第 49 卷第 8 期
2021 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 8
August，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200825

硅酸盐水泥水化产物微纳结构的原位研究

朱哲誉，王中平，周 玥，陈钰婷，吴 凯

(先进土木工程材料教育部重点实验室，同济大学材料科学与工程学院，上海 201804)

摘 要：采用 BSE-Raman 原位表征了硅酸盐水泥水化产物的 Raman 光谱和空间分布。结果表明：BSE-Raman 能够原位获取水化硅酸钙(C–S–H)中硅氧四面体链 Q^1、Q^2、Q^3 的结构信息。不同形貌组分的原位 Raman 光谱均由多种水化产物的 Raman 特征峰组成，即水泥水化产物在纳米尺寸存在混合现象。其中，占比最大的绒球状骨架主要由 C–S–H 和钙矾石(AFt)组成。BSE-Raman 可快速、原位、精确识别不同的物相，在水泥基材料微结构表征方面具有广阔前景。

关键词：硅酸盐水泥；Raman 光谱；原位；水化硅酸钙；钙矾石
中图分类号：TU525　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)08–1699–07
网络出版时间：2021–07–15

In-situ Study on Micro-Nano Structure of Portland Cement Hydration Products

ZHU Zheyu, *WANG Zhongping*, *ZHOU Yue*, *CHEN Yuting*, *WU Kai*
(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: BSE-Raman was used to investigate *in-situ* Raman spectra of hydration products and their spatial distribution profiles. It was found that the in-situ structural information of the silicon-oxygen tetrahedral Q^1, Q^2 and Q^3 chains of C–S–H could be readily obtained, while the hydration products could be accurately identified. All the hydration products with different morphologies exhibited multiple characteristic peaks of chemical bonds of the hydration products. Therefore, it was concluded that the cement hydration products were mixed at nanometer scale. The pom-shaped hydration product had a skeleton consisting of C–S–H and ettringite. Due to its ability of quick and accurate *in-situ* identification of different phases, BSE-Raman has broad prospects in the microstructural characterization of cement-based materials.

Keywords: Portland cement; Raman spectra; in-situ; calcium silicate hydrates; ettringite

硅酸盐水泥广泛应用于结构与功能材料中，其水化产物结构和组成决定了水泥基材料的性能[1–3]。水泥水化产物可划分为外部水化产物(Op)和内部水化产物(Ip)[3–4]。其中，外部水化产物包括外部水化硅酸钙(outer C–S–H)、氢氧化钙和钙矾石等。C–S–H 凝胶占水泥水化产物的 70%，决定了水泥材料的主要性能。原位获取外部水化产物微结构信息，尤其深入了解 C–S–H 与其他水化产物混合的微结构，有利于定量设计水泥材料的性能。Bae 等[5]采用软 X 射线吸收光谱研究了硅酸三钙(C_3S)水化产物的微结构，发现 C–S–H 与 CH 混合的微结构。Wei 等[6]采用扫描探针显微镜(SPM)和纳米压痕系统，研究了水泥水化产物原位力学性能，发现 Op 的储能模量约为 20~30 GPa。虽然现有研究针对水化产物的原位结构和力学性能进行了初步探索，但在微小区域内，原位识别外部水化产物混合物的物相种类仍存在困难。

Raman 光谱可以检测原子核近邻尺度上的局部结构，具有量化水化产物空间分布的潜力[7–8]，但无法观察测试区域的微观形貌，限制其在水泥基材料

收稿日期：2020–11–02。　修订日期：2020–11–24。
基金项目：国家自然科学基金项目(51772212，51978505)。
第一作者：朱哲誉(1991—)；男，博士研究生。
通信作者：吴 凯(1987—)；男，博士，副教授。

Received date: 2020–11–02.　**Revised date:** 2020–11–24.
First author: ZHU Zheyu (1991–), male, Doctor candidate.
E-mail: bokzhu@163.com
Correspondent author: WU Kai (1987–), male, Ph. D., Associate Professor.
E-mail: wukai@tongji.edu.cn

中的应用。背散射电子成像(BSE)主要依据原子序数和灰度不同，能够识别水泥基材料中的水化产物相[9]，但无法获取水化产物的化学键等微结构信息。BSE-Raman 光谱的综合测试系统(BSE-Raman integrates system)，整合了 BSE 和 Raman 两者的优点，可以实现 Raman 光谱在 BSE 图像中的原位测试，同时获取水化产物的形貌与微结构信息[10]。Black 等[11]采用 SEM-Raman 研究了普通硅酸盐水泥的矿物组成，发现 SEM-Raman 系统能够成功识别各熟料矿物相。采用 BSE-Raman 研究了水化产物的原位拉曼光谱和空间分布，探讨了 C–S–H 和钙矾石混合物的三维骨架结构。

1 实验

1.1 样品制备

硅酸盐水泥水化样品的制备：水泥熟料粉磨后，过 400 目方孔筛，并与二水石膏混合制成水泥样品，二水石膏掺量为水泥熟料质量的 5%。称取 10.0 g 制备的水泥粉体，置于聚四氟乙烯容器中，加入 4.0 g 的水，搅拌均匀后密封，置于 25 ℃养护 28 d，破碎后选取内部薄片状样品，在 40 ℃烘至绝干。为避免在样品制备过程引入杂质，实验中未采用无水乙醇终止水化。

C_3S 水化样品的制备：采用试剂纯的 CaO，SiO_2 制备 C_3S，并用 MgO 稳定 C_3S 结构。CaO 与 SiO_2 的摩尔比为 3.0，MgO 的量为总质量的 2%。将化学试剂精确称重，混合并均化，放入铂坩埚中，然后在室内炉中于 1 400 ℃的温度下处理 3 次，持续 4 h。如图 1 所示，制备的 C_3S 中含有少量游离 MgO[12]。将 3.0 g C_3S 与 1.5 g 水混合，然后搅拌，密封并在 25 ℃和 95%湿度下养护至 28 d。达到龄期后，将硬化体破碎成小于 100 mm 的薄片。为了避免有机残留物对 Raman 分析的影响，未使用乙醇终止 C_3S 的水化。最终，将片材直接放在 65 ℃的真空干燥箱中烘干 24 h。

合成 C–S–H 的制备：将硝酸钙溶液和硅酸钠溶液，以钙硅比(摩尔比)为 1.0 混合，制成含白色沉淀的混浊液，随后在 60 ℃养护 28 d。到龄期后，用去离子水对白色沉淀洗涤 4 次，并在 50 ℃真空干燥箱烘至绝干。采用共沉淀法合成的 C–S–H 中不可避免的含有少量 CH。CH 的 Raman 特征峰为 360，3 620 cm^{-1} 和 1 200~1 600 cm^{-1}。考虑到本研究利用合成 C–S–H 研究硅酸盐链的变化，其 Raman 特征峰为 400~900 cm^{-1}，两者信号区域并未重叠，因而文中未展示 CH 的相关信息。此外，合成 C–S–H 为粉末样品，因而采用 SEM 电镜对粉末状样品定位，随后采用 Raman 测试其原位光谱。

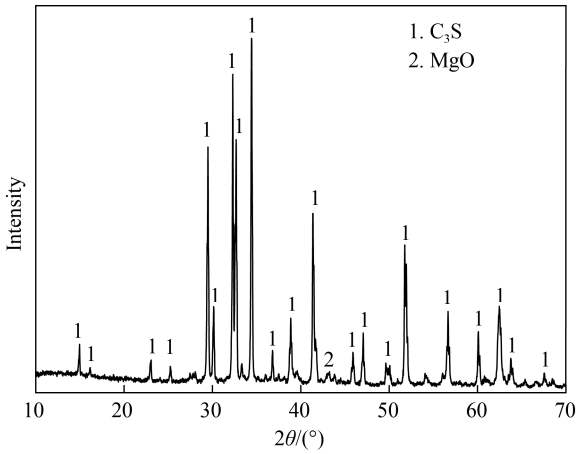


图 1 所制备 C_3S 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of prepared C_3S

1.2 样品测试与设备参数

选用碳导电胶膜对薄片状样品进行固定，样品表面无喷金处理。所选取的薄片状样品未采取抛光处理，以避免抛光导致样品表面发生引入杂质或化学键变化。经多次尝试，获取合格的 BSE 图像。依据 BSE 图的形貌信号，先在 BSE 图中选取准备测试的不同形貌的水化产物区域，随后，将样品转移到 Raman 系统中进行 Raman 光谱点扫描，测试其原位化学键振动。BSE-Raman 光谱的综合测试系统可以实现联动过程中原位测试的准确性。然后，选择微区进行原位面扫描，获取该区域的 Raman 总谱，并对总谱进行数据分析，获取 BSE-Raman 谱。点扫描的参数为激光功率 5.0 mW，积分时间 5.0 s，积分次数 10。面扫描测试的具体参数如表 1 所示。

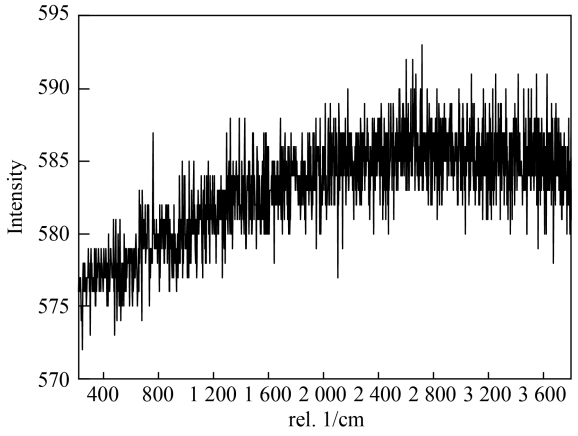
1.3 数据分析

对 Raman 总谱数据进行处理，过程如下：从原始 Raman 光谱中去除宇宙射线后，进行平滑和扣除背景处理。随后，根据点扫描获取的特征峰，对 Raman 总谱进行析波，利用 Project Five®软件绘制不同特征峰的空间分布并构建微区 Raman 谱。最后，将微区 Raman 谱与 BSE 图像重叠，构建 BSE-Raman 图像。BSE-Raman 联合系统能够保证 BSE 和 Raman 2 种方法所测试的区域一致。但为了再次核实定位的准确性，选择包含 CH 晶体微区作为测试区域，利用 CH 晶体 Raman 信号强且分布集中的特征，对比 BSE 和 BSE-Raman 图像中 CH 晶体的分布区域与形状，从而验证测试系统定位的准确性。Raman 总谱处理前后，如图 2 所示。

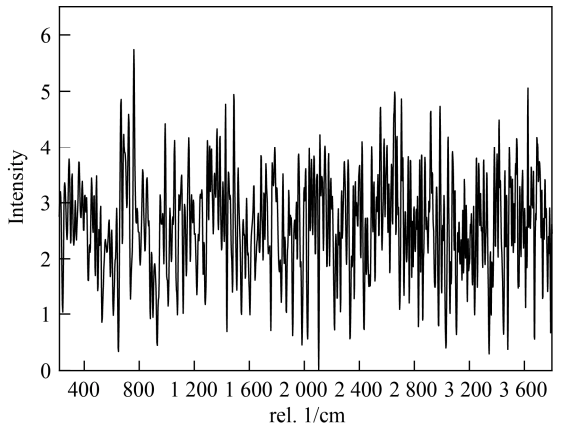
表 1　面扫描测试的仪器参数

Table 1　Area scanning analysis instrument parameters

BSE	Acceleration voltage	15.0 kV
BSE-Raman image	Points per line	60
	Lines per image	80
	Integration time	0.5 s
	Excitation wavelength	532.0 nm
	Laser power	5.0 mW



(a) Without data processing



(b) With data processing

图 2　水化产物微区的总拉曼光谱(图 3 中红色矩形框的 Raman 面扫描)

Fig. 2　Sum Raman spectra of typical hydration products (red rectangle in Fig. 3)

2　结果与讨论

2.1　水化产物的原位 Raman 光谱

图 3 为水泥水化产物的背散射电子图像。依据 BSE 形貌信号，在图 3 中选取不同形貌的水化产物(点 a、b、c、d)。其中，图 3 中点 a、b、c、d 的形貌细节见图 4。如图 4 所示，a 为绒球状水化产物，b 为板状氢氧化钙，c 为簇状颗粒，d 为密实区域。水化硅酸钙(C–S–H)的微观形貌较为复杂，依据钙硅比(Ca/Si)的不同可以形成颗粒状、网络状或针棒状，尺寸较小时不易分辨。

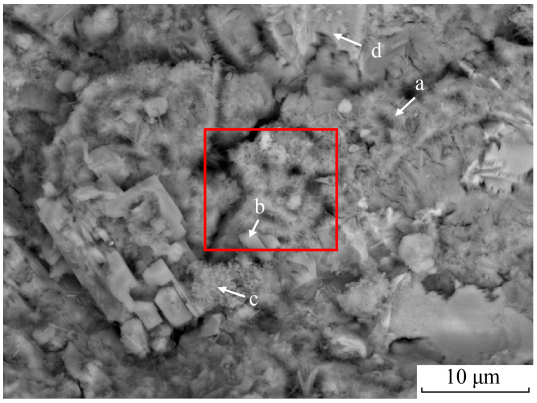


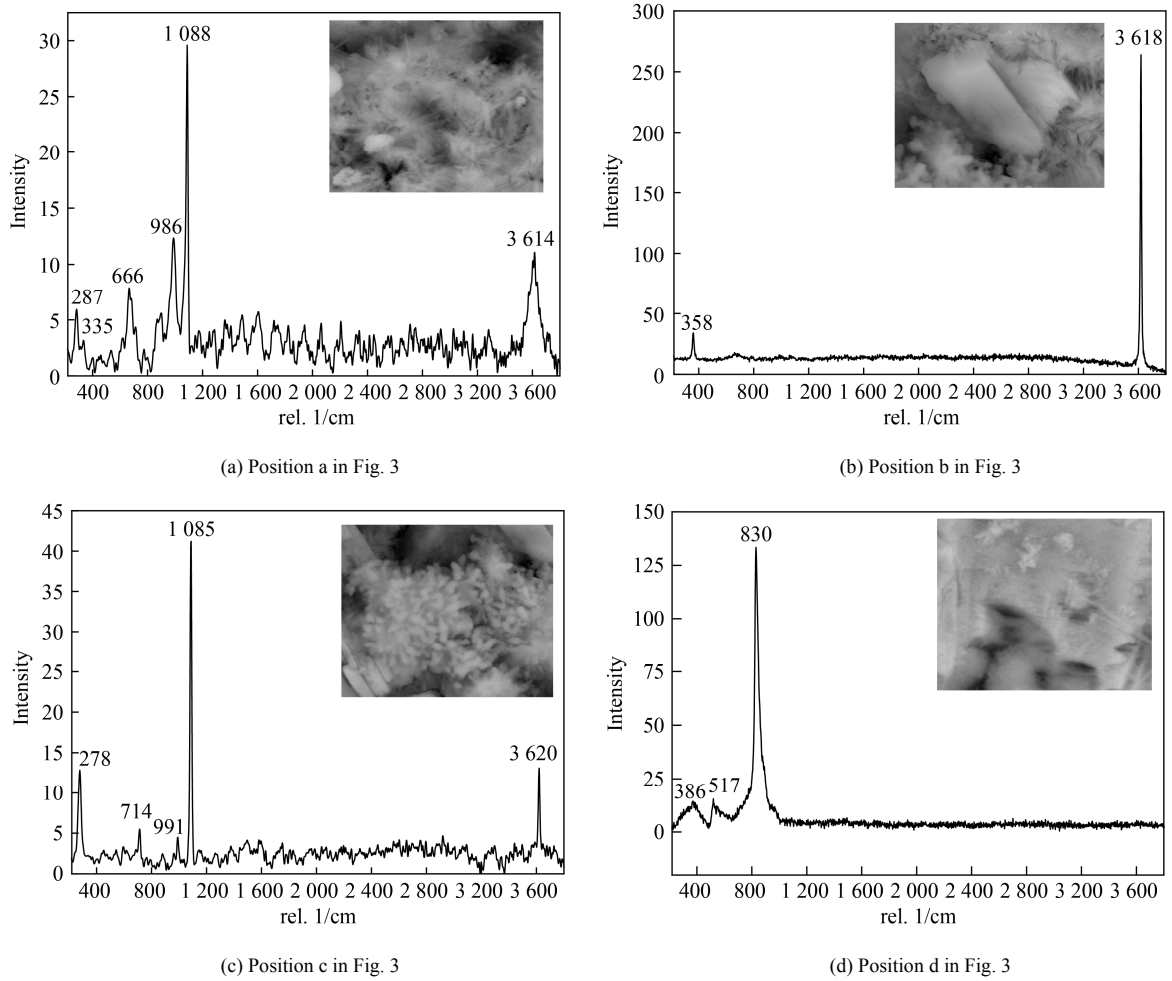
图 3　水泥水化产物的背散射电子成像

Fig. 3　Backscattered electron imaging of cement hydration products

选取图 3 中的 a、b、c、d，获得不同形貌水化产物的点扫描 Raman 光谱(图 4 所示)。由图 4a 可知，绒球状水化产物的 Raman 光谱特征峰为 287、335、666、986、1 088、3 614 cm^{-1}。其中，666 cm^{-1} 为 C–S–H 中的硅氧四面体 Q^2 的振动特征峰[13–14]，986 cm^{-1} 为钙矾石(AFt)中硫酸根 SO_4^{2-} 的特征峰[14–15]，287 cm^{-1} 和 1 088 cm^{-1} 为方解石晶体(Calcite)的碳酸根 CO_3^{2-} 特征峰[14]，335 cm^{-1} 和 3 614 cm^{-1} 为氢氧化钙的振动峰。因此，绒球状水化产物并非单一物质，是由 C–S–H 凝胶、AFt、微晶 CH 和方解石组成的混合物。由图 4b 可知，板状氢氧化钙晶体的拉曼特征峰为 358 cm^{-1} 和 3 618 cm^{-1}。水泥水化产生大量的钙离子和氢氧根离子，因而氢氧化钙的结构可能是多样的。Taylor[16]指出，水泥中的氢氧化钙可分为晶体氢氧化钙(crystalline CH)和非晶氢氧化钙(cryptocrystalline CH)。原位拉曼光谱未出现非晶氢氧化钙的 1 200~1 400 cm^{-1} 特征峰，板状氢氧化钙晶体中不含非晶区域缺陷。图 4c 为簇状颗粒的原位 Raman 光谱。由图 4c 可知，簇状颗粒的 Raman 光谱特征峰为 278、714、991、1 085 cm^{-1} 和 3 620 cm^{-1}。

图 4d 为未水化水泥的原位 Raman 光谱。由图 4d 可知，该未水化矿物的 Raman 光谱特征峰为 386、517 cm^{-1} 和 830 cm^{-1}，其中 386 cm^{-1} 为氢氧化钙的特征峰，517 cm^{-1} 为铝酸三钙(C_3A)的特征峰，830 cm^{-1} 为 C_3S 的特征峰。表明该区域由未水化的 C_3A、未水化的 C_3S 和氢氧化钙组成。由于该样品已经养护 28 d，仍检测到未水化的 C_3A 信号，可能的原因是尺寸小的 C_3A 晶体被 C_3S 晶体包裹在内

部。因此，原位 Raman 光谱可以精确识别不同的水化产物相。不同形貌物相的原位 Raman 光谱，均由多个水化产物的 Raman 特征峰组成，在纳米尺寸表现出混合现象。



(a) Position a in Fig. 3

(b) Position b in Fig. 3

(c) Position c in Fig. 3

(d) Position d in Fig. 3

图 4 水化产物原位 Raman 光谱

Fig. 4 *In-situ* Raman spectra of hydration products

水化硅酸钙和钙矾石作为水泥石微结构重要组成部分，在形貌上两者均包含针状结构。一般而言，绒球状水化产物依据针状形貌的细微差别，常被单独识别为 C–S–H 和钙矾石。而原位 Raman 光谱研究表明，绒球状水化产物为 C–S–H、钙矾石、微晶 CH 形成的混合物。因而，C–S–H 三维网络可能在微尺度与钙矾石和微晶 CH 混合，共同形成提供水泥强度的骨架结构。

3.2 BSE-Raman 谱

为了研究微区的 C–S–H 与钙矾石空间位相关系，在图 3 中选取红色矩形框区域，构建 BSE-Raman 谱。指定区域的 Raman 总谱如图 2a 所示，经过数据处理后，转化为图 2b。依据点扫描获取的信息，按照表 2 所述的物相特征峰，对处理后的 Raman 总谱进行滤波，构建 BSE-Raman 显微照片。

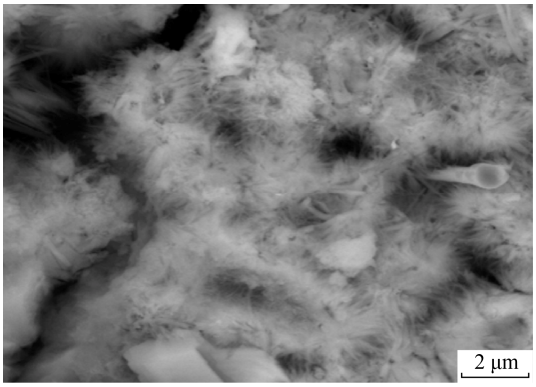
表 2 用于滤波的 Raman 特征峰

Table 2 Characteristic peaks for filter of the sum Raman spectrum

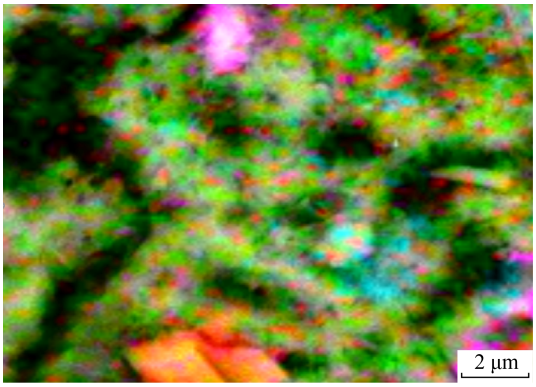
Phase	Peaks for filter/cm^{-1}	Color in Fig. 4
C-S-H	130	Green
	667	
CH crystals	366	Red
	3 620	
AFt, AFm	975–995	Yellow
Calcite	1 087	Bule
C_4AF	740	Purple

图 5 为指定区域的 BSE 图像和 BSE-Raman 图像。图 5a 为指定区域的水泥水化产物的背散射图像，从中可以看出绒球状水化产物形成了该微区的骨架，产物间存在一定量的孔。绒球状水化产物外部包裹的针状物，可能是 C–S–H 凝胶或钙矾石。

图 5b 为 BSE-Raman 显微图像，黄色区域为钙矾石的特征峰空间分布，绿色区域为 C–S–H 的特征峰空间分布，红色区域为晶体 CH 特征峰的空间分布，蓝色区域为碳化后类方解石特征峰的空间分布，紫色区域为未水化的铁铝酸四钙。显然，水泥水化产物在纳米尺度是高度复杂的混合体系，绒球状水化产物形成的骨架主要由黄色和绿色叠合，少量红色点随机分布在由绒球状水化产物形成三维骨架上。表明绒球状水化产物主要由钙矾石和 C–S–H 组成，并沿三维方向形成骨架，而微晶 CH 随机分布在该骨架上。



(a)



(b)

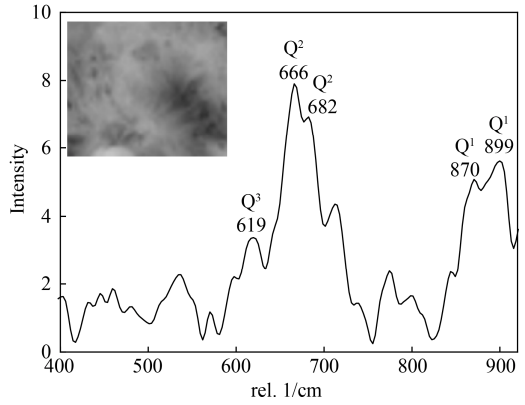
图 5　指定区域的 BSE 图像和 BSE-Raman 图像

Fig. 5　BSE image and BSE-Raman image of the designated area

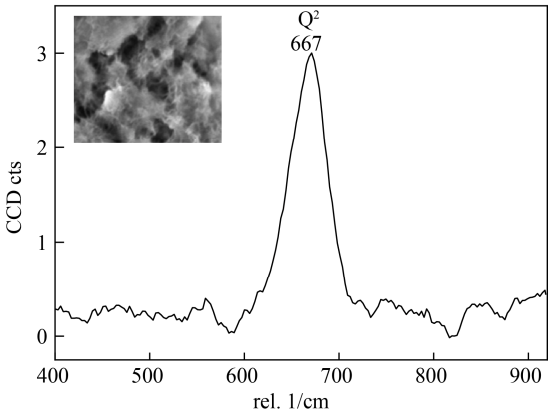
BSE-Raman 显微图像表明，钙矾石与 C–S–H 在空间上分布一致。Liu 等[14]研究表明，水泥水化早期，钙矾石和氢氧化钙首先生成，C–S–H 的形成有所滞后。这就意味着在绒球状混合物的形成过程中，C–S–H 可能起到了连接和填充钙矾石网络的作用。此外，BSE-Raman 谱中蓝色区域的方解石晶体主要由于碳化所致，这一定程度上破坏了绒球状水化产物骨架的完整性。水化产物之间并非按照随机的方式混合，C–S–H 和钙矾石空间分布一致，两者相互混合，共同形成了绒球状的三维网络结构。

2.3　纳观结构信息

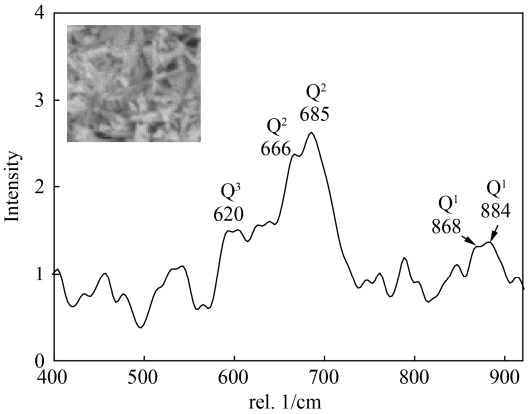
图 6 为外部 C–S–H 的 Raman 谱。特征峰 400~900 cm^{-1} 为 C–S–H 中硅氧四面体的振动区域。C–S–H 的微结构被认为与 40 多种矿物结构类似，



(a) outer C–S–H of pure Portland cement hydration



(b) Synthetic C–S–H



(c) outer C–S–H of C_3S hydration

图 6　外部 C-S-H 的原位硅氧四面体分布的 Raman 谱

Fig. 6　*In-situ* Raman spectrum of the silicon-oxygen tetrahedron distribution of the outer C–S–H

具有长程无序、短程有序的特征[1]。Taylor[17]和Jennings[18]认为，C–S–H 微晶结构类似于托贝莫来石(Tobermorite)和硬硅钙石(Jennite)晶体。C–S–H 与托贝莫来石和硬硅钙石的 XRD 和 Raman 图案不能完全吻合，说明 C–S–H 并非完美晶体，而带有结构缺陷[4,17,19]。Taylor[17]认为这种缺陷主要是由于硅氧四面体的缺失，导致硅氧四面体长链断裂。分子动力学模拟表明，钙硅比增加，C–S–H 的硅氧四面体长链缺陷增加[20–22]。

在表述 C–S–H 硅氧四面体长链特征时，常用 Q^n 来表示硅氧四面体的连接状态，其中 n 表示为硅氧四面体相互链接的桥氧数。Kirkpatrick 等[13]和 Liu 等[14]研究了 C–S–H 中 Q^n 的 Raman 光谱。由图 5 可知，BSE-Raman 能够获取原位 C–S–H 结构中 Q^1、Q^2、Q^3 的结构信息。纯硅酸盐水泥水化的外部 C–S–H 的 Q^1 的振动峰为 870 cm^{-1} 和 889 cm^{-1}，Q^2 的振动峰为 666 cm^{-1} 和 682 cm^{-1}，Q^3 振动峰为 619 cm^{-1}。这与 C_3S 水化形成的外部 C–S–H 的 Q^1 (868、884 cm^{-1})、Q^2 (666、685 cm^{-1})和 Q^3 (620 cm^{-1})存在微小差异，而合成 C–S–H 的硅氧四面体链主要为 Q^2 (667 cm^{-1})。硅酸盐水泥和 C_3S 水化的外部 C–S–H 之间 Raman 特征峰差异可能与铝离子的参与有关。铝可以取代硅的位置形成铝氧四面体，并与硅氧四面体形成链接，从而导致 C–S–H 中 Q^1 和 Q^3 Raman 振动峰的位置和强度变化[23]。而在 C_3S 水化的 C–S–H 结构中，由于不含有铝，Raman 特征峰 620 cm^{-1} 仅代表 Q^3 硅氧四面体链的结构信号。

3 结论

采用 BSE-Raman 原位表征了水化产物的组成及空间分布，主要结果如下：

1) 原位 Raman 光谱可以精确识别不同的水化产物相。水泥水化产物的原位 Raman 光谱均包含多个不同物相的化学键振动峰，表明水化产物是纳米尺寸的多相混合物。

2) 绒球状水化产物主要由 C–S–H 凝胶和 AFt 组成，微晶 CH 和方解石随机分布其中。板状晶体 CH 的原位 Raman 特征峰为 358 cm^{-1} 和 3 618 cm^{-1}，不含非晶 CH 的缺陷。

3) BSE-Raman 图像能够精确分辨不同水泥水化产物的化学键空间分布和原位获取外部 C–S–H 微纳结构中硅氧四面体链 Q^1、Q^2、Q^3 的信息。水泥基材料的原位拉曼光谱分析对于定量研究硬化体相组成及微纳结构等方面具有广阔前景。

参考文献:

[1] RICHARDSON I G. The nature of C-S-H in hardened cements[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(8): 1131–1147.

[2] SANCHEZ F, ZHANG L. Molecular dynamics modeling of the interface between surface functionalized graphitic structures and calcium-silicate-hydrate: Interaction energies, structure, and dynamics[J]. J Colloid Interf Sci, 2008, 323(2): 349–358.

[3] SHEN W, ZHANG W, WANG J, et al. The microstructure formation of C-S-H in the HPC paste from nano-scale feature[J]. J Sust Cem-Based Mater, 2019, 8(4): 199–213.

[4] RICHARDSON I G. The calcium silicate hydrates[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(2): 137–158.

[5] BAE S, TAYLOR R, SHAPIRO D, et al. Soft X-ray ptychographic imaging and morphological quantification of calcium silicate hydrates (C-S-H)[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(12): 4090–4095.

[6] WEI Y, LIANG S, GAO X. Phase quantification in cementitious materials by dynamic modulus mapping[J]. Mater Charact, 2017, 127: 348–356.

[7] HIGL J, KOHLER M, LINDEN M. Confocal Raman microscopy as a non-destructive tool to study microstructure of hydrating cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2016, 88: 136–143.

[8] BLACK L. Raman spectroscopy of cementitious materials[J]. Spectrosc Prop Inorg Organomet Compd, 2009, 40: 72–127

[9] SCRIVENER K L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification[J]. Cem and Concr Comp, 26(8): 935–945.

[10] WILLE G, BOURRAT X, MAUBEC N, et al. Raman-in-SEM, a multimodal and multiscale analytical tool: Performance for materials and expertise[J]. Micron 2014, 67: 50–64.

[11] BLACK L, BROOKER A. SEM–SCA: combined SEM–Raman spectrometer for analysis of OPC clinker[J]. Adv Appl Ceram, 2007, 106(6): 327–334.

[12] ZHOU H, GU X, SUN J, et al. Research on the formation of M1-type alite doped with MgO and SO_3—A route to improve the quality of cement clinker with a high content of MgO[J]. Constr Build Mater, 2018, 182: 156–166.

[13] KIRKPATRICK R J, YARGER J L, MCMILLAN P F, et al. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite[J]. Adv Cem Based Mater, 1997, 5(3/4): 93–99.

[14] LIU F J, SUN Z H, QI C Q. Raman spectroscopy study on the hydration behaviors of portland cement pastes during setting[J]. J Mater Civil Eng, 2015, 27(8): 1–9.

[15] MASMOUDI R, KUPWADE-PATIL K, BUMAJDAD A, et al. In situ Raman studies on cement paste prepared with natural pozzolanic volcanic ash and ordinary portland cement[J]. Constr Build Mater, 2017, 148: 444–454.

[16] TAYLOR H F W. Cement Chemistry. 2nd Edition[M], London: Thomas Telford Publishing, 1997: 187–189.

[17] TAYLOR H F W. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel[J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69(6): 464–467.

[18] JENNINGS H M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement:

CM-II[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(3): 275–289.

[19] KIRKPATRICK R J, YARGER J L, MCMILLAN P F, et al. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite[J]. Adv Cem Based Mater, 1997, 5(3/4): 93–99.

[20] HOU D S, ZHAO T J, WANG P G, et al. Molecular dynamics study on the mode I fracture of calcium silicate hydrate under tensile loading[J]. Eng Fract Mech, 2014, 131: 557–569.

[21] HOU D S, ZHAO T J, MA H Y, et al. Reactive molecular simulation on water confined in the nanopores of the calcium silicate hydrate gel: structure, reactivity, and mechanical properties[J]. J Phys Chem C, 2015, 119(3): 1346–1358.

[22] ABDOLHOSSEINI QOMI M J, KRAKOWIAK K J, BAUCHY M, et al. Combinatorial molecular optimization of cement hydrates[J]. Nat Commun, 2014, 5(1): 1–9.

[23] GARDNER D W, LI J, MORSHEDIFARD A, et al. Silicate bond characteristics in calcium–silicate–hydrates determined by high pressure Raman spectroscopy[J]. J Phys Chem C, 2020, 124(33): 18335–18345.