第 49 卷第 10 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 10
2021 年 10 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　October，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200994

含有改性 $CaSO_4$ 晶须的固井水泥石的力学性能

张博建[1]，彭志刚[1]，冯　茜[1]，邹长军[1]，张　健[2]

(1. 西南石油大学化学化工学院，成都 610500；2. 川庆钻探钻采工程技术研究院，陕西 西安 710018)

摘　要：为了提高 $CaSO_4$ 晶须–水泥石的力学性能，采用正硅酸乙酯(TEOS)对晶须表面进行处理，改善晶须与水泥石间的界面。通过红外光谱仪、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪及接触角测试仪研究了改性 $CaSO_4$ 晶须表面的组成与特性。结果表明，正硅酸乙酯的水解产物与 $CaSO_4$ 晶须表面的羟基发生反应，在 $CaSO_4$ 晶须表面形成了稳定的、无定形态的 SiO_2。力学性能测试结果表明，改性 $CaSO_4$ 晶须能进一步提高水泥石的力学性能。通过扫描电子显微镜、孔径分布测试研究了晶须及水泥材料界面的微观结构、水化产物和水泥石的结构，揭示了改性 $CaSO_4$ 晶须增强水泥石的作用机理。改性 $CaSO_4$ 晶须表面包覆的 SiO_2 与水泥基材料中游离的 $Ca(OH)_2$ 发生水化反应，促进更多水化产物如水化硅酸钙凝胶(C–S–H)的形成，使得晶须被周围水化产物紧密包裹，增强了晶须与水泥基材料之间的界面黏结作用，迫使裂缝在发展的过程中消耗更多的能量。并且，水化反应的进行也提高了水泥石结构的致密性，从而进一步提高了水泥石的力学性能。

关键词：硫酸钙晶须；改性晶须；界面黏结性能；增强增韧；力学性能
中图分类号：TE256.6　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2286–12
网络出版时间：2021–09–06



Mechanical Properties of Cement Stone with Modified $CaSO_4$ Whisker

ZHANG Bojian[1], *PENG Zhigang*[1], *FENG Qian*[1], *ZOU Changjun*[1], *ZHANG Jian*[2]
(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2. Drilling and Production Engineering Technology Research Institute of Chuanqing Drilling Engineering Co., Ltd, Xi'an 710018, Shanxi, China)

Abstract: In order to further improve the mechanical properties of the cement stone with $CaSO_4$ whisker, the surface of the whisker was modified *via* tetraethylorthosilicate (TEOS) to improve the interface bonding property between the whisker and the cement stone. The surface composition and properties of the modified $CaSO_4$ whisker were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, contact angle measurement. The results show that the hydrolysate of TEOS reacts with the hydroxyl groups on the surface of $CaSO_4$ whisker and forms the stable amorphous SiO_2 on the surface of $CaSO_4$ whisker. Based on the results by mechanical properties test, the modified $CaSO_4$ whisker can further improve the mechanical properties of cement. The microstructure of the interface between the whisker and the cement material, the hydration products, the structure of the cement stone, were analyzed by scanning electron microscopy and pore size distribution test, which reveals the action mechanism of modified $CaSO_4$ whisker reinforced cement. Since SiO_2 coated on the surface of the modified $CaSO_4$ whisker reacts with the free $Ca(OH)_2$ in cement-based material, thus promoting the formation of more hydration products, such as calcium silicate hydrate gel chain (C–S–H), as well as makes the whiskers tightly wrapped by hydration products, thus enhancing the bonding effect between the whiskers and cement-based materials and causing more energy consumed during the development of crack. Also, the hydration reaction can improve the compactness of the cement structure, further enhancing the mechanical properties of cement.

Keywords: calcium sulfate whisker; modified whisker; interfacial bonding performance; enhancement and toughening; mechanical properties

在油气井固井工程中，水泥浆在套管和井壁间凝固后形成水泥环，为套管提供支撑和保护，并和套管共同起到层间封隔的作用，这对固井后续工作的顺利开展十分重要[1–2]。随着油气井的勘探开发不

收稿日期：2020–12–22。　修订日期：2021–03–17。
项目基金：四川省重点项目“四川盆地干热岩地热资源开发固井用高温水泥研究”(2019YJ0313)。
第一作者：张博建(1993—)，男，博士研究生。
通信作者：彭志刚(1976—)，男，博士，教授级高工。

Received date: 2020–12–22.　**Revised date:** 2021–03–17.
First author: ZHANG Bojian (1993–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 445896394@qq.com
Correspondent author: PENG Zhigang (1976–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: 201911000038@stu.swpu.edu.cn

断向深处发展，地层温度、压力不断升高，水泥环工作的环境也愈发恶劣。由于水泥环是天然的脆性材料，抗冲击性能较差，而复杂的井下环境会对水泥环造成损伤，使得水泥环在后续的射孔、压裂等作业下极易产生裂纹，甚至破碎，造成固井水泥环层间封隔失效，引起油、气、水窜，严重影响油气井的使用寿命[3–4]。

向水泥浆中加入增强材料是解决水泥环过脆、易断裂问题的一种常用方法[5]。研究证明，传统纤维材料如碳纤维、聚乙烯醇(PVA)纤维等能够提高水泥石的力学性能，但存在团聚及成本过高的缺点[6–7]，因此寻找高性能、低成本的增强材料成为当下研究的一个热点。硫酸钙晶须作为一种新型的无机纤维材料，具有低成本、高强度、耐高温、耐化学腐蚀等特点，是一种理想的增韧、补强材料，目前已被广泛用于造纸、塑料等行业[8]，近年来也在混凝土领域得到一定的研究应用。张弛[9]研究发现，硫酸钙晶须对水泥基复合材料的力学性能有明显的增强作用，阐述了硫酸钙晶须增强水泥材料的作用机理。张小婷等[10]研究了半水硫酸钙晶须对水泥材料的增强作用，发现当晶须的掺量为 1%(质量分数)时，水泥砂浆试件的抗折、抗压强度比未添加晶须试件的分别增加了 28.41%、45.65%；汪小庆等[11]的研究也表明硫酸钙晶须的掺入对混凝土基本力学性能有明显的提高作用，且晶须在最优掺量下混凝土的抗压强度相较于普通混凝土提高了 30%。但相关研究[12–13]同时发现，水泥基材料的力学性能不仅取决于晶须的类型、含量等，还与水泥与晶须之间的界面黏附性能密切相关，Cao 等[14]研究发现在晶须增强水泥基材料的 3 种机制中，晶须拔出和裂纹偏转的机制正是晶须与水泥基材料界面之间黏结性能差的体现。此外，Choi 等[15]的理论研究也表明晶须与基体界面的键合力决定了晶须增强作用的发挥；Ma 等[16]研究指出，若能提高晶须与水泥基材料之间的界面黏结性能，则将进一步提高水泥基材料的力学性能。而目前针对提高硫酸钙晶须与水泥基材料之间的界面黏结性能的相关研究却鲜有报道。

Wang 等[17]、Liu 等[18]研究发现，用偶联剂对晶须表面进行改性，在晶须表面形成稳定的化学吸附层能提高晶须与基体材料的界面黏结性能，但相关研究大多限于造纸、塑料、橡胶等有机领域，且一般偶联剂水解后为大分子有机长链，不适用于水泥等无机材料[19–20]。正硅酸乙酯(TEOS)是一种特殊的偶联剂，水解后生成乙醇和硅醇，从而避免了大分子有机长链的出现，满足水泥等无机相的适用条件，同时也是在纤维等表面包覆纳米 SiO_2 涂层的常用方法[21–22]。

本工作利用 $CaSO_4$ 晶须(CSW)比表面积大、表面易处理等特点，先采用 NaOH 对 CSW 进行预处理以丰富 CSW 表面的羟基数量，然后采用 TEOS 对 CSW 进行表面改性，以提高 CSW 与水泥基材料之间的界面黏结性能，从而进一步提高水泥石的力学性能。通过 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)及 X 射线光谱仪(XPS)等手段表征了 CSW 的表面组成与特性的变化，并研究了改性 $CaSO_4$ 晶须(MCSW)水泥石力学性能和晶须与水泥基材料界面微观结构的变化。

1　实验

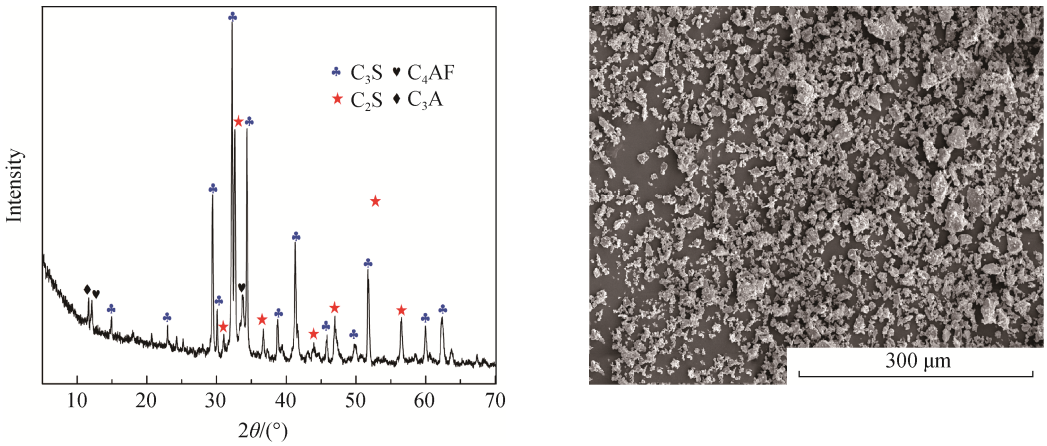
1.1　原料

CSW(上海峰竺复合新材料科技有限公司)；氢氧化钠溶液(NaOH，分析纯，成都科龙化工试剂厂)；氨水(25%，分析纯，成都科龙化工试剂厂)；正硅酸乙酯(TEOS)(分析纯，成都市科龙化工试剂厂)；乙醇(质量分数为 95%，成都市科龙化工试剂厂)；G 级高抗硫油井水泥(四川嘉华企业(集团)股份有限公司)；消泡剂、SZ1-2(降失水剂)、SXY(分散剂)(成都川锋化学工程有限公司)；去离子水(实验室自制)，其中 G 级高抗硫油井水泥的 XRD 谱与 SEM 照片如图 1 所示。

1.2　方法

1.2.1　硫酸钙晶须改性　　CSW 的预处理：取 NaOH 溶液(质量分数为 5%)75 mL 放入烧杯中，加入去离子水稀释至 250 mL，向溶液中加入 $CaSO_4$ 晶须 25 g，然后将烧杯移至超声仪中，常温下在超声的同时搅拌，保持转速 200 r/min，持续 2 h 后将混合物经洗涤、抽滤、干燥，即得到预处理后的 $CaSO_4$ 晶须。

MCSW 的制备：将预处理后的 $CaSO_4$ 晶须与乙醇和去离子水(乙醇用量为 210 mL，乙醇和去离子水的质量比为 7:3)混合后，加入 2.8 mL 氨水，然后移至 1 000 mL 烧瓶中，磁力搅拌 30 min 后称取 3.2 mL 正硅酸乙酯后与少量乙醇混合，将混合液体以滴加的方式在 1.5 h 内滴加完成，然后在室温下搅拌 5 h(转速 150 r/min)持续反应，将反应后的溶液用去离子水洗涤、过滤后，放入烘箱中(110 ℃)干燥 24 h，即得到 MCSW。



(a) XRD pattern (b) SEM image

图 1 G 级高抗硫油井水泥的 XRD 谱及 SEM 照片

Fig. 1 XRD pattern and SEM image of G class oil well cement

1.2.2 水泥浆的制备 水泥浆按照 GB/T 10238-2015[23]附录 A 的水泥浆制备方法制备。表 1 所列的各种水泥泥浆以 0.44 的液固比与水混合。

表 1 水泥石试样的组成

Table 1 Composition of cement stone sample

Sample	Mass/g						
	Class G cement	CSW	MCSW	SXY	SZ1-2	Defoamer	Water
BC	800	0	0	4	8	0.4	352
CSWC	800	40	0	4	8	0.4	352
MCSWC	800	0	40	4	8	0.4	352

BC is black cement; CSW is $CaSO_4$ whisker; MCSW is modified $CaSO_4$ whisker; CSWC is cement with $CaSO_4$ whisker; MCSWC cement is cement with modified $CaSO_4$ whisker; SXY is dispersant; SZ1-2 is fluid loss additive.

1.2.3 CSW 与 MCSW 的表面组成与特性分析

1) FTIR 分析 将干燥处理后的纯溴化钾粉末研磨后，取少量 CSW 及 MCSW 分别和 KBr 粉末压成透明薄片。使用 WQF–520 型 Fourier 红外光谱仪(美国 Nicolette 公司)分析样品的化学成分，扫描范围为 4 00~4 000 cm^{-1}，扫描次数为 32，分辨率为 4 cm^{-1}。

2) SEM 分析 取少量 MCSW 与 CSW 进行干燥、研磨处理，然后将待测粉末样品分散在黏贴在不锈钢片上的导电带上。测试前需对测试样品进行喷金处理以加强样品的导电性，用 Quanta 450 扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)观察了 CSW 和 MCSW 的表面形貌，并用能量色散 X 射线能谱仪(EDS)分析 CSW 和 MCSW 的表面元素，工作电压为 20 kV。

3) XRD 分析 将少量 MCSW 和 CSW 干燥、研磨后过 60 目筛(孔径约为 0.25 mm)，用 X'Pert MPD PRO 型 X 射线衍射仪(荷兰 Panath 公司)对粉末进行分析，测试条件为 Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描速率 2 (°)/min，扫描范围 10°~70°。

4) XPS 分析 将少量 MCSW 和 CSW 干燥、研磨后，利用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)测定了 CSW 和 MCSW 的化学键变化，以 Al (K_α)X 射线为激发源(15 kV，150 W)，并以 C 1*s* 的结合能(284.8 eV)作为参考标准对所测样品中各元素的结合能进行校正。

5) 接触角分析 取少量 MCSW 和 CSW 样品，经干燥、研磨后进行压片处理。用 KRUSS DSA30S 型界面参数一体测量系统 (德国 KRUSS 公司)测定在空气氛围中，去离子水滴在 MCSW 和 CSW 样品表面的接触角，以表征样品的亲水性。

1.2.4 水泥石的养护及结构分析

1) 水泥石的抗压强度、抗折强度、抗劈拉强度测试

按《油井水泥试验方法(GB/T 19139—2012)》[24]的要求，根据表 1 配置水泥浆。

将搅拌充分的水泥浆倒入铜质试模(50.8 mm × 50.8 mm × 50.8 mm)中，然后将试样放入 80 ℃的恒温水浴箱中在常压下分别养护 3、7、14、28 d 后取出。采用 WAW-300 型电子液压试验机(北京海智科技发

展有限公司)测试水泥石的抗压强度和抗劈拉强度。

将搅拌充分的水泥浆倒入钢质试模(40 mm×40 mm×160 mm)，然后将试样放入 80 ℃的恒温水浴箱中在常压下分别养护 3、7、14、28 d 后取出。采用 DKZ-5000 型电动弯曲试验机(无锡建仪仪器实验器材有限公司)测试水泥石的抗折强度。

将搅拌充分的水泥浆倒入试模(ϕ25 mm×50 mm)，然后将试样放入 80 ℃的恒温水浴箱中在常压养护 28 d 后取出。然后，利用 RTR-1000 型三轴岩石力学测试系统(美国 GCTS 公司)在围压为 20.7 MPa 的条件下对水泥石进行应变–应力曲线测试。

2) 水泥石的 SEM 分析

将水泥石压碎后，取其中心部位截取一块平整断面，然后置于无水乙醇中静置 6 h 以中止其水化反应，再进行干燥处理；将该断面黏贴在导电胶带上，保持其平整面朝上，进行喷金处理；采用 Quanta 450 扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)观察水泥石断面的微观形貌，并用能量色散 X 射线能谱仪(EDS)分析水泥石断面上某一位置的元素组成，工作电压 20 kV。

3) 孔径分布测试

将水泥石压碎后，选取其断面处的中心部分制成尺寸大小为 4~5 mm 的试样，然后放置于无水乙醇中 24 h 以终止其水化。在测试前，将水泥块取出并在 60 ℃的烘箱中干燥 12 h，使用 PoreMaster-60 GT(美国康塔公司)全自动压汞仪测试水泥块试样的孔径分布，对应的孔径范围约为 3.6 nm~950 μm。

2　结果与讨论

2.1　FTIR 分析

图 2 为 CSW 和 MCSW 的红外光谱。图 2 中 CSW 的谱线中，3 618 cm^{-1} 处和 3 552 cm^{-1} 处分别是 CSW 中结晶水和表面—OH 的伸缩振动吸收峰，在 1 468 cm^{-1} 处出现了结晶水的变角振动峰[25]；在 1 617 cm^{-1} 处是 CSW 表面活泼 Ca^{2+}的特征峰；在 1 154 cm^{-1} 处出现了呈四面体构型的[SO_4^{2-}]基团的反对称伸缩振动峰；670 cm^{-1} 和 605 cm^{-1} 处表现为[SO_4^{2-}]基团的不对称变角振动峰；在 471 cm^{-1} 处出现了[SO_4^{2-}]基团的对称变角振动峰[26]。而与 CSW 谱所不同的是，MCSW 谱中除了出现结晶水和[SO_4^{2-}]基团的特征峰外，还在 1 079 cm^{-1} 处出现了 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰，在 976 cm^{-1} 处出现了 Si—OH 的弯曲振动吸收峰，在 805 cm^{-1} 处出现了 S—O 键的对称伸缩振动峰[27]。此外，MCSW 的红外光谱中并没有出现—CH_2— (2 918 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1})的特征衍射峰，说明 TEOS 被完全水解[28]。

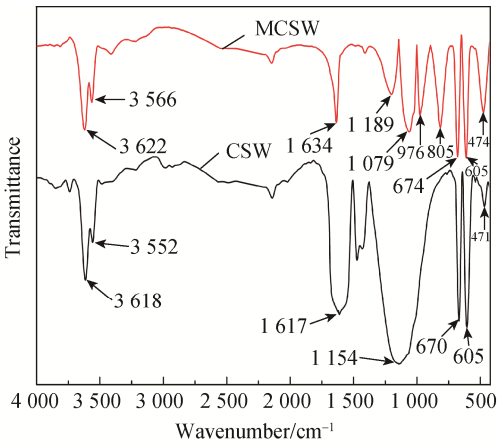
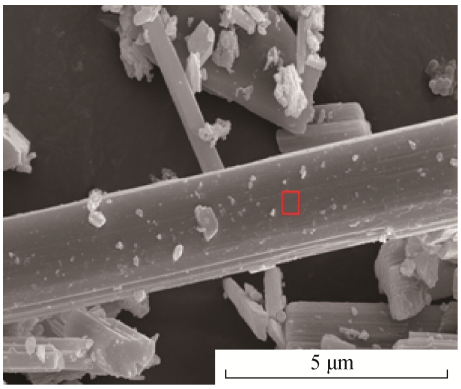


图 2　CSW 与 MCSW 的红外光谱

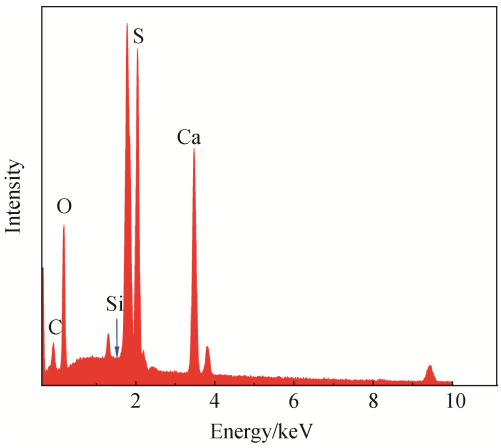
Fig. 2　Infrared spectra of CSW and MCSW

2.2　SEM 分析

图 3a 为 CSW 的微观形貌。对图 3a 中标记处进行 EDS 元素分析，分析结果如图 3b 所示。



(a) SEM image

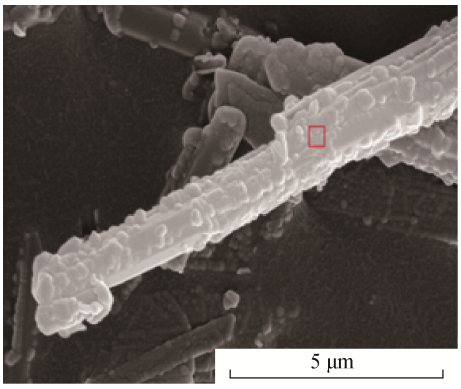


(b) EDS spectra

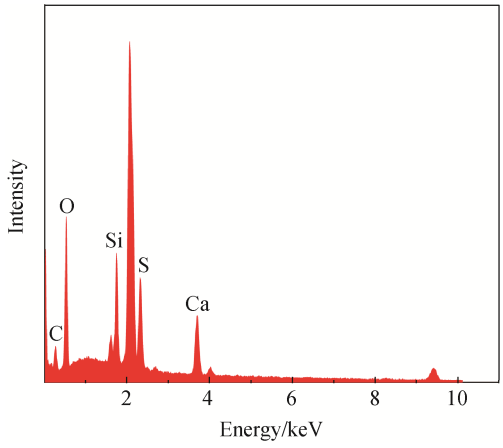
图 3　CSW 的 SEM 照片和 EDS 谱

Fig. 3　SEM image and EDS spectra of CSW

MCSW 的微观形貌及表面组成测试结果如图 4 所示。对图 4a 中红色标记处进行 EDS 元素分析，分析结果如图 4b 所示。图 3 中 CSW 的表面较为光滑，没有明显的物质附着；图 4 中 MCSW 的表面较为粗糙，根状晶须的表面有明显的层状物质附着。图 3b 的 EDS 分析结果表明 CSW 的表面不存在 Si 元素；而图 4b 的 EDS 分析结果表明 MCSW 表面附着的物质中含有 Si 元素，含量为 28.31%(质量分数，下同)，而 S、Ca 元素的含量仅为 12.32%、12.89%，远低于 CSW 中的 23.67%、32.68%；这是由于 TEOS 水解后生成的 SiO_2 具有较强的吸附、结合作用[29]，从而在晶须表面附着。由上述分析可以推断，CSW 经 TEOS 改性成功。



(a) SEM image



(b) EDS spectra

图 4 MCSW 的 SEM 照片和 EDS 谱

Fig. 4 SEM images and EDS spectra of MCSW

2.3 XRD 分析

图 5 为 CSW 和 MCSW 的 XRD 谱。由图 5 可见，MCSW 和 CSW 的 XRD 特征衍射峰出现的位置基本一致；且 MCSW 的 XRD 谱中并未出现 SiO_2 的特征衍射峰，说明该实验中在晶须表面包覆的 SiO_2 为无定形状态[30]。

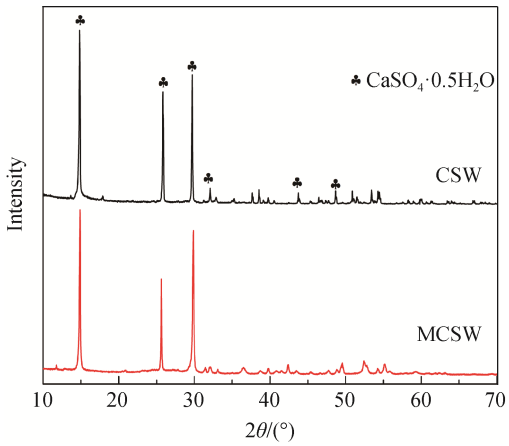


图 5 CSW 和 MCSW 的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of CSW and MCSW

2.4 XPS 分析

图 6 为 2 种晶须的 XPS 光谱。由图 6a 可见，CSW 中出现了 Ca 2*p*、O 1*s*、S 2*p*、C 1*s* 的光电子峰，而 MCSW 的 XPS 谱中除了出现以上元素的峰外还出现了较强的 Si 2*p* 的光电子峰，且 Ca 2*p* 与 S 2*p* 的峰强度均有所下降，表明含 Si 物质分布在晶须的外层表面。图 6b 和图 6c 分别是 Ca 2*p* 和 O 1*s* 区域的精扫谱，由图 6b 和图 6c 可见，MCSW 中 Ca 2*p* 和 O 1*s* 峰的位置均向更高结合能方向移动，其中，峰值变化大小分别为 0.52、0.43 eV；因此，可以推断晶须表面的 SiO_2 与 CSW 之间形成了 Si—O—Ca 化学键。这是由于 Si 的电负性比 Ca 大，Ca 周围的电子转移到 O—Si 上，导致 Ca 周围的电子密度降低，屏蔽效应减弱，导致 Ca 的电子结合能增加[31]。以上实验现象说明 SiO_2 在晶须表面的包覆并不是简单的物理吸附，而是与 CSW 表层的—OH 发生了化学反应，并形成了稳定的化学键[32]。

2.5 接触角分析

由图 7 可见，CSW 与 MCSW 的接触角均接近于 0°，表明改性前后晶须的亲水性没有发生明显变化。由于 CSW 为无机材料，且 CSW 的表面附着有少量‘—OH’基团，因此，CSW 具有较强的亲水性。MCSW 的接触角仍接近于 0°，具有极强的亲水性，这表明 MCSW 表面几乎不存在未水解的 TEOS。

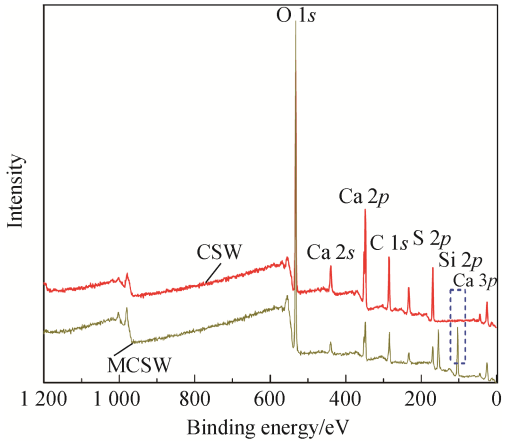
2.6 TEOS 改性 CSW 的机理

图 8 显示 TEOS 改性 CSW 的机理。文献[33]表明，经过 NaOH 处理后，CSW 表面的羟基数目有所增加。向溶液中滴加 TEOS 后，在氨水催化下，TEOS 发生水解反应生成正硅酸—$Si(OH)_4$，如反应步骤(1)所示；在氢键的作用下，正硅酸会吸附在 CSW 表面。此时 CSW 表面存在大量的硅醇基团。

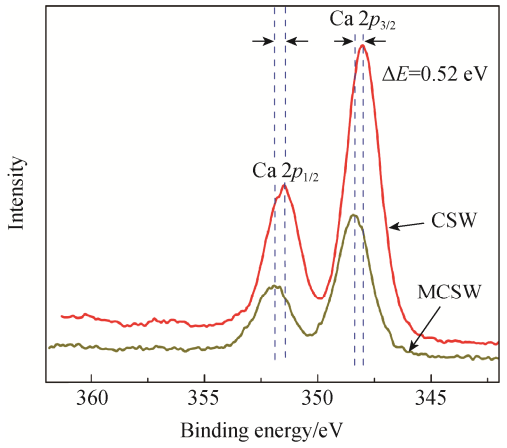
在一定温度下，CSW 表面的羟基与正硅酸中的羟基发生脱水缩合反应，从而在 CSW 的表面形成稳定的化学键；与此同时，正硅酸分子之间以及正硅酸分子的内部也在不断发生脱水缩合反应，从而在 CSW 表面形成层状 SiO_2 膜。

$$Si(OCH_2CH_3)_4 + H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH \quad (1)$$

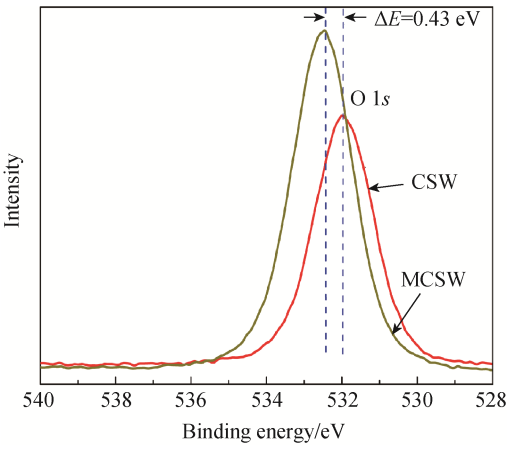
$$Si(OH)_4 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O \quad (2)$$



(a) Survey spectra



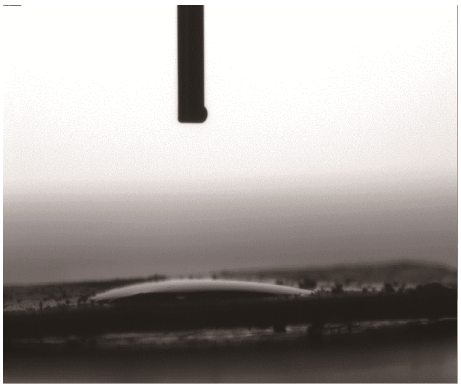
(b) Ca 2*p*



(c) O 1*s*

图 6　CSW 和 MCSW 的 XPS 谱

Fig. 6　XPS spectra of the CSW and MCSW



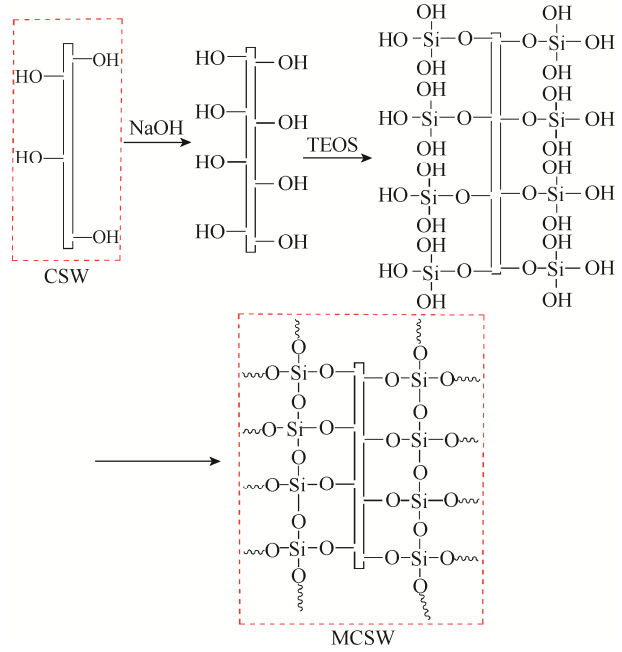
(a) CSW



(b) MCSW

图 7　CSW 与 MCSW 的接触角

Fig. 7　Contact angles of CSW and MCSW



TEOS is tetraethylorthosilicate.

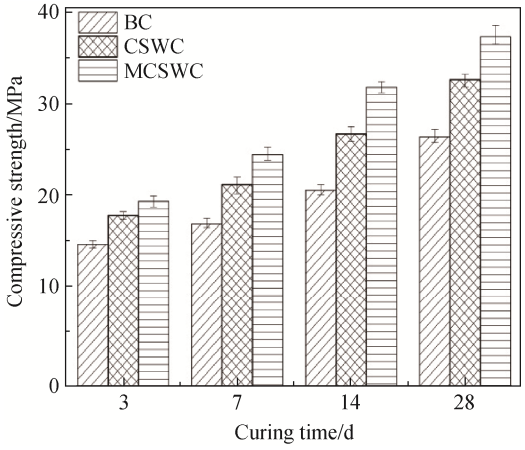
图 8　CSW 的表面改性机理示意图

Fig. 8　Surface modification mechanism of CSW

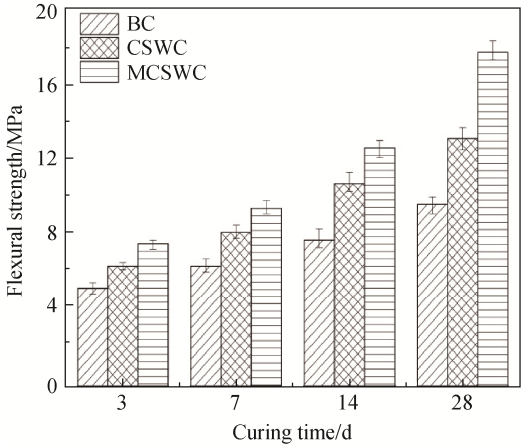
3　改性晶须增强水泥石力学性能

分别对不同养护周期下的空白水泥石(BC)、晶

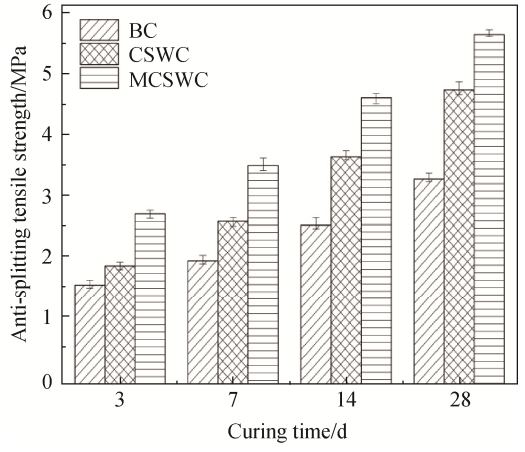
须水泥石(CSWC)、改性晶须水泥石(MCSWC)进行抗压、抗弯曲、抗劈拉强度测试，结果如图 9 所示。



(a) Compressive strength



(b) Flexural strength



(c) Anti-splitting tensile strength

图 9 不同养护周期下各水泥石的力学性能

Fig. 9 Mechanical properties of each set of cement under different curing periods

从图 9 可见，随着养护周期的延长，3 种水泥试样的抗压、抗折、抗劈拉强度均不断增长，但各水泥石的增长幅度有明显差别。同一养护周期下，MCSWC 水泥石的各强度值均高于 BC 及 CSWC；当养护周期为 28 d 时，与 BC 相比，CSWC 的抗压、抗折、抗劈拉强度分别提高了 16.7%、36.1%、43.4%，而 MCSWC 的抗压、抗折、抗劈拉强度分别提高了 31.1%、83.5%、70.2%。以上实验结果表明，MCSW 能进一步提高水泥石的力学性能。

图 10 为 3 种水泥石养护 28 d 后的三轴应力–应变曲线。各水泥石应力–应变曲线的测试结果如表 2 所示。

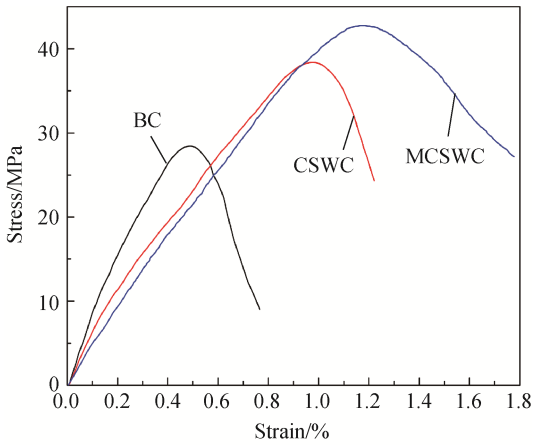


图 10 BC、CSWC 和 MCSWC 的应力–应变曲线

Fig. 10 Stress–strain curves of BC, CSWC and MCSWC

表 2 BC、CSWC 和 MCSWC 的三轴试验结果

Table 2 Triaxial test results of BC, CSWC and MCSWC

Sample	Peak stress/MPa	Elastic modulus/GPa	Peak strain/%
BC	30.8	10.2	0.527
CSWC	38.6	6.9	0.926
MCSWC	42.9	5.1	1.176

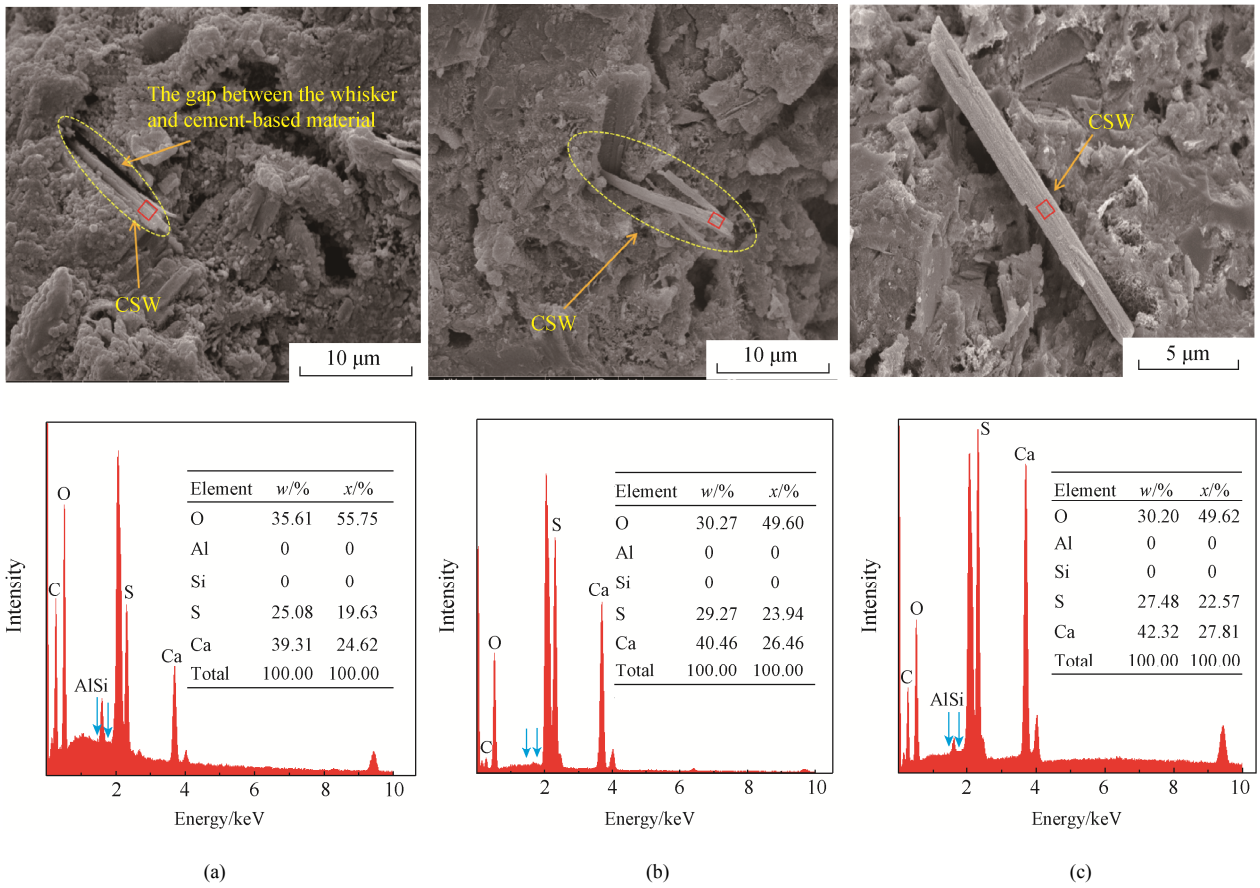
从图 10 可见，当应力值较低时，在相同应力作用下，BC 的应力–应变曲线斜率最高，然后依次为 CSWC 和 MCSWC，这表明晶须的加入能够显著改善水泥石的韧性，且在相同应力下样 MCSWC 的韧性最好；表 2 表明，与 BC 相比，CSWC 与 MCSWC 的峰值应力分别提高了 25.3%、39.3%，这表明改性晶须的加入能够显著提高水泥石的抗压强度；当达到应力的载荷峰值后，应力–应变曲线开始下降，但 MCSWC 的应力–应变曲线下降趋势最缓，且 MCSWC 的弹性模量值最低，仅为 5.1 GPa，表明改性晶须水泥石有更好的延性和韧性。以上实验结果表明，与未改性晶须相比，改性晶须能够进一步提高水泥石的力学性能。出现这种现象的原因可能是由于包覆在改性晶须表面的 SiO_2 参与了水泥的水化反应，

一方面增加了水泥中水化产物的含量，提高了水泥石结构的致密性，另一方面增强了晶须与水泥基材料之间的结合力，使得晶须被水泥水化产物包埋的更为紧密，因此，当裂纹扩展到晶须表面进一步延伸时，需要消耗更多的能量完成裂纹偏转及晶须拔出的过程，而这一过程宏观表现为水泥石力学性能的提高[34–36]。

4　改性晶须增强水泥石力学性能的作用机理

4.1　水泥石的微观结构

图 11 为 CSWC 养护 7 d 后的 SEM 照片和 EDS 谱，图 12 为 MCSWC 养护 7 d 后的 SEM 照片和 EDS 谱。从图 11a 可见，在 CSW 和水泥基材料之间存在着明显的缝隙，图 11a 的 EDS 分析结果显示 Si、Al 的含量为 0，表明 CSW 表面无水化产物附着。图 11b 中出现了根状的、被拔出的晶须，但 EDS 分析结果显示 CSW 表面无水化产物存在；图 11c 同样显示 CSW 的表面没有颗粒物质附着。以上实验现象表明 CSW 与水泥基材料之间的结合力较弱，晶须在水泥石中仅仅起到了支撑水泥石骨架结构的作用，并没有参与水泥的水化反应，因此 CSW 提升水泥石力学性能的效果有限。



w is mass fraction; *x* is mole fraction.

图 11　CSWC 的 SEM 照片和 EDS 分析

Fig. 11　SEM images and EDS analyses of CSWC

经 TEOS 改性后，MCSW 表面附着了一层致密的 SiO_2 膜(图 4)。SiO_2 与水泥中的水化产物如 CH 等继续发生水化反应，从而增强了晶须与水泥基材料之间的结合力，使得晶须被水化产物包裹的更为紧密。从图 12a 和图 12c 均可以看出晶须被水化产物包裹的较为致密，显示了晶须与水泥基材料界面之间优异的黏结性能；从图 12b 还可以看出，在被拔出的晶须表面有明显的物质附着；EDS 谱表明晶须表面包裹的物质中除 Si 元素外，还存在着一定量的 Al 元素，由于 Al 元素的唯一来源是水泥中的 C_3A，因此在晶须表面包裹的物质为含有 Al 元素的水化产物。以上实验结果表明，MCSW 与水泥基材

料之间有着很强的界面黏结作用，这是由于 MCSW 的表面存在致密的 SiO_2 膜，SiO_2 与水泥中的 CH 等水化产物发生反应，增强了晶须与水泥基材料的界面黏结作用力，因此当水泥石受到外力作用时，需要消耗更多的能量来克服晶须与基体之间的界面摩擦，进一步的提高水泥石的力学性能。

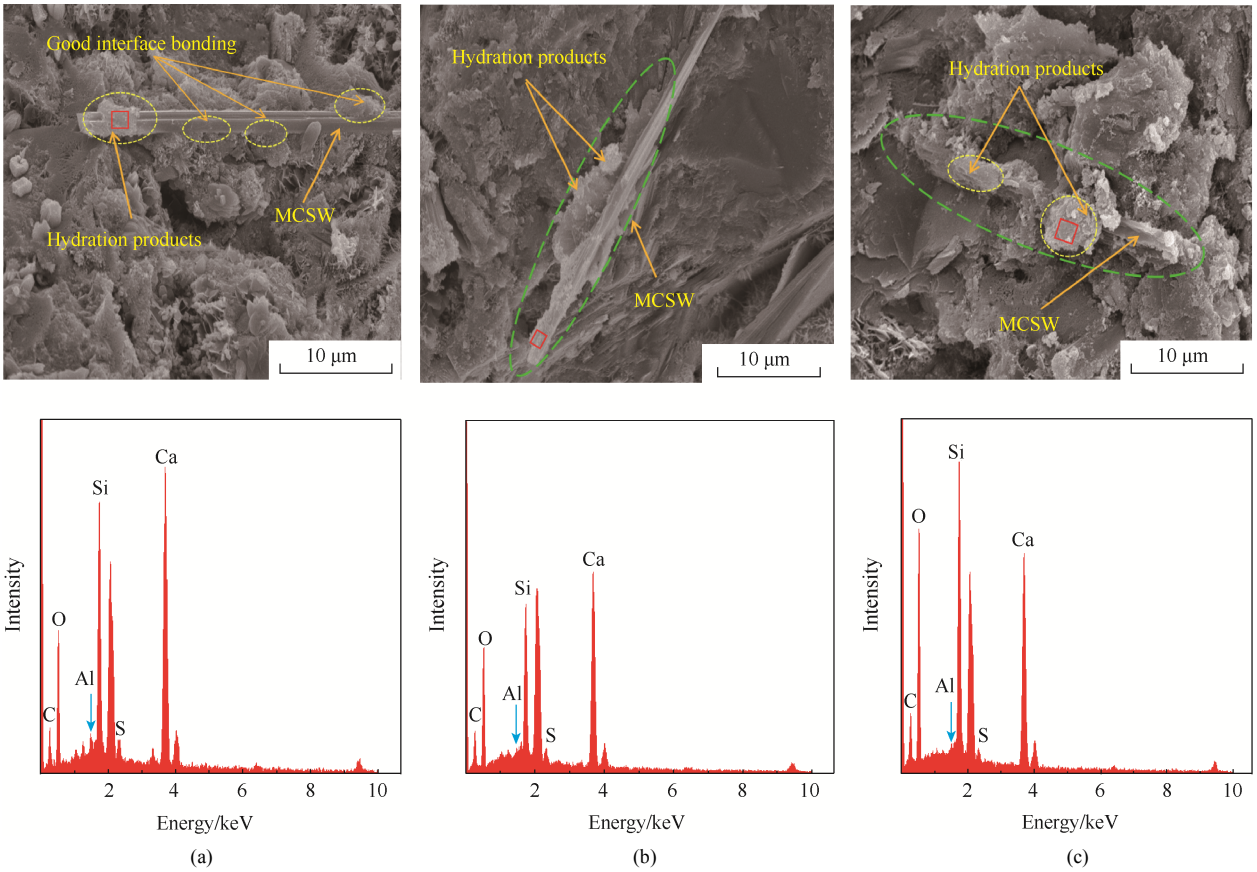


图 12 MCSWC 的 SEM 照片和 EDS 分析

Fig. 12 SEM images and EDS analyses of MCSWC

4.2 水泥石的孔径分布

水泥石一般为多孔结构，水泥石内部的孔隙度、孔径大小及分布对水泥石的强度有着至关重要的影响。吴中伟等[37]根据不同孔径对混凝土性能的影响，按孔径尺寸将其分为 4 类：无害孔(<20 nm)、少害孔(20~50 nm)、有害孔(50~200 nm)和多害孔(>200 nm)；此外，也有学者认为减少有害孔、多害孔的比例，增加无害孔、少害孔的占比可以在一定程度上提高水泥基材料的力学性能[38]。3 种水泥石的孔径分布结果如图 13 所示。

从图 13 可见，与 BC 中各类尺寸孔径的占比相比，CSWC 中<20 nm 孔径的占比略微增大，而 CSWC 中>50 nm 孔径的数目与 BC 中无明显差别，这是由于 CSW 的直径、尺寸均较小，填充的效果有限，并未对水泥石中较大孔径(>50 nm)的占比造成影响。但 MCSWC 中<50 nm 的孔径(无害孔、少害孔)数目明显增多，>200 nm 的孔径(多害孔)数目明显减少，表明 MCSWC 水泥石的内部结构更为致密，这是由于 MCSW 参与了水泥的水化反应，MCSW 表面的 SiO_2 与水泥中游离的 $Ca(OH)_2$、低聚合度的 C–S–H 发生火山灰反应，生成了更多的、更高聚合度的水化产物填充在水泥石内部的孔隙之间，从而可以更有效地传递外部作用力，提高了水泥石的力学性能。

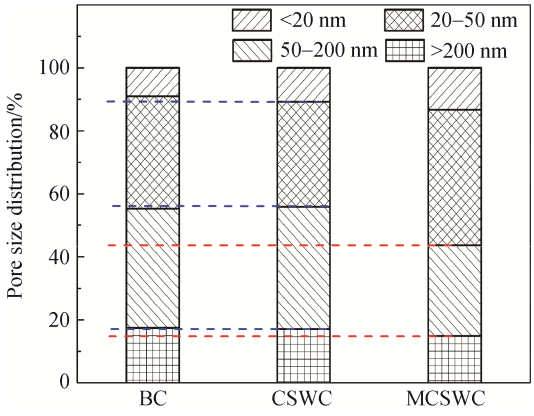


图 13 水泥石的孔径分布分析

Fig. 13 Analysis of pore size structure of cement

图 14 解释了 MCSW 增强水泥石的作用机理。经过 TEOS 改性后，MCSW 表面包裹了一层致密的 SiO_2 膜，MCSW 表面的 SiO_2 与水泥中游离的 $Ca(OH)_2$ 发生水化反应，增加了水泥基体中水化硅酸钙凝胶(C–S–H)的含量，提高了水泥石的致密性；另一方面，SiO_2 参与水化反应也丰富了 MCSW 周围水化产物的含量，增强了 MCSW 与水泥基材料之间的黏结作用力，使得 MCSW 被水化产物包裹的更为紧密。当水泥石受到外力作用时，水泥石的内部会产生微裂纹并不断发展，当裂纹扩展到晶须表面时，由于晶须与水泥基体之间的界面黏结强度小于晶须的断裂强度，裂纹将被迫沿着晶须的表面延伸，直至晶须的末端；但改性后，MCSW 与水泥基体之间的界面黏结强度大幅提高，因此裂纹在沿着 MCSW 与水泥基体之间的界面发展时需要消耗更多的能量来完成这一过程，而这一过程表现为水泥基体力学性能的提高。

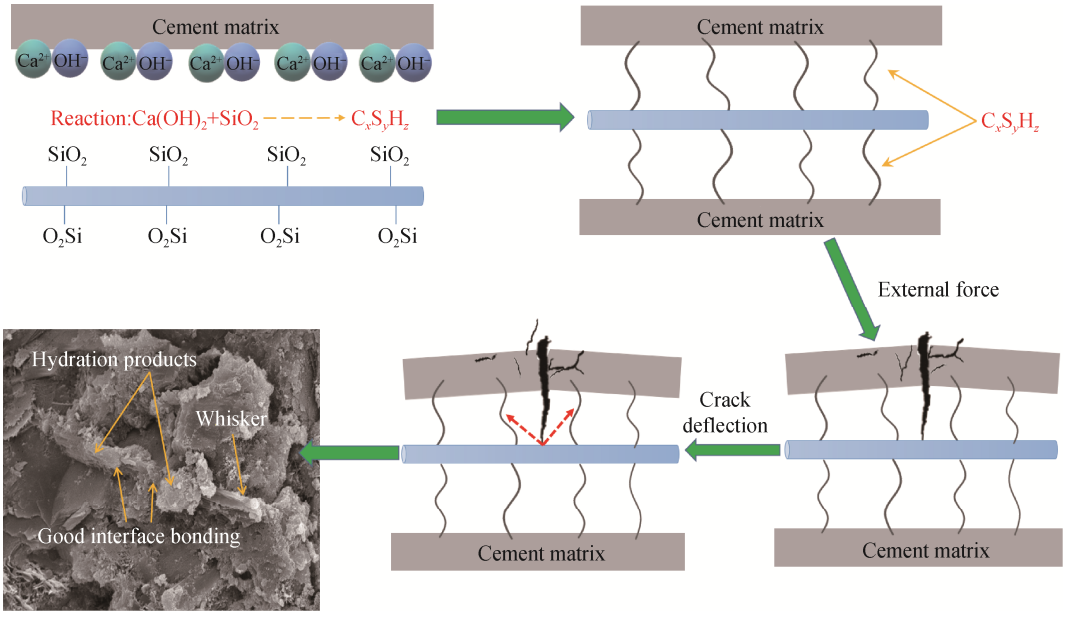


图 14　MCSW 增强水泥石的作用机理

Fig. 14　Schematic diagram of the MCSWC reinforced cement stone mechanism

5　结论

1) 用 TEOS 对硫酸钙晶须(CSW)进行表面改性，FTIR、XRD、SEM 及 XPS 等表征手段证明 SiO_2 被成功枝接在 CSW 表面，且 SiO_2 与 CSW 之间形成了稳定的化学键。

2) 相同养护周期下，与空白水泥石(BC)、硫酸钙晶须水泥石(CSWC)的力学性能相比，改性硫酸钙晶须水泥石(MCSWC)的抗压、抗折、抗劈拉强度数值均明显提升，MCSW 对水泥石的力学性能有显著的提高效果。

3) MCSW 增强水泥石力学性能的作用机理为：MCSW 表面的 SiO_2 参与水泥了水泥的水化反应，生成了更多的 C–S–H，使得 MCSW 被水化产物紧密包裹，增强了 MCSW 与水泥基材料界面之间的黏结作用；另一方面，MCSW 的加入细化了水泥石的孔径结构，提高了水泥石内部结构的致密性。

参考文献:

[1] ZHANG J, PENG Z, ZOU C, et al. Improving the carbonation resistance of cement stone for oil wells by a polymer with acid response characteristic[J]. J Pet Sci Eng, 2018, 164: 382–389.

[2] 李明, 杨雨佳, 郭小阳. 碳纤维增强油井水泥石的力学性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(3): 782−788.
LI Ming, YANG Yujia, GUO Xiaoyang. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2015, 32(3): 782−788.

[3] 程小伟, 陈祖伟, 李雨威, 等. 等离子体改性纤维增强油井水泥石的动态破坏规律[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(5): 964–971.
Cheng Xiaowei, Chen Zuwei, Li Yuwei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(5): 964–971.

[4] 华苏东, 姚晓. 高韧性油井固井材料的性能与应用[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(6): 786−790.
HUA Sudong, YAO Xiao. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(6): 786−790.

[5] 牛荻涛, 何嘉琦, 傅强, 等. 碳纳米管对水泥基材料微观结构及耐久性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(5): 705−717.
Niu Ditao, He Jiawei, Fu Qiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(5): 705−717.

[6] 李兴奎. 无机矿物纤维增强油井水泥石力学性能研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2016.
LI Xingkui. Study on mechanical properties of mineral fiber reinforced oil well cement (in Chinese, dissertation). Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016.

[7] LUO J, LI Q, ZHAO T, et al. Bonding and toughness properties of PVA fibre reinforced aqueous epoxy resin cement repair mortar[J]. Constr Build Mater, 2013, (49): 766−771.

[8] 王露琦, 熊道陵, 李洋, 等. 硫酸钙晶须制备及应用研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(3): 34−41.
WANG Luqi, XIONG Daoling, LI Yang, et al. Nonferr Metal Sci Eng(in Chinese), 2018, 9(3): 34−41.

[9] 张弛. 硫酸钙晶须对水泥基复合材料力学性能的影响研究[D]. 沈阳：东北大学, 2019.
ZHANG Chi. Effect of calcium sulfate whisker on mechanical properties of cement-based composites (in Chinese, dissertation). Shenyang: Northeastern University, 2019.

[10] 张小婷, 宋强, 汪潇, 等. 脱硫石膏晶须对水泥基材增强行为的研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(247): 197−201.
ZHANG Xiaoting, SONG Qiang, WANG Xiao, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2017, 36(247): 197−201.

[11] 汪小庆, 刘明辉, 丁晓, 等. 硫酸钙晶须混凝土力学性能发展试验研究[J]. 铁道工程学报, 2019(7):87−91.
WANG Xiaoqing, LIU Minghui, DING Xiao, et al. J Railway Eng Soc (in Chinese), 2019(7): 87−91.

[12] SAWSEN C, FOUZIA K, MOHAMED B, et al. Optimizing the formulation of flax fiber-reinforced cement composites[J]. Constr Build Mater, 2014, (54): 659−664.

[13] 朱平, 池颜海, 易笃韬, 等. 混杂钢纤维对钢纤维—超高性能混凝土界面黏结性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10):1669−1681.
ZHU Ping, CHI Yanhai, YI Dutao, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10):1669−1681.

[14] CAO M, WEI J. Microstructure and mechanical properties of $CaCO_3$ whisker-reinforced cement[J]. J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed 2011, 26 (5): 1004–1009.

[15] CHOI S, SALEM J. Strength, toughness and R-curve behaviour of SiC whisker-reinforced composite Si_3N_4 with reference to monolithic Si_3N_4[J]. J Mater Sci, 1992, 27(6): 1491−1498.

[16] MA H, CAI J, LIN Z, et al. $CaCO_3$ whisker modified engineered cementitious composite with local ingredients[J]. Constr Build Mater, 2017, 151:1−8.

[17] WANG J, TANG L, WU D, et al. Application of modified calcium sulfate whisker in methyl vinyl silicone rubber composites[J]. Polym Compos, 2012, 20(5): 453−461.

[18] LIU C, ZHAO Q, WANG Y, et al. Surface modification of calcium sulfate whisker prepared from flue gas desulfurization gypsum[J]. Appl Surf Sci, 2016, 360: 263−269.

[19] 李茂刚, 叶楷, 罗康碧, 等. 硫酸钙晶须改性及其在材料领域中的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 5(36): 139−142+147.
LI Maogang, YE Kai, LUO Kangbi, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2017, 5(36): 139−142+147.

[20] 耿世伟, 曹钰, 罗康碧, 等. 硫酸钙晶须的表面改性研究现状[J]. 化工新型材料, 2019, 47(10): 230−233.
GENG Shiwei, CAO Yu, LUO Kangbi, et al. New Chem Mater (in Chinese), 2019, 47(10): 230−233.

[21] 吕智慧, 洪天增, 乃学瑛. 无水硫酸钙晶须的无机–有机表面改性机理研究[J]. 无机材料学报, 2017, 32(1): 81−85.
LV Zhihui, HONG Tianzeng, NAI Xueying, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2017, 32(1):81−85.

[22] 李晓娇. 纳米材料改性水泥基复合材料及其界面性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
LI Xiaojiao. Study on cement-based composites modified by nanomaterials and their interfacial properties (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.

[23] GB/T10238-2015 油井水泥[S]. 北京: 石油工业出版社, 2015: 9.

[24] GB/T 19139-2012 油井水泥试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社，2012: 12.

[25] 陈畅, 史思涛, 伍勇华, 等. 常温改性半水硫酸钙晶须及其稳定化机理研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(4): 32−39.
CHEN Chang, SHI Sitao, WU Yonghua, et al. J Synthetic Cryst (in Chinese), 2018, 47(4): 32−39.

[26] PI P, LIU C, WEN X, et al. Improved performance of aluminum pigments encapsulated in hybrid inorganic–organic films[J]. Particuology, 2015, 19: 93−98.

[27] 王迪, 党亚固, 费德君, 等. 硫酸钙晶须表面包覆二氧化硅的制备及机理分析[J]. 无机盐工业, 2016, 48(12): 37−39, 43.
WANG Di, DANG Yagu, FEI Dejun, et al. Inorg Chem Ind (in Chinese), 2016, 48(12): 37−39, 43.

[28] HUI B, LI Y, HUANG Q, et al. Fabrication of smart coatings based on wood substrates with photoresponsive behavior and hydrophobic performance[J]. Mater Des, 2015, 84(5): 277−284.

[29] FAN H, SONG X, XU Y, et al. Insights into the modification for improving the surface property of calcium sulfate whisker: Experimental and DFT simulation study[J]. Appl Surf Sci, 2019, 478: 594−600.

[30] CAO J, WANG B, HAN D, et al. Effects of ZnO and SiO_2 shell thickness on the structure and optical properties of ZnS: Mn^{2+} nanowires/ZnO quantum dots/SiO_2 core/shell nanocomposites[J]. Mater Lett, 2014, 135(15): 71−74.

[31] 岳林海, 蔡菊香, 华益苗. SiO_2 包覆超细 $CaCO_3$ 的结构和机理分析[J]. 浙江大学学报(理学版), 2002(1): 72−77.

YUE Linhai, CAI Juxiang, HUA Yimiao. J Zhejiang Univ: Sci Ed (in Chinese), 2002(1): 72−77.

[32] HONG T, LV Z, LIU X, et al. A novel surface modification method for anhydrite whisker[J]. Mater Des, 2016, 107(5): 117−122.

[33] LU Y, JIANG N, LI X, et al. Effect of inorganic–organic surface modification of calcium sulfate whiskers on mechanical and thermal properties of calcium sulfate whisker/poly(vinyl chloride) composites [J]. RSC Adv, 2017, 7(73): 46486−46498.

[34] 潘清, 陈婷, 潘锐之, 等. 复掺硅灰的硫酸钙晶须改性水泥基复合材料的力学性能与微观结构[J]. 材料导报, 2019, 33(2): 257−263.
PAN Qing, CHEW Ting, PAN Ruizhi, et al. Mater Rep (in Chinese), 2019, 33(2): 257−263.

[35] ZHANG W, ZOU X, WEI F, et al. Grafting SiO_2 nanoparticles on polyvinyl alcohol fibers to enhance the interfacial bonding strength with cement[J]. Composites, 2019, 162: 500–507.

[36] LU M, XIAO H, LIU M, et al. Improved interfacial strength of SiO_2 coated carbon fiber in cement matrix[J]. Cem Concr Compos, 2018, 91: 21−28.

[37] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1992: 1−2.

[38] 冯奇, 刘光明, 巴恒静. 颗粒级配对水泥基材料有害孔隙率的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2004(9): 1168−1172.
FENG Qi, LIU Guangming, BA Hengjing. J Tongji Univ: Nat Sci (in Chinese), 2004(9): 1168−1172.