第 54 卷第 2 期
2026 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 2
February，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250146

硫酸盐–冻融循环下 GO 改性聚合物水泥砂浆的耐久性与微观结构演变

李少飞[1,3]，魏智强[1,2,3]，乔宏霞[1,3]，赵辛源[1,3]，葸玲玲[1,3]

(1. 兰州理工大学土木与水利工程学院，兰州 730050；2. 兰州理工大学理学院，兰州 730050；
3. 甘肃省先进土木工程材料工程研究中心，兰州 730050)

摘　要：针对硫酸盐环境下水泥基材料的耐久性问题，采用氧化石墨烯(GO)和乙烯–醋酸乙烯聚合物胶粉(EVA)分别制备了普通水泥砂浆、聚合物水泥砂浆、GO 水泥砂浆和 GO 改性聚合物水泥砂浆，通过硫酸盐–冻融循环试验，测试不同冻融循环次数下试件的相对动弹性模量、质量损失和抗压强度，采用 X 射线衍射、傅里叶红外光谱、热重、低场核磁共振、扫描电子显微镜对试件微观结构演变规律进行表征。结果表明：用 0.03%(质量分数，下同)掺量的 GO 对 4%掺量的 EVA 进行改性，得到的 G3ECM 试件抗硫酸盐冻融耐久性能最优。150 次冻融循环后 G3ECM 试件的质量损失率最小，为 3.75%，相对动弹性模量最大，为 73.95%。冻融循环 125 次后单掺 0.03%GO 的 G3CM 试件抗压强度最大，为 68.23 MPa，G3ECM 试件次之，为 62.5 MPa。GO 对水泥水化具有促进作用，EVA 对水泥水化具有延迟作用，而且具有一定的引气作用。GO 和 EVA 协同作用下具有细化孔隙、优化微观结构、提升耐久性能的作用。

关键词：氧化石墨烯；聚合物水泥砂浆；硫酸盐–冻融循环；质量损失；微观结构
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0676–13
网络出版时间：2025–11–27



水泥基材料作为用途最广、用量最大的建筑材料，被广泛应用于道路、桥梁、房屋建筑等基础设施中[1–3]。然而普通水泥基材料存在脆性大、易开裂、抗拉强度低等缺点，此外在中国西北地区，盐渍土、大温差等恶劣服役环境导致水泥混凝土结构极易出现严重的盐腐蚀和冻融损伤，甚至出现结构性破坏并最终缩短服役寿命[4, 5]。通过在普通水泥基材料中引入聚合物，有助于提高水泥基材料的黏结性能、韧性和抗拉强度、阻止裂纹扩展，耐久性得到明显改善，但聚合物材料的高温敏感性、易老化、抗压强度低等缺点限制了其进一步应用[6–8]。近年来，诸如碳纳米管、碳纳米纤维、纳米二氧化硅、氧化石墨烯(GO)等纳米材料的引入大大增强了普通水泥基材料的韧性、抗压抗拉强度，耐久性得到显著提升，成为行业内的一大研究热点[9–12]。

聚合物在水泥基材料中的应用已经十分普遍，其作为改性剂在改善水泥基材料的耐久性方面发挥着重要作用。Dai 等[13]研究了纳米 SiO_2 (NS)改性高吸水性聚合物(SAP)对混凝土抗氯离子渗透和抗冻性能的影响，结果表明 SAP 促进了 NS 的高效火山灰反应，生成了高密度的 C-S-H，且二次水化产物被 SAP 微凝胶电离吸附，使收缩孔隙致密化，降低了界面过渡区(ITZ)宽度和微裂纹扩展，从而提高了混凝土的耐久性。Ji 等[14]采用水基树脂对普通水泥进行改性，由于聚合物的低渗透性和低离子扩散率，离子浸出试验结果表明聚合物改性水泥释放到水中的离子量降低了约 20%。刘志勇等[15]基于海洋工程的高湿、高盐环境，研究了聚丙烯酸乳液(PAA)改性碱激发矿渣修补材料的抗硫酸盐耐久性能，结果表明 PAA 改性后碱激发矿渣修补砂浆的抗蚀系数大于 0.85，其抗硫酸盐侵蚀能力得到增强。

GO 作为新型纳米材料，对提升水泥基材料的耐久性效果显著。Kaur 等[16]的研究表明，由于粉煤灰活性的提高和孔隙度的降低，GO 的掺入大大提高了粉煤灰基水泥砂浆的抗硫酸盐侵蚀能力。Reddy 等[17]

收稿日期：2025–03–07。　修订日期：2025–03–29。
基金项目：国家自然科学基金(52268042，52468035)。
第一作者：李少飞(1996—)，男，博士研究生。
通信作者：乔宏霞(1977—)，女，博士，教授。

Received date: 2025–03–07.　**Revised date:** 2025–03–29.
First author: LI Shaofei (1996–), male, Doctoral candidate.
E-mail: lishaofei0202@163.com
Correspondent author: QIAO Hongxia (1977–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: Hongxia_Qiao@163.com

的研究表明：GO 通过影响水泥水化，使水泥混凝土的微观结构变得更加均匀致密，从而降低混凝土的吸水率，进而改善混凝土的耐久性。Vasudevareddy 等[18]研究发现将纳米 GO 和 SiO_2 以 1 ∶ 3 的质量比作为外加剂，改善了水泥砂浆的孔隙结构，显著提高了水泥砂浆的耐酸和耐盐性。Wang 等[19]采用石墨烯纳米片(GNPs)对水泥浆体进行改性，结果表明 GNPs 使硬化水泥浆体的孔隙尺寸变小，孔隙分布更加均匀，明显降低了硬化水泥浆体的氯离子迁移系数和迁移深度。

聚合物和 GO 均能不同程度地提升水泥基材料的耐久性。然而，聚合物的加入在不同程度上会降低水泥基材料的强度，且易于老化。GO 在水泥基材料中的分散、掺量、对水泥基材料微观结构的影响和耐久性提升等问题，仍需进一步深入研究。本研究结合聚合物和 GO 各自的优势，采用硫酸盐和冻融耦合来模拟西北地区特殊的自然环境，探讨 GO 改性聚合物对水泥基材料耐久性的影响和微观结构的演变问题。

1　实验

1.1　原材料及配合比

1) 水泥

水泥采用祁连山水泥有限公司生产的 P. II 52.5 级硅酸盐水泥，其主要技术指标如表 1 所示。

2) 粉煤灰

粉煤灰采用兰州万科源商贸有限公司生产的Ⅱ级粉煤灰，其主要化学成分如表 2 所示。

表 1　水泥主要技术指标

Table 1　Main technical indexes of cement

Cement grade	Soundness	Compressive strength/MPa		Flexural strength/MPa		Setting time/min	
		3 d	28 d	3 d	28 d	Initial set	Final set
52.5	Qualified	33.5	58.7	6.2	8.4	166	229

表 2　粉煤灰主要化学成分

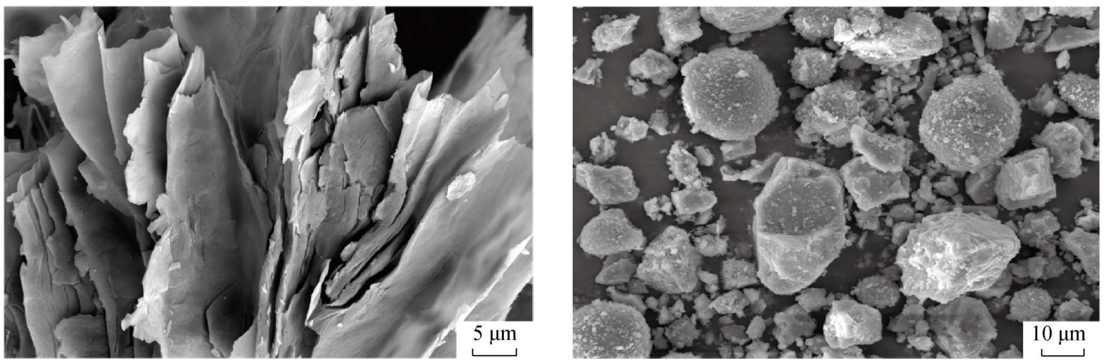
Table 2　Main chemical composition of fly ash　　*w*/%

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Alkali content	Ignition loss
60	7.57	21.02	5.46	1.39	0.36	1.11	2.69

w is mass fraction.

3) GO 和乙烯–醋酸乙烯共聚物胶粉(EVA)

GO 采用苏州碳丰石墨烯科技有限公司生产的工业级单层 GO，其主要技术指标如表 3 所示。聚合物采用可再分散 EVA，其主要技术指标如表 4 所示。从二者的扫描电子显微镜(SEM)照片(图 1)中可看出，GO 呈卷曲的层状结构，EVA 颗粒呈球形，还包含其他矿物填料。采用 Rigaku 生产的 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)和 Thermo Fisher Scientific 生产的 Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测试 GO 和 EVA 的矿物成分和官能团信息如图 2 和图 3 所示，可以看出，GO 晶层的衍射角出现在 12°左右，EVA 胶粉中包含方解石、高岭石、白云石等具有防结块作用的矿物填料。GO 片层上含有—OH 等含氧官能团，EVA 胶粉中含有 C—O—C、$—CH_3$ 等代表有效成分乙烯–醋酸乙烯酯的化学键。



(a) GO　　(b) EVA

图 1　GO 和 EVA 的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of GO and EVA

表 3 GO 主要技术指标

Table 3 Main technical indicators of GO

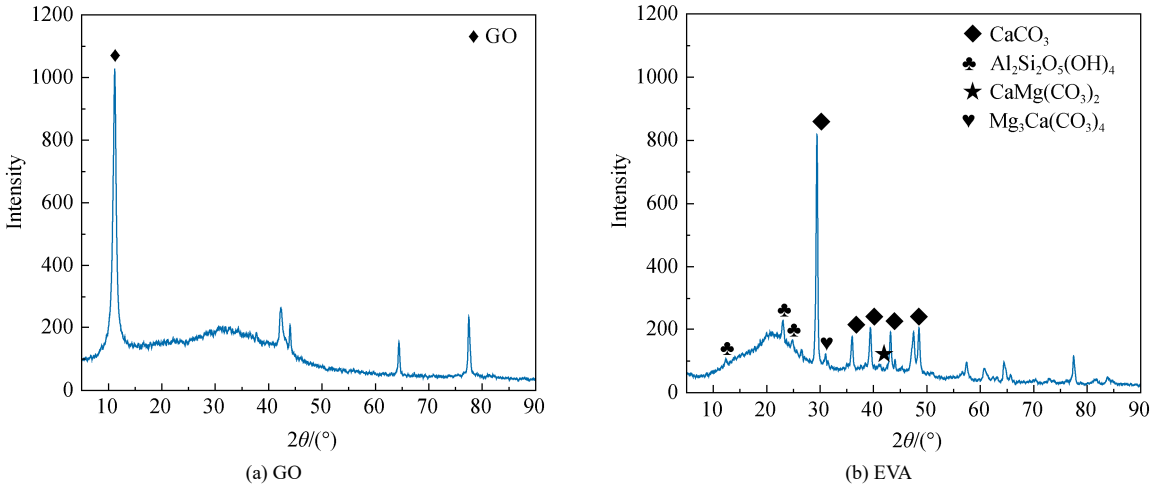
Form	Purity/%	Thickness/nm	Carbon content/%	Oxygen content/%	Sulfur content/%	Diameter/μm	Number of layers
Black powder	>95%	<1	<50	>42	<4	10–50	1–2

表 4 EVA 主要技术指标

Table 4 Main technical indicators of EVA

Form	Solid content/%	Apparent density/(g·L^{-1})	Stable system	MFFT/℃	Main particle size/μm
White powder	99±1	540±50	Polyvinyl alcohol	4	0.5–8.0

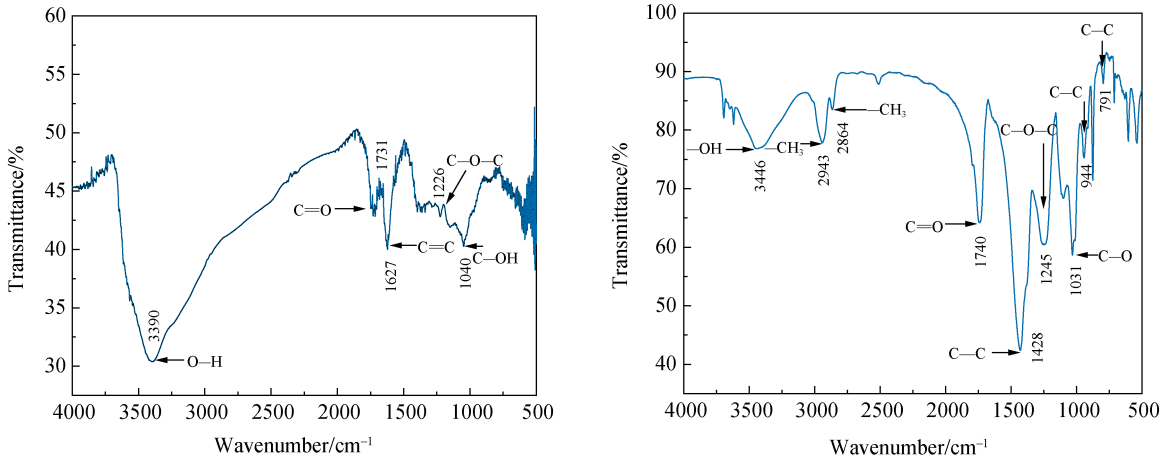
MFFT is minimum film formation temperature.



(a) GO (b) EVA

图 2 GO 和 EVA 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of GO and EVA



(a) GO (b) EVA

图 3 GO 和 EVA 的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of GO and EVA

4) 砂

砂子采用厦门艾思欧标准砂有限公司生产的 ISO 标准砂，符合《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2021)[20]要求

5) 配合比

本试验所用砂浆试件的配合比如表 5 所示，固定水胶比为 0.35，粉煤灰以质量分数 10%取代水泥。EVA 的掺量为胶凝材料的 4% (质量分数，下同)，GO 的掺量分别为胶凝材料的 0.01%、0.03%、0.05%，在包含 EVA 的试件中加入 0.01% (质量分数)的消泡剂。

1.2 试验方法

1) GO 的分散和试件制备

GO 在水泥基材料中均匀地分散是发挥其优良

特性的前提，首先按照表 4 所示的配合比称取 EVA 加入称好的拌合水中，用玻璃棒搅拌均匀。然后将称好的 GO 加入 EVA 悬浊液中，先用玻璃棒搅拌均匀，再置于磁力搅拌器上机械搅拌 5 min，最后放入超声波清洗器中超声振荡 15 min，从而得到分散均匀的 GO 改性 EVA 悬浊液。

表 5　砂浆试件配合比

Table 5　Mix ratio of mortar specimens

Specimen number	w/c	*w*(Fly ash)/%	*w*(GO)/%	*w*(EVA)/%	c/s	*w*(Defoamer)/%
OCM	0.35	10	0	0	1.0 : 1.5	0
ECM	0.35	10	0	4	1.0 : 1.5	0.1
G3CM	0.35	10	0.03	0	1.0 : 1.5	0
G1ECM	0.35	10	0.01	4	1.0 : 1.5	0.1
G3ECM	0.35	10	0.03	4	1.0 : 1.5	0.1
G5ECM	0.35	10	0.05	4	1.0 : 1.5	0.1

w/c is water to cementitious materials mass ratio; c/s is cementitious material to sand mass ratio.

将称好的水泥、粉煤灰、标准砂等置于搅拌锅内，干拌 1 min 后，将上述分散均匀的 GO 改性 EVA 悬浊液缓慢加入搅拌锅内，慢速搅拌 2 min 后快速搅拌 2 min。将搅拌好的浆体倒入 40 mm×40 mm×160 mm 的试模中振捣成型，24 h 后脱模放入标准养护室内养护至规定龄期。

2) 硫酸盐冻融循环试验

将养护 24 d 的试件移入(20±2) ℃的水中浸泡 4 d，配制 5% (质量分数)的 Na_2SO_4 溶液，采用 HC-HDK9 型混凝土快速冻融试验机进行硫酸盐冻融循环试验，试验过程参照《混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2024)[21]中的快冻法进行。

3) 强度、质量损失和相对动弹性模量

每 25 次冻融循环后，取出每组 3 个试件，擦干其表面的水分和剥落的浆体，进行相关测试。采用万能试验机进行抗压、抗折强度测试，以冻融循环前试件 28 d 的强度为参照。

采用高精度电子天平称重，按式(1)计算其质量损失率。

$$w_{ni}=\frac{m_{0i}-m_{ni}}{m_{0i}}\times 100\% \tag{1}$$

式中：w_{ni} 为 n 次冻融循环后第 i 个混凝土试件的质量损失率，精确至 0.01%；m_{0i} 为冻融循环试验前第 i 个混凝土试件的质量，g；m_{ni} 为 n 次冻融循环后第 i 个混凝土试件的质量，g。

采用 HC-U81 混凝土超声波检测仪，将检测仪探头涂抹凡士林后置于试件两端面中心，测试并计算各组试件的相对动弹性模量，如式(2)所示。

$$P_i=\frac{f_{ni}^2}{f_{0i}^2}\times 100\% \tag{2}$$

式中：P_i 为经 n 次冻融循环后第 i 个混凝土试件的相对动弹性模量，精确至 0.1%；f_{ni} 为经 n 次冻融循环后第 i 个混凝土试件的横向基频，Hz；f_{0i} 为冻融循环试验前第 i 个混凝土试件横向基频初始值，Hz。

4) XRD/FTIR/热重–导数热重分析(TG–DTG)

将冻融循环 150 次后的试件破碎，选取 5 mm×5 mm×2 mm 大小的核心碎片，在无水乙醇中浸泡 24 h 终止水化。之后放入 60 ℃的真空干燥箱中干燥 24 h，再研磨至可通过 200 目筛的粉末。采用 XRD、FTIR、TG–DTG 3 种表征手段，对制好的粉末样品进行物相组成分析。

5) 低场核磁共振(LF-NMR)测试

采用 NM-V 型真空加压饱和装置进行真空加压饱水 24 h，之后采用苏州纽迈分析仪器股份有限公司生产的 Meso MR12-060H-I 核磁共振成像分析仪进行 LF-NMR 测试，通过弛豫时间的测定得到样品中水所处的状态，基于水的弛豫信号量与水量的关系表征不同状态水的含量，间接表征孔径的分布情况。根据双组分快速交换模型[22]，弛豫信号量与被测样品孔隙度成正比，由式(3)可将横向弛豫时间 t 分布转化为孔径分布。

$$\frac{1}{t}\approx\rho_2\times\left(\frac{S}{V}\right)=\rho_2\times\frac{2}{r} \tag{3}$$

式中：t 为样品孔隙中水的横向弛豫时间，ms；ρ_2 为表面弛豫效率，ms^{-1}；r 为孔隙半径，μm；S/V 为孔隙表面积与体积之比，假设孔隙为圆柱形，则 $S/V=2/r$。

6) SEM 测试

将冻融前后 G3ECM 试件破碎，选取 5 mm×5 mm×2 mm 大小的核心碎片，在无水乙醇中浸泡 24 h 终止水化，之后放入 60 ℃的真空干燥箱中干燥

24 h，采用美国 FEI 公司 Quanta450FEG 型 FESEM 进行 SEM 测试。

2 结果与讨论

2.1 表面损伤

冻融循环过程中试件表面的损伤状况可以直观的体现其耐久性能的优劣，各组砂浆试件在 0、50、100、150 次冻融循环后的表面损伤情况如图 4 所示。由图 4 可见，在冻融循环之前，各组砂浆无裂纹、孔洞、浆体剥落等情况，外观无明显差异。50 次冻融循环后，普通水泥砂浆对照组 OCM 试件表面局部开始出现轻微的浆体剥落，骨料出现裸露情况，其他各组砂浆试件尚未出现明显变化。

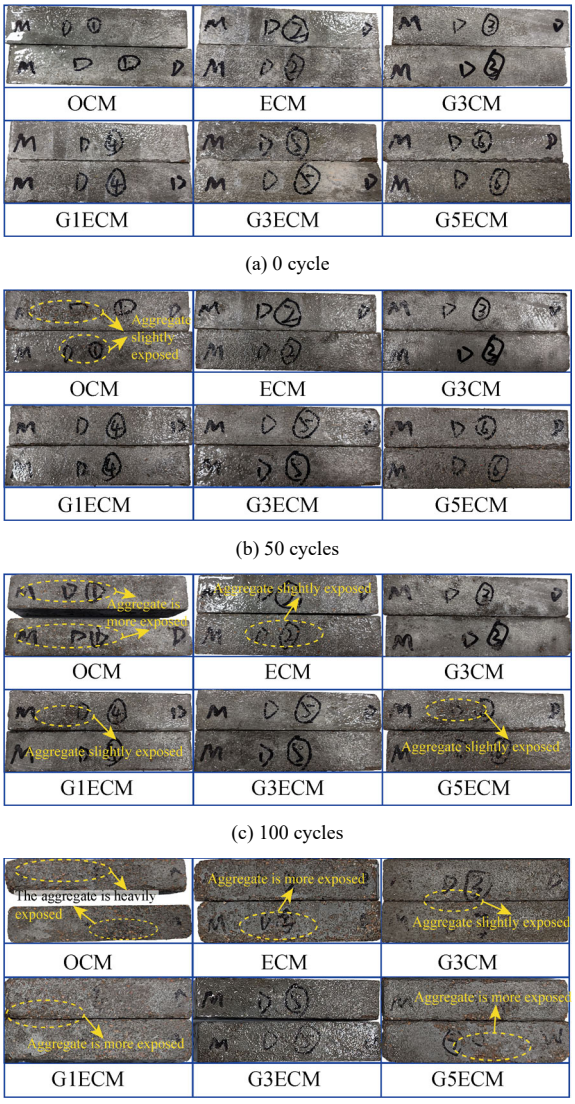


图 4 不同循环次数下各组试件表面损伤劣化情况

Fig. 4 Surface damage deterioration of each group under different freeze-thaw cycles

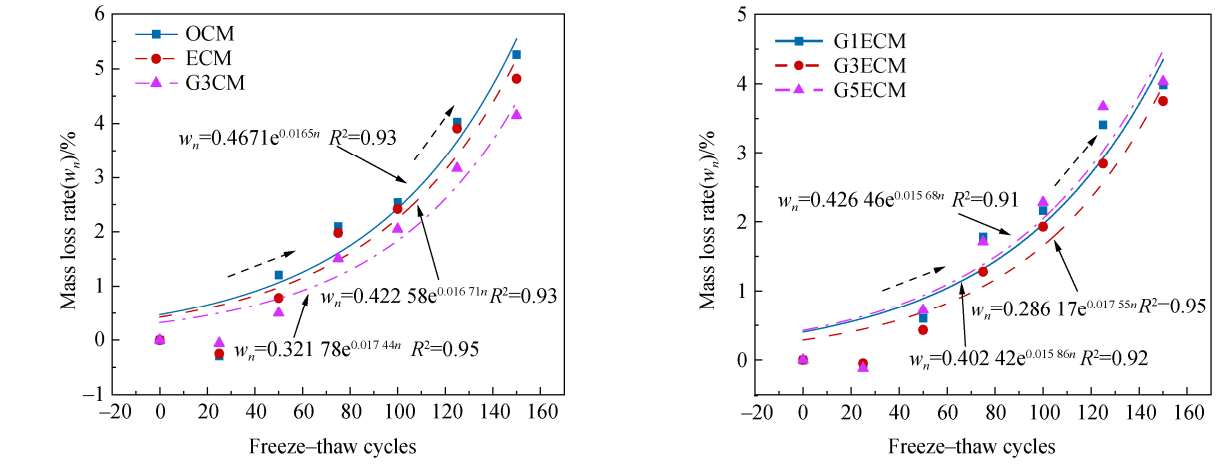
经历 100 次冻融循环后，普通水泥砂浆对照组 OCM 试件的浆体剥落面增大，大量骨料裸露在表面。单掺 4% (质量分数，下同)EVA 的 ECM 试件、复掺 0.01%GO 和 4%EVA 的改性砂浆试件 G1ECM、复掺 0.05%GO 和 4%EVA 的改性砂浆试件 G5ECM 也开始出现轻微地骨料局部剥落现象。单掺 0.03%GO 的 G3CM 试件、复掺 0.03%GO 和 4%EVA 的改性砂浆试件 G3ECM 均未出现明显变化。在 150 次冻融循环结束后，OCM 试件出现明显的体积缩小，大量浆体严重剥落，骨料裸露在外。ECM、G1ECM 和 G5ECM 试件的浆体剥落面增大，单掺 0.03%GO 的 G3CM 试件也开始出现轻微的浆体剥落，而 G3ECM 试件仍未出现明显的损伤劣化现象。

2.2 质量损失与相对动弹

通过计算每 25 次冻融循环后试件的质量损失率来表征各组试件的结构退化情况，如图 5 所示。由图 5 可见，各组砂浆试件的质量损失率随着冻融次数的增加，整体呈增长态势。然而，在第 25 次冻融循环后各组砂浆试件出现负向增长，表明此时各组砂浆试件质量增大。OCM、ECM 和 G3CM 试件质量分别增加 0.29%、0.25%、0.06%，G1ECM、G3ECM 和 G5ECM 试件质量分别增加 0.07%、0.05%、0.12%。25~100 次冻融循环过程中，各组砂浆试件质量损失率缓慢增长。100~150 次循环过程中，各组砂浆试件质量损失率急剧增长。150 次冻融循环后，OCM 试件质量损失率高达 5.26%，已经处于破坏状态。冻融循环结束后，各组砂浆质量损失率：w(OCM)>w(ECM)>w(G5ECM)>w(G1ECM)>w(G3CM)>w(G3ECM)，与 OCM 试件相比，G3ECM 试件的质量损失率能够减少 40.3%。

相对动弹性模量是反映水泥基材料耐久性的重要指标，是水泥基材料内部冻胀开裂破坏的宏观表现，能够描述水泥基材料在冻融循环过程中内部结构的损伤劣化规律[23–24]。各组砂浆试件的相对动弹性模量随冻融循环次数的变化规律如图 6 所示。随着冻融循环次数的增加，各组砂浆试件的相对动弹性模量整体呈减小态势，与质量损失率表现出相反的规律。在第 25 次冻融循环后，各组砂浆试件的相对动弹性模量略有增加。OCM、ECM、G3CM 组试件分别增加 0.79%、0.59%、0.25%，G1ECM、G3ECM、G5ECM 试件分别增加 0.39%、0.21%、0.46%。25~100 次冻融循环中，各组试件相对动弹性模量缓慢降低，第 100 次冻融循环之后，开始骤然下降。第 150 次冻融循环结束时，OCM 试件相对动弹性模量降至

56.27%，达到破坏条件。相对动弹性模量：*P*(G3ECM)>*P*(G3CM)>*P*(G1ECM)>*P*(G5ECM)>*P*(ECM)>*P*(OCM)，与 OCM 试件相比，G3ECM 试件的相对动弹性模量能够提高 31.4%。

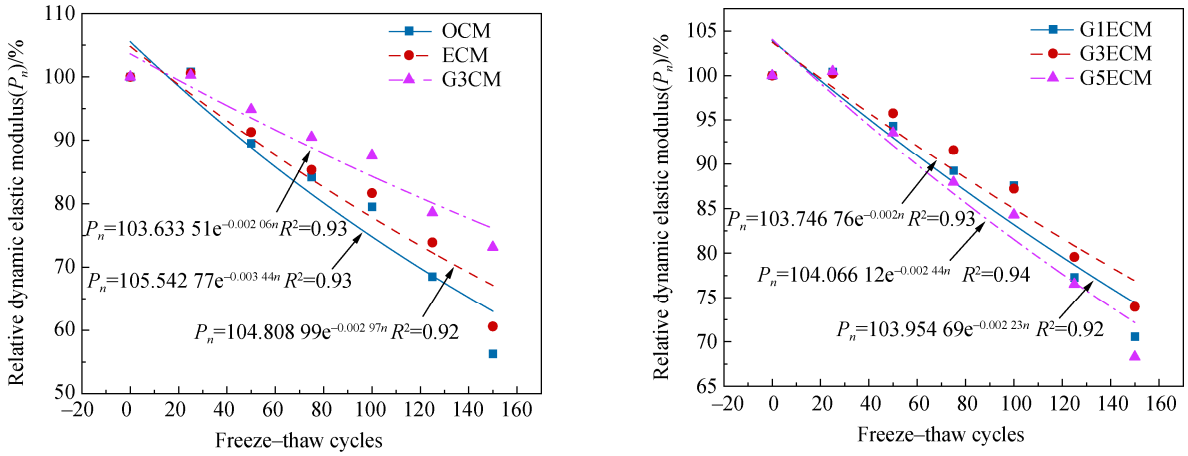


(a) Single doping of GO and EVA　　(b) Co-doping of GO and EVA

Note: n is the number of freeze-thaw cycles; R^2 is the goodness of fit.

图 5　不同冻融循环次数下各组试件的质量损失率

Fig. 5　Mass loss rate of each group of specimens under different freeze-thaw cycles



(a) Single doping of GO and EVA　　(b) Co-doping of GO and EVA

图 6　不同冻融循环次数下各组试件的相对动弹性模量

Fig. 6　Relative dynamic elastic modulus of each group of specimens under different freeze-thaw cycles

2.3　抗压强度及其衰减模型

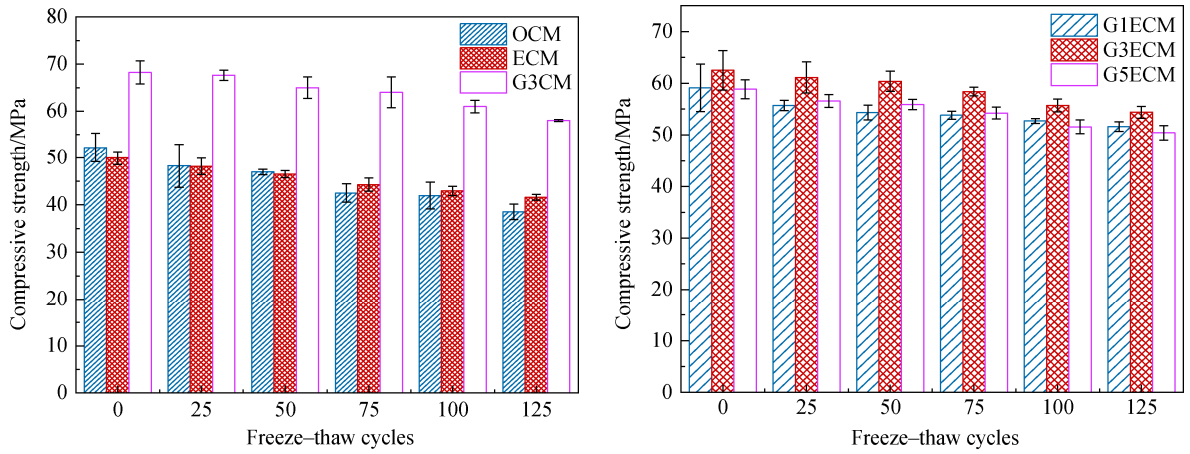
各组试件在不同冻融循环次数下的抗压强度如图 7 所示，冻融循环开始前 G3CM 试件抗压强度最大，可达 68.23 MPa，ECM 试件抗压强度最低，仅为 49.97 MPa。随着冻融循环次数的增加，各组试件抗压强度均不同程度降低。当冻融循环至 125 次时，G3CM 试件抗压强度仍为最大，可达 58 MPa。G3ECM 试件次之，为 54.38 MPa。OCM 试件抗压强度最小，仅为 38.53 MPa，与 OCM 试件相比，G3ECM 试件的抗压强度能够提高 41.1%。

根据不同冻融循环次数下的抗压强度测试数据，采用式(4)计算相对强度，来表征各组试件的损伤度。

$$F_n = \frac{F_f}{F_0} \tag{4}$$

式中：F_n 为各组试件的损伤度，%；F_f 为各组试件每 25 次冻融循环后的强度，MPa；F_0 为冻融循环前试件 28 d 的初始强度，MPa。

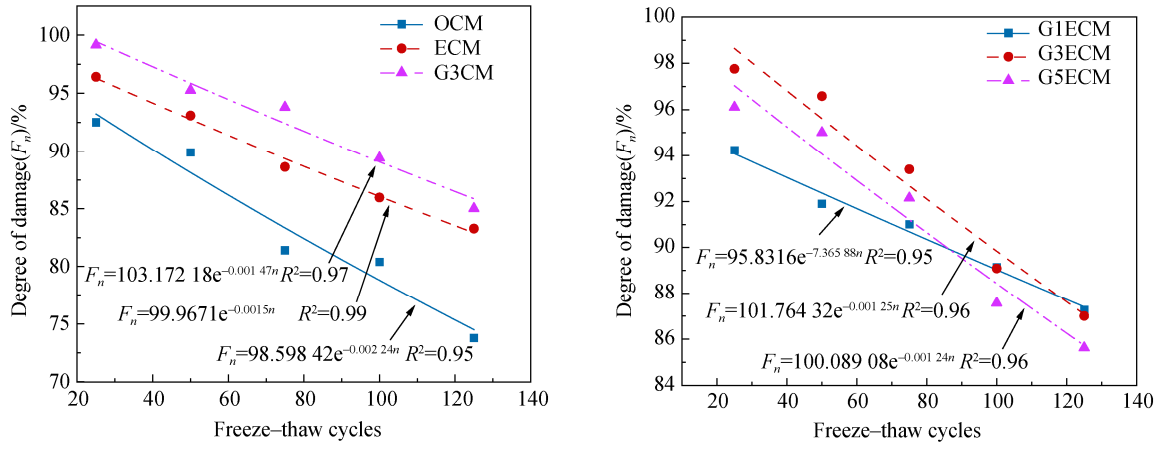
采用指数函数建立各组试件的抗压强度衰减模型如图 8 所示，能够较好地预测不同冻融循环次数下，各组试件的强度衰减规律[24]。可以清楚地看出，OCM 试件的强度衰减最为严重，而 G3CM 与 G3ECM 试件的强度衰减较轻，表现出很好的抗盐冻耐久性。



(a) Single doping of GO and EVA (b) Co-doping of GO and EVA

图 7 不同冻融循环次数下各组试件的抗压强度

Fig. 7 Compressive strength of each group of specimens under different freeze-thaw cycles



(a) Single doping of GO and EVA (b) Co-doping of GO and EVA

图 8 各组试件的强度损伤模型

Fig. 8 Strength damage model of each group of specimens

2.4 XRD/FTIR/TG

图 9 为冻融循环 150 次后 ECM、G3CM、G3ECM 组样品 XRD 谱，样品的主要特征峰由 $Ca(OH)_2$、C_2S、C_3S、$CaCO_3$ 组成。3 组样品 XRD 谱的出峰位置没有显著差异，表明 GO 和 EVA 的加入并未生成新的产物，G3CM 样品中 C_2S、C_3S 的衍射峰弱于其他 2 组，表明 GO 的加入促进了水泥水化。当掺入 EVA 时，由于聚合物的成膜效应和络合效应，对水泥水化具有延迟作用，减少了 $Ca(OH)_2$ 的生成量，因此含 EVA 2 组样品 $Ca(OH)_2$ 的衍射峰略低于单掺 GO 的 G3CM 样品。在硫酸盐冻融循环作用下，SO_4^{2-} 侵入试件内部后可与 $Ca(OH)_2$ 反应生成 $CaSO_4$，即石膏。而 $CaSO_4$ 又可与 C_3A 反应生成单硫铝酸盐，形成钙矾石(AFt)[25, 26]。通过图 9 可以看出，GO 与 EVA 协同作用下的 G3ECM 样品 AFt 衍射峰弱于其他 2 组试件，可见其对阻碍 SO_4^{2-} 的入侵和对耐久性提升具有一定的帮助。

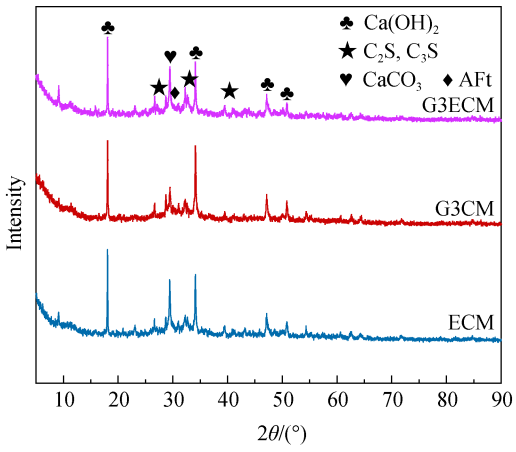


图 9 冻融循环 150 次后 ECM、G3CM、G3ECM 样品 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of ECM, G3CM and G3ECM samples after 150 freeze–thaw cycles

冻融循环 150 次后 ECM、G3CM、C3ECM 试件在 500~4000 cm^{-1} 波数范围内的 FTIR 谱如图 10 所示，其中，3640 cm^{-1} 处为 $Ca(OH)_2$ 中 O—H 键的出峰位置[27]，与未掺 EVA 的 G3CM 样品相比，掺有 EVA 的 ECM 和 G3ECM 样品在该处的峰值强度明显降低，EVA 减少了 $Ca(OH)_2$ 的形成。EVA 在水泥水化的碱性环境中发生水解，释放出的 CH_3OO^- 与水泥水化环境中的 Ca^{2+}结合形成 $Ca(CH_3COO)_2$，减少了 $Ca(OH)_2$ 生成所需的 Ca^{2+}，在一定程度上降低水泥水化程度[28]。

各组样品均存在 3500 cm^{-1} 附近的宽吸收带，是由水分子或羟基中强 O—H 键伸缩振动引起的。与 ECM 和 G3CM 样品相比，G3ECM 样品在该处的吸收峰更宽、更强，表明 G3ECM 样品中水与水化产物的结合能力更强[29]。1430 cm^{-1} 和 875 cm^{-1} 附近为 CO_3^{2-}的伸缩振动吸收峰，表明样品中有碳酸盐生成。与 ECM 样品相比，G3CM 样品 Si—O—Si 键伸缩振动峰由 975.12 cm^{-1} 移动至 986.25 cm^{-1}，G3ECM 样品移动至 983.25 cm^{-1}，说明 C-S-H 凝胶中硅氧四面体聚合物随着 GO 的掺入而增加，印证了 GO 对水泥水化的促进作用。而 EVA 的吸附作用阻碍了水泥颗粒的继续水化，使 C-S-H 凝胶减少的同时，影响其中硅氧四面体的聚合。

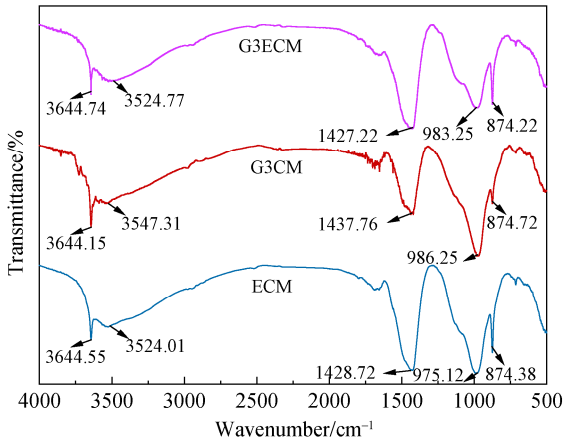


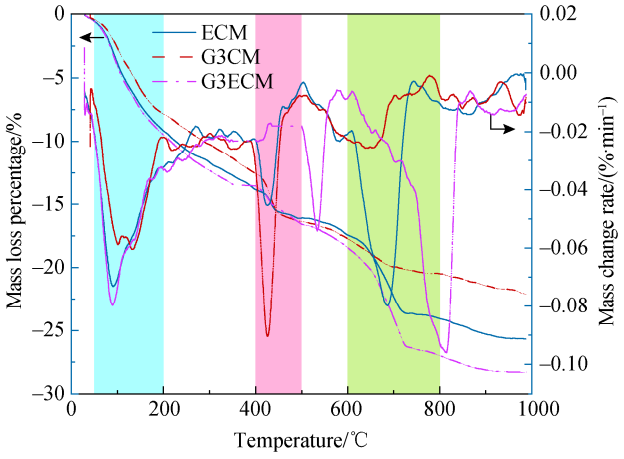
图 10　冻融循环 150 次后 ECM、G3CM、G3ECM 样品 FTIR 谱

Fig. 10　FTIR spectra of ECM, G3CM and G3ECM specimens after 150 freeze–thaw cycles

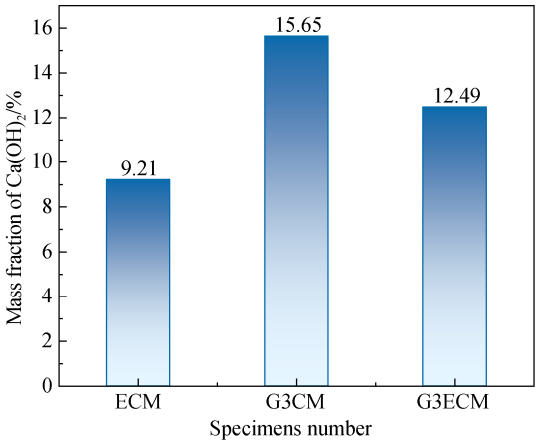
图 11 为 ECM、G3CM、G3ECM 3 组样品在冻融循环 150 次后的 TG–DTG 曲线，可以看出 3 组样品均存在 3 处质量损失。对水泥基材料而言 50~200 ℃的温度区间内的质量损失是由于 AFt 和 C-S-H 凝胶中层间水发生脱水，400~500 ℃的温度区间内的质量损失是由于 $Ca(OH)_2$ 发生分解，600~800 ℃的温度区间内的质量损失是由于 $CaCO_3$ 发生分解逸出 CO_2[30]。在 50~200 ℃的温度区间内，G3ECM 样品的峰值最大，表明在 GO 和 EVA 协同作用下可以促进 AFt 和 C-S-H 的生成量。400~500 ℃温度区间内 G3CM 的峰值大于 G3ECM，ECM 最小，说明 GO 单独存在时更有利于生成 $Ca(OH)_2$，而 EVA 存在时其成膜效应和吸附作用一定程度上阻碍了 $Ca(OH)_2$ 的结晶[31]。由于 GO 和 EVA 的加入并未生成新的产物，因而 $Ca(OH)_2$ 作为重要的水化产物之一能够直接反映体系的水化程度。根据 TG–DTG 测试结果，采用式(5)计算水化产物中的 $Ca(OH)_2$ 含量。

$$w_{CH}=\frac{(w_{500\,℃}-w_{400\,℃})\times M_{CH}}{M_H} \tag{5}$$

式中：w_{CH} 为 $Ca(OH)_2$ 质量分数，%；$w_{500\,℃}$、$w_{400\,℃}$ 分别为 500 ℃和 400 ℃时样品剩余质量分数，%；M_{CH} 为 $Ca(OH)_2$ 的分子量，取 74.1；M_H 为水的分子量，取 18.0。



(a) TG–DTG curve



(b) $Ca(OH)_2$ content

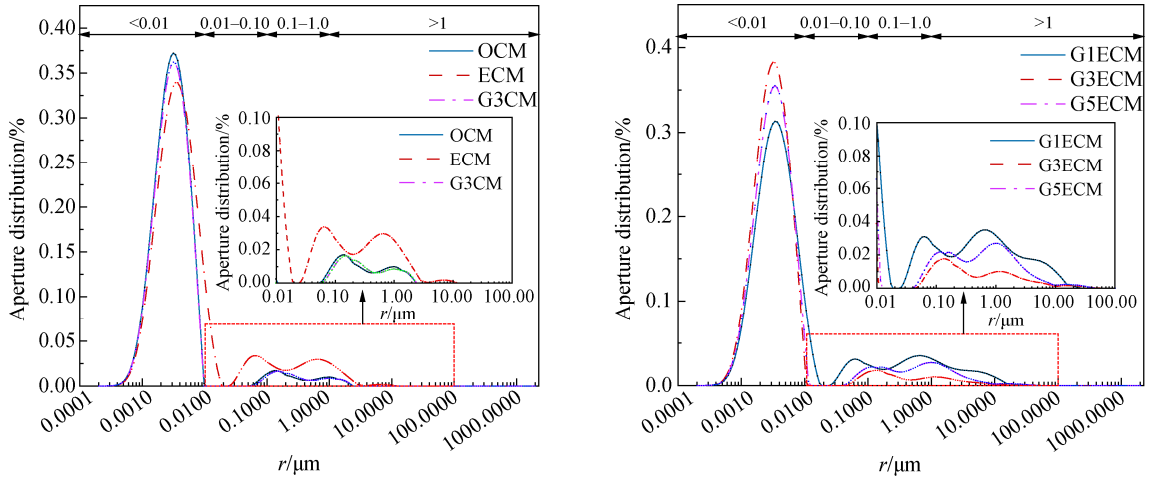
图 11　冻融循环 150 次后 ECM、G3CM、G3ECM 样品 TG–DTG 曲线和 $Ca(OH)_2$ 含量

Fig. 11　TG–DTG curves and $Ca(OH)_2$ content of ECM, G3CM and G3ECM specimens after 150 freeze–thaw cycles

2.5　LF-NMR

孔结构是影响水泥基材料耐久性的重要因素，孔径分布、孔径占比、孔隙度是描述孔结构的常用指标[32]。通过 LF-NMR 测得 150 次冻融循环结束后各组试件的孔径分布如图 12 所示，可以看到各组试件的孔径分布曲线均出现 3 个特征峰，峰的位置与强度和孔隙度密切相关。根据水泥基材料常用的孔径分类方法，将试件的孔隙分为凝胶孔(<0.01 μm)、过渡孔(0.01~0.10 μm)、毛细孔(0.1~1.0 μm)和大孔(>1 μm) 4 类[33]。

各组试件的孔径都主要集中在小于 0.01 μm 的范围内，即以凝胶孔为主，0.01~0.10 μm 和 0.1~1.0 μm 范围内的过渡孔和毛细孔次之，大于 1 μm 的大孔占比最小。然而，不同试件中 4 类孔的占比各不相同。由不同试件 150 次冻融循环后的孔径占比图可见(图 13)，G3CM 试件凝胶孔占比最大，体现了 GO 在调控水泥水化反应、调整水化产物形貌和细化微观结构方面发挥的作用。G3ECM 试件由于 EVA 的加入，产生了一些独立、封闭、不连通的气泡，使凝胶孔的占比略低于 G3CM 试件，但仍高于 OCM、ECM、G1ECM 和 G3ECM 试件。



(a) Single doping of GO and EVA　(b) Co-doping of GO and EVA

r is the aperture.

图 12　各组试件 150 次冻融循环后孔径分布

Fig. 12　Pore diameter distribution of each group after 150 freeze–thaw cycles

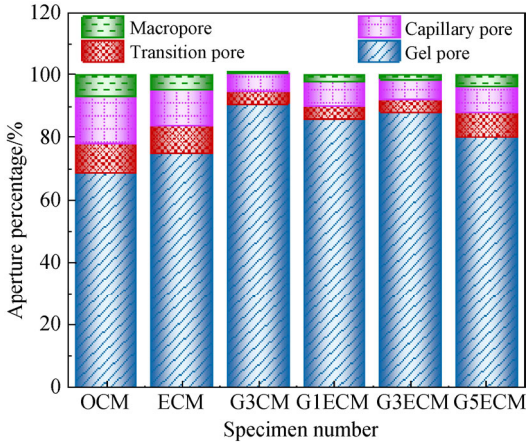


图 13　不同试件 150 次冻融循环后孔径占比

Fig. 13　Aperture ratio of different specimens after 150 freeze-thaw cycles

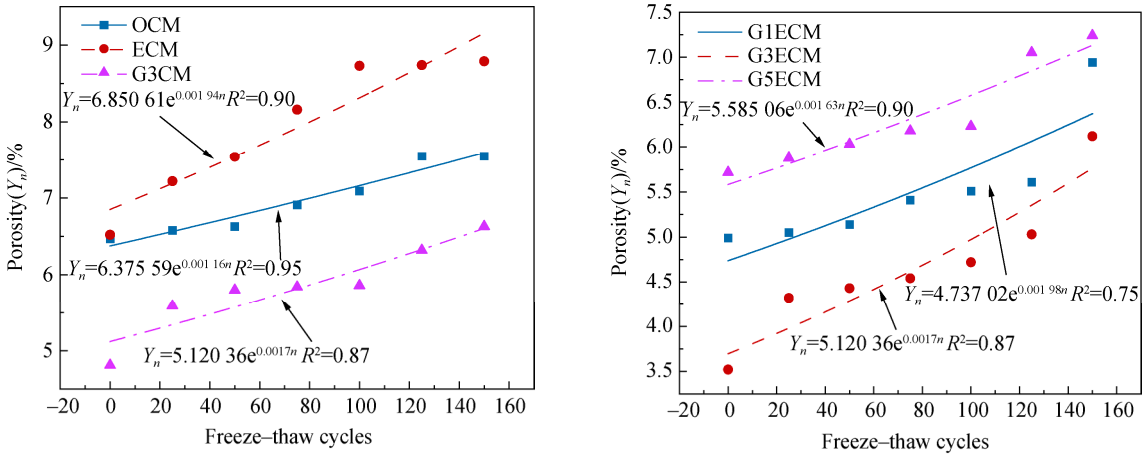
由图 14 可见，随着冻融循环次数的增加，各组试件的孔隙度均逐渐增大。在第 150 次冻融循环后，G3CM 试件的孔隙度最小，G3ECM 试件次之，ECM 试件最大。可见在 GO 与 EVA 的协同作用下，一方面水泥基材料的微观结构得到优化，另一方面 EVA 可以阻碍水分的传输，EVA 引入的气泡为孔隙内微冰的生长提供了空间，缓解了孔隙内因水分结冰和 SO_4^{2-}结晶而产生的静水压力，客观上有助于提升水泥基材料的耐久性[34]。

2.6　SEM 测试

冻融循环 150 次后各组样品的 SEM 照片如图 15 所示，可以看出 OCM 样品水化产物生长不均匀，存在较多大于 1 μm 的大孔。聚合物颗粒通过吸附在水化产物表面连接成片形成带有凸起状的聚合物膜，这些凸起直径接近聚合物颗粒直径[35–37]。ECM 样品中可以看到有大片的 EVA 膜产生，部分聚合物颗粒对孔隙起到了填充作用[38]，但仍存在较多的大孔。G3CM 样品中在 GO 纳米片的调控作用

下水化产物生长均匀，细化了孔隙使微观结构更加致密，使该组试件在强度增大的同时，也有助于耐久性的提升。G1ECM 和 G5ECM 样品在 GO 和 EVA 的协同作用下，聚合物膜比较均匀的包裹在水化产物表面，一定程度上细化了孔隙结构，但仍存在部分大孔。G3ECM 样品中，GO 的调控作用发挥到最佳，水化产物有序生长形成致密的微观结构，在 GO 和 EVA 的协同作用下，聚合物膜紧密包裹在水化产物表面，未成膜的聚合物颗粒填充在孔隙中，优化了孔隙结构，因此该组试件在硫酸盐–冻融循环作用下的耐久性提升最为明显。

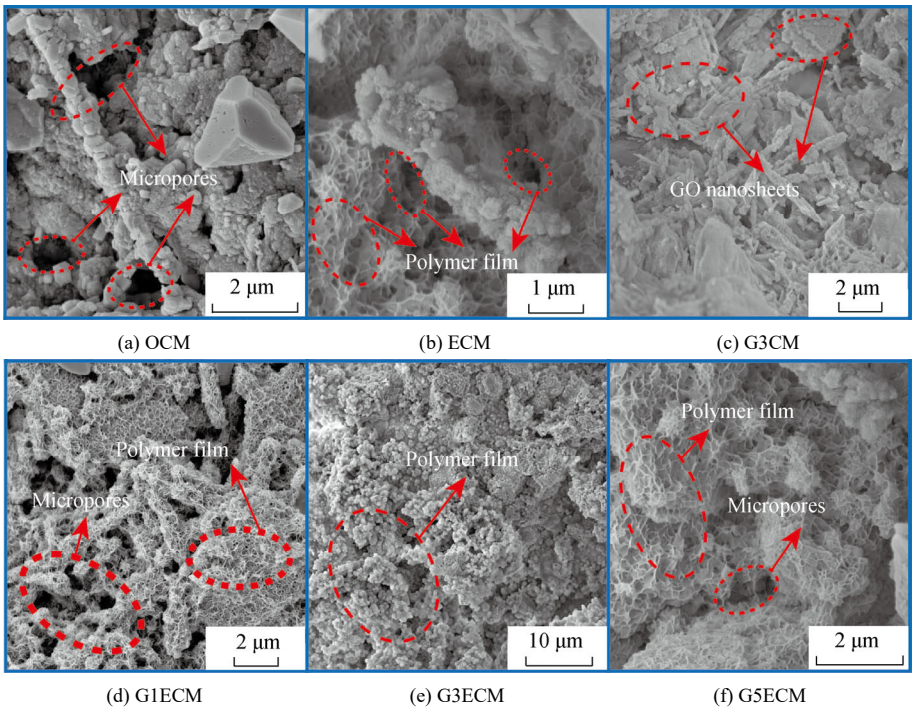
综合以上试验结果可以发现，GO 提升水泥砂浆耐久性的机理主要表现在通过其自身的大比表面积和含氧官能团为水化产物提供成核位点，促进水化产物的形成和生长，细化孔隙结构，提升力学性能等。而 EVA 提升水泥砂浆耐久性的机理主要表现为通过 EVA 颗粒的填充作用细化孔隙结构，通过 EVA 颗粒的吸附成膜效应来阻断水分和 SO_4^{2-}的化学侵蚀。二者协同作用，优势互补对能显著提升水泥砂浆的耐久性，如图 16 所示。



(a) Single doping of GO and EVA　　(b) Co-doping of GO and EVA

图 14　不同冻融循环次数下各组试件的孔隙度

Fig. 14　Porosity of each group of specimens under different freeze-thaw cycles



(a) OCM　(b) ECM　(c) G3CM

(d) G1ECM　(e) G3ECM　(f) G5ECM

图 15　冻融循环 150 次后各组试件的 SEM 照片

Fig. 15　SEM images of each group of samples after 150 freeze–thaw cycles

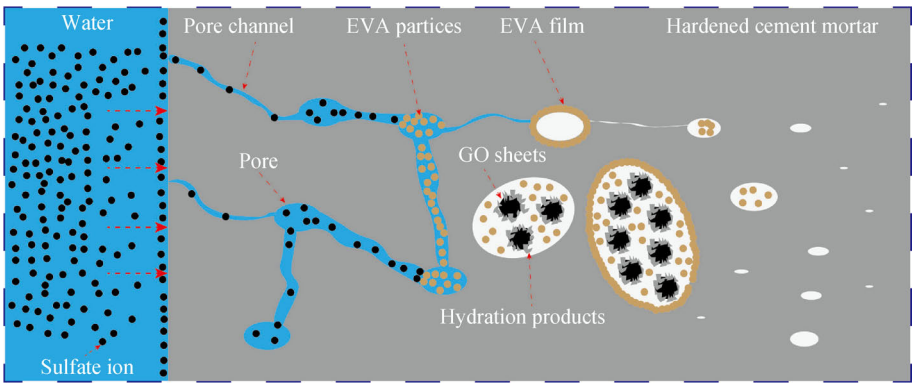


图 16 GO 改性聚合物水泥砂浆微观结构演变机理

Fig. 16 Microstructure evolution mechanism of GO modified polymer cement mortar

3 结论

1) 0.03% GO 与 4% EVA 协同作用下 G3ECM 试件耐久性提升最为明显，150 次冻融循环后试件未出现明显损伤劣化。其质量损失率最小仅为 3.75%，而相对动弹性模量最大为 73.95%。冻融循环 125 次后 G3ECM 试件的抗压强度达到 62.5 MPa，仅次于 G3CM 试件的 68.23 MPa。

2) XRD、FTIR、TG–DTG 3 种物相测试结果均说明 GO 对水泥水化具有明显的促进作用，EVA 在一定程度上延迟了水泥水化，但 GO 与 EVA 协同作用下仍能促进水泥水化，优化微观结构，阻碍 SO_4^{2-} 的化学侵蚀。

3) 0.03% GO 单掺时对孔隙结构的优化效果最好，EVA 的加入会引入一定量的气泡，但其形成的聚合物膜通过阻碍水分传输，仍能对提升耐久性起到促进作用。

4) GO 和 EVA 协同作用下，通过改善普通水泥砂浆的微观结构对耐久性的提升效果明显。本研究为西北恶劣环境下损伤劣化混凝土的修复工程提供了新思路，然而 GO 和 EVA 彼此间的作用机制尚不明朗，需要进一步深入研究。

参考文献:

[1] SAAFAN M A, ETMAN Z A, EL LAKANY D M. Microstructure and durability of ground granulated blast furnace slag cement mortars[J]. Iran J Sci Technol Trans Civ Eng, 2021, 45(3): 1457–1465.

[2] SHARMA S, KOTHIYAL N C. Comparative effects of pristine and ball-milled graphene oxide on physico-chemical characteristics of cement mortar nanocomposites[J]. Constr Build Mater, 2016, 115: 256–268.

[3] YANG J H, HAN S, WANG Q W, et al. The influence of graphene oxide on the hydration and mechanical properties of cement-based materials with low water-binder ratio[J]. Cem Concr Compos, 2024, 152: 105640.

[4] 蔡景顺, 李华, 舒鑫, 等. 提升结构混凝土耐久性的外加剂研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(3): 553–573.
CAI Jingshun, LI Hua, SHU Xin, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(3): 553–573.

[5] 王智鑫, 梅军鹏, 廖宜顺, 等. 纳米 SiO_2 与 VAE 复合改性水泥基材料的耐久性能[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(6): 687–696.
WANG Zhixin, MEI Junpeng, LIAO Yishun, et al. J Build Mater, 2023, 26(6): 687–696.

[6] GU Y C, MOHSENI E, FARZADNIA N, et al. An overview of the effect of SAP and LWS as internal curing agents on microstructure and durability of cement-based materials[J]. J Build Eng, 2024, 95: 109972.

[7] ŁUKOWSKI P, DĘBSKA D. Effect of polymer addition on performance of Portland cement mortar exposed to sulphate attack[J]. Materials, 2020, 13(1): 71.

[8] 李刊, 魏智强, 乔宏霞, 等. 纳米 SiO_2 改性聚合物水泥基复合材料早期微观结构及性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(9): 2272–2284.
LI Kan, WEI Zhiqiang, QIAO Hongxia, et al. Acta Mater Compos Sin, 2020, 37(9): 2272–2284.

[9] WANI A Y, BHANDARI M. Effect of ground granulated blast furnace slag, silica fume and nano silica on the strength & durability properties of concrete: A contemporary review[J]. IOP Conf Ser Earth Environ Sci, 2021, 889(1): 012007.

[10] SHEIKH T M, ANWAR M P, MUTHOOSAMY K, et al. The mechanics of carbon-based nanomaterials as cement reinforcement: A critical review[J]. Constr Build Mater, 2021, 303: 124441.

[11] DUA M, ZHANG Q, MERTINY P. Comparison of microwave heating of pure and functionalized graphene-nanoplatelet polymer composites: Experimental and finite element Study[J]. Carbon Trends, 2025, 19: 100481.

[12] ZABIHI N, HULUSI OZKUL M. The fresh properties of nano silica incorporating polymer-modified cement pastes[J]. Constr Build Mater, 2018, 168: 570–579.

[13] DAI X Q, SHEN A Q, LI Z N, et al. Durability performance of superabsorbent polymer incorporated concrete modified by nano-silica addition in seasonal frozen regions[J]. Mater Today Commun, 2024, 40: 109727.

[14] JI Y Y, KWAK K K, HONG D S, et al. Characterization of polymer-modified cement as a solidification agent for the radwaste[J]. Ann Nucl Energy, 2012, 43: 99–105.

[15] 刘志勇, 蒋金洋, 李洋, 等. 聚丙烯酸乳液改性碱激发矿渣修补材料的力学耐久性能和作用机理[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(2): 498–512.

LIU Zhiyong, JIANG Jinyang, LI Yang, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(2): 498–512.

[16] KAUR R, BHATROLA K, KUMAR A, et al. Durability of cementitious mortar: Incorporation of highly dispersed superplasticizer modified graphene oxide in fly ash blended mortar[J]. J Build Eng, 2023, 80: 107888.

[17] REDDY P V R K, RAVI PRASAD D. Graphene oxide reinforced cement concrete–a study on mechanical, durability and microstructure characteristics[J]. Fuller Nanotub Carbon Nanostruct, 2023, 31(3): 255–265.

[18] VASUDEVAREDDY P, CHANDRASEKHAR REDDY K. Effect of graphene oxide and nano silica on mechanical and durability properties of cement mortar[J]. Mater Today Proc, 2022, 60: 1042–1050.

[19] WANG B M, ZHAO R Y, ZHANG T T. Pore structure and durability of cement-based composites doped with graphene nanoplatelets[J]. Mat Express, 2018, 8(2): 149–156.

[20] 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 厦门艾思欧标准砂有限公司, 安徽海螺水泥股份有限公司, 浙江礼显试验仪器制造有限公司, 北京国建联信认证中心有限公司, 广西建科建设工程质量检测与评价有限责任公司, 黄河勘测规划设计研究院有限公司, 河南豫美建设工程检测有限公司等. GB/T 17671–2021 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.

[21] 中华人民共和国住房和城乡建设部 国家市场监督管理总局. GB/T 50082–2024 混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2024.

[22] 李文郁, 尹健昊, 王健, 等. 低场核磁共振技术在水泥基材料中的理论模型及应用[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(11): 2992–3008.
LI Wenyu, YIN Jianhao, WANG Jian, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(11): 2992–3008.

[23] ZHANG P, SHANG J Q, FAN J J, et al. Experimental study on the bond behavior of the CFRP plate-ECC-concrete composite interface under freeze–thaw cycles[J]. Constr Build Mater, 2022, 316: 125822.

[24] TCHETGNIA NGASSAM I L, MARCEAU S, CHAUSSADENT T. Durability of polymer modified repair mortars on concrete structures[J]. Adv Mater Res, 2013, 687: 397–402.

[25] BAO W X, YIN Y, MI W J, et al. Durability and microstructural evolution of high-performance ecological geopolymer concrete under low-pressure–salt-erosion–freeze–thaw cycling conditions[J]. Constr Build Mater, 2024, 426: 136197.

[26] NEVILLE A. The confused world of sulfate attack on concrete[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(8): 1275–1296.

[27] KONAR B B, PARIYA T K. Study of polymer-cement composite containing Portland cement and aqueous poly (methyl methacrylate) latex polymer by Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy[J]. J Macromol Sci Part A, 2009, 46(8): 802–806.

[28] BETIOLI A M, HOPPE FILHO J, CINCOTTO M A, et al. Chemical interaction between EVA and Portland cement hydration at early-age[J]. Constr Build Mater, 2009, 23(11): 3332–3336.

[29] BHOJARAJU C, OUELLET-PLAMONDON C M. Boosting cement hydration with boron nitride nanotubes[J]. Cem Concr Compos, 2025, 157: 105894.

[30] YAO Y Z, LIU C, LIU H W, et al. Deterioration mechanism understanding of recycled powder concrete under coupled sulfate attack and freeze–thaw cycles[J]. Constr Build Mater, 2023, 388: 131718.

[31] LIANG G W, NI D Y, LI H X, et al. Synergistic effect of EVA, TEA and C-S-Hs-PCE on the hydration process and mechanical properties of Portland cement paste at early age[J]. Constr Build Mater, 2021, 272: 121891.

[32] YU J Y, WANG H L, SUN X Y, et al. Characterizing connectivity and tortuosity of pore network based on LF-NMR method to assess the water permeability of white cement mortar[J]. J Build Eng, 2024, 93: 109862.

[33] JIN S S, ZHENG G P, YU J. A micro freeze-thaw damage model of concrete with fractal dimension[J]. Constr Build Mater, 2020, 257: 119434.

[34] MECHTCHERINE V, SCHRÖFL C, REICHARDT M, et al. Recommendations of RILEM TC 260-RSC for using superabsorbent polymers (SAP) for improving freeze–thaw resistance of cement-based materials[J]. Mater Struct, 2019, 52(4): 75.

[35] PENG Y, ZENG Q, XU S L, et al. BSE-IA reveals retardation mechanisms of polymer powders on cement hydration[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(5): 3373–3389.

[36] KONG X M, PAKUSCH J, JANSEN D, et al. Effect of polymer latexes with cleaned serum on the phase development of hydrating cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2016, 84: 30–40.

[37] LU Z C, KONG X M, ZHANG C Y, et al. Effects of two oppositely charged colloidal polymers on cement hydration[J]. Cem Concr Compos, 2019, 96: 66–76.

[38] LV S H, HU H Y, HOU Y G, et al. Investigation of the effects of polymer dispersants on dispersion of GO nanosheets in cement composites and relative microstructures/performances[J]. Nanomaterials, 2018, 8(12): 964.

Durability and Microstructure Evolution of Graphene Oxide Modified Polymer Cement Mortar under Sulphate–Freeze–Thaw Cycle

LI Shaofei[1,3], *WEI Zhiqiang*[1,2,3], *QIAO Hongxia*[1,3], *ZHAO Xinyuan*[1,3], *XI Lingling*[1,3]

(1. College of Civil Engineering and Hydraulic Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. College of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
3. Gansu Advanced Civil Engineering Materials Engineering Research Center, Lanzhou 730050, China)

Extended Abstract

Introduction In the northwest of China, the harsh service environment such as saline soil and large temperature difference leads to the serious salt corrosion and freeze-thaw damage of cement concrete structures, and even structural damage and eventually shortened service life. It is important to improve the durability of cement-based materials *via* introducing polymers into common cement-based

materials. However, the shortcomings of high-temperature sensitivity and low compressive strength of polymer materials limit their further application. In recent years, the introduction of nanomaterials greatly enhances the durability of ordinary cement-based materials. However, the dispersion and dosage of nanomaterials in cement-based materials and their influence on the microstructure of cement-based materials still need a further study.

Methods Combined with the advantages of polymer and graphene oxide, sulfate and freeze-thaw coupling were used to simulate the special natural environment in the northwest China. Ordinary cement mortar and ethylene vinyl acetate polymer rubber powder were prepared with graphene oxide (GO) and ethylene vinyl acetate polymer rubber powder (EVA), respectively. Polymer cement mortar, graphene oxide cement mortar and graphene oxide modified polymer cement mortar were tested for relative dynamic elastic modulus, mass loss and compressive strength under different freeze-thaw cycles by sulfate-freeze-thaw cycle test. The microstructure evolution of specimens was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier infrared spectroscopy (FTIR), derivative thermogravimetric analysis (TG-DTG), low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR), and scanning electron microscopy (SEM).

Result and discussion For 0.03% GO modified with 4% EVA cement mortar, the freezing and thawing resistance of the sample can be improved. After the sulfate freeze-thaw cycle, the maximum mass loss rate of OCM group is obtained (*i.e.*, 5.26%), and the minimum relative dynamic elastic modulus is achieved (*i.e.*, only 56.27%). The minimum of G3ECM is only 3.75%, and the relative dynamic elastic modulus reaches 73.95. After 125 freeze-thaw cycles, the compressive strength of G3CM specimen is the largest, and the OCM of blank group is the smallest. When EVA is mixed alone, the compressive strength of the specimen reduces, while the synergistic effect of GO and EVA can increase the strength. GO can obviously promote cement hydration, and EVA can delay cement hydration to a certain extent, but GO and EVA can still promote cement hydration and optimize microstructure under the synergistic effect. 0.03% GO mono-doped has an optimum effect on the optimization of pore structure, and the polymer film made of EVA can still promote the durability *via* hindering water transport.

Conclusions In this study, GO modified polymer was used to prepare GO modified polymer cement mortar. The results of sulfate freeze-thaw cycle test showed that GO and EVA could significantly improve the durability of ordinary cement-based materials *via* affecting the cement hydration of cement-based materials, optimizing the pore structure and improving the microstructure.

Keywords graphene oxide; polymer cement mortar; sulfate–freeze–thaw cycle; mass loss; microstructure