第 49 卷第 5 期
2021 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 5
May，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2021.08.03

硅酸三钙在含氯离子或镁离子溶液中的溶解动力学行为

刘 琪[1]，冯 攀[1,2]，叶少雄[1]，穆 松[2,3]，冉千平[1,2,3]

(1. 江苏省土木工程材料重点实验室，东南大学材料科学与工程学院，南京 211189；
2. 高性能土木工程材料国家重点实验室，南京 210008；3. 江苏苏博特新材料股份有限公司，南京 211103)

摘 要：研究了海水中典型的氯离子和镁离子对水泥熟料主要矿物硅酸三钙(C_3S)早期溶解行为的影响。通过自制的溶解平台和电感耦合等离子体发射光谱仪技术，获得了不同浓度的氯离子和镁离子溶液中 C_3S 的溶解速率，并利用恒温量热仪表征了氯离子和镁离子对 C_3S 溶解放热的影响，再结合扫描电子显微镜对 C_3S 块体在溶解过程中的表面形貌进行了分析。结果表明：在低离子强度下，氯离子和镁离子均会抑制 C_3S 的溶解，镁离子的抑制效果更明显；在高离子强度下，氯化钠和氯化镁转为促进 C_3S 溶解。由于大量的钠离子和镁离子的强溶剂化作用，削弱了 C_3S 晶体中钙离子的溶剂化程度，使钙离子溶剂化壳中的水分子稳定度下降，大量存在的背景离子又加速了晶体附近的水分子迁移，进而促进了钙离子的溶出。

关键词：硅酸三钙；海水；溶解；氯离子；镁离子；耐久性；混凝土；海洋工程
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0928–11
网络出版时间：2021–04–12



Dissolution Kinetics of Tricalcium Silicate in Solution Containing Chloride or Magnesium Ions

LIU Qi[1], *FENG Pan*[1,2], *YE Shaoxiong*[1], *MU Song*[2,3], *RAN Qianping*[1,2,3]

(1. Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Nanjing 210008, China; 3. Jiangsu Sobute New Materials Co. Ltd, Nanjing 211103, China)

Abstract: Effect of chloride and magnesium ions in seawater on the early dissolution of the major clinker in cement (*i.e.*, tricalcium silicate, C_3S) was investigated. The dissolution rates of tricalcium silicate in solutions containing chloride and/or magnesium ions at various concentrations were obtained through lab-made platform and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. The influence of chloride and magnesium ions on the dissolution heat release of tricalcium silicate was investigated by isothermal calorimetry. The morphology of tricalcium silicate tablet during the dissolution process was determined by scanning electron microscopy. The results show that, chloride ion and magnesium ions both inhibit the dissolution of tricalcium silicate and the inhibiting effect of magnesium ion is more pronounced at a low ionic strength. Sodium chloride and magnesium chloride promote the dissolution of tricalcium silicate at a high ionic strength. The intense solvation of vast sodium and magnesium ions weakens the solvation effect of chloride ion in tricalcium silicate crystal and reduces the stability of water molecules in the solvation shell of chloride ion. Moreover, the presence of massive background ions accelerates the migration of water molecules in the vicinity of the crystal surface, thus promoting the dissolution of chloride ion.

Keywords:tricalcium silicate; sea water; dissolution; chloride ion; magnesium ion; durability; concrete; marine engineering

混凝土是当今成本较低且使用最广泛的一种人工材料。考虑到生产混凝土对河砂和淡水等资源巨大的消耗[1]以及全球日益紧张的缺水态势[2]，丰富的海水资源开始显现出替代淡水生产混凝土的巨大潜力。已有的文献报道使用海水拌和可能会导致混凝土的工作性下降及初凝时间推迟[3–4]，也有文献报道使用海水拌和可以使混凝土早期的抗压强度和抗拉强度提高，且对长期力学性能仅有较小的负面影

收稿日期：2020–08–14。修改日期：2020–09–13。
基金项目：国家自然科学基金(51890904，51825203，1706222，52078126)；高性能土木工程材料国家重点实验室开放基金(2018CEM001)
第一作者：刘琪(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：冯攀(1988—)，女，博士，副研究员。

Received date: 2020–08–14.　**Reviseddate:** 2020–09–13.
Firstauthor: LIU Qi (1996–), female, Master candidate.
E-mail: 220191976@seu.edu.cn
Correspondent author: FENG Pan (1988–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: pan.feng@seu.edu.cn

响[5–6]。海水中的无机盐离子如 Cl^-、SO_4^{2-}等对钢筋混凝土的侵蚀严重阻滞了海水的实际应用[7–9]，尽管如此也已有一些成功应用海水的案例[10–12]。缺乏海水海砂等对混凝土性能发展影响的本质理解使得海水资源长期被搁置忽视，为了更好地利用海水资源，研究海水对水泥水化的影响至关重要。

海水的组分十分复杂，除了 pH 值及温度波动影响，里面还存在大量的无机盐离子。大量研究表明这些离子大都对水泥水化或者水化产物生长有显著影响[13–14]。硅酸三钙(C_3S)作为波特兰水泥含量最高的组分(约 50%~70%)，其水化特征与波特兰水泥水化特征非常相似[15]。研究海水中最典型的无机盐离子对 C_3S 水化过程的影响，有助于探明海水对水泥水化的影响机制，进而扩展海水的应用范围。

至今，关于 C_3S 水化动力学过程的定量描述一直没有明确的定论，其溶解过程的主导作用在近几年受到了越来越多学者的关注[16–18]。溶解理论在天然矿物中已经得到了广泛应用[19–20]。Thomas[21]发现 C_3S 水化和波特兰水泥水化的表观活化能十分相近且在前 70 h 内保持不变，考虑到水化过程中每个阶段(溶解，形核，生长等)都有固定且不同的活化能，这意味着控制早期水化速率的机制极有可能是保持不变的。Juilland 等[16,18]指出，此前很少有研究充分考虑阿利特(alite，含有少量杂质的 C_3S)的溶解过程对水泥水化动力学过程的重要影响，然而实验数据表明，诱导期的出现似乎与溶解过程等直接的关系，并且进一步指出 alite 的溶解速率受其饱和状态以及晶体表面缺陷密度控制。关于诱导期出现的原因，目前有多种假说，包括双层理论[22]，晶体缺陷理论[23]，保护膜假说[24]等。其中，保护膜假说主张 C_3S 表面形成的亚稳态 C-S-H 阻碍了 C_3S 的进一步溶解，但该亚稳态 C-S-H 至今未被直接观测到过。而 Juilland 等[25]最新的研究表明，当 C_3S 处于低不饱和状态但溶解条件不影响亚稳态 C-S-H 在 C_3S 表面生成时，体系的水化仍出现了明显的滞后现象，这说明 C_3S 溶解的不饱和度才是影响水化延迟的控制因素。同时 Marchon 等[26]发现 PCE 的引入对 C_3S 溶解和水化均有明显的阻滞现象，也进一步支持了溶解过程在 C_3S 或者水泥的水化过程中的重要地位这一观点。

现阶段关于氯离子和镁离子对 C_3S 溶解的影响的研究较少，而关于对天然矿物如碳酸钙等溶解的影响的研究相对成熟。Arvidson 等[19]结合原子力显微镜(AFM)和垂直扫描干涉仪(VSI)等手段原位监测了镁离子存在时方解石(104)解理面的溶解行为，并提出镁离子的抑制作用取决于溶液的组成和表面台阶的几何形状，而且发现镁离子的抑制作用有一个临界浓度(0.05×10^{13} mol/kg)，低于该浓度，镁离子表现出轻微地抑制蚀坑扩展，高于该浓度，则表现出完全地抑制钝角台阶扩展，且当浓度超过菱镁矿($MgCO_3$)沉淀的饱和度时，抑制作用便不再加深。Alkattan 等[27]报道了在酸性条件下镁离子对方解石的溶解没有影响，同时也有几项研究强调了镁离子浓度在低于 80 mmol/L 的中性或中等碱性环境下作为方解石溶解抑制剂的作用[19,28]。镁离子通常被认为是溶解抑制剂，然而最近的一些研究发现镁离子也可以促进矿物的溶解。Ruiz-AgudoAugdo 等[20]使用原子力显微镜原位观测了方解石的溶解行为，发现当溶液中含有碱和碱土阳离子时会增强方解石的溶解，特别是镁离子存在的情况。他们发现高离子强度下镁离子可能会在某些蚀坑台阶位点优先吸附，虽然阻滞了钝角台阶的扩展，但会促进新蚀坑在新台阶和已有蚀坑内形核，因此溶解过程向暴露于溶液的方解石表面的垂直方向推进，最终表现为方解石溶解速率的提高。他们提出镁离子对方解石溶解速率的影响应该就蚀坑形核，加深和扩展综合来判断[29]。为了将该理论扩展到更多的矿物，还就白云石展开了溶解研究，表明溶解速率对背景离子类型的依赖最终与背景离子的水化体积有关，并将其作为背景离子与溶剂分子相互作用强度的一个指标[30]。已有学者借助热力学理论研究了钙离子、氢氧根离子、硅酸根离子等对 alite 溶解的影响[18]。Nicoleau 等[17]研究发现背景离子可以显著影响 C_3S 溶解行为，其作用机制大致可分为如下两类：一是溶液中的离子与离子相互作用，二是离子与 C_3S-水界面的相互作用。通过粉末溶解实验，结合 Debye-Hückel 和 Pitzer 模型以及核磁共振(NMR)和 X 射线光电子能谱(XPS)等技术，将单价阴离子和大部分碱金属离子划为第 1 类，将硫酸根离子和铝离子划为第 2 类。他们发现溶液酸碱度也会显著影响铝离子对 C_3S 溶解的抑制作用，在弱碱性环境下偏铝酸根离子会在 C_3S 表面生成 Si—O—Al 共价键，继续提高碱性仅会轻微影响该化学键的稳定，酸性环境则会对该化学键造成明显的破坏。实际浆体孔溶液的组分十分复杂，常常含有为了改善胶凝材料的工作性能或硬化性能引入的无机盐外加剂，或服役过程中外界侵入的不同种类的离子。关于这些离子对水泥水化过程的影响尚不明确，因此关于背景

离子对 C_3S 溶解的影响仍有大量的工作可做。

基于此，本工作重点研究了氯离子和镁离子对 C_3S 溶解行为的影响以探究利用海水作为拌和水的可行性。一方面现阶段大量的研究仍集中在氯离子和镁离子对水泥浆体性能和混凝土耐久性问题的影响上，在越来越明晰 C_3S 溶解过程在水泥水化过程中占据主导地位的情况下，应该进一步探究海水中主要离子对 C_3S 溶解过程的影响；另一方面，对于土木工程行业而言，合理地利用海水这种潜在的巨大资源在节约淡水资源和促进海洋工程建设方面均有重大意义。通过结合粉末和块体溶解试验，着重研究了各种离子强度下的氯离子和镁离子对 C_3S 粉末早期溶解速率和溶解放热速率的影响以及对 C_3S 块体早期溶解表面形貌的影响，并根据现有阳离子溶剂化等理论对试验结果进行了分析。

1 实验

1.1 制备

C_3S 由摩尔比为 3:1 的分析纯碳酸钙和二氧化硅通过热烧结方式制备的，具体烧结制度如图 1。为了得到高纯度的 C_3S，此热烧结过程重复了 3 次。经定量 X 射线衍射仪(QXRD)测试制备的 C_3S 纯度约为 94%。通过游离氧化钙测定仪和苯甲酸-无水乙醇标准滴定，测得所制样品游离氧化钙的质量分数为 0.12%。经研磨并过筛得到粒径范围为 74~150 μm 的 C_3S 粉末，以备粉末溶解实验。采用激光粒度测试对粉末粒径分布进行了表征，结果如图 2 所示，体积平均粒径 $D_{[4,3]}$为 139.50 μm，面积平均粒径 $D_{[3,2]}$为 17.62 μm，比表面积为 0.106 m^2/g，将其命名为 C-C_3S。此外，为了将规律推广至水泥体系，取磨细

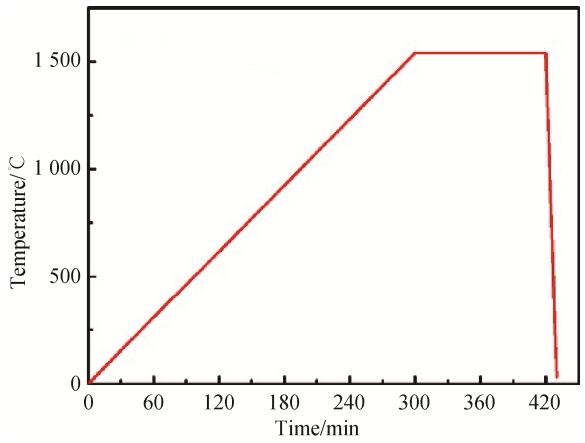


图 1 C_3S 合成热处理过程

Fig. 1 Sintering procedure of the anhydrous tricalcium silicate (C_3S)

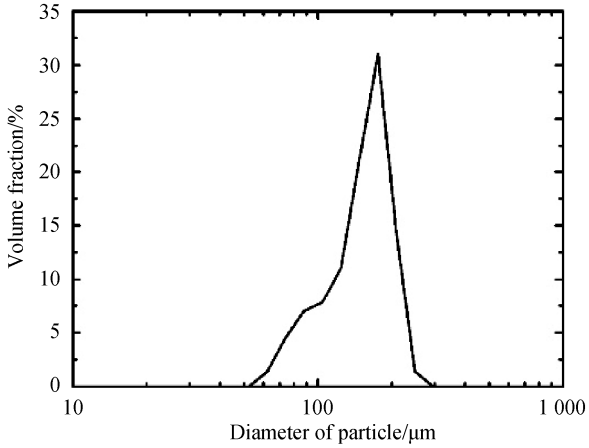


图 2 C_3S 颗粒粒径分布

Fig. 2 Grain size distribution of C_3S

至 325~400 目之间的 C_3S 粉末进行相应的实验，其体积平均粒径 $D_{[4,3]}$为 41 μm，面积平均粒径 $D_{[3,2]}$为 7.59 μm，将其命名为 F-C_3S。将 400 目以下的粉末置于放电等离子烧结炉(SPS)中进行高温高压烧结获得 C_3S 块体，命名为 T-C_3S，用于块体溶解实验。

1.2 表征

1.2.1 溶解特性 对于粉末溶解实验，反应容器为一个配有机械搅拌装置的四颈烧瓶，置于温度为(21±1)℃的溶液中。四颈烧瓶中盛有 1 500 mL 液体(去离子水或预配溶液)，在开始时迅速加入 0.15 g C-C_3S 粉末，即反应水固比为 10 000(该值参照 Nicoleau 等[31]所报道的实验制度，以避免 C-S-H 等产物沉淀)。整个装置如图 3 所示，通过一个蠕动泵将组成相同的溶液抽入四颈烧瓶，同时由另一蠕动泵抽出反应溶液，通过控制抽吸速率保证抽吸液体体积相等，抽出前需经过孔径为 0.2 μm 的过滤器过滤。为了防止碳化现象的出现，在实验过程中向反应器中持续通入氮气。出口处蠕动泵取样的时间间隔为 5 s，且每次取样后立即往样品中加入 0.5 mL 质量分数为 5%的稀硝酸以保证溶液中各离子的稳定。由于初始取样操作耗费一定时间，初次采样时间为 1.5 s，因此，实际取样时间节点依次为 1.5、5、10、15 s 和 20 s。每个样品的钙元素[Ca]和硅元素[Si]的浓度由电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测得。

1.2.2 C_3S 表面溶解速率 一旦 C_3S 与水接触，便会迅速发生溶解：

$$C_3S + 3H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 4OH^- \quad (1)$$

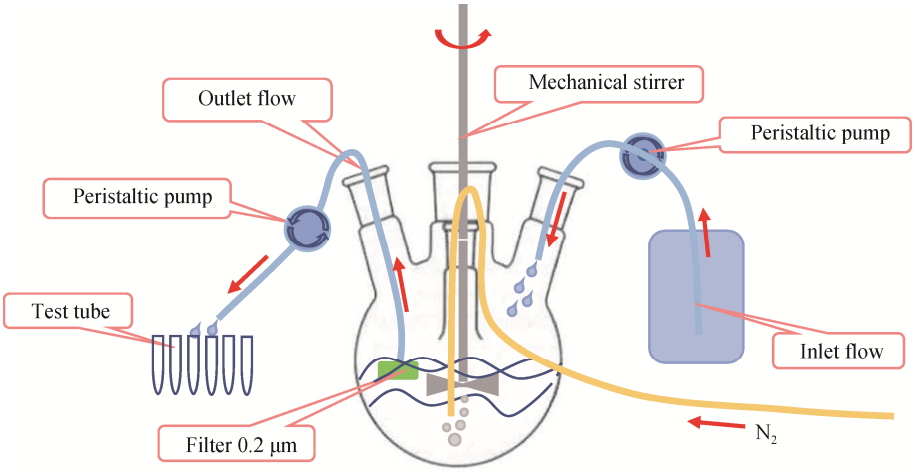


图 3　监测 C_3S 粉末早期溶解的实验平台示意图

Fig. 3　Sketch of the experimental set-up built for monitoring the early dissolution of tricalcium silicate powder

因此，反应溶液中[Ca]和[Si]浓度会短时间内迅速上升。为了获得 C_3S 真实的溶解速率，需要准确测得在某时间间隔内 20 s 内[Ca]和/或[Si]的浓度变化。由于时间很短，可以忽略 C_3S 固体比表面积的变化，将初始的比表面积代入式(2)中，可获得单位面积瞬时溶解速率：

$$J = -\frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \frac{V}{mS}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} \tag{2}$$

式中：A 是粉末的总表面积；N 是溶解的 C_3S 摩尔数；V 是溶液体积；m 和 S 分别是 C_3S 的质量和比表面积；c 代表了[Ca]或[Si]在溶液中的浓度。[Ca]和[Si]在 C_3S 组成中存在化学计量比，所以在 C_3S 溶解速率计算中应予以考虑。

1.2.3　C_3S 溶解放热　根据标准 ASTM C1679 采用美国 TA 公司生产的 TAMAir 型八通道水化微量热仪对水灰比为 7 500 的悬浮液进行了恒温量热测试，选择该水灰比仍然是为了避免水化产物的生成，同时在微量热仪中具有可操作性。

1.2.4　C_3S 溶解表面形貌　利用扫描电子显微镜(SEM)的二次电子成像模式观测了溶解 5 min 后 T-C_3S 的表面形貌变化，并结合 EDS 能谱分析对样品表面进行成分分析。为了避免粉末自身缺陷等对表面形貌观测的干扰，采用了经过打磨抛光后表面极为平整的 C_3S 致密块体进行形貌观测。类比粉末溶解实验中的极高水灰比，选用去离子水、50 mmol/L 和 1 mol/L 的 $MgCl_2$ 溶液以高流速(34 mL/min)状态冲刷 T-C_3S 表面，降低 C–S–H 析出的可能性。在特定时间节点后停止冲刷，并采用乙醇和压缩空气干燥块体表面，整个干燥过程时间短于 2 s。

2　结果与讨论

2.1　表面扩散层对溶解速率测试的影响

图 4 为同搅拌速率下 C_3S 在去离子水中溶解时溶液中[Ca]和[Si]浓度经时变化。当溶解释放的离子仅靠扩散作用没有足够快的进入溶液环境中时，就会在 C_3S-水界面处聚积，使得界面相对 C_3S 的不饱和度明显低于溶液环境，相对 C_3S 的不饱和度越低越不利于 C_3S 溶解，就会导致通过溶解试验测得的溶解速率偏低。为了避免扩散对溶解速率测试的影响，不断增加实验时的搅拌速率直至离子浓度随时间增加的变化曲线达到收敛。当搅拌速率大于 500 r/min 时，溶液中的[Ca]和[Si]浓度随时间的变化曲线达到收敛，这意味扩散层的影响得到了克服。在后续的实验中，将搅拌速率固定在 500 r/min。

2.2　基于离子浓度变化表征 C_3S 溶解速率

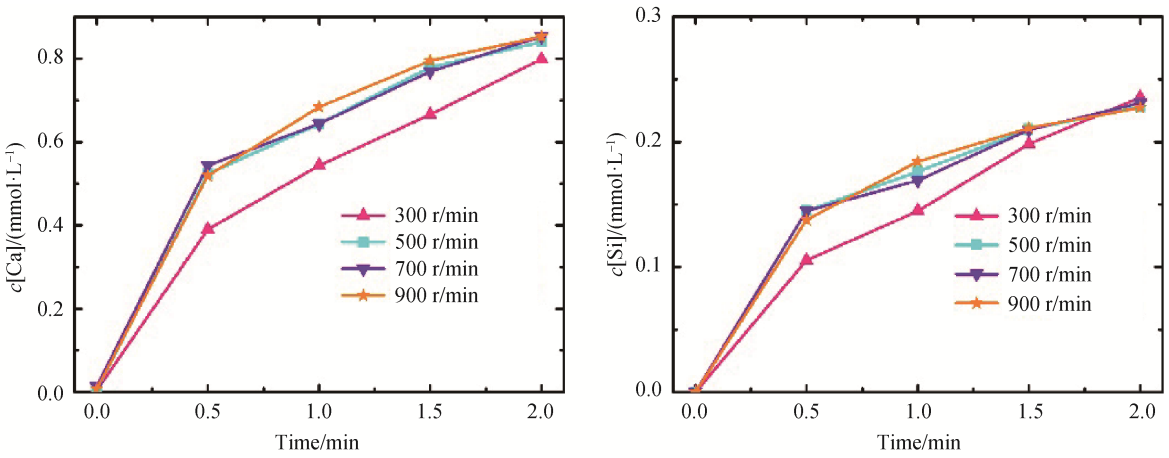
2.2.1　C_3S 在去离子水中的溶解　对[Ca]和[Si]浓度随时间的变化进行线性拟合，得到斜率(浓度变化率)和拟合系数，如图 5 所示。可以看出，短时间内离子浓度的增加与时间几乎呈线性关系。根据拟合的斜率值，钙硅比约为 3。这意味着，C_3S 在去离子水中的溶解是一致溶解。将[Ca]和[Si]随时间变化拟合的曲线的斜率 k 代入式(2)中进行计算，即

$$\mathrm{Rate}_{[\mathrm{Ca}]} = -\frac{V\cdot k_{[\mathrm{Ca}]}}{3\cdot m\cdot S} = -31.45\cdot k_{[\mathrm{Ca}]}(\mu\mathrm{mol}\cdot\mathrm{m}^{-2}\cdot\mathrm{s}^{-1})$$

$$\mathrm{Rate}_{[\mathrm{si}]} = -\frac{V\cdot k_{[\mathrm{Si}]}}{m\cdot S} = -94.34\cdot k_{[\mathrm{Si}]}(\mu\mathrm{mol}\cdot\mathrm{m}^{-2}\cdot\mathrm{s}^{-1})$$

在去离子水中 C-C_3S 的[Ca]和[Si]曲线拟合出的

k 分别为(4.68±0.29)和(1.35±0.06)，将溶解速率定义为二者的平均值，最终计算出 C-C_3S 在去离子水中的溶解速率为(137.27±10.82) μmol·m^{-2}·s^{-1}。类似地，计算出 F-C_3S 在去离子水中的溶解速率为(196.88±6.38)。

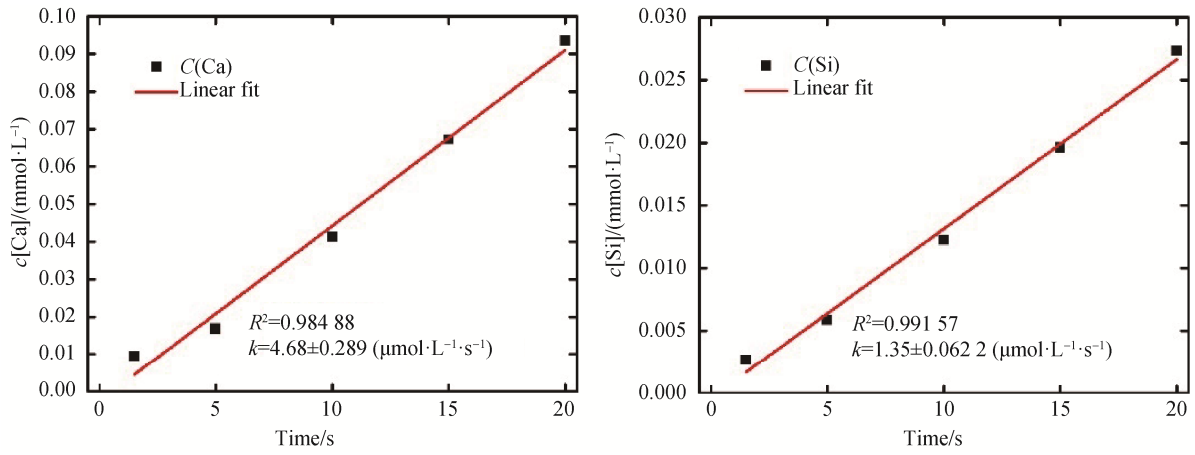


(a) Evolution of Ca concentration　　(b) Evolution of Si concentration

图 4　不同搅拌速率下 C_3S 在去离子水中溶解时溶液中[Ca]和[Si]浓度经时变化

Fig. 4　Evolution of Ca and Si concentrations in solution over time during the dissolution of C_3S in deionized water at various stirring rates

表 1 比较了所得的 C-C_3S 粉末溶解速率以及不同文献报道的结果。需要说明的是，溶解试验均在远离平衡条件下进行。从表 1 可以看出，C-C_3S 溶解速率略微偏大。定量 XRD 分析结果表明，使用的 C-C_3S 样品以三斜晶型为主，包含少量的单斜型及微量杂质。理论上，三斜晶型的 C_3S 较单斜型的活性更高，溶解速率更快，这在 Nicoleau 等[31]的研究中也有体现。此外，晶体缺陷密度的差异是另一个非常重要的因素，根据溶解理论，C_3S 溶解随缺陷增多更易发生。这一点在 Maycock 等[32]以及 Odler 等[23]的研究中得到了证实。他们发现，淬火速度越快 C_3S 的诱导期越短，这是由于快速的淬火导致



(a) Evolution of Ca concentration　　(b) Evolution of Si concentration

图 5　C-C_3S 在去离子水中的溶解溶液中[Ca]和[Si]浓度随时间的演变(红色为线性拟合曲线)

Fig. 5　Evolution of Ca and Si concentrations during the dissolution of C-C_3S in deionized water

C_3S 晶体产生更多的缺陷。C_3S 的缺陷不仅来源于其热处理工艺，还源于研磨过程引入的机械作用。制备的 C-C_3S 粉末呈现形貌不规则、粗糙、多孔的特征，如图 6 所示，这可能是其溶解速率较大的一个重要原因。对于平整块体而言，即使表面有不同种类的缺陷，例如腐蚀坑、台阶、扭结等，其缺陷密度仍然往往远低于粉末或颗粒样品。因此，所得的块体溶解速率较粉末溶解速率而言，通常低 1 到 2 个数量级[33]。然而，Juilland 等[18]研究块状 C_3S 的溶解所获得的溶解速率却和 Nicoleau 等[31]粉末溶解

实验的溶解速率基本一致，这可能是由于制备的块体样品表面有明显的划痕不够平整而存在大量的缺陷。这些现象均表明 C_3S 溶解速率存在明显的波动性。

表 **1**　**C_3S** 在去离子水中的溶解速率

Table 1　Dissolution rates of C_3S in deionized water measured

ReferencesC_3S	Polymorph	$D_{[3,2]}$/μm	Specificarea/($m^2 \cdot g^{-1}$)	T/℃	Dissolution rate/($\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
C-C_3S*	~69.8%triclinic +24.2%monoclinic	17.62	0.106	20	137.27
F-C_3S*	~69.8%triclinic +24.2%monoclinic	7.59	0.246	20	196.88
C_3S-m[31]	Monoclinic	4.67	0.40	20	74
C_3S-t1[31]	Triclinic	8.53	0.22	25	118.73
	Triclinic			25	123.30
C_3S-t2[31]	Triclinic	5.01	0.37	25	103.22
	Triclinic			25	95.17
	Triclinic			25	96.52
Alite[18]	97.5%monoclinic	tablet		20	90

Liquid to C_3S ratio is 10 000.

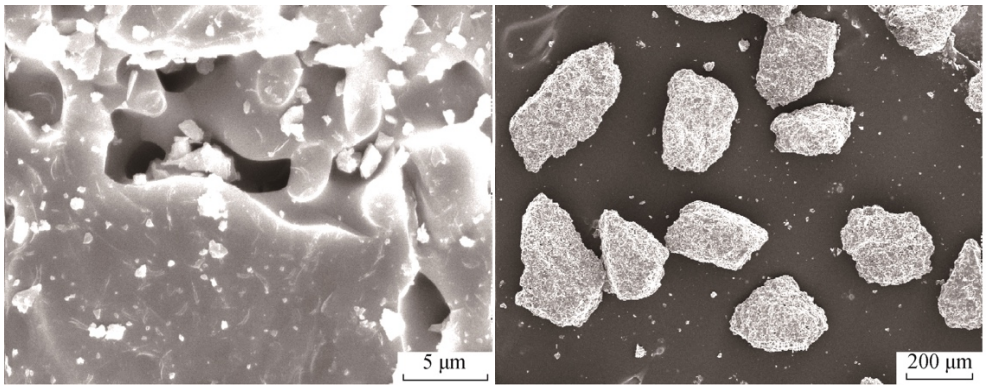


图 6　C_3S 粉末的形貌

Fig. 6　SEM morphologies of C-C_3S particles

2.2.2　C_3S 在含氯离子(Cl^-)和/或镁离子(Mg^{2+})的溶液中的溶解　图 7 为 C-C_3S 在不同浓度的 NaCl 溶液、$[Mg(NO_3)]_2$ 溶液以及 $MgCl_2$ 溶液中的溶解速率。可以看出，在 NaCl 溶液中，随着离子浓度的增高，C_3S 溶解受到了轻微抑制，其中在 850 mmol/L NaCl 溶液中的溶解速率较去离子水中降低约 25%。有研究表明，Na^+在溶液中主要表现出与溶液中的离子相互作用，而与 C_3S 表面相互作用较弱，对 C_3S 的溶解速率的影响甚微[17]，这意味着抑制效果可能与 Cl^-有关。当 C-C_3S 在 $[Mg(NO_3)]_2$ 和 $MgCl_2$ 溶液中溶解时，溶解速率随着溶液浓度的增加而大幅度减小。C-C_3S 在 5 mmol/L $[Mg(NO_3)]_2$ 溶液中的溶解速率较去离子水中下降 40%，比在 850 mmol/L NaCl 溶液中的溶解速率还低。当浓度增加到 275 mmol/L 时，C-C_3S 的溶解速率较去离子水中降低超过 70%；相同浓度下，$MgCl_2$ 溶液对 C-C_3S 溶解的抑制效果与 $[Mg(NO_3)]_2$ 非常相似。275 mmol/L 的 $MgCl_2$ 溶液和 550 mmol/L 的 NaCl 溶液含有相同浓度的 Cl^-，但在 $MgCl_2$ 溶液中 C-C_3S 的溶解速率只有 550 mmol/L NaCl 溶液中的一半不到。这些现象均表明，对 C-C_3S 的溶解的抑制作用十分显著。为了进一步验证该规律，利用粒径范围和水泥相似的 F-C_3S 进行了相同的实验。从图 7 可以看到，小粒径的硅酸三钙在去离子水中的溶解速率显著增大，F-C_3S 在 55 mmol/L 的 $MgCl_2$ 溶液中的溶解收到显著抑制，溶解速率较去离子水中下降 68%，进一步增大 $MgCl_2$ 溶液的浓度至 1 mol/L，发现此时 F-C_3S 在其中的溶解转而得到了促进，溶解速率提升约 3 倍。$MgCl_2$ 溶液对 C_3S 溶解的规律可能为低浓度抑制高浓度促进。

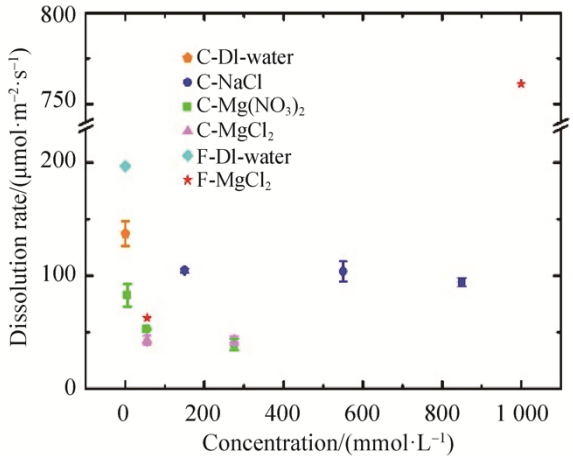


图 7　含 Cl^-和 Mg^{2+}盐溶液中硅酸三钙溶解速率

Fig. 7　Dissolution rates of tricalciumsilicate obtained in solutions containing Cl^- and/or Mg^{2+}

2.3　基于放热速率表征 C_3S 溶解速率

图 8 为 C-C_3S 和 F-C_3S 粉末在一系列溶液中溶解 1 000 s 内的累积放热。由于 ICP-OES 粉末溶解实验中$[Mg(NO_3)]_2$对 C_3S 的溶解表现出和 $MgCl_2$ 类似的抑制效果，又有学者指出，对 C_3S 溶解表面表现出最弱的扰动，主要作用仍为溶液中与离子的相互作用[17]。因此，在溶解放热实验中并未过多关注$[Mg(NO_3)]_2$。

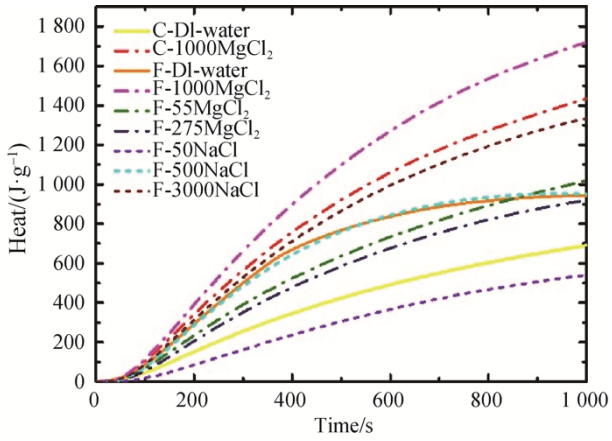


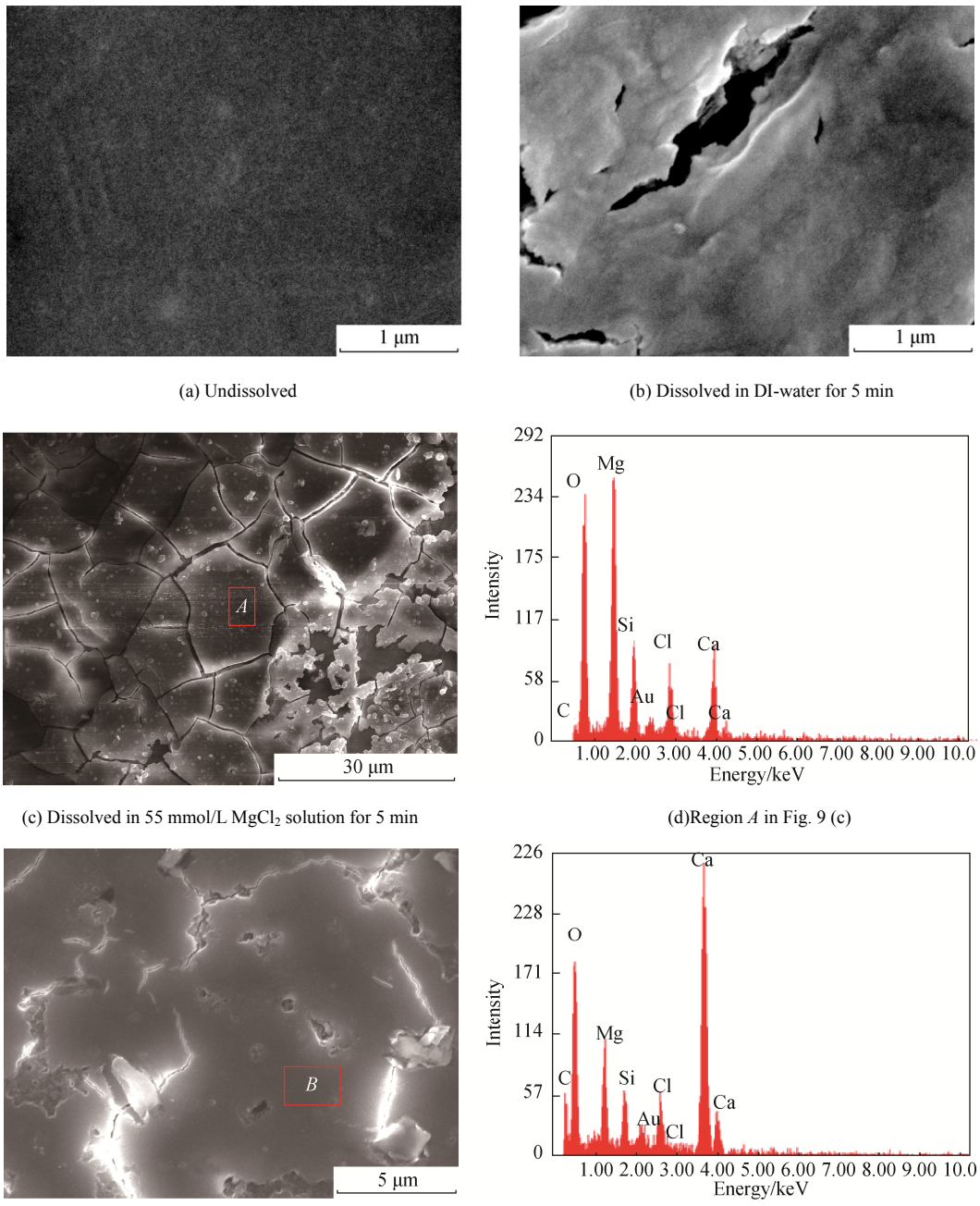
图 8　C-C_3S 和 F-C_3S 在一系列溶液中早期溶解放热情况

Fig. 8　Evolution of heat released by early dissolution of C-C_3S and F-C_3S powder in aseries of solution over time

与 ICP-OES 粉末溶解实验相比，增添了 C_3S 粉末在更宽浓度范围内的 NaCl 和 $MgCl_2$ 溶液中溶解的实验组。累积放热量关于时间的一阶导数在物理意义上为平均放热速率，即图 8 中曲线的斜率。溶解发生在水化的极早期阶段，因此可以根据曲线早期阶段的斜率来判断 C_3S 溶解的快慢。C_3S 粉末在各溶液中溶解所获得的平均放热速率的规律与粉末溶解测试法所获得的溶解速率规律具有一致性。F-C_3S 在去离子水中的放热速率明显快于 C-C_3S 在去离子水中的放热速率，而且 1 mol/L 的 $MgCl_2$ 溶液均表现出对两种不同粒径的粉末的促进溶解放热作用，且此时 F-C_3S 的放热速率仍高于 C-C_3S 的放热速率。为了将规律类比到水泥体系中，主要监测了 F-C_3S 在一系列浓度的 NaCl 和 $MgCl_2$ 溶液中的溶解放热情况。根据图 8 可以明显地看出，随着 NaCl 溶液浓度在 50~3 000 mmol/L 内增加，50 mmol/L 和 550 mmol/L 浓度的 NaCl 均是抑制溶解放热的，而在高浓度条件 3 000 mmol/L 时，表现出促进 F-C_3S 溶解放热。$MgCl_2$ 溶液在 55~1 000 mmol/L 浓度范围内对 F-C_3S 粉末溶解的作用也呈现为低浓度条件 55 mmol/L 和 275 mmol/L 时抑制高浓度条件 1 mol/L 时促进。对 C_3S 溶解的抑制作用在 Li 等[34]的研究中也有报道。作者观察到在浓度范围为 0~3.0% (约为 0~203 mmol/L)时，可延长诱导期，减少熟料的溶解和水化产物的沉淀。此前有学者表明海水会促进水化进程，从图 8 中 F-C_3S 在去离子水、550 mmol/L NaCl、55 mmol/L $MgCl_2$ 溶液中的放热关系可见一斑，在早期溶解阶段，550 mmol/L NaCl 和 55 mmol/L $MgCl_2$ 溶液均表现出抑制，在后期继续水化的阶段，放热量逐渐超过在去离子水中水化的情况，即整体上表现出对水化进程的促进。

2.4　基于 SEM 形貌观察表征 C_3S 块体溶解

抛光后的 T-C_3S 块体表面形貌如图 9a 所示，表面十分平整，无明显的凹坑等缺陷。在去离子水中溶解 5 min 后表面形貌如图 9b 所示，可以看到相比溶解前表面有裂纹出现，没有明显的水化产物生成，根据裂纹的尺寸初步判断可能是蚀坑扩展合并等留下的痕迹。如图 9c 所示，C_3S 块体在 55 mmol/L 的 $MgCl_2$ 溶液中溶解 5 min 后，表面出现了明显的颗粒边界，同时 EDS 的结果(图 9d)表明在 C_3S 颗粒表面有水化产物的沉积，且极可能是 $Mg(OH)_2$ 和钙硅水化物的混合物，这意味着表面形成的水化产物层可能是阻碍 C_3S 溶解的原因。如图 9e 所示，在 1 mol/L 的 $MgCl_2$ 溶液中溶解 5 min 后，表面同样出现了颗粒边界、裂纹等现象，但 EDS 的结果(图 9f)表明 Mg 的含量较少，主要以 C_3S 的本身的元素组成为主。通过比较低浓度和高浓度下 C_3S 的表面水化产物沉积情况，可以发现，含 Mg 的水化产物的沉积，很可能与镁盐对 C_3S 溶解行为的影响有直接的关系。



(a) Undissolved　　(b) Dissolved in DI-water for 5 min

(c) Dissolved in 55 mmol/L $MgCl_2$ solution for 5 min　　(d)Region *A* in Fig. 9 (c)

(e) Dissolved in 1 mol/L $MgCl_2$ solution for 5 min　　(f) Region *B* in Fig.9 (e)

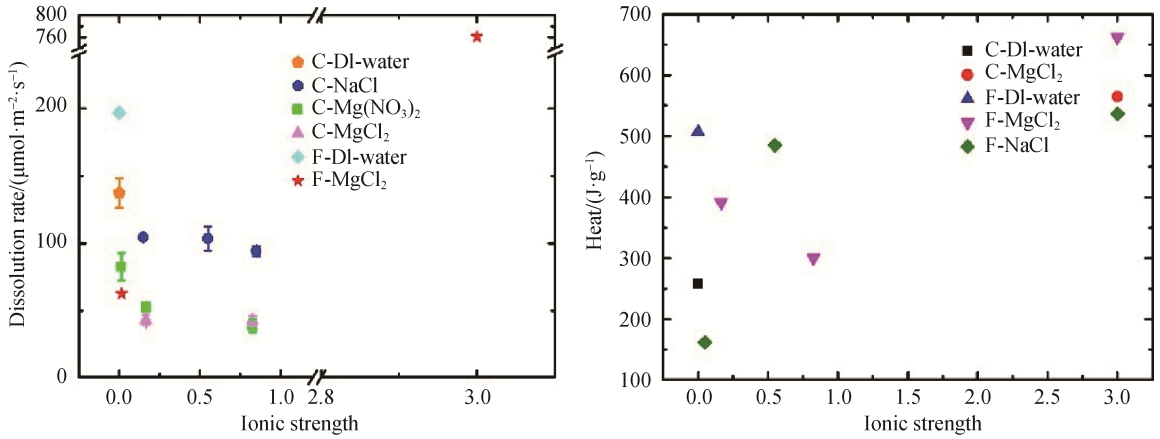
图 9　扫描电镜下 T-C_3S 块体表面形貌及红色区域成分图

Fig. 9　SEM images ofT-C_3S surface morphology and composition of corresponding regions

有学者将背景离子对矿物的溶解归结为离子强度效应，离子强度变化影响了离子活性系数的变化进而影响了溶液的不饱和度[35]。盐溶液的离子强度定义为：I=0.5*($\sum_i c_i \cdot z_i^2$)，其中 c_i 是每个离子的浓度，z_i 是每个离子所带的电荷。将获得的溶解速率和 300 s 内的放热量分别与溶液离子强度相关联，如图 10 所示，发现在 I<1 的范围内随着离子强度的增加，C_3S 溶解速率和放热速率均呈现下降的趋势。然而，在相近离子强度时，含不同阳离子的氯盐溶液仍表现出很大差异，所以对溶解的影响不能仅仅用离子强度来解释。

此前，有实验和理论研究表明，硫酸盐和碳酸盐的晶体溶解动力学实际上受到阳离子水化-脱水动力学控制[36–37]。根据 Agudo 等[30]的观点，背景离子的浓度和电荷均能引起晶体组成离子与水亲和度的变化，进而影响晶体周围水的有序程度。有序程度越高，越不利于晶体中离子的溶出；反之，亦然。硅酸盐四面体单体$[SiO_4]^{4-}$的迁移率远低于

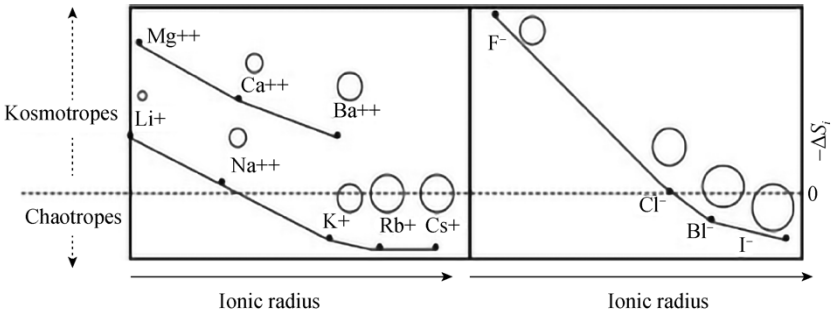
Ca^{2+}，若背景离子可以促进 Ca^{2+}溶出的过程，即可促进 C_3S 溶解。本实验中使用到的 Na^+、Mg^{2+}及 C_3S 中的 Ca^{2+}均为水结构制造者[38]，如图 11 所示，发生溶剂化效应的能力由强到弱依次为 Mg^{2+}、Ca^{2+}、Na^+。水分子在离子外由于强静电作用形成有序的水分子溶剂壳[20]。按照以上理论，离子的溶剂化是静电力(离子和溶剂化壳中的水的作用)与水合力(溶剂化壳中的水和溶液中的水的作用)竞争的结果。去离子水中 C_3S 中的溶出是水合力作用占主导地位的结果，Ca^{2+}会脱出。当背景离子存在时，背景离子的溶剂化强弱程度将直接影响脱出的难易程度。以 $MgCl_2$ 溶液中 C_3S 的溶解为例，在离子强度较低时，Cl^-的存在使得 Ca^{2+}溶剂化壳中的水分子通过与溶液阴离子静电作用抗衡而趋于稳定且排列更加有序[39]，不利于 Ca^{2+}溶出，呈现出对 C_3S 溶解的抑制。在高离子强度时，高浓度的 Mg^{2+}开始抵消 Ca^{2+}溶剂化壳的稳定作用，这是由于 Mg^{2+}的溶剂化作用较强，破坏了 Ca^{2+}溶剂化壳中水分子的有序程度[30]，同时又由于背景离子增多，溶剂化影响的水的体积大幅度增加，加快了晶体附近水分子的迁移，有助于 Ca^{2+}溶出，促进 C_3S 溶解。此外，不排除 Mg^{2+}还存在其他特异性作用，如对于蚀坑形核蚀坑扩展等具体作用，这需要通过块体溶解实验进一步探索。



(a) Dissolutionrate (b) Heat

图 10 C_3S 在去离子水及不同离子强度的 NaCl、$[Mg(NO_3)_3]_2$ 和 $MgCl_2$ 溶液中溶解的溶解速率和放热量

Fig. 10 Evolution of C_3Sdissolution rates and heat in di-water, NaCl, $Mg(NO_3)_2$ and $MgCl_2$ solutions over ionic strength



ΔS_i is the difference between the entropy of water near an ion and the entropy of pure water. The dotted line indicates the transition between kosmotropes and chaotropes. Circles indicate relative ion radii[40].

图 11 所用离子溶剂化特征示意图[38]

Fig. 11 Hydration characteristics of selected ions[38]

3 结论

1) 在离子强度低时(<1.0)，氯离子和镁离子倾向于抑制 C_3S 的溶解，在高离子强度时(>1.0)，离子强度为 3.0 的氯化钠表现出对 C_3S 溶解的促进，离子强度为 3.0 的氯化镁也表现出对 C_3S 溶解的促进。

2) 根据离子溶剂化理论，背景离子对钙离子溶剂化程度的影响可以对此作出合理的解释：低离子

强度下，静电作用占主导，钙离子溶剂化壳中的水分子有序度较高，不易溶出。高离子强度下，镁离子的更强的溶剂化效应使得钙离子溶剂化壳中的水分子稳定度下降，且大量存在的背景离子加速了 C_3S 附近水分子迁移，使得水合力作用占主导，促进了钙离子的溶出。

3) 低离子强度镁离子溶液中生成的氢氧化镁在 C_3S 表面的沉积某种程度上也阻碍了 C_3S 的溶解。

参考文献:

[1] MILLER S A, HORVATH A, MONTEIRO P J M. Readily implementable techniques can cut annual CO_2 emissions from the production of concrete by over 20%[J]. Environ Res Lett, 2016, 11(7): 074029.

[2] MEKONNEN M M, HOEKSTRA A Y. Four billion people facing severe water scarcity[J]. Sci Adv, 2016, 2(2): 1500323.

[3] YOUNIS A, EBEAD U, SURANENI P, et al. Fresh and hardened properties of seawater-mixed concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 190: 276–286.

[4] 张武满, 孙伟. 侵蚀介质侵入水泥基材料中孔径与裂宽的临界值[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(10): 1417–1422.
ZHANG Wuman, SUN Wei. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(10): 1417–1422.

[5] NISHIDA T, OTSUKI N, OHARA H, et al. Some considerations for applicability of seawater as mixing waterin concrete[J]. J Mater Civ Eng, 2015, 27(7): B4014004.

[6] GUO Q, LEI C, ZHAO H, et al. The Effect of Mixing and Curing Sea Water on Concrete Strength at Different Ages[J]. MATEC Web Conf, 2018, 142: 02004.

[7] 邓德华, 刘赞群, GEERT DE SCHUTTER, 等. 关于“混凝土硫酸盐结晶破坏”理论的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(2): 175–185.
DENG Dehua, LIU Zanqun, GEERT DE SCHUTTER, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(2): 175–185.

[8] CHENG S K, SHUI Z H, SUN T, et al. Effects of seawater and supplementary cementitious materials on the durability and microstructure of lightweight aggregate concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 190: 1081–1090.

[9] ZHU J H, ZENG C Q, SUM N, et al. Effectiveness of a dual-functional intervention method on the durability of reinforced concrete beams in marine environment[J]. Constr Build Mater, 2019, 222: 633–642.

[10] GAREL E, BONNE W, COLLINS M B. Offshore sand and gravel mining[J]. Encyclopedia Ocean Sci, 2009: 182-190.

[11] LIMEIRA J, AGULLO L, ETXEBERRIA M. Dredged marine sand as a new source for construction materials[J]. Mater Constr, 2012, 62(305): 7–24.

[12] 韦建刚, 卞学海, 黄伟, 等.用电化学方法评价海砂超高性能混凝土中钢筋钝化行为[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(8): 1223–1232.
WEI Jiangang, BIAN Xuehai, HUANG Wei, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(8): 1223–1232.

[13] LI P R, LI W G, YU T, et al. Investigation on early-age hydration, mechanical properties and microstructure of seawater sea sand cement mortar[J]. Constr Build Mater, 2020, 249: 118776.

[14] HUANG W, WEN Z, WANG M. Research status on cement used for ocean project[J]. Bull Chin Ceram Soc, 2017, 36(11): 3708–3713.

[15] BULLARD J W, JENNINGS H M, LIVINGSTON R A, et al. Mechanisms of cement hydration[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(12): 1208–1223.

[16] JUILLAND P, GALLUCCI E, FLATT R, et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(6): 831–844.

[17] NICOLEAU L, SCHREINER E, NONAT A. Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium silicate[J]. Cem Concr Res, 2014, 59: 118–138.

[18] JUILLAND P, GALLUCCI E. Morpho-topological investigation of the mechanisms and kinetic regimes of alite dissolution[J]. Cem Concr Res, 2015, 76: 180–191.

[19] ARVIDSON R S, COLLIER M, DAVIS K J, et al. Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70(3): 583–594.

[20] RUIZ-AGUDO E, PUTNIS C V, JIMENEZ-LOPEZ C, et al. An atomic force microscopy study of calcite dissolution in saline solutions: The role of magnesium ions[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2009, 73(11): 3201–3217.

[21] THOMAS J J. The instantaneous apparent activation energy of cement hydration measured using a novel calorimetry-based method[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(10): 3291–3296.

[22] TADROS M E, SKALNY J, KALYONCU R S. Early hydration of tricalcium silicate[J]. J Am Ceram Soc, 1976, 59(7/8): 344–347.

[23] ODLER I, SCHUPPSTUHL J. Early hydration of tricalcium silicate.3. Control of the induction period[J]. Cem Concr Res, 1981, 11(5/6): 765–774.

[24] GARTNER E M, JENNINGS H M. Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions[J]. J Am Ceram Soc, 1987, 70(10): 743–749.

[25] JUILLAND P, GALLUCCI E. Hindered Calcium Hydroxide Nucleation and Growth as Mechanism Responsible for Tricalcium Silicate Retardation in Presence of Sucrose[C]//International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete.

[26] MARCHON D, JUILLAND P, GALLUCCI E, et al. Molecular and submolecular scale effects of comb-copolymers on tri-calcium silicate reactivity: Toward molecular design[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(3): 817–841.

[27] ALKATTAN M, OELKERS E H, DANDURAND J L, et al. An experimental study of calcite dissolution rates at acidic conditions and 25 degrees C in the presence of $NaPO_3$ and $MgCl_2$[J]. Chem Geo, 2002, 190(1–4): 291–302.

[28] SABBIDES T G, KOUTSOUKOS P G. The Dissolution of Calcium Carbonate in the Presence of Magnesium and Inorganic Orthophosphate[M]. Springer US, 1995.

[29] RUIZ-AGUDO E, KOWACZ M, PUTNIS C V, et al. The role of background electrolytes on the kinetics and mechanism of calcite dissolution[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2010, 74(4): 1256–1267.

[30] RUIZ-AGUDO E, UROSEVIC M, PUTNIS C V, et al. Ion-specific effects on the kinetics of mineral dissolution[J]. Chem Geo, 2011, 281(3/4): 364–371.

[31] NICOLEAU L, NONAT A, PERREY D. The di- and tricalcium silicate dissolutions[J]. Cem Concr Res, 2013, 47: 14–30.

[32] MAYCOCK J N, SKALNY J P, KALYONCU R S. Solid-state defect sand clinker mineral hydration[J]. Am Ceram Soc Bullet, 1974, 53(4):

326–326.

[33] ARVIDSON R S, ERTAN I E, AMONETTE J E, et al. Variation in calcite dissolution rates: A fundamental problem?[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67(9): 1623–1634.

[34] LI X S, SHUI Z H, GAO X, et al. Characterization and modeling on the role of Mg^{2+} in seawater blended Portland cement systems[J]. Thermochim Acta, 2020, 684: 178489.

[35] PETERSON V K, BROWN C M, LIVINGSTON R A. Quasielastic and inelastic neutron scattering study of the hydration of monoclinic and triclinic tricalcium silicate[J]. Chem Phys, 2006, 326(2/3): 381–389.

[36] POKROVSKY O S, SCHOTT J. Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates[J]. Environ Sci Tech, 2002, 36(3): 426–432.

[37] PIANA S, JONES F, GALE J D. Assisted desolvation as a key kinetic step for crystal growth[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(41): 13568–13574.

[38] MARCUS Y. Effect of ions on the structure of water: Structure making and breaking[J]. Chem Rev, 2009, 109(3): 1346–1370.

[39] SAMOILOV O Y. Theory of salting out from aqueous solutions. [J]. Journal of Structural Chemistry, 1971, 11(6): 929–931.

[40] KOWACZ M, PUTNIS C, PUTNIS A. The effect of cation: anion ratio in solution on the mechanism of barite growth at constant supersaturation: Role of the desolvation process on the growth kinetics[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2007, 71(21): 5168–5179.

[41] NISHI F, TAKEUCHI Y, MAKI I. Tricalcium silicate $Ca_3O[SiO_4]$ ——The monoclinic superstructure[J]. Zeitschrift Fur Kristallographie, 1985, 172(3/4): 297–314.