

Progresses on the Nano Scale Structure Model of C-S-H and the Shrinkage Mechanism*

Weiguo Shen^{1,2}, Gejin Gan², Chunming Lian², Wensheng Zhang³, Jiayuan Ye³, Hua Shi^{1,2}

¹Key Laboratory for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education, Wuhan

²Material Science and Engineering School, Wuhan University of Technology, Wuhan

³China Building Material Academy, Beijing

Email: shenwg@whut.edu.cn

Received: Sep. 29th, 2011; revised: Nov. 2nd, 2011; accepted: Nov. 5th, 2011

Abstract: As the main component of hardened cement paste, the modeling study on the nano scale microstructure of C-S-H is one of the key approach to the composite design and performance prediction of cement based materials. In this paper some classical abstract model of C-S-H and the model based on the electronic microscopy morphology are introduced, the interaction of C-S-H and water is described to interpret the mechanism of the shrinkage of cement based materials. The development of the models of Jennings school and the characters of those models, the interpretation of the shrinkage mechanism of cement with those models and mathematics-physics models of shrinkage are also reviewed. A UIUC model base on the nano morphology of C-S-H is introduced. A good nano scale model of C-S-H must be correspond to the morphology of C-S-H, so to find the comprehensive and intrinsic characters of C-S-H morphology and build a model that can interpret the macroscopical performances is very significant to study the shrinkage and cracking of cement based materials.

Keywords: Cement Paste; C-S-H; Nano Scale; Model; Shrinkage

C-S-H 纳米尺度结构模型研究与收缩机理研究进展*

沈卫国^{1,2}, 甘戈金², 连春明², 张文生³, 叶家元³, 师华^{1,2}

¹武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 武汉

²武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉

³中国建筑材料科学研究总院, 北京

Email: shenwg@whut.edu.cn

收稿日期: 2011年9月29日; 修回日期: 2011年11月2日; 录用日期: 2011年11月5日

摘要: 作为硬化水泥浆体的主要成分, 对 C-S-H 的纳米尺度结构进行模型化研究将是水泥基材料的组成设计和性能预测重要途径。本文综述了几种经典的用于解释其行为特征的 C-S-H 抽象模型以及建立在电子显微形貌基础上的模型, 描述了 C-S-H 和水之间的相互作用和水泥基材料收缩的机理。梳理了 Jennings 学派模型的发展过程和各模型的特点, 以及这些模型对水泥浆体收缩机理的解释以及相关的数学物理模型。介绍了建立在纳米尺度 C-S-H 形貌特征基础上的 UIUC 模型。C-S-H 的纳米结构模型必须和其纳米尺度的形貌特征契合, 通过多种研究方法形成 C-S-H 在纳米尺度结构的共性、本质的特征并在此基础上形成可以解释其宏观性能模型, 将对研究和解决水泥基材料的收缩和开裂具有重要的意义。

关键词: 水泥浆体; 水化硅酸钙; 纳米尺度; 模型; 收缩

1. 引言

现代高性能混凝土和上世纪 50 年代的混凝土相比收缩开裂有加剧的趋势, 已经成了水泥混凝土工程质量的重大隐患^[1]。混凝土的收缩主要源于其中的硬化水泥浆体, 而水化硅酸钙 C-S-H(calcium silicate hydrates)占硬化水泥浆体体积的 60%~75%左右, 是水泥基材料主要胶凝相, 对水泥基材料的行为起着决定性的作用^[2-4]。尽管对 C-S-H 是一种凝胶物质^[5]还是一种沉淀物质^[6]目前还有不同的观点, 但是可以确定的是 C-S-H 在水泥基材料中以无定型的形态存在, 由于其巨大的表面积以及和水之间复杂的物理化学作用是引起硬化水泥浆体湿胀干缩的主要原因^[7]。C-S-H 的多尺度结构是极其复杂的, 关于其形貌的诸多研究成果往往使人陷入莫衷一是的境地。通过对其纷繁复杂的形貌进行分类并抽象出其结构特征^[8,9], 以及对 C-S-H 湿胀干缩和应力应变等行为的机理进行剖析, 从而把握 C-S-H 结构的本质的和共性的信息并形成 C-S-H 的结构行模型, 对水泥混凝土的研究特别是组成设计和性能预测具有重要的意义。

对 C-S-H 的研究已经有 100 多年的研究历史, 一直存在微晶和胶体两种结构的争论^[3]; 对 C-S-H 的结构模型的研究也有 50 多年的历史并形成诸多流派^[10], 这些模型无一例外地涉及到 C-S-H 和水或者其他吸附介质之间的相互作用, 对研究水泥硬化浆体的干缩机理有着重要的指导意义。在微米尺度水泥浆体的结构十分复杂, 已经有学者对其形貌进行了分类研究^[8,9]; 在原子尺度目前认为 C-S-H 是类似低钙的 1.4 nm tobermorite 和高钙的 jennite 凝胶结构^[7], Richardson^[11]、Pellenq 等^[12]以及 Jeffery Chen^[13]等 C-S-H 的原子尺度的结构模型作了描述、模拟或计算, 诸多观点开始趋向接近^[11]。而作为对水泥基材料起主要作用的纳米尺度的微观结构模型则是目前最具挑战性的研究领域, 最近也不断有新的成果的出现而成为研究热点^[2,3]。鉴于纳米尺度结构对水泥基材料性能特别是收缩行为的决定作用, 本文主要介绍纳米尺度的模型的研究沿革与进展, 将不涉及 C-S-H 的原子尺度和计量化学的模型的研究。

由于 C-S-H 微观结构的多尺度性、经时变化性以及生长空间的强烈依赖性, 被一些学者称为最复杂的材料之一^[3,8]。由于对 C-S-H 内部结构认识的不足, 在某种程度上制约了水泥基材料科学的发展, 使得水泥基材料科学一直停留在经验科学的层次^[3]。模型是对实体的特征及变化规律的一种表示或抽象, 即是把对象实体通过适当的过滤, 用适当的表现规则描绘出的简洁的模仿品(图案、图形或描述)。通过模型研究, 过滤掉 C-S-H 结构和性能的一些偶然的个别的现象, 提炼出其共性的本征的信息, 而形成更能表征 C-S-H 性能和结构特征的模型, 将会给水泥基材料的研究带来质的突破。

本文对 C-S-H 的微观结构模型以及模型对收缩开裂的机理的数学物理描述进行了综述, 并对现有纳米表征技术条件下 C-S-H 纳米结构以及纳米尺度模型研究进行了展望。

2. 几种经典的 C-S-H 的结构模型

从上世纪 50 年代直到现在, 对 C-S-H 纳米尺度微观结构模型的研究始终没有停止, C-S-H 的纳米尺度模型有十数种之多, 图 1 给出了几种经典的 C-S-H 模型示意图, 这些模型多是在扫描电子显微镜商品化(1965)之前建立的, 当时对 C-S-H 的微观形貌还知之不多, 这些模型不是建立在微观结构观察的基础上, 而是为了解释相应的结构参数(如比表面积、孔隙率)或者浆体性能特别是在水的作用下其力学性能的变化或体积稳定性方面的实验结果而建立的一系列抽象的结构模型, 其实验基础和基本的描述见表 1。

这些模型可以分为两类, 一类是 Feldman-Sereda 为代表的层状模型, 认为在纳米尺度 C-S-H 是一种类似于粘土的层状的微晶, 但 C-S-H 的层状结构是不规则的, 层间不仅仅是化学结合水而是有一部分的物理吸附水; 另外一类为凝胶结构模型, 认为 C-S-H 是一类具有类似于凝胶颗粒的堆积, 比较典型的是 Powers 1954 年提出的模型, 认为 C-S-H 是粒径大约为 14 nm 的刚性颗粒, 颗粒间的凝胶空隙率为 28%, 凝胶孔的平均孔径为 18 nm (5 倍于水分子直径)。Powers 模型由于认为 C-S-H 由刚性的 C-S-H 组成, 只能解释浆体湿胀干缩过程中的毛细作用, 而 Powers-Brunauer 模型则认为 C-S-H 是由直径为 10 nm 的颗粒形成的 2~3

*基金项目: 973 课题 2009CB326200, 中国建筑材料研究总院绿色建材国家重点实验室开放基金(CBM-08-KF103), 武汉理工大学自主创新基金(2010-IV-066)资助。

Table 1. The nano scale models of C-S-H^[10,15-18]
表 1. C-S-H 纳米结构模型^[10,15-18]

Name of model	Primary Experimental Basis	Type of Model	Selected Characteristics of Model
Powers (1954)	Water sorption Volume of pores	gel	All products are gel, Particle radius, 14 nm, Gel pore volume, 28%
Powers-Brunauer (1958-1962)	Water Sorption delaying	2 - 3 layer	Structure changes upon drying
Feldman-Sereda (1964)	Nitrogen sorption Length vs RH Modulus vs RH Weight vs RH	Layer like clay	Crumpled and folded layers with interlayer water reversibly removed upon drying
Wittmann (Munich model) (1976)	Modulus vs RH	Colloid	Structure not defined

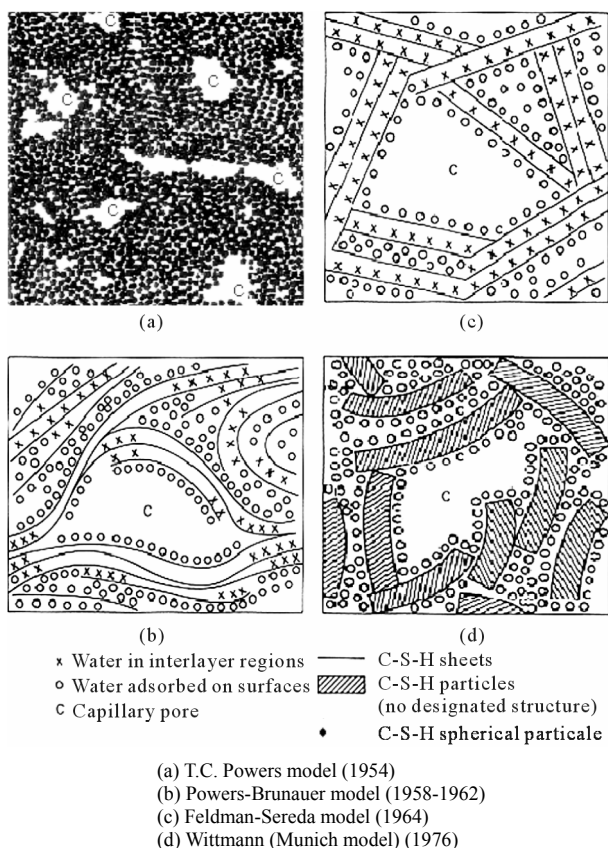


Figure 1. Scheme diagram classical models of C-S-H
图 1. 几种 C-S-H 的结构模型示意图

层间距为 1.4 nm 的片状结构，水以两种形态存在，一种是层间化学结合水，一种是层表的物理吸附水^[14]，模型可以解释 C-S-H 的层间的拆散应力。Wittmann 的模型通常成为“Munich model”（慕尼黑模型），可提供浆体干燥和再湿过程中的体积变化以及相对湿度与弹性模量间关系的解释，认为 C-S-H 是一种凝胶 (xerogel) 颗粒组成的三维颗粒网络结构，当水分丧失 (相对湿度低于 50%) 后，颗粒之间会相互接触，反之会分开，模型可解释拆散应力和表面张力引起的湿胀

干缩，这种模型还可以解释当混凝土在保水后强度和弹性模量的降低。

通常认为 Feldman-Sereda 模型是一种改良版的 Powers-Brunauer 的模型，认为 C-S-H 是一种无序的排列，并不一定是 2~3 层，而且层间水并不都是化学结合水也可能是物理吸附水。Feldman 利用这种和粘土类似的层状结构的特征来解释水泥浆体的干缩和湿胀过程 (见图 2)^[18]，把水泥浆体的收缩理解为层间水分子的丧失，在再次饱水后，水泥浆体将会回复到原来的层间结构。在水泥浆体失水后的收缩在不同相对湿度情况下表现出不同的机理，通常由毛细张力、拆散应力和表面张力引起^[19]，其作用机理见图 3。

在相对湿度为 100%~45% 时，毛细压力是导致湿胀干缩的主要原因，随着相对湿度的降低，充水的毛细孔孔径逐渐减少，由于毛细压力增加而导致收缩，毛细压力可用方程(1)描述：

$$P_{cap} = \frac{2\gamma}{r} = \frac{\ln(RH)}{K} \quad (1)$$

P_{cap} 是毛细压力， γ 是表面能，RH 是相对湿度， r 是毛细孔直径， K 是常数；

在 100%~45% 时导致浆体湿胀干缩的另外一种拆散压力，两个表面间的拆散应力可由方程(2)表示：

$$\Pi_d = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{T,V,A} \quad (2)$$

式中： Π_d 是拆散压力； A 是表面接触面积； G 总 Gibbs 能， x 是距离， T, V, A 是温度，体积和表面积的值。

而当相对湿度小于 45% 后，弯月面已经极不稳定，浆体的湿胀干缩则受表面能的控制，固体颗粒由于受吸附于其表面的液面表面张力的作用而受到压

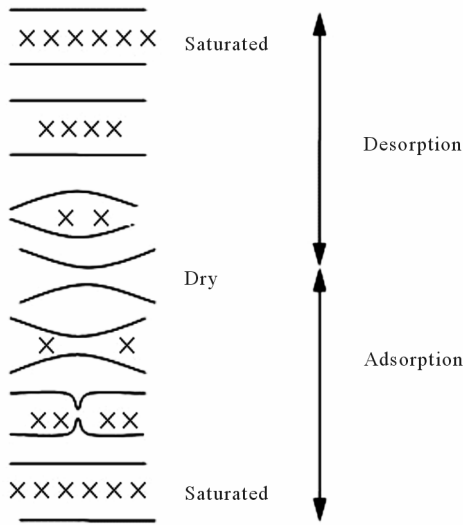


Figure 2. The transportation of water and the volume shrinkage
图 2. 水在 C-S-H 中的迁移与体积收缩变化

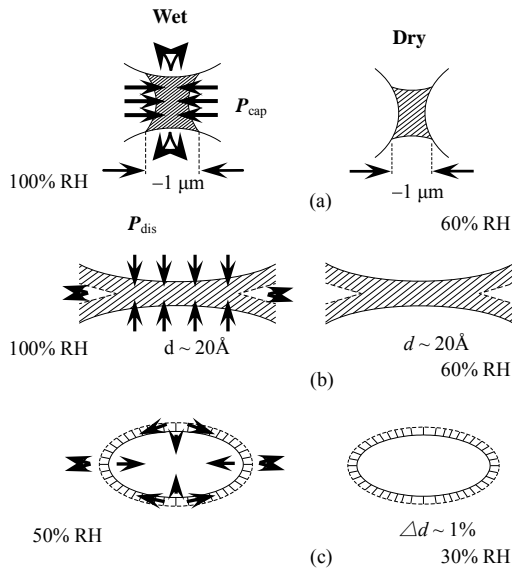


Figure 3. The mechanism of the cement paste shrinkage
图 3. 水泥浆体的收缩机理

力，由于表面能而施加给固体颗粒的压力用方程(3)表示：

$$P_{sfc} = \frac{2\gamma S}{3} \quad (3)$$

其中 P_{sfc} 是表面所收的压力， S 是表面积， γ 是固体表面能。

此时线性收缩可用方程(4)表示：

$$\frac{\Delta l}{l} = k\Delta\gamma \quad (4)$$

而式中

$$k = \frac{S\rho}{E} \quad (5)$$

式中 S 是表面积， ρ 是 C-S-H 的密度， E 是其杨氏模量。

通常浆体的收缩还有一部分不可逆收缩，是因为在失水后水泥浆体乃至 C-S-H 形成了新的结构，在再次饱水后仍不能恢复到原有体积。Feldman-Sereda 模型将不可逆收缩解释为水分进入层间了迟滞，但是这种迟滞是怎么产生的，从模型中不能得到合理的解释。可以认为对不可逆收缩的解释在这几个经典的模型中没有涉及到或不能给予合理的解释。

3. 前苏联格鲁霍夫斯基的 C-S-H 结构模型

前苏联格鲁霍夫斯基也提出过一种 C-S-H 模型 (见图 4)^[20]，和 Feldman-Sereda 模型一样认为 C-S-H 具有类似于粘土的结构，认为水泥胶凝相中存在着膜接触的凝聚结构、点接触的假缩聚结构和同相接触的缩聚结晶结构三种结构连接形式，这些接触类型的连接强度和在水稳定性依次提高，这种基于接触形式的结构模型能解释水泥基材料(接触固化材料)的强度和在水稳定性^[20]。

在水的作用下，膜接触会在相当于拆散应力的作用下间距增加，连接力降低，反之间距减小，但连接力增加，这种形式导致了材料的干缩湿胀和强度变化。过渡性接触也会在水楔作用下脱离接触，从而接触力降低，而产生一定距离而膨胀，但在膨胀过程中强度会降低。只有相接触(化学接触)则在水的作用下依然能保持原有的连接，因此保证了材料在保水的条件下也仍然保持基本的强度和整体性。由前两种接触控制的结构连接形式控制着湿胀干缩，而后者在水的作用下保持稳定，这种模型可以解释水泥的湿胀干缩以及在饱水条件下水泥混凝土强度和弹性模量降低等行为。格鲁霍夫斯基的模型同样是建立在解释胶凝材料(接触固化材料)的强度、水稳定性和体积稳定性等行为上的抽象模型，该模型并没有太多的描述水泥基材料的内部结构和形貌，甚至结构单元也用片状形貌描述而不涉及任何形貌细节，而是把重点放在不同结构单元之间的相互作用的形式。这种模型认为假缩聚接触可以在一定条件下具备水稳性而不会因为保水

而分离，这可以提供湿胀干缩和不可逆收缩的解释，可解释饱水条件下强度和模量降低的原因。

4. 建立在形貌基础上的 C-S-H 模型

上世纪 70 年代 S. Diamond 采用 SEM 对硬化水泥浆体进行长期观察后将 C-S-H 分为 4 类(见表 2)^[8,9]，C-S-H 的研究开始从众说纷纭的形貌中形成了系统的分类，D. D. Double 和 A. Hallowell^[21]用 TEM 观察到水泥稀浆中类似于“silicate garden”从水泥颗粒向外辐射状生长的纤维或管状的 C-S-H。到了 1981 年 H. M. Jennings 采用 HVEM, TEM, STEM, SEM 观察到了 C-S-H 的五种类型的微米级形貌，并且建立起了 C-S-H 特征形貌和水泥的水化进程之间的联系(见表 2)^[8]，C-S-H 的微米尺度形貌特征开始被研究者认识

并接受。后来研究者利用场发射扫描电子显微镜和环境扫描电子显微镜在更小的尺度对 C-S-H 的形貌进行研究，很多的工作都验证了 C-S-H 的微米尺度的特征形貌，但一直以来在微米尺度的研究没有实质性的突破，在做形貌描述时也一直沿用了这两位学者的分类方法。

Jennings 教授 1983 年提出了一种基于 C-S-H 电子显微镜形貌基础上的结构模型(见图 5)^[22]，这个模型是 Jennings 长期从事不同龄期 C-S-H 形貌研究的一种概括，该模型描述了 C-S-H 内部产物和外部产物的差异，以及在不同水化阶段形成的 C-S-H 的微观形貌，微观形貌的经时变化，C-S-H 形貌对空间的依赖性等。模型认为各水化物相间的相互穿插是水泥的强度形成的基础，在生长空间充分时，C-S-H 的生长有定向

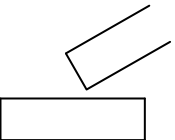
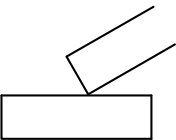
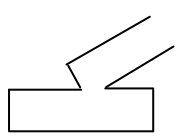



Film (hydrated film) contact  Non-water-resistance, reversible	point contact  Non-water-resistance, irreversible	phase contact  water-resistance, irreversible	physical properties of material ρ_1 —maximum ν_1 —minimums $E_{01} \approx E_{n1}$ E_{01} —internal energy E_{n1} —potential energy
Contact condensation structure		phase contact, reversible during unstable phase existing  water-resistance, reversible turn to irreversible	$\rho_2 < \rho_1$ $\nu_2 > \nu_1$ $E_{n2} > E_{n1}$ $E_{02} = E_{k2} - E_{n2} > 0$ E_{k2} —kinetic energy
film contact  water-resistance, reversible	point contact  water-resistance, reversible		

Figure 4. The model of Clukhovsky on C-S-H^[20]
 图 4. 格鲁霍夫斯基模型^[20]

Table 2. The structure of C-S-H in micro meter scale^[8,9]
 表 2. C-S-H 的微米尺度结构^[8,9]

Description	early period	middle term		Late period		method/researcher
code	E	0	1	3	4	HVEM, TEM, STEM, SEM/H. Jennings
morphology	Flakes and foils	Amorphous gelatinous	needles	Interleaved and interlocked foils	Featureless bulk	
code	II	I		III	IV	SEM/S. Diamond
morphology	Honeycomb network	Fibrous being up to 2 μm		Equant grains around 300 nm	Featureless bulk	

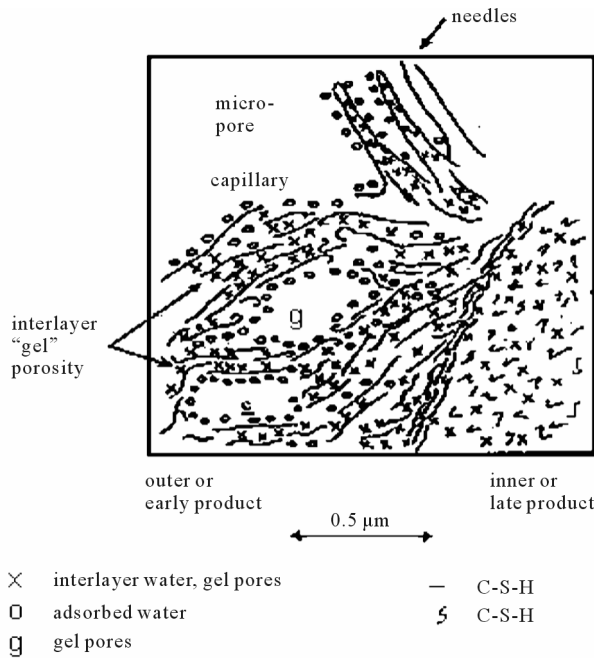


Figure 5. C-S-H microstructure model based on electronic microscopy observation^[22]
 图 5. 基于电子显微镜观察的结构模型^[22]

性、呈针状或层状结构，而空间狭小的内部产物则是致密的整体块结构。Jennings 的形貌模型认为水有四种状态，即毛细水、凝胶孔隙水、层间水和结合水，定性的模型描述了凝胶孔和毛细孔的分布以及水和 C-S-H 的作用力。这些关于水的描述和 Feldman-Sereda 模型十分相似，但是该模型和以前所有的模型的最大差异在于该模型是建立在形貌观察的基础之上而不是其他物理性质的试验之上，可以认为是经典模型的修正与延伸。

5. Jennings 的 C-S-H 纳米结构模型的形成和发展

采用 BET 测试 C-S-H 的比表面积时，由于吸附剂的不同测得的比表面积大相径庭，如采用水作为吸附剂得到的比表面积为 200 m²/g，如采用 N₂ 做吸附剂测得的比表面积则在 20~80 m²/g 之间^[23]。为了解释这一现象，1996 年 Tennis 和 Jennings 提出了一种新的模型(如图 6 所示)^[24]。

由于 N₂ 的分子比较大则难以通过其中一些堆积致密的部位，而这些部位则能被水分子通过并吸附在其表面上，因此测得的比表面积比采用水做吸附剂测定的值低。模型认为存在一些堆积致密的高密度(High

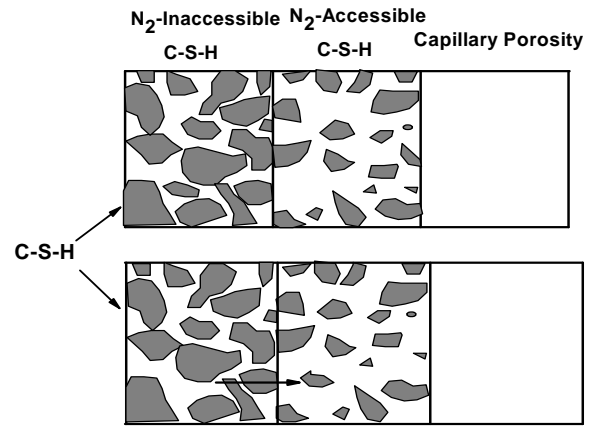
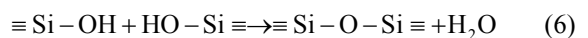


Figure 6. Tennis Jennings model^[24]
 图 6. Tennis Jennings 模型^[24]

Density)的 HD C-S-H 和一些堆积疏松的低密度(Low Density)的 LD C-S-H。

Jennings 在 2000 年提出了 Jennings 模型(见图 7)，^[5,25]该模型认为：C-S-H 在纳米尺度是由直径约为 5.0~6.4 nm^[5](SANS 测试结果为 4.4 nm)^[2]globule(颗粒)组成，而这种小球则是由某种椭圆形的基本结构单元(basic spherical units)堆积而成，由于小球的组装方式的密度不同而形成高密度的(HD)C-S-H 和低密的(LD)C-S-H 两种形式，这种结构和水之间的相互作用控制着水泥基材料收缩、徐变、强度和刚度等性能。^[26]Franz-Josef Ulm^[27-29]通过 nanoindentation 证实了 C-S-H 的纳米颗粒(nanogranular)本质，并用统计学的方法测算了两种 C-S-H 的硬度和弹性模量。Jennings 模型被普遍应用于水泥基材料计算机模拟，如 NIST 和 MIT 正在进行的 C-S-H 计算机模拟研究所采用的都是 Jennings 模型。

2006 年 Thomas, Jennings 等有在原有的模型基础上提出了改进型的模型(见图 8)^[30]，新的模型提出 C-S-H 随着水化成熟度的增加、外加应力以及在干燥条件下颗粒间的连接数量的增加，可以更好的解释由于干燥、脱钙以及老化引起的收缩，以及外部条件的变化对其力学性能的影响，该模型可以解释不可逆收缩产生的机理：由于水化、干燥、老化等引发新接触点的产生，源于 Si-OH 基团发生方程 6 所示的缩聚，导致的水泥浆体的结构发生了一些不能恢复的变化。



2008 年 Jennings 提出了新的模型称之为 CM-II

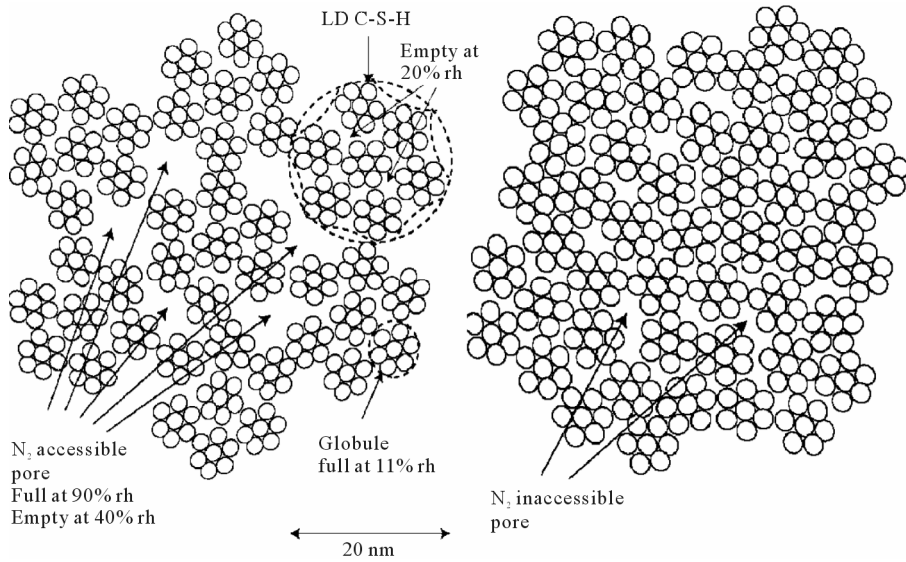


Figure 7. Jennings's CMI model^[25]
图 7. Jennings 的 CMI 模型^[25]

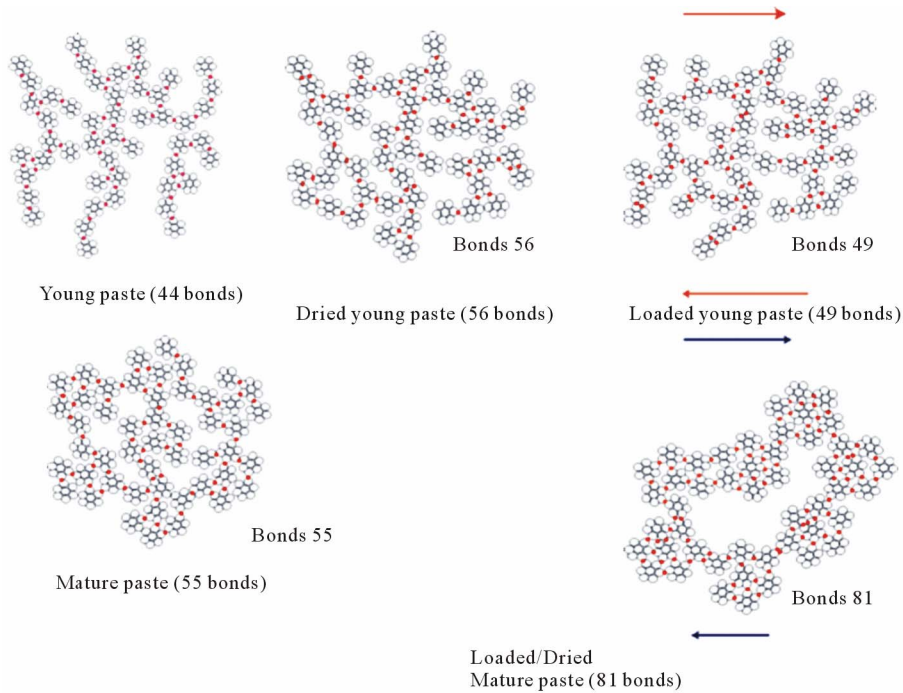


Figure 8. Concerned about contacts between structural units in Jennings model^[30]
图 8. 关注结构单元之间相互接触的 Jennings 模型^[30]

(见图 9)^[2,31]，在这个模型里，基本结构单元不再是椭圆形的颗粒，而是相互间有一定连接的类似砖块状的颗粒 FG(flocs globule)，这也许是受到当时 Nonat^[32]采用原子力显微镜观察到的结构形貌的影响。这个模型融合了凝胶模型和层状模型，一方面认为基本的结构单元是一种层状的转块状颗粒，而这些颗粒仍然具

有胶体的特性。在 4 nm 到 100 nm 之间的分形维数为 0.6，颗粒通过堆叠方式的调整(如在干燥、老化等作用下，基本结构单元趋向于形成更紧的连接并形成更紧的堆积)可以达到 0.64 的堆叠密度(Packing Density 指固相颗粒的体积分数)，但是采用 0.67 的分形维数计算则难以达到 0.64 的堆叠密度。C-S-H 存在三种不

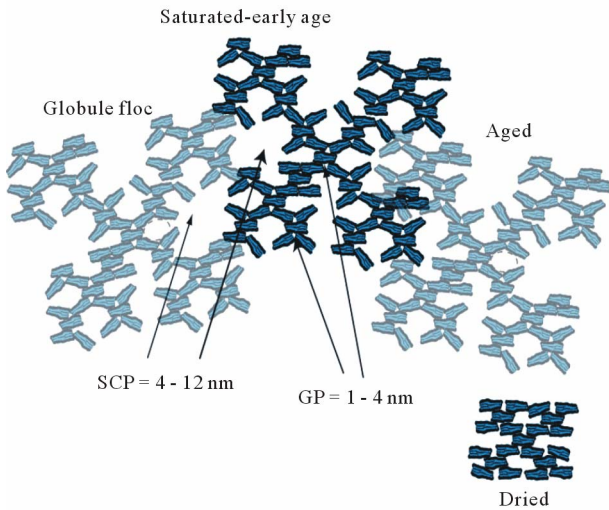


Figure 9. Jennings's CM II model^[2,31]
图 9. Jennings's 的 CM II 模型^[2,31]

同形式的孔隙 IGP(intraglobular pore) ≤ 1 nm; SGP (small gel pore) = 1 - 3 nm; LGP(large gel pore) = 3 - 12 nm。水随着相对湿度的降低离开不同孔径，而不同的孔隙中的水会呈现不同的密度，可蒸发水的密度为 1.0 g/cm³，而颗粒中的水的密度可以达到 1.2~2.0 g/cm³，C-S-H 在不同的湿度下有不同的密度。

不可逆收缩发生在相对湿度 100%~50%之间。CM-II 对于不可逆收缩的解释是由于颗粒不再呈圆形，颗粒的滑移和翻转可以导致堆叠更紧密因此固相体积的减小，同时第一次干燥后 LGP 将减少。当然也有聚合度的增加的原因。在相对湿度为 11%到 D 干燥之间也有不可逆收缩发生。

在相对湿度在 30%~40%之上时，可逆收缩可以用如下的公式表示：

$$\varepsilon = \frac{\Delta V}{V} = \sigma \left[\frac{1}{3K_{\text{composite}}} + \frac{1}{3K_{\text{solid}}} \right] V[r(\text{RH})] \quad (7)$$

ε 是体积收缩系数， K 是固体和复合体(固体和孔隙)的体积弹性模量， V 是被填充的孔隙体积， r 是在某个特点相对湿度下的被水填充孔隙的孔径。在 40% 的相对湿度左右 LGP 已经不再被水填充，其中水的弯月面变得不稳定。在相对湿度比较小的时候则用颗粒的自由能变化来解释可逆收缩：

$$\Delta G = -\Delta H = \alpha \Delta \lambda \quad (8)$$

$$\Delta \gamma = -\frac{RT}{\alpha} \int_0^p n \frac{dP}{P} \quad (9)$$

式中 G 是自由能， H 自由焓， α 是表面积， P 是压力， γ 是固体表面能， n 是摩尔数。线收缩则有公式(4)和(5)来描述，和 Serada 模型相比该模型将可逆收缩数学物理模型从三个简化为两个。

几乎同时，Andrew、Thomas 和 Jennings^[3]在中子小角散射的数据基础上，建立了一种类似于 Jennings 模型的新的模型(见图 10)，模型的基本结构单元是粒径大约为 5 nm 的颗粒，其形状是不规则的卵圆形，颗粒周围有比较强吸附水，在颗粒之间的纳米空隙里则填充有自由水，这个模型开始涉及 C-S-H 的内部层状分子结构，层状结构中间还有结合的层间水的分布。这个模型反应了作者们正在试图建立从原子尺度到纳米尺度的统一的结构模型，目前也有一些学者在这两个尺度间做研究^[12]。但总体而言，这个模型和 Jennings 2000 年提出模型并没有本质的差别，这些模型也没有形貌观测基础，只是建立在一些 C-S-H 性质和结构参数(密度和比表面积等)的实验数据的基础之上。

6. 纳米尺度形貌的观察与结构模型

随着高分辨电子显微镜 HVEM 和原子力显微镜 AFM 等纳米表征技术在 C-S-H 研究中的应用，使得对 C-S-H 的纳米尺度形貌特征进行直接的观察并建立基于 C-S-H 形貌特征的纳米尺度结构模型成为可能。上世纪 90 年代，伊利诺伊大学一些学者采用高分辨透射电镜观察了 C-S-H 的形貌并发现了 C-S-H 中大小约为 5 nm 纳米微晶散布在近程有序(1 nm)远程无序的无定型基质^[33]，可称为 UIUC 模型，该模型的示意图在杨南如^[34]教授的综述中可以看到，这种微晶结构

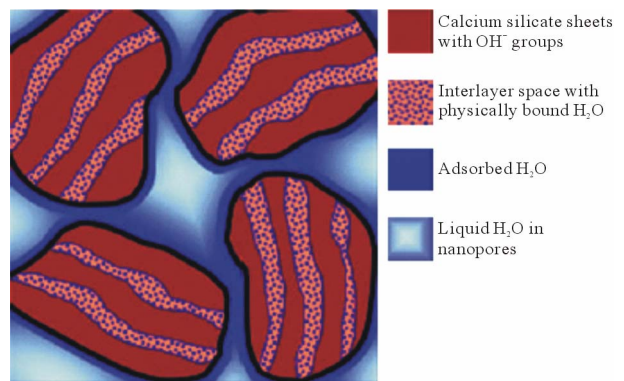


Figure 10. Model of Andrew and others^[3]
图 10. Andrew 等人的模型^[3]

也被后来的研究者证实^[35-37]。当然也有人认为这种微晶是由于电子束轰击而形成的^[36,37]。UIUC 模型是一种连续介质模型,模型描述 C-S-H 为一些 5 nm 左右的成分相对固定的微晶分散在无定型的成分变化很大的基质中而形成的组成连续的物相。这种模型忽略了 C-S-H 中随处可见的颗粒边界以及结构缺陷等信息,尚没有尝试利用结构模型来解释 C-S-H 的性能与效用。

自 1993 年开始,很多学者^[32,38-41]利用 AFM 对水泥基材料的微观结构进行了研究,由于在 AFM 下 C-S-H 纳米形貌以卵圆形颗粒为主,研究者很自然的利用 Jennings 模型来解释关于 C-S-H 的 AFM 所表征的结构信息^[5,25,30]。不同研究者观察到 C-S-H 的结构单元的形貌和尺寸差异很大: Mondal 等^[38]研究了水泥浆体断面的结构,认为 C-S-H 纳米颗粒的尺寸在数十到数百纳米之间; Nonat^[32]对合成的 C-S-H 进行了研究,观察到 C-S-H 是由最基本的砖形纳米薄片($60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$)所组装而成的类似于凝胶的物质,并指出它不是随机排列而是具有定向聚集的倾向; Benon^[39]则观察到 C-S-H 是由粒径在 2.5 nm 以下的近似球形和卵圆型的颗粒所组成; 沈卫国等人^[42]发现不同水泥浆体样品中 C-S-H 卵圆形颗粒的尺寸大多在 15~50 nm 之间。Richardson^[43,44]等依据 TEM 的观察认为 C-S-H 的外部产物(OP)呈纤维状物,这些纤维由一维最小尺寸为 3 nm、长度可变的长而薄的颗粒组成,纤维长度从几纳米一直延伸到几十纳米,但内部产物(IP)则有 4~8 nm 的颗粒状 C-S-H; 最近 Ulm^[45]发现在低水灰比和矿物掺和料存在的浆体(类似高性能混凝土)中除了有 HD 和 LD 以外还存在超高密度的(UHD)C-S-H,并认为纳米尺度的结构是控制水泥基材料收缩蠕变的根本机制。Chen^[46]则认为浆体中存在一种 C-S-H 凝胶与 CH 纳米微晶的纳米复合物。由此可见:在 C-S-H 的纳米尺度结构单元的形貌和尺寸问题上还存在很多迥然不同的研究结论,混凝土中的 C-S-H 的纳米颗粒的堆叠方式和通常研究的高水灰比浆体中的 C-S-H 的堆叠有巨大的差异,有必要从纷繁复杂的形貌结构中归纳其基本特征并进行系统分类,而且对纳米尺度的研究必须考虑现代混凝土的诸多特点,停留在大水灰比的水泥净浆和 C_2S 、 C_3S 净浆中的 C-S-H 及合成 C-S-H 结构研究将对现代混凝土逐渐失去指导意义;

另外原子力显微镜和场发射扫描电子显微镜只能观察试样的表面形貌,而透射电镜只能看到试样的内部组织, nanoindentation 则只能在比较大的尺度范围内研究浆体的微观力学的统计规律,因此有必要综合运用各种方法间的相互补充和验证来获取完整、全面的结构信息,并采用模型化的方法归纳其共性的本质的部分,形成更能解释其性能和效用的建立在形貌研究基础上的纳米尺度结构模型。这种模型的建立将对现代混凝土行为特别是收缩开裂行为的设计与预测具有指导意义。

7. 结束语

作为水泥水化产物中占 70%左右的物相的 C-S-H 凝胶纳米尺度的微观结构对水泥基材料的性质特别是收缩开裂起着决定性的作用。C-S-H 纳米尺度结构模型是水泥材料科学的重要理论基础一直以来备受关注,比较典型的有 T.C. Powers 模型、Powers-Brunauer 模型、Feldman-Sereda 模型和 Wittmann 提出的 Munich 模型,这些模型都对 C-S-H 与吸附介质之间的吸附和脱附进行了描述并对水泥基材料湿胀干缩机理进行了解释。

前苏联格鲁霍夫斯基的模型则关注结构单元之间的接触形式和水对不同接触形式的结构单元的影响,解释了湿胀干缩、不可逆收缩、水稳定性和强度形成机理。Diamond 和 Jennings 对 C-S-H 形貌进行了分类研究, Jennings 建立了第一个基于 C-S-H 形貌的 C-S-H 模型,描述了水在 C-S-H 中的状态并对湿胀干缩的机理进行了定性阐述。UIUC 模型则建立在 HVEM 观察的基础上建立了基于形貌的模型,但该模型对 C-S-H 的性能没有进行解释。

Jennings 学派 C-S-H 纳米模型经历多次的变革和改进,最后形成了 MD-II,模型将 C-S-H 描述成具有转块状的基本结构单元通过不同的方式堆叠成的凝胶,凝胶内不同尺度的空间中充满着不同状态的水,模型解释了 C-S-H 的不可逆收缩机理并将 C-S-H 的可逆收缩过程简化为适应于相对湿度大于和小于 45% 条件的两种数学物理模型。

目前 AFM、TEM 和 nanoindentation 等多种纳米表征技术在 C-S-H 纳米尺度结构方面的研究成果还不能对 C-S-H 的纳米尺度结构进行统一的描述,通过模

型化研究提取其本质的共性信息建立基于形貌的 C-S-H 的纳米结构模型将对水泥基材料性能和服役行为的预测特别是水泥浆体收缩开裂的研究具有重大的意义。

参考文献 (References)

- [1] D. P. Bentz, M. A. Peltz. Reducing, thermal and autogenous shrinkage contributions to early-age cracking. *ACI Materials Journal*, 2008, 105(4): 414-420.
- [2] H. M. Jennings. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(3): 275-289.
- [3] J. A. Andrew, J. J. Thomas and H. M. Jennings. Composition and density of nano scale calcium silicate hydrate in cement. *Nature Mater*, 2007, 35(6): 311-316.
- [4] H. F. W. Taylor. Nano scale microstructure of C-S-H: Current status. *Advanced Chemical Mater*, 1993, 1(1): 38-46.
- [5] H. M. Jennings. Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage. *Concrete Science and Engineering*, 2004, 37(1): 59-70.
- [6] G. W. Scherer. Structure and properties of gels. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(5): 1149-1157.
- [7] H. F. W. Taylor. *Cement chemistry* (2nd Edition). London: Thomas Telford Ltd., 1997.
- [8] H. M. Jennings, B. J. Dalgleish and P. L. Pratt. Morphological development of hydrating tricalcium silicate as examined by electron microscopy techniques. *Journal of the American Ceramic Society*, 1981, 64(10): 567-572.
- [9] S. Diamond. In the hydraulic cement pastes: Their structure and properties. Slough: Cement and Concrete Association, 1976.
- [10] T. C. Powers. The physical structure and engineering properties of concrete. *PCA Bulletin*, 1958, 90: 1-26.
- [11] I. G. Richardson. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(2): 137-158.
- [12] R. J. M. Pellenq, N. Lequeux and H. Van Damme. Engineering the bonding scheme in C-S-H: The ion-covallent framework. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(2): 159-174.
- [13] J. J. Chen, J. J. Thomas, H. M. Jennings, et al. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(9): 1499-1599.
- [14] T. C. Powers, L. E. Copeland and J. S. Hayes. Permeability of portland cement paste. *Journal of ACI Process*, 1954, 51: 285-298.
- [15] S. Rrunaur. Tobermorite gel-the heart of concrete. *American Science*, 1962, 50(1): 211-229.
- [16] R. F. Feldmen, P. J. Sereda. A model for hydration Portland cement as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Mater Construction*, 1968, 6: 509-520.
- [17] F. H. Wittmann. The structure of harden cement paste—A basic for better understanding of the material properties. P.96 in *Hydraulic cement paste: Their structure and properties*. Slough: Cement and Concrete Research, 1976.
- [18] R. F. Feldmen, P. J. Sereda. Sorption of water on compacts of bottle hydrated cement I: The sorption and length-change isotherms. *Journal of Applied Chemistry*, 1964, 14(2): 87-93.
- [19] S. Mindess, J. F. Young and D. Darwin. *Concrete* (2nd Edition). Pearson Education, Inc., 2002.
- [20] 格鲁霍夫斯基, 鲁洛娃, 马克苏洛夫著. 蒲心诚译. 接触硬化胶凝材料及复合材料[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 2004: 53-57.
- [21] D. D. Double, A. Hellawell. The hydration of Portland cement. *Nature*, 1976, 261: 486-488.
- [22] H. M. Jennings. The developing microstructure in portland cement. S. N. Ghosh, Ed., *Advances in cement technology*. Oxford: Pergamon Press, 1983: 349-396.
- [23] J. J. Chen, J. J. Thomas, H. M. Jennings, et al. Effects of decalcification on the microstructure and surface area of cement and tricalcium silicate pastes. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(12): 2297-2307.
- [24] H. M. Jennings, P. Tennis. A model for the developing microstructure in Portland cement pastes. *Journal American Ceram Society*, 1994, 77(12): 3161-3172.
- [25] H. M. Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(1): 101-116.
- [26] M. C. G. Juenger, H. M. Jennings. Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(2): 289-296.
- [27] F. J. Ulm, V. Matthieu and C. Bobko. Statistical Indentation techniques for hydrated nanocomposite concrete, bone and shale. Georgios constantinides. *Journal of American Ceramic Society*, 2007, 90(9): 2677-2692.
- [28] C. Georgios, F. J. Ulm. The nanogranular nature of C-S-H. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2007, 55(1): 64-90.
- [29] L. Sorelli, C. Georgios, F. J. Ulm, et al. The nano-mechanical signature of Ultra High Performance Concrete by statistical nanoindentation techniques. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(12): 1447-1456.
- [30] J. J. Thomas, H. M. Jennings. A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(1): 30-38.
- [31] H. M. Jennings. Reply to the discussion by J. J. Beaudoin and R. Alizead of the paper "Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II" by H. M. Jennings. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(5): 1028-1030.
- [32] A. Nonat. The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(6): 1521-1528.
- [33] D. Viehland, J. F. Li, L. J. Yuan, et al. Mesostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in portland cement paste: Short-range ordering, nanocrystallinity, and local compositional order. *Journal of American Ceramic Society*, 1996, 79(7): 1731-1744.
- [34] 杨南如. C-S-H 凝胶结构模型研究新进展[J]. *南京理工大学学报*, 1998, 20(2): 78-85.
- [35] X. Z. Zhang, W. Y. Chang, T. J. Zhang, et al. Nanostructure of calcium silicate hydrate gels in cement paste. *Journal of American Ceramic Society*, 2000, 83(10): 2600-2604.
- [36] I. G. Richardson. Electron microscopy of cements. In: P. Barnes and J. Bensted, Eds., *Structure and performance of cements* (2nd Edition). London: Spon Press, 2002: 500-556.
- [37] J. Russias, F. Frizon. Incorporation of aluminum into C-S-H structures: From synthesis to nanostructural characterization. *Journal of American Ceramic Society*, 2008, 91(7): 2337-2342.
- [38] P. Mondal, S. P. Sharh and L. Marks. Characterization of cementitious materials at nano scale with a focus on mechanical properties. *NSF Workshop on Nanomodification of Cementitious Materials*, 2006: 38-44.
- [39] D. Bonen. The nano scale microstructure of the cement paste and its porosity. The 2nd International RILEM Symposium on *Advances in Concrete through Science and Engineering*. RILEM, 2006: 23-27.
- [40] 刘贤萍, 王培铭, 陈红霞等. 原子力显微镜在水泥熟料单矿物早期水化产物研究中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(3): 327-333.
- [41] T. Yang, E. B. Magyari. AFM investigation of cement paste in humid air at different relative humidities. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, 35(1): 25-28.
- [42] 沈卫国, 肖力奇, 马威等. 水化硅酸钙纳米尺度微结构的 AFM 研究[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(4): 487-493.
- [43] I. G. Richardson. The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Compos*, 2000, 22: 97-133.
- [44] I. G. Richardson, G. W. Groves. The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Port-

- land cement/blast-furnace slag blends. *Journal of Materials Science*, 1997, 32(12): 4793-4802.
- [45] M. Vandamme, F. J. Ulm. Nanogranular origin of concrete creep. *Proceeding of the National Academy of Science*, 2009, 106(26): 10552-10558.
- [46] J. J. Chen, L. Sorelli and F.-J. Ulm. A coupled nanoindentation/SEM-EDS study on low water/cement ratio portland cement paste: Evidence for C-S-H/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Nanocomposites. *Journal of American Ceramic Society*, 2010, 93(5): 1484-1493.