

不同晶型碳酸钙对水泥浆体流变、水化及力学性能的影响

陈格革, 郭澍来, 戴小迪, 黄文健, 陈 庆

(同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘 要:为进一步挖掘不同晶型碳酸钙(CaCO_3)调控水泥浆体性能的潜力,采用方解石、球霰石和文石按 15%(质量分数)取代普通硅酸盐水泥制备浆体,并结合流变、量热、力学和微观表征测试,系统研究不同晶型 CaCO_3 对浆体流变行为、水化进程及力学性能的影响。结果表明:方解石主要表现为稀释与填充作用,降低浆体静态和动态屈服应力,对水化和强度发展的促进作用有限;球霰石因表面活性较高,显著提高浆体动态屈服应力,明显加快了早期水化进程,促进了氢氧化钙和碳铝酸盐相等水化产物的生成,细化了孔结构,更有利于抗压强度发展;文石的大比表面积对早期的水化也有明显的加速作用,同时其针棒状形貌会导致浆体动态屈服应力降低而表观黏度和触变指数显著升高,并且有利于抗折强度的发展,28 d 抗折强度提高了 16%。结果证实了不同晶型 CaCO_3 对水泥浆体“流变-水化-结构-强度”关系的调控并非由单一因素决定,而是与颗粒形貌、比表面积及反应活性等物理化学性质的协同作用密切相关。

关键词:不同晶型碳酸钙;方解石;球霰石;文石;流变;水化;力学性能

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3414-12

网络出版时间: 2026-07-09



水泥工业是 CO_2 排放最集中的行业之一,降低熟料用量、发展低碳胶凝材料已成为该领域的重要研究方向^[1]。以矿物组部分取代熟料是当前有效的减碳途径,其中碳酸钙(CaCO_3)因资源丰富、成本低且与现有水泥生产体系兼容性好而受到广泛关注^[2-3]。研究表明, CaCO_3 在水泥体系中不仅具有稀释和填充效应,还具有一定的化学反应性,可通过异相成核效应促进水化产物生成,并与铝酸盐相反应形成半碳铝酸钙和单碳铝酸钙等碳铝酸盐相,从而影响浆体水化过程、孔结构及力学性能^[4-5]。

目前工程上应用最广的 CaCO_3 主要来源于天然形成的方解石(calcite)型石灰石。方解石可在一定程度上改善颗粒级配并促进早期水化,但其热力学稳定性高、溶解度低,对离子供给和反应动力学的调控作用相对有限^[6-7]。现代工程要求水泥浆体性能不仅应满足硬化后的强度,还需考虑新拌阶段的流动性、屈服应力、黏度及触变恢复等流变性质^[8-9]。因此,借助低碳组分高效实现浆体新拌及硬化性能关系的协同调控,是低碳高性能水泥材料设计中的重

要方向。

CaCO_3 具有明显的多晶型特征,除热力学稳定的方解石外,还包括亚稳态的球霰石(vaterite)和文石(aragonite)^[10-12],为水泥性能优化提供了新的思路。不同晶型 CaCO_3 在晶体结构、颗粒形貌、比表面积、表面能及溶解行为等方面存在显著差异^[10],因而其在水泥体系中的作用机制可能并不相同。已有研究表明,球霰石通常具有较高表面活性和溶解倾向,可提供更多异相成核位点并促进碳铝酸盐相形成^[13-15];文石多呈针棒状形貌,具有较高的比表面积,颗粒间易形成搭接结构,可能显著改变浆体屈服应力、黏度及结构恢复能力^[16]。此外,随着 CO_2 矿化利用技术的发展,利用工业副产物制备亚稳态 CaCO_3 已逐渐具备可行性,使其在低碳胶凝材料中的应用展现出巨大潜能^[13, 17-18]。

然而,现有研究多集中于单一晶型 CaCO_3 对某一类性能的影响,缺乏不同晶型 CaCO_3 在同一水泥体系中对流变行为、水化进程、力学性能、产物组成及孔结构的系统对比,这限制了对其作用边界及

收稿日期: 2026-04-14。 修订日期: 2026-04-24。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3803104)。

第一作者: 陈格革(1996—),男,博士研究生。

通信作者: 陈 庆(1983—),男,博士,教授。

Received date: 2026-04-14. Revised date: 2026-04-24.

First author: CHEN Gege (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 2310745@tongji.edu.cn

Correspondent author: CHEN Qing (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: 15666022@tongji.edu.cn

应用定位的深入认识。不同晶型 CaCO_3 对水泥浆体性能的影响并非彼此孤立，而可能通过颗粒形貌、粒度、团聚状态、比表面积、界面特征及反应活性等差异，沿“流变–水化–结构–强度”链条产生连续传递与耦合作用。基于此，本工作以普通硅酸盐水泥浆体为研究对象，为保证变量单一并突出晶型效应，固定不同晶型 CaCO_3 取代率为 15%(质量分数)。在相同水胶比条件下制备水泥浆体，并结合流变测试、等温量热、力学性能测试、X 射线衍射(XRD)、热重分析及压汞测试，系统比较不同晶型 CaCO_3 对浆体多尺度性能演化的影响，重点揭示其对“流变–水

化–结构–强度”关系的调控机制，以期为低碳水泥基材料中 CaCO_3 组分的定向设计与高值利用提供依据。

1 实验

1.1 原材料

实验所用水泥为抚顺水泥股份有限公司生产的 P·I 42.5 硅酸盐水泥(ordinary portland cement, OPC)，其化学组成由 X 射线荧光光谱(XRF)测得，结果见表 1。方解石型碳酸钙为山麟石语矿产品有限公司生产的石灰石粉。球霏石型和文石型碳酸钙采用复分解法制备，其合成方法见 1.2 节。

表 1 水泥的化学组成
Table 1 Chemical composition of cement

							w/%
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O _{eq}	F-CaO
63.2	21.2	4.85	2.11	3.76	2.06	0.48	0.52

w is mass fraction.

1.2 球霏石和文石的合成

1.2.1 球霏石合成 球霏石采用复分解法制备^[19]。首先，将 1 L 浓度为 2 mol/L 的 K_2CO_3 溶液加入 3 L 反应烧瓶中，在(25±1) °C 条件下以 400 r/min 磁力搅拌。随后，将 1 L 浓度为 2 mol/L 的 CaCl_2 溶液与 1 L 浓度为 2 mol/L 的 NH_4Cl 溶液预混合，并按每次 0.2 L、间隔 2 min 的方式分 10 次加入 K_2CO_3 溶液中。加料完成后立即对生成沉淀进行真空抽滤，并用无水乙醇洗涤数次，最后于 80 °C 真空烘箱中干燥 24 h。

1.2.2 文石的合成 文石的合成路线与球霏石相同，但反应温度须升高至 80 °C，且各反应溶液在混合前均预热至该温度。同时，在反应体系中引入 MgCl_2 以抑制方解石生成^[20]。 Mg/Ca 摩尔比及其他具体反应条件见表 2。球霏石和文石合成所用药品均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。所

制备球霏石和文石样品通过 XRD 和扫描电子显微镜(SEM, 德国蔡司 Sigma 300 VP 型)进行晶型与形貌验证。

1.3 配合比与试样制备

本工作共设计 4 组浆体，各组名称及配合比见表 3。以纯水泥浆体为对照组，结合已有文献中 CaCO_3 常用取代范围及预实验结果，本工作选取 15%(质量分数)作为统一取代率，以保证在具有工程代表性的低碳替代水平下比较不同晶型 CaCO_3 的作用差异^[2, 21]。水胶比(W/B)固定为 0.42。除对照组外，各组粉体材料称量后先进行预混，以提高混合均匀性。制备浆体时，将粉体加入搅拌锅中，随后加入去离子水，先低速搅拌 30 s，再高速搅拌 60 s。拌和完成后立即取样进行流变测试，或装入模具成型后，置于标准养护条件下养护至特定龄期进行力学性能测试。

表 2 球霏石和文石的合成条件
Table 2 Synthesis conditions of vaterite and aragonite

Material	$n(\text{CaCl}_2)/$ (mol·L ⁻¹)	$n(\text{K}_2\text{CO}_3)/$ (mol·L ⁻¹)	$n(\text{NH}_4\text{Cl})/$ (mol·L ⁻¹)	$n(\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})/$ (mol·L ⁻¹)	Reaction temperature/°C	Reaction time/min	Stirring speed/(r·min ⁻¹)
Vaterite	2	2	2		25	20	400
Aragonite	1	1		0.05	80	20	400

n is mole fraction.

表 3 不同晶型碳酸钙水泥浆体的配合比
Table 3 Mix proportions of cement pastes containing calcium carbonate polymorphs

Mixture ID	Cement	Calcite	Vaterite	Aragonite	W/B
OPC	100	0	0	0	0.42
CC	85	15			0.42
VC	85		15		0.42
AC	85			15	0.42

1.4 测试方法

1.4.1 流变性能 采用奥地利安东帕 MCR 302 型模块化智能型流变仪测试浆体流变性能。测试系统为叶片转子-杯式几何, 转筒内径为 28.931 mm, 样品填充深度为 68 mm; 转子为四叶片桨式转子(CC27, 直径为 26.66 mm, 高度为 40.00 mm)。测试温度控制在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。浆体的静态屈服应力(static yield stress, τ_s)测试程序: 浆体先以 100 s^{-1} 预剪切 30 s, 以消除加载历史影响; 随后在 10 s 内将剪切速率降至 0 并静置 70 s; 再以 0.1 s^{-1} 剪切 60 s, 取应力峰值为静态屈服应力 τ_s 。动态屈服应力(dynamic yield stress, τ_d)和表观黏度采用阶梯剪切速率扫描程序(图 1)测定: 浆体在预剪切和静置后, 将剪切速率由 0.1 s^{-1} 按对数形式递增至 100 s^{-1} , 再以相同方式递减至 0.1 s^{-1} , 每个剪切速率阶梯持续 10 s。采用下降段剪切曲线并基于 Herschel-Bulkley 模型^[22]进行拟合, 获得动态屈服应力 τ_d :

$$\tau = \tau_d + K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

式中: τ 为剪切应力, Pa; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} ; K 为稠度系数, $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$; n 为幂率指数。在给定的剪切速率下, 水泥浆体的表观黏度计算为

$$\eta_{\text{app}} = \tau / \dot{\gamma} \quad (2)$$

式中: η_{app} 为表观黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

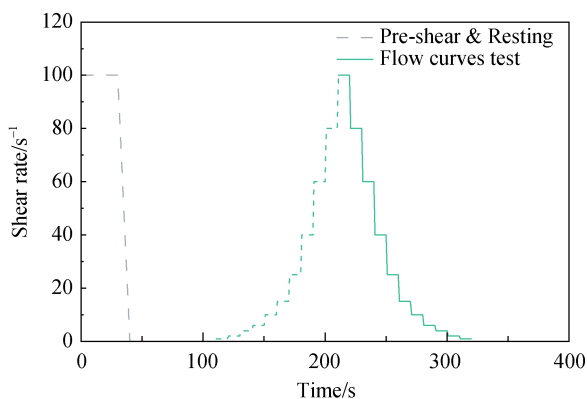


图 1 流变测试程序

Fig. 1 Rheological testing protocol

1.4.2 等温量热测试 采用美国 Calmetrix I-Cal 8000 型八通道等温量热仪测试浆体早期水化放热行为。测试温度为 20°C , 连续监测 72 h, 记录热流速率及累计放热量。

1.4.3 力学性能测试 净浆强度试样采用 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 三联模成型。试样在标准养护条件下养护 1 d 后脱模, 继续养护至规定龄期(1、3、7 d

和 28 d)进行抗折强度测试。抗压强度采用抗折强度测试折断后的试件进行测试。其中抗折强度取 3 组试样的平均值, 抗压强度取 6 组试样的平均值。测试设备为上海华龙 WAW-100 型微机控制电液伺服万能试验机, 最大载荷 300 kN, 抗压强度和抗折强度加载速率分别为 2.4 kN/s 和 50 N/s 。同时, 取压碎试件中心部位的样品, 浸泡于异丙醇中 7 d 终止水化, 随后置于 40°C 真空干燥箱中干燥 48 h, 研磨并过 300 目筛(对应筛孔尺寸约 $48\text{ }\mu\text{m}$), 制备用于后续微观测试的粉末样品。

1.4.4 XRD 测试 采用日本 Rigaku SmartLab SE 型 XRD 测定 1.4.3 中制备的粉末样品物相组成。测试条件: Cu K α 射线, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描范围为 $5^\circ \sim 70^\circ (2\theta)$, 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$, 步宽为 0.02° , 每步计数时间为 0.584 s。定量 XRD 分析采用金红石(TiO_2)作为内标物, 掺量为 20%(质量分数), 并采用 Rietveld 全谱拟合法进行物相定量分析。

1.4.5 热重分析 采用德国 Netzsch STA 449 F3 型热分析仪对 1.4.3 中制备的粉末样品进行热重分析。样品质量约 20 mg, 置于氧化铝坩埚中, 在 N_2 气氛下以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由 30°C 升至 1000°C 。 $50 \sim 550^\circ\text{C}$ 范围内的质量损失用于计算化学结合水含量, 并以水泥含量百分数表示。采用切线法对氢氧化钙(portlandite)分解峰进行积分, 根据其实际分解温区(约 $370 \sim 480^\circ\text{C}$)计算氢氧化钙含量。

1.4.6 压汞(MIP)测试 采用美国 AutoPore V 9500 型全自动压汞仪测试样品孔结构。测试样品为尺寸小于 1 cm 的小颗粒, 测试前按 1.4.3 中方法进行终止水化和干燥。测试时汞与样品的接触角取 140° , 孔径测试范围为 $5\text{ nm} \sim 1\text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 原材料表征

图 2 展示了不同晶型碳酸钙的物理化学性质。由 SEM 照片(图 2a)可见, 方解石颗粒主要呈不规则块状, 颗粒外形相对致密且规则; 球霏石(图 2b)是由纳米级初级颗粒堆积形成的不规则团聚体, 颗粒表面粗糙、结构疏松; 文石(图 2c)则主要为针棒状晶体, 并形成束状或簇状聚集体, 这与文献^[19]中报道的合成的球霏石和文石微观形貌特征基本一致。不同晶型 CaCO_3 在颗粒形貌和团聚状态上的显著差异, 使其粒度、比表面积和密度等物理特征表现出明显不同。粒度分布结果表明, 球霏石和文石的中值粒径(D_{50})粒径分别为 $15.16\text{ }\mu\text{m}$ 和 $14.54\text{ }\mu\text{m}$,

均大于方解石的 $10.13\ \mu\text{m}$ 。然而, 球霏石和文石的比表面积均显著大于方解石, 说明粒度与比表面积在本体系中并不呈简单对应关系。对球霏石而言, 激光粒度测得的粒径主要反映其团聚体尺度, 而非初级颗粒尺寸。由 SEM 照片(图 2b)可见, 其团聚体内部存在较多孔隙, 初级颗粒尺寸明显小于方解石, 因此尽管表观粒径较大, 仍具有较高的实际比表面积。对文石而言, 其针棒状形貌赋予颗粒较高的长

径比和更开放的外表面, 使其在较大表观粒径下仍表现出最大的比表面积。密度结果进一步表明, 球霏石密度最低, 这与其疏松多孔的团聚结构一致; 方解石密度较高, 反映出其颗粒结构较为致密; 文石则介于二者之间(图 2e)。由此可见, 粒度主要反映颗粒在分散状态下的表观尺寸及团聚尺度, 而比表面积和密度则更多体现颗粒真实界面特征及堆积状态, 它们均受颗粒形貌和团聚结构共同控制。

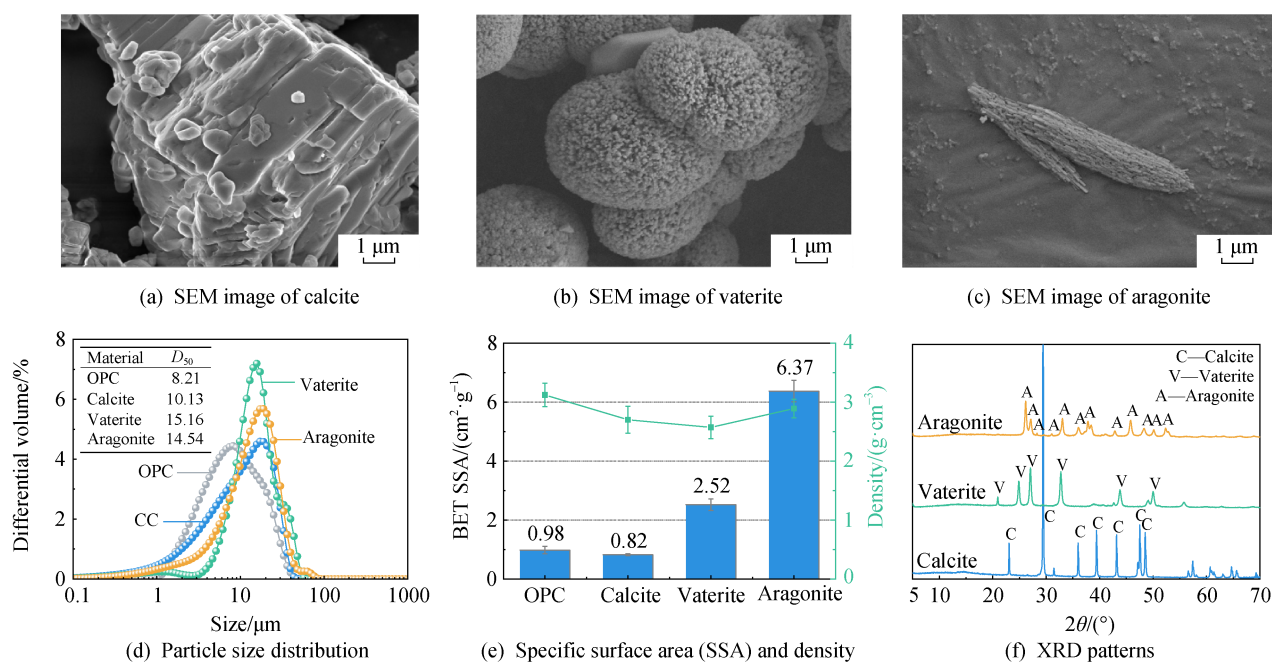


图 2 不同晶型碳酸钙的物理化学特征

Fig. 2 Physicochemical characteristics of calcium carbonate polymorphs

XRD 结果进一步表明, 方解石和球霏石样品物相纯度较高; 文石样品除文石特征峰外, 在 $2\theta \approx 29.4^\circ$ 处出现微弱方解石衍射峰(图 2f)。总体而言, 3 种 CaCO_3 晶型在形貌、团聚状态、粒度分布、比表面积、密度及物相组成等方面均存在明显差异, 这些差异将共同影响其在水泥浆体中的分散行为、耗水特征、成核效应和反应活性, 并进一步决定浆体的流变性能、水化进程及硬化结构演化。

2.2 不同晶型碳酸钙对新拌浆体流变性能影响

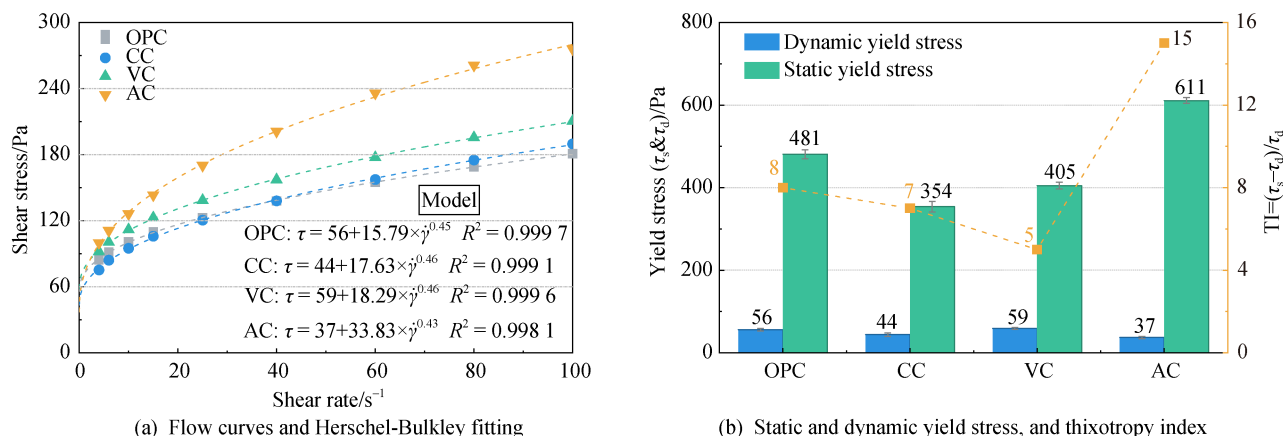
不同浆体的流动曲线及 Herschel-Bulkley 模型拟合结果见图 3a 和表 4。各组拟合相关系数 R^2 均大于 0.99, 表明该模型能够较好地描述该体系的流动行为。与 OPC 相比, 不同晶型碳酸钙对浆体动态屈服应力的影响存在明显差异。CC 组动态屈服应力由 56 Pa 降至 44 Pa, VC 组升至 59 Pa, 而 AC 组最低, 为 37 Pa。与此同时, 3 组掺 CaCO_3 浆体的稠度系数 K 均高于 OPC, 其中 AC 组增幅最显著, 达到 $33.83\ \text{Pa} \cdot \text{s}^n$ 。表观黏度结果也显示, AC 组在低剪切

速率和高剪切速率下的表观黏度均为各组最高, VC 组次之, CC 组与 OPC 接近。

静态屈服应力、动态屈服应力及触变指数见图 3b。静态屈服应力反映浆体静置后絮凝结构被首次破坏并开始流动所需的峰值应力, 动态屈服应力则表征结构破坏后体系维持稳定流动所需的最小应力; 触变指数(thixotropy index, TI)按式(3)计算^[23]:

$$\text{TI} = \frac{\tau_s - \tau_d}{\tau_d} \quad (3)$$

该指标可表征浆体静置后结构重构相对于剪切破坏状态的增强程度, 数值越大, 说明体系的结构恢复能力和触变性越强。由图 3b 可见, AC 组静态屈服应力最高, 达到 611 Pa, 触变指数亦最大, 为 15; VC 组动态屈服应力最高, 但静态屈服应力为 405 Pa, 触变指数最低; CC 组静态屈服应力、动态屈服应力及触变指数均低于 OPC。结果表明, 不同晶型 CaCO_3 对浆体流动阻力和静置后结构恢复能力的影响存在明显差异, 其中 AC 组在结构构建和触



τ is the shear stress; $\dot{\gamma}$ is the shear rate; R^2 is the coefficient of determination; τ_d and τ_s are the dynamic and static yield stresses, respectively; TI is the thixotropy index.

图3 不同晶型碳酸钙水泥浆体的流变性能

Fig. 3 Rheological properties of cement pastes containing calcium carbonate polymorphs

表4 Herschel-Bulkley 模型拟合得到的流变参数

Table 4 Rheological parameters obtained from Herschel-Bulkley fitting of the flow curves

Mixture	τ_0 /Pa	$K/(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$	n	R^2	$\dot{\gamma} = 4 \text{ s}^{-1}, \eta_{\text{app}}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}, \eta_{\text{app}}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$
OPC	56	15.79	0.45	0.9997	21.14	1.81
CC	44	17.63	0.46	0.9991	18.84	1.90
VC	59	18.29	0.46	0.9996	22.99	2.10
AC	37	33.83	0.43	0.9981	24.96	2.76

K is the consistency index; n is the flow behavior index; η_{app} is the apparent viscosity.

变恢复方面表现最突出, VC 组更明显地表现出较高的动态流动阻力, 而 CC 组整体影响相对较弱。

2.3 不同晶型碳酸钙对硬化浆体力学性能的影响

不同晶型 CaCO_3 浆体的抗压强度、抗折强度及折压比见图 4。由图 4a 可见, CC 组各龄期抗压强度均低于 OPC, 说明在 15% 取代率下, 方解石的填

充与成核作用不足以弥补熟料减少带来的稀释效应。VC 组和 AC 组均表现出明显早强效应, 其中 AC 组 1、3 d 和 7 d 抗压强度分别为 12.75、25.72 MPa 和 40.31 MPa, 均为各组最高。28 d 时, OPC 组抗压强度最高, VC 和 AC 组接近, 均高于 CC 组。这表明亚稳态 CaCO_3 在早期和后期抗压性能上均优于方解石。

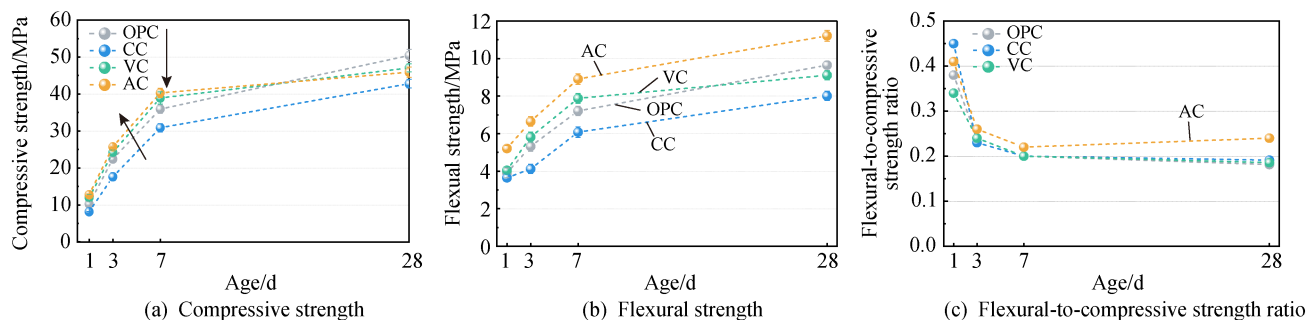


图4 不同晶型碳酸钙浆体的抗压强度、抗折强度及折压比

Fig. 4 Compressive strength, flexural strength, and flexural-to-compressive strength ratio of cement pastes containing different calcium carbonate polymorphs

由图 4b 和图 4c 可见, 不同晶型 CaCO_3 对抗折强度和折压比的影响与抗压强度并不完全一致。AC 组各龄期抗折强度均为最高, 28 d 达到 11.21 MPa, 较 OPC 提高 16%; 其折压比亦始终高于其余各组, 28 d 为 0.24, 而 OPC、CC 和 VC 组均为 0.19。这说明文石除有利于早期抗压强度形成外, 还可显著

改善基体韧性。总体而言, 方解石的强度补偿作用有限, 球霏石和文石均可促进早期强度发展。其中, 文石在抗折方面表现更优, 而球霏石维持抗压强度方面更具优势。

2.4 不同晶型碳酸钙对浆体早期水化进程的影响

图 5 为不同晶型 CaCO_3 水泥浆体 3 d 内的等温

量热结果, 放热数据均按熟料质量归一化。由图 5a 可见, 不同晶型 CaCO_3 对早期水化进程的影响存在明显的区别。CC 组热流曲线与 OPC 较为接近, 主放热峰位置和峰值变化均不明显。这说明方解石对熟料早期水化促进作用有限。相比之下, VC 组和 AC 组均表现出明显的加速水化效应, 表现为诱导

期缩短、加速期斜率增大、硅酸盐主放热峰前移且峰值升高。其中, VC 组主峰出现最早、峰值最高, AC 组次之; 图 5b 进一步表明, VC 组累计放热量在整个测试阶段均保持最高, AC 组亦明显高于 OPC 和 CC 组。这说明大比表面积的球霏石和文石显著加速了早期熟料的水化进程。

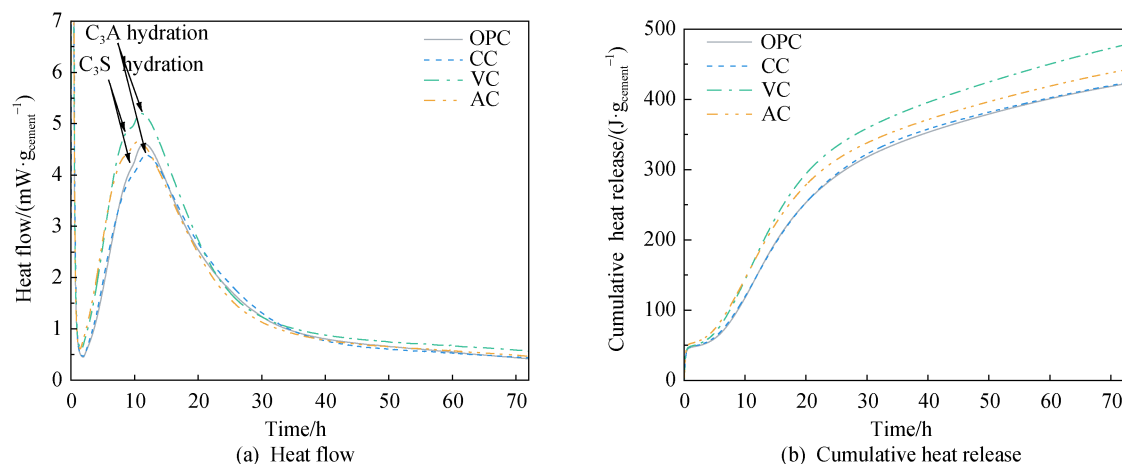


图 5 不同晶型碳酸钙水泥浆体的等量热结果

Fig. 5 Isothermal calorimetry results of cement pastes containing calcium carbonate polymorphs

2.5 不同晶型碳酸钙对硬化浆体物相组成和孔结构的影响

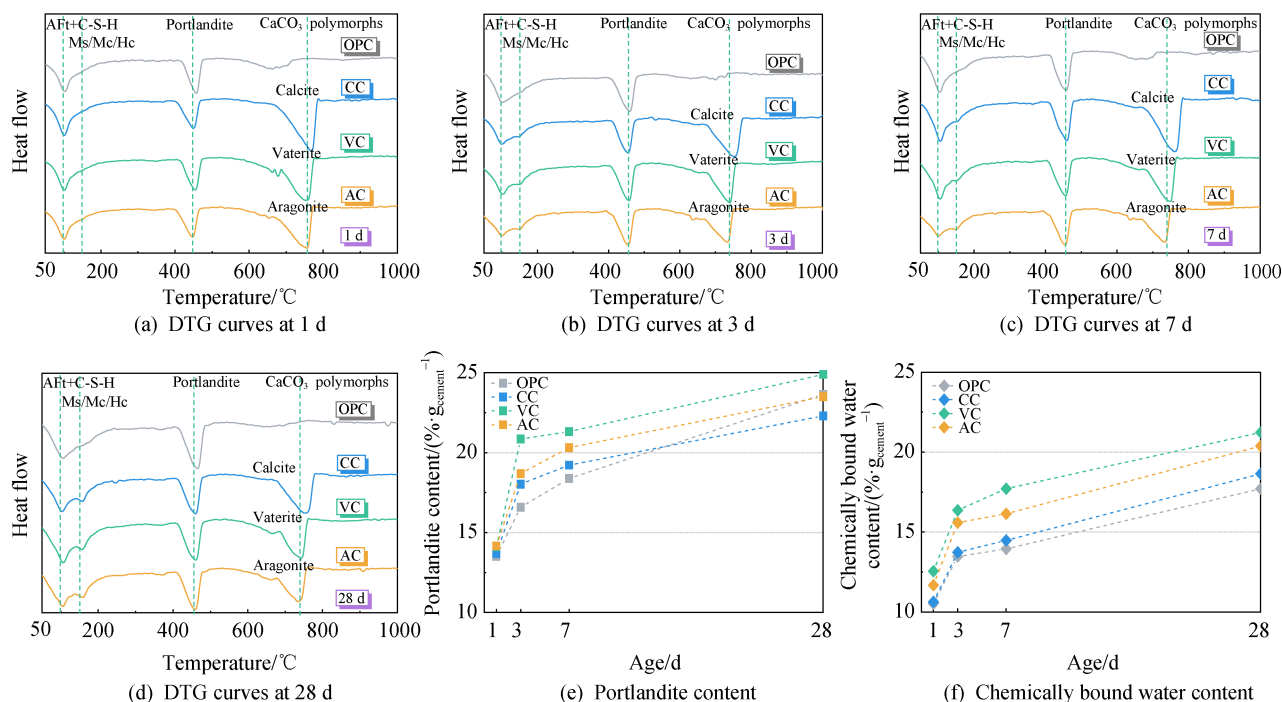
2.5.1 热重分析 图 6 为不同晶型 CaCO_3 水泥浆体在 1、3、7 d 和 28 d 龄期的热重曲线以及氢氧化钙、化学结合水含量变化, 结果均按熟料质量归一化。各组样品均表现出相似的特征质量损失区间: 50~550 °C 主要对应结合水释放及氢氧化钙分解, 600~800 °C 主要对应 CaCO_3 分解。自 3 d 起, 各掺 CaCO_3 体系在约 180 °C 附近出现 AFm 类相特征失重峰, 这与已有研究结果^[12]一致, CaCO_3 并非仅以惰性填料形式存在, 而是参与了铝酸盐相反应, 促进了单碳铝酸钙(Mc)和半碳铝酸钙(Hc)等碳铝酸盐相的形成。

由图 6e 可见, 各组氢氧化钙含量均随龄期增加而升高, 其中 VC 组始终最高, AC 组次之, CC 组与 OPC 接近, 28 d 时略低于 OPC。氢氧化钙主要来源于硅酸盐熟料水化, 其含量增加通常表征熟料水化程度提高。由此说明, 相较于作用有限的方解石, 球霏石和文石均可促进体系持续水化, 而球霏石最为有效。图 6f 所示化学结合水含量变化规律与氢氧化钙基本一致, VC 和 AC 组整体高于 OPC 和 CC 组。结合图 5 量热结果可知, 不同晶型 CaCO_3 对水化进程的影响在热重结果中得到进一步验证。比表面积较高的文石, 以及具有较高表面活性和较强溶解倾向的球霏石对硅酸盐相持续水化及铝酸盐

相反应的促进作用更为显著。

2.5.2 XRD 分析 图 7 为不同晶型 CaCO_3 水泥浆体在 1、3、7 d 和 28 d 龄期 8°~14°范围内的 XRD 谱及 AFt、AFm 相定量结果, 结果均按熟料质量进行归一化处理。1 d 时, 各组样品均检测到明显 AFt 特征峰, 未见 AFm 相峰, 表明该阶段铝酸盐相水化产物以 AFt 为主。至 3 d, OPC 中出现 Ms 峰且 AFt 峰强减弱, 说明 AFt 已开始向单硫型铝酸盐水化物转化; 而掺加 CaCO_3 的各样品未见明显 Ms 峰, 转而出 Hc 并伴有少量 Mc, 表明 CaCO_3 改变了 AFm 相演化路径, 使铝酸盐相优先向碳铝酸盐方向转化。这一结果与热重分析中约 180 °C 附近 AFm 类相失重峰相互印证, 进一步说明 CaCO_3 可有效参与铝酸盐相反应, 而非仅发挥物理填充作用。随着龄期延长, 掺 CaCO_3 体系中 Mc 峰持续增强而 Hc 峰相对减弱, 表明 Hc 逐步向热力学更稳定的 Mc 转化。

定量结果表明, 3 d 时 CC、VC 和 AC 组 AFm 相含量分别为 0.69%、4.51% 和 6.81%, 7 d 时分别增至 1.53%、9.82% 和 8.20%, 28 d 时进一步增至 7.12%、9.90% 和 8.90%, 均明显高于 OPC。这说明 CaCO_3 的引入显著促进了碳铝酸盐相形成, 且亚稳态 CaCO_3 较方解石作用更强。其中, AC 组 3 d AFm 含量最高, 说明文石更有利于早期碳铝酸盐相生成; VC 组在 7 d 和 28 d 保持最高 AFm 含量, 表明球霏石在持续促进铝酸盐相反应方面更具优势。相比之



Ett: ettringite; Ms: monosulfoaluminate; Mc: monocarboaluminate; Hc: hemicarboaluminate; AFt is aluminate-ferrite phase, represented mainly by ettringite.

图 6 不同晶型碳酸钙水泥浆体的热重分析结果

Fig. 6 Thermogravimetric analysis results of cement pastes containing calcium carbonate polymorphs

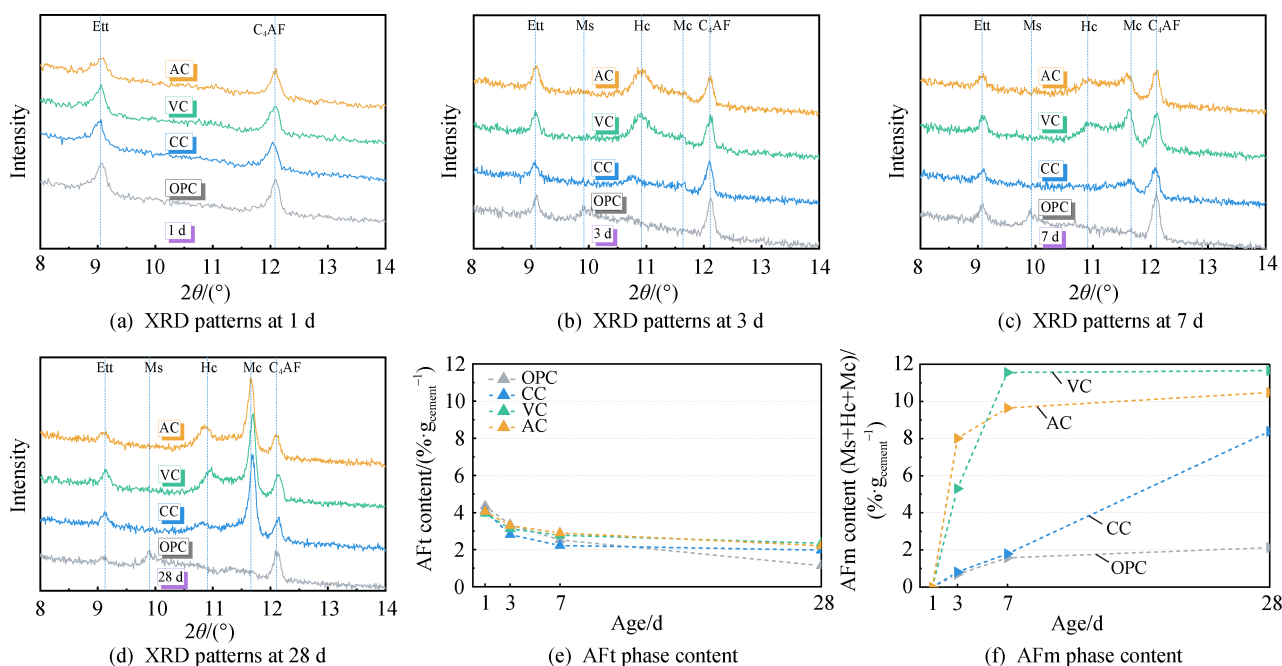


图 7 不同晶型碳酸钙水泥浆体的 XRD 谱及 AFt、AFm 相定量结果

Fig. 7 XRD patterns and quantitative phase analysis of cement pastes containing calcium carbonate polymorphs

下, CC 组碳铝酸盐相生成量较低, 说明方解石参与反应程度相对有限。

2.5.3 MIP 分析 图 8 为不同晶型 CaCO₃ 水泥浆体在 1 d 和 28 d 龄期的 MIP 结果。1 d 时, 各组总孔容由高到低依次为 CC、OPC、VC 和 AC, 分别为 0.287、0.268、0.260 mL/g 和 0.260 mL/g, 表明

亚稳态 CaCO₃ 较方解石更有利于早期孔结构优化。分孔径统计结果显示, VC 和 AC 组毛细孔及宏孔体积均低于 OPC, 而凝胶孔体积明显增加, 说明其作用主要表现为孔结构细化, 而非仅降低总孔容。相应地, VC 和 AC 组临界孔径和阈值孔径均小于 OPC 和 CC, 说明主导连通孔尺度减小, 粗大连通孔网

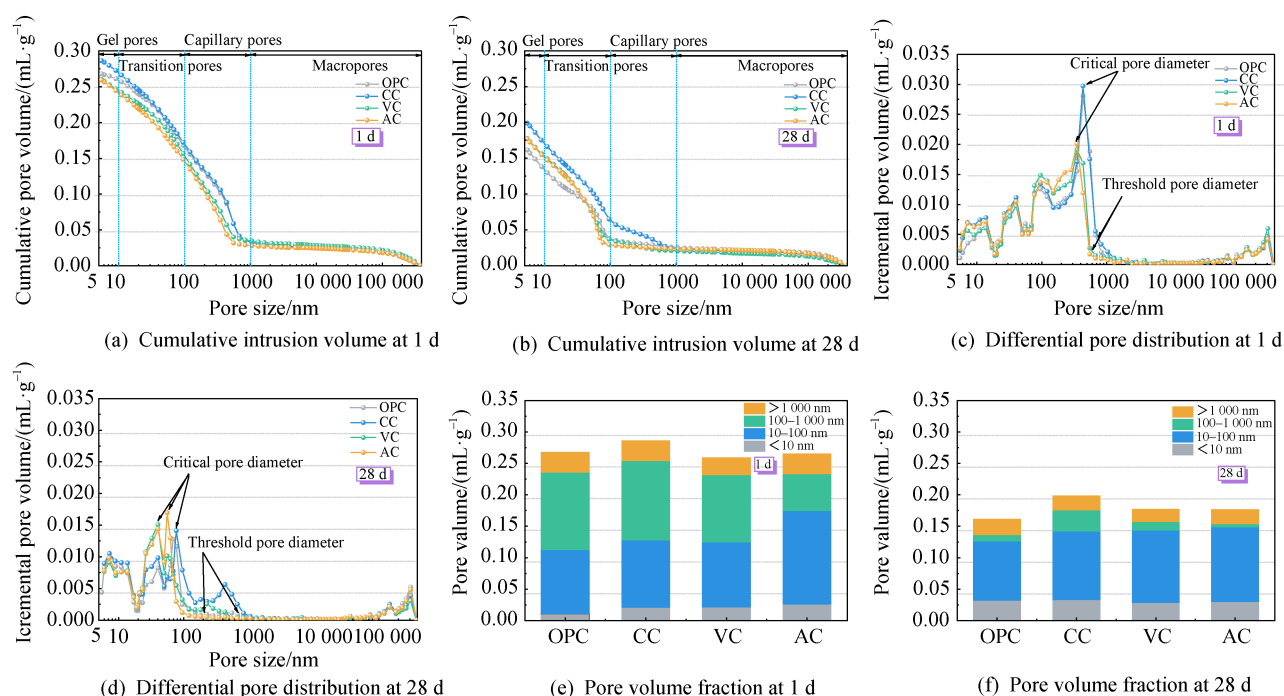


图 8 不同晶型碳酸钙水泥浆体的孔结构特征

Fig. 8 Pore structure characteristics of cement pastes containing calcium carbonate polymorphs

络受到抑制。28 d 时, 各组总孔容进一步降低, 其中 VC 和 AC 组仍最低, 说明亚稳态 CaCO_3 在后期硬化结构致密化方面仍具有优势。

2.6 讨论

前述结果表明, 不同晶型 CaCO_3 微观形貌、粒度分布、比表面积等物理化学性质存在显著差异。这导致了它们对水泥浆体的流变行为、水化进程、产物组成、孔结构及力学性能的影响显著不同。因此本节讨论了这些物理化学参数与浆体各性能指标之间的关联性及其内在调控机制。

2.6.1 不同晶型 CaCO_3 对水泥浆体流变行为调控机制 不同晶型 CaCO_3 对浆体流变性能的影响并非简单归因于“晶型”本身, 而是由晶体结构差异所引起的颗粒形貌、团聚状态、比表面积、密度及界面特征等物理化学性质决定。这些因素共同决定了颗粒在浆体中的分散方式、颗粒接触状态、自由水分配及结构构建能力, 从而影响浆体的屈服应力、黏度和触变恢复行为^[24-26]。

方解石颗粒以块状或菱面体为主, 形貌较规则, 粒径和比表面积与水泥颗粒较为接近, 因此其在浆体中主要起稀释和填充作用, 对颗粒间机械咬合和空间结构构建的促进有限, 表现为较低的动态屈服应力和较弱的触变响应。

球霏石虽然测试粒径较大, 但主要以球形团聚体形式存在, 其初级颗粒更细、比表面积更大、表

面活性更强。这类团聚体在剪切过程中易增强颗粒间动态接触并吸附更多自由水, 从而提高颗粒运动阻力, 使浆体表现出更高的动态屈服应力。但由于其颗粒形貌较为紧凑, 静置后对空间网络恢复的贡献相对有限, 因此其触变指数不高。说明 VC 对流变性的主要影响体现在增强动态抗流动能力, 而不是促进静态结构重建。

文石具有针棒状或束状形貌、较大长径比和最大的比表面积, 更易在静置状态下通过取向搭接、局部缠结和表面接触形成贯通性颗粒网络, 同时高比表面积也会导致自由水的需求量明显增加^[27], 因此表现出较高的静态屈服应力和较强的触变恢复能力。持续剪切作用下, 该网络会发生定向排列和局部解构^[16], 因此其动态屈服应力并不最高; 但较高的稠度系数和表观黏度表明, AC 体系在剪切流动过程中仍具有较强的黏性阻力。由此可见, 文石对浆体流变行为的作用更突出地体现为静置结构构建和触变调控, 这也是其区别于方解石和球霏石的核心特征。

此外, CaCO_3 密度低于水泥, 在等质量替代条件下会提高粉体体积分数, 并增强颗粒间接触概率, 这也是掺 CaCO_3 浆体稠度系数 K 整体高于 OPC 的重要原因。但不同晶型间的差异表明, 密度并非决定流变行为的主导因素, 颗粒形貌和界面特征对体系结构演化的影响更为关键。总体来看, 方解石主

要表现为较弱的填充和稀释作用；球霏石更易提高浆体的动态流动阻力；文石则更有利于形成静置后的颗粒网络并提升触变恢复能力。

2.6.2 不同晶型 CaCO_3 对水泥浆体水化、孔结构及力学性能的影响机制 不同晶型 CaCO_3 对硬化性能的影响并非若干独立现象的简单叠加，而是由颗粒物理化学性质差异所驱动，并沿“颗粒特征–新拌结构–水化产物生成–孔结构演化–力学响应”这一链条逐步传递。前述结果表明，3 种 CaCO_3 晶型在形貌、团聚状态、比表面积、密度和表面活性等方面存在明显差异，这些差异不仅决定了新拌浆体中的颗粒接触方式和结构构建能力，也进一步影响了后续成核与反应过程、水化产物累积、碳铝酸盐相形成及孔结构细化程度。因此，除了比较不同晶型 CaCO_3 作用结果的差异，本工作进一步尝试从“流变–水化–结构–强度”连续演化的角度理解其调控机制。

方解石颗粒较规则、结构较致密，比表面积相对较低，整体反应活性较低，成核作用有限，因此在体系中主要表现为有限的填充、稀释作用。其在水化热、氢氧化钙含量、结合水含量、碳铝酸盐相生成和孔结构优化的影响均相对有限，导致 CC 组整体力学性能提升不明显，且各龄期抗压强度均低于 OPC。

球霏石的作用主要与其较大的比表面积、表面活性及较强的溶解倾向有关。尤其是在早龄期，其初级颗粒可为水化产物提供更多异相成核位点，加快 C–S–H 凝胶及碳铝酸盐相生成，促进早期水化进程，并推动孔结构向更细小、更致密方向演化。随着水化产物增多和总孔容下降，体系致密性提高，因此，与 OPC 相比，其早期抗压强度提高，说明 VC 更适用于以促水化和早强提升为目标的体系设计。

文石的作用则体现出“形貌调控+促水化”共同作用的特征。一方面，文石可促进水化产物形成并改善微结构致密性；另一方面，其针棒状颗粒及由此诱导形成的空间结构有利于优化孔径分布、降低不利孔连通性，并在受力过程中对裂纹扩展能起到一定的抑制作用^[18]。因此，AC 不仅表现出较优的抗折增强效果和更高的折压比，在本工作条件下其 1~7 d 抗压强度也达到各组最高，说明文石可同时改善早期承载能力与综合力学性能。相比之下，VC 的优势更多体现在促水化和持续致密化作用上。

图 9 总结了不同晶型 CaCO_3 调控水泥浆体“流变–水化–结构–强度”关系的作用机制。图 9 表明，不同晶型 CaCO_3 并非直接通过“晶型”这一单一因素决定浆体性能，而是通过其所对应的颗粒形貌、团聚状态、比表面积、密度、表面活性和溶解行为

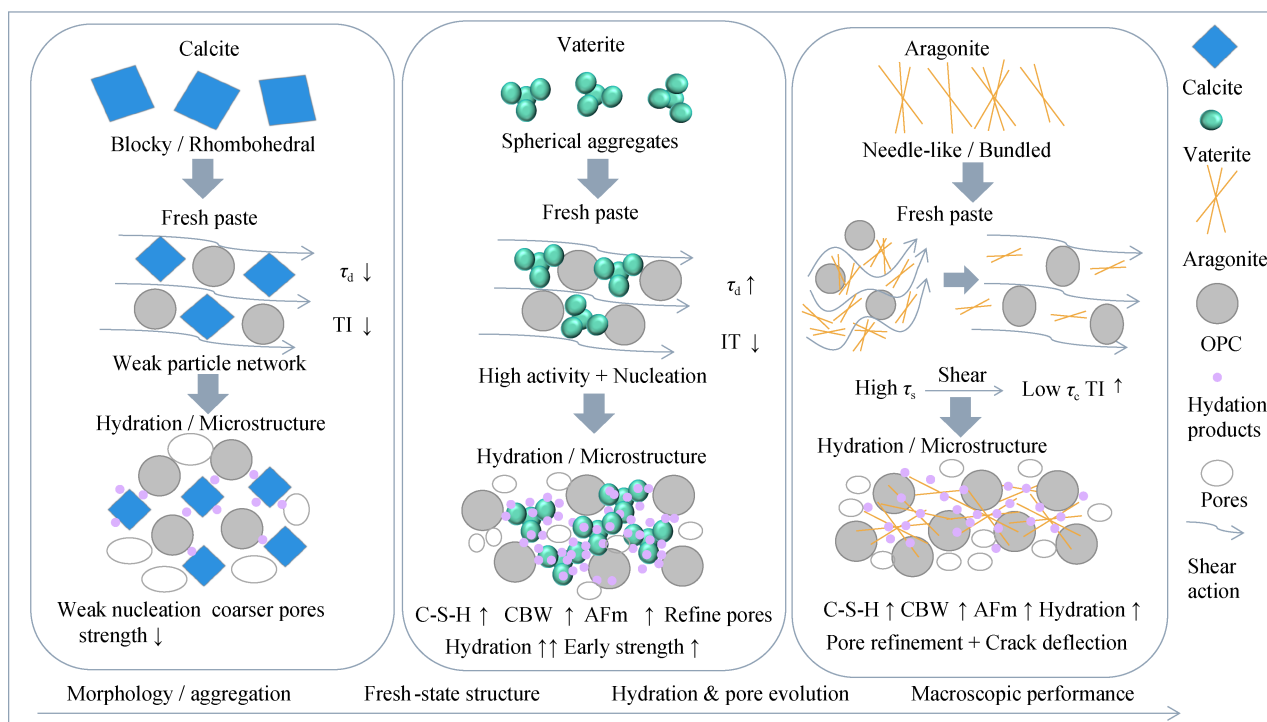


图 9 不同晶型碳酸钙调控水泥浆体“流变–水化–结构–强度”关系的作用机制示意图

Fig. 9 Schematic illustration of the mechanisms by which calcium carbonate polymorphs regulate the rheology–hydration–structure–strength relationship of cement pastes

等差异, 首先影响新拌浆体中的颗粒接触和结构构建, 再进一步作用于水化动力学、碳铝酸盐相形成及孔结构演化, 最终表现为不同的强度发展特征。由此可见, CaCO_3 晶型差异在水泥体系中的意义, 不仅在于带来某一单项性能的增强或削弱, 更在于为低碳胶凝材料中“流变-水化-结构-强度”的协同调控提供了不同的功能路径。具体而言, CC 主要表现为较弱的填充和有限成核作用; VC 主要通过较高活性促进水化和结构致密化, 从而更有利于抗压强度发展; AC 则主要依靠针棒状颗粒诱导的结构构建和孔结构优化, 在改善流变行为的同时获得更优的综合力学性能。总体而言, VC 更适用于以促水化和抗压强度发展为目的的体系设计, AC 则在流变调控和综合力学性能优化方面更具潜力。

3 结论

1) 不同晶型 CaCO_3 的颗粒形貌、粒度分布、比表面积和表面特征的不同导致其对水泥浆体流变行为的调控存在明显差异。方解石主要表现为稀释与填充作用, 降低浆体静态和动态屈服应力; 球霰石因表面活性较高且团聚倾向较强, 提高浆体动态屈服应力, 但对静置后结构恢复作用有限; 文石由于针棒状形貌和高比表面积使其易形成搭接和架桥结构, 显著提高浆体静态屈服应力、表观黏度和触变指数。

2) 球霰石和文石由于具有较大的比表面积和表面活性均可显著促进水泥浆体早期水化, 表现为缩短诱导期、提前硅酸盐主放热峰并提高累计放热量, 其中球霰石促水化作用最为显著。热重和 XRD 结果表明, 亚稳态 CaCO_3 较方解石更有利于增加氢氧化钙和化学结合水含量, 促进 Hc、Mc 等碳铝酸盐相形成, 这得益于其更高的表面活性。

3) 不同晶型 CaCO_3 对浆体力学性能的影响存在明显差异。方解石体系各龄期抗压强度均低于纯水泥浆体; 球霰石有利于抗压强度发展, 并有助于后期抗压强度保持; 文石体系表现出均衡的力学性能发展, 并在 28 d 获得最高抗折强度和折压比, 抗折强度提高了 16%, 表明其在增强的同时具有抗裂与增韧潜力。

4) 压汞结果表明, 亚稳态 CaCO_3 较方解石更有利于细化孔结构、降低粗大毛细孔体积并减小临界孔径和阈值孔径。球霰石主要通过加速水化作用提高产物累积并促进抗压强度发展, 更适用于以早强和抗压强度提升为目标的体系设计; 文石则更有

利于流变调控、孔结构优化及综合力学性能提升。上述结果表明, 不同晶型 CaCO_3 可作为调控水泥浆体“流变-水化-结构-强度”关系的功能组分, 为低碳高性能水泥基材料中 CaCO_3 组分的定向设计提供了参考。需要指出的是, 本文结论基于 15%(质量分数)替代率条件, 不同替代率下各晶型 CaCO_3 的最优作用区间及其主导机制仍需进一步研究。

(第二十八届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] IPCC. Climate change 2021: The physical science basis[R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2021.
- [2] SCRIVENER K L, JOHN V M, GARTNER E M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low- CO_2 cement-based materials industry[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 114: 2–26.
- [3] GCCA. Getting the numbers right (GNR): GCCA in numbers, latest dataset released 2023 (covers 1990–2021)[R]. Global Cement and Concrete Association, 2023.
- [4] SCRIVENER K, MARTIRENA F, BISHNOI S, et al. Calcined clay limestone cements (LC3)[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 114: 49–56.
- [5] ZUNINO F, SCRIVENER K. The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 140: 106307.
- [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] ZUNINO F, SCRIVENER K. Microstructural developments of limestone calcined clay cement (LC3) pastes after long-term (3 years) hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 153: 106693.
- [8] CANBEK O, XU Q Z, MEI Y J, et al. Predicting the rheology of limestone calcined clay cements (LC3): Linking composition and hydration kinetics to yield stress through Machine Learning[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 160: 106925.
- [9] KRISHNAN S, EMMANUEL A C, SHAH V, et al. Industrial production of limestone calcined clay cement: Experience and insights[J]. *Green Mater*, 2019, 7(1): 15–27.
- [10] TIAN Z L, KURUMISAWA K. Scientific basis and industrial potential of vaterite and CaCO_3 polymorphs in low-carbon cement: A review[J]. *Cem Concr Compos*, 2026, 168: 106464.
- [11] KRALJ D, BREČEVIĆ L, NIELSEN A E. Vaterite growth and dissolution in aqueous solution I. Kinetics of crystal growth[J]. *J Cryst Growth*, 1990, 104(4): 793–800.
- [12] 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.
- [13] PIMENTEL C, MONTES-HERNÁNDEZ G, ALMARZA-CIFUENTES P, et al. From waste to value: Conversion of calcium sulfate to vaterite via carbon capture and storage[J]. *Adv Funct Mater*, 2026, 36(34): e19977.
- [14] ZHOU Y Q, WU F S, JINAG L, et al. Production of vaterite via wet carbonation of carbide residue: Enhancing cement properties and CO_2 sequestration[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 150: 105549.
- [15] CUI K, ZHENG Y, ZHAO Y L, et al. Development of *in-situ* highly active calcium carbonate through anhydrous carbonation of OPC: Effect on hydration and properties of cement composites[J]. *Cem Concr*

- Res, 2025, 197: 107980.
- [16] ZHAO D D, WILLIAMS J M, PARK A A, et al. Rheology of cement pastes with calcium carbonate polymorphs[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 172: 107214.
- [17] HARGIS C W, CHEN I A, DEVENNEY M, et al. Calcium carbonate cement: A carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technique[J]. *Materials*, 2021, 14(11): 2709.
- [18] 杨慧慧, 张健, 汪越, 等. 不同晶型碳酸钙对水泥浆体微观结构和性能演变的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(2): 349–366.
YANG Huihui, ZHANG Jian, WANG Yue, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(2): 349–366.
- [19] KONOPACKA-LYSKAWA D. Synthesis methods and favorable conditions for spherical vaterite precipitation: A review[J]. *Crystals*, 2019, 9(4): 223.
- [20] MAVROMATIS V, BRAZIER J M, GOETSCHL K E. Controls of temperature and mineral growth rate on Mg incorporation in aragonite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2022, 317: 53–64.
- [21] 杨嘉轩, 王仕奇, 卓峰谊, 等. 基于集成学习与多目标优化的石灰石煅烧黏土水泥智能配比设计[J]. *硅酸盐学报*, 2026, 54(3): 970–981.
YANG Jiaxuan, WANG Shiqi, ZHUO Fengyi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2026, 54(3): 970–981.
- [22] ZHU J, ZHOU Y C, LI C, et al. A qualitative approach to describe the viscosity of flowable concrete made with manufactured sand containing different microfines[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 451: 138858.
- [23] MUZENDA T R, HOU P K, KAWASHIMA S, et al. The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 107: 103516.
- [24] ZHU J, LIU J P, KHAYAT K H, et al. Mechanisms affecting viscosity of cement paste made with microfines of manufactured sand[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 156: 106757.
- [25] ZHANG C Y, WANG M, LIU R T, et al. Rheological properties of cement-based slurry and evaluation of rheological model: Influence of particle size and shape[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 406: 133498.
- [26] NAVARRETE I, KURAMA Y, ESCALONA N, et al. Impact of physical and physicochemical properties of supplementary cementitious materials on structural build-up of cement-based pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 130: 105994.
- [27] 张泽的, 贾子健, 贾鲁涛, 等. 3D 打印混凝土流变性能调控研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2026, 54(2): 397–413.
ZHANG Zedi, JIA Zijian, JIA Lutao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2026, 54(2): 397–413.

作者贡献声明:

- 陈格革: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿
郭谢来: 审阅与修订
戴小迪: 论文构思
黄文健: 设计研究方法和实验方案
陈 庆: 提供资源、获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订

Effects of Calcium Carbonate Polymorphs on Rheology, Hydration, and Mechanical Properties of Cement Pastes

CHEN Gege, GUO Shulai, DAI Xiaodi, HUANG Wenjian, CHEN Qing

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Extended Abstract

Introduction The cement industry is one of the most CO₂-intensive industrial sectors, and reducing clinker consumption through mineral substitution is an effective strategy for developing low-carbon cementitious materials. Calcium carbonate (CaCO₃) is widely used as a clinker substitute because of its abundant resources, low cost, and compatibility with cement production. In addition to the thermodynamically stable calcite, CaCO₃ also exists in metastable polymorphs such as vaterite and aragonite, which differ in crystal structure, particle morphology, specific surface area, and dissolution behavior. These differences may produce distinct effects on the rheology, hydration, pore structure, and mechanical properties of cement pastes. This study aims to clarify how different CaCO₃ polymorphs regulate the coupled rheology–hydration–structure–strength relationship of cement paste.

Methods Ordinary Portland cement pastes containing 15% (mass fraction) calcite, vaterite, or aragonite were prepared at a constant water-to-binder ratio of 0.42, with pure cement paste as the reference. Commercial limestone powder was used as the calcite source, while vaterite and aragonite were synthesized using a double-decomposition method. Rheological properties were characterized using a rotational rheometer, and the dynamic yield stress was determined by fitting the descending branch of the flow curve with the Herschel-Bulkley model. Early hydration behavior was evaluated by isothermal calorimetry. Flexural and compressive strengths were measured at 1, 3, 7 d, and 28 d. Hydration products and phase evolution were examined by X-ray diffraction and thermogravimetry, and the pore structure was characterized by mercury intrusion porosimetry.

Results and discussion The three CaCO₃ polymorphs exhibited distinct physicochemical characteristics and consequently exerted different effects on cement paste performance. Calcite mainly consisted of irregular blocky particles and mainly acted through dilution and filling, leading to reductions in both static and dynamic yield stress and only limited promotion of hydration and strength development. Vaterite, composed of loosely aggregated fine particles with relatively high surface activity, increased the dynamic yield stress, accelerated early hydration most effectively, promoted the formation of portlandite, chemically bound water, and carboaluminate phases, and refined the pore structure, and was therefore more beneficial for compressive strength development.

Aragonite, with a needle-like morphology, reduced the dynamic yield stress but markedly increased the apparent viscosity and thixotropic index, which indicated a stronger effect on structural build-up and rebuilding. It also improved pore structure and showed the highest compressive strength at 1–7 d as well as the highest flexural strength and flexural-to-compressive strength ratio at 28 d. These results indicated that the effects of CaCO_3 polymorphs could not be attributed to a single parameter such as particle size, but were jointly governed by morphology, specific surface area, and reactivity.

Conclusions Different CaCO_3 polymorphs significantly affect the rheology, hydration, and strength development of cement pastes. Calcite mainly shows weak dilution, filling, and nucleation effects, resulting in reduced yield stress and limited strength compensation. Vaterite markedly promotes early hydration and sustained product accumulation, leading to higher dynamic yield stress, increased portlandite and chemically bound water contents, greater formation of carboaluminate phases, refined pore structure, and improved early compressive strength. Aragonite, owing to its needle-like morphology, strongly enhances static yield stress, apparent viscosity, and thixotropic recovery, while also refining pore structure and achieving the highest flexural strength and flexural-to-compressive strength ratio. Compared with calcite, metastable CaCO_3 polymorphs are more effective in regulating the coupled “rheology–hydration–strength” behavior of cement pastes. Vaterite is more suitable for enhancing hydration and promoting compressive strength development, whereas aragonite is more advantageous for rheological control, flexural performance, and overall mechanical properties.

Keywords calcium carbonate polymorphs; calcite; vaterite; aragonite; rheology; hydration; mechanical properties