CVD 表面处理及其分散性	23
1.4.3 碳纤维的分散性与 CFRC 复合材料的力学性能	24
1.4.4 碳纤维的分散性与水泥基体中的元素分布	24
1.4.5 碳纤维的分散性与 CFRC 复合材料的导电性能	24
1.4.6 CFRC 复合材料的电磁屏蔽性能	24
参考文献	25
第 2 章 短碳纤维在不同分散剂中的分散性	36
2.1 引 言	36

2.2 实验	37
2.2.1 原材料及主要仪器	37
2.2.2 分散剂	37
2.2.3 方法	40
2.3 纤维集束与分散理论	44
2.3.1 纤维集束现象	44
2.3.2 纤维素的结构	46
2.3.3 吸附理论	48
2.3.4 搅拌成型工艺及 SEM 观察	49
2.4 本章小结	52
参考文献	54
<b>第3章 碳纤维表面 CVD 处理及其分散性</b>	<b>57</b>
3.1 引言	57
3.2 碳纤维的表面处理	58
3.2.1 碳纤维的表面性能	58
3.2.2 碳纤维的表面结构	59
3.2.3 碳纤维表面的官能团	59
3.2.4 碳纤维的表面处理方法	60
3.2.5 碳纤维表面的 CVD 处理工艺	61
3.3 碳纤维的分散性	64
3.3.1 固体分散原理	64
3.3.2 CFRC 中碳纤维分散性的评价方法	64
3.3.3 碳纤维的分散性试验	66
3.4 SEM 形貌观察及变动系数	69
3.4.1 硬化 CFRC 试件断口的 SEM 形貌观察	69
3.4.2 分散剂掺量与变动系数的关系	70
3.4.3 硬化试件电阻率与变动系数的关系	72
3.4.4 碳纤维质量变动系数与搅拌时间的关系	73

3.5 本章小结	74
参考文献	75
<b>第4章 碳纤维的分散性与 CFRC 的力学性能</b>	<b>79</b>
4.1 引 言	79
4.2 实 验	80
4.2.1 主要设备和仪器	80
4.2.2 主要原材料	80
4.2.3 试件制备	80
4.2.4 力学性能测试	81
4.3 形貌观察及能谱分析	83
4.3.1 SEM 观察与能谱分析	83
4.3.2 分散性与力学性能	84
4.4 影响纤维与水泥基体复合作用的主要因素	89
4.4.1 纤维性能的影响	89
4.4.2 碳纤维掺量对 CFRC 复合材料强度的影响	91
4.4.3 CVD 处理对 CFRC 复合材料强度的影响	94
4.5 本章小结	95
参考文献	96
<b>第5章 碳纤维的分散性与 CFRC 中的元素分布</b>	<b>100</b>
5.1 引 言	100
5.2 实 验	100
5.2.1 原材料	100
5.2.2 短碳纤维在水溶液中的分散	101
5.2.3 CFRC 试样制备	101
5.2.4 XRD 试样准备	101
5.3 SEM 形貌观察、EDS 分析及主要元素分布	102
5.3.1 SEM 观察及 EDS 定性分析	102



5.3.2	XRD 物相分析 .....	104
5.3.3	宏观力学性能 .....	107
5.3.4	主要元素变化定量分析 .....	107
5.4	本章小结 .....	110
	参考文献 .....	110
<b>第6章</b>	<b>CFRC 复合材料的导电性能 .....</b>	<b>114</b>
6.1	引言 .....	114
6.2	电阻测量方法及原理 .....	114
6.2.1	电阻测量方法 .....	114
6.2.2	二电极法测量原理 .....	116
6.2.3	四电极法测量原理 .....	118
6.3	实验 .....	119
6.3.1	原材料 .....	119
6.3.2	试样制备 .....	120
6.3.3	试验过程与方法 .....	121
6.4	隧道效应、SEM 形貌观察及电阻变化 .....	122
6.4.1	隧道效应 .....	122
6.4.2	硬化试件断口的 SEM 形貌观察 .....	123
6.4.3	电阻随时间的变化 .....	124
6.4.4	CFRC 复合材料的导电机理及模型 .....	127
6.4.5	CFRC 电阻随养护龄期的变化 .....	129
6.4.6	碳纤维掺量和长度对 CFRC 电阻率的影响 .....	132
6.4.7	水灰比对 CFRC 电阻率的影响 .....	134
6.4.8	成型工艺对 CFRC 电阻率的影响 .....	134
6.5	本章小结 .....	135
	参考文献 .....	136

第 7 章 CFRC 复合材料的电磁屏蔽性能 .....	141
7.1 引 言 .....	141
7.2 电磁屏蔽原理 .....	142
7.2.1 电磁波的反射与吸收 .....	142
7.2.2 反射率测量原理 .....	146
7.3 实 验 .....	147
7.3.1 主要原材料及仪器 .....	147
7.3.2 主要测试设备 .....	148
7.3.3 试样制备 .....	148
7.3.4 反射率的测试 .....	149
7.4 CFRC 复合材料对电磁波的反射率 .....	150
7.4.1 碳纤维掺量对反射率的影响 .....	150
7.4.2 CFRC 复合材料屏蔽效能的估算 .....	152
7.4.3 反射率与屏蔽效能的关系 .....	153
7.4.4 碳纤维的取向对电磁屏蔽的影响 .....	155
7.4.5 CFRC 复合材料的电磁参数 .....	157
7.5 本章小结 .....	159
参考文献 .....	160
第 8 章 碳纤维 CVD 处理对 CFRC 反射率的影响 .....	165
8.1 引 言 .....	165
8.2 实 验 .....	166
8.2.1 主要原材料及仪器 .....	166
8.2.2 实验方法 .....	167
8.2.3 CFRC 在 C、X 和 Ku 波段的反射率 .....	168
8.3 碳纤维表面的 CVD 处理对反射率的影响 .....	174
8.3.1 碳纤维掺量对 CFRC 反射率的影响 .....	174
8.3.2 CVD 处理前后不同波段最小反射率的比较 .....	178

8.3.3 CVD 处理影响反射率的原因探析 .....	180
8.4 本章小结 .....	183
参考文献 .....	184
<b>第9章 结论与展望</b> .....	<b>189</b>
9.1 结 论 .....	189
9.2 研究展望 .....	191

# 第1章 绪论

## 1.1 引言

### 1.1.1 水泥材料的发展

自1824年英国人约瑟夫·阿斯普丁(Joseph·Aspdin)发明波特兰水泥(cement)以来,水泥作为重要的建筑材料,围绕着扩大用途和提高力学性能,沿着波特兰水泥→砂浆、混凝土→钢筋混凝土(1850)→石棉水泥(1900)→预应力混凝土(1929)→外加剂混凝土(1935)→聚合物水泥基混凝土(1950)→高强混凝土(1990)→功能性混凝土(2000)的轨道,经历了150多年的发展演化<sup>[1-7]</sup>。从1850年法国人浪波(L·Lambot)制造的钢筋混凝土小船到今天高性能混凝土、功能性混凝土和各种新型混凝土在高层建筑结构及现代化建筑结构中的应用,水泥为人类社会的发展和进步做出了重大贡献<sup>[1,3,5]</sup>。

水泥基材料因其抗压强度高、制作方便、价格低廉、便于施工,耐火、耐热、耐腐蚀等优点,在土木工程中得到了广泛的应用。但是,作为传统的结构承重材料,水泥材料由于自重大,抗拉、抗弯、抗折、抗裂性能差,功能单一,已不能适应日新月异的多功能工程需要和新技术发展的需要<sup>[1,7]</sup>。因此,对水泥材料进行改性,研究和开发坚韧、具有感知能力的机敏水泥材料,制造功能、结构一体化的智能材料,实现水泥材料结构在服役和受台风、地震、海啸等自然灾害期间结构完整性的自诊断、损伤和缺陷的早期预报、减少经济损失具有重要意义<sup>[5,8]</sup>。

### 1.1.2 碳纤维的特点及性能

碳纤维是 20 世纪 60 年代发展起来的具有高比强度、高比模量、耐疲劳、质轻耐腐蚀、耐高温、耐摩擦、导电性能好、热膨胀系数小等一系列优异性能的纤维材料<sup>[5,9-11]</sup>，它主要是由碳元素组成的一种特种纤维，其含碳量随种类不同而异，一般在 90% 以上。碳纤维除具有一般碳素材料的特性外，其性能有明显各向异性，沿纤维轴方向表现出很高的强度，利用其柔软性，可将其加工成各种织物。将其加入到水泥基材中，能与水泥基体较好地黏结在一起，约束裂纹的扩展，克服水泥基材料抗拉强度和弯曲强度低、干缩性大等缺点，显著提高其抗拉强度和弹性模量，改善其抗裂性、抗渗性、耐强碱性，减少收缩变形。碳纤维还具有震动阻尼特性，可吸收震动波，使混凝土的防地震能力和抗弯强度提高十几倍<sup>[12-14]</sup>。

碳纤维是目前世界上已知的工程材料中比强度最高的，特别突出的是具有极高的抗拉强度和弹性模量。由它和树脂结合的复合材料重量轻（比重仅为钢铁的五分之一），在要求提高承载力而又不允许增加桥梁静载的工程中特别适用。为了降低水泥混凝土因裂缝导致的结构破坏，各国学者纷纷开展了增强增韧水泥混凝土的研究，其中利用纤维增强增韧水泥混凝土引起了研究人员的广泛关注<sup>[5,15-17]</sup>。美国在 1990 年和 1991 年举行了纤维增强混凝土的专题报告会，拉开了纤维增强混凝土研究的序幕；1995 年韩国举行了纤维增强水泥混凝土的专题报告会，1996 年在中国北京举行了第三届国际水泥混凝土报告会，表明纤维增强混凝土的研究与应用已经国际化。著名的化学公司如杜邦公司、3M 公司、日本帝人公司等都开发出了多种水泥增强用纤维品种，并已经在高速公路、桥梁、围栏等建筑物中获得广泛应用<sup>[18-20]</sup>。

石棉纤维与水泥黏结良好，且耐腐蚀、耐磨，但因污染环境、影响健康而被禁用；钢纤维外露会发生电化学腐蚀而在混凝土表面生锈；普通玻璃纤维易受水泥水化后强碱性环境的浸蚀；耐碱玻璃纤维

和低碱水泥组成的混凝土因价格昂贵而受到限制<sup>[20,21-23]</sup>。碳纤维作为水泥的增强物具有抗碱性能好、质量轻、耐高温、耐磨损、导电和导热性能好、优良的生物稳定性等特点,它克服了钢纤维易锈蚀、石棉纤维致癌、玻璃纤维在高碱度下强度受损等缺点,尤其可贵的是,碳纤维具有导电性,将其加入到水泥基体中可赋予水泥基体智能性,使其从普通的建筑材料转化为极具价值的功能材料或智能材料,极大地扩大了水泥材料的应用范围。自20世纪80年代以来,碳纤维增强水泥基复合材料在高级建筑物、铁路枕木、桥梁、公路等建筑领域中已得到了广泛的应用,特别是在沿海地区和空气潮湿地区,可消除钢筋混凝土的盐水降解和劣化作用,延长建筑物寿命<sup>[24,25]</sup>。

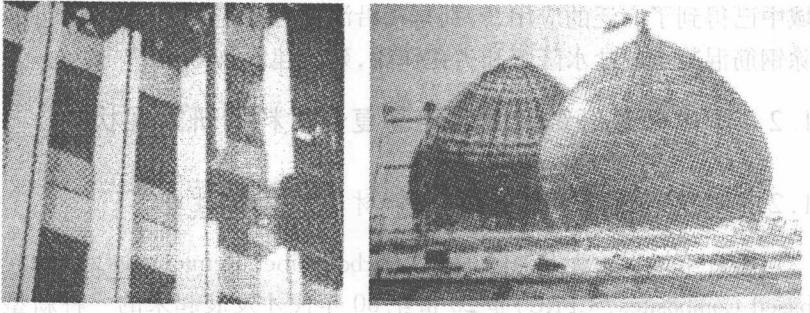
## 1.2 国内外碳纤维增强水泥基复合材料的研究现状

### 1.2.1 碳纤维增强水泥基复合材料的力学性能

碳纤维增强水泥基复合材料(Carbon Fiber Reinforced Cement-based Composites, CFRC)是20世纪80年代才发展起来的一种新型智能型复合材料,在水泥基体中掺入一定量的碳纤维即可制成CFRC复合材料,它包括碳纤维增强水泥净浆、碳纤维增强水泥砂浆、碳纤维增强混凝土。国外CFRC复合材料的研究开始于20世纪70年代,我国始于80年代末<sup>[3,5,26-29]</sup>。从1972年到1980年初,Ali、Waller等<sup>[28,30]</sup>人使用PAN系长碳纤维进行单向增强水泥基体的研究,对三维取向的短切碳纤维的增强情况未做研究。20世纪80年代初,随着通用型沥青基碳纤维商品上市,开始了短切沥青基碳纤维增强水泥的研究<sup>[3,5]</sup>。1980年,日本鹿岛建设公司率先开发了轻质CFRC的外墙体材料。1982年,日本鹿岛建筑公司第一次在东京运用CFRC建造了地上37层、地下4层的ARK事务所大楼外墙装修的幕墙,如图1-1(a)所示,总建筑面积32 000 m<sup>2</sup>,使用了32 000 m<sup>2</sup>的碳纤维增强混凝土墙板,每块墙板的尺寸为1.47m×3.76m,共用了18t沥青基碳纤维。这些掺加碳纤维重量为3%的纤维增强混凝土

土外板可承受  $630\text{Kgf/m}^2$  的风压,当时的造价与钢筋混凝土相仿,但节省钢材  $4000\text{t}$ ,减轻重量  $50\%$ ,并且缩短了工期<sup>[3,29,31]</sup>。

图 1-1(b)为日本在伊拉克巴格达建成的 AL-Shaheed 纪念碑的外貌,在此大型建筑结构上全面使用了碳纤维增强水泥,其直径为  $45\text{m}$  的圆形屋顶采用了 CFRC 屋面板。此后,日本又陆续在大型建筑物上应用 CFRC,并进一步应用到桥梁建设中。1991 年德国建造的奥斯特拉大桥和 1993 年加拿大建造的贝特拉伊鲁桥中都使用了连续碳纤维增强水泥材料<sup>[31,32]</sup>。



(a)用于ARK办公大楼的CFRC幕墙板 (b)用于AL-Shaheed纪念馆的CFRC挂板

### 图 1-1 CFRC 复合材料的应用

Fig. 1-1 Application of CFRC composites

(a) CFRC screen wall plate in the ARK office building

(b) CFRC suspended panels in the AL-Shaheed Museum

普通水泥的抗折强度通常为  $11.76\text{MPa}$ ,选择适宜的碳纤维,当体积掺量为  $2\% \sim 3\%$  ( $4.5\text{kg/m}^3$ )时,CFRC 的抗折强度比普通水泥提高 2 倍 ( $16 \sim 21\text{MPa}$ ),韧性提高 20 倍。在体积掺量仅为  $0.2\% \sim 0.4\%$  时,不仅抗拉强度、抗冲击强度等力学性能大大提高,同时复合材料还表现出良好的压敏性和温敏性。如果定向加入  $12.3\%$  (体积)的中强碳纤维,便可使水泥的强度从  $5\text{MPa}$  提高  $185\text{MPa}$ ,弯曲强度也可达到  $130\text{MPa}$ <sup>[33-35]</sup>。CFRC 的抗拉强度、抗弯强度和断裂韧性随纤维掺量的增加而增加,但抗压强度却随之下降,同时弹性模

量也会随着碳纤维掺量增加而减少,这是因为在制备混合过程中引进了大量的空气,使CFRC内的空气含量增加所致<sup>[36,37]</sup>。

赵稼祥<sup>[38]</sup>认为,用碳纤维增强水泥可以使抗拉强度和抗弯强度提高5~10倍,韧性与延伸率提高20~30倍,结构质量减轻二分之一。郭全贵等人<sup>[39]</sup>利用单丝拔出试验测定了CFRC复合材料的界面结合力,认为高强度和高模量碳纤维的加入,有效阻止了裂纹的扩展,在复合材料受载时,基体通过界面将载荷传递给碳纤维,从而使碳纤维成为载荷的主要承载者,由于纤维的拔出或断裂吸收了大量的能量,复合材料的抗拉强度、抗弯强度和韧性等力学性能得到了显著改善。

邓宗才等人<sup>[40,41]</sup>研究了CFRC在交变载荷下的应力—应变关系,认为CFRC具有良好的弹塑性性能,得出了能反映材料特性的曲线方程。张其颖等人<sup>[42]</sup>经过反复试验,确定了目前条件下制备轻质碳纤维复合材料的适宜参数为水泥:轻骨料(重量)=2:1,水灰比0.65,复合外加剂含量0.5%,碳纤维长度6mm,掺入量3.3%。其研究表明,外加剂,硅粉及热水养护方法都促进了碳纤维与水泥基体的粘结,更充分地发挥了碳纤维的增强作用,增大了复合材料的强度。他认为CFRC之所以具有良好的力学性能,一方面是因为碳纤维本身具有良好的力学性能,另一方面是合适的操作工艺,使得碳纤维在基体中分散较为均匀,阻断了裂纹的扩展,而外加剂的加入既改善了浆体的流动性,促进碳纤维的均匀分散,使材料密实度提高,同时外加剂的早强作用加快了水泥早期水化速度,较多的凝胶状水化产物使得碳纤维与基体更紧密地接触,从而提高了材料的抗折、抗拉、抗压性能。

王成启等<sup>[43]</sup>人研究了砂胶比对CFRC力学性能的影响,结果表明,CFRC中砂的含量对碳纤维在水泥砂浆中的增强有一定影响,由于砂子对裂缝有阻碍作用,从而使碳纤维对基体的作用相对减小,随着砂子含量的增加,碳纤维对水泥砂浆的抗折强度、抗压强度改善作用越来越小。从微观角度看,在水泥浆体中掺加砂子,会增加基体的



孔隙率,从而导致纤维与基体间的粘结力降低,影响碳纤维在基体中的作用。

### 1.2.2 碳纤维增强水泥基复合材料的导电性能

20世纪30年代初,国外就开始研究导电水泥基材料的性能<sup>[3,44,45]</sup>。普通水泥基复合材料在干燥条件下的电阻率一般在 $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内,它既不属于绝缘体,也不属于良导体<sup>[46]</sup>,而是一种事实上的高电阻率非导电材料,碳纤维则是一种导电性能良好的材料。碳纤维均匀地分散到水泥基材料中,能显著改变其导电性能<sup>[47,48]</sup>,碳纤维水泥复合材料的电导率源于碳纤维的电子导电和空穴导电。在水泥基体中掺入很少的碳纤维就能显著降低电阻率,使其下降到 $10^{-1} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内。而且,随碳纤维掺量的增加,电阻率大幅度下降。当碳纤维掺量增加到一定值后,电阻率下降趋于平缓。其原因是:碳纤维是导电材料,电阻率在 $0.8 \sim 1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间,掺到水泥基体中的碳纤维相互搭接,提高了CFRC的电导率。碳纤维量越大,根数越多,搭接的越好,电阻率就越低。在此基础上再增加碳纤维,对于已经呈良好导电性能的材料,作用就不大了。按照渗流理论,当水泥基体中碳纤维掺量达到一定数值后,形成渗流通道,材料导电率迅速增加。

CFRC复合材料的导电性有较显著的压力依赖性,在不同的应力水平范围内分别表现出负压力系数和正压力系数,这两种系数分别对应着碳纤维导电网络的重组与破坏两个过程,在较低应力下,以导电网络形成为主,电阻减小;在较高应力下,破坏过程占主导地位,电阻增大,预示着材料要发生破坏。因此,通过电阻测试<sup>[49,50]</sup>,可探知CFRC复合材料内部有无损伤和破坏。损伤与材料内部微观结构的改变密切相关,是物质内部结构的不可逆变化过程。损伤演变及塑性变形都造成材料能量的不可逆耗散,故损伤变量是一种内变量<sup>[3,20]</sup>。Farhad Reza<sup>[51]</sup>等人测试了不同频率下CFRC的电阻率变化,确证了CFRC是一种机敏材料,具有自诊断能力,CFRC复合材