

现代混凝土胶凝浆体微结构形成机理研究进展

丁庆军¹, 何真²

(1. 武汉大学 硅酸盐工程中心教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070)

(2. 武汉大学 水资源与水电工程科学国家重点实验室, 湖北 武汉 430072)

摘 要: 系统阐述了现代混凝土胶凝浆体微结构形成机理研究的重要意义。从现代混凝土复杂组分交互作用机理、水化过程的热力学定量描述、胶凝材料微结构模型、微裂缝驱动力、诱导与调控等5个方面介绍了现代混凝土胶凝浆体微结构形成机理的国内外研究动态及进展, 并提出了其存在的不足和值得深入探究的方向, 同时, 展望了现代混凝土胶凝材料微结构形成机理方面可取得突破性的前景。

关键词: 现代混凝土; 胶凝浆体; 微结构; 机理

中图分类号: TV43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2009)11-0008-11

Advances in Research on the Formation Mechanism of Cementitious Paste Microstructure in Current Concrete

DING Qingjun¹, HE Zhen²

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(2. State Key Laboratory of Water Resources and Hydropower Engineering Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The significance of research on the formation mechanism of cementitious paste microstructure in current concrete was discussed, and then the research trends and development of the formation mechanism of cementitious paste microstructure of current concrete both at home and abroad were described from five aspects respectively, that is, interaction mechanism of complex components in current concrete, quantitative description on thermokinetics during hydration, cementitious material microstructural model, inducement and control, and pore structure and micro-cracks. Further more, the deficiencies and the study directions deserving in-depth research were pointed out. At last, the developing prospect of the formation mechanism of cementitious paste microstructure of modern concrete was raised.

Key words: current concrete; cementitious paste; microstructure; mechanism

1 前 言

波特兰水泥发明至今, 混凝土中胶凝材料的组成、硬化机理、微结构一直成为国内外学者的研究热点。2002年我国973计划便有“高性能水泥制备和应用的基础研究”项目; 美国以及欧盟于1989年和2003年先后启动了针对混凝土材料系统的专项研究, 初步建立了波特兰水泥主要水化物C-S-H的微结构模型。然而, 由于水泥基胶凝材料具有多相、多组分、多尺度及各向异性的复杂特点, 尚远未达到探明真相、实现水泥基材料微结构可设计、可调控的目的。特别是随着高强、高性能

混凝土技术的发展, 混凝土原材料组分不断增多, 胶凝材料种类和用量不断增加, 化学外加剂和矿物掺合料的普遍应用, 使水泥基材料的结构形成和发展过程更加复杂。从工程应用角度来看, 现代混凝土结构服役性衰退是一个由材料到结构的渐变过程, 对这一过程的正确描述依赖于对现代混凝土从微观到宏观的科学认识。在现代混凝土的组分中, 水泥基胶凝材料起着将各组分固结在一起的重要作用。胶凝材料在水化过程中形成的微结构是现代混凝土的基因, 其分布与组分影响着现代混凝土的各项宏观性能。通过掌握微结构形成机理, 研究微结构的优化理论, 可以实现按终端用途对现代混凝土进行材料设计的飞跃。探讨现代混凝土硬化浆体微观结构形成机理并提炼其微结构模型是值得研究的重大课题, 因此, 需要探讨现代混凝土硬化浆体微观结构机理并建立新的微结构模型, 实现针对不同的服役环境进行微结构的诱导和调控。“现代混凝土胶凝浆体微结构形成机

收稿日期: 2009-09-23

基金项目: 国家973支撑计划——环境友好型现代混凝土基础研究项目(2009CB23200)

通信作者: 丁庆军, 男, 1962年生, 博士, 教授, 博士生导师

理”这一课题是 2009 年国家 973 基础研究计划(2009CB23200)“环境友好现代混凝土基础研究”的重要组成部分,工作重点主要是研究复杂胶凝材料体系组分交互作用规律及在现代混凝土水化过程热力学定量描述的基础上,建立高度抽象而又反映实际的现代混凝土胶凝浆体微结构模型,并研究现代混凝土胶凝浆体微结构诱导及控制的途径,为研究现代混凝土微观结构与宏观性能之间的定量关系提供理论依据。

国内外有关学者在现代混凝土微结构形成机理方面做了大量的研究,主要包括:①复杂组分交互作用研究;②水泥水化过程和微结构形成模拟;③现代混凝土胶凝材料微结构模型;④孔结构及微裂缝;⑤诱导与调控理论研究。本文介绍相关的研究动态,并指出在此方面还存在的一些不足以及值得探究的方向。

2 复杂组分交互作用的基础研究

随着混凝土科学技术的进步,各种矿物质掺合料已成为现代混凝土中的必须组分。目前,使用较多的矿物掺合料有硅灰、粉煤灰、矿渣粉等。掺有辅料的复合胶凝体系是一个很复杂的体系,辅料的活性、级配、掺量等都对整个体系的性能有很大的影响。不同的辅料对水泥水化的性能的影响是不同的,而且胶凝体系的水灰比变化也会造成其水化性能发生变化。以下将从二元、三元、四元及以上复杂胶凝体系的水化特性进行阐述。

2.1 二元复合胶凝体系水化特征

2.1.1 水泥-硅粉体系

硅粉具有很高的火山灰活性,掺加到水泥中当与水接触后,硅粉面层溶解出现集结、成团或沉淀,形成无定形硅凝胶,与溶液中未集结的 SiO_2 一起大量吸收水泥水化放出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,并由水泥矿物表面向外生长,使硬化水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量明显降低,并生成强度更高的低碱水化硅酸钙,促使水泥石强度得到提高。据研究^[1],硅粉的平均粒径约 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$,大约为水泥的 $1/100$,因此硅粉可以填充在水泥空隙之间,会对整个胶凝体系产生堵塞作用,使水泥石中宏观大孔和毛细孔隙率降低,同时增加了凝胶孔和过渡孔,使孔径分布发生很大变化,大孔减少,小孔增多,且分布均匀,结构也更加密实均匀,有效地改善了水泥石受力时的应力分布状况,有利于强度提高。同时由于硅粉比表面积高达 $20\,000 \sim 28\,000 \text{ m}^2/\text{kg}$,可吸附大量自由水而减少泌水,减少自由水在集料界面上的聚集,使界面区结构密实,同时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的生长也受到限制,晶粒得到细化,排列取向度降低,界面过渡区显微硬度弱谷消失,从而改善了界面结构。掺硅灰后生成的 C-S-H

(水化硅酸钙)为Ⅲ型,后期为Ⅳ型。Ⅲ型的 C-S-H 为等大粒子体,形状接近扁平,约只有几微米大小。Ⅳ型粒径更小,颗粒愈小,比表面积愈大,表面相互粘结力亦愈大。另一方面超细粒子的硅灰可在水泥浆体中起到弥散强化作用,会增加水泥石的强度^[2]。

2.1.2 水泥-粉煤灰体系

粉煤灰的化学组成、矿物组分、颗粒细度和取代水泥量都是影响水泥-粉煤灰复合胶凝体系水硬性能的重要因素,因此粉煤灰对水泥浆水硬化的影响是一个复杂的过程,很难通过一般模型或公式进行全面概括。杨南如^[3]等对粉煤灰水泥水化动力学研究和试验证明,掺适量粉煤灰的水泥比不掺粉煤灰的水泥,早期水化速度较低,但后期却不下降,甚至超过不掺粉煤灰的水泥的水化速度。在水泥-粉煤灰系统中,随着粉煤灰掺量增加,水泥熟料的水化速度提高,但粉煤灰的水化速度下降。这是因为粉煤灰掺量增加导致水泥-粉煤灰系统的有效水灰比增大,水泥水化的需水量增多,使得水泥早期水化加速^[4]。若粉煤灰掺量过大,虽然水泥熟料水化速度提高,但粉煤灰的水化速度却显著下降,致使整个系统的水化程度始终低于不掺粉煤灰水泥的水化程度。B. W. Langan^[5]等人通过对掺有质量分数为 20% 粉煤灰的水泥(PA20)与纯水泥(PC)在水胶比(W/B)分别为 0.35, 0.40 和 0.50 时的研究表明,粉煤灰提高了水泥的早期水化速度,降低了诱导期和加速期的水化速度,但能加速后期水化,且水胶比越大,这种降低作用越强。产生这一现象的原因是,在水化开始早期,粉煤灰对 24 h 水化的影响是由于改变水泥水化需水量作用的结果。在水化开始的几分钟内,由于有更多的水用于水泥初始水化,因而提高了早期的水化速度。在诱导期间,由于水量增加导致孔溶液中 Ca^{2+} 离子浓度降低,使 Ca^{2+} 离子达到过饱和状态的时间相应延长,也就延长了诱导期。 Ca^{2+} 离子浓度降低是粉煤灰作用的结果,因为粉煤灰可以从溶液中吸附 Ca^{2+} 离子,使溶液中的 Ca^{2+} 离子浓度降低并延缓 CH 和 C-S-H 的成核和结晶,也就阻碍了水化。在接下来的水化阶段,水量增加有利于水泥水化,因为有更多的水可与先前被水化产物覆盖的表面发生反应。粉煤灰颗粒为水化产物提供成核的作用在诱导期后期加速了水泥水化。据报道^[6],粉煤灰颗粒的微观形态主要有球形颗粒、不规则多孔玻璃颗粒、微细颗粒、钝角颗粒和含碳颗粒,前 3 种形态中活性 SiO_2 和 Al_2O_3 含量较高,具有较高的水化活性,有利于水泥-粉煤灰体系水化,后两种水化活性低,对整个体系水化不利。粉煤灰对水泥水化速度的影响是其对水泥各矿物水化速度影响的综合体现。粉煤灰提高了 C_3S 的

水化速度,在14 d龄期内对 C_2S 水化速度影响不大,对 C_3A 的水化速度影响较小,使 C_4AF 的水化速度略有增加。但总体来说,粉煤灰加速了水泥熟料的水化速度。这是因为,在水化早期粉煤灰颗粒的富硅、富铝层吸附了一定数量的 Ca^{2+} 离子,使得 C_3S 和 C_2S 周围膜层的致密程度降低, C_3A 表面上有较多的活化点和 H_2O^+ 作用,促进了水化;在中后期,粉煤灰的活性组分大量吸收水泥水化产生的 $Ca(OH)_2$,使得水泥矿物的反应面附近液相石灰浓度降低,水泥矿物的水化速度加快。另外,粉煤灰颗粒不但提供了大量能为二次水化产物沉积的表面,而且还使水泥矿物的水化产物直接在该表面沉积,对水化产物有相当大的疏散作用,增加了水泥矿物的水化速度。

Escalante, Luke等^[7]的研究结果显示,在一定范围内,矿渣在复合胶凝材料中的反应程度随着温度的升高而增大。Sharp等^[8]通过X射线衍射分析和热重分析等手段研究了养护温度和矿物掺合料对水泥熟料矿物水化速率的影响,结果表明,随着养护温度的升高,水泥中的 C_3S 、 C_2S 和铁酸盐相的水化速率增大。陈拴发等^[9]的研究结果表明,矿粉对水泥中的铝酸盐类矿的早期水化起了积极的促进作用,而且也带动并促进了水泥中其它硅酸盐类矿物的水化,起到了增加强度、提高水泥石结构密实度的目的。矿渣微粉用作水泥的混合材或混凝土的掺合料均能改善或提高混凝土的综合性能,其作用机理在于矿渣微粉在混凝土中具有微集料效应和微晶核效应,而且改善了混凝土界面区的结构并减少了水泥初期水化产物的相互搭接。

2.2 三元复杂胶凝体系的水化特征

在水泥净浆中双掺粉煤灰和矿渣,虽然两者的活性相差较大,但二者的化学成分具有互补性,因此粉煤灰与矿渣以适当的比例复合对水泥净浆的强度有“叠加效应”和“超叠加效应”。双掺矿渣与粉煤灰水泥的水化,兼有单掺矿渣或粉煤灰二者的特点,因而在早期各龄期强度一般介于单掺矿渣或粉煤灰之间,随着矿渣比例的增大强度逐渐上升。早期,主要是熟料矿物的水化所生成的氢氧化钙和水泥中的石膏分别作为矿渣微粉的碱性激发剂和硫酸盐激发剂,与矿渣微粉中的活性组分相互作用,生成水化产物。后期,主要是水泥熟料水化析出的 $Ca(OH)_2$ 通过液相扩散到粉煤灰球形玻璃体表面,促使粉煤灰发生“二次水化反应”,从而使双掺砂浆的后期强度上升幅度较大,表现出“叠加效应”。同时掺入粉煤灰和矿渣,一方面填充了水泥水化和硬化过程中残留的孔隙,另一方面,复合掺合料中的细微颗粒均匀分散到水泥浆体中会成为大量水化产物的核心,随着水

化过程的进展,这些细微颗粒及其水化产物填充了水泥石的空隙,从而改善了水泥浆体的孔结构,使浆体的抗压强度升高^[10-11]。

水泥-硅灰-粉煤灰三元胶凝材料体系相对于纯水泥和水泥-硅灰二元胶凝材料体系,水化诱导期进一步延长,水化加速期水化放热速率降低,放热量减小;相对于水泥-粉煤灰二元胶凝材料体系,该三元体系的第2水化放热峰放热速率有所提高,水化减速期后期的放热速率有所降低。同时,水泥-硅灰-粉煤灰三元胶凝材料体系整个水化历程的总放热量介于纯水泥、水泥-硅灰二元胶凝材料体系和水泥-粉煤灰二元胶凝材料体系之间。对于水泥-硅灰-粉煤灰三元胶凝材料体系,在水泥水化诱导期,由于硅灰和粉煤灰对 Ca^{2+} 的吸附作用,使得该体系相对于纯水泥和水泥-硅灰二元胶凝材料体系,其水化诱导期进一步延长。在水化加速期,由于低早期水化活性的粉煤灰对水泥的取代使得体系中的水化活性点数目降低,同时,粉煤灰对 Ca^{2+} 的吸附使得胶凝材料体系中液相的pH值降低,从而削弱了硅灰与液相中的 Ca^{2+} 和 OH^- 间的反应活性,使得水泥-硅灰-粉煤灰三元胶凝材料体系相对于纯水泥和水泥-硅灰二元胶凝材料体系,其水化放热速率降低。相对于水泥-粉煤灰二元胶凝材料体系,由于体系中分散的硅灰颗粒与水泥水化初期释放的 Ca^{2+} 形成的富硅水化产物对水泥的水化产物可起到成核中心的作用,同时,硅灰与液相中的 Ca^{2+} 和 OH^- 反应生成C-S-H凝胶的过程为放热反应,因而使得水泥-硅灰-粉煤灰三元胶凝材料体系的第2放热峰较水泥-粉煤灰二元胶凝材料体系的要高和要宽一些。在由扩散机理所控制的水化减速期,相对于纯水泥和水泥-粉煤灰二元胶凝材料体系,由于掺入硅灰使得水泥-硅灰-粉煤灰三元胶凝材料体系中未水化水泥颗粒表面在水化加速期所形成的水化产物层较厚,从而降低了离子通过水化产物层向内外迁移的能力,因而,使得该三元体系的水化放热速率降低并最终接近水泥-硅灰二元体系的水化放热速率。同时,硅灰和粉煤灰对水泥水化历程的共同作用使得水泥-硅灰-粉煤灰三元胶凝材料体系整个水化历程的总放热量介于纯水泥、水泥-硅灰二元胶凝材料体系和水泥-粉煤灰二元胶凝材料体系之间^[12]。

水泥-粉煤灰-硅灰体系主要有3大叠加效应:增塑效应、增强效应、降碱效应:

增塑效应 增塑效应的作用机制主要在于以下几个方面:①粉煤灰、硅灰中含有一定量的颗粒极小的圆球形颗粒。这些圆球形颗粒在水泥颗粒间起“滚珠”作用,从而使浆体的流动性增大;②粉煤灰、硅灰改善了复合

材料体系的颗粒级配。粉煤灰、硅灰的微细粒子填充在水泥粒子之间的空隙中时, 将原来填充于空隙之中的水置换出来成为自由水, 使粒子之间的间隔水层加厚, 因此使复合材料体系的流动性增大。

增强效应 掺入一定量的粉煤灰和硅灰可以增强(主要是后期强度)的原因主要在于: ①粉煤灰、硅灰等活性矿物掺合料中的 SiO_2 可以和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及高碱度的水化硅酸钙产生二次反应, 生成更高强度、更加稳定的低碱度水化硅酸钙, 从而改善水泥石中胶凝物质的组成, 减少 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量; ②掺入粉煤灰、硅灰后, 通过二次反应改善了水泥石与集料的界面处 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的结晶状态从而使界面结构也得到了改善。

降碱效应 水泥-硅灰-粉煤灰三元胶凝材料取代普通硅酸盐水泥后, 体系水化过程存在两个不同过程, 总的 pH 值取决于两过程的消长情况: ①普通硅酸盐水泥的水化过程, 使体系 pH 值升高; ②粉煤灰、硅灰的火山灰反应, 使体系 pH 值下降。

2.3 四元及以上复杂胶凝体系的水化特征

对于四元及以上复杂胶凝体系的水化微结构研究, 国内外鲜有报道, 吕林女^[13]等人对四元多组分下的复杂胶凝浆体的水化放热行为进行了探讨, 水泥-硅灰-粉煤灰-矿渣四元胶凝材料体系与纯水泥水化放热行为不同的是, 多组分水泥基水化体系的诱导期延长, 加速期和减速期的出现被推迟, 并且明显降低各水化阶段的水化放热速率。第 2 放热峰的出现发生了明显的推迟。矿物掺合料的种类和掺量对多组分体系水化放热行为有较大影响, 尤其是掺加硅灰时早期水化速率明显增加。

2.4 存在的问题

综上所述, 复合体系中的多元胶凝粉体复合胶凝效应是可以调控利用的, 但是从大量文献来看, 主要是一些大的宏观方面的研究, 从微观的模型机理方面来描述的较少, 这主要是由于体系的复杂性所导致, 同时应该看到复合效应并不是各自特性的集合, 而是一种更为复杂的进程, 加大了研究的难度^[14-16]。在此方面, 国内外学者虽然做了大量的研究工作, 但仍存在以下两个方面的问题: ①已有研究大多集中在高水灰比条件下水化动力学和微观结构的研究。针对低水胶比和掺辅料或外加剂方面的研究, 主要集中在宏观性能(力学性能和耐久性能), 但对于在现代胶凝材料体系中复杂组分水化交互作用过程中的水化动力学与微观结构方面的研究不够深入。现代胶凝材料体系中由于材料的组成与组分、形成条件变化很大, 研究工作的系统性不够、研究结果的普适性较差且缺乏系统集成; ②针对现代胶凝材料体

系中颗粒特性方面的研究, 主要集中在颗粒特性对宏观性能的影响, 并建立了相关的堆积结构数学模型, 但未考虑颗粒的化学反应及复杂组分体系(多组分多粒径)对堆积结构的影响及模拟。现代胶凝材料体系中辅料的利用相对粗放, 大多数的研究是基于组分的匹配, 而较少研究颗粒特征的影响, 并由此建立合理的熟料与辅料的配伍关系。

3 水化过程及微结构形成研究

3.1 水泥水化过程和微结构形成模拟

水泥基胶凝材料微结构形成过程的定量化描述对于增强水化过程的理解和预测材料胶凝性能具有重要的理论价值和现实意义。随着水泥化学的不断发展, 世界范围内相继建立了一系列水泥水化过程和微结构形成模拟的计算机模型与技术, 主要有:

(1) Delft 模型—HYMOSTRUC: 基于水化动力学理论, 采用持续增长的壳结构来模拟水化过程及微结构演变过程, 如图 1 所示^[17]。

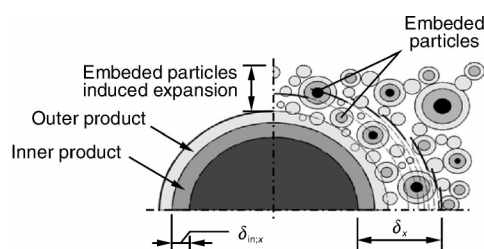


图 1 Delft 壳结构水化模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Delft shell structure hydration model

(2) NIST 模型—CEMHYD3D: 基于数字图像处理和元胞自动机技术(Cellular Automata)的离散随机移动模型及以三维像素的相变与移动为基本模拟单元的 NIST 模型, 如图 2 所示^[18]。

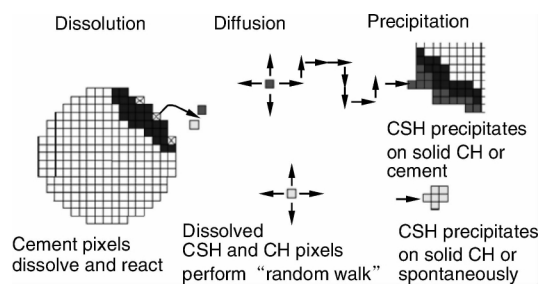


图 2 3 维空间的水泥水化与微结构发展 NIST 模型

Fig. 2 NIST model of three-dimensional cement hydration and microstructure development

(3) DuCOM 模型: 能模拟混凝土硬化期间的行为及其长期服役期间的劣化, 如图 3 所示。

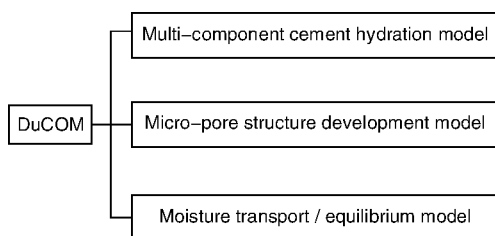


图3 混凝土硬化行为和劣化的 DuCOM 计算机模型

Fig. 3 DuCOM computer model for cement hardening behaviour and deterioration during service

模型要求输入的信息包括：配合比、水泥矿物组成、结构的几何形状、初始温度、环境边界条件。关键参数如孔隙分布、混凝土的渗透性等基于混凝土的物理化学特性的计算机模拟。

3.2 存在的问题

上述这些模型都考虑了胶凝材料体系组分和性质对水化速率的影响，这些模型基于水化产物/孔隙分布的渗流理论解决了部分关于水化过程中的凝结、硬化以及强度发展的问题。但目前主要存在以下问题：①这些模型都是动力学模型，较少考虑胶凝材料水化过程中的能量转化和热力学参数演变特征包括：单矿热力学稳定性、水分存在状态与分布、液相组分离子浓度与分布/络合、反应产物热力学性质、C-S-H 凝胶的热力学参数等；②模型的结果验证多基于宏观测试性质（水化热、化学结合水等），缺乏对微结构与微环境相互作用的考虑；③缺少对水化或微结构形成的定量描述。

4 现代混凝土胶凝材料微结构模型研究

4.1 现代混凝土胶凝材料微结构模型研究现状

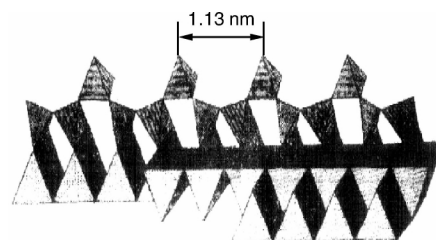
水化硅酸钙是硅酸盐水泥的主要水化产物，是水泥混凝土等水泥基材料强度的来源^[19]，其组成结构一直是水泥科学研究的重要内容，各国学者都进行了深入研究并建立了一系列结构模型。

4.1.1 类托贝莫来石和类羟基硅钙石模型

根据晶体学特点和化学计量可将水化硅酸钙划分为两相：类托贝莫来石 (Tobermorite) 结构的 C-S-H (I) 和类羟基硅钙石 (Jennite) 结构的 C-S-H (II)^[20-21]。托贝莫来石和羟基硅钙石均为两层硅氧四面体链层“夹”一层钙氧层的层状结构，其理想组成通式分别为 $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}/\text{Si} = 0.66$)， $\text{Ca}_8(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}/\text{Si} = 1.33$)。考虑到脱水作用，结构失去两个氢，为了平衡电荷，一个钙会进入层间，二者组成通式变为 $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}/\text{Si} = 0.83$)， $\text{Ca}_9(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}/\text{Si} = 1.5$)^[22]。在上述两种结构中，硅

氧四面体链都以三元重复单元延伸，与钙发生配位关系的两个非桥硅氧四面体位于下列，而连接这两个硅氧四面体的第3个硅氧四面体——桥硅氧四面体位于上列，如图4所示。在托贝莫来石结构中，非桥硅氧四面体中的两个非桥氧都与钙配位，而羟基硅钙石只有一个非桥氧与钙配位^[23]。对于托贝莫来石和羟基硅钙石的结构研究，Merlino^[24-26]和Hamid^[27]作出了显著贡献，二学者研究了它们的空间群、晶胞参数、原子间距并确定了各原子在晶胞中的位置。C-S-H (I) 和 C-S-H (II) 的结构分别类似于托贝莫来石和羟基硅钙石，只是前两者硅氧四面体链中的某些硅氧四面体发生了倾斜、旋转，甚至会缺失部分桥硅氧四面体而产生多个二聚体^[28]。

Taylor 等^[20]就 C-S-H 的结构作了较为详细的描述。C-S-H 在不同的形成条件下，会以不同的状态存在。一般说来，在温度高于 100 °C 的水热合成条件（压力高于 10^5 Pa）所得 C-S-H 是以良好的结晶状态存在，在温度低于 100 °C 下，通常得到的是结晶度差的 C-S-H^[29]。硅酸盐水泥或硅酸三钙 (C_3S) 在常温下水化形成的 C-S-H 就属于后者，主要以凝胶相状态存在，一般用 C-S-H 凝胶来表示。一直以来，有关 C-S-H 凝胶的结构是各国学者们研究的焦点。Taylor^[20]认为 C-S-H 凝胶的结构是高度变形的类托贝莫来石和类羟基硅钙石结构，均为层状结构，但因缺少桥式的硅氧四面体，托贝莫来石和羟基硅钙石的硅氧四面体长链发生断裂，成为不同组成的硅氧四面体短链。托贝莫来石和羟基硅钙石理想结构组成通式分别为： $\text{C}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{C}_9(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。层间距 1.13 nm 的托贝莫来石晶体结构见图4，图5为该结构在 (010)、(100) 面上的投影^[30]。

图4 1.13 nm 托贝莫来石的部分 Ca-O 层及三排 CaO_6 聚合物体结构Fig. 4 Partial Ca-O layers of 1.13 nm tobermorite and structure of CaO_6 polymer in three arrays

1.4 nm 的托贝莫来石结构与 1.13 nm 的结构可能相近，推测只是在相近层与层间吸附水分子增多。羟基硅钙石结构与托贝莫来石相仿，只是 OH^- 基团和 Ca-O 面在组合上有所不同。研究^[31]还发现，由 SiO_2 和 CaO 水热合成的托贝莫来石凝胶，若 CaO 的质量分数在 37% ~ 42% 时，会向 1.0 nm 的托贝莫来石转化。

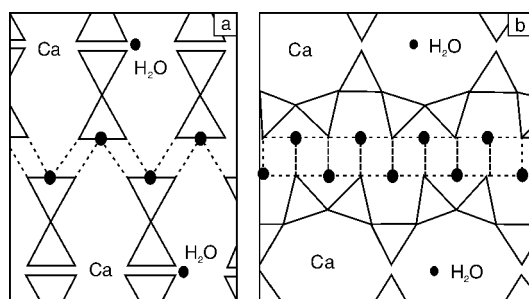


图 5 1.13 nm 托贝莫来石晶体结构在(010)面(a)和(100)面(b)上的投影

Fig. 5 Projections on (010) (a) and (100) (b) for crystal structure of 1.13 nm tobermorite

图 6 是这种水化硅酸钙的结构模型^[32]。图 6 中上层代表一个相对完整的 1.4 nm 托贝莫来石, 其中缺失少量的桥式硅氧四面体, 整个硅氧四面体链相对较长; 图下层表示一个有缺陷的托贝莫来石, 其中单个硅氧四面体或整个链发生了倾斜、旋转或在 b 轴上被取代, 并缺失许多桥式硅氧四面体而产生二聚体, 有些情况下也可能缺失部分硅氧四面体长链。

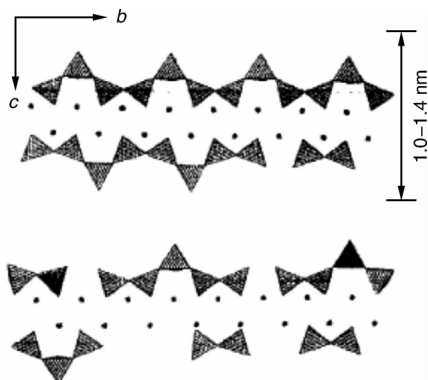


图 6 水化硅酸钙的托贝莫来石的结构缺陷模型

Fig. 6 Model of structural defect of hydrated calcium silicate tobermorite

4.1.2 富钙和富硅模型

Grutzeck^[28]根据 Ca/Si 比将水化硅酸钙分为富硅 C-S-H ($\text{Ca/Si} = 0.65 \sim 1.0$) 和富钙 C-S-H ($\text{Ca/Si} = 1.1 \sim 1.3$)。经核磁共振(NMR)测试分析可知, 富硅 C-S-H 的 Q^1/Q^2 基本恒定在 0.15 左右, 其结构相似于 1.4 nm 的托贝莫来石; 富钙 C-S-H 的 Q^1/Q^2 在 1.0 ~ 1.5 之间, 其结构与托贝莫来石、羟基硅钙石的结构都不同, 并由此推断该类水化硅酸钙的结构应是族群状硅酸盐结构。

图 7 示出在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中室温条件下存在的各种物相。从图 7 中可看出: C-S-H 凝胶被划分为富硅 C-S-H 和富钙 C-S-H。Cong 等^[32-33]对上述理论做了

验证, 对由 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 或 CaO 、硅灰水化得到的 C-S-H 进行分析后, 认为 C-S-H 凝胶的结构是以 1.4 nm 托贝莫来石为基础, 并在此基础上发生单层内和相邻层间变形和缺陷的托贝莫来石结构。

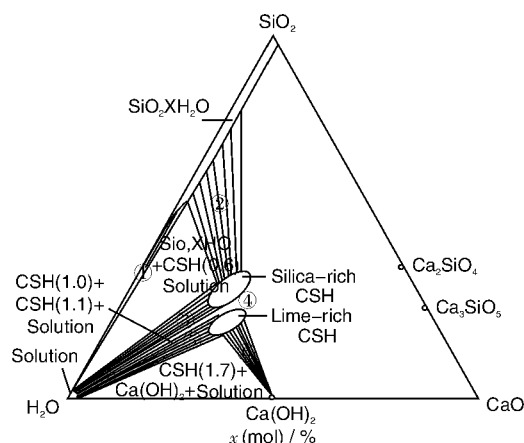


图 7 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的室温相图

Fig. 7 Room temperature phase diagram of $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system

4.1.3 固溶体模型

固溶体模型从热力学的观点出发, 认为 CH 溶于 C-S-H 中而形成固溶体, 对其结构的描述基本上类似于类托贝莫来石结构层夹在 CH 层中间形成三明治结构^[34]。

4.1.4 中介结构模型

中介结构模型认为在 1.0 ~ 10 nm 范围内, C-S-H 应具有这样的结构: 短程有序、纳米晶体和局部组成有序的结构^[29]。在纳米晶体范围内(5 nm 以下), C-S-H 的组成是稳定的, 在短程有序范围内(1 nm 以下), C-S-H 的结构和组成是可变的, 作为基体的无定形体部分, C-S-H 的组成变化很大。

4.2 存在的问题

以上每种模型都有其实际应用的价值, 但是均存在局限性: ①关于 C-S-H 凝胶结构模型的任何一种认识, 都没有揭示其结合力和胶凝的本质; ②在现代低水胶比和大量矿物掺合料背景下, 环境因素和组分因素如何影响 C-S-H 微结构、结合力及胶凝性; ③对 C-S-H 的认识, 从 C-S-H(I)、C-S-H(II)、C-S-H 凝胶、类晶体结构到近来的 IP/OP、LD/HD 等研究尚未取得突破性的进展; ④C-S-H 在原子尺度下的结构信息, 几十年来最流行的是类似 Tobermorite 和 Jennite 的结构混杂, 对 C-S-H 胶凝性没有得到充分的探索; ⑤现今判定水泥颗粒之间的相互作用如何逐渐被 C-S-H 凝胶之间的相互作用所取代, 以使 C-S-H 凝胶之间结合力的本质得到科学的解释。这些问题均是值得现代混凝土工作者进行深入探究的课题。

5 孔结构及微裂缝研究

普遍认为,混凝土孔隙中的水分含量是混凝土老化的重要参数,内部水分的变化会导致质量的改变及体积变形。早期产生的自干燥以及自收缩,容易使混凝土发生早期开裂,并且自干燥现象是低水胶比混凝土早期常见的现象。当混凝土收缩到产生拉应力约束时,容易引起混凝土结构开裂。作为影响混凝土收缩程度的主要因素——混凝土结构内部水分含量及其分布的研究,对于计算收缩引起的收缩裂缝具有理论与实践意义。目前主要采用数字式温湿度传感器来测量研究有关湿度变化的水泥基材料范围非常广泛,几乎囊括了所有类型的水泥基材料,主要包括:普通与高强混凝土,不同水胶比、掺加硅灰、粉煤灰混凝土,掺加不同浆体磨细矿渣粉及掺加纤维等混凝土。主要目的除了探讨不同材料组成在不同环境下改善水泥基材料内部湿度的效果外,一般是探讨湿度与收缩的关系,并建立简单的数值拟合方程。

5.1 孔结构的研究

对于孔结构的研究,主要从材料组成、测试条件、表征及测试方法几个方面进行阐述。

5.1.1 材料组成和测试条件对孔结构的影响

以孔结构为研究对象的水泥基材料不但包括普通的水泥砂浆和混凝土,还包括掺加矿物掺合料、减水剂、纤维、偏高岭土、聚合物的水泥基材料以及碱矿渣水泥和石灰砂浆等。材料孔隙结构特征的测试条件不仅包括标准养护条件,更多的研究是改变了材料养护测试条件,比如养护和环境条件的湿度、温度变化、碳化、盐溶液侵蚀等。

5.1.2 水泥石孔结构测试技术及孔结构表征

孔结构测试及表征方法主要有:①OM和SEM结合图象分析法:用于分析不同孔径所占的比例。多用于大孔的分析,一般能够测量大于25 nm的孔。根据不同分辨率的光学显微镜(OM),结合图像仪分析不同孔径的孔所占百分比,这种方法的主要缺点是取样的代表性问题。OM多用于大孔的分析。用SEM结合图像分析仪,可分析小至10 nm的孔;②等温吸附法:用于测定孔结构的比表面积和孔尺寸分布,能够测量0.5~35.0 nm范围内的孔。用氮气吸附曲线或环乙烷解析曲线计算孔径分布,目前已做到水灰比从0.35~0.7的水泥浆体。由于分子大小的缘故,用环乙烷和氮气测出的结果有差别。吸附法尤其是氮气吸附的方法,通常用于测定0.5~35 nm的孔;③X射线小角度散射法:由于孔中的电子浓度和固体电子浓度不同,也可产生小角度散射,其作用和空气中分布同样大小的固体粒子相同,在常压

下能够测定2~30 nm的细孔孔径分布,且可以在试样不进行去气和干燥处理的条件下测定材料的比表面积;

④压汞法:测孔范围为3 nm~200 μm ,尽管有研究指出其一些缺陷,但仍然是目前应用最为广泛的孔结构研究方法。汞压法主要是根据压入孔系统中的水银数量与所加压力之间的函数关系,计算孔的直径和不同大小孔的体积。用此法通常假定孔的形状为柱状毛细管系统。汞压力测孔法最适合于平均半径1.5 nm~100 μm 范围的孔。依压力的不同分为高压和低压两种,低压测孔的压力在 $2 \times 10^3 \text{ Pa} \sim 0.15 \text{ MPa}$,可测5.5~375 μm 的孔;高压测孔的压力在0.15~300 MPa以至500 MPa,可测5.5~15 μm 的孔。

其他新的测孔技术还有选择镓作为浸入液体的压汞测孔法,并结合电子探针图象分析技术揭示孔的位置和形状。此外还有:采用激光扫描共焦显微镜来研究硬化水泥石细孔结构的3维图象;采用NMR技术研究孔隙率和孔尺寸分布;采用SEM分析孔结构;应用超声波技术实现孔结构的原位测量。

5.1.3 孔的分类与孔隙率

吴中伟院士在1973年根据孔径大小,提出对混凝土中的孔,划分为无害孔、少害孔、有害孔、多害孔4个孔级。布特等人对混凝土的孔结构也曾做过大量的研究,也按照孔径大小把混凝土中的孔分为4级:凝胶孔、过渡孔、毛细孔和大孔。孔结构主要是指孔隙率、孔径分布以及孔几何学等。改变混凝土中孔结构的主要方法有:①改变孔隙率。孔隙率的改变也会引起孔级配的变化。改变孔隙率的方法主要有:④改变水灰比,水泥水化后,多余水分越多,在浆体中留下的孔隙就越多,故改变水灰比将改变硬化浆体中的孔隙率;⑤加入引气剂或微泡沫剂来增加浆体的孔隙率。主要是增加了细小圆形孔,从而改变孔的形状。②改变孔径的级配。主要的措施有:④改变水灰比,此举除改变总孔隙率外,对孔级配也有影响。水灰比越低,最可几孔径就越小,当水灰比降至0.4以下时,就几乎消除了大于150 nm以上的大孔;⑤加入外加剂,可使有害孔降低;③改变成型工艺,如改变混凝土的养护方式或养护制度等;④加入矿物粉末掺合料或改变原材料;⑥聚合物浸渍。

混凝土中孔隙不只是负作用,也有正面作用。例如水泥的水化过程中必须有一定量的毛细孔作为提供水化反应的供水通道,以保证水化反应的正常进行。此外,在保证总孔隙率不变的情况下,将大孔改为细孔,则可以提高混凝土的强度和抗渗性。在保证足够强度的情况下,孔隙也可以使混凝土自重减轻。

5.1.4 孔结构与宏观性能的关系

目前研究结构的主要目的是根据孔结构参数对材料的宏观性能(强度、传输性质、抗冻性等)进行预测、解释、评价和分析,并建立孔结构与材料性能的定性或定量的相互关系模型。

5.2 微裂缝的研究

5.2.1 微裂缝试件制备与测试手段

混凝土裂缝控制一直是研究的热点,已有研究中关于温度应力场的研究比较多,研究对象主要针对大体积混凝土和限制收缩混凝土构件,对于自由状态下普通微体积混凝土的研究很少报道,而微裂缝及其驱动力的研究更是鲜有。目前实验研究中人工方法形成裂缝有 4 种形式:①单轴形:试件为棱柱体形,约束由两端提供;②平板式:试件为平板状,变形受到两端的钢模板或钢架的约束;③圆环形:试件为圆环状,约束由内钢环提供;④四周约束形:试件受四边全约束;⑤约束实验中的特殊装置:包括圆环约束结合图像分析技术、多通道椭圆环约束收缩开裂自动测试装置、主动可控轴向约束试验装置等。

目前检测混凝土裂缝的方法除了简单的目测观察法和刻度显微镜法外,主要有声学方法、电学方法、光学方法等^[35],声学方法——利用声发射(AE)判断裂缝产生与发展情况;电学法——新型非接触式电阻率测定仪和多通道式椭圆环收缩开裂试验装置;光学法——应用图像分析及基于 CCD 的裂缝测试与采集仪等。

不同材料组成对水泥基材料开裂的影响是不同的,因此要研究各种材料组成的开裂敏感性。材料组成的种类很多,如水泥品种、胶凝材料细度、水灰比、各种混合材、减水剂、膨胀剂、增强纤维等。

5.2.2 微裂缝研究内容与方法

微裂缝研究的首要任务是判断混凝土的开裂敏感因素,包括开裂时间、裂缝几何参数特征、裂缝发展规律等。影响混凝土开裂的因素非常复杂且随时间变化^[36]。Cherepanov^[37]将断裂过程归结为自然界大量存在的分形几何现象,从纳观到宏观尺度上首次系统提出了分形断裂力学(Fractal fracture Mechanics)的概念。Carpinteri^[38]提出多分形尺度律,认为研究任何材料的构件疲劳断裂,都存在一个临界特征尺寸,当试件尺寸小于这个临界特征尺寸时,必须在分形几何的领域来表征疲劳断裂强度,只有当试件尺寸超过这个临界特征尺寸时,在欧氏空间范畴内表征的疲劳断裂强度才适用。除了实验研究外,人们越来越重视用数值模拟方法揭示材料的尺寸效应与其微结构的相关性。Rybaczuk^[39]采用数值模拟方法描述了裂缝的演化过程与分形几何特性,发现裂缝

演化过程导致分形维数的不断提高。Panagoulis^[40]采用有限元法模拟计算了脆性无序材料的断裂过程,并用分形理论解释了断裂表面的分形形貌对材料强度的影响。对微裂纹及其扩展、演化过程的模拟结果表明,材料的分形维数随着微裂纹的扩展而增加^[41]。同时建立了用于分析与预测微裂缝起裂与演变的理论与计算模型,具有代表性有:基于连续损伤理论提出混凝土收缩受限开裂的预测模型;基于断裂力学方法提出预测受限混凝土试件收缩开裂的理论模型;基于浆体内部应力场提出的场微观数值计算的格构模型:假设混凝土连续体离散成三角形或四边形网格,网格一般由梁单元组成,该模型可以考虑骨料等细观结构的随机分布特征。

5.3 存在的问题

(1)研究湿度的目的目前主要是探讨不同材料组成在不同环境下改善水泥基材料内部湿度的效果,一般是探讨湿度与收缩的关系,并建立简单的数值拟合方程,但并没有直接建立起湿度分布与裂纹驱动力之间的关系。

(2)对于应力场的研究主要采用数值模拟方法进行,没有很好的试验验证手段,并且已有的研究成果中关于温度应力场的研究成果比较多,但湿度应力场的研究成果很少,同时研究湿度和温度综合作用的研究成果更少。且研究对象主要针对于大体积混凝土和限制收缩混凝土构件,对于自由状态下的普通微体积混凝土几乎没有研究报道。

(3)当水泥基材料通过各种手段造成裂缝后,如何有效识别裂缝的性状(裂缝出现时间、几何特征、发展趋势等)是研究的关键问题。已有的研究方法对于尺度较小的原生裂纹(一些测试方法得到的裂纹是混凝土切片后测量的,非原生裂纹)是否适用还要深入研究。

(4)建立微裂缝驱动力模型是一个非常复杂的分析过程,因为影响混凝土开裂的因素有变形、材料性能和约束程度等,而这些因素均是随时间变化的,规律性本来就很难掌握,目前还没有理想的驱动力模型,应该从微结构的形成机理和新的微结构模型中寻求理论依据。

(5)在研究膨胀水泥孔结构的测试手段上,常用的是压汞法和定性描述用的 SEM 观察这两种手段。压汞法的测孔范围仅为 3 nm ~ 200 μm ,而实际水泥石中还存在着大量的、对材料耐久性有着重要影响的 $\geq 200 \mu\text{m}$ 的孔隙或引气剂引入的气泡,探讨这部分孔对材料性能的影响也至关重要。要解决这个问题,采用光学法测孔是比较可行的手段,但以往只能通过显微镜人工观测计算得到,非常繁杂、费时,测试误差较大。因此,这方面的数据一直很少且仅来源于国外文献。

(6)研究出的孔结构后没有建立孔结构与裂纹产生与发展驱动力之间的关系。

6 诱导与调控研究进展

虽然通过 C-S-H 凝胶结构模型的研究对水化硅酸钙的结构已有了一定的认识,但有些问题还不是很清楚。为此,有研究者将 X 射线光电子能谱(XPS)运用于 C-S-H($x(\text{Ca})/x(\text{Si}) = 0.5 \sim 2.0$)晶体结构的研究,希望通过 XPS 分析进一步认识在实际水泥水化环境中 C-S-H 凝胶的结构。该研究运用二氧化硅结合能的变化推测 $x(\text{Ca})/x(\text{Si})$ 结构的变化,利用 O1s 结合能的变化来区别桥式氧原子和非桥式氧原子,对桥式氧原子和非桥式氧原子做半定量分析等。也有研究者运用高分辨透射电镜(HRTEM)对 $x(\text{Ca})/x(\text{Si}) = 1.7$, 温度 130 °C, 压力 100 kPa 下形成的 C-S-H 凝胶的结构进行研究,研究发现,在 500 ~ 1 000 nm 的 C-S-H 薄层中出现了一个完整的 C-S-H 纳米镶嵌结构,并认为这一结构与一些有机高聚物体系中形成的纳米结构类似,晶体在这些有机高聚物体系中,是分散在凝胶中的,据此提出用类似于分析有机聚合物结构的方法来分析 $x(\text{Ca})/x(\text{Si}) = 0.85 \sim 1.4$ 的结构,以此了解水化硅酸钙纳米结构的形成机理^[42-44]。

6.1 可控影响因素

国内外研究者针对各种原材料组成因素和环境因素对水泥石微结构形成和构造的影响开展了大量的研究,形成了各种理论和技术方法。已有的调控手段主要有^[38]: ①调整配合比; ②选择合适的集料; ③水泥裹砂工艺; ④预热集料工艺; ⑤压蒸工艺; ⑥掺加聚合物; ⑦掺入一些火山灰质混合材; ⑧超塑化剂的影响; ⑨加晶种; ⑩掺入膨胀组份。归结起来,对现代混凝土性能进行调控与诱导可以从无机组分和有机组分两个方面进行优化^[45]:

6.1.1 无机组分

无机外加剂在影响 C-S-H 的形成、结构等方面具有不同的作用。有的可以加速 C-S-H 结晶过程,有的能够进入 C-S-H 结构中,有的有助于 C-S-H 结构的稳定存在。例如, Al 离子对托贝莫来石相结构的稳定作用已经得到确认,无机组分对 C-S-H 结构的影响已有诸多报道。无机组分 CaCl_2 , AlCl_3 , CrCl_3 , NaZrO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能够影响在 200 °C 下水热合成的 C-S-H 结构和性能, C-S-H 的相组成和性能会强烈地受到所加入无机组分的影响。例如, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有助于托贝莫来石相的稳定存在。在 CrCl_3 存在的情况下,无论 C-S-H 组成中的 $x(\text{Ca})/x(\text{Si})$ 如何变化, C-S-H 的结晶度都比较差,并

且这种 C-S-H 具有相对高的水含量和空隙率。 NaZrO_4 有利于 C-S-H 的形成。 CaCl_2 和 NaOH 均有助于硬硅钙石的形成。掺有 CaCl_2 的蒸养水化硅酸钙其化学结合水的含量范围是 26.6% ~ 7.0%, 同时其比表面积在 11.1 ~ 137 m^2/g 范围内发生变化。当 $x(\text{Ca})/x(\text{Si})$ 不低于 0.83 时, AlCl_3 的存在会促进托贝莫来石的生成,含有 AlCl_3 的试样具有相对较高的水含量和表面积。 Na^+ 和 Al^{3+} 也影响在 160 ~ 240 °C 水热合成 C-S-H 的组成和形貌。化学外加剂(如: NaCO_3 , CaCl_2 , NaCl , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等)并不改变 C-S-H 凝胶的结构,可能也不改变其组成,只是加速或延缓整个 C_3S 水化反应过程而已。

6.1.2 有机组分

有机外加剂在水泥和混凝土的应用由来已久,但其与水泥水化的主要产物(C-S-H)作用的机理至今仍未完全清楚,研究表明,有机组分(例如: 蔡磺酸甲醛缩合物钠盐)并不影响 C_3S 水化产物 C-S-H 的本性,即 C-S-H 的化学组成、比表面积和其中盐阴离子聚合度。掺外加剂后水泥浆体物理性能的改变与 C-S-H 凝胶无关。当水灰比为 0.027 时, C-S-H 会形成 III 型, 水灰比为 0.5 时形成 I 型 C-S-H, 但是, 对掺加和不掺加外加剂(包括 AS, NS, LS, PC 等外加剂), 从 III 型和 I 型 C-S-H 的大小及形态看, 并无显著的差别。一般认为, C-S-H 和有机外加剂之间会存在 2 种作用机理: 一是物理表面吸附作用, 二是有机外加剂的大分子进入 C-S-H 内层间, 并发生插层反应。插层反应对有机外加剂的消耗量要远远大于外加剂所吸附的数量。

6.2 存在的问题

然而, 由于水泥石结构体系本身的复杂性, 已有的研究也存在着一些问题。前人的研究往往只着重在某一尺度范围和区间(ITZ、毛细孔等)或某一方面性能(如某种强度性能)对水泥石结构进行调控^[46]。无法根据不同环境下不同性能要求对水泥石结构从分子构造到微米、纳米尺度进行统一的设计和优化、诱导、调控。因此, 对于现代混凝土, 我们需要在多尺度的诱导和调控方面进行更加深入的研究。

7 结 语

围绕现代混凝土胶凝浆体微结构形成机理这一问题, 我们需要开展以下几个方面的深入探讨: ①水泥熟料组成与水化活性关系的研究; ②水泥熟料组成与结构优化的研究, 特别要研究高胶凝性水泥熟料与辅料复合优化, 各组分对微结构形成的影响, 组分之间的交互作用, 水化速率与水化度对微结构的影响, ③提炼现代混凝土的微结构模型, 研究微结构形成的诱导与控制途

径。总之, 通过先进测试技术及高效计算机模拟等研究手段, 探索现代混凝土材料微结构形成机理。通过掌握微结构形成机理, 研究微结构的优化理论, 实现按终端用途对现代混凝土进行材料设计的飞跃。

参考文献 References

- [1] Tian Wenyu(田文玉). 硅粉的研究及应用现状[J]. *Journal of Chongqing Jiaotong University*(重庆交通学院学报). 1998, 6(2): 135-137.
- [2] Yang Ruihai(杨瑞海). 复合胶凝材料水泥体系水化机理研究[J]. *Cement Review in New Century*(新世纪水泥导报). 2007(4): 10-13.
- [3] Wang Aiqin(王爱勤), Yang Nanru(杨南如), Zhong Baiqian(钟白茜). 粉煤灰水泥的水化动力学[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 1997, 25(2): 123-125.
- [4] Lam L, Wong Y L, Poon C S. Degree of Hydration and Gel/Space Ratio of High-Volume Fly Ash/Cement Systems [J]. *Cement and Concrete Research*. 2000, 30(5): 747-749.
- [5] Langan B W, Kweng M A. Effect of Silica Fume and Fly Ash on Heat of Hydration of Portland Cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32: 1 045-1 048.
- [6] Mou Shanbin(牟善彬). 粉煤灰的微观形态及其在水泥中的水化[J]. *Cement Review in New Century*(新世纪水泥导报). 2002(2): 53-55.
- [7] Luke K, Glasser F P. Internal Chemical Evolution of the Constitution of Blended Cements[J]. *Cem Concr Res*, 1988, 28(4): 495-502.
- [8] Garcia J I, Sharp J H. Effect of Temperature on the Hydration of the Main Clinker Phases in Portland Cements: Part II Blended Cements[J]. *Cem Concr Res*, 1998, 28(3): 1 259-1 274.
- [9] Chen Shuanfa(陈拴发), Zhou Weike(周维科), 掺矿粉水泥的水化机理研究[J]. *Journal of Xi'an University of Architecture and Technology*(西安建筑科技大学学报), 2006, 6(2): 54-57.
- [10] Zhang Yamei, Sun Wei, Yan Handong. Hydration of High Volume Fly Ash Cement Pastes[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2000, (30)6: 445-452.
- [11] Yao Wu(姚武). *Green Concrete*(绿色混凝土)[M]. Beijing Chemical Industry Press. 2006.
- [12] Han Jianguo(韩建国), Yan Peiyu(阎培渝). 低水胶比条件下含硅灰或/和粉煤灰的胶凝材料的水化放热特性[J]. *Journal of Railroad Science and Engineering*(铁道科学与工程学报). 2006, 2(1): 135-138.
- [13] Li Limin(吕林女), He Yongjia(何永佳), Ding Qingjun(丁庆军), et al. 多组分水泥基材料的水化放热行为[J]. *Cement*(水泥). 2004(9): 13-15.
- [14] Purnell P, Beddows J. Durability and Simulated Ageing of New Matrix Glass Fibre Reinforced Concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2005, (27)5: 875-884.
- [15] Zhang Y, Sun W. The Effect of High Content of Fly Ash on the Properties of Glass Fiber Reinforced Cementitious Composites[J]. *Cement and Concrete Research*, 1997, 27(12): 1 885-1 891.
- [16] Chen Huisu(陈惠苏), Sun Wei(孙伟), Zhang Yamei(张亚梅), et al. 高掺量粉煤灰对 GRC 改性的可行性研究[M]. *Industrial Building*(工业建筑). 2000, 30(4): 54-57.
- [17] Van Breugel K. *Simulation of Hydration and Formation of Structure in Hardening Cement-Based Materials* [M]. Delft: Delft University Press, 1997.
- [18] Bentz D P. Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997. 80(1): 3-7.
- [19] Taylor H F W. *Cement Chemistry* [M]. New York: Thomas Telford, 1997. 113-156.
- [20] Taylor H F W. *The Chemistry of Cements* [M]. London: Academic Press, 1964: 169-195.
- [21] Gard J A, Taylor H F W. Calcium Silicate Hydrate (II) [J]. *Cement and Concrete Research*, 1976, 6(5): 667-677.
- [22] Taylor H F W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel [J]. *J American Ceramic Society*, 1986, 69(6): 464-467.
- [23] Nonat A. The Structure and Stoichiometry of C-S-H [J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34: 1 521-1 528.
- [24] Merlino S, Bonaccoris E, Ammaruster T. Tobermorites: Their Real Structure And Order-Disorder (OD) Character [J]. *American Mineralogist*, 1999, 84: 1 613-1 621.
- [25] Merlino S, Bonaccoris E, Ammaruster T. The Real Structure of Tobermorite 11A: Normal and Anomalous Forms, OD Character and Polytypic Modifications [J]. *Eur J Mineral*, 2001, 13: 577-590.
- [26] Bonaccoris E, Merlino S, Taylor H F W. The Crystal Structure of Jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34: 1 481-1 488.
- [27] Hamid S A. The Crystal Structure of the 1.1 nm 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*, 1981, 154: 189-198.
- [28] Grutzeck M W, Larosa T J, Kwan S. Characteristics of C-S-H Gels [C]//*Proceeding of the 10th ICCG*, Gothenburg: [s.n.], 1997.
- [29] Viehland D, Li J F, Yuan L J, et al. Mesostructure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels in Portland Cement Paste: Short-Range Ordering, Nanocrystallinity, and Local Compositional Order [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(7): 1 731-1 744.
- [30] Carpinteri A, Yang G P. Fractal Dimension Evolution of Microcrack Net in Disordered Materials [J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 1996, 25(10): 73-81.
- [31] Taylor H F W. *Cement Chemistry* [M]. London: Thomas Telford Press, 1997: 114-141.
- [32] Cong Xiandong, Kirkpatrick R J. NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate [J]. *Adv Cem Based Mater*, 1996, 3(3): 144-156.
- [33] Garbev L. Characterization of Crystalline C-S-H Phases by

- X-Ray Photoelectron Spectroscopy [J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(6): 899–911.
- [34] Komarameni S, Roydm, Fyfe C A. Naturally Occurring 1.4 nm Tobermorite and Synthetic Jennite: Characterization by ^{27}Al and ^{29}Si NMR Spectroscopy and Cation Exchange Properties [J]. *Cem Concr Res*, 1987, 17(6): 891–895.
- [35] Richardson I G, Groves G W. The Composition and Structure of C-S-H in Hardened Slag Cement Pastes [C]//*Proceedings of the 10th ICCI*, Gothenburg: [s. n.], 1997.
- [35] Liu Hengkun (刘恒昆). 混凝土微裂缝的实验检测与分析 [J]. *Coal Technology* (煤炭技术). 2002(8): 113–115.
- [36] Zhang Tong (张彤), Meng Qingyuan (孟庆元), Wang Fuchi (王富耻). 无序材料微裂缝分形几何与尺寸效应的微观机理 [J]. *Journal of Chinese Materials Society* (材料研究学报). 2004(5): 127–129.
- [37] Cherepanov G P, Balankin A S, Ivanova V S. Fractal Fracture Mechanics—A Review [J]. *Engineering Fracture Mechanics* 1995, 51(6): 997–1 033.
- [38] Carpinteri A, Spagnoli A, Vanntadori S. Multiaxial Fatigue Criterion for Random Loading [J]. *Fatigue Fract Eng Mater Struct*, 2003, 26: 515–522.
- [39] Rybaczuk M, Stoppel P. The Fractal Growth of Fatigue Defects in Materials [J]. *International Journal of Fracture*, 2000, 103(5): 71–94.
- [40] Panagoulis O K, Mistakidis E S, Panagiotou P D. Unilateral Contact Problems with Fractal Geometry and Fractal Friction Laws: Methods of Calculation [J]. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* [J]. 1998, 21(4/5): 353–362.
- [41] Carpinteri A, Yang G P. Fractal Dimension Evolution of Microcrack Net in Disordered Materials [J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 1996, 25(1), 73.
- [42] Glasser F P, Hong S Y. Thermal Treatment of C-S-H Gel at Bar H_2O Pressure UP to 200 °C [J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(2): 271–279.
- [43] El-Hemaly, S A S, Mitsud T, Taylor H F W. Synthesis of Normal and Anomalous Tobermorite [J]. *Cem Concr Res*, 1977, 7(4): 429–438.
- [44] Wang Hongxia (王宏霞). *Structure and Bonding Principle of Hydrated Calcium Silicate Doped with Organic Large Molecular* (掺杂有机大分子水化硅酸钙的结构及键合原理) [D]. Beijing: General Institute of China Architecture Material, 2005.
- [45] Wang Aiqin (王爱琴), Zhang Chengzhi (张承志). 水泥石—集料界面过渡区的形成机理及改善途径 [J]. *Concrete and Cement Product* (混凝土与水泥制品), 1994(5). 18–20.
- [46] Chen Huisu (陈慧苏), Sun Wei (孙伟). 水泥基复合材料集料与浆体界面研究综述(二): 界面微观结构的形成、劣化机理及其影响因素 [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报). 2004(1), 70–79.

纳米材料绿色制版技术研发取得突破

在国家 863 计划新材料领域的支持下,中国科学院化学研究所成功开发了纳米材料绿色制版技术,为我国印刷行业制版过程告别污染、实现绿色生产提供了技术支撑。

目前,我国印刷业普遍采用的是激光照排技术,但因其基于感光成像原理而存在感光、显影、定影、冲洗等复杂过程和繁琐工艺,同时化学品清洗会带来严重的环境污染,并且还存在着成本高、耗时长等问题。纳米材料绿色制版技术彻底摒弃了感光成像的思路,将特制纳米复合转印材料直接打印在具有纳微结构的超亲水版材上,通过纳米尺度界面调控,在印版表面形成超亲油的图文区和超亲水的非图文区。与现有技术相比,省略了曝光、显影、冲洗等繁琐工艺,彻底克服了感光冲洗过程带来的化学污染问题,使制版过程绿色环保,而且大大降低了成本。

中科院化学所在纳米材料研究、浸润性调控以及打印材料开发方面有丰富的研究基础,从 2005 年起,开始纳米材料绿色制版技术的研究,并获得了 863 计划等科技项目的支持。其通过解决纳米粒子复合材料作为打印介质的制备和稳定分散问题,成功开发出制版专用转印材料;通过在材料表面构造纳微米结构,开发出超亲水版材;通过与其他优势单位合作,研制出第一台直接制版设备;相关研究结果已获得多项发明专利授权;目前已建成一条包括制版车间、超净涂布车间、墨盒生产车间和印刷车间的中试示范线,大大推动了纳米材料绿色制版技术的产业化进程。中科院化学所已与联想投资、华煦科技、联想控股、北京市怀柔区政府等单位共同签订了关于成立《纳米材料绿色打印制版产业技术创新战略联盟》的意向书,标志着该项目与企业的合作有了良好的开端。

目前,我国已成为世界第三大印刷市场,印刷行业产值 2008 超过 4 750 亿人民币,且近年来年平均增长率达 15% 以上,纳米材料绿色制版技术具有广阔的应用前景。这一自主创新技术的成功研发,有望带来我国印刷制版方式的根本改变、印刷成本的大幅降低和环境污染的大幅减少,产生显著的经济和社会效益。

(来源:科技部网站)