碳纳米管管径对水化硅酸钙拉伸响应的影响：分子动力学研究

阙仕阳 [1]，刘子豪 [1]，田晓亮 [1]，王晴 [1]，葛晶 [2]，卫琳 [1*]
1. 辽宁科技大学, 土木工程学院, 辽宁 鞍山, 114051
2. 鞍钢集团工程技术有限公司, 辽宁 鞍山, 114021

摘要：为研究碳纳米管（CNT）管径对水化硅酸钙（C-S-H）拉伸力学性能的影响，采用分子动力学方法构建了手性指数分别为（6,0）、（8,0）和（10,0）的三种未官能化 CNT 与 C-S-H 构建复合模型，并对其进行单轴拉伸模拟。结果表明：随着管径增大，峰值应力总体升高，但峰值出现时对应的应变逐渐减小。当前研究范围内，模型 CNT(6,0)/C-S-H 展示出最高的弹性模量，为 64.89GPa，相比纯水化硅酸钙增加了 233.27%。总体而言，碳纳米管的加入能有效提升水化硅酸钙的力学性能，且拉伸力学性能对纳米管管径非常敏感。

关键词：碳纳米管；水化硅酸钙；分子动力学

Effects of Carbon Nanotube Diameter on the Tensile Response of Calcium Silicate Hydrate: A Molecular Dynamics Study

ShiYang Que[1], ZiHao Liu[1], XiaoLiang Tian[1], Qing Wang[1], Jing Ge[2], Lin Wei[1,*]
1. School of civil engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning, China, 114051
2. ANSTEEL Engineering Technology Corporation Limited, Anshan, Liaoning, China, 114021

Abstract: To investigate the effect of carbon nanotube (CNT) diameter on the tensile mechanical properties of calcium silicate hydrate (C-S-H), three composite models incorporating pristine CNTs with chiral indices of (6,0), (8,0), and (10,0) were constructed using molecular dynamics, and uniaxial tensile simulations were performed. The results show that the peak stress generally increases with increasing CNT diameter, whereas the strain at peak stress gradually decreases. Within the scope of this study, the CNT(6,0)/C-S-H model exhibits the highest elastic modulus of 64.89 GPa, representing an increase of 233.27% compared with that of pure C-S-H. Overall, the incorporation of CNTs effectively improves the mechanical properties of C-S-H, and the tensile mechanical response is highly sensitive to CNT diameter.

Keywords: Carbon nanotube; Calcium silicate hydrate; Molecular dynamics

水化硅酸钙（calciumsilicatehydrate，C-S-H）是水泥基材料的主要胶凝相，其微观结构与力学性质直接影响水泥基材料的变形和破坏行为。由于 C-S-H 内部结构具有一定的非均匀性，材料在拉伸作用下容易发生局部应力集中和损伤。因此，通过引入增强组分改善 C-S-H 的力学响应，并从原子尺度分析增强组分与基体之间的相互作用，对于认识水泥基材料的纳米尺度增强机制具有重要意义。

碳纳米管（carbonnanotube，CNT）[1]具有较高的长径比和独特的管状结构，是水泥基复合材料潜在的纳米增强组分[2-4]。Eftekhari 和 Mohammadi[5]通过分子动力学模拟研究了 CNT 增强 C-S-H 复合体系的非线性力学行为，分析了复合体系的方向性响应及界面传力特征。Merodio-Perea 等[6]进一

步研究了不同表面化学状态的 CNT 对水泥基复合材料力学性质的影响，表明 CNT 的表面特征是影响复合体系性能的重要因素。这些研究为理解 CNT 对水泥基材料的增强作用提供了参考，但 CNT 的几何参数与表面特征可能同时影响复合体系的力学响应，需要结合具体模型进一步分析。

Hawreen 等[7]发现，普通碳纳米管和官能化碳纳米管均能改善水泥基材料的力学性能，但增强效果存在差异。程等[8]通过试验发现，当 CNTs 掺量为 0.4 wt%时，水泥基注浆复合材料的抗压强度和抗折强度分别较对照组提高 39.5%和 62.5%。Cui 等[9]进一步发现，CNTs 能够改善低碳硫铝酸盐水泥基复合材料的力学性能和水化效率。Jayakumari 等[10]对碳纳米管水泥混凝土的相关研究进行了综述，归纳了 CNTs 在改善混凝土性能方面的应用潜力。Wang 等[11]研究了 CNTs 对水泥基复合材料弯曲破坏行为的影响，发现当 CNTs 掺量达到一定水平后，复合材料的弯曲强度再次提高，破坏模式也由断裂转变为拉出。Xiang 等[12]研究了阿拉伯胶辅助多壁碳纳米管（MWCNTs）分散及其在铜尾矿基胶凝材料中的应用，结果表明，优化分散条件能够有效减少 CNTs 团聚，使复合材料 28 d 抗压强度和抗折强度分别提高 21.5%和 20.5%。 Zhang 等[13]采用聚合物乳液改善 CNTs 在水泥基材料中的分散性，并结合试验与分子动力学模拟研究其力学性能，发现乙烯-醋酸乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物和丁苯共聚物均有助于改善 CNTs 的分散状态，表明聚合物调控是提高 CNT 增强效果的有效途径。 Zhang 等[14]研究了 CNTs 改性粉煤灰泡沫混凝土充填材料的劈裂拉伸性能及破坏行为，发现 CNTs 掺量为 0.05%时增强效果较好，试件峰值强度和极限应变分别提高 67.2%和 21.7%，同时 CNTs 能够减弱峰值强度前的局部应变集中。Onthong 等[15]比较了两种聚合物改性 MWCNTs 在水泥复合材料中的作用，发现改性 CNTs 能够同时改善水泥水化、力学性能和导电性能，不同改性方法在导电能力及基体嵌入效果方面表现出差异。Fan 等[16]进一步研究了 MWCNTs 与纤维素纳米纤维（CNFs）对水泥基材料的协同增强作用，发现两者复合能够促进水泥水化，并增强 CNTs 与 C-S-H 基体之间的层间相互作用。此外，相关研究还从不同角度探讨了 CNTs 对水泥基材料性能的影响，包括高应力下的弯曲蠕变行为[17]、动态冲击荷载下的增强效果[18]复合材料界面剪切强度的数值模拟[19]以及等离子体改性 CNTs 对水泥电阻敏感性的影响[20]。

管径是影响碳纳米管（CNT）几何结构及其增强效果的重要参数。对于长度和取向相近的 CNT，管径变化不仅会改变管壁曲率和碳原子数量，还会影响管壁面积及其嵌入水化硅酸钙（C-S-H）基体时的预置孔尺寸，进而影响复合体系的拉伸力学响应。然而，现有研究主要关注 CNT 的掺量、分散状态及表面改性对水泥基材料性能的影响，针对不同管径 CNT 对 C-S-H 复合体系拉伸响应的研究仍相对有限。此外，现有研究多侧重于宏观试验表征，而从原子尺度分析 CNT 几何参数与 C-S-H 结构及力学响应之间的关系，有助于进一步认识其潜在的增强机制。因此，有必要采用分子动力学模拟，对不同管径 CNT 增强 C-S-H 复合体系的拉伸行为进行对比研究。

基于此，本文采用分子动力学方法构建 C-S-H 及不同管径的 CNT/C-S-H 复合体系，选取手性指数分别为（6,0）、（8,0）和（10,0）的未官能化单壁碳纳米管，在相同的轴向取向和长度选择规则下，对比分析三组模型的几何特征及沿 z 方向的拉伸应力–应变响应。通过比较峰值应力、峰值应变和初始线性区域的拟合斜率，讨论管径变化与复合体系力学响应之间的关系，为进一步研究 CNT 几何参数对 C-S-H 纳米复合体系力学性能的影响提供参考。

1 模型构建与模拟方法

1.1 C-S-H 模型构建

以单斜 11Å 托贝莫来石结构作为 C-S-H 凝胶的初始模型，删除层间水分子后构建 4×3×1 超晶

胞，随后进行正交化。删除正交模型的部分 SiO_2基团和 Si_2O_5基团，使其大致满足核磁共振测试所得的 Q_n 物种分布，完成能量最小化后开展预弛豫。接着，对模型进行巨正则蒙特卡罗（GCMC）模拟，水分子采用 SPC 水模型，最终使体系在 300K 下持续吸水直至达到水饱和状态。最后，对吸水后的晶胞进行充分弛豫。当体系的温度、压力、总能量及体积均不再随时间发生显著变化时，认为体系达到平衡态，并将该体系作为 C-S-H 凝胶模型，如图 1 所示。

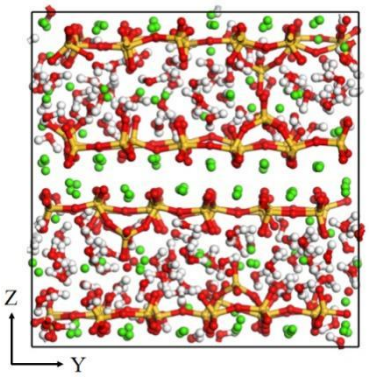


图 1 C-S-H 基础模型

Fig. 1 The model of C-S-H

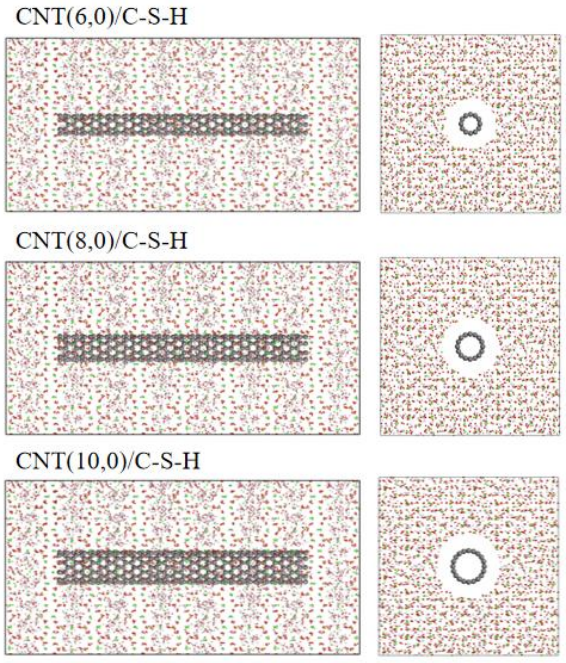


图 2 CNT/C-S-H 复合材料模型

Fig. 2 Models of CNT/C-S-H composite materials

1.2 CNT 模型

分别选用（6,0）、（8,0）和（10,0）的锯齿型单壁构建复合材料，该模型中 C–C 键长为 1.42Å，三种碳纳米管的理论管径分别为 4.697、6.263 和 7.829Å。CNT 目标长度设为 C-S-H 长度的 70%，大约为 65.0Å，轴线沿 z 方向。最终使用的碳纳米管碳原子数分别为 360、480 和 600。CNT 碳原子初始电荷设为 0，模拟中再进行动态电荷平衡。

1.3 CNT/C-S-H 复合材料模型构建

将基本 C-S-H 模型进行扩胞，构建 2×2×4 超晶胞结构。随后将 CNT 坐标平移至模拟盒中心，

使其轴线与 z 轴平行，三组保持相同取向和长度选择规则。为避免插入结构与基体发生严重重叠，在 CNT 周围建立有限长度的圆柱形预置孔，删除孔内的 C-S-H 原子，保证 CNT 中 C 原子距离 C-S-H 约 3Å，最终得到用于模拟的 Zn 掺杂 C-S-H/CNT 复合结构。根据纳米管管径的差异，我们将三组模型分别命名为 CNT(6,0)/C-S-H、CNT(8,0)/C-S-H 和 CNT(10,0)/C-S-H，模型的结构顶视图和主视图如图 2 所示。

1.4 模拟方法

分子动力学模拟采用 LAMMP 软件，使用三维周期性边界，时间步长为 0.1fs。原子相互作用采用 ReaxFF。在进行拉伸模拟之前，模型首先采用共轭梯度法进行能量最小化，随后进行充分弛豫，使其达到平衡状态，用于后续拉伸模拟。在拉伸模拟中，工程应变定义为：

$$\varepsilon=(L_z-L_{z0})/L_{z0},$$

其中 L_{z0} 为加载开始前的轴向盒长，L_z 为当前的轴向盒长。

2 拉伸模拟结果

图 3 展示了纯 C-S-H 及不同管径 CNT/C-S-H 复合体系沿 z 方向的拉伸应力应变曲线。表 1 给出了三组 CNT 复合体系的几何及拉伸响应参数。可以看出，纯 C-S-H 在工程应变约 0.20 附近出现快速应力下降，此后主要在零应力附近波动；相比之下，CNT/C-S-H 复合体系具有更高的峰值应力，且峰后应力下降过程延伸至更大的应变范围，表明 CNT 的引入同时改变了体系的抗拉强度和破坏后沿性。

纯 C-S-H 的峰值应力为 1.624GPa，而 CNT(6,0)/C-S-H、CNT(8,0)/C-S-H 和 CNT(10,0)/C-S-H 分别达到 3.585、3.629 和 3.865GPa，较纯 C-S-H 分别提高 122.42%、125.14%和 139.77%。这说明，在本研究的模型及加载条件下，CNT 加入后复合体系的整体拉伸承载能力明显提高。在三种复合体系内部，峰值应力随碳纳米管管径由 0.470nm 增至 0.783nm 而逐步升高。其中，CNT(10,0)/C-S-H 较 CNT(6,0)/C-S-H 提高 7.80%，CNT(8,0)/C-S-H 较 CNT(6,0)/C-S-H 仅提高 1.22%。因此，相较于 CNT 加入前后的强度差异，当前管径范围内的组间差异较小。

峰值应变呈现出与峰值应力不同的变化趋势。纯 C-S-H 的峰值应变为 0.11548，三种复合体系分别为 0.1240、0.1055 和 0.1005。在三种 CNT 体系中，管径越大，最高峰值出现时的整体应变越小，与峰值的大小的变化趋势相反，这说明在当前研究范围内，材料在更小的应变处发生断裂。

对线性区域的应变区间进行统一拟合，得到纯 C-S-H 及三种复合体系的弹性模量，分别为 28.18、64.89、52.49 和 63.96GPa。可以看出，三种 CNT 体系掺加的复合材料体系弹性模量均高于纯 C-S-H，但随管径增加呈先降低后升高的变化，未表现出单调规律。总的来说，在相同管长下，管径增加会同步增加管壁面积和碳原子数，可能扩大 CNT 与基体之间的潜在传力区域，表现出拉伸力学性能的整体升高。

表 1 三组 CNT 复合体系的几何及拉伸响应参数

Table 1 Geometry and tensile response of the three CNT composites

模型	管径/nm	峰值应力/GPa	峰值应变	弹性模量/GPa
C-S-H	/	1.624	0.11548	52.64
CNT(6,0)/C-S-H	0.470	3.585	0.1240	64.89
CNT(8,0)/C-S-H	0.626	3.629	0.1055	62.49
CNT(10,0)/C-S-H	0.783	3.865	0.1005	63.96

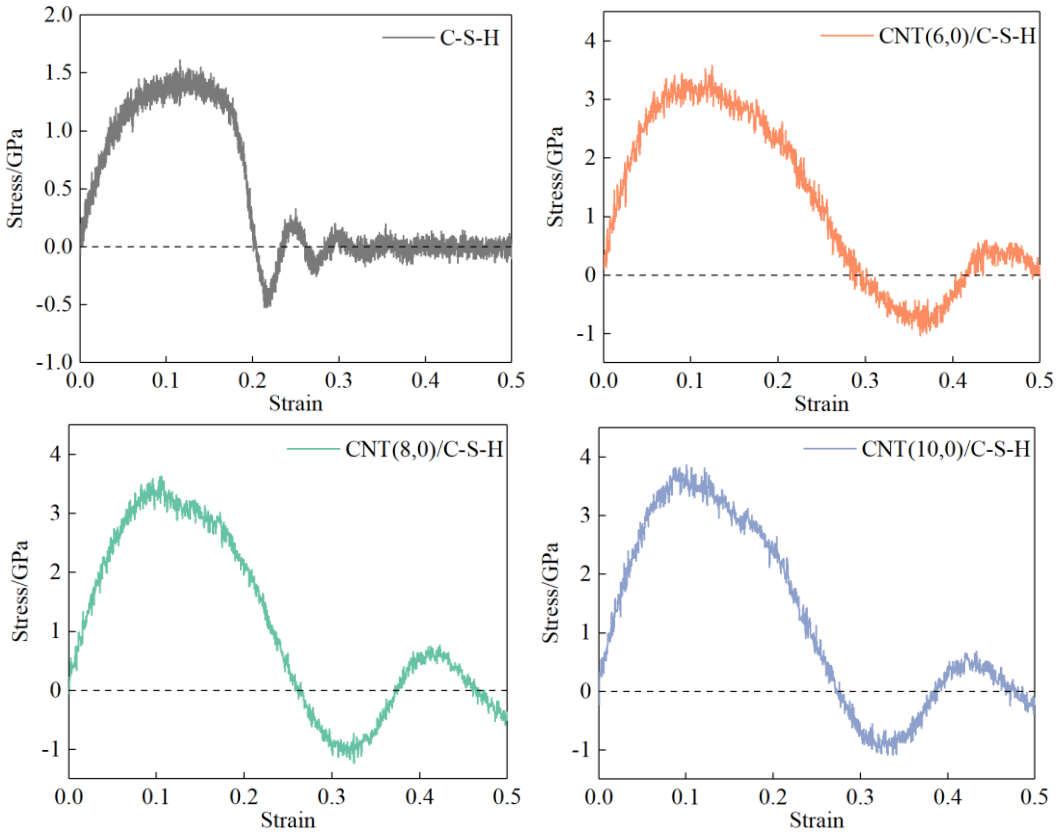


图 3 C-S-H 和不同 CNT/C-S-H 沿 z 轴的拉伸应力应变曲线

Fig. 3 Tensile stress–strain curves of C-S-H

3 结论

本研究采用分子动力学方法，分析了不同管径碳纳米管（CNT）对水化硅酸钙（C-S-H）拉伸力学性能的影响。结果表明，CNT(6,0)、CNT(8,0)和 CNT(10,0)的理论管径分别为 0.470、0.626 和 0.783nm，对应复合体系的峰值应力分别为 3.585、3.629 和 3.865GPa，峰值应变分别为 0.1240、0.1055 和 0.1005。随着管径增大，峰值应力总体升高，其中 CNT(10,0)/C-S-H 体系的峰值应力较 CNT(6,0)/C-S-H 提高 7.80%，但峰值应变逐渐降低。与此同时，CNT(6,0)/C-S-H 体系表现出最高的弹性模量，为 64.89GPa，表明不同管径对复合体系初始刚度和峰值承载能力的影响存在差异。总体而言，CNT 的引入能够改善 C-S-H 体系的拉伸力学响应，由于管径变化同时伴随碳原子数量、界面接触面积及孔尺寸的改变，所以对力学性能展现出较为明显的影响。

参考文献

[1] Sumio I. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348):56-58.

[2] 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.

[3] Garcia M E, D'alessandro A, Castro T, R, et al. Micromechanics modeling of the uniaxial strain-sensing property of carbon nanotube cement-matrix composites for SHM applications[J]. Composite Structures, 2017, 163:195-215.

[4] Kumar S, Park Y R, Kim Y H. Optimization of interleaved structures with amorphous halloysite nanotubes for superior performance of CFRP pipes in various environmental conditions[J]. Thin-Walled Structures, 2023, 193:11130101-11130111.

[5] Eftekhari M, Mohammadi S. Molecular dynamics simulation of the nonlinear behavior of the CNT-reinforced calcium silicate hydrate (C-S-H) composite[J]. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2016, 82:78-87.

[6] Merodio-Perea R G, Terrón-López M J, Lado-Touriño I. Molecular Dynamics Simulation of CNT Reinforced Cement: A Step Toward Sustainable Construction[J]. Sustainability, 2025, 17(7):14.

[7] Hawreen A, Bogas J A, Dias A P S. On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes[J]. Construction and Building Materials, 2018, 168:459-470.
[8] 程马遥，曾洋，杨虹．碳纳米管增强水泥基注浆材料的制备及其注浆性能研究[J]．功能材料，2020，51(11)：11207-11213．
[9] Cui K, Lu D, Jiang T, et al. Understanding the role of carbon nanotubes in low carbon sulfoaluminate cement-based composite[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 416:13784301-13784314.
[10] Jayakumari B Y, Swaminathan E N, Partheeban P. A review on characteristics studies on carbon nanotubes-based cement concrete[J]. Construction and Building Materials, 2023, 367:13034401-13034411.
[11] Wang X R, Li Q H, Xu S L. Failure modes of carbon nanotubes in cement composites under flexural load[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2022, 273:10874001-10874014.
[12] Xiang B Z, Cheng R F, Zhu J L, et al. MWCNTs dispersion adopting GA and its application towards copper tailings-based cementitious materials[J]. Scientific Reports, 2023, 13(1).
[13] Zhang S W, Wang R, Zhang J L, et al. Enhancing dispersion and mechanical properties of carbon nanotube-reinforced cement-based material using polymer emulsions[J]. Cement & Concrete Composites, 2025, 157:22.
[14] Zhang S K, Wu X H, Jiang P, et al. Experimental study on the splitting tensile failure of a carbon nanotube-modified fly ash foamed concrete filler[J]. Scientific Reports, 2025, 15(1):13.
[15] Onthong S, Hanpongpun W, Sinthupinyo S, et al. Bifunctional Multiwall Carbon Nanotubes and Their Effect on Hydration, Conductivity, and Mechanical Properties of Cement Composites[J]. International Journal of Concrete Structures and Materials, 2025, 19(1):15.
[16] Fan L, Wu C T, Sadiq N A, et al. Synergistic enhancement of cement-based materials by an organic-inorganic hybrid of multi-walled carbon nanotubes and cellulose nanofibers[J]. Construction and Building Materials, 2025, 500.
[17] Huang J, Xiao K, Rodrigue D. Flexural creep of multi-wall carbon nanotube reinforced cement based composites under high stress level[J]. Journal of Materials Research and Technology-Jmr&T, 2023, 24:9866-9883.
[18] Li G Z, Shi X S, Gao Y, et al. Reinforcing effects of carbon nanotubes on cement-based grouting materials under dynamic impact loading[J]. Construction and Building Materials, 2023, 382:13108301-13108313.
[19] Talayero C, Lado T I, Aït S O, et al. Interfacial shear strength of Single-Walled carbon nanotubes-cement composites from molecular dynamics and finite element studies[J]. Materials, 2023, 16(5):199201-199211.
[20] Zhu Y H, Sun M, Li Z D, et al. Influence of plasma modified carbon nanotubes on the resistance sensitiveness of cement[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2023, 38(1):136-140.

基金项目:2025 年度辽宁省教育厅高校基本科研项目：载荷作用下官能化石墨烯在水泥/钢筋钝化膜界面处抗腐蚀作用的微观机理分析（LJ212510146026），2026 省博士科研启动基金计划项目：碳纳米管改性水泥在盐蚀环境下的抗离子渗透机理（(2026-BS-0344)）。

[1] **第 1 作者简介：**阙仕阳（2005-），男，全日制本科在读，研究方向：智能建造。E-mail: 2904874294@qq.com。

[*]**通讯作者简介：**卫琳（1995-），女，博士研究生，讲师，研究方向：新型建筑材料。 E-mail:312484@ustl.edu.cn。