

纳米材料在水泥基材料中的应用研究进展

李根深 高 戈 朱建平* 冯春花

(河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

摘 要 由于纳米材料具有尺寸小、比表面积大等特点, 使得其成为国内外最近几年研究的热点。纳米材料应用于水泥基材料中能够显著改善水泥基材料的性能。综述了近年来纳米 SiO_2 、纳米碳酸钙、碳纳米管等纳米材料在水泥基材料中的研究进展, 并对今后纳米材料在水泥基材料中的研究方向提供了可行性建议。

关键词 纳米材料, 水泥基材料, 力学性能

Research progress of nano material in cement based material

Li Genshen Gao Ge Zhu Jianping Feng Chunhua

(School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000)

Abstract Because of its small size and large specific surface area, nano materials have become the focus of research in recent years. The application of nano materials in cement-based materials can significantly improve its performance. The recent progress in the research of nano SiO_2 , CaCO_3 , carbon nanotubes and other nanomaterials in cement based materials were reviewed, and the future research direction was provided.

Key words nanomaterial, cement based material, mechanical property

自 1824 年波特兰水泥问世以来, 水泥在人类生活和社会发展进程中扮演着不可或缺的角色。随着我国的改革开放和基础设施的大力建设, 普通水泥基材料的性能已经不能满足人们对于特殊结构(大型化、高层化、智能化)工程的要求。高性能和超高性能已经成为水泥基材料的发展趋势。纳米材料由于尺寸较小, 使其具有特殊的性质, 自 20 世纪研制成功以来, 已经广泛应用于各个领域。纳米材料具备小尺寸效应、量子效应、表面效应、界面效应^[1]等特性, 可以显著提高水泥基材料的性能。笔者通过查阅大量的文献报道, 对不同的纳米材料在水泥基材料中的研究现状进行了总结, 同时指出了纳米材料在水泥基材料研究中所存在的问题和发展方向。

1 纳米材料在水泥基材料中的应用

纳米材料在水泥基材料中主要起到填充作用、晶核作用, 优化界面过渡区结构以及与原材料进行化学反应的作用, 笔者主要对纳米 SiO_2 (NS)、纳米 CaCO_3 (NC)、碳纳米管(CNTs)、纳米石墨烯以及纳米金属氧化物进行总结。

1.1 NS 在水泥基材料中的应用

白炭黑(NS), 是最早应用于水泥混凝土中的纳米材料之一。对于 NS 在水泥混凝土中的应用及其作用, 目前广大的学者已经达成了共识, 即 NS 作为掺合料替代一部分水泥混凝土, 可以有效地改善水泥混凝土的耐久性能及提高其早期强度; 同时 NS 可与水泥混凝土中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行反应, 生成水化硅酸钙(CSH 凝胶)。但也有部分学者研究发现, NS 的掺入对水泥混凝土后期强度影响不大甚至造成后期强度下降。

徐庆磊^[2]研究了不同粒径的 NS 对水泥基材料性能的影响, 并结合 Krstulovic-Dabic 水泥水化模型和水泥水化热实验结果, 首次提出了不同粒径的 NS 对水泥水化过程的动力学模型, 考察了 NS 在强度等级不同的水泥材料中所发挥的作用并分析了原因。结果表明: (1) NS 能够显著地降低水泥净浆的流动度, 且与 NS 的粒径有着直接关系, NS 粒径越小, 水泥净浆的流动度降低得越多。 (2) NS 可以明显提高水泥净浆的早期强度, 掺入 NS15 和 NS50, 1d 后水泥净浆的强度分别提高到 38% 和 57%, 但

基金项目: 国家“863”计划课题(2015AA034701)

作者简介: 李根深(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事绿色建筑材料的研究。

联系人: 朱建平(1978-), 男, 硕士生导师, 主要从事绿色建筑材料的研究。

是对于后期强度的提高却不明显。这主要是 NS 早期在水泥净浆中起到晶核作用,促进了水泥水化的早期结晶成核,但是在后期尺寸过小的纳米颗粒不能继续成长,不利于水泥净浆的强度提高,使得其不利于后期强度的提高。(3)初步建立了 NS 对于水泥早期水泥水化作用的模型,该模型的建立主要分为 4 个阶段,即溶解分散阶段、晶核作用阶段、相边界反应阶段、扩散阶段。(4)水泥净浆材料中 NS 的掺入量存在一个最佳值,最佳值与水泥种类有关。在 C30 混凝土中,NS 最佳掺入量为水泥质量的 7% (wt,质量分数,下同),在 C60 混凝土中,最佳掺入量为 3%;且 NS 能够明显改善 C30 的孔结构分布,对于 C60 没有明显的改善。Farzadnia 等^[3]的研究表明,掺加 1% 的 NS 对于掺加了 30% 棕榈油燃料灰(POFA)水泥砂浆的早期的干燥收缩具有显著的影响,并降低了混凝土材料中自由水的含量。董健苗等^[4]研究了分散方法对于 NS 在水泥基材料中的影响。研究发现:高速研磨搅拌加超声波分散对于 NS 的分散处理得最好;掺加 0.5% 的 NS,28d 后水泥基材料的抗压强度比掺加 1% NS 使用高速研磨搅拌法的高 4%,相较于使用手工搅拌的方法,水泥基材料的抗压强度提高 14%。同时 NS 可使水泥基材料结构变得密实、均匀,孔隙率及孔径都明显变小。张海燕等^[5]研究了 NS 对于水胶比(质量比,以下同)为 0.26、0.30、0.35 的混凝土材料的影响。研究发现 NS 对于混凝土材料的抗压强度都有不同程度的提高,在水胶比为 0.3、NS 掺加量为 3% 时,混凝土材料的抗压效果最好,抗压强度提高了 11.3%。Rong 等^[6]研究发现,掺入 3% 的 NS 时,混凝土材料的抗折抗压强度达到了最大值,继续添加 NS 至 5%,材料的抗折抗压强度反而下降,这是由于 NS 过多造成了团聚。Atahan 等^[7]的研究表明,暴露于 5% 的硫酸盐环境下 36 个月,与细硅粉和粉煤灰相比,NS 对于混凝土材料的抗硫酸盐腐蚀能力是最好的,说明添加 NS 能够提高混凝土材料的抗侵蚀能力。刘铁军等^[8]研究了 NS 对于混凝土材料阻尼性能的影响,研究发现 NS 能够改善混凝土材料的阻尼性能。添加 4% 的 NS 时,混凝土梁构件的阻尼比是未掺加 NS 混凝土梁构件阻尼比的 2.14 倍,损耗因子是未掺加 NS 混凝土材料的 2.41 倍。但在水灰比为 0.42 的条件下,从混凝土的强度、阻尼、成本、施工、和易性等方面综合考虑,纳米材料的适宜掺入量在 3% 左右;同时由于纳米材料的填充作用和 NS 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应作用,使得混凝土的

内接触面数量增多,在外力作用下应力不均匀分布的情况增加,发生局部塑性变形和界面相对滑动,从而提高了材料摩擦阻尼耗能的能力。燕兰等^[9]研究了温度对于钢纤维混凝土(SFRC)、掺加 NS 的钢纤维混凝土(NSFC)、普通混凝土三者的影响。研究发现随着温度的升高,三者的抗压强度均有所升高,在 400℃ 时达到峰值,常温下 NSFC 的抗压强度比普通混凝土的抗压强度提高了 27.01%;400℃ 处理后 NSFC 的抗压强度为 88.46MPa,比常温下抗压强度提高了 41.60%,比普通混凝土提高了 35.09%;超过 400℃ 后三者的抗压强度均快速下降。在不同的实验温度下,NSFC 的抗劈裂强度均高于 NC 和 SFRC。在常温下 NSFC 的抗压强度比 NC 高 63.28%,在 400℃ 达到峰值时,NSFC 的抗劈裂强度为 5.04MPa,比常温下 NC 的抗劈裂强度提高了 84.62%,此时 SFRC 的抗劈裂强度为 4.50MPa。3 种材料的抗折强度均随着温度的升高呈现先增加后下降的趋势,但在各个温度条件下 NSFC 的抗折强度也均高于 SFRC 和 NC 的抗折强度;且在高温下 NS 改善了混凝土的基体组织和过渡区的结构,提高了过渡区的纤维硬度,同时在钢纤维的表面发生了固相反应,生成了 FeSi_2 和复杂的水化硅酸钙铁等化合物,形成锯齿状白亮渗透扩散层。NS 的加入使得裂纹尖端发生桥联,阻止了裂纹的扩展。王宝民^[10]通过研究发现,掺加 NS 可以提高混凝土材料的抗冻性能,且随着掺入量的增大,材料的抗冻性也随之提高;同时引气剂的加入对于水胶比为 0.34 的混凝土的抗冻性的提高也十分明显。在未加入引气剂之前,混凝土只能冻融循环 500—600 次,在加入 0.015% 的引气剂,冻融循环 1200 次后,混凝土相对动弹模仍在 90% 以上。

1.2 NC 在水泥基材料中的应用

超细碳酸钙(NC)是粒径在纳米尺寸的惰性颗粒,由于它的价格相对便宜,因此在混凝土材料中得到了广泛的应用。

钱匡亮^[11]研究发现,掺加 1%~2% 的 NC 对于提高混凝土材料的早期强度具有显著的作用,但是对于后期强度的提高作用不大,甚至会有所降低。加入 NC 不影响混凝土材料的需水量,同时也指出了 NC 在混凝土材料中主要发挥晶核作用和填充作用。虽然 NC 在一定的条件下会发生水化反应^[12],但是在混凝土材料中 NC 的掺入量较小,混凝土材料中的铝酸三钙(C_3A)的含量也较小,并不是主导混凝土早期强度升高的原因。Liu 等^[1]经过研究发

现,NC的加入对于需水量没有影响,混凝土材料的初凝和终凝时间都会缩短,且随着NC掺量的增多,凝结时间逐渐缩短;添加1%的NC对于减轻混凝土材料早期(12h)的自收缩现象十分明显。黄政宇等^[13]发现:掺加NC可以提高超高性能混凝土(UHPC)水化开始时的放热速率,使放热峰提前1.3h出现,提高水化放热量;48h后掺加NC的试验样品比未掺加NC样品的水化放热累积量增加了13.4J/g;掺加NC后,UHPC在水化早期会出现比较大的膨胀现象,随着水化过程的进行,收缩率逐渐增大,到达终凝后收缩率趋于稳定;同时UHPC的自收缩比未掺加NC的混凝土大;不同水胶比的情况下,随着水胶比的增大,UHPC的自收缩呈现逐渐减小的趋势。Camiletti等^[14]发现,NC可以通过“提供成核位点”“提高有效水灰比”“增加接触点”等效应加速混凝土材料的凝结。刘磊^[15]通过实验分析了添加NC对混凝土材料孔结构、抗渗性、抗冻性、抗碳化的影响。研究发现:添加NC能够明显改善混凝土的孔结构,但是并不能降低其孔隙率;同时添加1.5%的NC对于混凝土抗氯渗透和抗冻性都具有良好的作用;随着NC掺入量的增加,碳化深度先减小后增加。研究者通过分析得出孔结构与抗渗性、抗冻性、碳化深度有着很好的相关性的结论。

1.3 纳米金属氧化物在水泥基材料中的应用

将纳米金属氧化物掺入到混凝土中,主要是为了适应一些特殊工程以及某些有特殊要求的混凝土。由于纳米材料的小尺寸效应和巨大的比表面积,使得它对于环境的变化十分敏感。环境的变化会引起表面和界面的离子价态和电子运输的变化,因此常被用于制造传感器;另一方面某些纳米材料可以吸收空气中的有害气体,达到净化空气的作用。因此纳米金属氧化物常被用于制造智能混凝土和环保混凝土。

1.3.1 纳米TiO₂

纳米TiO₂(NT)是一种n型半导体材料,具有稳定性好、催化性能高、对人体无危害等特点,将其应用到混凝土中,能够起到吸收汽车尾气中的NO_x,净化空气,杀菌、除臭,表面自洁等作用。

Mohseni等^[16]将稻壳灰(RHA)与NT复掺,考察了复掺物对混凝土材料性能的影响。研究发现:在混凝土中掺加NT和RHA能够增强混凝土的强度;在NT最佳掺入量为5%,RHA最佳掺入量为10%的条件下,混凝土材料的抗压强度可以达到66MPa;在RHA掺入量为15%,NT掺入量为5%

时,混凝土材料的渗透率降低,吸水率也下降了30%左右。Ma等^[17]研究发现,随着NT的加入,混凝土的流动性和凝结时间逐渐减弱和缩短,并且随着NT掺入量的增多,减弱效果逐渐弱化。通过研究还发现,NT的加入能够大幅提高混凝土材料的早期强度,且掺量越大,增幅就越大。例如,在混凝土中分别添加1%,2%,3%的NT,3天后其强度分别提高17.7%,20.7%和33.3%。Poon等^[18]研究了复掺NT对混凝土催化一氧化氮(NO)的影响。将NT加入混凝土路面中,发现其对NO催化作用主要取决于孔隙率的大小,孔隙率越大,催化作用越好。

1.3.2 纳米Al₂O₃

Li等^[19]研究发现:水泥砂浆的弹性模量随着纳米Al₂O₃(NA)掺入量的增加呈现先增加后减小的现象,加入5%的NA时,水泥砂浆的弹性模量增加143%;NA的加入对于提高水泥砂浆的早期强度较明显,对于后期强度提高较小;弹性模量和强度的增加主要是由于界面过渡区的致密化和孔隙率的降低。Nazari等^[20]研究发现NA加入到混凝土中,参与了水泥水化过程,能够提高混凝土的机械和物理性能。Arefi等^[21]通过实验发现,当NA的掺入量低于3%时,NA可以抑制Ca(OH)₂的晶体生长并且使整体结构更加致密,从而使混凝土强度增大。

1.3.3 其他纳米金属氧化物

Bragança等^[22]研究发现,在混凝土中添加1%Fe₃O₄后,混凝土具有较高的电化学稳定性。范基骏等^[23]研究发现:在水泥中加入适量的纳米氧化锆粉体能够起到填隙和镶嵌作用,使水化物界面条件得到改善,水化物之间连接紧密,促进微观结构密实,从而提高水泥抗压强度;纳米氧化锆粉体对水泥的增强作用与温度和制备氧化锆的预烧温度有关,在预烧温度为1200℃、掺入量为4%时,对水泥的增强作用最明显。

1.4 纳米碳化物在水泥基材料中的应用

纳米碳纤维、CNTs、石墨烯具有优良的性能,目前也常常掺入混凝土材料中以提升混凝土的性能。

1.4.1 纳米碳纤维

Onuaguluchi等^[24]通过研究发现,加入纳米碳纤维对于混凝土有延迟水化的作用,这主要是由于纳米碳纤维悬浮液本身所具有的粘性对水泥的溶解和离子扩散产生了影响。但这只是观察到的影响,对于早期的水泥水化和28d的水泥水化并没有负面影响。随着纳米碳纤维的增加,混凝土的水化热也逐渐增加;同时随着纳米碳纤维的加入,混凝土的挠

曲强度和吸能特性也逐渐增强,在加入 1% 纳米碳纤维时达到最大。高迪^[25]发现当纳米碳纤维体积掺量为 0.16% 时,混凝土抗压强度能够提高 16%,过多则会在混凝土中形成薄弱区,使混凝土的抗压强度和劈裂强度有所降低,特别是劈裂强度,降幅可高达 50%;纳米碳纤维掺入量在 1%~2% 时,可大大降低混凝土材料的电阻。在受压状态下,电阻随压力的增大而减小,受拉时随拉力的增大而增大,呈现出良好的线性关系。加入了纳米碳纤维的自密实混凝土的延性和抗剪切能力增强,可以显著提高混凝土剪力墙的抗震能力。高迪^[26]通过研究还发现,掺加纳米碳纤维的混凝土在循环受压的情况下,其电阻率在未破坏之前具有良好的可逆性规律,但其峰值与最大荷载之间并没有关系。在复合材料极限荷载的 1/5 范围内,电阻对应力很敏感,变化十分显著,复合材料弹性阶段的压敏可逆性明显优于塑性阶段,电阻变化率与应力之间具有良好的对数关系。

在混凝土中加入纳米碳纤维能显著提升其性能,但是由于纳米碳纤维极易发生团聚,造成混凝土材料性能下降,因此目前并没有得到广泛的应用。

1.4.2 CNTs

碳纳米管(CNTs)又名巴基管,是一种具有特殊结构的一维纳米材料,1991 年 Iijima^[27]首次通过高清透射电子显微镜发现了 CNTs。由于 CNTs 重量轻、六边形结构完美,具有许多优异的力学、电学和化学性质,因此在各个领域逐渐被人们所熟知并得到广泛的应用。

较大的表面能和颗粒之间较强的相互作用力使得 CNTs 在混凝土中很难被分散,而不同分散程度的 CNTs 对于水泥基材料的影响也不相同^[28]。Xu 等^[29]研究了多壁 CNTs 对于混凝土材料的影响。研究发现:CNTs 的加入能够增强混凝土的抗压抗折强度;同时随着多壁 CNTs 的加入,改善了混凝土材料的孔径分布,直径(D) $>50\text{nm}$ 的孔隙降低, $D<50\text{nm}$ 的孔隙增多,并使得空隙率降低,混凝土材料结构致密化。Yakovlev 等^[30]研究了 CNTs 对泡沫混凝土的影响。研究发现掺加 0.05% 的 CNTs,可使混凝土的热导率降低 12%~20%,抗压强度提高 70%。刘帅^[31]研究了掺入 CNTs 对于水泥净浆耐久性能的影响。研究发现,水泥净浆的抗氯离子渗透能力、抗压强度、耐蚀系数都随着 CNTs 的增多呈现先增加后减小的趋势。王建雷等^[32]研究发现:掺加 CNTs 的混凝土材料的流动性逐渐下降,粘聚性和保水性逐渐增强;并且随着 CNTs 掺

量的增加,凝结时间逐渐缩短;掺入 CNTs 可以显著改善混凝土的导电性,降低其电阻率,其最佳掺入量为 0.3%,28d 后混凝土的电阻率降低了 53%。

1.4.3 石墨烯

石墨烯曾被认为是假设性的结构,无法单独存在,直到 2004 年 Geim 和 Novoselov 等^[33]通过胶带不断地粘贴和撕开石墨碎屑这种简单的方法获得。石墨烯是世界上最薄也是最坚硬的纳米材料,因为其巨大的力学性能和比表面积,因此引起各个领域学者的关注。

Zhou 等^[34]通过 CNTs 与氧化石墨烯(GO)进行复掺发现,GO 可以作为 CNTs 的分散剂加入其中,使得 CNTs 获得较好的分散;并且 CNTs 由于 π - π 键的作用吸附在 GO 的表面,两者复掺的作用高于单一掺杂,同时降低了孔隙率。刘衡等^[35]研究了纳米石墨烯片(GnPs)对于水泥砂浆压敏性的影响,发现 GnPs 可以显著提高水泥砂浆的早期强度,对后期强度的影响并不大。GnPs 的片层表面积较大,阻塞了离子移动,故少量的掺入尽管增加了基体内导电点的数量,提高了其灵敏性,但是对于改善水泥砂浆的导电性并不明显。

2 存在的问题

基于纳米材料的优良特性,越来越多的纳米材料被应用于水泥基材料中,大部分的纳米材料都能起到促进早期水化的作用,并起到填充和晶核作用,但是目前仍存在一些问

(1) 纳米材料的加入会增大水泥基材料的用水量,由于纳米材料较细,比表面积较大,应用于水泥基材料中往往增大用水量,而水量的增加又使水泥基材料的强度降低,泌水率增高,因此需要开发高效的减水剂。

(2) 纳米材料在使用时的分散问题,纳米材料由于尺寸较小,在实际应用中会造成纳米材料的团聚,团聚会使水泥基材料中出现薄弱区,因此需要探究如何使纳米材料均匀分散。

(3) 目前大规模生产纳米材料的技术还不成熟,纳米材料的价格较为昂贵,无法投入到大规模建设之中。

(4) 部分纳米材料对于水泥基材料的早期强度提升较大,但是对于后期强度提升较小,甚至会出现倒缩现象,因此如何在使用纳米材料提升早期强度的同时提升后期强度也是迫切需要解决的问题。

(5) 纳米材料在水泥基材料中主要有填充作用、晶核作用、化学反应作用,但是在水泥水化中发挥主

要作用的尚不明确,因此无法最大限度地利用纳米材料的优良特性。

3 展望

虽然目前纳米材料在水泥基材料中的应用尚处于起步状态,同时在水泥材料的应用中存在着一些问题,但其在水泥基材料中已表现出了优异的性能。相信随着科学技术的不断进步,纳米材料在水泥基材料中的应用价值将得到进一步挖掘,从而使得建筑行业向着更好的方向发展。

参考文献

- [1] Liu X, Chen L, Liu A, et al. Effect of Nano- CaCO_3 on Properties of Cement Paste[J]. *Energy Procedia*, 2012, 16(Part B): 991-996.
- [2] 徐庆磊. 纳米二氧化硅对水泥基材料性能的影响及作用机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [3] Farzadnia N, Noorvand H. The effect of nano silica on short term drying shrinkage of POFA cement mortars[J]. *Construction & Building Materials*, 2015, 95: 636-646.
- [4] 董健苗, 刘晨, 龙世宗. 纳米 SiO_2 在不同分散条件下对水泥基材料微观结构、性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2012, 15(4): 490-493.
- [5] 张海燕, 吴勇军. 纳米 SiO_2 对高性能混凝土力学性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2012, 39(7): 78-80.
- [6] Rong Z, Sun W, Xiao H, et al. Effects of nano- SiO_2 particles on the mechanical and microstructural properties of ultra-high performance cementitious composites[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2015, 56: 25-31.
- [7] Atahan H N, Arslan K M. Improved durability of cement mortars exposed to external sulfate attack: the role of nano & micro additives[J]. *Sustainable Cities & Society*, 2016, 22: 40-48.
- [8] 刘铁军, 乔国富, 邹笃建. 纳米 SiO_2 对混凝土材料阻尼性能的改良研究[J]. *功能材料*, 2011, 42(7): 1184-1188.
- [9] 燕兰, 邢永明. 纳米 SiO_2 对碳纤维/混凝土高温后力学性能及微观结构的影响[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(3): 133-141.
- [10] 王宝民. 纳米 SiO 高性能混凝土性能及机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [11] 钱匡亮. 纳米 CaCO_3 对水泥基材料的作用、机理及应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [12] Kakali G, Tsivilis S, Aggeli E, et al. Hydration products of C_3A , C_3S and Portland cement in the presence of CaCO_3 [J]. *Cement & Concrete Research*, 2000, 30(7): 1073-1077.
- [13] 黄政宇, 祖天钰. 纳米 CaCO_3 对超高性能混凝土性能影响的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2013(6): 1103-1109.
- [14] Camiletti, Jessica, Soliman, et al. Effect of nano-calcium carbonate on early-age properties of ultra-high-performance concrete[J]. *Magazine of Concrete Research*, 2013, 65(5): 297-307.
- [15] 刘磊. 纳米 CaCO_3 对粉煤灰混凝土性能影响及作用机理的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [16] Mohseni E, Naseri F, Amjadi R, et al. Microstructure and durability properties of cement mortars containing nano- TiO_2 and rice husk ash[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 114: 656-664.
- [17] Ma B, Li H, Li X, et al. Influence of nano- TiO_2 on physical and hydration characteristics of fly ash-cement systems[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 122: 242-253.
- [18] Poon C S, Cheung E. NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials[J]. *Construction & Building Materials*, 2007, 21(8): 1746-1753.
- [19] Li Z, Wang H, He S, et al. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(3): 356-359.
- [20] Nazari A, Riahi S. Al_2O_3 nanoparticles in concrete and different curing media[J]. *Energy & Buildings*, 2011, 43(6): 1480-1488.
- [21] Arefi M R, Javeri M R, Mollaahmadi E. To study the effect of adding Al_2O_3 Nanoparticle on the mechanical properties and microstructure of cement mortar[J]. *Life Science Journal*, 2011, 8(4).
- [22] Bragança M O G P, Portella K F, Bonato M M, et al. Performance of Portland cement concretes with 1% nano- Fe_3O_4 addition: electrochemical stability under chloride and sulfate environments[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 117: 152-162.
- [23] 范基骏, 丛立庆, 汤俊艳, 等. 纳米 ZrO_2 提高水泥抗压强度机理的初探[C]//中国硅酸盐学会 2003 年学术年会水泥基材料论文集(上册), 2003.
- [24] Onuaguluchi O, Panesar D K, Sain M. Properties of nanofibre reinforced cement composites[J]. *Construction & Building Materials*, 2014, 63(63): 119-124.
- [25] 高迪. 新型建筑材料-纳米级碳纤维混凝土性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [26] 高迪. 循环荷载下纳米级碳纤维混凝土压敏特性研究[J]. *南京工程学院学报: 自然科学版*, 2013, 11(2): 22-25.
- [27] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [28] Guskos N, Zolnierkiewicz G, Typek J, et al. Mortars containing carbon encapsulated nickel and iron nanoparticles[J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2010, 23: 113-117.
- [29] Xu S, Liu J, Li Q. Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste[J]. *Construction & Building Materials*, 2015, 76: 16-23.
- [30] Yakovlev G, Gailius A. Cement based foam concrete reinforced by carbon nanotubes[J]. *Kauno Technologijos Universitetas*, 2006.
- [31] 刘帅. 碳纳米管的分散性及其水泥基复合材料耐久性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [32] 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.
- [33] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [34] Zhou Cheng, Li Fangxian, Hu Jie, et al. Enhanced mechanical properties of cement paste by hybrid graphene oxide/carbon nanotubes[J]. *Construction & Building Materials*, 2017, 134: 336-345.
- [35] 刘衡, 孙明清, 李俊, 等. 掺纳米石墨烯片的水泥基复合材料的压敏性[J]. *功能材料*, 2015, 46(16): 16064-16068.

收稿日期: 2017-03-07

修稿日期: 2018-03-17