

氧化石墨烯对水泥砂浆抗碳化性能的影响

李娟, 徐奕铭, 王超锐, 龚静, 谭富微*

武汉轻工大学土木工程与建筑学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年1月9日; 录用日期: 2026年2月1日; 发布日期: 2026年2月13日

摘要

为评估氧化石墨烯(GO)对水泥砂浆力学性能与长龄期抗碳化能力的影响, 本文在固定水灰比与砂胶比条件下设置不同GO掺量砂浆, 开展标准养护抗压强度试验与加速碳化试验, 并结合XRD、FTIR和SEM对碳化产物及微观形貌进行表征。结果表明, 适量GO可提高砂浆早期与28 d抗压强度, 并呈现“适量最优、过量回落”的掺量效应, 其中0.05%掺量组(P05)在28 d抗压强度由对照组的50.74 MPa提升至54.58 MPa(提高约7.6%), 表现最优。同时GO能有效降低碳化深度与碳化系数, 显著抑制碳化前沿推进。碳化龄期强度整体随暴露时间增加而上升, 但GO组的强度增益幅度相对减小, 说明GO降低了碳化导致的二次致密化程度。微观分析显示, 掺GO后碳酸盐特征相对减弱, 碳化产物更倾向于在裂缝等局部区域富集而非在基体内广泛沉积, 表明GO主要通过孔结构致密化与传输路径增曲折度提升砂浆抗碳化性能。综合力学与耐久性表现, 本研究条件下0.05%左右为更优掺量区间。

关键词

氧化石墨烯, 水泥砂浆, 加速碳化, 碳化深度, 微观表征

The Influence of Graphene Oxide on the Carbonation Resistance of Cement Mortar

Juan Li, Yiming Yu, Chaorui Wang, Jing Gong, Fuwei Tan*

School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan Polytechnic University, Wuhan Hubei

Received: January 9, 2026; accepted: February 1, 2026; published: February 13, 2026

Abstract

To evaluate the influence of graphene oxide (GO) on the mechanical properties and long-term carbon-

ation resistance of cement mortar, mortar mixtures incorporating different GO dosages were prepared under a fixed water-to-cement ratio and sand-to-binder ratio. Compressive strength tests under standard curing and accelerated carbonation tests were conducted, and the carbonation products and microstructural features were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that an appropriate amount of GO enhances early-age and 28-day compressive strength, exhibiting a dosage-dependent trend of “optimum at moderate dosage and reduction at excessive dosage.” Specifically, the 0.05% GO mixture (P05) achieved the best performance, increasing the 28-day compressive strength from 50.74 MPa (control) to 54.58 MPa (approximately 7.6%). In addition, GO effectively reduces carbonation depth and the carbonation coefficient, significantly suppressing the advance of the carbonation front. Although compressive strength generally increases with carbonation exposure time, the strength gain in GO-modified mortars is relatively smaller, suggesting that GO mitigates the secondary densification induced by carbonation. Microstructural observations further show weakened carbonate-related signatures after GO incorporation, and carbonation products tend to accumulate locally (e.g., near cracks) rather than depositing extensively throughout the matrix. This indicates that GO primarily improves carbonation resistance by densifying the pore structure and increasing the tortuosity of transport pathways. Considering both mechanical performance and durability, an optimal GO dosage of approximately 0.05% is recommended under the conditions investigated.

Keywords

Graphene Oxide, Cement Mortar, Accelerated Carbonation, Carbonation Depth, Microstructural Characterization

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳化是水泥基材料服役环境中最常见的耐久性劣化过程之一。外 CO_2 在湿度适宜条件下沿孔隙网络扩散进入材料内部，与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及部分 C-S-H 等水化产物发生反应并生成 CaCO_3 ，使孔溶液碱度降低并推动中性化前沿向内发展。对砂浆与混凝土而言，碳化一方面可能通过 CaCO_3 沉淀产生一定的孔隙填充效应而表现为强度上升，另一方面也可能引发脱钙、收缩与微裂缝累积等不利影响，导致材料在长期尺度上的承载力与耐久性出现复杂耦合。因此，如何在保证力学性能的同时抑制 CO_2 传输与碳化前沿推进，是提升水泥基材料服役可靠性的关键问题之一。

近年来，纳米材料改性为水泥基材料性能提升提供了新的路径，其中氧化石墨烯(GO)因其二维片层结构、较高比表面积以及丰富的含氧官能团而受到广泛关注。已有研究表明，低掺量 GO 可作为水化产物的成核位点并促进水化产物的生成与堆砌，进而细化孔结构、提升基体致密度，同时片层对裂纹扩展具有一定的偏转、桥联与屏蔽作用，从而改善抗压性能与破坏韧性[1][2]。然而，GO 的增强效应对掺量与分散状态高度敏感，在高碱与高 Ca^{2+} 环境中易发生络合与团聚并诱发流动度损失或缺陷弱化区，导致力学与耐久性结果出现波动。系统性研究指出需通过工艺与外加剂协同优化来提高分散稳定性并避免“过量回落”[3][4]。相较于力学增强机理，GO 对碳化过程的影响更具有“传输 - 反应 - 产物沉积”多环节耦合特征：GO 既可能通过致密化与增曲折度效应降低 CO_2 扩散效率，也可能改变碳化产物的沉积位置与形貌，从而进一步影响碳化推进与强度演化。但现有研究中，关于 GO 改性砂浆在中长龄期(如

56~98 d) 碳化推进规律、碳化系数变化以及“碳化深度-强度增益”的同龄期耦合关系仍缺乏可对比的系统数据, 尤其是不同 GO 掺量下碳化产物与微观形貌的证据链仍有待完善。

基于此, 本文以 GO 掺量为单因素变量, 在保持水灰比与砂胶比不变的条件下制备不同 GO 掺量水泥砂浆, 系统测试标准养护阶段的抗压强度, 并在典型加速碳化条件下记录了 3~98 d 的碳化深度与碳化系数, 同时测试碳化龄期抗压强度以揭示强度-碳化耦合规律。进一步结合 XRD、FTIR 与 SEM 对碳化产物组成及其空间分布特征进行分析, 从而阐明 GO 对 CO_2 传输路径与碳化反应推进的调控作用并确定更优掺量区间, 为 GO 改性水泥基材料的耐久性设计与工程应用提供实验依据。

2. 实验

2.1. 原材料

水泥采用淮安楚州海螺水泥有限责任公司生产的 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥。细骨料采用 ISO 标准砂, 拌合水为自来水。氧化石墨烯(GO)购自深圳烯材科技有限公司, 为工业级分散液(型号 MAGODSM20), 原始分散液固含量为 2.07%。考虑到 GO 在高碱度孔隙液中易发生片层团聚并引起流动性与强度离散, 配置好的氧化石墨烯分散液水浴超声后使用, 配合比如表 1 所示。

Table 1. Mix proportions

表 1. 配合比

组别	水泥(g)	水(g)	水灰比	砂(g)	GO 掺量(%)
P0	450	225	0.5	1350	0
P02	450	221.168	0.5	1350	0.02
P05	450	215.4199	0.5	1350	0.05
P1	450	205.8398	0.5	1350	0.1

2.2. 实验方法

按配合比称取一定质量的 GO 原始分散液, 并以部分拌合水稀释后进行水浴超声 60 min, 以降低片层团聚并提高分散稳定性。水泥砂浆试件成型与力学性能测试参照《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671-2021)进行[5]。试件尺寸为 40 mm × 40 mm × 160 mm, 脱模后在标准养护条件下养护至规定龄期, 分别测试脱模(约 1 d)、7 d 与 28 d 的抗压强度。

参照 GB/T 50082-2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》对砂浆试块进行碳化试验[6]。烘干后试样除两个相对侧面外, 其余面用锡箔纸胶带包裹。将试件放入碳化箱, 间距需大于 50 mm。二氧化碳浓度保持在 20 ± 3 , 湿度 70 ± 5 (略小于 60%), 温度 20 ± 2 。分别于 CO_2 暴露 3、7、14、28、56 和 98 d 后测定碳化深度。砂浆被分成两半, 使用切割机切除试件宽度的一半, 用锡箔纸封好切断面, 放入箱中继续碳化, 直至下一个实验期, 新鲜的表面立即喷洒 1 wt% 的酚酞乙醇。在砂浆颜色稳定后测量碳化深度, 碳化深度应精确到 0.5 mm。到碳化龄期后测碳化深度, 预留的完整试块测碳化龄期抗压强度。

3. 结果与分析

3.1. 标准养护抗压强度

由图 1 分析可得, 从提升幅度看 GO 对早期与中期强度增益更为突出: 相较 P0, P05 在 1 d 与 7 d 分

别提升约 17.18% 与 18.73%，至 28d 仍保持约 7.57% 的增益；P1 在 7d 与 28d 分别提升约 17.43% 与 6.39%，但较 P05 略有回落；P02 的增益相对温和 (28d 约 2.54%)。综合不同龄期表现，本试验条件下 GO 的“适量增强、过量轻微回落”的特征较为明显，最佳掺量区间落在 0.05% 附近。

GO 片层富含含氧官能团，可作为水化产物的成核“种子”，促进 C-S-H 等水化产物生成与堆砌，进而细化孔结构、提升基体致密度。同时二维片层对微裂纹扩展具有一定的屏蔽、偏转与桥联作用，可提高宏观承载能力并降低脆性破坏倾向。Wang 等在 GO-水泥砂浆体系中观察到低掺量 GO(0.03%)即可显著提高 28d 抗压强度，并提出 GO 对微裂纹扩展的“shield effect (屏蔽效应)”与微结构优化是关键原因[1]。Djenaoucine 等通过 TGA 等手段进一步指出，GO 可提高 28d 水化程度与 C-S-H 结构参数，并报道“最优掺量”条件下 28d 抗压强度提升约 9.02%，显示 GO 对水化进程与凝胶结构具有可测的促进作用[2]。

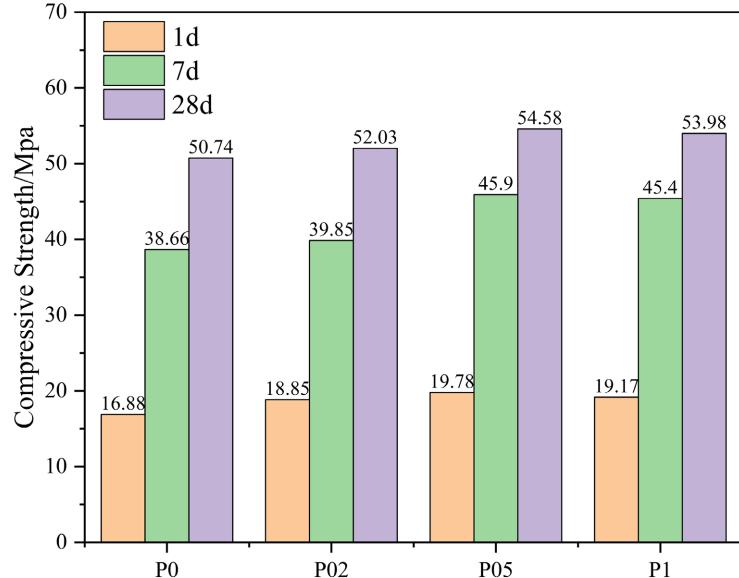


Figure 1. Strength development of cement mortar

图 1. 水泥砂浆强度发展图

GO 的增强效应对掺量与分散状态高度敏感。随着掺量提高，GO 易在高碱、高 Ca^{2+} 环境中发生络合与团聚，形成局部弱化区并诱发缺陷，导致强度增益出现平台甚至回落。此外，GO 的强吸水与增稠效应会降低体系流动性、影响水化的有效水供给与界面成型质量，从而放大强度离散。Bagheri 等的系统研究指出，在 0.01%~0.5% 掺量范围内，GO 可显著提升抗压强度并改善传输性质，但同时会降低流动度、缩短初凝时间，且当掺量超过某一阈值后性能可能出现波动，需通过分散工艺与外加剂体系进行协同优化[3]。Zhang 等也明确指出 GO 在水泥浆体中与 Ca^{2+} 络合并团聚的问题是限制其发挥增强效应的关键瓶颈，并通过聚羧酸减水剂改性来降低团聚概率、提升力学性能[4]。

3.2. 碳化深度

碳化深度用于表征 CO_2 在孔隙结构中的传输能力及其与水化产物反应造成的中性化推进程度。按 GB/T 50082 加速碳化条件 (CO_2 体积分数约 20%、温度约 20℃、相对湿度约 70%) 进行加速碳化实验后，使用 1wt% 酚酞乙醇溶液对新鲜断面显色，粉色区域对应未碳化区、无色区域对应已碳化区，可直观指示碳化前沿位置。如图 2 为水泥砂浆碳化后切面表面喷酚酞的图片，每组四个试块从左到右分别是 P0、P02、P05、P1。

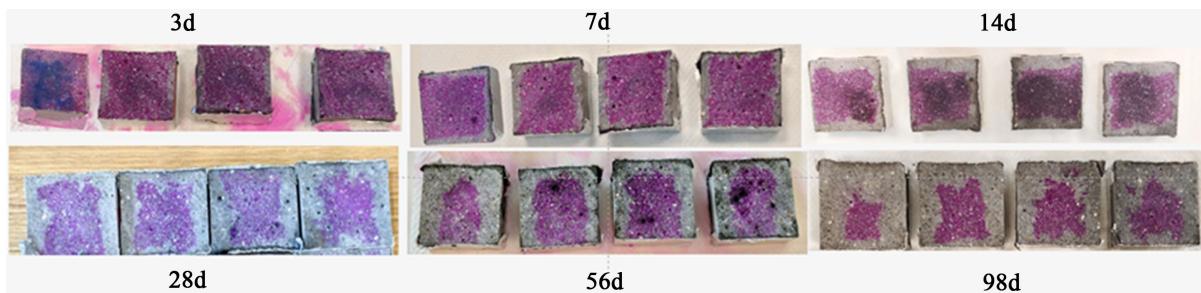


Figure 2. Carbonation images of cement mortar

图 2. 水泥砂浆碳化图片

由图 3 可见, 各组砂浆碳化深度随暴露龄期延长而增加, 且整体规律可用“碳化深度与时间平方根成正比”的经典经验关系 $x = k\sqrt{t}$ 描述。当碳化龄期为 56 天时, P02、P05、P1 相较 P0 的碳化深度分别降低约 12.5%、25.7% 与 6.2%。至 98d 该降幅进一步扩大至约 23.3%、34.8% 与 17.8%, 表明 GO 对长龄期碳化的抑制作用在中后期更为显著, 其中 0.05% 掺量(P05)表现最优。

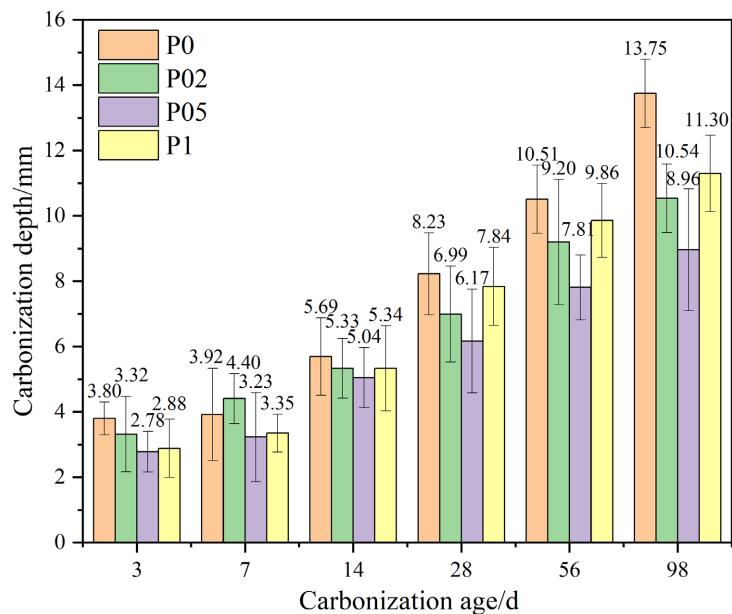


Figure 3. Carbonation depth and carbonation coefficient results of cement mortar

图 3. 水泥砂浆碳化深度图

为定量表征碳化速率, 表 2 给出了基于过原点拟合 $x = k\sqrt{t}$ 得到的碳化系数 k 。P0 的 k 为 $1.440 \text{ mm} \cdot \text{e}^{(-1/2)}$, 而 P02、P05、P1 分别为 1.202 、 1.029 、 $1.267 \text{ mm} \cdot \text{e}^{(-1/2)}$, 说明 GO 能够降低碳化速率系数。以 P0 为基准, P02 与 P05 的 k 分别下降约 16.5% 与 28.5%, P1 下降约 12.0%, 再次指向“适量最佳、过量回落”的规律。拟合优度 R^2 介于 0.845 ~ 0.968 , 说明在本试验龄期与环境下, 碳化推进仍以扩散控制为主, 采用平方根模型进行组间对比是合理的。

上述结果与已有研究对 GO 提升水泥基材料抗碳化能力的认识一致。一方面, GO 作为二维纳米片层可通过“填充 + 增曲折度”效应细化孔结构、降低连通孔比例, 从而降低 CO_2 有效扩散系数并抑制碳化前沿推进; 另一方面, GO 表面含氧官能团与 Ca^{2+} 等离子相互作用, 可促进水化产物形貌与堆砌方式优化, 使基体更致密, 间接提高抗碳化能力。

Table 2. Carbonation coefficient results
表 2. 碳化系数结果数据

碳化龄期/d	P0	P02	P05	P1
3	3.80 ± 0.50	3.32 ± 1.16	2.78 ± 0.63	2.88 ± 0.89
7	3.92 ± 1.41	4.40 ± 0.77	3.23 ± 1.36	3.35 ± 0.58
14	5.69 ± 1.19	5.33 ± 0.91	5.04 ± 0.92	5.34 ± 1.30
28	8.23 ± 1.26	6.99 ± 1.47	6.17 ± 1.59	7.84 ± 1.20
56	10.51 ± 1.04	9.20 ± 1.92	7.81 ± 0.99	9.86 ± 1.13
98	13.75 ± 1.05	10.54 ± 1.05	8.96 ± 1.86	11.30 ± 1.16
k	1.440	1.202	1.029	1.267
R ²	0.968	0.849	0.845	0.937

此外, 关于 GO 对耐久性提升的总体结论, Udumulla 等(2024)的综述指出, GO 可通过改善微结构与传输相关性质而对耐久性产生积极影响, 但其效果高度依赖分散与掺量控制[7]; Hu 等(2025)的综述同样强调, GO 对水泥基材料长期服役性能的贡献主要与孔隙/裂缝通道的削减与传输路径优化有关, 而掺量增大时分散困难与团聚风险会削弱其对孔结构的有利调控[8]。因此, 本研究中 P05 优于 P1 的现象可理解为: 在保持可加工性与分散稳定的前提下, 适量 GO 更可能实现“孔结构致密化 - 传输抑制 - 碳化减缓”的协同收益, 而更高掺量则更容易受到团聚与缺陷源的影响, 使抗碳化提升幅度下降。

就 GO 水泥砂浆的相关证据而言, 国内研究也给出了与本研究一致的趋势。董健苗等(2024)对石墨烯水泥砂浆开展快速碳化试验, 结果显示碳化龄期 56 d 时大尺寸与小尺寸石墨烯组的碳化深度分别较空白组降低 58.4% 与 38.2%, 并进一步建立了碳化深度预测模型, 说明“降低碳化深度 - 减缓碳化速率”的规律具有可重复性[9]。结合本研究表 3 中碳化系数 k 的下降以及中后期碳化深度的显著降低, 可以认为 GO 在本试验体系中主要通过微结构致密化与传输路径增曲折度降低 CO₂ 迁移效率, 从而提高水泥砂浆的长龄期抗碳化性能。

3.3. 碳化龄期抗压强度及强度 - 碳化耦合

由图 4 分析可得, 在 20% CO₂、约 70% RH 的加速碳化暴露条件下, 各组砂浆的碳化龄期抗压强度均随暴露时间延长而持续升高。说明在本试验的氧化石墨烯掺量区间内, 碳化反应带来的“结构增密或孔隙填充”效果对承载能力的正向贡献占主导, 使得碳化并未表现为力学劣化而是表现为强度增长。

分析表 3 的强度增益指标可发现, 不同 GO 掺量显著改变了“强度增长幅度”。其中强度增益为 $\Delta f(56) = f_{56} - f_0$, 增益比: $R(56) = f_{56}/f_0$ 。对这两个指标分析可得: P0 的 $\Delta f(56) = 24.13$ MPa、 $R(56) = 1.478$, 为四组中最高; P05 的 $\Delta f(56) = 13.99$ MPa、 $R(56) = 1.256$, 为四组最低。尽管 P05 在碳化 0d 时的基准强度 f_0 最高(54.58 ± 2.57 MPa), 但其后续碳化增益最小, 体现出“初始增强”与“碳化增益”并非同一机制控制: GO 可以提升标准养护阶段的强度水平, 但同时也可能降低后续碳化造成的“二次增密”幅度。

将表 2 与表 3 进行同龄期联读分析可得: 碳化龄期为 56 d 时, P0 的碳化深度为 10.51 ± 1.04 mm 且碳化系数 $k = 1.440 \text{ mm} \cdot \text{e}^{(-1/2)}$, P05 的碳化深度仅 7.81 ± 0.99 mm 且 $k = 1.029 \text{ mm} \cdot \text{d}^{(-1/2)}$, 均显著低于 P0。与此相对应, P0 在 56d 的强度水平与增益比也最高, 而 P05 最低。

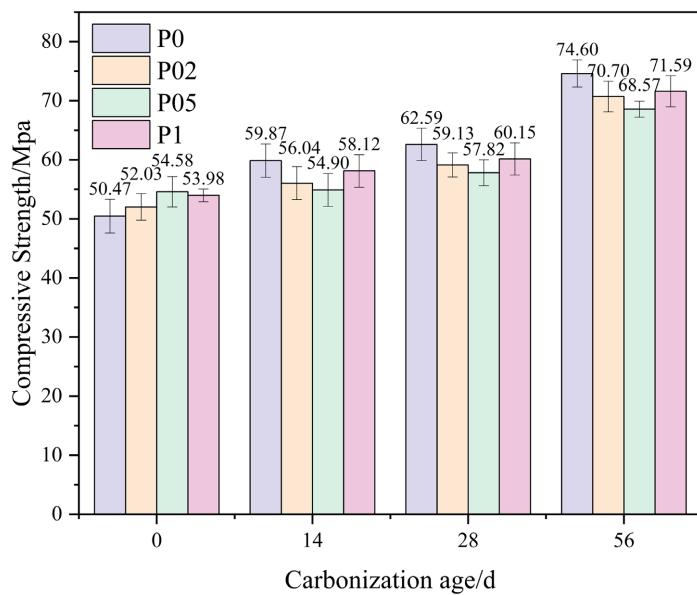


Figure 4. Compressive strength of cement mortar at different carbonation ages
图 4. 水泥砂浆碳化龄期强度

Table 3. Compressive strength and strength gain indices of mortars with different GO dosages at carbonation ages
表 3. 不同 GO 掺量砂浆的碳化龄期抗压强度及强度增益指标

碳化龄期/d	P0	P02	P05	P1
0	50.47 ± 2.85	52.03 ± 2.25	54.58 ± 2.57	53.98 ± 1.06
14	59.87 ± 2.81	56.04 ± 2.80	54.90 ± 2.79	58.12 ± 2.76
28	62.59 ± 2.74	59.13 ± 2.05	57.82 ± 2.19	60.15 ± 2.72
56	74.60 ± 2.30	70.70 ± 2.58	68.57 ± 1.36	71.59 ± 2.63
$\Delta f(56)/MPa$	24.13	18.67	13.99	17.61
$R(56) = f_{56}/f_0$	1.478	1.359	1.256	1.326

这种“碳化推进越充分、强度增益越显著”的现象说明：在未配筋砂体系中，碳化不仅是中性化过程，也可能是一种伴随 $CaCO_3$ 生成的孔结构重塑过程，其反应程度越高，越容易形成更强的“孔隙填充与致密化”效应，从而推高抗压强度。因而本研究中各组强度随碳化龄期单调上升，是“ $CaCO_3$ 沉淀填充孔隙、降低孔隙连通性与提升骨架承载能力”的宏观体现。

碳化对强度的作用在一般情形下具有“双重性”，并不必然总是增益。碳化反应一方面可通过 $CaCO_3$ 填充导致孔隙堵塞与致密化，另一方面又可能因 C-S-H 脱钙引入新的毛细孔、并伴随碳化收缩诱发微裂缝，从而对力学与耐久产生不利影响。Li 等(2023)的综述指出，碳化后孔结构演化本质上取决于“ $CaCO_3$ 填充造成的孔隙堵塞”与“C-S-H 脱钙导致的附加孔隙形成”之间的竞争关系，这也是碳化体积稳定性与潜在损伤的重要来源[10]。与微裂缝相关的耦合效应同样关键。Varzina 等(2022)系统讨论了裂缝与碳化之间的协同关系，指出裂缝会显著改变 CO_2 传输与反应边界条件，使碳化在裂缝附近更易发生并与损伤相互促进[11]。在本研究条件下，尽管样品在 56 d 内呈现净强度增益，但这种“双重效应”仍为后续微观表征(如裂缝区 $CaCO_3$ 富集、C-S-H 变化与孔结构调整)提供了重要解释框架：当碳化以“产物填充增密”为主时，强度上升当“脱钙增孔/收缩开裂”占优时，强度增益可能下降甚至转为劣化。

结合 GO 的作用, 可将强度 - 碳化耦合理解为“耐久改善与碳化增密程度”的此消彼长: GO 在表 3 中显著降低了碳化深度与碳化系数 k (以 P05 最为突出), 意味着其通过细化孔结构与提高传输阻力抑制了 CO_2 迁移与反应推进; 但与此同时, 碳化反应程度的下降也会降低 CaCO_3 生成与孔隙填充带来的二次增密幅度, 从而使 P05 呈现更小的 $\Delta f(56)$ 与 $R(56)$ 。

这并不构成矛盾, 对工程服役而言, 尤其是钢筋混凝土体系, 碳化导致孔隙液碱度下降并可能破坏钢筋钝化膜, 因而“降低碳化推进深度”本身就是耐久性收益。而碳化带来的强度增长更应被视为伴随中性化风险的副产物, 而非设计目标。综合而言, 本研究结果提示 0.05% 附近 GO 掺量能够在维持较高基准强度的同时显著抑制碳化推进, 使材料在强度保持与抗碳化耐久之间实现更优平衡。

3.4. 基于孔隙率 - 扩散系数模型的理论计算与碳化系数对比

加速碳化试验结果表明, 砂浆碳化深度随时间平方根增长可用经验式 $x = k \sqrt{t}$ 拟合, 且各组拟合优度较高, 表明在本试验阶段碳化推进以扩散控制为主。在扩散控制框架下, 碳化系数 k 可视为“传输能力”与“反应缓冲能力”共同作用的表观参数。为将试验拟合结果与孔结构表征建立可比性, 本文引入相对化处理: 在边界条件与反应缓冲能力组间差异不作为主控项时, 可近似认为

$$\frac{D_{\text{eff},i}}{D_{\text{eff},0}} \approx \left(\frac{k_i}{k_0} \right)^2$$

其中下标 0 表示对照组 P0。相应地, 采用孔隙率 - 扩散系数幂函数模型可得到理论预测:

$$\frac{D_{\text{eff},i}}{D_{\text{eff},0}} = \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0} \right)^m$$

$$k_{i,th} = k_0 \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0} \right)^{m/2}$$

式中 ε_i 为碳化暴露前 MIP 测得孔隙率。为保证模型在论文尺度内的可复现性与可比性, 本文采用代表性指数 $m=4$ 进行理论推算, 并以 P0 组标定消除未知系数影响, 从而聚焦于孔隙率变化对传输能力的相对贡献。表 4 汇总了碳化前砂浆 MIP 孔隙率、试验拟合碳化系数 k_{exp} 及由孔隙率模型得到的理论 k_{th} 。其中 k_{exp} 取自 $x = k \sqrt{t}$ 的过原点拟合结果。

Table 4. Porosity and theoretical comparison based on the porosity-diffusivity model
表 4. 孔隙率与孔隙率 - 扩散模型理论对比

组别	ε 孔隙率(%)	k_{exp} $\text{mm} \cdot \text{d}^{(-1/2)}$	$(k_i/k_0)^2$	k_{th}
P0	17.06	1.440	1.000	1.440
P02	16.53	1.202	0.697	1.352
P05	15.00	1.029	0.511	1.113
P1	16.73	1.267	0.774	1.385

由表 4 可见, GO 掺入导致碳化前 MIP 孔隙率总体呈下降趋势, 且 P05 组孔隙率最低(15.00%), 与其碳化系数降低最显著的现象一致。然而, 孔隙率的绝对变化幅度相对有限(15.00%~17.06%), 在 $m=4$ 的孔隙率幂函数假设下得到的 k_{th} 降幅明显小于试验 k_{exp} 的降幅, 表明 GO 对碳化抑制并非仅由“总孔隙

率减少”所决定,更可能与孔径分布细化、连通孔比例降低及孔道曲折度增加等结构拓扑效应相关,从而使CO₂有效扩散能力显著下降。这一结论与GO在水泥基体系中可发挥填充效应并提高传输路径曲折度、进而抑制CO₂迁移的认识相吻合。

3.5. 微观表征

3.5.1. XRD

各组砂浆碳化56d的XRD衍射图谱如图5所示。分析可得,对照组P0的CaCO₃特征峰整体更为突出,而掺入GO后(P02、P05、P1)CaCO₃相关峰的相对强度呈不同程度弱化,其中P05的弱化趋势更为明显。表明在相同碳化环境与龄期下,GO的引入能够有效抑制碳化反应向内推进、降低碳酸盐产物的生成,从矿物学层面支持了GO提升抗碳化性能的结论。

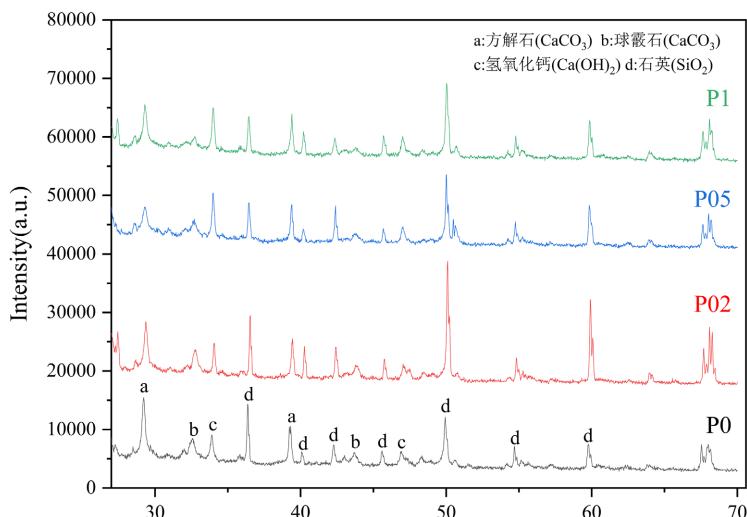


Figure 5. XRD patterns of mortars after 56 days of carbonation
图5. 各组砂浆碳化56天的XRD图

3.5.2. 红外光谱测试

水泥砂浆的FTIR谱图如图6所示,可以看出各组碳化程度差异的是1450 cm⁻¹附近CO₃²⁻的特征吸收,其增强通常对应CaCO₃等碳酸盐相的累积生成。

分析图6可得,对照组P0在1450 cm⁻¹附近的碳酸盐特征吸收更为显著,而掺入GO后该峰整体趋于减弱,其中P05的减弱更为明显,说明GO在0.05%掺量下能够有效抑制碳酸盐产物的累积生成,从而在分子键振动层面印证其“减缓碳化推进”的作用。

碳化过程中CaCO₃的生成与富集会逐渐形成阻滞层并限制CO₂继续向内扩散,使碳化反应呈现明显的扩散受限特征(Kalkreuth等,2024)[12];而GO作为二维纳米片层在水泥基体系中可通过改善微结构与降低扩散通道连通性来提升耐久性、削弱CO₂等侵入性介质的传输效率,从而降低碳化产物的形成速率与累积程度(Udumulla等,2024)[7]。

3.4.3. SEM形貌对比

从形貌上看,P05碳化56d的SEM显示基体整体更为致密(图7),片状水化产物堆叠较紧密,孔隙与疏松区相对较少。碳化产物更倾向于沿裂缝及其邻近区域富集,可见细小针束状或花簇状沉积优先生长在裂缝边界并对裂缝产生“填充-搭桥-封堵”的形貌特征。这种“裂缝优先沉积”的现象与裂缝作为CO₂快速传输通道、碳化在裂缝附近更易发生认识一致(Varzina等,2022)[11]。

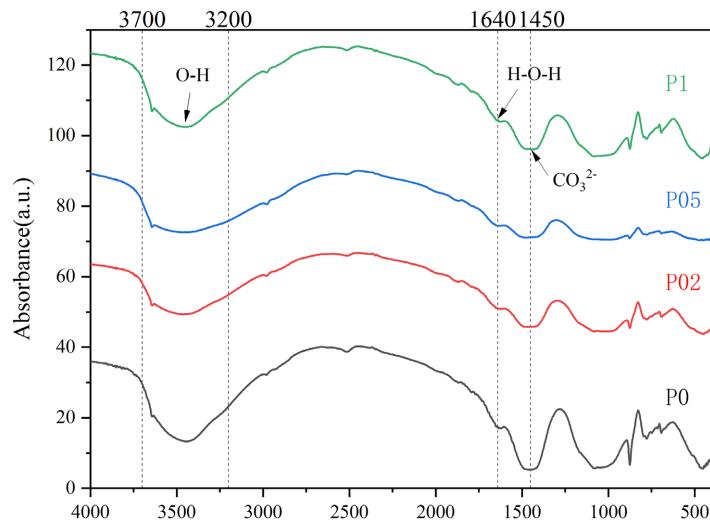
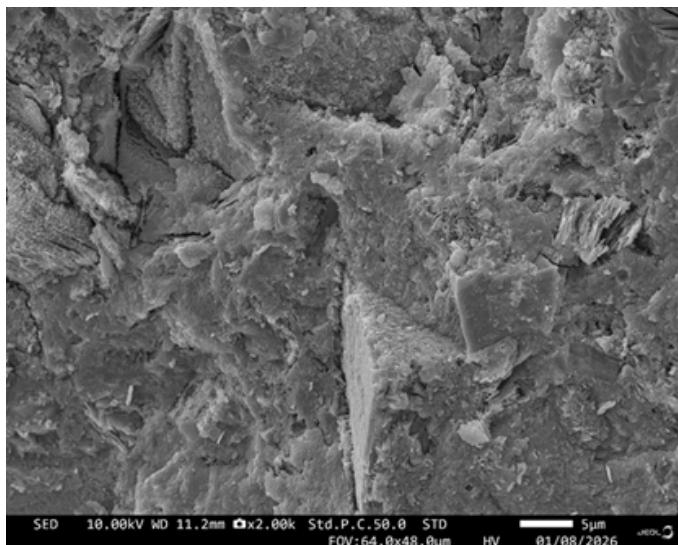


Figure 6. FTIR spectra of mortars after 56 days of carbonation

图 6. 各组砂浆碳化 56 天的 FTIR 图

Figure 7. SEM micrographs of the P05 specimen after 56 days of carbonation
图 7. P05 碳化 56 天的 SEM 图

已有针对 GO 的研究指出, GO 可作为 CaCO_3 成核位点促进碳酸钙在裂缝处有序沉积, 从而表现出裂缝“自愈合式”填充特征(Gong 等, 2023) [13]。这些文献证据与本研究中 P05 的“碳酸钙沿裂缝集中生长”形貌相互印证, 说明 GO 在 0.05%掺量下更可能通过细化孔结构、提高曲折度来抑制 CO_2 向基体内部扩散, 使碳化反应更局限于裂缝等高通量通道, 从而体现更好的抗碳化作用(Jiang 等, 2018) [14]。

相对而言, P0 碳化 56 d 的 SEM 显示基体更为疏松(图 8), 颗粒状沉积分布更为广泛, 高倍图可见大量细小球形颗粒与团聚体不仅出现在裂缝附近, 也普遍散布于基体表面与孔隙边界。这种广泛分布的碳化产物形貌通常意味着 CO_2 能够更容易通过连通孔隙向内部迁移并在更大反应界面上持续生成 CaCO_3 。因此, 将 P05 与 P0 对比可以得到与宏观碳化深度一致的微观结论: GO 使碳酸钙更倾向于在裂缝等局部通道富集并封堵, 而非在基体内广泛生成, 从而削弱 CO_2 的有效传输与反应推进, 表现出更优的抗碳化能力。

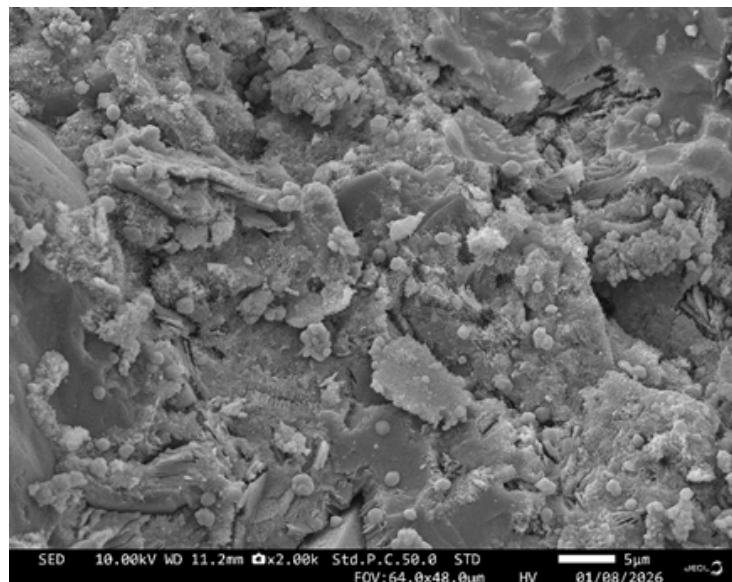


Figure 8. SEM micrographs of the P0 specimen after 56 days of carbonation
图 8. P0 碳化 56 天的 SEM 图

4. 结论

在相同原材料与配合比条件下($w/c = 0.50$, 砂/水泥 = 3.0), 本文围绕氧化石墨烯(GO)对水泥砂浆力学性能与抗碳化性能的影响开展了加速碳化试验与多尺度表征分析, 并结合碳化深度拟合参数与微观证据链对作用机理进行了归纳。基于试验结果与分析, 得到如下主要结论:

- (1) 在固定 $w/c = 0.50$ 与砂/水泥 = 3.0 条件下, GO 对水泥砂浆抗压强度呈现“适量增强、过量回落”的掺量效应, 综合不同龄期强度表现, 更优掺量区间位于 0.05% (P05)附近。
- (2) 在加速碳化条件(CO_2 体积分数约 20%、温度约 20℃、相对湿度约 70%)下, 各组碳化深度随龄期增长并满足 $x = k\sqrt{t}$ 规律; 掺 GO 可显著降低长龄期碳化推进, 其中 P05 在 56 d 与 98 d 的碳化深度相较 P0 分别降低约 25.7%与 34.8%, 且抑制作用在中后期更为突出。
- (3) GO 能够有效降低碳化速率系数 k : 对照组 P0 的 $k = 1.440$, 而 P05 降至 $k = 1.029$ (下降约 28.5%), 表明 GO 通过削弱 CO_2 有效传输与反应推进速率, 提高了砂浆抗碳化能力。
- (4) 微观表征结果表明, 掺 GO 后碳酸盐生成与沉积规模受到抑制: XRD 中对照组 $CaCO_3$ 特征峰更突出, 而 GO 组(尤其 P05) $CaCO_3$ 相关峰相对减弱; FTIR 在 1450 cm^{-1} 附近的 CO_3^{2-} 特征吸收亦呈相同趋势, 指向碳酸盐产物累积减少。
- (5) SEM 观察显示, P05 基体更致密, 碳化产物更倾向沿裂缝及邻近区域富集并表现出“填充 - 搭桥 - 封堵”特征; 综合宏观规律与微观证据, GO 主要通过孔结构致密化与传输路径增曲折度降低 CO_2 有效扩散与反应可达性, 从而实现抗碳化性能提升。

参考文献

- [1] Wang, Y., Yang, J. and Ouyang, D. (2019) Effect of Graphene Oxide on Mechanical Properties of Cement Mortar and Its Strengthening Mechanism. *Materials*, **12**, Article 3753. <https://doi.org/10.3390/ma12223753>
- [2] Djenaoucine, L., Picazo, Á., de la Rubia, M.Á., Moragues, A. and Gálvez, J.C. (2024) Influence of Graphene Oxide on Mechanical Properties and Durability of Cement Mortar. *Materials*, **17**, Article 1445. <https://doi.org/10.3390/ma17061445>
- [3] Bagheri, A., Negahban, E., Asad, A., Abbasi, H.A. and Raza, S.M. (2022) Graphene Oxide-Incorporated Cementitious

- Composites: A Thorough Investigation. *Materials Advances*, **3**, 9040-9051. <https://doi.org/10.1039/d2ma00169a>
- [4] Zhang, H., Gan, X., Lu, Z., Li, L. and Lu, L. (2025) Polycarboxylate Superplasticizer-Modified Graphene Oxide: Dispersion and Performance Enhancement in Cement Paste. *Nanomaterials*, **15**, Article 419. <https://doi.org/10.3390/nano15060419>
- [5] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法): GB/T 17671-2021 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [6] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准: GB/T 50082-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [7] Udumulla, D., Ginigaddara, T., Jayasinghe, T., Mendis, P. and Baduge, S. (2024) Effect of Graphene Oxide Nanomaterials on the Durability of Concrete: A Review on Mechanisms, Provisions, Challenges, and Future Prospects. *Materials*, **17**, Article 2411. <https://doi.org/10.3390/ma17102411>
- [8] Hu, Z., Wan, Y., Duan, Y., Shi, Y., Gu, C., Ma, R., et al. (2025) A Review of the Impact of Graphene Oxide on Cement Composites. *Nanomaterials*, **15**, Article 216. <https://doi.org/10.3390/nano15030216>
- [9] 董健苗, 何其, 周铭, 等. 石墨烯水泥砂浆抗碳化试验及预测模型分析[J]. 材料导报, 2024, 38(5): 199-204.
- [10] Li, L., Liu, Q., Dao, V. and Wu, M. (2023) Dimensional Change of Cement Paste Subjected to Carbonation in CO₂ Sequestration and Utilization Context: A Critical Review on the Mechanisms. *Journal of CO₂ Utilization*, **70**, Article 102444. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102444>
- [11] Varzina, A., Phung, Q.T., Perko, J., Jacques, D., Maes, N. and Cizer, Ö. (2022) Synergistic Effects between Carbonation and Cracks in the Hardened Cement Paste. *Sustainability*, **14**, Article 8572. <https://doi.org/10.3390/su14148572>
- [12] Kalkreuth, J., Ullrich, A., Garbev, K., Merz, D., Stemmermann, P. and Stapf, D. (2023) Accelerated Carbonation of Hardened Cement Paste: Quantification of Calcium Carbonate via ATR Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, **107**, 2627-2640. <https://doi.org/10.1111/jace.19546>
- [13] Gong, P., Ren, Q., Peng, S., Mei, K., Zhang, C., Wu, Y., et al. (2023) Influence of Graphene Oxide on the Self-Healing of Cement Paste Fractures in CCUS Cementing: A Combined Analysis of Experiments and Molecular Dynamics Simulations. *Construction and Building Materials*, **404**, Article 133067. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133067>
- [14] Mohammed, A., Sanjayan, J.G., Nazari, A. and Al-Saadi, N.T.K. (2018) The Role of Graphene Oxide in Limited Long-Term Carbonation of Cement-Based Matrix. *Construction and Building Materials*, **168**, 858-866. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.082>