第 48 卷第 5 期
2020 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 5
May，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200024

综 合 评 述

解读吴中伟“水泥基复合材料的中心质假说”

廉慧珍[1]，师海霞[2]

(1. 清华大学土木水利学院，北京 100084；2. 中国混凝土与水泥制品协会，北京 100831)

摘 要：早在 60 年前，吴中伟就发表了“水泥基复合材料中心质假说”。不但在 60 年前，而且至今这个假说仍然是关于水泥基材料微结构很先进的理论。但是并没有在国内外传播开来，其主要原因是吾辈一直未能深刻理解。该假说创新之处为：打破了传统上水泥化学与混凝土化学的界限，把水泥混凝土考虑成一个具有层次性和开放性的整体系统；把中心质和介质之间的效应扩展为不仅有正效应而且也有负效应；将孔命名为负中心质，因为孔虽然是“空的”，但是孔对制品的某些性质是有利的。在该假说中还给出了数学模型的初步设想，对今后继续研究提供了启发。

关键词：水泥基复合材料；中心质假说；微结构；强度；水化硅酸钙；粒子尺寸
中图分类号：　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0777–10
网络出版时间：2020–03–10



Clarification of a Hypothesis on ‘Centroplasm of Cement-based Composite’ Proposed by Wu Zhongwei

LIAN Huizhen[1], *SHI Haixia*[2]
(1. Department of Hydraulic Engineering, Tshinghua University, Beijing 100084, China;
2. China Concrete Industry Association, Beijing 100831, China)

Abstract: A hypothesis on ‘centroplasm of cement-based composite’ was proposed by Wu Zhongwei 60 years ago. Although his hypothesis is rather advanced, it has not been clarified so far. The innovation of the hypothesis is to break the conventional boundaries between cement chemistry and concrete chemistry. In his hypothesis, concrete should be regarded as a holistic system with hierarchy and openness. Effect of interface between centroplasm and matrix is extended to be negative and positive. Pore is considered as a negative centroplasm although it is “empty”, thus being benefit to some properties of products. In addition, his hypothesis also gives the corresponding model and some further research aspects.

Keywords: cement-based composite; centroplasm hypothesis; microstructure; strength; calcium silicate hydrate; particle size

在 1959 年全国水泥学术会议上，吴中伟发表了论文“混凝土、砂浆、纤维水泥石的中心质假说”[1]。吴先生从当时的钢丝网水泥船得到启发，提出一个水泥基复合材料微结构的模型：在各尺度上都有分散在介质中的中心质，于是在粗观上，砂、石或陶粒等以及各种纤维是分散在大介质(包裹大中心质的结构膜层)中的大中心质；把含有水泥水化颗粒中的凝胶和晶相颗粒、未水化颗粒以及孔隙所含水和空气的水泥浆体看成微集料混凝土，是由未水化的熟料颗粒作为次中心质和由微中心质和微介质组成的次介质。这是在世界上第一次从系统论角度提出的模型，后来经过数次修改，可以用于指导各层次水泥基材料的研究和应用。

一种新的学术理念或者科学思想的出现，常常得不到认可，更难见有人提出问题进行讨论，例如美籍奥地利人、理论生物学家 L.V.贝塔朗菲(Ludwig Von Bertalanffy)在 1932 年发表“抗体系统论”，提出了系统论的思想。但是直到 1945 年才得到学术界的重视，而在 1968 年贝塔朗菲发表《一般系统理论基础、发展和应用》(《General System Theory；

收稿日期：2020–01–14。　修订日期：2020–02–23。
第一作者：廉慧珍(1933—)，女，教授。

Received date: 2020–01–14.　**Revised date:** 2020–02–23.
First author: LIAN Huizhen (1933–), female, Professor.
E-mail: lianhz@tsinghua.edu.cn

Foundations，Development，Applications》)的专著后，才确立了系统论的学术地位。

同理，吴中伟在近 60 年前就提出的“水泥基复合材料中心质假说”(以下简称“中心质假说”，在当时是很超前的，是应当记入水泥混凝土发展史的。但是也并未得到重视和传播。其主要原因是当时作为后辈的我们感悟不够，没有深刻的理解。直到 2012 年 10 月 12 日 MIT 混凝土持续性中心(Concrete Sustanibility Hub)的科学家们在美国《物理学通报》发表了一篇论文题为：Nanostructure and Nanomechanics of Cement：Polydisperse Colloidal Packing[2] (水泥的纳米结构和纳米力学：多分散性的凝胶集聚体)，才引起我们的对比分析。通过对比分析，感到吴先生 60 年前提出的“中心质假说”确实很超前。MIT 学者的论文所述研究最多是采取现代技术，对吴先生“中心质假说”和之后 H. F. W. Taylor 关于孔隙率-颗粒组成等强度关系模型[3]是一种侧面实证，但其中所述“发现”的结论并不很先进。

上述 MIT 学者的研究为“水泥是如何使混凝土具有强度的”。其研究的主要内容是用 Monte Carlo 法建立 3.0~3.5 nm 颗粒不同聚集体的模型，得到不同颗粒组成聚集体的纳米压痕模量与聚集率的关系，以及聚集率与多分散度的关系，得出的结论是：1) 证明“C-S-H” (水化硅酸钙)单元在原子尺度上内部分子结构是几何无序排列的，并非以前所认为的晶体结构；2) 证明“C-S-H 粒子以任意尺寸形成，并非均一的球形，而这种纳米尺度单元的尺寸多样性，导致一种致密的、无序团聚的粒子群，形成较强的胶凝材料浆体；3) 证明“混凝土强度的来源就是水泥中多样性纳米尺寸粒子优化的聚集密度。”分析这三条结论可见，第 1 条所述是早已被公认的事实：硅酸盐水泥主要的水化物 C-S-H 凝胶为近程有序、远程无序的非晶态固体；第 2 条所述“多样性纳米尺寸粒子优化的聚集体”，实际上是吴中伟“中心质假说”中水泥基材料的第 3 层微结构中的“微介质”；第 3 条混凝土强度由上述水化物粒子的聚集密度所决定，也就是说与粒子之间距离有关，表明水化物聚集的动力主要是 van der Waals 力；也就可说明我们长久以来所认识的重要规律：常用强度等级的混凝土，在其它条件相同的情况下，水灰比是决定其强度的主要因素。

MIT 混凝土持续性中心的这项成果可用做吴中伟“中心质假说”的补充和解释。此外，H. F. W. Taylor 1977 年发表的关于水泥基材料中孔隙率–固体粒子–强度关系的模型虽然可以用以对“中心质假说”中第 2 层次微结构的解释，事实证明其可以扩大到第 1 层次。联系对这 3 个层次进行深层次的分析解读，可以更好地理解“中心质假说”对现代混凝土技术研究与工程应用的意义。

1 吴中伟的中心质假说

1.1 中心质假说的依据和初次模型[1]

按系统论观点，混凝土从微观(原子尺度，10^{-1} nm 量级)、细观(过去曾叫做亚微观，粒子尺度，10^{2} nm~1 nm 量级)、粗观(混凝土集料尺度，毫米以上肉眼可见量级)直到宏观(构件尺度，厘米以上量级)等不同尺度的系统之间、每层系统中各组成部分之间都是相互联系、相互作用的；每层系统的每一组成部分也都是一个子系统，其相互间也是相互联系、相互作用的。脱离混凝土，单独研究水泥水化机理的时代，确实对混凝土的应用有过重要的指导意义，但是以外加剂广泛使用为特征的现代混凝土比传统的混凝土有了很大的变化，把水泥放在混凝土中联系起来的研究才符合现代系统学理论和混凝土的实际。“化学组成通过结构决定物质的性质[4]”是系统的性质之一。

吴先生 1959 年初次发表的中心质假说模型如图 1 所示。

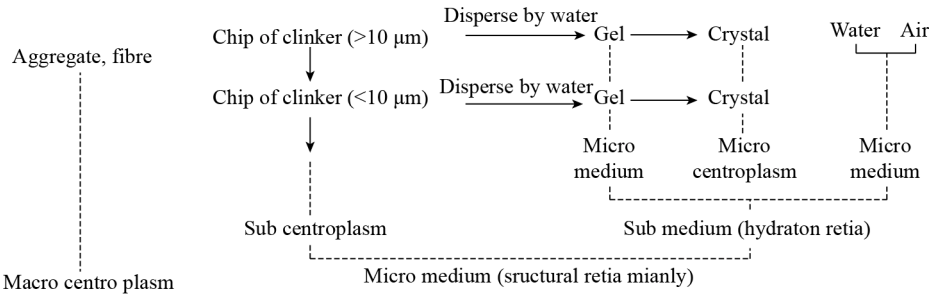


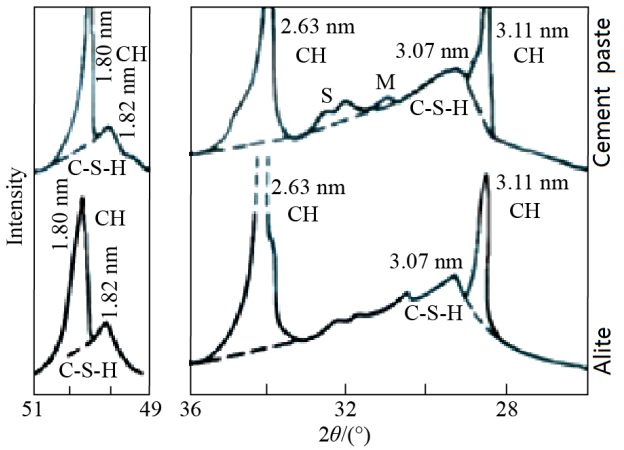
图 1 吴中伟最初的中心质假说示意图[1]

Fig. 1 Wu’s incipient model for hypothesis on centroplasm of cement based composite

图 1 所示模型是从粗观尺度上的石棉水泥、钢丝网水泥船和玻璃纤维增强水泥得到的启发，延伸到其以下各不同尺度。

此前有关水泥水化机理的研究，主要孤立地关注于水泥水化产物的化学组成及其本身性质，却忽视各组成之间相互影响和相互作用的内在联系；主要运用线性思维研究各组成的共同作用；片面地看待和追求组成的“活性”。“中心质假说”遵循“化学组成通过结构决定物质的性质”这一系统论的规律，首次对水泥混凝土这种高度复杂体系内部各层次各组成之间的关系给予辩证的解释。其中对次介质中“微中心质”的描述主要是接受了当时著名的苏联学者如 Лебендер、Стлеркоф、Михайроф 认为“水泥水化后生成晶体而连生的结构决定水泥强度”的观点[1]。本文前言中所述现在的 MIT 研究者们认为他们“发现了 C-S-H 并非以前所认为的晶体结构”，其所针对的即上述观点。然而，在西方国家，“C-S-H 已被正确地描述为实际上是无定形的材料。把它设想为具有高于实际存在的结晶程度是错误的。”[3]

图 2 为 Taylor 在 1980 年来华讲座引用的 Mather 1972 年所做水泥浆体与阿利特(硅酸三钙固溶体)浆体 XRD 谱的局部[3]。试样水灰比为 0.65，龄期为 1a。为了和 C-S-H 做对比，只显示 $Ca(OH)_2$ 衍射 3 个特征强峰中的主强峰(d=0.263 nm)和第 3 强峰(d=0.311 nm)、第 4 强峰(d=0.182nm)，而未显示第 2 强峰强峰(d=0.489 nm)和 $2\theta<25^{\circ}$ 的其他特征峰；而且为了能看见 C-S-H 的弱峰，未显示出远远超过图 2 中显示的 $Ca(OH)_2$ 峰的全高度。在图 2 中就阿利特来说，反应已完全；只占全部水化物 25%的 $Ca(OH)_2$ 对 X 射线的衍射峰很强，表明有很高的结晶度；C-S-H 的则很弱，有很宽的弥散区；和 $Ca(OH)_2$ 相比，与本底的波动很难区分。水泥试样的亦如此。



CH—$Ca(OH)_2$; S—Alite+belite; M—monosulfo-aluminate.

图 2　硅酸盐水泥浆体和阿利特浆体 X 射线衍射谱的局部对比[3]

Fig. 2　Comparision between Portland cement & Alite by local XRD patterns

1.2　修正的中心质假说模型

根据以上观点，吴中伟修正了他的“中心质假说”如图 3 所示[5]。

该模型修正之处主要有二：其一，初次模型的主要根据是苏联学者“水化硬化的水泥浆体中晶体结构决定强度”的观点，把“凝胶转化成的晶体”称做微中心质。认为水泥的硬化是由凝胶向晶体转化并发展而致密的结果[1]。修正后[6]的微中心质为除 C-S-H 凝胶外的结晶态水化物。其二，原来把水和空气列入微介质中，修订后，将孔(含空气和水)称做负中心质。至此，“中心质假说”就较完善地具有了以下创新点：

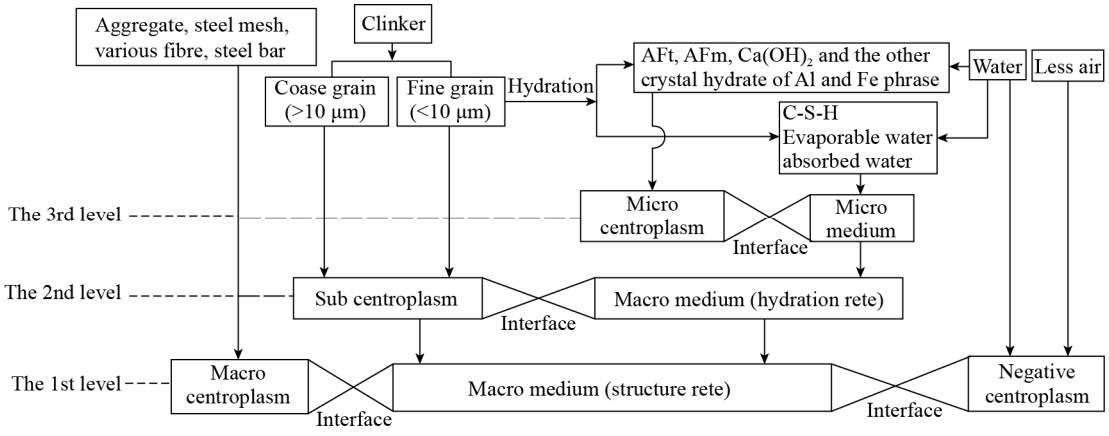


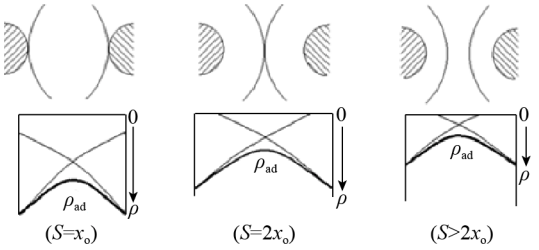
图 3　吴中伟修正的“中心质假说”[5]

Fig. 3　Wu’s correctional model for hypothesis on centroplasm of cement based composite

1.3 创新点

1.3.1 用系统论思维分析混凝土体系 中心质假说的提出，是用来说明混凝土的组成和结构。混凝土作为一种复合材料，是各级分散相分散在各级连续相中所得到的集合体。修正后的中心质假说将分散相命名为中心质，将连续相命名为介质，又将中心质与介质各分为大、次、微三个层次，因此分散相有大中心质、次中心质、负中心质；相应地分别分散在大介质、次介质和微介质中。每一层次的介质都包含下一层次的中心质和介质，各层中心质和微介质之间都存着相互影响和作用的界面。

1.3.2 提出中心质效应和效应圈[6]的概念 改变传统上把界面看成只是对混凝土不利缺陷的观点，提出中心质效应和效应圈的概念。中心质的效应发生在各层次中心质和介质之间的界面。凡是中心质和周围介质所发生的吸附、化合、粘结、稠化、强化等一切化学、物理、物理化学效应，均称为中心质效应，可以用宏观性质(如强度、密度、渗透性、黏度等)表示。中心质效应受中心质和介质的影响，而中心质和介质又各自受条件和环境的影响，并依时间而变化。相邻各中心质效应范围(效应圈)会因重叠而造成效应的叠加。以大中心质(如混凝土骨料)为例进行分析，见图 4[6]。



S—Space between centroplasm; x_o—Space between effect ring and centroplasm; ρ—Effect degree (here is density or viscosity); ρ_{ad}—Effect superposition.

图 4 三种情况的中心质效应的叠加[5]

Fig. 4 Three stats of Superposition on centroplasm effect

图 4 以 3 种情况加以说明：当中心质间距离 S 大而有效效应圈半径 x_o 小(S＞2x_o)时，不发生效应的叠加，匀质性最差；如果效应范围大而中心质间距小(S=2x_o)，则效应叠加，总效应提高，整体匀质性和物理力学性质也会相应提高，效应圈和中心质间距重合(S=x_o)时，效应最高，匀质性最好。均匀性对混凝土质量的重要是十分值得强调的，它决定着各种材料的使用效果、可靠性和经济性。当不考虑泵送工艺时，可以找到使效应最高的骨料含量；对于高流态的泵送混凝土，因骨料处于悬浮状态，S>2x_o，则基本上不存在这种效应。

1.3.3 将孔缝也称做负中心质，提出可以量化和计算的模型[6] “负”是因为孔缝虽非实体，但在混凝土微结构中是一种分散相，对整体性质也会有利、弊的作用和影响，不同孔径、不同形状、不同状态(开口还是封闭)等的孔作用和影响是不同的。对孔结构的深入研究证明，水泥石和混凝土中的孔既有负作用也有正作用，甚至有些孔没有负作用，有些孔的正作用十分显著。孔不仅是混凝土必然的组分．而且是一种必需的组分。之所以必然，是因为水泥水化时产生凝缩，即水泥水化物的体积小于反应物(水泥+水)原始的体积。凝缩在凝结前造成整体体积的减小，凝结后则形成毛细孔；之所以必须，是因为水泥的水化必须有多于生成水化物消耗的水，孔缝的存在正是为水泥的持续水化提供水源和供水渠道以及水化物的生长的空间。因此在材料学的分类中，混凝土在本质上，不管有多么高的密实度，都属于多孔材料。

研究和认识孔结构与体系性质的关系，可以调整和利用孔结构，减少其不利影响，增加其有利作用。例如，水在水泥浆体中孔径小于 0.1 nm 的孔在–100 ℃以下才会结冰；孔的尺寸小于某—限度时，强度就不会因孔隙率的增加而降低，则比强度(强度与表观密度的比值)会提高；一定尺寸与分布的封闭孔对水泥石、混凝土的某些性能(如抗冻性、抗渗性)有益，而且还可以提高抗拉强度与抗压强度的比值；因此可以调整孔结构来达到某种所要求的性能，并可以用孔的网络结构来改善水泥浆体和混凝土材料性能(例如用聚合物浸渍)。

孔对水泥浆体的负作用已为人们所熟知．并且很早就根据孔隙率与强度的关系，提出过各种强度公式，水泥、混凝土的强度随孔隙率的增加而降低。但是更多的研究证明，孔隙率并非影响强度的唯一因素。在很多情况下，孔尺寸的级配表现出更为重要的影响，而孔形与孔的排列方向在不同作用方向的荷载下也使混凝土表现出不同的承载能力。例如当孔隙率相同时，平均孔径小的强度高，而孔径小于某种限度时，则对强度无影响；各种尺度的孔对强度降低的影响不同；混凝土的表观密度则只与孔隙率有关。与其他性能的关系．也存在一定的规律。

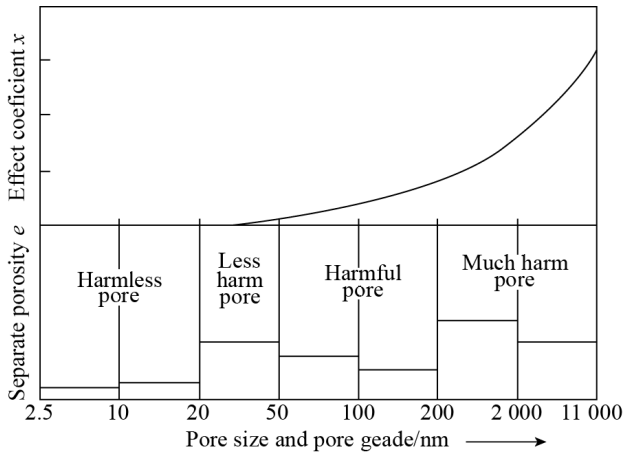


图 5　各级孔孔隙率对宏观性质的影响[6]

Fig. 5　Influence of porosity at all levels on macroscopic properties

吴中伟在中心质假说中提出各孔级的分孔隙率 e_i 及其影响因素 x_i 两个概念，绘制出孔隙率–孔级和影响系数–孔级的关系曲线(见图 6[6]所示)，并提出得到轻质高强混凝土的数学模型[6]：

$$\begin{cases}\Sigma e_i x_i=\min(\text{各级分孔隙率与影响系数乘积之和最小})\ \text{则}\ c=\max(\text{强度最高})\\ \Sigma e_i=\max(\text{各级分孔隙率之和最大})\ \text{则}\ \rho=\min(\text{表观密度最小})\end{cases}$$

同时满足二式时，则可以得到最优物理力学性质的轻质硬化体。例如轻质高强，或轻质低渗透混凝土。

1.4　用中心质假说解释混合材在水泥水化及微结构形成中的作用

图 6 为有矿物掺和料/混合材参与的延伸中心质假说模型。图 6 表明，掺入的矿物掺和料颗粒取代一部分熟料作为次中心质，伴随次中心质中的未水化熟料颗粒的持续水化，活性掺和料次生水化物又可补充纳米级的微中心质和微介质，使聚集密度不断增大。

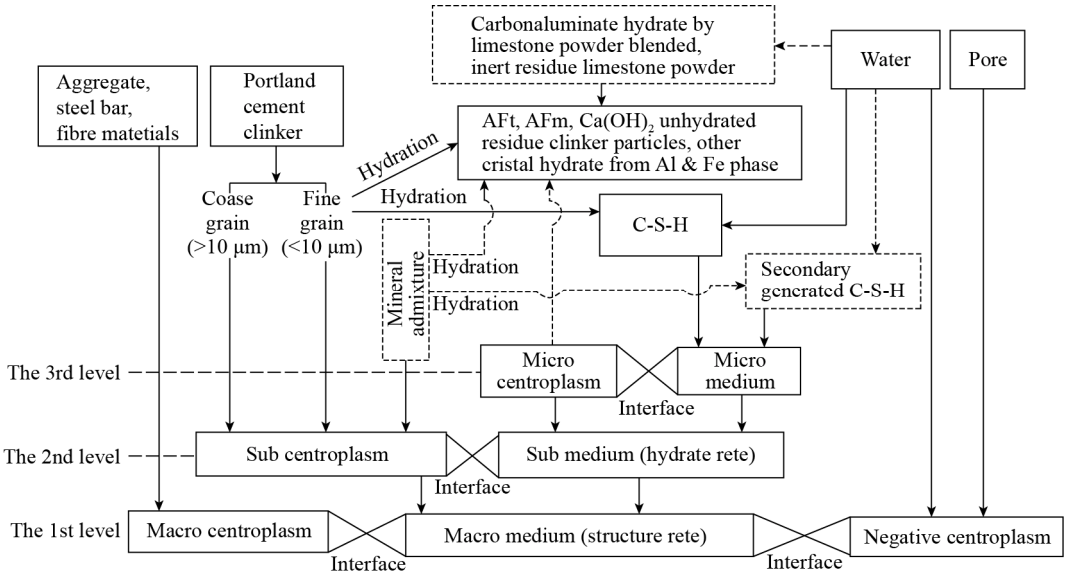


图 6　有矿物掺和料/混合材参与的延伸中心质假说模型

Fig. 6　Extended model for hypothesis on centroplasm of cement based composite

混凝土的各级中心质和介质的发展和相互间作用的效应都很重要。如果脱离混凝土，水泥浆体完全水化生成凝胶，将无任何工程意义。本文前言中所述 MIT 的研究和理念与此一致。

2　H.F.W.Taylor 的孔隙率-颗粒组成关系的等强度曲线模型对中心质说的佐证和补充

2.1　Feldman-Beaudoin 实验的结果

1976 年加拿大建筑科学研究院的 R. Feldman 和 J. Beaudoin 以孔隙率横座标，抗压强度的对数为纵座标作图(图 7)[7]。图 7 中的 AB 线是室温下不同水灰比的水泥浆体水化曲线。左端水灰比很低，大约为 0.2；右端水灰比很高，大约为 0.8。很明显，高水灰比的孔隙率大，从而强度低。但是未必强度只决定于孔隙率，还决定于孔径分布，也可说是颗粒分布。CD 线被称为高密度线，指的是颗粒具有高的真密度，与结晶度以及颗粒尺寸有关。CD 线的右下角是经压蒸不含 SiO_2 的水泥浆体数据，主要由像 α-C_2S 水化物这样尺寸较大，真密度也较大的晶体所构成。其强度比常温养护的水泥浆体的强度低。

CD 线的左上角的数据来自 D.Roy 的热压水泥。与右下角相似，这也是由较大的颗粒构成，其中包括未反应完的熟料和晶体水化产物，但孔隙率却非常低。在很低孔隙率的情况下，这种高密度、大晶体物质的强度高于常温养护的水泥浆体的强度。Feldman 和 Beaudoin 这样解释他们的结果：为了得到高强度，需要 2 个条件：第一，颗粒本身强度要高，第二，颗粒很坚固地结合在一起。如果颗粒过大，则强度会低，因为粘接物很少；如果颗粒过小，强度也不会高，但比前面的要好些。因此，对高孔隙率的情况，将颗粒结合在一起是重要问题，要得到高强度就需要细颗粒，而往往这是低密度的无定形颗粒；低孔隙率下颗粒靠得很近，则使物质结合在一起的问题不是很重要，颗粒本身的强度更重要，要得到高强度只需要用高密度的大晶体。因此 Feldman 和 Beaudoin 猜想，对于任何孔隙率。都可以有这两种颗粒的最佳配合，随着孔隙率的增加，就需要增加低密度的多晶颗粒数量。通常制造压蒸产品时，要掺掺和料，例如用水泥通常加某种活性二氧化硅。曲线 EF 为掺有火山灰质物质的压蒸水泥，如粉煤灰。这时所得强度高于用水泥浆体 AB 或高密度物质 CD 所能达到的强度。已接近达到这两类颗粒和孔隙率的最佳配合[7]。

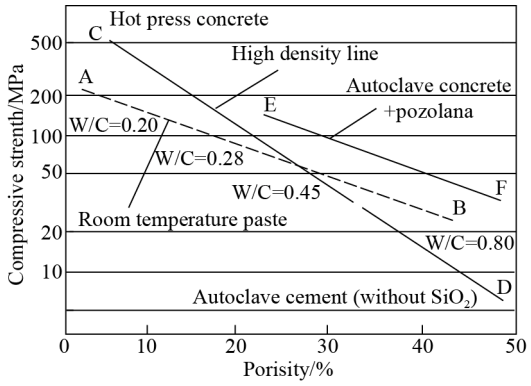


图 7 加拿大 Feldman 和 Beaudoin 对不同水胶比、不同养护工艺、不同组成的水泥浆体的孔隙率和强度关系实验结果[7]

Fig. 7 Testing results by Feldman & Beaudoin on relationship between porosity and strength of cement paste with diverse W/C ratio, curing process, components

2.2 换一种处理数据方法的效果

世界著名水泥化学家、英国苏格兰阿伯丁大学化学系教授 H. F. W. Taylor 根据 R. Feldman 和 J. Beaudoin 的试验结果和猜想做成“孔隙率-粒子级配-强度关系”的模型如图 8 所示[8]。图 8 所示为一组等强度曲线，横坐标“粗大、致密和结晶物质所占比例”自左至右增加，只有定性而无定量，为方便量化与分析，现设为 H 粒子(Hard grain)/L 粒子(Light grain)，纵坐标为孔隙率。图 8 中 AB、CD 和 EF 各线与图 7 中的相对应；按 Taylor 所说，可以把水泥浆体看成微晶混凝土来分析。

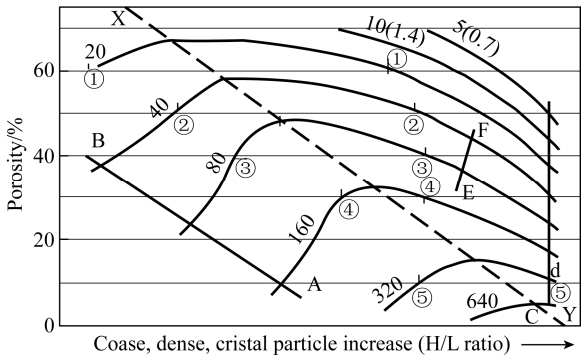


图 8 孔隙率-粒子组成-强度关系

Fig. 8 Taylor’s model on porosity-particle constitution- strength

由图 8 可以看出：

1) 混凝土达到相同强度，会有不同孔隙率和固体颗粒大小的组合：颗粒组成相同时，强度随孔隙率的增大而下降；

2) 中间向右下方倾斜的虚线 XY 为一定强度下孔隙率极大值的连线，该连线与等强度曲线的交点即达到该强度时最大孔隙率对应的 H/L 比例。该值随孔隙率的下降和强度的提高而向右下方呈线性变化；表明孔隙率越低的高强混凝土所需 H 粒子越多；当孔隙率相同时，强度随 H/L 比例增大而增高，直到超过 XY，则强度开始下降到再一次达到与起始等强度曲线相交，H/L 比例再继续增加时，强度则随之下降；

3) H/L 比例值在一定孔隙率横坐标与等强度曲线相交的两点之间的变动范围，为可使该孔隙率下的强度不低于该所相交的等强度曲线上的强度范围，例如在图示①—①之间的范围内强度始终高于 20 MPa，每一孔隙率下达到相同强度都有其所对应的○—○之间的距离，即 H/L 比例的范围。依此类推，在此二点之外，则无论 H/L 比例增大还是减小，强度都会下降；

4) 在常规的制作工艺下，该等强度曲线随强度的增高而弯曲度增大，表明颗粒度对空隙率敏感性的提高；当强度超过 160 MPa 以后等强度曲线弯曲度减小，表明颗粒度对空隙率敏感性下降；而孔隙

率很低的高强所需要的颗粒则基本上都是粗大、致密的晶体物质，例如 CD 线所代表的压蒸混凝土，其主要水化物是硬硅钙石和托勃莫来石；

5) CD 线表明，压蒸混凝土中化学键增多，而水泥未水化的颗粒很多，H/L 级配已不再重要，一定组成的浆体，其强度主要取决于孔隙率。

6) EF 线是掺入粉煤灰后压蒸的结果，由于引入较大 H/L 比的颗粒，在孔隙率约 35%~59%之间，各相同孔隙率对应的强度均比 AB 和 CD 的得到 提高。

该模型(以下简称 Taylor 等强度曲线)也定性地表明，水泥水化程度和 C-S-H 凝胶数量并非水泥性质的唯一因素，可解释为什么水胶比很低的高强混凝土，水泥水化程度很低(水胶比 0.24 以下)，但可以得到很高的抗压强度，例如西雅图双联广场，水胶比低于 0.23，90 d 抗压强度达到 133 MPa (28 d 抗压强度 113 MPa)[9]。

重要的是不同固体颗粒和孔隙率各自组成的级配及其相互间的关系，和吴中伟的中心质假说一起，可谓同时代的经典之作，对水泥基材料的研究和技术发展具有重要指导意义。

3　对效应来源的分析和理解

3.1　水泥浆体微结构和主要作用力

曾经听钱学森说过：固体物质磨细到一定程度后，本身就是结构。所谓结构就是由相互联系、相互作用的各部分或单元搭配组成具有一定性质或功能的整体，其本身就形成结构。T. C. Powers 曾介绍奥地利学者 Čzernin 的实验[10]：1) 100 g 的粗石英砂和 20 g 的水的混合物并无强度；2) 当将石英砂磨至“水泥的细度”时，同样的配比表现了某些强度；3) 当将石英砂磨细到比表面积达 2 000 m²/kg 时，挤压成型的园柱体能承受 10 kg 以上的荷载。

这是因为组成固体物质内部原子间的引力平均到周围原子而平衡，而在裸露的表面则都会有不饱和的能量场而存在吸附力，比表面积越大，颗粒间 van der Waals 半径越小，吸附力越大。这种吸引力就是 van der Waals 力。van der Waals 力是两原子间的作用力。当原子间的距离缩小时，引力和斥力都随之增大。该作用力和原子半径 r 有关，引力 $\propto 1/r^6$，斥力 $\propto 1/r^{12}$，在一定范围内，合力大于 0，引力主导；当距离减小达一定程度时，引力和斥力平衡，合力为 0；距离进一步再减小，斥力就主导。合力为 0 的间距 d_o 称为 van der Waals 半径。当而原子相同时，$d_o=2r$。

“水化水泥大部分是胶体，并且在构成胶体部分的全部分子数中。可能有 1/2~1/3 是暴露在表面的。从原子的尺度来看，颗粒的表面，也就是空隙的边界，都是振动着的原子的过渡带，因此表面这一名词，在这里的应用并不包含传统的几何概念。所谓边界，既不是尖锐，光滑的，也不是静止的。[11]”固体颗粒比表面积越大，相互间距离越是靠近。粒子尺寸越小，其间的吸引力越大; 当粒子间距小于 van der Waals 半径时，产生斥力，粒子间距越小，斥力越大。

对比一下硬化水泥浆体中各粒子的比表面积(表 1)。

表 1　硅酸盐水泥凝胶和不同矿物掺和料的比表面积

Table 1　Special surface area of Portland cement gel and various blending materials

Material	Specific area/($m^2 \cdot kg^{-1}$)
Hydrated Portland cement gel	2 000 000
Silica fume	20 000
Čzernin’s finely ground quartz sand	2 000
Super fine GGBS	600–800
Marketed GGBS	430–450
Unhydrated cement powder	350

比表面积比水泥凝胶的小 3 个数量级的非活性石英砂粉经挤压成型后也能承受 10 kg 以上的荷载，即形成一种聚集整体的结构。将其以一定量掺入水泥后，二者颗粒之间自然会产生相互吸引的 van der Waals 力，和凝胶很好地聚集成整体。表中所有可作为水泥浆体材料的物质，活性的和非活性的，可因不同比表面积的差别与各自颗粒的分布，都能作为第Ⅱ层次和第Ⅲ层次的中心质，并生成次生凝胶增加微介质。水泥凝胶巨大的比表面积足以容纳某些活性细掺和料和大掺量的矿物掺和料。正像 MIT 的研究者们所希望的“这种理解能使材料科学家与工程师们在分子水平上改变 C-S-H 粒子，以发展减少环境足迹的、更强、更耐久的混凝土。[11]”

从表 2 可见，所有和硅酸盐有关系的元素 van der Waals 半径，绝大多数都不超过 0.25 nm，而在上述水泥浆体中各粒子比表面积来看，即使比表面积达到 2×10^6 m^2/kg 的凝胶粒子(单个粒子尺度为 100 nm~1 nm 量级)，远远大于这些元素的 van der Waals 半径。也就是说，在水泥中引入按当前粉磨能力所能达到多么细的颗粒都会增大内聚力，而不会产生相斥的力。

表 2 和硅酸盐有关的元素 van der Waals 半径 r

Table 2 Van der Waals radius of elements deal with silicates r/nm

Researcher	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	O
Pauling					0.185	0.180			0.140
Bondi	0.227	0.175	0.251	0.210	0.080	0.175	0.227		0.132
Bokii					0.180	0.180			
Allinger	0.270	0.243	0.236	0.229	0.215	0.207	0.309	0.281	0.132
Zefirov	0.230	0.200	0.200	0.200	0.180	0.180	0.270	0.240	0.129
Batsanov	0.240	0.220	0.210	0.210	0.180	0.180	0.280	0.240	0.135
Rowland						0.176			
Hu *et al*	0.184	0.200	0.210	0.207	0.182	0.183	0.205	0.221	
Chinese									0.140

3.2 影响胶凝物质胶凝性因素的分析

研究机理的目的是掌握影响宏观性质和行为的因素，以便不断取得技术的进步。对硅酸盐水泥水化机理，很长时期采用硅酸盐水泥熟料纯的单矿物(主要是 C_3S 和 C_3A)进行研究，尽管至今对原子尺度上的微结构仍不清楚，而已有研究的观点却一直在定性地指导着工程技术的应用。然而，混凝土的微结构在实际工程中的形成所依赖的环境和时间是不确定的，使得“在 C-S-H 聚集体的细观上对这种材料所知甚微”[11]。例如水泥科学家们为了解硅酸钙水化物产生强度的原因，曾致力于 C-S-H 中$[SiO]_4$结合度(conectivity，每个硅氧四面体所结合的四面体数)的研究。猜想结合度随水化龄期而增大，强度也越高，但是结果却令人失望：其间没有相关性[3]。MIT 混凝土持续性中心的研究者们的研究尽管还存在一些不足之处，而毕竟在客观上是对吴中伟的中心质假说和 Taylor 的不同尺度粒子与孔隙率组合与混凝土强度关系模型的一种佐证。

① 前述 MIT 混凝土持续性中心的论文[11]作者们认为，“多分散性和粒子尺寸组合决定内聚力”用蒙特卡洛模拟法建立粒径3~3.5 nm颗粒的不同聚集模型，以其聚集密度(packing density)和用纳米压痕法计算的压痕模量与聚集率(packing fraction)建立关系，见图 9 和图 10[2]。“阐明 C-S-H 单元在原子尺度上内部分子结构的几何无序排列，证明这种材料并非以前所认为的晶体结构。[2,11]”“在新的工作中，研究者发现，C-S-H 粒子本身也有无序性。粒子是以任意尺寸形成的，并非均一的球形，而这种纳米尺度单元的尺寸多样性，导致一种致密的、无序团聚的粒子群，其所形成的是较强的胶凝材料浆体。[11]”证明了“混凝土强度的来源就是水泥中多样性纳米尺寸粒子优化的聚集密度。[2,11]”。图 9 为该模拟的试样示意。图 10 为聚集率和多分散度的关系。

聚集率 $\phi_0 = V_0^{-1}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{6}(\sqrt[14]{2}\sigma_i)^3$，多分散度以平均粒径表示，单粒径颗粒聚集时的分散度为 0。实验中的初始值取单粒级颗粒体系随机装填聚集率为 0.64。可见聚集率随多分散度的增大而呈非线性增大。

图 11 为纳米压痕和聚集率的关系。

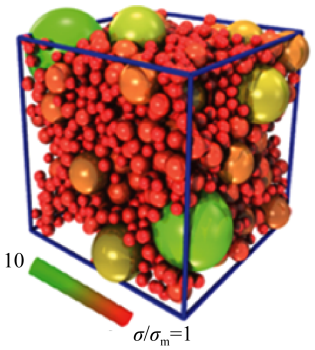


图 9 模拟多分散度为 0.47 的纳米结构不同颜色区别不同尺寸的粒子[2]

Fig. 9 A simulated nanostructure with δ=0.47. The color code highlights the particle sizes

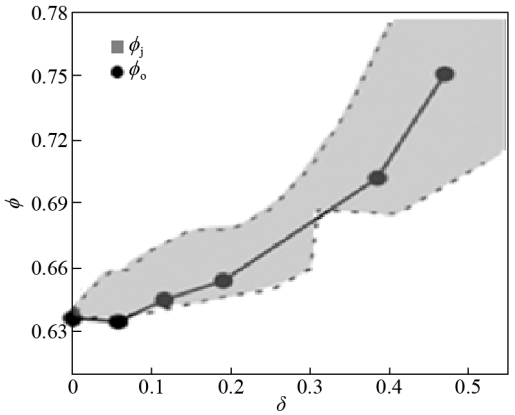


图 10 聚集率 ϕ_0 和多分散度 δ 的关系阴影部分为所引用文献中多分散硬球范围[2]

Fig. 10 Packing fraction ϕo as a function of polydispersity δ; the shaded region was from Refs.

由图 11 可见，聚集率越大，即聚集密度越大；分散度也越大，即颗粒尺寸多样性也越大，则纳米压痕模量也越大 ，即强度也越高。但是从实验值来看，离散性也越大。这符合高强混凝土强度离散型较大的规律。

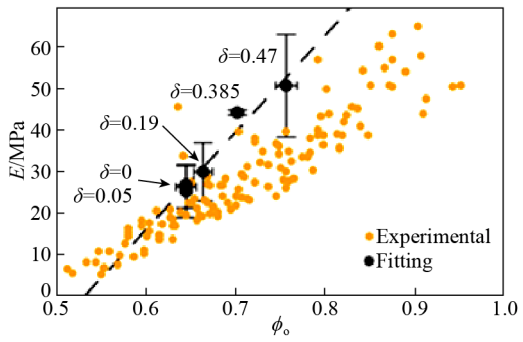


图 11　纳米压痕与离粒子聚集率关系[2]

Fig. 11　Indentation modulus *E* *vs*. packing fraction ϕ_0

②从微中心质和微介质的层次来看，根据 S.Daimond 用放大 80 000 倍的扫描电子显微镜观察，水化水泥中的等大粒子 C-S-H 尺寸在 100 nm 数量级[12]，各种尺寸紧密聚集在一起形成凝胶体，粒子互相之间产生很大的吸引力，把不同尺寸、结晶度和不同硬度的其它粒子胶结在一起，组成具有强度的整体，这应当就是硅酸盐水泥胶凝性的本质。影响胶凝性的因素主要是凝胶粒子的聚集密度；影响凝胶粒子聚集密度的因素和浆体的水灰比(孔结构和密实度)有关，和不同尺寸粒子的级配有关，和成型工艺有关。

③由以上分析，“化学组成通过结构决定物质的性质”，从水泥基复合材料的微结构研究水泥的水化机理是研究方法的进步，而化学组成仍是基础。从化学的观点来看，当离子半径大于 0.103 1 nm 时，该元素的化合物就可具有胶凝性，硅、铁、铬、锰等盐类的化合物，当碱率大于 1 时才有胶凝性。按周期律推断，并经实验检验，第二族元素氧化物形成的盐类的胶凝性质如表 2 所示。

从表 2 可见，偶数类碱土金属氧化物可形成有胶凝性的盐，而奇数类碱土金属氧化物所形成的盐无胶凝性。但是只有当离子半径较大时才能在高温下形成具有活性的配位数，所以，Be 的酸性氧化物不具有胶凝性，Ca，Sr、Ba 的硅酸盐、铝酸盐、铁酸盐、磷酸盐都具有很好的胶凝性。这也就是说，对那些“任何不具备化学活性的物质磨细后都能充当大掺量矿物掺和料”的观点是有必要质疑的。

表 3　从化学角度分析元素具有胶凝性的可能[14]

Table 3　Analysis for possibility of cementitious property From a chemical point of view

Period	Gpoup II elements oxide	SiO_2	Al_2O_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	GeO_2	SnO_2	TiO_2	P_2O_3
A2	BeO	○	○	△	△	△	△	△	△	△
A3	MgO	○	○	○	○	○	△	○	○	○
A4	CaO	●	●	●	●	●	●	●	●	●
B4	ZnO	○	○	○	○	○	△	○	○	○
A5	SrO	●	●	●	●	●	●	●	●	●
B5	CdO	○	○	○	○	○	△	○	○	○
A6	BaO	●	●	●	●	●	▲	●	●	●

Cementitious: ●Certainly yes, ○Certainly no▲Inferred yes, △Inferred no.

3　需要进一步研究的问题

1) 按中心质假说的负中心质效应观点，孔隙率不足以说明一切，相同孔隙率下，不同尺寸孔隙的级配、孔的几何形状、状态(开放或封闭)、孔在空间分布的匀质性等都会影响宏观行为。而该模型对孔和固体粒子的关系只考虑孔隙率，是将孔隙率纳入孔结构中？还是增加孔隙率之外的孔隙特征作为第三个坐标？如何特征化以量化包括孔隙率和多项孔特征的孔结构？现有测孔的各种技术均存在其局限性，距离完整的孔结构研究尚距离很远。至今尚无对 Taylor 等强度曲线的纵坐标做孔结构的定量研究。

2) 1989 年我在国家建材行业科学技术基金项目“水泥浆体微结构与宏观行为关系的研究及定量分析“的研究中”[13]在吴中伟指导下，将 Taylor 等强度模型现有横坐标设为 H 粒子/L 粒子进行量化的检测与研究，对横坐标进行了初步的量化，研究中曾解决水泥硬化浆体对 X-射线衍射的困难：其一，由国家建材院水泥研究所物理室杨人和协作，对无法取得纯晶体的 AFt，参与研究的国家建材院杨人和用改进的 Ruland 法计算出其 X 射线衍射定量分析所需的 *k* 值；其二对同样无法取得纯晶体试样的斜发沸石，用阳离子交换的化学分析方法进行了定量；其三是用清华大学工程物理系教授陶坤开发的分峰软件分辨出在 2θ=30°左右 $CaCO_3$、C_3S、C_2S 等重叠的衍射峰。所得 2 000 多组数据回归得到总体规律符合 Taylor 等强度曲线的关系，但离散度很大，需要研究改进试验方法，取得更大量数据支持[10]。而且，仍未能将孔隙率进一步改为孔结构。尚需研究如何进行孔结构的特征化和量化，以建立合理的孔结构模型。

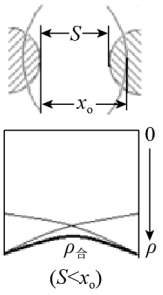
3) 对吴中伟“中心质效应”进一步发展需要研究的问题为：

a) 中心质效应圈的范围x_o和中心质距离s如何确定?

b) 关于负中心质效应，孔径分布(孔级配)的划分及其影响系数如何确定？划分有害程度的根据是什么？将 50~200 nm 定为“有害孔”是否合适？赵福垚提出的问题：不同层次“中心质-介质”聚集体结构是否有自相似性？不同层次“中心质-介质”聚集体结构性质随时间变化的规律如何？和水化进程的关系如何？如何影响粗观层次的行为？

c) Taylor 的“孔隙率-颗粒级配-强度”模型未提到界面问题，按“中心质效应假说”的观点，各层次中心质效应的来源于界面；但是该等强度曲线所示规律却未见与界面直接有关：如何特征化和量化界面结构及其与效应之间的关系？

d) 混凝土生产的核心问题是拌和物配合比设计。混凝土拌和物配合比最早是按强度要求设计，发展到 20 世纪 90 年代以来，按耐久性要求设计。随着现代混凝土的发展，按施工性进行混凝土拌和物配合比设计成为趋势。流变性能的研究也就日显其重要性。徐永模认为，中心质假说也适合于对新拌混凝土流变行为的研究。图 5 中心质效应的叠加的三种情况之外，还应有一种情况，即颗粒间距离小于效应圈(极限状态为 0)如图 12 所示。在新拌混凝土中就会有这种情况：集料(大中心质)的移动会带动大介质一起流动，不同尺寸和不同性质的中心质之间会有不同的效应。用中心质效应假说研究拌和物的流变性能，有望找到按流变性能优化混凝土拌和物配合比的新技术。



S—Distance between centroplasms; x_o—Distance between centroplasm and effeciency circles; ρ—Effeciency; $\rho_{合}$—Effect superposition line.

图 12 中心质效应的第四种情况

Fig. 12 Forth state of superposition on effeciency of centroplasm

4 结论

1) 吴中伟早在 60 年前就按整体论的思维方法前位地提出“水泥基复合材料中心质假说”的物理模型；

2) R. Feldman and J. Beaudoinshiyan 的实验结果和 H. F. W.T aylor 根据其实验数据提出的水泥基材料孔隙率-固体颗粒性质组成-强度关系的模型，在客观上对“中心质假说”做了一种诠释和佐证；

3) MIT 混凝土持续性中心的学者们用现代技术对水泥如何赋予混凝土以强度进行了纳米级的研究，实际上对第三层次中心质效应的来源提供了实验和理论的解释；

4) 按照“中心质假说”，可以解释矿物掺和料在混凝土中的作用。但是“化学组成通过结构决定物质的性质”，化学组成毕竟还是前提，因此并非任何工业废弃料磨得很细是都可以随便用的；

5) 吴先生的“中心质假说模型”以及 Tailor 的等强度模型和 MIT 关于多分散性纳米颗粒聚集体模型在水泥基材料的研究上可以互通，但都还需要进一步深入研究，关键是要找到更有效的方法。但是并不妨碍我们发挥自己的想象力和提出问题。在继续研究中不断提出问题，再进行深层次的研究，可望得到接近于材料设计量化的模型。

参考文献:

[1] 吴中伟. 混凝土、砂浆、纤维水泥石的中心质假说//一九六一年水泥学术会议论文集[C]. 北京: 中国酸盐学会建筑工程部科学技术局, 1961.
[2] MASOERO E, DEL GADO E, PELLENQ R J M, et al. Nanostructure and nanomechanics of cement: polydisperse colloidal packing[J]. Physl Rev Lett, 2012, 12. https://doi: 10.1103/PhysRevLett.109.155503.
[3] TAYLOR H F W. 波特兰水泥发展概况[C]. 北京, 1980.
[4] 唐有琪. 结晶化学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1957.
[5] 吴中伟. 水泥基复合材料的界面问题[J]. 武汉建材学院学报, 1982(2). https:// CNKI:SUN:WHGY.0.1982-02-002.
[6] 吴中伟. 混凝土材料学—各种混凝土的组成与结构[J]. 混凝土及建筑构件, 1980(4). https://doi:CNKI:SUN:HLTF.0.1980-04-000.
[7] FELDMAN R, BEAUDOIN J. Microstructure and strength of hydrated cement[J]. Cem Concr Res, 1976, 6. https://doi: 10.1016/0008-8846(76)90102-2.
[8] TAYLOR H F W. Discussion of paper“microstructure and strength of Hydrated Cement” by R.Feldman and J.Beaudoin[J]. Cem Concr Res, 1977(7). https://doi: 10.1016/0008-8846(76)90102-2.
[9] FIP and CEB. State of the Arts Report on High Strength Concrete. 1990. 363 Committee, ACI 360 R-92
[10] POWERS T C. Physical Properties of Cement Paste[C]//Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement., Washington, 1960. National Bureau of Standards Monograph 43-volume, 1962.
[11] DENISE Brehm. MIT research update: E.Masoero, E.Del Gado, R.J.-M.Pellenq, C-S-H Particle Size in Cement—Size Diversity in Cement Nanoparticles Optimizes packing density to give concrete its strength[R]. MIT news Nov, 8, 2012. MIT Department of Civil and Environmental Engineering. http//cee.mit.edu. November 2012. http://web.mit.edu/newsoffice/2012/size-diversity-in-cement-nanoparticles-optimizes-pack-ing-density-to-give-concrete-its-strength.html.
[12] Sideny Diamond, Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties[C]//Proceedings of a Conference held at University of Shffield 8-9 April, 1979.
[13] 廉慧珍. 求索与感悟—我的论文选评[M]. 北京: 中国建材出版社, 2015.
[14] ЖУРАВЛЁВ В Ф. 胶凝物质化学[M]. 毛文杰, 高士雄, 赵维彭, 译. 中国建筑工业出版社, 1957: 194.