

不同晶型碳酸钙对水泥浆体微观结构和性能演变的影响

杨慧慧^{1,2,3}, 张 健^{1,2,3}, 汪 越^{1,2,3}, 毛宇光^{1,2,3}, 胡 翔^{1,2,3}, 史才军^{1,2,3}

(1. 湖南大学, 绿色先进土木工程材料及应用技术湖南省重点实验室, 长沙 410082;

2. 湖南大学, 湖南省绿色与先进土木工程材料国际创新合作中心, 长沙 410082;

3. 湖南大学, 建筑安全与节能教育部重点实验室, 长沙 410082)

摘 要: 研究了方解石和文石对水泥浆体微观结构和性能演变的作用机理。通过计算方解石和文石在水泥浆体中的填充效应、稀释效应、成核效应及化学效应, 探究不同碳酸钙晶型对水泥浆体力学性能及微观结构演变的影响。结果表明: 掺入适量的方解石或文石均可以促进水泥早期水化产物的生长和沉淀, 水泥浆体早期抗压强度提高, 此时碳酸钙的填充效应和成核效应发挥主要作用。水化 7 d 后, 方解石或文石与铝相的反应程度提高, 碳铝酸钙含量增多、水泥浆体孔隙率降低, 化学效应的影响逐渐增加。文石相比于方解石, 对于试件劈裂抗拉强度的提高主要与化学效应有关, 反应产生的碳铝酸钙使文石与基体的粘结更加紧密。文石掺量 20%~30%(质量分数), 矿粉掺量 5%~15%时, 化学效应占比 15%~21%, 试件劈裂抗拉强度最多可提高 39%。

关键词: 碳酸钙; 方解石; 文石; 水泥浆体; 力学性能; 微观结构

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)2-0349-18

网络出版时间: 2024-08-06



碳酸钙粉作为矿物掺合料应用于水泥基材料中, 可以减少熟料煅烧和化石燃料燃烧过程中的 CO₂ 排放, 为水泥工艺的可持续发展提供了低碳途径^[1]。微米和纳米级的碳酸钙粉末可以有效填充孔隙、细化孔径^[2-3], 同时可以加速和增强水泥中硅酸盐矿物的水化, 促进水泥早期水化产物的生成和沉淀^[4]。另一方面, 碳酸钙可以与水泥中的铝酸盐相反应形成碳铝酸钙, 增加水化产物体积、优化浆体孔结构, 进而改善水泥基材料的力学性能^[5-6]。

碳酸钙有方解石、文石和球霏石 3 种晶型。由于球霏石在自然状态下难以稳定存在, 碳酸钙主要以方解石和文石的形式存在^[7-8]。其中方解石通常为立方体形态, 文石为针状或纤维状形态, 具有较大的长径比, 又被称为文石晶须^[9]。此外, 方解石与文石的密度^[10]、刚度^[11]和晶体结构^[12]也有所区别, 因此方解石和文石型碳酸钙对水泥基材料力学性能及微观结构演变的影响不同。相比于文石, 方解石的解理面微观结构与 C-S-H 的微观结构更接近, 有利于水泥水

化相成核和表面生长^[10], 对水泥基材料早期抗压强度的提升作用显著^[13]。文石具有针状或纤维状形貌, 可以在水泥基材料中发挥桥接裂缝、转移荷载的作用, 可被用作水泥基复合材料的增强增韧材料^[14]。Wu 等^[15]将 Mg(OH)₂ 加入水泥基材料中促进碳化过程中文石的形成, 结果表明, 由于纤维状文石的形成, 3 d 时试件的抗折强度提高 10.6%~22.7%, 28 d 时抗折强度提高了 23.8%~45.5%。Cao 等^[16]在水泥净浆中加入 2%~3%纤维状文石后, 水泥净浆 28 d 的劈裂抗拉强度和冲击强度分别提高了 36%和 39%, 表明纤维状文石显著提高了水泥浆体的韧性。

硅酸盐水泥中铝相含量较少, 碳酸钙的反应程度低, 化学效应常被忽略。为了阐明不同晶型碳酸钙对水泥浆体微观结构和力学性能的影响, 使用实验室制备的高纯度方解石和文石作为原材料, 并复掺铝相丰富的矿粉作为掺合料用来提高碳酸钙的反应活性和反应程度, 计算方解石和文石型碳酸钙的成核效应、稀释效应、化学效应及填充效应, 探究

收稿日期: 2024-03-13。 修订日期: 2024-04-29。

基金项目: 国家自然科学基金(52078204)。

第一作者: 杨慧慧(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 史才军(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-03-13. Revised date: 2024-04-29.

First author: YANG Huihui (1999—), female, Master candidate.

E-mail: Yanghuihui@hnu.edu.cn

Corresponding author: SHI Caijun (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cshi@hnu.edu.cn

方解石和文石型碳酸钙对水泥浆体力学性能及微观结构的作用机理。

1 实验

1.1 原材料

所用水泥(P·I 42.5)和矿粉的化学组成由 X 射线荧光分析测得, 见表 1。水泥、矿粉、方解石和文石的粒径分布由激光粒度仪测得, 见图 1。方解石

和文石的制备过程见 1.2。

1.2 方解石和文石的制备

1.2.1 方解石 利用碳化法制备方解石。配置 0.2 mol/L 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液 400 mL, 在室温条件下以 1.5 L/min 的速率将 CO_2 通入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液中, 搅拌速率为 300 r/min。碳化过程中对体系 pH 值进行监测, 当 pH 值降至 7 时, 停止通气并终止反应, 将得到的沉淀进行抽滤、洗涤及烘干, 即得到制备的方解石。

表 1 水泥和矿粉的化学组成

Table 1 Chemical compositions of cement and slag

w/%

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	LOI
Cement	20.96	4.13	3.03	62.32	2.90	2.38	0.56	0.85	2.14
Slag	31.90	15.85	0.37	38.31	8.94	1.94	0.52	0.44	1.62

LOI is loss on ignition. w is mass fraction.

1.2.2 文石 文石制备过程参考文献[17–18], MgCl_2 为晶型控制剂, 利用碳化法制备文石。配置 0.2 mol/L 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液 400 mL, 称取适量 MgCl_2 加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液中, 充分搅拌并加热到 80 °C。其中 MgCl_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的摩尔比为 2, 搅拌速率为 300 r/min。以 100 mL/min 的流速通入 CO_2 气体至烧杯底部, 碳化过程中对体系 pH 值进行监测, 当 pH 值降至 7 时, 停止通气并终止反应。将反应后的物质静置分层, MgCl_2 主要在溶液中, CaCO_3 主要沉淀在烧杯底部。随后, 对沉淀进行抽滤、洗涤、烘干, 即得到制备的文石。

对照制备的文石 XRD 谱和文石型碳酸钙标准卡片(COD 98-005-6090), 发现试样中有文石相和方解石相 2 种成分, 利用式(1)计算文石的纯度^[19]。计算结果表明制备的文石中含有 95% 的文石晶须, 其余 5% 为方解石。

$$y = 1 - \frac{1}{1 + 3.9 I_a / I_c} \quad (1)$$

式中: y 为文石相碳酸钙晶须的质量分数(w, %); I_a 为 XRD 谱中文石相最强峰的积分强度; I_c 为 XRD 谱中方解石相最强峰的积分强度。

1.3 组成设计

采用单一质心设计法对水泥浆体中原材料的相对组分设计优化, 样品组成设计见表 2, 组成分布见图 3。将试验结果绘制成等值线图, 以评估各组分以及组分之间的协同作用对水泥浆体性能的影响^[20–21]。最后, 采用 3 次多项式模型回归原材料与相应性能之间的关系^[22–23], 如式(2)所示。

$$Y_{(x_1, x_2, x_3)} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (2)$$

其中: Y 为因变量, 表示水泥浆体的性能; β_1 、 β_2 和 β_3 分别为水泥、文石(方解石)和矿粉的作用系数; β_{12} 、 β_{13} 、 β_{23} 和 β_{123} 是原料之间的相互作用系数。 x_1 、 x_2 、 x_3 分别为水泥、文石(方解石)和矿粉的质量占比。

根据表 2 的组成设计制备净浆试块, 水胶比为 0.4, 称量原材料加入净浆搅拌机中慢速搅拌 1 min, 随后加水搅拌, 搅拌均匀后倒入模具成型, 试件表面用聚酯薄膜覆盖, 24 h 后拆模。拆模后将试块移至标准养护室养护[温度(20±1) °C, 相对湿度≥96%]。关于水泥净浆试样的名称, C 代表水泥–方解石–矿粉三元体系, A 代表水泥–文石–矿粉三元体系。

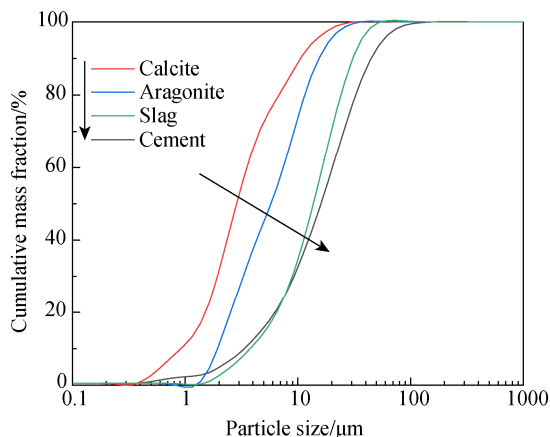


图 1 原材料的粒径分布曲线

Fig. 1 Particle size distribution curve of raw materials

1.2.3 测定材料纯度 用 XRD 和 TG 对制备的方解石和文石进行物相检测和纯度分析, 如图 2 所示。将制备的方解石 XRD 谱和方解石型碳酸钙标准卡片(COD 96-900-7688)对比, 方解石的衍射峰与特征峰完全吻合; 结合 TG–DTG 进行分析, 样品质量损失主要发生在 600~840 °C 之间, 与方解石的质量损失特征完全吻合, 说明制备的方解石纯度为 100%。

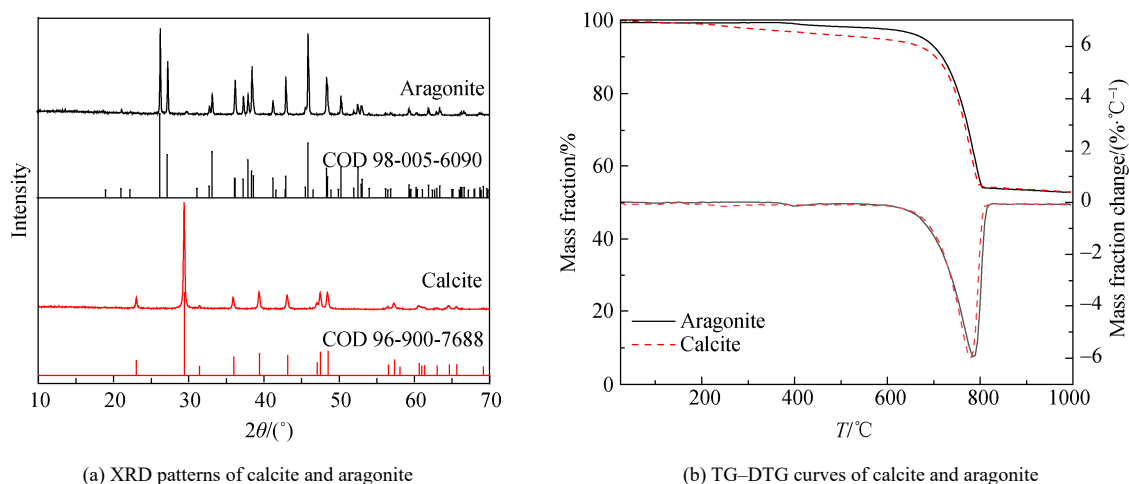


图 2 方解石和文石的物相组成
Fig. 2 Phase composition of calcite and aragonite

表 2 水泥浆体组成设计

Paste	Cement	Calcite/Aragonite	Slag
C1/A1	100	0	0
C2/A2	50	50	0
C3/A3	50	0	50
C4/A4	75	25	0
C5/A5	75	0	25
C6/A6	50	25	25
C7/A7	66.6	16.7	16.7

1.4 测试方法

1.4.1 抗压强度 采用 TYA-300B 型压力试验机测定试样在 3、7、28、90 d 的抗压强度。试样尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm, 实验加载速率为 0.6 kN/s。为减少实验误差, 抗压强度试验结果取同一龄期 3 个试样的平均值。

1.4.2 劈裂抗拉强度 采用 SANS 万能试验机测定试样在 3、7、28、90 d 的劈裂抗拉强度。试样尺寸为 $\phi 20 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$, 实验加载速率为 0.1 mm/min。为减少实验误差, 劈裂抗拉强度试验结果取同一龄期 3 个试样的平均值。

1.4.3 X 射线衍射分析 将水泥浆体粉末浸泡在乙醇中 24 h 终止水化, 在 40 °C 真空干燥箱中持续干燥 48 h, 研磨并过 300 目筛, 制备粉末样品。采用 X 射线衍射仪(XRD 日本理学 Mini Flex 型)进行测试, 在样品粉末中掺入 20%(质量分数)TiO₂ 作为内标物, 扫描范围为 5°~70°(2 θ), 扫描速率为 2 (°)/min。采用 High Score 软件结合 Rietveld 精修对测试结果进行定量分析, 为保证分析结果的准确性, 拟合优度限制在 3.0 以下。

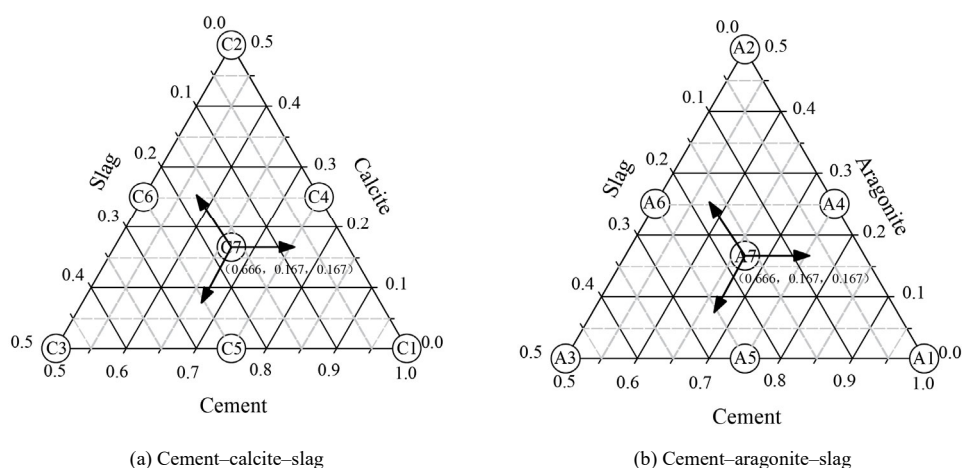


图 3 三元净浆体系的组成设计
Fig. 3 Composition design of ternary paste systems

1.4.4 热重分析 粉末样品的制备同 1.4.3 所示, 采用综合同步热分析仪(TG Netzsch STA 409PC 型)

对样品进行测试。温度范围为 25~1000 °C, 升温速率为 10 °C/min。由样品在加热过程中发生的质量损

失得到热重曲线(TG)和微分曲线(DTG)。

1.4.5 孔结构分析 采用低场时域核磁共振分析仪(NMR, MAG-MED-PM1030 型)表征试样的孔结构。试样尺寸为 $\phi 25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$, 使用真空保水仪进行保水后再进行孔结构测试。使用 30 mm 探针测量 Carr-Purcel-Meiboom-Gill 脉冲序列, 以确定 T2 弛豫时间。扫描次数为 64 次, 循环延迟为 7 s, 采样间隔为 0.08 ms。运用拉普拉斯逆变换算法对弛豫测量数据进行分析。

2 结果

2.1 抗压强度

水泥浆体水化不同龄期的抗压强度如表 3 所示。图 4 采用等值线图表示水泥浆体水化不同龄期抗压强度与胶凝材料组分的关系。3 d 时, 方解石掺量在 10%~23%(质量分数), 矿粉掺量在 0%~10%, 该范围内试件的强度高于 34.3 MPa; 文石掺量在 10%~25%, 矿粉掺量在 0~10%, 该范围内试件的强度高于 33.3 MPa, 均高于纯水泥试件的强度。这一现象归因于碳酸钙的掺入能够提供更多的成核位

点, 有利于基体早期强度的提高^[24]。然而当方解石或文石的掺量超过 30%时, 试件的抗压强度开始显著降低。7 d 时, 同掺量下方解石试件的抗压强度显著高于文石试件。90 d 时, 方解石的掺量在 11%以内, 矿粉的掺量在 10%以内, 试件的抗压强度显著增加, 该范围内试件的强度高于 62.2 MPa, 与纯水泥试件的强度接近。文石的掺量在 12%以内, 矿粉的掺量在 10%以内, 试件的抗压强度也显著提升。随着水化龄期的增加, 矿粉的火山灰活性以及碳酸钙的反应程度逐渐增大, 反应产物增多, 提高了试件的抗压强度。

表 4 为水泥浆体抗压强度组成因素的影响系数。3 d 时, 方解石体系中 $x_2 = -57.1 + 138.4x_1 + 434.6x_3 - 590.7x_1x_3$ 文石体系中 $x_2 = -45.7 + 116.6x_1 + 366.4x_3 - 481.5x_1x_3$ 。根据 x_1 和 x_2 的范围可以估算出当水泥掺量较大时, x_2 为正值, 即碳酸钙的适量掺入可以提高水泥浆体水化早期的抗压强度。水化 7 d 后, β_{123} 由负值变为正值, 且数值最大, 表明碳酸钙和矿粉复掺对水泥浆体抗压强度有显著的正向协同作用。

表 3 水泥浆体水化不同龄期的抗压强度

Table 3 Compressive strength of cement pastes at different hydration ages

MPa

Curing ages	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
3 d	31.9	22.0	21.4	35.6	33.2	30.4	32.9	31.9	21.5	21.4	33.8	33.2	29.3	32.2
7 d	46.9	28.2	35.3	44.4	36.4	41.5	40.3	46.9	25.6	35.3	39.2	36.4	36.7	37.1
28 d	60.1	39.3	49.5	47.8	53.1	48.2	54.1	60.1	38.1	49.5	44.9	53.1	47.9	55.3
90 d	66.3	45.6	53.2	56.8	57.2	55.9	58.4	66.3	46.2	53.2	55.2	57.2	54.8	59.5

表 4 水泥浆体抗压强度的影响系数

Table 4 Influence coefficients on the compressive strength of cement pastes

Sample	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}
C-3 d	31.9	-57.1	-41.5	138.4	104.8	434.6	-590.7
C-7 d	46.9	-33.2	61.3	93.2	-75.6	319.8	-355.2
C-28 d	60.1	33.7	52.5	-30.4	-27.2	-415.1	951.8
C-90 d	66.3	18.1	60.5	13.6	-42.4	-39.7	290.6
A-3 d	31.9	-45.7	-41.5	113.6	104.8	366.4	-481.5
A-7 d	46.9	-19.3	61.3	47.2	-75.6	185.1	-170.3
A-28 d	60.1	49.7	52.5	-67.2	-27.2	-680.9	1493.2
A-90 d	66.3	34.5	60.5	-16.8	-42.4	-312.4	788.1

2.2 劈裂抗拉强度

水泥浆体水化不同龄期的劈裂抗拉强度如表 5 所示。图 5 采用等值线图表示水泥浆体水化不同龄期劈裂抗拉强度与胶凝材料组分的关系。3 d 时, 试件劈裂抗拉强度与水泥掺量正相关, 纯水泥试件的劈裂抗拉强度最高。7 d 时文石的掺入对

水泥浆体劈裂抗拉强度的增强作用逐渐表现出来, 同掺量下文石体系的劈裂抗拉强度显著高于方解石。28 d 时, 文石掺量在 20%~27%, 矿粉的掺量在 5%~15%, 试件的劈裂抗拉强度高于 4.26 MPa。90 d 时, 文石掺量在 20%~30%, 矿粉掺量在 5%~15%, 试件的劈裂抗拉强度高于 5.16 MPa,

比纯水泥试件强度最多提高 39%。随着水化龄期的增加, 水化产物含量逐渐增多, 改善了文石与硬化水泥浆体的界面性能, 使水泥浆体结构更加致密, 文石的增韧效果增强^[25]。

表 6 为水泥浆体劈裂抗拉强度组成因素的影响系数。水化 3 d 后, 文石体系中 β_{12} 、 β_{23} 、 β_{123} 数值

显著高于方解石, 表明文石对劈裂抗拉强度的影响更大。这是由于文石具有纤维状形貌, 更有利于水泥浆体劈裂抗拉强度的提高。随着水化龄期的增加, 文石体系中 β_{12} 和 β_{123} 的数值逐渐增大, 且高于其他影响系数, 表明水化后期文石对于劈裂抗拉强度的提升作用愈发显著。

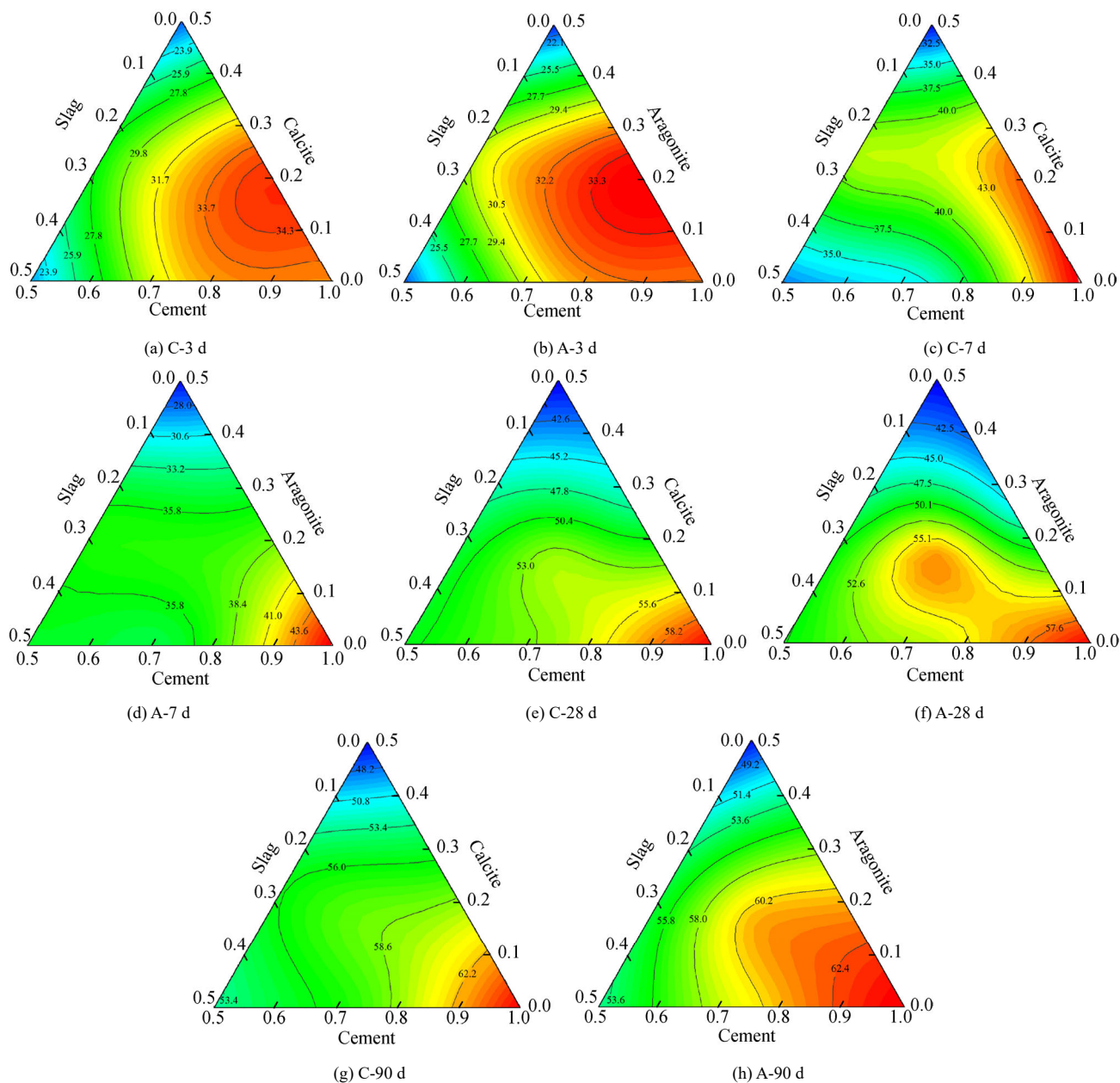


图 4 水泥-方解石-矿粉和水泥-文石-矿粉体系水化不同龄期的抗压强度

Fig. 4 Compressive strength of cement-calcite-slag and cement-aragonite-slag system at different ages

表 5 水泥浆体水化不同龄期的劈裂抗拉强度

Table 5 Splitting tensile strength of cement pastes at different hydration ages

Curing ages	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
3 d	2.50	1.13	1.43	1.83	1.36	1.68	2.17	2.50	1.60	1.43	1.94	1.36	1.83	2.22
7 d	2.76	1.83	2.04	2.28	2.45	2.25	2.49	2.76	2.32	2.04	2.78	2.45	2.74	2.86
28 d	3.34	2.24	2.84	2.85	3.07	2.72	3.02	3.34	3.06	2.84	4.26	3.07	4.13	4.24
90 d	3.69	2.65	3.16	3.36	3.41	3.24	3.51	3.69	3.73	3.16	5.17	3.41	5.04	5.20

表 6 水泥浆体劈裂抗拉强度的影响系数

Table 6 Influence coefficients on the splitting tensile strength of cement pastes

Sample	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}
C-3 d	2.5	-0.4	5.2	0.2	-9.70	-55.2	123.1
C-7 d	2.8	0.9	1.1	-0.1	0.50	-8.1	27.1
C-28 d	3.3	0.6	2.5	1.1	-0.30	-9.8	25.5
C-90 d	3.7	0.3	2.6	3.5	0.23	-7.5	25.5
A-3 d	2.5	1.6	5.2	-1.8	-9.70	-54.9	129.9
A-7 d	2.8	-0.1	1.1	4.0	0.50	-3.1	35.6
A-28 d	3.3	-5.7	2.5	17.0	-0.30	2.2	37.5
A-90 d	3.7	-7.7	3.6	24.1	0.23	3.6	63.9

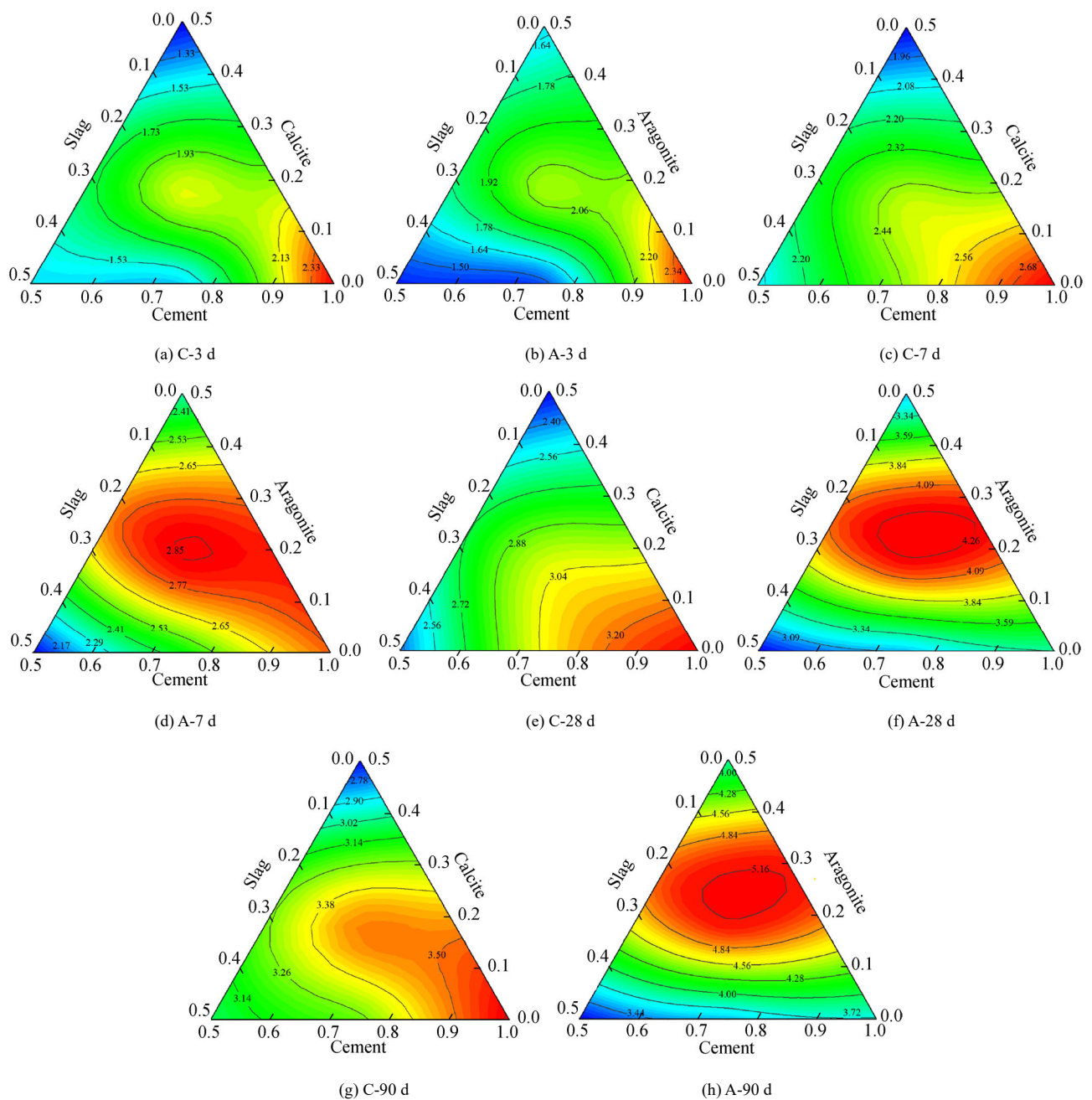


图 5 水泥-方解石-矿粉和水泥-文石-矿粉体系不同龄期劈裂抗拉强度

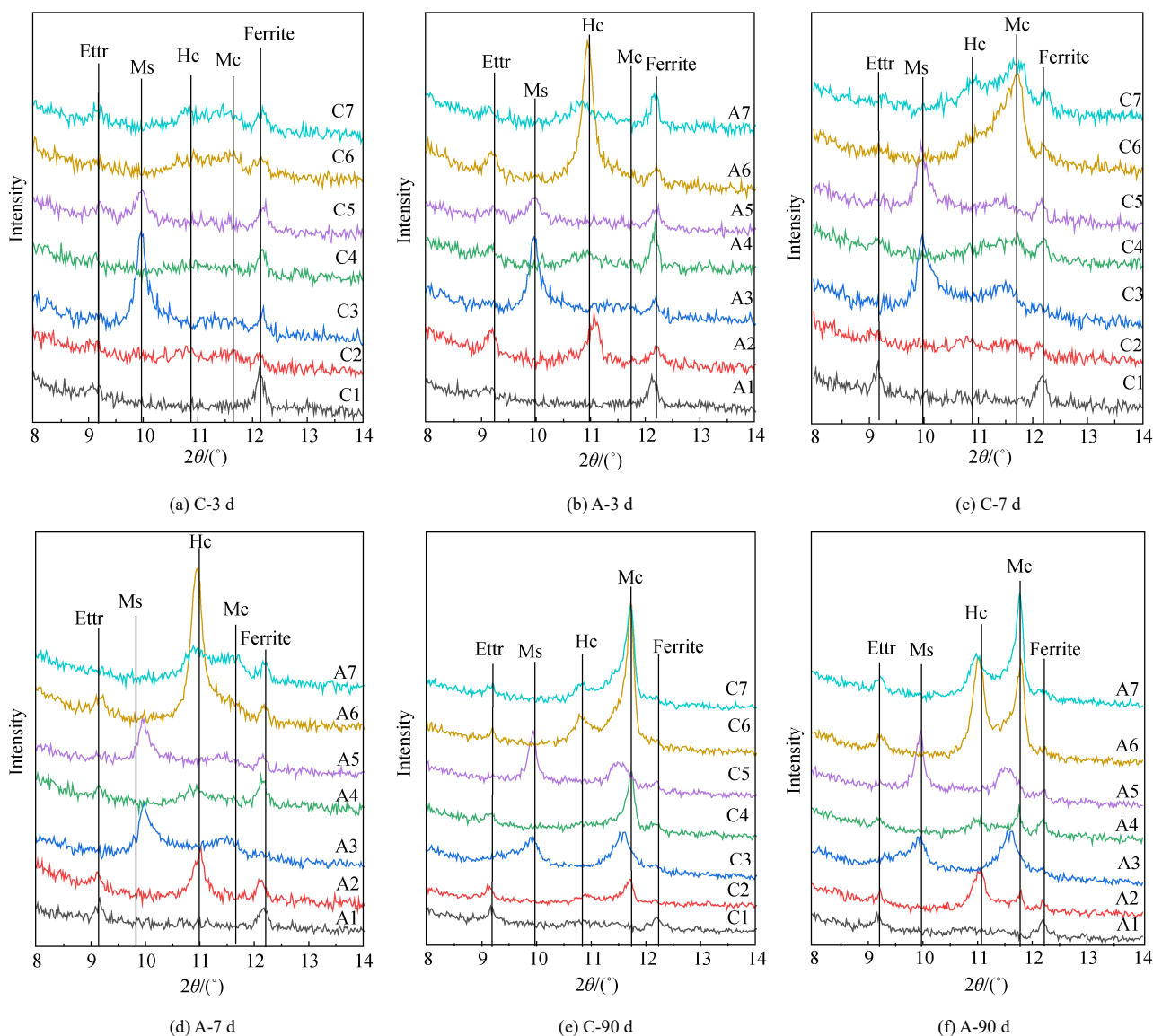
Fig. 5 Splitting tensile strength of cement-calcite-slag and cement-aragonite-slag systems at different ages

2.3 XRD 分析

图 6 为水泥-方解石-矿粉和水泥-文石-矿粉三元体系水化不同龄期的 XRD 谱。从图 6 可见, 3 d 时掺入方解石或文石的试件中出现了半碳铝酸钙(Hc)的衍射峰, 表明水化初期碳酸钙已经开始溶解并与铝相发生反应。由表 7 可知, 同掺量下文石试件中 Hc 的含量显著高于方解石, 表明水化初期文石的反应活性高于方解石。7 d 后, 方解石或文石与矿粉复掺体系中碳铝酸钙的含量显著增加; 90 d 时复掺体系中仍能清晰观察到钙矾石(Aft)的衍射峰。这一现象归因于矿粉提供的活性 Al_2O_3 能够促进 CaCO_3 参加反应, 增加碳铝酸钙的生成量, 并且 CO_3^{2-} 能够取代硫铝酸钙中的 SO_4^{2-} , 使得体系内 Aft

能长时间在水泥浆体中稳定存在^[26]。

研究表明水化过程中 Hc 和 Mc 之间存在转化关系, 当 CO_3^{2-} 含量比较低时, 首先生成 Hc, 随着反应时间的增长, 体系中的 CO_3^{2-} 逐渐溶解, Hc 逐渐转化成 Mc^[27]。然而在方解石或文石与矿粉复掺体系中 Hc 的衍射峰没有减弱。有文献^[28]指出当体系中存在较充足的铝相时, CaCO_3 的反应仍然会受其较低溶解度限制, Hc 在较长反应时间内可以稳定存在。在文石掺量较高的试件中, Hc 的衍射峰逐渐增强, 与方解石体系中 Hc 衍射峰逐渐减弱的现象相反。这可能是由于在水化后期文石溶解速率较低, CO_3^{2-} 浓度低, 有利于 Hc 的生成和稳定存在^[27]。



Ettr is ettringite. Ms is single sulfur hydrated calcium sulfoaluminate. Hc is half carbon calcium aluminate. Mc is single carbon calcium aluminate. Ferrite is tetracalcium ferroaluminate.

图 6 水泥-方解石-矿粉和水泥-文石-矿粉体系水化不同龄期的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of cement-calcite-slag and cement-aragonite-slag systems at different ages

表 7 水泥浆体水化不同龄期 Hc 和 Mc 的含量

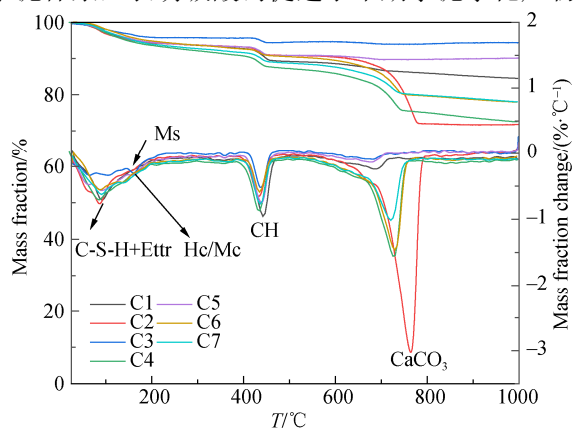
Table 7 Content of Hc and Mc in cement pastes at different hydration ages

Sample No.	Mix proportions/%			Mass fraction of Hc/%				Mass fraction of Mc/%			
	Cement	CaCO ₃	Slag	3 d	7 d	28 d	90 d	3 d	7 d	28 d	90 d
C2	50	50	0	0.4	1.1	1.5	1.0	0	1.3	2.6	3.6
C4	75	25	0	0.3	0.7	1.4	0.8	0	0.8	1.7	2.4
C6	50	25	25	0.9	2.2	2.8	3.5	0.2	3.4	7.2	11.2
C7	66.6	16.7	16.7	0.8	2	2.6	3.2	0.3	2.4	5.9	9.8
A2	50	50	0	1.6	2.8	3.2	3.5	0	0.8	1.8	2.5
A4	75	25	0	0.7	1.2	2.4	2.6	0	0.6	1.3	2.0
A6	50	25	25	3.2	3.6	4.2	5.2	0	1.6	6.6	9.3
A7	66.6	16.7	16.7	2.2	2.8	3.4	3.7	0	1.2	4.2	7.8

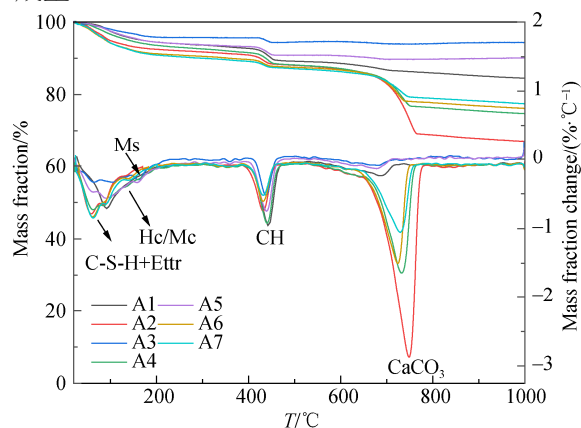
2.4 热重分析

图 7 为水泥–方解石–矿粉和水泥–文石–矿粉体系水化不同龄期的 TG–DTG 曲线。试件的 TG 曲线存在 3 个明显的下降段：30~250 °C 之间的质量损失为浆体内部的物理结合水和部分化学结合水的分解，其中 160~200 °C 之间的质量损失重主要与碳铝酸盐的分解有关^[29]；400~470 °C 为 Ca(OH)₂ 的分解；600~840 °C 为 CaCO₃ 的分解^[30]。3 d 时，掺入方解石或文石的试件在 250 °C 内的质量损失量显著高于纯水泥体系，表明碳酸钙促进了早期水泥水化产物

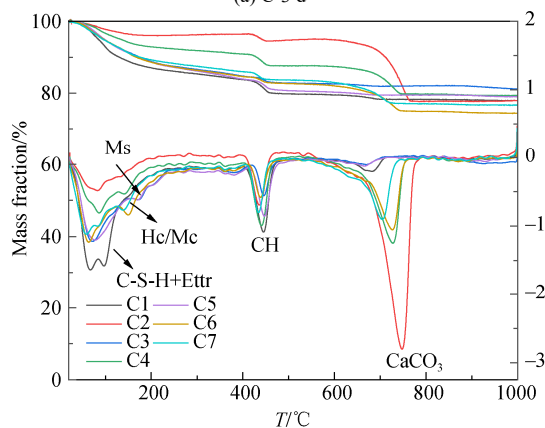
的生成；另外还可以观察到掺入文石和方解石的试件中出现了碳铝酸钙的分解峰，表明水化初期碳酸钙已经开始与铝相发生反应，与 XRD 测得的结果一致。随着水化龄期的增加，方解石或文石与矿粉复掺的体系中，碳铝酸钙的分解峰显著增强，Ca(OH)₂ 和 CaCO₃ 的失重峰减弱。这是由于矿粉的火山灰反应以及半碳铝酸钙的生成会消耗体系中的 Ca(OH)₂^[31]，且碳酸钙和矿粉有良好的协同作用，促进了碳酸钙与铝相的反应，增加了碳铝酸钙的生成量。



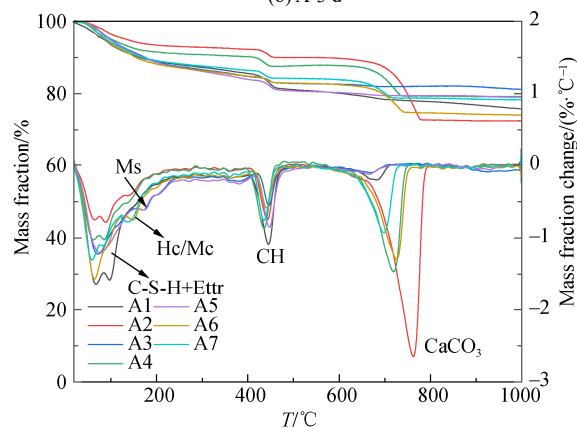
(a) C-3 d



(b) A-3 d



(c) C-90 d



(d) A-90 d

图 7 水泥–方解石–矿粉和水泥–文石–矿粉体系水化不同龄期的 TG–DTG

Fig. 7 TG–DTG curves of cement–calcite–slag and cement–aragonite–slag systems at different hydration ages

为进一步分析水泥浆体的水化程度及碳酸钙的反应量, 根据各试件在 TG 测试中 400~470 °C 的质量损失量计算 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量, 如式(3); 在 600~840 °C 的失重量计算 CaCO_3 的含量, 如式(4)~式(5)。图 8 和图 9 将 TG 测试结果与 XRD 进行比较, 结果表明两种方法测得的数据接近, 具有较高的可靠性。TG 测试结果用于后续计算。

$$w_{\text{Ca}(\text{OH})_2}(\%) = w_{400-470^\circ\text{C}}(\%) \times \frac{74}{18} \quad (3)$$

$$w_{\text{CO}_2}(\%) = w_{600-840^\circ\text{C}}(\%) \times 100\% \quad (4)$$

$$w_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{w_{\text{CO}_2}(\%)}{w_{1000^\circ\text{C}}(\%) + m_0 \times \frac{44}{100}} \times \frac{100}{44} \quad (5)$$

图 8 为水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量。3 d 时掺入

25% 的方解石或文石试件中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量与纯水泥试件接近。随着水化龄期的增加, 水泥水化速率逐渐减慢, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量增加速率逐渐放缓。水化后期矿粉的火山灰效应逐渐增强, 矿粉中的铝相逐渐被释放, 进一步促进碳酸钙的化学反应。由于矿粉或碳酸钙的化学反应会消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 方解石或文石与矿粉复掺试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量显著降低。

图 9 为水泥浆体中 CaCO_3 的含量。3 d 时方解石或文石的消耗量随着掺量的增加而增大。随着水化龄期的增加, 方解石或文石与矿粉复掺体系中碳酸钙的消耗速率显著加快, 这与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的变化趋势相吻合。相比于方解石或文石单掺时, 90 d 时复掺试样中方解石或文石参与化学反应的比例显著提高。

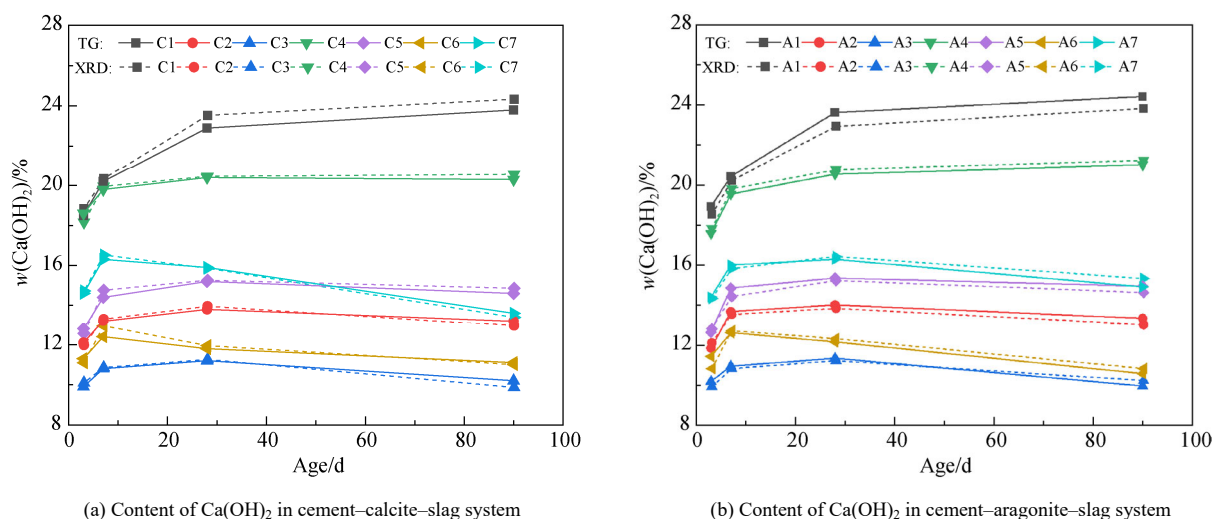


图 8 水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量
Fig. 8 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content in cement pastes

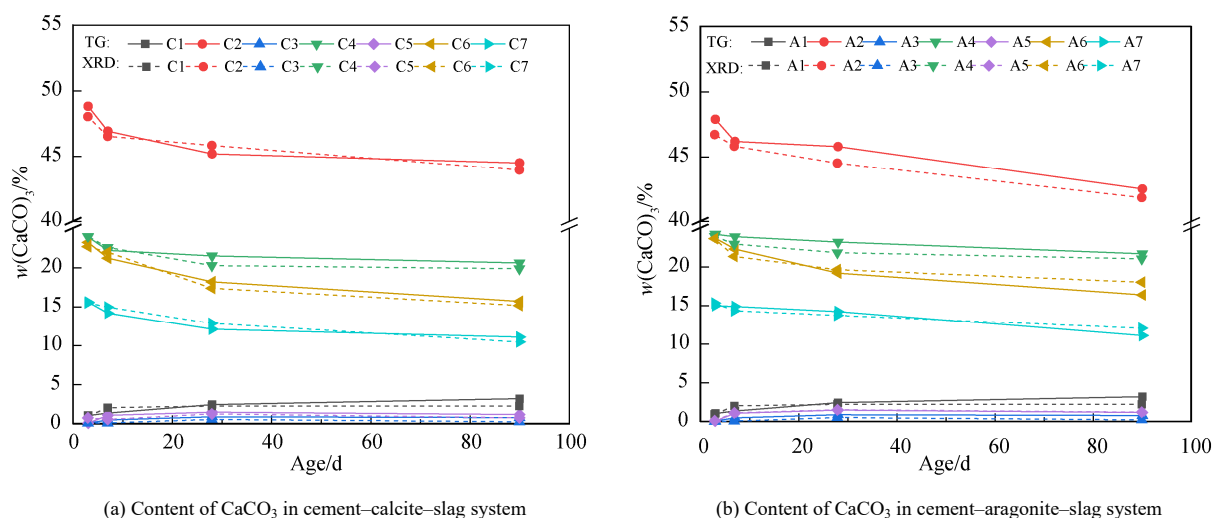
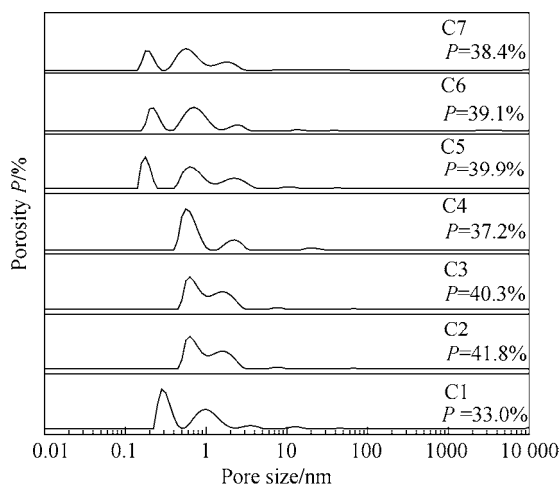


图 9 水泥浆体中 CaCO_3 的含量
Fig. 9 CaCO_3 content in cement pastes

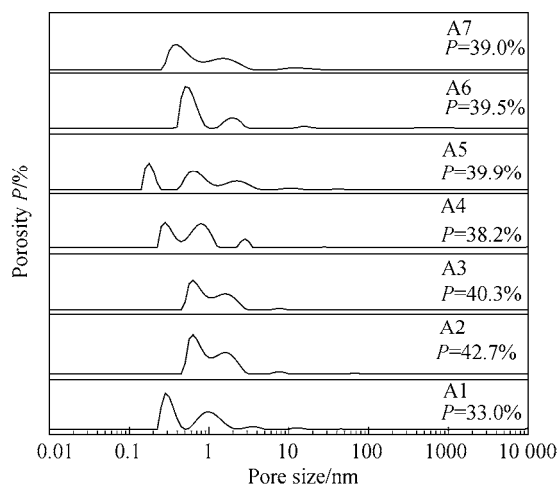
2.5 孔结构分析

水泥–方解石–矿粉和水泥–文石–矿粉体系的孔径分布曲线如图 10 所示,可以看出所有试件的孔径都随着水化龄期的增加而减小。3 d 时纯水泥试件的孔径最小,方解石或文石的掺入增大了水泥浆体的孔径。表 8 显示了水泥浆体总孔隙率随水化龄期的变化。水化前期方解石和文石的掺入显著增大了水泥浆体的孔隙率。由于碳酸钙的反应活性较低,当

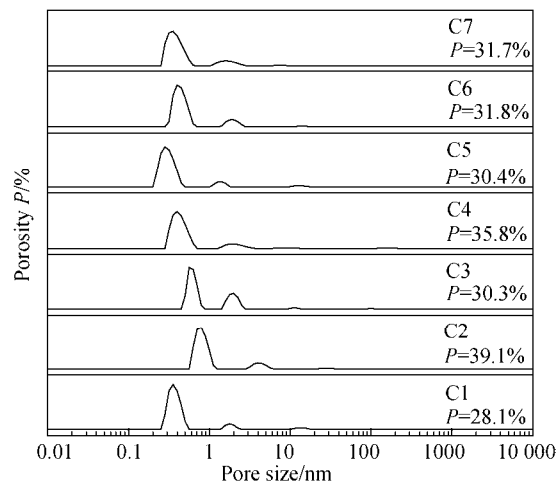
方解石或文石的掺量增加至 50% 时,试件的孔隙率最大。另一方面,3 d 时同掺量下文石体系的孔隙率大于方解石,水化后期方解石体系和文石体系的孔隙率较为接近。随着水化龄期的增加,方解石或文石与矿粉复掺的试件孔隙率显著降低,孔结构明显发生细化,孔径分布曲线左移。这表明方解石或文石与矿粉复掺对水泥浆体的密实度具有良好的正向协同作用。



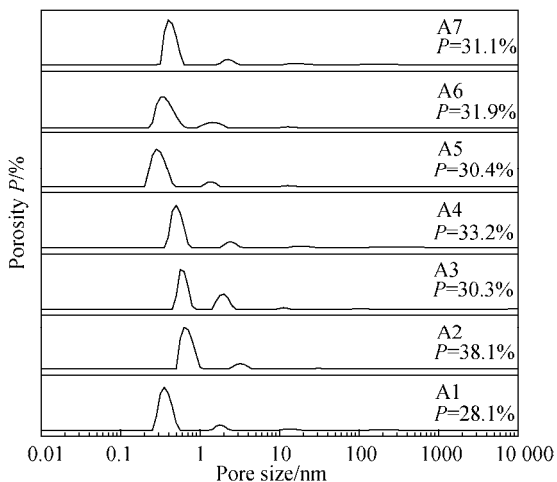
(a) C-3 d



(b) A-3 d



(c) C-28 d



(d) A-28 d

图 10 水泥–方解石–矿粉和水泥–文石–矿粉体系的孔隙率和孔径分布

Fig. 10 Pore size distribution of cement–calcite–slag and cement–aragonite–slag systems

表 8 水泥浆体水化不同龄期的孔隙率

Table 8 Porosity of cement pastes at different hydration ages

P/%

Curing age	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
3 d	33.0	41.8	40.3	37.2	39.9	39.1	38.4	33.0	42.7	40.3	38.2	39.9	39.5	39.0
7 d	31.6	40.0	35.7	36.1	35.4	34.1	35.2	31.6	40.5	35.7	36.6	35.4	34.4	35.9
28 d	28.1	39.1	30.3	35.8	30.4	31.8	31.7	28.1	38.1	30.3	33.2	30.4	31.9	31.1
90 d	26.4	36.7	29.4	31.9	27.9	28.9	27.4	26.4	35.3	29.4	30.5	27.9	28.2	27.2

3 讨论

3.1 方解石和文石型碳酸钙在水泥浆体中的作用效应

碳酸钙在水泥浆体中的效应可以分为成核效应、稀释效应、化学效应和填充效应^[32-33]。为了分析方解石和文石对水泥浆体性能的影响,在该研究中依据方解石和文石对样品密实度的贡献来量化各种效应,如式(6)所示^[34]。本工作将水泥浆体视为固液两相体系,其中固相体积占比代表浆体的密实度,液相体积占比代表浆体的孔隙率。假定硬化水泥浆体总体积为定值,通过核磁测量得到的孔隙率即可知道水泥浆体的密实度以及水泥浆体中固相体积。

水泥浆体密实度=1-水泥浆体孔隙率(P)

=成核效应+稀释效应+化学效应+填充效应+水泥水化效应 (6)

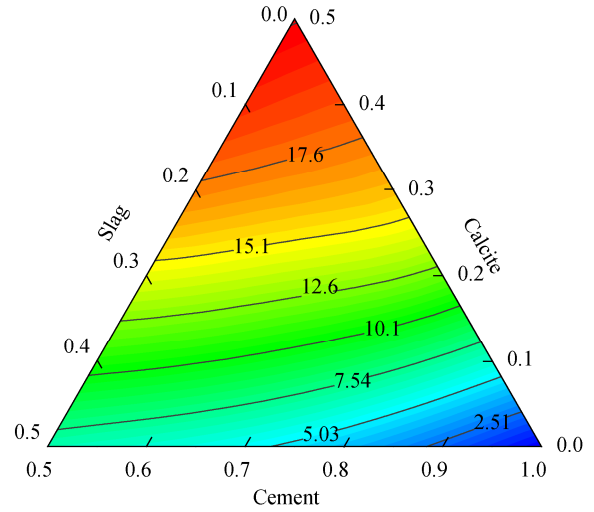
3.1.1 成核效应 碳酸钙粉是固相颗粒,作为掺合料使用时能够为水泥水化提供额外的成核位点,降低成核位垒,提高水泥早期水化程度^[35]。因此,成核效应等于实测浆体固相体积与假定水泥水化程度不变、水泥被部分取代后的浆体固相体积的差值,最终除以实测浆体固相总体积进行归一化计算,成核效应占比计算公式如(7)所示:

$$\begin{aligned} \text{成核效应} &= \frac{m_c / \rho_c \times \frac{\alpha_{CH,e} - \alpha_{CH} \times \alpha_c}{\alpha_{CH} \times \alpha_c} \times \Delta V_{pc}}{\rho_D m_b \left(1 + \frac{w}{b}\right) / \rho_o} \\ &= \frac{\alpha_c \rho_o \times \frac{\alpha_{CH,e} - \alpha_{CH} \times \alpha_c}{\alpha_{CH} \times \alpha_c} \times \Delta V_{pc}}{\rho_D \left(1 + \frac{w}{b}\right) \rho_c} \end{aligned} \quad (7)$$

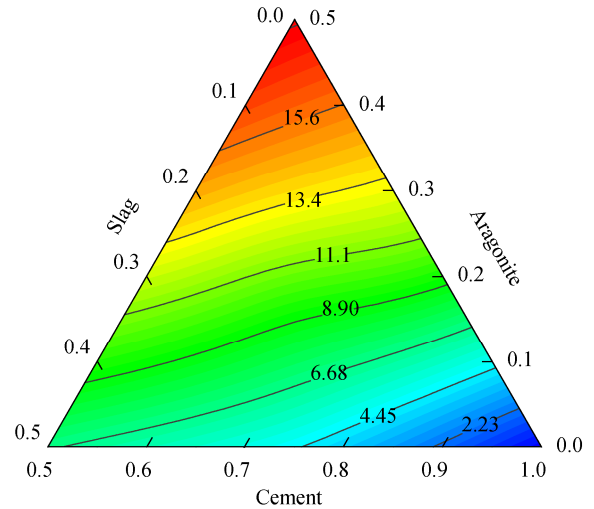
其中: m_b 为样品的总质量; m_c 为样品中水泥的质量; α_c 为样品中水泥质量占比; $\alpha_{CH,e}$ 为试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量; α_{CH} 为纯水泥试件中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量; ρ_o 为试样的表观密度; ρ_D 为试样的密实度; ΔV_{pc} 为相应龄期下纯水泥试件体积膨胀系数^[36]; 水泥的真密度 ρ_c 为 3.11 g/cm^3 , $w/b=0.4$ 。

图 11 为水泥-方解石-矿粉和水泥-文石-矿粉体系水化 3 d 的成核效应等值线图。可以看出成核效应随着方解石或文石掺量增加而增大。当方解石或文石的掺量超过 25%, 等高线之间的间距越来越大, 表明碳酸钙的掺量过多对成核效应的提升效果不明显。同掺量下方解石的成核效应比文石更加显著, 这是由于方解石和文石的微观结构不同, 方解石比文石更

容易作为早期水化产物沉积和进一步生长的成核位点^[37]。随着水化反应的进行, 水泥颗粒被水化产物包裹^[30], 碳酸钙对水泥水化程度的促进作用逐渐减弱, 3 d 后可以忽略成核效应对密实度的贡献。



(a) Nucleation effect of cement-calcite-slag system



(b) Nucleation effect of cement-aragonite-slag system

图 11 水泥浆体水化 3 d 的成核效应

Fig. 11 Nucleation effect of cement pastes at 3 d

3.1.2 稀释效应 由于掺合料的加入会取代等质量水泥, 从而减少单位体积水泥浆体中水化产物的含量^[38]。稀释效应等于被取代的水泥及其水化产物的体积占浆体固相总体积的比例, 计算公式如(8)所示。

$$\begin{aligned} \text{稀释效应} &= \frac{(m_a + m_s) / \rho_c \times (1 + \Delta V_{pc})}{\rho_D m_b \left(1 + \frac{w}{b}\right) / \rho_o} \\ &= \frac{(\alpha_a + \alpha_s)(1 + \Delta V_{pc}) \rho_o}{\rho_D \left(1 + \frac{w}{b}\right) \rho_c} \end{aligned} \quad (8)$$

其中： m_a 为方解石或文石质量； α_a 为样品中方解石或文石的质量占比； m_s 为矿粉的质量； α_s 为样品中矿粉的质量占比。

图 12 为水泥–方解石–矿粉和水泥–文石–矿粉体系中稀释效应的等值线图。由图 12 可见，方解石或文石对水泥浆体的稀释作用主要受其用量的

影响^[33]，碳酸钙的掺量越大，稀释效应越显著。另一方面，稀释效应与水泥水化程度正相关。3 d 时水泥水化程度较低，水泥浆体中水化产物含量较少，稀释效应所占比例较低。随着龄期的增加，水泥水化程度逐渐增大，掺合料取代的水泥及水化产物越多，稀释效应所占比例越大。

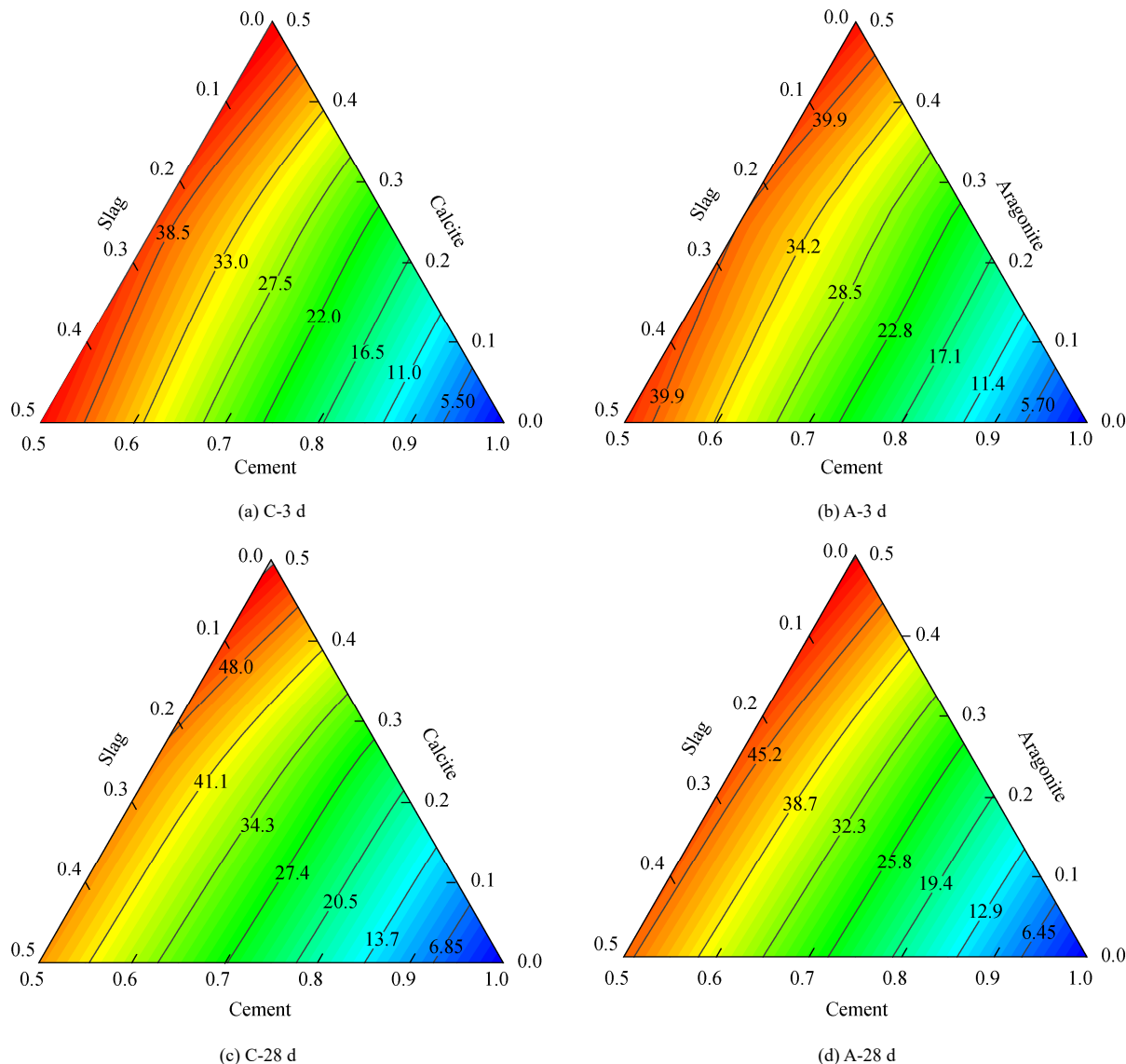
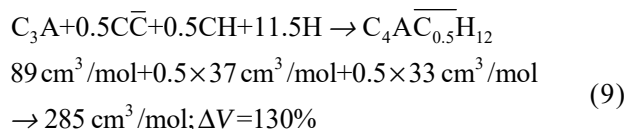


图 12 水泥–方解石–矿粉和水泥–文石–矿粉体系的稀释效应

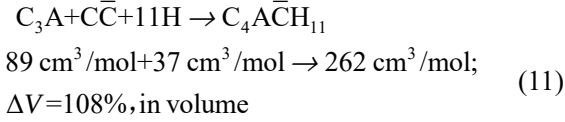
Fig. 12 Dilution effect of cement–calcite–slag and cement–aragonite–slag systems

3.1.3 化学效应 碳酸钙在水中具有较小的溶解度，溶解的 CO_3^{2-} 能够与水泥浆体中的铝相发生反应，生成 Hc 和 Mc。当水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量较高时，矿粉逐渐溶解释放出铝相，参与碳酸钙的化学反应并促进 Hc 和 Mc 的生成^[39]。此时，碳酸钙的化学效应和矿粉的火山灰效应同时发生。因此将碳酸钙的化学效应与矿粉的火山灰效应进行加和，统一作为化学效应进行分析。

3.1.4 碳酸钙的化学效应 碳酸钙与铝相发生化学反应前后的体积变化如方程式(9)和(11)所示^[40]。碳酸钙的化学效应等于反应后生成的 Hc 和 Mc 的体积占浆体固相总体积的比例，计算公式如(10)和(12)所示。



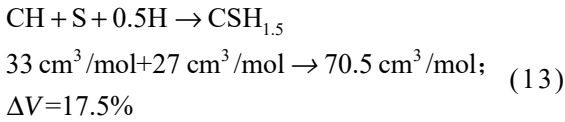
$$\begin{aligned} \text{化学效应1} &= \frac{m_a \beta_A \beta_{A1} / \rho_a + 2m_a \beta_A \beta_{A1} \Delta V / M_a}{\rho_D m_b \left(1 + \frac{w}{b}\right) / \rho_o} \\ &= \frac{\alpha_a \beta_A \beta_{A1} / \rho_a + 2\alpha_a \beta_A \beta_{A1} \Delta V / M_a}{\rho_D \left(1 + \frac{w}{b}\right) / \rho_o} \end{aligned} \quad (10)$$



$$\begin{aligned} \text{化学效应2} &= \frac{m_a \beta_A \beta_{A2} / \rho_a + m_a \beta_A \beta_{A2} \Delta V / M_a}{\rho_D m_b \left(1 + \frac{w}{b}\right) / \rho_o} \\ &= \frac{\alpha_a \beta_A \beta_{A2} / \rho_a + \alpha_a \beta_A \beta_{A2} \Delta V / M_a}{\rho_D \left(1 + \frac{w}{b}\right) / \rho_o} \end{aligned} \quad (12)$$

其中: β_A 是 CaCO_3 发生化学反应的比例; β_{A1} 和 β_{A2} 分别是碳铝酸钙中 Hc 和 Mc 的占比; ρ_a 为碳酸钙的真密度(方解石的真密度为 2.65 g/cm^3 , 文石的真密度为 2.93 g/cm^3); M_a 为碳酸钙的摩尔质量。

3.1.5 矿粉的火山灰效应 矿粉发生火山灰效应前后的体积变化如方程式(13)所示, 本研究采用化学溶解法测试矿粉反应程度^[41]。矿粉的火山灰效应等于反应后生成的 C-S-H 的体积占浆体固相总体积的比例, 计算公式如(14)所示。



$$\begin{aligned} \text{火山灰效应} &= \frac{m_s \times \beta_s \times W_g / \rho_G + m_s \times \beta_s \times W_g \times \Delta V / M_G}{\rho_D m_b \left(1 + \frac{w}{b}\right) / \rho_o} \\ &= \frac{\alpha_s \times \beta_s \times W_g / \rho_G + \alpha_s \times \beta_s \times W_g \times \Delta V / M_G}{\rho_D \left(1 + \frac{w}{b}\right) / \rho_o} \end{aligned} \quad (14)$$

其中: β_s 为矿粉的反应比例; W_g 是矿粉中硅胶的含量; ρ_G 为硅胶的密度; ΔV 为硅胶在反应前后体积增加量; 矿粉的真密度 ρ_s 为 2.90 g/cm^3 。

图 13 为水泥-方解石-矿粉及水泥-文石-矿粉体系中化学效应的等值线图。可以看出方解石或文石掺量的增加对化学效应的影响不大, 由于水泥体系中铝相含量有限, 仅增加碳酸钙的含量, 化学反应程度受铝相含量的限制不会有大幅度提升^[34]。3 d 时文石体系的化学效应高于方解石, 依据 XRD 定量分析结果表明, 3 d 时同掺量下文石体系中碳铝酸钙的含量高于方解石。水化后期方解石体系中碳铝酸钙的含量显

著增加, 方解石体系的化学效应高于文石。随着水化龄期的增加, 矿粉和碳酸钙参与化学反应的比例提高, 反应产物逐渐增多, 化学效应对于基体密实度的贡献逐渐增大。90 d 时矿粉的掺量在 25% 左右, 文石或方解石的掺量在 20% 左右, 化学效应达到最大值。

3.1.6 填充效应 粒径较小的掺合料可以填充凝胶材料颗粒之间的空隙, 优化水泥基材料的颗粒堆积密度和粒径分布^[33]。碳酸钙和矿粉的填充效应等于未参与化学反应的碳酸钙和矿粉的体积占浆体固相总体积的比例, 计算公式如(15)所示。

$$\begin{aligned} \text{填充效应} &= \frac{m_a (1 - \beta_a) / \rho_a + m_s (1 - \beta_s) / \rho_s}{\rho_D m_b \left(1 + \frac{w}{b}\right) / \rho_o} \\ &= \frac{\alpha_a (1 - \beta_a) / \rho_a + \alpha_s (1 - \beta_s) / \rho_s}{\rho_D \left(1 + \frac{w}{b}\right) / \rho_o} \end{aligned} \quad (15)$$

图 14 为水泥-方解石-矿粉和水泥-文石-矿粉体系中填充效应的等值线图。水化早期, 填充效应随着碳酸钙和矿粉掺量增加而逐渐增大, 填充效应峰值在矿粉掺量最大值以及碳酸钙掺量最大值处。由于文石的密度大于方解石, 同等掺量下文石的填充效应低于方解石。水化后期, 随着水泥浆体密实度的增加以及碳酸钙和矿粉参与化学反应的比例逐渐增多, 填充效应显著减小。

3.2 方解石和文石型碳酸钙作用效应与水泥浆体宏观性能的关系

水泥浆体的宏观性能与密实度之间呈明显的指数关系, 水泥浆体试件的强度随密实度的增加而增大^[30, 42-43], 这表明可以通过密实度评估分析浆体的强度。当水泥掺量 50%、碳酸钙掺量 25%、矿粉掺量 25% 时, 碳酸钙及矿粉的协同效应最为显著, 试件具有优异的力学性能, 因此选择 C6 和 A6 组试样进一步分析方解石和文石对不同龄期水泥浆体密实度的影响。各种效应随龄期变化规律如图 15 所示。当掺合料与水泥掺量相同时, 稀释效应数值上等于水泥水化效应。由于稀释效应对水泥浆体密实度贡献为负值, 其余效应均为正值, 为统一量化效应占比, 用水泥水化效应代替稀释效应。

水化 3 d 时, 方解石和文石的填充效应占比最大, 化学效应占比最小。同掺量下方解石体系的抗压强度高于文石体系, 这是因为方解石的密度小于文石, 同掺量下方解石的填充效应要高于文石, 且方解石比文石具有更显著的成核效应, 表面沉淀的水化产物更多^[39]。

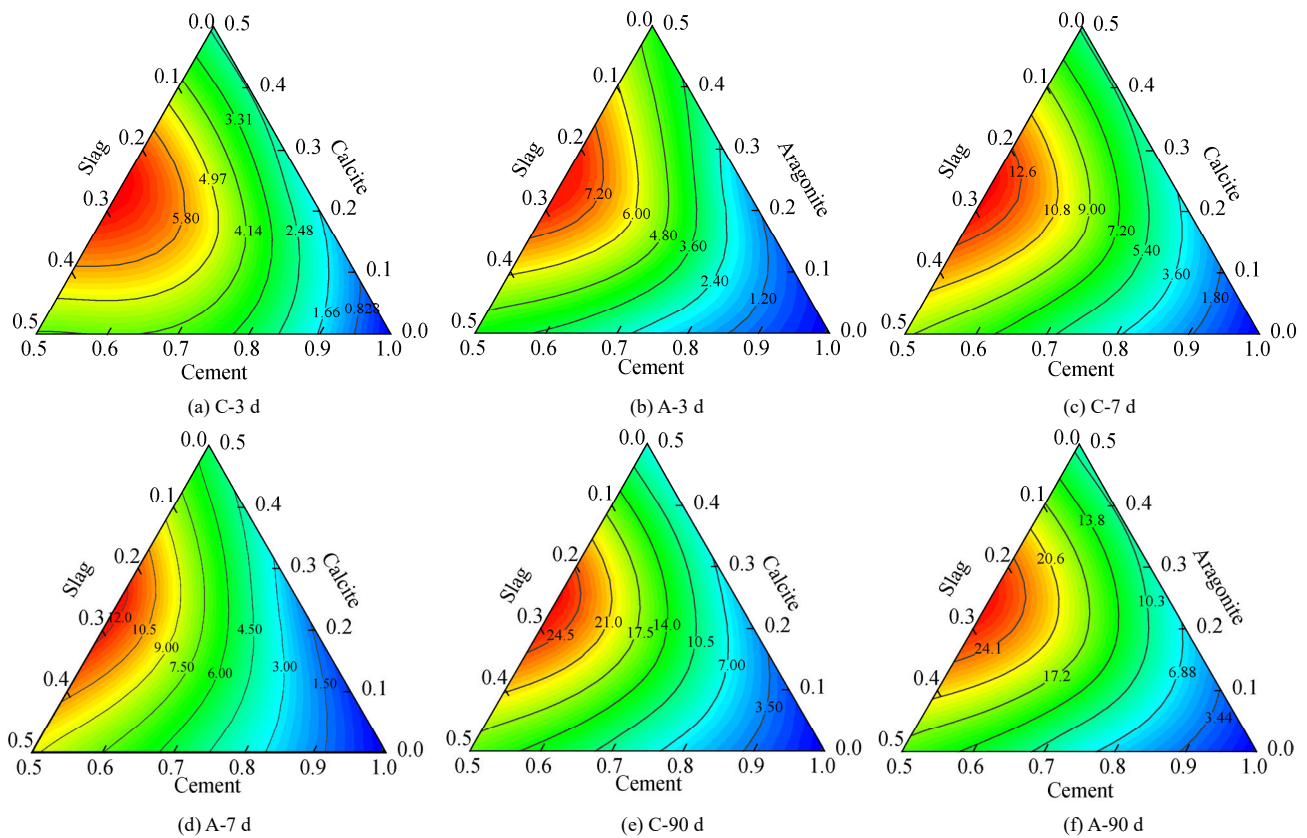


图 13 水泥-方解石-矿粉和水泥-文石-矿粉体系不同龄期的化学效应

Fig. 13 Chemical effect of cement-calcite-slag and cement-aragonite-slag systems at different ages

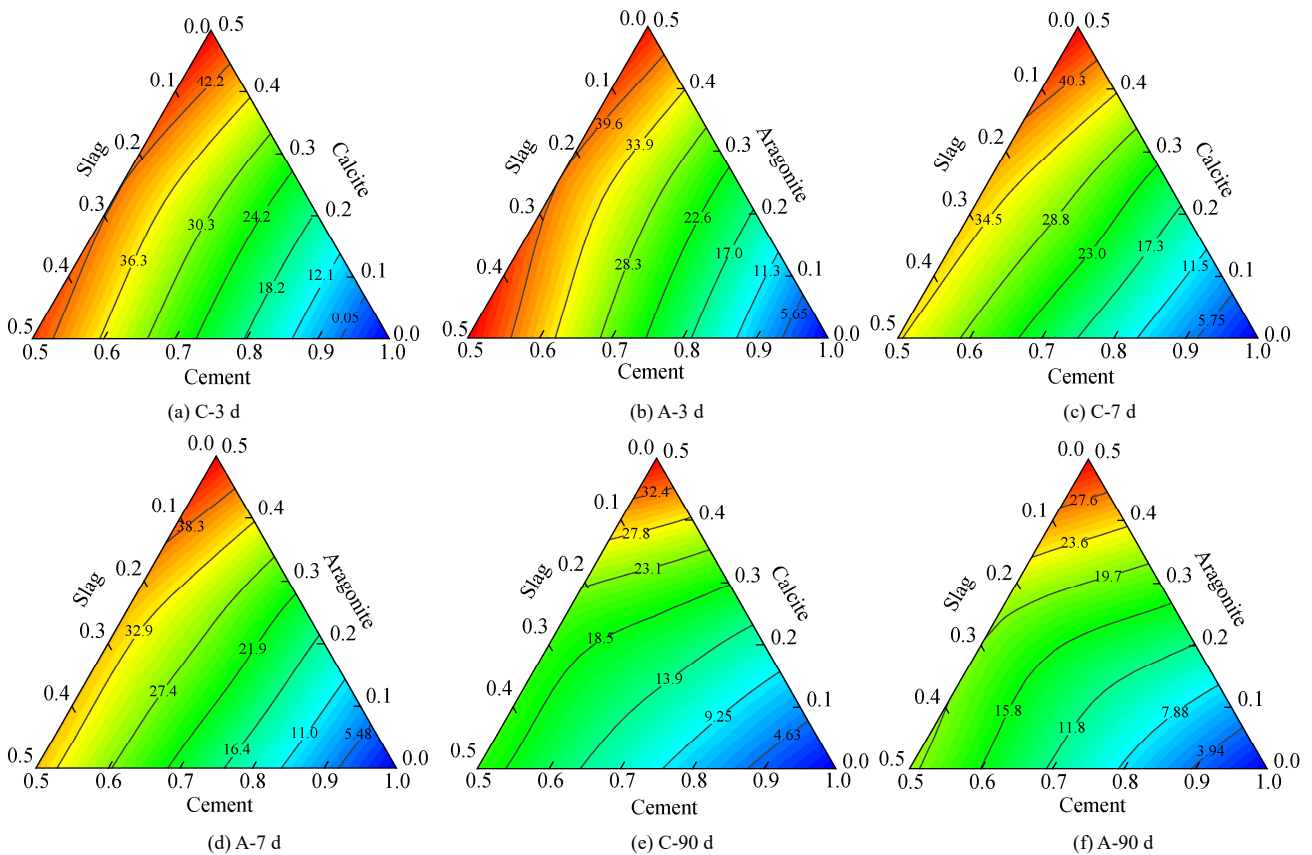


图 14 水泥-方解石-矿粉和水泥-文石-矿粉体系不同龄期的填充效应

Fig. 14 Filling effect of cement-calcite-slag and cement-aragonite-slag systems at different ages

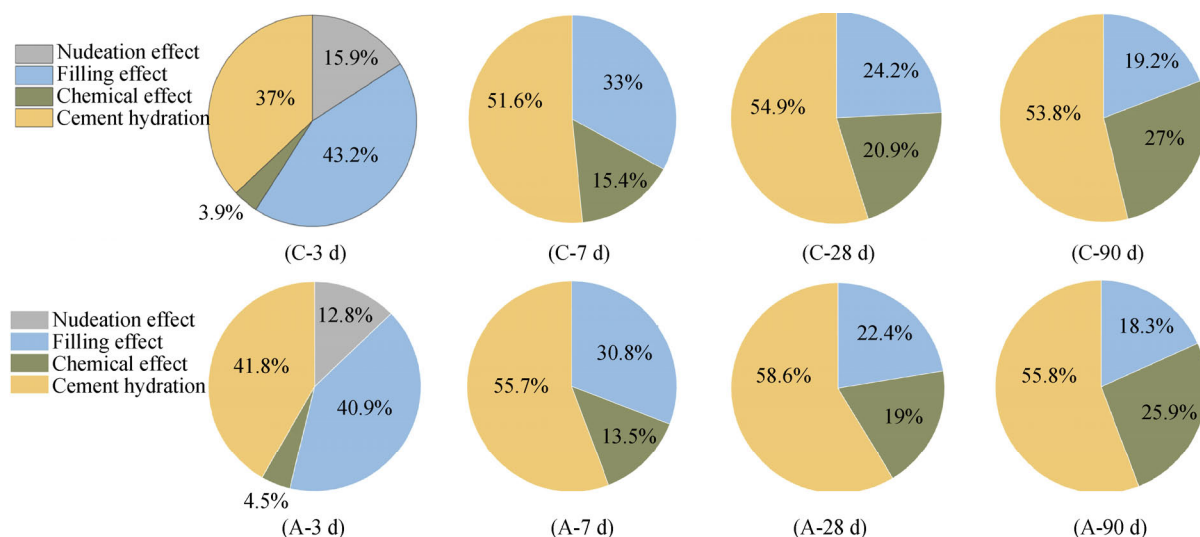


图 15 水泥-方解石-矿粉及水泥-文石-矿粉体系各种效应随龄期变化规律示意图

Fig. 15 Schematic diagram of various effects of cement-calcite-slag and cement-aragonite-slag systems changing with age

水化 7 d 时, 水泥水化的贡献率明显提高, 方解石或文石的化学效应增长而填充效应呈下降趋势。随着水泥水化程度提高以及化学效应逐渐增强, 水化产物增多, 方解石和文石体系的抗压强度和劈裂抗拉强度增加。此时, 由于方解石体系的填充效应及化学效应对于密实度的贡献均高于文石体系, 同掺量下方解石体系的抗压强度高于文石。由于文石具有纤维状形貌, 在水泥中起到了桥接和抑制裂纹的作用^[44-45], 有利于应力从较弱的水泥基质向较强的文石晶须转移, 同掺量下文石试件的劈裂抗拉强度显著高于方解石。

水化 28 d 时, 水泥水化速率逐渐放缓, 碳酸钙与矿粉的协同作用显著提高了碳酸钙的化学反应程度^[25], 化学效应增加, 填充效应降低。碳酸钙与铝相反应生成大量的碳铝酸钙, 同时碳铝酸钙的生成抑制了钙矾石向单硫型水化硫铝酸钙转变, 水化产物固相体积增加, 水泥浆体的孔隙率降低^[46-47]。相比于 7 d 时, 文石体系的劈裂抗拉强度显著提高。碳铝酸钙含量的增加提高了文石与水泥基体之间的粘结强度, 改善了文石与硬化水泥基体的界面性能, 提高了文石的增韧作用^[25]。

水化 90 d 时, 水泥水化效应和填充效应占比降低, 化学效应持续增加。由于化学效应的增加, 水化后期复合体系中水泥浆体的抗压强度和劈裂抗拉强度明显提高, 即碳酸钙与矿粉复掺有利于水泥浆体力学性能的持续提升。相比于 28 d 时, 25% 方解石或文石与 25% 矿粉复掺试件中化学效应占比增加到 25% 以上, 试件的抗压强度提高约 15%。此外, 文石掺量在 20%~30%, 矿粉的掺量在 5%~15%, 化

学效应对水泥浆体密实度的贡献在 15%~21% 之间, 试件的劈裂抗拉强度最高提升 39%。

4 结论

1) 水泥浆体水化 3 d 时, 碳酸钙的填充效应及成核效应占据主导地位, 水泥水化程度提高, 水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 凝胶的含量增加。水化初期由于方解石的填充效应和成核效应高于文石, 相同碳酸钙掺量时方解石体系的抗压强度高于文石体系。但由于纤维状文石对水泥浆体的增韧作用, 7 d 时文石体系的劈裂抗拉强度高于方解石体系。

2) 28 d 时, 随着水泥浆体不断水化, 方解石或文石与铝相的反应程度提高, 碳酸钙的化学效应逐渐增加。相比于水化 7 d 时, 复合胶凝材料中碳铝酸钙的含量显著增加, 水泥基体密实度增大。

3) 90 d 时, 方解石和文石体系中的抗压强度和劈裂抗拉强度仍呈增加趋势, 碳酸钙化学效应的作用持续增加。碳铝酸钙的生成改善了文石和硬化水泥基体的界面性能, 使文石与基体之间的连接更加紧密。矿粉掺量在 5%~15%, 文石掺量在 20%~30% 时, 化学效应对水泥浆体密实度的贡献为 15%~21%, 试件劈裂抗拉强度高于 5.16 MPa, 相比于纯水泥试件最多可提高 39%。

参考文献:

- [1] WANG D H, SHI C J, FARZADNIA N, et al. A review on effects of limestone powder on the properties of concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 192: 153-166.
- [2] LU B, SHI C J, ZHANG J K, et al. Effects of carbonated hardened cement paste powder on hydration and microstructure of Portland

- cement[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 186: 699–708.
- [3] PAN X Y, SHI C J, FARZADNIA N, et al. Properties and microstructure of CO₂ surface treated cement mortars with subsequent lime-saturated water curing[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 99: 89–99.
- [4] TU Z J, GUO M Z, POON C S, et al. Effects of limestone powder on CaCO₃ precipitation in CO₂ cured cement pastes[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 72: 9–16.
- [5] BENTZ D P, ARDANI A, BARRETT T, et al. Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 75: 1–10.
- [6] HAY R, LI L, CELIK K. Shrinkage, hydration, and strength development of limestone calcined clay cement (LC3) with different sulfation levels[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 127: 104403.
- [7] ASHRAF W, OLEK J. Carbonation activated binders from pure calcium silicates: Reaction kinetics and performance controlling factors[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 93: 85–98.
- [8] DE SILVA P, BUCEA L, MOOREHEAD D R, et al. Carbonate binders: Reaction kinetics, strength and microstructure[J]. *Cem Concr Compos*, 2006, 28(7): 613–620.
- [9] SHEN P L, LU J X, ZHANG Y Y, et al. Preparation aragonite whisker-rich materials by wet carbonation of cement: Towards yielding micro-fiber reinforced cement and sequestering CO₂[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 159: 106891.
- [10] ZHAO D D, WILLIAMS J M, LI Z Z, et al. Hydration of cement pastes with calcium carbonate polymorphs[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 173: 107270.
- [11] DHAMI N K, MUKHERJEE A, REDDY M S. Micrographical, mineralogical and nano-mechanical characterisation of microbial carbonates from urease and carbonic anhydrase producing bacteria[J]. *Ecol Eng*, 2016, 94: 443–454.
- [12] DE LEEUW N H, PARKER S C. Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: an atomistic approach[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(16): 2914–2922.
- [13] LI L, CAO M L, YIN H. Comparative roles between aragonite and calcite calcium carbonate whiskers in the hydration and strength of cement paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 104: 103350.
- [14] CAO M L, ZHANG C, LV H F, et al. Characterization of mechanical behavior and mechanism of calcium carbonate whisker-reinforced cement mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 66: 89–97.
- [15] WU F S, YOU X J, WANG M M, et al. Increasing flexural strength of CO₂ cured cement paste by CaCO₃ polymorph control[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 141: 105128.
- [16] CAO M L, WEI J Q, WANG L J. Serviceability and reinforcement of low content whisker in Portland cement[J]. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed*, 2011, 26(4): 749–753.
- [17] OTA Y, INUI S, IWASHITA T, et al. Preparation of aragonite whiskers[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(7): 1983–1984.
- [18] 李纠, 陈华雄. 以氯化镁为晶型控制剂制备碳酸钙晶须[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(9): 1153–1156.
- LI Jiu, CHEN Huaxiong. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(9): 1153–1156.
- [19] KONTOYANNIS C G, VAGENAS N V. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy[J]. *Analyst*, 2000, 125(2): 251–255.
- [20] SHI Z G, SHI C J, ZHAO R, et al. Factorial design method for designing ternary composite cements to mitigate ASR expansion[J]. *J Mater Civ Eng*, 2016, 28(9): 04016064.
- [21] JIAO D W, SHI C J, YUAN Q, et al. Mixture design of concrete using simplex centroid design method[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 89: 76–88.
- [22] DOUGLAS E, POUSKOULELI G. Prediction of compressive strength of mortars made with Portland cement–blast-furnace slag–fly ash blends[J]. *Cem Concr Res*, 1991, 21(4): 523–534.
- [23] WANG D H, CHEN Z Y. On predicting compressive strengths of mortars with ternary blends of cement, ggbs and fly ash[J]. *Cem Concr Res*, 1997, 27(4): 487–493.
- [24] BONAVENTI V L, RAHHAL V F, IRASSAR E F. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(6): 853–859.
- [25] KAKALI G, TSIVILIS S, AGGELI E, et al. Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(7): 1073–1077.
- [26] ANTONI M, BAQUERIZO L, MATSCHEI T. Investigation of ternary mixes made of clinker limestone and slag or metakaolin: Importance of reactive alumina and silica content[C]//SCRIVENER K, FAVIER A. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Dordrecht: Springer, 2015: 545–553.
- [27] IPAVEC A, GABROVŠEK R, VUK T, et al. Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite-containing Portland cement[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(4): 1238–1242.
- [28] PUERTA-FALLA G, BALONIS M, LE SAOUT G, et al. The influence of metakaolin on limestone reactivity in cementitious materials[C]//SCRIVENER K, FAVIER A. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Dordrecht: Springer, 2015: 11–19.
- [29] MATSCHEI T, LOTHENBACH B, GLASSER F P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂–CaSO₄–CaCO₃–H₂O[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(10): 1379–1410.
- [30] MAO Y G, DRISSI S, HE P P, et al. Quantifying the effects of wet carbonated recycled cement paste powder on the properties of cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 175: 107381.
- [31] MOESGAARD M, HERFORT D, STEENBERG M, et al. Physical performances of blended cements containing calcium aluminosilicate glass powder and limestone[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(3): 359–364.
- [32] ZAJAC M, SKOCEK J, DURDZINSKI P, et al. Effect of carbonated cement paste on composite cement hydration and performance[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 134: 106090.
- [33] WANG D H, SHI C J, FARZADNIA N, et al. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 181: 659–672.
- [34] WANG D H, SHI C J, FARZADNIA N, et al. A quantitative study on physical and chemical effects of limestone powder on properties of cement pastes[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 204: 58–69.
- [35] BENTZ D P. Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D[J]. *Cem Concr Compos*, 2006, 28(2): 124–129.
- [36] BULLARD J W, JENNINGS H M, LIVINGSTON R A, et al. Mechanisms of cement hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1208–1223.
- [37] ARAKI Y, TSUKAMOTO K, OYABU N, et al. Atomic-resolution imaging of aragonite (001) surface in water by frequency modulation atomic force microscopy[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2012, 51(8S3): 08KB09.
- [38] 史才军, 王德辉, 贾煌飞, 等. 石灰石粉在水泥基材料中的作用及其对耐久性的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(11): 1582–1593.
- SHI Caijun, WANG Dehui, JIA Huangfei, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(11): 1582–1593.

- [39] DHANDAPANI Y, SANTHANAM M, KALADHARAN G, et al. Towards ternary binders involving limestone additions—A review[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 143: 106396.
- [40] DE WEERDT K, BEN HAHA M, LE SAOUT G, et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(3): 279–291.
- [41] KOCABA V, GALLUCCI E, SCRIVENER K L. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(3): 511–525.
- [42] CHEN X D, WU S X, ZHOU J K. Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 40: 869–874.
- [43] MATUSINOVIĆ T, ŠIPUŠIĆ J, VRBOS N. Porosity–strength relation in calcium aluminate cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(11): 1801–1806.
- [44] LI L, XIE C P, CAO M L, et al. Synergistic effect between CaCO_3 whisker and steel-PVA fiber cocktail in cement-based material at elevated temperature[J]. *J Mater Civ Eng*, 2022, 34(2): 04021415.
- [45] LI M, YANG Y J, LIU M, et al. Hybrid effect of calcium carbonate whisker and carbon fiber on the mechanical properties and microstructure of oil well cement[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 93: 995–1002.
- [46] GAO X, YU Q L, BROUWERS H J H. Properties of alkali activated slag–fly ash blends with limestone addition[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 59: 119–128.
- [47] KRISHNAN S, KANAUJIA S K, MITHIA S, et al. Hydration kinetics and mechanisms of carbonates from stone wastes in ternary blends with calcined clay[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 164: 265–274.

Influence of Different Calcium Carbonate Crystal on Microstructure and Performance Evolution of Cement Pastes

YANG Huihui^{1,2,3}, ZHANG Jian^{1,2,3}, WANG Yue^{1,2,3}, MAO Yuguang^{1,2,3}, HU Xiang^{1,2,3}, SHI Caijun^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technology of Hunan Province, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. International Innovation and Cooperation Center for Green & Advanced Civil Engineering Materials of Hunan Province, Hunan University, Changsha 410082, China; 3. Key Laboratory of Building Safety & Energy Conservation, Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Extended Abstract

Introduction The use of calcium carbonate powder as a mineral admixture in cementitious materials can reduce CO_2 emissions from clinker calcination and fossil fuel combustion, offering a low-carbon solution for sustainable cement production. Calcium carbonate can effectively fill the pores, refine the pore size, and promote the growth and precipitation of early hydration products of cement. On the other hand, calcium carbonate can react with the aluminum phase in cement to generate calcium carbon-aluminate, improving the mechanical properties of cementitious materials. There are two main crystal types of calcium carbonate in nature, calcite and aragonite. Due to the difference in density, stiffness and crystal structure of calcite and aragonite, calcite and aragonite-type calcium carbonate have different effects on the properties of cementitious materials. This paper elucidated the effects of different crystal types of calcium carbonate on the microstructure and mechanical properties of cement pastes and calculated the various effects of calcium carbonate in cement pastes, which would provide a solid and effective theoretical basis for the application of calcite and aragonite in engineering practice.

Methods The raw materials used in this study include Portland cement (P·I 42.5), slag, calcite and aragonite. The calcite and aragonite were prepared by wet carbonation and analyzed for composition and purity by XRD and TG. Calcite and aragonite were separately added to the cement–slag composite system to prepare two groups of ternary systems with a water–cement ratio of 0.4. The simplex-centroid mixture design method was used to optimize the relative composition design of the raw materials in the cement pastes. According to the cement pastes composition design, 20 mm×20 mm×20 mm specimens were moulded for testing compressive strength, $\phi 20$ mm×40 mm specimens were moulded for testing splitting tensile strength, and $\phi 25$ mm×25 mm specimens were moulded for pore structure analysis.

The mechanical properties and pore structure of the specimens were tested after curing for 3, 7, 28 d and 90 d in standard curing conditions (temperature $(20\pm 1)^\circ\text{C}$, relative humidity $\geq 96\%$). The cement paste powders of corresponding age were taken for XRD and TG tests to analyse the type and content of hydration products. Finally, the nucleation effect, dilution effect, filling effect and chemical effect were quantified based on the contribution of calcite and aragonite to the sample compactness.

Results and discussion The addition of approximately 15% calcite or aragonite enhanced the compressive strength of the cement paste during early hydration. This was because calcite or aragonite promoted cement hydration, improved the early hydration degree of cement, and increased the content of hydration products such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and C-S-H. The compressive strength of the calcite specimen was significantly higher than that of the aragonite specimen at the same dosage. Since the density of calcite was lower than that of aragonite, the filling effect of calcite was higher than that of aragonite, and calcite had a more significant nucleation effect than aragonite, with more hydration products deposited on the surface.

After 28 days of hydration, the compressive strength and splitting tensile strength of specimens mixed with calcium carbonate

and slag were significantly increased. The synergistic effect of calcium carbonate and slag significantly improved the chemical reaction degree of calcium carbonate, and increased the content of calcium carboaluminate. Meanwhile, the formation of calcium carboaluminate inhibited the transformation of ettringite into calcium monosulfaluminate, the solid phase volume of hydrated product increased, and the compactness of cement paste increased. Therefore, the mixture of slag and calcium carbonate was conducive to the continuous improvement of the mechanical properties of cement pastes.

With the increase of hydration age, the toughening effect of aragonite on cement paste was gradually improved. At 90 d of hydration, the content of aragonite was 20%~30% (in mass), the content of slag was 5%~15%, the contribution of chemical effect to the cement paste compactness was 15%~21%, and the splitting tensile strength of the specimen was increased by 39% compared with that of pure cement specimens. The improvement of the tensile strength of aragonite was mainly related to the chemical effect. The calcium carboaluminate formed by the reaction strengthened the bond between aragonite and cement paste, enhancing the toughening effect of aragonite.

Conclusions The compressive strength of calcite specimens was found to be higher than that of aragonite specimens at the same calcium carbonate content during the early stage of hydration, primarily due to the increased filling and nucleation effects exhibited by calcite compared to aragonite. Due to the toughening effect of fibrous aragonite in cement pastes, the splitting tensile strength of the aragonite system was significantly higher than that of the calcite system. With the increase of hydration age, the reaction degree of calcium carbonate and aluminum phase in the composite system increased, the chemical effect continued to increase, and the compactness of the matrix increased. The addition of calcite or aragonite and slag was beneficial to the continuous improvement of the mechanical properties of the cement pastes. The increase in calcium carboaluminate content enhanced the toughening effect of aragonite and significantly increased the splitting tensile strength of the mixed specimens.

Keywords calcium carbonate; calcite; aragonite; cement paste; mechanical property; microstructure