

文章编号:1007-9629(2011)03-0293-06

# 脱钙对水泥浆体中 C-S-H 凝胶结构的影响

何真<sup>1</sup>, 王磊<sup>1</sup>, 邵一心<sup>2</sup>, 蔡新华<sup>1</sup>

(1. 武汉大学 水资源与水电工程科学国家重点实验室, 湖北 武汉 430072;

2. McGill 大学 土木工程系, 蒙特利尔 H3A2K6, 加拿大)

**摘要:** 采用 X 射线荧光分析、X 射线衍射、Fourier 红外光谱、<sup>29</sup>Si 固体核磁共振谱结合去卷积技术研究了脱钙对水泥(ASTM I 型)浆体中 C-S-H 凝胶结构的影响. 结果表明:对于水化 3, 28 d 的水泥浆体, 其脱钙过程均为 2 个阶段, 即:当水泥浆体的钙硅比(摩尔比)由 2.78 左右降至 2.00 左右时, 几乎全部游离的 CH 被脱去, C-S-H 凝胶部分脱钙, 浆体的脱钙主要在这个阶段完成, C-S-H 平均链长分别由 2.4, 2.9 增加至 4.4, 5.8, 且  $I(Q^2)/I(Q^1)$  增加; 当水泥浆体的钙硅比降至 1.83 左右时, C-S-H 凝胶脱钙, 并产生了更显著的聚合, C-S-H 平均链长进一步分别增加至 6.2, 9.9, 且  $I(Q^2)/I(Q^1)$  继续增加; Alite 和 Belite 在整个脱钙过程中的变化并不明显. 脱钙过程中 C-S-H 二聚体向更高聚合态转变, 但是 Al 掺杂会影响 C-S-H 结构的稳定性. 从分子尺度理解, 脱钙如能使桥硅氧四面体结构稳定, 对于 C-S-H 结构的优化是有利的.

**关键词:** 脱钙; 钙硅比; 水化硅酸钙; 聚合; 核磁共振

中图分类号: TQ172.1

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2011.03.002

## Effect of Decalcification on C-S-H Gel Microstructure in Cement Paste

HE Zhen<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>, SHAO Yi-xin<sup>2</sup>, CAI Xin-hua<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Water Resource and Hydropower Engineering Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. Department of Civil Engineering, McGill University, Montreal H3A2K6, Canada)

**Abstract:** Effect of decalcification on microstructure of C-S-H gel in ASTM I cement paste were studied by X-ray fluorescence spectrometer (XRF), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and <sup>29</sup>Si MAS NMR with deconvolution technique. It is shown from test results that the decalcification process can be divided into two stages. When the molar ratio of CaO to SiO<sub>2</sub> in the pastes at 3, 28 d is lowered from ~2.78 to ~2.00, almost all of CH is removed and C-S-H gel is partially decalcified, the average chain length (ACL) of C-S-H is increased from 2.4 to 4.4 for 3 d paste and from 2.9 to 5.8 for 28 d paste respectively, and  $I(Q^2)/I(Q^1)$  is also increased. While the molar ratio of CaO to SiO<sub>2</sub> in the pastes comes to ~1.83, decalcification of C-S-H gel occurs. C-S-H polymerizes and  $I(Q^2)/I(Q^1)$  increases largely in this stage, which results in further increase of ACL to 6.2 for 3 d paste and 9.9 for 28 d paste. The mechanism of increase of C-S-H polymerization could be transformation of dimeric C-S-H toward highly polymerized C-S-H. However, Al doping could affect the stability of C-S-H microstructure. In molecular level, the existence of the pure bridging silicon-oxy tetrahedrons in C-S-H is beneficial to the optimization of the microstructure.

**Key words:** decalcification; molar ratio of CaO to SiO<sub>2</sub>; C-S-H; polymerization; NMR

收稿日期: 2010-03-10; 修订日期: 2010-06-17

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2009CB623201); 国家自然科学基金资助项目(50972109); 高等学校博士点专项科研基金项目(20090141110021)

第一作者: 何真(1962—), 女, 浙江兰溪人, 武汉大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: hezhen@whu.edu.cn

水工结构混凝土的破坏主要表现为气蚀破坏、溶蚀破坏和化学侵蚀破坏,这些破坏均与水的作用有关。如,淡水流过的表面混凝土会遭受溶蚀破坏;在  $\text{CO}_2$  溶解的水域或腐烂植被污染的水域,混凝土侵蚀破坏更加严重,因为 pH 值低于 6.5 的河水、库水能将  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  从混凝土中大量滤出,使混凝土多孔且强度降低,导致混凝土服役寿命缩短。应该注意到,这些结论大多是从钙流失后浆体中有害孔增加或者 C-S-H 凝胶稳定存在的环境被破坏这个角度去认识的,后者显然需要更多证据,因为钙的流失对 C-S-H 微结构的影响应具有两面性。为了更深入地了解水泥浆体中钙的流失在不同尺度下的作用,揭示钙硅比(摩尔比,下同)对 C-S-H 凝胶结构的影响规律就显得非常重要了。

为了获得  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  流失后 C-S-H 凝胶结构演变规律,选择正确的试验方法非常重要。比较有代表性的试验方法有化学试剂法(硝酸铵溶液脱钙法<sup>[1-2]</sup>)、浸淋法<sup>[3]</sup>、水压法<sup>[4]</sup>和电化学加速法<sup>[5]</sup>等,这些方法各有其优缺点。C-S-H 凝胶和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  都对脱钙作用比较敏感,硅酸盐水泥水化物都含有 CaO,不同水化物中的 CaO 需要在一定浓度 CaO 的微环境中才能稳定存在,例如,钙硅比为 3 时,需要饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [0 °C 蒸馏水中饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  浓度为  $\text{CaO}$  1.188 g/L];钙硅比为 2 的硅酸钙水化物所需平衡 CaO 浓度为 1.1 g/L;钙硅比为 1 的硅酸钙水化物所需平衡 CaO 浓度为 0.05 g/L。因此,C-S-H 的脱钙将发生在  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  严重缺失或者是局部损耗时。研究<sup>[1-2]</sup>表明,采用硝酸铵( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )溶液脱钙的方法与软水对水泥浆体微结构的溶蚀作用相似,该方法具有 2 个突出优点:(1)溶蚀速率几乎可以提高 2 个数量级,从而大大加快试验进程;(2) $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液溶蚀几乎是一个纯粹的脱钙过程,也即只有极少的 Si 流失,这对脱钙后 C-S-H 凝胶结构的分析非常有利。

C-S-H 凝胶结构会随着水胶比、养护温度、龄期等多种因素变化而变化<sup>[6-7]</sup>,且  $\text{Al}^{3+}$  的进入也会在很大程度上影响 C-S-H 凝胶结构<sup>[8]</sup>。决定 C-S-H 凝胶结构非常困难,因为它缺少一个长程有序结构且具有结构变动的倾向,但它又具有有限的短程有序结构,并结合了 1.4 nm tobermorite 和 jennite 的特点,如硅氧四面体的链状排列以及三元重复结构<sup>[1,6-7,9]</sup>,因此不同脱钙程度时 C-S-H 凝胶结构的演变规律必须借助现代分析技术进行研究。本文主要以混凝土中的水泥浆体为研究对象,采用高分辨固体核磁共振分析技术,并结合其他试验方法,对不同水化龄期不同脱钙程度下 C-S-H 凝胶结构的演

变机理进行深入的分析。

## 1 试验

### 1.1 材料

试验采用的材料主要有 ASTM I 型水泥(华新水泥股份有限公司),分析纯  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (上海展云化工有限公司),无水乙醇(质量分数 $\geq 99.8\%$ ,国药集团化学试剂有限公司)和去离子水。ASTM I 型水泥化学组成见表 1。

表 1 ASTM I 型水泥化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of ASTM I cement %						
CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
56.70	22.21	3.20	6.35	3.13	0.75	0.72

### 1.2 样品制备

为了克服因试样厚度不同而产生的脱钙不均匀现象,本文以  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液对粉末状水化水泥浆体样品进行脱钙。

制备水灰比为 0.3 的水泥净浆,24 h 脱模后标准养护 3,28 d。将样品粉碎,然后通过 0.315 mm 和 0.160 mm 孔径筛。取 0.160~0.315 mm 粒径的粉末并用无水乙醇终止水化,再在 60 °C 真空烘箱中快速干燥 3~5 min,备用。

配制 6 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液。

称量 7 g 固体粉末置入 100 mL 锥形瓶中,在 1 min 内滴入 14 mL  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液进行脱钙,每 5 min 振荡一次,至脱钙 30 min 后快速过滤,用去离子水反复冲洗,再用无水乙醇反复冲洗,然后在 60 °C 真空烘箱中快速干燥 3~5 min。用同样的方法制备脱钙 90 min 的样品。

将上述样品磨细后与 KBr 混合(样品与 KBr 质量比为 1:100),然后压制成薄片用于红外光谱测试。其他测试则直接采用粉末状样品。

### 1.3 测试方法及原理

采用德国布鲁克 AXS 公司 S4 Pioneer 型 X 射线荧光光谱仪进行 X 射线荧光(XRF)分析,其最大功率为 4 kW,最大激发电流为 150 mA,最大激发电压为 60 kV。

采用日本 Rigaku 公司 D/max-rA 型 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射(XRD)分析,其工作条件为:  $\text{CuK}\alpha$ , 60 kV, 200 mA, 扫描角度( $2\theta$ )为  $10^\circ \sim 60^\circ$ , 扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ , 步进  $0.02^\circ$ 。

Fourier 红外光谱采用美国 Nicolet 公司 170SX 型 Fourier 红外光谱分析仪(波数精度优于  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ )测试。

<sup>29</sup>Si 固体核磁共振谱(<sup>29</sup>Si MAS NMR)采用美国 Varian 公司 Inova600 型共振仪测试,其磁场强度为 14.5 T,魔角旋转(magic-angle spinning, MAS)转速为 9 kHz,扫描次数为 2 500,化学位移外标物为四甲基硅烷.在<sup>29</sup>Si 固体核磁共振谱中, Si 所处的化学环境用 Q<sup>n</sup> 表示, n(n=0~4)为每个硅氧四面体与相邻四面体共享氧原子的个数.例如:Q<sup>0</sup> 表征 Alite 和 Belite 矿物硅氧四面体;Q<sup>1</sup> 表征 C-S-H 二聚体或者高聚体中直链末端的硅氧四面体;Q<sup>2</sup> 表征 C-S-H 直链中间的硅氧四面体;Q<sup>2</sup>(Al) 则表征 C-S-H 直链中间与 1 个铝氧四面体相邻的硅氧四面体,等等.因此可以通过测定 Q<sup>n</sup> 的相对强度来分析 C-S-H 凝胶结构.

<sup>29</sup>Si 固体核磁共振谱线是由一系列信号叠加而成,利用去卷积技术可以区分这些信号并计算出 Q<sup>n</sup> 的相对强度 I(Q<sup>n</sup>).去卷积技术基于高斯-洛仑兹迭代方法,拟合峰具有固定的高斯线性.拟合前根据不同魔角转速排除旋转边带,然后调整相位和基线进行多次迭代计算,取最佳拟合结果.水泥水化程度(α)和 C-S-H 平均链长(ACL)可以通过式(1)和式(2)<sup>[10-12]</sup>计算得到.

$$\alpha = 1 - \frac{I(Q^0)}{I_0(Q^0)} \tag{1}$$

式中: I<sub>0</sub>(Q<sup>0</sup>)和 I(Q<sup>0</sup>)分别代表水泥和水化浆体 Q<sup>0</sup> 信号积分面积的相对强度, %.

$$ACL = \frac{I(Q^1) + I(Q^2) + \frac{3}{2}I(Q^2(Al))}{\frac{1}{2}I(Q^1)} \tag{2}$$

式中: I(Q<sup>1</sup>), I(Q<sup>2</sup>)和 I(Q<sup>2</sup>(Al))分别指 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> 和 Q<sup>2</sup>(Al)信号积分面积的相对强度, %.

式(2)说明,当 Q<sup>2</sup> 和 Q<sup>2</sup>(Al)不存在时,这是一种极端状态,体系中所有的硅氧四面体的链长为 2;当 Q<sup>2</sup> 和 Q<sup>2</sup>(Al)存在时,体系中的硅氧四面体链长增加,且存在不同长度的硅氧四面体链,这时就需用平均链长 ACL 来描述体系中硅氧四面体的聚合度.由式(2)还可以看出, ACL 与 I(Q<sup>2</sup>)/I(Q<sup>1</sup>), I(Q<sup>2</sup>(Al))/I(Q<sup>1</sup>)密切相关.

## 2 结果

### 2.1 XRF 分析

对不同水泥浆体进行 XRF 分析,结果见表 2.由表 2 可知,水化 3, 28 d 时水泥浆体的钙硅比约为

表 2 水泥浆体的化学组成与脱钙程度

Table 2 Chemical compositions and decalcification degree of cement paste

Sample	Hydration time/d	Decalcification time/min	Chemical composition(by mass)/%				Molar ratio of CaO to SiO <sub>2</sub>
			CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
C3	3	0	56.94	21.86	3.52	7.12	2.79
C33		30	51.40	27.30	4.90	5.20	2.02
C39		90	49.10	28.70	5.08	5.38	1.83
C28	28	0	56.18	21.62	3.96	6.50	2.78
C283		30	51.90	28.50	5.12	5.57	1.95
C289		90	50.00	29.50	5.31	5.70	1.82

2.78,脱钙 30 min 后降为 2.00 左右,脱钙 90 min 后降为 1.83 左右,也就是说,水化 3, 28 d 时,水泥浆体脱钙程度均随脱钙时间的延长而加剧,且脱钙主要在前 30 min 内完成.

### 2.2 XRD 分析

水泥浆体的含钙相主要有 Alite, Belite, CH 和 C-S-H 凝胶.图 1 为水化 3, 28 d 时水泥浆体及其脱钙试样的 XRD 图谱.

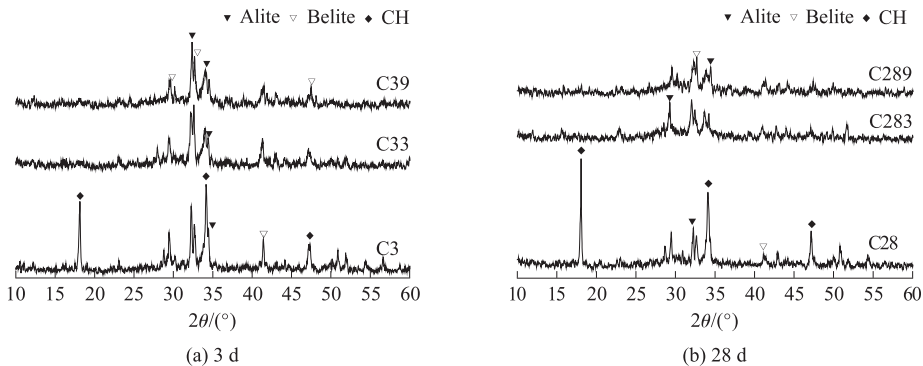
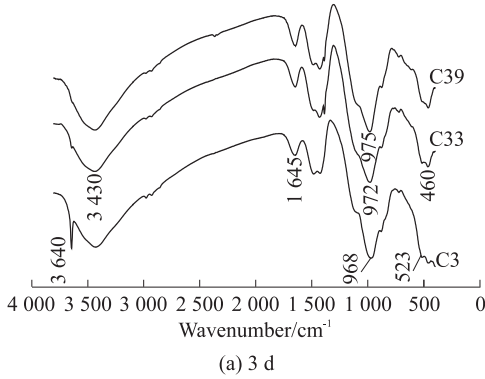


图 1 水泥浆体及其脱钙试样的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of cement pastes and their decalcified samples

从图1可见:随着水化龄期的延长,水泥浆体CH衍射峰逐渐增强,Alite和Belite衍射峰逐渐减弱;当水化3,28d的水化浆体脱钙30min(即钙硅比降至2.00左右)时,其CH衍射峰几乎不见,当脱钙90min(即钙硅比降至1.83左右)时,CH衍射峰完全消失;Alite和Belite的衍射峰较脱钙前无明显变化。



### 2.3 FTIR 分析

图2为水化3,28d时水泥浆体及其脱钙试样的FTIR图谱,其中 $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ , $900\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 处为Si—O键的弯曲振动(包括面内弯曲振动和面外弯曲振动)和伸缩振动吸收峰; $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处为水分子的O—H伸缩振动吸收峰; $3\,640\text{ cm}^{-1}$ 处为CH的O—H伸缩振动吸收峰。

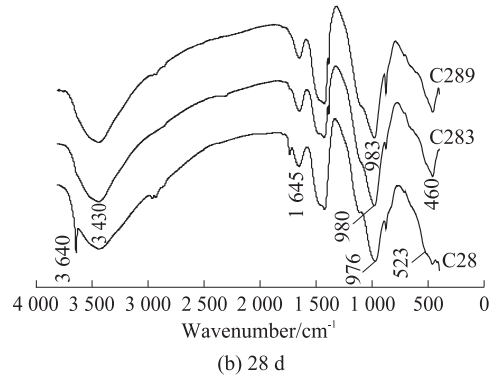


图2 水泥浆体及其脱钙试样的FTIR谱

Fig. 2 FTIR spectra of cement pastes and their decalcified samples

由图2可见:(1)当水化龄期由3d延长至28d时,水泥浆体Si—O伸缩振动向更高波数迁移,即由 $968\text{ cm}^{-1}$ 迁移至 $976\text{ cm}^{-1}$ ,这说明C-S-H凝胶中硅氧四面体聚合度增加。(2)当脱钙时间分别延长到30min和90min(即水泥浆体钙硅比由2.78左右分别降至2.00左右和1.83左右)时,水化3d脱钙试样Si—O伸缩振动峰分别向高波数迁移了4个和7个波数,达到 $972\text{ cm}^{-1}$ 和 $975\text{ cm}^{-1}$ ,水化28d脱钙试样Si—O伸缩振动峰也分别迁移了4个和7个波数,达到 $980\text{ cm}^{-1}$ 和 $983\text{ cm}^{-1}$ ,说明随着水泥浆体钙硅比的降低,C-S-H凝胶硅氧四面体同样发生了更高层次的聚合。另外在 $460\text{ cm}^{-1}$ 和 $523\text{ cm}^{-1}$ 处对应的Si—O弯曲振动峰相对强度的变化也说明了这一点。(3)脱钙30min时,所有脱钙试样在 $3\,640\text{ cm}^{-1}$ 处的

O—H伸缩振动峰已消失,说明CH在水泥浆体钙硅比降低至2.00左右时已脱去。这与XRD分析结果一致。

上述表明,随着水化龄期增加以及脱钙时间延长,C-S-H的聚合度逐渐提高。

### 2.4 $^{29}\text{Si}$ MAS NMR 分析

图3为水化3,28d水泥浆体及其脱钙试样的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR图谱。由图3可见:(1) $^{29}\text{Si}$ 共振信号主要出现在 $-72\times 10^{-6}$ , $-75\times 10^{-6}$ , $-79\times 10^{-6}$ , $-82\times 10^{-6}$ , $-85\times 10^{-6}$ 。依据目前广泛的核磁共振研究成果<sup>[1,7-8,13-14]</sup>,这些信号分别归属于 $Q^0$ , $Q^{OH}$ (水化硅酸根单体), $Q^1$ , $Q^2$ (Al), $Q^2$ 。(2)多数谱线在 $-83\times 10^{-6}$ 附近出现一个 $Q^2$ 峰肩,其成因目前并不明确,可能是 $Q^2$ 的一部分<sup>[1,7]</sup>。

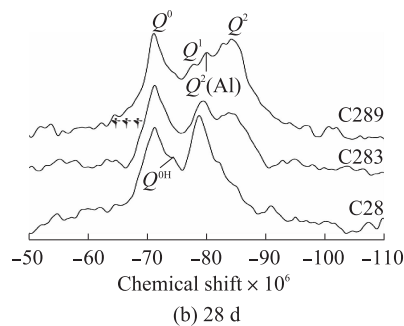
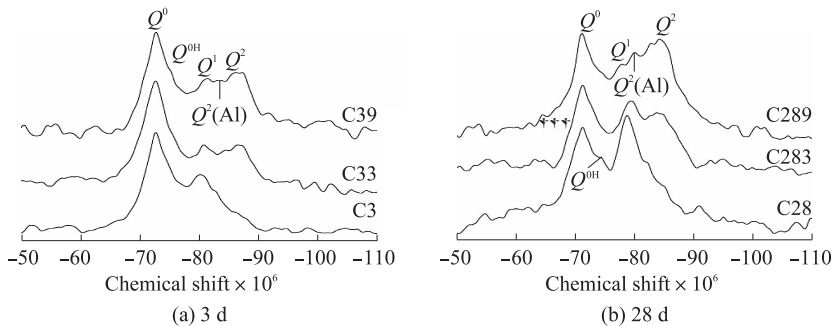


图3 水泥浆体及其脱钙试样的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR谱

Fig. 3  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of cement pastes and their decalcified samples

水泥浆体及其脱钙试样的去卷积计算结果见表 3。由表 3 可以看出:(1)当水化龄期由 3 d 增加到 28 d 时,水泥浆体水化程度由 37.1% 提高至 54.4%, C-S-H 的平均链长由 2.4 提高至 2.9,也即随着水化龄期的增长,C-S-H 的聚合度略微增大。(2)水化 28 d 时,水泥浆体  $I(Q^2(\text{Al}))$  和  $I(Q^2)$  较 3 d 均略有

提高,但  $I(Q^1)$  仍远大于  $I(Q^2(\text{Al}))$  和  $I(Q^2)$ 。考虑到水泥和  $\text{C}_3\text{S}$  水化时只衍生微量的三聚体<sup>[15]</sup>,因此水泥水化 28 d 时 C-S-H 仍以二聚体为主,同时存在少量链状结构。 $Q^{\text{OH}}$  在水化 28 d 时以峰肩形式出现 ( $I(Q^{\text{OH}})$  为 4.5%),这与水化过程中持续生成的单体硅酸根有关。

表 3 水泥浆体及其脱钙试样的去卷积结果

Table 3 Deconvolution results for cement pastes and their decalcified samples

Sample	$I(Q^0)/\%$	$I(Q^{\text{OH}})/\%$	$I(Q^1)/\%$	$I(Q^2(\text{Al}))/\%$	$I(Q^2)/\%$	ACL	$\alpha/\%$
C3	62.9	0.0	31.3	3.3	1.9	2.4	37.1
C33	61.1	0.0	18.6	3.8	16.5	4.4	
C39	59.7	1.0	13.8	5.1	21.7	6.2	
C28	45.6	4.5	36.9	6.9	5.8	2.9	54.4
C283	43.7	0.0	20.8	7.3	28.2	5.8	
C289	42.1	0.0	12.7	9.6	35.6	9.9	

由表 3 还可知:(1)水泥浆体脱钙 30 min(即钙硅比降至 2.00 左右)时,C-S-H 平均链长(ACL)较脱钙前明显增大,其中水化 3 d 的由 2.4 增加到 4.4,水化 28 d 的由 2.9 增加到 5.8;水泥浆体脱钙 90 min(即钙硅比降至 1.83 左右)时,C-S-H 平均链长增加更为显著,水化 3,28 d 的分别增加至 6.2 和 9.9。这说明二聚 C-S-H 在脱钙过程中逐渐聚合形成链状 C-S-H。(2)水泥浆体脱钙后,其  $I(Q^2(\text{Al}))$  有所提高,表明脱钙时 Al[4] 占据 C-S-H 更多桥四面体位置,这可能是影响 C-S-H 稳定性的主要原因,必须引起重视。(3)  $I(Q^0)$  在脱钙过程中未发生显著变化,这表明 Alite 和 Belite 不产生明显脱钙现象。

### 3 讨论

综合 XRF, XRD, FTIR, <sup>29</sup>Si MAS NMR 分析结果可以认为,对于水化 3,28 d 的水泥浆体,脱钙过程可以分为 2 个阶段。第 1 个阶段是水化浆体的钙硅比由 2.78 左右降低至 2.00 左右,此时浆体中 CH 已被脱去,C-S-H 凝胶部分脱钙,浆体的脱钙主要在这个阶段完成,C-S-H 平均链长较脱钙前增大,C-S-H 聚合度增加;第 2 个阶段是钙硅比降至 1.83 左右时,此时 C-S-H 凝胶脱钙,C-S-H 发生了更显著的聚合。脱钙过程中 C-S-H 聚合度提高的主要原因是含量最多的 C-S-H 二聚体向更高聚合态的转变,这可由脱钙过程中 2 个水化龄期水泥浆体的  $I(Q^1)$  持续降低,  $I(Q^2) + I(Q^2(\text{Al}))$  持续增强得以佐证。

对于波特兰水泥,C-S-H 无疑是最重要的组分,它是决定水泥各项力学性能和耐久性能的关键,也是胶凝材料中黏聚力的重要来源。由于 C-S-H 的性

质极大地依赖于钙硅比的变化,因此从上述研究中发现,当水泥浆体钙硅比降低至约 2.00 时,浆体中的 CH 已严重缺失,此时 C-S-H 也发生部分脱钙,从试验结果表现为脱钙后  $I(Q^2)/I(Q^1)$  和 ACL 的增加以及 Si—O 振频向高波数迁移,由此进一步分析,当水泥浆体的钙硅比约为 2.00 时 C-S-H 的钙硅比可能会更低,C-S-H 发生部分脱钙,这意味着其结构中的层间钙受到影响,这部分钙的移除有利于 C-S-H 长链生成,就具有形成 tobermorite 的趋势,而如果是离子(如 Al)掺杂使得 Si—O 键削弱占主导,则对 C-S-H 结构不利。当浆体钙硅比降至约 1.83 时,  $I(Q^2)/I(Q^1)$  和 ACL 均大幅增加,  $I(Q^2(\text{Al}))$  也相应增加,虽然 C-S-H 聚合度增加,但由于  $Q^2(\text{Al})$  中 Al 对 Si—O 键的削弱将导致 C-S-H 结构的稳定性受到威胁。同时,还可以预见,如果继续脱钙至极限,即当 C-S-H 结构中层间钙全部脱出,脱钙就可能发生在 C-S-H 结构中钙氧主层上,这时的 C-S-H 将会发生结构解体,表现出脱钙完全不利的一面。从上述分析可以得到一些提示,对于 C-S-H,脱钙如使钙硅比在一定范围控制得当,是有利于形成聚合度较高的 C-S-H 结构的,而较高聚合度的 C-S-H 要想发挥有利作用的前提是 Si—O 键氧原子附近的其他原子(Al 是其中之一)能得到控制。换句话说,在水泥浆体中降低钙硅比,C-S-H 聚合度会增加。从分子尺度上理解,如能使高聚物中的桥氧结构稳定存在,则对于优化 C-S-H 结构是有利的,否则 C-S-H 结构的稳定性将受到威胁。

### 4 结论

(1)对于水化 3,28 d 的水泥浆体,其脱钙过程

可以分为2个阶段,即:当水化浆体的钙硅比由2.78左右降低至2.00左右时,几乎全部的CH被脱去,C-S-H凝胶部分脱钙,浆体的脱钙主要在这个阶段完成,C-S-H平均链长分别由2.4,2.9分别增加至4.4,5.8;当钙硅比降低至1.83左右时,C-S-H凝胶脱钙,并产生了更显著的聚合,C-S-H平均链长进一步分别增加至6.2和9.9;Alite和Belite在整个脱钙过程中无明显变化。

(2)随着脱钙程度的增加,浆体的钙硅比降低,C-S-H结构中的 $I(Q^2)/I(Q^1)$ 和ACL均成倍增加,这一趋势能够产生更多具有桥位的硅氧四面体( $Q^2$ ),如果能够减少离子掺杂影响,则C-S-H的结构就更接近tobermorite的结构,而更加有序的结构对于提高水泥基材料的使用性能是有利的。

(3)由水泥浆体经不同脱钙程度的试验研究进一步证明,C-S-H的聚合度、 $Q^n$ 类型均受到钙硅比的极大影响,其中 $Ca^{2+}$ 含量的改变对C-S-H结构的影响意义重大。

#### 参考文献:

- [1] JEFFREY J C, JEFFREY J T, TAYLOR H F W, et al. Solubility and structure of calcium silicate hydrate[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1499-1519.
- [2] CARDE C, ESCADEILLAS G, FRANCOIS R. Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water[J]. *Mag Concr Res*, 1997, 49(181): 295-301.
- [3] HAGA K, SHIBATA M, HIRONAGA M, et al. Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(5): 943-950.
- [4] AGOSTINI F, LAFHAJ Z, SKOCZYLAS F, et al. Experimental study of accelerated leaching on hollow cylinders of mortar[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(1): 71-78.
- [5] SAITO H, DEGUCHI A. Leaching test on different mortars using accelerated electrochemical method[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(11): 1815-1825.
- [6] GRUTZECK M W. A new model for the formation of calcium silicate hydrate(C-S-H)[J]. *Mat Res Innovat*, 1999, 3(3): 160-170.
- [7] CONG X, KIRKPATRICK R J. <sup>29</sup>Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate[J]. *Advn Cem Bas Mat*, 1996, 3(3-4): 144-156.
- [8] SUN G K, YOUNG J F, KIRKPATRICK R J. The role of Al in C-S-H; NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36(1): 18-29.
- [9] 杨南如. C-S-H凝胶结构模型研究新进展[J]. *南京化工大学学报*, 1998, 20(2): 78-85.
- YANG Nan-ru. Progress in the investigation of structural model of C-S-H gel[J]. *Journal of Nanjing University of Chemical Technology*, 1998, 20(2): 78-85. (in Chinese)
- [10] RICHARDSON I G. The nature of C-S-H in hardened cements[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(8): 1131-1147.
- [11] WANG Kuen-sheng, LIN Kae-long, HUANG Zuh-quia. Hydraulic activity of municipal solid waste incinerator fly-ash-slag-blended eco-cement[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(1): 97-103.
- [12] JAKOBSEN A, ANDERSON S, JAKOBSEN H J. Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(5): 857-868.
- [13] RICHARDSON I G. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1733-1777.
- [14] RICHARDSON I G. The calcium silicate hydrates[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(2): 137-158.
- [15] MOHAN K, TAYLOR H F W. A trimethylsilylation study of tricalcium silicate pastes[J]. *Cem Concr Res*, 1982, 12(1): 25-31.
- [16] JEFFREY J C, THOMAS J J, JENNINGS H M. Decalcification shrinkage of cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36(5): 801-809.