

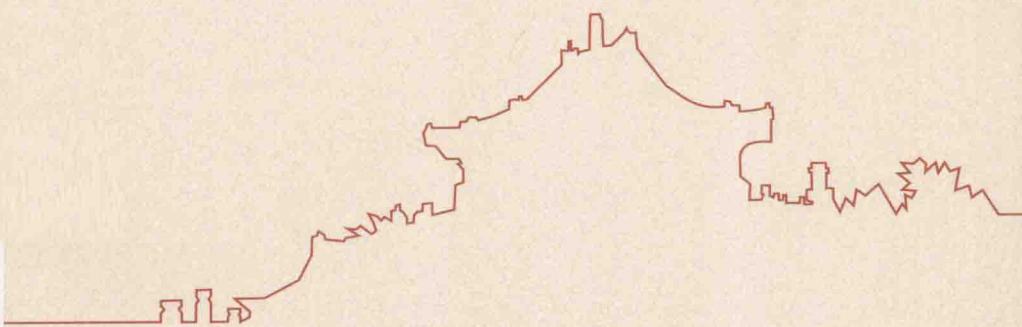
武汉大学优秀博士学位论文文库



# C-S-H及其工程特性研究

Study of C-S-H and Its Engineering Properties

王磊 著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

武汉大学优秀博士学位论文文库



# C-S-H及其工程特性研究

Study of C-S-H and Its Engineering Properties

王磊 著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

C-S-H 及其工程特性研究/王磊著. —武汉: 武汉大学出版社, 2015. 3  
武汉大学优秀博士学位论文文库  
ISBN 978-7-307-14893-2

I. C… II. 王… III. 水工材料—混凝土—特性—研究 IV. TV431

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 268772 号

责任编辑: 任翔 孔令钢      责任校对: 汪欣怡      版式设计: 马佳

---

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)  
(电子邮件: cbs22@whu.edu.cn 网址: www.wdp.com.cn)

印刷: 武汉市洪林印务有限公司

开本: 720 × 1000 1/16      印张: 13.25      字数: 184 千字      插页: 2

版次: 2015 年 3 月第 1 版      2015 年 3 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-14893-2      定价: 30.00 元

---

版权所有, 不得翻印; 凡购我社的图书, 如有质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

武汉大学  
优秀博士学位论文文库  
编委会

主 任 李晓红

副主任 韩 进 舒红兵 李 斐

委 员 (按姓氏笔画为序)

马费成	邓大松	边 专	刘正猷	刘耀林
杜青钢	李义天	李建成	何光存	陈 化
陈传夫	陈柏超	冻国栋	易 帆	罗以澄
周 翔	周叶中	周创兵	顾海良	徐礼华
郭齐勇	郭德银	黄从新	龚健雅	谢丹阳

# 总 序

创新是一个民族进步的灵魂,也是中国未来发展的核心驱动力。研究生教育作为教育的最高层次,在培养创新人才中具有决定意义,是国家核心竞争力的重要支撑,是提升国家软实力的重要依托,也是国家综合国力和科学文化水平的重要标志。

武汉大学是一所崇尚学术、自由探索、追求卓越的大学。美丽的珞珈山水不仅可以诗意栖居,更可以陶冶性情、激发灵感。更为重要的是,这里名师荟萃、英才云集,一批又一批优秀学人在这里砥砺学术、传播真理、探索新知。一流的教育资源,先进的教育制度,为优秀博士学位论文的产生提供了肥沃的土壤和适宜的气候条件。

致力于建设高水平的研究型大学,武汉大学素来重视研究生培养,是我国首批成立有研究生院的大学之一,不仅为国家培育了一大批高层次拔尖创新人才,而且产出了一大批高水平科研成果。近年来,学校明确将“质量是生命线”和“创新是主旋律”作为指导研究生教育工作的基本方针,在稳定研究生教育规模的同时,不断推进和深化研究生教育教学改革,使学校的研究生教育质量和知名度不断提升。

博士研究生教育位于研究生教育的最顶端,博士研究生也是学校科学研究的重要力量。一大批优秀博士研究生,在他们学术创作最激情的时期,来到珞珈山下、东湖之滨。珞珈山的浑厚,奠定了他们学术研究的坚实基础;东湖水的灵动,激发了他们学术创新的无限灵感。在每一篇优秀博士学位论文的背后,都有博士研究生们刻苦钻研的身影,更有他们的导师的辛勤汗水。年轻的学者们,犹如在海边拾贝,面对知识与真理的浩瀚海洋,他们在导师的循循善诱下,细心找寻着、收集着一片片靓丽的贝壳,最终把它们连成一串串闪闪夺目的项链。阳光下的汗水,是他们砥砺创新的注脚;面向太阳的远方,是他

们奔跑的方向;导师们的悉心指点,则是他们最值得依赖的臂膀!博士学位论文是博士生学习活动和研究工作的主要成果,也是学校研究生教育质量的凝结,具有很强的学术性、创造性、规范性和专业性。

博士学位论文是一个学者特别是年轻学者踏进学术之门的标志,很多博士学位论文开辟了学术领域的新思想、新观念、新视阈和新境界。

据统计,近几年我校博士研究生所发表的高质量论文占全校高水平论文的一半以上。至今,武汉大学已经培育出18篇“全国百篇优秀博士学位论文”,还有数十篇论文获“全国百篇优秀博士学位论文提名奖”,数百篇论文被评为“湖北省优秀博士学位论文”。优秀博士结出的累累硕果,无疑应该为我们好好珍藏,装入思想的宝库,供后学者慢慢汲取其养分,吸收其精华。编辑出版优秀博士学位论文文库,即是这一工作的具体表现。这项工作既是一种文化积累,又能助推这批青年学者更快地成长,更可以为后来者提供一种可资借鉴的范式亦或努力的方向,以鼓励他们勤于学习,善于思考,勇于创新,争取产生数量更多、创新性更强的博士学位论文。

武汉大学即将迎来双甲华诞,学校编辑出版该文库,不仅仅是为百廿武大增光添彩,更重要的是,当岁月无声地滑过120个春秋,当我们正大踏步地迈向前方时,我们有必要回首来时的路,我们有必要清晰地审视我们走过的每一个脚印。因为,铭记过去,才能开拓未来。武汉大学深厚的历史底蕴,不仅在于珞珈山的一草一木,也不仅仅在于屋檐上那一片片琉璃瓦,更在于珞珈山下的每一位学者和学生。而本文库收录的每一篇优秀博士学位论文,无疑又给珞珈山注入了新鲜的活力。不知不觉地,你看那珞珈山上的树木,仿佛又茂盛了许多!

李晓红

2013年10月于武昌珞珈山

# 摘 要

混凝土材料的使用主要在宏观的层次,而宏观层次的表现又由低尺度上的材料构造和特性所控制。因此,人们开始把混凝土宏观的劣化机制聚焦在微观的缺陷累积和演变上,要改善材料的宏观性能,就需要从细观甚至纳微观入手。正因为有了现代物化测试方法和计算机模拟技术,使得从小尺度层次上认识材料甚至控制材料成为可能。大量存在的 C-S-H 簇就是决定混凝土后续品质的“基因”,一旦掌握了这些“基因”解码,就可以准确地判断和预测混凝土的许多宏观性能,这将是混凝土科学最令人振奋的层次。

本文依托国家重点基础研究发展规划(973 计划项目)“现代混凝土胶凝材料的微结构模型”、国家自然科学基金项目“C-S-H 簇粘聚力的量测与表征方法研究”,以及高等学校博士点专项科研基金项目“基于 C-S-H 脱钙特征进行混凝土劣化预测的基础研究”,从水泥基材料的“基因”——C-S-H 入手,利用高分辨的核磁共振等现代综合测试技术,并结合计算化学的方法揭示了 C-S-H 结构形成和演变的一般规律及其对工程特性的影响,提出不同 C-S-H 结构和组成导致水泥基材料产生不同性能差异的理论依据,探索了 C-S-H 结构稳定存在的本质,从 C-S-H 层面揭示了水泥基材料病害与损伤发生与发展的机理。同时,系统分析了辅助胶凝材料、碱等不同外加组分影响 C-S-H 性能,进而改变水泥基材料宏观特性的关系,提出影响水泥基材料胶凝性和宏观性能的关键因素,实现混凝土微结构形成机理与设计理论的突破,从而为水泥基材料的微结构设计 with 耐久性预测奠定相应的理论基础。主要研究成果如下:

(1) 利用高分辨固体核磁共振等现代综合测试技术结合计算化学的方法,揭示了 C-S-H 结构形成和演变的一般规律,阐明了 Al 离

子进入 C-S-H 结构的机理。

借助于高分辨的 NMR 可以辨别 C-S-H 结构的细节信息,同时利用计算化学进行构象并验证。不同于以往提出的类似硅凝胶随机的聚合,本文提出的 C-S-H 结构形成和演变的一般规律,解释了 C-S-H 中  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  聚合的  $3n-1$  规则,并从  $Q^{\text{III}}$  含量和化学反应能垒两个角度,揭示了  $\text{C}_3\text{S}$  和硅酸盐水泥水化产生的 C-S-H 以二聚体为主的机理;指出硅酸根单体和铝单体会与 2 个质子化后的 C-S-H 二聚体单元聚合形成了 C-S-H 五聚体,且铝酸根单体会优先于硅酸根单体结合二聚 C-S-H 形成更高聚合态的铝硅链,从而明确了 Al 进入 C-S-H 结构的机理。这些机理有助于更清晰认识 C-S-H 组成与结构,有助于从微观尺度对水泥基材料组成结构,进行深入地研究和表征,揭示 C-S-H 与宏观性能的关系,为从本质上认识水泥基材料病害与损伤的发生与发展奠定理论基础。

(2) 系统地研究了不同服役条件(钙流失和携砂水流作用)以及不同水化环境(不同辅料-不同碱含量)中的 C-S-H 组成与结构,定量分析了 C-S-H 的聚合态分布以及 Al 含量,从而实现微结构的量化表征,为建立微结构与性能的联系奠定基础。

在探明 C-S-H 组成与结构形成机理的基础上,分别从溶蚀条件下水泥石劣化后 C-S-H 演变、碱对 C-S-H 结构的影响、辅料(辅助胶凝材料)对 C-S-H 结构影响等方面深入研究。定量分析了 C-S-H 的聚合态分布、Al 含量以及水泥和辅料的水化进程,探索服役条件和水化环境的改变对 C-S-H 结构所造成的不同影响,从而实现微结构的量化表征,为建立微结构与宏观性能的联系奠定基础。

(3) 建立了混凝土微结构的变化与混凝土力学及耐久性之间的关系,并提出影响 C-S-H 胶凝性的因素。

研究发现 C-S-H 性质与宏观性能密切相关。C-S-H 在不同服役条件、不同水化环境中会表现出不同胶凝性,从而影响宏观性能。C-S-H 的结构劣化是水泥石遭受溶蚀破坏的根本原因,随着体系  $C/S$  和 C-S-H 中  $Q^I$  含量降低,C-S-H 稳定性逐渐丧失,从而导致水泥石产生劣化;而水泥基材料力学性能和收缩开裂性能的差异与 C-S-H 结构的铝含量以及聚合态密切相关,在不改变体系  $C/S$  和  $Q^I$  含量的前



提下,一些不含 Al 的外加组分譬如碱、以及一些高 Al 组分材料如粉煤灰、矿渣的使用都在一定程度上提高了 C-S-H 的 Al 含量从而使得 C-S-H 胶凝性降低,水泥石强度弱化,加速的聚合导致开裂敏感性提高;而硅粉降低了 C-S-H 的 Al 含量,且硅粉积极参与了二次水化反应并提高了 C-S-H 的胶凝性,因而使得水泥石和混凝土强度及抗冲耐磨性提高。

基于以上研究提出影响 C-S-H 胶凝性的四个主要因素,分别是:浆体的  $C/S$ 、C-S-H 中  $Q^I$  含量、C-S-H 的  $ACL$  以及 C-S-H 结构中的 Al 含量。在水化硬化体系中,应具有一定的 CH 含量,才能保证维持水泥水化最主要的水化产物 C-S-H 的结构稳定性; $Q^I$  的含量可以反映 C-S-H 结构是否稳定,C-S-H 结构中  $Q^I$  应不低于 30%;在体系  $C/S$  不会降低的情况下,Al 含量会较大程度影响 C-S-H 性质,在高碱环境中 Al 更容易进入 C-S-H 结构。因此,工程师应更严格地控制体系的总碱量,并在使用大掺量粉煤灰、矿渣时应注意体系的总 Al 量,即对辅料的极限掺量加以控制; $ACL$  也是反映 C-S-H 胶凝性的一个指标,应保持在适当的范围内。在工程应用中可通过调控以上四个因素,进行材料设计和质量控制,譬如指导辅料的使用以及其他外加组分的选用,以及在服役期内根据 C-S-H 结构的变化进行混凝土质量评价和寿命预测。

**关键词:**水化硅酸钙 聚合 微结构 胶凝性 宏观性能



# Abstract

The concrete materials are usually applied at the macro-level, but the performance of the concrete structures is determined by the conformation and properties of structures at lower scales. Therefore, people began to attribute the deterioration of structure at macro-scale to the accumulation and evolution of defects at micro-scales, so it should be start from the meso scale even the micro scale to improve the macroscopic properties of the materials. Because of the modern testing methods and computer simulation technology, it's possible to probe even control the materials from the low scales. The largely existed C-S-H clusters in concrete are the "genes" to determine the quality of concrete, once taking charge how to reprogram the "genes", it's possible to estimate and predict accurately the macroscopic properties of concrete, and this will be one of the most exciting goal in concrete science.

This study is financially supported by National Basic Research Program of China, National Natural Science Foundation of China and the Doctoral Program of Higher Education. The study emphasizes on the "genes" of cementations materials—C-S-H. High resolution solid-state  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR and other modern techniques were employed combined with the quantum chemistry to reveal the general rule of C-S-H formation and evolution. This study proposed the notion that different C-S-H structures and types can lead to different macro-properties of cementations materials, explored the main

factors contributed to the structural stability of C-S-H, investigated the mechanism of damage and deterioration of cementations materials. Moreover, the effects of supplementary cementations materials (SCMs), alkali and other external components on C-S-H which may change the macroscopic properties of cement-based materials were systematically analyzed. Based on the experimental and calculation results, the main factors affecting the gelling properties of C-S-H and macro properties were discussed, which renewed the formation mechanism of concrete microstructure and design theory, laid the theoretical basis for the design of microstructure of cement-based materials and durability prediction. The main findings are as follows.

(1)The general rule of C-S-H formation and evolution and the mechanism for the Al ions to enter the C-S-H structure was revealed by high resolution solid-state  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR and other modern techniques combined with the quantum chemistry methods.

The detailed information of C-S-H can be distinguished by NMR, and quantum chemistry methods can be employed to find the most probable reaction pathway and verify the polymerization mechanism. Different from conventional condensation mechanism of silica gel, the rule of C-S-H formation proposed in this study can explain the  $3n-1$  rule for the polymerization of  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . The mechanism of the largely existence of C-S-H dimers during  $\text{C}_3\text{S}$  and Portland cement hydration was also revealed from perspectives of  $Q^{\text{OH}}$  content and hydration energy barrier in this study. Most importantly, it's pointed out that the hydrated monomers ( $Q^{\text{OH}}$  and  $\text{Al}[4]$ ) combined the protonated dimers was the most probable way of polymerization, which also revealed the mechanism how the Al ions enter the C-S-H structures, during this process the Si-O-Al bonds formed prior to Si-O-Si bonds. These mechanisms make the realization of structure of C-S-H clearer, the characterization of composition and structure of cement-based materials easier, which were useful to reveal the

relationship between C-S-H and the macroscopic properties of concrete, all of which pave the way for the establishment of theoretical basis to realize the essence of damage and deterioration of cementations materials.

(2)The composition and structure of C-S-H in hardened cement paste under different service conditions (subject to leaching and the flow of sand-carrying water)and different hydration environments (different SCMs and different alkali contents were used) was systematically studied, and the distribution of the tetrahedral configuration and Al content of C-S-H was quantitatively analyzed, in order to achieve the quantitative characterization of microstructure and to lay the foundation for the establishment of relationship between microstructure of C-S-H and the macroscopic properties of concrete.

The effects of leaching, alkali, and supplementary cementitious materials(SCMs) on the C-S-H composition and structure have been studied respectively. The distribution of the polymerization states, Al contents of C-S-H and the hydration degree of cement and SCMs were quantitatively analyzed. Moreover, the changes of compositions and structures of C-S-H in various service conditions and hydration environments were investigated.

(3) The relationship of microstructure of concrete and mechanical properties and durability of concrete has been built, and the main factors affecting the gelling properties of C-S-H and macro-properties have been discussed.


The study found that the macro-properties of concrete were closely related to C-S-H properties. C-S-H showed different gelling properties under various service conditions and hydration environments,thus affecting the macroscopic properties. The main reason of concrete damage under leaching condition was structural deterioration of C-S-H. With the bulk  $C/S$  and  $Q^I$  content of C-S-H decreasing during leaching, the structural stability and gelling proper-

ties of C-S-H gradually lost, which resulted in the strength loss of hardened cement paste. It's also found that the mechanical properties and shrinkage cracking of cement-based material was closely related with the aluminum content and polymerization state of C-S-H. Al-free materials such as alkali and high Al content materials such as fly ash and slag can increase the Al content of C-S-H to a certain extent which may weaken the C-S-H gelling properties, as well reduced the strength of cement paste and accelerated the polymerization of C-S-H which may increase the cracking sensitivity of the materials. It's revealed that silica fume which can reduce the Al content of C-S-H participated actively in the pozzolanic reaction and improved the gelling properties of C-S-H, thus improving the compressive strength of hardened cement paste and abrasion resistance of concrete.

It's concluded that there were four main factors affecting the gelling properties of C-S-H and macro-properties, these factors were bulk  $C/S$ ,  $Q^I$  content of C-S-H, Al content of C-S-H, and ACL of C-S-H. There should have a certain content of CH in hydration and hardening system in order to ensure the structural stability of the main hydration product—C-S-H.  $Q^I$  content reflects the stability of the C-S-H structure, so the  $Q^I$  content should be not less than 30%. In the case of bulk  $C/S$  does not change, the Al content can affect the C-S-H properties, Al entered the C-S-H structure more easily in the high alkaline environment, so engineers should control strictly the total alkali content of the system and pay more attention to the total Al content of the materials when high volume fly ash and slag are used. ACL also reflects the gelling properties of C-S-H which should be kept in the low range. In engineering applications, we can design the materials and control the quality through the regulation of the four factors, for instance, we can choose the proper type and dosage of the SCMs and other admixtures, as well

assess the quality of concrete during the service time and predict the structure life based on the changes of C-S-H structure.

**Keywords :** C-S-H polymerization microstructure gelling properties macro-properties



## 武汉大学优秀博士学位论文文库

已出版:

- 基于双耳线索的移动音频编码研究 / 陈水仙 著
- 多帧影像超分辨率复原重建关键技术研究 / 谢伟 著
- Copula函数理论在多变量水文分析计算中的应用研究 / 陈璐 著
- 大型地下洞室群地震响应与结构面控制型围岩稳定研究 / 张雨霏 著
- 迷走神经诱发心房颤动的电生理和离子通道基础研究 / 赵庆彦 著
- 心房颤动的自主神经机制研究 / 鲁志兵 著
- 氧化应激状态下维持黑素小体蛋白低免疫原性的分子机制研究 / 刘小明 著
- 实流形在复流形中的全纯不变量 / 尹万科 著
- MITA介导的细胞抗病毒反应信号转导及其调节机制 / 钟波 著
- 图书馆数字资源选择标准研究 / 唐琼 著
- 年龄结构变动与经济增长: 理论模型与政策建议 / 李魁 著
- 积极一般预防理论研究 / 陈金林 著
- 海洋石油开发环境污染法律救济机制研究 / 高翔 著  
——以美国墨西哥湾漏油事故和我国渤海湾漏油事故为视角
- 中国共产党人政治忠诚观研究 / 徐霞 著
- 现代汉语属性名词语义特征研究 / 许艳平 著
- 论马克思的时间概念 / 熊进 著
- 晚明江南诗学研究 / 张清河 著
- 社会网络环境下基于用户关系的信息推荐服务研究 / 胡吉明 著
- “氢-水”电化学循环中的非铂催化剂研究 / 肖丽 著
- 重商主义、发展战略与长期增长 / 王高望 著
- C-S-H及其工程特性研究 / 王磊 著
- 基于合理性理论的来源国形象研究: 构成、机制及策略 / 周玲 著
- 马克思主义理论的科学性问题 / 范畅 著
- 细胞抗病毒天然免疫信号转导的调控机制 / 李颖 著
- 过渡金属催化活泼烷基卤代物参与的偶联反应研究 / 刘超 著
- 体育领域反歧视法律问题研究 / 周青山 著
- 地球磁尾动力学过程的卫星观测和数值模拟研究 / 周猛 著
- 基于Arecibo非相干散射雷达的电离层动力学研究 / 龚韵 著
- 生长因子信号在小鼠牙胚和腭部发育中的作用 / 李璐 著
- 农田地表径流中溶质流失规律的研究 / 童菊秀 著



# 目 录

第 1 章 绪 论 .....	1
1.1 背景 .....	1
1.2 研究现状 .....	3
1.2.1 C-S-H 结构与模型 .....	3
1.2.2 低尺度下 C-S-H 微结构量测与表征 .....	6
1.2.3 C-S-H 与水泥石劣化机理 .....	8
1.2.4 C-S-H 与开裂敏感性 .....	10
1.2.5 C-S-H 与粉煤灰、矿渣的活性 .....	12
1.2.6 C-S-H 与抗冲耐磨性 .....	15
1.3 当前研究存在的主要问题 .....	16
1.4 研究目标和内容 .....	18
1.4.1 研究目标 .....	18
1.4.2 主要研究内容及方法 .....	18
1.4.3 拟采用的研究方法、技术路线 .....	21
1.5 预期的研究成果和创新点 .....	22
1.6 课题来源 .....	23
第 2 章 原材料和试验方法 .....	24
2.1 主要原材料及性质 .....	24
2.1.1 水泥 .....	24
2.1.2 粉煤灰 .....	24
2.1.3 矿渣 .....	25
2.1.4 硅粉 .....	26
2.1.5 骨料 .....	27