

文章编号:1007-9629(2024)12-1112-10

水化硅酸钙微纳结构及超低温稳定性研究进展

朱新平^{1,2}, 何 倍^{1,2}, 汤宇祺^{1,2}, 杨振东^{1,2}, 蒋正武^{1,2,*}

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804;

2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要:水化硅酸钙(C-S-H)作为普通硅酸盐水泥的主要水化产物,其微纳结构的稳定性对水泥基材料的强度与耐久性具有显著影响.本文综述了C-S-H分子结构和胶体结构在近几十年来的主要研究进展,进一步概述了C-S-H在超低温环境下的微纳结构稳定性、纳米力学性质稳定性及增强策略的相关研究进展,探讨了目前超低温环境下C-S-H结构研究中存在的关键问题,并对未来进一步的研究方向提出展望.

关键词:水化硅酸钙;超低温混凝土;分子结构;胶体结构;超低温稳定性

中图分类号:TU528

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.12.005

Research Progress on Micro/Nano-structure and Cryogenic Stability of Calcium-Silicate-Hydrate

ZHU Xinping^{1,2}, HE Bei^{1,2}, TANG Yuqi^{1,2}, YANG Zhendong^{1,2}, JIANG Zhengwu^{1,2,*}

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The stability of the micro/nano-structure of calcium-silicate-hydrate(C-S-H), as the main hydration product of ordinary silicate cement, significantly impacts the strength and durability of cement-based materials. The research progress of C-S-H molecular and colloidal structures in recent decades was reviewed, and the related research progress of micro/nano-structural stability, nano-mechanical property stability, and enhancement strategies of C-S-H under cryogenic environment were further outlined. Several critical issues in the current research of C-S-H structure under cryogenic environments were discussed, and an outlook on further research in this domain was proposed.

Key words: calcium-silicatecalcium-hydrate(C-S-H); cryogenic concrete; molecular structure; colloidal structure; cryogenic stability

自硅酸盐水泥发明 200 年以来,水泥混凝土不断向着高强度、高耐久性和功能性方向进行着技术革新.其在许多低温严寒工程中得到大规模使用,如中国哈大高速铁路和青藏铁路等,同时也被应用于液化天然气(LNG)储罐等超低温工程. LNG 混凝土储罐的使用环境不仅长期处于 -165°C 超低温下,还会

反复经历超低温冻融循环,这给混凝土材料的服役安全带来了极大的挑战^[1-2].在超低温环境下,孔隙水结冰引起的结晶压^[3-4]和孔结构的低温泵吸^[5-6]可破坏基体结构.除孔隙水外,水泥基材料的非均质性也会导致其微观结构和性能的劣化^[7].值得注意的是,水泥基材料在低温下的热工性能在很大程度上取决于

收稿日期:2024-05-26;修订日期:2024-07-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U22B2076,52078369,52108241);2021年产业技术基础公共服务平台项目(2021-H029-1-1);上海市优秀学术带头人计划资助项目(22XD1403300);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

第一作者:朱新平(1993—),男,江西赣州人,同济大学博士生.E-mail:rainchal@163.com

通讯作者:蒋正武(1974—),男,安徽潜山人,同济大学教授,博士生导师,博士.E-mail:jzhw@tongji.edu.cn

初始水灰比、龄期和养护温度^[8].本质上,这些因素主要控制水泥石的微观结构^[9].

水化硅酸钙(C-S-H)是普通硅酸盐水泥的主要水化产物,其对水泥基材料的强度和耐久性有显著影响.在过去的几十年里,人们开展了大量的研究工作,以期揭示C-S-H的组分、微纳结构和力学性能之间的关系.本文详细总结了C-S-H分子结构和胶体结构在近几十年来的主要研究进展,并进一步概述了其在超低温环境下的稳定性及增强策略相关研究进展,以期为超低温下水泥基材料的开发应用提供一定的基础认知.

1 C-S-H的分子结构

1.1 晶体结构

C-S-H的钙硅比 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 在1.2~2.3之间^[10],普通硅酸盐水泥水化体系里的钙硅比平均值为1.75^[11].在水泥水化过程中,随着其他辅助胶凝材料的引入,C-S-H的微纳结构变得更加复杂,钙硅比的范围可进一步扩展为0.7~2.1^[11].研究发现C-S-H的分子结构与一些矿物的晶体结构非常相似,如托勃莫来石(tobermorite)、羟硅钙石(jennite)、硅灰石(wollastonite)及水硅钙石(hillebrandite)等,尤其是托勃莫来石.这些钙硅类矿物晶体的一大特点是具有明显的层状结构,包含硅氧链、层里及层间3个部分.硅氧链

为由2个对位硅氧四面体和1个桥接硅氧四面体组成的dreierketten单元不断重复构成的长链结构.层间区域为CaO层与两侧硅氧链共享氧原子,因而存在极强的静电力.2个CaO层之间的区域为层间区,主要存在一些水分子和 Ca^{2+} .在相当一段时期内,托勃莫来石和羟钙硅石分别被用来描述低钙硅比的C-S-H(I)和高钙硅比的C-S-H(II).最新研究显示即便是高钙硅比的C-S-H,其结构仍然保持着托勃莫来石的特性.因此,当前较为流行的C-S-H基础晶体结构为托勃莫来石型结构.

根据托勃莫来石的层间间距 d_i 及晶胞对称性,其主要存在3种类型,分别是层间间距为1.4、1.1、0.9 nm的托勃莫来石^[12](见图1).这3类晶体结构的主要区别在于其层间间距和层间相对的2个桥接硅氧四面体的交联状态.通常, d_i 为1.4、0.9 nm托勃莫来石内不存在硅链交联的情况,而 $d_i=1.1$ nm托勃莫来石结构中层间相对的桥接硅氧四面体可发生交联,这种交联可使得其层间间距在脱水情况下仍可保持.实际上,因内部化学组分的差异,交联和非交联硅氧链结构在C-S-H中均可存在.因此, $d_i=1.1$ nm托勃莫来石在研究中较为广泛地应用于对C-S-H纳米结构的描述.在已建立的 $d_i=1.1$ nm托勃莫来石晶体结构模型中,Hamid^[13]和Merlino等^[14]建立的2种托勃莫来石模型广为使用,其分别描述了非交联和交联的 $d_i=1.1$ nm托勃莫来石晶体结构.

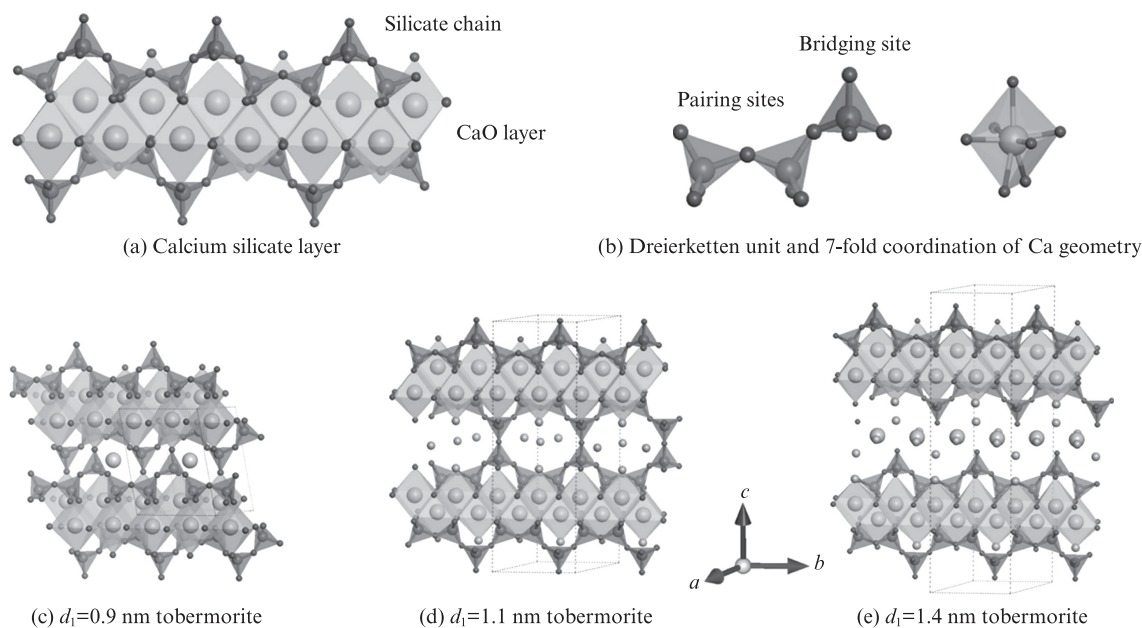


图1 托勃莫来石晶体结构

Fig. 1 Crystalline structures of tobermorite^[12]

1.2 缺陷硅氧链结构及层间结构

如前所述,C-S-H已广泛被认为是一种具有许多缺陷结构的类托勃莫来石.一般认为,这些缺陷主要是由硅氧链上部分桥接硅氧四面体单元缺失引起的,缺

失处的硅氧四面体由 Ca^{2+} 或 H^+ 进行电荷补偿^[15](见图2).定量描述硅氧链结构状态最早可追溯到1986年,是由Taylor^[16]提出的.Taylor认为C-S-H的硅氧链是由硅氧二聚体和dreierketten链为基本单元多聚体结构.

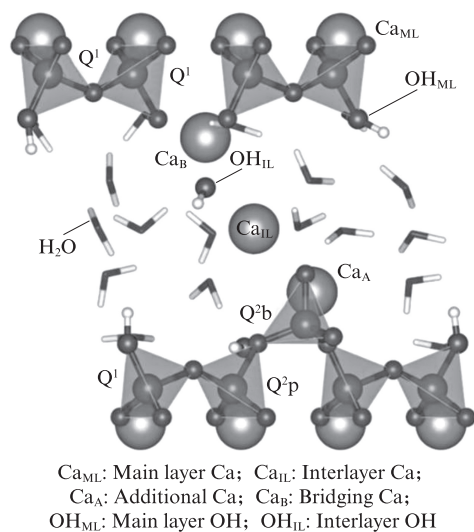


图2 C-S-H硅氧链原子结构

Fig. 2 Atomistic structure of C-S-H silicate chain^[20]

因此单条硅氧链长遵从 $3n-1$ 的规则,即硅氧链仅可能由 $2, 5, 8, \dots, 3n-1$ 个硅氧四面体组成的多聚体,这一发现由Richardson等^[17]进一步证实.C-S-H的硅氧链的平均链长与其化学组成的钙硅比密切相关,钙硅比越高,其平均链长越短.根据大量的核磁共振测试结果及原子模拟结果,当 $n(\text{Ca})/n(\text{Si}) > 1.5$ 时,其平均链长约为2.5,同时桥接硅氧四面体的占比降到10%以

下^[18-19].当钙硅比接近1时,硅氧链平均链长将显著增大.在对试验合成的低钙硅比($n(\text{Ca})/n(\text{Si}) < 1$) C-S-H核磁共振测试分析中,发现交联的硅氧链结构的平均链长将超过10.0.在对硅酸盐矿物的纳米结构描述时,将其基本构造单元硅氧四面体划分为5种基本类型——单体硅氧四面体(Q^0)、链端硅氧四面体(Q^1)、链中硅氧四面体(Q^2)、支链硅氧四面体(Q^3)以及三维网络硅氧四面体(Q^4)^[20]. Q^1 和 Q^2 是C-S-H的主要组成构造单元^[21],这已被许多振动光谱研究所证实^[22].由于dreierketten链中硅氧四面体的几何结构差异以及与Si—O结合的 Ca^{2+} 和 H^+ 的存在, Q^1 、 Q^2 和 Q^3 硅氧四面体化学环境进一步区分为 $Q^1(\text{OH})$ 、 $Q^1(\text{Ca})$ 、对位硅氧四面体(Q^2_p)、 $Q^2(\text{OH})$ 、由 H^+ 和 $(\text{CaOH})^+$ 补偿电荷的桥接硅氧四面体(Q^2_i)、 $Q^2(\text{Ca})$ 、与 Q^3 相邻的硅氧四面体(Q^2_v)、 $Q^3(\text{OH})$ 和 $Q^3(\text{Ca})$ ^[15].

1.3 内部铝原子掺杂构型

在复合水泥体系中,水化硅酸盐水泥的铝硅比 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 约为0.1,当使用富铝元素的辅助胶凝材料(如偏高岭土)时,该值可达0.3^[23].水化硅铝酸钙(C-A-S-H)的交联和非交联结构见图3.由图3可见:在低钙硅比下,铝原子的掺杂将使得C-A-S-H形成交联结构;而在高钙硅比下,C-A-S-H通常不发生交联(见图3).

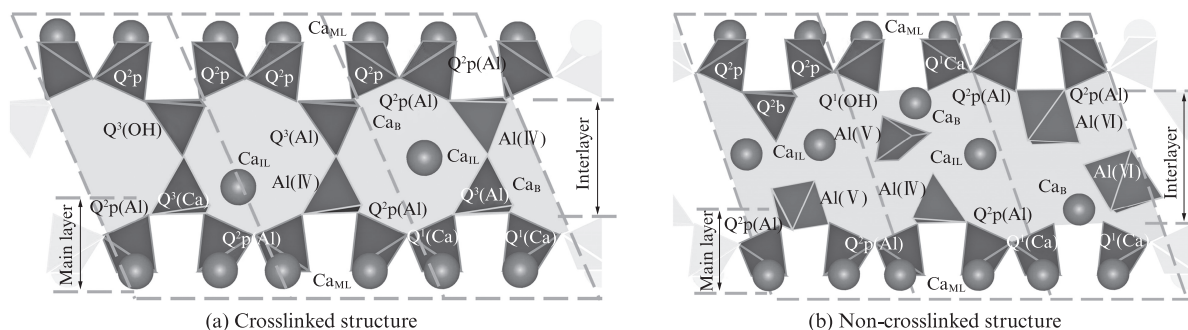


图3 C-A-S-H的交联和非交联结构

Fig. 3 Crosslinked and non-crosslinked structures of C-A-S-H

关于C-A-S-H的原子结构,有2个主要问题尚不清楚:(1)第1个问题是类托勃莫来石C-S-H链中铝原子取代硅原子的位置.通常,可能的取代发生在dreierketten链的 Q^1 、 Q^2_p 、 Q^2_b 和 Q^3 .然而,人们普遍认为 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的取代主要发生在dreierketten链^[24]的桥接位点(包括 Q^2 和 Q^3 位点).对于对位点的取代,仍然存在很大争议.同时,根据Loewenstein规则^[25],铝硅酸盐沸石材料中应避免Al—O—Al的键合形式,此结构并不稳定^[26].因此,相邻的桥接和对位硅原子不能同时被铝取代.(2)第2个悬而未决的问题是C-A-S-H中的Al配位情况.根据核磁共振测试,C-A-S-H中存在3种铝的配位形式,分别为四配位的铝氧四面体Al

(IV)、五配位的铝氧五面体Al(V)和六配位的铝氧八面体Al(VI).主流观点认为Al主要以Al(IV)的形式存在于硅氧链中^[27].起初,²⁷Al魔角自旋核磁共振(MAS NMR)谱中观察到的Al(VI)信号被归为所谓的“第三相氢氧化铝”(TAH)的信号^[28].长期以来,C-A-S-H中存在Al(V)和Al(VI)的可能性并不被认可.而近期研究^[20]表明,TAH相可能并不存在,TAH的Al共振信号被认为是桥接Al(VI)的共振.Zhu等^[29]对不同化学组成的C-(A)-S-H样品进行了超低温侵蚀处理,并进一步采用NMR精细解构了C-(A)-S-H内铝原子的存在形式,认为铝原子以铝氧四面体、五面体和八面体的形式存在于硅氧链和层间区(见图4).

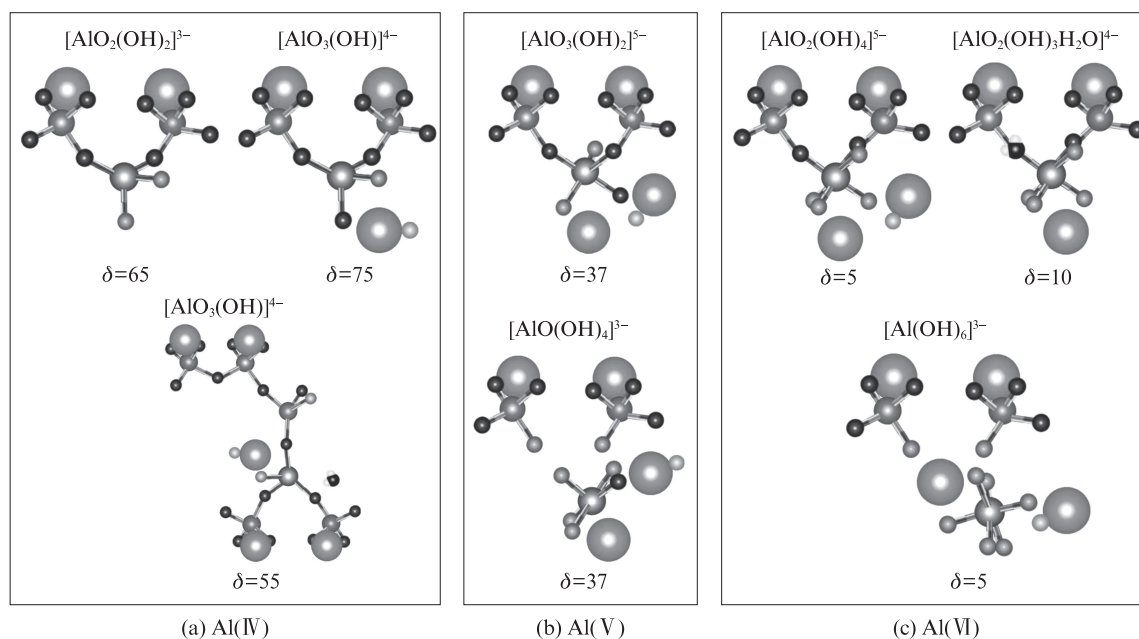


图4 C-A-S-H内桥接及层间铝酸盐配合物原子结构

Fig. 4 Atomistic representations of bridging and interlayer aluminates in C-A-S-H

1.4 化学结构式模型

为定量描述C-(A)-S-H的分子结构,随着测试技术及研究方法的不断发展,研究人员提出了许多C-(A)-S-H的化学结构式模型,下文总结了四十几年来4个较为经典的模型.

1.4.1 Richardson-Groves模型

1992年, Richardson等^[17]从C-S-H中各类离子的相对含量出发,提出了C-S-H广义模型,即T/J (tobermorite-jennite)模型和T/CH (tobermorite-Ca(OH)₂)模型,可用广义化学式表示: $[\text{Ca}_{2n}\text{H}_n\text{Si}_{(3n-1)}\text{O}_{(9n-2)}] \cdot (\text{OH})_{n(y-1)} \cdot \text{Ca}_{\frac{ny}{2}} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. 其中: n 为任意正整数; y 为层间水和羟基水的总数量, $1 \leq y \leq 5$ (当 $y=1$ 时,该模型表示托勃莫来石型结构;当 $y=5$ 时,该模型表示钙硅石型结构); m 为层间水分子的数量.

在实际情况中,C-S-H中的OH⁻是随着胶凝材料的水灰比和其所处环境而变化的.为了维持C-S-H层间电荷平衡, Richardson等^[17]将上述广义化学式修正为: $[\text{Ca}_{2n}\text{H}_w\text{Si}_{(3n-1)}\text{O}_{(9n-2)}] \cdot (\text{OH})_{w+n(y-2)} \cdot \text{Ca}_{\frac{ny}{2}} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. 其中: w 为羟基水的数量.当 $0 \leq y \leq 2$ 时, $n(2-y) \leq w \leq 2n$;当 $2 \leq y \leq 4$ 时, $0 \leq w \leq 2n$;当 $4 \leq y \leq 6$ 时, $0 \leq w \leq n(6-y)$.

此外,考虑到在粉煤灰、矿粉等体系中,碱金属离子,尤其是Al³⁺,具有取代C-S-H桥接硅氧四面体中Si⁴⁺的能力.基于此, Richardson等^[30]进一步将模型修正为: $\{\text{Ca}_{2n}\text{H}_w(\text{Si}_{(1-a)}\text{R}_a^{[4]})_{(3n-1)}\text{O}_{(9n-2)}\} \cdot \text{I}_{\frac{a}{c}(3n-1)}^{c+} \cdot$

$(\text{OH})_{(w+n(y-2))} \cdot \text{Ca}_{\frac{ny}{2}} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. 其中: $\text{R}^{[4]}$ 为R四面体,主要为Al³⁺,位于四面体坐标内; a 为R^[4]的取代率;I^{c+}为C-S-H层间离子,表示单价碱金属离子或Ca²⁺,在R³⁺取代Si⁴⁺后,用来维持C-S-H电荷平衡; c 为离子所带电荷数.

1.4.2 Myers交联取代托勃莫来石模型

考虑到在碱激发矿渣体系中生成的水化铝硅酸钙(钠)(C-(N)-A-S-H)产物, Myers等^[31]在Richardson-Groves模型的基础上进一步提出了一种交联取代托勃莫来石模型(cross-linked substituted tobermorite model),该模型可用来确定C-(N)-A-S-H体系的钙硅比、铝硅比及平均硅氧链链长等.C-(N)-A-S-H的结构存在交联及非交联形式,其对应的化学结构有所区别.交联取代托勃莫来石模型dreierketten单元的化学式可表示为: $[(\text{CaSiO}_{3.5})^-]_2 \cdot \left\{ \left([\text{SiO}_{1.5}^+] \cdot [\text{Si}_{(1-a)}\text{Al}_a\text{O}_{1.5}^{(1-a)+}] \right) \cdot [\text{Na}_a^{a+}] \right\}_{(1-\delta)} \cdot (\text{Ca}_w\text{H}_{2(1+\delta-w)})_{0.5}^{2(1+\delta)+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. 其中: α 为交联托勃莫来石中铝原子的取代率; δ 为每个托勃莫来石单元的桥接位空位占比, $\delta=1/(\sigma+1)$; σ 为每条链上交联托勃莫来石的数量; w 为托勃莫来石单元内层间钙的数量.

1.4.3 Richardson C-(A)-S-H(I)模型

2015年 Richardson^[32]提出了C-(A)-S-H(I)结构模型.考虑Al的取代情况,对于非交联托勃莫来石或C-S-H(I),其结构化学式可表示为:

$\text{Ca}_4[\text{Si}_{(1-f-v)}\text{Al}_f\text{O}_{(3-2v)}]\text{H}_{2i}\text{Ca}_{(2-i)}(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{3f} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. 其中: $i = 6[1 - n(\text{Ga})/n(\text{Si})(1-v)]$; $\square$ 为硅酸盐四面体部位的空置位; f, v 分别为硅氧链中 Al 取代率和空位占比; i 为 H^+ 或 Ca^{2+} 的电荷平衡程度; 碱性阳离子 ($\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+$) 存在于硅氧链层间, 主要是为了维持电荷平衡. 交联 C-(A)-S-H 化学式为 $\text{Ca}_4[\text{Si}_{(1-f-v)}\text{Al}_f\text{O}_{(17/6-2v)}]_6\text{H}_{2i}\text{Ca}_{(2-i)}(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{3f} \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

综上, 可以用 $\text{Ca}_4[\text{Si}_{(1-f-v)}\text{Al}_f\text{O}_{(18-d)/6-2v}]\text{H}_6\text{Ca}_{(2-i)}(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{3f} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 表征交联和非交联 C-(A)-S-H 的混合相结构. 其中: d 为双链占比, $0 \leq d \leq 1$. 式(8)可以通过 ^{29}Si MAS NMR 和热重测试来确定.

1.4.4 广义模型

在描述含铝的 C-A-S-H 结构时, 以上结构化学式模型均不将位于层间的铝酸盐视为 C-A-S-H 的一部分. 基于此, Zhu 等^[29]提出了 C-(A)-S-H 广义模型. 该模型可根据 $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ MAS NMR 测试结果, 定量描述 C-(A)-S-H 主链及层间结构的化学组成. 广义模型结构化学式为: $\text{Ca}_4[\text{Si}_{(1-f-v)}\text{Al}_f\text{V}_v\text{O}_\tau]_6\text{H}_\beta\text{Ca}_\gamma(\text{OH})_\mu\text{A}_\epsilon^\text{V}\text{A}_\theta^\text{V} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2$. 其中: $[\text{Si}_{(1-f-v)}\text{Al}_f\text{V}_v\text{O}_\tau]$ 为主层 dreierketten 链; V 为铝硅氧链的空位; τ 为 dreierketten 链中 O 原子的平均数量; β, γ, μ 分别为 $\text{H}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{OH}^-$ 的数量; ϵ, θ 分别为层间五面体和八面体铝酸盐的数量; z 是为了达到较高的钙硅比而在层间加入的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的数量; A^V 为层间五面体铝酸盐 $[\text{AlO}(\text{OH})_4]^{3-}$; A^V 为层间八面体铝酸盐 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

C-(A)-S-H 的广义模型是基于 C-(A)-S-H 砖块模型建立的, 其表示含 6 个硅氧四面体/铝酸盐结构单元、4 个主层钙和若干层间物质单个砖块结构的平均化学计量式. 式(9)表示的 C-A-S-H 原子结构信息更加丰富.

1.5 C-(A)-S-H 分子模型的 DNA 编码描述

精细解构 C-(A)-S-H 的分子结构有助于建立更加真实的分子计算模型. Kunhi 等^[33]开发了一种描述 C-S-H 砖块模型结构的 DNA 编码规则, 该规则可有效生成 C-S-H 分子模型. 根据以上对 C-A-S-H 内部不同铝酸盐结构的分析确定, Zhu 等^[29]参考 C-S-H 的编码规则进一步开发了 1 个类似 DNA 编码的规则来描述 C-A-S-H 砖块结构模型, 用以生成真实的 C-A-S-H 分子模型. 与 C-S-H 的 DNA 编码规则相比, 该拓展模型提出的 C-A-S-H 纳米结构的 DNA 编码规则引入桥接和层间铝酸盐结构单元. 这一编码方式的好处在于其将 C-(A)-S-H 划分为一个个基本

的砖块单元, 每 1 个单元均可方便地构造符合化学计量关系的分子结构, 因此能够组合建立真实的 C-(A)-S-H 分子模型用于分子模拟. 图 5 为 C-A-S-H 砖块模型的 DNA 编码示例.

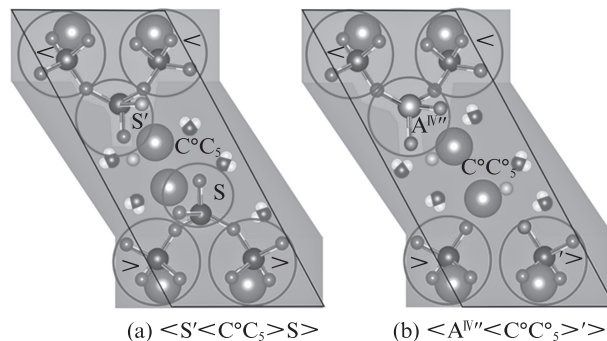


图5 C-A-S-H砖块模型的DNA编码示例

Fig. 5 Examples for the DNA-code description of C-A-S-H brick model^[29]

2 C-S-H 的胶体结构

C-S-H 的化学结构式模型适用于阐述其分子组成及结构, 无法直接解释水泥石强度的形成、C-S-H 的孔径分布、比表面积及其收缩徐变、颗粒之间的作用力等问题. 因此, 许多研究者试图从胶体尺度上解析其结构及性能, 并提出了相应的胶体结构模型.

2.1 P-B 模型

P-B 胶体模型由 Powers 等^[34-35]提出, 此模型认为 C-S-H 凝胶由针状或片状的晶体颗粒和凝胶孔两部分构成 (见图 6(a)). 对于 C-S-H 强度的形成, Powers 等^[34]认为主要由凝胶颗粒表面间的物理引力如范德华力提供. Brunauer 等^[36]对此模型进行了修正, 他们认为 C-S-H 凝胶是一种层状结构, 由纤维状颗粒团聚而成, 凝胶颗粒由 2~3 层聚合度较差的硅氧链组成.

2.2 F-S 模型

Feldman 等^[37-38]对 P-B 胶体模型作了进一步修正, 提出了层状胶体模型——F-S 模型 (见图 6(b)). 在 F-S 模型中, 层间水是 C-S-H 凝胶结构的一部分, 为化学结合水, 影响徐变和收缩. 同时, 在相邻 2 层之间接触的点位将形成化学键. 降低水灰比会使 C-S-H 的结构变得更加密实, 形成更多的结构水结合位点.

2.3 Munich 模型

Munich 模型由 Wittmann^[39]于 1976 年提出, 其主要目的是为了解释在不同湿度环境下硬化水泥浆体的收缩和徐变现象. Wittmann 建立了 C-S-H 凝胶的三维

模型,将C-S-H看成是由胶体粒子组成的干凝胶.水填充在胶体颗粒之间的空间内,这些水分子在一定程度上对胶体粒子具有约束作用(见图6(c)).Wittmann认为,水泥浆体的收缩是由于在环境湿度较低或者在压应力作用下,凝胶粒子彼此间的引力增大,粒子间距减小.而当环境相对湿度较高时,水分子进入到凝胶颗粒之间,产生拆开压,使得C-S-H凝胶整体表现出膨胀性.根据其测试结果,相对湿度能够显著影响长程力和表面能,这一规律解释了硬化水泥浆体在较高的相对湿度下徐变更大.但Munich模型无法解释由徐变或干缩引起的C-S-H内部纳米微孔的变化^[40].

2.4 胶体模型

Jennings^[41]通过测试水泥浆体在1~100 nm尺度下的比表面积和密度,提出了CM-I胶体模型(见图7(a)).该模型中C-S-H的基本单元为直径约2.2 nm的

密实球形胶粒,这些小的胶粒单元聚集成约5.6 nm的凝胶团,再由这些凝胶团堆积形成C-S-H凝胶.根据堆积密度的不同,Tennis等^[42]将C-S-H分为高密度(HD)C-S-H和低密度(LD)C-S-H.HD C-S-H和LD C-S-H又分别对应于内部和外部水化产物.由于HD C-S-H密实度更高,其具有更高的刚度和硬度.为了适应C-S-H在干燥过程和受压过程中表现出的收缩现象,Jennings^[43]对CM-I模型作了进一步修正,建立了CM-II模型(见图7(b)).与CM-I类似,CM-II模型将C-S-H胶体看成是由砖型胶体颗粒堆积形成的,胶体颗粒内部的水分及颗粒之间孔隙含有的水也构成了C-S-H凝胶的一部分.CM-II模型最主要的特征是将胶体颗粒与F-S模型中的层状结构结合,使其在CM-I模型的基础上可解释等温吸附过程中收缩和压应力下胶体的徐变现象.

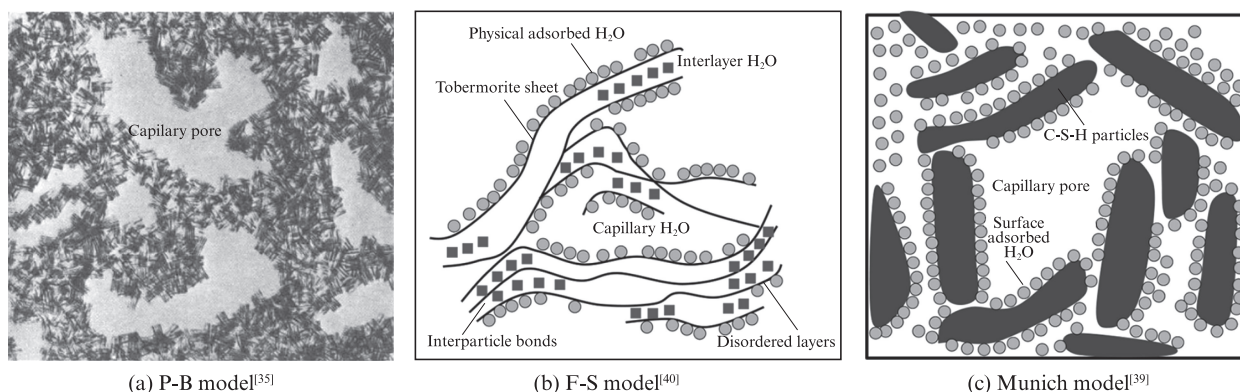


图6 C-S-H的胶体结构模型
Fig. 6 Colloidal structure models of C-S-H

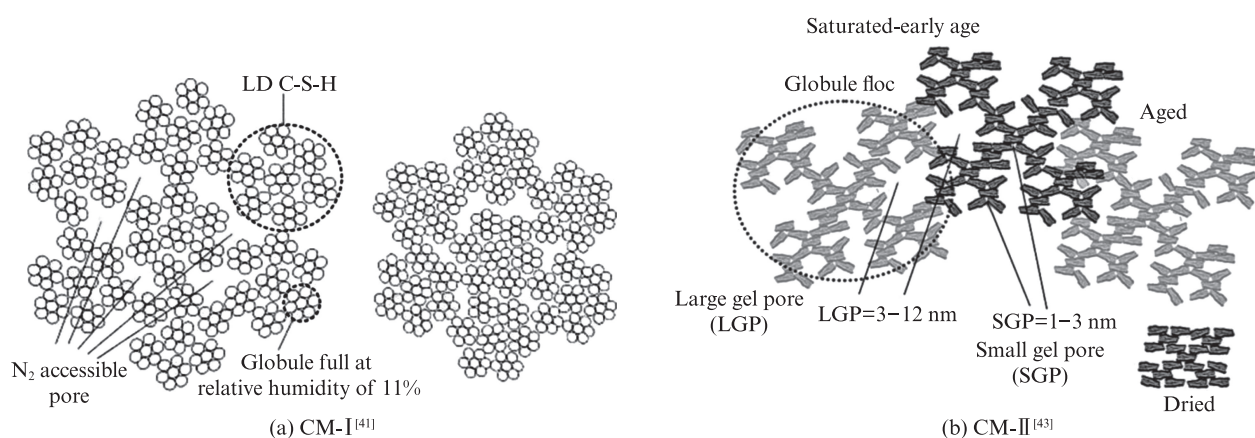


图7 胶体模型示意图
Fig. 7 Schematic diagrams of colloidal models

3 C-S-H的超低温稳定性

C-S-H微纳结构的差异使得水泥基材料的宏观性质表现各异,明显的案例是C-S-H在超低温作用下的稳定性问题.近年来研究发现C-S-H纳米结

构的差异可对C-S-H的微纳结构和力学性质的超低温稳定性产生显著差别.

3.1 微纳结构

对于在低温或超低温环境下服役的水泥基材料而言,其微结构的劣化是很常见的现象.在超低温或

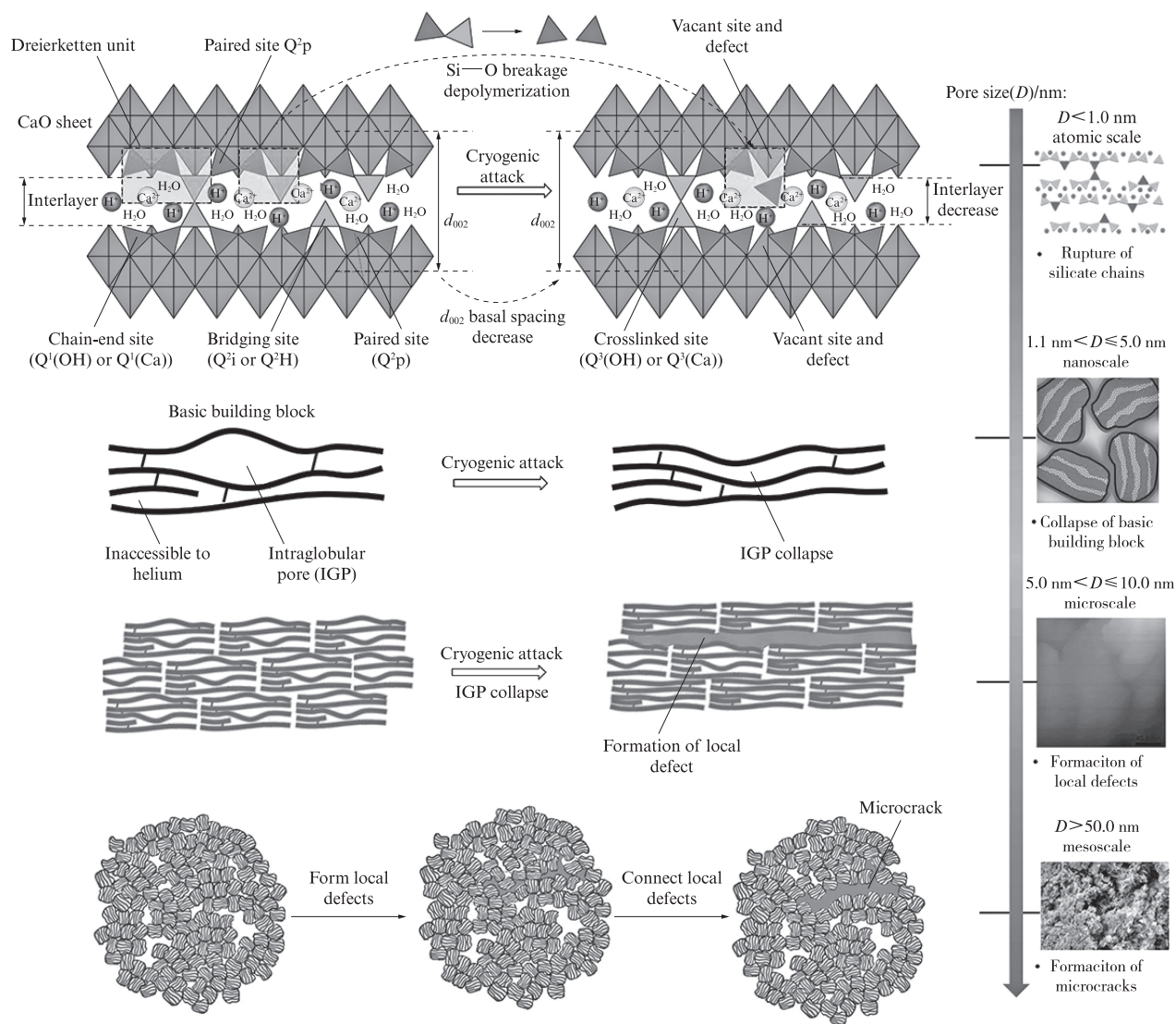


图8 C-(A)-S-H在超低温侵蚀下自下而上的多尺度劣化路径
Fig. 8 Upscaling degradation pathway of C-(A)-S-H under cryogenic attack^[44]

低温冻融情况下,孔隙水的冻融对水泥基材料的劣化起着重要作用.然而,绝干状态的混凝土在超低温(低于 -165°C)循环下仍可发生一定程度的劣化.Zhu等^[44-48]通过去除C-(A)-S-H样品中的体相水来排除孔隙水冻融的影响,仅保留层间水及孔壁物理吸附水,仍然观察到其在超低温循环下的微结构劣化.多尺度测试分析显示超低温下C-(A)-S-H纳米结构的不稳定性可进一步引起其微观结构的劣化^[44].C-(A)-S-H在超低温侵蚀下自下而上的多尺度劣化路径见图8.由图8可知,C-(A)-S-H中大小微裂缝的形成可能是由C-(A)-S-H硅氧链主层结构变化而一步一步引发的.研究表明关于超低温循环下水泥基材料的劣化机理需要从孔隙水的冻融及水泥基材料的本征结构劣化两方面考虑,分别对应于超低温冻融作用和超低温侵蚀作用.超低温冻融作用主要是由孔隙水相变引起的冻融破坏,而超低温侵蚀作用则是由于超低温循环

下C-S-H纳米结构的演变引起的劣化.由于孔隙水的冻融引起的多孔材料的破坏较为显著,学界大多将超低温循环下水泥基材料劣化机理归结于超低温冻融作用,而忽视了超低温侵蚀作用.

3.2 纳米力学性质

材料的微纳结构与力学性质密不可分,超低温侵蚀下C-(A)-S-H微纳结构的变化将引起其力学性质的改变.为表征水泥基材料的本征纳米力学性质,Zhu等^[46, 49]采用一种基于原子力显微镜的超敏感压痕测试方法表征了不同化学组成C-(A)-S-H样品在超低温侵蚀下的纳米力学性质.结果显示超低温侵蚀将导致C-(A)-S-H各密度相的杨氏模量降低,从而使得C-(A)-S-H的平均杨氏模量降低.C-(A)-S-H在这一纳米尺度下力学性质退化的现象与水泥基材料在超低温下宏观力学性能的退化趋势是一致的.低铝含量C-A-S-H的纳米力学稳定性优于无铝和高

铝含量 C-A-S-H. 超低温侵蚀下低铝含量 C-A-S-H 的各个分解相总体稳定, C-A-S-H 的本征纳米力学性能不发生明显退化.

3.3 基于分子编辑工程的增强策略

超低温侵蚀下普通 C-S-H 微纳结构劣化和纳米力学性质的退化似乎是不可避免的^[46]. 行之有效的超低温稳定性增强策略之一是对 C-S-H 的微纳结构进行分子水平的编辑, 使其形成特定的结构. 研究发现低铝 C-A-S-H 体系的纳米力学性质及微纳结构的超低温稳定性均优于无铝 C-S-H 体系^[49]. C-(A)-S-H 基

本胶粒单元在超低温侵蚀下的演变示意图见图9. 对于无铝 C-S-H 体系, 其基本胶粒层间孔更易收缩; 而对于低铝 C-A-S-H 体系, 其铝硅氧链主层结构更为稳定且刚度更高, 有助于层间孔结构的稳定. 然而, C-A-S-H 的多孔特性使其仍然受到孔隙水冻融的影响. 基于此, Zhu 等^[50]采用有机聚合物分子组装 C-S-H 纳米颗粒制备了一种 C-S-H 超结构材料, 其具有超低孔隙率、超高刚度以及轻质的特点, 内部几乎不含微孔、介孔和大孔等孔隙. 在超低温侵蚀下, 孔结构和纳米力学性能均可保持稳定.

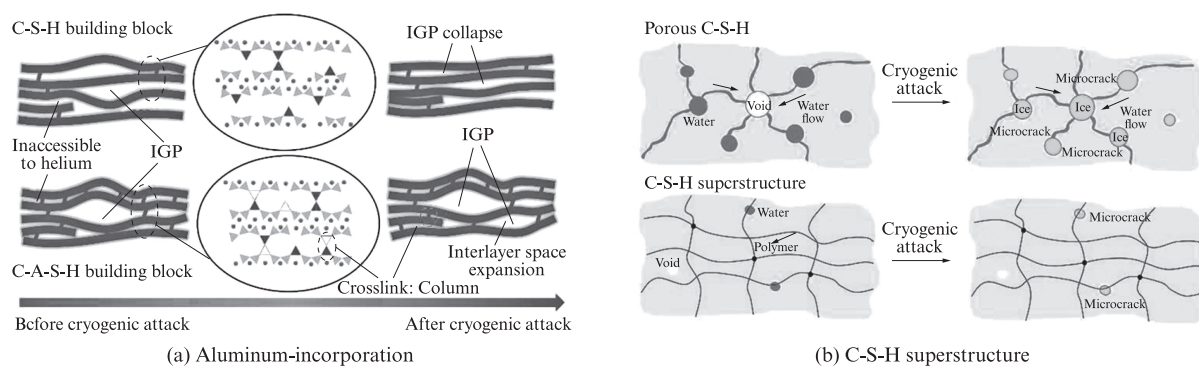


图9 C-(A)-S-H 基本胶粒单元在超低温侵蚀下的演变示意图

Fig. 9 Schematic diagrams of evolution C-(A)-S-H basic colloidal particle units under cryogenic attack

4 结论与展望

(1) 水化硅酸钙(C-S-H)分子结构是复杂多样的, 其硅氧链的缺陷、铝原子的掺杂及层间离子与水分子的差异使其分子结构难以准确确定. C-(A)-S-H 分子模型的 DNA 编码描述体现了这种多样性, 这对 C-(A)-S-H 真实分子模型的构建带来了较大的挑战. 笔者主张通过同步辐射、核磁共振等先进测试表征手段和分子模拟理论计算来更加精细地解构 C-(A)-S-H 的局部分子结构, 尤其是铝原子的掺杂构型.

(2) 当前建立的 C-S-H 胶体模型均只能用于解释一些特定的物理现象, 存在较大的局限性. 其主要原因在于当前学界对 C-S-H 胶体形成机制的认知仍然十分有限. 进一步研究或可从纳观到细观尺度等方面开展跨尺度模拟, 有助于理解 C-S-H 早期胶体的形成机制.

(3) C-S-H 在超低温循环下存在微结构劣化及纳米力学性能退化的现象, 通过不同的 C-S-H 分子编辑工程可提升其超低温稳定性. 需要强调的是, 笔者认为超低温下水泥基材料的劣化包含了超低温冻融作用和超低温侵蚀作用 2 个方面, 其中前者是由孔隙水相变引起的, 后者则由 C-S-H 纳米结构演变引起的. 然而, 目

前对 C-S-H 微纳结构劣化产生的物理机制认识仍然十分有限, 还需要进一步研究揭示其内在机制.

参考文献:

- [1] 艾金华, 何倍, 张翼, 等. 超低温作用下 UHPC 受弯力学行为及其本构关系 [J]. 建筑材料学报, 2024, 27(1): 23-29.
AI Jinhua, HE Bei, ZHANG Yi, et al. Flexural behaviour and constitutive correlation of UHPC at cryogenic temperatures [J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(1): 23-29. (in Chinese)
- [2] 钱维民, 苏骏, 赵家玉, 等. 超低温作用对超高韧性水泥基复合材料断裂性能的影响 [J]. 建筑材料学报, 2022, 25(9): 901-909, 916.
QIAN Weimin, SU Jun, ZHAO Jiayu, et al. Effect of ultra-low temperature on fracture behavior of ultra-high toughness cementitious composites [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(9): 901-909, 916. (in Chinese)
- [3] LIU L, YE G, SCHLANGEN E, et al. Modeling of the internal damage of saturated cement paste due to ice crystallization pressure during freezing [J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 33(5): 562-571.
- [4] 汪林萍, 杨全兵. NaCl-MgCl 复合除冰盐对混凝土盐冻破坏的影响及其作用机理 [J]. 建筑材料学报, 2023, 26(2): 129-136.
WANG Linping, YANG Quanbing. Effect and mechanism of NaCl-MgCl₂ compounded deicing salt on the salt-frost scaling of concrete [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(2): 129-136. (in Chinese)

- [5] ZHU X P, VANDAMME M, JIANG Z W, et al. Molecular simulation of the confined crystallization of ice in cement nanopore [J]. The Journal of Chemical Physics, 2023, 159(15):154704.
- [6] ZHU X P, BROCHARD L, JIANG Z W, et al. Molecular simulations of premelted films between C-S-H and ice: Implication for cryo-suction in cement-based materials [J]. Cement and Concrete Research, 2023, 174:107341.
- [7] 陈波, 袁志颖, 陈家林, 等. 冻融循环后蒸汽养护混凝土的损伤-声发射特性 [J]. 建筑材料学报, 2024, 26(2):143-149.
CHEN Bo, YUANG Zhiying, CHEN Jialin, et al. Damage-acoustic emission characteristics of steam-cured concrete after freeze-thaw cycles [J]. Journal of Building Materials, 2024, 26(2):143-149. (in Chinese)
- [8] MARSHALL A L. Cryogenic concrete [J]. Cryogenics, 1982, 22(11):555-565.
- [9] GALLUCCI E, ZHANG X, SCRIVENER K L. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) [J]. Cement and Concrete Research, 2013, 53:185-195.
- [10] RICHARDSON I G, GROVES G W. Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland-cement pastes [J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(1):265-277.
- [11] RICHARDSON I G. The nature of C-S-H in hardened cements [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(8):1131-1147.
- [12] DUQUE-REDONDO E, BONNAUD P A, MANZANO H. A comprehensive review of C-S-H empirical and computational models, their applications, and practical aspects [J]. Cement and Concrete Research, 2022, 156:106784.
- [13] HAMID S A. The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [J]. Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials, 1981, 154:189-198.
- [14] MERLINO S, BONACCORSI E, ARMBRUSTER T. The real structure of tobermorite 11 Å: Normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications [J]. European Journal of Mineralogy, 2001, 13(3):577-590.
- [15] KUNHI M A, MOUTZOURI P, BERRUYER P, et al. The atomic-level structure of cementitious calcium aluminate silicate hydrate [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(25):11060-11071.
- [16] TAYLOR H F W. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1986, 69(6):464-467.
- [17] 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]. Cement and Concrete Research, 1992, 22(6):1001-1010.
- [18] ABDOLHOSSEINI Q M J, KRAKOWIAK K J, BAUCHY M, et al. Combinatorial molecular optimization of cement hydrates [J]. Nature Communications, 2014, 5:4960.
- [19] ZHU X P, BROCHARD L, VANDAMME M, et al. Scaling of nanoscale elastic and tensile failure properties of cementitious calcium-silicate-hydrate materials at cryogenic temperatures: A molecular simulation study [J]. Cement and Concrete Research, 2023, 172:107242.
- [20] GUO X L, SONG M. Micro-nanostructures of tobermorite hydrothermal-synthesized from fly ash and municipal solid waste incineration fly ash [J]. Construction and Building Materials, 2018, 191:431-439.
- [21] CONG X, KIRKPATRICK R J. ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate [J]. Advanced Cement Based Materials, 1996, 3:144-156.
- [22] RODRIGUEZ E T, RICHARDSON I G, BLACK L, et al. Composition, silicate anion structure and morphology of calcium silicate hydrates (C-S-H) synthesised by silica-lime reaction and by controlled hydration of tricalcium silicate (C_3S) [J]. Advances in Applied Ceramics, 2015, 114(7):362-371.
- [23] LOVE C A, RICHARDSON I G, BROUGH A R. Composition and structure of C-S-H in white Portland cement-20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(2):109-117.
- [24] FAUCON P, CHARPENTIER T, NONAT A, et al. Triple-quantum two-dimensional ^{27}Al magic angle nuclear magnetic resonance study of the aluminum incorporation in calcium silicate hydrates [J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(46):12075-12082.
- [25] LOEWENSTEIN W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates [J]. American Mineralogist, 1954, 39(1/2):92-96.
- [26] LARIN A V. The Loewenstein rule: The increase in electron kinetic energy as the reason for instability of Al-O-Al linkage in aluminosilicate zeolites [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2013, 40(10):771-780.
- [27] KOMARNENI S, ROY D M, FYFE C A, et al. Naturally occurring 1.4 nm tobermorite and synthetic jennite: Characterization by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy and cation exchange properties [J]. Cement and Concrete Research, 1987, 17(6):891-895.
- [28] ANDERSEN M D, JAKOBSEN H J, SKIBSTED J. Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation [J]. Inorganic Chemistry, 2003, 42:2280-2287.
- [29] ZHU X P, VANDAMME M, BROCHARD L, et al. Nature of aluminates in C-A-S-H: A cryogenic stability insight, an extension of DNA-code rule, and a general structural-chemical formula [J]. Cement and Concrete Research, 2023, 167:107131.
- [30] RICHARDSON I G, BROUGH A R, GROVES G W, et al. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase [J]. Cement and Concrete Research, 1994, 24(5):813-829.
- [31] MYERS R J, BERNAL S A, SAN NICOLAS R, et al. Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: The cross-linked substituted tobermorite model [J]. Langmuir, 2013, 29(17):5294-5306.
- [32] RICHARDSON I G. Model structures for C-(A)-S-H (I) [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal

- Engineering and Materials, 2014, 70(6):903-923.
- [33] KUNHI M A, PARKER S C, BOWEN P, et al. An atomistic building block description of C-S-H—Towards a realistic C-S-H model[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 107:221-235.
- [34] POWERS T C, BROWNYARD T L. Studies of the physical properties of hardened cement paste[J]. Journal of American Concrete Institute, 1946, 43:101-132.
- [35] POWERS T C. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1958, 41(6):1-6.
- [36] BRUNAUER S, MIKHAIL R S, BODOR E E. Some remarks about capillary condensation and pore structure analysis [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1967, 25(3):353-358.
- [37] FELDMAN R F, SEREDA P J. A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties[J]. Matériaux et Constructions, 1968, 1(6):509-520.
- [38] FELDMAN R F. Application of the helium inflow technique for measuring surface area and hydraulic radius of hydrated Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 1980, 10(5):657-664.
- [39] WITTMANN F H. The structure of hardened cement paste—A basis for a better understanding of the materials properties[C]// Proceedings of the Hydraulic Cement Paste: Their Structure and Properties. Sheffield: Cement and Concrete Association, 1976: 96-116.
- [40] PAPATZANI S, PAINE K, CALABRIA-HOLLEY J. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates[J]. Construction and Building Materials, 2015, 74:219-234.
- [41] JENNINGS H M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(1):101-116.
- [42] TENNIS P D, JENNINGS H M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(6):855-863.
- [43] JENNINGS H M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement; CM-II [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(3):275-289.
- [44] ZHU X P, REN Q, HE B, et al. Upscaling degradation of cementitious calcium (aluminate) silicate hydrate upon ultra-low temperature attack: A multiscale insight and a bottom-up enhancement route[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 243:110122.
- [45] ZHU X P, QIAN C, HE B, et al. Experimental study on the stability of C-S-H nanostructures with varying bulk CaO/SiO₂ ratios under cryogenic attack[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 135:106114.
- [46] ZHU X P, JIANG Z W, HE B, et al. Investigation on the physical stability of calcium-silicate-hydrate with varying CaO/SiO₂ ratios under cryogenic attack[J]. Construction and Building Materials, 2020, 252:119103.
- [47] HE B, ZHANG H E, ZHU X P, et al. Thermal-dependent brittleness effect of ultra-high performance concrete exposed to cryogenic flexural loads by acoustic emission evaluation[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 139:105056.
- [48] HE B, ZHU X P, REN Q, et al. Effects of fibers on flexural strength of ultra-high-performance concrete subjected to cryogenic attack[J]. Construction and Building Materials, 2020, 265:120323.
- [49] ZHU X P, REN Q, HE B, et al. The nanomechanical nature of cementitious calcium-(alumino)silicate-hydrate under ultra-low temperature attack: An intrinsic transition and the role of aluminum for bottom-up enhancement[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 134:104811.
- [50] ZHU X P, BROCHARD L, VANDAMME M, et al. A hierarchical C-S-H/organic superstructure with high stiffness, super-low porosity, and low mass density [J]. Cement and Concrete Research, 2024, 176:107407.