第 48 卷第 5 期
2020 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 5
May，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.05.20190638

综 合 评 述

碳纳米管对水泥基材料微观结构及耐久性能的影响

牛荻涛[1,2]，何嘉琦[1]，傅 强[1,2]，李 丹[1]，郭冰冰[1,2]

(1. 西安建筑科技大学土木工程学院，西安 710055；
2. 省部共建西部绿色建筑国家重点实验室/西安建筑科技大学，西安 710055)

摘 要：碳纳米管是一种性能优异的纳米材料，将其掺入水泥基材料中将会显著影响水泥基材料的微观结构及宏观性能。本文系统总结和分析了国内外有关碳纳米管对水泥基材料微观结构和耐久性能的研究成果。讨论了碳纳米管对水泥基材料的水化特性、孔结构、微裂缝、内部界面及抗碳化能力、抗离子侵蚀能力、抗冻融破坏能力的影响及作用机理。分析发现碳纳米管通过成核作用促进了水化产物的生成、影响了水泥水化反应速率，并通过填充作用和桥联作用优化了水泥基材料的孔结构和内部界面，阻碍了微裂缝的形成及扩展；此外，碳纳米管通过对水泥基材料微观结构的优化，提高了水泥基材料的抗碳化能力、抗离子侵蚀能力和抗冻融破坏能力等耐久性能。目前，碳纳米管对水泥基材料微观结构及耐久性能影响的研究成果相对较少，相关结论也未完全达成一致，因此，还需要进一步的深入研究。

关键词：碳纳米管；水泥基材料；微观结构；耐久性；作用机理
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0705–13
网络出版时间：2020–03–06

Effect of Carbon Nanotubes on Microstructure and Durability of Cement-Based Materials

NIU Ditao[1,2], *HE Jiaqi*[1], *FU Qiang*[1,2], *LI Dan*[1], *GUO Bingbing*[1,2]
(1. School of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. State Key Laboratory of Green Building in Western China, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Carbon nanotube is a kind of excellent nanomaterial. The incorporation of carbon nanotubes will affect the microstructure and macroscopic properties of cement-based materials. The research results about carbon nanotubes on the microstructure and durability of cement-based materials were analyzed. The effect of carbon nanotubes on the hydration characteristics, pore structure, micro-crack, internal interface, carbonization resistance, ion erosion resistance, frost and thaw resistance of cement-based materials and their mechanism were discussed. The results show that carbon nanotubes promote the generation of hydration products through nucleation and affect the hydration reaction rate of cement. The pore structure and internal interface of cement-based materials were optimized by the filling and bridging effects of carbon nanotubes, thus hindering the forming and expanding of micro-cracks Also, carbon nanotubes can improve the durability of the cement-based materials, such as carbonization resistance, ion erosion resistance, frost and thaw resistance *via* the optimization of the microstructure of the cement-based materials. At present, some further researches are thus needed since the research results of carbon nanotubes on the microstructure and durability of cement-based materials are relatively less and the relevant conclusions obtained are different.

Keywords: carbon nanotubes; cement-based materials; microstructure; durability; mechanism of action

水泥基材料由于具有较好的力学性能和耐久性能，目前已被广泛应用于土木工程的各个领域，如房屋建筑、桥梁、隧道、道路、港口等[1–4]。然而，水泥基材料具有脆性较大、抗拉强度较低等缺点，在工程应用中易产生裂缝，严重影响工程结构的耐久性[5–7]。为了改善水泥基材料的缺陷，通常在其制备过程中掺加适量的纤维[8–9]。纤维的掺加可提高水泥基材料的韧性、抗拉强度和抗冲击性能，在一定

收稿日期：2019–09–13。　修订日期：2019–12–23。
基金项目：国家自然科学基金(51590914，51608432)、陕西省自然科学基础研究计划项目(2019JQ-481)
第一作者：牛荻涛(1963—)，男，博士，教授。
通信作者：傅 强(1984—)，男，博士，副教授。

Received date: 2019–09–13.　**Revised date:** 2019–12–23.
First author: NIU Ditao (1963–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: niuditao@163.com
Correspondent author: FU Qiang (1984–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: fuqiangcsu@163.com

程度上改善水泥基材料的宏观性能[10–12]。然而，纤维只能限制水泥基材料内部微裂纹的扩展，不能限制微裂纹的产生或抑制纳米级裂纹的扩展，对水泥基材料性能的提高作用有限[13]。由于纳米材料具有颗粒尺寸小、比表面积大等特点，将纳米材料掺入水泥基材料中，纳米材料的尺寸效应使其能填充在水泥水化产物的胶凝孔中，降低水泥基材料的孔隙率。此外，纳米材料能促进胶凝材料的水化作用，优化水泥基材料的微观结构，提高水泥石与骨料间的粘结性能，减小水泥基材料的内部缺陷[14–17]。因此，纳米材料作为一种新型的增强材料，比纤维能更好地改善水泥基材料的微观结构及宏观性能。

碳纳米管是一种性能优异的纳米材料，碳纳米管的掺加对水泥基材料的微观结构及宏观性能具有显著的影响。一方面，碳纳米管通过发挥其纳米填充作用和成核作用，增加早期水化产物生成量及高密度 C-S-H 凝胶的比例，从而降低材料的早期自收缩、减少早期微裂缝的生成，同时，优化水泥基材料的孔隙率和孔径分布[18–20]。另一方面，碳纳米管通过发挥其桥联作用，增强水泥基材料内部的界面过渡区，有效减少微裂缝的产生[21–22]。此外，当水泥基材料内部出现纳米级裂缝时，碳纳米管的桥联作用可以抑制纳米级裂缝的扩展[9]。因此，碳纳米管可在微观尺度上优化水泥基材料的结构，从而有助于提高水泥基材料的宏观性能，尤其是耐久性能。

水泥基材料的耐久性能是衡量其性能的重要指标之一。碳化、离子侵蚀和冻融破坏等问题严重影响了混凝土结构的正常使用，混凝土耐久性问题正在受到人们越来越多的关注。水泥基材料的耐久性能受其微观结构的影响，例如，水泥基材料的抗碳化、抗离子侵蚀和抗渗等耐久性能直接受其孔隙率、孔径分布和微裂缝等微观因素的影响。目前有关碳纳米管增强水泥基材料的研究主要集中于碳纳米管对水泥基材料力学性能和电学性能的影响，而针对碳纳米管对水泥基材料微观结构和耐久性能影响的研究十分有限[23]。

为了全面了解碳纳米管对水泥基材料微观结构的影响、综合评估碳纳米管对水泥基材料耐久性能的作用效应，十分有必要对现有研究进行归纳和总结。鉴于此，本文主要综述了碳纳米管对水泥基材料微观结构及耐久性的影响，并进一步阐述了碳纳米管对水泥基材料耐久性的影响机理。

1 碳纳米管

1.1 碳纳米管基本特性

碳纳米管(CNTs)于 1991 年由日本 NEC 基础研究实验室发明[24]。碳纳米管由层状石墨卷制而成，其六边形结构连接完美，呈空心管状[25]。根据石墨成管方式的不同，可将碳纳米管分为锯齿型、手性型和扶手椅型[26]。根据同心管层数的不同，可将碳纳米管分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)[27–29]。通常，碳纳米管的直径为 2~100 nm，长度为 0.1~50 μm，杨氏模量平均接近 1 000 GPa，极限应变可达 12%，抗拉强度在 20~100 GPa 之间，是力学性能优异的纳米材料[30–33]。此外，碳纳米管的导热系数为金刚石的 2 倍，导电率约为铜的 1 000 倍以上。

碳纳米管凭借其独特的结构和优越的物理、力学、电学等性能，目前已被广泛应用于增强聚合物、金属、陶瓷、生物化学、场发射、储氢材料、耐火材料等领域[34–40]。将碳纳米管应用于水泥基材料领域，是新型纤维增强水泥基材料研究的新方向[41–43]。

1.2 碳纳米管的分散特性

由于碳纳米管的比表面积和长细比较大，相邻管间存在很强的 van der Waals 力，使碳纳米管在水泥基材料中难以分散均匀，不利于其增强作用的发挥[44–47]。因此，在碳纳米管掺入水泥基材料前需对碳纳米管进行分散处理。

碳纳米管的分散方法通常可分为物理方法和化学方法。物理方法包括超声分散法、球磨法和机械搅拌法[48–50]。超声分散法采用超声技术使碳纳米管间的 van der Waals 力减弱，是目前最常用的分散方法[48]。球磨法常用于改善高掺量碳纳米管在水泥基材料中的分散效果[49]，机械搅拌法常用于分散液体中的碳纳米管[50]。化学方法包括共价键修饰法和非共价键修饰法。共价键修饰法是一种在碳纳米管表面添加官能团来实现分散碳纳米管的方法[51–56]，不仅能使碳纳米管均匀分散，同时提高了碳纳米管与水化产物间的粘结性能[57]。非共价键修饰法是一种在碳纳米管表面添加表面活性剂来改善碳纳米管表面亲水性的方法，其不会对碳纳米管的结构造成破坏[20]。在实际应用中，为了使碳纳米管在水泥基材料中获得更好的分散效果，常将多种分散方法结合使用[47,58]。

2　碳纳米管对水泥基材料微观结构的影响

2.1　碳纳米管对水泥水化特性的影响

目前，有关碳纳米管对水泥水化速率影响的研究已有较多报道。然而，相关研究结果并不一致。众多研究表明[59–73]，碳纳米管可作为水泥水化的成核位点，从而提高水泥的水化速率，同时对水化产物的形貌和比例产生影响。

Tyson[59]发现 C-S-H 凝胶更倾向于在碳纳米管表面生成，而不是在相邻的水泥颗粒表面上生成。这可能是由于碳纳米管作为 C-S-H 凝胶的成核剂，与 C-S-H 凝胶有较好的界面粘结性能。另外，碳纳米管表面可吸附一定量的钙离子，为 C-S-H 凝胶在碳纳米管表面的生成提供了必要条件。Cui 等[60]通过测试水泥净浆的水化热，发现多壁碳纳米管的掺加可提高水泥净浆的水化热，特别当多壁碳纳米管掺量为水泥质量的 1.0%时，水泥净浆的水化热最高，其水化热速率在水化 12 h 时显著高于其他掺量的水泥净浆。因此，多壁碳纳米管的掺加提高了水泥的水化速率，促进了水泥水化反应，缩短了水泥净浆的终凝时间。碳纳米管对水泥水化速率提高的原因可能为：当 C_3S 发生如反应式(1)的水化作用、水化产物开始生成时，由于碳纳米管的成核作用可促进水化产物 C-S-H 凝胶和氢氧化钙的生成，因此加快了 C_3S 的水化反应；此外，氢氧化钙为水泥基体提供了良好的碱性环境，这种环境有助于提高水泥的水化速率、促进水泥水化反应。Carriço[61]采用热重分析方法测试了不同类型的多壁碳纳米管对混凝土 7 d 龄期时水化产物含量的影响，发现多壁碳纳米管增强混凝土中的氢氧化钙含量更高，这进一步验证了多壁碳纳米管的掺加可提高水泥的水化速率、促进水泥水化反应，加快水化产物的生成。

$$C_3S+5.3H_2O\rightarrow C_{1.7}SH_4+1.3Ca(OH)_2 \quad (1)$$

碳纳米管作为水化产物的成核剂，不仅提高了水泥的水化速率，也改善了水化产物的形貌[62–64]。Makar 等[62]观察了普通硅酸盐水泥在水化 240 min 时的微观结构，发现单壁碳纳米管的掺加促进了水化产物 C-S-H 凝胶的生成，且 C-S-H 凝胶结构更加均匀致密。其主要原因在于碳纳米管与水泥基体接触面积较大，水化产物的成核位点增多。随着水化反应的进行，大量 C-S-H 凝胶生成后迅速附着于碳纳米管表面，缩短了未水化水泥颗粒与水的接触时间，故加快了水化反应、促进了水化产物的生成。

陈星宇[65]测试了多壁碳纳米管对水泥砂浆中水化产物各相比例的影响，如图 1 所示。由图 1 可看出，多壁碳纳米管的掺加显著提高了高密度 C-S-H 凝胶的面积比，降低了低密度 C-S-H 凝胶的面积比。其原因可能是由于碳纳米管的掺加细化了水泥颗粒，故水泥颗粒的内部水化产物(低密度 C-S-H 凝胶)减少、外部水化产物(高密度 C-S-H 凝胶)增多。

碳纳米管对水泥水化特性的影响机理可归纳为：首先，碳纳米管与水泥颗粒间的极化和吸附作用使水泥颗粒附着于碳纳米管表面，增大了水泥颗粒与水的接触面积，且为水化产物的生成提供了更多空间，从而提高了水化反应速率[63–64]。此外，碳纳米管与钙离子间存在电荷传递和金属键能，使钙离子吸附于碳纳米管表面，增大了碳纳米管附近的钙离子浓度[67]，如图 2 所示。由于 C-S-H 凝胶优先在靠近碳纳米管的区域生成，且 C-S-H 凝胶和氢氧化钙晶体只有在钙离子浓度超过饱和极限 1.5~2 倍时才生成，因此碳纳米管对钙离子的吸附作用促进了 C-S-H 凝胶和氢氧化钙晶体的生成。最后，表面改性后的碳纳米管具有亲水性，可附着一定量的水分，在碳纳米管与水泥颗粒接触的部位参与水化反应，进一步提高了水泥的水化反应[70]。

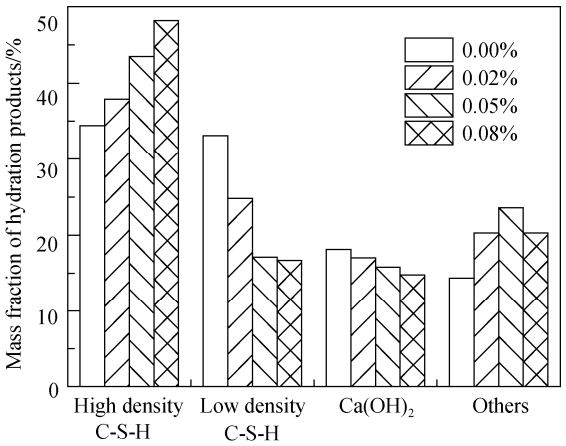


图 1　碳纳米管掺量对水化产物各相面积比的影响[65]

Fig. 1　Effects of carbon nanotube content on the area ratio of hydration products in each phase[65]

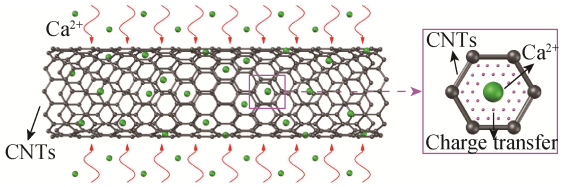


图 2　碳纳米管对钙离子的吸附作用

Fig. 2　Adsorption of calcium ions by carbon nanotubes

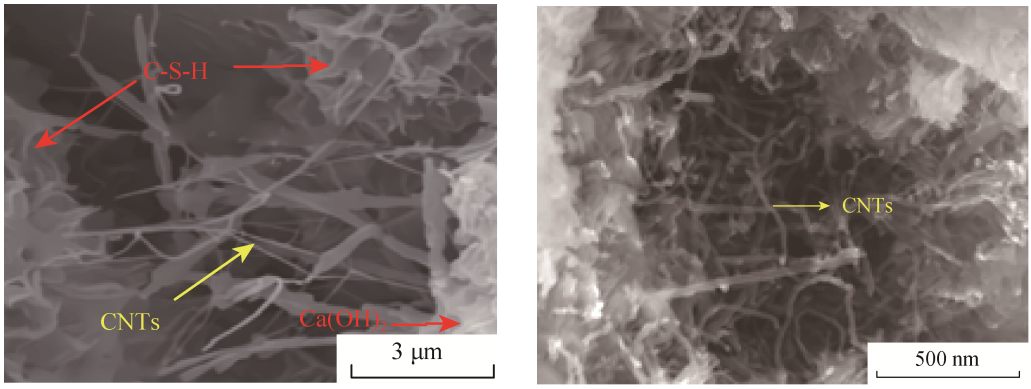
然而，也有一些关于碳纳米管影响水泥水化速

率的研究得到了不同的结论[74–78]。Dainius[74]对比了不同掺量的多壁碳纳米管用羧甲基纤维素分散后对水泥净浆 pH 值及水化热的影响，发现多壁碳纳米管的掺加降低了水泥净浆的 pH 值及水化放热量，延长了水化时间。Dainius 认为碳纳米管对水泥净浆的不利影响可能是由于使用羧甲基纤维素作为分散剂，降低了水泥净浆的 pH 值，从而降低了水泥颗粒的水化速率，延缓了水化反应。Tafesse[75]将碳纳米管掺入含有硅灰的水泥净浆，并测试了碳纳米管增强水泥净浆的水化热，发现碳纳米管的掺加在一定程度上减小了水泥净浆的水化热。Tafesse 认为水泥净浆中团聚的碳纳米管与结块的硅灰颗粒包裹了一定量的水分，阻碍了水泥颗粒与水接触，从而延缓了水泥水化反应。施韬[76]采用 Fourier 红外光谱法对水泥净浆早期水化反应进行了表征，发现在水化 8~12 h 时，碳纳米管的掺加未改变水泥净浆在 800~1 025 cm^{-1} 处特征峰的迁移速度，其水化热也无显著差异。因此，施韬认为碳纳米管的掺加对水泥净浆的水化反应速率没有影响。

2.2 碳纳米管对水泥基材料孔结构的影响

碳纳米管可填充水泥水化产物间的孔隙，优化水泥基材料的孔结构。然而，过多的碳纳米管易在水泥基体内形成团聚体，不利于其孔隙填充作用的发挥。此外，碳纳米管在水泥基材料中最佳掺量的研究结论尚不一致。

适量碳纳米管的掺加可改善水泥基材料的孔结构，降低孔隙率，优化孔径分布[79–90]。一方面，碳纳米管以空间网状结构填充在水化产物的凝胶孔和水泥基体中的微孔中，提高了水泥基体的密实度，如图 3 所示[79–80]。此外，由上节的分析可知，碳纳米管的掺加促进了水泥水化产物的生成，因此，水化产物对毛细孔和大孔的填充作用更显著，毛细孔和大孔减少、凝胶孔增多，一定程度上优化了水泥基材料的孔径分布[21]。



(a) Gel pores between hydration products (b) Micropores in cement matrix

图 3 碳纳米管对水泥基材料的填充作用[79–80]

Fig. 3 Filling effect of carbon nanotubes on cement-based materials[79–80]

Nochaiya[21]对比了掺量为水泥质量 0.5%和 1.0%的多壁碳纳米管对水泥净浆孔结构的影响。结果表明，当多壁碳纳米管的掺量为水泥质量的 0.5%和 1.0%时，水泥净浆的总孔隙率分别降低了 25.5%和 22.7%。显然，过量的碳纳米管降低了其对水泥净浆孔结构的优化作用。当碳纳米管的掺量超过最佳掺量时，碳纳米管在水泥基体中难以分散均匀，易形成团聚，因此影响了碳纳米管对水泥净浆良好的填充作用。

目前，有关碳纳米管在水泥基材料中最佳掺量的研究结果并不一致。Hu 等[85]认为多壁碳纳米管的最佳掺量为水泥质量的 0.1%，且多壁碳纳米管在最佳掺量时，水泥净浆的孔隙率可降低 27.52%；然而，文献[86–87]的研究结果却表明多壁碳纳米管的最佳掺量分别为水泥质量的 0.02%和 2%。即使相关研究得到了相同的最佳掺量，碳纳米管对水泥基材料孔结构的影响程度也不一致。例如，当多壁碳纳米管的最佳掺量为水泥质量的 0.5%时，Li[7]和 Nochaiya[21]分别测得水泥净浆的孔隙率降低了 5%和 25.5%，研究结果的差异可能是碳纳米管的种类、分散方法及水泥基材料配合比的不同所导致。

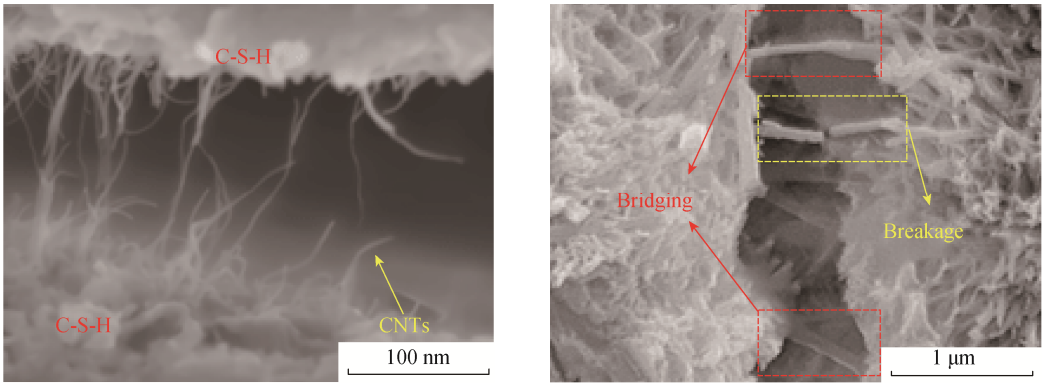
除碳纳米管对水泥基材料的孔结构有优化作用这一观点外，部分学者也得到了相反的结论[91–93]。Camacho[91]测试了水泥砂浆的孔隙率，发现碳纳米管增强水泥砂浆的孔隙率增加了 7%至 13%，故碳纳米管的掺加在一定程度上劣化了

水泥砂浆的孔结构。吴辰[92]将碳纳米管掺入水泥砂浆中，发现碳纳米管的掺加使水泥砂浆的累积孔隙率增大了 100%，平均孔径显著增大，孔径分布劣化。吴辰认为碳纳米管对水泥砂浆孔结构的不利影响主要是由于表面活性剂十二烷基硫酸钠的使用，十二烷基硫酸钠有助于分散碳纳米管，但会在水泥砂浆中引入大量气泡，从而使水泥砂浆产生大量孔隙，其对水泥砂浆的不利作用远大于其有利作用。Maciej[93]采用十二烷基硫酸钠作为分散剂分散碳纳米管也得到了相似的结论。

2.3　碳纳米管对水泥基材料微裂缝的影响

碳纳米管可桥联水泥基材料中的空隙，增强水泥基体的薄弱部位，阻碍微裂缝的出现。在微裂缝的扩展过程中，碳纳米管在水泥基材料中以不同的破坏形态对微裂缝的扩展起到抑制作用。

Al-Rub[45]和 Carriço[61]用扫描电镜分别观察了多壁碳纳米管对水泥净浆和混凝土内部微裂缝的影响，如图 4 所示。由图 4 可看出，碳纳米管可桥联 C-S-H 凝胶的空隙及水泥基体的微裂缝，以不同的增强形态阻碍微裂缝的扩展。碳纳米管在水泥基材料的微裂缝间有 3 种增强形态[94–96]。在微裂缝发展初期，碳纳米管未被破坏，且两端均嵌入水泥基体中。在微裂缝发展过程中，当碳纳米管与水泥基体的粘结力小于碳纳米管的抗拉强度时，碳纳米管一端在水泥浆体中，另一端被拔出；当碳纳米管与水泥基体的粘结力大于碳纳米管的抗拉强度时，碳纳米管中间被拉断，而两端仍嵌在水泥基体中。



(a) Microcracks in cement paste　　(b) Microcracks in the concrete

图 4　多壁碳纳米管对水泥基材料的桥联作用[45,61]

Fig. 4　Bridging effect of multi-walled carbon nanotubes on cement-based materials[45,61]

碳纳米管对水泥基材料内部微裂缝的作用机理主要表现为以下方面。在微裂缝扩展初期，碳纳米管可以桥联在水泥基材料中的空隙和微裂缝间，增强了水泥基体的薄弱部位，减少了微裂缝的产生及扩展[97]。在微裂缝扩展过程中，碳纳米管可传递水泥基体中薄弱部位的应力，一定程度上减小微裂缝尖端的应力集中，延缓微裂缝的扩展[98–99]。此外，水泥基材料的裂缝扩展是一个耗能过程，由于碳纳米管具有较高的抗拉强度，且与水化产物间有较好的粘结性能，当碳纳米管从水泥基体中拔出时，碳纳米管与水泥基体的粘结力和摩擦力极大地提高了基体开裂所需的总能量，从而延缓了水泥基材料微裂缝的扩展[100]。

2.4　碳纳米管对水泥基材料内部界面的影响

碳纳米管通过填充和桥联水泥基材料内部界面的空隙，从而提高了界面间的密实度。此外，碳纳米管的掺加可促进 C-S-H 凝胶的生成，进而改善了水泥基材料界面间的粘结性能。

刘巧玲等[101]将多壁碳纳米管掺入水泥砂浆中，并用扫描电镜观察了多壁碳纳米管对水泥与骨料间界面过渡区的影响，如图 5 所示。由图 5 可看出，与未掺加碳纳米管的水泥砂浆相比，碳纳米管增强水泥砂浆界面过渡区的水化产物量增多、界面微裂纹减少，表明碳纳米管的掺加可改善水泥与骨料间的界面过渡区，优化水泥砂浆的微观结构。碳纳米管对界面过渡区的影响机理可分为两方面：一方面，碳纳米管的填充作用和桥联作用增大了界面过渡区的密实度，且提高了过渡区的抗裂能力[102]。另一方面，碳纳米管发挥成核作用促进生成更多的水化产物，缩短了界面过渡区的宽度，增强了水泥与骨料间的粘结性能，从而改善了水泥砂浆的界面过渡区结构[42,103]。

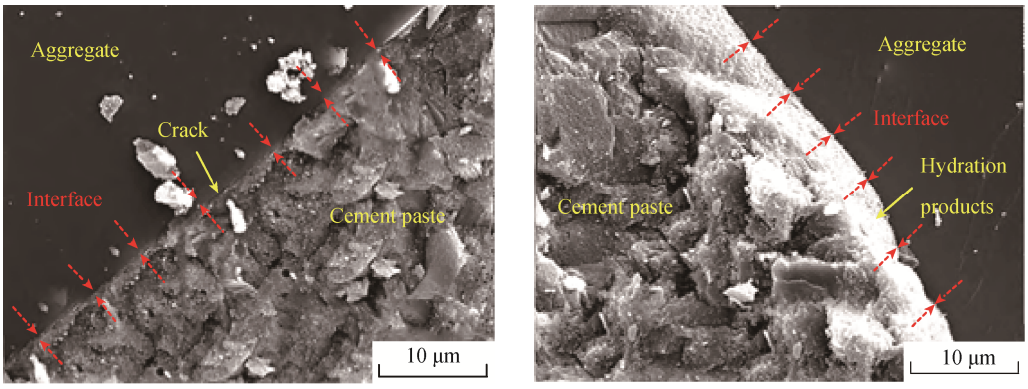
Cui 等[104]研究了碳纤维与水化产物界面间的粘结情况，发现经碳纳米管改性的碳纤维与水化产物

的粘结性能更好，如图 6 所示。由图 6a 可看出，未经处理的碳纤维表面光滑、与水泥水化产物分离，表明碳纤维与水化产物间的粘结性能较差。由图 6b 可看出，经碳纳米管改性的碳纤维表面均匀覆盖了大量的 C-S-H 凝胶，表明碳纳米管的掺加显著增强了碳纤维与水化产物间的粘结性能。碳纳米管对碳纤维与水化产物界面间的影响机理可归纳如下：首先，碳纳米管附着在碳纤维表面，增加了碳纤维表面粗糙度。当碳纤维与水化产物接触时，碳纳米管的掺加可提高碳纤维与水化产物间的摩擦力[105–106]；其次，碳纳米管桥联在碳纤维与水化产物间，通过桥联作用使碳纤维与水化产物连为一体[107–108]；最后，碳纳米管的成核作用促进了碳纤维周围水化产物的生成，且高密度 C-S-H 凝胶的增多进一步提高了碳纤维与水化产物的粘结性能[109–111]。

3 碳纳米管对水泥基材料耐久性的影响

3.1 碳纳米管对水泥基材料抗碳化性能的影响

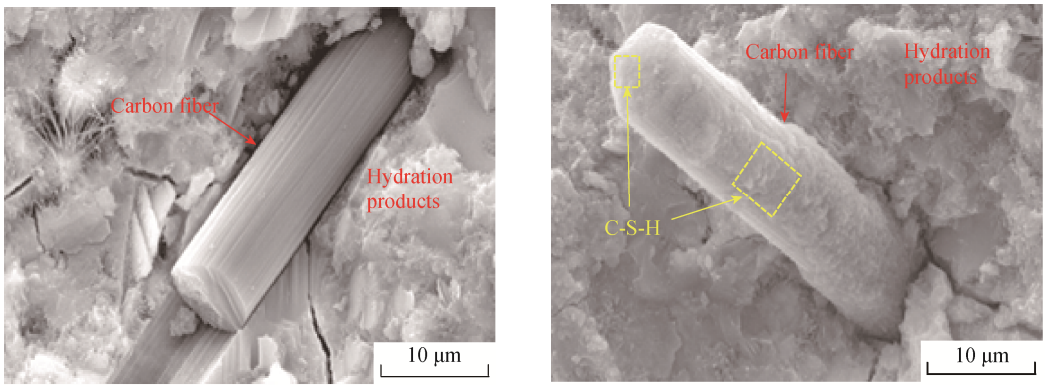
碳纳米管的掺加可降低水泥基材料的孔隙率，减少大孔的比例，降低水泥基材料的透气性，从而减少进入水泥基体中的二氧化碳。此外，碳纳米管通过促进水泥水化产物的生成，使水泥基体处于良好的碱性环境，延缓了水泥基材料的中性化，进而提高了水泥基材料的抗碳化能力。



(a) Without CNTs (b) With CNTs

图 5 碳纳米管对水泥砂浆界面过渡区的影响[101]

Fig. 5 Effects of carbon nanotubes on the interfacial transition zone of cement mortar[101]



(a) Without CNTs (b) With CNTs

图 6 碳纤维与水化产物的粘结情况[104]

Fig. 6 Bonding of carbon fiber to hydration products[104]

Han 等[83]发现在水泥砂浆中掺加多壁碳纳米管可使气体渗透系数降低 20%。Escobar 等[112]发现碳纳米管的掺加使进入混凝土中的二氧化碳减少了 63%，其主要原因可能在于碳纳米管填充于混凝土的孔隙中，使混凝土的孔隙率降低、孔隙细化、连通孔减少，因此，碳纳米管的掺加阻碍了二氧化碳气体在混凝土内的传输。Carriço[61]将不同分散方法处理的多壁碳纳米管掺入水灰比分别为 0.55 和 0.45 的混凝土，并测试了 270 d 龄期时混凝土的碳化深度，发现对不同水灰比混凝土，不同分散方法处理的多壁碳纳米管均减小了混凝土的碳化深度，表明多壁碳纳米管的掺加提高了混凝土的抗碳化能力。

刘颐[113]测试了多壁碳纳米管水泥砂浆的碳化深度，如图 7 所示。由图 7 可看出，不同掺量的多壁碳纳米管均可减小水泥砂浆的碳化深度，且当多壁碳纳米管掺量为水泥质量的 0.01%、0.05%和 0.10%时，水泥砂浆的碳化深度分别减小了 0.59、1.54 mm 和 2.00 mm。此外，刘颐测试了 28d 龄期时混凝土的水化产物含量，发现随着碳纳米管的掺加，水泥砂浆中氢氧化钙的生成量显著增加。

碳纳米管对水泥基材料抗碳化能力的影响机理可归纳如下：首先，碳纳米管的成核作用可促进水化产物氢氧化钙的生成，氢氧化钙可维持水泥基体的碱性环境、延缓水泥基材料的中性化。其次，碳纳米管对水泥基材料孔隙的填充作用优化了水泥基材料的孔径分布，减少了孔径大于 100 nm 的孔隙，而只有孔径大于 132 nm 的孔隙才会影响水泥基材料的渗透性[114]；此外，孔隙的连通性也是影响水泥基材料抗碳化能力的重要因素[115]，碳纳米管对混凝土内部孔隙连通性的优化作用进一步阻碍了二氧化碳在水泥基材料中的扩散。最后，碳纳米管的桥联作用减少了水泥基材料因早期自收缩而产生的大量微裂纹，进而减少了二氧化碳进入水泥基体的通路。因此，碳纳米管的掺加提高了水泥基材料的抗碳化能力，如图 8 所示。

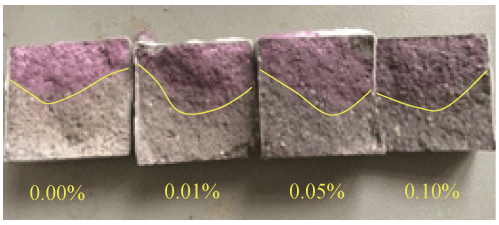
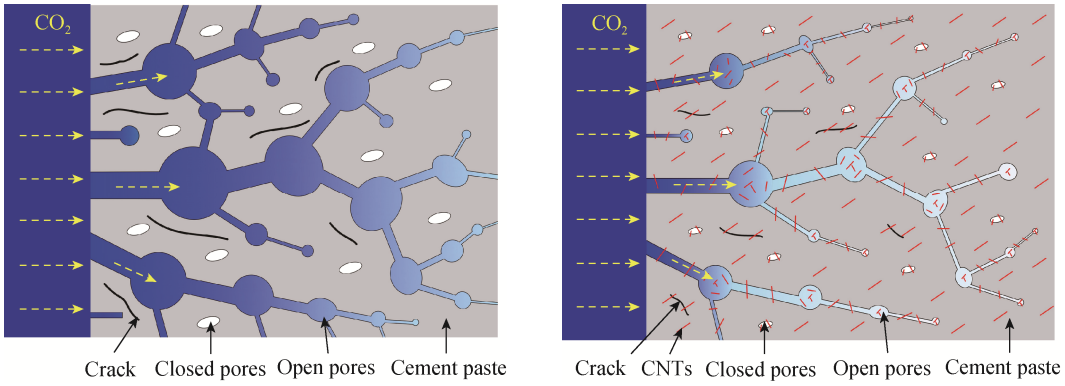


图 7　碳纳米管对水泥砂浆抗碳化性能的影响[113]

Fig. 7　Influence of carbon nanotubes on carbonization resistance of cement mortar[113]



(a) Without CNTs　　(b) With CNTs

图 8　碳纳米管对水泥基材料中二氧化碳扩散的影响

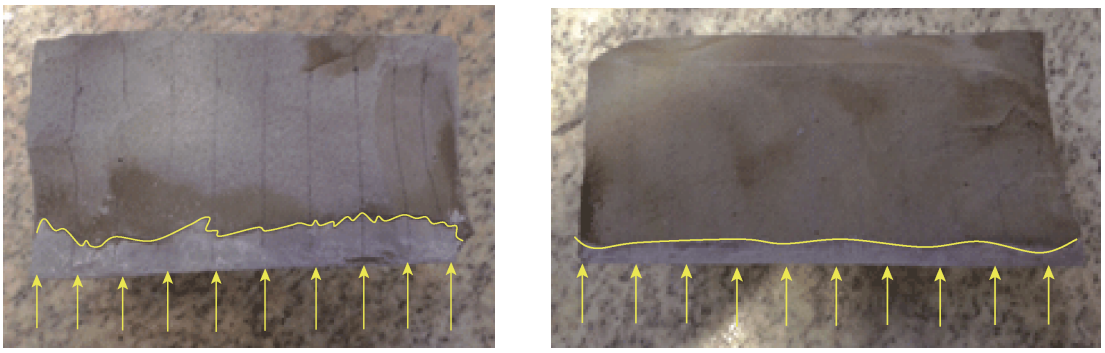
Fig. 8　Effects of carbon nanotubes on carbon dioxide diffusion in cement-based materials

3.2　碳纳米管对水泥基材料抗离子侵蚀的影响

目前，碳纳米管对水泥基材料抗离子侵蚀性能的相关研究结果并不一致。一部分研究结果表明碳纳米管可优化水泥基材料微观结构，减少渗入水泥基体的有害离子。而另一部分研究结果却表明碳纳米管促进了水泥基材料中有害离子的传输。

适量碳纳米管的掺加可优化水泥基材料的微观结构，降低有害离子在水泥基材料中的扩散系数，提高水泥基材料的抗离子侵蚀能力[116–118]。Wang 等人[96]测试了多壁碳纳米管的掺加对氯盐和硫酸盐侵蚀环境中水泥净浆抗离子侵蚀能力的影响。结果表明，当碳纳米管的掺量为水泥质量的 0.1%时，水泥净浆抗氯离子和硫酸根离子侵蚀的能力均显著提高，如图 9、图 10 所示。由图 9 可看出，碳纳米管增强水泥净浆的氯离子渗透深度明显减小。由图 10 可看出，适量碳纳米管的掺加提高了水泥净浆的抗硫酸盐侵蚀能力，尤其是当碳纳米管掺量为水泥质量的 0.10%时，水泥净浆的抗硫酸盐侵蚀能力提高幅度最大。Lu 等[95]研究了多壁碳纳米管掺量对混凝土氯离子扩散的影响。结果表明，当碳纳米管的掺量为水泥质量的 0.03%、0.05%和 0.10%时，氯离子扩散系数分别降低了 22.8%、24.0%、8.8%。Zhao[63]观察了水泥净浆在 Na_2SO_4 溶液中浸泡 7 d 的微观结构，发现未掺碳纳米管水泥净浆断面的水化产物较松散，而碳纳米管增强水泥净浆的断面结构更致密，C-S-H 凝胶显著增多。因此，适量碳纳米管的掺加可阻碍有害离子在水泥基材料中的扩散，提高水泥基材料的抗离子侵蚀能力。

碳纳米管对水泥基材料抗离子侵蚀的提高作用主要归因于以下方面：其一，碳纳米管可填充水泥



(a) Without CNTs (b) With CNTs

图 9 水泥净浆在氯盐环境中的渗透情况[96]

Fig. 9 Permeability of cement slurry in chlorine environment[96]

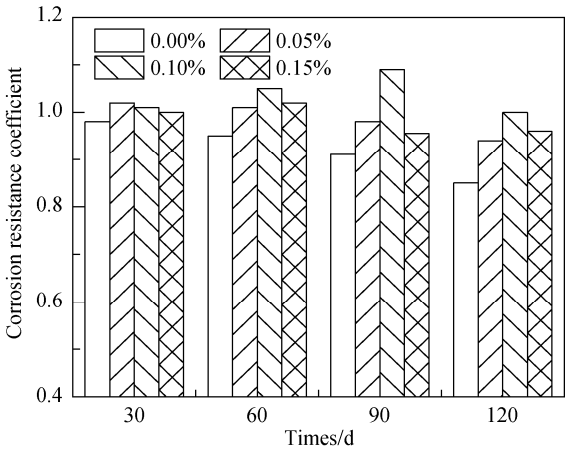


图 10 水泥净浆在 Na_2SO_4 溶液中的抗硫酸盐侵蚀能力[96]

Fig. 10 Resistance to sulfate attack of cement paste in Na_2SO_4 solution[96]

基体中的孔隙和微裂缝，从而阻碍有害离子的侵入。其二，当离子侵蚀产物在水泥基材料中发生膨胀性破坏时，碳纳米管优异的抗拉性能及其与水化产物间良好的粘结性能延缓了微裂缝的产生和扩展。其三，C-S-H 凝胶对氯离子有较好的物理吸附能力，且其吸附能力受 C-S-H 凝胶链长的影响，而钙离子可促进 C-S-H 凝胶链长的增加[116–118]；碳纳米管作为 C-S-H 凝胶的成核位点，不仅促进了 C-S-H 凝胶的生成，且由 2.1 节的分析可知，碳纳米管可吸附一定量的钙离子；因此，碳纳米管的掺加增加了 C-S-H 凝胶的链长，提高了 C-S-H 凝胶对氯离子的物理吸附能力，从而降低了氯离子对水泥基材料的侵蚀作用。最后，当碳纳米管掺量较少时，相邻管间可形成电容器效应，阻碍侵蚀性离子的传输，进一步提高了水泥基材料的抗离子侵蚀能力[119]。

然而，有一些研究也得到了不同的研究结果。Carriço[61]将不同种类的碳纳米管掺入混凝土，发现碳纳米管的掺加使混凝土的氯离子扩散系数仅降低了 12%，因此，Carriço 认为多壁碳纳米管的掺加对混凝土中的氯离子含量无显著影响。Camacho 等[91]测试了水泥净浆中钢筋的腐蚀电位和腐蚀速率，发现多壁碳纳米管的掺加提高了水泥净浆中的氯离子含量。Camacho 认为过量的碳纳米管对水泥净浆抗离子侵蚀能力产生了不利影响，且其影响因素主要可分为两方面。一方面，碳纳米管是一种优异的导电材料，过量碳纳米管的掺加降低了水泥基体的电阻率、提高了水泥基材料的导电性、加快了氯离子在水泥基材料中的传输速率；另一方面，碳纳米管与水泥基体中的钢筋形成了电偶效应，过量的碳纳米管进一步加速了水泥基材料中钢筋的锈蚀。李庚英[119]将掺量为水泥质量 0.5%的碳纳米管掺入混凝土并将其置于质量分数为 5%的 NaCl 溶液中，发现混凝土的开裂时间提前了 30 h，混凝土的耐腐蚀能力降低了 28%，主要原因为过量的碳纳米管在混凝土中形成了导电通路，加快了混凝土的腐蚀速度；此外，提高了混凝土的脆性，加速了混凝土的开裂。

3.3 碳纳米管对水泥基材料抗冻融破坏的影响

碳纳米管的掺加可提高水泥基材料的表层密实度，阻碍水分进入水泥基材料。在发生冻胀开裂时，碳纳米管的桥联作用可降低膨胀压力对水泥基材料的破坏，减少水泥基材料的质量损失，进而提高水泥基材料的抗冻融破坏能力。

Yakovlev 等[120]研究了混凝土在低温条件下的抗冻性能，发现多壁碳纳米管的掺加提高了混凝土的抗冻性能。Wang 等[121]将多壁碳纳米管掺入混凝土，并研究了混凝土在冻融环境下的损伤情况。当用聚丙烯酸钠分散的多壁碳纳米管掺量为水泥质量的 1.2%时，混凝土在冻融循环 300 次后的表面损伤最小，表明多壁碳纳米管的掺加提高了混凝土的抗冻融性能。张喜娥[122]将多壁碳纳米管掺入水泥净

浆，测试了水泥净浆在 300 次冻融循环后的质量损失率，发现不同掺量的多壁碳纳米管均能降低水泥净浆的质量损失率，且当多壁碳纳米管掺量为水泥质量的 0.1%时，水泥净浆的质量损失率最小，表明多壁碳纳米管的掺加提高了水泥净浆的抗冻融性能。Li[84]将多壁碳纳米管掺入水泥砂浆，并测试了水泥砂浆在 90 次冻融循环后的抗压强度。发现多壁碳纳米管的掺加显著提高了水泥砂浆在冻融环境下的抗压强度，减小了水泥砂浆的抗压强度损失率。

碳纳米管对水泥基材料抗冻融破坏能力的影响机理可归纳如下：首先，水泥基材料作为一种多孔材料具有较高的吸水性，而碳纳米管的掺加可提高水泥基体的表层密实度、降低水泥基材料的孔隙率，进而降低了水泥基材料的吸水率，从而有助于提高水泥基材料抗冻融性能[83,123]。其次，水泥基材料的大孔和毛细孔在冻融循环条件下，由于水结冰的冻胀作用而不断产生新裂缝，然而，凝胶孔中的水在低温条件下不易结冰，故凝胶孔比例越大，水泥基材料的抗冻融能力越强。碳纳米管的掺加细化了水泥基材料的孔隙，使有害孔比例减小、凝胶孔比例增大，因此减小了水结冰的冻胀作用对水泥基材料的破坏[47,124]。最后，在水泥基材料因冻胀作用开裂时，碳纳米管发挥桥联作用，将孔隙受到的膨胀压力负载转移，降低了冻胀作用对水泥基材料的破坏，减少了新裂缝的产生[70]。因此，碳纳米管提高了水泥基材料的抗冻融性能。

4　结束语

本文系统综述了近年来碳纳米管对水泥基材料微观结构及耐久性能影响的相关研究成果，主要结论可归纳如下：

1) 碳纳米管根据不同的成管方式可分为锯齿型、手性型和扶手椅型，根据不同的同心管层数可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。碳纳米管的分散方法有物理分散法和化学分散法，物理分散包括超声波法、高能球磨法和机械搅拌法；化学分散包括共价键分散法和非共价键分散法。

2) 碳纳米管可作为水泥水化的成核位点，促进水化产物生成，增加高密度 C-S-H 凝胶在水化产物中的比例，且对水泥水化速率产生一定影响。其次，碳纳米管可填充水泥基材料的孔隙，降低孔隙率、优化孔径分布。最后，碳纳米管可桥联水泥基材料的微裂缝，增强水泥基材料的薄弱部位，延缓微裂缝的扩展。

3) 碳纳米管的掺加可影响二氧化碳、侵蚀性离子及水分对水泥基材料的劣化作用。碳纳米管通过促进水化产物氢氧化钙的生成，延缓了水泥基材料的中性化；C-S-H 凝胶对氯离子有较好的物理吸附作用，碳纳米管的掺加促进了 C-S-H 凝胶的生成，因而提高了水泥基材料的抗离子侵蚀能力；碳纳米管的掺加细化了水泥基材料的孔隙，减小了水结冰产生的膨胀破坏，从而提高了水泥基材料的抗冻融破坏能力。此外，碳纳米管对水泥基材料孔结构的优化作用和微裂缝的桥联作用进一步提高了水泥基材料的耐久性能。

4) 目前，碳纳米管对水泥基材料微观结构及耐久性影响的相关研究结果在一些方面还不一致。碳纳米管对水泥基材料性能的影响机理也有待于更深入的研究。

参考文献:

[1] HAN B G, ZHANG L Q, ZENG S Z, et al. Nano-core effect in nano-engineered cementitious composites[J]. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2017, 95: 100–109.

[2] JIANG S, ZHOU D C, ZHANG L Q, et al. Comparison of compressive strength and electrical resistivity of cementitious composites with different nano- and micro-fillers[J]. Arch Civ Mech Eng, 2018, 18: 60–68.

[3] CHEN B C, JI T, HUANG Q W, et al. Review of research on ultrahigh performance concrete[J]. Arch Civ Eng, 2014, 31(3): 10–24.

[4] RUAN Y F, HAN B G, YU X, et al. Mechanical behaviors of nano-zirconia reinforced reactive powder concrete under compression and flexure[J]. Constr Build Mater, 2018, 162: 663–673.

[5] 王建雷, 赵云里, 和晓博, 等. 碳纳米管对混凝土性能的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(7): 2193–2197.
WANG Jianlei, ZHAO Yunli, HE Xiaobo, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2016, 35(7): 2193–2197.

[6] GESOGLU M, GTINEYISI E, ASAAD S D, et a1. Properties of low binder ultra-high performance cementitious composites: comparison of nanosilica and microsilica[J]. Constr Build Mater, 2016, 102(2): 706–713.

[7] LI G Y, WANG P M, ZHAO X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surfacetreated multi-walled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2005, 43(6): 1239–1245.

[8] BODNAROVA L, JAROLIM T, VALEK J, et a1. Selected properties of cementitous composites with Portland cements and blended Portland cements in extreme conditions[J]. Appl Mech Mater, 2014, 507(35): 443–448.

[9] SUN S W, YU X, HAN B G, et al. In situ growth of carbon nanotubes/carbon nanofibers on cement/mineral admixture particles: a review[J]. Constr Build Mater, 2013, 49: 835–840.

[10] FU Q, NIU D T, ZHANG J, et al. Dynamic compressive mechanical behaviour and modelling of basalt-polypropylene fibre-reinforced concrete[J]. Arch Civ Mech Eng, 2018, 18(3): 914–927.

[11] FU Q, NIU D T, LI D. Impact characterization and modelling of basalt–polypropylene fibre-reinforced concrete containing mineral

admixtures[J]. Cem Concr Compos, 2018, (93): 246–259.

[12] FU Q, NIU D T, ZHANG J, et al. Impact response of concrete reinforced with hybrid basalt-polypropylene fibers[J]. Powder Technol, 2018, 326: 411–424.

[13] CHAN L Y, ANDRAWES B. Finite element analysis of carbon nanotube/cement composite with degraded bond strength[J]. Comput Mater Sci, 2010, 47(4): 994–1004.

[14] LIU X, CHEN L, LIU A, et al. Effect of nano-CaCO3 on properties of cement paste[J]. Energy Procedia, 2012, 16: 991–996.

[15] ANJAN K CHATTERJEE. 纳米技术和可持续发展混凝土:独特的新兴组合(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(10): 1385–1395.
ANJAN K Chatterjee. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(10): 1385–1395.

[16] 李根深, 朱建平, 高戈. 二维纳米材料对水泥基材料性能影响的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(11): 3460–3466+3474.
LI Genshen, ZHU Jianping, GAO Ge. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2018, 37(11): 3460–3466+3474.

[17] PAUL, CHANDRA S, ROOYEN V, et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review[J]. Constr Build Mater, 2018, 189: 1019–1034.

[18] ESAWI A M K, FARAG M M. Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges[J]. Mater Des, 2007, 28(9): 2394–2401.

[19] TAN J M, WANG A G, SU W J. Mechanism of the Modified Carbon Nanotubes Toughening DSP Cement Mortar[J]. Appl Mech Mater, 2015, 723: 406–409.

[20] KONSTA-GDOUTOS M S, METAXA Z S, SHAH S P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials[J]. Cem Concr Compos, 2010, 40(7): 1052–1059.

[21] NOCHAIYA T, CHAIPANICH A. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(6): 1941–1945.

[22] 王培铭. 碳纳米管水泥基复合材料的力学性能和微观结构[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(1): 105–108.
WANG Peiming. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(1): 105–108.

[23] 李相国, 明添, 刘卓霖, 等. 碳纳米管水泥基复合材料耐久性及力学性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(5): 1497–1502.
LI Xiangguo, MING Tian, LIU Zhuolin, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2018, 37(5): 1497–1502.

[24] IIJIMA S. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. Nature. 1991, 354 (2): 56–58.

[25] BAUGHMAN R H, ZAKHIDOV A A, HEER W A D. Carbon nanotubes: The route towards applications[J]. Science, 2002, 297(5582): 787–792.

[26] SUDAN P, ZUTTEL A, MAURON P, et al. Physisorption of hydrogen in single-walled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2003, 41(12): 2377–2383.

[27] BETHUNE D, KLANG C, DE V M, et al. Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls[J]. Nature, 1993, 363(6430): 605–607.

[28] IIJIMA S, ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter[J]. Nature, 1993, 363(6430): 603–605.

[29] TYSON B M. Carbon nanotube and nanofiber reinforcement for improving the flexural strength and fracture toughness of Portland cement paste[D]. Texas A&M University, 2010.

[30] TREACY M M J, EBBESEN T W, GIBSON J M. Exceptional high Young' s modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. Nature, 1996, 381(6638): 678–679.

[31] FALVO M R, CLARY G J, TAYLOR R M, et al. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain[J]. Nature, 1997, 389(6642): 582–584.

[32] YU M F, LOURIE O, DYER M J, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load[J]. Science, 2000, 287(5453): 637–640.

[33] WONG E W, SHEEHAN P E, LIEBER C M. Nanobeam mechanics: elasticity strength and toughness of nanorods and nanotubes[J]. Science, 1997, 277: 1971–1975.

[34] JIN Z, PRAMODA K P, XU G, et al. Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composites[J]. Chem Phys Lett, 2001, 337(1/2): 43–47.

[35] 梅辉, 肖珊珊, 白强来, 等. 电泳沉积时间和热处理对碳纳米管增强 C/SiC 复合材料力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(12): 1479–1486.
MEI Hui, XIAO Shanshan, BAI Qianglai, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(12): 1479–1486.

[36] 廖宁, 李亚伟, 桑绍柏. 添加硅和硅微粉氧化铝–碳纳米管耐火材料的制备与性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(3): 433–440.
LIAO Ning, LI Yawei, SANG Shaobai. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(3): 433–440.

[37] LIU Z, TAHAKMAN S, WELSHER K, et a1. Carbon nanotubes in biology and medicine: in vitro and in vivo detection imaging and drug delivery[J]. Adv Nano Res, 2009, 2(2): 85–120.

[38] KUZNETZOV A A, LEE S B, ZHANG M, et a1. Electron field emission from transparent muhiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays[J]. Carbon, 2010, 48(1): 41–46.

[39] LAHIRI I, SEELABOYINA R, HWANG J Y, et a1. Enhanced field emission from multi-walled carbon nanotubes grown on pure copper substrate[J]. Carbon, 2010, 48(5): 1531–1538.

[40] KAEMPGEN M, CHAN C K, MA J, et a1. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes[J]. Int Nano Lett, 2009, 9(5): 1872–1876.

[41] MAKAR J M, BEAUDOIN J J. Carbon nanotubes and their application in the construction industry[C]. In: 1st International symposium on nanotechnology in construction, Paisley, Scotland, 2004: 3331–3344.

[42] 刘巧玲. 碳纳米管增强水泥基复合材料多尺度性能及机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.
LIU Qiaoling. Multi-scale properties and mechanism of carbon nanotubes/cement nanocomposites (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2015.

[43] 韩瑜. 碳纳米管的分散性及其水泥基复合材料力学性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
HAN Yu. Dispersion of carbon nanotubes and mechanical properties of cement-based composites (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2013.

[44] HUNASHYAL A, BANAPURMATH N, JAIN A, et a1. Experimental investigation on the effect of multi-walled carbon nanotubes and nano-SiO2 addition on mechanical properties of hardened cement pastel[J]. Adv Mater, 2014, 3(5): 45–51.

[45] AL-RUB R K A, ASHOUR A I, TYSON B M. On the aspect ratio effect of muhiwalled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites[J]. Constr Build Mater, 2012, 35(10): 647–655.

[46] GREEN M J. Analysis and measurement of carbon nanotube dispersions: nano dispersion versus macro dispersion[J]. Polym Int,

2010, 59(10): 1319–1322.

[47] SOBOLKINA A, MECHTCHERINE V, KHAVRUS V, et al. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix[J]. Cem Concr Compos, 2012, 34(10): 1104–1113.

[48] SZLEIFER I, YERUSHALMI R R. Polymers and carbon nanotubes dimensionality, interactions and nanotechnology[J]. Polymer, 2005, 46(19): 7803–7818.

[49] SINGH A P, GUPTA B K, MISHRA M, et a1. Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties[J]. Carbon, 2013, 56: 86–96.

[50] MATERAZZI A L, UBERTINI F, DALESSANDRO A. Carbon nanotube cement-based transducers for dynamic sensing of strain[J]. Cem Concr Compos, 2013, 37(1): 2–11.

[51] YU X, KWON E. A corbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties[J]. Smart Mater Struct, 2009, 18(5): 1–5.

[52] EBBESEN T W, HIURA H, BISHER M E, et a1. Decoration of carbon nanotubes[J]. Adv Mater, 1996, 8(2): 155–157.

[53] CWIRZEN A, HABERMEHL-CWIRZEN K, NASIBULIN A G, et al. SEW/AFM studies of cementitious binder modified by MWCNT and nanosized Feneedles[J]. Mater Charact, 2009, 60(7): 735–740.

[54] EITAN A, JIANG K, DUKES D, et al. Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: toward the tailoring of the interface in polymer composites[J]. Chem Mater, 2003, 15(16): 3198–3201.

[55] GOJNY FH, NASTALCZYK J, ROSLANIEC Z, et al. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites[J]. Chem Phys Lett, 2003, 370(5): 820–824.

[56] DATAYUK V, KALYVA M, PAPAGELIS K, et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2008, 46(6): 833–840.

[57] RAVINDRAN S, CHAUDHARY S, COLBUM B, et al. Covalent coupling of quantum dots to multiwalled carbon nanotubes for electronic device applications[J]. Nano Lett, 2003, 3(4): 447–453.

[58] 朱洪波, 王培铭, 李晨, 等. 多壁碳纳米管在水泥浆中的分散性[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(10): 1431–1436.
ZHU Hongbo, WANG Peiming, LI Chen, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(10): 1431–1436.

[59] TYSON B M, ABU A L. Carbon Nanotubes and carbon nanofibers for enhancing the mechanical properties of nanocomposite cementitious materials[J]. J Mater Civ Eng, 2011, 23(7): 1028–1035.

[60] CUI H, YANG S, MEMON S. Development of carbon nanotube modified cement paste with microencapsulated phase-change material for structural-functional integrated application[J]. Int J Mol Sci, 2015, 16(4): 8027–8039.

[61] CARRIO A, BOGAS J A, HAWREEN A, et al. Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 164: 121–133.

[62] MAKAR J M, MARGESON J C. LUH J. Carbon nanotube/cement composites–early results and potential applications[C]//Proceedings of the 3rd International Conference on Construction Materails: Performance, Innovations and Structural Implications, Vancouver, BC, Canada, 2005: 1–10.

[63] 赵晋津, 任书霞, 吕臣敬, 等. 碳纳米管对硅酸盐水泥耐腐蚀性的影响研究[J]. 石家庄铁道大学学报: 自然科学版, 2013, 26(2): 88–91.
ZHAO Jinji, REN Shuxia, LV Chenjing, et al. J Shijiazhuang Tiedao Univ: Nat Sci (in Chinese), 2013, 26(2): 88–91.

[64] MAKAR J M, CHAN G W. Growth of cement hydration products on single walled carbon nanotubes[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 92(6): 1303–1310.

[65] 陈星宇. 改性碳纳米管增强水泥基复合材料的力学性能及微观研究[D]. 郑州: 中原工学院, 2018.
CHEN Xingyu. Mechanical properties and microscopic of modified carbon nanotubes reinforced cement composites (in Chinese, dissertation). Zhengzhou: Zhongyuan University of Technology, 2018.

[66] NAQI A, ABBAS N, ZAHRA N, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on the strength development of cementitious materials[J]. J Mater Res Technol, 2018: 492–501.

[67] PETRUNIN S, VAGANOV V, RESHETNIAK V, et al. Influence of Carbon Nanotubes on the Structure Formation of Cement Matrix[C]// 2nd International Conference on Innovative Materials, Structures and Technologies, Bristol: IOP Publishing Ltd, 2015.

[68] BABAK F, ABOLFAZL H, ALIMORAD R, et al. Predicting the Impact of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Cement Hydration Products and Durability of Cementitious Matrix Using Artificial Neural Network Modeling Technique[J]. The Scientific World Jo, 2013, 2013: 1–8.

[69] KANG S T, SEO J Y, PARK S H. The characteristics of CNT/Cement composites with acid-treated MWCNTs[J]. Adv Mater Sci Eng, 2015, 6: 1–9.

[70] PARVEEN S, RANA S, FANGUEIRO R. A Review on Nanomaterial Dispersion, Microstructure, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube and Nanofiber Reinforced Cementitious Composites[M]. Hindawi Publishing Corp, 2013, 2013: 710175.

[71] MAKAR J M. The Effect of SWCNT and Other Nanomaterials on Cement Hydration and Reinforcement [M]. Nanotechnology in Civil Infrastructure, 2011: 103–130.

[72] SHAH S P, KONSTA-GDOUTOS M, METAXA Z, et al. Nanoscale modifification of cementitious materials[M]. Nanotechnology in construction 3, Springer, 2009: 125–130.

[73] PARVEEN S, RANA S, FANGUEIRO R, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique[J]. Cem Concr Res, 2015, 73: 215–227.

[74] DAINIUS L, INA P, GIEDRIUS G, et al. The effect of multi-walled carbon nanotubes on the rheological properties and hydration process of cement pastes[J]. Constr Build Mater, 2018, 189: 947–954.

[75] TAFESSE M, KIM H K. The role of carbon nanotube on hydration kinetics and shrinkage of cement composite[J]. Compos B Eng, 2019, 169: 55–64.

[76] 施韬, 杨泽平, 郑立炜. 碳纳米管改性水泥基复合材料早龄期水化反应的傅里叶红外光谱[J]. 复合材料学报, 2017, 34(3): 653–660.
SHI Tao, YANG Zeping, ZHENG Liwei. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2017, 34(3): 653–660.

[77] MUSSO S, TULLIANI J M, FERRO G. Inflfluence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites[J]. Compos Sci Technol, 2009, 69(11): 1985–1990.

[78] AMIN M S, El-GAMAL S M A, HASHEM F S. Fire resistance and mechanical properties of carbon nanotubes-lay bricks wastes (Homra) composites cement[J]. Constr Build Mater, 2015, 98: 237–249.

[79] FAKHIM B, HASSANI A, RASHIDI A, et al. Preparation and microstructural properties study on cement composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes[J]. J Compos Mater, 2015, 49(1): 85–98.

[80] ZOU B, CHEN S J, KORAYEM A H, et al. Effect of ultrasonication

energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes[J]. Carbon, 2015, 85: 212–220.

[81] SHAH S P. Exploration of fracture characteristics, nanoscale properties and nanostructure of cementitious matrices with carbon nanotubes and carbon nanofibers[C]//Proceedings of FraMCoS-7, Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures-Recent Advances in Fracture Mechanics of Concrete, Korea Concrete Institute, 2010: 9–12.

[82] WANG B M, YU H, LIU S. Effect of high dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites[J]. Constr Build Mater, 2013, 46: 8–12.

[83] HAN B G, YANG Z X, SHI X M, et al. Transport properties of carbon-nanotube/cement composites[J]. J Mater Eng Perform, 2013, 22(1): 184–189.

[84] LI W W, JI W M, WANG Y C, et al. Investigation on the mechanical properties of a cement-based material containing carbon nanotube under drying and freeze-thaw conditions[J]. Materials, 2015, 8(12): 8780–8792.

[85] HU Y, LUO D, LI P, et al. Fracture toughness enhancement of cement paste with multi-walled carbon nanotubes[J]. Constr Build Mater, 2014, 70: 332–338.

[86] 王梦博. 碳纳米管水泥基复合材料的力学与抗渗透性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
WANG Mengbo. Research on Mechanicsm and impervious behavious of cement based composites with carbon nanotube (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.

[87] XU. S L, LIU J T, LI Q H. Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste[J]. Constr Build Mater, 2015, 76: 16–23.

[88] KORDKHEILI H Y, HIZIROGLU S, FARSI M. Some of the physical and mechanical properties of cement composites manufactured from carbon nanotubes and bagasse fiber[J]. Mater Des, 2012, 33: 395–398.

[89] LOW K L, ZEIN S H S, TAN S H, et al. The effect of interfacial bonding of calcium phosphate cements containing bio-mineralized multi-walled carbon nanotube and bovine serum albumin on the mechanical properties of calcium phosphate cements[J]. Ceram Int, 2011, 37(7): 2429–2435.

[90] CHAIPANICH A, NOCHAIYA T, WONGKEO W, et al. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–fly ash cement composites[J]. Mater Sci Eng: A, 2010, 527(4-5): 1063–1067.

[91] CAMACHO M C, GALAO O, BAEZA F J, et al. Mechanical properties and durability of CNT cement composites [J]. Materials, 2014, 7(3): 1640–1651.

[92] 吴辰. 碳纳米管(CNTs)水泥砂浆复合材料实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
WU Chen. Experimental research of cement mortar reinforced by carbon nanotubes (in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2013.

[93] MACIEJ S. Mechano-physical properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement paste after thermal load[J]. Nanomaterials, 2017, 7(9): 267–289.

[94] CUI X, HAN B G, ZHENG Q F, et al. Mechanical properties and reinforcing mechanisms of cementitious composites with different types of multiwalled carbon nanotubes[J]. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2017, 103: 131–147.

[95] LIU L L, DONG O, WEI T X. Mechanical properties and durability of ultra high strength concrete incorporating multi-walled carbon nanotubes[J]. Materials, 2016, 9(6): 419.

[96] WANG B M, LIU S, Han Y, et al. Preparation and durability of cement-based composites doped with multi-walled carbon nanotubes[J]. Nanosci Nanotechnol Lett, 2015, 7(5): 411–416.

[97] CHOWDHURY S C, HAQUE B Z, OKABE T, et al. Modeling the effect of statistical variations in length and diameter of randomly oriented CNTs on the properties of CNT reinforced nanocomposites[J]. Compos Part B: Eng, 2012, 43(4): 1756–1762.

[98] CHEN S J, ZOU B, COLLINS F, et al. Predicting the influence of ultrasonication energy on the reinforcing efficiency of carbon nanotubes[J]. Carbon, 2014, 77: 1–10.

[99] PARVEEN S, RANA S, FANGUEIRO R, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique[J]. Cem Concr Res, 2015, 73: 215–217.

[100] RUAN Y F, HAN B G, YU X, et al. Carbon nanotubes reinforced reactive powder concrete[J]. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2018, S1359835X18302537.

[101] 刘巧玲, 孙伟, 马正先, 等. 碳纳米管对硅灰/水泥砂浆力学和2D-3D 微结构性能的影响(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(10): 1266–1273.
LIU Qiaoling, SUN Wei, MA Zhengxian, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(10): 1266–1273.

[102] COLLINS F, LAMBERT J, DUAN WH. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures[J]. Cem Concr Compos, 2012, 34(2): 201–207.

[103] LIU Q L, SUN W, JIANG H, et al. Effects of carbon nanotubes on mechanical and 2D-3D microstructure properties of cement mortar[J]. J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed, 2014, 29(3): 513–517.

[104] CUI H Z, JIN Z Y, ZHENG D P, et al. Effect of carbon fibers grafted with carbon nanotubes on mechanical properties of cement-based composites[J]. Constr Build Mater, 2018, 181: 713–720.

[105] MA H, TIAN Y, LI Z. Interactions between organic and inorganic phases in PA and PU/PA-modified-cement-based materials[J]. J Mater Civ Eng, 2011, 23: 1412–1421.

[106] HOU D, LU Z, LI X, et al. Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: Structure, dynamics and reinforcement mechanisms[J]. Carbon, 2017, 115: 188–208.

[107] ZHANG R L, LIU Y, HUANG Y D, et al. Effect of particle size and distribution of the sizing agent on the carbon fibers surface and interfacial shear strength (IFSS) of its composites[J]. Appl Surf Sci, 2013, 287: 423–427.

[108] HE X, WANG C, TONG L, et al. Direct measurement of grafting strength between an individual carbon nanotube and a carbon fiber[J]. Carbon, 2012, 50(10): 3782–3788.

[109] MA L, MENG L, WU G, et al. Effects of bonding types of carbon fibers with branched polyethyleneimine on the interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy resin composites[J]. Compos Sci Technol, 2015, 117: 289–297.

[110] LIU X Y, SONG Y, LI C M, et al. Effects of carbon nanotubes grafted on a carbon fiber surface on their interfacial properties with the matrix in composites[J]. Carbon, 2013, 55(6): 377.

[111] KAMAE T, DRZAL L T. Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber-matrix interphase-Part I: The development of carbon nanotube coated carbon fibers and the evaluation of their adhesion[J]. Compos A Appl Sci Manuf, 2012, 43(9): 1569–1577.

[112] ESCOBAR M, PAOLO A. Carbon dioxide uptake by concrete reinforced with carbon nanotubes[C]//In International Conference Ocean Offshore Arctic Engineering, 2013: 1–5.

[113] 刘颐. 碳纳米管对水泥砂浆抗碳化与氯盐侵蚀的试验研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2015.
LIU Yi. Experimental study on the ability of anti-carbonation and chloride corrosion of cement mortar by CNTs (in Chinese, dissertation). Shenzhen: Shenzhen University, 2015.

[114] 赵铁军, 朱金铨, 冯乃谦. 混凝土孔隙分析中的表征参数[C]. 全国水泥基复合材料科学与技术学术讨论会, 北京, 1999: 99–102.
ZHAO Tiejun, ZHU Jinquan, FENG Naiqian. Characterization parameters in pore analysis of concrete [C]// National symposium on cement-based composites science and technology, Beijing, 1999: 99–102.

[115] 牛荻涛, 元成方, 陈娜, 等. 碳化对混凝土微观结构的影响[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(4): 687–691.
NIU Ditao, YUAN Chengfang, CHEN Na, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2013, 32(4): 687–691.

[116] 勾密峰, 管学茂, 孙倩. 水化硅酸钙对氯离子的吸附[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(3): 363–368.
GOU Mifeng, GUAN Xuemao, SUN Qian. J Build Mater (in Chinese), 2015, 18(3): 363–368.

[117] 张林松, 左晓宝, 汤玉娟, 等. 水泥净浆中氯离子和钙离子耦合传输模型及数值模拟[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(2): 184–191.
ZHANG Linsong, ZUO Xiaobao, TANG Yujuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(2): 184–191.

[118] 王小刚, 史才军, 何富强, 等. 氯离子结合及其对水泥基材料微观结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2): 187–198.
WANG Xiaogang, SHI Caijun, HE Fuqiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(2): 187–198.

[119] 李庚英, 王中坤. 碳纳米管对钢筋混凝土耐氯盐腐蚀性能的影响[J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2018, 46(3): 103–107.
LI Gengying, WANG Zhongkun. J HuaZhong Univ Sci (in Chinese), 2018, 46(3): 103–107.

[120] YAKOVLEV G, PERVUSSHIN G, IRINA M, et al. Modification of construction materials with multi-walled carbon nanotubes[J]. Proc Eng, 2013, 57: 407–413.

[121] WANG X G, RHEE I, WANG Y, et al. Compressive strength, chloride permeability, and freeze-thaw resistance of MWNT concretes under different chemical treatments[J]. Sci World J, 2014, 2014: 1–8.

[122] 张喜娥. 碳纳米管水泥基复合材料的力学性能和抗冻性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(9): 2686–2690.
ZHANG Xi-e. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2015, 34(9): 2686–2690.

[123] KHATER H M, ABDE G H A. Characterization of alkali activated geopolymer mortar doped with MWCNT[J]. Constr Build Mater, 2016, 102: 329–337.

[124] PENTTALA V. Freezing-induced strains and pressures in wet porous materials and especially in concrete mortars[J]. Adv Cem Based Mater, 1998, 7(1): 8–19.