

文章编号:1671-8879(2015)02-0026-05

# 碳纤维表面处理工艺对水泥基复合材料韧性影响

王振军<sup>1,2</sup>, 高 杰<sup>1</sup>, 魏永锋<sup>1</sup>, 周琳琳<sup>1</sup>, 盛燕萍<sup>1</sup>

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061;

2. 长安大学 交通铺面材料教育部工程研究中心, 陕西 西安 710061)

**摘 要:**针对原状碳纤维与水泥基体界面粘结差,导致水泥基复合材料韧性低等问题,采用常温硝酸、80 ℃硝酸水浴、80 ℃混酸(硝酸 40%+浓硫酸 60%)水浴等 3 种工艺进行碳纤维表面处理,制备碳纤维增强水泥基复合材料(CFRC);利用 SANS 万能试验机,测试其弯曲强度,并计算韧性指数;同时借助扫描电镜(SEM)分析处理后的碳纤维表面微观结构。研究结果表明:与含未经表面处理碳纤维 CFRC 相比,碳纤维经过表面处理后,CFRC 的极限弯拉强度、跨中位移和韧性指数明显提高,其中经 80 ℃混酸水浴后,其增幅分别达到 42.2%、87.5%和 128.8%;碳纤维表面微观结构发生变化,经 80 ℃混酸水浴处理的碳纤维表面存在明显刻蚀痕迹,沟槽数量增加,有助于提高 CFRC 韧性。

**关键词:**道路工程;碳纤维增强水泥基复合材料;表面处理工艺;韧性;微观结构

**中图分类号:**U414 **文献标志码:**A

## Influence of carbon fiber surface treatment techniques on toughness of cement based composites

WANG Zhen-jun<sup>1,2</sup>, GAO Jie<sup>1</sup>, WEI Yong-feng<sup>1</sup>, ZHOU Lin-lin<sup>1</sup>, SHENG Yan-ping<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, Shaanxi, China;

2. Engineering Research Center of Transportation Materials of the Ministry of Education,  
Chang'an University, Xi'an 710061, Shaanxi, China)

**Abstract:** Regarding the problems of carbon fiber and cement matrix interface with low bonding strength, leading to poor toughness and easy taking off, this paper adopted three kinds of surface treating techniques, nitric acid treatment; 80 ℃ nitric acid water bath treatment and 80 ℃ mixed acid water bath treatment, to modify carbon fiber, which were used to prepare carbon fiber reinforced cement based composites (CFRC). The SANS facility was used to test the bending strength and calculate toughness index of CFRC. Besides, SEM was also used to analyze surface micro structure of treated carbon fiber. The results indicate that bending strength, displacement and toughness index of CFRC with treated carbon fiber are all enhanced in contrast to those of CFRC with untreated carbon fiber. Especially, those of CFRC with carbon fiber with 80 ℃ mixed acid water bath treatment increase to 42.2%, 87.5% and 128.8% respectively. The surface microstructure of carbon fiber has changed, and there are erosion phenomena and many grooves

收稿日期:2014-09-02

基金项目:国家自然科学基金项目(50908021,51210105015,51208047);陕西省自然科学基金项目(2014JM7272);

同济大学道路与交通工程教育部重点实验室开放基金项目(K201402)

作者简介:王振军(1978-),男,山东潍坊人,教授,工学博士,博士后,E-mail:wangzhenjun029@163.com。

on the surface of treated carbon fiber, which are advantageous to increase toughness of CFRC. 2 tabs, 6 figs, 16 refs.

**Key words:** road engineering; carbon fiber reinforce cement based composites (CFRC); surface treating technique; toughness; microstructure

0 引 言

碳纤维水泥基复合材料(CFRC)是在水泥基材料中掺入碳纤维制得的一种复合材料,具有较高的抗裂性能<sup>[1-3]</sup>;此外,与普通水泥基复合材料相比,具有质量轻、强度高等优点,同时还具有防静电性、耐磨耗、耐腐蚀等性能<sup>[4-5]</sup>。另一方面,CFRC 是一种很好的本征性智能结构材料,具有较好耐久性、可靠性和较高灵敏度,可以覆盖弹性和塑性范围内应变<sup>[6]</sup>,对结构物没有不良影响,不需要昂贵辅助检测设备,可以同时应用在新老结构中,在土木工程健康监测、智能建筑等工程领域,具有广阔的开发应用前景<sup>[7-9]</sup>。因此,CFRC 的研究近年来在国内外得到迅猛发展。

碳纤维和水泥基体的物理、力学性能有很大差别,复合材料界面特性对力学性能有很大影响,改善与强化碳纤维表面构造与形状、减少以致消除与基体间的差异、改善界面结构区域形貌是十分必要的。Cao 等的研究表明,采用碳纤维硝酸氧化及偶联表面处理后,通过单丝拔出微观力学试验研究了纤维表面处理对碳纤维水泥基复合材料功能的影响<sup>[10-12]</sup>。未经表面处理的碳纤维表面光滑,与基体的结合强度低,表现出以脱黏破坏为主的界面结构变化;Meng 等通过电化学方法在碳纤维表面裹覆 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 涂层来提高其比表面积,同时增大了复合材料对微波的吸收能力<sup>[13]</sup>;Fu 等采用臭氧覆膜碳纤维也达到了同样的效果<sup>[14]</sup>。然而,上述研究中所提出的表面处理方法虽具有一定效果,但其处理工艺相当复杂。

总之,CFRC 的强度是由其内部组成相间的界面强度决定的,其韧性取决于纤维在基体中的失效方式<sup>[15]</sup>,探求一种合理的碳纤维表面处理方法,并深入系统研究其对 CFRC 韧性的影响,对指导其在水泥材料中的应用具有重要意义。因此,本文采用常温硝酸、将硝酸加热至 80 ℃ 的高温水浴处理、硝酸与硫酸组成的混酸加热至 80 ℃ 的高温水浴处理等工艺进行碳纤维表面处理,分析碳纤维表面处理与 CFRC 韧性间的关联性和机理。

1 原材料与试验方法

1.1 原材料性能

水泥为 32.5 复合硅酸盐水泥,主要理化性能指标见表 1。碳纤维采用短切碳纤维,技术参数见表 2。丙酮、硝酸、硫酸为分析纯,其中硝酸和硫酸的浓度为 98%,90 ℃ 以上具有强挥发性;分散剂为羟乙基纤维素钠,消泡剂为磷酸三丁酯;砂子为 ISO 标准砂,拌和用水为自来水。

表 1 水泥的物理性能

Tab. 1 Physical properties of cement

密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	凝结时 间/min		抗压强 度/MPa		抗折强 度/MPa	
		初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
3.11	348	130	270	12.8	37.5	3.6	6.5

表 2 碳纤维的物理性能

Tab. 2 Physical properties of carbon fiber

类型	长度/ mm	直径/ μm	弹性模 量/GPa	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	电阻率/ (μΩ·m)
PAN	1~5	7	175~215	1.74~1.77	30

1.2 试验方法

碳纤维表面改性分为 4 组,经丙酮处理 20 min 去除表面附着物后,1 组留作对比试验,另外 3 组采用常温硝酸、80 ℃ 硝酸水浴、80 ℃ 混酸(硝酸 40%+浓硫酸 60%)水浴进行表面处理;处理过程中利用超声波震荡 120 s,浸泡 6 h 后经蒸馏水洗涤至 pH 为 7,放入烘箱烘干 3 h 后待用。复合材料中水泥、水、砂子、碳纤维、羟乙基纤维素钠磷酸三丁酯的比例为 1:0.4:4:0.02:0.008:0.001 6,将拌和用水加热至 40 ℃~60 ℃,加入羧乙基纤维素钠,用玻璃棒搅拌 60 s,然后加入碳纤维,继续搅拌 60 s,再用超声波振荡分散 120 s,加入磷酸三丁酯,将碳纤维均匀分散在水中。采用 JJ-5 水泥砂浆搅拌机,加入水泥搅拌 30 s,然后加入砂子,拌和 120 s,将搅拌好的碳纤维混合料倒入 40 mm×40 mm×160 mm 的钢制试模中,每组成型 3 个,在振动台上震动 30 s,刮平试模表面,放入温度 20±2 ℃、相对湿度大于 90%的标准养护箱中养护,24 h 后脱模,然后在标准条件下养护至 28 d 龄期,具体如下页图 1 所示。

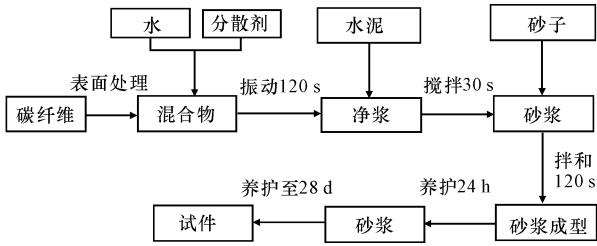


图1 CFRC 制备

Fig. 1 Experimental set up for CFRC

采用 SANS 万能试验机并通过计算,得到 CFRC 试件弯拉强度-跨中位移曲线,支座跨距 100 mm,匀速加载速率为 100 N/s,直至试件破坏。另外,采用 JEOL JSM-6390A 扫描电镜,分辨率为 3.0 nm,最大束流 2  $\mu$ A,分析碳纤维微观结构。

2 结果与讨论

2.1 CFRC 的弯拉强度

图 2 表明,CFRC 的弯拉强度-跨中位移曲线表现出典型脆性破坏形式,没有显著的应变硬化现象,其各项力学性能指标均不理想。这是由于未经处理的碳纤维在水泥基体中呈现憎水性,其边缘活性碳原子数目少、表面能低、与基体的黏结性差。一方面,水泥基体是一种松散和多孔的材料;另一方面,碳纤维表面惰性大,缺乏有化学活性的官能团,造成纤维-基体界面过于薄弱,无法延阻裂缝的扩展。碳纤维经常温硝酸处理后,CFRC 跨中位移与弯拉强度极值分别较未经处理的试件提高了 12.5% 和 11.2%,说明浓硝酸的强氧化作用引起的碳纤维比表面积提升对 CFRC 韧性具有一定贡献。碳纤维经高温硝酸处理后,CFRC 的跨中位移与弯拉强度极值较未处理的分别提高了 40.2% 和 30.1%,较常温硝酸处理的分别提高了 27.7% 和 18.9%。另外,碳纤维经高温硝酸处理后,其试件出现了较明显的假硬化现象,这说明处理温度对碳纤维表面刻痕数量及深度的作用对 CFRC 的力学性能产生了积极作用。经混酸水浴处理的 CFRC 跨中位移及极限弯拉强度较以上 2 种处理方法进一步提高,其增幅分别达到了 87.5% 和 42.2%;假硬化现象显著,弯拉强度值与跨中位移值最高,软化耗散能阶段曲线下降最为陡峭,说明碳纤维经混酸水浴处理后,纤维-基体界面黏结强度承受了更高的荷载,从而提高了 CFRC 韧性。

2.2 CFRC 的韧性

韧性指数 ID 为近几年国内外评价复合材料韧

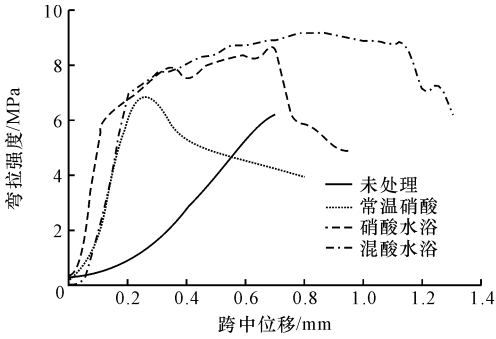


图2 弯拉强度-跨中位移曲线

Fig. 2 Bending strength-displacement curve

性时采用的一种创新方法<sup>[16]</sup>。如图 3 所示,采用 Origin8.0 绘制复合材料弯拉强度-跨中位移曲线后,选中全部曲线使用其 Analysis 功能,选择 Mathematics-Integrate 计算  $A_{RM}$ ,即曲线与横坐标所包围的面积;然后,计算最大弯拉强度与弯拉强度为 0 时对应  $L_{max}$  的乘积  $A_{TD}$ ,即  $A_{TD} = P_{max} L_{max}$ ;最后,计算  $A_{RM}$  与  $A_{TD}$  的比值  $I_D$ ,即  $I_D = A_{RM} / A_{TD}$ 。曲线所包围的面积越多,  $I_D$  越大,微裂纹耗散能及主裂耗散能越大,复合材料的韧性越好,计算结果如下页图 4 所示。

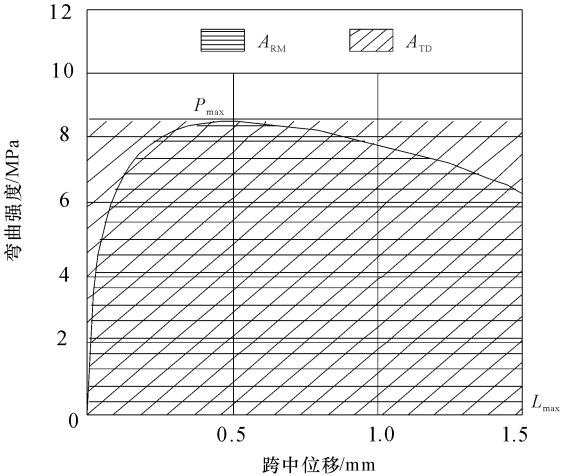


图3 复合材料韧性指数测定方法

Fig. 3 Calculating method for toughness index of composites

图 4 表明,与未处理的 CFRC 相比,经过 3 种不同表面处理工艺 CFRC 的极限荷载  $P_{max}$ 、极限应变  $L_{max}$ 、 $A_{TD}$  和  $A_{RM}$  得到不同程度提高,特别是混酸水浴处理的 CFRC 的  $P_{max}$ 、 $L_{max}$ 、 $A_{TD}$  和  $A_{RM}$  分别增加了 57.5%、85.2%、165.6% 和 307.2%;  $I_D$  由 0.393 增加到 0.899,增长了 128.8%,说明碳纤维表面经过混酸水浴处理后,CFRC 韧性增长最为明显。可以进行如下分析:CFRC 在受弯曲荷载下,其内部组成材料在不同受载阶段各组分承担消解荷载的角色

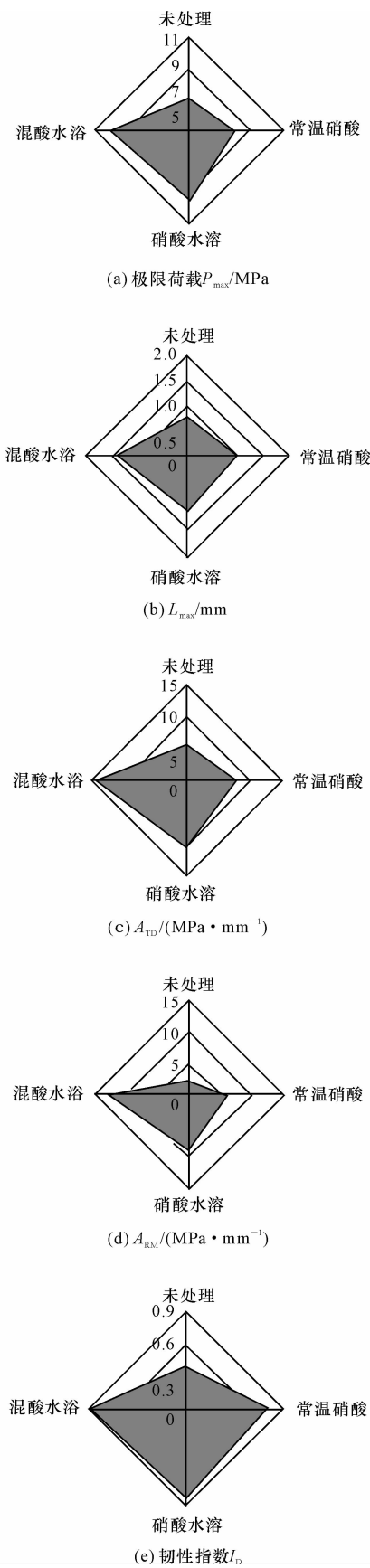


图 4 CFRC 相关韧性指标结果  
Fig. 4 Toughness indexes of CFRC

并不相同。起初为水泥基体承载的线弹性变形阶段,基体模量较高,完全承受荷载,位移达到  $L_{max}$ ;荷载达到  $P_{max}$  后,荷载沿纤维-基体界面传递至纤维,基体逐渐开裂,并部分不再承受荷载,转由碳纤维承受,在界面黏结力约束下碳纤维发生较大弹性变形,并利用其自身较高的强度和韧性消解大量微裂纹耗散能,延缓了 CFRC 裂缝发展,提高了  $A_{RM}$  和  $I_D$ 。随着 CFRC 所受荷载不断增大,碳纤维将通过界面粘结力把额外的应力传递给基体,若其应力没有超过界面黏结强度,则基体就会发生新的开裂,直到碳纤维出现局部与水泥基体脱黏及拉断,如图 5 所示;最后 CFRC 内裂缝逐渐扩展,界面结构及化学键完全失稳破坏,裂缝完全贯通基体,纤维增韧作用失效。因此,采用合理工艺对碳纤维表面进行处理,提高碳纤维与水泥基体界面粘结程度,是提高复合材料  $I_D$ 、改善 CFRC 韧性的关键。

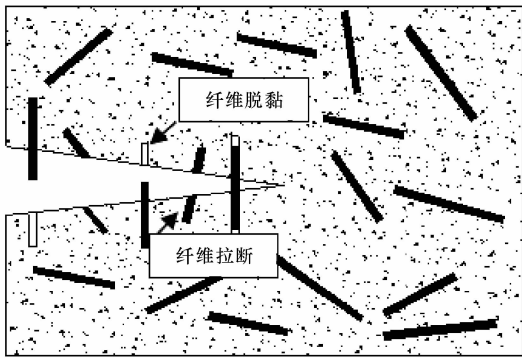


图 5 碳纤维在 CFRC 中的增韧失效  
Fig. 5 Out of effect for carbon fiber in CFRC

### 2.3 碳纤维的 SEM 分析

为考察不同处理方法对碳纤维表面的处理效果,采用 SEM 对其表面进行微观结构分析,其结果如下页图 6 所示。

图 6(a)表明未处理的碳纤维表面比较光滑;图 6(b)表明经常温硝酸处理过后的碳纤维,表面粗糙度有所提升,比表面积增大,但是刻蚀痕迹不显著;图 6(c)说明经高温硝酸水浴处理后的碳纤维表面粗糙度程度进一步提升,且表面沟槽明显;而在图 6(d)中,经混酸水浴处理后的碳纤维,其表面有明显刻蚀痕迹,沟槽数量增加,其均匀性较之硝酸常温处理碳纤维有较大提高,有利于基体在其表面良好润湿和黏结。这是因为采用强酸氧化碳纤维,可使其表面产生羧基、羟基等酸性基团,这些基团数量随氧化时间延长和温度升高而增多,氧化后碳纤维表面具有各种含氧极性基团引起刻痕明显增多,有助于

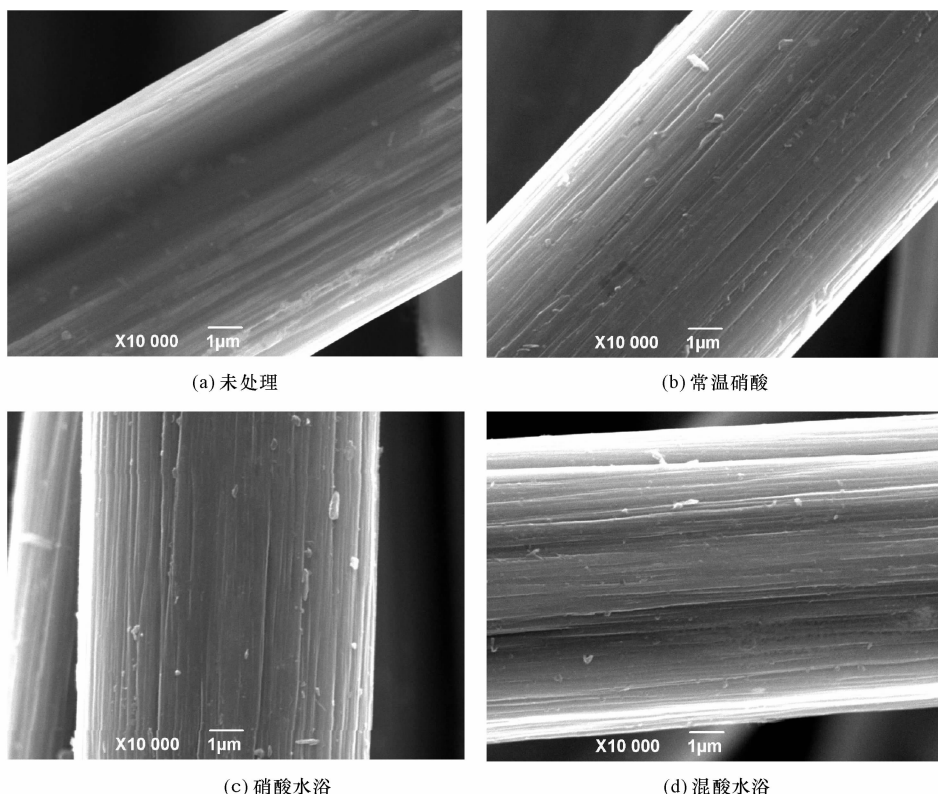


图 6 不同表面处理方法的碳纤维 SEM

Fig. 6 SEM morphology of carbon fiber with different surface treatment methods

改善界面结构,提高碳纤维与水泥基体界面黏结力,增强 CFRC 韧性。

### 3 结 语

(1)与含有未经表面处理碳纤维的 CFRC 相比,碳纤维经过常温硝酸、硝酸水浴和混酸水浴表面处理后,CFRC 的极限弯拉强度和跨中位移明显提高,其中经过混酸水浴后,其增幅分别达到了 42.2% 和 87.5%。

(2)经过 3 种不同表面处理工艺 CFRC 的  $A_{TD}$  和  $A_{RM}$  得到不同程度提高,特别是混酸水浴处理的 CFRC 的  $A_{TD}$  和  $A_{RM}$  分别增加了 165.6% 和 307.2%;  $I_D$  由 0.393 增加到 0.899,增长了 128.8%,碳纤维表面经过混酸水浴处理后,CFRC 韧性增长最为明显。

(3)经过 3 种工艺处理后,碳纤维表面微观结构发生变化,特别是经过混酸水浴处理后的碳纤维,其表面有明显的刻蚀痕迹,沟槽数量增加,有助于提高 CFRC 韧性。

(4)就复合材料界面而言,碳纤维与基体界面存在界面过渡区,使界面结构复杂且界面粘结强度降低,碳纤维表面处理是提高碳纤维与基体界面机械

咬合力的有效手段;而且,若碳纤维表面处理后,添加有机聚合物以形成化学吸附,可以获得更加致密的界面结构,提高复合材料性能。

(5)合理的碳纤维表面处理方法能有效增加 CFRC 的韧性,建议进一步研究处理后碳纤维的微观结构及碳纤维在 CFRC 基体中的有效分散,这对于 CFRC 在智能土木工程领域的推广应用非常关键。

### 参考文献:

#### References:

- [1] Chung D D L. Cement reinforced with short carbon fibers: a multifunctional material[J]. Composites Part B: Engineering, 2000, 31(6/7): 511-526.
- [2] 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): 239-242.
- [3] Grace N F, Singh S B. Durability evaluation of carbon fiber-reinforced polymer strengthened concrete beams: experimental study and design[J]. ACI Structural Journal, 2005, 102(1): 40-53.
- [4] Zhou H P, Holikatti S, Vacura P. Caltrans use of scrap tires in asphalt rubber products: a comprehensive

(下转第 90 页)