

多壁碳纳米管增强水泥基复合材料的 纳米力学性能

刘巧玲^{*1,2}, 李汉彩¹, 彭玉娇¹, 董晓斌³

(1. 山东建筑大学 土木工程学院, 济南 250101; 2. 建筑结构加固改造与地下空间工程教育部重点实验室, 济南 250101;

3. 山东建筑大学 材料科学与工程学院, 济南 250101)

摘 要: 采用纳米压痕技术探讨了多壁碳纳米管(MWCNTs)对有骨料水泥基复合材料纳米尺度上力学性能的影响, 分别对压痕模量(M)小于 50 GPa 和压痕硬度(H)小于 4.0 GPa 的数据进行了统计, 对其频率分布进行了 Gaussian 函数(PDF)的解卷积积分峰处理, 并对低密度水化硅酸钙凝胶(LD C—S—H)和高密度水化硅酸钙(HD C—S—H)凝胶进行了定量的体积分数计算。结果表明, 除 LD C—S—H、HD C—S—H、Ca(OH)₂(CH)外, 还出现了一个假相。MWCNTs 降低了水化产物中 LD C—S—H 的体积分数, 提高了 HD C—S—H 的体积分数, 提高了 C—S—H 凝胶的压痕模量, 但利用压痕模量和压痕硬度统计结果计算出的各种体积分数存在一定的差异。MWCNTs 作为一种纳米晶核, 对 HD C—S—H 凝胶形成起到了一定的诱导作用, 从纳观尺度阐释了 MWCNTs 对水泥基材料的改性机制。

关键词: 多壁碳纳米管; 水泥基材料; 纳米力学性能; 纳米压痕; 压痕模量; 压痕硬度

中图分类号: TU5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)04-0952-10

Nanomechanical properties of multi-wall carbon nanotubes/cementitious composites

LIU Qiaoling^{*1,2}, LI Hancan¹, PENG Yujiao¹, DONG Xiaobin³

(1. School of Civil Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China; 2. Key Laboratory of Building Structural Retrofitting and Underground Space Engineering of Ministry of Education, Ji'nan 250101, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China)

Abstract: The effect of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) on the nanomechanical properties of cementitious materials with sand was investigated by nanoindentation technique. The original mechanical values of the indentation modulus (M) and indentation hardness (H) under 50 GPa and 4.0 GPa were statistically analyzed. The experimental frequency plot and fitted Gaussian probability density functions (PDF) were got by deconvolution technique. The quantitative computation of the volume fraction of the low density C—S—H gel (LD C—S—H) and the high density C—S—H gel (HD C—S—H) was performed. In addition to LD C—S—H, HD C—S—H and calcium hydroxide (CH), a spurious phase is found in the hydration products. With the addition of MWCNTs, the volume fraction of LD C—S—H decreases and the volume fraction of HD C—S—H increases, the modulus of C—S—H is improved. But the volume fractions of each phase calculated from the testing results of modulus and indentation hardness are different. MWCNTs induce the formation of HD C—S—H as nanocrystals, which reveals the mechanism of how MWCNTs enhance the properties of cementitious materials.

Keywords: multi-wall carbon nanotubes; cementitious materials; nanomechanical properties; nanoindentation; indentation modulus; indentation hardness

收稿日期: 2019-04-18; 录用日期: 2019-07-26; 网络出版时间: 2019-07-31 10:12

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190730.004>

基金项目: 国家自然科学基金(51608311); 长江学者和创新团队发展计划(IRT_17R69); 山东省高等学校土木结构防灾减灾协同创新中心项目(XTP201922); 山东省高等学校科技计划(J14LG01); 江苏省土木工程材料重点实验室开放基金(CM2016-07)

通讯作者: 刘巧玲, 博士, 副教授, 研究方向为纳米水泥基复合材料 E-mail: lql263@163.com.

引用格式: 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 Hancan, PENG Yujiao, et al. Nanomechanical properties of multi-wall carbon nanotubes/cementitious composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(4): 952-961 (in Chinese).

碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)是由 Iijima^[1]在用电弧法制备 C60 的过程中首次发现的。CNTs 具有纳米中空管及螺旋度等结构,与现有其他材料相比,CNTs 具有轻质、高强度、高耐热性、高比表面积等优异性能,无论是强度还是韧性,都远远优于其他纤维,被认为是未来的“超级纤维”。理论计算和实验研究^[2-24]表明,CNTs 具有非常优异的力学性能和电学性能。单壁 CNTs 的杨氏模量在 1.0 TPa 左右,密度大约为 1.33 g/m³^[14]。分子动力学模拟研究表明^[15],CNTs 的断裂应变在 10%~15%之间,相对应的拉应力可以达到 65~93 GPa。CNTs 长径比一般在 1 000 以上,理论抗拉强度比钢高 100 倍,但质量不及钢的 1/6。CNTs 用于水泥基材料领域的研究日益成为热点^[10-11]。

从细观力学的角度来看,水泥基复合材料硬化体是由不同尺度组成的多尺度模型,一般可划分为 3 个尺度:(1)纳观尺度(10⁻⁸~10⁻⁶ m),主要包括低密度水化硅酸钙(LD C—S—H)凝胶和高密度水化硅酸钙(HD C—S—H)凝胶;(2)微观尺度(10⁻⁶~10⁻⁴ m),该尺度包括各种水泥水化产物,主要包括采均匀化后的 C—S—H 凝胶、未水化水泥颗粒、钙矾石、Ca(OH)₂ 和孔隙等;(3)宏观尺度(10⁻³~10⁻² m),该尺度包括骨料在内的水泥砂浆硬化体。水泥水化形成的微结构就像人体的基因,是其唯一性本质特征,CNTs 对水泥基复合材料宏观力学性能的影响从本质上讲是对其微观力学性能影响的必然结果。考察 CNTs 对水泥基复合材料纳米力学行为的影响,有利于从本质上揭示 CNTs 对水泥基复合材料的增强机制。

近年来发展起来的纳米压痕(Nanoindentation)力学行为测试系统使定量表征水泥基材料纳米尺度力学行为的演变规律成为可能^[25-37]。但是利用纳米压痕技术研究 CNTs 增强水泥基复合材料微纳尺度上的力学性能较少。Konsta-Gdoutos

等^[12]用纳米压痕技术研究了多壁碳纳米管(MWCNTs)对水泥净浆硬化体中 C—S—H 凝胶的影响。结果表明,掺加多壁碳纳米管(MWCNTs)后,水化产物压痕模量的概率密度函数(PDF)的峰值由 15~20 GPa 提高到了 20~25 GPa,说明 HD C—S—H 凝胶的含量增加了。该研究仅对压痕模量进行了分析,未对压痕硬度试验结果进行阐述。此外,仅分析了压痕模量的概率分布,未进行解卷积积分峰处理,容易掩盖多个相合作用产生的假相。

为考虑骨料对水泥硬化浆体带来的影响,本文采用水泥砂浆为研究基体,采用压痕模量和压痕硬度的实验结果进行双重验证,通过解卷积积分峰处理,计算出 LD C—S—H 和 HD C—S—H 的体积分数,对 MWCNTs 对水化产物的影响进行定量分析,探索 MWCNTs 对水泥基材料微纳尺度上力学性能的影响机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

水泥采用山东水泥厂生产的 52.5R 硅酸盐水泥,化学成分及物理性能见表 1;细集料为洁净的河砂,细度模数为 2.9,产自泰安;MWCNTs 采购于深圳纳米港有限公司,性能指标见表 2;聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的质量分数为 12%~13%,天津市致远化学试剂有限公司生产;有机硅(Organosilicone)消泡剂,市购,山东华迪科技有限公司生产;水为洁净用水。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

(1) MWCNTs 水性分散液的制备

先将分散剂 PVP 缓慢加入水中,磁力搅拌 2~3 min,缓慢加入 MWCNTs,再磁力搅拌 2 min。将搅拌好的分散液超声分散 30 min,装入密封容器中待用(防止水分挥发)。磁力搅拌和超声波分散如

表 1 水泥的化学成分和物理性质

Table 1 Chemical composition and physical properties of the cement

Chemical composition/wt%							Special surface area, Blaine/(m ² •kg ⁻¹)	Compressive strength/MPa
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Ignition loss		
62.1	20.2	4.2	3.0	1.0	2.7	2.1	395	59.2

表 2 多壁碳纳米管(MWCNTs)性能指标

Table 2 Properties of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs)

External diameter/nm	Length/um	Ash/%	Purity/%	Special surface area/(m ² •g ⁻¹)
20—40	0.5—15	<3.0	97%	90—120

图 1 和图 2 所示。

(2) 试件的成型及养护

MWCNTs 改性水泥基复合材料配合比设计如表 3 所示。

将水泥和砂子加入砂浆搅拌机中干混 1 min，



图 1 磁力搅拌装置
Fig. 1 Magnetic stirrer device



图 2 超声波分散装置
Fig. 2 Ultrasonic dispersing device

然后加入水、MWCNTs 分散液及外加剂等，搅拌 3~6 min 至均匀，将拌合好的砂浆浇筑至试模中，并在振动台上振动密实，试件在室温下养护 24 h 后拆模，然后置于温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的水中养护至规定龄期。

表 3 MWCNTs 改性水泥基复合材料配合比设计

Table 3 Mixture proportions of MWCNTs reinforced cement-based composites

No.	Mixture proportion					
	Cement/g	Sand/g	MWCNTs/g	PVP/g	Organosilicone/g	Water/g
C1-1	100	300	0	0	0.05	50
C1-2	100	300	0.02	0.02	0.05	50
C1-3	100	300	0.08	0.08	0.05	50

Note: PVP—Polyvinylpyrrolidone.

从养护至规定龄期的试件上切割一小块样品并浸泡于无水乙醇中终止水化，之后放在真空干燥箱中 $(45 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘干，真空干燥后的样品进行二次真空环氧浸渍，浸渍后的样品在室温环境中静置 24 h，待环氧树脂充分固化后，在研磨抛光机上依次采用 $80\ \mu\text{m}$ 、 $25\ \mu\text{m}$ 、 $12.5\ \mu\text{m}$ 的 SiC 砂纸对样品待观测面依次进行打磨，再用金刚石悬浮液和 Al_2O_3 悬浮液进行抛光处理 3 h，打磨过程中用超声波对样品进行清洗，样品抛光、清洗后，放置于真空干燥器中备用。切割机和研磨抛光机如图 3 和图 4 所示。

1.2.2 实验制度

本试验采用英国 MML 公司生产的 Nano Test Vantage 纳米力学测试系统，如图 5 所示。试验制度如下：在光学显微镜下选择孔洞较少的区域打点阵，每两点之间的间距为 $15\ \mu\text{m}$ ，初始荷载为 $0.05\ \text{mN}$ ，最大荷载为 $2\ \text{mN}$ （平均压入深度为 $200\ \text{nm}$ ），加载速率为 $0.2\ \text{mN/s}$ ，最大荷载处持载 20 s 以消除徐变的影响，此后以 $0.2\ \text{mN/s}$ 的速率



图 3 切割机
Fig. 3 Cutter machine

卸载。图 6 为样品的荷载-压痕深度曲线、荷载-时间曲线及压痕深度-时间曲线。

2 结果与讨论

2.1 水泥水化产物各物相的纳米力学性能

科研工作者们利用纳米压痕仪对不同水灰比、不同养护制度下各龄期的硬化水泥浆体的纳米力学



图4 研磨抛光机
Fig. 4 Grinding and polishing machine



图5 Nano Test 纳米压痕仪
Fig. 5 Nano Test nanoindentation

性能进行了大量的研究, 得出了 LD C—S—H、HD C—S—H、Ca(OH)₂(CH) 的纳米力学行为, 统计得出的各物相的弹性模量和硬度特征值如表 4 和表 5 所示。可以看出, LD C—S—H 的弹性模量特征值一般在 15~25 GPa 范围内波动, 压痕硬度特征值一般在 0.5~1.0 GPa 范围内波动。HD C—S—H 的弹性模量特征值一般在 20~35 GPa 范围内波动, 压痕硬度特征值一般在 0.8~1.5 GPa 范围内波动。CH 的弹性模量特征值一般在 35~45 GPa 范围内波动, 压痕硬度特征值一般在 1.0~1.5 GPa 范围内波动。

2.2 MWCNTs 对 MWCNTs/水泥复合材料压痕模量的影响

为考察 MWCNTs 对水泥水化产物的影响, 根据表 4 和表 5 中 LD C—S—H、HD C—S—H 和 CH 各相的模量和硬度特征值范围, 对纳米压痕实验测得的压痕模量小于 50 GPa 的数据进行了统计

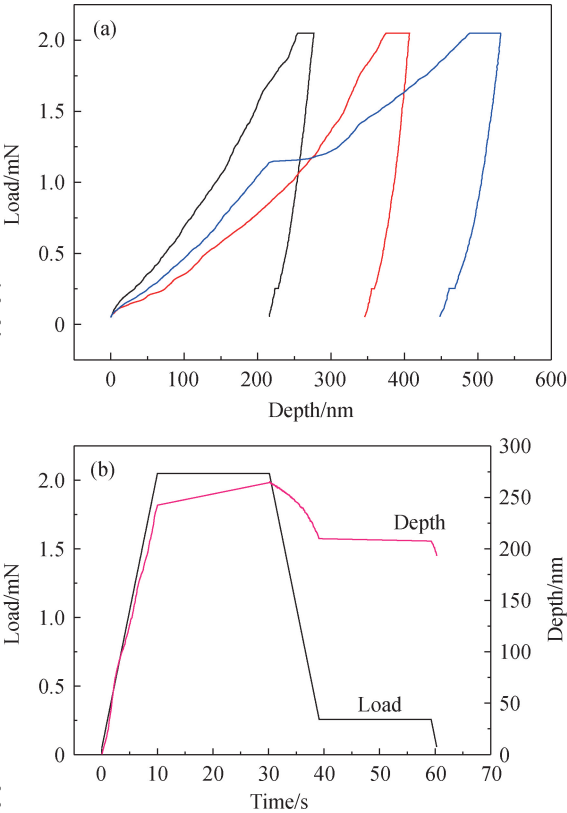


图6 MWCNTs 增强水泥基复合材料压痕实验加载制度
Fig. 6 Loading system of indentation test of MWCNTs/cementitious composites

分析, 对压痕模量和压痕硬度的频率分布进行了 Gaussian 函数的解卷积分峰处理, 拟合出 LD C—S—H、HD C—S—H 和 CH 各相的 PDF 和总的 PDF, 如图 7 所示。

图 7(a)~7(c) 分别为样品 C1-1、C1-2 和 C1-3 的 28 天龄期时硬化体的压痕模量概率分布曲线, MWCNTs 的质量分数分别为水泥基体的 0、0.02wt% 和 0.08wt%, 图 7(d) 为弹性模量的累积 PDF 分布曲线。从图 7(a)~7(c) 可以看出, 不同 MWCNTs 质量分数下, 水泥基体的弹性模量小于 50 GPa 的统计数据出现了明显的 4 个峰值, 从左至右分别为 LD C—S—H、HD C—S—H、CH 和假相 (Spurious phase)。由于压头作用区域包含不止一个相, 因此压痕作用点的力学响应有时是多个相复合作用的结果, 从而导致假相出现。

图 8 为各相的弹性模量均值和方差。可以看出, MWCNTs 质量分数对 LD C—S—H 的弹性模量均值无明显影响, 但随 MWCNTs 质量分数的增加, HD C—S—H 的弹性模量均值有增大趋势, 当 MWCNTs 相对于水泥基体的质量分数由 0 增加至

表 4 低密度水化硅酸钙(LD C—S—H)凝胶和高密度水化硅酸钙(HD C—S—H)凝胶的力学性能

Table 4 Mechanical properties of low density C—S—H(LD C—S—H) and high density C—S—H (HD C—S—H)

Phase	Indentation modulus/GPa	Indentation hardness/GPa	Comment and reference	
			Water cement ratio	Age
LD C—S—H	16±3.7	—	0.65	10 d ^[24]
LD C—S—H	16.5±3.7	—	0.5	1 month ^[24]
LD C—S—H	18.2±3.4	—	0.35	10 d ^[24]
LD C—S—H	16.5±4.7	—	0.5	10 d ^[24]
LD C—S—H	19.7±2.5	0.55±0.03	0.2	90℃, 2 d ^[25]
LD C—S—H	18.2±4.2	0.45±0.14	0.5	0.5 a ^[20]
LD C—S—H	21.7±2.2	—	0.5	1 a ^[29]
LD C—S—H	20±2	0.8±0.2	0.2	Ca/Si<1 ^[26]
LD C—S—H	19.1±5.0	0.66±0.29	0.5	28 d ^[28]
LD C—S—H	23.4±3.4	0.73±0.15	0.35	28 d ^[30]
LD C—S—H	23.7±0.8	0.93±0.11	0.45	1 month ^[31]
LD C—S—H	18.1±4	—	0.5	20℃, 28 d ^[21]
LD C—S—H	18.1±3.1	—	0.5	60℃, 28 d ^[21]
LD C—S—H	17.8±4.3	—	0.5	20℃, 27 d ^[22]
LD C—S—H	18.3±3.8	—	0.5	20℃, 27 d ^[22]
HD C—S—H	23.5±3.4	—	0.65	10 d ^[23]
HD C—S—H	26±3.4	—	0.5	1 month ^[23]
HD C—S—H	25.2±5.4	—	0.35	10 d ^[23]
HD C—S—H	27.1±3.5	—	0.5	10 d ^[23]
HD C—S—H	34.2±5.0	1.36±0.35	0.2	90℃, 2 d ^[25]
HD C—S—H	29.1±4.0	0.83±0.18	0.5	0.5 a ^[20]
HD C—S—H	29.4±2.4	—	0.5	1 a ^[29]
HD C—S—H	31±4	0.9±0.3	0.2	Ca/Si<1 ^[26]
HD C—S—H	32.2±3.0	1.29±0.11	0.5	28 d ^[27]
HD C—S—H	31.4±2.1	1.27±0.18	0.35	28 d ^[30]
HD C—S—H	32.3±2.6	1.22±0.07	0.45	1 month ^[31]
HD C—S—H	31±4	—	0.5	20℃, 28 d ^[21]
HD C—S—H	28.5±2.6	—	0.5	60℃, 28 d ^[21]
HD C—S—H	29.8±2.3	—	0.5	20℃, 27 d ^[22]
HD C—S—H	29.1±5.3	—	0.5	20℃, 27 d ^[22]

表 5 Ca(OH)₂(CH)的力学性能

Table 5 Mechanical properties of Ca(OH)₂(CH)

Phase	Indentation modulus/GPa	Indentation hardness/GPa	Comment and reference	
			Water cement ratio	Age
CH	40.3±4.2	1.31±0.23	0.5	0.5 a ^[20]
CH	38±5	—	0.5	1 a ^[29]
CH	36±3	1.35±0.5	0.2	Ca/Si<1 ^[26]
CH	39.7±4.5	1.65±0.17	0.5	28 d ^[32]
CH	32.5±3.4	—	0.65	10 d ^[23]
CH	33±3.4	—	0.5	1 month ^[23]
CH	37.8±3.9	—	0.35	10 d ^[23]
CH	36.9±3.5	—	0.5	10 d ^[23]

0.08wt%时, HD C—S—H 凝胶的均值弹性模量由 23.7 GPa 提高至 25.8 GPa。目前, 国际公认的 C—S—H 凝胶的凝胶孔尺寸小于 10 nm, 即使本实验所用的MWCNTs 无任何团聚良好分散, 亦无法进入凝胶孔内, 因此 MWCNTs 可能是作为一种纳米晶核^[22], 对 HD C—S—H 凝胶形成起到了一定

的诱导作用。

2.3 MWCNTs 对 MWCNTs/水泥复合材料压痕硬度的影响

本文对纳米压痕实验测得的压痕硬度小于 4.0 GPa 的数据进行了统计分析, 对压痕硬度的频率分布进行了 Gaussian 函数的解卷积积分峰处理, 拟合

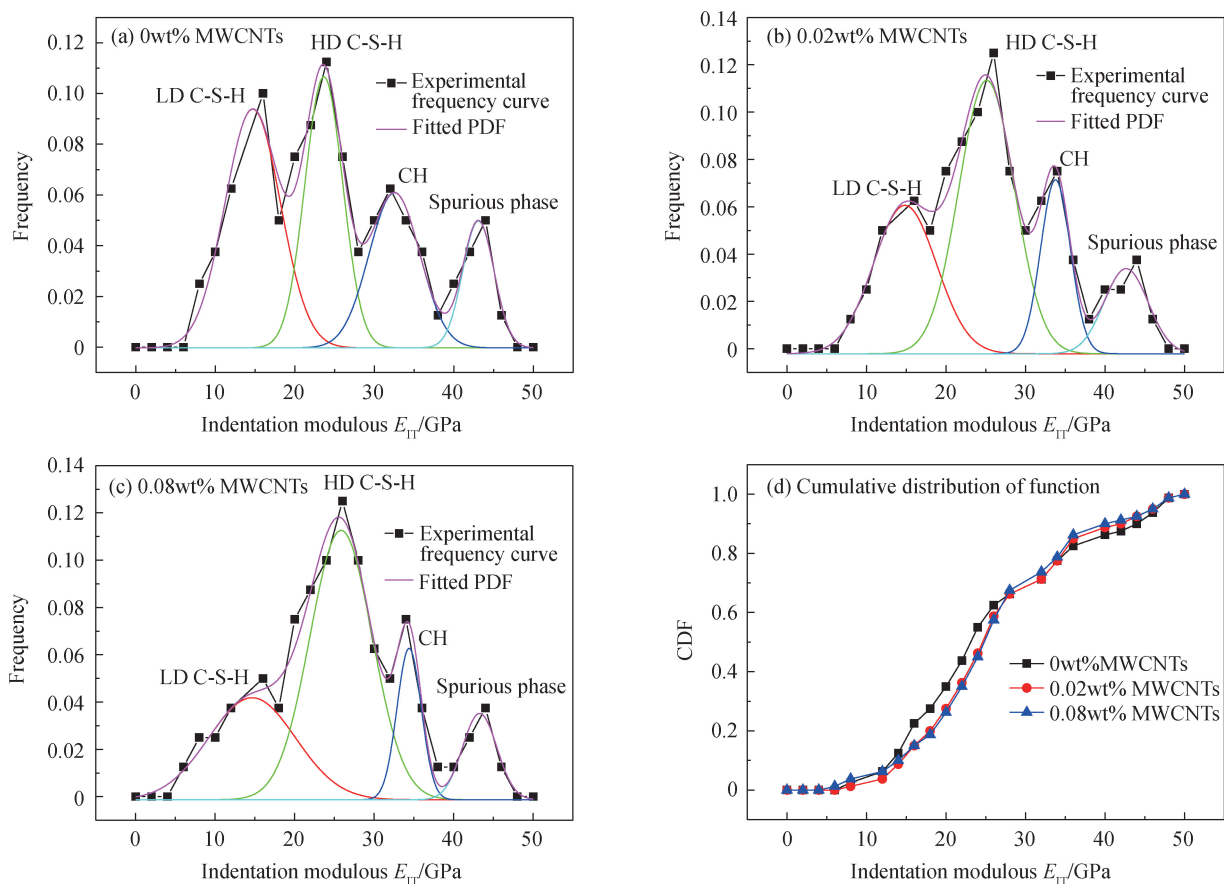


图 7 MWCNTs/水泥复合材料弹性模量频率分布和概率密度函数(PDF)

Fig. 7 Frequency distribution and fitted probability density function(PDF) of elastic modulus of MWCNTs/cement composites

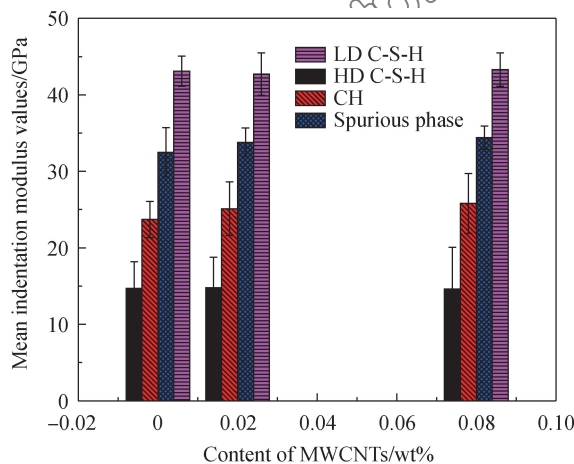


图 8 MWCNTs 对 MWCNTs/水泥复合材料各相压痕模量均值的影响

Fig. 8 Influence of MWCNTs on the mean indentation modulus of MWCNTs/cement composites

出 LD C—S—H、HD C—S—H 和 CH 各相的 PDF 和总的 PDF，如图 9 所示。

图 9(a)~9(c)分别为样品 C1-1、C1-2 和 C1-3

的 28 天龄期时硬化体的压痕硬度的概率分布曲线，MWCNTs 质量分数分别为水泥基体的 0、0.02wt% 和 0.08wt%，图 9(d)为压痕硬度的累积 PDF 分布曲线。从图 9(a)~9(c)可以看出，不同 MWCNTs 质量分数下，与压痕模量的统计结果相同，水泥基体的压痕硬度小于 4.0 GPa 的统计数据也出现了明显的 4 个峰值，从左至右分别为 LD C—S—H、HD C—S—H、CH 和假相。

图 10 为统计出的各相的压痕硬度均值和方差。可以看出，MWCNTs 掺加后对 LD C—S—H 的压痕硬度均值和 HD C—S—H 的压痕硬度均值无明显影响。

2.4 C—S—H 凝胶体积分数的统计结果

图 11(a)和 11(b) 分别为采用压痕模量和压痕硬度实验结果统计出来的 LD C—S—H 和 HD C—S—H 凝胶的体积分数。从图 11(a)可以看出，随 MWCNTs 质量分数的增加，采用压痕模量和压痕硬度统计出来的 LD C—S—H 的体积分数均减少。

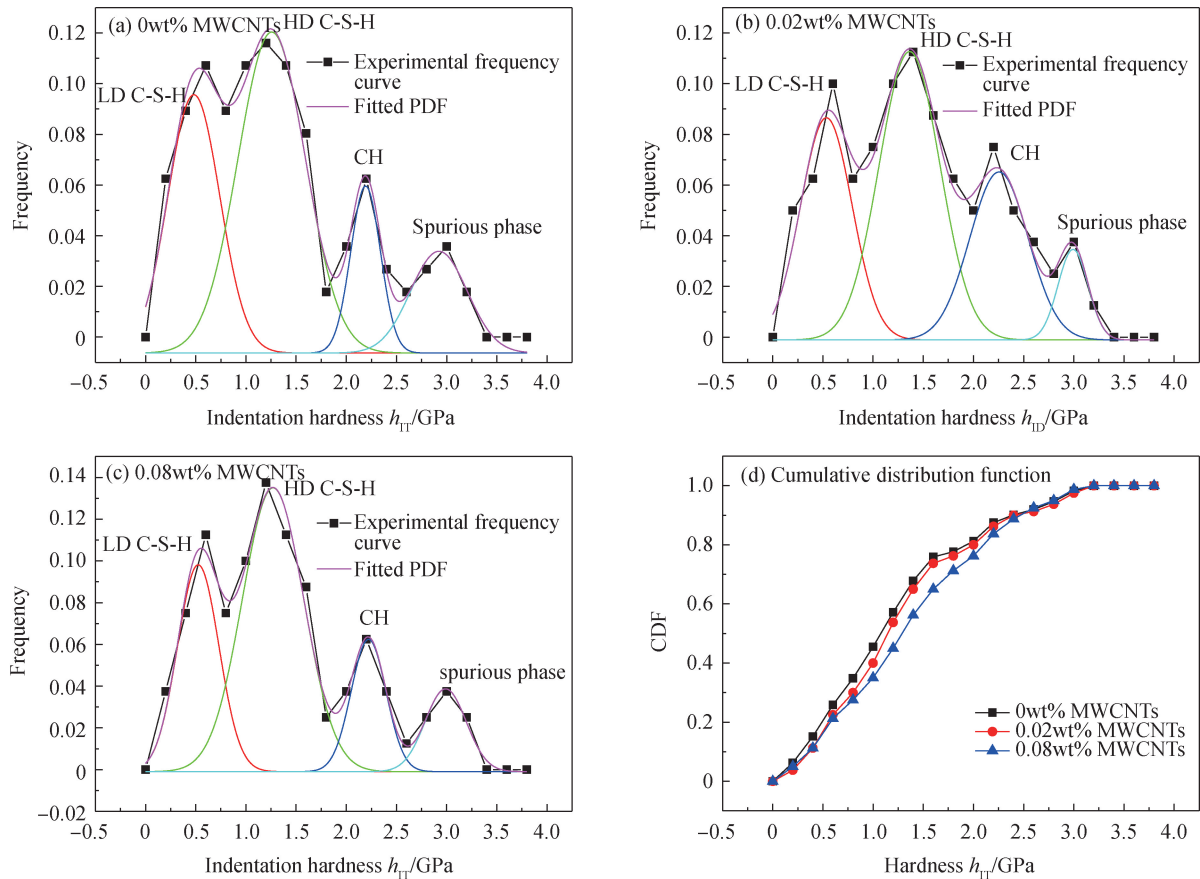


图 9 MWCNTs/水泥复合材料弹性硬度频率分布和 PDF

Fig. 9 Frequency distribution and fitted PDF of hardness of MWCNTs/cement composites

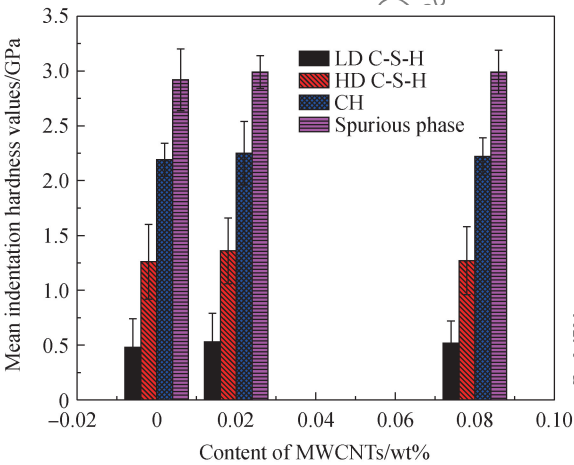


图 10 MWCNTs 对 MWCNTs/水泥复合材料各相压痕硬度均值的影响

Fig. 10 Influence of MWCNTs on the mean indentation hardness of MWCNTs/cement composites

当 MWCNTs 相对于水泥基体的质量分数由 0 提高至 0.08wt% 时, 采用压痕模量统计出的 LD C—S—H 凝胶的体积分数由 37.3vol% 降至

27.3vol%, 而采用压痕硬度统计出的 LD C—S—H 凝胶的体积分数由 30.4vol% 降至 25.0vol%。从图 11(b) 可以看出, 采用压痕模量进行统计时, 随 MWCNTs 质量分数的增加, HD C—S—H 的体积分数整体增加。但是, 压痕硬度的统计结果显示, 随 MWCNTs 质量分数的增加, HD C—S—H 的体积分数先减少后增加。当 MWCNTs 相对于水泥基体的质量分数为 0.08wt% 时, 采用压痕模量和压痕硬度的结果接近, HD C—S—H 的体积分数均在 50vol% 左右。

压痕模量和压痕硬度的统计结果显示, LD C—S—H 和 HD C—S—H 凝胶的体积分数随 MWCNTs 质量分数的变化规律基本一致, 这一实验结果也与 Konsta-Gdoutos^[12, 20-21] 等的研究结果一致。MWCNTs 作为一种纳米材料, 填充了 C—S—H 凝胶间的细孔, 由于测试压头的作用区域往往是复合相而非单独的 C—S—H 凝胶颗粒, 基于统计结果, HD C—S—H 凝胶的体积分数增大。

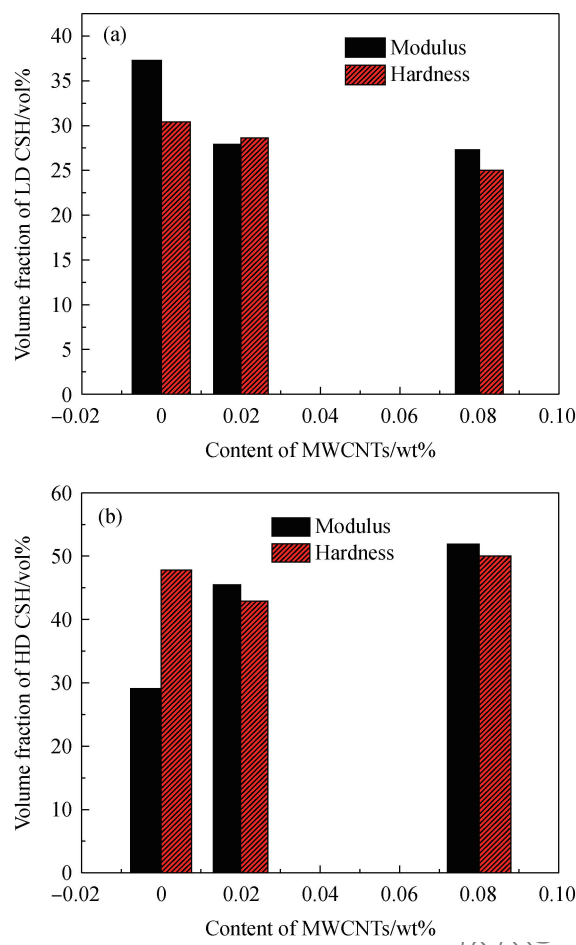


图 11 MWCNTs 对 LD C—S—H 和 HD C—S—H 体积分数的影响
Fig. 11 Influence of MWCNTs on the volume fraction of LD C—S—H and HD C—S—H

但是, 压痕模量和压痕硬度统计出的体积分数存在一定的差别, 这与实验误差及统计时特征值的选取均有一定的关系。

3 结 论

(1) 运用纳米压痕力学测试技术研究了多壁碳纳米管(MWCNTs)对有骨料水泥基材料弹性模量和压痕硬度的影响。测试结果显示, MWCNTs 的质量分数对低密度水化硅酸钙(LD C—S—H)凝胶的弹性模量均值无明显影响, 但随 MWCNTs 质量分数的增加, 高密度水化硅酸钙(HD C—S—H)凝胶的弹性模量均值有增大趋势。MWCNTs 可能是作为一种纳米晶核, 对 HD C—S—H 凝胶形成起到了一定的诱导作用。

(2) MWCNTs 对 LD C—S—H 和 HD C—S—H 的压痕硬度均值无显著影响。可能是压痕硬度值较小, 该结果的敏感度较低。

(3) 压痕硬度变化趋势与弹性模量的解卷积统计结果规律相同, 水泥基材料中加入 MWCNTs 后, LD C—S—H 的体积分数减小, HD C—S—H 的体积分数增加。该实验结果在微纳尺度上为 MWCNTs 对水泥基材料的改性提供了一定的理论依据。

(4) 纳米压痕技术提供了一种在微纳尺度上探索水泥基材料力学性能的方法, 但是由于压头作用区域往往是多个相的复合响应, 此外, 实验和统计时的误差也会造成实验结果的偏离。在今后的研究中, 若能够结合其他测试技术实现精准的原位纳米力学性能测试, 将对于阐释水泥基材料纳米尺度上的力学性能变化带来极大地进步。

参考文献:

[1] IJIMA S H. Microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.

[2] 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.

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

[4] KRISHNAN A, DUJARDIN E, EBBESSEN T W, et al. Young's modulus of single-walled nanotubes[J]. Physical Review B, 1998, 58(26): 14013-14019.

[5] WONG W E, SHEEHAN P E, LIEBER C M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes[J]. Science, 1997, 277(5334): 1971-1975.

[6] CALVERTS P. Strength in disunity[J]. Nature, 1992, 357(6377): 365-366.

[7] FALVO M R, CLARY G J, TAYLOR R M, et al. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain[J]. Nature, 1997, 389(6651): 582-584.

[8] ISSI J P, LANGER L, HEREMANS J, et al. Electronic properties of carbon nanotubes experimental results[J]. Carbon, 1995, 33(7): 941-948.

[9] FLAHAUT E, PEIGNEY A, LAURENT C, et al. Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: Microstructure, electrical conductivity and mechanical properties[J]. Acta Materialia, 2000, 48: 3803-3812.

[10] MAKAR J J, BEAUDOIN J J. Carbon nanotubes and their application in the construction industry[C]//Proceedings 1st

- International Symposium on Nanotechnology in Construction. Royal Society of Chemistry, 2004: 331-341.
- [11] WANSOM S, KIDNER N J, WOO L Y, et al. AC-impedance response of multi-walled carbon nanotube/cement composites [J]. *Cement Concrete Composites*, 2006, 26: 509-519.
- [12] KONSTA-GDOUTOS M S, METAXA Z S, SHAH S P. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32 (2): 110-115.
- [13] MAKAR J M, MARGESON J, LUH J. Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications [C]//Banthia N, Uomoto T, Bentur A, Shah SP, editors. *Proceedings of 3rd international conference on construction materials: Performance, innovations and structural implications*. Vancouver, BC August 22-24, 2005: 1-10.
- [14] SALVETAT J B, BONARD J M, THOMSON N, et al. Mechanical properties of carbon nanotubes[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 69(3): 255-260.
- [15] BELYTSCHKO T, XIAO S P, SCHATZ G C, et al. Atomistic simulations of nanotube fracture[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2002, 65(23): 235430-235437.
- [16] SIKORA P, ELRAHMAN M A, CHUNG S Y, et al. Mechanical and microstructural properties of cement pastes containing carbon nanotubes and carbon nanotube-silica core-shell structures, exposed to elevated temperature[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 95: 193-204.
- [17] 施韬, 朱敏, 李泽鑫, 等. 碳纳米管改性水泥基复合材料的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(5): 1033-1049.
- SHI Tao, ZHU Min, LI Zexin, et al. Review of research progress on carbon nanotubes modified cementitious composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(5): 1033-1049 (in Chinese).
- [18] 施韬, 李泽鑫, 李闪闪. 碳纳米管增强水泥基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. Autogenous shrinkage and crack resistance of carbon nanotubes reinforced cement based materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(6): 1528-1535 (in Chinese).
- [19] 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. FTIR spectra for early age hydration of cement-based composites incorporated with CNTs[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(3): 653-660 (in Chinese).
- [20] METAXA Z S, KONSTA-GDOUTOS M S, SHAH S P. Carbon nanotubes reinforced concrete[J]. *ACI Special Publications*, 2009, 267: 11-20.
- [21] SHAH S P, KONSTA-GDOUTOS M S, METAXA Z S, et al. Nanoscale modification of cementitious materials [C]//Bittnar Z, Bartos Pjm, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. *Nanotechnology in construction. 3. Proceedings of the third international symposium on nanotechnology in construction*. Springer, 2009: 125-130.
- [22] KERIENE 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]. *Construction and Building Materials*, 2013, 49: 527-535.
- [23] SHI T, LI Z X, GUO J, et al. Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 202: 290-307.
- [24] LIU J T, FU J L, NI T Y, et al. Fracture toughness improvement of multi-wall carbon nanotubes/graphene sheets reinforced cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 200: 530-538.
- [25] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [26] SORELL L L, CONSTANTINIDES G, ULM F-J, et al. The nano-mechanical signature of ultra high performance concrete by statistical nanoindentation techniques[J]. *Cement Concrete Research*, 2008, 38(12): 1447-1456.
- [27] JENNINGS H M, THOMAS J J, GEVRENOV J S, et al. A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(3): 329-336.
- [28] JENNINGS H M, THOMAS J J, GEVRENOV J S, et al. Nanostructure of C—S—H gel in cement paste as a function of curing conditions and relative humidity[C]//International Conference on Creep, Shrinkage and Durability of Concrete and Concrete Structures, Concreep7. Nantes, France, 2005.
- [29] MONDAL P. Nanomechanical properties of cementitious materials[D]. Illinois: Northwest University, 2008.

[30] 姚武,何莉,梁慷. 应用纳米压痕技术表征水化硅酸钙凝胶[J]. 建筑材料学报, 2010, 13(3): 277-280.
YAO Wu, HE Li, LIANG Kang. Characterization of calcium silicate hydrate gel using nanoindentation technique[J]. Journal of Building Materials, 2010, 13(3): 277-280 (in Chinese).

[31] SORELLI L, CONSTANTINIDES G, ULM F J, et al. The nano-mechanical signature of ultra high performance concrete by statistical nanoindentation techniques[J]. Cement Concrete Research, 2008, 38(12): 1447-1456.

[32] ACKER P. Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms[C]//Proc of the Sixth International Conference CONCREEP6: Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Other Quasi-Brittle Materials. Oxford, 2001: 15-25.

[33] DEJONG M J, ULM F J. The nanogranular behavior of C—S—H at elevated temperatures (up to 700℃)[J]. Cement Concrete Research, 2007, 37(1): 1-12.

[34] LUO Z Y, LI W G, WANG K J, et al. Research progress in advanced nanomechanical characterization of cement-based materials[J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 94: 277-295.

[35] CONSTANTINIDES G, ULM F J. The effect of two types of C—S—H on the elasticity of cement-based materials: results from nanoindentation and micromechanical modeling[J]. Cement Concrete Research, 2004, 34(1): 67-80.

[36] ZHU W, HUGHES J J, BICANIC N, et al. Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks[J]. Materials Characterization, 2007, 58(11-12): 1189-1198.

[37] MONDAL P, SHAH S P, MARKS L. A reliable technique to determine the local mechanical properties at the nanoscale for cementitious materials[J]. Cement Concrete Research, 2007, 37(10): 1440-1444.