第 49 卷第 5 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 5
2021 年 5 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　May，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200759

集料化学特性对 C–S–H 成核和生长的影响

欧阳小伟[1]，许世达[1]，马玉玮[1]，叶　光[2]

(1. 广州大学，广州大学–淡江大学工程结构灾害与控制联合研究中心，广州 510006，中国；
2. Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Delft University of Technology, 2628 CN Delft, The Netherlands)

摘　要：探究集料化学特性对水化硅酸钙(C–S–H)成核和生长的影响及其作用机理对集料优选和性能改善意义重大。选用石灰石、石英石和菱镁石为研究对象，通过测量 3 种集料的粉末颗粒在模拟溶液中的 zeta 电位，研究了集料表面与模拟溶液中离子间的相互作用；采用扫描电子显微镜观察了 C–S–H 在这些集料表面的成核和生长。采用水化热的方法，研究了集料的化学特性对水泥早期水化的影响。结果表明：石灰石表面对 Ca^{2+}有极强的吸附作用(化学吸附)，这使得 C–S–H 在石灰石表面成核密度高且生长具有方向性，从而极大地促进了水泥的水化；石英石表面通过静电力作用吸附 Ca^{2+}，该作用弱于化学吸附作用，从而使得 C–S–H 在石英石表面成核密度低，且呈无序和稀疏分布；菱镁石对 Ca^{2+}的吸附作用最弱而对 SO_4^{2-}具有很强的吸附作用，这使得 C–S–H 在菱镁石表面成核密度最低，从而减缓了水泥的早期水化。

关键词：石灰石；石英石；水化硅酸钙；zeta 电位；水化；集料；水泥
中图分类号：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0972–08
网络出版时间：2021–04–13



Effect of Aggregate Chemical Properties on Nucleation and Growth of Calciun Silicate Hydrate

OUYANG Xiaowei[1], *XU Shida*[1], *MA Yuwei*[1], *YE Guang*[2]

(1. Guangzhou University–Tamkang University Joint Research Center for Engineering Structure Disaster Prevention and Control, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Delft University of Technology, 2628 CN Delft, The Netherlands)

Abstract: It is of great significance for the optimization and performance improvement of aggregates to investigate the influence of aggregate chemical properties on the nucleation and growth of calcium silicate hydrate (C–S–H) and its mechanism. In this work, limestone, quartz and magnesite were used as aggregates. The interactions between different aggregates and ions in a simulated solution were determined *via* zeta potential measurement. Also, the nucleation and growth of C–S–H on the surface of these aggregates were analyzed by scanning electron microscopy. The hydration heat of cement pastes with the micro–aggregates was examined to investigate the effect of aggregate chemical properties on the early hydration of cement. The results show that limestone surface has a strong adsorption of Ca^{2+} (*i.e.*, chemical adsorption), leading to a high density of C–S–H nuclei and directional growth of C–S–H, and thus greatly promoting the hydration of cement. The adsorption of Ca^{2+} on quartz surface is due to electrostatic force, which is weaker than that due to the chemical adsorption. The density of C–S–H nuclei on quartz surface is thus much lower than that on limestone surface. In the case of magnesite, its surface has a high affinity for SO_4^{2-} rather than Ca^{2+}, reducing the nucleation density of C–S–H on the surface of magnesite, and thus slowing down the early hydration of cement.

Keywords: limestone; quartz; calcium silicate hydrate; zeta potential; hydration; aggregate; cement

收稿日期：2020–10–09。　修订日期：20220–10–27。
基金项目：中国工程院战略咨询重点项目(2021-XZ-37)；国家自然科学基金项目(52008119)；广东省自然科学基金(2019A1515110799，2021A1515012624)；广州市科技计划项目(201904010290)。
第一作者：欧阳小伟(1987—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–10–09.　**Revised date:** 2020–10–27.
First author: OUYANG Xiaowei (1987–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: xwouyang@gzhu.edu.cn

水泥混凝土是一种多相复合材料。吴中伟院士[1]曾提出混凝土由中心质–界面区–介质等 3 部分构成，其中：中心质为集料；介质则为水泥胶凝材料；界面区是连接中心质与介质的纽带，是水泥基复合材料的关键组成部分，它既是荷载传递的桥梁，也是普通混凝土缺陷产生和破坏的主要区域，同时还是有害离子传输渗透的薄弱区域[2–5]。界面区又称界面过渡区(Interfacial transition zone，ITZ)，具有梯度特性。目前关于 ITZ 的形成机理及其对混凝土性能影响的研究很多，关于改善界面过渡区方法的研究也不少[6–9]，然而关于中心质表面特性对界面过渡区性质影响的研究较少。伴随着混凝土绿色化、高性能化和智能化的发展，新型中心质材料不断涌现，如不同岩性的机制砂、微集料、再生集料、功能集料等。这些材料的化学特性通过影响水化产物在其界面的成核和生长，进而影响界面区性能，并最终影响水泥混凝土的强度和耐久性能。

水化硅酸钙(calcium-silicate-hydrate，C–S–H)是硅酸盐水泥水化过程中的主要产物，也是硅酸盐水泥混凝土的强度来源[10]。C–S–H 在界面区域的成核和生长，对界面区的整体性能有极大影响。不同材料界面处 C–S–H 的成核和生长差异显著[11–15]：一些材质的表面可加速和增强水泥中硅酸盐矿物的水化，促进 C–S–H 的生成和沉淀；一些材质则不利于 C–S–H 的成核和生长。杨松玲等[16]研究了辉绿岩石对水泥水化产物的影响，结果表明辉绿岩石表面未见水化物的生成。Stark 等[13]利用水化量热仪研究了石英石和石灰石对水泥水化的影响，同时通过扫描电镜(SEM)观察了 C–S–H 在这些颗粒表面的成核和生长。结果显示石灰石对水泥水化速度的影响超过石英石。何彦琪等[17]研究了石灰石对水泥水化及 C–S–H 成核的动力学影响，发现石灰石加速了水泥早期的水化。Berodier 等[11]对比研究了 C–S–H 在石英石、石灰石以及水泥颗粒表面的成核和生长的时变形貌，发现石灰石表面的 C–S–H 致密且具有方向性，而石英石表面和水泥颗粒表面 C–S–H 的形貌相似且只存在少量 C–S–H 附着。上述这种现象归咎于石灰石溶出的 Ca^{2+}和 CO_3^{2-}离子促进了 C–S–H 在其表面的成核和生长，且石灰石特殊的晶体结构为 C–S–H 成核提供了模板，从而促进了其沉淀。Poppe[18]、Oey[19]和 Kumar[20]以及 Kadri[21]等也发现，与石英石相比石灰石能显著增强 C–S–H 在其表面的成核和生长。Oey[19]和 Kumar[20]认为石灰石能降低 C–S–H 的结晶自由能，同时其溶解出的 CO_3^{2-}离子与 C–S–H 中的 OH^-离子发生交换，从而促进 C–S–H 在其表面的成核和生长。Ouyang 等[22–23]对比了 C–S–H 在石灰石和石英两种矿物表面的成核情况，发现石灰石表面对浆体溶液中的某些离子具有特异性吸附，这种吸附促进了 C–S–H 的在其表面的成核和生长。

目前虽然在石灰石、石英石等界面特性对 C–S–H 成核和生长的影响方面取得了一定研究进展，但还有待进一步的突破，并且缺乏对于其它材质的集料的深入研究。为了进一步在微纳米尺度探究集料化学特性对水泥水化作用的影响，本实验以石灰石(limestone)、石英石(quartz)和菱镁石(magnesite)微集料为研究对象，在纳米尺度通过 zeta 电位测试，分析离子在不同矿物界面的吸附规律；基于离子吸附原理，阐明离子在矿物表面的吸附作用力；在纳/微米尺度，通过扫描电子显微镜(SEM)观察 C–S–H 在不同微集料表面的成核和生长特征，揭示不同矿物界面对 C–S–H 成核和生长的影响规律；在宏观尺度，通过水化热实验分析不同微集料对水泥水化速率的影响。因此，本实验在明确水泥浆体孔隙溶液中主要离子与颗粒表面之间的相互作用力的基础上，基于非均匀成核原理，分析离子吸附作用对 C–S–H 成核和生长的影响机制，从本质上揭示不同集料界面对 C–S–H 成核和生长的影响机理。

1　实验

1.1　材料

所用水泥为 P II 42.5 普通硅酸盐水泥。微集料为菱镁石粉、石英石粉和石灰石粉。采用 X 射线荧光光谱仪测定了 3 种微集料和水泥的化学组成，如表 1 所示。3 种微集料的 XRD 谱如图 1 所示。石英石的主要矿物成为 SiO_2，石灰石为 $CaCO_3$，菱镁石为 $MgCO_3$。图 2 是用激光粒度仪测定的 3 种原材料的粒径分布。由结果可知，3 种微集料的粒度分布非常接近。

表 1　原材料化学组成

Table 1　Chemical compositions of raw materials　　*w*%

Sample	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	SO_3	LOI
Cement	20.07	5.72	2.78	63.06	3.17	0.77	2.74	2.73
Limestone	0.15		0.15	53.81	3.60			42.28
Quartz	98.50	0.89	0.15	0.02		0.45		
Magnesite	22.88		0.48	0.95	42.79			32.73

w is mass fraction.

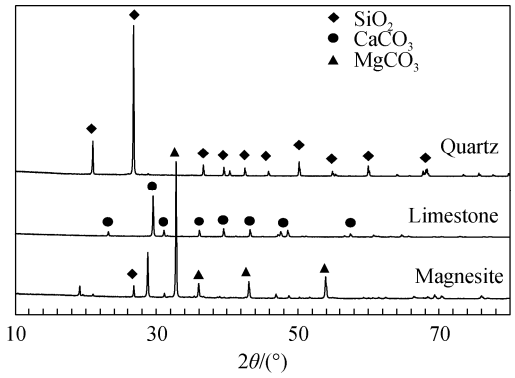


图 1 3 种原材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the three raw materials

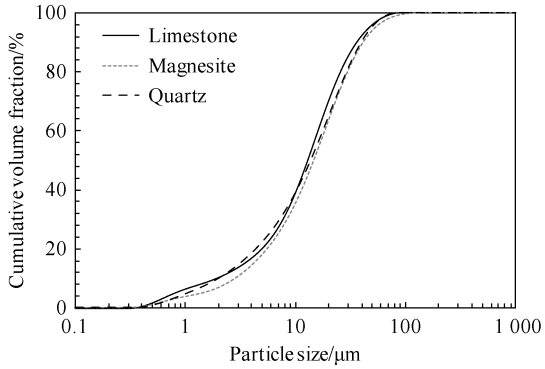


图 2 石灰石粉等 3 种原材料粒径累积分布曲线

Fig. 2 Cumulative particle size distribution of the three raw materials

1.2 表征

1.2.1 zeta 电位 按文献[23]原理进行 zeta 电位测试。测试样品和模拟溶液分散在 U 型电泳管中，根据测试颗粒的电泳移动，可以测定 zeta 电位。由于颗粒表面带有电荷而吸引周围的反号离子，这些反号离子在两相界面呈扩散状态分布而形成扩散双电层：Stern 层和扩散层[24]。在扩散层内，有一个滑动面(Shear plane)，该处的电位称为 zeta 电位。zeta 电位能反映离子在悬浮颗粒表面的吸附作用。离子在颗粒表面的吸附作用影响矿物相在其表面的沉淀(异相成核和晶体生长)速率，而其吸附作用主要取决于其表面的化学性质[25]。吸附作用主要有化学吸附和物理吸附 2 种[26]。考虑到 C–S–H 为非均相成核，集料表面化学特性将影响水泥溶液中离子在其表面的吸附，进而影响成核过程。而 zeta 电位能反映该吸附作用从而可以用来研究集料化学特性对 C–S–H 成核和生长的影响。

用于测定 zeta 电位的仪器为 Malvern Zetasizer Nano (Malvern instruments Ltd.，UK)。所有的微集料颗粒都进行 3 次测量，测量结果为 3 次测量的平均值。Ca^{2+}和 SO_4^{2-}是水泥净浆孔隙溶液中影响 C–S–H 结晶成核与生长的主要离子[23]。为了研究不同集料与水泥净浆孔隙溶液中主要离子之间的相互作用，配置了 2 组模拟溶液(如表 2)：第 1 组是 $Ca(OH)_2$ 溶液，最低浓度为 0.2 mmol/L，最高浓度为 20 mmol/L。第 2 组为 K_2SO_4+$Ca(OH)_2$ 的混合溶液。K_2SO_4 浓度分别为 10 mmol/L 和 50 mmol/L，$Ca(OH)_2$ 浓度范围为 0.1～18 mmol/L。

表 2 模拟溶液的配制

Table 2 Preparation of simulated solutions

Group 1		Group 2	
$Ca(OH)_2$	pH value	$Ca(OH)_2$	K_2SO_4
0.2	9.2	0.1	10
0.4	9.3	0.4	10
0.6	9.6	1.0	10
0.8	10.1	4.0	10
1.0	10.5	8.0	10
2.0	10.8	10.0	10
4.0	10.9	15.0	10
6.0	11.0	18.0	10
8.0	11.9	0.1	50
10.0	12.0	0.4	50
15.0	12.2	1.0	50
20.0	12.3	4.0	50
		8.0	50
		10.0	50
		15.0	50
		18.0	50

1.2.2 水化产物 采用 Phenom ProX 扫描电子显微镜(scanning electron microscope，SEM)观察 3 种微集料表面的水化产物，加速电压为 15 kV，选择二次电子(SED)模式。在制备水泥净浆的过程中，为了便于观察微集料颗粒，微集料等质量取代水泥为 40%，水灰比为 0.4。将搅拌好的浆体放入温度为(20±2) ℃、相对湿度为(95±5)%的养护箱中保存。一共测试了 3 个龄期，从水泥接触到水开始计算分别为 1、4 h 和 7 h。至设定龄期后，取大概 1 g 的浆体放入无水乙醇中终止水化。将样品从无水乙醇中过滤出来，置入真空干燥箱中保存，以备 SEM 观察时取用。

1.2.3 水化热 使用 TA/TAM AIR 8 通道等温量热仪对水化热进行测量。采用微集料质量替代 30%水泥，水灰比为 0.4，制备水泥净浆，取大约 10 g 浆

体放入安倍瓶中。仪器的温度控制在(25.00±0.02) ℃，测量时长为 24 h，记录样品的放热速率以及总的放热量。每种样品进行 2 组测试，实验结果为 2 组测试结果的平均值。

2　结果

2.1　zeta 电位

2.1.1　Ca^{2+}浓度的影响　　石灰石、石英石和菱镁石粉末颗粒的 zeta 电位随着 $Ca(OH)_2$ 溶液浓度的变化如图 3 所示。在整个实验过程中，石灰石颗粒的电位都为正值。当 Ca^{2+}浓度为 0.2 mmol/L 时，zeta 电位值约为+2 mV。随着 Ca^{2+}浓度的增加，zeta 电位值逐渐增大，达到最大值约为+36 mV。在相同的 Ca^{2+}浓度下，石灰石粉末颗粒呈现出比石英石和菱镁石粉末颗粒更高的 zeta 电位，说明石灰石表面对 Ca^{2+}具有更强的吸附能力。

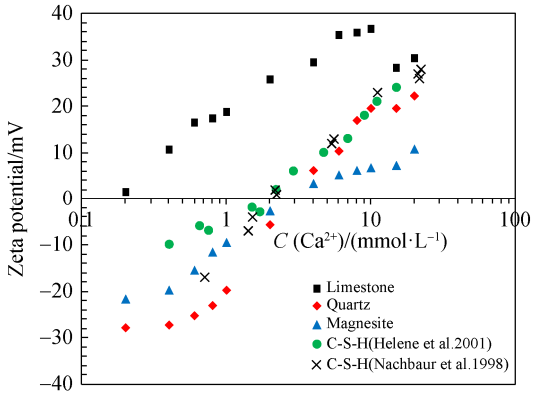


图 3　石灰石、石英石和菱镁石粉末颗粒在 $Ca(OH)_2$ 溶液中 zeta 电位随着 Ca^{2+}浓度的变化

Fig. 3　Evolution of the zeta potential of limestone, quartz and magnesite particles as a function of Ca^{2+} concentration in $Ca(OH)_2$ solution

对于石英石颗粒，在碱性环境下表面的 SiOH 发生水解生成 SiO^-[27]。Ca^{2+}因与 SiO^-间的 Coulomb 力而吸附到石英石表面，导致电位上升。随着 Ca^{2+}浓度由 0.2 mmol/L 增加至 2 mmol/L，石英石粉的电位从–28 mV 升高至–5 mV，这是由于 Ca^{2+}吸附在石英石粉表面，抵消了颗粒表面部分的负电位值，使电位逐渐升高。当 Ca^{2+}浓度达到 4 mmol/L 时，电位由负转为正值(+6 mV)。随着浓度的增加，电位继续升高。当 Ca^{2+}浓度增加至 20 mmol/L，电位达到最大值(+21 mV)。Helene 等[28]和 Nachbaur 等[29]研究了 C–S–H 在不同浓度 $Ca(OH)_2$ 溶液中电位的变化，其结果与本实验中石英石颗粒的电位变化非常相似，这是因为 C–S–H 和石英石表面都富含硅酸盐相，在碱性环境中 C–S–H 对 Ca^{2+}的吸附与石英石呈现出相似的现象。

当 Ca^{2+}浓度从 0.2 mmol/L 增加到 20 mmol/L 时，菱镁石粉的 zeta 电位从–22 mV 逐渐增加到+10 mV。随着溶液中 Ca^{2+}浓度的增加，Ca^{2+}吸附到菱镁石粉颗粒表面的量也增加，导致电位增加。当 Ca^{2+}浓度大于 6 mmol/L 之后，电位的升高变得缓慢。这说明 Ca^{2+}浓度在 6 mmol/L 左右时 Ca^{2+}在菱镁石粉表面的吸附已经接近饱和，这也说明菱镁石表面对钙离子吸附能力弱，故其饱和电位明显低于石灰石和石英石。

由图 3 还可看出，当 $Ca(OH)_2$ 浓度分别为 15 mmol/L 和 20 mmol/L 时，3 种粉末的电位都表现出了异常。这是由于当溶液浓度太高时，溶液的导电率过高，影响了测量的准确性，从而导致了电位值的异常。

2.1.2　SO_4^{2-}的影响　　在 K_2SO_4+$Ca(OH)_2$ 的混合溶液中，3 种微集料的 zeta 电位随 Ca^{2+}浓度的增加变化如图 4 所示。当 Ca^{2+}浓度较低时，$Ca(OH)_2$+K_2SO_4 溶液中石灰石颗粒的 zeta 电位为负。与 $Ca(OH)_2$ 溶液的实验对比，可以知道石灰石颗粒表面对 SO_4^{2-}具有一定的吸附作用。当 K_2SO_4 为 10 mmol/L 时，随着 Ca^{2+}浓度的增加，zeta 电位从–21 mV 增加到+5 mV，其等电点位于 Ca^{2+}浓度为 2 mmol/L 左右。在这组实验中，电位依然有所升高，这说明石灰石颗粒表面对 Ca^{2+}的吸附要强于 SO_4^{2-}。当 K_2SO_4 溶液浓度为 50 mmol/L 时，随着 Ca^{2+}的增加，zeta 电位变化缓慢。在 Ca^{2+}达到最大浓度 20 mmol/L 时，zeta 电位值为–2 mV 左右，这是因为溶液中 SO_4^{2-}浓度很高，Ca^{2+}的吸附不足以使电位反转。综上所述，石灰石对 Ca^{2+}的吸附强于对 SO_4^{2-}的吸附。

当 SO_4^{2-}浓度为 10 mmol/L 时，可以观察石英石粉的零电位点出现在 Ca^{2+}浓度为 10 mmol/L 处，这说明此时吸附在石英石颗粒表面的 Ca^{2+}和 SO_4^{2-}的大致相同，也说明石英石对 Ca^{2+}和 SO_4^{2-}的吸附作用相当。当 SO_4^{2-}的浓度为 50 mmol/L 时，zeta 电位始终为负值，这是因为 SO_4^{2-}的浓度远大于溶液中 Ca^{2+}的浓度，SO_4^{2-}被吸附到石英石颗粒表面的概率远高于 Ca^{2+}。

从菱镁石颗粒的 zeta 电位实验结果可以看出，当 SO_4^{2-}浓度和 Ca^{2+}浓度都为 10 mmol/L 时，菱镁石颗粒的 zeta 电位为负值。此浓度条件下，石灰石颗粒的 zeta 电位为正值，石英石颗粒的 zeta 电位接近

于 0 mV。造成上述这种差别的原因为：石灰石颗粒表面对 Ca^{2+}有特殊的吸附作用，所以有更多的 Ca^{2+}被吸附在其表面，使电位变得更高；菱镁石颗粒表面对 Ca^{2+}没有特殊的吸附作用，却对 SO_4^{2-}有非常强的吸附作用，使得菱镁石颗粒表面吸附大量的 SO_4^{2-}，从而使得菱镁石颗粒表面的 zeta 电位的负值就变得较大。当溶液中 SO_4^{2-}的浓度为 50 mmol/L 时，SO_4^{2-}被吸附的概率高，从而电位变得更低。

2.2 水化产物表面形貌

图 5 为水泥浆中石灰石、石英石和菱镁石粉末颗粒在水泥水化 1 h、4 h 和 7 h 后的表面形貌。图 5a～图 5c 分别为水泥水化 1 h 的石灰石、石英石和菱镁石颗粒的表面形貌。由图 5 可以看出，3 种粉末颗粒表面都只有少量的水化产物。但对于石灰石，在 SEM 观察下可以明显的看到其表面布满了非常致密的点状 C–S–H 晶核。

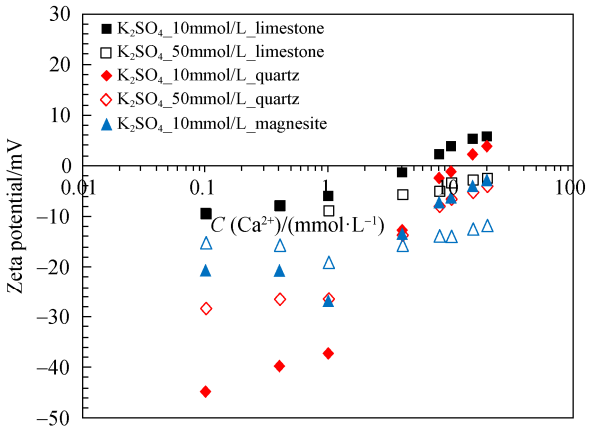
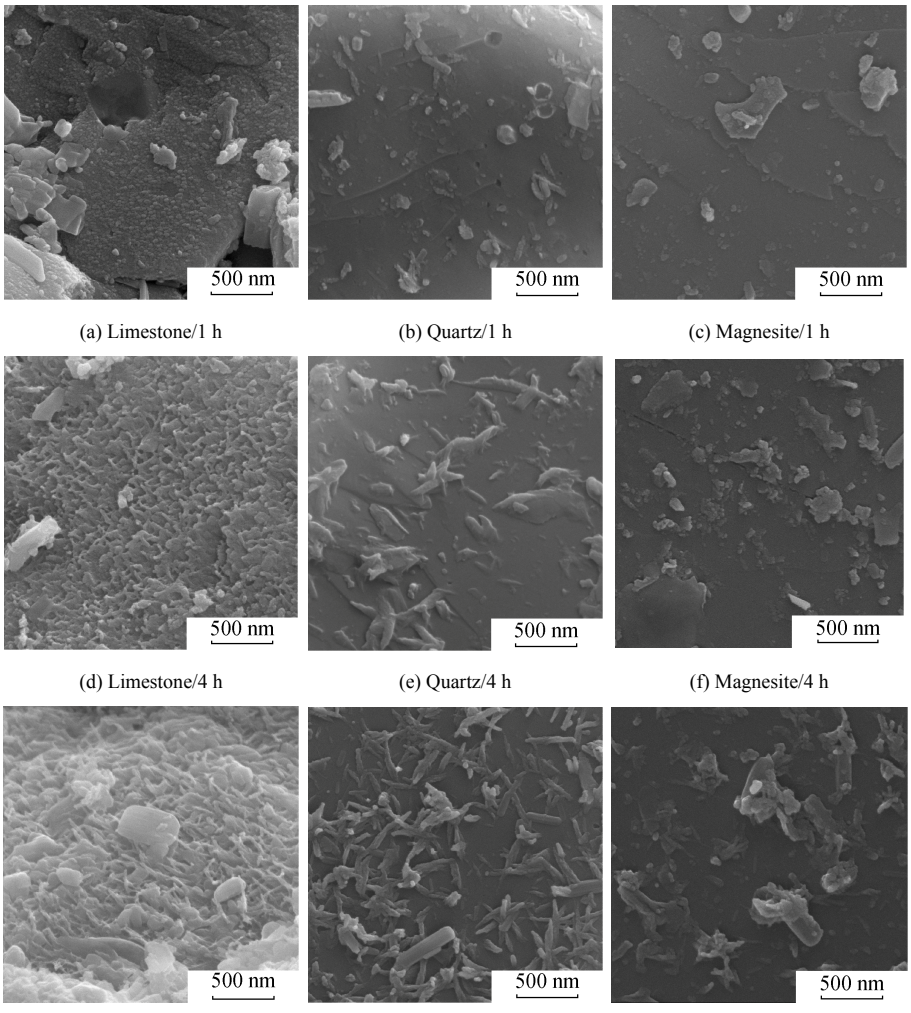


图 4 在 10 mmol/L 和 50 mmol/L 的 K_2SO_4 溶液中石灰石、石英石和菱镁石粉末颗粒的 zeta 电位随 Ca^{2+}浓度的变化

Fig. 4 Evolution of the zeta potential of limestone, quartz and magnesite particles as a function of Ca^{2+} concentration in 10 mmol/L and 50 mmol/L K_2SO_4 solutions



(a) Limestone/1 h (b) Quartz/1 h (c) Magnesite/1 h

(d) Limestone/4 h (e) Quartz/4 h (f) Magnesite/4 h

(g) Limestone/7 h (h) Quartz/7 h (i) Magnesite/7 h

图 5 水泥浆中石灰石、石英石、菱镁石粉末颗粒在水泥水化 1 h，4 h 和 7 h 后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of limestone, quartz and magnesite after hydration for 1 h, 4 h and 7 h in cement paste

图 5d～图 5f 分别为水泥水化 4 h 的石灰石、石英石和菱镁石颗粒的表面形貌。由结果可知，3 种颗粒表面水化产物形貌差异明显。在石灰石颗粒表面的晶核已经生长变大，并且覆盖住了颗粒表面。在石英颗粒表面，水化产物明显少于在石灰石粉表面却多于在菱镁石粉表面。在菱镁石粉颗粒表面，仍然只有少量的水化产物。

图 5g～图 5i 分别为石灰石、石英石和菱镁石颗粒在水泥水化 7 h 之后的表面形貌。对于石灰石，其表面的结晶产物仍然是最多的，且 C–S–H 进一步生长并具有方向性，密集地覆盖在表面。在石英表面，有大量的 C–S–H 附着，其生长没方向性。菱镁石颗粒表面仍然只有少量的水化产物，这说明菱镁石表面不利于 C–S–H 成核和生长。

2.3　水化热

图 6 为分别掺有 3 种微集料(掺量为 30%)的水泥浆水化放热的实验结果。扣除前基线和后基线之后，本次实验记录了 1～24 h 的数据。

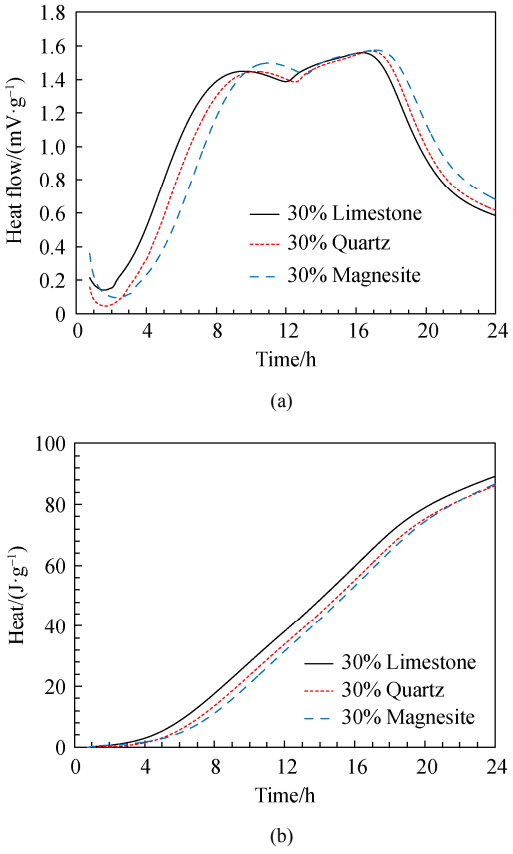


图 6　掺 3 种不同微集料后水泥浆水化放热速率(a)和累积放热量(b)

Fig. 6　Hydration heat evolution (a) and cumulative heat released (b) of cement paste mixed with three different mineral powders

从 3 组浆体的水化放热速率曲线可以看出，在整个加速期内掺石灰石粉的浆体呈现出最高的放热速率，并且最先到达放热速率峰值。掺石英石粉的浆体几乎和掺有石灰石粉的浆体同时进入加速期，但是放热速率却比较低，其到达放热速率峰值的时间也晚一些。而掺菱镁石粉的水泥浆体，其进入加速期的时间最晚，并且放热速率最低，到达峰值的时间也最晚。

由放热速率曲线可知，在 10 h 时 3 种浆体的水化加速期都已经结束。在此时，掺石灰石粉的浆体放热量最高，为 28.06 J/g；掺石英石粉的水泥浆体放热量次之，为 23.73 J/g；掺菱镁石粉的浆体放热量最少，为 20.97 J/g。

3　讨论

zeta 电位主要受溶液中离子吸附的影响并取决于颗粒表面性质。离子在表面的吸附主要有 2 种类型：一种是物理吸附，吸附动力主要依靠静电力和 van der Waals 力，这种吸附作用较弱；另一种是化学吸附，离子与表面形成化学键或者共用电子对，这种吸附作用较强[30]。

从 zeta 电位实验结果(图 3 和图 4)可以看出，石灰石表面对 Ca^{2+}的吸附作用最强，这是因为石灰石通过化学作用吸附 Ca^{2+} [23, 31]。由于石灰石具有对 Ca^{2+}较强的吸附作用，使得大量的 Ca^{2+}吸附在石灰石表面，因此石灰石颗粒的 zeta 电位较高。而在碱性溶液中时，石英石颗粒表面水解为带负电的 SiO^{-}，它通过相对较弱的静电力作用力吸附溶液中的 Ca^{2+}，致使吸附在石英石颗粒表面的 Ca^{2+}的量较少，因而石英颗粒的 zeta 电位较石灰石粉的低。对于菱镁石，即使在 Ca^{2+}浓度较高的情况下，菱镁石颗粒始终呈现较低的电位值，这归因于菱镁石粉对 Ca^{2+}吸附作用很弱，而对 SO_4^{2-}具有非常强吸附作用。

Ca^{2+}是控制着 C–S–H 形态以及结构特征的重要离子，同时也控制着 C–S–H 成核特性[32]。水泥净浆孔隙溶液离子特别是 Ca^{2+}，在表面的吸附与 C–S–H 成核和生长存在直接关联。水泥与水混合后，水泥颗粒迅速溶解并释放出大量的离子，这些离子吸附在颗粒表面并形成离子团簇，当离子团簇变得足够大时便会形成晶核，一些晶核逐渐生长为 C–S–H 颗粒。在纳米尺度下，C–S–H 颗粒的尺寸大致为 60 nm×30 nm×5 nm。集料的性能会通过影响 Ca^{2+}在其表面的吸附，继而影响 C–S–H 在界面的成核和生长[32]。

如上所述，Ca^{2+}是C–S–H成核至关重要的离子。从zeta电位测试的结果可知，石灰石颗粒通过化学作用吸附Ca^{2+}离子，大量的Ca^{2+}被吸附到石灰石颗粒表面上，从而石灰石颗粒在溶液中具有较高的电位值。溶液中的Ca^{2+}因为与石灰石表面的紧密连接，牢固地吸附在石灰石颗粒表面，降低了Ca^{2+}的迁移率，从而促进了“稳定核”的生长。SEM观察结果显示(图5)，1 h时在石灰石颗粒表面可以观察到高密度的C–S–H晶核；4 h时可以看到C–S–H的晶核已经将颗粒表面覆盖；7 h时石灰石表面已经被针状的C–S–H完全覆盖。另外，由于Ca^{2+}和石灰石之间紧密连接形成的稳定成核基点，使得C–S–H的生长具有方向性。

石英表面富含硅酸盐相，其对Ca^{2+}的吸附主要由静电力的相互作用驱动。这种相对弱的相互作用导致了Ca^{2+}在石英石颗粒表面的弱吸附以及高迁移率，以致较少的Ca^{2+}吸附在石英石颗粒表面，使得石英石颗粒具有较低的zeta电位值。这种较弱的相互作用不利于稳定的成核基点的形成。从SEM观察看，石英表面只存在少量的C–S–H结晶。即使在7 h时C–S–H结晶的量也比较少，远少于石灰石表面。石英石表面的C–S–H晶体生长没有方向性，可以向任意方向生长，这说明C–S–H与石英石表面的连接较弱，没有形成牢固的基础，无法保持生长的方向性。

由于Ca^{2+}在菱镁石表面的吸附作用弱于SO_4^{2-}，使得只有很少的Ca^{2+}吸附到颗粒表面，且吸附的Ca^{2+}也很容易再次扩散到溶液中，不利于C–S–H成核和生长。这可以通过对颗粒表面的SEM观察得到证实(图5)。1 h时菱镁石颗粒表面仅存在少量的水化产物；7 h时菱镁石颗粒表面的C–S–H仍然极为稀少。水化热实验也进一步验证上述结论。

水泥水化加速期的水化速率可用来表征晶体成核的速率[17]。在这个阶段，水泥的水化速率取决于水化产物C–S–H的数量，即与C–S–H在颗粒表面非均质成核和生长有密切的关系[33]。在水化热实验中，掺石灰石粉的水泥净浆比另外2组水泥净浆的放热速率更快，放热量也最大。这是因为石灰石粉对Ca^{2+}的强吸附，导致了C–S–H在石灰石粉表面的大量成核和生长，促进了水泥浆中C–S–H的析出，从而加速了水泥的水化。而对于菱镁石粉，由于在其表面不利于C–S–H结晶生长，使得水化反应在一定程度上被抑制，水化反应变慢，水化速率和水化热也相应减小。

4 结论

1) C–S–H的成核和生长与集料表面化学性质有紧密的联系。集料表面化学性质通过影响Ca^{2+}的吸附而影响C–S–H的成核和生长，进而影响水泥的水化。

2) 石灰石化学吸附水泥净浆孔隙溶液中的Ca^{2+}导致C–S–H在石灰石表面成核密度高，且生长具有方向性，进而促进了水泥的水化。

3) 石英石通过静电相互作用吸附溶液中的Ca^{2+}使得C–S–H在其表面只有少量且无序的分布，其对水泥水化的促进作用明显逊于石灰石。

4) 菱镁石对Ca^{2+}的吸附作用最弱而对SO_4^{2-}具有很强的吸附作用，使得Ca^{2+}的难以在其表面聚集，致使少有C–S–H生长在其表面，从而抑制了水泥的水化反应。

参考文献:

[1] 吴中伟. 绿色高性能混凝土—混凝土的发展方向[J]. 混凝土与水泥制品, 1998, 1(3): 3–7.
WU Zhongwei. Chin Concr Cem Prod(in Chinese) , 1998, 1(3): 3–7.

[2] WANG J, BASHEER P M, NANUKUTTAN S V, et al. Influence of service loading and the resulting micro–cracks on chloride resistance of concrete[J]. Constr Build Mater, 2016, 108: 56–66.

[3] MEHTA P K, MONTEIRO P J. Concrete: Microstructure, Properties and Materials[M]. McGraw–Hill Education, 2017.

[4] SHARMA M, BISHNOI S. The Interfacial Transition Zone: Microstructure, Properties, and Its Modification[M]. Springer, 2019.

[5] WU K, SHI H, XU L, et al. Microstructural characterization of ITZ in blended cement concretes and its relation to transport properties[J]. Cem Concr Res, 2016, 79: 243–256.

[6] 吴凯, 施惠生, 徐玲琳, 等. 矿物掺合料调控界面过渡区微结构对混凝土力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(5): 623–630.
WU Kai, SHI Huisheng, XU Linglin, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(5): 623–630.

[7] 徐晶, 王先志. 纳米二氧化硅对混凝土界面过渡区的改性机制及其多尺度模型[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8): 1053–1058.
XU Jing, WANG Xianzhi. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(8): 1053–1058.

[8] 肖佳, 郭明磊, 王振钦, 等. 石灰石粉对混凝土界面过渡区作用机理研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(11): 3748–3753.
XIAO Jia, GUO Minglei, WANG Zhenqin, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2016, 35(11): 3748–3753.

[9] OUYANG X, GAO P, YE G, et al. Effect of filler–hydrates adhesion properties on cement paste strength[J]. ACI Mater J, 2018, 115(3): 437–447.

[10] TAYLOR H F. Cement Chemistry[M]. Thomas Telford London, 1997.

[11] BERODIER E, SCRIVENER K. Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C–S–H[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(12): 3764–3773.

[12] FRENCH C W, MOKHTARZADEH A. High strength concrete: Effects of materials, curing and test procedures on short–term compressive strength[J]. PCI J, 1993, 38(3): 76–87.

[13] STARK J, MÖSER B, BELLMANN F. Nucleation and growth of CSH phases on mineral admixtures[M]. Advances in Construction Materials. Berlin Heidelberg; Springer. 2007: 531–538.

[14] OUYANG X, YE G, VAN BREUGEL K. Experimental and numerical evaluation of mechanical properties of interface between filler and hydration products[J]. Constr Build Mater, 2017, 135: 538–549.

[15] OUYANG X, WANG L, XU S, et al. Surface characterization of carbonated recycled concrete fines and its effect on the rheology, hydration and strength development of cement paste[J]. Cem Concr Compos, 2020, 114: 103809.

[16] 杨松玲, 田育功, 林洁. 辉绿岩人工砂石粉的研究与利用[J]. 人民长江, 2007, 38(1): 113–116.
YANG Songling, TIAN Yugong, LIN Jie. Yangtze River(in Chinese), 2007, 38(1): 113–116.

[17] 何彦琪, 蒋震, 陈凯, 等. 石灰石粉对水泥水化及 CSH 成核的动力学影响[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(8): 2531–2535.
HE Yanqi, JIANG Zhen, CHEN Kai, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2018, 37(8): 2531–2535.

[18] POPPE A–M, DE SCHUTTER G. Cement hydration in the presence of high filler contents[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(12): 2290–2299.

[19] OEY T, KUMAR A, BULLARD J W, et al. The filler effect: the influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(6): 1978–1990.

[20] KUMAR A, OEY T, FALZONE G, et al. The filler effect: The influence of filler content and type on the hydration rate of tricalcium silicate[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(7): 3316–3328.

[21] KADRI E, AGGOUN S, DE SCHUTTER G, et al. Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration[J]. Mater Struct, 2010, 43(5): 665–673.

[22] OUYANG X, KOLEVA D, YE G, et al. Understanding the adhesion mechanisms between CSH and fillers[J]. Cem Concr Res, 2017, 100: 275–283.

[23] OUYANG X, KOLEVA D A, YE G, et al. Insights into the mechanisms of nucleation and growth of C–S–H on fillers[J]. Mater Struct, 2017, 50(5): 213.

[24] STERN O. The theory of the electrolytic double–layer[J]. Z Elektrochem, 1924, 30(508): 1014–1020.

[25] STUMM W. Chemistry of the Solid–Water Interface Processes at the Mineral–Water and Particle–Water Interface in Natural Systems[M]. New York: John Wiley & Son Inc., 1992.

[26] WESTALL J C. Adsorption Mechanisms in Aquatic Surface Chemistry[M]. Aquatic Surface Chemistry. New York; Wiley–Interscience. 1987: 3–32.

[27] VIKAN H, JUSTNES H. Rheology of cementitious paste with silica fume or limestone[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(11): 1512–1517.

[28] VIALLIS–TERRISSE H N, ANDRé. PETIT, JEAN–CLAUDE. Zeta–potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations[J]. J Colloid Interface Sci, 2001, 244(1): 58–65.

[29] NACHBAUR L, NKINAMUBANZI P C, NONAT A, et al. Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration[J]. J Colloid Interface Sci, 1998, 202(2): 261–268.

[30] ROUSSEL N, LEMAITRE A, FLATT R J, et al. Steady state flow of cement suspensions: a micromechanical state of the art[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(1): 77–84.

[31] HUANG Y C, FOWKES F M, LLOYD T B, et al. Adsorption of calcium–ions from calcium–chloride solutions onto calcium–carbonate particles[J]. Langmuir, 1991, 7(8): 1742–1748.

[32] GARRAULT–GAUFFINET S, NONAT A. Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C–S–H) nucleation[J]. J Cryst Growth, 1999, 200(3/4): 565–574.

[33] THOMAS J J, ALLEN A J, JENNINGS H M. Hydration kinetics and microstructure development of normal and $CaCl_2$–accelerated tricalcium silicate (C_3S) pastes[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(46): 19836–19844.