

•水利与土木工程•

DOI:10.12454/j.jsuese.202500414



本刊网刊

## 改性氧化石墨烯增强水泥注浆材料结石体强度试验研究

朱 斌<sup>1,2</sup>, 徐志鹏<sup>2,3\*</sup>, 肖 飞<sup>1</sup>, 张宇晗<sup>2</sup>, 石 磊<sup>2</sup>, 马元军<sup>4</sup>

(1. 南京航空航天大学 民航学院, 江苏 南京 210016; 2. 四川大学 水利水电学院, 四川 成都 610065; 3. 深地工程智能建造与健康运维全国重点实验室 (四川大学), 四川 成都 610065; 4. 成都信息工程大学 物流学院, 四川 成都 610225)

**摘 要:**水泥注浆是交通隧洞与矿山井巷围岩加固的重要手段,其结石体强度是影响岩体加固质量的重要因素。在深部地层或高地温隧道围岩注浆中,水泥注浆材料流体性能和结石体性能都会存在一定程度劣化,影响注浆质量。针对直接添加氧化石墨烯(GO)等纳米材料改善水泥结石体强度会导致浆液流动性明显降低,或直接添加减水剂改善浆液流动性会导致结石体强度降低这一重要矛盾,本文采用自由基共聚法制备合成了一种新型改性氧化石墨烯(MGO),并通过试验研究了其对水泥注浆材料结石体的强度演变影响及微观作用机制。结果表明:在25~45℃模拟地层温度条件下,所研制的MGO不仅可增强新拌水泥浆液的流动性,还可以将水泥结石体强度提高约11%~27%,能够同时兼顾水泥浆液流动性和结石体强度;MGO比GO、减水剂更有利于提高结石体强度,但浆液流动性与使用减水剂相似;均匀分散的MGO不仅能够释放水泥浆液中被包裹的部分自由水,在水泥水化过程中还可为C-S-H凝胶和CH晶体的生成提供更多的成核位点,同时还能细化CH晶体尺寸,使得水泥结石体内部微观结构更加致密,增大强度。研究结果可为提高地下工程围岩注浆特别是高地温岩体注浆加固质量提供重要参考。

**关键词:**岩体注浆;水泥注浆材料;氧化石墨烯;高地温;结石体强度

**中图分类号:** TU528.01

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2096-3246(2026)02-0339-12

水泥注浆是各类交通隧道、矿山井巷围岩加固的最有效手段之一。随着中国隧洞工程向“深、长、大”复杂条件发展,高地温影响也越来越频繁。例如,华北煤田很多矿井采深已延伸至1 500 m及以上,实测显示千米深井地温普遍在40~45℃<sup>[1-3]</sup>。西部山区隧道也常遭遇地温异常导致局部岩体温度可能达到70℃以上<sup>[4]</sup>。高地温不仅会削弱水泥浆流动性,还会降低浆液结石体密度和强度,从而影响水泥注浆加固效果<sup>[5]</sup>。

纳米材料是增强水泥注浆材料性能的潜在方案。但是,由于比表面积大、吸附自由水能力强等特性,直接添加纳米材料会引起浆液流动性变差<sup>[6]</sup>,特别是水灰比小于0.8时。因此,高地温条件下使用纳米材料增强水泥注浆材料性能,首先,需要克服纳米材料对浆液流动性的负面影响。氧化石墨烯(GO)纳米颗粒凭借其优良的物理力学性能和成本优势,已被证实可以增强水泥基砂浆或混凝土材料<sup>[7-9]</sup>。但是,与其他纳米材

料一样,GO也不可避免地存在分散不均和团聚问题,会严重降低水泥浆液的流动性<sup>[10-11]</sup>。

目前,GO主要通过超声分散、表面活性剂以及化学改性等方法来实现均匀分散。采用超声分散时,水泥浆液体系中Ca<sup>2+</sup>会促进GO重新团聚导致分散效果不佳,同时还存在着设备成本高、能耗大、效率低等问题<sup>[12]</sup>。表面活性剂主要依靠吸附在GO表面并通过空间位阻和静电斥力作用来增强GO分散。但是,在水泥浆液体系中,表面活性剂对GO的有效吸附困难,分散效果有限。与水泥适配性良好的聚羧酸减水剂(PCE)是用于分散水泥基体系里GO的典型表面活性剂<sup>[13-14]</sup>,但研究表明<sup>[15]</sup>,PCE在水泥浆液中更倾向于和水泥颗粒吸附或与水化产物沉淀,导致PCE无法保证GO的有效分散。化学改性是当前提高GO分散性的热门方法。GO表面存在大量含氧官能团,例如羟基、羧基等,可提供丰富的改性位点。相比前两种分散方式,

收稿日期:2025-06-04 修回日期:2025-09-17 网络出版日期:2025-09-28

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52374132)

作者简介:朱 斌(1999—),男,硕士生。研究方向:岩土与地下工程。E-mail: zb17793804469@163.com

\*通信作者:徐志鹏,副教授, E-mail: zpxu@scu.edu.cn

化学改性从分子结构层面改变 GO 本身的表面特性,无需现场操作,分散效果更加稳定<sup>[16-17]</sup>。通过酯化反应、酰胺化反应,在 GO 表面接枝引入具备静电斥力或空间位阻效能的有机高分子基团,有望实现 GO 的均匀分散,从而降低 GO 对流动性的负面影响。

本文采用化学改性方法,使用硅烷偶联剂乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)、甲基烯丙基聚氧乙烯醚(MAPE)等制备了一种改性氧化石墨烯(MGO),并通过试验研究了 MGO 对 25~45 °C 条件下水泥注浆材料结石体强度的影响及其间的作用机制,以适应千米深井或高地温隧洞围岩注浆环境。研究结果有望促进 GO 纳米材料在在地温地层水泥注浆加固中的应用。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验原材料

MGO 制备原材料主要有工业级氧化石墨烯(GO)、VTMS、MAPE、丙烯酸(AA)、巯基丙酸(MPA)、过硫酸铵(APS)。其中:GO 由苏州碳丰科技有限公司提供,为工业级单层结构,厚度为 1 nm,直径为 10~50 μm;AA 由上海麦克林生化科技股份有限公司供应,呈无色透明液态单体,纯度为 97%;MAPE 为相对分子质量 2 400 g/mol 的酯类聚合物,含量为 99%;VTMS 采购自上海毕得医药科技股份有限公司,呈无色透明状液体,纯度为 98.56%。

水泥注浆材料由 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥、自来水、NaCl 和三乙醇胺(TEA)等制备。其中:P·O 42.5 水泥由峨胜水泥有限公司提供;NaCl 由四川科隆化学品有限公司提供,含量为 99%;TEA 由美国陶氏化学公司生产,纯度为 97%;聚羧酸系高效减水剂(PCE)来自山东优索化工科技有限公司生产的 11 型减水剂,均分子量为 30 000,建议最大掺量为 0.3%,减水率为 18%。水泥浆液水灰比(W:C)分别为 0.50、0.60、0.75,分别添加相同比例的 MGO、GO 及 PCE,其配比与目前岩体注浆工程实际相同,如表 1 所示。表 1 中,空白组表示不添加纳米材料或减水剂的单液水泥浆,作为性能分析对照组。

表 1 试验水泥浆液配比

Tab. 1 Mix ratios of experimental cement slurry

组别	W:C	TEA/%	NaCl/%	GO/%	MGO/%	PCE/%
空白-0.50	0.50	0.05	0.50	0	0	0
GO-0.50	0.50	0.05	0.50	0.05	0	0
MGO-0.50	0.50	0.05	0.50	0	0.05	0
PCE-0.50	0.50	0.05	0.50	0	0	0.05
空白-0.60	0.60	0.05	0.50	0	0	0
GO-0.60	0.60	0.05	0.50	0.05	0	0
MGO-0.60	0.60	0.05	0.50	0	0.05	0
PCE-0.60	0.60	0.05	0.50	0	0	0.05
空白-0.75	0.75	0.05	0.50	0	0	0
GO-0.75	0.75	0.05	0.50	0.05	0	0
MGO-0.75	0.75	0.05	0.50	0	0.05	0
PCE-0.75	0.75	0.05	0.50	0	0	0.05

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 MGO 制备及识别

为增强氧化石墨烯与高分子聚合物的连接,首先,采用硅烷偶联剂对 GO 进行表面改性,即先将 GO 与 VTMS 按质量比 4:1 比例在 60 °C 条件下反应 3 h,制备形成表面改性的中间产物硅烷氧化石墨烯(SGO)。随后,采用一锅法将 SGO 与 MAPE、MPA、APS、AA 等原料以质量比 1.0:2.5:0.1:0.2:1.0 的比例混合并在 80 °C 条件下反应 3 h,反应过程需维持搅拌。待反应结束,对产物进行抽滤、干燥、研磨,形成改性氧化石墨烯 MGO。

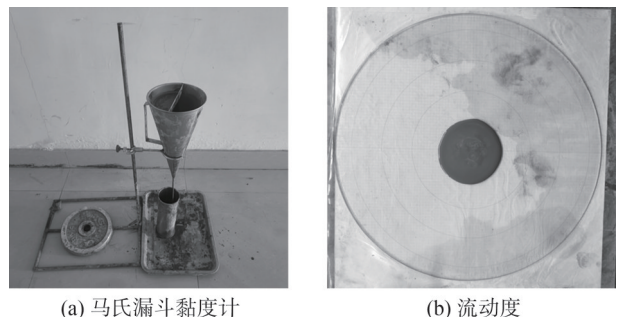
MGO 结构识别采用傅里叶红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、SEM-EDS 等方法共同分析。FTIR 分析采用美国赛默飞世尔科技公司生产的 Nicolet iS50 型红外光谱仪在室温下进行,测量区间为 500~4 000 cm<sup>-1</sup>,扫描 16 次。XRD 分析使用德国布鲁克公司生产的 D2 PHASER 型 X 射线衍射仪进行,扫描范围为 5°~60°,晶面间距计算采用布拉格方程(Bragg's Law),以 X 射线波长 λ=1.540 56 Å 进行计算。采用牛津仪器 ULTIM Max65 型能谱仪测定 MGO 的元素组成,样品需用乙醇分散。

### 1.2.2 MGO 的分散性

MGO 在水泥浆体中的分散程度采用紫外吸收光谱分析。选用饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液模拟碱性水泥浆体,使用上海 UNICO 尤尼柯仪器有限公司生产的 UV2365 型紫外可见分光光度计测量 MGO 分散溶液的吸收峰变化,扫描波长范围为 200~800 nm,扫描间隔 0.5 nm。

### 1.2.3 浆液流动性

水泥浆液流动性相对大小采用马氏漏斗黏度计和流动度进行快速检测,测试浆液温度为 25、35、45 °C。马氏漏斗黏度计符合美国 API 标准,将 946 mL 浆液从标准漏斗中流出的时间作为马氏漏斗黏度;流动度则采用上口直径为 60 mm、下口直径为 36 mm、高为 60 mm 的截锥圆模进行测试,取浆液两个互相垂直方向上最大直径均值作为流动度,如图 1 所示。



(a) 马氏漏斗黏度计

(b) 流动度

图 1 浆液流动性测量

Fig. 1 Measurement of slurry fluidity

### 1.2.4 浆液析水率

浆液析水率使用玻璃量筒测量,如图2所示,将100 mL浆液倒入量筒中,上端用塑料薄膜封口,然后静置于恒温养护箱,每隔0.5 h读取一次浆液表面析出清水的高度。将静置2 h析水总高度与浆体总高度的百分比值称为析水率,如式(1)所示:

$$B = \frac{h_w}{100} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $B$ 为析水率, $h_w$ 为静置2 h析水总高度。

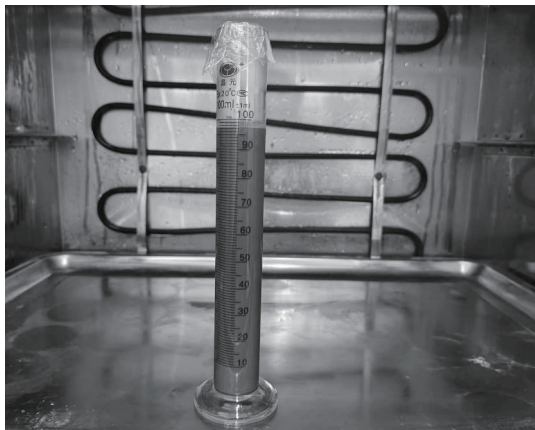


图2 浆液析水率测量  
Fig. 2 Bleeding test of slurry

### 1.2.5 结石体抗压强度

无侧限抗压强度测试采用直径为50 mm、高度为100 mm的标准圆柱试样,养护龄期分别为7、14、28 d。养护温度分别为25、35、45 °C,相对湿度均为95%。为避免水泥浆液析水影响,试样制备时采用双层模具,待析水稳定后再刮除上部分浆液。每龄期取至少3块试样进行抗压强度测试,当测试结果相对误差不超过平均值的15%时,取平均值作为该龄期的抗压强度。试样制备与强度测试如图3所示。

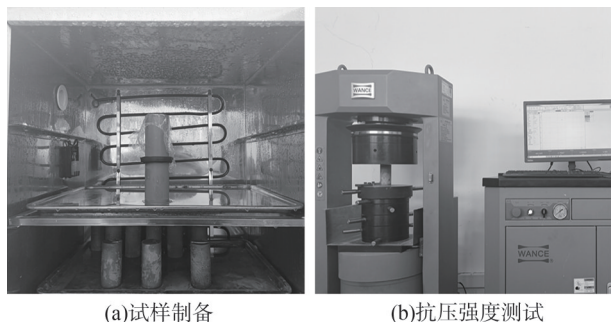


图3 结石体抗压强度测试

Fig. 3 Strength test of hardened cement grout

### 1.2.6 微观分析

水泥浆结石体微观结构分析及其水化产物特征识别采用美国赛默飞世尔科技公司生产的FIB-SEM型扫描电镜观测,如图4所示。采用灰度阈值法处理SEM图片,以估算结石体孔隙率。

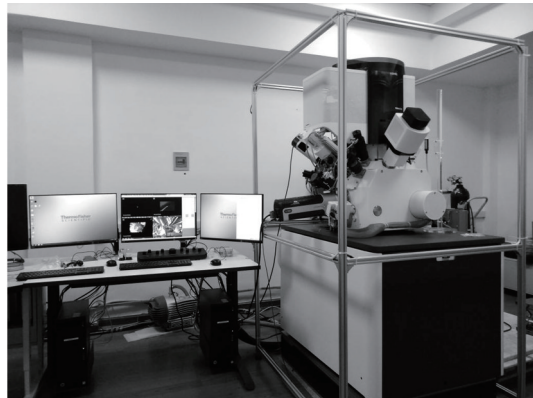


图4 SEM扫描电镜

Fig. 4 Scanning electron microscope

采用热重分析(TGA)和XRD共同测试分析水泥结石体水化产物CH的相对含量和晶粒尺寸变化。其中,TGA测试采用梅特勒-托利多牌TGA-2型热重分析仪,测量温度区间为0~1 000 °C,升温速率为10 °C/min, $N_2$ 气保护。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 MGO识别

红外光谱特征峰变化通常代表着化合物官能团结构变化,如图5所示,MGO保留了GO原 $3\ 300\text{ cm}^{-1}$ 的O—H伸缩振动峰、 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 处的C=O振动峰以及 $1\ 620\text{ cm}^{-1}$ 的C=C骨架振动峰<sup>[18]</sup>。经改性后,MGO的C=O振动峰显著增强,归因于接枝AA增大了一COOH的数量。同时,MGO在 $2\ 920$ 和 $2\ 860\text{ cm}^{-1}$ 位置出现新峰,分别来自MAPE的—CH<sub>2</sub>和—CH<sub>3</sub>伸缩振动峰<sup>[19]</sup>;  $880\text{ cm}^{-1}$ 处的新峰则来自VTMS水解后的Si—OH官能团<sup>[20]</sup>。上述官能团变化表明,GO表面成功接枝了聚合物链条,形成了一种新的MGO。

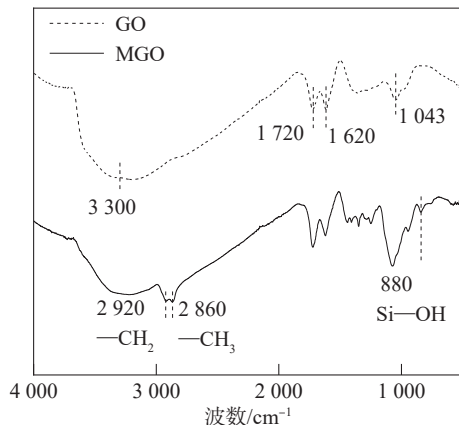


图5 MGO红外谱图

Fig. 5 Fourier transform infrared spectroscopy of MGO

晶面间距 $d$ 变化也可说明MGO的成功合成。MGO的XRD图谱如图6所示。MGO的 $2\theta$ 值比GO减小约 $2.7^\circ$ ,意味着MGO晶面间距增大<sup>[17]</sup>。这是聚合物

插层接枝到GO表面后,片层间的距离增大导致的,有利于降低片层间吸附力,促进MGO在水泥浆体中更好地分散。此外,MGO在 $18^\circ$ 处出现了一个新的矮峰,可能是接枝过程中MAPE上 $19^\circ$ 和 $22^\circ$ 处特征峰受到了GO影响而偏移形成的新峰<sup>[21]</sup>。

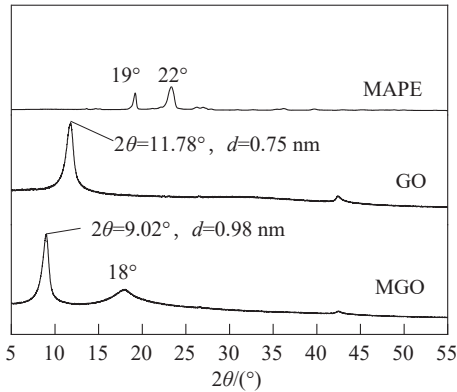


图6 MGO的XRD图谱  
Fig. 6 XRD pattern of MGO

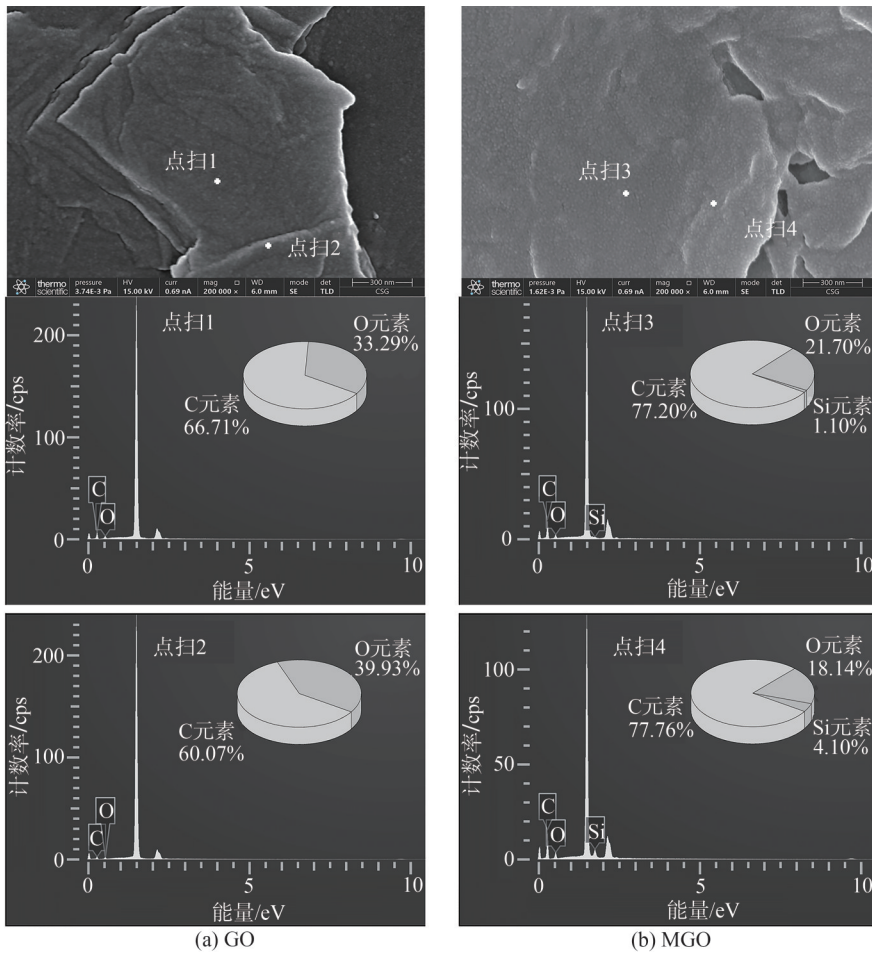


图7 MGO的SEM-EDS图

Fig. 7 SEM-EDS of MGO

根据上述GO改性前后的官能团变化、晶体结构变化和能谱测试结果,综合证实通过自由共聚法成功接枝制备形成了一种新型MGO。

SEM-EDS测试可直观表征MGO表面聚合物的包裹效果,如图7所示。与GO相比,MGO表面保留了GO的褶皱结构(图7中点扫2、点扫4部位),但MGO褶皱边缘钝化、轮廓更模糊。EDS分析结果显示,MGO样品中C元素含量均明显高于GO,还出现了Si元素,O元素含量则相对下降。MGO表面C、Si、O元素含量的变化证实GO表面成功接枝了聚合物。GO中C元素主要来自石墨烯片层的 $sp^2$ 杂化碳骨架,其C、O元素比不高于2:1;而聚合物大单体MAPE的C、O元素比往往超过3:1,因此,改性产物MGO表面C、O元素比例会发生变化。MGO中出现Si元素则是采用硅烷偶联剂改性的结果。此外,MGO褶皱边缘钝化可能与聚合物在其表面堆积有关,因为MGO褶皱处(图7中点扫4部位)C、Si元素含量相较于平整处(图7中点扫3部位)更高。GO表面褶皱往往含有更多的含氧官能团<sup>[22]</sup>,可提供更多的化学改性位点,使得MAPE等接枝聚合物在此堆积,从而使得MGO表面褶皱边缘钝化。

## 2.2 MGO分散性

MGO的分散性可以通过吸收光谱来反映。通常纳米材料团聚下沉会使上层悬浮液变清并导致吸光度

下降,吸光度越大则分散性越好,如图 8 所示,相比 GO 在 230 nm 处的吸收峰,MGO 的吸收峰则出现在 220 nm 处,出现了明显的向左蓝移。这可能是聚合物接枝降低了 GO 的平面性,电子跃迁所需的能量增加所导致<sup>[23]</sup>。MGO 溶液初始吸光度为 0.392 4,5 min 后降至 0.332 5,降幅为 15.27%。相应地,GO 初始吸光度为 0.322 0,5 min 后降至 0.251 2,降幅约 22%。相比于 GO,MGO 初始吸光度变大,且吸光度随时间变化速率降低,表明 MGO 水泥浆体中具有更高的分散性。这归因于 MGO 表面接枝聚合物链条发挥的空间位阻作用和静电斥力作用,可减少 MGO 颗粒之间的相互接触,同时链条上所带电荷也减少了浆液中 Ca<sup>2+</sup>对 MGO 的络合作用<sup>[24]</sup>。

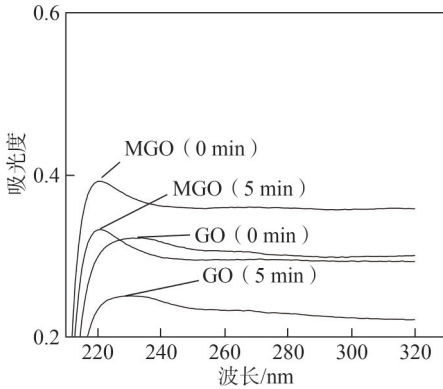


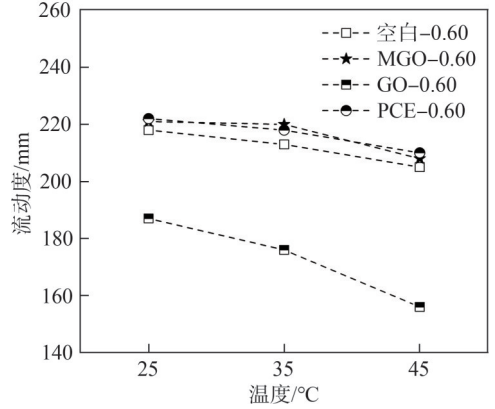
图 8 MGO 的 UV-Vis 图谱  
Fig. 8 UV-Vis spectrum of MGO

### 2.3 MGO 对浆液流动性和析水率影响

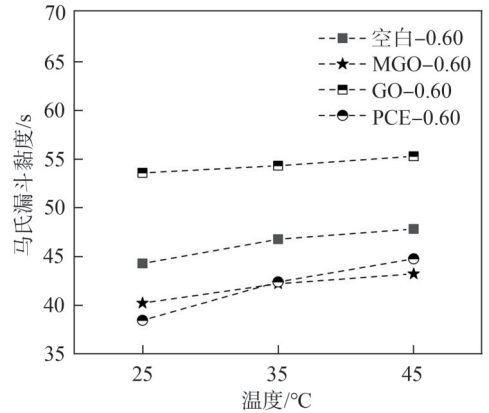
流动性是注浆材料顺利注入岩体的重要前提,添加任何外加剂均不得明显降低浆液流动性。以水灰比 0.6 的浆液为例,浆液流动性及 2 h 析水率如图 9 所示。与空白组相比,25 °C 下添加 MGO 可使水泥浆液的马氏漏斗黏度从 44.28 s 降至 40.20 s,流动度则从 218 mm 增大到了 221 mm,相同条件下添加 MGO 与添加相同比例 PCE 的流动性相近;35 °C 和 45 °C 时也呈现出相似规律。这表明与添加 GO 相比,添加 MGO 后水泥浆流动性不仅没有降低,反而有所增强;添加 MGO 后浆液流动性与添加 PCE 相似。这是因为接枝在 MGO 上的聚合物链条能够发挥空间位阻和静电斥力作用,阻碍水泥浆体形成絮团结构,释放了部分被水泥颗粒包裹的自由水,使得 MGO 具备一定的减水剂功能,从而提升浆液流动性<sup>[25-26]</sup>。因此,MGO 不仅能克服添加传统 GO 纳米材料降低水泥浆液流动性的典型缺陷,还能达到类似于 PCE 的减水效果,具备作为注浆材料外加剂的前提。

析水率是评价浆液稳定性的关键指标,与浆液流动性存在一定关系<sup>[27]</sup>。析水是浆液固液相均匀程度随

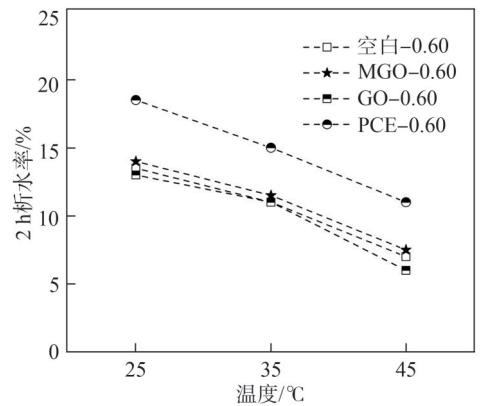
时间变化的现象,通常认为 2 h 析水率不大于 5% 的浆液为稳定浆液。从图 9(c) 可知:水灰比 0.60 的水泥浆在 25~45 °C 条件下几乎均属于不稳定浆液;温度升高会明显降低水泥浆析水率,浆体趋于更加稳定;添加 MGO 将使浆液析水率轻微增大,添加 GO 会降低析水率,而添加 PCE 则会明显增大浆液析水率。与未改性 GO 相比,MGO 表面能将会减弱,释放出部分被吸附的自由水,使得析水率有所增大,但不会明显改变浆液稳定性<sup>[28]</sup>。



(a) 流动度



(b) 马氏漏斗黏度



(c) 2 h 析水率

图 9 浆液流动性及 2 h 析水率(水灰比 0.60)

Fig. 9 Fluidity and bleeding rate of cement slurry (W : C=0.60)

浆液流动性与析水率有一定关系。水泥浆液初始流动性主要与固相含量、液相黏度和固液相均匀程度有关。相同条件下,固液相越均匀,初始析水越少,浆体流变参数值越大,初始流动性相对越差。随着时间延续,水泥浆液中固相颗粒将逐渐沉降、固液相分离,表现为浆液析水率随时间逐渐增大。浆液因固相沉降导致析水增大后,浆液流动阻力增大,流动性损失。图9(a)的流动性结果为新拌制浆液的初始流动性,相同条件下主要与浆液固液相的初始均匀程度正相关,与浆液2 h析水率相关性较小。

## 2.4 MGO对结石体强度的影响

结石体强度是影响岩体注浆加固质量的重要因素,不同龄期和不同温度下结石体抗压强度测试结果如图10所示。从图10中可以发现,不论是否添加MGO或GO或PCE,相同温度下水灰比对结石体强度的影响明显,结石体7、14、28 d强度均随着水灰比增大而减小。具体而言,水灰比为0.50时,结石体强度为23~

40 MPa,水灰比为0.60时强度下降至19~34 MPa,水灰比为0.75时结石体强度进一步下降到13~26 MPa之间。这是因为随着水灰比越大越多,凝固过程中需蒸发水分越多,蒸发形成的孔隙面积也越大,内部结构更加疏松,导致结石体强度随水灰比增大而降低。

相同水灰比时,与空白组相比,掺入MGO后结石体强度有明显提高,且高于添加GO、明显高于添加PCE。以水灰比0.60的结石体28 d强度为例:25、35、45 °C条件下,添加MGO时抗压强度分别达到34.33、33.53和28.73 MPa,较添加GO时的33.770、31.830、27.125 MPa分别提高1.7%、5.3%和5.9%;相比于空白组的30.830、26.400、22.675 MPa,分别提高11.4%、27.0%和26.7%;相比于添加PCE组的32.330、26.025、21.630 MPa,分别提升6.2%、28.8%和32.8%。总体而言,结石体强度呈以下规律:添加MGO组 > 添加GO组 > 空白组 > 添加PCE组。这表明掺入MGO比添加GO能更好地改善水泥浆结石体强度。

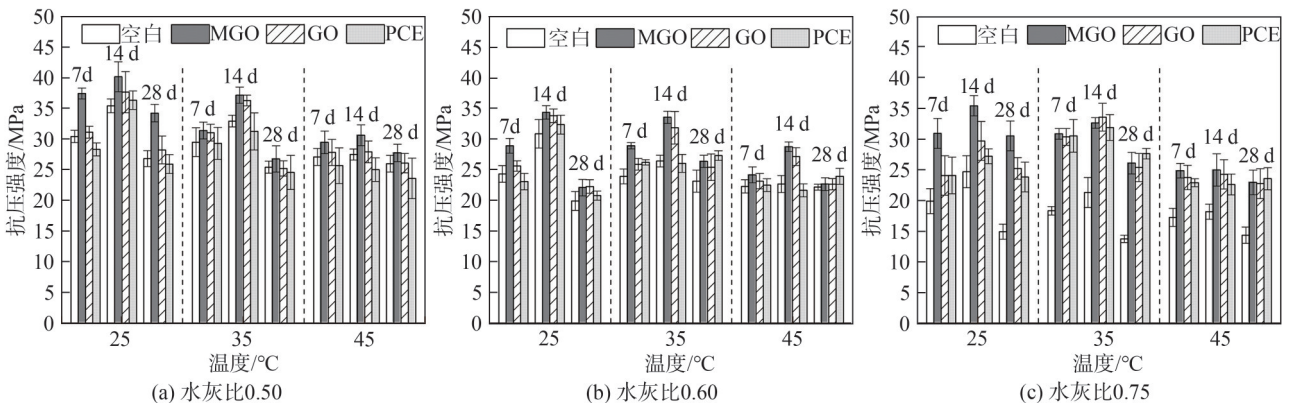


图10 不同龄期和不同温度下结石体抗压强度

Fig. 10 Compressive strength of hardened cement grout under different curing temperatures and days

值得注意的是,与空白组、添加MGO和添加GO相比,添加PCE会导致水泥浆结石体强度出现明显下降,且温度越高强度降低越明显。Hu等<sup>[29]</sup>的研究也表明,高温养护条件下PCE的存在会对水泥结石体强度造成明显负面影响。可见,高地温时若直接使用PCE类减水剂来增强水泥浆流动性,可能会降低结石体强度,进而明显削弱岩体注浆加固质量。因此,对于高地温岩体注浆,采用具有减水剂效果的MGO来改善水泥注浆材料性能更加科学合理。

## 3 MGO作用下结石体微观结构变化机理

### 3.1 SEM分析

微观结构越密实,结石体强度越高。结晶体表面形貌如图11所示。从图11(a)~(d)中可以看到:掺入MGO的结石体试样表面较为致密,几乎没有明显微裂隙,空隙数量很少;相比之下,空白组试样表面存在

多条微裂隙,同时伴有较大孔洞分布;掺加PCE的试样表面孔洞数量更多也更大,且孔洞之间存在相互连通的现象;掺加GO的试样孔洞尺寸和数量则明显有所减少,但微裂隙依然存在。为直观对比空隙发育程度,对SEM图片进行灰度处理以估算孔隙率,结果如图11(e)~(h)所示。从图11(e)~(h)可看出,空白组、PCE组、GO组和MGO组浆液结石体孔隙率分别为4.79%、6.01%、1.67%和1.03%。添加MGO试样孔隙率最小,结构最为密实,宏观强度最高;添加PCE试样孔隙率最大,微观结构最疏松,宏观强度也最低。这表明添加MGO可以有效减少结石体内部微裂隙和孔隙,提高结石体密实度,从而增强结石体强度。PCE组试样具有较大孔隙率,可能与聚羧酸减水剂的引气作用有关,搅拌时引入的大量微小气泡会随着水化时游离水的蒸发形成孔洞,而导致内部结构疏松。Hu等<sup>[29]</sup>尝试使用消泡剂降低PCE砂浆在高温养护下的孔隙率,但

消泡剂的使用也带来了流动性的损失,这显然与注浆材料的应用要求相矛盾。反观 MGO 接枝的聚合物虽然也具有引气作用,但其主体部分氧化石墨烯所具有

的片状结构可以破坏气泡稳定性<sup>[30]</sup>,从而使得 MGO 组结石体避免了因气泡留存出现疏松情况,最终呈现出更加致密的状态。

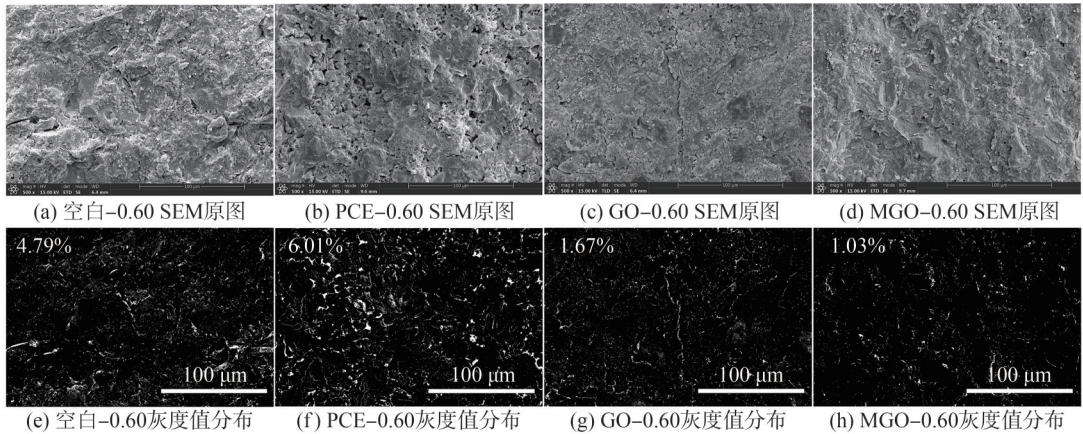


图 11 结石体表面形貌

Fig. 11 Surface morphology of hardened cement grout

结石体更加致密的原因,除了 MGO 作为纳米材料具有填充作用外,还与 MGO 对水泥水化产物的影响有关<sup>[31]</sup>。水化硅酸钙(C-S-H)凝胶是提供强度的主要物质,其含量越多、结构越密实,宏观强度越高<sup>[32]</sup>。水化产物微观形貌如图 12 所示。从图 12 可看出:MGO 组水化产物主要以絮状 C-S-H 凝胶和片状氢氧化钙(CH)晶体为主,水化产物形貌与 GO 组基本类似。而未添加纳米材料的空白组和 PCE 组中,水化产物结构相对疏松,还存在大量针棒状的 AFt 晶体。它们之间搭接杂乱,形成较为疏松的结构,周围的 C-S-H 凝胶数量明显减少,这种不密实的微观结构造成了较低的宏观强度。作为 GO 的改性产物,MGO 不仅保留了 GO 对水泥水

化的促进功能,其在水泥浆体中分散性更好,能够凭借其纳米尺寸效应为早期水化提供更多的成核位点<sup>[33-34]</sup>,促进生成更多的 C-S-H 凝胶和 CH 晶体。因此,添加 MGO 比 GO 能更明显地增强水泥浆结石体强度。此外,纳米氧化石墨烯对结石体的增强还与 CH 晶体尺寸的细化作用有关<sup>[35]</sup>。根据 SEM 图片,可估算空白组、MGO 组结石体中典型的六方板状 CH 晶体尺寸,如图 13 所示。图 13 中:空白组结石体中的 CH 晶体尺寸( $d_{CH}$ )较大,约为 3.79 μm;加入 MGO 后,结石体中 CH 晶体尺寸明显减小,约为 2.19 μm。这初步表明 MGO 能够减小 CH 晶体尺寸,促进结石体内部结构变得更加致密,进而提高结石体宏观强度。

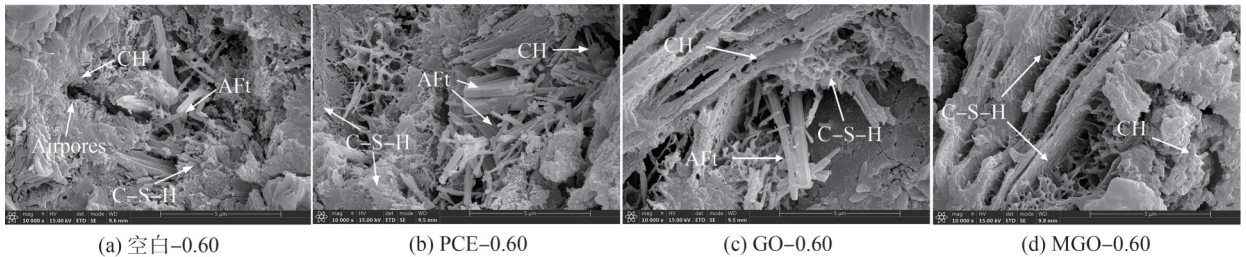


图 12 水化产物微观形貌

Fig. 12 Microstructure of hydration products

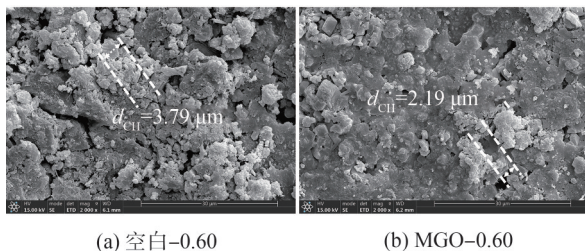


图 13 结石体中六方板状 CH 晶体形貌

Fig. 13 Hexagonal plate-like CH crystal morphology of hardened cement grout

### 3.2 热重分析

水化速度和产物中 CH 晶体含量可以通过热重测试进行分析。相同条件下,结合水含量越高,水化速度越快;CH 晶体数量越多,强度越高。水泥石中水通常是以毛细孔水、吸附水和化学结合水(CBW)3 种状态存在。其中,毛细孔水和吸附水在 100 °C 左右即可蒸发出来,而以羟基的形式与结石体结构形成共价键和氢键的化学结合水需要加热到 1 000 °C 左右才可以蒸发出来<sup>[35]</sup>。结合水含量大小可以代表水化速

度快慢。图 14 为 45 °C 下水灰比 0.60 时 28 d 结石体的热重 (TG) 测试曲线。图 14 中: 第一失重阶段在 100 °C 以下, 为自由水蒸发, 是水化产物 AFt 和 C-S-H 凝胶中脱去了弱结合水; 400~500 °C 水泥浆结石体明显失重是由于 CH 分解脱水造成的; 600~700 °C 失重是由碳化产物碳酸钙 (CaCO<sub>3</sub>) 分解造成的, 而 CaCO<sub>3</sub> 的形成也主要来自 CH<sup>[36]</sup>。样品中化学结合水含量以及 CH 含量可以通过式 (2)、(3) 求得<sup>[33]</sup>。

$$M_{CBW} = M_{105^\circ\text{C}} - M_{1000^\circ\text{C}} \quad (2)$$

$$M_{CH} = \frac{74}{18} M'_{CH} + \frac{74}{44} M'_{CaCO_3} \quad (3)$$

式 (2)、(3) 中:  $M_{CBW}$  为化学结合水的含量, %;  $M_{105^\circ\text{C}}$ 、 $M_{1000^\circ\text{C}}$  分别为加热至 105 °C 和 1 000 °C 时样品剩余质量的百分比, %;  $M_{CH}$  为 CH 含量, %;  $M'_{CH}$ 、 $M'_{CaCO_3}$  分别为 CH 失水产生的失重和 CaCO<sub>3</sub> 受热分解产生的失重, %。

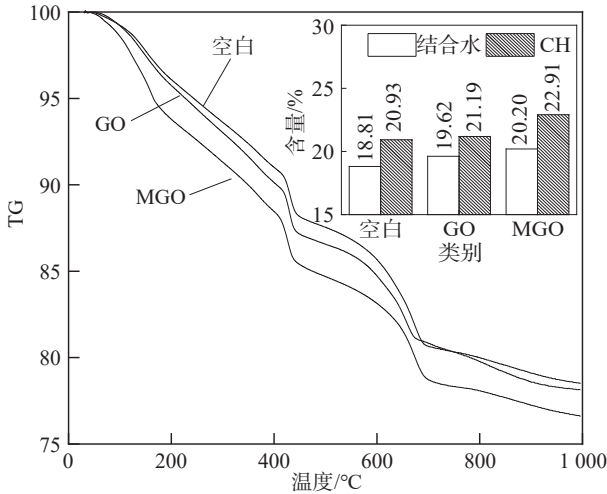


图 14 结石体 TG 曲线

Fig. 14 TG curves of hardened cement grout

由图 14 可知, 相比于空白组和 GO 组, 掺入 MGO 后结石体中结合水含量分别提升了 1.39% 和 0.58%, CH 含量则分别提升了 1.98% 和 1.72%。这表明 MGO 不仅可以加速水泥水化反应, 还可以促进 CH 晶体的形成, 增强水泥浆结石体强度。

### 3.3 基于 XRD 的 CH 晶体尺寸分析

CH 晶粒尺寸可以利用 XRD 图谱中衍射峰的半宽高 (FWHM) 进行估算, 同时衍射峰强度也通常与晶体含量成正比。图 15 为 45 °C 下水灰比 0.60 时 28 d 结石体的 XRD 图谱。从图 15 可以发现, 添加 MGO 并没有引入新的衍射峰, 说明加入 MGO 不会形成新的水化产物。水化产物中的 C-S-H 凝胶结晶性差, 无明显特征峰。水化产物 CH 呈典型晶体态, 衍射峰明显, 主要是  $2\theta$  为 18° 的 {001} 晶面和 34° 的 {101} 晶面<sup>[37]</sup>。

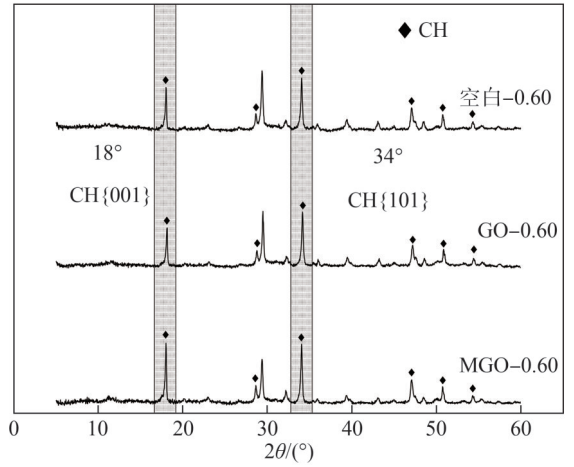


图 15 结石体 XRD 图谱

Fig. 15 XRD pattern of hardened cement grout

使用相关软件对这两个晶面的衍射峰强度和半宽高进行计算, 并通过 Scherrer 公式计算 CH 晶粒尺寸, 如式 (4) 所示, 计算结果见表 2。

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (4)$$

式中:  $D$  为晶粒尺寸, nm;  $K$  为 Scherrer 常数, 取 0.89;  $\lambda$  为 X 射线波长, 取 0.154 056 nm;  $B$  为衍射峰的半高宽, rad;  $\theta$  为衍射角, (°)。

表 2 CH 晶体衍射峰峰强与晶粒尺寸

Tab. 2 Intensity of diffraction peaks and grain size of CH crystals

类别	CH18° {001} 晶面峰			CH34° {101} 晶面峰		
	峰强	$B/\text{rad}$	$D/\text{nm}$	峰强	$B/\text{rad}$	$D/\text{nm}$
空白	1 538	0.002 897	48.14	2 124	0.002 845	49.97
GO	1 939	0.003 648	38.25	2 274	0.003 456	41.06
MGO	2 101	0.003 699	37.74	2 426	0.004 014	35.73

计算结果表明, MGO 可以明显增强 CH 晶体的衍射峰强度, CH 数量相对更多, 这与 SEM 分析和热重分析结果一致, 证实了 MGO 对水泥水化产物 CH 的生成具有促进作用。同时, CH 晶体尺寸也随着 MGO 的掺入而明显减小。未掺入 MGO 时, CH {001}、CH {101} 两处衍射峰计算得到晶粒尺寸分别为 48.14、49.97 nm; 掺入 MGO 后, 晶粒尺寸下降到 37.74、35.73 nm; 相比空白组分别降低了 21.6% 和 28.5%。CH 晶粒尺寸计算结果与 SEM 图像反映规律一致, 均证实了 MGO 具有细化 CH 晶体尺寸的作用。较小的 CH 晶体, 更有利于增加凝胶间的黏结力, 对添加 MGO 结石体强度的增长也更有帮助<sup>[38]</sup>。

## 4 结论

本文主要针对一种自制改性氧化石墨烯对不同温度下水泥浆液结石体强度性能的影响规律及其微

观作用机制开展了全面试验研究。结果表明,在 25~45 °C 条件下添加 MGO 不仅可增强水泥浆流动性,还能同时明显增强水泥浆结石体强度。MGO 比 GO 具有更好的均匀分散性,可减少水泥颗粒团聚和 GO 自身团聚,释放部分自由水,提高流动性,同时发挥纳米材料改性作用,增强水泥注浆材料结石体强度。均匀分散的 MGO 不仅可以充分发挥纳米尺寸效应、充填效应,还可为水泥浆早期水化提供更多的成核位点,诱导水化过程中生成更多的 C-S-H 凝胶和 CH 晶体,同时细化 CH 晶体尺寸,提高结石体密实度,增强结石体强度,进而提高岩体水泥注浆加固质量。

随着中国纳米材料产业升级提速,工业级 GO 成本已低至 1 元/g。本文采用工业级 GO 制备 MGO,成本将越来越低,大规模工程应用潜力大。MGO 对高温水泥浆性能增强明显,能显著提升高地温下注浆质量与岩体加固效果,特别适用于高地温或破碎岩体等复杂特殊地层岩体注浆加固。

#### 参考文献:

- [1] Xie Heping, Ju Yang, Gao Feng, et al. Groundbreaking theoretical and technical conceptualization of fluidized mining of deep underground solid mineral resources[J]. *Tunneling and Underground Space Technology*, 2017, 67: 68–70.
- [2] Xu Yu. Research on the mechanism of underground thermal environment regulated by geothermal mining in deep high-temperature mines[D]. Changsha: Central South University, 2023. [徐宇. 深热矿井地热开采调控井下热环境作用机制研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023.]
- [3] 何满潮, 郭平业. 深部岩石热力学及热控技术[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 19–31.
- [4] Guo Pingye, Bu Mohua, Zhang Peng, et al. Review on catastrophe mechanism and disaster countermeasure of high geotemperature tunnels[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2023, 42(7): 1561–1581. [郭平业, 卜墨华, 张鹏, 等. 高地温隧道灾变机制与灾害防控研究进展[J]. *岩石力学与工程学报*, 2023, 42(7): 1561–1581.]
- [5] Xu Zhipeng, Sun Jianping, Li Runguo, et al. Effects of elevated ground temperatures on properties of cement grouts for deep rock grouting[J]. *Deep Underground Science and Engineering*, 2025, 4(2): 171–188.
- [6] Hulagabali M M, Vismawala G R, Patil Y D. Synthesis, characterization, and application of graphene oxide and reduced graphene oxide and its influence on rheology, microstructure, and mechanical strength of cement paste[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 71: 106586.
- [7] 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): 349–356.
- [8] Lv Shenghua, Ma Yujuan, Qiu Chaochao, et al. Study on reinforcing and toughening of graphene oxide to cement-based composites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(15): 2227–2231. [吕生华, 马宇娟, 邱超超, 等. 氧化石墨烯增强增韧水泥基复合材料的研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(15): 2227–2231.]
- [9] Du Tao. Effect of graphene oxide on properties of cement-based composite[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014. [杜涛. 氧化石墨烯水泥基复合材料性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.]
- [10] Sheng Kuang, Li Danni, Yuan Xiaoya. Methyl orange assisted dispersion of graphene oxide in the alkaline environment for improving mechanical properties and fluidity of ordinary Portland cement composites[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 43: 103166.
- [11] Shang Yu, Zhang Dong, Yang Chao, et al. Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 96: 20–28.
- [12] Yan Xiantong, Zheng Dapeng, Yang Haibin, et al. Study of optimizing graphene oxide dispersion and properties of the resulting cement mortars[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 257: 119477.
- [13] Chuah S, Li Wengui, Chen Shujian, et al. Investigation on dispersion of graphene oxide in cement composite using different surfactant treatments[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 161: 519–527.
- [14] Wang Qin, Qi Guodong, Zhan Dafu, et al. Influence of the molecular structure of a polycarboxylate superplasticiser on the dispersion of graphene oxide in cement pore solutions and cement-based composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 272: 121969.
- [15] Ghazizadeh S, Duffour P, Skipper N T, et al. Understanding the behaviour of graphene oxide in Portland cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 111: 169–182.
- [16] Wang Min, Yao Hao, Wang Rumin, et al. Chemically functionalized graphene oxide as the additive for cement-matrix composite with enhanced fluidity and toughness[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 150: 150–156.
- [17] Li Qingchao, He Cheng, Zhou Han, et al. Effects of polycarboxylate superplasticizer-modified graphene oxide on hydration characteristics and mechanical behavior of cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 272: 121904.
- [18] Liu Changjiang, Huang Xiaochuan, Wu Yuyou, et al. Advance on the dispersion treatment of graphene oxide and

- the graphene oxide modified cement-based materials[J]. *Nanotechnology Reviews*,2021,10(1):34–49.
- [19] Wang Qin,Li Shiyu,Pan Shuo,et al.Synthesis and properties of a silane and copolymer-modified graphene oxide for use as a water-reducing agent in cement pastes[J].*New Carbon Materials*,2018,33(2):131–139.
- [20] Tang Zhaoqing,Sui Hao,de Souza F B,et al.Silane-modified graphene oxide in geopolymers: Reaction kinetics, microstructure, and mechanical performance[J].*Cement and Concrete Composites*,2023,139:104997.
- [21] Liu Shuang,Li Shiyu,Wang Qin,et al.Effect of polycarboxylate-silane modified graphene oxide composite on the properties of cement pastes[J].*Materials*,2022,15(15):5313.
- [22] Xin Hua,Li Yangfan,Luo Hao. Preparation of composite modified graphene oxide grafted aqueous polyurethane and its properties[J]. *Journal of Textile Research*,2023,44(8):133–142.[辛华,李阳帆,罗浩. 复合改性氧化石墨烯接枝水性聚氨酯的制备及其性能[J]. *纺织学报*,2023,44(8):133–142.]
- [23] Goumri M, Lucas B, Ratier B, et al. Electrical and optical properties of reduced graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes based nanocomposites: A comparative study[J]. *Optical Materials*,2016,60:105–113.
- [24] Cheng Zhihai, Yang Sen, Yuan Xiaoya. Research progress of cement-based materials blended with graphene and its derivatives[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*,2021,38(2):339–360.[程志海,杨森,袁小亚. 石墨烯及其衍生物掺配水泥基材料研究进展[J]. *复合材料学报*,2021,38(2):339–360.]
- [25] Zhao Li, Guo Xinli, Liu Yuanyuan, et al. Investigation of dispersion behavior of GO modified by different water reducing agents in cement pore solution[J]. *Carbon*,2018,127:255–269.
- [26] Zhao Wenjing, Zhou Bingjie, Liu Xiao, et al. Effect of polycarboxylic acid modified graphene oxide on properties of cement-based materials[J]. *New Building Materials*,2024,51(9):130–135.[赵文静,周冰洁,刘晓,等. 聚羧酸改性氧化石墨烯对水泥基材料性能的影响[J]. *新型建筑材料*,2024,51(9):130–135.]
- [27] Liu Shujie, Sun Jinze, Ding Zhenyu, et al. Experimental study on performance of graphene oxide modified clay-cement slurry[J]. *Metal Mine*,2023(3):59–64.[刘书杰,孙金泽,丁振宇,等. 氧化石墨烯改性黏土水泥浆性能试验研究[J]. *金属矿山*,2023(3):59–64.]
- [28] Liao Cheng, Lin Benhai, Li Miao, et al. Study on the properties of graphene oxide cementitious grout materials and its cementing effect in reinforcing broken rock mass by grouting[J]. *Journal of Building Engineering*,2024,96:110458.
- [29] Hu Yanyan, Xiong Qian, He Tingshu. Influence of defoamer on mechanical performance and pore structure of steam-cured mortar containing polycarboxylate superplasticizer[J]. *Construction and Building Materials*,2024,425:136118.
- [30] Naseem Z, Shamsaei E, Sagoe-Crengs K, et al. Antifoaming effect of graphene oxide nanosheets in polymer-modified cement composites for enhanced microstructure and mechanical performance[J]. *Cement and Concrete Research*,2022,158:106843.
- [31] Wang Yue, Zhao Siyi, Yu Peiyao. Progress in research on the effect of graphene oxide and its dispersion method on the microstructure and mechanical properties of cement-based materials[J]. *Journal of Functional Materials*,2024,55(3):3023–3034.[王月,赵思毅,俞佩瑶. 氧化石墨烯及其分散方法对水泥基材料微观结构和力学性能的影响研究进展[J]. *功能材料*,2024,55(3):3023–3034.]
- [32] Liu Xin, Feng Pan, Shen Xuyan, et al. Advances in the understanding of cement hydrate—Calcium silicate hydrate (C–S–H)[J]. *Materials Review*,2021,35(9):9157–9167.[刘新,冯攀,沈叙言,等. 水泥水化产物——水化硅酸钙(C–S–H)的研究进展[J]. *材料导报*,2021,35(9):9157–9167.]
- [33] Zhao Li. Study on strengthening of cement-based composites by PC modified GO and its mechanism[D]. Nanjing: Southeast University,2018.[赵丽. PC改性GO对水泥基复合材料的强化及其机理研究[D]. 南京:东南大学,2018.]
- [34] Zhao Li, Guo Xinli, Ge Chuang, et al. Investigation of the effectiveness of PC@GO on the reinforcement for cement composites[J]. *Construction and Building Materials*,2016,113:470–478.
- [35] Fan Yabing. Disperse graphene oxide and effect on cement hydration and hardening paste durability performance[D]. Yangzhou: Yangzhou University,2024.[范亚冰. 分散氧化石墨烯及对水泥水化和硬化浆体耐久性能研究[D]. 扬州:扬州大学2024.]
- [36] Meng Shaoqiang, Ouyang Xiaowei, Fu Jiyang, et al. The role of graphene/graphene oxide in cement hydration[J]. *Nanotechnology Reviews*,2021,10(1):768–778.
- [37] Wang Jian. Influence mechanism of organic additives on the synthesis of ettringite, calcium hydroxide and C–S–H[D]. Beijing: Tsinghua University,2021.[王健. 有机外加剂对合成钙矾石、氢氧化钙和C–S–H的影响机理[D]. 北京:清华大学

学,2021.]  
 [38] Wang Jiangkun. Study on properties of graphene oxide modified cement-based composites materials[D]. Tianjin: Hebei

University of Technology, 2018. [王江昆. 氧化石墨烯改性水泥基复合材料性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2018.]

## Experimental Investigation of Strength Improvement of Hardened Cement Grouts Using Modified Graphene Oxide

ZHU Bin<sup>1,2</sup>, XU Zhipeng<sup>2,3\*</sup>, XIAO Fei<sup>1</sup>, ZHANG Yuhan<sup>2</sup>, SHI Lei<sup>2</sup>, MA Yuanjun<sup>4</sup>

(1. College of Civil Aviation, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. College of Water Resource & Hydropower, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

3. State Key Laboratory of Intelligent Construction and Healthy Operation and Maintenance of Deep Underground Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

4. School of Logistics, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

### Abstract:

**Objective** Deep underground engineering projects, such as transportation tunnels and mine roadways, increasingly encounter high ground temperature conditions, under which the rheological properties of cement grout and the mechanical strength of hardened grout deteriorate significantly, weakening the surrounding rock reinforcement effect. This study develops a novel modified graphene oxide (MGO) using free-radical copolymerization and investigates the effects of MGO on the strength evolution of cement grout and its underlying mechanisms to overcome the challenges of reduced grout fluidity caused by traditional nano-material incorporation and strength reduction resulting from water reducer addition.

**Methods** MGO was synthesized via free-radical copolymerization using industrial-grade graphene oxide (GO), silane coupling agent (VTMS), Methyl Polyoxyethylene Ether (MAPE), acrylic acid (AA), ammonium persulfate (APS), and mercaptopropionic acid (MPA) as raw materials. The synthesis ratio of the reactants was strictly controlled, where GO and VTMS were reacted at a mass ratio of 4:1, followed by copolymerization with SGO, MAPE, MPA, APS, and AA at a ratio of 1.0:2.5:0.1:0.2:1.0. The chemical structure and interplanar spacing of MGO were analyzed using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). Scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) was employed to visualize the morphology of MGO and the hardened grout. The dispersibility of MGO in alkaline cement paste was evaluated by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), using a saturated CaOH<sub>2</sub> solution as the simulated medium. The cement grouts were prepared using P·O 42.5 Portland cement as the base material and were supplemented with triethanolamine (TEA) and sodium chloride (NaCl). Three water-to-cement (W/C) ratios of 0.50, 0.60, and 0.75 were designed, and MGO, GO, or polycarboxylate superplasticizer (PCE) was added at a fixed dosage of 0.05% for performance comparison, while a blank group without any additives served as the control. At 25 °C, 35 °C, and 45 °C, the flowability of the fresh grout was measured using a Marsh funnel viscometer and a truncated cone, and the flow spread was determined by averaging two perpendicular diameters. The bleeding rate was quantified using a graduated cylinder method by calculating the percentage ratio of bleeding height to the total grout height after 2 hours of static placement. Unconfined compressive strength tests were conducted on standard cylindrical samples ( $\phi$ 50 mm  $\times$  h100 mm) that were cured at 25 °C, 35 °C, or 45 °C under 95% relative humidity for 7, 14, and 28 days. The microstructure of the hardened grout was observed by SEM, and porosity was quantified using gray-level threshold analysis of the obtained images. Thermogravimetric analysis (TGA) was employed to quantify the bound-water content and calcium hydroxide (CH) content in the hydration products. The CH crystallite size was calculated from the XRD data of the hardened cement grout using the Scherrer equation.

**Results and Discussions** FTIR analysis showed the appearance of new CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> and Si—OH peaks in MGO, while the original C=O peak was intensified, which confirmed successful polymer grafting on GO. XRD results showed that the characteristic MGO peak shifted by 2.7° toward a lower  $2\theta$  value, indicating an increase in interlayer spacing after polymer grafting. SEM-EDS analysis indicated that polymer grafting increased the carbon content and blunted the wrinkle edges of MGO. UV-Vis analysis revealed that MGO exhibited a higher initial absorbance and a smaller decrease within 5 min compared to GO, indicating improved dispersion stability. Regarding fluidity, the incorporation of MGO reduced the Marsh funnel time of the grout with a W : C ratio of 0.6 from 44.3 s to 40.2 s and increased the flow spread range from 218 mm to 221 mm at 25 °C. Similar trends were observed at 35 °C and 45 °C. The addition of MGO slightly increased the bleeding rate of the grout; however, the initial fluidity exhibited only a weak correlation with bleeding behavior. In terms of compressive strength, the 28 d strength of the hardened grout with a W/C ratio of 0.6 and containing MGO increased to 34.33 MPa at 25 °C, 33.53 MPa at 35 °C, and 28.73 MPa at 45 °C, which exceeded the corresponding strengths of the grouts without MGO by 11.4%, 27%, and 26.7%, respectively. SEM-based porosity analysis revealed that the incorporation of MGO resulted in a denser hardened grout

structure, with a porosity of approximately 1.03%. SEM observations showed increased amounts of C–S–H and CH in the samples containing MGO, which was attributed to the additional nucleation sites induced by MGO during early hydration. TGA results indicated that, compared to the control sample, the grout containing MGO exhibited 1.39% more bound water and 1.98% more CH, demonstrating that the incorporation of MGO enhanced the cement hydration rate. The CH crystallite sizes calculated using the Scherrer method were 37.74 nm for the {001} plane and 35.73 nm for the {101} plane in the grout containing MGO, which were 21.6% and 28.5% smaller than those of the control group, respectively. These results indicated that MGO effectively reduced the CH crystallite size, refining the microstructure of the grout. The formation of finer CH crystallites enhanced the gel bonding within the grout containing MGO and contributed to the observed strength improvement.

**Conclusions** The results demonstrate that within the temperature range of 25 °C to 45 °C, the incorporation of MGO not only significantly improves the 28 d strength of hardened cement grout by approximately 11% to 27%, but also enhances the fluidity of fresh cement grout, improving both grout fluidity and mechanical performance. Compared to graphene oxide, the developed MGO exhibits a more pronounced effect on enhancing the strength of hardened cement grout while avoiding an obvious reduction in fluidity. Uniformly dispersed MGO in cement grout provides additional nucleation sites for the formation of C–S–H gels and CH crystals during cement hydration, and plays a critical role in refining the size of CH crystals, resulting in a denser microstructure of the hardened grout. A denser microstructure leads to higher strength. These findings provide in-depth insights into the improvement of grouting quality in rock masses, particularly for deep formations with high ground temperatures.

**Key words:** rock grouting; cement grout materials; graphene oxide; high ground temperature; strength of hardened cement grout

(编辑 张 琼)

引用格式: Zhu Bin, Xu Zhipeng, Xiao Fei, et al. Experimental investigation of strength improvement of hardened cement grouts using modified graphene oxide[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2026, 58(2): 339–350. [朱斌, 徐志鹏, 肖飞, 等. 改性氧化石墨烯增强水泥注浆材料结石体强度试验研究[J]. *工程科学与技术*, 2026, 58(2): 339–350.]