

氧化石墨烯涂覆砂增强水泥基材料抗氯离子侵蚀性能

冯甘霖^{1,2,3}, 罗盛禹¹, 罗启灵^{1,2,3,4}, 龙武剑^{1,2,3,4}

(1. 深圳大学土木与交通工程学院, 广东 深圳 518060; 2. 广东省滨海土木工程耐久性重点实验室, 广东 深圳 518060; 3. 深圳市低碳建筑材料与技术重点实验室, 广东 深圳 518060; 4. 深圳大学, 深地工程智能建造与健康运维全国重点实验室, 广东 深圳 518060)

摘 要: 氧化石墨烯(GO)的不均匀分散和团聚现象严重制约了其对水泥基复合材料孔隙结构及耐久性能的增强效果。通过将 GO 涂覆于氨基化砂粒表面, 系统研究了其对 GO 水泥基复合材料抗氯离子侵蚀性能的影响规律及机理。结果显示: 当 GO 掺量达到 0.3% (质量分数)时, 使用 GO 涂覆砂的方法, 快速氯离子迁移测试氯离子渗透深度和扩散系数分别比对照组降低了 24.8%和 18.5%。压汞法测得有害孔级(>50 nm)孔径分布降低了 36.8%。进一步的微观及物相分析测试结果表明, 采用 GO 涂覆砂对水泥基复合材料性能提升的主要原因在于对界面过渡区的优化: 一方面, 氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂通过与硅羧基的缩合反应紧密地连接到砂表面, 另一方面, GO 通过表面上的羰基或羧基和偶联剂氨基官能团之间的酰胺键共价键合, 通过此“双键效应”GO 可以稳定键合在砂表面从而改善其分散性, 并同时促进界面过渡区水化, 减少界面过渡区的缺陷和裂纹, 从而大大提高水泥基复合材料对氯离子传输的抵抗能力。

关键词: 氧化石墨烯涂覆砂; 双重键合效应; 抗氯离子侵蚀; 界面过渡区

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0505-14

网络出版时间: 2025-01-09



氯盐侵入引起的钢筋锈蚀加速是导致滨海工程钢筋混凝土结构耐久性性能劣化的重要原因之一^[1-3]。水泥基体与骨料之间的界面过渡区(ITZ)作为混凝土材料的薄弱组成部分, 其微观孔隙度、孔径分布和厚度等因素, 显著影响外部氯离子侵入扩散路径及速率, 是决定水泥基材料传输性能及耐久性能的关键^[4-6]。

近 20 年来, 已有大量试验结果证实, 将纳米材料掺入到水泥基材料中, 通过成核效应等特性增加水化硅酸钙(C-S-H)凝胶生成量及密实孔隙, 有助于提高其整体特别是耐久性能^[7-8], 其中二维纳米 GO 由于其独特的层状结构以及丰富的表面含氧官能团, 拥有高比表面积和良好的亲水分散性, 可显著改善水泥基材料纳微观孔隙结构, 降低界面过渡区整体孔隙度, 从而提高抵抗氯离子等外部侵蚀离子侵入性能^[9]。Rezakhani 等^[10]研究了外部水压对 GO 改性混凝土氯离子扩散性能的影响, 发现氯离子渗透速率随着水压和混凝土浸没深度的增加而增加。

其中 GO-矿渣协同改性混凝土在高水压下表现出更强的抗离子渗透能力(测得氯离子扩散系数相比对照组降低最高 3 倍)。Liu 等^[11]分析了 GO 增强碳纤维混凝土抗氯离子渗透性能, 发现通过掺入 GO (最佳掺量 0.03%, 质量分数)以及延长养护时间可以显著增强混凝土对氯离子侵入的抵抗力。Lu 等^[12]和 Liu 等^[13]采用了 GO-水泥浆涂覆再生骨料的方法增强混凝土 ITZ 微观结构, 发现 GO 涂层可使 ITZ 微裂纹降低 44.4%, 吸水率降低 15.1%, RCPT 试验总电荷通过量降低 63.4%, 主要原因在于 GO 的纳米填料效应阻塞了混凝土孔隙并切断了离子的迁移路径。然而, 由于强范德华力和高表面能作用, GO 在水泥基材料中仍然会存在分散不均匀以及团聚等现象, 导致 GO 对水泥基材料性能增强效应不稳定甚至反而产生局部微观缺陷。

在 GO 复合水泥基材料研究早期阶段, 主要采用超声法辅助 GO 在水溶液中的分散, 然后再将 GO

收稿日期 2024-09-03。 修订日期: 2024-09-25。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U2006223)。

第一作者: 冯甘霖(1989—), 男, 博士, 副研究员。

通信作者: 龙武剑(1977—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-09-03. Revised date: 2024-09-25.

First author: FENG Ganlin (1989—), male, Ph.D., Associate researcher.

E-mail: g-l.feng@szu.edu.cn

Correspondent author: LONG Wujian (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: longwj@szu.edu.cn

水溶液与水泥混合,但这种方法的主要缺陷在于会导致水泥浆体的工作性能显著下降,同时有研究表明 GO 在水溶液中的均匀分散状态在高碱性水泥浆体环境中并不能稳定维持^[14]。基于此,研究人员提出了使用表面活性剂辅助超声分散的方法,通过表面活性剂提供的 GO 间的空间斥力以及 GO 与溶液中离子间的空间位阻效应提高 GO 分散均匀性及稳定性,取得了一定的成效,但这种方法对于表面活性剂的选择(分子结构、表面基团、掺入量)、分散流程(超声频率、表面活性剂加入时间)等因素控制十分苛刻,同样难以保障 GO 在水泥浆体中的稳定分散^[15]。综上所述,GO 在高碱性水泥基材料中的长时稳定、均匀分散仍然是制约高性能纳米增强水泥基复合材料制备及低成本高效能应用的关键难题。

因此,本研究采用将 GO 涂覆于氨基化砂粒表

面以辅助 GO 分散的方法,在此基础上评估了其对水泥基复合材料抗氯离子传输性能的影响,并通过压汞法(MIP)、扫描电子显微镜(SEM)、能量色散 X 射线谱仪(EDS)、X 射线衍射(XRD)与热重分析(TG/DTG)等手段探究了 GO 涂覆砂对水泥基材料微观性能特别是 ITZ 的增强机制。

1 实验

1.1 原材料

1.1.1 水泥及标准矿 水泥产自于武汉华神智能科技有限公司,其等级为 PI 52.5R 型水泥,符合中国标准 GB/T 175-2007,物理性质与化学组成如表 1 和表 2 所示。标准砂产自于厦门艾思欧有限公司,采用筛分法测得砂子的细度模数为 2.36,粒度分布曲线如图 1 所示。

表 1 水泥物理性质

Table 1 Physical properties of cement

Specific surface area/(m ² ·kg ⁻¹)	ρ /(g·cm ⁻³)	Condensation time/min		Compressive strength/MPa		Flexural strength/MPa	
		Initial setting	Final setting	3 d	28 d	3 d	28 d
410	3.16	161	219	39.9	64.6	7.1	8.9

ρ is density.

表 2 水泥化学组成

Table 2 Chemical composition of cement

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
62.79	4.52	19.96	2.48	3.69	2.4	0.31	0.82	1.06

w is mass fraction.

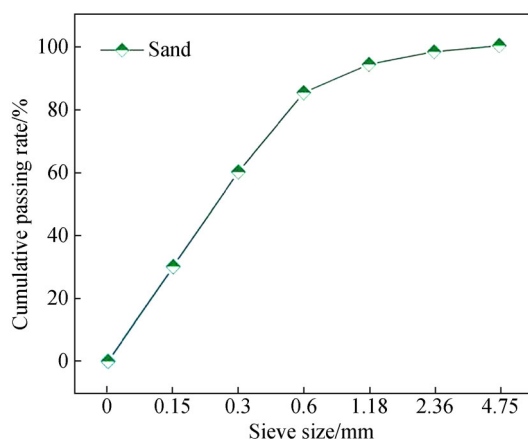


图 1 标准砂粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of fine aggregates

1.1.2 GO 分散液 GO 分散液通过超声法分散氧化石墨制得,原材料氧化石墨胶体由江苏常州第六元素公司提供,其物理性质如表 3 所示;超声过程中掺加高性能聚羧酸减水剂(PCE)辅助分散,PCE 采用西卡(中国)有限公司的 Sika TMS-YJ-1,PCE 与 GO 的

质量比为 2:1,超声功率 840 W,超声频率 20 Hz,连续超声时长为 2 h,制得 GO 分散液通过原子力显微镜表征呈现厚度为 1.365 nm 的不规则形状。

表 3 氧化石墨物理性质

Table 3 Physical properties of graphite oxide

Solid content/%	Viscosity	pH value	Absorption ratio (A230/A600)	Carbon content/%	n(O):n(C)
42	≥2000	1.8–2.3	≥45	51	0.6

A230 is absorbance at a wavelength of 230 nanometers; A600 is absorbance at a wavelength of 600 nanometers; n is in mole.

1.1.3 GO 涂覆砂(GO-MAs) GO-MAs 制备流程如图 2 所示,具体制备方法为:1) 将 300 g 的标准砂浸入 500 mL 的 0.1 mol/L 盐酸溶液(上海国药化学试剂有限公司,36%~38%)中浸泡 2 h。用 250 mL 的去离子水(深圳市华南高科水处理设备有限公司,工业纯)多次冲洗,并在 110 °C 的烘箱中烘干 5 h。冷却至室温后,向砂中加入由 135 mL 的 70%乙醇(上海麦克林生化科技有限公司,药用级 99.5%)和 15 mL 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(深圳市优里生物科技有限公司提供,YS124657)组成的溶液(体积比为 9 : 1)。将混合物搅拌并加热至 70 °C,保持 1 h。将砂在 70 °C 的烘箱中烘干 5 h。将砂浸入室温下的 130 mL 70%乙醇溶液中,用去

离子水多次冲洗,并在 110 ℃ 的烘箱中烘干 24 h,冷却至室温得到氨基功能化的砂;2) 将制备好的 GO 分散液逐渐加入到制备好的氨基功能化砂中混合搅拌 2 h,并取上清液进行测试保证 GO 分散液中 GO 已经全部化学键合在砂骨料表面^[12,16],然后在 110 ℃ 的烘箱中烘干 24 h,冷却至室温,再用去离子水冲洗去除残余的 PCE 然后干燥,重复冲洗干燥流程 3 次即可制得 GO-MAs。值得注意的是,冲洗 GO-MAs 第 3 次的时候,取冲洗残留液进行了总有机碳(TOC)测试,根据测得总有机碳含量以及所使用 PCE 分子碳含量换算 PCE 是否全部被去除,结果发现制得的 300 g GO-MAs 仍会有至多 48 mg PCE 残留于 GO-MAs 中。在本研究中将 GO-MAs 直接加入到水泥基材料中的传统方法,称

为 GO-TMs。

1.2 配合比

为了探究 GO-MAs 在不同 GO 掺量下对 GO 分散性以及水泥基材料抗氯离子渗透性能的影响规律,使用 GO-MAs 以及 GO-TMs 方法均设置了掺杂 GO 0.1%(质量分数,下同)、0.3%和 0.5%的组别。添加高性能聚羧酸减水剂,不仅是传统提升 GO 分散的方法^[17-18],也是为了使水泥基复合材料在混合入模时具备良好的流动性和填充性,经过多次预实验调配,减水剂掺量选择为 0.2%(水泥质量,下同),考虑制备 GO-MAs 过程中不可避免残留的 PCE 含量,采用 GO-MAs 的试块总 PCE 含量应为 0.2%~0.24%,砂胶质量比为 2.5,样品命名及配合比如表 4 所示。

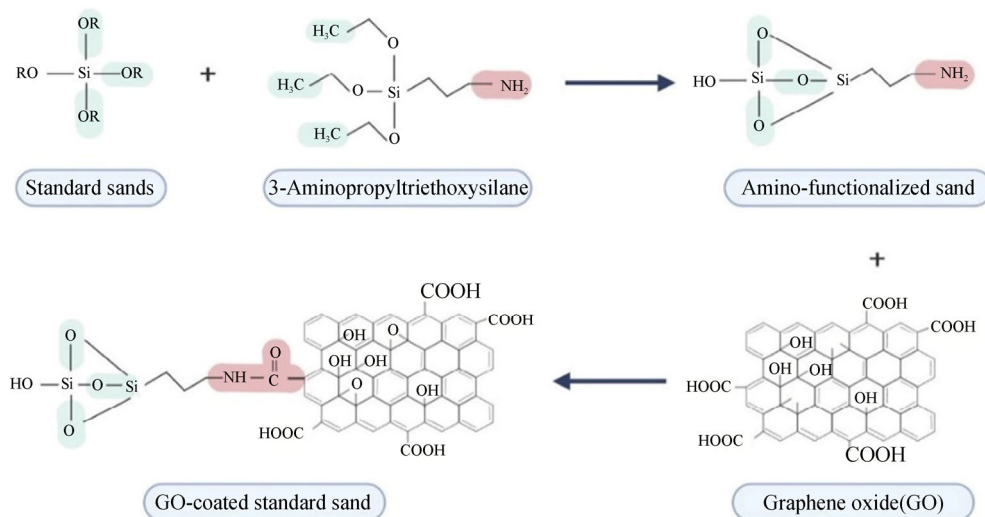


图 2 GO 涂覆砂(GO-MAs)化学基团结合流程图

Fig. 2 Chemical group binding process of GO-MAs

表 4 试样配合比

Table 4 Sample mix ratio

Samples	<i>m</i> (cement)/g	<i>m</i> (GO-Mas)/g	<i>m</i> (sand)/g	<i>w</i> (GO)/%	<i>m</i> (water)/g	W/C ratio	<i>w</i> (water reducer)/%
0.0% GO-TMs	500		1250	0	175	0.35	0.20
0.1% GO-TMs	500		1250	0.1	175	0.35	0.20
0.3% GO-TMs	500		1250	0.3	175	0.35	0.20
0.5% GO-TMs	500		1250	0.5	175	0.35	0.20
0.1% GO-MAs	500	1250 (0.1% GO, mass fraction)		0	175	0.35	0.20-0.24
0.3% GO-MAs	500	1250 (0.3% GO, mass fraction)		0	175	0.35	0.20-0.24
0.5% GO-MAs	500	1250 (0.5% GO, mass fraction)		0	175	0.35	0.20-0.24

m is in mass; W/C is water to cement ratio.

1.3 测试方法

1.3.1 快速氯离子迁移试验(RCM) 为了研究 GO-MAs 对水泥基材料抗氯离子传输性能的影响,进行了 RCM 测试。试模尺寸为 $\Phi 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$,试件在浇注成型 24 h 后将其取出并进行养护,试样

尺寸为 $\Phi 100\text{ mm} \times 50\text{ mm}$,使用式(1)计算氯离子迁移系数。

$$D_{\text{RCM}} = \frac{0.0239 \times (273 + T)L}{(U - 2)t} (X_d - 0.0238) \sqrt{\frac{(273 + T)LX_d}{U - 2}} \quad (1)$$

式中： D_{RCM} 表示水泥试样的氯离子扩散系数； U 表示试验电压差(V)； T 表示溶液平均温度($^{\circ}\text{C}$)； L 表示试样的厚度(mm)，精度为 0.1 mm； X_d 表示氯离子渗透深度的平均值(mm)，精度为 0.1 mm； t 表示测试的持续时间(h)。

1.3.2 自然氯离子扩散试验 自然氯离子浸泡扩散试验采用 100 mm×100 mm×100 mm 试块，24 h 拆模后转移到 20 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度不低于 95%的养护室，28 d 养护龄期。为确保氯离子为一维扩散，除纵向表面以外的所有表面均用 1 mm 左右的环氧树脂封严，待环氧树脂充分凝固后，再加入质量分数为 3% 的氯化钠(深圳赛尔玛生物技术有限公司提供，分析纯)溶液，经浸泡 30、60、90、120 d 后取出试样，置于 45 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中干燥，然后通过含氯离子的腐蚀样品进行分层采样，分别采集 0~6、6~12、12~18、18~24、24~30 mm 粉末、之后通过 250 μm 方孔筛进行筛分。通过水溶萃取法测定水泥试样内部的游离氯离子浓度，其方法为：将粉体质量 0.2 g，准确到 0.001 g，再将 20 mL 去离子水用吸管抽吸至塑料瓶中，加入稳定液摇匀后放置 72 h，采用快速氯离子含量测定仪对自由氯离子的含量进行检测。

1.3.3 MIP 为了表征 GO-MAs 水泥基复合材料微观孔隙分布特征，进行 MIP 实验，测试采用的仪器为 Autopore IV 9510(美国麦克仪器公司)，设置 200 MPa 的最大压力。制样具体流程为：1) 准备样品：实验样品由 15 mm×15 mm×15 mm 模具浇筑而成，然后使用精密切割机切成尺寸大约为 3 mm×3 mm×3 mm 的试样，确保表面光滑，无明显缺陷；2) 准备压汞仪器；3) 预处理样品：根据需要，可以对样品进行预处理，如干燥、研磨等，以确保样品表面没有水分或杂质；4) 测量压汞曲线：将样品放入压汞仪器中，逐渐增加压力，同时记录汞的体积变化。此外，由于压汞平衡时间超过 10 s，对水泥基压汞的孔分布没有明显的影响。因此将汞的压入时间设定为 10 s。

1.3.4 XRD 为了表征 GO-MAs 水泥基复合材料的微观物相组成，采用 DX 2500 型高分辨率 X 射线分析仪(丹东方圆仪器有限公司)对不同浓度的 GO-MAs 水泥基材料实验样品的水化微观产物进行分析。XRD 分析的扫描范围是衍射角在 5 $^{\circ}$ 和 70 $^{\circ}$ 之间，测试电压为 40 kV，测试电流为 40 mA，扫描步长为 0.02 $^{\circ}$ ，每步扫描时间为 0.2 s。

1.3.5 TG/DTG 为了进一步研究 GO-MAs 水泥基复合材料的水化产物高温脱水分解情况以及对水

化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体进行定量分析，通过 STA 8000 型综合同步热分析仪(美国 PerkinElmer 公司)测试硬化 GO-MAs 水泥基材料的失重曲线数据。测试粉末的粒径与 XRD 实验中使用的一致，粒径为 74 μm 。实验在氮气环境下进行，加热范围为 25~1050 $^{\circ}\text{C}$ ，速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.6 SEM 及 EDS 为了探究 GO-MAs 水泥基材料微观形貌与 ITZ，利用德国卡尔蔡司公司生产的 Sigma 300 型扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司)进行描述及分析。SEM 的图像分辨率为 1080×960 像素，工作电压设置 25 kV。EDS 测试电子束束斑大小为 5 nm，样品在测试前经研磨抛光至尽可能光滑，喷镀金钼合金导电层，成分分析误差大约为 3%。

1.3.7 Raman 光谱及 Fourier 红外光谱(FTIR) 为了验证 GO 是否通过氨基功能团成功链接至骨料表面制得 GO-MAs，进行了 Raman 光谱及 FTIR 测试分析。Raman 光谱测试采用雷尼绍 RM 3000 Raman 光谱仪(德国 Bruker Optics 公司)，激发光源为 532 nm；FTIR 测试采用 AVANCE 600MHz Fourier 红外光谱仪(德国 Bruker Optics 公司)，扫描波长范围为 600~4000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 GO-MAs 表征分析

Raman 光谱及 FTIR 测试分析结果如图 3 所示。由图 3a Raman 表征结果可见：硅砂(SiO_2)和 GO-MAs 在 486 cm^{-1} 波段存在吸收峰，这是由于骨料表面 O—Si—O 键；相较于砂骨料，GO-MAs 分别在 1350 cm^{-1} (D 带)和 1560 cm^{-1} (G 带)波段附近观测到了代表 GO 特征的吸收峰，可以证明 GO 成功附着于砂表面^[19]；此外，GO-MAs 在 2600 cm^{-1} 与 2900 cm^{-1} 波段附近发现了 2 个吸收峰，这是由于 GO-MAs 在氨基功能化过程中掺入 3-氨基丙基三乙氧基硅烷引起的。

为了进一步探究 GO 与砂骨料之间的化学连接键进行了 FTIR 测试，由图 3b 表征结果可见：776 cm^{-1} 和 1082 cm^{-1} 波段附近的吸收峰分别对应 Si—O—Si 和 Si—OH 化学基团，均为硅砂表面的主要化学键^[20]；在 GO-MAs 中，于 1520 cm^{-1} 波段附近处观察到了羟基(—OH)官能团吸收峰，这可能是由于 GO 表面富有含氧基团(—OH)造成的；值得注意的是在 1520 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 波段附近发现了 C—N 键和 C=O 键吸收峰，GO-MAs 的化学基团结合过程表

明, GO 表面的羧基($-\text{COOH}$)会与氨基功能化砂骨料的氨基($-\text{NH}_2$)发生聚合反应形成 $\text{C}-\text{N}$ 键和 $\text{C}=\text{O}$ 键, 因此, $\text{C}-\text{N}$ 键和 $\text{C}=\text{O}$ 键是 GO 修饰至砂骨料表面的关键化学基团, 从而证实了 GO 通过 $-\text{NH}_2$ 功能化后能够附着于砂骨料表面。

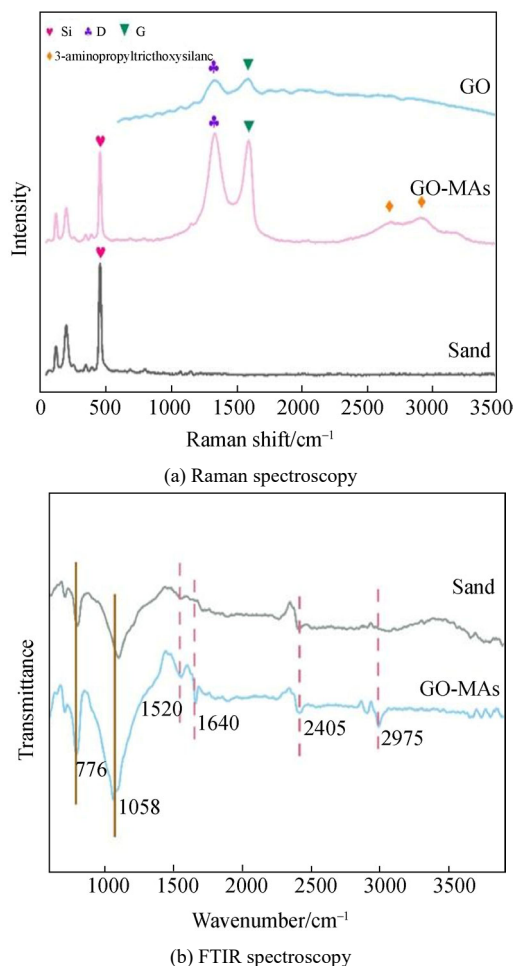


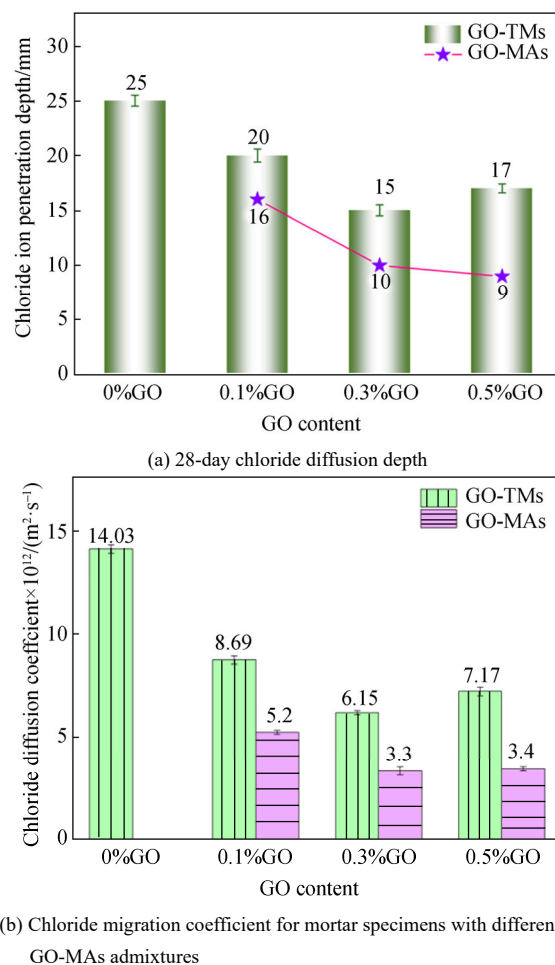
图 3 GO-MAs 表征

Fig. 3 Characterization of GO-MAs

2.2 抗氯离子侵蚀能力

为了评估 GO-MAs 对水泥基材料抗氯离子渗透性能的好坏, 进行 RCM 与氯离子自然浸泡实验, 在 GO-TMs 和 GO-MAs 2 种方法下, 不同 GO 掺量的水泥基材料氯离子渗透深度和氯离子迁移系数如图 4 所示。由图 4a 可见, 随着 GO 掺量的增加, 试件的氯离子渗透深度越来越小, GO 的掺入降低了氯离子的渗透深度, 这与 Guo 的研究结果一致^[21]。值得注意的是, 与 GO-TMs 方法相比, GO-MAs 的方法更显著地降低了试件的氯离子扩散深度。在 GO-TMs 传统处理方法下, GO 掺量为 0.1%、0.3% 和 0.5% 时, 测得水泥基材料的氯离子渗透深度分别为 20、15 mm 和 17 mm; 而在 GO-MAs 的方法下, 测得水泥基材料的氯离子渗透深度分别为 16、

10 mm 和 9 mm, 氯离子渗透深度分别降低了 10.3%、13.7%、24.8%。与 GO-TMs 相比, GO-MAs 有效降低了水泥基材料的氯离子渗透深度。



(b) Chloride migration coefficient for mortar specimens with different GO-MAs admixtures

图 4 抗氯离子侵蚀性能

Fig. 4 Resistance to chloride permeability

依据式(2)可计算出氯离子迁移系数 D_{RCM} , 其中分别为 5.2×10^{-12} 、 3.3×10^{-12} 、 $3.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 如图 4b 所示。与 GO-TMs 相比, D_{RCM} 分别降低了 10.3%、18.5%、16.2%。研究表明, GO-MAs 改性可显著提高水泥基复合材料的抗氯离子侵蚀能力, 且 GO 含量越高, 其抗氯离子侵蚀能力越强, 并在 GO 掺量为 0.3% 时达到稳定状态。此外, 在 GO-TMs 方法下, 当 GO 掺量为 0.5% 时, 发现试件氯离子渗透深度有增加的趋势, 这是过量的 GO 在水泥基体高碱性环境下的二次团聚引起的现象, 而在 GO-MAs 的方法下未发生该问题。

探究了 GO-TMs 和 GO-MAs 2 种方法对水泥基材料在氯离子自然浸泡下水泥基体内部自由氯离子浓度的分布规律, 以此评价水泥基体的抗氯离子渗透性能。图 5a~图 5d 显示了在 30、60、90 d 和 120 d 的浸泡时间内, 不同 GO 剂量的 GO-MAs 水泥基

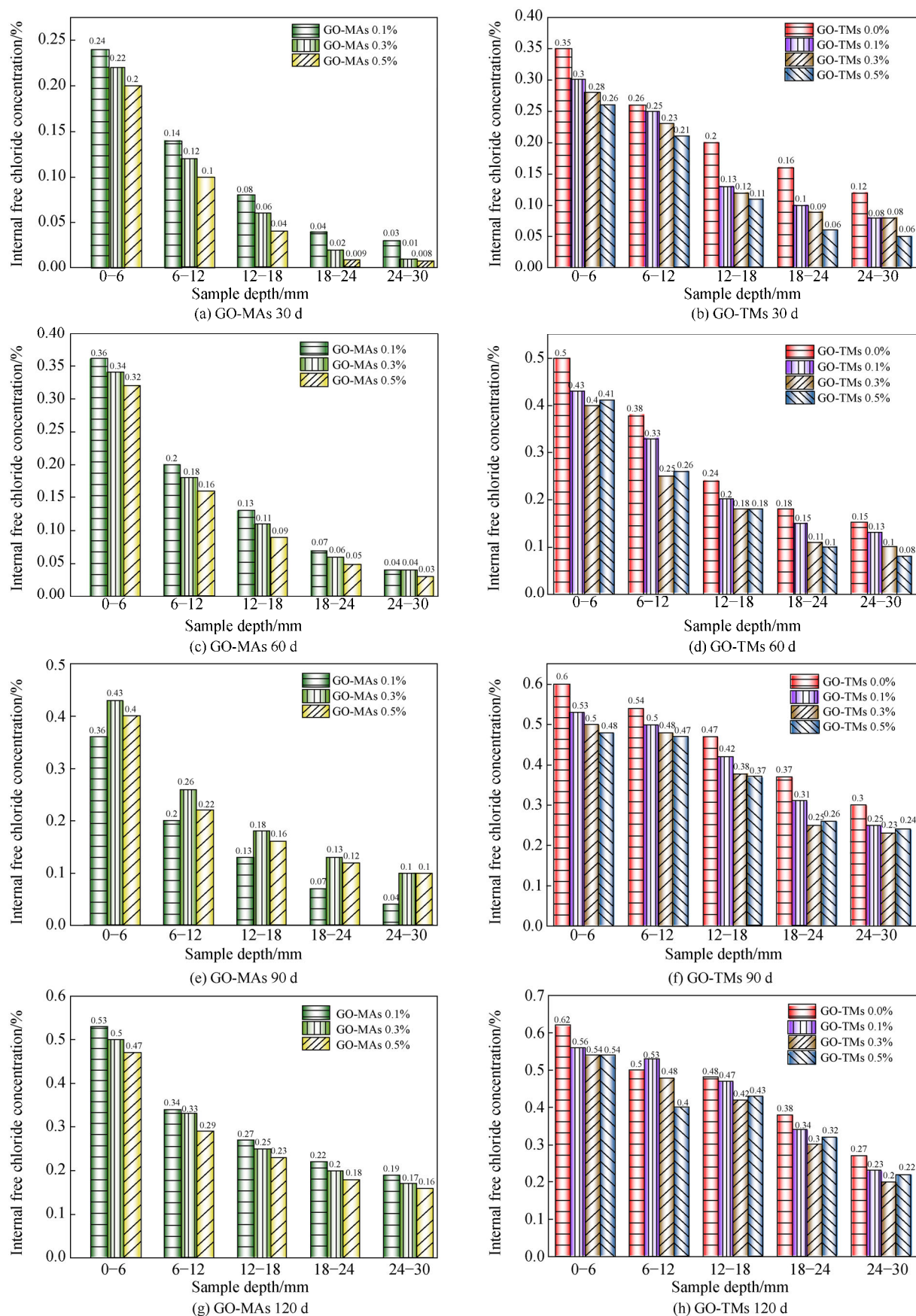


图5 GO-TMs 和 GO-MAs 2 种方法水泥基体内部自由氯离子浓度分布规律

Fig. 5 Distribution pattern of chloride ion concentration inside cement matrix under two methods of GO-TMs and GO-Mas

复合材料内不同深度的氯离子浓度分布情况。结果表明,随着浸泡时间的延长,水泥基复合材料内部不同深度的自由氯离子浓度逐渐增加。早期阶段,浓度上升较快,而在后期阶段,增长速度则有所减缓。这可能是由于浸泡时间的增加,水泥浆料中的水化产物不断生成,逐步优化了水泥基体的内部孔隙结构,从而使氯离子在水泥基体中的扩散速率逐渐降低,这与 Tan 的研究结果一致^[22]。

此外,水泥基材料的孔隙结构和连通性直接影响氯离子的扩散,GO-MAs 很可能优化骨料表面与水泥浆料之间薄弱过渡区的界面缺陷,使其致密化,可以减少水泥基材料中的氯离子渗透。试验结果表明,试样中的自由氯离子浓度随深度的增大呈减小趋势,与 GO-TMs 法比较,在 GO 添加量分别为 0.1%、0.3%、0.5% 时,随着 GO 的掺入量越多,其内部自由氯离子浓度越低。这是 GO-MAs 更好地调

控了水泥基体的内部孔结构,从而提高其的抗渗性。

2.3 孔隙分析

样品的累计孔隙体积曲线如图 6a 所示,7 个试样的累积孔隙体积变化情况基本一致。相对于对照组 GO-TMs,在 GO 掺加量分别为 0.1%、0.3% 和 0.5% 时,累计孔隙体积均显著降低,并在 GO 掺量为 0.3% 时达到最低。图 6b 为 GO-TMs 和 GO-MAs 方法下,不同 GO 掺量的水泥基材料在 28 d 龄期的孔径分布。与 GO-TMs 方法相比,GO-MAs 方法下的水泥基材料在 GO 掺量为 0.1%、0.3%、0.5% 时,有害孔(孔径在 50~200 nm 之间)和多害孔(孔径大于 200nm)^[23-24]的孔径分布分别减少了 30.5%、36.8%、54.1%。GO-MAs 的方法能有效改善水泥基材料的孔径结构分布,降低和优化有害孔级和多害孔级的数量与分布,增强水泥基体密实度,从而有助于提高水泥基材料的抗氯离子渗透性。

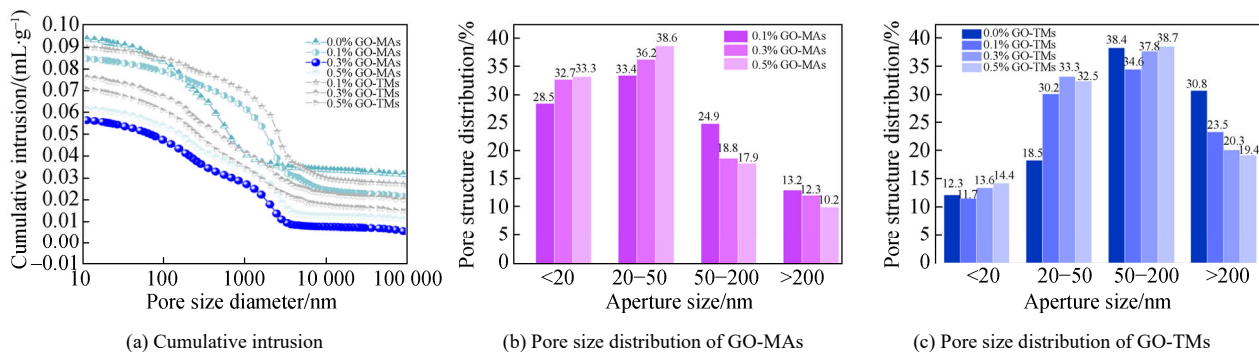


图 6 MIP 测试结果

Fig. 6 MIP test results

2.4 微观形貌分析

图 7 展示了各组试样的微观孔隙分布特征,可以发现,未掺入 GO 的样品孔隙分布较多且尺寸较大。与此同时,在 GO-TMs 方法下的孔隙分布缺陷仍然严重。而采用 GO-MAs,水泥基材料的孔隙分布明显较少且更致密。

图 8 展示了水泥基材料的 ITZ 微观裂缝分布特征,未掺入 GO 的样品观测到了可能是样品破碎时产生的机械裂缝,在 GO-TMs 方法下,界面致密度有一定的改善,而在 GO-MAs 的方法下,样品呈现出更紧密的界面特征,ITZ 的致密性得到了显著提升。

EDS 分析结果如图 9 所示。在水泥水化反应中,水泥中的硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙等矿物与水反应,形成水化硅酸钙凝胶、氢氧化钙以及水化硫铝酸钙等水化产物,其水泥浆料中含

有大量的 Ca 元素水化产物。Si 元素作为砂骨料的主要成分。因此,ITZ 的钙硅比(Ca/Si 比)可以表征水化产物的富集程度^[25-28]。由图 9g 可见,在 GO-TMs 方法下,在靠近骨料表面处的 Ca/Si 较低。相反,在 GO-MAs 方法下,在靠近骨料表面处具有较高的 Ca/Si 比。这充分说明了 GO-MAs 促进了水泥基材料 ITZ 界面水化产物的富集程度,从而使其致密化。GO 作为石墨烯的衍生物,在石墨烯氧化过程中,石墨烯上的碳原子与氧原子发生结合,形成—OH、—COOH、—O⁻等含氧官能团,致使 GO 表面存在负电荷。由于 GO 是被紧密结合在骨料表面,因此,可以解释为 GO 表面的负电荷与 ITZ 处含正电荷 Ca²⁺的水化产物之间形成静电吸引,致使大量水化产物向骨料表面吸附,紧密结合 ITZ 使其致密化,从而有效阻碍氯离子的快速扩散。

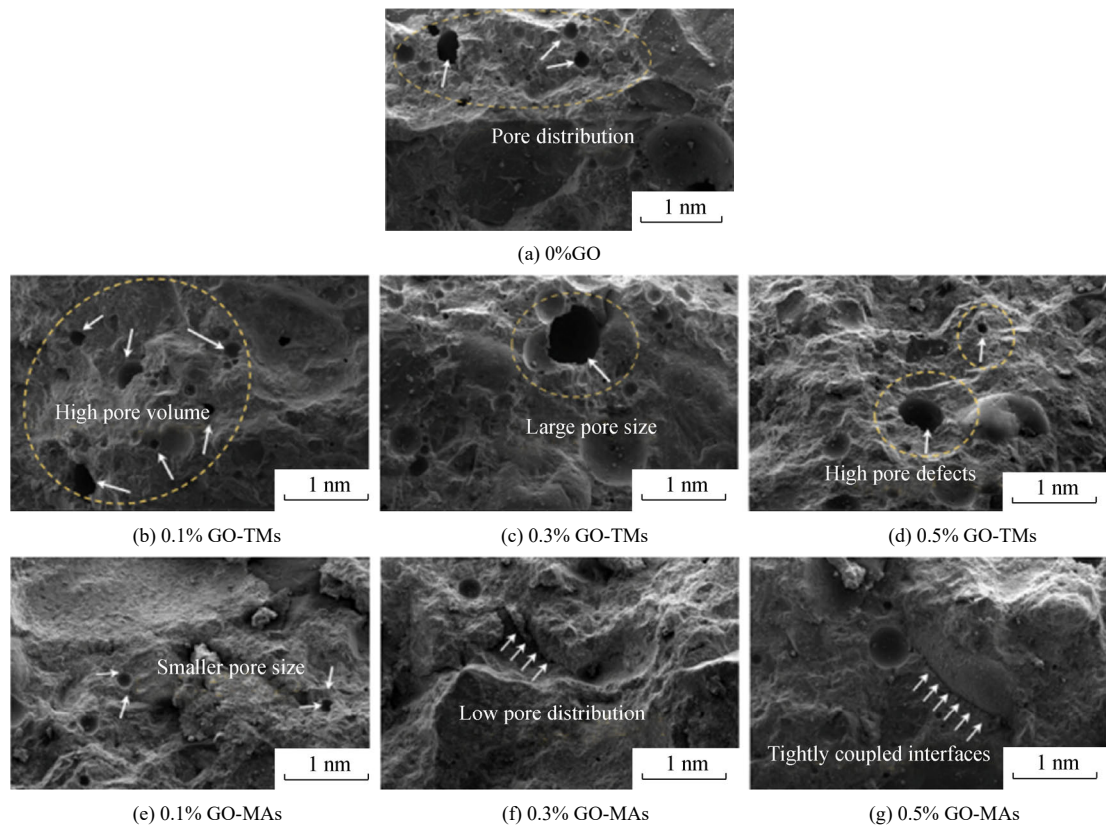


图 7 GO-TMs 和 GO-MAs 2 种方法水泥基材料微观孔隙结构表征

Fig. 7 Characterization of microscopic pore structure of cementitious materials by GO-TMs and GO-MAs methods

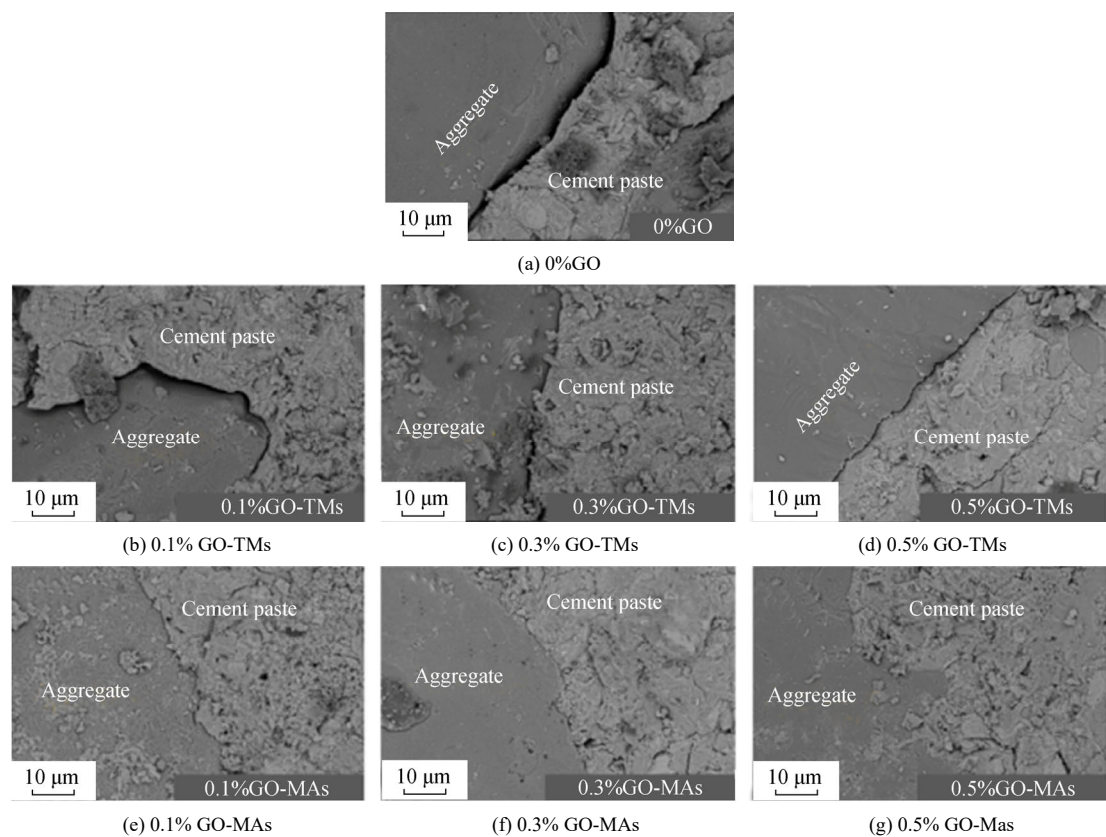


图 8 GO-TMs 和 GO-MAs 2 种方法水泥基材料界面过渡区致密性

Fig. 8 Densification of ITZ under GO-TMs and GO-MAs methods

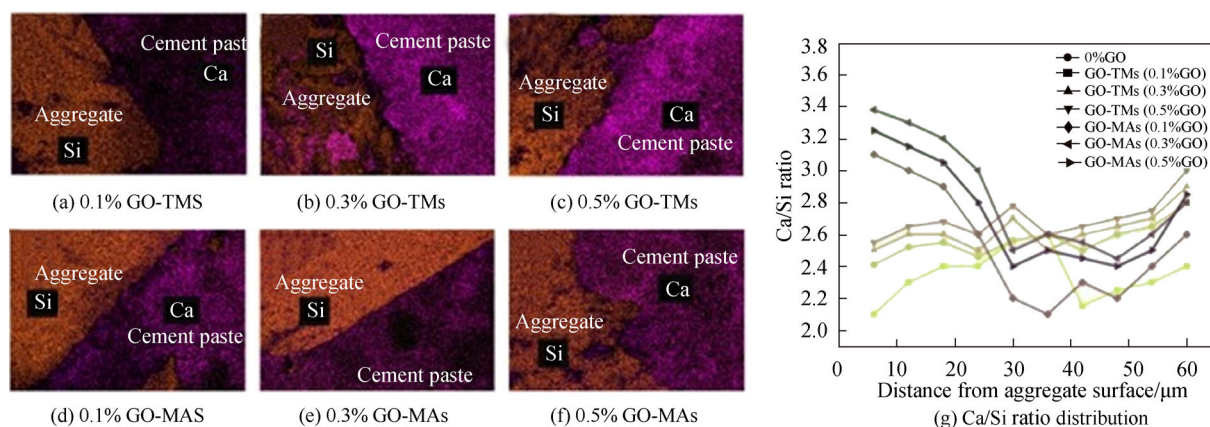


图 9 骨料表面 Ca/Si 比分布

Fig. 9 Ca/Si ratio distribution on the aggregate surface

进一步探究 GO-MAs 水泥基材料微观形貌特征, 结果如图 10 所示。相关研究表明^[29], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的微观形态呈六方板状结构, 未掺入 GO 的实验样品主要观察到的少量的钙矾石 (AFt)、C-S-H 以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。在 GO-TMs 方法下, 可以观察到部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的定向排列, 该样品的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体呈现长轴垂直于交界面骨料的形态, 即形状微垂直于骨料分布, 并非堆叠在一起。这样不仅不利于水化产物分布, 而且杂乱交叉的定向排列形成大量的“镂空”空间, 形成大量孔洞,

增大孔隙率, 严重影响 ITZ 处的水化产物生长, 不利于 ITZ 的致密化。值得注意的是, 在 GO-MAs 方法下, 不同 GO 掺量样品中观察到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体有序堆叠, 并发现其周围富集大量的水化产物 C-S-H。这充分表明了 GO-MAs 的方法更好的优化了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体定向分布, 使附着于骨料表面的 GO 为 C-S-H 提供生长模板, 促进大量水化产物 C-S-H 的生成, 从而可以优化 ITZ 界面的缺陷, 极大增强了 ITZ 的密实性, 这降低了氯离子在水泥基体的扩散速率。

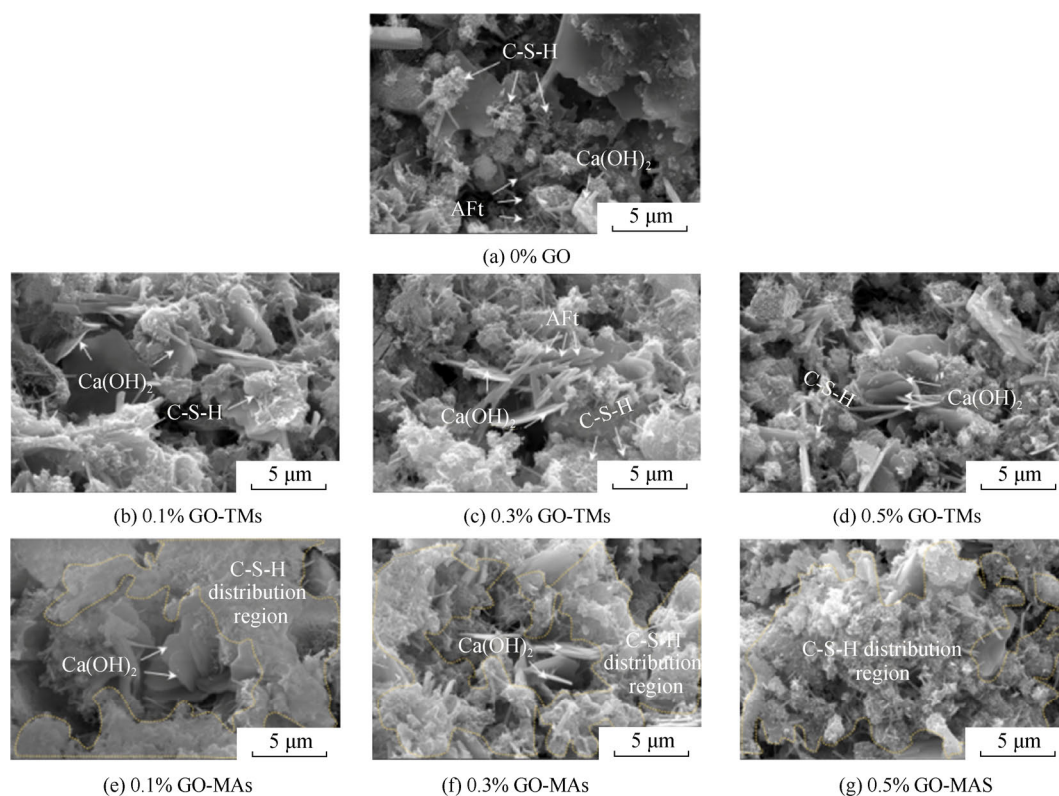


图 10 GO-TMs 和 GO-MAs 2 种方法水泥基材料水化产物微观物相表征

Fig. 10 Microphysical characterization of hydration products of cementitious materials under GO-TMs and GO-MAs method

2.5 XRD 分析

为了探究 GO-MAs 对水泥基材料微观水泥水化产物的组成及其作用机制, 进行 XRD 物相分析试验。在 GO-TMs 和 GO-MAs 2 种方法下, 不同 GO 掺量水泥基材料在 28 d 龄期的 XRD 结果如图 11 所示。水化产物中提供强度的主要产物是 C-S-H 凝胶, 该产物是非晶体结构的, 不能通过 XRD 来检测, 但是它的含量却可以通过氢氧化钙的含量来间接反映出来, 氢氧化钙峰值的强度高低可以用来表征水泥基材料的水化程度^[9]。通过 GO-MAs 方法下制备的样品氢氧化钙衍射峰强度均高于 GO-MAs 方法下的样品, 这是 GO-MAs 有效解决了 GO 在高碱性环境下的二次团聚问题, 从而有效促进了水泥基材料的水化反应, 生成了更多的水化产物。图 11 中 SiO_2 衍射峰浮动变化较大, 在是由于磨细取样过程中的物相取样比例导致误差。

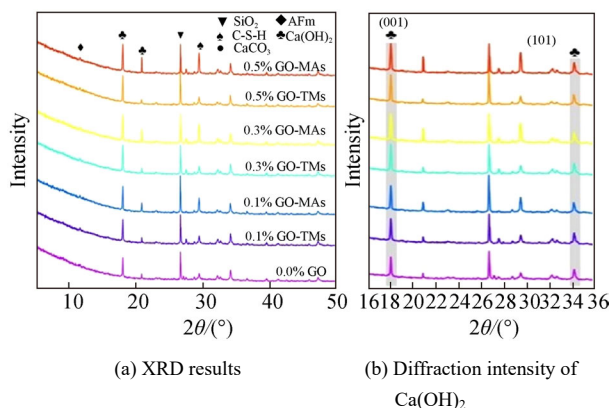


图 11 GO-TMs 和 GO-MAs 2 种方法下不同 GO 掺量水泥基材料 XRD 谱

Fig. 11 XRD patterns of cementitious materials with different GO contents using GO-TMs and GO-MAs methods

此外, Ca(OH)_2 晶体富集和不规则排列会影响水泥基体的微观缺陷^[30]。为了进一步探究 GO-MAs 对水泥基体界面缺陷的优化效果, 对样品的 Ca(OH)_2 晶体的晶向指数进行计算, 在保证制样条件相同的情况下, 可进行定性比较分析, 依据式(2)进行计算:

$$P = \frac{I_{(001)}}{I_{(101)} \times 0.74} \quad (2)$$

式中: P 为 Ca(OH)_2 晶体的晶向指数; $I_{(001)}$ 表示 Ca(OH)_2 晶体 (001) 晶面的衍射强度, $I_{(101)}$ 表示 Ca(OH)_2 晶体 (101) 晶面的衍射强度, 所提出的晶体取向指数有助于计算分析 Ca(OH)_2 晶体在水泥基体中的取向分布, 较小的晶体取向指标表明其长轴垂直于界面的 Ca(OH)_2 晶体数量减少, 集料与水泥浆

体的结合强度提高, 这间接表征了水化产物与集料之间粘附性能的提高。计算结果如图 12 所示, 与 GO-TMs 方法相比, 通过 GO-MAs 制备样品的 Ca(OH)_2 晶体的晶向指数均呈现着降低的趋势, 并在 GO 掺量为 0.3% 时, Ca(OH)_2 晶体的晶面指数达到最低。这说明 GO-MAs 能降低水泥基体 Ca(OH)_2 晶体垂直于交界面的数量, 优化水泥基体 Ca(OH)_2 晶体的定向排列并降低其含量, 有利于优化水泥基体的薄弱界面并提升其致密性, 从而阻碍氯离子或有害物质在水泥基材料的扩散, 增强水泥基材料的抗渗性。

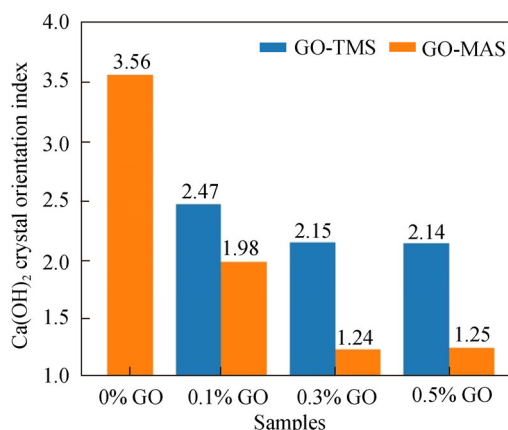


图 12 不同掺量下的 GO-MAs 水泥基复合材料试样的 Ca(OH)_2 晶向指数

Fig. 12 Ca(OH)_2 crystal orientation index of GO-MAs cementitious material specimens with different GO dosages

2.6 TG/DTG 分析

为了进一步验证 GO-MAs 水泥基材料的物相组成及其对水化产物生成的影响, 进行了重分析 (TG/DTG) 实验。水泥试块养护 28 d 后的 TG/DTG 测试结果如图 13 所示。TG/DTG 曲线中存在 4 个明显的热分解峰, 分别对应于 100~200、200~300、400~500℃ 和 600~800℃, 其中: C-S-H、AFt 和 Ca(OH)_2 分别在 150、230℃ 和 470℃ 发生脱水分解反应, 因此可以判定 100~200、200~300℃ 和 400~500℃ 分别为 C-S-H、AFt 和 Ca(OH)_2 的热分解峰。进一步分析发现, C-S-H 和 Ca(OH)_2 的质量损失程度随 GO 掺量的增加而增加, 在掺量为 0.3% 时达到最大。这表明 GO-MAs 显著促进了水泥的水化反应, 生成了更多的水化产物。值得注意的是, AFt 和 C-S-H 呈现相反的趋势, 这是由于 GO-MAs 通过成核效应将 AFt 有效转化为 Friedel's 盐, 提升了水泥基材料的氯离子固化性能, 因此 AFt 的含量下降, 其热分解峰较低。在 600~800℃ 范围内还发现了

CaCO_3 的分解峰, 这是样品在养护和干燥过程中, 空气中的 CO_2 与 Ca(OH)_2 发生碳化反应所致。总的来说, GO-MAs 不仅促进了 Ca(OH)_2 的生成, 还优化了 Ca(OH)_2 的定向排列。这对于维持水泥基体内部的高碱性环境, 从而保护钢筋表面的钝化膜具有重要作用。 Ca(OH)_2 的定向排列优化了 ITZ 的填充和密实度, 并为水化产物 C-S-H 的形成提供了良好的反应界面及反应环境, 从而致密了过渡区, 阻碍了有害离子的快速扩散。

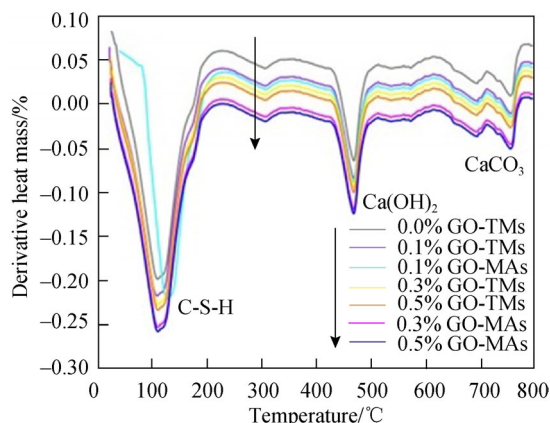


图 13 不同 GO 掺量下 GO-MAs 水泥基材料水化 TG/DTG 曲线

Fig. 13 TG/DTG curves of GO-TMs and GO-MAs cementitious materials with different GO dosages

3 机理分析

通过 GO-MAs 制备了水泥基复合材料, 通过宏观与微观实验手段, 测试结果表明了 GO-MAs 可以

显著提升水泥基材料的抗氯离子渗透性能, 原因主要来自于相比于传统掺入 GO 的方法显著改变 GO 在基体中的分布情况进而着重改善了 ITZ 界面缺陷。一方面, 偶联剂与砂粒表面的硅羟基发生缩合反应紧密相连, 然后 GO 通过表面的 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{NH}_2$ 通过共价键连接, 使 GO 紧密连接在砂颗粒的表面。与此同时, 由于 GO 在氧化过程中, 石墨烯上的碳原子与氧原子发生键合, 形成羟基、羧基等官能团, 使 GO 表面带负电荷 ($-\text{COO}^-$ 、 $-\text{O}^-$), 这些负电荷与 ITZ 处的含正电荷 Ca^{2+} 的水化产物之间形成静电吸引, 使水化产物向骨料表面紧密结合, ITZ 厚度变小且致密化, 从而有效阻碍氯离子的快速扩散。因此, GO-MAs 不仅提高了 GO 分散性, 还通过“双重键合效应”提升 ITZ 粘结性能与密实度, 进而大幅提高水泥基材料抗氯离子传输性能。另一方面, 由于 Ca(OH)_2 晶体富集和定向排列等特点, 大尺寸的 Ca(OH)_2 晶体和其不规则的定向排列, 提高了水泥基体的孔隙率, 加剧界面缺陷。结合系列实验表征得出, 通过使用 GO-MAs 的方法, 使附着于骨料表面的 GO 为 Ca(OH)_2 晶体提供生长模板, 为 Ca(OH)_2 更加有序的排列提供前驱模板, 更好优化了 Ca(OH)_2 晶体的定向分布, 从而优化了水泥基体的缺陷, 同时促进了大量水化产物 (尤其是 C-S-H) 富集于其表面, 大大增强了水泥基体的密实性, 极大程度提高了水泥基材料的抗氯离子渗透性能, 核心提升机理如图 14 所示。

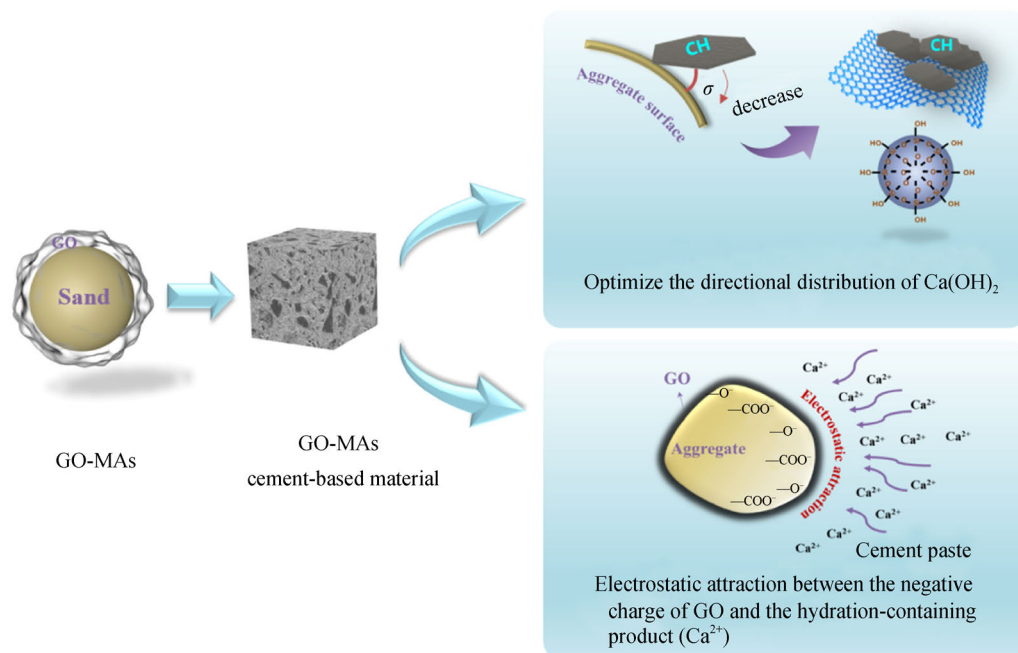


图 14 GO-MAs 提升水泥基材料抗氯离子渗透性能机理

Fig. 14 Mechanism of GO-MAs to enhance the anti-chlorine permeability of cementitious materials

4 结论

1) 通过快速氯离子迁移法和自然氯离子扩散法试验可以得出, GO-MAs 水泥基材料具有更低的 D_{RCM} , 与控制组相比, GO 的最优掺量为 0.3%, 能降低 18.5% 的 D_{RCM} 。此外, GO-MAs 水泥基材料内部不同深度的自由氯离子浓度分布随着浸泡龄期的增长而增加, 前期增加较快, 后期增加较小。

2) 结合微观测试结果可得, GO-MAs 的方法能够促进水化产物的生成, 尤其是 C-S-H 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的 X 射线衍射峰强明显增强, 进而有效改善水泥基材料的孔隙结构; GO-MAs 水泥基材料呈现出更紧密的界面, ITZ 厚度较薄, 裂缝分布较少; 此外, 在靠近骨料表面处测得较高的 Ca/Si, 说明 GO-MAs 方法促进了水泥基材料 ITZ 界面水化产物的富集程度, 这可以解释为 GO 表面的负电荷与 ITZ 处含正电荷 Ca^{2+} 的水化产物之间形成静电吸引, 致使大量水化产物向骨料表面吸附引起的。

3) 通过定性比较分析 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的晶向指数可得, 与 GO-TMs 相比, GO-MAs 水泥基材料 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的晶向指数呈现降低的趋势, 并在 GO 掺量为 0.3% 时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的晶面指数达到最低。这说明 GO-MAs 能降低水泥基材料界面过渡区 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体垂直于交界面的数量, 优化界面过渡区 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的定向排列, 有利于优化 ITZ 的薄弱界面并提升其致密性。

参考文献:

- [1] GLASS G K, BUENFELD N R. The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete[J]. Corros Sci, 1997, 39(5): 1001–1013.
- [2] MENG Z Z, LIU Q F, UKRAINCZYK N, et al. Numerical study on the chemical and electrochemical coupling mechanisms for concrete under combined chloride-sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2024, 175: 107368.
- [3] FENG W P, TARAKBAY A, ALI MEMON S, et al. Methods of accelerating chloride-induced corrosion in steel-reinforced concrete: A comparative review[J]. Constr Build Mater, 2021, 289: 123165.
- [4] HAO J, YU B, LI Y, et al. Effect of high pump pressure on chloride migration in ITZ of concrete[J]. J Build Eng, 2023, 66: 105926.
- [5] WU L J, JU X L, LIU M W, et al. Influences of multiple factors on the chloride diffusivity of the interfacial transition zone in concrete composites[J]. Compos Part B Eng, 2020, 199: 108236.
- [6] NI T Y, MA W B, YANG Y, et al. Interface reinforcement and a new characterization method for pore structure of pervious concrete[J]. Constr Build Mater, 2021, 267: 121052.
- [7] 严涵, 冉千平, 舒鑫, 等. 纳米材料优化水泥基材料性能的研究进展[J]. 中国材料进展, 2017, 36(9): 645–652.
YAN Han, RAN Qianping, SHU Xin, et al. Mater China, 2017, 36(9): 645–652.
- [8] 乔岗, 王攀, 侯东帅, 等. 氧化石墨烯增韧水化硅铝酸钙的反应分子动力学模拟[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(5): 1154–1164.
QIAO Gang, WANG Pan, HOU Dongshuai, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(5): 1154–1164.
- [9] 龙武剑, 余阳, 何闯, 等. 纳米增强水泥基复合材料抗氯离子迁移及固化性能综述[J]. 材料导报, 2024, 38(7): 66–75.
LONG Wujian, YU Yang, HE Chuang, et al. Mater Rep, 2024, 38(7): 66–75.
- [10] REZAKHANI D, JAFARI A H, HAJABASSI M. Durability, mechanical properties and rebar corrosion of slag-based cement concrete modified with graphene oxide[J]. Structures, 2023, 49: 678–697.
- [11] LIU C J, HUNAG X, WU Y Y, et al. Studies on mechanical properties and durability of steel fiber reinforced concrete incorporating graphene oxide[J]. Cem Concr Compos, 2022, 130: 104508.
- [12] LU D, WANG D Y, WANG Y, et al. Nano-engineering the interfacial transition zone between recycled concrete aggregates and fresh paste with graphene oxide[J]. Constr Build Mater, 2023, 384: 131244.
- [13] LIU X Y, XIE X, LIU R D, et al. Research on the durability of nano- SiO_2 and sodium silicate co-modified recycled coarse aggregate (RCA) concrete[J]. Constr Build Mater, 2023, 378: 131185.
- [14] CHUAH S, PAN Z, SANJAYAN J G, et al. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide[J]. Constr Build Mater, 2014, 73: 113–124.
- [15] 罗素蓉, 李欣, 林伟毅, 等. 氧化石墨烯分散方式对水泥基材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(3): 677–684.
LUO Surong, LI Xin, LIN Weiyi, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2020, 39(3): 677–684.
- [16] LONG W J, LUO S Y, ZHANG X H, et al. A novel approach for chloride control in sea sand cement composites utilizing graphene oxide[J]. Constr Build Mater, 2023, 389: 131779.
- [17] PENG H, GE Y P, CAI C S, et al. Mechanical properties and microstructure of graphene oxide cement-based composites[J]. Constr Build Mater, 2019, 194: 102–109.
- [18] SABZIPARVAR A M, HOSSEINI E, CHINIFORUSH V, et al. Barriers to achieving highly dispersed graphene oxide in cementitious composites: An experimental and computational study[J]. Constr Build Mater, 2019, 199: 269–278.
- [19] FERRARI A C, BASKO D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene[J]. Nat Nanotechnol, 2013, 8(4): 235–246.
- [20] MORTAZAVI M, BAGHDADI M, SEYED JAVADI N H, et al. The black beads produced by simultaneous thermal reducing and chemical bonding of graphene oxide on the surface of amino-functionalized sand particles: Application for PAHs removal from contaminated waters[J]. J Water Process Eng, 2019, 31: 100798.
- [21] GUO K, MIAO H, LIU L, et al. Effect of graphene oxide on chloride penetration resistance of recycled concrete[J]. Nanotechnol Rev, 2019, 8(1): 681–689.
- [22] TAN Y Q, OUYANG J, LV J F, et al. Effect of emulsifier on cement hydration in cement asphalt mortar[J]. Constr Build Mater, 2013, 47: 159–164.
- [23] WANG X F, ZHANG J H, ZHAO W, et al. Permeability and pore structure of microcapsule-based self-healing cementitious composite[J]. Constr Build Mater, 2018, 165: 149–162.
- [24] JIN S, ZHOU J K, ZHAO X Y, et al. Quantitative relationship between

- pore size distribution and compressive strength of cementitious materials[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 273: 121727.
- [25] ZHOU Y, MA B G, HUANG J, et al. Influence of Ca/Si ratio of concrete pore solution on thaumasite formation[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 153: 261–267.
- [26] 王琴, 李时雨, 王健, 等. 氧化石墨烯对水泥水化进程及其主要水化产物的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(2): 163–172.
- WANG Qin, LI Shiyu, WANG Jian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(2): 163–172.
- [27] DUQUE-REDONDO E, YAMADA K, MANZANO H. Cs retention and diffusion in C-S-H at different Ca/Si ratio[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 140: 106294.
- [28] CHANG N, LI H, LIU W H, et al. Phase evolution and mechanical performance of red mud-gypsum waste derived activator composite cementitious materials exposed to various Ca/Si and Al/S ratios[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 412: 134807.
- [29] WANG J, KONG X M, YIN J H, et al. Impacts of two alkanolamines on crystallization and morphology of calcium hydroxide[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 138: 106250.
- [30] BRANCH J L, EPPS R, KOSSON D S. The impact of carbonation on bulk and ITZ porosity in microconcrete materials with fly ash replacement[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 103: 170–178.

Graphene Oxide-coated Sand for Enhancing Chloride Resistance of Cement-based Materials

FENG Ganlin^{1,2,3}, LUO Shengyu¹, LUO Qiling^{1,2,3,4}, LONG Wujian^{1,2,3,4}

(1. College of Civil and Transportation Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering, Shenzhen 518060, Guangdong, China; 3. Shenzhen Key Laboratory of Low Carbon Building Materials and Technology, Shenzhen 518060, Guangdong, China; 4. State Key Laboratory for Geomechanics & Deep Underground Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China)

Extend Abstract

Introduction In coastal engineering, the durability of reinforced concrete structures is often compromised due to the corrosion of steel reinforcements caused by chloride ingress. This issue significantly affects the safety and longevity of these structures. In concrete materials, the interfacial transition zone (ITZ) between the cement matrix and aggregates is a critical point, affecting the pathways and rates of chloride ion diffusion. Although previous studies demonstrate that the incorporation of nanomaterials can enhance the durability of cement-based materials, the uneven dispersion and agglomeration of these nanomaterials restrict their effectiveness. In this paper, a modification method was proposed *via* coating graphene oxide (GO) onto aminated sand particles to improve the dispersion of GO within cement-based composites, thereby enhancing their durability. This approach could have a promising potential for extending the service life of coastal engineering structures.

Methods In this study, a GO dispersion was firstly prepared and dispersed by ultrasound. Subsequently, a specific chemical treatment method was employed to coat GO onto standard sand surfaces, creating aminated functionalized sand (GO-MAs). The preparation process of GO-MAs included sand pretreatment, amination, and chemical bonding with GO. In the experiments, cement-based composites with different GO contents (*i.e.*, 0.1%, 0.3%, 0.5% by mass) were prepared with high-performance polycarboxylate superplasticizers to enhance GO dispersion. The chloride ion resistance of these composites was evaluated by rapid chloride migration (RCM) tests and natural chloride diffusion tests. In addition, the mechanisms of GO-coated sand enhancing the microstructural properties of cement-based materials, particularly the ITZ, were analyzed by mercury intrusion porosimetry (MIP), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and thermogravimetric analysis (TG/DTG).

Results and discussion The experimental results indicate that the incorporation of GO significantly reduces the chloride ion penetration depth and migration coefficient in cement-based materials. At GO content of 0.3%, the chloride ion penetration depth and diffusion coefficient when using the method of using GO-coated sand can be reduced by 24.8% and 18.5%, respectively. The MIP tests further reveal that the size of harmful pores (*i.e.*, greater than 50 nm) is decreased by 36.8%, indicating that GO-coated sand effectively improves the pore structure of cement-based materials, reduces porosity, and enhances material density. The microstructural analysis results reveal that GO-coated sand primarily enhances the performance of cement-based composites *via* optimizing the ITZ. The coupling agent forms stable chemical bonds with the sand surface, while the covalent bonding of amide bonds between GO and the coupling agent improves the dispersion of GO and promotes ITZ hydration, reducing defects and cracks, thereby enhancing resistance to chloride ion transport. The microstructural morphology analysis shows that the samples without GO have more and larger pores, while the samples with GO-coated sand exhibit significantly fewer and denser pores. The EDS analysis indicates that GO-coated sand promotes the enrichment of hydration products at the ITZ interface of cement-based materials, enhancing the ITZ density. Based on the XRD and TG/DTG analysis, GO-coated sand promotes the hydration reaction of cement, thus generating more hydration products, especially C-S-H and Ca(OH)₂ crystals. The formation and arrangement of these hydration products play a crucial role in maintaining a high alkaline environment within cement matrix and protecting a passivation film on the steel surface. The qualitative comparative analysis of the crystallographic orientation index of Ca(OH)₂ crystals indicates that GO-coated sand reduces the number of Ca(OH)₂ crystals perpendicular to the interface in the ITZ, optimizing the directional

arrangement of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystals in the ITZ, which is beneficial for strengthening the weak interface and enhancing its density.

Conclusions The method of using GO-coated sand effectively could enhance the resistance of cement-based materials to chloride ion erosion, and the optimal effect occurred at a GO content of 0.3%. This modification method optimized the ITZ through a “dual-bond effect,” reducing porosity and increasing material density, thereby enhancing the barrier against chloride ions. This research could provide an effective technical approach to improving the durability of cement-based materials and offers important scientific evidence for the protection of concrete structures in coastal engineering. A future research needed to explore the long-term performance of GO-coated sand under different environmental conditions and its application effects in practical engineering, thus providing comprehensive theoretical support and technical guidance for the modification and engineering application of cement-based materials.

Key words graphene oxide coated sand; double bond effect; anti chloride penetration; interfacial transition zone