

氧化石墨烯对水泥水化进程及其主要水化产物的影响

王 琴¹, 李时雨¹, 王 健¹, 潘 硕¹, 郭紫薇¹, 吕春祥²

(1. 北京建筑大学土木与交通工程学院, 北京市结构工程与环境修复材料重点实验室, 北京 100044;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所碳纤维制备技术国家工程实验室, 太原 030001)

摘 要: 研究了氧化石墨烯(GO)对水泥水化进程及其主要水化产物氢氧化钙(CH)、水化硅酸钙凝胶(C-S-H)的影响。采用原子力显微镜、透射电镜等对所用 GO 进行了表征, 采用水化热、X 射线衍射分析以及热重分析等方法对不同 GO 掺量的新拌水泥浆体水化程度以及水化产物含量等进行了测量。结果表明: GO 的掺入对水泥水化进程并无明显影响, 即 GO 并不存在促进水化的作用, 但是 GO 的掺入可以影响水化产物尤其是氢氧化钙的结晶过程和形态; GO 对水泥浆体硬化后形成的凝胶孔特征有重要影响, 随着 GO 掺量的增加, 能够使凝胶孔中存有更多的自由水, 并在一定程度上细化、封闭孔结构; GO 的存在不仅对六方片状晶体的生成有明显抑制作用, 并且能够细化晶体氢氧化钙的尺寸。

关键词: 氧化石墨烯; 水泥水化; 晶体氢氧化钙; 孔结构

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2018)02-0163-10

网络出版时间: 2017-11-02



Effect of Graphene Oxide on Hydration Process and Main Hydration Products of Cement

WANG Qin¹, LI Shiyu¹, WANG Jian¹, PAN Shuo¹, LV Chunxiang², CUI Xinyou¹, GUO Ziwei¹

(1. Beijing Key Laboratory of Functional Materials for Building Structure and Environment Remediation, School of Civil and Transportation Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China;

2. National Engineering Laboratory for Carbon Fiber Technology, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The influence of graphite oxide (GO) on the hydration of cement and its main hydration products, *i.e.*, calcium hydroxide (CH) and hydrated calcium silicate gel (C-S-H), was investigated. The GO was characterized by atomic force microscopy, transmission electron microscopy. The hydration degree and the content of hydration products of fresh cement paste with different GO dosages (*i.e.*, 0%, 0.01%, 0.03% and 0.05%, in mass fraction) were measured by means of hydration heat analysis, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. The results show that the GO has no effect on the hydration process of cement, but it can extremely affect the formation of hydration products, especially the crystallization process and morphology of calcium hydroxide. GO has an important influence on the pore characteristics of hardened cement paste. The more free water can be formed in the gel pore, and the pore structure can be refined to a certain extent when the GO content is increased. Also, the presence of graphene oxide inhibits the formation of hexagonal plates crystals, and refines the size of crystalline calcium hydroxide.

Keywords: graphite oxide; hydration; calcium hydroxide crystal; pore structure

水泥作为水泥基材料的主要组成部分, 其与水接触后逐渐凝结硬化, 在这一过程中水泥熟料矿物会与水发生一系列复杂的化学反应, 生成水化硅酸

钙凝胶(C-S-H)、钙矾石晶体(Aft)、氢氧化钙晶体(CH)以及单硫型硫铝酸钙晶体(AFm)等产物, 水化产物主要形态为片层状、针棒状以及凝胶态, 其所

收稿日期: 2017-09-02。 修订日期: 2017-09-27。

基金项目: 国家自然科学基金(51508020)。

第一作者: 王 琴(1979—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2017-09-02. Revised date: 2017-09-27.

First author: WANG Qin(1979—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wangqin@bucea.edu.cn

形成的微观结构是水泥基材料强度的根本来源。然而由于水泥的水化过程复杂，因此水化产物的形态及结构会出现不同程度的改变，造成水泥石的内部微观结构存在大量微观缺陷，这既是水泥基材料脆性及低韧性的问题来源，也是水泥基材料抗环境侵蚀能力差的原因。由于其自身的脆性及低韧性，使得在结构受力状态下其容易出现微裂缝，从而使外界侵蚀介质渗入造成破坏，甚至出现严重的钢筋锈蚀，降低结构强度^[1]。因此，只有能够通过某种方法改善水泥石的微观结构，才能从根本上解决水泥基材料脆性及低韧性问题。

20 世纪中期以后开始在工程中广泛使用矿物掺和料和聚丙烯纤维有机纤维等掺合物，使得水泥基材料告别了单一的水泥胶凝体系，形成了更为合理的多元胶凝体系，在一定程度上改善了水泥基材料的韧性等性能，而且矿物掺和料的使用在水泥基材料的耐久性方面也起到了积极作用^[1-4]。然而通过向水泥基材料中掺加矿物掺和料、纤维的方法并没有对胶凝材料内部的微观缺陷进行改变。在加入矿物掺和料和有机纤维之后，研究人员开始注意到纳米材料在水泥基材料中的应用，发现掺加纳米粒子的水泥基材料的强度和韧性都有显著提高，纳米材料粒子可以更有效地填补微观缺陷、促进水化产物晶体更规整以及通过二次水化影响水化产物种类比例，从而有效改善水泥石的微观结构。迄今已得到应用的纳米材料主要为纳米二氧化硅、纳米碳酸钙以及稻壳灰等^[5-7]。而近年来有研究发现，将氧化石墨烯(graphene oxide, GO)等新型纳米碳材料掺入水泥浆体中也会对水泥基材料的性能产生明显的影响。

GO 含有丰富的表面含氧官能团如羟基(-OH)、羧基(-COOH)和环氧基(-O-), 这些活性基团的引入不仅使 GO 容易分散在水泥基体中，而且可能参与水泥水化过程中的物理化学反应，对水泥基

体的微观结构和宏观性能产生影响^[8-17]。

针对氧化石墨烯水泥基复合材料的研究主要集中在以下 3 个方面：1) GO 的掺入对水泥基材料力学性能的影响；2) GO 的掺入对于水泥基材料耐久性的影响；3) GO 对水泥水化进程存在的影响。在 GO 对水泥水化影响方面各研究人员的结论之间存在差异，因此 GO 对水泥水化的影响机制目前存在很大争议。如 Lin 等^[9]认为 GO 在水泥水化进程中可以起到催化作用，加速水泥水化，从而进一步提升水泥石的各项性能；Lv 等^[10-11]认为 GO 在水泥水化进程中可以起到模版作用，使得水泥水化晶体产物规则排布，规整硬化水泥浆体的微观结构，进而提升水泥基材料的力学性能；还有研究者则认为 GO 对水泥水化进程并无影响，如 Elzbieta 等^[12]通过 Raman 光谱等方法发现 GO 的掺入对于水泥水化动力学并无影响；Zhu 等^[13]认为 GO 对水泥基材料力学增益的作用主要是由于 GO 阻止了微裂缝的扩展。

为此，通过水化热、X 射线衍射、热重等测试技术研究 GO 是否对水泥的水化程度有影响，是否对水泥的水化产物如水化硅酸钙凝胶(C-S-H)以及氢氧化钙(CH)的含量以及形态有影响。

1 实验

1.1 原材料

基准水泥为 P I 型 42.5 纯硅酸盐水泥，由山东鲁城水泥有限公司生产，水泥的化学组成和物理性能见表 1~表 2。

表 1 水泥熟料的化学及矿物组成

Table 1 Chemical component and mineral composition of cement clinker

											w/%
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	f-CaO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
22.10	4.53	3.43	64.9	3.35	0.4	0.51	0.92	56.07	21.08	6.21	10.43

w—Mass fraction.

表 2 水泥的物理性能

Table 2 Main physical properties of cement

Fineness 0.08/%	Density/(g·cm ⁻³)	Specific surface area/(m ² ·kg ⁻¹)	Standard consistency/%	Soundness / mm	Setting time/min		Flexural strength/MPa		Compressive strength/MPa	
					Initial	Final	3 d	28 d	3 d	28 d
0.6	3.15	350	25.6	0.5	132	198	5.6		27.5	

氧化石墨烯分散液(G325)，中国科学院山西煤炭化学研究所生产，氧化石墨烯固体含量为 3 mg/mL。

减水剂为聚羧酸阴离子型高效减水剂(PCE)，型号为 Sika ViscoCrete 3301，由天津西卡提供。减水剂

初始固体含量为 46.3%，使用时，用去离子水稀释至固体含量 15%。

1.2 浆体制备

GO 在碱性溶液中由于 pH 值的差异会出现聚

沉现象, 导致 GO 在掺入到水泥浆体中后分散不均匀, 而聚羧酸减水剂可以在这一过程中起到防止 GO 片层聚沉的分散作用^[15]。由此, 聚羧酸减水剂在制备 GO 水泥浆体的过程中还可以作为 GO 的分散剂。根据实验所用配合比, 将所需 GO 溶液和水混合均匀后, 加入规定量的减水剂, 放入超声波清洗机(55 kHz)中超声分散 10 min 后用于浆体拌合。

用于实验的水泥浆体所用水灰比为 0.35, 减水剂掺量为水泥质量的 0.8%。GO 以水溶液方式等量替代水加入到水泥中, 保证 GO 的固体掺量分别为水泥质量的 0.01%、0.03%、0.05%。具体配合比见表 3。浆体的制备方法参考标准 GB/T8077—2000。

表 3 水泥净浆配合比
Table 3 Mix proportion of cement pastes

Sample	Dosage of GO w/%	Mix proportion/g		
		Cement	Water	PCE
Blank	0	300	103.15	2.4
G325 01	0.01	300	93.15	2.4
G325 03	0.03	300	73.15	2.4
G325 05	0.05	300	53.15	2.4

PCE—Polyacrylate superplasticizer.

1.3 测试方法

1.3.1 水化热测试 用 TAM Air 水泥及混凝土水化热等温量热仪测量水化热, 温度设置为 25 °C, 时间 3 d。

在仪器完成热平衡后, 分别称取水泥 7.415 6 g, 液体(包括水、GO 水溶液)2.595 4 g。因为减水剂对水泥水化放热影响非常大, 为清楚获得 GO 的影响程度, 所以本试验不使用减水剂。将称量好的各样品倒入 20 mL 安瓿瓶中, 快速搅拌均匀后放入量热通道中, 开始测试。

1.3.2 X 射线衍射分析 使用 Bruker D8 advance 型 X 射线衍射(XRD)仪测定水泥石中氢氧化钙(CH)的相对含量。制备好浆体后, 按照试验要求在特定龄期将(硬化)浆体取出, 用无水乙醇浸泡 24 h 终止水化后, 在 50 °C 烘箱中干燥 24 h。之后将待检测样品碾成粉末, 过 80 μm 筛后, 取一定量粉末置于样品盘上, 放入试验仓进行检测。扫描范围为 15°~22°, 扫描步长为 0.02°, 稳定时间 6 s。

1.3.3 原子力显微镜及透射电镜测试 将氧化石墨烯样品以光谱纯的无水乙醇稀释 1 000 倍, 将分散液经过超声分散, 取少量分散液滴于洁净的云母片上置于布鲁克 Dimension Icon 型原子力显微镜下

进行观测。

以无水乙醇将氧化石墨烯样品充分稀释后取少量分散液滴于铜网上, 将铜网在热源下晾干后置于 FEI Tecnai G2 F30 型透射电镜下进行观测。

1.3.4 氮吸附微孔体积测试 使用 MICROMERITICS ASAP2460 型氮吸附仪对硬化水泥浆体的孔结构进行测试。按照相应配合比拌制净浆后, 倒入离心管中密封于标准养护室养护。至规定龄期后取出硬化水泥浆体砸碎, 取内部黄豆粒大小的碎块放入无水乙醇中浸泡 24 h 终止水化, 之后放入 50 °C 真空烘箱中烘干 24 h, 用于测试。

1.3.5 热分析 当样品养护至特定龄期后, 将样品取出, 用无水乙醇终止水化, 研成粉末(过 80 μm 筛)后置于烘箱中 105 °C 烘干至恒重, 之后用分析天平取 1~2 g 样品放于氧化铝坩埚中, 置于马弗炉中加热到 1 000 °C 保持 3 h 以脱去非蒸发水。脱水后将样品带坩埚放入干燥器中冷却至室温。之后称重计算烧失量, 根据公式(1)计算水泥的水化程度。

$$m_w = \frac{(100 - m_L)m_1 - 100m_2}{m_2} \quad (1)$$

式中: m_w 为化学结合水含量(%); m_L 为水泥烧失量(基准水泥烧失量为 1.25); m_1 为测试前样品质量(g); m_2 为测试后样品的质量(g)。

用 NETZSCH STA449F5 同步热分析仪定量分析水泥水化过程中产生的 CH 量。在特定龄期取出样品后, 以 1.3.2 节中所述同样方法处理样品。称取 10~30 mg 样品, 放入氧化铝坩埚中进行测试。测试温度为 50~950 °C, 升温速率 10 °C/min, 全程氮气保护。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯的表征

图 1a 为原子力显微镜下 GO 的微观形态。可以看出, GO 片层呈碎片不规则状, 所用 GO 的片层尺寸约为 1 μm, 厚度约为 1 nm。GO 整个片层类似薄纱, 片层上有许多褶皱, 边缘卷曲处有明显的石墨层(图 1b)。通过 Fourier 红外光谱对所用 GO 表层含氧官能团进行了表征, 如图 1c 所示。从图 1c 可以看出, 所用 GO 的主要含氧官能团为 -OH、-C-O、-C=O 等。同时, 使用 CHN 元素分析技术检测 GO 的 C、H、O 元素含量, 分别为 49.8%、2.3%以及 47.9%。

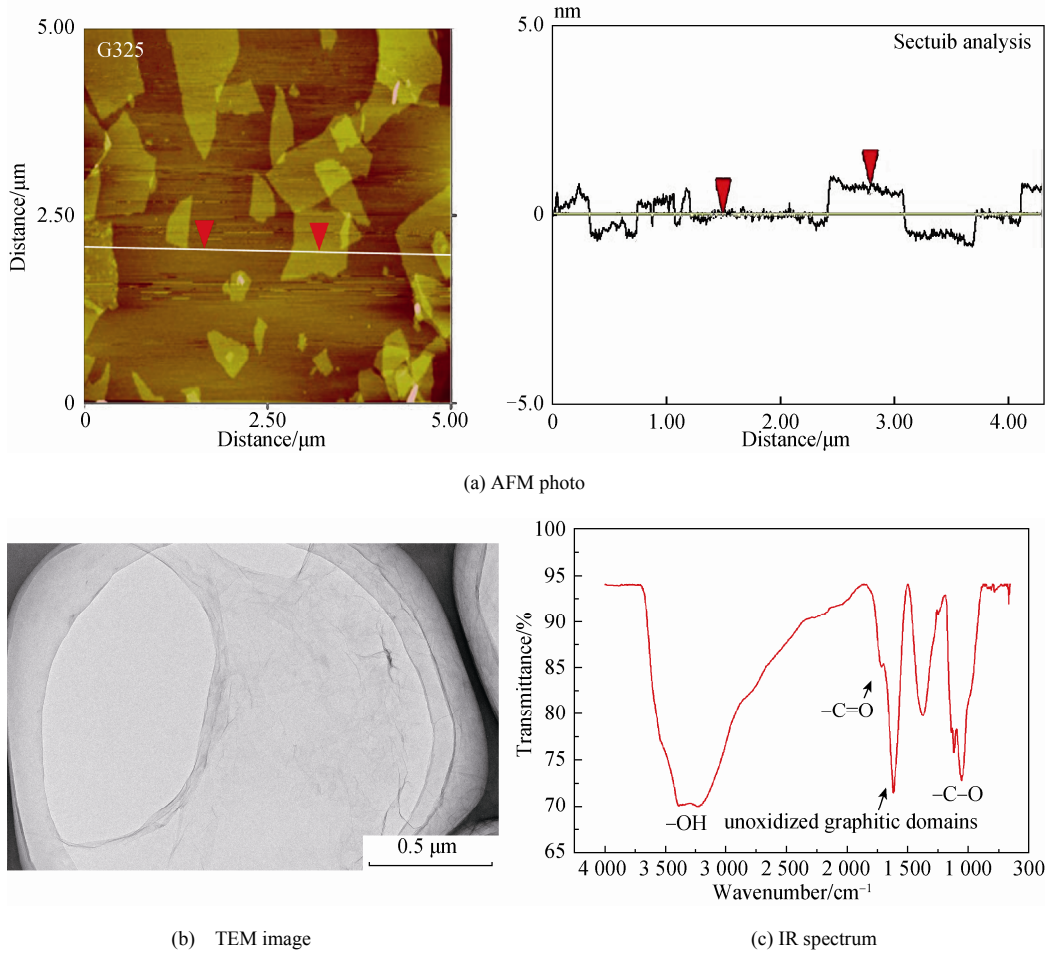


图 1 GO 的 AFM、TEM 照片及 FTIR 谱
 Fig. 1 AFM, TEM images and FTIR spectrum of GO

2.2 氧化石墨烯对水泥水化放热的影响

图 2 为不同 GO 掺量下硅酸盐水泥的水化放热速率曲线。从图 2 可以看出，在 GO 掺入后，并未看出水泥水化放热速率曲线出现明显变化，每一阶段的反应持续时间和速率基本相同。

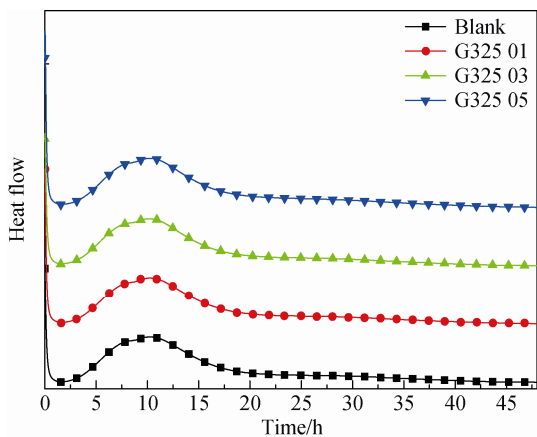


图 2 不同 GO 掺量下水泥的水化放热速率曲线
 Fig. 2 Heat flow curves of cement hydration with different GO dosages

水泥水化反应速率对凝结硬化后水泥制品的性能具有重要影响。部分研究者如 Lin^[9]、Lv^[10-11]等均认为 GO 对水泥水化有促进作用，并依此认为 GO 增强水泥基材料力学性能的原因之一在于 GO 对水泥水化的促进作用。但通过水化热测试可以确定 GO 的掺入对于水泥水化速率没有明显影响，即 GO 对水泥水化并无影响。GO 对水泥基材料力学和耐久性方面性能的提高原因和其对水化速率的影响并无明显关系。

2.3 硬化氧化石墨烯水泥浆体的化学结合水测试

图 3 为不同龄期下 GO 的掺量对水泥石化学结合水含量的影响。从图 3 可以看出，随着龄期的增加，化学结合水的含量逐渐增加。同龄期下，掺有 GO 的水泥石的化学结合水含量比对照组高，且在 1 d 龄期时增长最多。而随着 GO 掺量的增加，水泥石化学结合水含量的变化规律不明显，在 1 d 龄期时随着 GO 掺量的增加，化学结合水含量逐渐增加，而在 3 d 龄期和 28 d 龄期时，随着 GO 掺量增加至

0.03%时水泥石的化学结合水含量增加，当掺量增加至 0.05%时水泥石结合水量又略有降低。

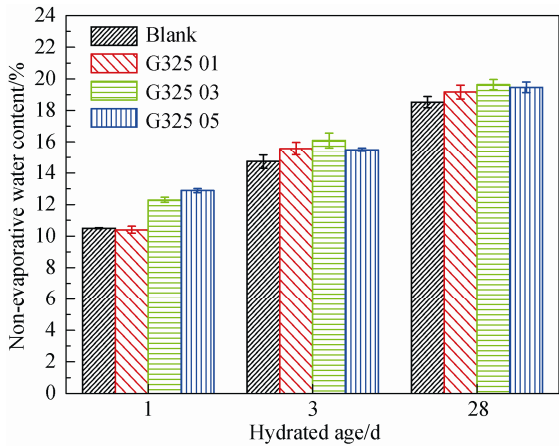
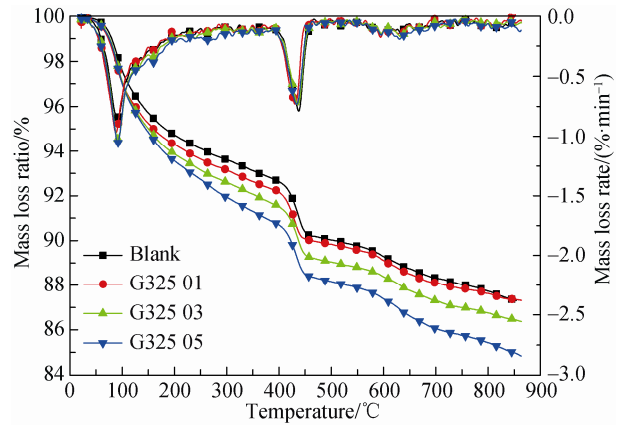


图 3 不同水化龄期时 GO 掺量对化学结合水含量的影响
Fig. 3 Effect of GO dosage on cement non-evaporative water at different hydrated ages

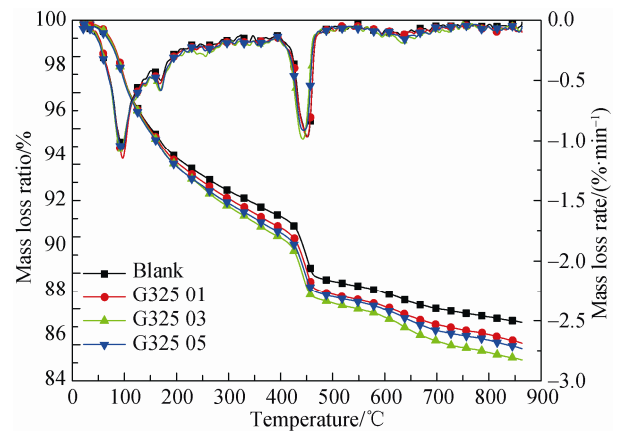
从化学结合水的角度看，GO 的掺入似乎对水泥的水化程度有一定促进作用。这明显和水化热的结果相矛盾。因为水化热是水泥水化进程最直接和最准确的体现，所以可以推断化学结合水含量的测试在有 GO 存在的情况下出现了失真。如果水泥石的真实水化程度没有改变，那么引起测量误差的唯一原因就是 105 °C 脱去的自由水并不完全，还有一部分自由水在 GO 的作用下留在了水泥石中，在更高的温度下才失去，由此引起测量误差。关于这一点将在后面的 TG-DTA 测试中进一步分析。

2.4 硬化氧化石墨烯水泥浆体的热重分析

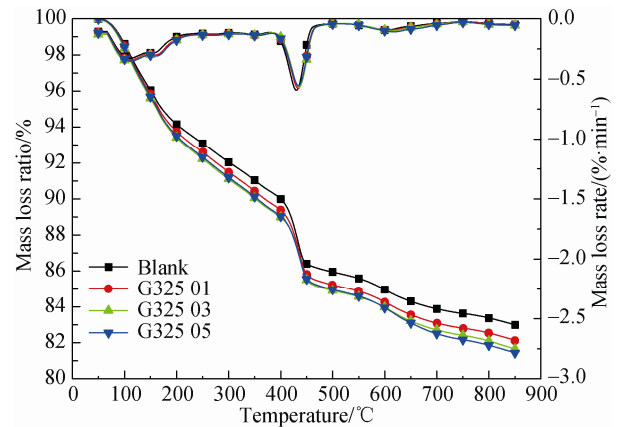
图 4 为不同掺量的 GO 水泥分别在水化 1、3 d 和 28 d 时的 TG-DTA 曲线。由于样品密封养护，且取样在试块内部进行，在 800 °C 左右并未发现明显的碳酸钙分解吸热峰。从图 4 可以看出，随着水化龄期的增加，水化程度逐渐增大，硬化水泥浆体的整体失重均会出现一定程度的增加。单就某一龄期来看，随着 GO 掺量的增加，其样品失重相比对照组逐渐增加。这种差别在水化 1 d 时最为显著，之后随着水化龄期增加而逐渐减小。通过对 TG 数据进行截取，分别获得 110~400 °C (由于在硅酸盐水泥中水化硅酸钙凝胶与钙矾石相比，其比重较大，并且钙矾石晶体通常在 100 °C 前便开始脱水分解，在 110 °C 时分解率甚至能达到 98%^[18]，因此在此温度区间内仅考虑凝胶的结合水和其内部物理吸附水的蒸发，统称凝胶失重)和 400~500 °C (CH 分解)时的失重。



(a) 1 d



(b) 3 d



(c) 28 d

图 4 不同水化龄期下不同掺量 GO 水泥的 TG-DTA 曲线
Fig. 4 TG-DTA curves of hardened cement paste with different GO dosages at different hydrated ages

图 5 和图 6 分别为不同水化龄期时不同 GO 掺量的硬化水泥浆体凝胶失重和 CH 含量。随着龄期的增加，水化程度的加深，不同类型的硬化水泥浆体凝胶失重和 CH 含量均在逐渐增加，且 GO 的掺量对凝胶失重影响明显。随着 GO 掺量的增加，各龄期的硬化

水泥浆体凝胶失重均明显高于对照组。而对于 CH 含量, GO 的影响并不明显。在 1 d 龄期时, CH 的含量略低于对照组, 在 3、7 d 龄期时, CH 含量基本相当。

通过对不同掺量 GO 水泥在不同龄期时的 TG-DTA 数据分析, 定量了水泥水化过程中主要的水化产物 CH 以及凝胶的受热分解失重。从计算结果来看, 一方面, 根据 CH 的定量分析进一步确定了 GO 对水泥水化过程中生成的 CH 总量无明显影响。另一方面, 根据在 110~400 °C 凝胶失重的定量可以确定不同掺量的 GO 对水泥水化的凝胶有显著影响。对于硅酸盐水泥而言, 水化产物中水化硅酸钙凝胶是主要的凝胶产物, 且其与 CH 均为硅酸钙矿物水化产生, 所以在确定 GO 对水泥水化过程中生成的 CH 总量没有影响后, 也就确定了 GO 对主要的凝胶产物 C-S-H 生成量没有影响, 即对凝胶所带有的化学结合水蒸发失重没有影响。由此推断在 110~400 °C 这一段的失重差异主要为凝胶包裹的自由水引起。所以, GO 的掺入主要是影响了凝胶孔的特征, 使得存在于凝胶孔中的这些自由水在 105 °C 时并不能完全蒸发。结合文献[19-20]中关于 GO 对水泥流变行为的影响分析, GO 在水泥浆体中的“重组絮凝结构”作用不仅影响了浆体的流变行为, 也对浆体在硬化过程中形成的微观结构产生了影响。

2.5 硬化氧化石墨烯水泥浆体的氮吸附测试

图 7~图 9 分别为不同龄期下的 GO 硬化水泥浆体的氮吸附孔径分布曲线和累计孔体积曲线。

按照孔径大小的不同将硬化水泥浆体中的孔分为凝胶孔(≤ 10 nm)、毛细孔(10~1 000 nm)和大孔($>$

1 000 nm), 其中毛细孔又可以分为小毛细孔(10~100 nm)和大毛细孔(100~1 000 nm)^[21-22]。

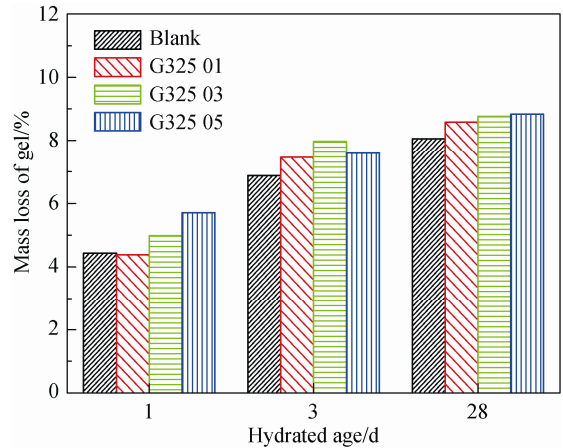


图 5 不同水化龄期时 GO 掺量对水泥凝胶质量损失的影响
Fig. 5 Mass loss of gel in hardened cement paste with different GO dosages at different hydrated ages

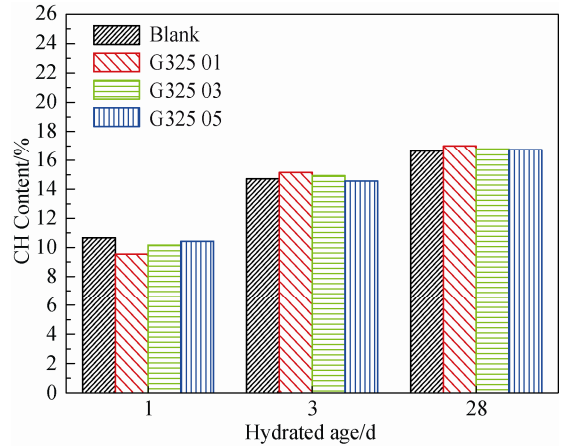
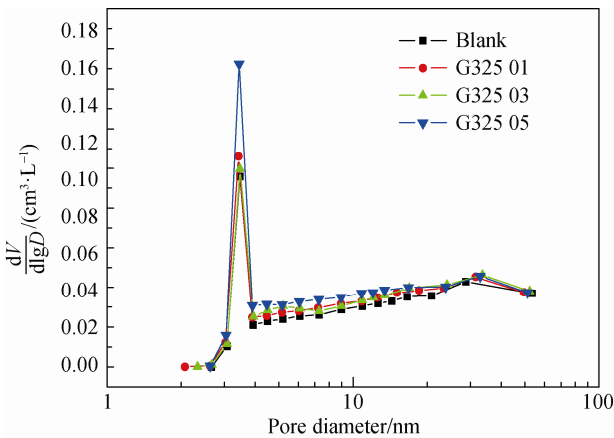
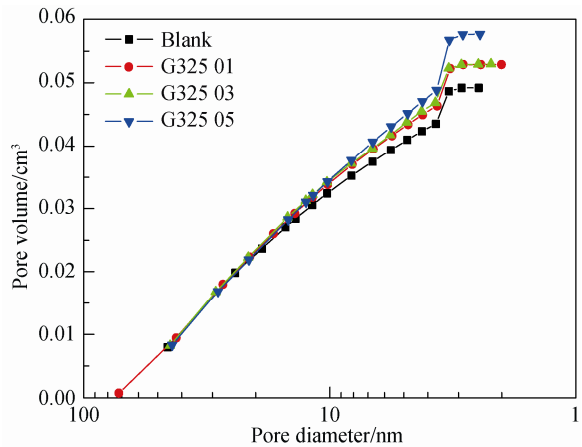


图 6 不同水化龄期时 GO 掺量对水泥 CH 含量的影响
Fig. 6 CH content of hardened cement paste with different GO dosages at different hydrated ages



(a)



(b)

图 7 3 d 龄期的 GO 硬化水泥浆体氮吸附孔径分布曲线

Fig. 7 Pore size distribution and cumulative pore volume of hardened cement paste with different GO dosages at 3 d by nitrogen adsorption method

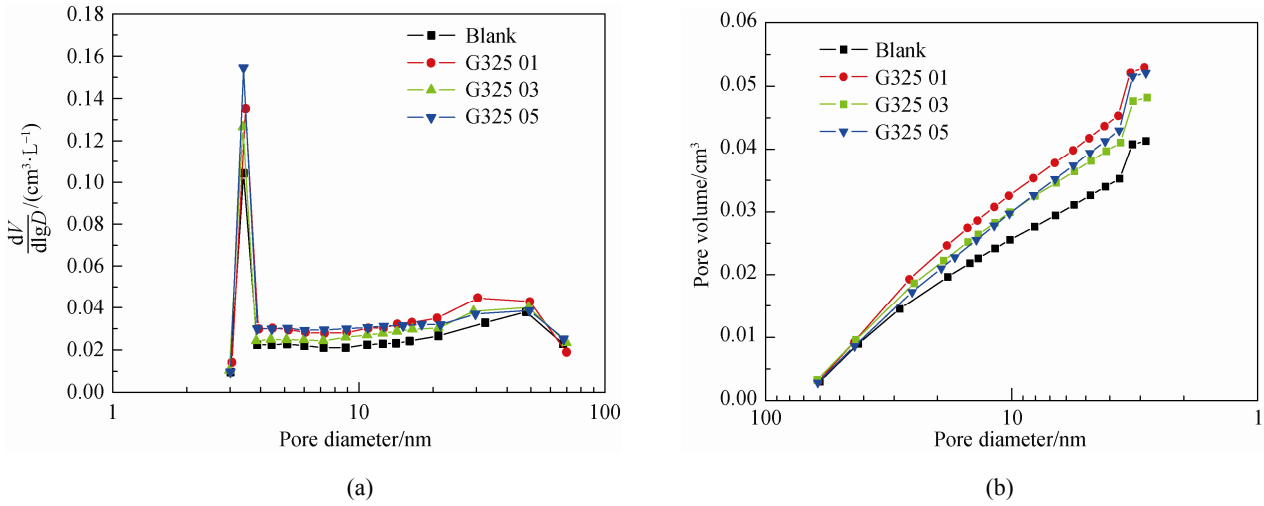


图 8 7 d 龄期的 GO 硬化水泥浆体氮吸附孔径分布曲线

Fig. 8 Pore size distribution and cumulative pore volume of hardened cement paste with different GO dosages at 7 d by nitrogen adsorption method

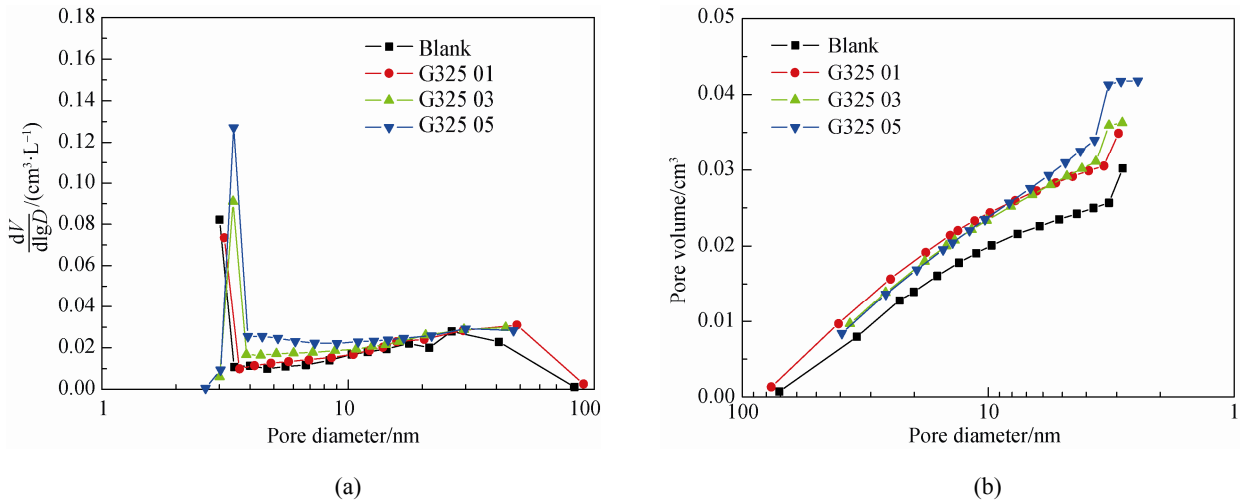


图 9 28 d 龄期的 GO 硬化水泥浆体氮吸附孔径分布曲线

Fig. 9 Pore size distribution and cumulative pore volume of hardened cement paste with different GO dosages at 28 d by nitrogen adsorption method

氮吸附测定的硬化水泥浆体孔径范围为 1~100 nm。根据测定的孔径分布曲线，可以看到在 1~100 nm 范围内的最可几孔径为 3.5 nm 左右，为凝胶孔。从图 5~图 12 可以看出，随着水化程度的增长，水化产物的增加，硬化水泥浆体中的凝胶孔和毛细孔体积随之逐渐减小。在 3 d 龄期时，不同 GO 掺量下的累积孔曲线在孔径大于 10 nm 时没有差异，而在 10 nm 以下时，随着 GO 掺量的增加其凝胶孔体积逐渐增加，这说明在较早龄期时 GO 掺入主要影响的是凝胶孔的体积，对毛细孔体积基本没有影响。当水化程度进一步加深，水化到 7 d 时，随着 GO 掺量的增加，毛细孔和凝

胶孔的体积均随之增加，28 d 龄期时的累积孔曲线也表现出了相同的规律。

从分析测试结果可以看出，GO 的掺入对硬化水泥浆体中的凝胶结构具有重要影响，可以显著增加硬化水泥浆体中的凝胶孔体积，起到细化硬化水泥浆体孔结构的作用，这一影响随着 GO 掺量的增加更加明显。

2.6 硬化氧化石墨烯水泥浆体的 XRD 测试

图 10 为 GO 掺量 0.03% 的水泥浆体和空白组水泥浆体的 XRD 谱。对比后发现并未因 GO 的存在而出现新的衍射峰，但是最显著的差别发生在 18°附近代表 CH 晶体的位置。由于 GO 的掺

入, 该处的衍射峰强度明显降低。为进一步分析这一差异, 单独对样品进行 18°~22°范围的小角度衍射。

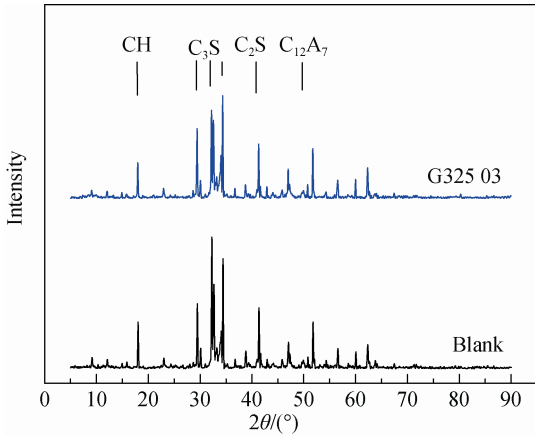


图 10 3 d 龄期时不同掺量 GO 的硬化水泥浆体 XRD 谱
Fig. 10 XRD patterns of hardened cement paste with different GO dosage at 3 d

图 11 为在水化 1、3 d 和 28 d 时不同 GO 掺量的水泥在 18°附近的 XRD 谱。从图 11 可以看到, 在各个龄期的不同水泥的衍射峰强度以及峰宽差别非常大。影响晶体衍射峰强度的因素主要有 2 个: 晶体对应的晶面微晶尺寸大小; 对应晶体含量的多少。

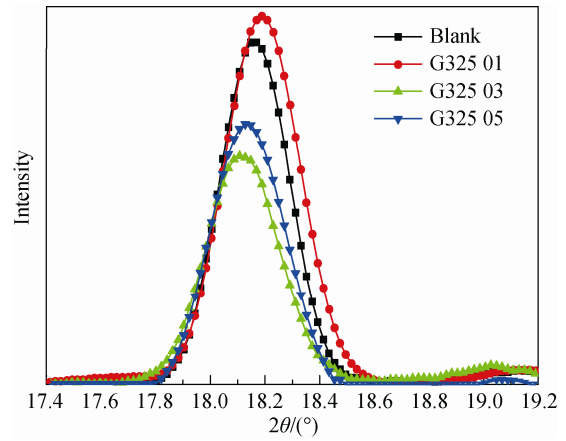
对应晶面的微晶尺寸可根据 Debye-Scherrer 公式计算得到

$$D = \frac{K \cdot \gamma}{B \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

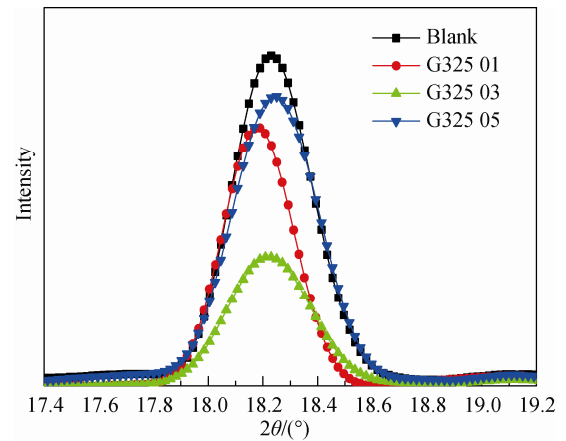
式中: D 为晶粒垂直于晶面方向平均厚度, 微晶尺寸(nm); K 为 Scherrer 常数, 等于 0.89; γ 为 X 射线波长, 等于 0.154 9 nm; B 为样品衍射峰半高宽度(rad); θ 为衍射角(rad)。

图 12 为不同水化龄期时不同掺量 GO 水泥的 CH(001)晶面微晶尺寸。从图 12 可以看出, 在不同水化龄期下, 掺有 GO 的水泥石的 CH(001)晶面微晶尺寸均比对照组要小。GO 掺量对微晶尺寸的影响则随着龄期的变化而不一。在水化 1 d 时, 随着 GO 掺量的增加, CH 的微晶尺寸随之略有增加; 在水化 3 d 和 28 d 时, 随着 GO 掺量的增加, CH 的微晶尺寸又随之略有减小。不同 GO 掺量对微晶尺寸的影响在水化 3 d 时最为明显。但总体来看, GO 的掺入使得 CH 在(001)晶面的微晶尺寸平均降低大约 10%。所以 GO 会对于水泥水化进程

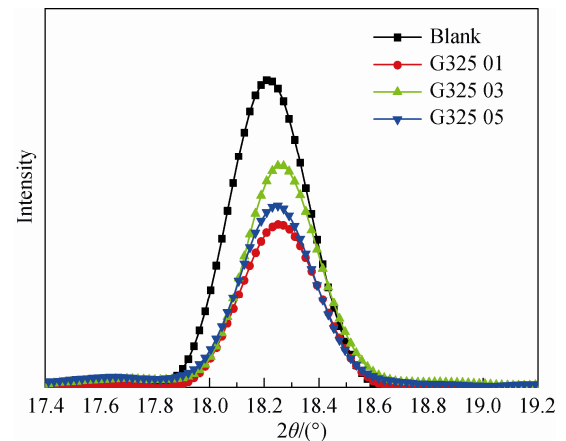
中 CH 的结晶造成影响, 对 CH 的结晶有一定的细化作用。



(a) 1 d



(b) 3 d



(c) 28 d

图 11 不同龄期时不同掺量 GO 的硬化水泥浆体 CH XRD 谱

Fig. 11 XRD patterns of hardened cement paste with different GO dosages at different hydrated ages

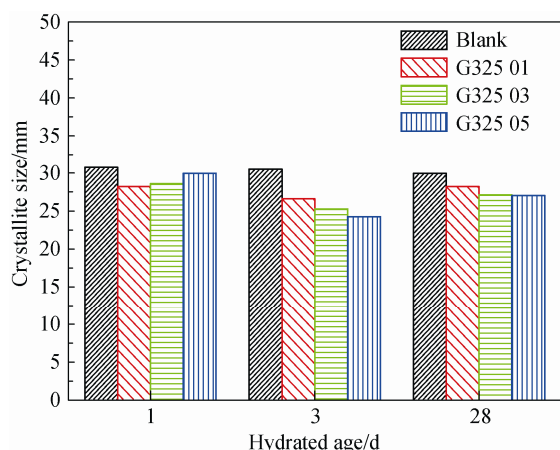


图 12 不同掺量 GO 水泥的 CH(001)晶面微晶尺寸

Fig. 12 Crystallite dimension in (001) crystal face of CH with different GO dosages

同时, 从 CH 特征峰的强度来看, 随着水化龄期的增加, 虽然不同掺量的 GO 水泥其 CH 峰强变化并无一致的变化规律, 但整体看掺有 GO 的水泥其峰强度要比对照组弱很多。这说明 GO 对水泥水化过程中六方晶体 CH 的生成有明显的抑制作用, 即 GO 的存在使得水泥水化过程中的 CH 有更多的部分向其他晶态发生了转变。

结合 XRD 谱的衍射峰强度分析和微晶尺寸分析可以认为, GO 在水泥水化过程中对主要的水化产物之一 CH 的结晶大小和结晶形态有明显影响。GO 可以起到细化 CH 晶体的作用。

3 结论

1) GO 对水泥的水化进程无明显影响, GO 所带有的含氧官能团并没有参与水泥的水化。

2) GO 对水泥浆体硬化后形成的凝胶孔特征有重要影响, 随着 GO 掺量的增加, 能够使凝胶孔中存有更多的自由水, 并在一定程度上细化、封闭孔结构。

3) GO 对水泥水化的主要产物之一 CH 的形态有显著影响。GO 的存在不仅对六方片状晶体 CH 的生成有明显的抑制作用, 并且能够细化晶体 CH 的尺寸。GO 的这一效应对于提高硅酸盐水泥基材料的力学性能以及耐久性能具有积极意义。

参考文献:

[1] 黄政宇, 李操旺, 刘永强. 聚乙烯纤维对超高性能混凝土性能的影响[J]. 材料导报, 2014, 28(20): 111-115.
HUANG Zhengyu, LI Caowang, LIU Yongqiang. J Mater Rev(in Chinese), 2014, 28(20): 111-115.

[2] 徐慎春, 吴成清, 刘中宪, 等. 碳纤维及纳米材料对超高性能混凝土

土早期力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(3): 542-546.

XU Shenchun, WU Chengqing, LIU Zhongxian, et al. Bull Ceram Soc (in Chinese), 2014, 33(3): 542-546.

[3] 丁沙, 张国志, 游新鹏, 等. 经济型 UHPC 的制备及性能研究[J]. 混凝土, 2016(2): 131-133.

DING Sha, ZHANG Guozhi, YOU Xinpeng, et al. Concrete(in Chinese), 2016(2): 131-133.

[4] 史才军, 何稳, 吴泽媚, 等. 纤维对 UHPC 力学性能的影响研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(8): 2227-2236.

SHI Caijun, HE Wen, WU Zemei, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2015, 34(8): 2227-2236.

[5] 冯春花, 王希建, 朱建平, 等. 纳米材料在混凝土中的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(8): 1557-1561.

FENG Chunhua, WANG Xijian, ZHU Jianping, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2013, 32(8): 1557-1561.

[6] 仵鹏涛, 刘中宪, 吴成清, 等. 纳米材料对超高性能混凝土动态力学特性的影响实验研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(11): 3546-3555.

WU Pengtao, LIU Zhongxian, WU Chengqing, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2016, 35(11): 3546-3555.

[7] 黄政宇, 曹方良. 纳米材料对超高性能混凝土性能的影响[J]. 材料导报, 2012, 26(18): 136-141.

HUANG Zhengyu, CAO Fangliang. J Mater Rev(in Chinese), 2012, 26(18): 136-141.

[8] LEE C G, WEI X D, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321: 385-388.

[9] LIN C, WEI W, HU Y H. Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process[J]. J Phys Chem Solids, 2015, 89(3): 128-133.

[10] LV Shenghua, MA Yujuan, QIU Chaochao, et al. Effect of graphene oxide nanosheets on microstructure and mechanical properties of cement composites[J]. Construct Build Mater, 2013, 49: 121-127.

[11] LV Shenghua, LIU Jingjing, SUN Ting, et al. Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process[J]. Construct Build Mater, 2014, 64: 231-239.

[12] ELZBIETA HORSZCZARUK, EWA MIJOWSKA, RYSZARD J K, et al. Nanocomposite of cement/graphene oxide-Impact on hydration kinetics and Young's modulus[J]. Construct Build Mater, 2015, 78: 234-242.

[13] ZHU Pan, LI He, LING Qiu, et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite[J]. Cem Concr Compos, 2015, 58: 140-147.

[14] BABAK F, ABOLFAZL H, ALIMORAD R, et al. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites[J]. Scientific World J, 2014(4): 276323-10. doi:10.1155/2014/276323.

[15] SAMUEL C, ZHU Pan, JAY G S, et al. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide[J]. Construct Build Mater, 2014, 73: 113-124.

[16] 王琴, 王健, 刘伯伟, 等. 多壁碳纳米管水泥基复合材料的压敏性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9): 2733-2740.

WANG Qin, WANG Jian, LIU Bowei, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2016, 35(9): 2733-2740.

[17] 杜涛. 氧化石墨烯水泥基复合材料性能研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2014.

DU Tao. Effect of graphene oxide on properties of cement-based composite. Harbin Institute of Technology, 2014.

[18] 杨鼎宜, 孙伟, 刘志勇. 钙矾石晶体热分解的动力学[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(12): 1641-1645.
YANG Dingyi, SUN Zhiyong. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(12): 1641-1645.

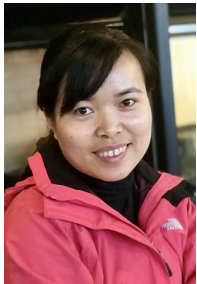
[19] WANG Qin, CUI Xinyou, WANG Jian, et al. Effect of fly ash on rheological properties of graphene oxide cement paste[J]. Construct Build Mater, 2017, 138: 35-44.

[20] 王琴, 王健, 吕春祥, 等. 氧化石墨烯水泥浆体流变性能的定量化研究[J]. 新型炭材料, 2016, 31(6): 574-584.
WANG Qin, WANG Jian, LV Chunxiang, et al. J New Carbon Mater(in Chinese), 2016, 31(6): 574-584.

[21] KUMAR R, BHATTACHARJEE B. Study on some factors affecting the results in the use of MIP method in concrete research[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(3): 417-424.

[22] BARNES, Ed P. Structure and Performance of Cements: v.1[M]. Applied Science, 1983.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王琴, 北京建筑大学土木学院副教授, 华东理工大学博士, 清华大学、美国西北大学访问学者。研究领域: 氧化石墨烯水泥基复合材料; 功能性外加剂; 机敏性水泥基复合材料。已获得国家发明专利 7 项, 第一作者发表学术论文 20 余篇, 其中 SCI 收录 9 篇, EI 收录 5 篇。主持国家自然科学基金“氧化石墨烯对水泥水化历程的调控机理研究”、北京市教委项目“应力自感知水泥基复合材料的制备及其结构损伤监测应用”和多项企业新材料研发课题。兼任中国建筑学会建筑材料分会防护与修复材料及应用技术专委会委员, 中国电子显微委员。