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.0454-5648.20210054

多壁碳纳米管增强混凝土的断裂性能

郑冰淼[1]，陈嘉琪[2,3]，施 韬[1,4]，刘艳明[1]，徐锦皓[1]，葛 楠[1]，赵启帆[1]，邵晓俊[5]

(1. 浙江工业大学土木工程学院，杭州 310023；2. 浙江省交通运输科学研究院，杭州 311305；3. 浙江省道桥检测与养护技术研究重点实验室，杭州 311305；4. 浙江省工程结构与防灾减灾技术研究重点实验室，杭州 310023；5. 杭州力澳商品混凝土有限公司，杭州 311122)

摘 要：将多壁碳纳米管(MWCNTs)掺入混凝土中能提高混凝土的断裂韧性。通过带预制裂缝的三点弯曲梁断裂试验对MWCNTs 增强混凝土的断裂性能进行了研究，采用双 K 断裂参数分析了 MWCNTs 增强混凝土的断裂性能。结果表明：MWCNTs 提高了混凝土的断裂韧性。当 MWCNTs 的掺量为 0.10% (占水泥的质量分数)时，混凝土的 28 d 抗压强度和劈裂抗拉强度分别提高了 1.7%和 11.7%；当 MWCNTs 的掺量为 0.15%时，混凝土的起裂韧度、失稳韧度和断裂能分别提高了 31.0%、32.4%和 24.6%。MWCNTs 主要通过桥接混凝土里的微裂缝和增强骨料界面过渡区，延缓微裂缝的扩展。

关键词：混凝土；碳纳米管；断裂性能；微观结构；双 K 断裂参数；断裂能
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)11–2502–07
网络出版时间：2021–10–12



Fracture Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Concrete

ZHENG Bingmiao[1], *CHEN Jiaqi*[2,3], *SHI Tao*[1,4], *LIU Yanming*[1], *XU Jinhao*[1], *GE Nan*[1], *ZHAO Qifan*[1], *SHAO Xiaojun*[5]

(1. College of Civil Engineering, Zhejiang University Of Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Scientific Research Institute of Transport, Hangzhou 311305, China; 3. Zhejiang Provincial Key Lab for Detection and Maintenance Technology of Road and Birdge, Hangzhou 311305, China; 4. Key Laboratory of Civil Engineering Structure & Disaster Prevention and Mitigation Technology of Zhejiang Province, Hangzhou 310023, China; 5. Hangzhou LiAo Commercial Concrete Co., Ltd., Hangzhou 311122, China)

Abstract: Incorporating multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) into concrete can improve the fracture toughness of concrete. The fracture properties of MWCNTs reinforced concrete were examined *via* three-point bending beam fracture tests. The fracture parameters of MWCNTs reinforced concrete were analyzed by using the double K fracture parameters. The results show that MWCNTs can improve the fracture toughness of concrete. When the content of MWCNTs is 0.10%, the 28-d compressive strength and splitting tensile strength of concrete are increased by 1.7% and 11.7%, respectively. When the content of MWCNTs is 0.15%, the initial fracture toughness, unstable fracture toughness and fracture energy of concrete are increased by 31.0%, 32.4% and 24.6%, respectively. It is indicated that MWCNTs delay the propagation of micro-cracks by bridging across the micro-cracks in concrete and strengthening the interfacial transition zone.

Keywords: concrete; carbon nanotubes; fracture property; microstructure; double K fracture parameters; fracture energy

混凝土具有抗压强度高、可塑性好和价格低廉等优点，是土木工程建设中广泛应用的工程材料。但混凝土也存在抗拉强度低、韧性低、易开裂等问题[1–2]，影响其结构的耐久性和安全性。混凝土的宏观性能与微观结构息息相关，可以通过改善材料的微观结构进而增强其宏观性能[3–4]。研究发现[5–7]，纳米级纤维可在微观层面改善水泥基材料的微缺陷和裂缝，进而提高材料的韧性。

收稿日期：2021–01–18。　修订日期：2021–02–12。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(52078460，51778582)；硅酸盐建筑材料国家重点实验室开放基金重点项目(SYSJJ2020-06)。
第一作者：郑冰淼(1996—)，男，硕士研究生。
通信作者：施 韬(1979—)，男，博士，教授，博士研究生导师。

Received date: 2021–01–18.　**Revised date:** 2021–02–12.
First author: ZHENG Bingmiao (1996–), male, Master candidate.
E-mail: zhengbingmiao@qq.com
Correspondent author: SHI Tao (1979–), male, Ph. D., Professor.
E-mail: shitao@zjut.edu.cn

碳纳米管(CNTs)是日本学者 Iijima 发现的一种纳米级纤维[8]。CNTs 具有优异的力学、电学等性能[9−10]，将 CNTs 掺入水泥基材料中可以改善材料的水化过程、力学、耐久性等多方面性能[11−14]。CNTs 有可能为水泥水化提供成核作用而增强材料[15−16]。刘巧玲等[17]运用纳米压痕技术发现，CNTs 能提高高密度水化硅酸钙凝胶的弹性模量。Sindu 等[18]研究发现，掺入 0.08%的 CNTs 使水泥砂浆试件的抗压强度提高 10%，劈裂抗拉强度提高 21%。施韬等[19]研究结果表明，掺入 0.1%的 CNTs 可明显抑制水泥净浆的自收缩，砂浆的抗裂性能也有所提高。使用双 K 断裂参数能较好的描述材料裂缝起裂、裂缝稳定扩展和裂缝失稳破坏 3 个阶段。已有研究结果表明[20−24]，CNTs 能明显提升水泥净浆和砂浆的断裂性能。目前，虽然关于 CNTs 在水泥基材料中的应用已有一定的研究，但已有的研究对象主要局限于净浆和砂浆体系，关于 CNTs 增强混凝土特别是其断裂性能的研究仍然比较缺乏。混凝土试件与净浆和砂浆试件存在较大差异。在混凝土体系中，粗骨料是重要的组成部分，粗骨料相比于其他颗粒存在粒径大、形状不规则等特性，且试件尺寸更大，存在尺度效应，这些因素都能放大界面过渡区对材料性能的影响，CNTs 对混凝土的增强效果和机制仍有待研究。

本工作中将多壁碳纳米管(MWCNTs)掺入混凝土中，对不同 MWCNTs 掺量混凝土的抗压强度和劈裂抗拉强度进行测试，采用带预制裂缝的三点弯曲梁断裂试验研究其断裂性能，并在微观层面揭示其增强机制。以此对 MWCNTs 增强混凝土的断裂性能进行基本的阐述和研究。

1　实验

1.1　材料

水泥为海螺牌 P·Ⅱ52.5 硅酸盐水泥，水泥的化学组成如表 1 所示。MWCNTs 采用中科院成都有机化学有限公司生产的多壁碳纳米管浆料，是一种含有 MWCNTs 的水性分散液，由 88% (质量分数)的去离子水、10%的 MWCNTs 和 2%的分散剂 TNWDIS 组成。MWCNTs 的纯度大于 95%，外径为 30~80 nm，长度为 5~10 μm，比表面积大于 60 m^2/g，透射电子显微镜照片如图 1[19]所示。碳纳米管分散剂 TNWDIS 是一种不含 APEO，含有芳香基团的非离子表面活性剂液体，活性物质含量 100%。细骨料采用天然河砂，细度模数为 2.6。粗骨料(5~16 mm)采用连续级配的石灰岩碎石。试验用水为自来水。

1.2　方法

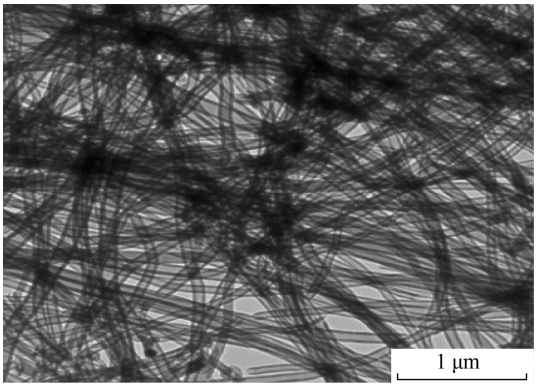
本混凝土配合比采用控制变量法设计，变量为 MWCNTs 掺量(水泥的质量分数)，混凝土配合比如表 2 所示。混凝土的制备方法如下：采用超声分散法和表面修饰法相结合的综合分散法分散 MWCNTs[11]，将 MWCNTs 浆料、分散剂 TNWDIS 及水倒入烧杯中，采用 FS-750T 型超声波分散仪进行超声分散 10 min，为了防止因分散液温度升高导致 MWCNTs 碰撞概率增大从而发生团聚现象，采用冰水浴对其进行控温，温度设置为 20 ℃，即可得到分散均匀稳定且不易团聚的 MWCNTs 分散液；将水泥、砂、碎石倒入混凝土搅拌器中干搅拌 120 s；将 MWCNTs 分散液倒入混凝土搅拌器中搅拌 120 s；将混凝土装入模具中，放置在振动台上振动密实。

表 1　水泥的化学组成

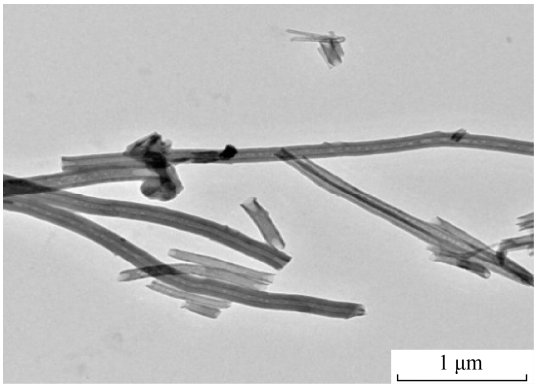
Table 1　Chemcial compositions of cement　　*w*/%

CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	Loss
64.47	22.18	4.51	3.15	2.56	1.2	1.36

w is mass fraction.



(a) Before the dispersion



(b) After the dispersion

图 1　MWCNTs 的透射电镜照片

Fig. 1　TEM images of MWCNTs

表 2 不同 MWCNTs 掺量混凝土的配合比

Table 2 Mix proportions of concrete with different contents of MWCNTs

Specimen group	*w*/%		*m*/kg				Slump/mm
	MWCNTs	TNWDIS	Water	Cement	Sand	Aggregate	
C0	0.00	0.03	230	437	656	1 077	80
C5	0.05	0.03	230	437	656	1 077	80
C10	0.10	0.03	230	437	656	1 077	80
C15	0.15	0.03	230	437	656	1 077	80

MWCNTs—Multi-walled carbon nanotubes; TNWDIS—Dispersant.

混凝土抗压强度和劈裂抗拉强度的试验方法参照《混凝土物理力学性能试验方法标准》GB/T50081—2019。带预制裂缝的三点弯曲梁断裂试验的试件尺寸为 100 mm×100 mm×500 mm。试件中预制裂缝深度为 40 mm，宽度为 3 mm，缝高比为 0.4，跨高比为 4。混凝土浇筑成型时预先埋置钢片，浇筑混凝土 6 h 后取出钢片形成预制裂缝，24 h 后拆模并移入温度为(20±2) ℃和相对湿度(RH)大于 95%的养护室进行标准养护，养护龄期为 28 d。试验加载采用 WDW-50 kN 型试验机，加载过程采用 0.05 mm/min 的位移加载速率。使用 YC10/2 型夹式引伸计测量试件的裂缝张口位移(Δ)。采用电测法[25]测量试件的起裂荷载，将 1 对电阻应变片对称布置在试件裂缝尖端两侧 5 mm 处。数据通过 TDS303 静态应变数据采集仪采集。

双 K 断裂模型结合了虚拟裂缝和等效弹性方法，能较好的表征试件的破坏过程[26]。双 K 断裂模型包含 2 个断裂参数：起裂韧度 K_{IC}^{Q} 和失稳韧度 K_{IC}^{S}。根据这 2 个参数可以判定裂缝的发展状态：

$K_I < K_{IC}^{Q}$，裂缝稳定；$K_I = K_{IC}^{Q}$，裂缝起裂；$K_{IC}^{Q} < K_I < K_{IC}^{S}$，裂缝稳定扩展；$K_I = K_{IC}^{S}$，裂缝处于临界状态；$K_I > K_{IC}^{S}$，裂缝处于失稳扩展阶段。

断裂性能的计算如下式[21,27]所示：

$$K_{IC}^{Q} = \frac{1.5F_Q \times 10^{-3} \cdot S \cdot a_0^{1/2}}{th^2} f(\alpha) \tag{1}$$

$$f(\alpha) = \frac{1.99 - \alpha(1-\alpha)\left(2.15 - 3.39\alpha + 2.7\alpha^2\right)}{(1+2\alpha)(1-\alpha)^{3/2}},$$

$$\alpha = \frac{a_0}{h} \tag{2}$$

$$K_{IC}^{S} = \frac{1.5F_{max} \times 10^{-3} \cdot S \cdot a_c^{1/2}}{th^2} f(\alpha_c) \tag{3}$$

$$f(\alpha_c) = \frac{1.99 - \alpha_c(1-\alpha_c)\left(2.15 - 3.39\alpha_c + 2.7\alpha_c^{2}\right)}{(1+2\alpha_c)(1-\alpha_c)^{3/2}}, \tag{4}$$

$$\alpha_c = \frac{a_c}{h}$$

$$a_c = \frac{2}{\pi}(h+h_0)\arctan\left(\frac{tE\Delta_c}{32.6F_{max}} - 0.1135\right)^{1/2} - h_0 \tag{5}$$

$$E = \frac{1}{tc_i}\left[3.70 + 32.60\tan^2\left(\frac{\pi}{2}\cdot\frac{a_0+h_0}{h+h_0}\right)\right] \tag{6}$$

$$G_F = \frac{W_0 + mg\delta_{max}}{t(h-a_0)} = \frac{\int_0^{\delta_{max}} F(\delta)\mathrm{d}\delta + mg\delta_{max}}{t(h-a_0)} \tag{7}$$

K_{IC}^{Q} 为起裂韧度，MPa·m$^{1/2}$；F_Q 为起裂荷载，kN；S 为试件两支座间的跨度，m；a_0 为初始裂缝长度，m；t 为试件厚度，m；h 为试件高度，m；K_{IC}^{S} 为失稳韧度，MPa·m$^{1/2}$；F_{max} 为极限荷载，kN；a_c 为有效裂缝长度，m；h_0 为装置夹式引伸计刀口薄钢板的厚度，m；Δ_c 为裂缝张口位移临界值，μm；E 为计算弹性模量，GPa；c_i 为试件初始Δ_i/F_i 值，μm/kN；G_F 为断裂能，N/m；W_0 为力–位移曲线围成的面积，N·m；m 为试件支座间的质量，kg；g 为重力加速度，9.81 N/kg；δ_{max} 为试件断裂时的跨中最大位移，m；$F(\delta)$为力-位移曲线。

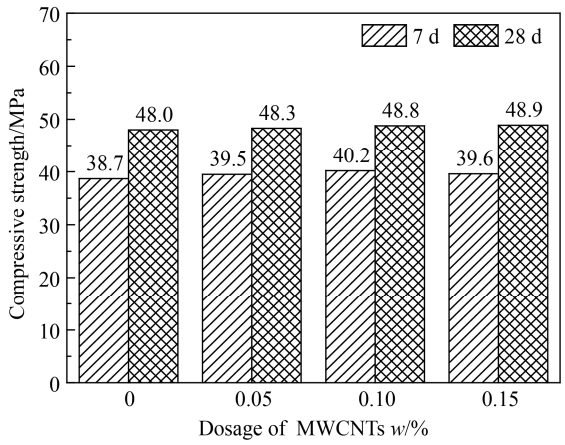
2 结果与讨论

2.1 MWCNTs 增强混凝土的抗压及劈裂抗拉强度

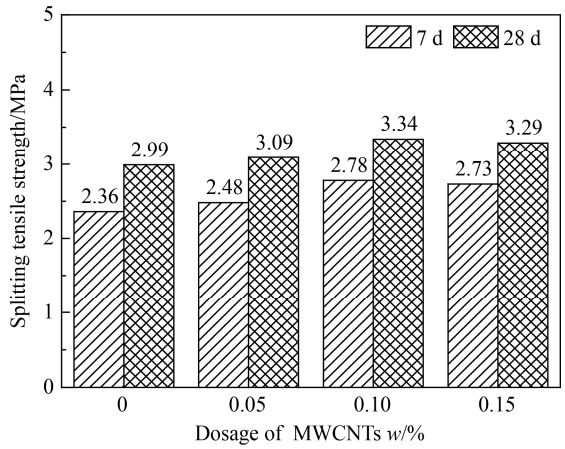
不同 MWCNTs 掺量混凝土的抗压强度和劈裂抗拉强度如图 2 所示。与对照组相比，当 MWCNTs 的掺量为 0.05%、0.10%、0.15%时，混凝土的 7 d 和 28 d 抗压强度分别提高了 2.1%、3.9%、2.3%和 0.6%、1.7%、1.9%，混凝土的 7 d 和 28 d 劈裂抗拉强度分别提高了 5.1%、17.8%、15.7%和 3.3%、11.7%、10.0%。对比分析混凝土抗压强度和劈裂抗拉强度的结果，MWCNTs 对抗压强度的提升效果十分有限，对劈裂抗拉强度有较为明显的提升效果。对比分析不同龄期的提升效果可以发现，MWCNTs 对 7 d 混凝土强度的提升效果相对明显，对 28 d 混凝土强度的提升效果相对较弱。

2.2 MWCNTs 增强混凝土材料的断裂性能

不同 MWCNTs 掺量混凝土的力–裂缝张口位移(*F*–Δ)曲线如图 3 所示。由图 3 可知，MWCNTs 增



(a)



(b)

图 2　不同 MWCNTs 掺量混凝土的抗压强度和劈裂抗拉强度

Fig. 2　Compressive strength and splitting tensile strength of concrete with different MWCNTs contents

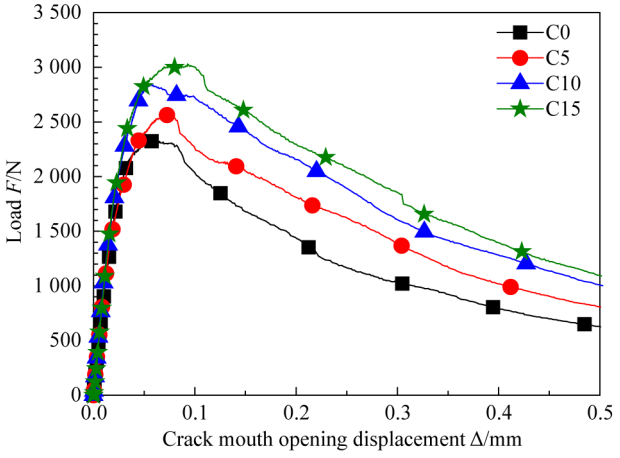


图 3　不同 MWCNTs 掺量混凝土的力–裂缝张口位移(F–Δ)曲线

Fig. 3　F–Δ curves of concrete with different MWCNTs contents

强混凝土和普通混凝土有着相似的 F-Δ曲线，但 MWCNTs 增强混凝土的 F-Δ曲线下降段更为平缓。

图 4 为试验测得的力–应变(F-ε)曲线。在试件未开裂前，裂缝尖端两侧的应变随荷载的增大而增大。当应变达到极值时，裂缝尖端出现裂纹，应变释放回缩，此应变所对应的荷载即为起裂荷载 F_Q，如图 4 中箭头所指位置[25]。试验测得的不同 MWCNTs 掺量混凝土的断裂性能参数如表 3 所示。由表 3 可知，MWCNTs 的掺入提高了混凝土的起裂荷载 F_Q 和失稳荷载 F_S，混凝土的计算弹性模量 E 和有效裂缝 a_c 也有所提高。与对照组相比，当 MWCNTs 的掺量为 0.05%、0.10%、0.15%时，混凝土的起裂韧度分别提高了 4.7%、25.3%和 31.0%，失稳韧度分别提高了 7.7%、17.4%和 32.4%。这反应了 MWCNTs 对混凝土抑制裂缝扩展的能力有所提升，混凝土的断裂性能有所改善。

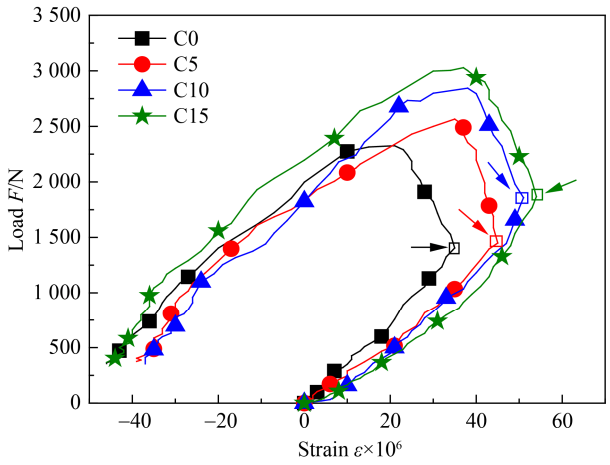


图 4　不同 MWCNTs 掺量混凝土的 F-ε 曲线

Fig. 4　F-ε curves of concrete with different MWCNTs contents

在混凝土双 K 断裂模型中，有效裂缝 a_c 是由弹性裂缝 a_0 和虚拟裂缝 a_v 组成，所以失稳韧度 K_{IC}^S 和起裂韧度 K_{IC}^Q 的差值就是虚拟裂缝上黏聚力作用产生的黏聚韧度 K_{IC}^C [26]。从表 3 可知，随着 MWCNTs 掺量的增大，黏聚韧度 K_{IC}^C 较对照组分别提高了 9.7%、12.2%和 33.3%。这表明 MWCNTs 不仅能抑制混凝土微裂缝的产生，也能在混凝土出现微裂缝后抑制裂缝的扩展。从 MWCNTs 对混凝土断裂韧度的提升效果可以看出，随着 MWCNTs 掺量的增大，MWCNTs 对混凝土断裂性能的增强效果逐渐提升。这是因为随着 MWCNTs 的掺量增大，将有更多的 MWCNTs 的起到抑制裂缝扩展的作用，对混凝土断裂性能的改善作用更加明显。

图 5 为不同 MWCNTs 掺量混凝土的力–跨中位

移(F-δ)曲线，混凝土断裂能 G_F 计算结果如表 3 所示。由图 5 可以看出，MWCNTs 的掺入延缓了 F-δ 曲线的下降段，曲线所包围的面积增大，混凝土的断裂过程所需的能量也有所提升。随着 MWCNTs 掺量的增大，混凝土的断裂能较对照组分别提高了 11.8%、13.3%和 24.6%。可以看出，随着 MWCNTs 的掺量增大，MWCNTs 对混凝土断裂能的增强效果也逐渐提升。

表 3 不同 MWCNTs 掺量混凝土的断裂性能参数

Table 3 Fracture property parameters of concrete with different MWCNTs contents

Specimen No.	F_Q/kN	F_{max}/kN	Δ_c /μm	E/GPa	a_c/mm	K_{IC}^Q /(MPa·m$^{1/2}$)	K_{IC}^S /(MPa·m$^{1/2}$)	K_{IC}^C /(MPa·m$^{1/2}$)	G_F/(N·m^{-1})
C0-1	1.582	2.534	64.1	18.9	54.4	0.396 6	0.986 0	0.589 4	81.18
C0-2	1.514	2.326	54.2	18.8	52.8	0.379 5	0.858 1	0.478 6	69.89
C0-3	1.405	2.303	56.6	18.8	53.8	0.352 2	0.877 1	0.524 9	67.70
C0-4	1.382	2.408	60.1	18.8	54.0	0.346 4	0.924 8	0.578 4	70.71
C0-5	1.294	2.304	58.9	18.8	54.4	0.324 4	0.897 4	0.573 0	68.30
Aver.	1.435	2.375	58.8	18.8	53.9	0.359 8	0.908 7	0.548 9	71.56
C5-1	1.494	2.326	51.2	19.3	52.3	0.374 5	0.843 1	0.468 6	79.12
C5-2	1.668	2.682	54.4	19.8	51.3	0.418 1	0.942 0	0.523 9	82.01
C5-3	1.534	2.306	61.4	19.5	55.7	0.384 5	0.939 7	0.555 2	77.75
C5-4	1.450	2.566	73.5	19.3	56.8	0.363 5	1.086 7	0.723 2	79.41
C5-5	1.368	2.528	77.9	18.3	57.1	0.342 9	1.084 2	0.741 3	81.82
Aver.	1.502	2.482	63.7	19.2	54.6	0.376 7	0.979 1	0.602 4	80.02
C10-1	1.858	2.844	57.5	21.0	52.2	0.465 8	1.030 1	0.564 3	85.35
C10-2	1.758	2.842	74.6	20.2	56.1	0.440 7	1.173 8	0.733 1	93.06
C10-3	1.920	2.688	64.2	19.8	54.2	0.481 3	1.038 1	0.556 8	84.09
C10-4	1.902	2.700	69.2	20.0	55.5	0.477 0	1.093 3	0.616 3	78.04
C10-5	1.554	2.584	59.5	20.6	54.2	0.389 6	0.998 5	0.608 9	64.77
Aver.	1.798	2.732	65.0	20.3	54.4	0.450 9	1.066 8	0.615 9	81.06
C15-1	1.820	2.648	64.2	20.6	55.1	0.456 2	1.054 9	0.598 7	79.21
C15-2	2.016	2.932	81.8	20.6	57.4	0.505 4	1.270 1	0.764 7	100.62
C15-3	1.868	3.028	92.9	21.0	59.3	0.468 3	1.407 3	0.939 0	110.20
C15-4	1.714	2.802	74.2	21.2	57.0	0.429 7	1.197 4	0.767 7	79.70
C15-5	1.986	2.764	59.2	22.7	54.7	0.497 9	1.085 6	0.587 7	76.14
Aver.	1.881	2.835	74.5	21.2	56.7	0.471 5	1.203 1	0.731 6	89.17

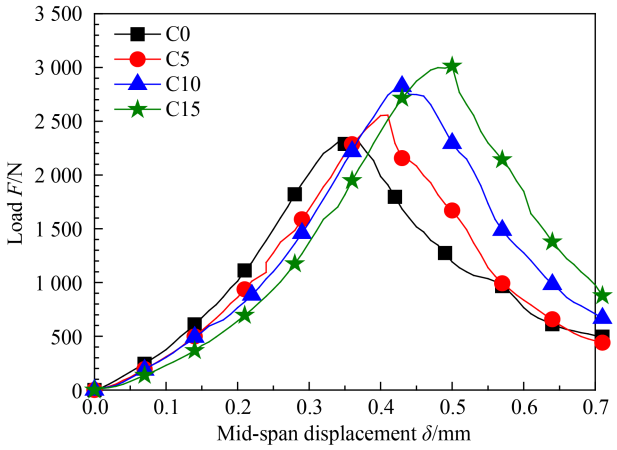


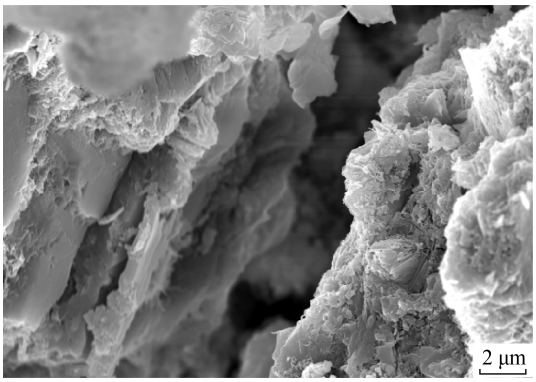
图 5 不同 MWCNTs 掺量混凝土的 F-δ 曲线

Fig. 5 F-δ curves of concrete with different MWCNTs contents

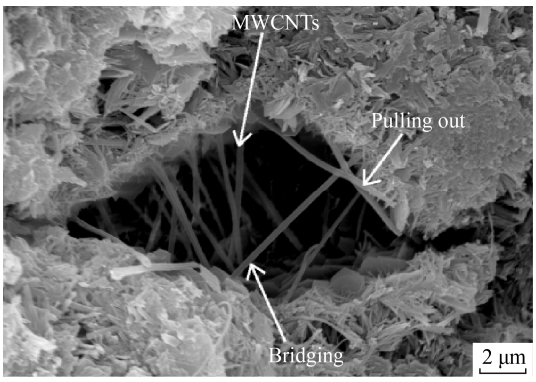
2.3 MWCNTs 改善混凝土的机制

MWCNTs 对水泥基材料的的增强机制主要有成核作用[27–28]和填充作用[29–30]和桥接作用[31]。成核作用会影响水泥的水化过程，使水化产物结晶度提高；填充作用会使材料的孔隙率降低，孔径分布更加均匀；桥接作用会抑制材料内部微裂缝的扩展。这些因素综合作用从而提升材料的宏观性能。MWCNTs 对混凝土劈裂抗拉强度的增强效果比抗压强度的增强效果好，其原因是 MWCNTs 是一种长细比较大的纳米级纤维，拉伸性能优异[9]。在压应力作用下，长细比较大的 MWCNTs 发挥的性能有限。但在拉应力作用下，MWCNTs 连接裂缝两侧进而约束裂缝的扩展，能充分发挥 MWCNTs 的拉伸性能。

图 6 为 0 和 0.15% MWCNTs 掺量混凝土的 28 d 试样的 SEM 照片。从图 6a 可以看出，在不含有 MWCNTs 的混凝土中，微裂缝间没有桥接物质。而从图 6b 可以明显看出，在含有 MWCNTs 的混凝土中，MWCNTs 可以与水泥水化产物很好的结合在一起，横跨裂缝两侧，在微裂缝间形成一定的黏连结构，微裂缝界面上的应力由 MWCNTs 从一端传递到另一端，增强了微裂缝的黏聚力，起到很好的桥接作用。已有文献研究表明，MWCNTs 能改善混凝土骨料界面过渡区，在界面过渡区内生成更多水化产物[32]。双 K 断裂模型理论认为黏聚韧度是骨料的齿和黏聚作用所导致而成[26]，MWCNTs 对骨料界面过渡区和微裂缝黏聚力的增强，能有效抑制微裂缝的扩展，提升材料的黏聚韧度。此外，桥接作用会使 MWCNTs 处于弹性受拉状态，外力做的功部分转化为 MWCNTs 的弹性势能。部分 MWCNTs 在桥接微裂缝时存在被拔出的现象，其被拔出过程中与水泥水化产物间的摩擦力也会消耗部分能量。这是 MWCNTs 能提升材料断裂能的原因。



(a) Concrete sample of C0 group at age of 28 d



(b) Concrete sample of C15 group as age of 28 d

图 6　不同 MWCNTs 掺量混凝土的 SEM 照片

Fig. 6　SEM images of concrete with different MWCNTs contents

3　结论

1) 多壁碳纳米管(MWCNTs)对混凝土的抗压强度和劈裂抗拉强度有增强作用。当 MWCNTs 的掺量为 0.10%，混凝土 28 d 的抗压强度和劈裂抗拉强度分别提高了 1.7%和 11.7%。MWCNTs 对混凝土的劈裂抗拉强度的增强效果比抗压强度的增强效果好。

2) MWCNTs 对混凝土的断裂韧性有增强作用。随着 MWCNTs 掺量逐渐增大，MWCNTs 对混凝土断裂性能的改善效果逐渐提升。当 MWCNTs 的掺量为 0.15%时，混凝土的起裂韧度、失稳韧度和断裂能分别提高了 31.0%、32.4%和 24.6%。

3) 通过对混凝土微结构的观测发现，MWCNTs 在混凝土内具有一定的桥接作用。MWCNTs 能和水泥水化产物很好的结合在一起，桥接混凝土里的微裂缝和改善骨料界面过渡区，在微裂缝间形成一定的黏连结构，延缓微裂缝的扩展，进而改善混凝土的断裂性能。

参考文献:

[1] RUAN Y, HAN B, YU X, et al. Carbon nanotubes reinforced reactive powder concrete[J]. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2018, 112: 371−382.

[2] ALSHAGHEL A, PARVEEN S, RANA S, et al. Effect of multiscale reinforcement on the mechanical properties and microstructure of microcrystalline cellulose-carbon nanotube reinforced cementitious composites[J]. Compos Part B: Eng, 2018, 149: 122−134.

[3] LI W W, JI W M, FANG G H, et al. Electrochemical impedance interpretation for the fracture toughness of carbon nanotube/cement composites[J]. Constr Build Mater, 2016, 114: 499−505.

[4] ZHOU C, LI F, HU J, et al. Enhanced mechanical properties of cement paste by hybrid graphene oxide/carbon nanotubes[J]. Constr Build Mater, 2017, 134: 336−345.

[5] 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.

[6] GDOUTOS E E, KONSTA-GDOUTOS M S, DANOGLIDIS P A, et al. Advanced cement based nanocomposites reinforced with MWCNTs and CNFs[J]. Front Struct Civ Eng, 2016, 10(2): 142−149.

[7] GAO Y, ZHU X, CORR D J, et al. Characterization of the interfacial transition zone of CNF-Reinforced cementitious composites[J]. Cem Concr Compos, 2019, 99: 130−139.

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

[9] 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.

[10] LEKAWA-RAUS A, GIZEWSKI T, PATMORE J, et al. Electrical transport in carbon nanotube fibres[J]. Scr Mater, 2016, 131: 112−118.

[11] SHI T, LI Z, GUO J, et al. Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites – A review[J]. Constr Build Mater, 2019, 202: 290−307.

[12] 范杰, 熊光晶, 李庚英. 碳纳米管水泥基复合材料的研究进展及其发展趋势[J]. 材料导报, 2014, 28(11): 142−148.
FAN Jie, XIONG Guangjing, LI Gengying. Mater Rep (in Chinese), 2014, 28(11): 142−148.

[13] CARRI O A, BOGAS J A, HAWREEN A, et al. Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 164: 121−133.

[14] BALOCH W L, KHUSHNOOD R A, KHALIQ W. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the residual performance of concrete exposed to high temperatures[J]. Constr Build Mater, 2018, 185: 44−56.

[15] VILELA ROCHA V, LUDVIG P, CONST NCIO TRINDADE A C, et al. The influence of carbon nanotubes on the fracture energy, flexural and tensile behavior of cement based composites[J]. Constr Build Mater, 2019, 209: 1−8.

[16] HONGZHI C, SHUQING Y, ALI M 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.

[17] 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. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2020, 37(4): 952−961.

[18] SINDU B S, SASMAL S. Properties of carbon nanotube reinforced cement composite synthesized using different types of surfactants[J]. Constr Build Mater, 2017, 155: 389−399.

[19] 施韬, 李泽鑫, 李闪闪. 碳纳米管增强水泥基复合材料的自收缩及抗裂性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(6): 1528−1535.
SHI Tao, LI Zexin, LI Shanshan. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2019, 36(6): 1528−1535.

[20] LIU J, FU J, NI T, et al. Fracture toughness improvement of multi-wall carbon nanotubes/graphene sheets reinforced cement paste[J]. Constr Build Mater, 2019, 200: 530−538.

[21] 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.

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

[23] GDOUTOS E E, KONSTA-GDOUTOS M S, DANOGLIDIS P A. Portland cement mortar nanocomposites at low carbon nanotube and carbon nanofiber content: A fracture mechanics experimental study[J]. Cem Concr Compos, 2016, 70: 110−118.

[24] 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[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.

[25] 徐世烺, 余秀丽, 李庆华. 电测法确定低强混凝土裂缝起裂和等效裂缝长度[J]. 工程力学, 2015, 32(12): 84−89.
XU Shilang, YU Xiuli, LI Qinghua. Eng Mech(in Chinese), 2015, 32(12): 84−89.

[26] 徐世烺. 混凝土断裂力学[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 224−270.

[27] XU Shilang, LYU Y, XU S, et al. Enhancing the initial cracking fracture toughness of steel-polyvinyl alcohol hybrid fibers ultra high toughness cementitious composites by incorporating multi-walled carbon nanotubes[J]. Constr Build Mater, 2019, 195: 269−282.

[28] KERIENĖ J, KLIGYS M, LAUKAITIS A, et al. The influence of multi-walled carbon nanotubes additive on properties of non-autoclaved and autoclaved aerated concretes[J]. Constr Build Mater, 2013, 49: 527−535.

[29] 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.

[30] WEI-WEN L, WEI-MING J, YAO-CHENG W, 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.

[31] 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.

[32] WANG X, DONG S, ASHOUR A, et al. Effect and mechanisms of nanomaterials on interface between aggregates and cement mortars[J]. Constr Build Mater, 2020, 240: 117942.