

文章编号:1007-9629(2021)04-0701-09

纳米氧化石墨烯对水泥基人造石性能的影响

杨正宏^{1,2}, 许亚飞², 朱洪波^{1,2}, 黄黎明², 高国旗²

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804;

2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要: 为提高水泥基人造石的力学强度和耐久性, 在其中掺入纳米氧化石墨烯(NGO), 研究了 NGO 掺量对低水胶比水泥净浆及水泥砂浆凝结时间、流动度、力学性能和耐久性的影响, 并通过水化热、X 射线衍射仪(XRD)、热重-差示扫描量热法(TG-DSC)、扫描电镜(SEM)和压汞仪(MIP)等微观表征手段分析了 NGO 的作用机理. 结果表明: 与无 NGO 的空白样相比, 掺入 0.02% NGO 后水泥砂浆 28 d 抗压强度提高 20.95%, 氯离子扩散系数降至 $0.29 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; NGO 可以促进水泥净浆的早期水化, 降低自收缩, 细化孔径, 从而提高水泥基人造石的耐久性和力学性能.

关键词: 水泥; 纳米氧化石墨烯; 耐久性

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.04.005

Effect of Nano-Graphene Oxide on Properties of Cement-Based Artificial Stone

YANG Zhenghong^{1,2}, XU Yafei², ZHU Hongbo^{1,2}, HUANG Liming², GAO Guoqi²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: In order to improve the mechanical strength and durability of cement-based artificial stone, nano-graphene oxide(NGO) was mixed into it. The effects of NGO content on the setting time, fluidity, mechanical properties and durability of low water-to-binder ratio cement paste and cement mortar were studied. The micro-analysis methods of hydration heat, X-ray diffractometer(XRD), thermos gravimetric-differential scanning calorimetry(TG-DSC), scanning electron microscope(SEM) and mercury intrusion porosimetry(MIP) were used to analyze the mechanism of NGO. The results show that the compressive strength of cement mortar with 0.02% NGO can be significantly improved by 20.95% at 28 d, and the chloride diffusion coefficient can be reduced to $0.29 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ compared with the control group without NGO. At the same time, it can also promote the early hydration of cement paste, reduce autogenous shrinkage, refine pore size, thus improving the durability and mechanical properties of cement-based artificial stone.

Key words: cement; nano-graphene oxide(NGO); durability

以水泥、废弃玻璃粉末、粉煤灰、钢渣或石英砂等细填充料组成的水泥基人造石^[1-3], 与目前广泛应用的树脂基人造石相比, 具有成本低、与无机基体材料兼容性好、修补容易等优点. 但由于采用传统工艺制备的此类材料存在强度低、韧性和抗渗性差、易开裂

等问题^[4-6], 研究人员常用纳米材料来改善水泥石的孔结构, 以提高其致密性^[7], 并从小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应等方面^[8], 研究了纳米材料特征对水泥石性能的改善效果. 如 Nazari 等^[9]采用纳米 Al_2O_3 颗粒部分替代水泥, 显著提高了混凝土的抗压

收稿日期:2020-03-31; 修订日期:2020-05-04

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(2018YFD1101002)

第一作者:杨正宏(1967—),男,安徽六安人,同济大学教授,博士生导师,博士. E-mail:yzh@tongji.edu.cn

通讯作者:朱洪波(1965—),男,河南驻马店人,同济大学副教授,硕士生导师,博士. E-mail:08013@tongji.edu.cn

强度,但降低了其和易性;Zuo等^[10]研究发现,掺入水泥中的碳纳米管被水化硅酸钙(C-S-H)紧紧包裹,可与水泥基体间保持良好的界面黏附力;曹方良^[11]利用纳米SiO₂的晶核作用和微集料填充效应显著提高了水泥石的早期强度和密实性.上述纳米材料常因分散性不良,对浆体的流动性和水泥石的阻裂性造成不利影响;然而纳米氧化石墨烯(NGO)颗粒因存在大量亲水官能团,可在水泥浆中良好分散,近年来受到关注^[12-13].如赵海峰等^[14]利用NGO调控水泥的水化产物形状,显著减少了水泥浆体中的孔隙和裂缝,提高了硬化水泥的强度和韧性;Lu等^[15]研究发现,掺入0.08% NGO可使PVA纤维增强水泥基材料的拉伸强度、抗压强度、弯曲强度和弯曲韧性分别提高37.7%、24.8%、80.6%和105.0%.

然而,现有研究仅局限于高水胶比(一般大于0.3)普通水泥石,对NGO在低水胶比水泥基人造石中的研究尚未见报道,鉴于此,本文研究了NGO掺量(质量分数,文中涉及的掺量、水胶比等均为质量分数或质量比)对低水胶比水泥净浆及水泥砂浆凝结时间、流动性、力学性能和耐久性能的影响,并借助水化热、X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、热重分析-差示扫描量热法(TG-DSC)等微观表征手段研究了其作用机理.

1 试验

1.1 原材料

水泥为江南-小野田水泥有限公司产P·O 52.5

水泥(C);硅灰(SF)来自清河县峰焯金属材料有限公司,比表面积为23 m²/g;细砂与特细石英粉均为市售;减水剂(PC)为巴斯夫化学品(上海)有限公司产聚羧酸减水剂;纳米氧化石墨烯(NGO)来自深圳图灵新材料有限公司,层间距小于1 nm;拌和水为自来水.水泥和硅灰的化学组成见表1.水泥砂浆试件的配合比见表2.由表2可见:以胶凝材料质量为基准,水泥砂浆试件1#~4#的NGO掺量分别为0%、0.02%、0.04%和0.06%,硅灰掺量为10%;水胶比为0.18、砂胶比为1:1.

表1 水泥和硅灰的化学组成
Table 1 Chemical compositions of cement and silica fume w/%

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	ZnO
C	20.99	4.43	3.44	66.41	0.87	0.71	2.40	0.12	0.05
SF	97.77	0.22	0.07	0.46	0.44	0.42	0.16	0.17	0.11

表2 水泥砂浆试件的配合比
Table 2 Mix proportion of cement mortar specimens g

Specimen No.	C	SF	NGO	Sand	Quartz powder	PC	Water
1#	810.00	90.00	0	800.00	100.00	9.00	162.00
2#	810.00	90.00	0.18	800.00	100.00	9.00	162.00
3#	810.00	90.00	0.36	800.00	100.00	9.00	162.00
4#	810.00	90.00	0.54	800.00	100.00	9.00	162.00

图1为NGO的XRD谱图和傅里叶红外光谱(FTIR).

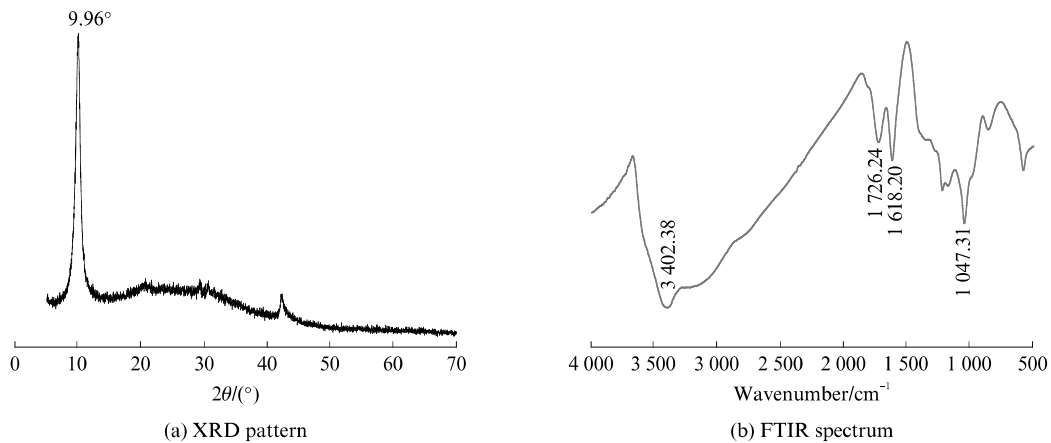


图1 NGO的XRD谱图和FTIR光谱
Fig. 1 XRD pattern and FTIR spectrum of NGO

由图1(a)可见,NGO在 $2\theta=9.96^\circ$ 处有1个明显的衍射峰,半高宽较窄,峰形较为尖锐,在 $2\theta=26.57^\circ$ 处无明显衍射峰(通常未被氧化的石墨烯在此处有明显的衍射峰),说明NGO结构较为规整,氧化反应充分.根据Bragg方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ (n 为衍

射级数, λ 为 x 射线波长),取 $n=1$, $\lambda=0.154056$,计算出NGO的层间距(d)为0.888 nm,而普通石墨烯的层间距为0.350 nm,这是由于氧化后的石墨烯表面引入了大量的含氧基团,晶格发生变形,增大了层间距.

由图1(b)可见,NGO的红外光谱中存在大量吸收峰,分别为 3402.38 cm^{-1} 处的—OH伸缩振动峰、 1726.24 cm^{-1} 处的C=O伸缩振动峰、 1618.20 cm^{-1} 处的—C=C—的伸缩振动峰、 1047.31 cm^{-1} 处的环氧基对称伸缩振动峰.正是由于上述的大量含氧官能团,使得NGO在水溶液中具有较好的分散性.

1.2 试验方法

1.2.1 试件和试样的制备

先将减水剂溶于水中,加入相应质量的NGO,再将其置于200 W的超声波分散机中分散5 min,温度设为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,使NGO均匀分散于水溶液中.将水泥、硅灰、细砂和石英粉放入搅拌机,通过行星式水泥胶砂搅拌机中慢速干搅拌3 min;然后加入分散好的NGO水溶液,根据GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》进行搅拌;再将水泥砂浆浇筑于 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ 水泥胶砂标准试模中,并通过振实台振动成型;接着在室温环境下养护1 d后拆模,得到水泥砂浆试件;最后将试件放入 $(20\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度大于95%的标准养护室中养护至相应龄期.根据表2配合比,去除其中的细砂与特细石英粉,按同样方法制备 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 和 $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 280\text{ mm}$ 的水泥净浆试样,分别用于微观分析与收缩测试.

1.2.2 测试方法

根据GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测试方法》,利用跳桌测试水泥砂浆的流动度;参照GB/T 1346—2001《水泥标准稠度用水量、凝结时

间、安定性检验方法》测试水泥净浆的凝结时间;棱柱体干燥收缩与自收缩试样两端预埋铜测头,成型24 h后先测试试样初长,然后将其分别养护在干燥环境($(20\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $(60\pm 5)\%$)和密闭环境($(20\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $(90\pm 5)\%$)中,试样用多层保鲜膜包裹,仅露出测头,至不同龄期时再测试其收缩后的长度.场发射扫描电子显微镜(SEM)采用美国FEI公司产Quanta200;水化热采用美国沃特斯公司产TAM Air八通道微量热仪,连续测试48 h;水泥基人造石的抗氯离子渗透系数采用快速氯离子迁移系数法(RCM法)测试;XRD采用日本Rigaku D/max 2550型X射线粉末多晶衍射仪,工作电压50 kV,工作电流240 mA,发散狭缝为 $(1/2)^{\circ}$,收缩狭缝为 0.15 mm ,滤波片为石墨弯晶单色器,模式选择为连续扫描,设置扫描范围为 $5^{\circ}\sim 75^{\circ}$,扫描速率为 $5(^{\circ})/\text{min}$;热分析采用德国NETZSCH公司产STA 449C型联合热分析仪,保护气氛为 N_2 ,升温速率设置为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围为室温 $\sim 1010\text{ }^{\circ}\text{C}$.采用型号为Quanta-chrome AUTOSCAN-60压汞仪(MIP),测试相应龄期水泥砂浆试样的孔结构,分析其孔径率和孔径分布.

2 结果与讨论

2.1 流动度和凝结时间

图2为NGO掺量对水泥砂浆流动度及水泥净浆凝结时间的影响.

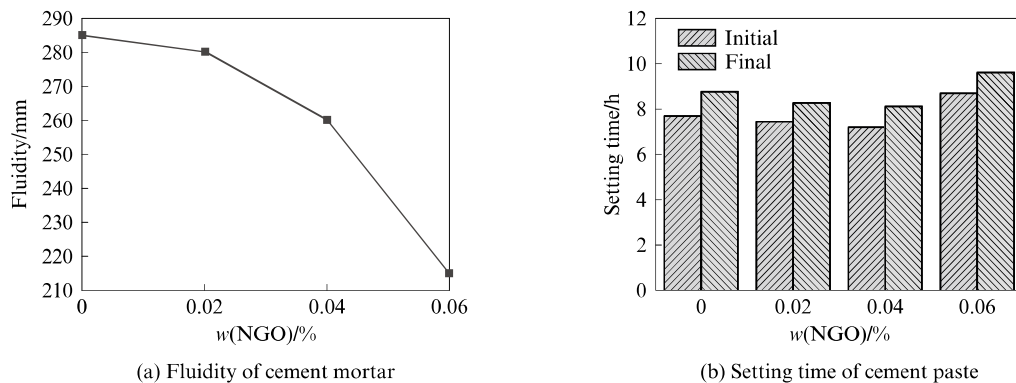


图2 NGO掺量对水泥砂浆流动度和水泥净浆凝结时间的影响

Fig. 2 Influence of NGO content on fluidity of cement mortar and setting time of cement paste

由图2可以看出:随着NGO掺量的增加,水泥砂浆流动度呈下降趋势,水泥净浆凝结时间逐渐缩短,但当NGO掺量达到0.06%时,水泥净浆的凝结时间显著延长,同时砂浆流动度损失最大,较空白样降低24.6%.这是因为NGO的比表面积较水泥颗

粒大,掺入水泥浆体后,可大量吸附水泥中的水分,导致浆体流动度下降.

需要说明的是,由于聚羧酸减水剂一般具有缓凝作用,当其掺量较高时,该作用愈发显著,因此本试验中掺有聚羧酸减水剂的空白样初、终凝时间均

比一般纯水泥长,加入适量 NGO 后,对凝结时间的小幅度缩短不会影响其使用性能.范基骏等^[16]将合成的纳米 ZrO_2 粉体掺入水泥中,发现水化过程中能产生纳米诱导水化效应,从而生成发育良好的水化产物,而本试验中 NGO 也具有纳米尺寸效应,其粒径小、比表面积大,含氧基团具有较强的亲水性,可以增加水泥颗粒与水分子的接触机会,同时能够提供水泥水化产物 CH 的成核位点,并诱导溶液中的 Ca^{2+} 生成 C-S-H 凝胶,促进 C_3S 的早期水化反

应,从而加速水泥水化,使凝结时间缩短.但当 NGO 掺量提高到 0.06% 时,凝结时间显著延长,出现水泥长久不凝的现象.这可能是由于过量纳米颗粒与水泥迅速发生絮凝作用,生成一种可以吸附包裹大量自由水的絮凝体,减缓了水泥颗粒与水的水化反应,导致凝结时间显著延长.

2.2 力学性能

图 3 为 NGO 掺量对水泥砂浆抗压强度和抗折强度的影响.

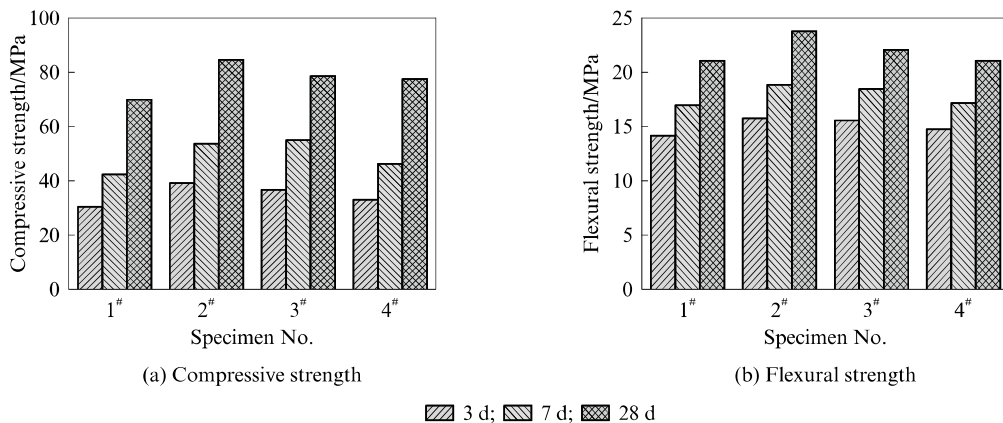


图 3 NGO 掺量对水泥砂浆抗压强度和抗折强度的影响

Fig. 3 Influence of NGO content on compressive strength and flexural strength of cement mortars

由图 3 可见:与空白样相比,3 种掺量的 NGO 使水泥砂浆 28 d 抗压强度分别提高 20.9%、12.3% 和 10.7%;当 NGO 掺量为 0.02% 时,水泥砂浆 3 d 抗压强度较空白样提升 28.4%,这说明 NGO 对水泥

基人造石强度,尤其是早期强度具有显著的增强作用.

2.3 收缩与氯离子渗透性能

图 4 为 NGO 掺量对水泥净浆干燥收缩和自收缩的影响.

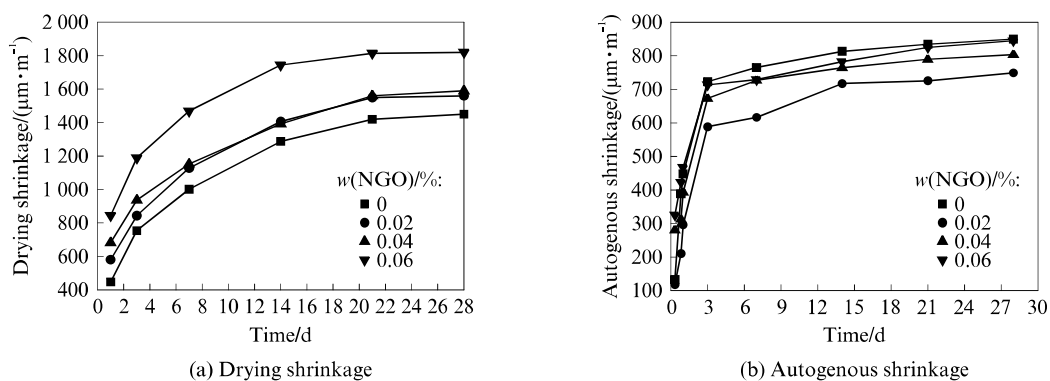


图 4 NGO 掺量对水泥净浆干燥收缩和自收缩的影响

Fig. 4 Drying shrinkage and autogenous shrinkage of cement pastes

由图 4(a)可见,随着 NGO 掺量的增加,水泥净浆的干燥收缩逐渐增加,当 NGO 掺量为 0.06% 时,水泥净浆 28 d 的干燥收缩比空白样提高了 25.5%.图 4(b)则显示,NGO 的掺入可显著降低水泥净浆

的自收缩,且当 NGO 掺量为 0.02% 时,抑制水泥净浆自收缩的效果最为显著.这说明在充分养护的条件下适量掺加 NGO 可起到抑制水泥早期收缩开裂的作用.

NGO的掺入增加了硬化水泥浆体中凝胶孔和毛细孔的数量,细化了孔结构的组成,但因其颗粒比表面积较大,导致物理吸附水量增多,从而使得水泥净浆干燥后的水分蒸发速率更快,所产生的干燥收缩更大;同时,在强干燥环境中,水分的快速散失导致水泥石内部的水化反应受限,继而影响氢氧化钙(CH)晶体的生长,不利于在水泥石中形成完整的晶体结构,削弱了水泥硬化体的结构强度,最终导致干燥收缩增大。而在自收缩测试环境中,其封闭条件保证了水泥石内部水分不流失,可使乱向分布的NGO纤维表现出桥接作用^[17],从而在水泥石的三维空间形成更强的支撑结构,同时,NGO对微孔结构的改善作用缩小了毛细孔尺寸,进一步阻止了水分的逸散,降低了收缩应力。另外,NGO的微集料纳米填充作用以及硅灰的火山灰效应所生成的,结构更加稳定的高致密C-S-H凝胶,也能提高水泥石的结构稳定性,减少水泥的自收缩。但当NGO掺量过大时,大量自由水会吸附在NGO颗粒上,并且硅灰的火山灰反应消耗更多的水分,使得水泥石内部湿度快速降低,增加了自收缩的诱因,导致其抵制自收缩的能力下降。所以,较低的NGO掺量抑制水泥净浆自收缩的作用最强。

表3为水泥砂浆试件28d龄期时的氯离子扩散系数测试结果。

表3 水泥砂浆试件28d龄期时的氯离子扩散系数
Table 3 Chloride diffusion coefficient of cement mortar specimens at age of 28 d

Specimen No.	w(NGO)/%	Chloride diffusion coefficient $\times 10^{12}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
1 [#]	0	1.27
2 [#]	0.02	0.29
3 [#]	0.04	0.35
4 [#]	0.06	0.66

由表3可见:得益于0.18的超低水灰比,各试件的密实性都较高,其氯离子扩散系数相较普通商品混凝土C30(氯离子扩散系数 $<10.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)降低了1~2个数量级,抗渗性能大大提高;掺加0.02%NGO后,水泥砂浆的氯离子扩散系数降至最低,为 $0.29 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,相比空白样降低了77.2%。

分析认为,NGO能够增强水泥砂浆氯离子渗透性得益于其对水泥砂浆中毛细孔的封堵和细化,其高活性和大比表面积特性使作为晶核的纳米颗粒在浆体中进一步提高了水化反应率,促使水泥浆体更加均匀密实。水泥浆体中水泥浆与细骨料间界面内连通孔隙的减少,导致氯离子部分扩散迁移通道有所减少,孔隙率得以降低,孔结构得到改善,因此掺加了NGO的水泥基人造石材抗渗性能显著增强。

3 微观机理分析

3.1 水化热

图5为NGO掺量对水泥净浆在48h内水化放热速率和水化放热量的影响。由图5(a)可见,与空白样相比,掺0.02%NGO的水泥净浆试样的二次水化放热峰值提高了约10%,预示其早期水化进程略有加快;但图5(b)显示,其各龄期的放热总量曲线基本与空白样重合,表明掺入0.02%NGO后,水泥净浆48h内的早期水化进程基本未受影响。由图5还可见:掺0.04%、0.06%NGO的水泥净浆试样的放热峰值均随着NGO掺量的增大而降低,放热量减少,尤其是掺0.06%NGO的试样,其放热峰值和放热量均大幅度下降,这与其凝结时间超长的结果相对应。

分析认为,NGO对水泥早期的水化具有正负两

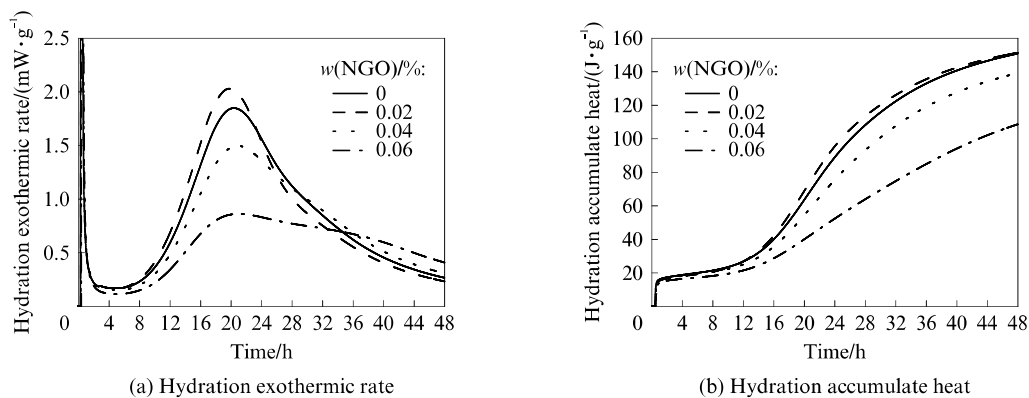


图5 NGO掺量对水泥净浆水化放热速率和水化累计放热量的影响

Fig. 5 Effect of NGO content on hydration exothermic rate and hydration accumulate heat of cement pastes

方面的作用:一方面,NGO巨大的比表面积和纳米尺寸效应使其在水泥浆体中起到晶核作用,促使水化早期反应,吕生华等^[18]研究认为,在水化过程中 NGO的活性含氧官能团可以提供成核位点,与水泥中的活性成分 C_3S 、 C_3A 、 C_2S 和 C_4AF 反应形成水化晶体,从而促进水化反应的进行;另一方面,上述作用产生的水化产物 AFt 会包裹水泥颗粒,阻止浆体中的水与水

泥颗粒接触,从而延缓水泥的水化,其作用原理类似于石膏在水泥中的缓凝作用.当 NGO 掺量变化时,这2种作用此消彼长,最终表现为低掺量时略促进水泥的水化,高掺量时则延缓水泥的水化进程.

3.2 XRD 谱图

不同 NGO 掺量水泥净浆在各硬化龄期的 XRD 谱图见图 6.

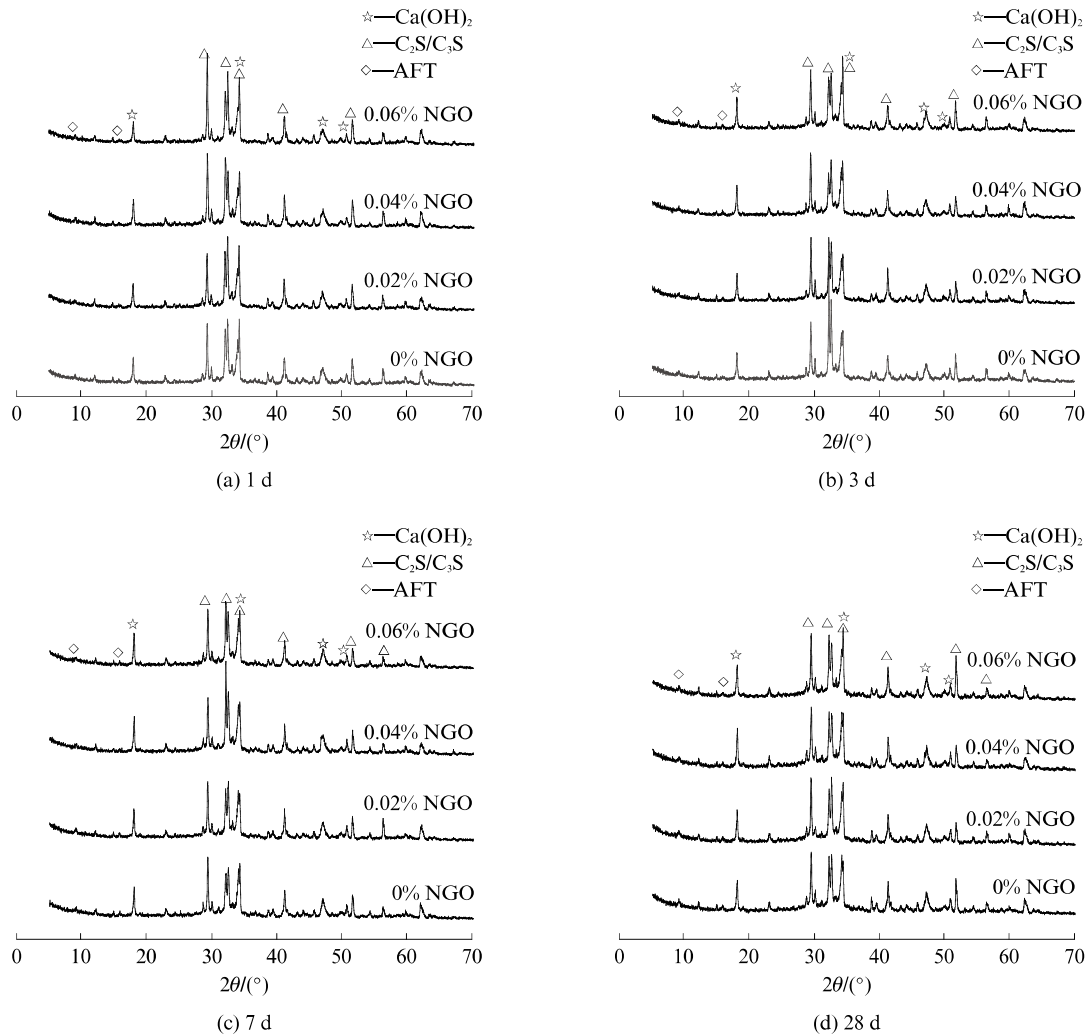


图6 水泥净浆在不同硬化龄期时的 XRD 谱图
Fig. 6 XRD patterns of cement pastes at different hard ages

由图 6 可见:NGO 的掺入并未产生新的晶体类物相,水泥的主要水化产物仍然为 CH. 相比其他龄期,在 1 d 龄期时掺加 0.02% NGO 的试样中, C_2S 和 C_3S 的衍射峰强度最低,而 CH 峰强较高,表明 NGO 加快了 C_2S 和 C_3S 向 CH 转化,并且随着 NGO 掺量的增加,水化产物 CH 含量减少,延迟了水泥的早期水化作用;在 28 d 龄期时,各试样的典型水化产物特征峰强度变化并不明显,说明 NGO 对水泥的后期水化影响不大,掺入 0.02% NGO 的

试样早强作用最高.

3.3 TG-DSC 曲线

不同 NGO 掺量水泥净浆 28 d 龄期时的 TG-DSC 曲线见图 7. 由图 7 可见:各水泥净浆在 28 d 龄期时均出现了 3 个分解吸热峰,在 100 °C 附近的吸热峰是自由水吸热蒸发及 C-S-H 凝胶分解脱水所致,在 450 °C 附近的吸热峰是 CH 分解吸热所致,在 720 °C 左右的吸热峰一般是测试样碳化成分碳酸钙的分解吸热峰. 结合 TG 曲线,CH 含量一部分由

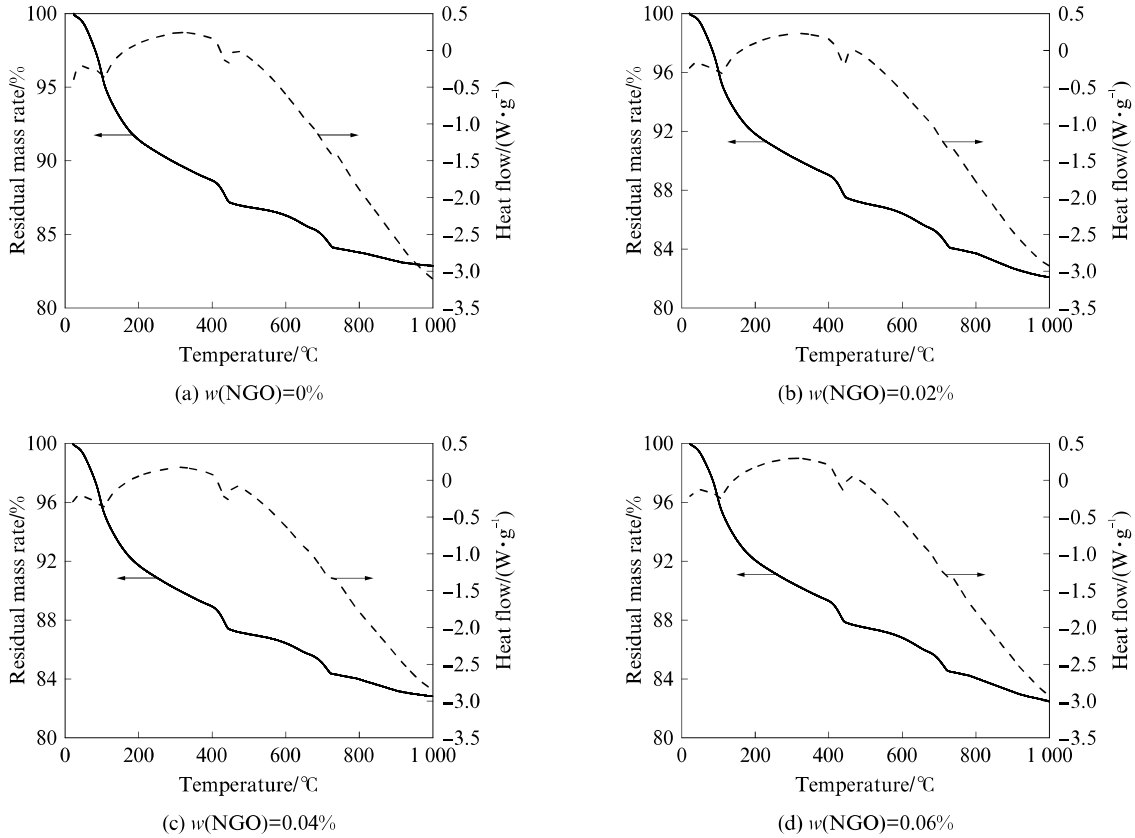


图 7 水泥净浆在 28 d 龄期时的 TG-DSC 曲线
Fig. 7 TG-DSC curves of cement pastes at the age of 28 d

450 °C 附近的质量损失计算得到,另一部分由碳酸钙分解产生的 CO₂ 的量计算得到,计算公式见式(1)~(3):

$$W_{CH1} = \frac{74.09}{18.01} \times (G_{400} - G_{500}) \quad (1)$$

$$W_{CH2} = \frac{74.09}{44.01} \times (G_{700} - G_{800}) \quad (2)$$

$$W_{CH} = W_{CH1} + W_{CH2} \quad (3)$$

式中:W_{CH1}为第 1 部分 CH 的含量,%;W_{CH2}为第 2 部分 CH 的含量,%;W_{CH}为 CH 的总含量,%;G₄₀₀、G₅₀₀、G₇₀₀和 G₈₀₀分别为 400、500、700、800 °C 时剩余的 CH 质量分数,%。

由式(1)~(3)可以计算出,各水泥净浆中 CH 的含量分别为 6.28%、6.26%、6.49% 和 6.07%,其间差别很少,可以忽略不计.该结果进一步说明,NGO 对水泥基人造石的后期水化影响不大,这与 XRD 谱图分析结果相互印证.王琴等^[19]研究也显示,NGO 对普通水泥石早期龄期的抗压抗折强度提高更加明显,而对后期水化促进较弱.

3.4 SEM 照片

图 8 为不同 NGO 掺量水泥砂浆在 28 d 龄期时的 SEM 照片.由图 8 可以看出:(1)空白样中存在许多疏松的 C-S-H 凝胶,孔洞较多,且存在很多缝隙;

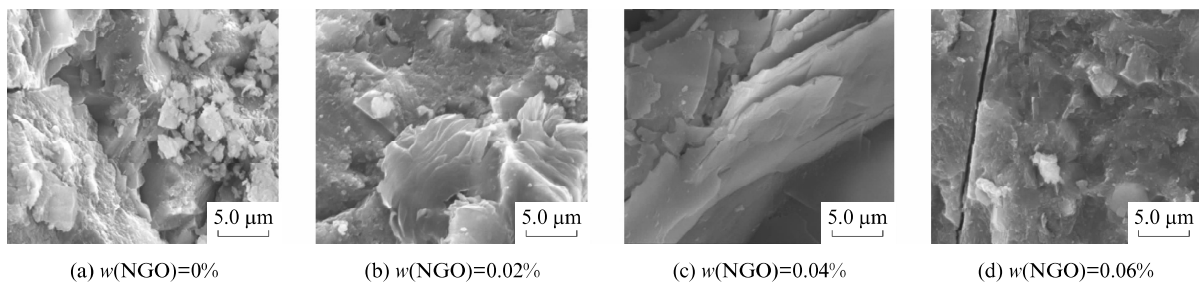


图 8 不同 NGO 掺量水泥砂浆在 28 d 龄期时的 SEM 照片
Fig. 8 SEM photos of cement mortar with different NGO content at the age of 28 d

随着 NGO 掺量的增加,水泥水化产物与纳米纤维相互穿透、相互缠结交联,使得试样逐渐密实,孔隙率明显降低。(2)掺 0.02% NGO 的试样中层叠生成 CH 晶体,Lü 等^[20]通过观察水泥水化晶体的形状变化并测试其力学性能,认为 NGO 可以调节 CH 晶体的形成,并显著提高水泥基复合材料拉伸/弯曲强度。(3)随着 NGO 掺量的进一步增加,已很难观察到未水化的水泥颗粒,显示出大量发育良好的 CH 晶体及其与 C-S-H 凝胶紧密结合在一起的密实微观结构。需要说明的是,图 8(d)中的微观结构缝隙应该是制备试样过程中因干燥收缩所产生的,并非试样中原有。

3.5 MIP 测试

图 9 为不同 NGO 掺量水泥砂浆 28 d 龄期时的孔径分布。表 4 为相应的孔结构分析。

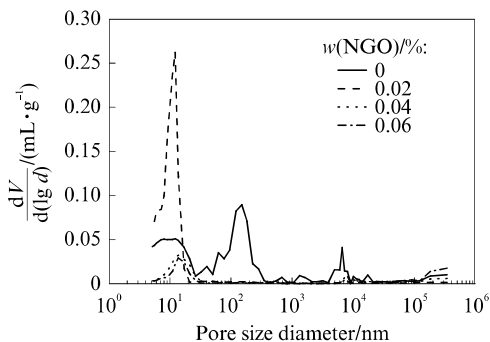


图 9 水泥砂浆在 28 d 龄期时的孔径分布
Fig. 9 Pore size distribution of cement mortars at the age of 28 d

表 4 水泥砂浆孔结构分析
Table 4 Pore structure analysis of cement mortars

Specimen No.	Porosity (by volume)/%	Pore size distribution/%			
		≤20 nm	20-50 nm	50-200 nm	≥200 nm
1 [#]	17.7	41.03	6.03	30.79	22.15
2 [#]	9.2	95.50	0.71	1.19	2.60
3 [#]	4.7	56.75	13.19	3.79	26.27
4 [#]	4.3	47.88	6.55	3.06	42.51

吴中伟^[21]将混凝土中的气孔分为 4 类:孔径 <20 nm、20~50 nm、50~200 nm、>200 nm 的气孔分别为无害孔、有害孔、少害孔和多害孔。由图 9 可见:空白样孔分布曲线出现 3 个峰,最高峰出现在 150 nm 左右,还有 1 个在 10 000 nm 附近,其他含 GO 试样的峰位置均出现在 10~20 nm 之间。结合表 4 可以看出:掺入 NGO 后,各水泥砂浆试件的孔隙率均显著降低,且 NGO 掺量越高,降低作用越强;掺 NGO 水泥砂浆试件中小于等于 20 nm

的无害孔比例均有所增加,但增幅随 NGO 掺量的增加而减少;掺 0.02% NGO 水泥砂浆试件中,无害孔比例高达 95% 以上,虽然另外 2 种 NGO 掺量试样中的无害孔比例也都高于空白样,但其大于等于 200 nm 的多害孔比例回升到空白样水平,特别是掺 0.06% NGO 水泥砂浆试件的多害孔比例超过空白样 1 倍;另外,掺入 NGO 大幅度降低了 50~200 nm 的少害孔比例。上述结果说明,掺入适量的 NGO 可显著改善水泥基人造石的孔结构,若 NGO 过量,则该作用降低甚至对细化孔分布不利。

分析认为,由于 NGO 可以加快水化进程,生成的水化产物通过相互交错和搭接,在水泥硬化浆体原有网络结构的基础上又建立了一个新的网络。它以纳米 GO 为网络结点,键合更多纳米级的 C-S-H 凝胶形成三维网络结构,填充于水泥浆体的大孔隙中,大幅度减少了有害孔的比例,进而有效地抑制有害离子的侵入,提高水泥基人造石的耐久性和力学性能。但其掺量过高时,会因纳米颗粒容易产生的团聚问题而产生微结构缺陷,进而削弱上述有益作用,甚至恶化孔分布。

4 结论

(1) NGO 表面带有大量的含氧官能团,掺入水泥后使浆体的需水量变大,从而迅速增大浆体稠度,并降低水泥净浆的凝结时间,但过量掺入时会显著延长其凝结硬化时间。

(2) NGO 可以显著提高水泥砂浆的力学强度和抗氯离子渗透性能。当 NGO 掺量为 0.02% 时,其 28 d 抗压强度相比空白样提升了 20.95%,氯离子扩散系数可降至 $0.29 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

(3) NGO 的掺入增加了水泥净浆的干燥收缩,但当其掺量适当时可显著降低水泥净浆的自收缩,即在充分养护条件下能够产生抑制混凝土早期开裂的作用。

(4) NGO 通过晶核作用促进了水泥的早期水化,但对后期水化影响较弱,且并未产生新的水化产物。

(5) 掺加 0.02% NGO 会显著优化水泥砂浆中的孔结构,大幅度减少有害孔的比例,可有效地抑制有害离子的侵入,提高水泥基人造石的耐久性和力学性能。

参考文献:

- [1] 雷翊,徐海军,祝雯.人造石材的研究与发展现状[J].广州建筑,2014,42(1):37-40.

- LEI Chi, XU Haijun, ZHU Wen. Research situation and development trend of artificial stone[J]. *Guangdong Building Materials*, 2014, 42(1): 37-40. (in Chinese)
- [2] BARANI K, ESMAILI H. Production of artificial stone slabs using waste granite and marble stone sludge samples[J]. *Min-ing Environment*, 2016, 7(1): 135-141.
- [3] 李康伟. 利用石材加工废料制备人造石研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- LI Kangwei. The research on preparation of artificial stone from stone processing waste [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011. (in Chinese)
- [4] KAIKEA A, ACHOURA D, DUPLAN F, et al. Effect of mineral admixtures and steel fiber volume contents on the behavior of high performance fiber reinforced concrete[J]. *Materials and Design*, 2014, 63: 493-499.
- [5] SEYED M M, MALEK M R, RAHMAT M. Combined effects of steel fibers and water to cementitious materials ratio on the fracture behavior and brittleness of high strength concrete [J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2019, 216: 106517.
- [6] 何杰. 多尺度纤维组合增强超高性能混凝土应变硬化效果研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2018.
- HE Jie. The research on train-hardening effect of multi-scale fiber combination reinforced ultra high performance concrete [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2018. (in Chinese)
- [7] ZHAO Z Q, SUN R J, XIN G F, et al. A review: Application of nanomaterials in concrete[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 405-408: 2881-2884.
- [8] BAUTISTA-GUTIERREZ K P, HERRERA-MAY A L, SANTAMANA-LOPEZ J M, et al. Recent progress in nanomaterials for modern concrete infrastructure: Advantages and challenges [J]. *Materials(Basel, Switzerland)*, 2019, 12(21): 3548.
- [9] NAZARI A, RIAHI S, RIAHI S, et al. Influence of Al_2O_3 nanoparticles on the compressive strength and workability of blended concrete [J]. *Journal of American Science*, 2010, 6(5): 6-9.
- [10] ZUO J Q, YAO W, QIN J J, et al. Measurements of thermoelectric behavior and microstructure of carbon nanotubes/carbon fiber-cement based composite[J]. *Key Engineering Materials*, 2011, 492: 242-245.
- [11] 曹方良. 纳米材料对超高性能混凝土强度的影响研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- CAO Fangliang. The research on the influence of nanomaterials on the strength of ultra high performance concrete [D]. Changsha: Hunan University, 2012. (in Chinese)
- [12] 吕生华, 刘晶晶, 邱超超, 等. 纳米氧化石墨烯增强增韧水泥基复合材料的微观结构及作用机理[J]. *功能材料*, 2014, 45(4): 4084-4089.
- LÜ Shenghua, LIU Jingjing, QIU Chaochao, et al. Microstructure and mechanism of reinforced and toughened cement composites by nanographene oxide[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(4): 4084-4089. (in Chinese)
- [13] YAN X. Effect of graphene oxide on cement-based materials working and corrosion resistance performance [J]. *Functional Materials Information*, 2016, 13(2): 50-51.
- [14] 赵海锋, 吕生华, 邓丽娟. 氧化石墨烯增强增韧水泥基复合材料的结构和性能[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2016, 34(3): 60-64, 81.
- ZHAO Haifeng, LÜ Shenghua, DENG Lijuan. Mechanism of reinforcing and toughening cement-based composites by graphene oxide [J]. *Journal of Shaanxi University of Science (Natural Science)*, 2016, 34(3): 60-64, 81. (in Chinese)
- [15] LU C, LU Z Y, LI Z J, et al. Effect of graphene oxide on the mechanical behavior of strain hardening cementitious composites [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 120: 457-464.
- [16] 范基骏, 汤俊艳, 丛立庆, 等. 合成纳米 ZrO_2 粉体对水泥强度性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2004, 7(4): 462-467.
- FAN Jijun, TANG Junyan, CONG Liqing, et al. Influence of synthetic nano-powder on the strength property of Portland cement [J]. *Journal of Building Materials*, 2004, 7(4): 462-467. (in Chinese)
- [17] HAWREEN A, BOGAS J A, DIAS A. On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 168: 459-470.
- [18] 吕生华, 孙婷, 刘晶晶, 等. 氧化石墨烯纳米片层对水泥基复合材料的增韧效果及作用机制[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(3): 644-652.
- LÜ Shenghua, SUN Ting, LIU Jingjing, et al. Toughening effect and mechanism of graphene oxide nanosheets on cement matrix composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(3): 644-652. (in Chinese)
- [19] 王琴, 王健, 吕春祥, 等. 氧化石墨烯对水泥基复合材料微观结构和力学性能的影响[J]. *新型炭材料*, 2015, 30(4): 349-356.
- WANG Qin, WANG Jian, LÜ Chunxiang, et al. Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement [J]. *New Carbon Materials*, 2015, 30(4): 349-356. (in Chinese)
- [20] LÜ S H, MA Y J, QIU C C, et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 49: 121-127.
- [21] 吴中伟. 混凝土科学技术近期发展方向的探讨[J]. *硅酸盐学报*, 1979, 7(3): 262-270.
- WU Zhongwei. An approach to the recent trends of concrete science and technology [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1979, 7(3): 262-270. (in Chinese)