

环糊精对于硅酸三钙水化过程的影响

阎培渝, 陈炜一

(清华大学土木工程系, 北京 100084)

摘 要: 硅酸三钙(C₃S)是硅酸盐水泥熟料中占比在 50%以上的矿物。它水化快, 放热量大, 是决定硅酸盐水泥早期放热特性和力学性能的首要组分。本工作研究了环糊精对于 C₃S 早期水化过程的影响, 测定了不同环糊精掺量的 C₃S 浆体的水化放热特性; 测定了 C₃S 稀溶液和硬化 C₃S 浆体孔隙溶液中钙和硅浓度的经时变化, 计算了孔隙溶液相对于 C₃S 的离子活度积; 观察了 C₃S 表面水化产物晶核的生成情况。环糊精可延长 C₃S 水化的诱导期和主放热反应的持续时间, 降低其水化反应速率。当环糊精掺量达到 0.20%时, 这种效应非常明显。由于掺加环糊精的 C₃S 浆体的主放热反应持续时间延长, 其在最大反应速率时的水化程度有所增高, 最终水化放热量并不因水化反应被延迟而降低, 对其最终水化程度没有不利影响。在水化初期, 环糊精被吸附在 C₃S 颗粒表面的蚀坑处, 提升了蚀坑扩展模式所需的能垒 ΔG_{crit} , 从而降低 C₃S 的溶解速率, 使水化诱导期延长。在诱导期, 环糊精使孔隙溶液中的钙和硅的浓度升高, 相对于 Ca(OH)₂ 和 C-S-H 有更高的过饱和度, 抑制 C-S-H 晶核形成, 阻碍水化加速反应的发生。

关键词: 硅酸三钙; 环糊精; 早期水化; 诱导期; 主放热反应; 反应速率

中图分类号: TU502.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1784-07

网络出版时间: 2026-01-21



硅酸三钙(C₃S)是硅酸盐水泥熟料中占比在 50%以上的矿物。它水化快, 放热量大, 是决定硅酸盐水泥早期放热特性和力学性能的首要组分。C₃S 水化过程的 5 个阶段中, 加速期和减速期是水化反应最剧烈、放热量最大的时段^[1-2]。在这个时段中的反应速率和反应程度决定着硅酸盐水泥混凝土的温升速率, 是影响混凝土开裂风险的重要因素。

Juilland 等^[1]研究了 C₃S 的早期溶解行为, 指出溶液的欠饱和度决定了 C₃S 的溶解机制, 进而决定了 C₃S 的溶解速率。矿物溶解的驱动力来源于溶液和固相之间的化学势之差 $\Delta\mu$, 或吉布斯自由能之差 ΔG 的大小^[3]。 ΔG 与溶液中的离子活度积(IAP)成正比比例关系。C₃S 有 3 种溶解机制: 1) 在理想晶体表面直接发生溶解并产生凹坑; 2) 晶体位错处发生溶解并形成蚀坑, 均对应着系统远离平衡状态时的快速溶解; 3) 溶解界面阶梯状后退, 对应着系统接近平衡状态时的缓慢溶解^[4-5]。当 C₃S 经过初始的快速溶解后, 溶液的饱和指数上升, ΔG 下降, 溶解机制发生转变, C₃S 进入慢速溶解阶段, 这便是诱导期出现的原因。Fierens 等^[6-7]认为 C-S-H 晶核的积累引

起了 C₃S 再次快速水化, 导致其水化诱导期结束。

为了降低硅酸盐水泥的早期水化放热速率和放热量, 开发了混凝土水化温升抑制剂(TRI)^[8-9]。掺加适量水化温升抑制剂的硅酸盐水泥混凝土, 1 d 水化热可降低 30%, 7 d 水化热可降低 15%, 但对混凝土的最终强度没有不利影响。Yan 等^[10]研究了淀粉基水化温升抑制剂对水泥水化和微结构形成的影响。发现淀粉基水化温升抑制剂会抑制 CSH 针状晶核的生长, 延后水化加速期的出现。Yan 等^[11]还研究了山梨醇基水化温升抑制剂对水泥水化的影响。发现山梨醇基水化温升抑制剂在浆体孔溶液中进行络合作用, 延长水泥水化的诱导期; 同时抑制 CSH 针状晶核的生长, 从而降低水化加速期的放热量。淀粉基和山梨醇基水化温升抑制剂都是直链糊精化合物。Li 等^[12]研究了另一类水化温升抑制剂——环糊精(CD)对于白水泥水化的影响。发现存在于孔溶液中的 CD 阻碍了 Ca(OH)₂ 和 CSH 的生成, 明显延缓了水泥的水化。硅酸盐水泥熟料中的 C₃A 会改变 CD 对于 C₃S 水化的作用机理。不同分子结构的糊精对水泥水化的抑制机理和效果有所差异; TRI 对于不

收稿日期: 2025-08-20。 修订日期: 2025-09-01。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51878381)。

第一作者: 阎培渝(1955—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-08-20. Revised date: 2025-09-01.

First author: YAN Peiyu (1955—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: yanpy@tsinghua.edu.cn

同的熟料矿物的水化抑制机理和效果也有差异。为了深入探讨水化温升抑制剂调控硅酸盐水泥的早期水化过程的机理,研究了纯环糊精对于硅酸盐水泥主要的熟料矿物——硅酸三钙的早期水化过程的影响机理。

1 实验

1.1 原材料

所用的 C_3S 为自行合成。合成所用原料为纯度(质量分数) $\geq 99\%$ 的碳酸钙和二氧化硅。首先将质量分数为 73.7%的碳酸钙和 26.3%的二氧化硅粉体(CaO 与 SiO_2 的摩尔比为3:1)混合均匀。然后在压力机上压制成直径25 mm,厚度5 mm的原料饼。将制成的原料饼置入铂金坩埚中,在105℃烘干6 h,再在950℃处理2 h使碳酸钙脱碳,然后以10℃/min的升温速度升至1250℃,再以6℃/min的升温速度升至1600℃,并维持8 h。取出试饼,用高纯氮气流对其快速降温。样品冷却后用定量X射线衍射(QXRD)分析,如残留 CaO 较多则重复煅烧过程,直至 C_3S 含量大于97.5%^[13]。部分 C_3S 粉磨至比表面积350 m²/kg。

市售纯度为99%的环糊精(CD),使用前溶于水,配制成不同浓度的环糊精溶液。

1.2 样品制备

C_3S 净浆的水灰比为0.5;环糊精掺量分别为0%、0.05%、0.10%和0.20%。拌和时,将纯水和环糊精溶液倒入装有 C_3S 粉体的搅拌杯中,随后立即用搅拌机以640 r/min的速度搅拌2 min,然后在25℃继续水化。

准备固体质量分数为 1×10^{-4} 的 C_3S 稀溶液,用于测量 C_3S 在水化诱导期内的溶解速率。分别准备1 L浓度为0、2 mmol/L和4 mmol/L的环糊精溶液,将烧杯置于25℃的恒温水浴中,放入0.1 g C_3S 粉末,以1000 r/min的速率开始搅拌并计时,在规定的时间内抽取溶液进行分析。在溶解过程中向烧杯中通入高纯氮气以减少大气中的 CO_2 对实验的影响。

C_3S 浆体孔隙溶液的制备。对于尚未凝结的 C_3S 浆体,在规定龄期,使用医用离心机以10 000 r/min的速度对浆体离心5 min,用移液枪将管内的上清液转移进1 mL微型离心管。使用高速离心机以30 000 r/min的转速对所得上清液离心5 min,然后用精密移液枪定量地转移上清液至样品管备用。对于已经凝结的 C_3S 浆体,使用压榨法获得浆体的孔隙溶液。在规定龄期,将浆体破碎为小块,放入直

径25 mm、深90 mm,槽底部开有小孔的圆柱形不锈钢模具内,上置相应尺寸的不锈钢压头,在试验机上加压,使浆体受到的压力在2 min内由0均匀增加至50 MPa,并保持5 min。在此期间,用注射器不断抽取从底部小孔流出的液体,直至液体不再流出。所得孔隙溶液用针式过滤器过滤。使用质量分数为2%的稀硝酸溶液对所得溶液进行酸化处理。

1.3 测试方法

使用TAM-Air等温量热仪测量不同环糊精掺量的 C_3S 浆体在25℃的水化放热曲线。仪器的热流分辨率为0.4 μW。将 C_3S 粉体和不同浓度的环糊精溶液在25℃热平衡。按照1.2节的方法制备样品,放入安瓿瓶中,将安瓿瓶放入仪器的样品池后, C_3S 浆体的水化放热速率和放热量即被实时记录。

C_3S 稀溶液和孔隙溶液中钙、硅元素浓度的经时变化使用等离子体发射光谱(ICP-AES)测定。所用仪器为美国Agilent 5110 SVDV型电感耦合等离子体光谱仪。使用各种单元素标准溶液配制校正液,建立光强与元素浓度之间的标准关系曲线。

C_3S 稀溶液的pH值使用台式离子计进行测试。

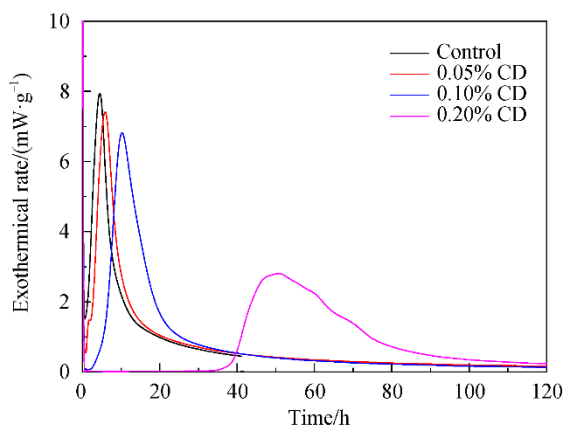
使用扫描电子显微术(SEM)观察经不同溶液侵蚀的 C_3S 颗粒表面的水化产物形态。将已抛光的 C_3S 颗粒分别在去离子水和1 mmol/L的环糊精溶液中浸泡1 h,取出样品并用异丙醇冲洗,在样品的表面喷涂Pt导电膜。用二次电子像观察浸泡后的 C_3S 表面形貌。所用仪器为日本Hitachi SU-8220场发射扫描电子显微镜,加速电压为5.0 kV。

2 结果与讨论

2.1 环糊精对 C_3S 早期水化放热特性的影响

参加不同量环糊精的 C_3S 浆体的水化放热速率曲线见图1。对于空白组, C_3S 经过短暂的初始反应阶段后,放热速率迅速下降。在0.72 h时, C_3S 的放热速率达到了极小值1.52 mW/g。随后,放热速率持续上升,标志着 C_3S 的水化进入加速期。纯 C_3S 的水化过程中不存在明显的诱导期,这在许多关于 C_3S 早期水化的研究中均有报道^[2,14-15]。在4.48 h时,空白组的放热速率达到峰值7.90 mW/g,此后, C_3S 的水化进入减速期,放热速率迅速下降。

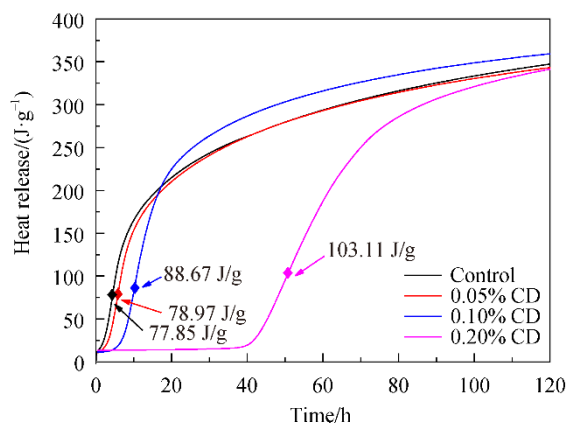
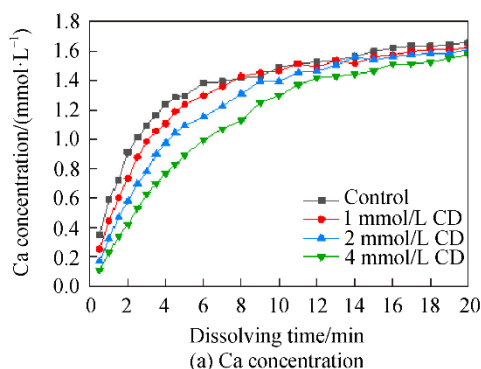
当 C_3S 浆体中掺有0.05%的环糊精时,放热速率在0.94 h达到极小值0.59 mW/g。随后 C_3S 的水化进入加速期。在水化了5.84 h后, C_3S 的放热速率达到峰值7.40 mW/g,该值相较空白组略有下降。

图1 不同环糊精掺量的 C₃S 浆体的水化放热速率Fig. 1 Hydration exothermal rate of C₃S pastes containing different dosage of cyclodextrin

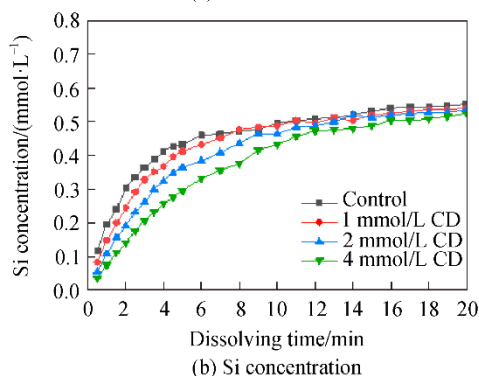
当 C₃S 浆体中环糊精的掺量达到 0.10% 时, 在放热速率曲线上能够观察到明显的诱导期。在诱导期内, C₃S 的放热速率为 0.09 mW/g。当时间达到 2.13 h 时, C₃S 的水化进入加速期, 并在 10.31 h 时达到最大放热速率 6.82 mW/g。与空白组相比, 该组的放热速率峰值明显降低, 峰值出现的时间也被明显延后。

当 C₃S 浆体中环糊精的掺量达到 0.20% 时, 放热速率曲线发生巨大变化: 诱导期的长度被延长至 34.58 h。在 C₃S 的水化加速期, 最大放热速率仅为 2.82 mW/g, 出现的时间也被延后至 50.79 h。此外, 在水化减速期, C₃S 放热速率的下降速度明显小于空白组。

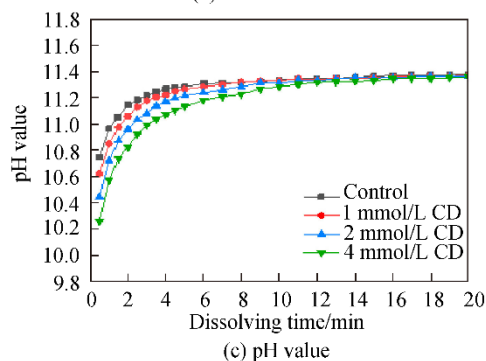
掺加不同量环糊精的 C₃S 浆体的水化放热量曲线见图 2。各浆体达到最大放热速率时的累积放热量已在图 2 中标出。对于 C₃S 体系, 累积放热量与 C₃S 的水化程度基本成正比^[16]。在放热速率达到最大值的时刻, 掺有 0.05%、0.10% 和 0.20% 的环糊精的组的累积放热量分别达到了 78.97、88.67 J/g 和 103.11 J/g, 均高于空白组的 77.85 J/g, 说明掺加环糊精的 C₃S 浆体在此刻的水化程度高于空白组。环糊精使 C₃S 的水化速率降低, 反应时间延长, 导致达到放热速率峰值时的水化程度增高。从图 2 还可以看出, 不论是空白组还是掺加了环糊精的组, 在诱导期结束时的累积放热量基本相同; 掺有 0.10% 的环糊精的 C₃S 浆体在水化时间达到 120 h 时, 水化放热量已经超过空白组。如果测试时间继续延长, 掺加 0.20% 的环糊精的 C₃S 浆体的水化放热量也可能超过空白组。这说明环糊精仅降低 C₃S 的早期水化速率, 但对其最终水化程度没有不利影响。

图2 不同环糊精掺量的 C₃S 浆体的水化放热量Fig. 2 Hydration heat release of C₃S pastes containing different dosage of cyclodextrin

(a) Ca concentration



(b) Si concentration



(c) pH value

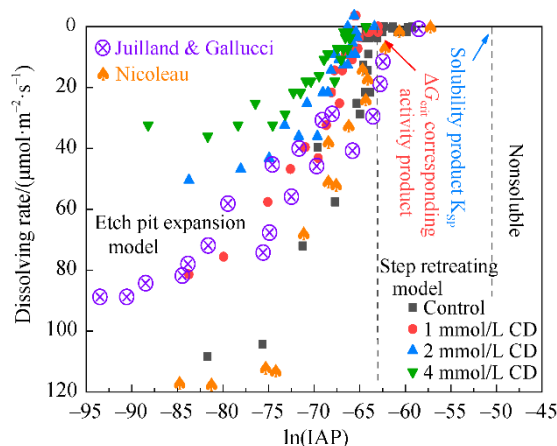
图3 不同环糊精掺量的 C₃S 溶液的钙和硅元素浓度和溶液 pH 值的经时变化Fig. 3 Time-dependent variation of Ca and Si concentration, pH value in C₃S solutions containing different dosage of cyclodextrin

2.2 环糊精对 C_3S 溶解行为的影响

制备 C_3S 稀溶液的目的是将 C_3S 的溶解过程和水化产物的生成过程分开^[17]。在质量分数为 1×10^{-4} 浓度的 C_3S 溶液中, 钙和硅离子浓度过低, 不足以形成水化产物沉淀。 C_3S 溶液中的钙和硅元素浓度和溶液 pH 值的经时变化如图 3 所示。

由于没有水化产物生成, 溶液中的元素浓度可以代表已溶解的 C_3S 量。当溶解时间为 5 min 时, 在 4 mmol/L 的环糊精溶液中的钙和硅元素浓度仅为纯水中的 67%(图 3a 和图 3b)。但是, 随着溶解时间的延长, 在环糊精溶液中的钙和硅元素浓度上升速度加快, 到 15 min 后不同浓度的环糊精溶液中的钙和硅元素浓度基本相同。当溶液中的钙和硅元素浓度较低时, 溶液的 pH 值也会相应地降低, 例如在溶解 1 min 时, 空白组的 pH 值为 10.75, 而 4 mmol/L 的环糊精溶液的 pH 值仅为 10.24(图 3c)。可见环糊精对 C_3S 的溶解在初期具有一定的抑制作用。但此作用不能持续, C_3S 在不同浓度的环糊精溶液中都能达到相近的溶解度。环糊精不会影响 C_3S 的长期水化性能。

虽然溶解实验的结果表明环糊精对 C_3S 的溶解具有一定的阻碍作用, 但在 C_3S 浆体中, 这种作用会在多大程度上影响 C_3S 的溶解仍是未知的。与溶解实验中极稀的溶液体系不同, 实际的 C_3S 浆体中的离子浓度要高得多, C_3S 的溶解速率也小得多。因此, 需要根据孔隙溶液相对于 C_3S 的离子活度积(IAP)来判断浆体中 C_3S 的溶解速率。为此, 本工作用溶解实验得到的相关数据建立了 C_3S 的溶解速率与溶液相对于 C_3S 的 IAP 之间的关系, 如图 4 所示。



IAP is ion activity product

图 4 在不同浓度的环糊精溶液中 C_3S 的溶解速率与离子活度积的关系

Fig. 4 Relationship between the dissolving rate of C_3S and the ion activity product in the solutions with different cyclodextrin concentration

从图 4 可见, 当溶液相对于 C_3S 的 $\ln(IAP)$ 不同时, C_3S 的溶解模式发生改变, 进而导致溶解速率产生差异。对于在纯水中溶解的 C_3S 而言, 在溶解的前几分钟内, 溶液中的离子浓度较低, $\ln(IAP)$ 较小, C_3S 溶解的驱动力足以支持其以蚀坑扩展的模式溶解, 溶解速率可以达到几十甚至上百 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; 当溶液中的离子浓度升高后, $\ln(IAP)$ 变大, C_3S 溶解的驱动力不足以跨过蚀坑扩展模式的能垒 ΔG_{crit} , 溶解只能以阶梯后退模式进行, 溶解速率小于 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Nicoleau 和 Juilland 等对 C_3S 在纯水中的溶解做了类似的研究^[17-18], 其结果已绘制于图 4 中。上述文献中的数据与本工作空白组的数据均显示, 当 $\ln(IAP)$ 的值在 -63 左右时, C_3S 的溶解发生模式转变。

当 C_3S 在环糊精溶液中溶解时, 溶解速率与 $\ln(IAP)$ 的关系发生了一些变化。当环糊精的掺量为 1 mmol/L 时, C_3S 的溶解在 $\ln(IAP)$ 的值约为 -64 时即进入缓慢溶解阶段; 而当环糊精的掺量为 4 mmol/L 时, 相应的 $\ln(IAP)$ 的值则为 -66。换言之, 在含有环糊精的体系中, 虽然 C_3S 和溶液之间尚存在相当大的化学势之差, 足以支持其以蚀坑扩展模式溶解, 但 C_3S 实际的溶解速率却已经处于低速水平。这说明环糊精吸附在了 C_3S 表面已生成的蚀坑处, 提升了蚀坑扩展模式所需的能垒 ΔG_{crit} , 降低了蚀坑的扩展速率, 使 C_3S 的溶解提前进入了阶梯后退模式, 延长其水化诱导期。

2.3 环糊精对 C_3S 浆体孔隙溶液成分经时变化的影响

孔隙溶液的成分变化能够反映 C_3S 溶解和水化产物沉淀的趋势^[19-20]。图 5 给出了掺有 0.05% 到 0.20% 环糊精的 C_3S 浆体孔隙溶液成分随时间的变化。

空白组的孔隙溶液中钙的初始浓度为 22.3 mmol/L, 并且在 C_3S 的主水化阶段开始前持续升高。在 2 h 时, 钙的浓度达到最高值 24.6 mmol/L, 并在之后快速下降。当 C_3S 的主水化阶段结束时, 钙的浓度稳定在 3 mmol/L 左右。空白组的孔隙溶液中硅的初始浓度为 0.02 mmol/L, 在 C_3S 的主水化阶段开始前, 硅的浓度基本保持恒定; 当主水化阶段开始后, 硅的浓度持续上升, 并最终稳定在 0.22 mmol/L 左右。

当 0.05% 的环糊精掺入 C_3S 浆体后, 孔隙溶液中钙的初始浓度与空白组相差无几。由于该浆体的诱导期略长, 钙浓度持续上升的时间也相应地有所延长。当水化时间达到 5 h 时, 钙的浓度达到最大

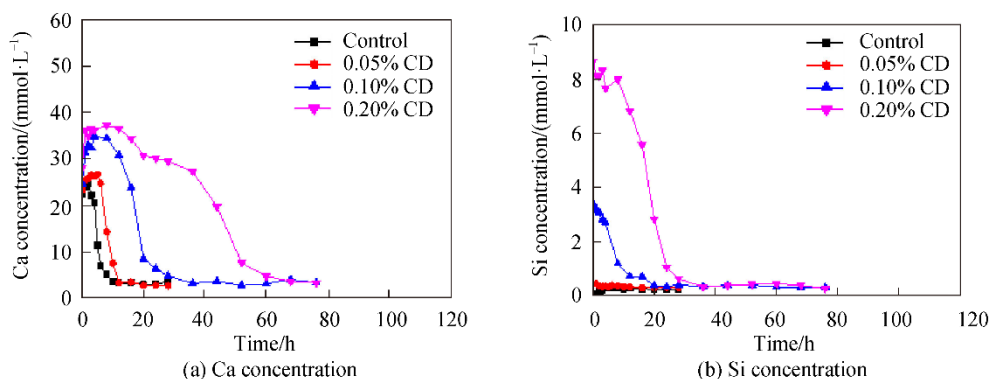


图5 不同环糊精掺量的 C_3S 浆体孔隙溶液中的钙和硅元素浓度的经时变化

Fig. 5 Time-dependent variation of Ca and Si concentration in pore solution of C_3S pastes containing different dosage of cyclodextrin

值为 26.66 mmol/L ，随后开始快速下降。最终，钙的浓度稳定在与空白组相同的水平。孔隙溶液中硅的初始浓度为 0.41 mmol/L ，比空白组的硅所能达到的最大浓度更高。在主水化阶段开始前，硅的浓度缓慢下降至 0.31 mmol/L 。当主水化阶段开始后，硅的浓度略有提升，达到了 0.36 mmol/L ，之后继续缓慢下降，直至与空白组的硅浓度相近。

当环糊精的掺量更高时，孔隙溶液的元素浓度开始出现大幅变化。以掺量为 0.20% 的浆体为例，

钙在诱导期的最高浓度达到了 37.24 mmol/L ；而硅的初始浓度达到了 8.65 mmol/L 。钙和硅的浓度较高与环糊精阻碍了初始水化产物的沉淀有关。硅的浓度在诱导期内缓慢下降，而钙的浓度的下降主要发生在 C_3S 的主水化阶段开始后。

为了研究孔隙溶液的成分对 C_3S 的溶解和水化产物沉淀的影响。用 Phreeqc 热力学软件对各种水化产物的表观饱和指数 $[\lg(SI)]$ 和不同浆体中 C_3S 的离子活度积 $[\ln(IAP)]$ 进行了计算(图 6)。

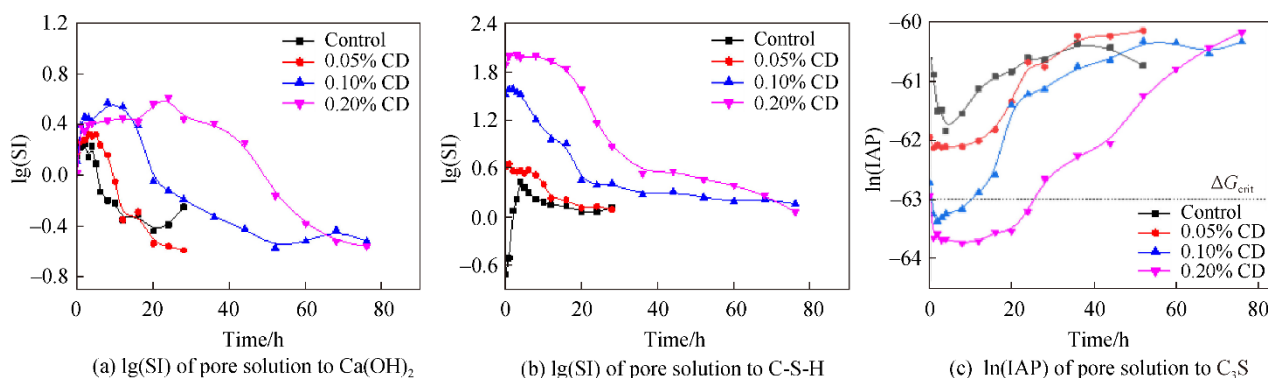


图6 浆体孔隙溶液相对于 CH 和 C-S-H 的表观饱和指数以及相对于 C_3S 的离子活度积

Fig. 6 Apparent saturation index of pore solution relative to CH and C-S-H $[\lg(SI)]$ and the ion activity product of pore solution relative to C_3S $[\ln(IAP)]$

对空白组而言， $C-S-H$ 凝胶的初始表观饱和指数在 -0.6 左右。在 C_3S 主水化阶段开始前， $Ca(OH)_2$ 和 $C-S-H$ 的表观饱和指数持续上升(图 6a 和图 6b)；主水化阶段开始后，2 种产物的表观饱和指数开始下降。对于含有环糊精的 C_3S 浆体， $Ca(OH)_2$ 和 $C-S-H$ 的初始表观饱和指数均有所升高，这与孔隙溶液中钙和硅浓度的升高有关。当环糊精的掺量为 0.10% 或 0.20% 时，这种效果尤为明显。对于掺量为 0.05% 和 0.10% 的 C_3S 浆体， $Ca(OH)_2$ 和 $C-S-H$ 的表观饱和指数在诱导期内基本保持恒定，在加速期开

始后出现明显下降。而对于掺量为 0.20% 的 C_3S 浆体， $C-S-H$ 的表观饱和指数在诱导期内便开始逐渐下降。较高的离子饱和度使得一部分钙和硅在诱导期内沉淀，生成水化产物。

利用孔隙液成分信息算得的 C_3S 的 $\ln(IAP)$ 结果能够反映各个水化阶段 C_3S 的溶解状况(图 6c)。对于空白组，在水化开始后很短时间内， C_3S 的快速溶解已经结束， $\ln(IAP)$ 的值为 -60.57 ，对应着溶解速率较慢的阶梯后退模式。当诱导期结束后， $\ln(IAP)$ 的值开始出现明显下降， C_3S 的溶解重新回到蚀坑

扩展模式, 溶解速率加快。此时 C_3S 的溶解已经不再是水化速率控制因素^[21], 此阶段的水化速率取决于产物的生成速率。而当 C_3S 浆体中掺有环糊精时, $\ln(IAP)$ 的值出现显著下降, 已经跨过了溶解模式改变界限, 掺加环糊精似乎更有利于 C_3S 发生快速溶解。但是因为环糊精吸附在了蚀坑上, 使得 C_3S 的溶解虽然处于蚀坑扩展阶段, 但溶解速率仍然缓慢。环糊精在固相上的吸附抑制了 C_3S 的溶解。

2.4 环糊精对水化产物成核过程的影响

在去离子水中浸泡 1 h 后, 抛光的 C_3S 表面出现多个明显的蚀坑(图 7a)。 C_3S 表面密布着点状的 C-S-H 晶核, 极个别的晶核已经开始沿轴向生长并呈现短棒状。对于浸泡在 1 mmol/L 环糊精溶液中的 C_3S , 其表面同样存在因溶解产生的蚀坑, 但几乎观察不到任何 C-S-H 晶核(图 7b)。这说明环糊精具有抑制 C-S-H 成核的能力, 从而使水化加速反应延迟发生。

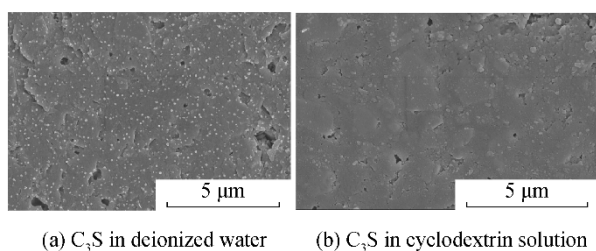


图 7 浸泡于去离子水和环糊精溶液中 1 h 的 C_3S 表面形貌
Fig. 7 Surface morphology of C_3S immersing in deionized water and cyclodextrin solution for 1 h

3 结论

环糊精可延长 C_3S 水化的诱导期和主放热反应的持续时间, 降低 C_3S 水化反应速率。当环糊精掺量达到 0.20% 时, 这种效应非常明显。 C_3S 水化的诱导期延长到 40 h, 主放热反应可持续 40 h, 但最大反应速率降低了 2/3。由于掺加环糊精的 C_3S 浆体的主放热反应持续时间延长, 其在达到最大反应速率时的水化程度有所提高, 最终水化放热量并不因水化反应延迟而降低, 对其最终水化程度没有不利影响。

在水化初期, 环糊精吸附在 C_3S 颗粒表面的蚀坑处, 提升了蚀坑扩展模式所需的能垒 ΔG_{crit} , 从而降低 C_3S 的溶解速率, 使水化诱导期延长。在诱导期, 环糊精使孔隙溶液中的钙和硅的浓度升高, 相对于 $Ca(OH)_2$ 和 C-S-H 有更高的过饱和度, 抑制 C-S-H 晶核形成, 阻碍水化加速反应的发生。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] BULLARD J W, JENNINGS H M, LIVINGSTON R A, et al. Mechanisms of cement hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1208–1223.
- [3] NABER C, BELLMANN F, SOWOIDNICH T, et al. Alite dissolution and C-S-H precipitation rates during hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 283–293.
- [4] DOVE P M, HAN N Z, DE YOREO J J. Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102(43): 15357–15362.
- [5] SANGWAL K. Etching of Crystals - Theory, Experiment, and Application[M]. Amsterdam: Elsevier, 1987.
- [6] FIERENS P, VERHAEGEN J P. Hydration of tricalcium silicate in paste: Kinetics of calcium ions dissolution in the aqueous phase[J]. *Cem Concr Res*, 1976, 6(3): 337–342.
- [7] FIERENS P, VERHAEGEN J P. Induction period of hydration of tricalcium silicate[J]. *Cem Concr Res*, 1976, 6(2): 287–292.
- [8] 中华人民共和国工业和信息化部. JC/T 2608—2021 混凝土水化温升抑制剂[S]. 北京: 中国建材工业出版社, 2021.
- [9] 张坚, 徐文, 王育江, 等. 水化温升抑制技术在地下车站结构混凝土中的应用研究[J]. *建筑科学*, 2021, 37(3): 64–69.
- [10] ZHANG Jian, XU Wen, WANG Yujang, et al. *Build Sci*, 2021, 37(3): 64–69.
- [11] YAN Y, OUZIA A, YU C, et al. Effect of a novel starch-based temperature rise inhibitor on cement hydration and microstructure development[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 129: 105961.
- [12] YAN Y, WANG R, LIU J P, et al. Effect of a liquid-type temperature rise inhibitor on cement hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 140: 106286.
- [13] LI W Y, WANG J, CHEN W Y, et al. Insight into the role of β -cyclodextrin on the hydration of white Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 172: 107238.
- [14] LI X R, OUZIA A, SCRIVENER K. Laboratory synthesis of C_3S on the kilogram scale[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 108: 201–207.
- [15] BAZZONI A. Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy[D]. Lausanne: EPFL, 2014.
- [16] BAZZONI A, MA S H, WANG Q Q, et al. The effect of magnesium and zinc ions on the hydration kinetics of C_3S [J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(11): 3684–3693.
- [17] LI X R, SCRIVENER K L. Impact of ZnO on C_3S hydration and C-S-H morphology at early ages[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 154: 106734.
- [18] NICOLEAU L, NONAT A, PERREY D. The di- and tricalcium silicate dissolutions[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 47: 14–30.
- [19] JUILLAND P, GALLUCCI E. Morpho-topological investigation of the mechanisms and kinetic regimes of alite dissolution[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 76: 180–191.
- [20] THOMAS N L, DOUBLE D D. Calcium and silicon concentrations in solution during the early hydration of Portland cement and tricalcium silicate[J]. *Cem Concr Res*, 1981, 11(5–6): 675–687.
- [21] HUANG L M, TANG L P, GU H T, et al. New insights into the reaction

of tricalcium silicate (C_3S) with solutions to the end of the induction period[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 152: 106688.

[21] KUMAR A, BISHNOI S, SCRIVENER K L. Modelling early age hydration kinetics of alite[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(7): 903–918.

作者贡献声明:

阎培渝: 提出研究方向、设计论文框架、撰写论文

陈炜一: 设计实验方案、实验测试、数据分析

Effect of Cyclodextrin on the Hydration Process of Tricalcium Silicate

YAN Peiyu, CHEN Weiyi

(Tsinghua University, Department of Civil Engineering, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction Tricalcium silicate (C_3S) is one of Portland cement clinker minerals whose proportion is over 50%. It hydrates quickly and releases lots of heat in early hydration period. The reaction rate and degree of C_3S in early hydration period are the chelloef constituent to determine the exothermal and mechanical performance of Portland cement; as well as the cracking risk of concrete. One of concrete additive, temperature rising inhibitor, was created to suppress the heat release of binder and decrease its exothermic rate. Cyclodextrin (CD) is the main functional composition of temperature rising inhibitor. It is studied that the effect of CD on the early hydration process of C_3S . This work is helpful to understand the action mechanism of temperature rising inhibitor.

Methods Pure C_3S was calcined, chemical pure CD was used. C_3S paste with $w/c=0.5$ was prepared. The CD dosage in paste is 0%, 0.05%, 0.10% and 0.20% separately. Dilute C_3S solution with the solid content of 10^{-4} and containing 0, 2 mmol/L and 4 mmol/L CD solution was prepared to measure the dissolving rate of C_3S in the induction period of hydration. Pore solution of C_3S was obtained using centrifugal extraction for fresh paste or press method for hardened C_3S paste. The hydration exothermal curves of C_3S pastes containing different dosages of CD were measured using isothermal calorimetry. The time-dependent concentration variation of Ca and Si in dilute C_3S solution and pore solution was measured by ICP-AES. SEM was used to investigate the formation of hydrate nucleus on the polished surface of C_3S particles etched by CD solution or pure water. The ion activity product of pore solution relative to C_3S was calculated.

Results and discussion There is not obvious induction period during the hydration of pure C_3S . The induction period of C_3S hydration prolongs with the increase of CD dosage in paste. The accumulate heat release of C_3S is proportional with its hydration degree. The hydration degree of C_3S paste containing CD is higher than blank one at the point of maximal exothermic rate. The accumulate heat release of C_3S paste with or without CD is almost same at the end of induction period. The addition of CD decreases the early hydration speed, but does not negatively influence the final hydration degree. CD inhibits momentarily the dissolution of C_3S in early hydration period, but does not affects the hydration of C_3S in long period. The Ca and Si concentration in pore solution increases with the increase of CD dosage in induction period of hydration. The ion activity product of pore solution relative to C_3S is changed when Cd is added into C_3S paste. CD is adsorbed at the etch pits on the surface of C_3S particles to increase the barrier ΔG_{crit} of the etch pit expansion model and decrease the growing speed of etch pit. There are lots of etch pit on the polished surface of C_3S particle after 1 h immersion in pure water. There are few etch pit on the polished surface of C_3S particle after 1 h immersion in 1 mmol/L CD solution.

Conclusions CD prolongs the induction stage and the main reaction stage of hydration, decreases the reaction rate of C_3S . This effect is very intense when the dosage of CD increases to 0.2%. The hydration degree of C_3S paste increases in some extent at the peak reaction rate due to the prolongation of the main reaction period of C_3S paste containing CD. The ultimately hydration heat release of C_3S paste containing CD does not decrease due to the delay of hydration. CD is absorbed on the etch pit of C_3S particles in the initial hydration stage to elevate the energy barrier ΔG_{crit} of the etch pit expansion model. It decreases the dissolving rate of C_3S and prolongs the induction period of hydration. In the induction period the exist of CD results in an increase of Ca and Si concentration in pore solution and higher degree of supersaturation relative to $Ca(OH)_2$ and C-S-H. The formation of C-S-H nucleus is inhibited to hinder the acceleration of C_3S hydration

Keywords tricalcium silicate; cyclodextrin; initial hydration; induction period; main exothermal reaction; reacting rate