第 49 卷第 11 期
2021 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 11
November，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200941

碳纳米管增强水泥净浆的动态力学特性

王 超[1]，蔚立元[1]，杜明瑞[2]，苏海健[1]，吴疆宇[1]，葛 云[1]

(1. 中国矿业大学深部岩土力学与地下工程国家重点实验室，江苏 徐州 221116；
2. 郑州大学水利科学与工程学院，郑州 450001)

摘 要：利用分离式 Hopkinson 压杆(SHPB)装置对不同掺量(占水泥的质量分数)碳纳米管(CNTs)的水泥净浆试样在冲击荷载下的动力学特性展开研究，并利用扫描电子显微镜揭示了含 CNTs 水泥净浆的微观形貌特征。结果表明：在恒定冲击荷载下，试样的动态抗压强度、弹性模量和峰值韧度均随 CNTs 掺量的增加呈现出先增加后减小的趋势；CNTs 掺量为 0.1%时，三者达到最大值，与空白对照试样相比，其增幅分别为 34.1%、70.0%和 15.4%；试样的破坏程度表现出相反的变化规律，0.1%CNTs 掺量的试样破碎程度最低，分形维数较空白试样减小了 22.3%；适量的 CNTs 可改善水泥基体的孔径分布，对孔洞、裂缝进行填充与桥接，使其更加致密，但当其掺量过高极易发生团聚，降低基体的力学性能。

关键词：碳纳米管；水泥净浆；Hopkinson 压杆；动态力学特性；微观结构
中图分类号：TU398.9　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)11–2486–08
网络出版时间：2021–10–11



Dynamic Mechanical Properties of Carbon Nanotubes Enhanced Cement Paste

WANG Chao[1], *YU Liyuan*[1], *DU Mingrui*[2], *SU Haijian*[1], *WU Jiangyu*[1], *GE Yun*[1]

(1. State Key Laboratory for Geomechanics and Deep Underground Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;
2. School of Water Conservancy Engineering, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou, 450001, China)

Abstract: The dynamic characteristics of cement paste samples with different contents (mass ratio to cement) of carbon nanotubes (CNTs) under impact loads were investigated by a split Hopkinson pressure bar (SHPB) apparatus, and the microscopic characteristics of cement paste with CNTs were revealed by scanning electron microscopy. The results show that the dynamic compressive strength, elastic modulus and peak toughness of the samples all firstly increase and then decrease with the increase of CNTs content. When the CNTs content is 0.10%, the three samples reach the maximum values, and the increments are 34.1%, 70.0%, and 15.4%, respectively. However, the damage degree of the sample shows an opposite change law. The sample with 0.10% CNTs content has the lowest degree of crushing, and the fractal dimension is reduced by 22.3%, compared to the blank sample. Adding an appropriate amount of CNTs can improve the pore size distribution of cement matrix, and fill and bridge pores and cracks to make it denser, but the excessive amount of CNTs addition can cause aggregation and deteriorate the mechanical properties of cement-based composites.

Keywords: carbon nanotubes; cement paste; split Hopkinson pressure bar; dynamic mechanical properties; microstructure

水泥是各类基础设施建设中常用的材料之一。进入 21 世纪，各类基础设施的耐用性、可持续性越来越受到人们的重视[1]，这对水泥基材料的性能提出了更高要求，大型桥梁、高层建筑、海上平台[2]、核电站安全壳、军事防御体等建筑物不仅需要承受静态载荷，有时还受到高强度的动载冲击作用[3]，提高水泥基材料的动力学性能对进一步维护建筑体的安全稳定性而言有重要意义。水泥基材料是典型

收稿日期：2020–12–21。　修订日期：2021–02–20。
基金项目：国家自然科学基金项目(52179118，51908515，4277240)。
第一作者：王 超(1996—)，男，硕士研究生。
通信作者：蔚立元(1982—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–12–21.　**Revised date:** 2021–02–20.
First author: WANG Chao (1996–), male, Master candidate.
E-mail: wangchao96929@163.com
Correspondent author: YU Liyuan (1982–), male, Ph. D., Professor.
E-mail: yuliyuan@cumt.edu.cn

的硬脆性材料，抗拉强度低，抗裂性差，受到动力冲击时极易发生断裂[4]。

针对这一问题，国内外诸多学者从提高水泥基材料的韧性入手，结合纤维类材料等提高普通水泥基材料的动态力学性能，取得了良好效果。例如：20 世纪末 Victor Li 等[5–6]采用乱向短纤维增强水泥基材料的韧性，结果表明极限拉应变可达 5%，抗冲击性能提高了约 30%；徐世烺等[7–8]、李庆华等[9]和李贺东等[10]以聚乙烯醇纤维作为增强材料制备出超高韧性水泥基复合材料，结果表明聚乙烯醇纤维不仅能够提高水泥基材料的抗拉、抗弯、抗压、抗裂、抗冻耐久性能，还能够在一定程度上改善动力学性能；张娜等[11]发现玄武岩纤维增强水泥基材料的动态压缩强度和动态拉伸强度随纤维掺量的增加而增加，增幅最大分别可达 13.7%、42.6%；陈猛等[12]测试了岩石–钢纤维混凝土复合层试件的动态压缩性能，发现钢纤维能够提高试件的动态抗压强度和耗散能。

水泥、混凝土等材料发生冲击时与内部微裂隙的扩展发育密切相关[13]。研究表明，纤维材料能传递基体中薄弱部位的应力，减小裂缝尖端的应力集中，从而有效抑制裂纹的扩展，提高材料的动力学性能。但纤维材料只对大尺度的裂缝产生作用，基体内的微小裂缝无法得到改善。随着纳米科学的发展，更高性能的纳米级增强材料引起了国内外大批学者的兴趣。碳纳米管(CNTs)是一种典型的一维纳米材料，呈纤维状，直径仅为纳米级，自身具有极大的比表面积和优异的力学、电磁学和化学稳定性[14–16]。CNTs 优异的物理力学特性[17]吸引了大批学者将其掺入水泥中制备高性能水泥。例如：王中坤等[18]研究了碳纳米管/聚乙烯醇纳米胶体乳液对混凝土干缩性能的影响，研究表明少量的 CNTs/PVA(聚乙烯醇)能提高混凝土的抗拉强度，降低干缩性能。李庚英等[19]利用扫描电镜对含 CNTs 的水泥砂浆的微观结构进行了分析，结果显示 CNTs 能够降低基体的孔隙率，改善孔隙结构，提高水泥砂浆的抗压强度和抗折强度。刘巧玲等[20]利用纳米压痕技术发现添加 CNTs 可使水泥基材料中低密度 C–S–H 凝胶的体积分数减小，高密度 C–S–H 凝胶的体积分数增加，从而可增强其内部的胶结作用。

目前，针对 CNTs 在水泥浆体中的分散性、增强水泥基材料的准静态力学性能及微结构性能等方面已做了大量的工作，但关于 CNTs 对水泥基材料动力学性能影响的研究尚不多见。CNTs 的桥接作用和抽出行为能有效抑制水泥基体的开裂[21]，因而采用 CNTs 提高普通水泥的动力学性能从理论上来说是可行的，但尚需进一步研究。因此，本研究中利用分离式 Hopkinson 压杆(SHPB)系统对掺加 CNTs 的水泥净浆试样进行固定压力下的单轴压缩冲击试验，分析了动态抗压强度、弹性模量、峰值韧度、破坏形态等动力学参数随 CNTs 掺量的变化规律，并通过微观形貌观察和压汞试验对其微观结构特征进行研究，揭示了 CNTs 的作用机理。

1　实验

1.1　原材料及试样制备

普通硅酸盐水泥(型号 P·O 42.5)购于江苏省徐州市淮海中联水泥有限公司。聚羧酸高性能减水剂(型号 PC-1030)和多壁碳纳米管(MWCNT-10)购于苏州兴邦化学建材有限公司。聚羧酸高性能减水剂用作表面活性剂，提高碳纳米管在水溶液中的分散程度。多壁碳纳米管由化学气相沉积法制备而成，其性能参数如表 1 所示。

表 1　多壁碳纳米管性能指标

Table 1　Performance index of muliti-wall carbon nanotubes

Model	Diameter/ nm	Length/ μm	Purity/ %	Special surface area/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
MWCNT-10	7–15	5–15	＞97	250–500

碳纳米管直径小、比表面积大，其间存在着强大的 van der Waals 力作用，因此自然状态下的碳纳米管呈团聚状态[22]。为了充分发挥碳纳米管的力学增强作用，需要先将其分散开来。因此，首先采用超声分散法制备碳纳米管水分散液。

将聚羧酸高性能减水剂按配比搅拌溶解于水中形成减水剂溶液，再将定量的 CNTs 粉末加入减水剂溶液中摇晃搅拌 60 s，然后对溶液进行累计 15 min 的超声处理，使 CNTs 分散均匀。超声功率为 500 W。同时采用冰浴法控制溶液温度，避免其温度过高。制备完成的 CNTs 水分散液呈均匀黑色的不透明液体，无泡沫等杂质。将其倒入称量好的水泥粉体中，并快速搅拌 7 min。其中 CNTs 掺量分别为：0.05% (占水泥质量的百分比，下同)、0.10%、0.15%和 0.20%。净浆的水灰比为 0.35。

将拌合均匀的水泥净浆倒入内壁直径为 50 mm，高度为 120 mm 的钢制模具中，并进行振捣以消除气泡。振捣完成后将其放置在养护箱[温度(25±1) ℃，相对湿度 95%以上]内养护 24 h 后脱模、

编号，然后继续养护 27 d。养护结束后将试件取出，进行切割，打磨，保证试样端部加工精度满足试验要求(平行度小于±0.02 mm，平整度小于±0.05 mm)。制成的试样几何尺寸为 ϕ50 mm×25 mm。含空白对照组在内共有 5 组试样，每组 3 个。

表 2　净浆配合比

Table 2　Mix proportions of paste　*m*/g

Cement	Water	PC	CNTs
100	35	0.5	0
100	35	0.5	0.05
100	35	0.5	0.10
100	35	0.5	0.15
100	35	0.5	0.20

PC is Portland cement.

1.2　动态冲击实验

用 Hopkinson 压杆(SHPB)测试材料动力学特性[23]。SHPB 系统由驱动系统、压杆测试系统和信号采集系统组成。子弹、入射杆、透射杆和吸收杆的材质均为高强度合金钢，弹性模量为 206 GPa，密度 7 850 kg/m^3；纵波波速 5 190 m/s；子弹长度为 500 mm；入射杆、透射杆长度均为 3 000 mm。

为了降低应力波在入射杆中传播时的弥散效应和端面摩擦效应，在子弹与入射杆之间加入直径 10 mm、厚 2 mm 的橡胶片作为整形器，同时在试样两端涂抹适量的凡士林。驱动气压固定为 0.1 MPa。

SHPB 装置加载与测试基于 2 个基本假定：压杆一维应力假设和试件应力应变均匀假定[24]。因此，由应变片测得的脉冲信号可以推算出试件应力、应变及应变率。由三波法可得：

$$\left.\begin{aligned}\dot{\varepsilon}&=\frac{C_0}{L_S}\left[\varepsilon_i(t)-\varepsilon_r(t)-\varepsilon_t(t)\right]\\ \varepsilon&=\frac{C_0}{L_S}\int_0^t\left[\varepsilon_i(t)-\varepsilon_r(t)-\varepsilon_t(t)\right]\mathrm{d}t\\ \sigma&=\frac{A_0}{2A_S}E_0\left[\varepsilon_i(t)+\varepsilon_r(t)+\varepsilon_t(t)\right]\end{aligned}\right\}\quad(1)$$

式中：$\varepsilon_i(t)$、$\varepsilon_r(t)$、$\varepsilon_t(t)$分别为应变片测得的入射波，反射波和透射波脉冲信号；E_0、A_0 和 C_0 分别为压杆材料的弹性模量，压杆的横截面积和压杆的纵波波速；A_S 和 L_S 是试件的原始横截面积和长度。图 1 给出了整形后的信号波曲线，$\varepsilon_t(t)$与$\varepsilon_i(t)+\varepsilon_r(t)$曲线基本吻合，说明试样动态受力平衡，内部应力均匀，保证了试验结果的可靠性。

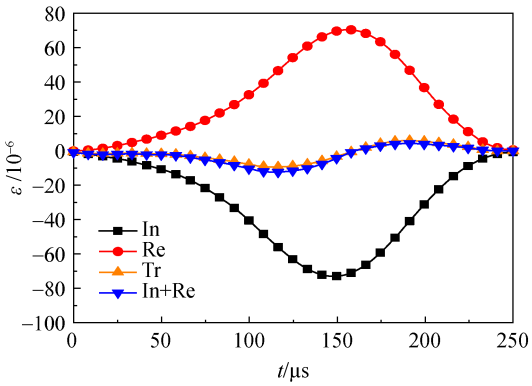


图 1　动态受力平衡校核

Fig. 1　Dynamic force balance check

1.3　微观形貌观察

采用 FEI Quanta TM 250 型扫描电子显微镜(SEM)对水泥净浆试样的微观结构进行观测。电压为 25 kV。在破碎试样中挑选体积不大于 5 mm×5 mm×5 mm 的试块，在观测面均匀喷涂金膜。

1.4　孔结构分析

采用 Micromeritics 公司生产的 AutoPore V9620 型压汞仪分析样品的孔结构。试验前将试样浸泡在无水乙醇中终止水化，然后将其置于干燥箱中 50 ℃烘干。测试时压力从 0 逐渐增加至 414 MPa。

2　结果与讨论

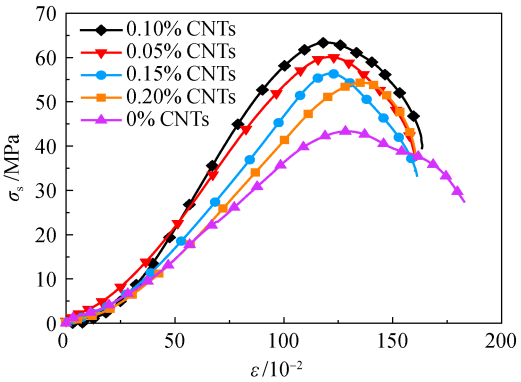
2.1　动态冲击

2.1.1　应力应变曲线　不同掺量 CNTs 的水泥净浆试样在驱动气压 0.1 MPa 下进行 SHPB 冲击试验时，每种掺量典型试样的应力应变曲线如图 2 所示。

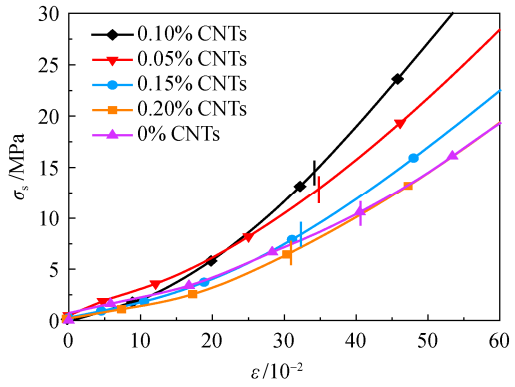
在达到峰值应力之前，不同掺量 CNTs 试样的应力–应变曲线变化特征基本相同，可以分为 3 个阶段。1) 压密阶段：曲线呈下凹状增长，试样内部孔隙与裂缝被压密闭合[25]，不含 CNTs 的空白对照试样应变达到 0.4%左右时结束此阶段，而添加了 CNTs 的试样应变普遍低于 0.4% (如图 2b 所示)，这说明添加 CNTs 能够使基体结构更密实。2) 线弹性阶段：曲线近似为直线，含 CNTs 的试样斜率明显高于空白对照试样。3) 塑性屈服阶段：曲线斜率逐渐降低，降为 0 后应力达到峰值。

在峰值应力之后，试样的应力-应变曲线表现出不同的变化趋势：空白对照试样曲线出现应变软化阶段，下降较缓慢；含 CNTs 的试样曲线下降较快，部分试样末端应变不再有增加的趋势。这种差别是由两者破坏形式的不同导致的：

在相同大小的冲击压力下，空白对照试样内部参与变形破坏的微裂纹数量较多，宏观破坏面较多，试样软化变形严重，因此应变量不断增加。含 CNTs 的试样由于动态承载能力更强，只有少量微裂隙扩展贯通形成主裂纹造成宏观破坏，试样的破碎块度较大，也就是说驱动气压 0.1 MPa 对于这些试样来说过小，峰后的冲击加载力不足以使试样持续变形破碎，因此曲线下降较快，应变停止增加。



(a) Complete stress-strain curves



(b) Stress-strain curves before the strain reaches 0.5%

图 2　水泥净浆试样的动态应力–应变(σ–ε)曲线

Fig. 2　Dynamic stress -strain (σ–ε) curves of cement paste samples

2.1.2　动态抗压强度与弹性模量　　图 3 展示了试样的动态抗压强度(σ_d)和动态弹性模量(E_d)随 CNTs 掺量变化的情况。由图 3 可知，当 CNTs 掺量低于 0.10%时，试样的动态抗压强度随 CNTs 掺量的增加而增加。与不含 CNTs 的试样相比较，CNTs 掺量为 0.05%和 0.10%时的试样平均动态抗压强度分别提高了 27.4%和 34.1%。适量的 CNTs 能大幅度提升水泥净浆力学性能的原因主要是：一方面，CNTs 在水泥水化过程中具有成核作用，能够诱导高密度水化产物生成，促进水化产物之间的联接，使基体的微观结构更致密[26]；另一方面，CNTs 还能对基体内部的微裂隙起到桥接作用，延缓或抑制裂缝的扩展，从而使材料具有更优良的力学特性[27]。

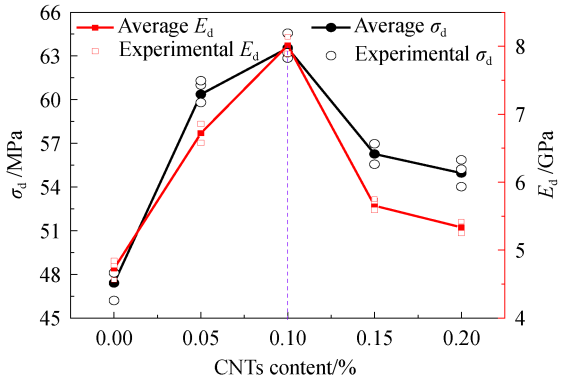


图 3　动态抗压强度σ_d和弹性模量E_a随 CNTs 掺量变化曲线

Fig. 3　Variation curves of dynamic compressive strength σ_d and elastic modulus E_a with CNTs content

从图 3 还可以看出，当 CNTs 掺量高于 0.10%时，试样的抗压强度随 CNTs 掺量的增加而降低。这是由于 CNTs 掺加过多时会分布不均匀而发生聚集，团聚状态的 CNTs 会导致应力集中，从而促进裂隙发育，水泥净浆的承载力会因此而降低[22]。

采用混合模量的计算方法[28]以更好地反映加载段的变形整体特征：选择应力–应变曲线上对应峰值应力 40%和 60%的两点间的割线斜率作为弹性模量，其表达式为：

$$E_d = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \tag{2}$$

式中：σ_1、σ_2 分别为 0.4 σ_d、0.6 σ_d；ε_1、ε_2 为σ_1、σ_2 对应的应变值。

如图 3 所示，试样的动态弹性模量随 CNTs 掺量的变化表现出与动态抗压强度相同的趋势：随 CNTs 掺量的不断增加，试样的弹性模量先增大后减小；CNTs 掺量为 0.10%时，试样的弹性模量达到最大，为 8.1 GPa，是空白试样的 1.7 倍；CNTs 掺量高于 0.10%时，试样的弹性模量迅速降低。上述结果说明 CNTs 存在最佳掺量，适量的 CNTs 能够提升水泥净浆抗变形的能力，过量的 CNTs 使材料抗变形的能力劣化。

2.1.3　峰值韧度　　图 4 为各试样的峰值应变和峰值韧性随 CNTs 掺量的变化。

由图 4 可知，掺加 CNTs 可使试样的峰值应变发生变化：CNTs 掺量低于 0.10%时，峰值应变随 CNTs 掺量的增加而增加；然而 CNTs 过量之后，试样峰值应变的变化情况并没有展现出规律性。为充

分研究 CNTs 对水泥净浆的增韧效果，进一步分析了试样的峰值韧度。

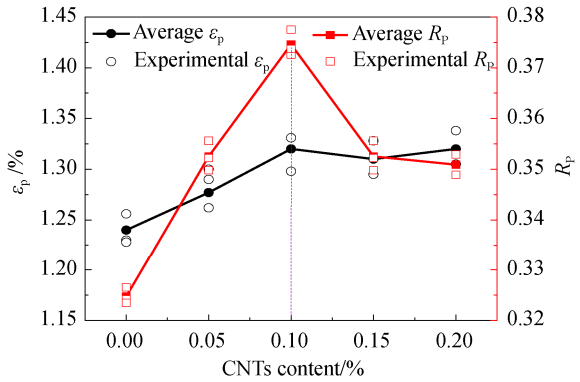


图 4 峰值应变ε_p和峰值韧度 R_p 随 CNTs 掺量变化曲线

Fig. 4 Variation curves of peak strain ε_p and peak toughness R_p with CNTs content

对于动态冲击试验，定义试样峰值点之前应力-应变曲线的面积为峰值韧度(R_p)[29]。图 4 为峰值韧度随 CNTs 掺量的变化规律。由图 4 可知，添加 CNTs 的试样峰值韧度明显高于空白对照试样，且随着 CNTs 掺量的增加表现出明显的低升高降变化规律；CNTs 掺量为 0.10%时，峰值韧度达到最大，平均值为 0.375，较空白试样增加 15.4%；CNTs 掺量超过 0.10%后，峰值韧度表现出下降趋势，0.15%和 0.20%掺量试样的平均值较 0.10%的试样分别减少了 6.1%、6.9%。上述结果说明适量的 CNTs 能够提高水泥净浆的韧性，其原因为 CNTs 能够有效控制微裂纹生成，延缓裂纹扩展。从能量角度分析，试样受到动态冲击发生破坏的过程就是试样不断吸收动能用于裂纹生成与扩展的过程。加入 CNTs 后其抑制裂纹扩展受力的过程就是不断消耗能量的过程，因此 CNTs 的掺入能够增加水泥净浆试样冲击破坏时吸收的能量，提高其冲击韧性。

2.1.4 破坏形态 不同 CNTs 掺量的水泥净浆试样在 0.1 MPa 冲击气压下典型的破坏形态如图 5 所示。从图 5 可以看出 0.1 MPa 下不同掺量 CNTs 的试样的破坏程度存在差异。不含 CNTs 的空白对照试样破坏程度最严重，裂纹与破裂面最多，大尺寸的碎块较少，片状或颗粒状的碎块居多；添加 CNTs 能够明显改善试样的破碎状态，含 0.05%和 0.10%CNTs 的试样整体性较好，破碎块度平均尺度较大，小碎块数量减小，尤其是掺量为 0.10%的试样，整体仅裂成 5～6 个较大块体。然而 CNTs 掺量超过 0.10%后，试样的破碎程度又逐渐加剧，破裂面增多，碎块尺寸减小。

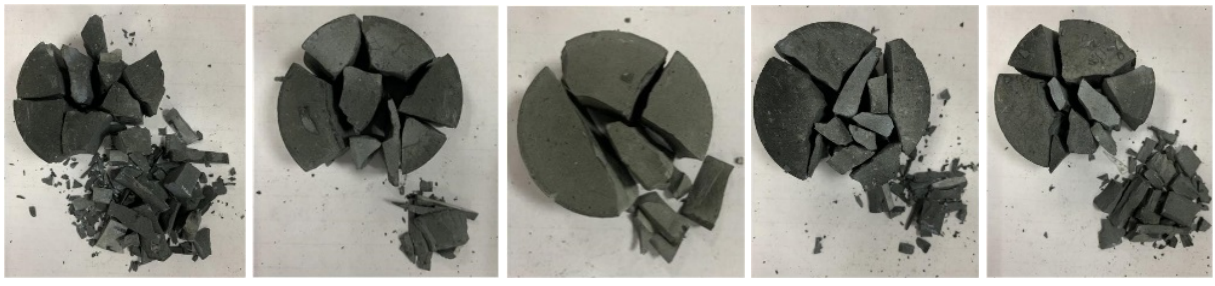
分形维数能够直观、定量地反映试样的破碎程度[30]。对冲击后的试样碎块进行收集并筛分，按粒度–质量的方法[31]计算试样的分形维数：

$$D = 3 - \alpha \tag{3}$$

$$\alpha = \frac{\ln(M_x / M_t)}{\ln x} \tag{4}$$

式中：D 为碎块分形维数；M_x 为等效边长小于 x 的碎块累计质量；M_t 为计算尺度内碎块的总质量；α 为 M_x/M_t—x 在双对数坐标下的斜率值。

图 6 给出了典型破碎试样(CNTs 掺量为 0)的 $\ln(M_x/M_t)$—$\ln x$ 关系。从图 6 可以看出，2 组数据线性相关性较高，表明试样的破碎具有良好的自相似性，可以用分形维数定量的表征试样的破碎程度。



(a) 0 (b) 0.05% (c) 0.10% (d) 0.15% (e) 0.20%

图 5 不同 CNTs 掺量水泥净浆试样的破坏形态

Fig. 5 Failure morphologies of cement paste samples with different CNTs contents

图 7 为试样分形维数随 CNTs 掺量变化规律由图 7 可知，动态冲击试验中试样的分形维数分布在 1.1～1.5 之间，且分形维数在 CNTs 掺量为 0～0.20%范围内基本呈现先减小后增大的趋势。空白试样的破坏程度最严重，相应的分形维数也最高，为 1.48；掺加 CNTs 后水泥净浆试样的破坏程度明显改善，

掺量 0.10%的试样分形维数为 1.15，比空白试样降低了 22.3%；CNTs 掺量由 0.10%上升到 0.20%，试样的破坏程度逐渐加剧，相应地分形维数增加了 21.7%。

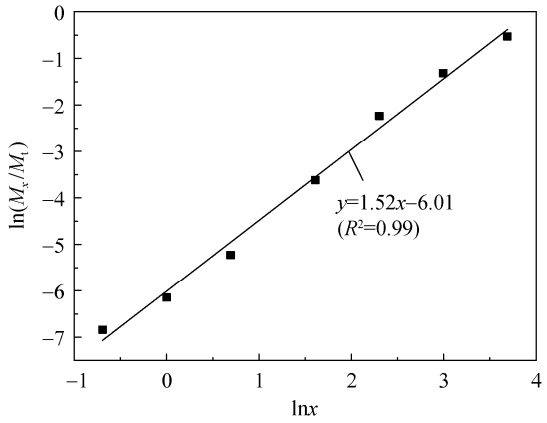


图 6　碎块粒径分布–质量对数图

Fig. 6　$\ln(M_x/M_t)$ –ln x curve of limestone fragments

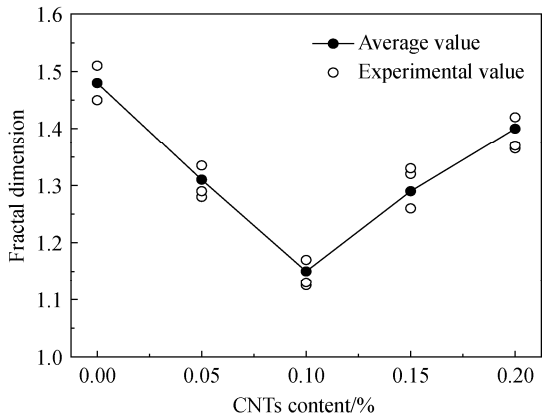


图 7　试样分形维数随 CNTs 掺量变化规律

Fig. 7　Relationship between fractal dimension and CNTs content

2.2　微观结构特征分析

CNTs 对水泥水化过程具有显著影响，其在水泥早期水化过程中以成核剂的形式促进 C–S–H 凝胶生成，致使水化反应更迅速[23]。CNTs 也会影响水化产物的形貌和生成比例，其能够促进高密度 C–S–H 凝胶的生成，降低低密度 C–S–H 凝胶的占比[32]。除此之外，CNTs 能使 C–S–H 凝胶和钙矾石等水化产物呈网络状分布，相互联结。

压汞试验结果显示掺加 CNTs 可明显改善水泥净浆试样的孔结构。由表 3 可知，掺加 CNTs 后试样孔隙率降低，孔隙尺寸减小。与空白试样相比，掺 0.10%CNTs 试样的孔隙率与平均孔径分别降低 15%、45%。

表 3　含 CNTs 水泥净浆试样的孔结构分析

Table 3　Pore structure of cement paste samples with CNTs

Mass fraction of cement/%	Total intrusion volume/(mL·g^{-1})	Average pore diameter/nm	Porosity/%
0	0.108 4	42.56	19.92
0.05	0.103 7	26.01	18.91
0.10	0.091 5	23.37	17.01
0.15	0.091 2	38.23	16.95
0.20	0.094 5	38.75	17.58

微分压入汞量随孔径分布的变化如图 8 所示。由图 8 可知，试样的孔径分布范围主要介于 5 nm～1 μm 之间，微分压入汞量的峰值随 CNTs 的掺加逐渐降低，并且向小孔径方向移动。此外，掺加 CNTs 使试样中的多害孔(＞200 nm)数量降低，无害孔(＜20 nm)数量增多，水泥净浆更加密实。

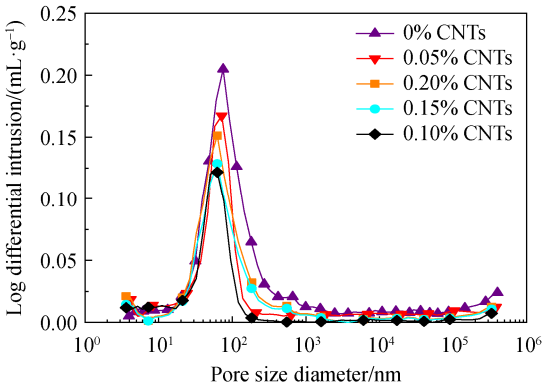
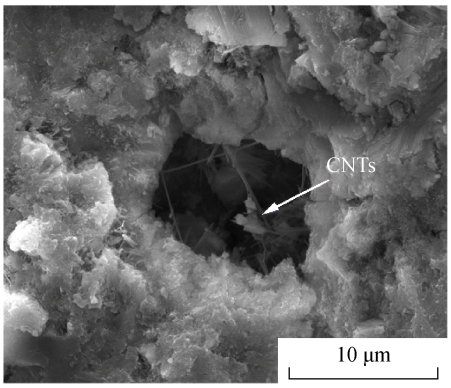


图 8　试样孔径分布特征

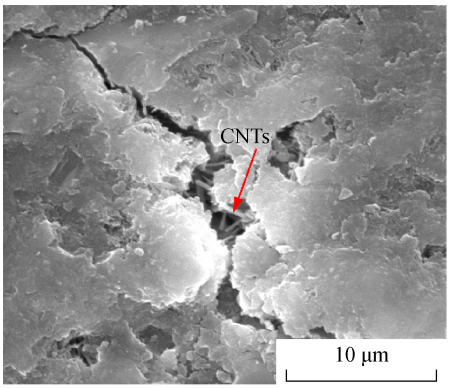
Fig. 8　Pore size distribution of samples

SEM 观察可直观显示 CNTs 对水泥净浆微观结构的影响。如图 9a 所示，CNTs 以毫无规律、纵横交错的网状结构填充于孔洞中，这种结构既可提高水泥净浆的密实度，又可优化孔径分布，提高材料的力学强度。图 9b 展示了 CNTs 的桥接作用，可以看到单根状态的 CNTs 两端嵌入基体中。基体受到冲击破坏时须将基体中埋置的 CNTs 拔出，这将消耗大量的能量，因此 CNTs 能够有效阻碍裂纹扩展。

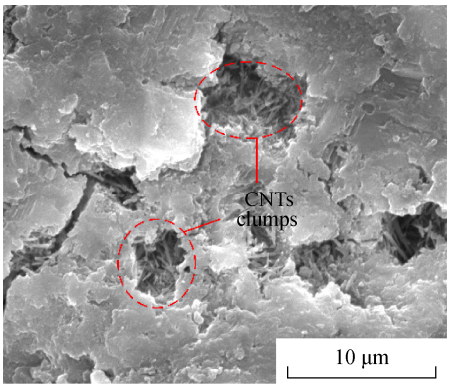
如图 9c 所示，CNTs 掺量过多或分散不均匀都会产生明显的团聚现象。Cota 等[33]研究表明这种相互缠绕的团聚体类似于水泥基材料中的“杂质”，容易引起局部应力集中。此外，这种状态的 CNTs 表面缺乏有机官能基团，使其与基体的粘结性变弱，从而降低材料的力学性能。



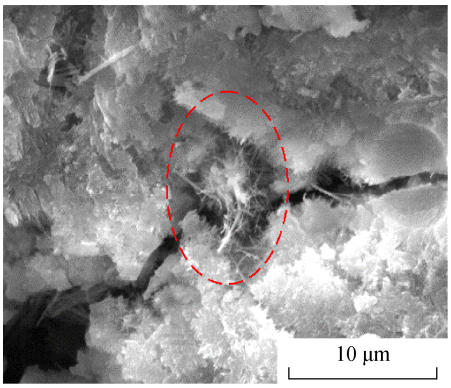
(a) Filling effect of CNTs



(b) Crack-bridging effect of CNTs



(c) Agglomeration of CNTs



(d) Agglomeration of CNTs

图 9 含 CNTs 水泥净浆的微观结构特性

Fig. 9 Microstructure characteristics of cement paste with CNTs

3 结论

1) 掺入 CNTs 可使水泥净浆的动态力学性能得到明显提高。试样的动态抗压强度、弹性模量、峰值韧度随 CNTs 掺量的增加表现出先增大后减小的趋势，掺量为 0.10%时三者达到最大值。

2) 冲击后的试样碎块具有分形特征。掺 CNTs 后试样的冲击破坏程度减轻，分形维数减小；掺量超过 0.10%后试样的破坏程度逐渐加剧，但掺量为 0.20%的试样的分形维数仍低于空白试样。

3) 分散较好的 CNTs 能改善试样内部的孔径分布，降低孔隙率与孔径尺寸，细化孔结构，使多害孔数量减少，基体更加致密。

4) CNTs 在微裂缝及孔洞等缺陷处起到网状填充作用与桥接作用，可有效传递应力从而抑制裂纹的生长与贯通，但掺加过量会导致 CNTs 团聚，引起应力集中，劣化材料性能。

参考文献:

[1] LI V C. High-Performance and multifunctional cement-based composite material[J]. Engineering, 2019, 5(2): 250–260.

[2] 张云升, 张文华, 陈振宇. 综论超高性能混凝土: 设计制备•微观结构•力学与耐久性•工程应用[J]. 材料导报, 2017, 31(23): 1–16.
ZHANG Yunsheng, ZHANG Wenhua, CHEN Zhenyu. Mater Rep (in Chinese), 2017, 31(23): 1–16.

[3] 李庆华, 赵昕,徐世烺. 纳米二氧化硅改性超高韧性水泥基复合材料冲击压缩试验研究[J]. 工程力学, 2017, 34(2): 85–93.
LI Qinghua, ZHAO Xin, XU Shilang. Eng Mech (in Chinese), 2017, 34(2): 85–93.

[4] 王冲, O'MOORE L. 超高强微钢纤维增韧混凝土的制备及其力学性能研究[J]. 土木工程学报, 2009, 42(6): 1–7.
WANG Chong, O'MOORE L. J Civ Eng (in Chinese), 2009, 42(6): 1–7.

[5] LI V C, WANG S X. Microstructure variability and macroscopic composite properties of high performance fiber reinforced cementitious composites[J]. Prob Eng Mech, 2005, 21(3): 201–206.

[6] LI V C, KARTHIKEYAN O. Effect of fiber diameter variation on properties of cement-based matrix fiber reinforced composites[J]. Composition, 1996, 27(3): 275–284.

[7] 徐世烺, 李贺东. 超高韧性水泥基复合材料研究进展及其工程应用[J]. 土木工程学报, 2008(6): 45–60.
XU Shilang, LI Hedong. J Civ Eng (in Chinese), 2008(6): 45–60.

[8] 徐世烺, 蔡新华, 李贺东. 超高韧性水泥基复合材料抗冻耐久性能试验研究[J]. 土木工程学报, 2009, 42(9): 42–46.
XU Shilang, CAI Xinhua, LI Hedong. J Civ Eng (in Chinese), 2009, 42(9): 42–46.

[9] 李庆华, 徐世烺. 超高韧性水泥基复合材料基本性能和结构应用研究进展[J]. 工程力学, 2009, 26(S2): 23–67.
LI Qinghua, XU Shilang. Eng Mech (in Chinese), 2009, 26(S2): 23–67.

[10] 李贺东, 徐世烺. 超高韧性水泥基复合材料弯曲性能及韧性评价方法[J]. 土木工程学报, 2010, 43(3): 32–39.
LI Hedong, XU Shilang. J Civ Eng.(in Chinese), 2010, 43(3): 32–39.

[11] 张娜, 周健, 徐名凤, 等. 玄武岩纤维高延性水泥基复合材料的动态力学性能[J]. 爆炸与冲击, 2020,40(5): 45–53.
ZHANG Na, ZHOU Jian, XU Mingfeng, et al. Expl Schock Wav (in Chinese), 2020, 40(5): 45–53.

[12] 陈猛, 王浩, 齐迈, 等. 岩石-钢纤维混凝土复合层动态压缩性能试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2020, 39(6): 1222–1230.
CHEN Meng, WANG Hao, QI Mai, et al. J Rock Mech Eng (in Chinese), 2020, 39(6): 1222–1230.

[13] 李地元, 胡楚维, 朱泉企. 预制裂隙花岗岩动静组合加载力学特性和破坏规律试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2020, 39(6): 1081–1093.
LI Diyuan, HU Chuwei, ZHU Quanqi. J Rock Mech Eng (in Chinese), 2020, 39(6): 1081–1093.

[14] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56–58.

[15] 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.

[16] TREACY M M J, EBBESEN T W, GIBSON J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. Nature, 1996, 381(6584): 678–680.

[17] YU M F, FILES B S, AREPALLI S, et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties[J]. Phys Rev Let, 2014, 84(3–4): 5552–5555.

[18] 王中坤, 范杰, 李庚英. 碳纳米管/聚乙烯醇对混凝土力学和干缩性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1653–1658.
WANG Zhongkun, FAN Jie, LI Gengying. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1653–1658.

[19] 李庚英, 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(1): 105–108.
LI Gengying, WANG Peiming. J Chin Ceram Soc, 2005(1): 105–108.

[20] 刘巧玲, 李汉彩, 彭玉娇, 等. 多壁碳纳米管增强水泥基复合材料的纳米力学性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(4): 952–961.
LIU Qiaoling, LI Hancai, PENG Yujiao, et al. J Compos (in Chinese), 2020, 37 (4): 952–961.

[21] ALRUB R K A, ASHOUR A I, TYSON B M. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites[J]. Constr Build Mate, 2012, 35: 647–655.

[22] LI L, JING H, GAO Y, et al. Influence of methylcellulose on the impermeability properties of carbon nanotube-based cement pastes at different water-to-cement ratios[J]. Constr Build Mater, 2020, 244: 118403.

[23] ZHOU Y X, XIA K, LI X B, et al. Suggested methods for determining the dynamic strength parameters and mode-I fracture toughness of rock materials[J]. J Rock Mech Min Sci, 2012, 49: 105–112.

[24] 李夕兵. 岩石动力学基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 18–38.
LI Xibing. Rock Dynamics Fundamentals and Applications (in Chinese). Beijing: Science Press, 2014: 18–38.

[25] 李明, 茅献彪, 曹丽丽, 等. 高温后砂岩动力特性应变率效应的试验研究[J]. 岩土力学, 2014, 35(12): 3479–3488.
LI Ming, MAO Xianbiao, CAO Lili, et al. Rock Soil Mech (in Chinese), 2014, 35(12): 3479–3488.

[26] 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.

[27] 牛荻涛, 何嘉琦, 傅强, 等. 碳纳米管对水泥基材料微观结构及耐久性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(5): 705–717.
NIU Ditao, HE Jiaqi, FU Qiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(5): 705–717.

[28] 李光雷, 蔚立元, 靖洪文, 等. 酸腐蚀后灰岩动态压缩力学性质的试验研究[J]. 岩土力学, 2017, 38(11): 3247–3254.
LI Guanglei, YU Liyuan, JING Hongwen, et al. Rock Soil Mech (in Chinese), 2017, 38(11): 3247–3254.

[29] 朱靖塞, 许金余, 罗鑫, 等. 碳纤维增强地聚物混凝土韧性评价指标的对比研究[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(2): 303–308.
ZHU Jingsai, XU Jinyu, LUO Xin, et al. J Build Mater (in Chinese), 2014, 17(2): 303–308.

[30] 谢和平, 高峰, 周宏伟, 等. 岩石断裂和破碎的分形研究[J]. 防灾减灾工程学报, 2003(4): 1–9.
XIE Heping, GAO Feng, ZHOU Hongwei, et al. J Dis Prev Miti Eng (in Chinese), 2003(4): 1–9.

[31] 何满潮, 杨国兴, 苗金丽, 等. 岩爆实验碎屑分类及其研究方法[J]. 岩石力学与工程学报, 2009, 28(8): 1521–1529.
HE Manchao, YANG Guoxing, MIAO Jinli, et al. J Rock Mech Eng (in Chinese), 2009, 28(8): 1521–1529.

[32] ZHAO J J, REN S X, DU Y L, et al. Study on the influence of carbon nanotubes on the mechanical properties of portland cement[J]. Bull Chin Cer Soc, 2013, 32(7): 1361–1329.

[33] COTA F D P, PANZERA T H, SCHIAVON M A N, et al. Full factorial design analysis of carbon nanotube polymercement composites[J]. Mater Res, 2012, 15(4): 573–580.