

单掺/复掺碳纳米管和纳米二氧化钛硫铝酸盐水泥复合材料力学与自感知性能的影响

张立卿 肖振荣 许开成 王云洋 韩宝国

Effect of mono-doped/multi-doped carbon nanotubes and nano-titanium dioxide on mechanical and self-sensing properties of sulfoaluminate cementitious composites

ZHANG Liqing, XIAO Zhenrong, XU Kaicheng, WANG Yunyang, HAN Baoguo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240611.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

静电自组装碳纳米管/二氧化钛水泥基复合材料的自感知性能

Self-sensing performance of cementitious composites with electrostatic self-assembly carbon nanotube/titanium dioxide

复合材料学报. 2023, 40(9): 5225–5240 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221223.001>

氧化石墨烯对多壁碳纳米管掺配水泥砂浆强度、压敏性能与微观结构的影响

Effect of graphene oxide on mechanical properties, piezoresistivity and microstructure of cement mortar blended with multi-walled carbon nanotubes

复合材料学报. 2022, 39(5): 2340–2355 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210716.005>

纳米二氧化钛的制备、改性及其在聚合物基复合材料中的应用研究进展

Preparation and modification of nano-TiO₂ and its application in polymer matrix composites research progress

复合材料学报. 2022, 39(5): 2089–2105 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211106.002>

石墨烯/碳纳米管共改性碳纤维复合材料的结构、力学、导电和雷击性能

Structure, mechanical property, electrical conductivity and lightning strike damage behavior of graphene/carbon nanotube co-modified CFRPs

复合材料学报. 2022, 39(9): 4354–4365 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220803.003>

改性碳纳米管/环氧树脂复合材料的介电性能

Dielectric properties of modified carbon nanotube/epoxy composites

复合材料学报. 2020, 37(6): 1285–1294 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191105.001>

多壁碳纳米管-丙烯酸酯嵌段共聚物共改性环氧树脂三元复合材料性能

Properties of multi-walled carbon nanotubes-acrylate block copolymers/epoxy resin ternary composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 741–748 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190617.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

单掺/复掺碳纳米管和纳米二氧化钛硫铝酸盐水泥复合材料力学与自感知性能的影响



分享本文

张立卿^{1,2,3}, 肖振荣¹, 许开成¹, 王云洋^{*4}, 韩宝国⁵

(1. 华东交通大学 土木建筑学院, 南昌 330013; 2. 中恒建设集团有限公司, 南昌 330200; 3. 南昌大学 工程建设学院, 南昌 330031; 4. 湖南文理学院 土木建筑工程学院, 常德 415000; 5. 大连理工大学 建设工程学院, 大连 116024)

摘要: 多壁碳纳米管(MWCNTs)和锐钛型纳米二氧化钛(NT)是制备自感知水泥基材料的两种优异纳米填料。与普通硅酸盐水泥比,硫铝酸盐水泥具有低碳、耐腐蚀和强度发展快等优点,作为胶凝材料时水泥基复合材料可获得更稳定的自感知性能。因此,本文使用NT和MWCNTs分别以单掺和复掺的方式复合硫铝酸盐水泥砂浆,研究了复合导电填料类型对硫铝酸盐水泥复合材料在养护龄期3 d时的力学、电学和自感知性能的影响规律,并结合SEM-EDS分析了影响机制。研究表明:NT可显著提高硫铝酸盐水泥复合材料在养护龄期3 d时的力学性能,单掺NT的试件抗压强度、抗折强度、劈拉强度和压缩韧性较不掺NT试件分别提高了28.36%、10.67%、47.76%和9.53%。单掺MWCNTs对复合材料的导电性能改善效果最为显著,直流电阻率和频率为100 kHz时的交流电阻率较对照组分别下降了46.91%和63.87%。复掺MWCNTs-NT对复合材料自感知性能改善效果最为明显:相比于对照组,在单调压缩荷载和劈拉荷载作用下,复掺MWCNTs-NT复合材料的最大电阻率变化率、应力灵敏度和应变灵敏度分别提高了235%、211%、313%和44%、65%、648%。通过SEM-EDS观察到,就密实程度而言,单掺NT组>对照组>复掺MWCNTs-NT组>单掺MWCNTs组;就导电网络变化的敏感度而言,复掺MWCNTs-NT组>单掺NT组>单掺MWCNTs组>对照组。

关键词: 碳纳米管; 纳米二氧化钛; 硫铝酸盐水泥; 力学性能; 自感知性能

中图分类号: TU528; TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)04-2048-14

Effect of mono-doped/multi-doped carbon nanotubes and nano-titanium dioxide on mechanical and self-sensing properties of sulfoaluminate cementitious composites

ZHANG Liqing^{1,2,3}, XIAO Zhenrong¹, XU Kaicheng¹, WANG Yunyang^{*4}, HAN Baoguo⁵

(1. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. Zhongheng Construction Group Co., Ltd., Nanchang 330200, China; 3. School of Civil Engineering and Architecture, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 4. School of Civil and Architecture Engineering, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China; 5. School of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and anatase nano-titanium dioxide (NT) are excellent fillers for the preparation of self-sensing cement-based materials. Moreover, compared with ordinary Portland

收稿日期: 2024-04-17; 修回日期: 2024-05-15; 录用日期: 2024-05-31; 网络首发时间: 2024-06-12 11:18:43

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240611.004>

基金项目: 国家自然科学基金项目(52368031; 51968021); 中国博士后科学基金项目(2022M713497); 江西省科技厅面上项目(20224BAB204067); 江西省研究生创新专项资金项目(YC2023-S491); 湖南省教育厅优秀青年科研项目(23B0652)

National Natural Science Foundation of China (52368031; 51968021); China Postdoctoral Science Foundation (2022M713497); Science and Technology Department of Jiangxi Province (20224BAB204067); Jiangxi Province Graduate Student Innovation Fund Project (YC2023-S491); Excellent Youth Research Project of Hunan Provincial Department of Education (23B0652)

通信作者: 王云洋, 博士, 副教授, 研究方向为智能混凝土材料与结构、自感知水泥基复合材料 E-mail: hnwangyunyang@126.com

引用格式: 张立卿, 肖振荣, 许开成, 等. 单掺/复掺碳纳米管和纳米二氧化钛硫铝酸盐水泥复合材料力学与自感知性能的影响[J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 2048-2061.

ZHANG Liqing, XIAO Zhenrong, XU Kaicheng, et al. Effect of mono-doped/multi-doped carbon nanotubes and nano-titanium dioxide on mechanical and self-sensing properties of sulfoaluminate cementitious composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 2048-2061(in Chinese).

cement, sulfoaluminate cement has the advantages of low carbon, corrosion resistance and rapid strength development, and the cement-based material can obtain more stable self-sensing performance when used as a matrix. Therefore, this paper prepared sulfoaluminate cement mortar specimens using NT and MWCNTs in either single-addition or double-addition form. Then, the effects of different conductive fillers on the mechanical properties, electrical properties and self-sensing properties of the sulfoaluminate cementitious composites were studied at 3 d curing, and the mechanisms were analyzed by SEM-EDS. The results show that the early mechanical properties of sulphoaluminate cementitious composites were significantly improved by adding NT. Compared to the control group, the compressive strength, flexural strength, splitting tensile strength, and compressive toughness of the cementitious composites with NT increased by 28.36%, 10.67%, 47.76%, and 9.53%, respectively. The single-addition of MWCNTs has the most significant effect on improving the conductivity. Compared with the control group, the direct current (DC) resistivity and alternating current (AC) resistivity at a frequency of 100 kHz decreased by 46.91% and 63.87%, respectively. The double-addition of MWCNTs-NT has the most significant effect on improving the self-sensing properties of the sulfoaluminate cementitious composites. Compared with the control group, the maximum fractional change in resistivity, stress and strain sensitivity of the sulfoaluminate cementitious composites with MWCNTs-NT under monotonic compression load and splitting tensile load increased by 235%, 211%, 313%, and 44%, 65%, 648%, respectively. SEM-EDS showed that in terms of compactness, the mortar with NT> control group> mortar with MWCNTs-NT > mortar with MWCNTs, and in terms of the sensitivity of conductive network changes, the mortar with MWCNTs-NT > mortar with NT > mortar with MWCNTs.

Keywords: carbon nanotubes; nano-titanium dioxide; sulfoaluminate cement; mechanical properties; self-sensing properties

硫铝酸盐水泥作为第三系列水泥，具备低碳、早期强度高、抗渗性和抗冻性好等优点，常被用于抢险救灾工程和海洋建筑工程中^[1-2]。硫铝酸盐水泥基复合材料的服役环境要更加复杂，环境侵蚀和长期荷载作用会对硫铝酸盐水泥基结构造成损伤，若不能及时发现并修复，将会引发严重的安全事故^[3-4]，因此，有必要对其健康状况进行监测。传统的结构健康监测方法主要是通过传感器监测结构变形和裂缝发展情况，但是这类方法存在传感器与混凝土之间粘结性较差、价格高昂、灵敏度低等问题^[4]。为解决上述问题，研究人员在水泥复合材料基体中添加导电填料制备了自感知水泥复合材料。通过采集自感知水泥复合材料的电信号实现对结构应力/应变等参数的监测^[5]。早在1993年，Chen等^[6]研究表明，可通过测量压缩荷载作用下碳纤维水泥砂浆电阻率变化监测砂浆试件内部损伤程度。自此，国内外研究者开始将不同种类导电填料应用于水泥基复合材料中并对其自感知性能展开了研究。目前，常用的导电填料有钢纤维^[7-8]、特细不锈钢微丝^[9]、碳纤维^[10-11]、钢渣^[12-13]、镍粉^[14]、多壁碳纳米管(MWCNTs)^[15]和锐钛型纳米二氧化钛(NT)^[16]等。其中，MWCNTs是一种力学性能优异、化学性能稳定和导电性能好的一维纳米材料，在水泥基复合材料中掺入MWCNTs不仅可以提高力学性能，

还能改善自感知性能^[17-18]。如Mardani等^[19]研究了掺杂0wt%~0.15wt% MWCNTs对水泥砂浆力学性能以及循环荷载(6.25 MPa)作用下压敏性能的影响。结果表明当MWCNTs掺量为0.1wt%时，水泥砂浆的抗压强度提高了107.10%；循环荷载作用下，电阻率变化率、应力灵敏度和应变灵敏度分别为-2.40%、0.55%/MPa和127，较对照组分别提升了53.03%、139.13%和94.79%。Ding等^[15]使用化学气相沉积法促进MWCNTs在水泥砂浆内分散并研究了掺杂0wt%~25wt% MWCNTs对水泥砂浆自感知性能的影响。结果显示当MWCNTs掺量为25wt%时，单调压缩荷载作用下水泥砂浆的最大电阻率变化率、应力灵敏度和应变灵敏度分别为-72.00%、2.87%/MPa和748，较对照组分别提升了23.1倍、25.1倍和33.8倍。综上可知，MWCNTs可以显著改善水泥基复合材料力学及自感知性能。但是MWCNTs之间具有较高的范德华力，易在水泥基体内部团聚，这对水泥基复合材料力学性能与自感知性能均会产生不利影响^[20]。传统的MWCNTs分散方法有超声分散、共价键修饰法和非共价键修饰法，但是这类分散方法往往伴随着大量的能量消耗、分散效果不稳定等缺点^[21]。已有研究证明，基于体积排阻效应，将MWCNTs与微米/纳米尺寸的第二相导电填料复掺不仅可以促进MWCNTs的分散，还能完善水泥基复合材料内

部的导电网络，进而提高水泥基复合材料的力学性能与自感知性能^[22-24]。

相比于钢渣、镍粉和钢纤维等导电填料，NT具有纳米效应和易分散等优点，将其掺入水泥基复合材料中可以提高力学性能和自感知性能^[16]。因此，本文单掺/复掺MWCNTs和NT制备了含不同种类复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料。研究了单掺MWCNTs、单掺NT和复掺MWCNTs-NT对硫铝酸盐水泥复合材料在养护龄期3 d时的基本力学性能、电学性能和不同荷载形式下自感知性能的影响，并通过SEM-EDS分析了掺入不同复合导电填料对硫铝酸盐水泥复合材料早期力学

性能、电学性能和自感知性能的影响机制。

1 原材料与试验设计

1.1 原材料

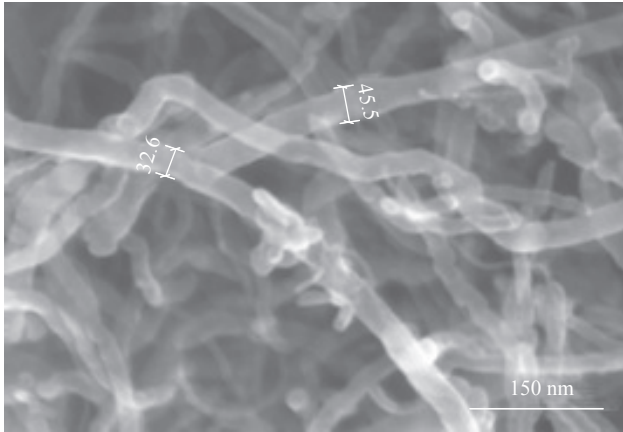
水泥采用登电集团水泥有限公司生产的低碱度硫铝酸盐水泥，强度等级为42.5，其性能指标如表1所示。MWCNTs由中国科学院成都有机化学有限公司生产，其物理参数如表2所示，扫描电子显微镜图像如图1(a)所示。NT平均粒径为100 nm，晶型为锐钛矿型，密度为4.23 g/cm³，扫描电子显微镜图像如图1(b)所示。细骨料采用废弃瓷砖细骨料(CTFA)。减水剂采用聚羧酸高效减水剂，减水率为60%，含固量为45%。

表 1 低碱度硫铝酸盐水泥的物理性能
Table 1 Physical properties of low alkalinity sulfoaluminate cement

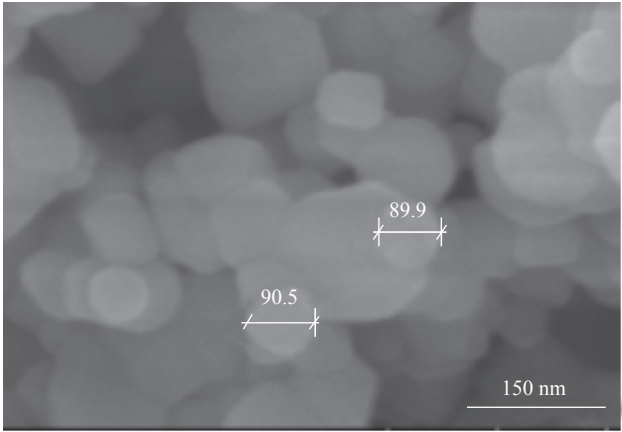
Stability	Setting time/min		Flexural strength/MPa	Compressive strength/MPa	Special surface area/(m ² ·kg ⁻¹)
	Initial setting time	Final setting time	1 d	1 d	
Qualified	25	30	6.30	36.20	420

表 2 多壁碳纳米管 (MWCNTs) 物理参数
Table 2 Physical properties of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

Outer diameter/nm	Inner diameter/nm	Length/μm	Special surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Purity/%	Color
30-80	5-15	<10	>60	>95	Black



(a) MWCNTs



(b) Nano-titanium dioxide (NT)

图 1 原材料 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of raw materials

1.2 配合比与试件制备

经前期研究可知^[25]，掺入3.69vol% MWCNTs-NT复合导电填料(MWCNTs : NT 质量比为10 : 90)能够显著提升普通硅酸盐水泥砂浆自感知性能。基于此，本试验根据外掺法计算硫铝酸盐水泥复

合材料的配合比，当MWCNTs-NT复合导电填料体积掺量为3.69vol%时所对应的MWCNTs和NT的掺量分别为0.67vol%和3.00vol%。本试验设计配合比如表3所示。本试验所采用的搅拌机为水泥胶砂搅拌机，具体制备流程如图2所示。

表 3 硫铝酸盐水泥复合材料配合比
Table 3 Mix proportions of sulfoaluminate cementitious composites

Number	Cement	CTFA	Water	MWCNTs/vol%	NT/vol%	Superplasticizer/wt%
C0T0	1	1	0.40	0	0	0
C0T1	1	1	0.40	0	3.00	0
C1T0	1	1	0.40	0.67	0	2.00
C1T1	1	1	0.40	0.67	3.00	2.00

Note: CTFA—Ceramic tile fine aggregates.

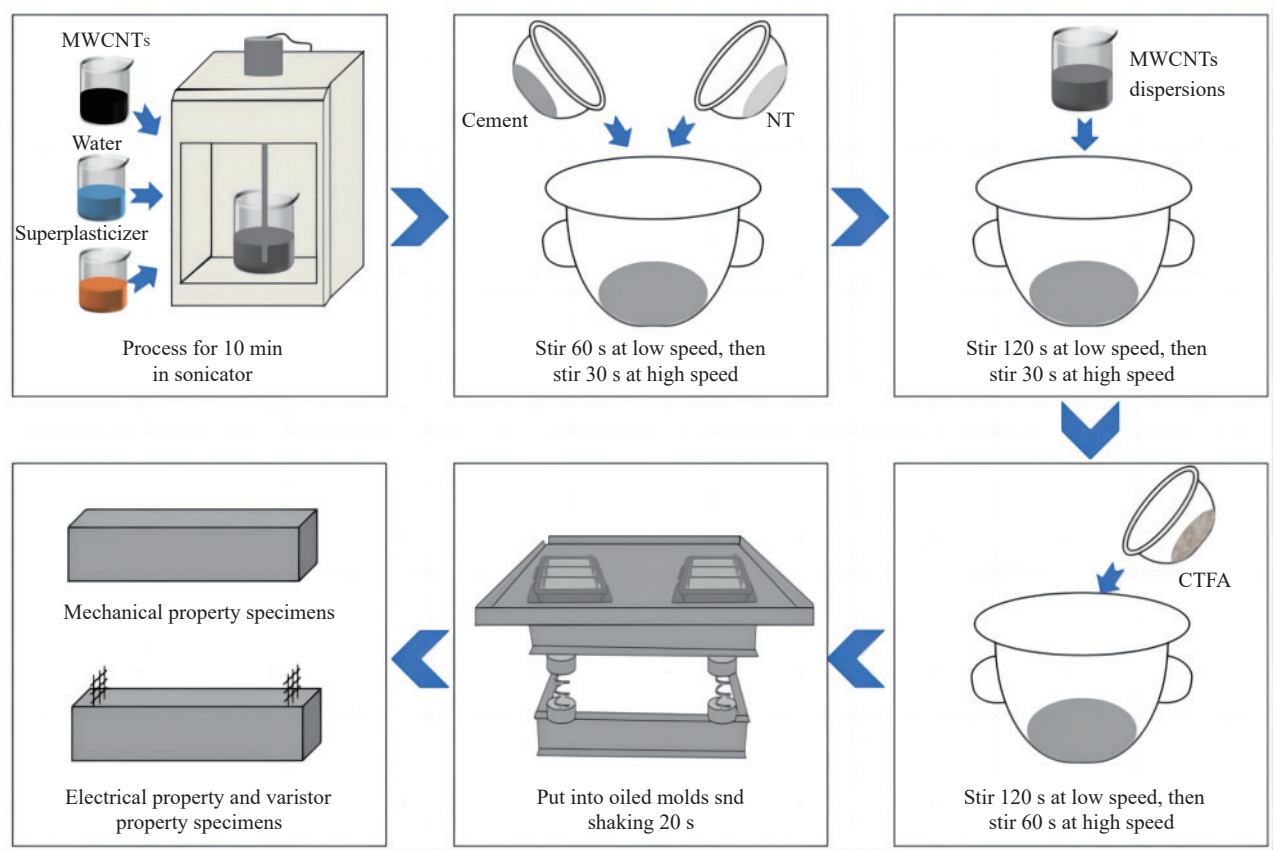


图 2 硫铝酸盐水泥复合材料制备流程

Fig. 2 Fabrication process of sulfoaluminate cementitious composites

1.3 性能测试

1.3.1 力学性能

采用电子万能试验机(上海华龙测试仪器股份有限公司, WDW-100C)测试试件的抗压强度和抗折强度, 抗折试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm, 加载速率为 0.10 mm/min, 抗压试件受压面积为 40 mm×40 mm, 加载速率为 1.20 mm/min。具体试验按照《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》(GB/T 17671—2021)^[26] 进行。压缩韧性的测量方法及步骤与抗压强度测量方法与步骤保持一致, 并根据抗压荷载-变形曲线, 计算出压缩功。

1.3.2 电学性能

分别采用直流表 (Keithley Instruments 公司,

DMM6500) 和交流表 (安捷伦公司, Agilent U1733C) 测试掺杂不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料在养护龄期 3 d 时的直流与交流电阻率。直流与交流电阻率的测试均采用两电极法, 在制备混凝土试件时在试件两端预埋电极网。交流电阻率测试频率分别为 100 Hz、1 kHz、10 kHz、100 kHz。将所测得的电阻按照下式计算电阻率:

$$\rho_0 = \frac{RS}{L}$$

(1)

式中: ρ_0 和 R 分别为测试试件的电阻率 (kΩ·cm) 和电阻 (kΩ); S 和 L 分别为电极网在试件内的截面积 (cm²) 与电极网之间的间距 (cm)。

1.3.3 自感知性能

采用电子万能试验机、静态应变测试仪(江苏东华测试技术股份有限公司, DH3818Y)、直流电表组成的测试系统进行硫铝酸盐水泥复合材料在养护龄期 3 d 时的自感知性能试验, 加载方式设置为单轴压缩荷载(加载速率为 0.60 mm/min)和劈拉荷载(加载速率为 0.10 mm/min)。应力数据

采用电子万能试验机进行采集。应变数据使用静态应变测试仪配合应变片进行采集。压应变数据采集时在试件非成型面两侧对称布置应变片, 应变片布置方向与加载方向保持一致; 拉应变数据采集时在试件成型面底面布置应变片, 应变片布置方向垂直于加载方向, 如图 3 所示。试件电阻测试使用两电极法并采用直流电表进行数据采集。

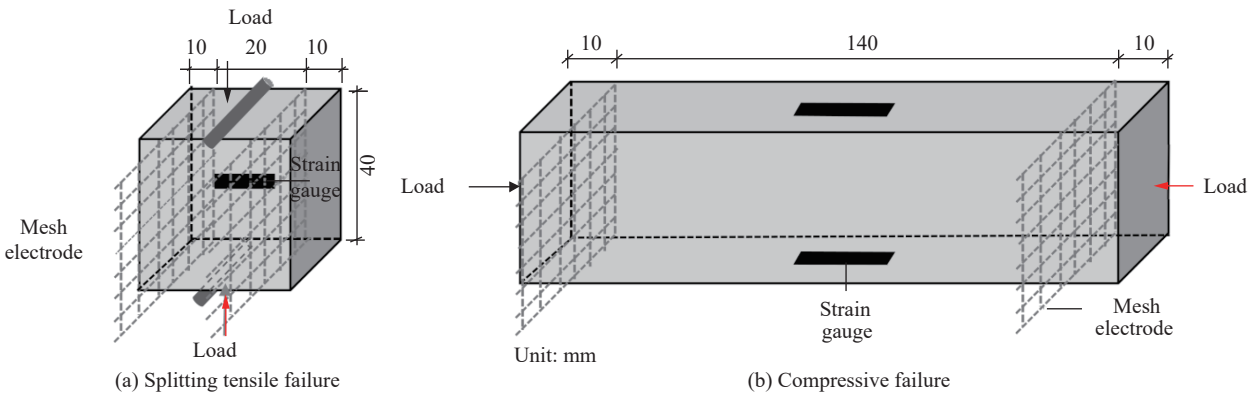


图 3 硫铝酸盐水泥复合材料压敏加载示意图

Fig. 3 Loading diagram of piezoresistivity test for sulfoaluminate cementitious composites

掺杂不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料自感知性能可通过最大电阻率变化率($\Delta\rho$)、应力灵敏度(S_E)和应变灵敏度(S_A) 3 个指标表征, 计算公式如下所示:

$$\Delta\rho = \frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\Delta\rho$ 为最大电阻率变化率(%); ρ_t 为荷载作用过程中 t 时刻的电阻率($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$)。

应力灵敏度为最大电阻率变化率与加载过程中最大应力的比值, 其公式如下所示:

$$S_E = \frac{|\Delta\rho|}{\sigma_{\max}} \quad (3)$$

式中: S_E 为应力灵敏度($\%/ \text{MPa}$); $\sigma_{\max}$ 为试件达到最大电阻率变化率时对应的应力值(MPa)。

$$S_A = \frac{|\Delta\rho|}{\varepsilon_{\max}} \quad (4)$$

式中: S_A 为应变灵敏度; $\varepsilon_{\max}$ 为试件达到最大电阻率变化率时对应的应变值。

1.3.4 扫描电子显微镜测试

采用日立 SU8010 场发射电子显微镜对硫铝酸盐水泥复合材料进行微观形貌(放大倍数为 1 500)和导电网络(放大倍数为 20 000)分析。测试试样通过切割机切成约 2 mm 厚薄片后置于无水乙醇

中终止水化。在进行 SEM 测试前将样品置于电热鼓风恒温干燥箱(绍兴市苏珀仪器有限公司, 101-4B)中烘干(烘干温度为 50°C), 并在样品表面进行喷金处理。

2 结果分析与讨论

2.1 掺不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料的力学性能

2.1.1 强度分析

图 4 为掺不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料养护龄期为 3 d 时的抗压强度、抗折强度和劈拉强度。可知, 单掺 3.00 vol% NT 的硫铝酸盐水泥复合材料抗压强度、抗折强度和劈拉强度分别为 44.39 MPa、6.21 MPa 和 2.91 MPa, 相对于对照组分别增长了 28.36%、10.67% 和 47.76%。这是由于 NT 作为一种纳米材料, 不仅填充基体内部的孔隙, 还可以发挥成核作用, 促进水泥水化, 使得内部更加密实, 进而提高其力学性能^[27-28]。从图 4 中还可以观察到, 掺入 MWCNTs 会降低硫铝酸盐水泥复合材料的强度, 这可能是由于 MWCNTs 分散不均匀造成的。复掺 MWCNTs-NT 的硫铝酸盐水泥复合材料抗压强度、抗折强度和劈拉强度分别为 25.34 MPa、3.87 MPa 和 1.35 MPa。相比于单掺 MWCNTs 的试验组, 复掺 MWCNTs-

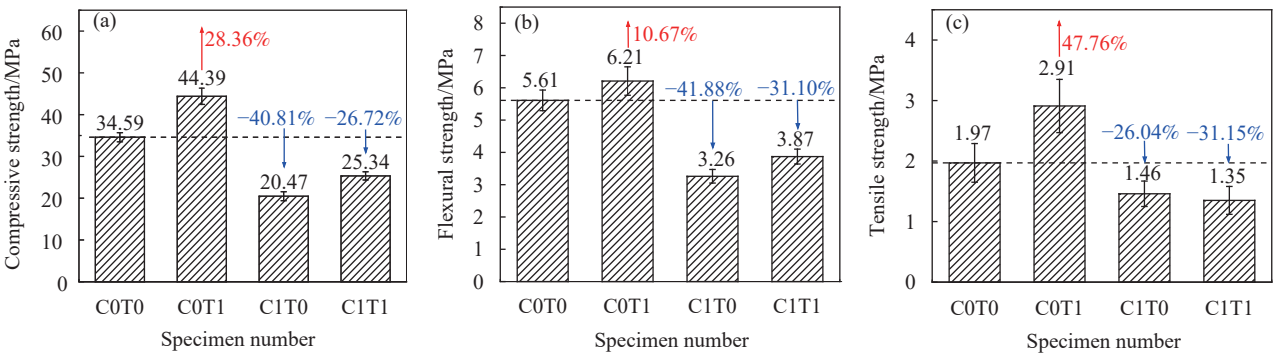


图 4 掺不同复合导电填料硫铝酸盐水泥复合材料在养护龄期 3 d 时强度

Fig. 4 Strength of sulfoaluminate cementitious composites with different types of conductive fillers at 3 d curing

NT 可以提升硫铝酸盐水泥基复合材料的早期力学性能。

2.1.2 压缩韧性

图 5 为掺不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料养护龄期为 3 d 时的压缩荷载-位移曲线

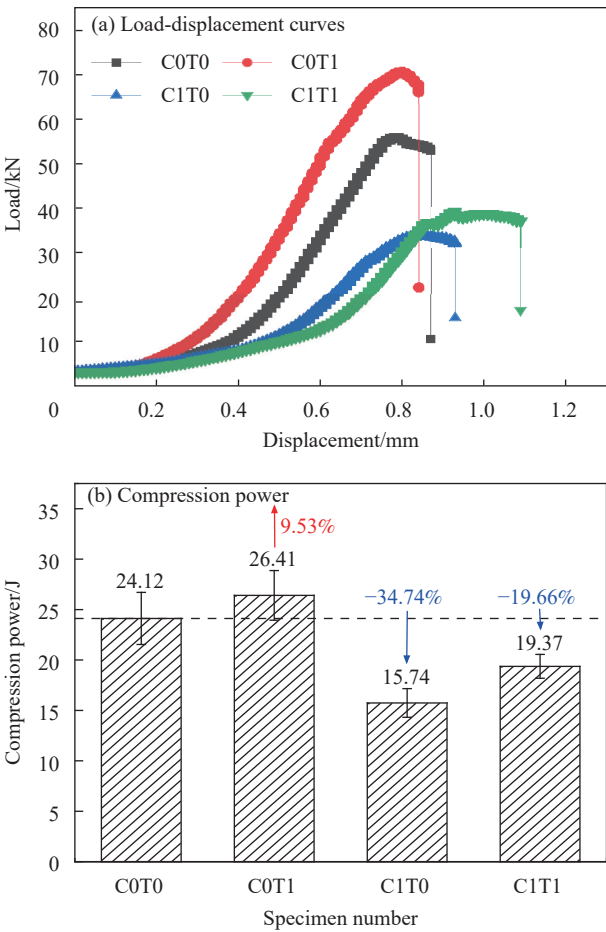


图 5 掺不同复合导电填料硫铝酸盐水泥复合材料在养护龄期 3 d 时的压缩荷载-位移曲线和压缩功

Fig. 5 Compressive load-deformation curves and compression power of sulfoaluminate cementitious composites with different types of conductive fillers at 3 d curing

和压缩韧性。由图 5(a) 可知，掺不同填料的硫铝酸盐水泥复合材料压缩荷载达到峰值后便迅速发生破坏，说明在荷载作用下掺入 MWCNTs 和 NT 的硫铝酸盐水泥复合材料的破坏形式为脆性破坏。除单掺 NT 的试验组外，掺入 MWCNTs 的试验组的极限压缩变形均大于未掺填料的对照组。说明在硫铝酸盐水泥复合材料中添加 MWCNTs 可以改善变形性能，这可归结于 MWCNTs 的桥联作用限制了基体内部裂缝的发展。从图 5(b) 可以看出，与强度发展规律一致，单掺 3.00vol% NT、单掺 0.67vol% MWCNTs 和复掺 MWCNTs-NT 的硫铝酸盐水泥复合材料压缩韧性分别为 26.41 J、15.74 J 和 19.37 J，相对于对照组分别提高了 9.53%、-34.74% 和 -19.66%，这表明在硫铝酸盐水泥复合材料中掺入 NT 可以提高能量吸收能力，这是由于 NT 改善了基体内部的孔隙结构，使其内部更加密实。MWCNTs 在硫铝酸盐水泥复合材料中存在填充效用和桥联效应，但其尺寸小，范德华力大从而在基体中易团聚，难以充分发挥作用，因此单掺 MWCNTs 压缩韧性低于对照组。复掺 MWCNTs-NT 填料硫铝酸盐水泥复合材料压缩韧性要高于单掺 MWCNTs 硫铝酸盐水泥复合材料压缩韧性。这一方面是由于掺入 NT 可以填充基体内部孔隙^[28]，另一方面可能是由于掺入 NT 可以发挥体积排阻效应促进 MWCNTs 的分散，使 MWCNTs 可以在基体中发挥桥联作用^[22, 29]。

2.2 掺不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料的电学性能

2.2.1 直流电阻率

掺不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料在养护龄期 3 d 时的直流电阻率如图 6 所示。可知，未掺复合导电填料的对照组试件在养护龄

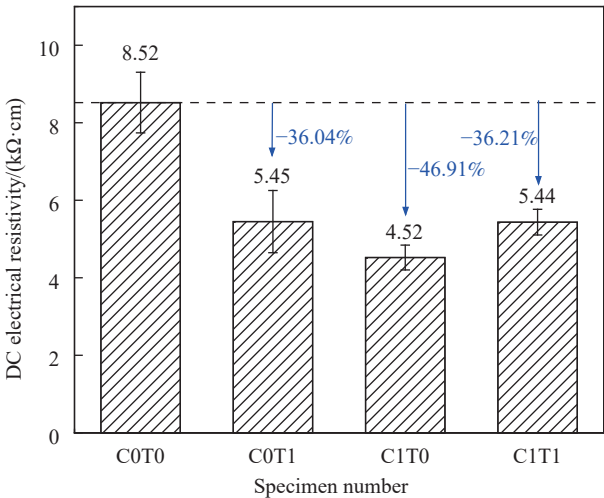


图6 掺不同复合导电填料硫铝酸盐水泥复合材料在养护龄期3 d时的直流 (DC) 电阻率

Fig. 6 Direct current (DC) electrical resistivity of sulfoaluminate cementitious composites with different types of conductive fillers at 3 d curing

期3 d时直流电阻率为8.52 kΩ·cm，单掺NT、单掺MWCNTs和复掺MWCNTs-NT试件在养护龄期3 d时直流电阻率分别为5.45、4.52和5.44 kΩ·cm。相比于对照组，单掺NT、单掺MWCNTs和复掺MWCNTs-NT试件的直流电阻率分别下降了36.04%、46.91%和36.21%。这是由于在对照组中，基体的导电能力主要通过孔隙溶液中的离子导电，而在硫铝酸盐水泥复合材料中掺入导电材料后，基体导电形式转化为离子导电和电子导电^[30]，因此掺入复合导电填料组的导电性要优于对照组。通过对比不同种类复合导电填料对硫铝酸盐水泥复合材料直流电阻率的影响可知，单掺MWCNTs对硫铝酸盐水泥复合材料电学性能的提升效果最好，单掺NT和复掺MWCNTs-NT对试件电学性能提升效果相似。这是由于MWCNTs的导电性能要优于NT。当复掺MWCNTs-NT时，NT会促进水泥水化，使得基体内部更加密实，导致MWCNTs无法形成有效搭接^[31-32]，因此复掺MWCNTs-NT试件直流电阻率要高于单掺MWCNTs试件。

2.2.2 交流电阻率

图7为掺不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料在养护龄期3 d时的交流电阻率。通过对比掺相同填料的硫铝酸盐水泥复合材料试件交流电阻率和直流电阻率可知，不同频率下试件的交流电阻率要小于直流电阻率。这是由于试件在测试直流电阻率的过程时产生了极化效应，说明试件内部的导电网络并不完善。从图7可以看出，

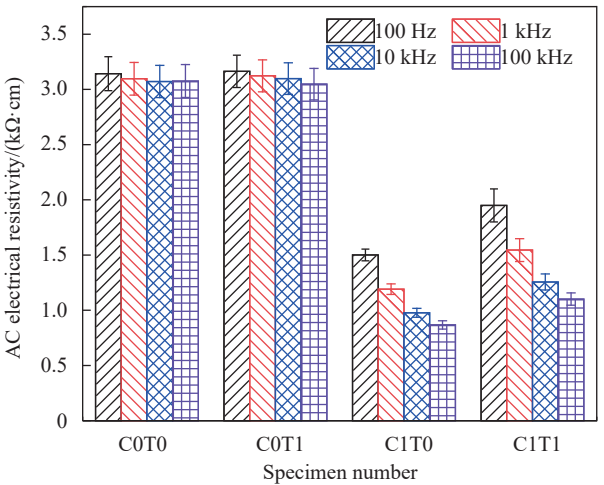


图7 掺不同复合导电填料硫铝酸盐水泥复合材料在养护龄期3 d时的交流 (AC) 电阻率

Fig. 7 Alternating current (AC) electrical resistivity of sulfoaluminate cementitious composites with different types of conductive fillers at 3 d curing

试件的交流电阻率随频率的增加呈现下降的趋势，这是由于高频率的交流电降低了极化效应^[29]。当频率为100 kHz时，未掺复合导电填料的对照组试件在养护龄期3 d时交流电阻率为3.08 kΩ·cm，单掺NT、单掺MWCNTs和复掺MWCNTs-NT试件在养护龄期3 d时的直流电阻率分别为3.05、0.87和1.10 kΩ·cm。相比于对照组，单掺NT、单掺MWCNTs和复掺MWCNTs-NT试件的交流电阻率分别下降了0.93%、71.80%和64.21%；与直流电阻率变化规律相似，单掺MWCNTs对试件交流电阻率降低效果最为显著。

2.3 掺不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料的自感知性能

2.3.1 单调压缩荷载

单调压缩荷载作用下硫铝酸盐水泥复合材料的压应力/应变与电阻率变化率关系如图8所示。可知，随着压缩荷载增加，未掺复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料试件电阻率变化率并未产生明显的变化，压缩荷载达到最大值时，试件的电阻率变化率发生了突变。这是由于未掺复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料试件主要通过孔隙溶液中的离子进行导电，压缩荷载较小时，试件内部微裂缝发展缓慢，对导电通路的影响较小。随着压缩荷载的增加，试件内部不断产生新的微裂缝，当压缩荷载达到破坏荷载后，试件内部裂缝发展成贯穿裂缝，导电通路遭到破坏，因此此时电阻率变化率急剧增大。掺入复合导电填料的

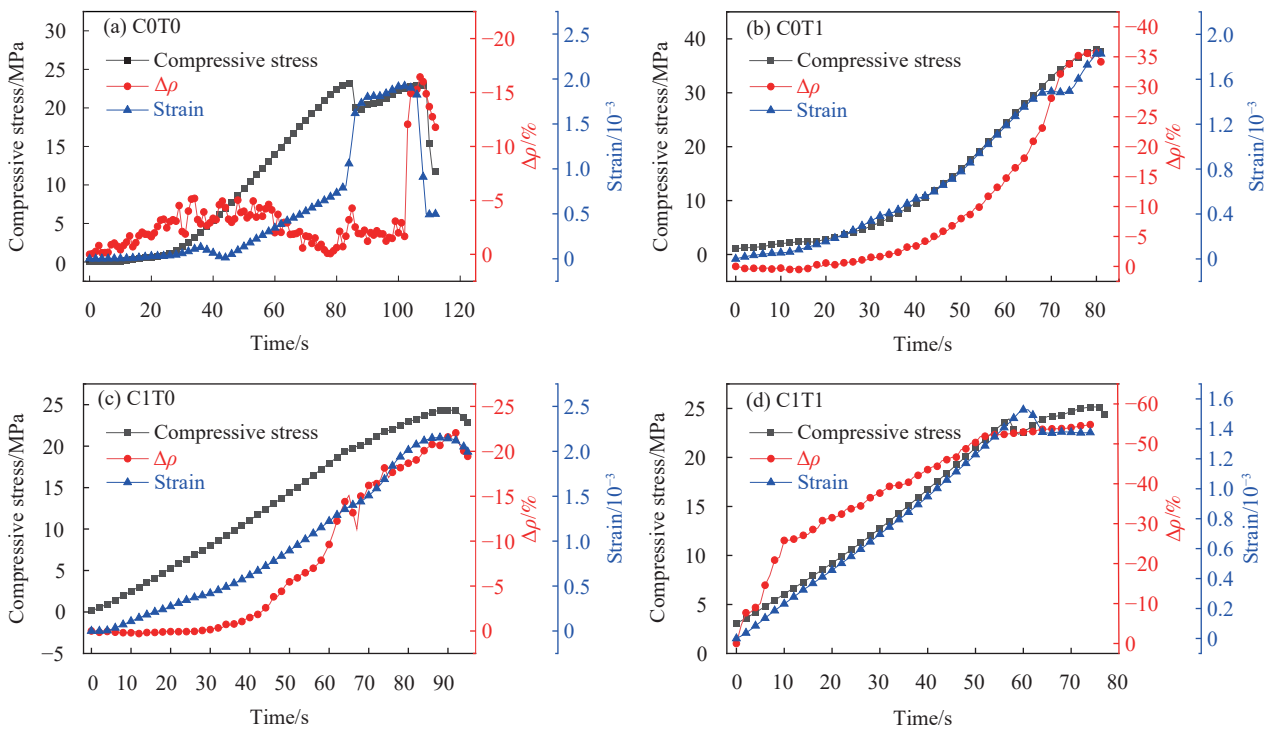


图 8 单调压缩荷载作用下掺不同导电材料硫铝酸盐水泥复合材料应力/应变与电阻率变化率 ($\Delta\rho$) 关系

Fig. 8 Relationship between stress/strain and resistivity change rate ($\Delta\rho$) of sulfoaluminate cementitious composites with different types of conductive fillers under monotonic compressive load

硫铝酸盐水泥复合材料电阻率变化率随压缩应力/应变的增加呈现先缓慢增加后快速增加的趋势；当应力/应变达到峰值时，电阻率变化率同步达到最大值。当处于弹性阶段时，硫铝酸盐水泥复合材料内复合导电填料之间的平均距离在压缩荷载作用下逐渐减小，并发生了隧道效应和接触导电，进一步增加了连通的导电通路数量^[33]。随着压缩荷载的增加，基体内部微裂缝不断发展，此时导电网络破坏速度大于重建速度，电阻率变化率随压缩荷载的增加上升缓慢并逐渐下降^[10]。

掺入不同复合导电填料硫铝酸盐水泥复合材料试件在单调压缩荷载作用下最大电阻率变化率、应力/应变灵敏度如图 9 所示。可知，相比于对照组试件，掺入复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料最大电阻率变化率、应力/应变灵敏度均有所提升。这是由于复合导电填料在试件内部形成了导电通路，在压缩荷载作用下试件内部导电网络的变化更加显著，电阻率变化率增大。相比于其他两种复合导电填料，复掺 MWCNTs-NT 对试件压缩自感知性能提升效果最为显著，最大电阻率变化率、应力灵敏度和应变灵敏度分别为-54.80%、2.18%/MPa 和 351.13，相对于对照组分别提高了

235%、211% 和 313%。这可能是由于复掺 MWCNTs-NT 硫铝酸盐砂浆内复合导电填料含量更多，形成了对压缩荷载敏感的导电网络，在压缩荷载的作用下 MWCNTs 之间、NT 之间和 MWCNTs 与 NT 之间的平均间距都会发生变化。因此，复掺 MWCNTs-NT 硫铝酸盐砂浆的最大电阻率变化率、应力/应变灵敏度均高于分别单掺两类复合导电填料的复合材料。

2.3.2 劈拉荷载

劈拉荷载作用下硫铝酸盐水泥复合材料拉应力/应变与电阻率变化率关系如图 10 所示。可知，随着劈拉应力/应变的增加，未掺复合导电填料的砂浆的电阻率变化率呈现线性增加的趋势，掺复合导电填料的砂浆试件电阻率变化率随劈拉应力/应变的增加呈现先快速增加，后缓慢增加的趋势。这是由于劈拉荷载增加时，硫铝酸盐水泥复合材料内的复合导电填料平均距离不断增加，导电网络数量逐渐减少。随着劈拉荷载的增加，硫铝酸盐水泥复合材料内微裂缝不断发展，部分导电网络开始发生破坏，此时电阻率变化率开始快速增加。

掺入不同复合导电填料硫铝酸盐水泥复合材

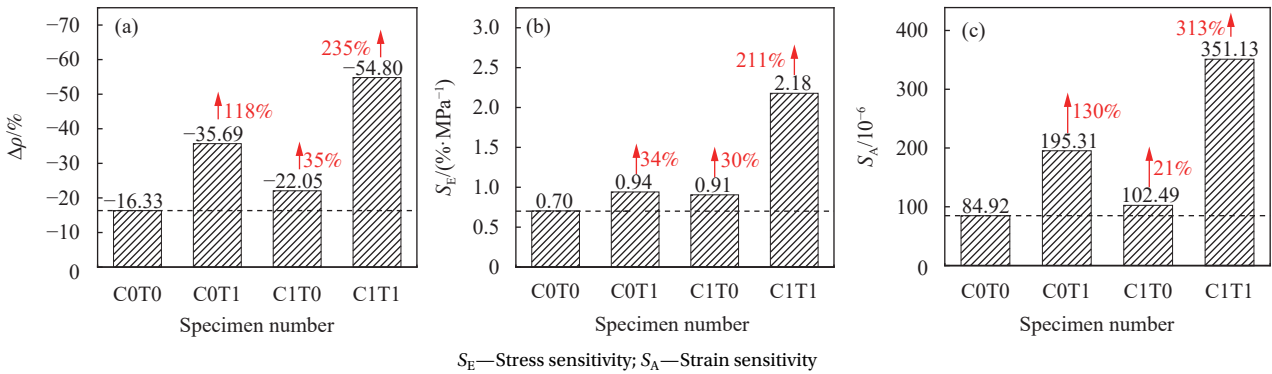


图9 单调压缩荷载作用下掺不同导电材料硫铝酸盐水泥复合材料自感知性能指标

Fig. 9 Self-sensing performance index of sulfoaluminate cementitious composites with different types of conductive fillers under monotonic compressive load

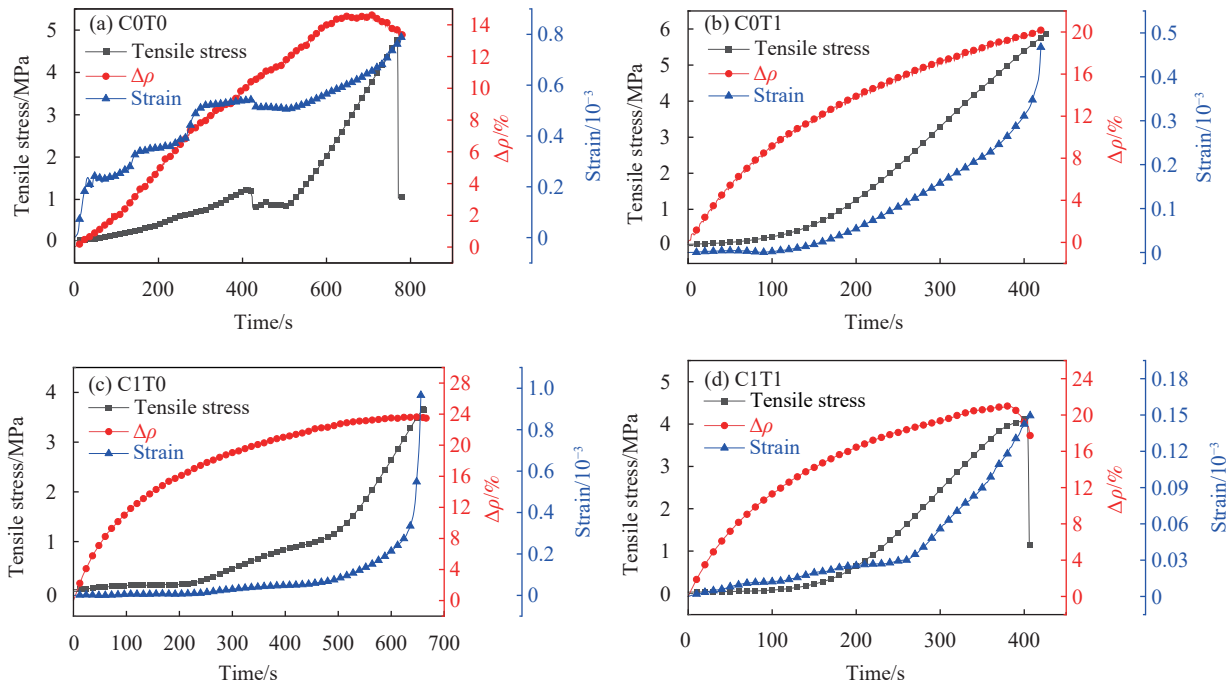


图10 劈拉荷载作用下掺不同导电材料硫铝酸盐水泥复合材料应力/应变与电阻率变化关系

Fig. 10 Relationship between stress/strain and resistivity change rate of sulfoaluminate cementitious composites with different types of conductive fillers under split tensile load

料试件在劈拉荷载作用下最大电阻率变化率、应力/应变灵敏度如图 11 所示。同单调压缩荷载作用下自感知性能变化规律一致，掺入复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料的最大电阻率变化率、应力灵敏度和应变灵敏度比未掺导电调料的对照组试件均有所提升。其中复掺 MWCNTs-NT 对砂浆试件自感知性能提升效果最为显著，最大电阻率变化率、应力灵敏度和应变灵敏度分别为 21.01%、5.05%/MPa 和 1 385.88，较对照组分别提升了 44%、65% 和 648%。

2.4 掺不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料的机制研究

2.4.1 复合导电填料对硫铝酸盐水泥复合材料力学性能的影响机制

掺不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料微观形貌如图 12 所示。可知，对照组表面存在少量微小裂缝。单掺 NT 的砂浆基体相对致密，无明显的裂缝和孔隙。单掺 MWCNTs 的硫铝酸盐水泥复合材料基体中存在大量孔隙，这可归结于 MWCNTs 在基体内部易团聚，如图 13(a) 所示。

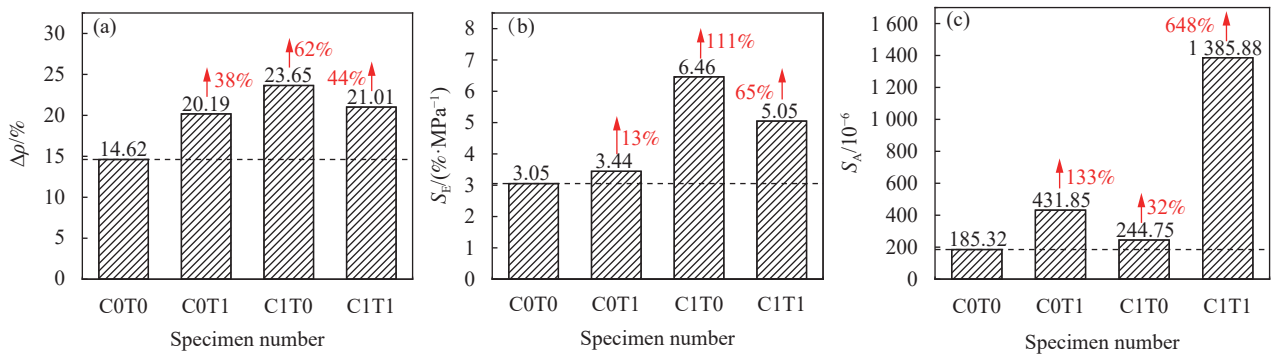


图 11 劈拉荷载作用下掺不同导电材料硫铝酸盐水泥复合材料自感知性能指标

Fig. 11 Self-sensing performance index of sulfoaluminate cementitious composites with different types of conductive fillers under split tensile load

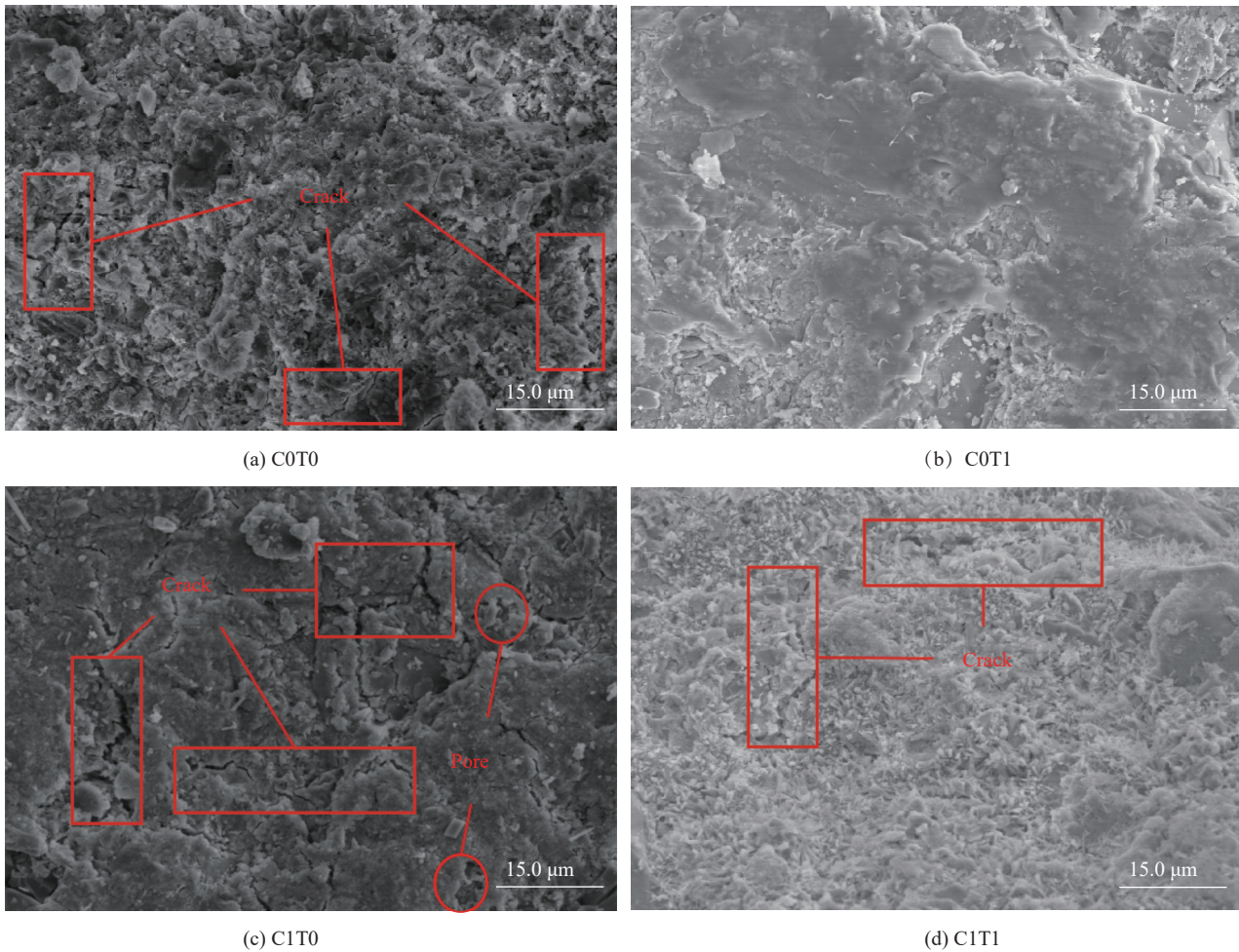


图 12 掺不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料在养护 3 d 后的 SEM 图像

Fig. 12 SEM images of sulfoaluminate cementitious composites with different types of conductive fillers at 3 d curing

复掺 MWCNTs-NT 的砂浆裂缝数量和宽度较单掺 MWCNTs 砂浆均有下降，这是由于掺入 NT 后提高了基体内部 MWCNTs 的分散程度，并改善了基体的密实程度，如图 13(b) 所示。总体上看，单掺 NT 的砂浆密实度>对照组>复掺 MWCNTs-NT 组>单掺 MWCNTs 组，这与宏观力学性能的规律

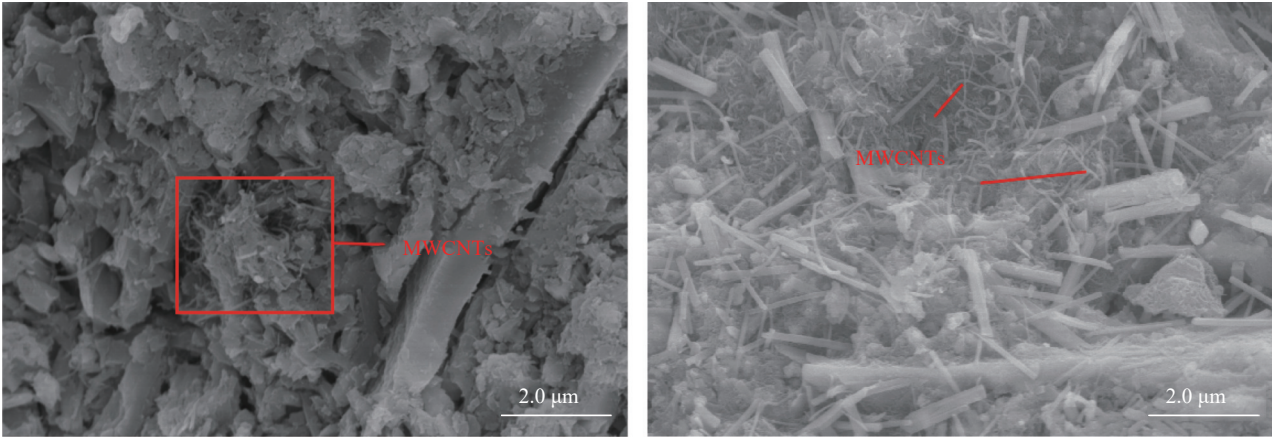
一致。

2.4.2 复合导电填料对硫铝酸盐水泥复合材料电学及自感知性能的影响机制

掺不同复合导电填料硫铝酸盐水泥复合材料的 SEM 图像和 EDS 面扫结果如图 14 所示。为提高 SEM 图像中 MWCNTs 的辨识度，在 SEM-EDS

图像中使用绿色线条对 MWCNTs 进行描摹处理。由图 14 可观察到，含不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料主要是通过复合导电填料之间相

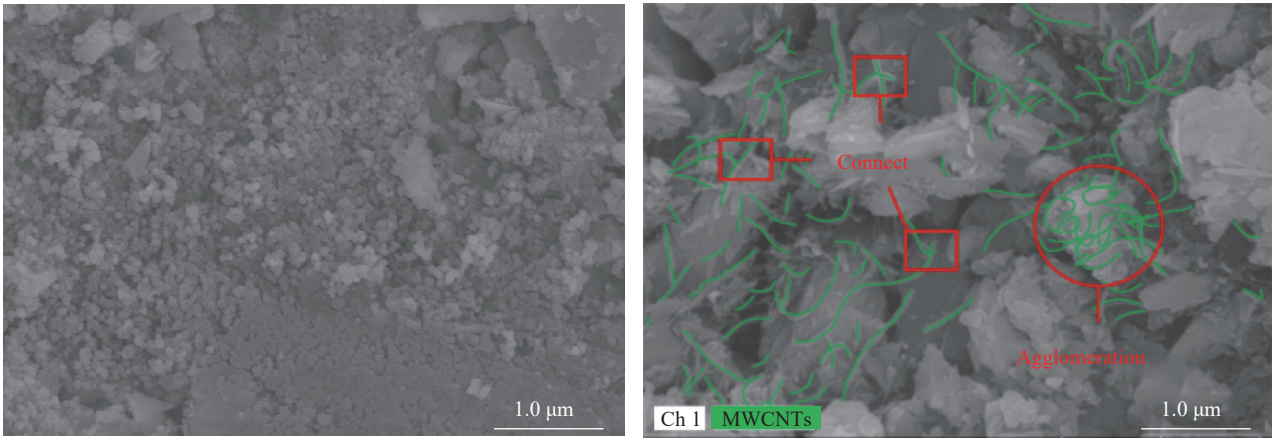
互接触和隧道效应引起的电子跃迁进行导电；而对照组主要通过孔隙溶液中的离子进行导电 [8, 34]。因此，掺复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料



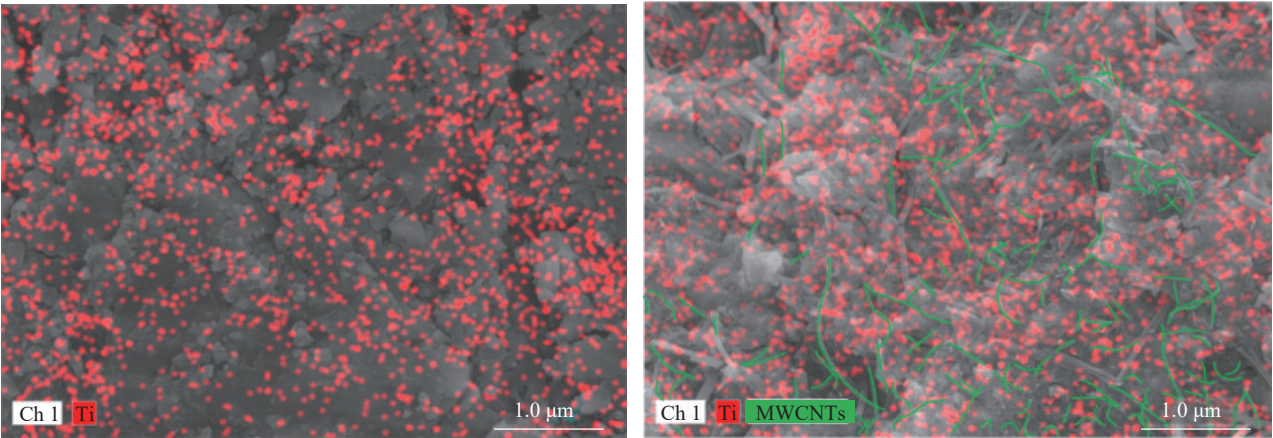
(a) C1T0 (b) C1T1

图 13 MWCNTs 在硫铝酸盐水泥复合材料基体内分散程度

Fig. 13 Dispersion degree of MWCNTs in sulfoaluminate cementitious composites



(a) C0T0 (b) C1T0



(c) C1T0 (d) C1T1

图 14 掺不同复合导电填料的硫铝酸盐水泥复合材料在养护 3 d 后的 SEM 图像和 EDS 面扫结果

Fig. 14 SEM images and EDS surface scanning results of sulfoaluminate cementitious composites with different types of conductive fillers at 3 d curing

电学性能和自感知性能要优于对照组。由图 14(b)可知,单掺 MWCNTs 的硫铝酸盐水泥复合材料主要通过 MWCNTs 接触形成的导电通路进行导电,且 MWCNTs 的电导率要高于半导体性质的 NT,因此, MWCNTs 硫铝酸盐水泥复合材料具有良好的电学性能。然而, MWCNTs 在硫铝酸盐水泥复合材料基体内易团聚,造成导电网络的不完善,因此单掺 MWCNTs 对硫铝酸盐水泥复合材料自感知性能的影响并不明显。从图 14(c)可知,单掺 NT 的硫铝酸盐水泥复合材料试件中, NT 较均匀的分布在基体内部;在荷载作用下,导电网络有较显著变化。从图 14(d)可以看出,复掺 MWCNTs-NT 的硫铝酸盐水泥复合材料试件中 NT 附着在 MWCNTs 上,提高了 MWCNTs 的分散程度。此外,由于 NT 具有半导体性质,可与 MWCNTs 发挥协同导电作用,进一步增加试件内部发生接触导电和隧道效应概率。综上可知,复掺 MWCNTs-NT 硫铝酸盐水泥复合材料导电网络完善程度最优。这与在压缩荷载和劈拉荷载下,复掺 MWCNTs-NT 硫铝酸盐水泥复合材料自感知性能最优的规律一致。

3 结论

本文采用多壁碳纳米管 (MWCNTs) 和锐钛型纳米二氧化钛 (NT) 作为复合导电填料制备了自感知硫铝酸盐水泥复合材料。研究了单掺 MWCNTs、单掺 NT 和复掺 MWCNTs-NT 对硫铝酸盐水泥复合材料早期力学性能、电学性能以及不同形式荷载作用下自感知性能的影响,并通过 SEM 探究了复合导电填料对硫铝酸盐水泥复合材料影响机制,得出结论如下:

(1) NT 可以提高硫铝酸盐水泥复合材料的早期力学性能。养护龄期为 3 d 时,单掺 NT 的试件抗压强度、抗折强度、劈拉强度和压缩韧性较对照组分别提升了 28.36%、10.67%、47.76% 和 9.53%。掺入 MWCNTs 会降低硫铝酸盐水泥复合材料的早期力学性能,这可归结于 MWCNTs 在基体中团聚;

(2) 掺入复合导电填料可以提高硫铝酸盐水泥复合材料的导电性,其中单掺 MWCNTs 对硫铝酸盐水泥复合材料导电性能提升效果最显著。相比于对照组试件,单掺 MWCNTs 试件直流电阻率和频率为 100 kHz 时的交流电阻率分别下降了 46.91% 和 71.80%;

(3) 掺入复合导电填料可以赋予硫铝酸盐水泥复合材料自感知性能,其中复掺 MWCNTs-NT 对其自感知性能提升效果最为显著。在单调压缩荷载和劈拉荷载作用下,复掺 MWCNTs-NT 的最大电阻率变化率、应力灵敏度和应变灵敏度较对照组分别提高了 235%、211%、313% 和 44%、65%、648%;

(4) 由 SEM-EDS 观察可知,单掺 NT 硫铝酸盐水泥复合材料密实程度>对照组>复掺 MWCNTs-NT 组>单掺 MWCNTs 组,这与宏观力学性能规律一致。复掺 MWCNTs-NT 组导电网络变化的敏感度>单掺 NT 组>单掺 MWCNTs 组>对照组,这与不同荷载作用下的自感知性能发展规律一致。

参考文献:

[1] 张洋洋,张群力,赵庆新,等. 硫铝酸盐水泥水化产物-铝凝胶的研究进展 [J]. 材料导报, 2024, 38(14): 126-134.
ZHANG Yangyang, ZHANG Qunli, ZHAO Qingxin, et al. Research progress on aluminum hydroxide gel in calcium sulfoaluminate cement[J]. Materials Reports, 2024, 38(14): 126-134(in Chinese).

[2] SHI C J, JIMÉNEZ A F, PALOMO A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(7): 750-763.

[3] SHAKOURI M, AHMED A A, TEYMOURI M, et al. Corrosion resistance of calcium sulfoaluminate cementitious systems[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2023, 35(8): 4023238.

[4] XIAO M, JU F, NING P, et al. Effects of filler type and aging on self-sensing capacity of cement paste using eddy current-based nondestructive detection[J]. Measurement, 2021, 182: 109708.

[5] HAN B G, DING S Q, YU X. Intrinsic self-sensing concrete and structures: A review[J]. Measurement, 2015, 59: 110-128.

[6] CHEN P, CHUNG D D L. Carbon fiber reinforced concrete for smart structures capable of non-destructive flaw detection[J]. Smart Materials and Structures, 1993, 2(1): 22.

[7] DINESH A, SUJI D, PICHUMANI M. Electro-mechanical investigations of steel fiber reinforced self-sensing cement composite and their implications for real-time structural health monitoring[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 51: 104343.

[8] 张立卿,边明强,郭绵珍,等. 不同破坏荷载下镀铜碳纤维增强废弃陶瓷超高性能混凝土的压敏性 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(4): 1997-2013.

- ZHANG Liqing, BIAN Mingqiang, GUO Mianzhen, et al. Piezoresistivity of copper-plated steel fibers reinforced ultra high performance concrete with ceramic waste powder under different failure load types[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(4): 1997-2013(in Chinese).
- [9] DONG S F, ZHANG W H, D'ALESSANDRO A, et al. Developing highly conductive asphalt concrete by incorporating stainless steel fibers/wires for smart pavement[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(27): 11062-11084.
- [10] DENG L, MA Y, HU J, et al. Preparation and piezoresistive properties of carbon fiber-reinforced alkali-activated fly ash/slag mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 222: 738-749.
- [11] 刘金涛, 洪宇超, 周煜, 等. 高强高韧机敏混凝土的制备及其性能[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(12): 6628-6638.
- LIU Jintao, HONG Yuchao, ZHOU Yi, et al. Preparation and performance of smart high strength and high ductile concrete[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(12): 6628-6638(in Chinese).
- [12] LE H V, DAO P L, NGUYEN S D, et al. Improvement of the stress sensing ability of ultra-high-performance concrete using short steel fibers and steel slag aggregates under high compression[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, 362: 114616.
- [13] PIRO N S, MOHAMMED A S, HAMAD S M. Compressive strength and piezoresistivity of smart cement paste modified with waste steel slag[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 70: 106393.
- [14] HAN B G, HAN B Z, OU J P. Experimental study on use of nickel powder-filled Portland cement-based composite for fabrication of piezoresistive sensors with high sensitivity[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2009, 149(1): 51-55.
- [15] DING S Q, XIANG Y, NI Y Q, et al. In-situ synthesizing carbon nanotubes on cement to develop self-sensing cementitious composites for smart high-speed rail infrastructures[J]. *Nano Today*, 2022, 43: 101438.
- [16] 韩宝国, 关新春, 欧进萍. 纳米水泥石导电性与压敏性的试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2004(6): 87-90, 93.
- HAN Baoguo, GUAN Xinchun, OU Jinping. Experimental study on conductivity and pressure sensitivity of nano-concrete[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004(6): 87-90, 93(in Chinese).
- [17] LIEW K M, KAI M F, ZHANG L W. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 91: 301-323.
- [18] LI L, WEI H, HAO Y Z, et al. Carbon nanotube (CNT) reinforced cementitious composites for structural self-sensing purpose: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 392: 131384.
- [19] MARDANI M, LAVASSANI S, ADRESI M, et al. Piezoresistivity and mechanical properties of self-sensing CNT cementitious nanocomposites: Optimizing the effects of CNT dispersion and surfactants[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 349: 128127.
- [20] ISFAHANI F T, LI W W, REDAELLI E. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 74: 154-163.
- [21] 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).
- [22] PARK S H, HWANG J, PARK G S, et al. Modeling the electrical resistivity of polymer composites with segregated structures[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 2537.
- [23] JANG D, YOON H N, YANG B, et al. Synergistic effects of CNT and CB inclusion on the piezoresistive sensing behaviors of cementitious composites blended with fly ash[J]. *Smart Structures and Systems*, 2022, 29(2): 351-359.
- [24] KRAINOI A, KUMMERLOEWE C, NAKARAMONTRI Y, et al. Novel natural rubber composites based on silver nanoparticles and carbon nanotubes hybrid filler[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(2): 443-458.
- [25] ZHANG L Q, LI L W, WANG Y L, et al. Multifunctional cement-based materials modified with electrostatic self-assembled CNT/TiO₂ composite filler[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 238: 117787.
- [26] 中国国家标准化管理委员会. 水泥胶砂强度检验方法(ISO法): GB/T 17671—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method of cement mortar strength (ISO method): GB/T 17671—2021[S]. Beijing: Standard Press of China, 2021(in Chinese).
- [27] HU M J, LI S C, CHEN X, et al. Influences of titanium dioxide nanoparticles on regulation of crystalline growth and early carbonation of cementitious composites[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(23): 37366-37376.
- [28] MOUSAVI M A, SADEGHI-NIK A, BAHARI A, et al. Strength optimization of cementitious composites reinforced by carbon nanotubes and Titania nanoparticles[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 303: 124510.
- [29] 张立卿, 占小静, 韩宝国, 等. 静电自组装碳纳米管/二氧化钛水泥基复合材料的自感知性能[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(9):

5225-5240.

ZHANG Liqing, ZHAN Xiaojing, HAN Baoguo, et al. Self-sensing performance of cementitious composites with electrostatic self-assembly carbon nanotube/titanium dioxide[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(9): 5225-5240(in Chinese).

[30] 赵昕, 黄存旺, 傅佳丽, 等. 石墨烯水泥基复合材料的电学性能 [J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(1): 8-15.

ZHAO Xin, HUANG Cunwang, FU Jiali, et al. Electrical properties of graphene cement based composites[J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(1): 8-15(in Chinese).

[31] KAUR R, KOTHIAL N C. Comparative effects of sterically stabilized functionalized carbon nanotubes and graphene oxide as reinforcing agent on physico-mechanical properties and electrical resistivity of cement nanocomposites[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 202: 121-138.

[32] LI W G, LI X Y, CHEN S J, et al. Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 136: 506-514.

[33] DING S Q, WANG X Y, QIU L S, et al. Self-sensing cementitious composites with hierarchical carbon fiber-carbon nanotube composite fillers for crack development monitoring of a maglev girder[J]. *Small*, 2023, 19(9): 2206258.

[34] 秦煜, 阮鹏臻, 唐元鑫, 等. 碳纳米管水泥基复合材料导电特性影响因素研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(2): 411-419.

QIN Yu, RUAN Pengzhen, TANG Yuanxin, et al. Research progress on influencing factors on electrical conductive properties of carbon nanotubes-reinforced cement based composite materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(2): 411-419(in Chinese).