

钙硅比对水化硅酸钙脱钙过程的影响及机理

张紫薇, 刘振陶, 李国新

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 通过水热合成法制备了不同 Ca/Si 比的水化硅酸钙(C-S-H), 并在 6 mol/L NH_4Cl 溶液中加速脱钙, 对不同 Ca/Si 比 C-S-H 脱钙前后的化学成分、链结构和微观结构进行分析。结果表明: C-S-H 为不规则团聚体形成的凝胶结构。随着 Ca/Si 比增加, C-S-H 中的二聚体和链端基团含量增加, 平均聚合度和平均链长减小。脱钙后, C-S-H 结构发生解体, 硅酸盐链相互交联形成三维网状结构的硅胶, 导致 C-S-H 失去其胶凝性能。

关键词: 水化硅酸钙; 钙溶蚀; 脱钙; 钙硅比

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2924-07

网络出版时间: 2023-08-14



Decalcification Behavior of Calcium Silicate Hydrate with Different Ca/Si Ratios

ZHANG Ziwei, LIU Zhentao, LI Guoxin

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: This paper was to synthesize C-S-H with different Ca/Si ratios by a hydrothermal synthesis method, and decalcify it using 6 mol/L NH_4Cl solutions. The chemical composition, chain structure and microstructure were analyzed. The results show that C-S-H is a gel structure formed by irregular aggregates. The content of dimer and chain end groups in C-S-H increases, while the average degree of polymerization and average chain length decreases with the increase of Ca/Si ratio. The change of C-S-H structure includes decreased interlayer distance, cross-linked silicate chains, and amorphous silica gels formed after decalcification, resulting in the loss of C-S-H cohesion.

Keywords: calcium silicate hydrate; leaching; decalcification; calcium silicate ratio

随着人类活动范围的不断扩大, 混凝土所面临的服役环境越来越复杂。在地下、海洋、隧道等富水环境中混凝土极易发生钙溶蚀, 严重威胁建筑物的安全性能和使用寿命^[1-3]。水化硅酸钙(C-S-H)作为水泥水化产物中含量最多的组分, 是决定水泥基材料力学性能和耐久性能的关键。钙溶蚀过程会破坏 C-S-H 稳定存在的环境, 使 C-S-H 脱钙造成其凝胶结构发生改变, 破坏水泥基材料结构的完整性。

根据钙硅比(Ca/Si 比, 摩尔比)可将 C-S-H 分为 3 种: α -C-S-H (Ca/Si 比=0.66~1.00)、 β -C-S-H

(Ca/Si 比=1.00~1.50)和 γ -C-S-H (Ca/Si 比>1.50)。水化产物中 C-S-H 的 Ca/Si 比与胶凝材料组成、水化时间等因素有关^[4]。据报道, 不同 Ca/Si 比的 C-S-H 会表现出不同的性能^[5]。Acker 等^[6]表明, Ca/Si 比小于 1 的 C-S-H 弹性模量为(20.0±2.0) GPa, 而 Ca/Si 比大于 1 的 C-S-H 弹性模量可以达到(31.0±4.0) GPa。同样地, Zhu 等^[7]研究发现, 不同 Ca/Si 比的 C-S-H 在低温环境中的稳定性存在差异。Li 等^[8]观察了不同 Ca/Si 比的 C-S-H 发现: 低 Ca/Si 比的 C-S-H 为锡箔状; 而随着 Ca/Si 比增大, C-S-H 逐渐变为纤维

收稿日期: 2023-05-11。 修订日期: 2023-05-24。

基金项目: 陕西省交通运输厅科研项目(19-19K)。

第一作者: 张紫薇(1995—), 女, 博士研究生。

通信作者: 李国新(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-05-11. Revised date: 2023-05-24.

First author: ZHANG Ziwei (1995—), female, Doctoral candidate.

E-mail: zziwei@xauat.edu.cn

Correspondent author: LI Guoxin (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liguoxin@xauat.edu.cn

状。以上研究表明, Ca/Si 比会显著影响 C-S-H 的力学性能和微观结构, 进而影响 C-S-H 在钙溶蚀过程中的脱钙行为。然而目前对于 C-S-H 的研究主要以力学性能和微观结构为主, 或以 C-S-H 作为晶核研究其对水泥水化过程的影响^[9], 关于 C-S-H 脱钙过程的研究很少。何真等^[10]研究了脱钙对 C-S-H 凝胶结构的影响, 发现钙溶蚀过程会使 C-S-H 凝胶脱钙, 结构发生显著聚合。然而他的研究对象为水泥浆体, 且没有针对 C-S-H 的 Ca/Si 比进行探讨。因此, 研究 C-S-H 的脱钙过程, 探明 Ca/Si 比对 C-S-H 脱钙行为的影响对研究混凝土的钙溶蚀过程具有重要意义, 进而为改善混凝土钙溶蚀现象提供新思路。

通过水热合成法制备了 3 种 Ca/Si 比(0.8、1.2、1.6)的 C-S-H, 通过 X 射线荧光光谱(XRF)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)、²⁹Si 固体核磁共振(²⁹Si MAS NMR)及扫描电子显微镜(SEM), 系统探究了不同 Ca/Si 比的 C-S-H 在溶蚀过程中的脱钙行为, 并通过模型描述了 C-S-H 的脱钙过程。

1 实验

1.1 合成

以 CaO 为钙源, 气相 SiO₂ 为硅源, 通过水热合成法合成 C-S-H^[11-12]。

CaO, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 气相 SiO₂, 原生粒径 12 nm, 赢创特种化学有限公司生产; 使用去离子水进行混合。

将 CaO 和 SiO₂ 分别按照 Ca/Si 比(摩尔比)等于 0.8、1.2 和 1.6 称量, 并按照水固比为 20:1 称取去离子水进行混合, 搅拌 20 min 后将混合物放入水热合成反应釜中进行合成。合成温度为(180±2) °C, 时间为 48 h。反应结束后进行过滤, 并用去离子水和无水乙醇冲洗, 干燥后获得不同 Ca/Si 比的 C-S-H 样品。

1.2 样品脱钙

为了缩短实验周期, 用 6 mol/L NH₄Cl 溶液对样品进行加速溶蚀^[3]。研究证明了 6 mol/L NH₄Cl 溶液不仅可以加速水泥基材料溶蚀, 且短期内得到的物相及微观形貌与常规溶蚀基本相同^[13]。

称取 10 g C-S-H 样品放入 100 mL 6 mol/L NH₄Cl 溶液中进行脱钙。脱钙时间共 24 h, 先在水平振荡器上振荡 16 h [振荡频率为(110±10) 次/min], 再静置 8 h。脱钙完成后, 将样品过滤、洗涤、干燥并密封保存。

1.3 样品表征

用帕纳科 AxiosmaX X 射线荧光光谱仪进行 XRF 分析。其最大激发电压为 60 kV, 最大激发电流为 160 mA。测试所用样品需要经过研磨和干燥处理。

XRD 分析采用 D/MAX-3C Rikagu Advance 衍射仪分析测试。测试条件为: CuK_α, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描角度 5°~90°, 扫描步长 0.02°。样品处理方式与 XRF 测试相同。

采用 PerkinElmer Spectrum Two Fourier 红外光谱仪测试脱钙前后的 C-S-H 样品。测试时, 将 2 mg C-S-H 样品与 200 mg KBr(光谱纯)混合, 研磨压片后在 400 cm⁻¹ 至 4 000 cm⁻¹ 的范围内进行扫描。

²⁹Si MAS NMR 采用 AVANCEIII400 MHz 核磁共振波谱仪测试。室温下使用 4 mm 探针进行扫描, 扫描次数为 2 500 次。样品处理方式与 XRF 测试相同。

用 Gemini SEM 500 场发射扫描电子显微镜观察脱钙前后 C-S-H 的显微形貌。加速电压为 3 kV, 放大倍数为 10 000 倍。将少量样品放入无水乙醇中稀释, 经过超声分散处理后滴在铝板上烘干。测试时用导电胶将铝板粘在样品台上, 喷金后再进行测试。

2 结果与讨论

2.1 XRF 分析

对脱钙前后的 C-S-H 样品进行 XRF 分析, 结果见表 1。由表 1 计算得出, 所合成 C-S-H 的 Ca/Si 比分别为 0.84、1.30 和 1.63, 与设计值基本相近, 均符合 α-C-S-H、β-C-S-H 和 γ-C-S-H 的 Ca/Si 比区间。脱钙后, C-S-H 的 Ca/Si 比分别降低至 0.09、0.23 和 0.23。表明脱钙导致 C-S-H 的 Ca/Si 比严重降低, C-S-H 结构发生改变。

表 1 C-S-H 样品的化学组成
Table 1 Chemical composition of C-S-H

Sample	Mass fraction w/%		Molar ratio of Ca/Si
	CaO	SiO ₂	
0.8	34.80	44.31	0.84
1.2	42.86	35.46	1.30
1.6	46.73	30.65	1.63
0.8-B	6.30	73.51	0.09
1.2-B	14.40	66.02	0.23
1.6-B	14.03	65.91	0.23

2.2 XRD 分析

合成 C-S-H 样品的 XRD 谱如图 1a 所示。在

$2\theta=7^\circ$ 和 17° 附近出现弥散峰, 在 $2\theta=21^\circ$ 、 29° 、 31° 和 50° 附近出现尖锐峰。特征与相关研究^[14–15]的结果相似, 而且没有发现其他相, 表明本研究成功合成了 C-S-H。C-S-H 脱钙后的 XRD 谱如图 1b 所示。除了在 29° 附近存在的尖锐峰外, C-S-H 的其他特征峰基本消失。在 $2\theta=18^\circ$ 到 31° 的位置出现了弥散峰, 说明 C-S-H 脱钙后生成了硅胶。此外, 尽管实验过程中尽量采取了预防碳化的措施, 但还是不可避免地混入 CO_2 , 因此在脱钙后产物中出现了方解石^[16], 而且随着 Ca/Si 比增大方解石衍射峰更加明显, 这是因为高 Ca/Si 比会促进 C-S-H 碳化^[17]。

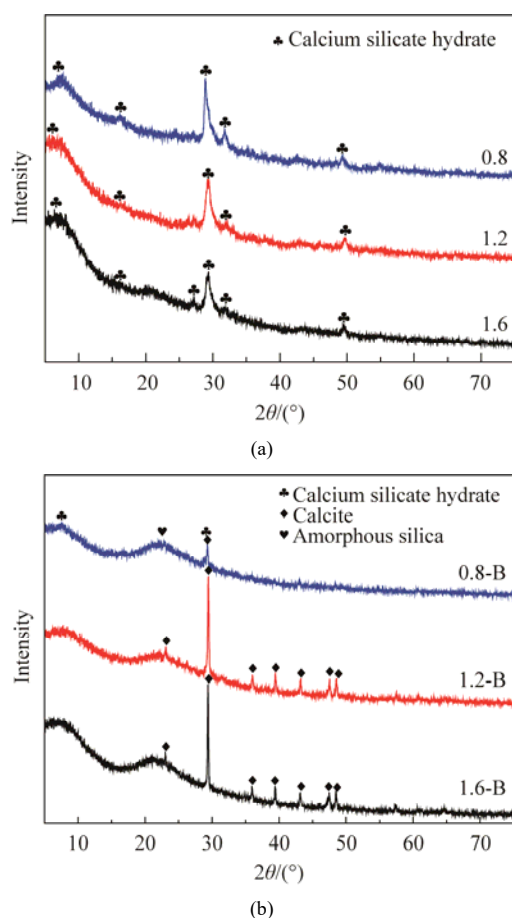


图1 脱钙前后样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples before and after decalcification

2.3 FTIR 分析

C-S-H 脱钙前后的 FTIR 光谱如图 2 所示, 图 2 中重要波段的谱带分析见表 2。从图 2 可以看出, 随着 Ca/Si 比增大, 在 970 cm^{-1} 附近由 $\text{Si—O}(\text{Q}^2)$ 不对称伸缩振动引起的谱带变宽, 且位置向低波数移动, 说明 C-S-H 中的 Si—O—Si 键逐渐转变为 Si—O 键, C-S-H 的聚合度降低。在 $1\,400\sim1\,500\text{ cm}^{-1}$ 位

置的谱带随 Ca/Si 比增大明显变宽, 进一步证实了高 Ca/Si 比会促进 C-S-H 的碳化。脱钙后, C-S-H 的 FTIR 光谱发生明显变化。 970 cm^{-1} 附近的波段在脱钙后几乎消失, 而在 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 附近出现明显谱带, 说明 C-S-H 脱钙后形成了硅胶^[18], 这与 XRD 谱的结果相同。

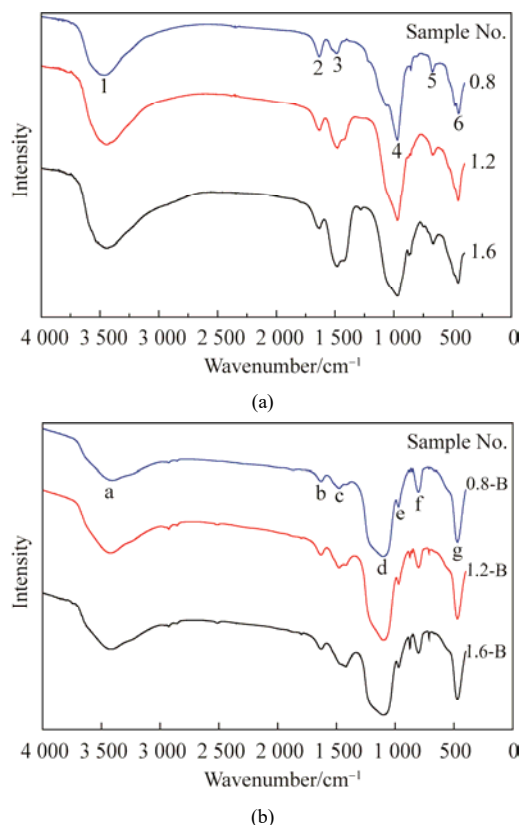


图2 脱钙前后样品的 FTIR 光谱

Fig. 2 FTIR spectra of samples before and after decalcification

2.4 ^{29}Si MAS NMR 分析

图 3 为 C-S-H 的 ^{29}Si MAS NMR 谱, 通过拟合得出各基团的比例见表 3。现有研究确定了 C-S-H 中各基团所对应的 ^{29}Si 化学位移范围: $-76\sim-82$ 为 Q^1 (二聚体或者链末端)、 $-82\sim-88$ 为 Q^2 (长链非末端)、 $-88\sim-98$ 为 Q^3 (层间或长链支链)、 $-98\sim-120$ 为 Q^4 (三维网状结构)^[17]。C-S-H 的平均聚合度(n_c)和平均链长(MCL)分别通过式(1)和式(2)计算^[19–20]。

$$n_c = \frac{\text{Q}^1 + 2\text{Q}^2 + 3\text{Q}^3}{\text{Q}^1 + \text{Q}^2 + \text{Q}^3} \quad (1)$$

$$\text{MCL} = \begin{cases} 2 \left(1 + \frac{\text{Q}^2}{\text{Q}^1} \right) & (\text{Non-crosslinked structure}) \\ 4 \left(1 + \frac{\text{Q}^2 + \text{Q}^3}{\text{Q}^1} \right) & (\text{Crosslinked structure}) \end{cases} \quad (2)$$

从图 3 可知, C-S-H 中只存在 Q^1 和 Q^2 峰, 说明 C-S-H 是非交联的, 不存在架状硅氧四面体结构。随着 Ca/Si 比增大, 二聚体和链末端基团含

量增加, 链中基团含量减少。由式(1)和式(2)计算可得出 C-S-H 的平均聚合度降低, 链长缩短。脱钙后, C-S-H 的平均聚合度明显提高, 分别在-95、

表 2 图 2 中的谱带分析
Table 2 Interpretation of adsorption bands in Fig.2

Band	Wavenumber/cm ⁻¹			Assignment	Band	Wavenumber/cm ⁻¹			Assignment
	0.8	1.2	1.6			0.8-B	1.2-B	1.6-B	
1	3 466.8	3 439.5	3 439.4	ν_3 OH (H ₂ O)	a	3 406.2	3 421.7	3 419.7	ν_3 OH (H ₂ O)
2	1 634.9	1 630.6	1 634.0	δ OH (H ₂ O)	b	1 630.1	1 630.9	1 631.0	δ OH (H ₂ O)
3	1 484.3	1 480.6	1 482.8	ν_3 CO (CO ₃ ²⁻)	c	1 474.9	1 475.2	1 420.2	ν_3 CO (CO ₃ ²⁻)
4	969.8	968.3	968.7	ν Si-O(C-S-H)	d	1 103.6	1 100.1	1 099.5	ν_3 Si-O (silica gel)
5	670.3	663.2	663.2	δ Si-O-Si	e	971.9	970.6	970.5	ν Si-O (C-S-H)
6	451.7	451.6	447.3	δ Si-O (SiO ₄ Td)	f	802.3	801.4	800.8	ν_3 Si-O-Si
					g	471.0	471.1	470.9	δ Si-O (SiO ₄ Td)

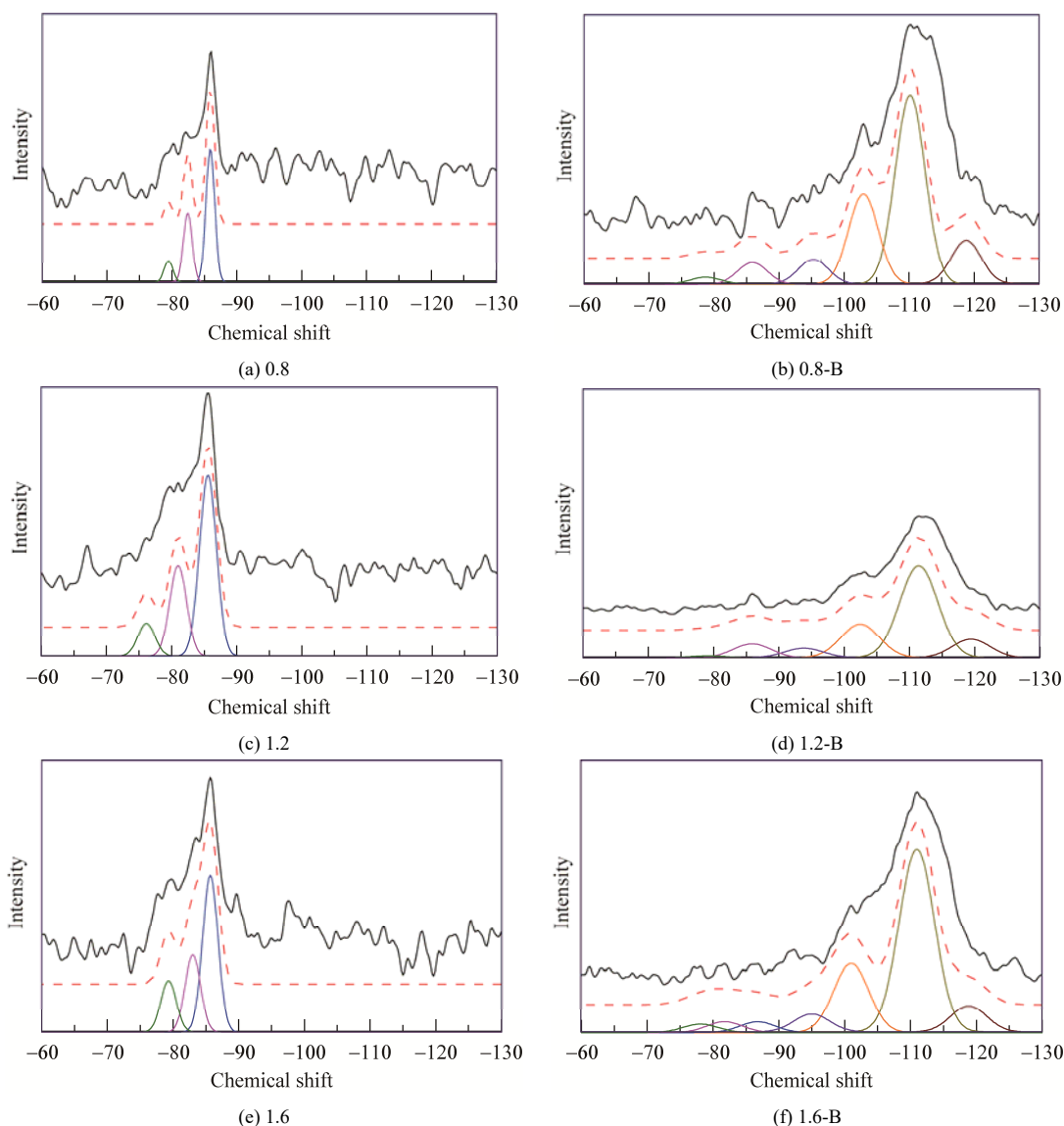


图 3 ^{29}Si MAS NMR 谱(黑色实线为实测谱, 红色虚线为拟合结果; 左为脱钙前, 右为脱钙后)

Fig. 3 ^{29}Si MAS NMR spectra (the black-solid lines are the measured spectra, the red-dashed lines are fitted results; the left is before decalcification, the right is after decalcification)

表 3 ^{29}Si MAS NMR 谱拟合结果Table 3 Deconvolution results of ^{29}Si MAS NMR spectra

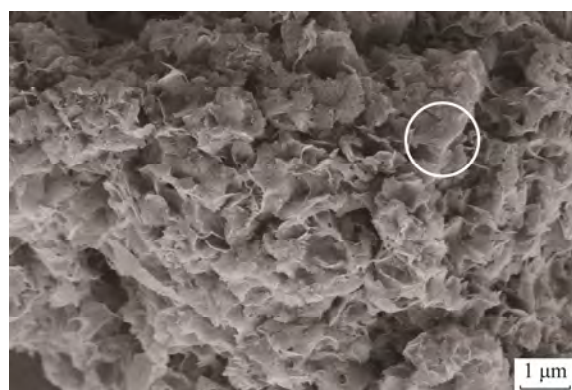
Sample No.	Mass fraction of C-S-H/%				n_c	Mass fraction of silica gel/%	
	Q^1	Q^2_b	Q^2_p	Q^3_c		Q^3_s	Q^4
0.8	9.7	30.8	59.5		1.90		
1.2	10.9	29.8	59.3		1.89		
1.6	18.1	27.1	54.8		1.82		
0.8-B	1.8		5.9	6.6	2.34	24.0	61.7
1.2-B	1.2		8.3	5.6	2.29	20.9	64.0
1.6-B	2.6	3.3	3.3	5.4	2.19	21.3	64.1

-101 和 -111 附近出现 Q^3_c 、 Q^3_s 和 Q^4 ，说明脱钙导致 C-S-H 从非交联结构转变成了交联结构的硅胶。

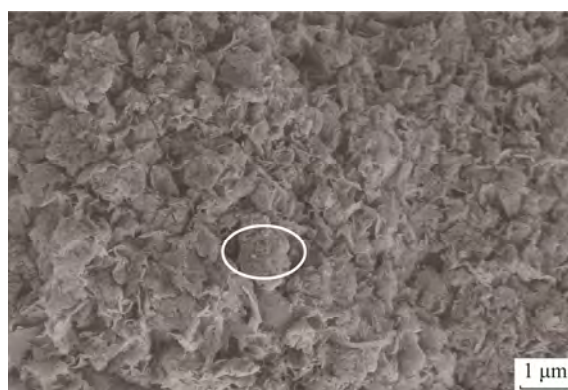
硅胶的聚合度可以通过 Q^3/Q^4 计算^[19]，Ca/Si 比为 0.8 时 C-S-H 脱钙形成硅胶的聚合度最高。

2.5 微观形貌

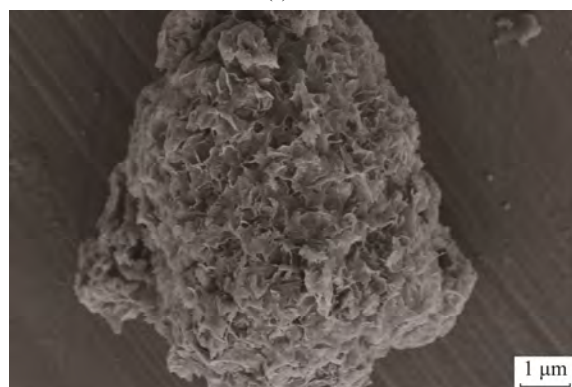
通过 SEM 观察了脱钙前后 C-S-H 的微观形貌如图 4 所示。从图 4 可以看出，不同 Ca/Si 比的 C-S-H 均为不规则的凝胶结构。Ca/Si 比=0.8 时，微观形貌呈层状形态，且在表面附着花瓣状物质。随着 Ca/Si 比增加，C-S-H 的层状形态消失，花瓣状形态明显，并出现蜂窝状孔隙。脱钙后 C-S-H 结构局部变得致密，表面出现大量片状、纤维状、颗粒状物质，可能为微晶碳酸钙^[17]。



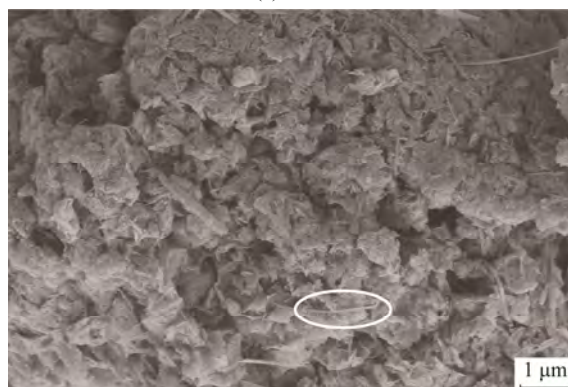
(a) 0.8



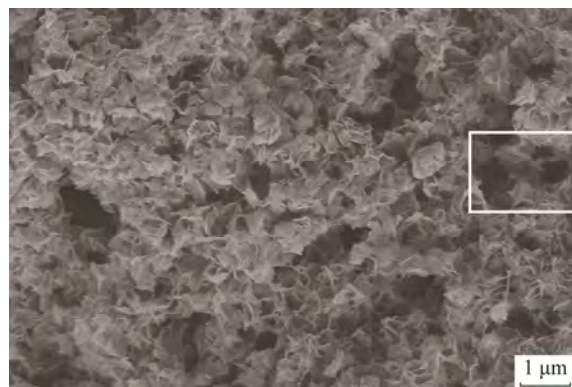
(b) 0.8-B



(c) 1.2



(d) 1.2-B



(e) 1.6



(f) 1.6-B

图 4 C-S-H 微观形貌(左为脱钙前, 右为脱钙后)

Fig. 4 Micromorphologies of C-S-H (the left is before decalcification, the right is after decalcification)

3 脱钙机理

基于 Bonaccorsi^[21]提出的 tobermorite 结构(图 5), 建立 C-S-H 脱钙过程的演化模型如图 6 所示。C-S-H 是一种层状结构, 单层结构呈三明治状, 上下 2 层由硅酸盐链构成, 钙氧多面体形成中间钙氧层, 未构成钙氧层的钙以层间钙的形式存在。在硅酸盐链中, 2 个硅氧四面体通过 1 个桥氧形成二聚体, 2 个二聚体通过 1 个桥硅氧四面体连接成链状结构。理想状态下, Ca/Si 比=0.67 时 C-S-H 结构中不存在层间钙, 所有钙都存在于钙氧主层中^[22]。

相比于 Ca/Si 比等于 1.6, Ca/Si 比等于 0.8 的 C-S-H 聚合度更高, 硅酸盐链更长。Ca/Si 比越高, 桥硅氧四面体越少, 硅酸盐四面体更多以二聚体形式存在, 层间钙的含量更高。脱钙过程中, C-S-H

结构中的层间钙先受影响, 随着层间钙渐渐失去, C-S-H 层间距离缩小, 有利于生成 C-S-H 长链。如果继续脱钙至极限(Ca/Si 比等于 0.67), C-S-H 结构中的层间钙全部脱去, 就会开始从钙氧层中失去钙, 此过程会导致 C-S-H 结构发生解体, 硅酸盐链结合形成三维网状结构, C-S-H 失去其胶凝性能。Ca/Si 比越低, C-S-H 的硅酸盐链越长, 脱钙后形成的硅胶聚合度越高、结构越无序。

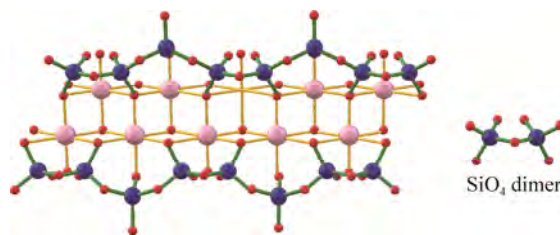


图 5 C-S-H 的结构

Fig. 5 Atomistic structure of C-S-H

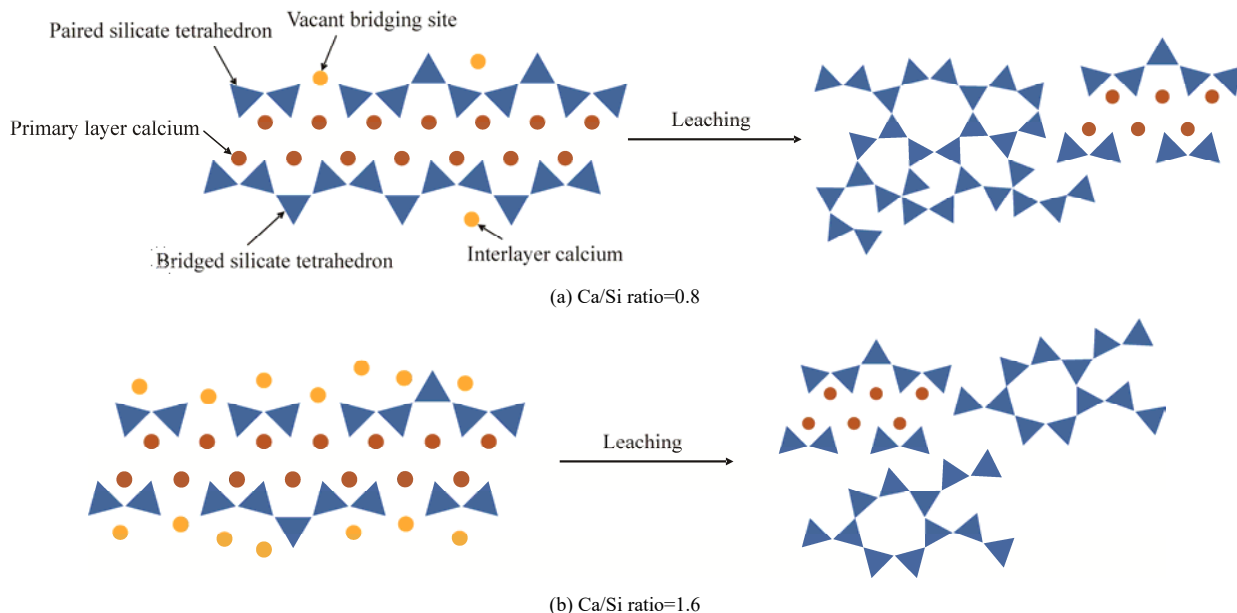


图 6 C-S-H 脱钙过程示意图

Fig. 6 A schematic evolution of the course of C-S-H decalcification

4 结论

- 1) C-S-H 是由不规则团聚体形成的凝胶结构。随着 Ca/Si 比增加, C-S-H 中二聚体和链末端基团的含量增加, 平均聚合度降低, 链长变短。
- 2) C-S-H 脱钙后结构发生解体, 硅酸盐链相互交联, 形成三维网状的硅胶, 导致 C-S-H 失去其胶凝性能。
- 3) Ca/Si 比越低, C-S-H 中的硅酸盐链越长, 脱钙后形成的硅胶聚合度越高、结构越无序。

参考文献:

- [1] YE F, HE B, TIAN C M, et al. Influence of sodium aluminate on calcium leaching of shotcrete in tunnels[J]. Tunn Undergr Space Technol, 2021, 117: 104156.
- [2] ZHANG Z W, LI G X, ZHANG G, et al. Influence of liquid accelerators on shotcrete in Karst area tunnels[J]. Case Stud Constr Mater, 2022, 16: e01002.
- [3] 汤玉娟, 左晓宝, 何绍丽, 等. 矿渣掺量和水胶比对水泥浆体溶蚀特性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11):1579-1587.
TANG Y J, ZUO X B, HE S L, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(11):1579-1587.
- [4] RICHARDSON I G. The nature of the hydration products in hardened cement pastes[J]. Cem Concr Compos, 2000, 22(2): 97-113.

- [5] ROSENQVIST M, BERTRON A, FRIDH K, et al. Concrete alteration due to 55 years of exposure to river water: chemical and mineralogical characterisation[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 92: 110–120.
- [6] KIM J J, FOLEY E M, REDA TAHA M M. Nano-mechanical characterization of synthetic calcium–silicate–hydrate (C–S–H) with varying CaO/SiO₂ mixture ratios[J]. *Cem Concr Compos*, 2013, 36: 65–70.
- [7] ZHU X, QIAN C, HE B, et al. Experimental study on the stability of C–S–H nanostructures with varying bulk CaO/SiO ratios under cryogenic attack[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 135: 106114.
- [8] LI J Q, ZHANG W X, XU K, et al. Fibrillar calcium silicate hydrate seeds from hydrated tricalcium silicate lower cement demand[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 137: 106195.
- [9] 唐芮枫, 崔素萍, 王子明, 等. 钙硅摩尔比对纳米水化硅酸钙晶种早强作用的影响及机理[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(6): 1626–1633.
TANG Ruifeng, CUI Suping, WANG Ziming, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(6): 1626–1633.
- [10] 何真, 王磊, 邵一心, 等. 脱钙对水泥浆体中C–S–H凝胶结构的影响[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(3): 293–298.
HE Zhen, WANG Lei, SHAO Yixin, et al. *J Build Mater(in Chinese)*, 2011, 14(3): 293–298.
- [11] JOHN E, MATSCHEI T, STEPHAN D. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate—A review[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 113: 74–85.
- [12] 侯云芬. 水热合成C–S–H凝胶所用硅质原料的特性研究[J]. *硅酸盐学报*, 2000, 28(2): 111–115.
HOU Yunfen. *J Chin Ceram Soc*, 2000, 28(2): 111–115.
- [13] 何绍丽. 软水条件下矿物掺合料混凝土溶蚀性能的实验研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
HE Shaoli. Experimental study on dissolution performance of mineral admixture concrete under soft water condition(in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [14] RICHARDSON I G. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C–S–H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1733–1777.
- [15] KAPELUSZNA E, KOTWICA Ł, RÓŻYCKA A, et al. Incorporation of Al in C–A–S–H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 155: 643–653.
- [16] LIU L, SUN C, GENG G Q, et al. Influence of decalcification on structural and mechanical properties of synthetic calcium silicate hydrate (C–S–H)[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 123: 105793.
- [17] LIU X, FENG P, CAI Y X, et al. Carbonation behavior of calcium silicate hydrate (C–S–H): its potential for CO₂ capture[J]. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134243.
- [18] CHEN J J, THOMAS J J, TAYLOR H F W, et al. Solubility and structure of calcium silicate hydrate[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1499–1519.
- [19] MYERS R J, L'HÔPITAL E, PROVIS J L, et al. Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 68: 83–93.
- [20] HE Y J, ZHAO X G, LU L N, et al. Effect of C/S ratio on morphology and structure of hydrothermally synthesized calcium silicate hydrate[J]. *J Wuhan Univ Technol -Mat Sci Edit*, 2011, 26(4): 770–773.
- [21] 李博, 陈伟. C–S–H凝胶分子结构研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(8): 1095–1100.
LI Bo, CHEN Wei. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(8): 1095–1100.
- [22] RICHARDSON I G, GROVES G W. Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C–S–H) gel in hardened tricalcium silicate pastes[J]. *Cem Concr Res*, 1992, 22(6): 1001–1010.