

doi: 10.11918/j.issn.0367-6234.2015.12.005

# 石墨烯对水泥净浆力学性能及微观结构的影响

曹明莉, 张会霞, 张 聪

(大连理工大学 土木工程学院, 116024 辽宁 大连)

**摘要:**为改善石墨烯纳米材料疏水性,采用硝酸氧化和超声波法制备石墨烯分散悬浮液,考察石墨烯质量分数对水泥净浆力学性能及其微观结构的影响,探讨石墨烯的增强增韧作用机制,结果表明,水泥基复合材料的抗压、抗折强度随着石墨烯质量分数的增加呈先增大后减小的趋势,且最佳质量分数为水泥质量的0.02%。通过SEM和FT-IR对硬化水泥石的结构进行表征,发现石墨烯能够促进水泥水化产物的生长,改变水化晶体的形状、尺寸,使其有形成完整、簇状的趋势,但并未与水泥发生化学反应,改变其生成物类型。

**关键词:** 石墨烯; 水泥净浆; 力学性能; 微观结构; 模版效应

**中图分类号:** TU525      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0367-6234(2015)12-0026-05

## Effect of graphene on mechanical properties and microstructure of cement paste

CAO Mingli, ZHANG Huixia, ZHANG Cong

(School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, 116024 Dalian, Liaoning, China)

**Abstract:** Graphene suspension was prepared by nitric acid oxidation and ultrasonic to improve the hydrophobicity. Graphene suspension was added to cement to produce cement-graphene composite. The effect of graphene on mechanical properties and microstructure of cement paste was studied. In addition, the toughening mechanism of grapheme was also discussed, which provide theoretical and practical foundation for the study of graphene cement-based composite materials. With the increase of graphene content, the compressive and flexural strength of cement-based composite increased firstly then decreased, and the optimal additive amount is 0.02 wt%. The results from structural analysis of set cement by SEM and FT-IR indicated that graphene can promote the growth of the hydration products, change the shape and size of hydration crystal, but did not change its type through reacting with cement and graphene.

**Keywords:** graphene; cement paste; mechanical properties; microstructure; template effect

自2004年英国曼彻斯特大学物理学教授Geim和Novoselov通过微机械剥离方法得到单层石墨烯(graphene nanosheets, GNs)以来,对GNs的研究及其应用一直是国际新材料领域的研究热点<sup>[1]</sup>。狭义上只有单层石墨才属于石墨烯,而现在所说的石墨烯通常是指广义上的石墨烯,即10层以下的石墨都可算是二维石墨烯材料(graphene或multilayer graphene)<sup>[2]</sup>。作为一种独特的二维晶体,石墨烯有着非常优异的性能,如长径比可达2 000,远高于CNTs;超大的比表面积,理论值为2 630 m<sup>2</sup>/g;机械性能优异,刚度大约为300~400 N/m,断裂强度为125 GPa,杨氏模量高达1.0 TPa,是人类已知强度最

高的物质<sup>[3]</sup>。目前,石墨烯材料已在电子学、光学、磁学、生物医学、催化、传感器、储能等诸多领域显示出巨大的应用潜能<sup>[4-7]</sup>。

近年来,石墨烯增强复合材料也一跃成为万众瞩目的焦点。研究较多的基体材料有金属基、陶瓷基以及聚合物基,而有关石墨烯增强水泥基材料的研究鲜有报道。Alkhatib等<sup>[8]</sup>研究了石墨烯增强水泥净浆的杨氏模量和剪切模量,结果表明,掺入质量分数为0.5%的石墨烯不仅显著提高了石墨烯-水泥基复合材料早期(7 d)力学性能,其杨氏、剪切模量也较纯水泥净浆分别增加了约6.4%、21.01%。吕生华等<sup>[9]</sup>在水泥砂浆中掺入质量分数为0.015%的氧化石墨烯(GO)后发现,该复合材料28 d抗压、抗折强度分别提高了27.9%、64.6%。同时,该课题组<sup>[10-12]</sup>还研究了GO氧化程度对水泥基复合材料

收稿日期: 2014-12-02.

作者简介: 曹明莉(1971—),女,副教授,博士生导师.

通信作者: 张会霞, zhanghuixia199016@163.com.

微观结构的影响,发现 GO 能够调控水泥水化反应形成规整的花形晶体,对水泥水化晶体形状具有模板效应和组装作用.石墨烯的高比表面积、良好的导电性等特性,使其亦可应用于吸波材料的制作.Singh 等<sup>[13]</sup>研究了 GO 和铁磁流体复合掺入对水泥基复合材料电磁屏蔽效果的影响.结果表明,适当的铁磁流体和 GO 质量分数能够提高水泥基复合材料的电磁屏蔽性能.

石墨烯作为增强增韧材料虽然已经应用在水泥基材料中,但其调控机理仍不够明确.本文采用硝酸氧化和 SAA 超声分散法制备石墨烯分散悬浮液,主要考察石墨烯对水泥基复合材料微观结构及抗压、抗折强度的影响,探讨石墨烯对水泥基复合材料的增强增韧作用机制.

## 1 实验

### 1.1 原材料

石墨烯是由美国 Cheap Tubes inc 公司通过化学气相沉积法制得,平均厚度 8~10 nm,直径约 2 μm,比表面积达 600~750 m<sup>2</sup>/g,纯度大于 97%.浓硝酸(HNO<sub>3</sub>, 70%)和氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 28%)均为分析纯,由国药集团化学试剂沈阳有限公司提供.普通硅酸盐水泥 P·O42.5R 购自大连小野田水泥厂,其化学组成见表 1.

表 1 水泥的化学组成(质量分数) %

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O
61.16	21.45	5.24	2.08	2.89	2.50	1.75

### 1.2 石墨烯分散悬浮液制备

石墨烯本身是疏水的,分散性较差,因此,改善其水溶性是首要条件.本研究采用硝酸氧化法处理石墨烯:首先将 3 g 石墨烯加入 300 mL 浓硝酸中,在 30 ℃ 水浴中超声处理 30 min;进而将此混合溶液进行磁搅拌 24 h,冷却至室温后,用蒸馏水稀释并加碱适量(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)中和至 pH 约为 7.0;真空抽滤;最后在 60 ℃ 温度下烘 3 h,用研钵将烘干的薄膜状研成细粉末状备用.所制得的样品即为改性石墨烯(functionalized graphene nano-platelets, FGN).将称量好的 FGN 加入到制备每组试样 80% 所需拌合水中,超声处理 10 min 后即可得到稳定分散的 FGN 分散悬浮液.

### 1.3 试样制备及测试

水泥净浆试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm,水灰比(*w/c*)为 0.3,石墨烯质量分数分别为水泥质量的 0、0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%,并依次命名为 PO、N1、N2、N3、N4、N5.

石墨烯改性水泥浆按下述步骤成型:将分散均匀的 FGN 悬浮液倒入行星式水泥胶砂搅拌机中,加入水泥,参照 GB/T17671—1999 试验规范规定的方法先慢速搅拌 2 min,接着加入剩余的 20% 拌合水,静停 1 min,再快速搅拌 4 min,然后入模、振实、抹平,24 h 后拆模,并将各组试件放置在标准养护室中养护至各测试龄期,其制备过程见图 1.

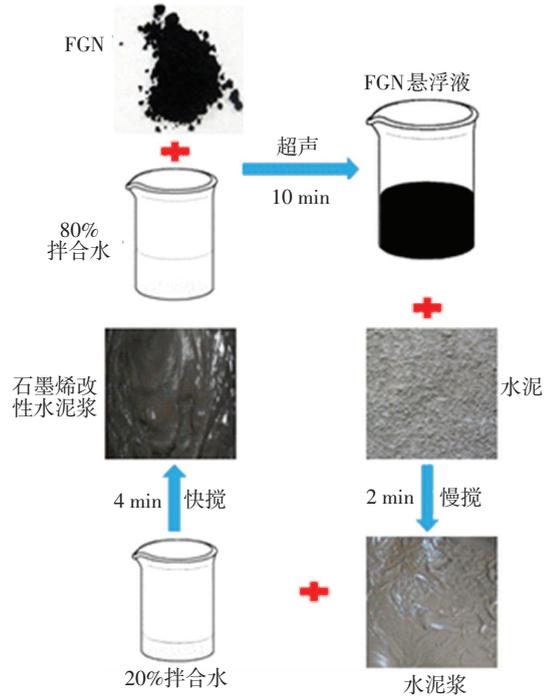


图 1 石墨烯改性水泥浆的制备

试样的抗折、抗压强度参照 GB/T17671—1999 进行测试.抗折强度采用经典的三点抗弯试验,在水泥电动抗折试验机上进行.抗折试验后的 6 个断块试件用于抗压强度试验,采用 WHY 型微机控制全自动压力机进行抗压强度测试,加荷速度为 (24±0.2 kN/s).

### 1.4 性能表征

改性石墨烯(FGN)与硬化水泥石结构采用德国 Bruker 公司生产的 EQUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪进行表征;水泥石断面微观形貌采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)进行观察;水泥水化产物组成采用日本 Rigaku 公司生产的 XD-3A 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性石墨烯的结构表征

石墨烯和改性石墨烯的 FT-IR 见图 2.结果表明,经硝酸氧化处理后,改性石墨烯结构出现了一系列新的吸收峰,其中 1 727 cm<sup>-1</sup>处为羧基 C=O 伸缩振动特征峰,1 069 cm<sup>-1</sup>处为环氧基—O—吸收峰.

与石墨烯相比,改性石墨烯的羟基峰( $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ )、羧基峰( $1\ 626\text{ cm}^{-1}$ )强度明显增强,由此可见,经硝酸氧化处理后,改性石墨烯表面引入了更多的含氧基团。

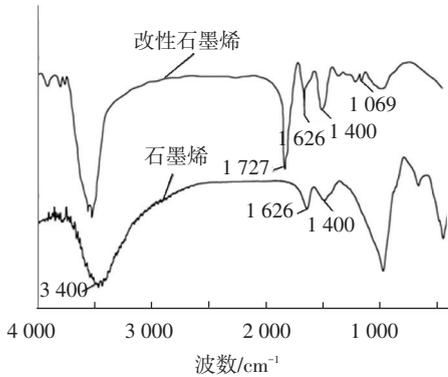
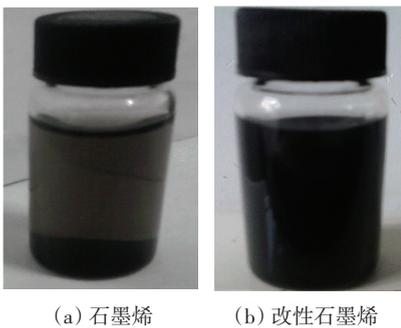


图 2 石墨烯纳米材料 FT-IR 谱图

## 2.2 石墨烯悬浮液液的分散性

石墨烯的分散问题制约其广泛应用.图 3 为石墨烯及改性石墨烯悬浮液静置 24 h 后的数码照片.显然,未处理的石墨烯亲水性比较差,试剂瓶底部出现大量沉淀.而用硝酸对石墨烯进行纯化处理后,改性石墨烯悬浮液溶解性良好,颜色均一.造成这一变化的根本原因是由于在石墨烯表面引入了羟基、羧基等含氧官能团,亲水性增强,大大提高了其分散性;同时,表面极性基团的静电力作用使得石墨烯片层间相互排斥,削弱了层间相互作用,避免了石墨烯片层团聚现象,从而达到良好的分散效果。



(a) 石墨烯

(b) 改性石墨烯

图 3 石墨烯和改性石墨烯水溶液静置 24 h 后的数码照片

## 2.3 FGN 对水泥石力学性能的影响

不同 FGN 质量分数的水泥石试样在不同养护龄期的抗折、抗压强度见表 2.加入少量 FGN 后,水泥净浆的力学强度均高于空白试样,尤其是抗折强度.石墨烯增强水泥净浆试件抗折强度随着养护龄期的延长而增大,随着 FGN 质量分数的增加呈现先上升后下降的趋势.当 FGN 质量分数为 0.02% 时,试件抗折强度达到最大值,与对照样相比,3、7、14 和 28 d 的提高幅度分别为 20.08%、31.62%、34.35% 和 39.58%;而随着 FGN 质量分数的继续增加,抗折强度虽有所下降,但仍略高于空白试件,这与吕生华等<sup>[14]</sup>的研究结果一致.水泥基复合材料的抗压强度变化趋势与抗折

强度类似.当 FGN 质量分数为 0.02% 时,试件 28 d 抗压强度达到最大值 62.65 MPa,提高幅度为 20.63%,但与抗折强度相比,其增加程度明显较小.抗折强度的显著提高表明水泥基材料的韧性有了较大提高,因此,掺入质量分数为 0.02% 的改性石墨烯可以明显提高水泥净浆的韧性。

表 2 不同龄期水泥石抗折、抗压强度 MPa

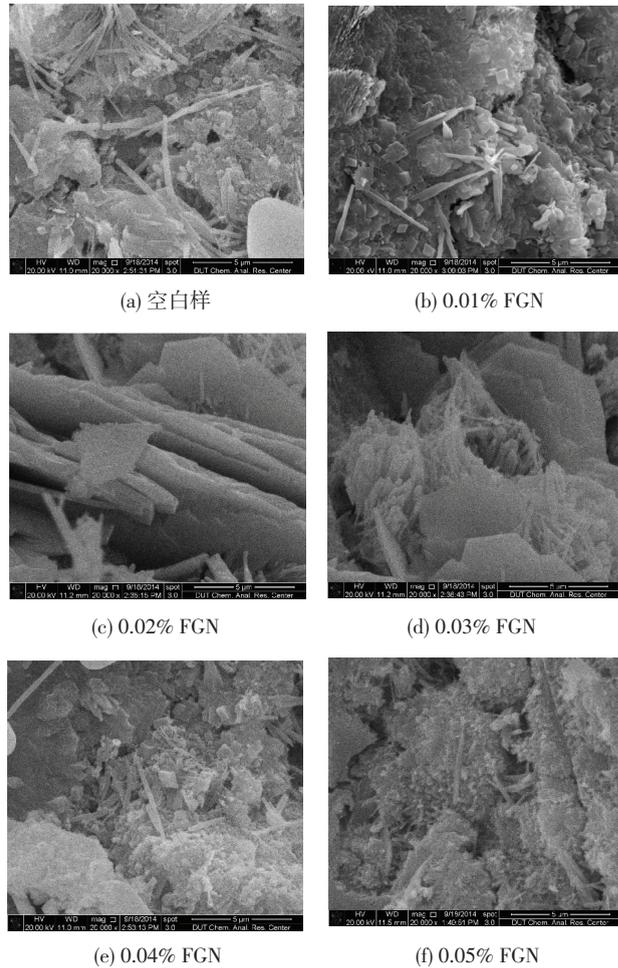
试样 编号	抗折强度				抗压强度			
	3 d	7 d	14 d	28 d	3 d	7 d	14 d	28 d
PO	8.38	9.07	9.32	9.52	44.57	46.35	49.92	51.94
N1	9.08	10.08	11.35	12.05	46.24	50.97	55.23	58.53
N2	10.07	11.93	12.52	13.28	48.34	54.01	59.20	62.65
N3	8.78	9.78	10.13	10.45	45.76	48.89	53.08	55.40
N4	8.55	9.48	9.82	10.17	45.13	48.33	52.38	54.57
N5	8.43	9.37	9.72	10.02	44.88	47.87	51.88	54.18

水泥基材料广泛应用于桥梁、堤坝等基础设施,其早期力学性能低将会直接影响混凝土结构耐久性.由表 2 数据可看出,掺入质量分数为 0.02% 的改性石墨烯后显著提高了水泥净浆的 3 d、7 d 和 14 d 抗压、抗折强度,其中抗折强度相对于空白试样分别提高了 20.09%、31.61% 和 34.35%,同样,抗压强度相应的分别提高了 8.45%、16.53% 和 18.59%.由此可见,添加少量改性石墨烯可以显著提高水泥早期强度,减小水泥损伤,因此,石墨烯可以作为水泥早期强度增强剂,为水泥基复合材料早期性能的改善提供新的研究方向。

## 2.4 水化产物的 SEM 分析

水泥浆体水化产物主要由单硫型水化硫铝酸钙 (AFm)、三硫型水化硫铝酸钙 (AFt)、氢氧化钙 (CH) 和水化硅酸钙凝胶 (C-S-H) 等组成,它们的结构和形状影响着水泥基复合材料的性能<sup>[15]</sup>.图 4 为不同 FGN 质量分数硬化水泥石于 28 d 养护龄期的 SEM 形貌.由图 4(a) 可观察到,未掺 FGN 的试样体积孔隙较大,含有大量堆叠杂乱的 AFt、AFm、CH 等针状、棒状水泥水化产物;FGN 质量分数为 0.01% 时,水化晶体比较粗大,数量减少,结构相对密实;FGN 质量分数为 0.02% 时,CH 因水化产物挤压而成叠层状,片状 CH 和少量棒状 AFt 穿插于 C-S-H 凝胶中,填充了水泥石大量微孔,使水泥石结构更加密实,此时的抗压强度、抗折强度达到了最大值;FGN 质量分数增加到 0.03%~0.05% 时,由于石墨烯比表面积大,成型过程中新拌浆料加入的水量保持不变,致使其工作性降低,同时石墨烯粒子之间的接触程度加强,使得部分石墨烯在水泥基体中分散不均匀,团聚现象严重.此外,石墨烯表面亲水

基团吸收的部分水分也不容忽视, 这将阻碍水泥浆体的水化进程<sup>[16]</sup>. 因此, 石墨烯质量分数的继续增加并不能进一步提高水泥基材料的机械强度. 然而, 当石墨烯的质量分数较少时, 石墨烯粒子以孤立或小集体形式存在, 粒子间距较大, 搭接较少, 对复合材料力学性能的影响不明显. 由此可见, 只有当改性石墨烯质量分数在一定适宜范围内, 才能对水泥基复合材料起到增强增韧作用. 在本试验范围内, 当石墨烯质量分数为水泥质量的 0.02% 时, 其效果达到最佳.

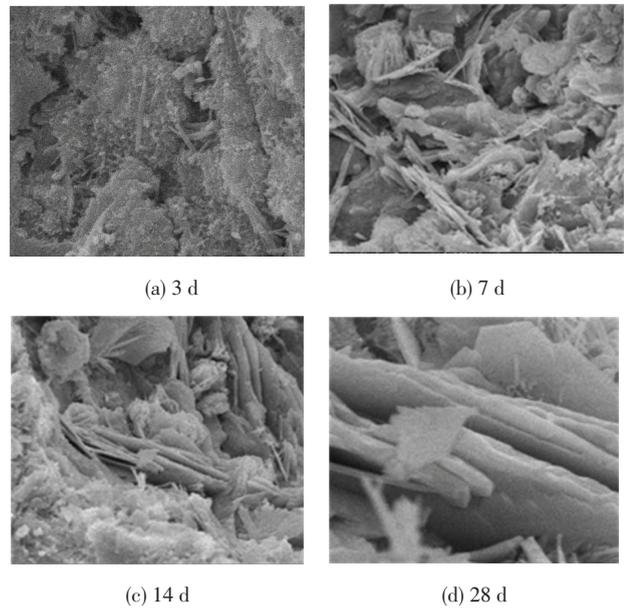


**图 4 不同 FGN 质量分数水泥石养护 28 d 时的 SEM 形貌**  
为进一步探索石墨烯调控水泥水化产物的机理, 本研究还观察了 FGN 质量分数为 0.02% 的水泥基复合材料不同养护龄期的 SEM 形貌, 其测试结果见图 5.1 d 时水化产物主要为大量细小的针状、棒状水化晶体, 3 d 时形成了无序交织的片状晶体, 14 d 时片状晶体逐渐长大, 密集处连接成层状, 28 d 时排列更加规则. 以上结果表明, 随着水化时间的延长, FGN 促使水泥水化产物 (AFt、AFm、CH 和 C—S—H) 形成叠层状、相互交叉的结构, 从而提高水泥基复合材料的抗压、抗折强度.

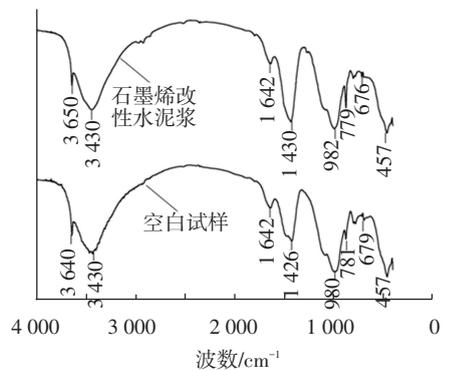
**2.5 水化产物的 FT-IR 及 XRD 分析**

图 6 为 PO 和 N2 试样的 FT-IR 谱图. 空白试样

(PO) 谱图中, 3 640  $\text{cm}^{-1}$  处为水化产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的—OH 吸收峰, 3430 与 1 642  $\text{cm}^{-1}$  处是水泥石中以 AFt 或 AFm 形式存在的  $\text{CaSO}_4$  振动峰, 1 426  $\text{cm}^{-1}$  处为碳酸钙吸收峰, 980  $\text{cm}^{-1}$  处可能是 C—S—H、Si—O 吸收峰, 781 与 679  $\text{cm}^{-1}$  处分别为  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  和  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  吸收峰<sup>[17]</sup>. 石墨烯改性水泥浆分别在 3 650、3 430、1 642、1 430、982、779、676 和 457  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰, 其水化产物的 FT-IR 谱图与空白试样相似. 这一结果说明 FGN 未与水泥石发生化学反应, 水泥水化过程中没有产生新的物相. FGN 对水泥水化过程的影响, 主要是通过改变、规范水化产物的尺寸、形状达到增强增韧的效果.



**图 5 不同养护龄期水泥石的 SEM 形貌 (20 000 倍)**



**图 6 28 d 水泥基复合材料 FT-IR 谱图**

图 7 为养护至 3 和 28 d 龄期水泥石的 XRD 谱图. 掺入质量分数为 0.02% 的改性石墨烯后, 其水泥石晶体峰强度明显高于纯水泥浆, 但水化晶体均主要由 AFm、AFt、CH 等组成. 由此可见, 改性石墨烯虽然能够诱导、促进水泥水化晶体产物的长大和形成, 但并未有新相的产生, 其调控作用更多体现在水泥水化晶体的排列、形状上, 这一结论与水化产物的 FT-IR 结果较一致.

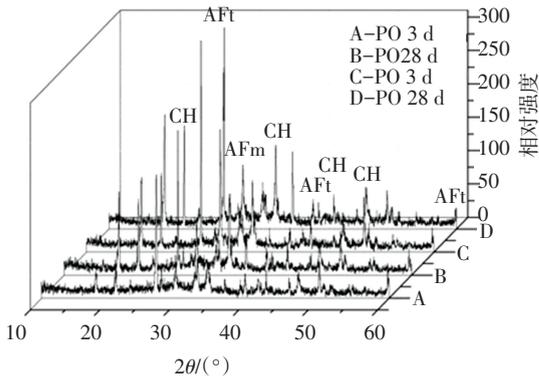


图7 3和28d水泥石的XRD谱图

### 3 石墨烯调控水泥水化产物的机理

试验结果表明,加入改性石墨烯能够提高水泥净浆的抗压、抗折强度,这主要归因于其对水泥基复合材料微观结构的改善:1)模板效应.加水拌合后,水泥中的主要活性成分硅酸二钙( $C_2S$ )、硅酸三钙( $C_3S$ )、铝酸三钙( $C_3A$ )和铁铝酸四钙( $C_4AF$ )优先在改性石墨烯表面的活性基团水化生长,适当质量分数的FGN能够控制水泥水化产物的尺寸、形状及形成路径,引导水泥水化产物形成叠层状、相互交叉的微晶体,从而使得硬化水泥浆体的力学性能有明显提高.但当FGN质量分数过大时,不同生长点的晶体将会产生冲突,模板效应不能得到充分发挥,增强增韧效果反而不够显著;2)填充作用.水泥基材料是一种多孔材料,自身存在着大量毛细孔和微孔隙.孔隙体积率越大,其机械强度越低.石墨烯纳米片层能够促进水泥石中晶体产物的生成,这些微小的晶体进入到孔洞、孔隙及结构疏松的地方,使得水泥石结构致密,进而提高水泥石的力学性能.

### 4 结论

1)通过硝酸氧化和超声分散得到了改性石墨烯(FGN),改善了石墨烯悬浮液的疏水性,改善了石墨烯在水泥基体中的分散性及与基体间界面的相互作用.

2)当水泥基复合材料中石墨烯纳米片层质量分数适当时(石墨烯质量分数占水泥质量百分比不超过0.02%),石墨烯能够均匀分布在水泥石基体中,有效提高其抗压、抗折强度,尤其是其韧性的改善效果显著.

3)石墨烯纳米片层上含有大量含氧活性基团,对水泥水化产物的形成具有模板效应与填充作用,能够促进水泥水化产物形成叠层状、相互交叉的微晶体,有效提高硬化水泥浆体的力学性能.

### 参考文献

[1] 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.
- [2] OSVÁTH Z, NEMES I P, TAPASZTÓ L, et al. Thermal oxidation of few-layer graphite plates: an SPM study [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2008, 205(6): 1419-1423.
- [3] DU X, SKACHKO I, BAKER A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(8): 491-495.
- [4] PALACIOS T, HSU A, WANG H. Applications of graphene devices in RF communications [J]. *Communications Magazine, IEEE*, 2010, 48(6): 122-128.
- [5] OOSTINGA J B, HEERSCHKE H B, LIU X L, et al. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(2): 151-157.
- [6] ZHANG Y B, TANG T T, GIRIT C, et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene [J]. *Nature*, 2009, 459(7248): 820-823.
- [7] RBINSONO J T, PERKINS F K, SNOW E S, et al. Reduced graphene oxide molecular sensors [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3137-3140.
- [8] ALKHATEB H, AL-OSTAZ A, CHENG A H, et al. Materials genome for graphene-cement nanocomposites [J]. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*, 2013, 3(3): 67-77.
- [9] 吕生华,马宇娟,邱超超,等.氧化石墨烯增强增韧水泥基复合材料的研究 [J]. *功能材料*, 2013, 44(15): 2227-2231.
- [10] 吕生华,马宇娟,邱超超,等.氧化石墨烯对水泥水化晶体形貌的调控作用及对力学性能的影响 [J]. *功能材料*, 2013, 44(10): 1487-1492.
- [11] 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.
- [12] 吕生华,孙婷,马宇娟,等.纳米氧化石墨烯对水泥复合材料中水化晶体结构的控制及增韧作用 [J]. *混凝土*, 2013(11): 1-6.
- [13] SINGH A P, MISHRA M, CHANDRA A, et al. Graphene oxide/ferrofluid/cement composites for electromagnetic interference shielding application [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(46): 465701.
- [14] 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(3): 644-652.
- [15] CHAKRABORTY S, KUNDU S P, ROY A, et al. Effect of jute as fiber reinforcement controlling the hydration characteristics of cement matrix [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(3): 1252-1260.
- [16] MUSSO S, TULLIANI J, FERRO G, et al. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(11): 1985-1990.
- [17] LI G Y, WANG P M, ZHAO X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2005, 43(6): 1239-1245.

(编辑 赵丽莹)