

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2026.054



开放科学(资源服务)标识码OSID:



贝壳粉对大掺量矿渣水泥水化的影响

梁艳慧^{1,2}, 刘涛^{1,2}, 江滔³

(1. 中国电建集团华东勘测设计研究院有限公司, 杭州 324002; 2. 华东勘测设计院(福建)有限公司, 福州 350003; 3. 重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074)

摘要:为探明贝壳粉对大掺量矿渣水泥体系水化行为与力学性能的影响,以矿渣、水泥和二水石膏在基础胶凝材料总质量中的占比分别为70%、20%和10%的体系为研究对象,考察0%、10%、20%和30%贝壳粉外掺量下试样的28 d力学性能,并采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析水化产物组成及微观结构变化。结果表明,适量贝壳粉可通过颗粒填充和异相形核作用改善水化产物分布,提高基体致密性。当贝壳粉外掺量为10%时,试样28 d抗压强度和抗折强度分别达到43.5 MPa与8.9 MPa,较未掺贝壳粉组明显提高;SEM结果显示该组孔隙减少、界面结合较好。XRD和FTIR结果表明,贝壳粉掺入后体系中相关特征峰增强,水化相关吸收带发生变化,说明贝壳粉主要以物理填充和形核载体形式影响体系水化结构。过量掺入贝壳粉会增加体系中未反应颗粒和疏松界面,导致强度下降,10%贝壳粉外掺量较适宜。

关键词:贝壳粉;大掺量矿渣水泥;水化机理;微观结构

中图分类号: TU528.01 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(XXXX)XX-0001-08

Effect of shell powder on hydration of high-volume slag cement

LIANG Yanhui^{1,2}, LIU Tao^{1,2}, JIANG Tao³

(1. China Power Construction Corporation East China Engineering Consulting & Design Institute Co., Ltd., Hangzhou 324002, P. R. China; 2. Huadong Engineering (Fujian) Co., Ltd., Fuzhou 350003, P. R. China; 3. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, P. R. China)

Abstract: To investigate the effect of shell powder on the hydration behavior and mechanical properties of a high-volume slag cement system, the effects of different shell powder addition levels (0%, 10%, 20%, and 30%) on the 28-day mechanical properties were evaluated, the hydration products and microstructural evolution were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The results indicate that an appropriate amount of shell powder improves the distribution of hydration products and increases matrix densification through particle filling and heterogeneous nucleation. When the shell powder replacement is 10%, the 28-day compressive and flexural strengths reach 43.5 MPa and 8.9 MPa, respectively, showing a significant increase compared to the reference group without shell powder; SEM observations reveal reduced porosity and improved interfacial bonding in this group. XRD

收稿日期: 2026-04-02

基金项目: 国家自然科学基金(52202018)

作者简介: 梁艳慧(1986-), 女, 高级工程师, 主要从事土木工程设计研究, E-mail: 3868418613@qq.com.

Received: 2026-04-02

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 52202018)

Author brief: LIANG Yanhui (1986-), senior engineer, main research interest: civil engineering design, E-mail: 3868418613@qq.com.

and FTIR analyses show enhanced CaCO_3 -related peaks and changes in hydration-related absorption bands, suggesting that shell powder mainly affects the hydration structure through physical filling and nucleation. Excessive shell powder leads to increased unreacted particles and loose interfaces, causing strength reduction. The study demonstrates that a 10% shell powder replacement is optimal.

Keywords: shell powder; high-volume slag cement; hydration mechanism; microstructure

废弃贝壳资源化利用是固体废弃物高值化和低碳建材开发领域的研究热点之一。贝壳主要成分为 CaCO_3 , 具有来源广泛、成本低、与水泥基材料相容性好的特点, 因此被认为是具有应用潜力的钙质矿物材料。将废弃贝壳加工成贝壳粉并用于胶凝材料改性, 不仅有助于实现固废资源化利用, 也可绿色低碳建材的开发提供新的原料来源^[1-2]。

大掺量矿渣水泥体系熟料用量低、资源与环境负荷较小, 在绿色建材领域具有较好的应用前景^[3-4]。然而, 该体系中矿渣活性的发挥依赖于适宜的碱性激发环境, 且常存在早期水化速率较慢、强度发展不足及微观结构不够致密等问题^[3-4]。为改善上述不足, 研究者尝试引入碳酸钙类矿物掺合料, 以发挥其填充、形核及化学调控作用。已有研究表明^[5-8], 碳酸钙可优化颗粒级配、提供异相形核位点, 并对水泥基体系水化产物的形成与结构演化产生影响。相关研究还表明^[1-2, 9-13], 贝壳粉在沥青混凝土、水泥混凝土及普通水泥基材料中具有一定改性效果, 在提升力学性能、优化微观结构及耐久性方面表现出一定潜力。但现有研究主要集中于贝壳粉在普通水泥基材料或其他工程材料中的应用, 对于其在大掺量矿渣水泥体系中的作用规律仍缺乏系统认识^[14]。尤其是贝壳粉在该体系中对水化产物演变、微观结构形成及力学性能变化的影响机制尚不明确^[15-16]; 其填充、形核、稀释等物理效应与钙源补充、碱度调节等化学效应之间的协同关系仍有待进一步揭示; 同时, 不同掺量条件下的适宜掺量范围及过量掺入可能带来的不利影响也缺乏定量分析。

基于此, 以矿渣、P·O 42.5 水泥、二水石膏在基础胶凝材料总质量中的占比分别为 70%、20% 和 10% 的大掺量矿渣水泥体系为研究对象, 考察不同贝壳粉外掺量(0%、10%、20%、30%) 对其 28 d 力学性能、水化产物组成和微观结构的影响。

1 原材料、试件制备及测试方法

1.1 原材料

矿渣: 重庆市恒菲贸易有限公司生产的铁矿渣, 使用 SM-500 球磨机自行研磨 17 h, 使其体积平均粒径 $D[4, 3]$ 达到 10 μm 以下。其中, $D[4, 3]$ 表示

按颗粒体积分布计算的平均粒径, 常用于表征粉体颗粒的总粒径水平。如图 1 所示, 最终测得 $D[4, 3]$ 为 7.211 μm ; 其化学成分见表 1, 矿渣的比表面积为 380 m^2/kg , 28 d 活性指数为 1.04。

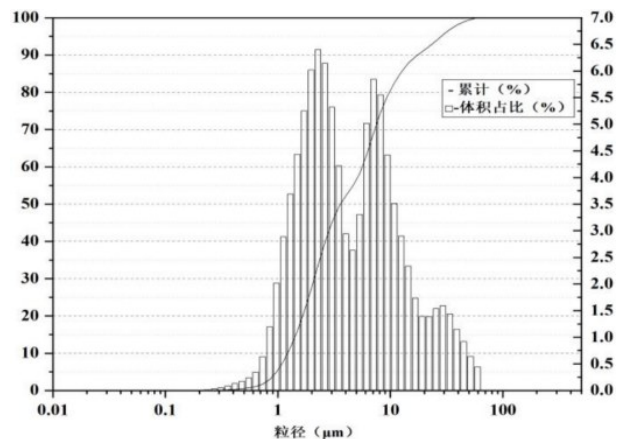


图 1 矿渣粉粒径分布图

Fig.1 Particle size distribution of slag powder

表 1 矿渣的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of slag powder

单位: %							
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	烧失量
39.29	33.06	15.04	9.96	0.26	0.39	0.31	0.6

水泥: 重庆市小南海水泥厂生产的 P·O 42.5 级水泥, 所称“大掺量矿渣水泥”并非 GB 175—2023 中规定的矿渣硅酸盐水泥产品, 而是以 70% 矿渣、20% P·O 42.5 水泥和 10% 二水石膏组成的高矿渣胶凝体系。石膏: 湖北省和昌石膏制品有限责任公司生产的二水石膏粉, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 98% 以上。石膏作为硫酸盐调控组分使用, 用于调节铝酸盐相反应和钙矾石形成, 而非单独作为活性掺合料。

贝壳粉: 取自福建泉州后龙湾的废弃贝壳, 经清洗、烘干、粉磨后过 200 目的筛。贝壳粉主要成分为钙质碳酸盐(如图 2 所示)。化学成分测试结果表明(见表 2), 样品中钙质碳酸盐组分占主导, 少量杂质组分主要为 SiO_2 、 Na_2O 和 MgO 等。采用 Bettersize 2600 激光粒度仪测定其粒径分布, $D_{10}=2.643 \mu\text{m}$, $D_{50}=14.92 \mu\text{m}$, $D_{90}=46.24 \mu\text{m}$, $D_{97}=71.73 \mu\text{m}$, $D[4, 3]=20.38 \mu\text{m}$, 比表面积为 362.2 m^2/kg 。其粒径分布如图 3 所示。



图2 贝壳粉
Fig.2 Shell powder

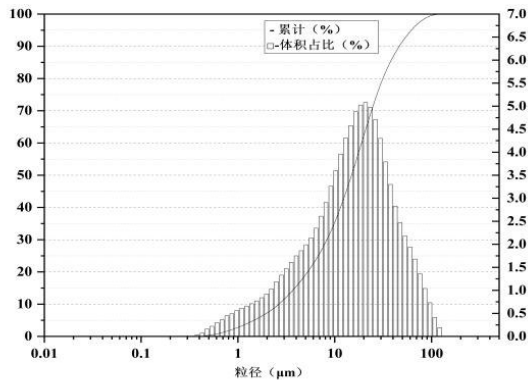


图3 贝壳粉粒径分布图
Fig.3 Particle size distribution of shell powder

表2 贝壳粉主要化学组成
Table 2 Main chemical composition of shell powder

单位: %				
CaO	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	烧失量
51.9	1.8	0.9	0.6	3.1

注: XRF 分析结果经碳酸盐形式换算说明, 贝壳粉中 CaCO₃ 含量为 92.7%, 其余少量组分主要为 SiO₂、Na₂O 和 MgO 等, 烧失量(3.1%) 为 550 °C 条件下测得。由于该温度低于 CaCO₃ 的主要分解温度, CaCO₃ 基本未发生分解, 质量损失主要来源于吸附水、少量有机质的分解, 以及可能存在的易分解碳酸盐(如 MgCO₃) 的分解。

砂: 重庆地区河砂, 细度模数为 1.7, 表观密度为 2 620.5 kg/m³, 堆积密度为 1 480.1 kg/m³, 粒径范围为 0.075~2.36 mm。减水剂: 江苏苏博特新材料股份有限公司生产的聚羧酸高效减水剂; 拌合用水: 重庆地区自来水。

1.2 试件制备

如表 3 所示, 固定基础胶凝组分配比(矿渣 70%、二水石膏 10%、水泥 20%), 采用外掺法分别加入不同质量分数的贝壳粉(0%、10%、20%、30%)。成型 40 mm×40 mm×160 mm 试件, 成型完成后放入温度为(20±1)°C、相对湿度不低于 90% 的标准养护条件下进行养护, 24 h 后拆模, 继续在标准养护条件下养护至 28 d 龄期。砂仅用于力学性能试件(胶砂试件)的制备, 以保证试件成型质量及强度测试的可比性; 而在 XRD、SEM 及 FTIR 等微观测试中均采用净浆试件, 以排除砂骨料引入的界

面过渡区对水化产物识别的干扰, 从而更准确地表征该体系的本征水化行为。

表3 试验分组
Table 3 Grouping of trials

组别	基础配合比			贝壳粉外掺量/%	水胶比
	矿渣/%	二水石膏/%	水泥/%		
①	70	10	20	0	0.5
②	70	10	20	10	0.5
③	70	10	20	20	0.5
④	70	10	20	30	0.5

注: 矿渣、二水石膏、水泥的比例为三者总质量的百分比; 贝壳粉为外掺, 即占(矿渣+二水石膏+水泥)总质量的百分比。

1.3 测试方法

1.3.1 抗压、抗折强度测试

成型 40 mm×40 mm×160 mm 胶砂试件, 试件成型后标准养护至 28 d 龄期, 采用 WANCE 万能试验机测试抗压、抗折强度。抗压强度与抗折强度测试参照《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2021)^[17] 执行, 每组成型 3 个试件, 抗折强度取 3 个试件测试结果的平均值。抗压强度采用抗折试验后所得的 6 个半截试件进行测试, 半截试件不再进行额外切割, 测试前清除断裂面, 保证受压面与加载板接触平整; 如局部存在明显毛刺或不平整处, 仅作轻微打磨处理, 不改变试件原有尺寸。抗压试验采用专用抗压夹具进行, 受压面积为 40 mm×40 mm, 所得结果为胶砂试件半截试样的抗压强度, 而非标准立方体抗压强度。每组取 6 个半截试件测试结果的平均值作为最终抗压强度。需要说明的是, 试件配比及材料体系不同于标准胶砂, 其测试结果主要用于不同贝壳粉掺量条件下的相对变化规律分析, 而非绝对强度等级评价。

1.3.2 XRD 分析

成型 40 mm×40 mm×160 mm 净浆试件, 试件成型后标准养护至 28 d 龄期后取芯部样品, 破碎至约 5 mm 以下, 采用无水乙醇终止水化 24 h, 随后在 40 °C 条件下真空干燥至恒重并研磨过 75 μm 筛。采用日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪对净浆样品进行物相分析, 扫描范围 2θ 为 5°~50°, 扫描速率为 2(°)/min, 电流 50 mA, 电压 40 kV。

1.3.3 SEM 分析

成型 40 mm×40 mm×160 mm 净浆试件, 试件成型后标准养护至 28 d 龄期, 从试件中部取约 5 mm×5 mm×5 mm 碎块, 避开试件表面浮浆和明显缺陷区域; 样品经无水乙醇终止水化 24 h 后, 在 40 °C 真空干燥至恒重。观察前将样品固定于导电胶上, 并进行喷金处理 120 s。采用德国 ZEISS

Gemini SEM 300 型号扫描电子显微镜,在加速电压 10 kV 条件下,对加入外掺贝壳粉后成型的矿渣、水泥、二水石膏净浆硬化试样进行微观形貌观察。

1.3.4 FTIR 分析

成型 40 mm×40 mm×160 mm 净浆试件,试件成型后标准养护至 28 d 龄期后取芯部样品,采用无水乙醇终止水化 24 h,40 °C 真空干燥后研磨过 75 μm 筛。采用美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱对净浆试样的官能团进行分析,测试光谱范围为 4000~400 cm⁻¹。

2 结果与分析

2.1 抗压、抗折强度分析

图 4、图 5 为不同贝壳粉外掺量下试件 28 d 的抗压强度和抗折强度。从图中可以看出,贝壳粉掺量由 0% 增至 10% 时,抗压强度和抗折强度均提高,其中抗压强度和抗折强度分别达到 43.5 MPa 和 8.9 MPa,这表明适量贝壳粉有利于改善该体系的基体结构。强度提高的主要原因包括:1)细颗粒贝壳粉填充浆体孔隙,优化颗粒堆积状态;2)贝壳粉中的 CaCO₃ 颗粒表面为水化产物提供异相形核位点,促进水化产物在颗粒表面沉积;同时碳酸盐相可能影响铝酸盐水化产物的形成,改善局部结构稳定性^[5-8,15-16]。当外掺量继续增加至 20% 和 30% 时,强度逐渐下降。由于贝壳粉为外掺,过量粉体会增加该体系的固体体积分数,使该体系中有效胶凝反应比例(即参与水化并生成胶凝产物的胶凝材料比例)相对下降;同时,未反应的贝壳粉中 CaCO₃ 颗粒增多后,有限的水化产物难以充分填充颗粒间孔隙及界面区域,容易导致结构疏松和界面弱化。由此可见,贝壳粉对该体系的增强作用存在适宜掺量,10% 外掺量表现较优,而过量掺入则会产生颗粒堆积失衡和界面不利效应。

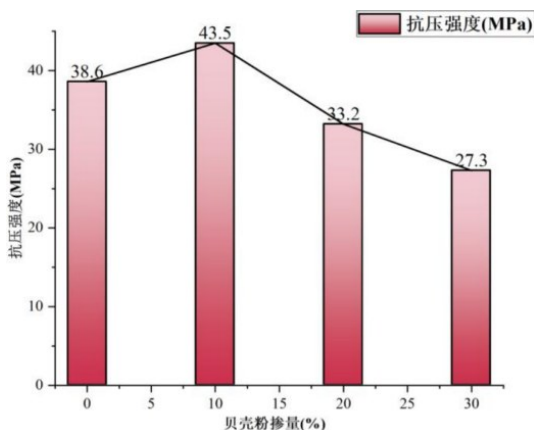


图 4 28 d 抗压强度

Fig.4 28 d compressive strength

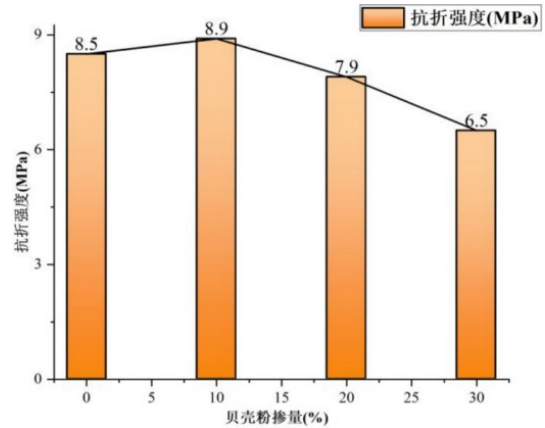


图 5 28 d 抗折强度

Fig.5 28 d flexural strength

2.2 XRD 测试结果分析

为探究贝壳粉对大掺量矿渣水泥体系水化产物的影响,对不同贝壳粉掺量试样在 28 d 龄期的水化产物进行了 X 射线衍射(XRD)分析,结果如图 6 所示,扫描范围为 $2\theta=5^{\circ}\sim 50^{\circ}$,以覆盖主要水化产物(如钙矾石等)的特征衍射峰。

由图 6 可知,各试样在 28 d 龄期的 XRD 图谱中主要检测到钙矾石(Aft)、石膏相关衍射峰(可能为未完全反应的石膏残余)、氢氧化钙(CH)及碳酸钙(CaCO₃,以 Cc 表示)等特征衍射峰。其中,Aft 在约 $2\theta=9.1^{\circ}$ 处出现典型特征峰,CH 在约 18° 和 34° 附近出现衍射峰,表明该体系中发生了常规的水泥水化反应。在 $2\theta=10^{\circ}\sim 12^{\circ}$ 范围内,基准试样出现一定强度的衍射峰,该区域通常与水化铝酸盐类产物(如 Aft 或 AFm 相)相关。掺入贝壳粉后,该区域衍射峰减弱甚至消失,说明相关铝酸盐水化产物的生成或稳定性受到影响。一般认为,碳酸钙可与铝酸盐相发生反应,生成水化碳铝酸盐(如单碳铝酸盐或半碳铝酸盐),从而改变原有铝酸盐相的存在形式。在本研究条件下,由于不同物相峰位接近且结晶度差异较大,该区域峰形可能存在重叠,同时未观察到明显碳铝酸盐特征峰,推测其可能以低结晶度或含量较低形式存在,难以通过 XRD 直接识别。此外,贝壳粉提供的异相形核作用可能使相关水化产物晶粒尺寸减小、结晶度降低,同时无定形 C-(A)-S-H 凝胶含量增加,对弱晶相衍射峰产生一定掩盖作用,这也是该区域衍射峰减弱甚至消失的可能原因之一。

随着贝壳粉掺量增加,CH 特征峰强度发生一定变化。考虑到 XRD 测试具有半定量特征,该变化可能与水化程度、物相相对含量变化及样品制备过程有关,因此不宜直接用于定量判断 CH 含量变化。图谱中贝壳粉中 CaCO₃ 衍射峰随贝壳粉掺量增加

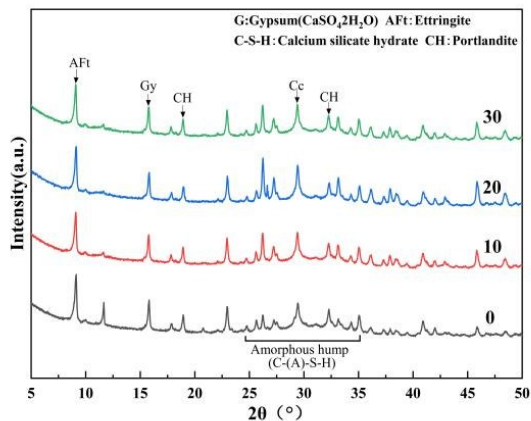


图6 不同贝壳粉外掺量下28 d水化样品的XRD图谱($2\theta=5^\circ\sim50^\circ$)

Fig.6 XRD patterns of 28 d hydrated samples with different shell powder dosages ($2\theta=5^\circ\sim50^\circ$)

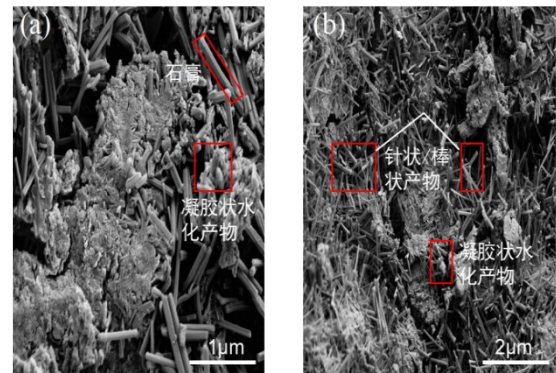
而增强,尤其在高掺量组中更为明显,说明贝壳粉在该体系中主要以稳定的碳酸钙形式存在,并未发生明显分解。这也说明贝壳粉中 CaCO_3 在常温碱性水泥孔溶液中具有较高稳定性。需要指出的是,C-(A)-S-H凝胶作为主要水化产物之一,通常呈无定形或低结晶态,其结构难以通过XRD锐利衍射峰直接识别,通常表现为 $2\theta=25^\circ\sim35^\circ$ 范围内的弥散隆起。图中该区域出现的弥散峰可作为C-(A)-S-H凝胶存在的间接表征。

此外,碳酸盐相可能参与碳酸盐-铝酸盐反应过程,但笔者未直接观测到其特征衍射峰。总体来看,贝壳粉掺入后未明显改变体系主要晶相类型,但改变了 CaCO_3 、CH等物相的相对峰强及无定形产物的表现,这与力学性能和微观结构变化趋势基本一致。上述结果需结合SEM和FTIR进一步分析其微观形貌与分子结构变化。结合 CaCO_3 主衍射峰随掺量增加而增强,以及未见明显碳铝酸盐衍射峰的事实可推断,在研究条件下,贝壳粉中的 CaCO_3 主要以未反应的物理填充料形式存在,其化学参与生成水化碳铝酸盐的程度较低或产物结晶较差,在XRD中难以检出。因此,在研究条件下,碳铝酸盐反应对体系影响较弱,贝壳粉主要通过物理填充与异相形核作用发挥作用。

2.3 SEM 测试结果分析

图7~图10为不同贝壳粉掺量下的试件SEM图像。从图7可以看出,未掺贝壳粉时,基体中可见较多孔隙和未完全填充区域,水化产物分布不均,说明该体系在28 d时仍存在一定的水化不足现象。

掺入10%贝壳粉试件的SEM图像如图8所示。由图8可见,细颗粒贝壳粉可填充部分孔隙,并为水化产物提供附着和沉积表面,该体系中凝胶产物分

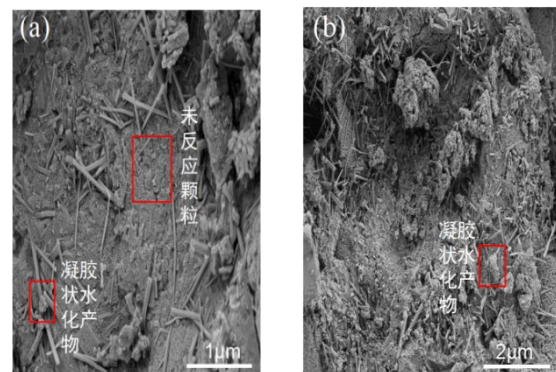


(a) 1μm标尺下的SEM图像

(b) 2μm标尺下的SEM图像

图7 掺0%贝壳粉试件扫描电镜图

Fig.7 SEM of the specimen mixed with 0% shell powder

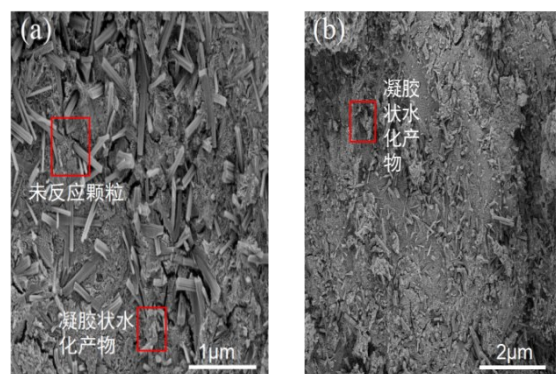


(a) 1μm标尺下的SEM图像

(b) 2μm标尺下的SEM图像

图8 掺10%贝壳粉试件扫描电镜图

Fig.8 SEM of the specimen mixed with 10% shell powder



(a) 1μm标尺下的SEM图像

(b) 2μm标尺下的SEM图像

图9 掺20%贝壳粉试件扫描电镜图

Fig.9 SEM of the specimen mixed with 20% shell powder

布较连续,界面结合相对较好,孔隙数量减少。这与强度提高相对应,说明适量贝壳粉的填充和形核效应有利于结构致密化。

掺入20%贝壳粉试件的SEM图像如图9所

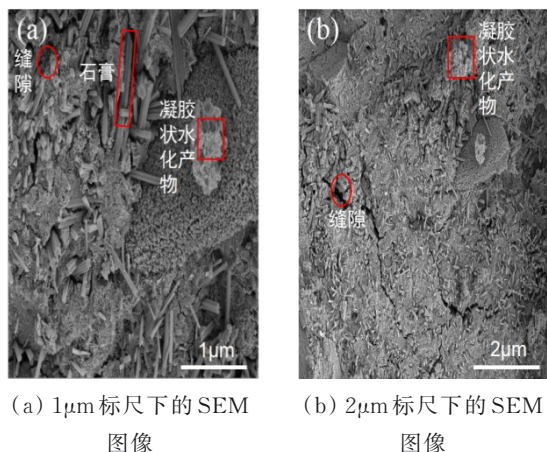


图 10 掺 30% 贝壳粉试件扫描电镜图

Fig.10 SEM of the specimen mixed with 30% shell powder

示。由图 9 可见,SEM 图像显示,此时贝壳粉仍可发挥一定填充作用,但未反应颗粒和局部孔隙增多,水化产物分布较 10% 组减弱,说明此时填充效应与过量外掺粉体引起的颗粒堆积失衡开始并存。

掺入 30% 贝壳粉试件的 SEM 图像如图 10 所示。由图 10 可见,基体中未反应颗粒进一步增多,部分颗粒与周围基体之间存在界面缝隙或疏松区域,说明过量贝壳粉导致水化产物不足以完全填充颗粒间孔隙,因此界面结合变差。该现象与 28 d 的抗压、抗折强度下降趋势相一致。

需要说明的是,图 7~图 10 中不同水化产物的识别主要基于 SEM 形貌特征,并结合 XRD/FTIR 等整体分析结果进行推断,尚缺少相应微区 EDX 元素组成数据,因此,相关物相归属应理解为形貌和整体物相结果支持下的合理推测,而非严格的微区成分确证。SEM 结果主要支持贝壳粉的颗粒填充和形核载体作用:适量外掺时,孔隙被部分填充,水化产物分布更连续,结构更致密;过量外掺时,未反应颗粒和疏松界面增多,结构完整性下降。SEM 结果与强度变化趋势一致,也为 XRD 和 FTIR 中关于适量贝壳粉促进局部水化产物沉积、过量贝壳粉导致颗粒堆积失衡和界面不利效应的解释提供了形貌依据。

2.4 FTIR 测试结果分析

为进一步分析贝壳粉对大掺量矿渣水泥体系水化产物结构的影响,对不同掺量试样进行了傅里叶红外光谱(FTIR)测试,其结果如图 11 所示。

在约 3 600 cm^{-1} 处出现的吸收峰可归属于 Ca(OH)₂ 中 O-H 的伸缩振动特征峰。基准组与 10% 掺量组中该峰较为明显,表明该体系中存在一定量的氢氧化钙。在 3 400 cm^{-1} 附近出现的宽吸收带主要归属于结合水或吸附水中 O-H 的伸缩振动,1 640

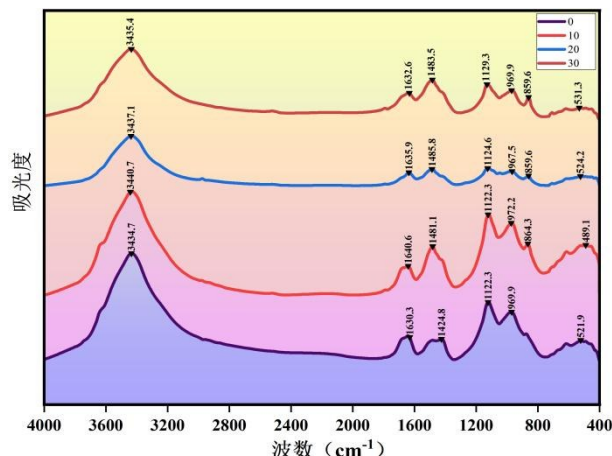


图 11 FTIR 测试结果图

Fig.11 The result of FTIR test

cm^{-1} 附近吸收峰对应 H-O-H 的弯曲振动^[17]。上述两个特征峰通常与 C-(A)-S-H 凝胶及 AFt 等水化产物中的结合水有关,但同时也会受到样品含水状态及干燥条件的影响。

不同掺量样品中 O-H 相关吸收峰的变化可作为体系中结合水变化的辅助表征信息。相较于基准组,在适量贝壳粉掺量条件下(如 10%),O-H 吸收带可能表现出一定程度的增强或变化,说明体系中水化产物的生成与分布可能发生了改变。但该变化仍需结合 XRD 与 SEM 结果进行综合分析。

在 1400~1500 cm^{-1} 及约 870 cm^{-1} 附近出现的吸收峰主要对应 CO_3^{2-} 的振动,是 CaCO_3 或碳酸盐相关物相的重要特征峰^[18-19]。随着贝壳粉掺量增加,该区域吸收峰逐渐增强,表明该体系中 CaCO_3 含量增加,且部分贝壳粉以未反应形式保留于体系中。这一结果与 XRD 中 CaCO_3 衍射峰增强的变化趋势一致。

在 900~1100 cm^{-1} 范围内的吸收带主要与 Si-O 键的伸缩振动有关,通常可反映 C-(A)-S-H 凝胶及未反应硅酸盐相结构的变化^[20]。适量贝壳粉掺入时,该区域吸收带可能发生一定程度变化,提示胶凝结构或硅氧骨架存在调整。但由于多种物相振动峰在该区域存在重叠,其具体结构变化仍需结合其他表征手段进一步分析。

此外,在 500~550 cm^{-1} 附近的低波数吸收峰通常与 Ca-O 或 Si-O-Al 等振动有关,其峰形及强度受多种物相叠加影响,难以单独用于定量分析。

综合来看,FTIR 结果表明:贝壳粉掺入后,体系中 O-H、Si-O 及 CO_3^{2-} 相关吸收带均发生一定变化。适量掺入时,水化相关吸收特征的变化趋势与 SEM 观察到的结构趋于致密现象具有一定的一致性;而当掺量过高时,碳酸盐相关吸收增强,表明未反应 CaCO_3 含量增加。上述结果与 XRD 及 SEM 分

析具有一致性。

3 结论

1)掺入适量贝壳粉可改善大掺量矿渣水泥体系的微观结构致密体系。SEM结果表明,掺入10%贝壳粉后,试样内部孔隙减少、结构更加致密,水化产物分布较均匀;而当掺量增至20%和30%时,体系中未反应颗粒和疏松区域增多,结构致密性下降。

2)XRD、FTIR及力学性能测试结果表明,贝壳粉掺量对大掺量矿渣水泥体系的水化产物特征和力学性能具有明显影响。掺入10%贝壳粉时,试样28 d的抗压强度和抗折强度分别达到43.5 MPa和8.9 MPa,表现出较好的力学性能;当掺量增加至20%和30%时,水化产物相关特征峰或吸收带变化减弱,结构疏松程度增加,强度发展受到不利影响。

3)综合XRD、FTIR、SEM以及抗压、抗折强度测试结果可知,在矿渣70%、水泥20%、二水石膏10%的大掺量矿渣水泥体系中,10%贝壳粉掺量较为适宜。该掺量下,贝壳粉主要通过颗粒填充和异相形核作用改善水化产物分布和微观结构,从而提高体系力学性能;过量掺入则会增加未反应颗粒和薄弱界面,不利于结构致密化。

4)尽管所用胶凝材料体系含有碳酸钙、硫酸钙和硅酸钙相,理论上具备形成碳硫硅钙石的物质基础,但本文试验条件并非典型的低温、长期湿润和外部硫酸盐侵蚀环境,且试验结果未显示明显膨胀、开裂或强度劣化现象。因此,在研究范围内碳硫硅钙石腐蚀风险较低;但对于复杂服役环境下的长期耐久性,该问题仍需进一步系统研究。

参考文献

- [1] 王冬丽,辛瑞,赵庆新,等.贝壳的吸附性能及其在水泥基材料中的应用进展[J].硅酸盐通报,2023,42(11): 3945-3954.
Wang D L, Xin R, Zhao Q X, et al. Adsorption performance of seashell and its application progress in cement-based materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(11): 3945-3954. (in Chinese)
- [2] da Silva A L, Kohlman Rabbani E R, Shakouri M. Seashell powder as a sustainable alternative in cement-based materials: a systematic literature review[J]. Sustainability, 2025, 17(2): 592.
- [3] Huang Q M, Wang K, Lu J P, et al. High-volume mineral admixtures cement: the effects of particle size distribution[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2024, 39(1): 102-108.
- [4] Liu B J, Luo G, Xie Y J. Effect of curing conditions on the permeability of concrete with high volume mineral admixtures[J]. Construction and Building Materials, 2018, 167: 359-371.
- [5] Fu Q, Zhang Z R, Zhao X, et al. Effect of nano calcium carbonate on hydration characteristics and microstructure of cement-based materials: a review[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 50: 104220.
- [6] Li X, Cao M L. Recent developments on the effects of micro- and nano-limestone on the hydration process, products, and kinetics of cement[J]. Materials, 2024, 17(9): 2133.
- [7] Cao M L, Ming X, He K Y, et al. Effect of macro-, micro- and nano-calcium carbonate on properties of cementitious composites: a review[J]. Materials, 2019, 12(5): 781.
- [8] 王攀,路兴海,王慕涵,等.碳酸钙在受限空间内成核生长过程的分子动力学模拟[J].硅酸盐学报,2024,52(2): 579-591.
Wang P, Lu X H, Wang M H, et al. Molecular dynamics simulation of nucleation and growth of calcium carbonate in confined space[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2024, 52(2): 579-591. (in Chinese)
- [9] 关晓涛.废弃贝壳粉作为填料对沥青混凝土性能的影响[J].公路,2018,63(6): 268-271.
Guan X T. Influence of waste shell powder as filler on asphalt concrete performance[J]. Highway, 2018, 63(6): 268-271. (in Chinese)
- [10] 王宇翔.贝壳粉改性水泥土力学性能及抗冻融循环特性[D].绍兴:绍兴文理学院,2024.
Wang Y X. Mechanical properties and freeze-thaw cycle resistance of shell powder modified cementitious soil[D]. Shaoxing: Shaoxing University, 2024. (in Chinese)
- [11] Gong Y A, Wang M, Lu W, et al. Seashell powder calcined slag cement: a novel green low-carbon ternary cement[J]. Materials Letters, 2024, 370: 136885.
- [12] Chen Y, Cheng X J, Gong F Y, et al. Research on the improvement of high-temperature performance of asphalt by waste scallop shell powder[J]. Materials, 2025, 18(5): 983.
- [13] 石马刚,柯国军,邹品玉,等.碱-矿渣水泥的水化、力学及干缩性能研究进展[J].硅酸盐通报,2022,41(1): 162.
Shi M G, Ke G J, Zou P Y, et al. Research progress of hydration, mechanical and dry shrinkage properties of alkali-activated slag cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(1): 162. (in Chinese)
- [14] Wang Y S, Lin R S, Kim T, et al. Development and characterization of ternary blended cement incorporating slag and thermally activated waste eggshell: hydration, microstructure, macro properties, and carbonation

- durability[J]. *Construction and Building Materials*, 2025, 490: 142569.
- [15] Zhou M, Chen J Q, Huang W J, et al. Multiscale study on the effect of Seashell powder on rheology, hydration and strength development of cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 456: 139257.
- [16] Yang B, Han Y, Kong Z Y, et al. Effect of belite-rich cement on the micro/macro properties and sustainability of slag-oyster powder-cement-based ternary materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2025, 468: 140460.
- [17] GB/T 17671—2021 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)[S].
GB/T 17671—2021 Test method of cement mortar strength(ISO method)[S]. (in Chinese)
- [18] Yusuf M O. Bond characterization in cementitious material binders using Fourier-transform infrared spectroscopy[J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(5): 3353.
- [19] Kalkreuth J, Ullrich A, Garbev K, et al. Accelerated carbonation of hardened cement paste: quantification of calcium carbonate via ATR infrared spectroscopy[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, 107(4): 2627-2640.
- [20] Deng J, Wu G X, Xia Y C, et al. Preparation and hydration properties of sodium silicate-activated municipal solid waste incineration bottom ash composite ground-granulated blast furnace slag cementitious materials[J]. *Materials*, 2024, 17(10): 2406.
- (编辑 XXX)