

文章编号:1007-9629(2024)03-0223-07

纤维导电性对地聚合物压敏行为的影响

马彬, 张永, 黄启钦, 黄小林*

(桂林电子科技大学 建筑与交通工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要:采用碳纤维和玄武岩纤维改性地聚合物,分析了纤维掺量对其流动性、力学性能、电阻率及压敏行为的影响规律,揭示了纤维导电性能对地聚合物压敏性能的影响机制.结果表明:碳纤维对地聚合物流动性的影响大于玄武岩纤维;当碳纤维掺量升高时,地聚合物电阻率明显下降,且可分为缓降、突降和平缓阶段;随着碳纤维掺量的升高,地聚合物压敏性能先增强后减弱;当碳纤维体积分数为 0.4% 时,地聚合物压敏性能最优;玄武岩纤维对地聚合物压敏性能具有削弱作用.

关键词:地聚合物;物理力学性能;压敏性能;碳纤维;玄武岩纤维

中图分类号:TU528.41

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.03.005

Effect of Fiber Conductivity on Piezoresistive Behaviour of Geopolymer

MA Bin, ZHANG Yong, HUANG Qiqin, HUANG Xiaolin*

(School of Architecture and Transportation Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Carbon fibers and basalt fibers were used to modify geopolymers. The impact of fiber content on the fluidity, mechanical properties, resistivity and piezoresistive behavior of geopolymers were analyzed. And then, the influence mechanism of fiber conductivity on the piezoresistive properties of geopolymers was clarified. The results show that carbon fibers have a greater impact on material fluidity of geopolymers than basalt fibers. When the carbon fiber content increases, the resistivity of geopolymers decreases significantly and the resistivity curves can be divided into slow-decreasing, sudden-decreasing and flat stages. With the increase of carbon fiber content, the effect of carbon fiber on the piezoresistive properties of geopolymers first enhances and then weakens. When the volume fraction of carbon fiber is 0.4%, the piezoresistive properties of geopolymers is optimal. However, the basalt fiber has a weakening effect on the piezoresistive properties of geopolymers.

Key words: geopolymer; physical and mechanical property; piezoresistive property; carbon fiber; basalt fiber

自感胶凝材料同时具有力学和传感性能,通过监测电阻率,可以分析其应力和应变状态^[1].水泥的电阻率较高,为了使其具有优良的电学性能,常掺入导电填料^[2].目前,已有报道中添加的导电材料多为炭黑^[3]、钢渣^[4]、碳纤维^[5](CF)及石墨烯^[6]等,但改善效果差异较大.其中,颗粒材料常起到骨料的作用,对水泥电学性能影响有限^[7];而纤维易形成网络,对

水泥电学性能增强效果比较显著^[8].

地聚合物与水泥性能相似,但能源成本和 CO₂ 排放更低,已成为工程材料领域的研究热点^[9].由于地聚合物含有丰富的离子,其导电性能优于水泥.目前,较多学者对地聚合物的压敏性能进行了研究.马彬等^[10]指出钢渣-偏高岭土地聚合物是一种理想的压敏材料.刘卫森等^[11]采用碳纤维作为导电材料

收稿日期:2023-04-29; 修订日期:2023-07-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(12162010); 广西省科技基地和人才专项项目(AD19245143); 广西省自然科学基金资助项目(2021GXNSFAA220087)

第一作者:马彬(1986—),男,河南驻马店人,桂林电子科技大学高级实验师,硕士生导师,博士.E-mail:guidianma@163.com

通讯作者:黄小林(1968—),男,广西北流人,桂林电子科技大学教授,硕士生导师,博士.E-mail:hxl-68@163.com

制备导电地聚合物,发现其压敏性能优异。Dehghani等^[12]比较了钢纤维和碳纤维改性混凝土的压敏性能,指出碳纤维混凝土的压敏性能更优。可见,地聚合物压敏性能的研究仍处在初期阶段,且纤维导电性能对其影响机制的研究尚未系统展开。

本文采用碳纤维和玄武岩纤维(BF)改性地聚合物,分析纤维掺量对地聚合物流动性、力学性能、电阻率及压敏行为的影响规律,揭示纤维导电性能对地聚合物压敏性能的影响机制,为导电地聚合物的工程应用提供理论指导。

1 试验

1.1 原材料

钢渣和偏高岭土分别来自巩义市元亨净水材料厂和上海昊弗化工有限公司,其化学组成(质量分

数,文中涉及的组成、比值等除特殊说明外均为质量分数或质量比)见表1。NaOH采用市售纯度为99%的片状固体。水玻璃来自桂林鸿晟达有限公司,模数为3.3,其 SiO_2 、 Na_2O 及水的含量分别为26.0%、8.2%、65.8%。分散剂为济南青春化工有限公司的羟乙基纤维素。碳纤维和玄武岩纤维分别来自广东东丽碳纤维有限公司和长沙柠祥建材有限公司,其基本参数见表2。

表1 钢渣和偏高岭土的化学组成
Table 1 Chemical compositions (by mass) of steel slag and metakaolin

Unit: %							
Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
Metakaolin	54.00	43.00	0.90	0.40		0.12	0.20
Steel slag	16.28	8.72	28.57	6.29	30.62		

表2 碳纤维和钢纤维的基本参数
Table 2 Basic parameters of CF and BF

Fiber	Length/mm	Diameter/ μm	Density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Tensile strength/ MPa	Tensile modulus /GPa	Resistivity/ ($\Omega\cdot\text{cm}$)
CF	6	7	1.75	3 500	228.0	1.0~1.6
BF	6	17	2.65	1 050	7.6	

1.2 试样制备

地聚合物的水胶比为0.39,钢渣和偏高岭土的掺量分别为60%、40%。碱激发剂由NaOH、水玻璃和水进行调配,其掺量分别为25.1%、10.4%、39.0%。设置纤维掺量 φ (体积分数)为0%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%,并将试件命名为CF(BF)-X,X%为纤维掺量。结合前期钢渣-偏高岭土基导电地聚合物的研究^[10]可知,当钢渣掺量为60%、水胶比为0.39、碱激发剂模数为1.4、碱掺量(碱激发剂中 Na_2O 质量占原材料总质量的质量分数)为16%时,地聚合物电阻率较低且压敏性能最优,因此参照组(CF-0和BF-0)将采用上述条件制备。

试件制备过程为:首先将纤维和分散剂加入碱激发剂溶剂中,进行30 min超声波分散,并搅拌30~40 min;接着加入钢渣和偏高岭土搅拌均匀,注入40 mm×40 mm×160 mm模具,振实;然后将试件置于(20±2)℃、相对湿度 $R\geq 90\%$ 的养护箱中,24 h后拆模,用保鲜膜密封并在40℃条件下养护24 h;最后常温养护至28 d。

1.3 试验方法

根据GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行流动度测试;根据GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(IOS法)》进行强度测试。微观结构采用日本HITACHI公司S-4800型扫

描电子显微镜(SEM)。

由于四电极法能减小接触电阻和极化效应,故采用交流四电极法测试地聚合物的电阻率 ρ 和压敏性能。试件的电阻率为:

$$\rho = \frac{R \times A}{L} \quad (1)$$

式中: A 为试样横截面积; L 为被测两电极之间的距离; R 为电阻。

采用1 mm/min的加载速率对试件施加循环荷载,最大应力幅值为10 MPa,并通过4个循环来评估试件的压敏稳定性。试件电阻变化率 F_{CR} 为:

$$F_{\text{CR}} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_0 为初始电阻率。

2 结果与讨论

2.1 流动性分析

地聚合物的流动度见图1。由图1可见:随着纤维掺量的增加,两种纤维改性地聚合物的流动度均不同程度地下降;与参照组相比,试件CF-0.6、BF-0.6的流动度分别降低了34.6%和15.1%。随着纤维掺量的增加,纤维在浆体内随机分布且间距缩短,形成了三维网络空间结构,增大了浆体流动阻力,从而降低了地聚合物的流动度^[13]。在相同纤维掺量下,碳纤

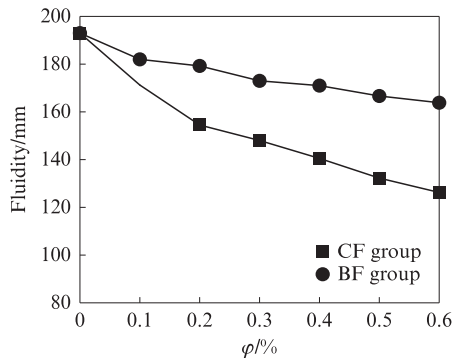


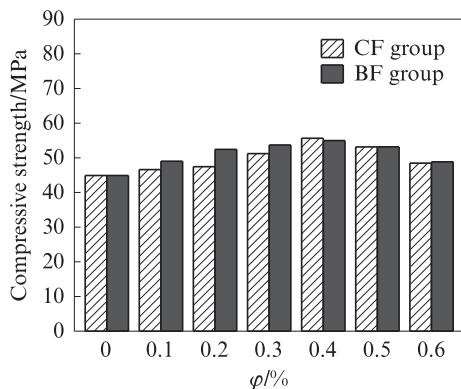
图1 地聚合物的流动度

Fig. 1 Fluidity of geopolymers

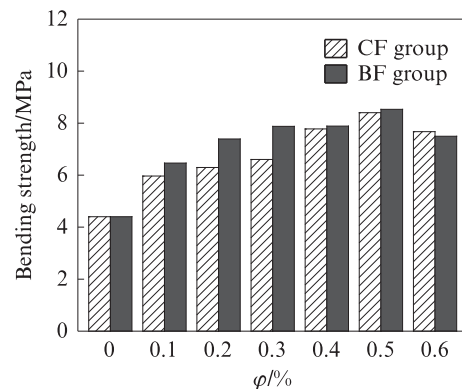
维对地聚物流动度的影响较大.由于所用碳纤维的直径比玄武岩纤维小,相同纤维掺量下碳纤维比表面积更大,分散更困难,易发生团聚,进而导致碳纤维组地聚合物的流动性降低较大.该结论与Yakhlaf等^[14]的研究结论一致.

2.2 强度分析

地聚合物的抗压强度和抗弯强度见图2.由图2



(a) Compressive strength



(b) Bending strength

图2 地聚合物的抗压强度和抗弯强度

Fig. 2 Compressive strength and bending strength of geopolymers

2.3 电阻率分析

地聚合物的电阻率见图3.由图3可见,两种纤维对地聚合物电阻率的影响相差较大.由于碳纤维的导电性较强,当纤维掺量升高时,其电阻率明显下降,可大致分为缓降(OA段)、突降(AB段)和平缓(BC段)3个阶段:在缓降阶段,当碳纤维掺量为0.1%时,由于掺量较低,地聚合物中碳纤维不能形成连续路径,致使电阻率下降不明显,此时离子传导仍是主要影响因素;在突降阶段,当碳纤维掺量为0.1%~0.3%时,由于地聚合物中相邻碳纤维开始接触并形成导电网络,致使电阻率明显下降,此时重叠的碳纤维成为主要影响因素;在平缓阶段,当碳纤维掺量大于0.3%时,由于地聚合物内部导电通路趋于完善,随着碳纤维掺量的增加,电阻率下降再次趋缓.

(a)可见:随着纤维掺量的增加,地聚合物的抗压强度均先升高后降低;相同纤维掺量下,碳纤维组和玄武岩纤维组地聚合物的抗压强度相差不大.这是由于纤维可传递荷载并起到桥接阻断的作用^[15],故在适量纤维掺量下,抗压强度具有上升趋势,而随着纤维掺量的增加,纤维易团簇,结构中出现缺陷,导致抗压强度降低.由图2(b)可见:随着纤维掺量的增加,地聚合物的抗弯强度也先升高后降低;相同纤维掺量下,玄武岩纤维组地聚合物的抗弯强度略高于碳纤维组.由于适量纤维具有桥接作用,能够提高结构稳定性,致使地聚合物的抗弯强度明显提升.然而,过量纤维易发生团簇,且会引入气泡,致使内部孔隙增多,降低了地聚合物结构的稳定性,导致其抗弯强度降低.纤维的掺入对地聚合物抗弯强度的增强效果优于抗压强度,这是由于纤维在基体中的作用主要是阻裂、增强和增韧所致^[16],该结论与李刊等^[17]发现的纤维对混凝土抗压强度和抗弯强度的影响规律类似.

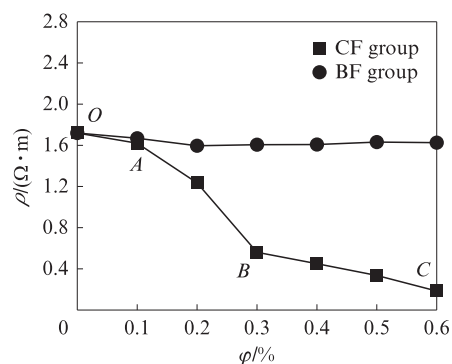


图3 地聚合物的电阻率

Fig. 3 Electrical resistivity of geopolymers

趋势.这是由于适量玄武岩纤维能够改善内部孔隙结构,减少微裂纹的数量,优化导电离子的运动路径,使地聚合物的导电性能出现微弱提升.

2.4 压敏行为分析

2.4.1 碳纤维的影响

碳纤维改性地聚合物的压敏行为见图4.由图4可见:(1)当碳纤维掺量为0%时,在循环荷载作用下,地聚合物的电阻变化率曲线呈规律性的降低和升高.在加载过程中,地聚合物更加致密,电子传递势垒减小,致使其电阻变化率减小;在卸载过程中,地聚合物内部孔隙或微裂纹张开,导致电阻变化率增大.随着加载周期的增加,电阻变化率曲线呈现显著波峰和较好的重复性.(2)当碳纤维掺量为0.2%时,在循环荷载作用下,电阻变化率曲线也呈现规律变化,且波峰有一定增强.随着加载压缩应力的增加,少量的碳纤维可以作为桥梁连接孤立的钢渣填

料^[18],同时碳纤维使得地聚合物中微观界面间隙减小^[19],电子的传递势垒降低,使地聚合物压敏行为的灵敏度变强.(3)当碳纤维掺量为0.4%时,与试件CF-0、CF-0.2相比,在循环荷载作用下,地聚合物电阻变化率曲线的波峰最显著,且具有很好的重复性,表明适量碳纤维对地聚合物压敏行为的灵敏度和稳定性均有很好的改善效果.由于适当掺量的碳纤维缩短了相邻纤维之间的间距,使地聚合物在压缩变形过程中,提高了碳纤维相互接触的概率,降低了接触电阻^[20],导致电阻率明显下降,出现显著波峰.(4)当碳纤维掺量过大(0.6%)时,地聚合物的电阻变化率曲线波峰变弱,且重复性变差,表明过量碳纤维对地聚合物压敏性能的增强作用变弱.由于过量的碳纤维在加载前已发生接触,使得碳纤维对地聚合物电阻变化率的影响减弱,导致其压敏行为的灵敏度和稳定性变差.

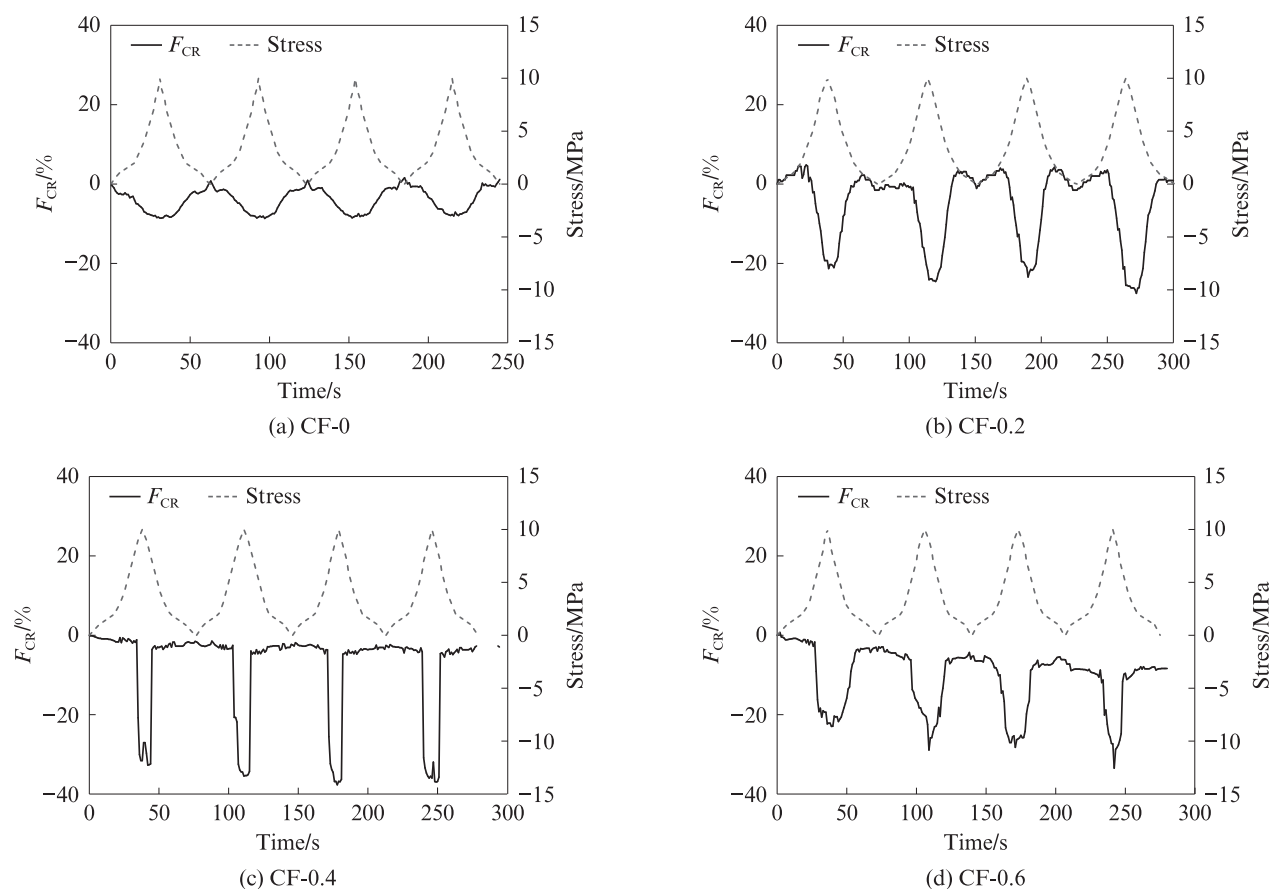


图4 碳纤维改性地聚合物的压敏行为

Fig. 4 Piezoresistive behaviour of CF modified geopolymers

综上,当碳纤维掺量增加时,碳纤维对地聚合物压敏性能的影响先增强后减弱;当碳纤维掺量为0.4%时,地聚合物压敏性能最优,该结论与Fang等^[21]采用碳纤维改性水泥基材料压敏性能的研究结论类似.可见,碳纤维是导电地聚合物的一种理想压

敏增强材料.

2.4.2 玄武岩纤维的影响

玄武岩纤维改性地聚合物的压敏行为见图5.由图5可见:与参照组BF-0相比,当玄武岩纤维掺量为0.2%时,地聚合物电阻变化率曲线的波峰明显减弱,

且重复性变差;当玄武岩纤维掺量为0.4%和0.6%时,地聚合物的电阻变化率曲线趋于直线.可见,随着玄武岩纤维掺量的增加,地聚合物压敏行为的灵敏度和稳定性均变差.与图4相比,适量碳纤维对地聚合物的压敏性能具有良好的增强作用,而玄武岩纤维对地

聚合物的压敏性能具有明显的削弱作用.

2.5 微观结构分析

地聚合物的SEM照片见图6.由图6可见:当碳纤维掺量为0.2%时,由于碳纤维的加入,地聚合物浆体在搅拌过程中引入了气泡;随着碳纤维掺量的

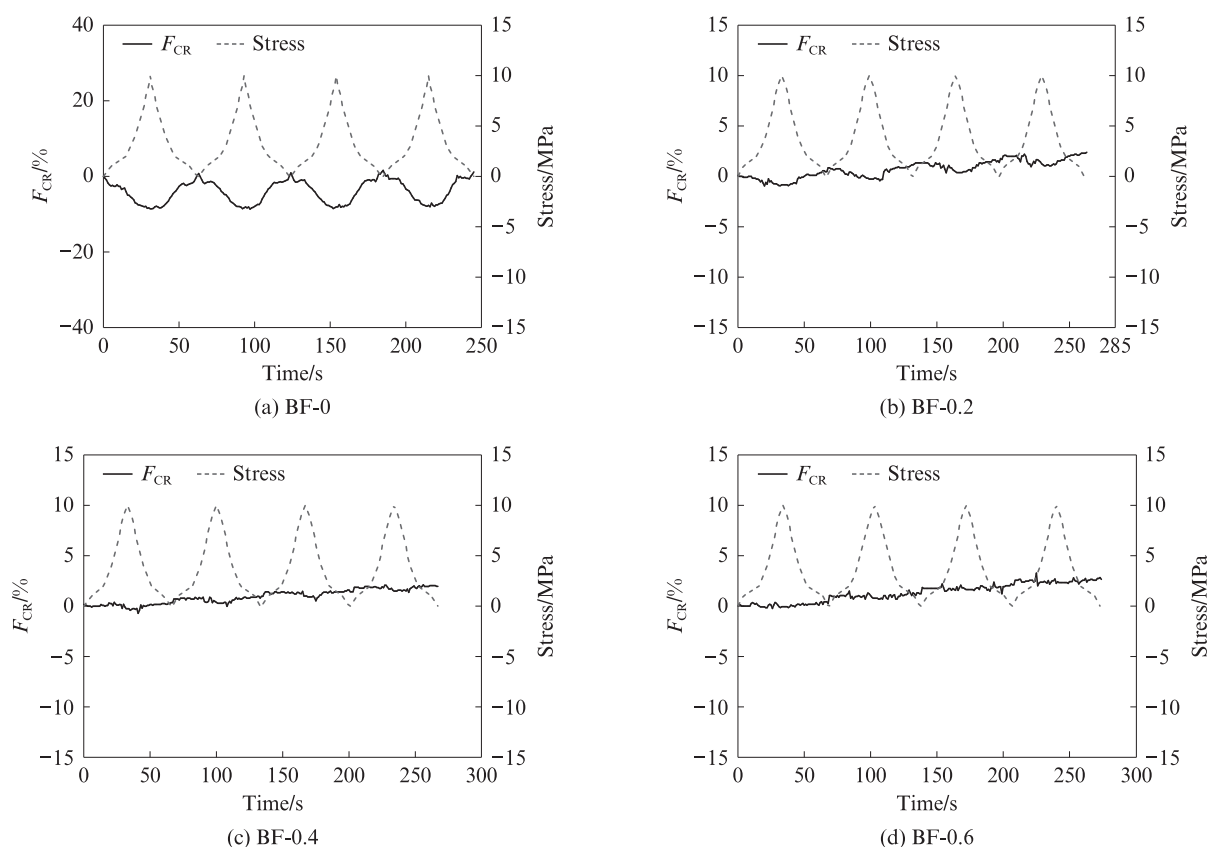


图5 玄武岩纤维改性地聚合物的压敏行为

Fig. 5 Piezoresistive behaviour of BF modified geopolymers

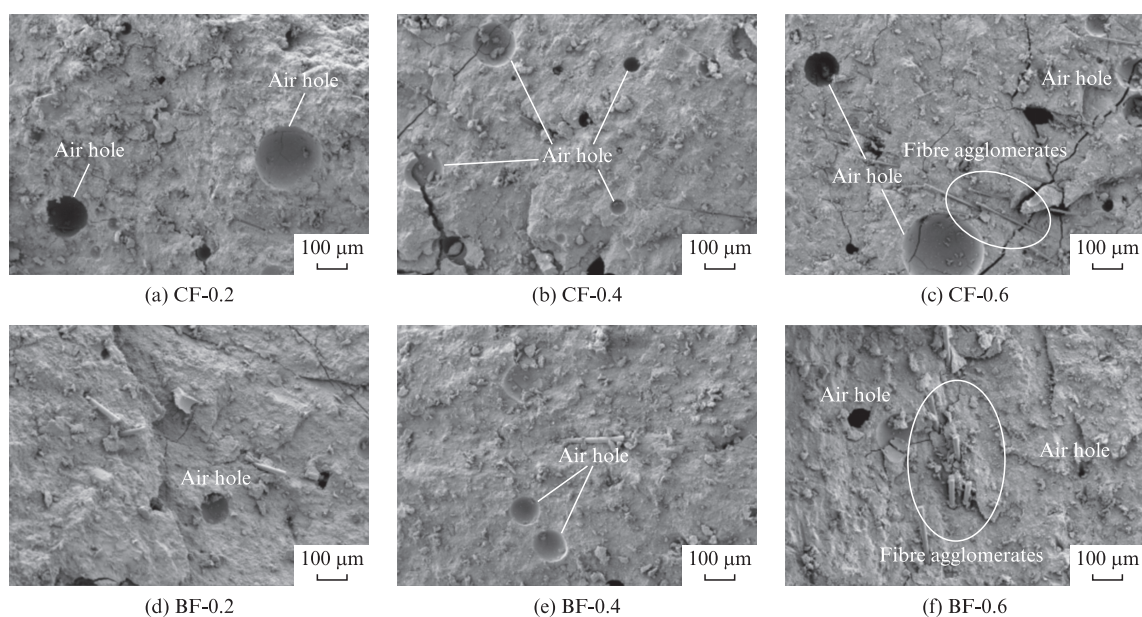


图6 地聚合物的SEM照片

Fig. 6 SEM images of geopolymers

增加,材料中气孔有增多的趋势;当碳纤维掺量为0.6%时,地聚合物中碳纤维有明显团聚现象,表明相邻纤维极易发生接触,该结果与压敏性能测试吻合较好;与碳纤维改性地聚合物相比,玄武岩纤维改性地聚合物浆体的流动性较好,使其制备过程中气泡引入较少,该现象与玄武岩纤维组地聚合物强度略高于碳纤维组地聚合物的规律相吻合;随着玄武岩纤维掺量的增加,地聚合物内部的气孔没有明显增多的趋势,且当玄武岩纤维掺量为0.6%时,地聚合物内部也有纤维团聚现象。

3 结论

(1)碳纤维和玄武岩纤维改性地聚合物的流动度均随着纤维掺量的增加而降低。相同掺量下,碳纤维对地聚物流动度的影响更大。随着纤维掺量的增加,碳纤维和玄武岩纤维组抗压强度和抗弯强度均是先升高后降低,且相同掺量下,玄武岩纤维组地聚合物的抗弯强度略高于碳纤维组。与碳纤维组相比,玄武岩纤维组地聚合物中气泡较少,强度略高。

(2)当碳纤维掺量增加时,地聚合物的电阻率明显下降,且可分为缓降、突降及平缓阶段。由于地聚合物内部相邻碳纤维形成导电网络,使试件电阻率突降。玄武岩纤维对地聚合物电阻率仅有微弱影响。

(3)随着碳纤维掺量的增加,碳纤维对地聚合物压敏性能的影响先增强后减弱。当碳纤维掺量为0.4%时,地聚合物压敏性能最优。玄武岩纤维对地聚合物压敏性能具有削弱作用。

参考文献:

- [1] HAN J S, PAN J L, CAI J M, et al. A review on carbon-based self-sensing cementitious composites [J]. Construction and Building Materials, 2020, 265:120764.
- [2] 赵若红, 范道波, 徐安, 等. 离子导电砂浆电学性能影响因素研究[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(4):511-516.
ZHAO Ruohong, FANG Daobo, XU An, et al. On the factors that affect electrical performance of ion-conductive mortar[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(4):511-516.(in Chinese)
- [3] LI H, XIAO H G, OU J P. Effect of compressive strain on electrical resistivity of carbon black-filled cement-based composites [J]. Cement and Concrete Composites, 2006, 28(9):824-828.
- [4] 钱觉时, 李长太, 唐祖全, 等. 风淬钢渣用于制备导电混凝土的试验研究[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(3):233-238.
QIAN Jueshi, LI Changtai, TANG Zuquan, et al. Experimental study on electric conductive concrete made from steel slag quenching with wind[J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(3):233-238. (in Chinese)
- [5] PAYAKANITI P, PINITSOONTHORN S, THONGBAI P, et al. Effects of carbon fiber on mechanical and electrical properties of fly ash geopolymer composite [J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(6):14017-14025.
- [6] 赵昕, 黄存旺, 傅佳丽, 等. 石墨烯水泥基复合材料的电学性能[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(1):8-15.
ZHAO Xin, HUANG Cunwang, FU Jiali, et al. Electrical properties of graphene cement based composites[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(1):8-15. (in Chinese)
- [7] FAN X M, FANG D, SUN M Q, et al. Piezoresistivity of carbon fiber graphite cement-based composites with CCCW[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2011, 26(2):340-344.
- [8] HAN B G, DING S Q, YU X. Intrinsic self-sensing concrete and structures: A review [J]. Measurement, 2015, 59:110-128.
- [9] 万小梅, 刘杰, 朱亚光, 等. 粉煤灰用量和早期养护温度对EGC拉伸性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(4):401-407.
WANG Xiaomei, LIU Jie, ZHU Yaguang, et al. Influence of fly ash content and early curing temperature on tensile performance of EGC[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(4):401-407. (in Chinese)
- [10] 黄启钦. 钢渣-偏高岭土基地聚合物导电凝胶的物理力学性能研究[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2022.
HUANG Qiqin. Physical and mechanical properties of steel slag metakaolin based geopolymer conductive gel[D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2022.(in Chinese)
- [11] 刘卫森, 郭英建, 胡捷, 等. 碳纤维-碱激发砂浆自感知性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7):1510-1518.
LIU Weisen, GUO Yingjian, HU Jie, et al. Self-sensing property of carbon fiber-alkali activated mortar[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(7):1510-1518. (in Chinese)
- [12] DEHGHANI A, ASLANI F. Piezoresistive sensing of cementitious composites reinforced with shape memory alloy, steel, and carbon fibres[J]. Construction and Building Materials, 2021, 267:121046.
- [13] 赵碧华, 刘永胜, 何松华, 等. 玄武岩纤维参数对水泥砂浆流动性的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(7):5-8.
ZHAO Bihua, LIU Yongsheng, HE Songhua, et al. The effects of basalt fiber parameter on the fluidity of the cement mortar[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(7):5-8.(in Chinese)
- [14] YAKHLAF M, SAFIUDIN M, SOUDKI K A. Properties of freshly mixed carbon fibre reinforced self-consolidating concrete [J]. Construction and Building Materials, 2013, 46:224-231.
- [15] PUNURAI W, KROEHONG W, SAPTAMONGKOL A, et al. Mechanical properties, microstructure and drying shrinkage of hybrid fly ash-basalt fiber geopolymer paste[J]. Construction and Building Materials, 2018, 186:62-70.
- [16] LIU T A, YANG Y Z, CHEN Z T, et al. Optimization of fiber volume fraction to enhance reinforcing efficiency in hybrid fiber reinforced strain hardening cementitious composite[J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 113:103704.
- [17] 李刊, 魏智强, 乔宏霞, 等. 四大类外掺材料对聚合物改性水

- 泥基材料性能影响的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(增刊1):654-661.
- LI Kan, WEI Zhiqiang, QIAO Hongxia, et al. Research progress of the influence of four kinds of admixtures on the properties of polymer cement-based materials[J]. Materials Reports, 2021, 35 (Suppl 1):654-661. (in Chinese)
- [18] WANG L N, ASLANI F. Piezoresistivity performance of cementitious composites containing activated carbon powder, nano zinc oxide and carbon fibre[J]. Construction and Building Materials, 2021, 278:122375.
- [19] WEN S H, CHUANG D D L. A comparative study of steel-fibre and carbon-fibre cement as piezoresistive strain sensors [J]. Advances in Cement Research, 2003, 15(3):119-128.
- [20] DEMIRCILIOGLU E, TEOMETE E, OZBULUT O E. Strain sensitivity of steel-fiber-reinforced industrial smart concrete[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2020, 31 (1):127-136.
- [21] FANG Y, CHEN K Q, ZHU M. Preparation and mechanical-electrical performance of carbon fibre sensing concrete [J]. Ceramics-Silikáty, 2022, 66(1):28-35.