

氧化石墨烯对再生混凝土气体渗透性能影响

郭凯, 苗航, 周静海

(沈阳建筑大学土木工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究多掺量氧化石墨烯(GO)对不同龄期再生混凝土的气体渗透性能的影响. 方法 采用TEM、EDS及FTIR对GO进行测试、表征,采用超声法制备GO分散液,并对GO掺量为0、0.03%、0.06%、0.09%的再生混凝土,在7 d、14 d、28 d龄期下进行气体渗透性能试验. 结果 GO的掺入使不同龄期再生混凝土的气体渗透系数均有所降低,其中掺量为0.06%时渗透系数为0.064、0.037、0.024,改善最为明显. 结论 GO的凝结核效应能够调节水泥基材料的晶体结构,改善再生混凝土微观裂隙,使得不同龄期再生混凝土的气体渗透系数降低18%~62%,对提高其耐久性具有重要意义.

关键词 氧化石墨烯;再生混凝土;气体渗透;微观结构

中图分类号 TU528.572

文献标志码 A

Effect of Graphene Oxide on Gas Permeability of Recycled Concrete

GUO Kai, MIAO Hang, ZHOU Jinghai

(School of Civil Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: In this paper, the effects of multi-content graphene oxide(GO) on gas permeability of recycled concrete at different ages were studied. TEM, EDS and FTIR were used to test and characterize GO. GO dispersions were prepared by ultrasonic method. The gas permeability of recycled concrete with GO content of 0, 0.03%, 0.06% and 0.09% were tested at 7, 14 and 28 days. The gas permeability coefficient of recycled concrete at different ages decreases with the addition of GO. When the proportion is 0.06%, the permeability coefficient is 0.064, 0.037 and 0.024, which is the most obvious improvement for recycled concrete. The condensation nucleation effect of GO can adjust the crystal structure of cement based materials and improve the micro cracks of recycled aggregate concrete, so that the gas permeability coefficient of recycled concrete in different ages decreases by 18% - 62%, which is of great significance for improving its durability.

Key words: graphene oxide; recycled concrete; gas penetration; microstructure

收稿日期:2019-01-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51608334);辽宁省自然科学基金项目(20170540772);辽宁省教育厅项目(LJZ2016026)

作者简介:郭凯(1981—),男,副教授,主要从事再生混凝土材料等方面研究.

再生混凝土是一种绿色环保的可再生资源,有助于改善建筑垃圾引发的环境问题^[1-4],由于再生骨料孔隙率高、吸水率高、密度低,造成再生骨料拌制的混凝土抗压强度低,耐久性能差^[5-6],研究及改善其基本性能具有重要意义.掺入矿物掺合料,如纳米SiO₂或纳米改性矿物掺合料可以改善再生混凝土微观结构,提高其力学性能和耐久性能^[7-8].

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的氧化物,其主要力学性能与石墨烯几乎没有区别,其分子结构中含有的羟基、羧基、环氧基为亲水性基团^[9-10],使其具有较好地水溶性.研究人员对GO掺入水泥基材料进行了大量研究,F. Babak等^[11]在对GO水泥基复合材料的力学性能研究中提出,GO可以促进水泥水化产物中C-S-H凝胶的生成.GO对水泥水化产物的微观结构有调节作用,能够提高水泥基材料的强度和韧性^[12-15],改善再生混凝土的力学性能和抗冻性能^[16-17].气体渗透性反映了外部气体及其他侵蚀介质在混凝土中的渗透、扩散和迁移的难易程度,与混凝土的耐久性有着密切的关系^[18-19],对其进行系统研究是必要的.因此,笔者对GO进行表征,制备GO-PCs分散悬浮液,将不同量的GO掺入再生混凝土中,利用气体渗透仪测取再生混凝土试件的气体渗透深度,采用扫描电镜(SEM)观测其微观孔隙特征,探究GO对再生混凝土气体渗透性能的影响.

1 试验

1.1 试验材料

水泥采用P·O.42.5普通硅酸盐水泥.粗骨料采用的废弃混凝土为沈阳建筑大学结构实验室废弃的C40混凝土墙、梁构件,经人工破碎处理得到粒径为5~26.5 mm的再生混凝土粗骨料,物理性能指标见表1.细骨料采用天然河砂,经测定其表观密度为2 682 kg/m³,含泥量2.7%,细度模数为

2.57,为中砂.试验用水采用去离子水,减水剂为聚羧酸高效减水剂粉末,减水率为25%~40%.GO采用改进的Hummers法制备的工业氧化石墨烯浆料,质量分数为1%.

表1 再生粗骨料物理性能

Table 1 Physical properties of recycled coarse aggregate

吸水率/%	表观密度/(kg·m ⁻³)	压碎指标/%
2.3	2 537.8	16.3

1.2 试验设计

混凝土配合比按照《普通混凝土配合比设计规程》(JGJ/55—2011)设计,再生混凝土设计强度等级为C40.试验主要考虑GO对再生混凝土性能的影响,故再生粗骨料取代率均为100%.试验配合比见表2.

表2 再生混凝土配合比

Table 2 Mix ratio of recycled concrete

水灰比	$\rho(\text{水})/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(\text{水泥})/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(\text{砂})/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(\text{再生骨料})/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.42	180	432	698.6	1 242

试验试件共计4组,每组3个试块,共12块.试块尺寸均为100 mm×100 mm×400 mm.按照GO掺量为水泥质量的0、0.03%、0.06%及0.09%,将试件组编号为RC0、RC03、RC06和RC09.养护时间为7 d、14 d、28 d.再生混凝土试块见图1.



图1 养护7 d的再生混凝土试块

Fig. 1 Recycled concrete after 7 days maintenance

1.3 GO 的测试与表征

石墨烯被广泛应用于电子、光学、化工等诸多领域,不同专业的使用均会对其进行相应的改性处理,导致其各类异化物存在较大差异^[20-21].本次试验对 GO 进行了准确表征,分析其元素含量和含氧基团的组成与分布,保证试验的精确性与可重复性.

X 射线能谱分析(EDS):对 GO 的元素进行分析,将改进 Hummers 法制备的工业 GO 浆料置于干燥烘干箱烘干 2h,温度控制在 60 ℃;样品取出,在玛瑙研钵中研磨成粉末状固体,用 X 射线能谱仪对选定区域进行元素分析.

红外光谱测定(FTIR):对 GO 的含氧官能团进行分析,采用 KBr 压片法,取研细的 GO 样品与 KBr 粉末以 1:100 比例配制成 1 g 粉末状固体,在玛瑙研钵中仔细研磨,烘干箱干燥 2 h,装入模具高压下成膜.用分辨率为 1.5 cm⁻¹、光谱范围为 4 000 ~ 400 cm⁻¹ 的 DX-2000 傅里叶变换红外光谱仪,测定其 FTIR 图谱.

1.4 GO 的分散

GO 直接掺入混凝土中易发生“团聚”,产生絮凝现象,所以需对 GO 溶液进行充分分散^[22-23].将 2.88 g 聚羧酸减水剂、60 mL 质量分数 1% 的 GO 浆料、370 mL 去离子水加入烧杯(此溶液配合比为 GO 掺量为 0.06% 时的溶液配合比,其他掺量组操作方法相同),磁力加热搅拌器调速 1 500 转/min,搅拌 10 min,超声波分散 20 min,得到 GO-PCs 分散悬浮液.

透射电子显微镜分析(TEM):试验选择直径 3 mm 微栅网,取适量相同配比的 GO 和 GO-PCs 液体试样,静置 15 min 成样后进行观测.

1.5 GO 再生混凝土气体渗透试验

试验采用瑞士 Torrent Permeability Tester 气体渗透仪(见图 2).其原理是通过在再生混凝土的表层创造真空环境(见图 3),测

试渗透前后的压强差,根据达西渗透定律计算公式分析计算试件的气体渗透系数:

$$Q = Kwh/L. \quad (1)$$

式中: Q 为渗流量, m³/d; K 为气体渗透系数, m/d; w 为断面面积, m²; h 为水头损失, m; L 为渗流途径长度, m.

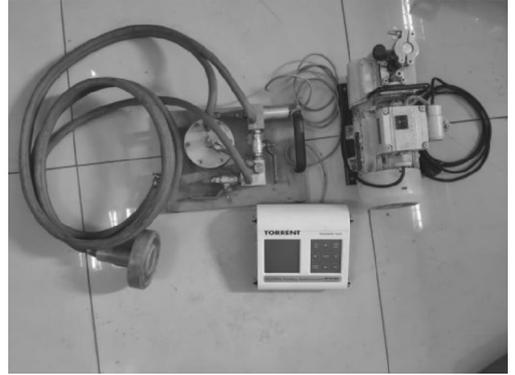


图 2 气体渗透仪

Fig. 2 Gas permeameter

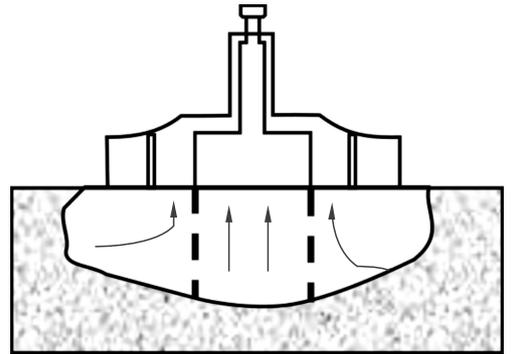


图 3 气体渗透仪原理

Fig. 3 Principle of gas permeameter

2 结果与分析

2.1 GO 元素含量及基团类型

GO 的 FTIR 图谱见图 4.从图中可见, 3 413.88 cm⁻¹ 处为 -OH 的吸收峰, 1 618.09 cm⁻¹ 处为 -C=O 的吸收峰, 1 384.57 cm⁻¹、1 094.49 cm⁻¹ 和 782.12 cm⁻¹ 则均为环氧基 C-O-C 的吸收峰.表明 GO 样品结构中的含氧基团主要为羟基、羰基和环氧基.EDS 表征结果见表 3.可以看出,GO 元素当中 C 含量最高,其次为 O,质量分数 39.95%,氧化效果明显.

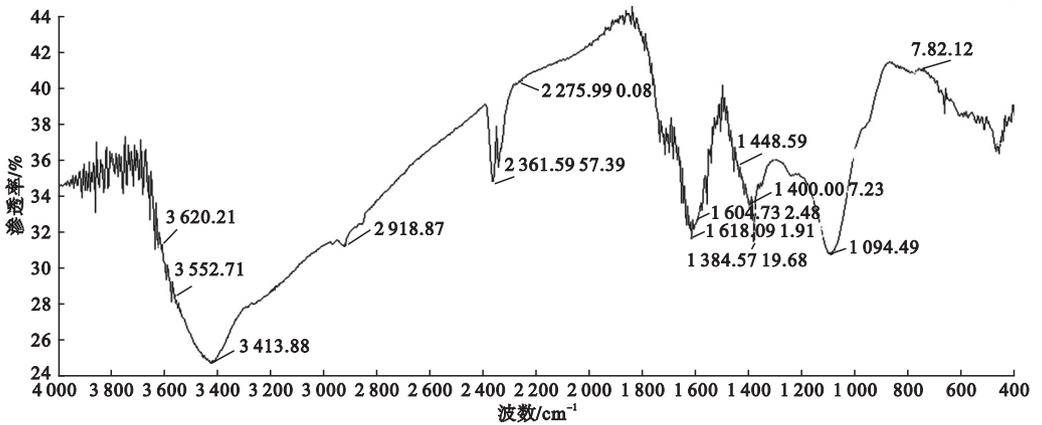


图4 GO样品的FTIR图谱

Fig. 4 FTIR Atlas of GO samples

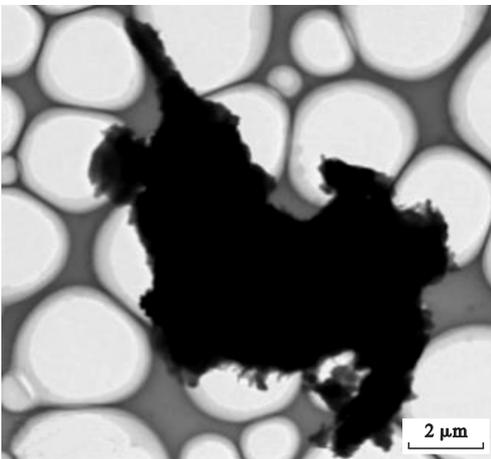
表3 GO元素分析表

Table 3 GO element analysis table

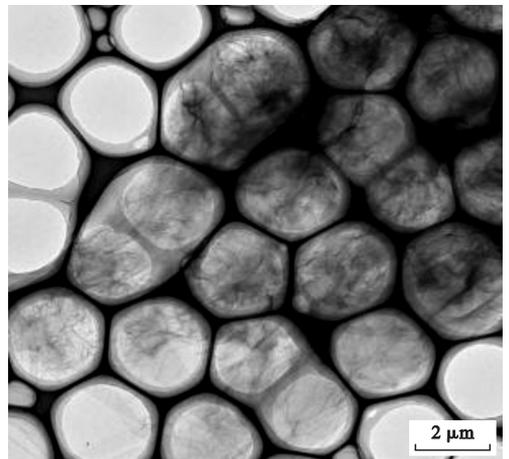
元素	质量/g	质量分数/%
C	355.61	59.64
O	317.29	39.95
S	3.08	0.19
Cl	1.26	0.07
Ca	2.86	0.14

2.2 GO-PCs分散液形态

TEM透射电子显微镜下未分散的GO与分散后的GO-PCs对比试验结果见图5。从图中可以看出,未分散的GO在2~4 μm“抱团”现象明显,呈团聚状,如同薄纱一样铺展在整个微栅上。超声波处理后的GO-PCs分散悬浮液,则呈“烟雾状”,具有单层片状的薄壁结构,分散规则,片层上略显褶皱。



(a) 未分散的GO分散液



(b) 超声分散后的GO-PCs

图5 TEM观察下的GO与PCs样品

Fig. 5 GO and PCs samples observed by TEM

2.3 GO对再生混凝土气体渗透性能的影响

再生混凝土试块在7 d、14 d、28 d气体渗透系数变化曲线见图6。从图中可以看出,7 d龄期时,RC0的3个试块气体渗透系数平均值为0.301,其他组试件随着GO的掺

入气体渗透系数逐渐降低,RC06的气体渗透系数为0.064,数值最小;当GO掺量为0.09%时,气体渗透系数为0.192,大于RC03组的平均值,略小于RC0组试块的平均值。

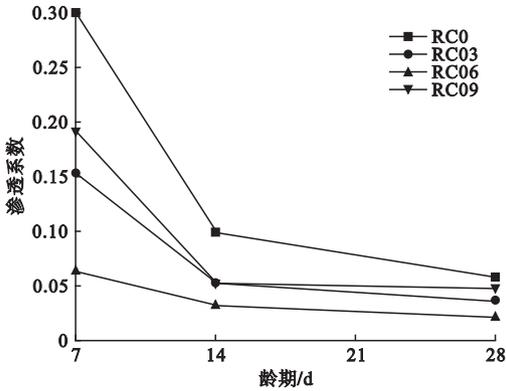


图6 气体渗透系数与混凝土龄期的关系

Fig. 6 Relationships between gas permeability coefficient and concrete age

随着再生混凝土试块龄期的增加,水泥水化持续进行,各组的试块气体渗透系数平均值都有不同程度的降低.在各个龄期内,RC0组渗透系数平均值均大于其他三组. RC0组7~14 d段曲线最陡,数值变化明显,说明普通再生混凝土在7~14 d水化作用仍较为集中,水化产物变化大,内部孔隙结构不稳定. RC06组在各个龄期的渗透系数都是最小的,曲线平缓,数值变化幅度小.可见,GO对再生混凝土的气体渗透性能影响在水化前期最为明显,且这种影响随着龄期的增加效果逐渐趋于平稳.在龄期为28 d时,各组试块的气体渗透系数较14 d龄期的数值变化都不大,说明再生混凝土晶体结构和内部孔隙在14 d基本趋于稳定,是否加入GO都对结果影响不大.这也说明提高混凝土结构的抗气体渗透性能改善混凝土的耐久性,应重视14 d龄期内的混凝土养护.

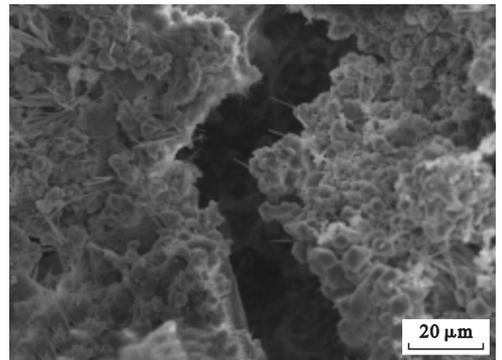
RC03组的渗透系数略小于RC09组,二者曲线处于RC0组与RC06组之间.掺入量较低的RC03组由于GO含量较低,GO中含氧基团的成核效果不明显,对混凝土整体改善效果较为有限.试验中,RC09组试验数值出现了较大的离散,个别试块的渗透系数小

于RC06的平均值,说明在掺量为0.06%的基础上,若增加GO的掺量,有可能使再生混凝土的密实效果更佳.但RC09组大部分试块密实效果较差,致使该组渗透系数平均值较大.说明GO掺量过高时,容易发生“团聚”现象,导致水泥净浆的流动性下降,混凝土内部孔结构变大,孔隙易连通,形成贯通性的大裂隙.

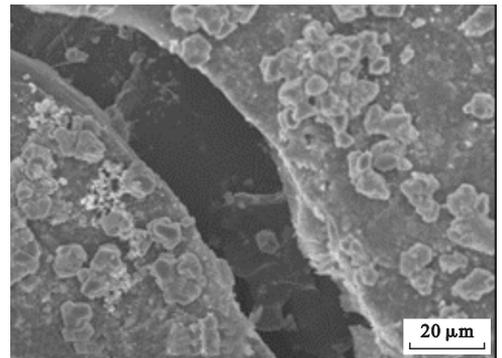
综合上述试验现象说明,GO的掺入降低了再生混凝土的气体渗透系数,提高了再生混凝土的抗渗透性能.当掺入量为0.03%~0.09%时,再生混凝土的气体渗透系数降低18%~62%.

2.4 电镜扫描试验

将龄期28 d的各组再生混凝土试样取一小块,表面擦干,置于烘干箱内,温度控制在50℃,烘干时间24 h.将烘干后的试块进行喷金处理,采用SEM观测再生混凝土的微观裂隙、孔结构形貌,观测结果见图7.



(a) $w(\text{GO})=0$



(b) $w(\text{GO})=0.03\%$

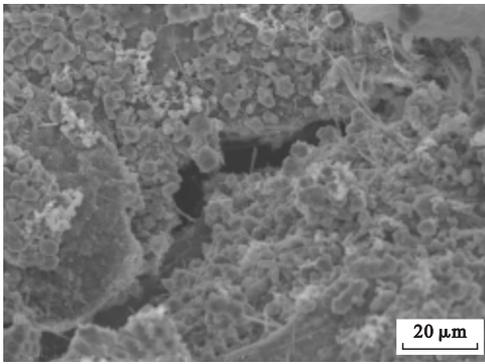
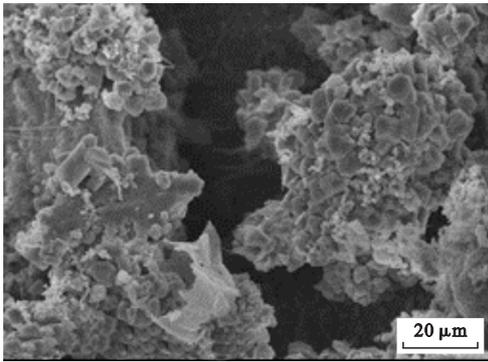
(c) $w(\text{GO})=0.06\%$ (d) $w(\text{GO})=0.09\%$

图7 氧化石墨烯再生混凝土 SEM 图像

Fig. 7 SEM photos of recycled concrete mixed with graphene oxide

从图7可以看出,未掺入GO的再生混凝土裂缝处的缝隙宽度较大,裂隙边缘光滑,晶体结构附着物较少.在再生混凝土中掺入GO后,RC06组GO凝核效果明显,调节了水化晶体结构的分布,孔结构得到细化,有效封闭了再生骨料与水泥砂浆之间的较大孔隙.在裂缝处发现大量密集的钙矾石(Aft)结晶体,使混凝土内部微观结构更密实.

观察RC09组SEM图像,水化结晶体数量多,但过于分散未形成整体,内部孔隙明显.这是由于GO掺量过大后含氧基团的附着点数量过多,水化产物反而不能有效结合,GO的“团聚”则进一步使这种多点分散现象集中在同一个区域内,形成气体分子运行的通路,导致其抗气体渗透性能较差.

3 结论

(1)GO的掺入降低了再生混凝土的气

体渗透系数,且随着GO掺入量的增加,渗透系数同步降低.但当掺入量过大会导致石墨烯发生“团聚”现象,使其在再生混凝土中分布不均匀,致使强化效果不佳.

(2)对于不同龄期的再生混凝土,GO都起到了降低其气体渗透的作用,而这种效果在短龄期更为明显,而后随着龄期的增加效果逐步稳定,说明GO对于混凝土早期性能影响更大.

(3)GO使再生混凝土中的Aft结晶体数量增多并且密集,微观裂缝处缝隙宽度减小,密实度随着GO掺入量的增加而增加,掺入量过大时,总体密实度易发生下降.

参考文献

- [1] 肖建庄.再生混凝土[M].北京:中国建筑工业出版社,2008.
(XIAO Jianzhuang. Recycled concrete [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2008.)
- [2] 周静海,何海进,孟宪宏,等.再生混凝土基本力学性能试验[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2010,26(3):464-467.
(ZHOU Jinghai, HE Haijin, MENG Xianhong, et al. Basic mechanical properties of recycled concrete experimental study [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2010, 26(3): 464-467.)
- [3] OMARY S, GHORBEL E, WARDEH G. Relationships between recycled concrete aggregates characteristics and recycled aggregates concrete properties[J]. Construction & building materials, 2016, 108: 163-172.
- [4] XIAO Jianzhuang, LI Wengui, FAN Yuhui, et al. An overview of study on recycled aggregate concrete in China (1996 - 2011) [J]. Construction & building materials, 2012, 31: 364-383.
- [5] 陈宗平,王妮,郑述芳,等.再生细骨料水泥砂浆的力学性能研究[J].混凝土,2011(8):115-120.
(CHEN Zongping, WANG Ni, ZHENG Shufang, et al. Experimental study on mechanical behavior of recycled fine aggregate mortar [J]. Concrete, 2011(8): 115-120.)
- [6] 肖建庄,林壮斌,朱军.再生骨料级配对混凝土抗压强度的影响[J].四川大学学报(工程科学版),2014,46(4):154-160.
(XIAO Jianzhuang, LIN Zhuangbin, ZHU Jun. Effects of recycled aggregates' gradation on compressive strength of concrete [J]. Journal of Sichuan university (engineering science edition), 2014, 46(4): 154-160.)

- [7] 王玲玲,谷亚新,李育霖,等. 纳米强化技术对再生混凝土耐久性影响研究[J]. 混凝土, 2014(7):48-51.
(WANG Lingling, GU Yaxin, LI Yulin, et al. Effects of nano-strengthening technology on the durability of recycled concrete[J]. Concrete, 2014(7):48-51.)
- [8] CORINALDESI V, MORICONI G. Influence of mineral additions on the performance of 100% recycled aggregate concrete[J]. Construction and building materials, 2009, 23(8): 2869-2876.
- [9] 洪晓东,陆玉刚,梁兵. 氧化石墨烯的改性及其聚合物复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2017(3):1-2.
(HONG Xiaodong, LU Yugang, LIANG Bing. Progress in functionalized graphene and polymer/graphene composites[J]. New chemical materials, 2017(3):1-2.)
- [10] 曹明莉,张会霞,张聪. 石墨烯对水泥净浆力学性能及微观结构的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2015(12):26-30.
(CAO Mingli, ZHANG Huixia, ZHANG Cong. Effect of graphene on mechanical properties and microstructure of cement paste[J]. Journal of Harbin institute of technology, 2015(12):26-30.)
- [11] BABAK F, ABOLFAZL H, ALIMORAD R, et al. Preparation and mechanical properties of graphene oxide/cement anocomposites[J]. The scientific-world journal, 2014(4):276-323
- [12] 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(4):349-355.
(WANG Qin, WANG Jian, LV Chunxiang, et al. Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement[J]. New carbon materials, 2015(4):349-355.)
- [13] 王辉,刘爱红,李航. 石墨烯纳米片对水泥基复合材料力学性能的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2015(12):25-27.
(WANG Hui, LIU Aihong, LI Hang. Influence of graphene nanoplatelets on mechanical properties of cement-based composites[J]. China concrete and cement products, 2015(12):25-27.)
- [14] 彭晖,戈娅萍,杨振天,等. 氧化石墨烯增强水泥基复合材料的力学性能及微观结构[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6):36-43.
(PENG Hui, GE Yaping, YANG Zhentian, et al. Mechanical properties and microstructure of graphene oxide reinforced cement-based composites[J]. Acta material composite sinica, 2018, 35(6):36-43.)
- [15] 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稠作用[J]. 混凝土, 2013(11):41-46.
(Lü Shenghua, SUN Ting, MA Yujuan, et al. Regulation of grapheme oxide on microstructure of hydration crystals of cement composites and its impact on reinforcing toughenss[J]. Concrete, 2013(11):41-46.)
- [16] LU Liulei, OUYANG Dong. Properties of cement mortar and ultra-high strength concrete incorporating graphene oxide nanosheets[J]. Nanomaterials, 2017, 7(7):187.
- [17] 雷斌,邹俊,饶春华,等. 氧化石墨烯对再生混凝土改性试验研究[J]. 建筑结构学报, 2016, 102(6):24-28.
(LEI Bin, ZOU Jun, RAO Chunhua, et al. Experimental study on modification of recycled concrete with graphene oxide[J]. Journal of building structures, 2016, 102(6):24-28.)
- [18] 桂强,秦敏峰,李克非. 水泥基材料气体渗透性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(10):1500-1510.
(GUI Qiang, QIN Minfeng, LI Kefei. Recent research development on gas permeability of cement-based materials[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2015, 43(10):1500-1510.)
- [19] VILLAR M V, MARTÍN P L, ROMERO F J, et al. Gas and water permeability of concrete[J]. Geological society, 2015, 415(1):59-73.
- [20] 袁小亚. 石墨烯的制备研究进展[J]. 无机材料学报, 2011, 26(6):561-570.
(YUAN Xiaoya. Progress in preparation of graphene[J]. Journal of inorganic materials, 2011, 26(6):561-570.)
- [21] 胡耀娟,金娟,张卉,等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用[J]. 物理化学学报, 2010, 26(8):2073-2086.
(HU Yaojuan, JIN Juan, ZHANG Hui, et al. Graphene: synthesis, functionalization and applications in chemistry[J]. Acta physico-chimica sinica, 2010, 26(8):2073-2086.)
- [22] 黄海平,朱俊杰. 新型碳材料-石墨烯的制备及其在电化学中的应用[J]. 分析化学, 2011, 39(7):963-971.
(HUANG Haiping, ZHU Junjie. Preparation of novel carbon-based nanomaterial of graphene and its applications for electrochemistry[J]. Chinese journal of analytical chemistry, 2011, 39(7):963-971.)
- [23] 邓尧,黄肖容,邬晓龄. 氧化石墨烯复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(15):84-87.
(DENG Yao, HUANG Xiaorong, WU Xiaoling. Review on graphene oxide composites[J]. Materials review, 2012, 26(15):84-87.)

(责任编辑:杨永生 英文审校:刘永军)