

钙硅摩尔比对纳米水化硅酸钙晶种早强作用的影响及机理

唐芮枫¹, 崔素萍¹, 王子明¹, 王肇嘉^{1,2}, 张佳乐¹, 兰明章¹

(1. 北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124; 2. 北京建筑材料科学研究总院有限公司, 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室, 北京 100041)

摘 要: 纳米 C-S-H 晶种成核剂通过为水泥水化产物提供成核位点, 能有效促进水泥水化进程, 提高水泥基复合材料早期强度。研究表明, 钙硅摩尔比的变化会影响纳米 C-S-H 晶种对水泥的早强作用, 但具体影响规律尚存争议。本工作通过 X 射线荧光光谱分析、多重光散射分析、动态光散射分析、X 射线衍射分析、透射电子显微镜、水泥水化放热及强度测试研究了钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 晶种尺寸、形貌及其对水泥早强效果的影响, 以阐明钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 晶种早强作用的影响规律及作用机理。这对提高纳米 C-S-H 晶种成核效率, 优化纳米 C-S-H 的制备工艺, 推进纳米 C-S-H 晶种材料的工业化应用具有重要意义。结果表明: 随着钙硅摩尔比在 1.0~1.7 的范围内的增大, 纳米 C-S-H 悬浮液分散稳定性逐渐提高, 纳米晶粒越不易团聚; 同时, 随着钙硅摩尔比的增大, 纳米 C-S-H 逐渐由球状变为锡箔状, 颗粒间的堆叠逐渐减小, 层厚变薄。纳米 C-S-H 能显著促进水泥水化放热速率和早期强度的发展, 尤其是 1 d 龄期之内的强度。钙硅摩尔比越高, 纳米 C-S-H 对水泥水化放热速率加快的幅度越大, 早期抗压强度提升的幅度越高。

关键词: 纳米水化硅酸钙; 钙硅摩尔比; 水化; 早期强度; 晶粒尺寸; 形貌

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1626-08

网络出版时间: 2022-05-30



Effect of Calcium-Silicon Molar Ratio on Early Strength Enhancement of Nano-sized Calcium Silicate Hydrate Seeds

TANG Ruifeng¹, CUI Suping¹, WANG Ziming¹, WANG Zhaojia^{1,2}, ZHANG Jiale¹, LAN Mingzhang¹

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. State Key Laboratory of Solid Waste Utilization and Energy-Saving Building Materials, Beijing Building Materials Research Institute Co., Ltd., Beijing 100041, China)

Abstract: Nano-sized C-S-H crystal seed nucleating agent can effectively promote the hydration process of cement and improve the early strength of cementitious composites via providing some nucleation sites for cement hydration products. The calcium-silica molar ratio can affect the early strength effect of nano-sized C-S-H crystalline seeds on cement, but the specific influence law is still controversial. In this paper, the effect of calcium-silica molar ratio on the size and morphology of nano-sized C-S-H crystalline species and their early strength effects on cement was investigated by X-ray fluorescence spectroscopy, multiple light scattering analysis, dynamic light scattering analysis, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, cement hydration exotherm and strength tests, and the mechanism of calcium-silica molar ratio affecting the early strength of nano-sized C-S-H crystalline species on cement was elucidated. The results show that the nucleation efficiency of C-S-H nano-crystals can be improved as calcium and silicon molarity is increased. The size of C-S-H nano-crystals gradually becomes smaller and the dispersion stability of suspension improves when calcium-silica molar ratio increases from 1.0 to 1.7. Also, the morphology of C-S-H nano-crystals changes from spherical to tin foil, and the stacking between the crystals decreases and the layer thickness becomes thinner when calcium-silica molar ratio increases. The C-S-H nano-crystals can promote the development of cement hydration exothermic rate and early strength, especially within the age of 1 d. The higher the calcium-silica molar ratio is, the greater the acceleration of cement hydration exothermic rate by C-S-H nano-crystals and the higher the early compressive strength enhancement will be.

收稿日期: 2021-10-21。 修订日期: 2021-11-08。

基金项目: 北京市自然科学基金-市教委联合资助项目(KZ202010005013)。

第一作者: 唐芮枫(1992—), 男, 博士研究生。

通信作者: 崔素萍(1964—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2021-10-21. Revised date: 2021-11-08.

First author: TANG Ruifeng (1992—), male, Doctoral candidate.

E-mail: tangruifeng@emails.bjut.edu.cn

Correspondent author: CUI Suping (1964—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: cuisuping@bjut.edu.cn

Keywords: nano calcium silicate hydrate; calcium-silica molar ratio; hydration; early strength; grain size; morphology

近年来,为了满足工业化发展的快节奏要求,工程界不断研究开发提高水泥基复合材料早期强度的新材料和新技术,如低温施工和混凝土预制构件的生产常采用蒸汽养护或掺加早强剂的方式来促进水泥基复合材料早期强度的快速发展。但蒸汽养护不仅会对混凝土产生“热损伤”而且会增加碳排和能耗,不利于环保;而以无机类(氯盐、硫酸盐、亚硝酸盐、硅酸盐)早强剂及有机类(三乙醇胺、甲酸钙、尿素)早强剂为主的传统早强剂虽然能提高水泥基复合材料的早期强度,却存在发生碱骨料反应和收缩开裂的风险,造成水泥后期强度的下降^[1-3]。而研究发现,在水泥基复合材料中加入纳米晶种材料,能为水泥水化产物 C-S-H 凝胶提供额外成核位点,降低 C-S-H 凝胶的成核势垒,从而加速水泥水化,有效改善水泥基复合材料的早期力学性能和耐久性^[4-8]。在众多纳米材料中,人工合成的纳米级水化硅酸钙($x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, C-S-H)由于与水泥主要水化产物 C-S-H 凝胶具有相似的化学组分,是水泥水化产物的理想形核基质,可以显著提高水泥基复合材料早期强度,且不影响后期强度的发展^[9-11],在低温施工、维修抢险和预制构件的生产等工程中具有巨大应用潜力。

C-S-H 中钙与硅的摩尔比的变化会显著影响 C-S-H 的物相组成和微观结构^[12]。如 Zhu 等^[13]分别合成了钙硅摩尔比为 0.84、1.5 和 2.0 的 C-S-H,发现当钙硅摩尔比为 0.84 时,C-S-H 的结构为有序的,当比值为 1.5 和 2.0 时结构趋向于无序。Li 等^[14]合成了不同钙硅摩尔比的纳米 C-S-H 发现,低钙硅摩尔比的纳米 C-S-H 呈锡箔状,增大钙硅摩尔比,纳米 C-S-H 逐渐变为纤维状。但钙硅摩尔比对人工制备的纳米 C-S-H 材料的早强作用的影响尚存争议,且影响机理不明确。John 等^[15]和 Alizadeh 等^[16]的研究认为具有低钙硅摩尔比的富硅纳米 C-S-H 对水泥水化加速作用更显著;Land 等^[17]的研究结果则相反,认为当钙硅摩尔比较高时,纳米 C-S-H 晶种对水泥水化加速效果更有利;Thomas 等^[18]的研究却没有发现纳米 C-S-H 的钙硅摩尔比对水泥水化有任何影响。而确定钙硅摩尔比是制备纳米 C-S-H 的第一步,因此,探明钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 晶种早强作用的影响对优化纳米 C-S-H 的制备工艺,提高纳米 C-S-H 晶种成核效率,推进纳米 C-S-H 晶种材料的工业化应用具有重要的经济和生态意义。

本工作制备了不同钙硅摩尔比(1.0、1.3、1.5、1.7)的纳米 C-S-H 晶种悬浮液,使用多重光散射分析仪(MLS)、动态光散射仪(DLS)、X 射线衍射分析仪(XRD)和透射电子显微镜(TEM)系统探究钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 晶粒尺寸,分散特性和微观形貌的影响,并利用 TAM Air 恒温量热仪探究钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 促进水泥水化作用的影响规律并对影响机制进行深入分析。

1 实验

1.1 原材料

水泥为 P·I 42.5 基准水泥,由中联水泥有限公司提供,主要化学组分见表 1。合成纳米 C-S-H 所用化学试剂为:四水合硝酸钙,北京益利精细化学品有限公司生产;五水合硅酸钠,北京益利精细化学有限公司生产。聚羧酸减水剂(PCE):中建材中岩科技有限公司生产,固含量为 40%。

表 1 基准水泥的化学组成
Table 1 Chemical compositions of cement w/%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	f-CaO	Na ₂ Oeq	LOI
21.93	4.79	3.09	66.53	1.92	0.35	0.64	0.70	1.48

w is mass fraction.

1.2 样品制备

以 PCE 为沉淀模板及分散稳定剂、四水合硝酸钙为钙源、五水合硅酸钠为硅源,采用共沉淀法合成钙硅摩尔比为 1.0、1.3、1.5 和 1.7 纳米 C-S-H 悬浮液。具体过程为,将 PCE 溶液经去离子水稀释后,置于 500 mL 圆底烧瓶中,并将 pH 值调至 11.5±0.2。之后,根据钙硅摩尔比的不同配置合成不同质量分数的硝酸钙溶液和硅酸钠溶液,并将硝酸钙溶液设置为滴加料 A 液,硅酸钠溶液设置为滴加料 B 液,在 60 °C 和氮气保护的条件下通过高精度蠕动泵将 A 液和 B 液匀速添加到 PCE 溶液中,根据合成纳米 C-S-H 钙硅摩尔比的不同调整流速,滴加时间统一为 5 h。合成过程中,使用磁力搅拌器在转速为 600 r/min 的条件下搅拌,采用 NaOH 和 HNO₃ 调节合成过程中悬浮液的 pH 值,使其稳定在 11.5±0.2。合成完成后转入到塑料瓶中储存。

1.3 样品表征

采用岛津 XRF 1800 型 X 射线荧光分析仪对纳米 C-S-H 进行成分分析。测试前,将纳米 C-S-H

样品经去离子水洗涤 3 遍, 在 80 °C 的真空干燥箱中干燥 3 d, 将样品研磨压片后进行测试。采用法国 Formulacion 仪器公司 TAGS 型稳定性分析仪测定纳米 C-S-H 悬浮液的分散稳定性。利用 Turbiscan 软件处理得出样品的稳定性指数(TSI), 用于判定分散体系的稳定性。采用马尔文 Zetasizer ZS900c 型动态光散射仪测试静置 3 d 的纳米 C-S-H 悬浮液的粒径。测试前将纳米 C-S-H 悬浮液用 pH 为 12 的 NaOH 溶液稀释至 0.1%。采用日本电子株式会社生产的 JEM-2100 型电子透射显微镜(TEM)观察静置 3 d 的纳米 C-S-H 颗粒的形貌。测量前将稀释的纳米 C-S-H 悬浊液滴在 200 目的碳支持膜上, 放入真空箱中干燥后进行观测。水化热测试采用 Thermometric TAM Air 型八通道热导式等热量热仪进行, 水灰比为 0.5。参考 GB/T 17 671—1999 《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》采用 1/3 的胶砂比和 0.5 的水灰比测试纳米 C-S-H 对水泥胶砂强度的影响, 纳米 C-S-H 的掺量为 0.5%。试块在 4 cm×4 cm×16 cm 的三联模中成型, 在温度为(20±2) °C, 相对湿度为 95%以上的标准养护条件下养护至指定龄期(10 h、16 h、1 d、3 d)。1 d 龄期之内的试样拆模需格外小心, 并在指定龄期前的 20 min 进行拆模, 之后对试样进行水泥胶砂抗压强度测试。纳米 C-S-H 悬浮液经去离子水洗涤, 干燥, 研磨等操作后, 通过日本岛津公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射分析仪在 40 kV 和 100 mA 下使用 Cu K α 辐射进行 XRD 测试, 测试角度为 5°~70°, 步长为 0.02°。采用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪对水泥净浆物相进行分析。将水化到指定龄期的水泥净浆破碎后, 放入异丙醇溶液中浸泡 24 h, 以终止水化, 后置于真空干燥箱中, 在 60 °C 温度下干燥 3 d。之后对试块进行破碎和研磨, 并过 200 μ m 方孔筛后进行 XRD 测试。水化热, 强度测试和水泥物相分析所用纳米 C-S-H 均经过 10 d 静置后使用。

2 结果与讨论

2.1 XRF 测试

纳米 C-S-H 的元素组成如表 2 所示, 其中 C 元素主要来自于充分散剂的聚羧酸减水剂, N 元素和 Ca 元素主要来自于硝酸钙, Na 元素和 Si 元素主要来自于硅酸钠。由表 1 可知, 纳米 C-S-H 的钙硅摩尔比分别为 0.98、1.28、1.43 和 1.65, 基本达到了设计要求。

表 2 纳米 C-S-H 的元素组成

Table 2 Elemental compositions of nano-C-S-H

$n(\text{Ca}):n(\text{Si})$ (Expect)	$n(\text{Ca}):n(\text{Si})$ (Measured)	w/%				
		C	N	Na	Ca	Si
1.0	0.98	22.33	7.26	6.63	2.96	3.03
1.3	1.28	22.88	7.89	5.89	3.32	2.59
1.5	1.43	21.36	8.15	6.05	3.76	2.62
1.7	1.65	21.33	8.46	5.36	4.02	2.43

n is mole.

2.2 钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 悬浮液稳定性的影响

图 1 为不同钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 悬浮液分散稳定性的影响, 稳定性指数(TSI)越大, 分散体系越不稳定^[19]。由图 1 可见, 不同钙硅摩尔比的纳米 C-S-H 悬浮液的分散稳定性指数随时间的推移, 均会逐渐变大。其中, 未以 PCE 为分散剂制备的纳米 C-S-H 悬浊液的分散稳定性指数增幅最大。此结果说明, 纳米 C-S-H 悬浮液中纳米颗粒随着时间的推移, 会出现团聚现象, 而 PCE 有效分散了纳米 C-S-H 颗粒。这主要是由于 PCE 会通过插层和吸附作用与 C-S-H 结合^[20], 进而通过其静电斥力和空间位阻的作用保持纳米 C-S-H 悬浮液的分散稳定性。这有利于纳米 C-S-H 在水泥中形成更多成核位点, 促进 C-S-H 凝胶的成核长大, 加快水泥水化。

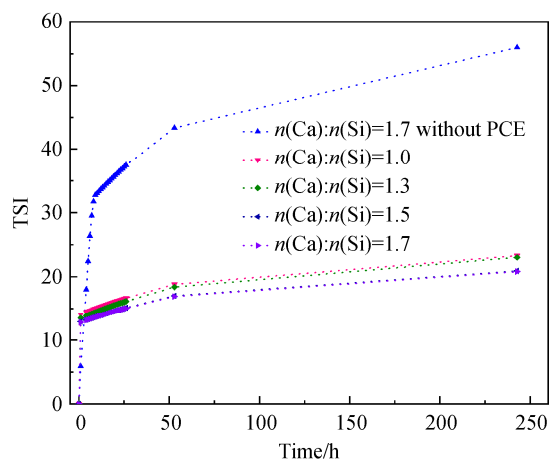


图 1 钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 悬浮液分散稳定性指数的影响

Fig. 1 Effect of calcium-silica molar ratio on Turbiscan Stability Index (TSI) of nano C-S-H suspension

对比不同钙硅摩尔比的纳米 C-S-H 乳液的稳定性指数, 可以发现钙硅摩尔比为 1.5 和 1.7 的纳米 C-S-H 悬浮液较钙硅摩尔比为 1.0 和 1.3 的纳米 C-S-H 悬浮液的分散稳定性指数增长速度慢。表明钙硅摩尔比较高时, 纳米 C-S-H 悬浮液分散稳定性

较好; 而钙硅摩尔比较低时, 纳米 C-S-H 更容易在溶液中出现团聚现象, 不利于纳米 C-S-H 的分散。

2.3 钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 粒径的影响

不同钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 粒径的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出, 纳米 C-S-H 颗粒粒径均为单峰分布, 表明所合成的纳米 C-S-H 具有稳定的粒径分布。在图 1 中, 钙硅摩尔比为 1.0、1.3、1.5 和 1.7 的纳米 C-S-H 的粒径分布主峰所代表的平均粒径分别为 160、155、149、121 nm。随着钙硅摩尔比的升高, 纳米 C-S-H 颗粒粒径有减小的趋势, 这表明钙硅摩尔比的增大有利于避免纳米 C-S-H 因团聚所引起的颗粒堆积, 使纳米 C-S-H 可以以较小的尺寸在液相中稳定分布。这有利于纳米 C-S-H 在水泥水化过程中形成更多成核位点, 促进水泥水化。而无 PCE 作为分散剂的纳米 C-S-H 颗粒显著增大, 平均晶粒尺寸达到了 2 371 nm, 已发生了团聚现象。

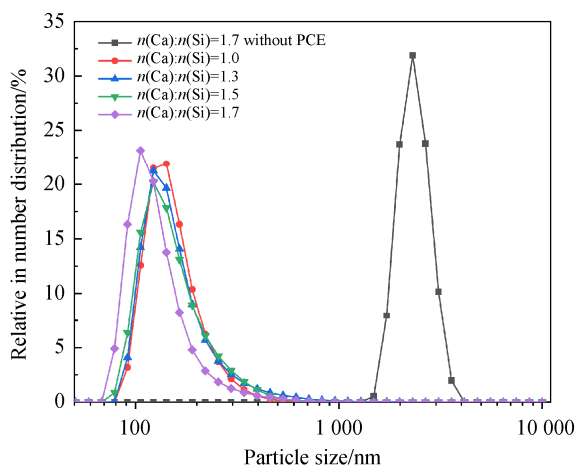


图 2 钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 的粒径分布的影响

Fig. 2 Effect of calcium-silica molar ratio on the particle size distribution of nano C-S-H

2.4 钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 物相的影响

不同钙硅摩尔比的纳米 C-S-H 的 XRD 谱如图 3 所示。由图 3 可以看出, 纳米 C-S-H 为类 Tobermorite 结构。XRD 谱中存在 2θ 特征峰 6.2° 、 29° 、 32° 、 49.7° 和 55° , 分别对应于 (001)、(110)、(200)、(020) 和 (112) 晶面反射^[21]。 29° 的特征衍射峰较为明显, 其它为弥散峰分布。因此, 纳米 C-S-H 为半结晶结构。从图 3 还可以看出, 钙硅摩尔比的变化对纳米 C-S-H 主要特征峰的位置无影响, 表明钙硅摩尔比没有改变所合成的纳米 C-S-H 的种类。但随着钙硅摩尔比的增加, XRD 谱中 (001) 晶面的特征衍射峰有向更小的角度移动的趋势, 而 (001) 晶面

的变化通常被用作估计 C-S-H 的基础层间距^[22]。根据 Bragg 公式可知, θ 角的减少与层间距 d 的增加呈正相关关系。因此说明钙硅摩尔比的增加可能会导致所合成的 C-S-H 的基础层间距增大, 产生更多空位和缺陷^[12]。这有利于更多“梳状”结构的 PCE 通过空位结合在 C-S-H 上, 从而产生更为强烈的静电斥力和空间位阻效应, 有效抑制纳米 C-S-H 颗粒的团聚, 使纳米 C-S-H 悬浮液具有更好的分散稳定性。因此, 高钙硅摩尔比的悬浮液中, 纳米 C-S-H 分散稳定性较高, 晶粒尺寸较小, 与稳定性和粒径测试结果一致。

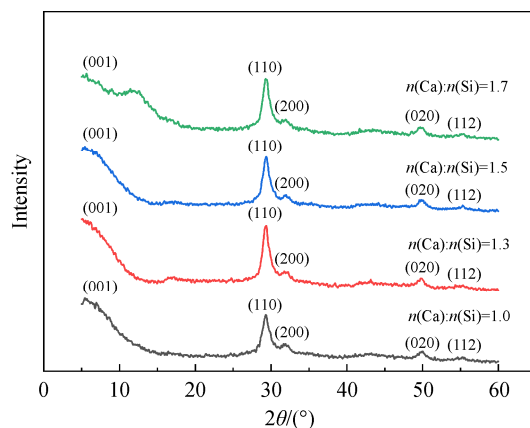


图 3 纳米 C-S-H 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of nano-C-S-H

2.5 钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 形貌的影响

不同钙硅摩尔比条件下合成的纳米 C-S-H 的形貌如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着钙硅摩尔比的变化, 纳米 C-S-H 的形貌略有不同。当钙硅摩尔比为 1.0 时, 纳米 C-S-H 形貌呈现球状和纤维状的共聚体。随着钙硅摩尔比的增加, 纳米 C-S-H 逐渐由球状变为锡箔状, 形成纤维状和锡箔状的共聚体, 与之前的研究相同^[7]。根据 TEM 照片中的明暗程度, 可以判断样品的厚薄程度。由图 4 可见, 随着钙硅摩尔比的增加, 纳米 C-S-H 逐渐变薄。当钙硅摩尔比为 1.7 时, 锡箔状纳米 C-S-H 最薄, 如图 4d 所示, 这表明随着钙硅摩尔比的增加, 所合成的纳米 C-S-H 颗粒间的堆积数量逐渐减少, TEM 照片中逐渐呈现出较薄的锡箔状纳米 C-S-H。

2.6 钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 早强作用的影响

2.6.1 水化热测试 图 5 为不同钙硅摩尔比条件下纳米 C-S-H 对水泥水化放速率的影响。由图 5 可见, 在水泥中掺入纳米 C-S-H, 水化诱导期显著缩短, 水泥水化第 2 放热峰左移, 峰高增高。而水泥水化第 2 放热峰主要是由于硅酸三钙水化生成

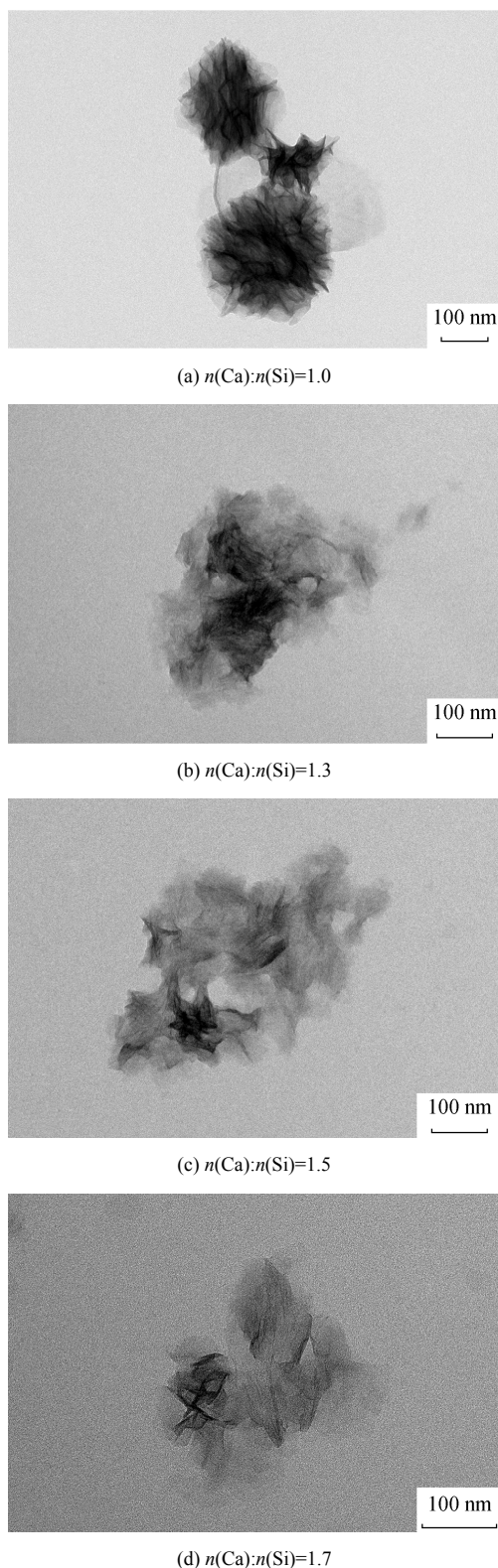
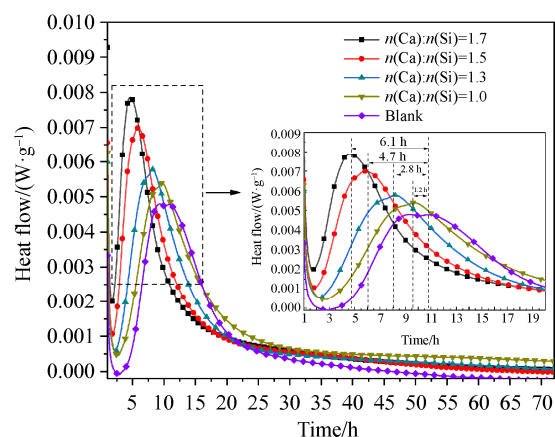


图4 不同钙硅摩尔比的纳米 C-S-H 的形貌

Fig. 4 Morphology of nano-C-S-H with different calcium-silica molar ratio

C-S-H 凝胶和 CH 的反应放热所产生的。说明在水泥中掺入纳米 C-S-H, 由于其晶种成核作用, 使得水化产物 C-S-H 凝胶既可以在水泥熟料表面成核

生长, 又可以直接在纳米 C-S-H 晶种上成核生长, 加快了水泥水化进程^[9]。



Dosage of nano C-S-H is 0.5%.

图5 纳米 C-S-H 对水泥水化放热速率的影响

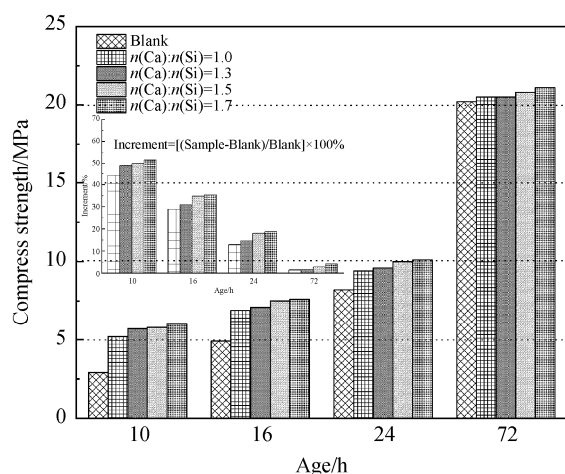
Fig. 5 Effect of nano C-S-H on the rate of heat release of cement hydration

钙硅摩尔比会显著影响纳米 C-S-H 对水泥水化放热速率的加快的幅度。随着掺入水泥中纳米 C-S-H 的钙硅摩尔比在 1.0~1.7 的范围内增加, 水泥水化第 2 放热峰出现的时间较空白样依次提前 1.2、2.8、4.7 h 和 6.1 h, 且峰高逐渐变高。当钙硅摩尔比为 1.7 时, 纳米 C-S-H 晶种对水泥水化放热速率的促进最明显, 水泥水化第 2 放热峰较钙硅摩尔比为 1.0 时提前 4.9 h, 峰高增加了 25.6%。根据 2.2 节和 2.3 节的实验结果, 造成这一现象的主要原因是纳米 C-S-H 对水泥水化的加速效果主要归功于其晶种成核效应^[23], 高钙硅摩尔比的纳米 C-S-H 具有更小的粒径和更好的分散稳定性。以相同掺量下加入到水泥浆体中, 钙硅摩尔比较高的纳米 C-S-H 可以提供更多成核位点, 有利于 C-S-H 凝胶的成核生长。钙硅摩尔比越高, 纳米 C-S-H 对水泥的水化放热速率提高的幅度越大。

2.6.2 力学性能测试 不同钙硅摩尔比的纳米 C-S-H 对水泥砂浆抗压强度的影响如图 6 所示。图 6 中的插图为掺不同钙硅摩尔比的纳米 C-S-H 的水泥试样相较于空白试样在不同龄期下的抗压强度的提升幅度。由图 6 可以看出, 纳米 C-S-H 对水泥砂浆幼龄期(小于 16 h)的强度提高幅度较大, 增幅达到 50%左右。1 d 龄期后掺纳米 C-S-H 的水泥抗压强度增幅逐渐降低, 3 d 时纳米 C-S-H 晶种早强作用基本消失, 与文献^[24]研究结果一致。

钙硅摩尔比会影响纳米 C-S-H 晶种早强作用, 主要体现在对水泥 1 d 龄期之内抗压强度增长幅度

的影响。在 10 h、16 h 和 1 d 龄期时, 随着掺入水泥中纳米 C-S-H 的钙硅摩尔比的增加, 水泥砂浆抗压强度增幅逐渐加大。当纳米 C-S-H 钙硅摩尔比为 1.0 时, 水泥 10 h、16 h 和 1 d 龄期的抗压强度分别 5.2、6.9、9.4 MPa, 较空白样分别提高 44.2%、28.9%、12.8%; 当纳米 C-S-H 钙硅摩尔比为 1.7 时, 10 h、16 h 和 1 d 龄期的抗压强度分别为 6.0、7.6、10.1 MPa, 较空白样分别提高 51.6%、35.5%、18.8%。说明高钙硅摩尔比的纳米 C-S-H 更有利于提高水泥的早期强度, 证明了水化热的实验结果。而当水泥水化进行到 3 d 时, 纳米 C-S-H 晶种成核作用消失, 不再对水泥抗压强度的提高做出贡献。



Dosage of nano C-S-H is 0.5%.

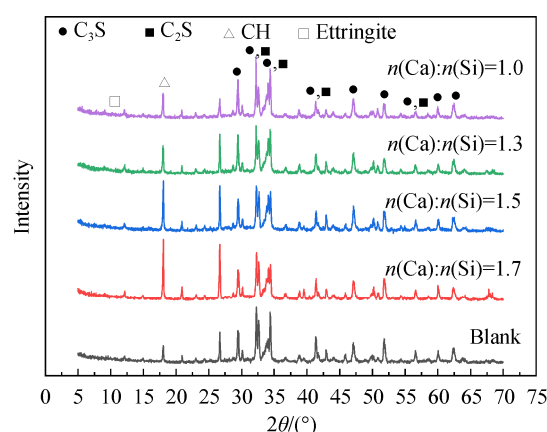
图 6 纳米 C-S-H 对水泥砂浆抗压强度的影响

Fig. 6 Effect of nano C-S-H on the compressive strength of cement mortar

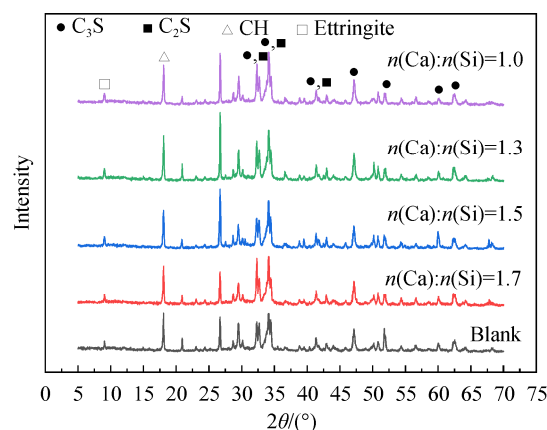
2.6.3 物相分析 图 7 为纳米 C-S-H 对水泥矿物组成的影响, 不同钙硅摩尔比的纳米 C-S-H 掺量均为 0.5%。由图 7 可见, 纳米 C-S-H 掺入到水泥中后, 各特征衍射峰的峰形和位置均无变化, 表明纳米 C-S-H 没有改变水泥的水化产物的种类。但纳米 C-S-H 会对水泥早期水化产物特征衍射峰的强度产生影响。当纳米 C-S-H 掺入到水泥中后, 水泥水化早期(10 h)CH 的特征衍射峰($2\theta=18^\circ$)峰强较空白样显著增强, 未水化的 C_3S 和 C_2S 的特征衍射主峰($2\theta=32.5^\circ$)峰强较空白样明显减弱。表明纳米 C-S-H 加入有效促进了水泥水化早期水化产物氢氧化钙的生成, 说明纳米 C-S-H 主要是通过加快 C_3S 水化生成 C-S-H 凝胶和氢氧化钙这一反应加快水泥水化速率的。由图 7a 可以看出, 纳米 C-S-H 钙硅摩尔比会显著影响其对水泥水化产物 CH 峰的增强幅

度。随着钙硅摩尔比在 1.0~1.7 的范围内逐渐增加, 水泥水化 10 h 的水化产物 CH 的峰强逐渐增强, 有利于水泥早期强度的快速发展, 验证了抗压强度的实验结果, 与粒径及分散稳定性的实验结果具有较好的相关性。

由图 7b 可以看出, 当水泥龄期为 3 d 时, 掺纳米 C-S-H 的水泥水化产物 CH 的峰强较空白样变化不大, 仅有小幅度的增强, 表明此时纳米 C-S-H 对水泥水化加速作用基本消失。而钙硅摩尔比的不同, 也不会造成 CH 峰强的变化, 说明纳米 C-S-H 的成核位点作用仅对水泥水化初期 C-S-H 凝胶的生成速率起到促进作用, 对水泥水化产物生成总量无影响, 因此, 纳米 C-S-H 有助于提高水泥 1 d 龄期之内的力学性能, 且纳米 C-S-H 钙硅摩尔比在 1.0~1.7 范围内, 钙硅摩尔比越高, 提高幅度越大。但对 3 d 之后的强度提高基本无效果, 这与抗压强度的实验结果吻合。



(a) 10 h



(b) 3 d

图 7 不同钙硅摩尔比纳米 C-S-H 对水泥矿物组成的影响
Fig. 7 Effect of nano C-S-H with different calcium-silica molar ratio on the cement mineral composites

2.7 钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 晶种早强作用影响机理

图 8 为钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 晶种早强作用影响机理。由图 8 可以看出, 正常水泥水化时, 水泥水化产物 C-S-H 凝胶优先在水泥颗粒表面形成。根据介稳膜理论, C-S-H 凝胶会在水泥矿物表面形成水化产物膜, 阻止水泥水化, 使水泥进入诱导期^[25]。而当水泥中掺加纳米 C-S-H 后, 纳米 C-S-H 在水泥早期水化体系中充当了额外的成核位点, 降低了水化产物 C-S-H 凝胶的成核势垒, 使 C-S-H 凝胶不仅可以在水泥熟料颗粒表面成核生长, 也可以在纳米 C-S-H 晶种上成核生长, 有效减弱了覆盖在水泥颗粒表面的水化产物膜层, 缩短了诱导期, 从而加快了水泥水化速率, 加快水泥浆体早期强度的发展。

而钙硅摩尔比的变化会造成所合成的纳米

C-S-H 悬浮液晶粒尺寸和分散特性的改变, 从而影响纳米 C-S-H 的早强效果。根据本工作及文献研究结果表明^[12-13], 当合成纳米 C-S-H 的钙硅摩尔比在 1.0~1.7 范围内增加时, 层间钙离子和硅链缺陷程度有所增加, 会导致所合成的 C-S-H 晶面间距增大, 并产生更多的空位, 这有利于更多的 PCE 通过插入 C-S-H 的层间或通过钙离子结合在 C-S-H 上, 从而产生更强的空间位阻和静电斥力, 阻止纳米颗粒的团聚, 使所制备的纳米 C-S-H 悬浊液的分散稳定性更高, 纳米 C-S-H 晶种的粒径更小。在相同掺量下, 具有较高钙硅摩尔比的纳米 C-S-H 颗粒比表面积更大, 散落在水泥水化体系中的成核位点更多, 使更多的 C-S-H 凝胶能够在纳米 C-S-H 晶种上成核生长, 显著削弱了水泥颗粒表面的溶解屏障, 加速了 C₃S 水化, 使水泥水化初期形成更为紧密且均匀的结构, 有利于水泥早期强度的发展。

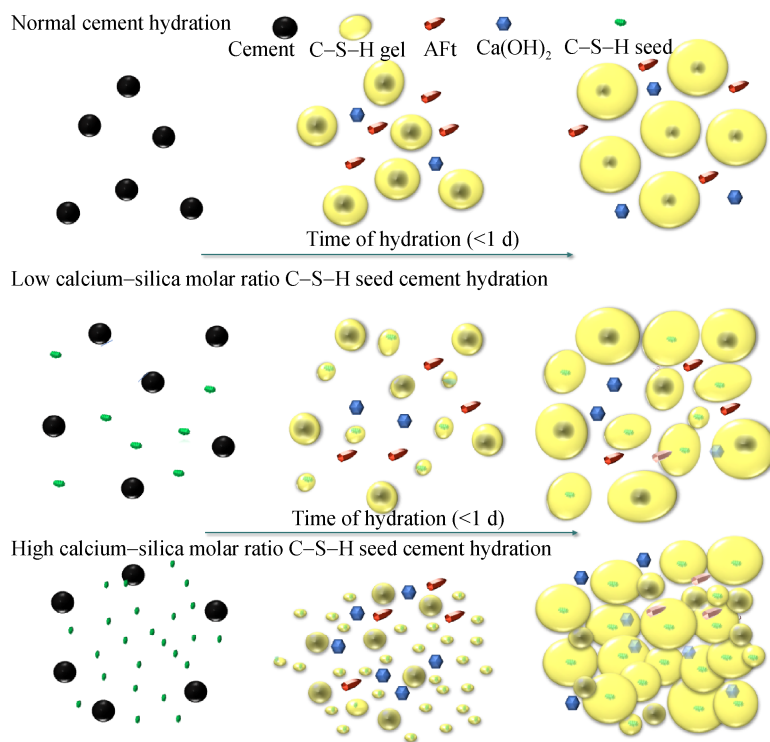


图 8 钙硅摩尔比对纳米 C-S-H 晶种早强作用影响机理

Fig. 8 Mechanism of calcium-silica molar ratio on early strength enhancement of nano C-S-H

3 结论

1) 钙硅摩尔比显著影响了纳米 C-S-H 的晶粒尺寸和分散特性。在 1.0~1.7 范围内, 钙硅摩尔比越高, 纳米 C-S-H 悬浮液的分散稳定性越高, 晶粒越不易团聚。

2) TEM 结果显示, 随着钙硅摩尔比增加, 纳米

C-S-H 的形貌逐渐由球状和纤维状共聚体转变为较薄的锡箔状纳米颗粒。钙硅摩尔比越大, 纳米颗粒间的堆积越少, 片层越薄。

3) 纳米 C-S-H 能显著加快水泥水化放热速率, 使水泥水化第 2 放热峰提前, 峰高增高。当钙硅摩尔比在 1.0~1.7 的范围内时, 随着钙硅摩尔比的增加, 纳米 C-S-H 对水泥水化放热速率的促进效果越

显著。XRD 结果显示, 随着掺入水泥中的纳米 C-S-H 晶种钙硅摩尔比的提高, 水泥浆体在 10h 消耗的 C_3S 更多, 且生成了更多的水化产物 CH。以上结果均表明: 钙硅摩尔比越高, 纳米 C-S-H 对水泥水化促进作用越明显。

4) 纳米 C-S-H 能显著提高水泥砂浆 1 d 龄期以内的强度。在 1.0~1.7 范围内, 钙硅摩尔比越大, 纳米 C-S-H 水泥砂浆早期强度提升效果越明显; 但纳米 C-S-H 对水泥 3 d 抗压强度的提高基本无作用。

参考文献:

- [1] ZHANG Y R, KONG X M, LU Z B, et al. Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 67: 184–196.
- [2] MEHDIPOUR I, KUMAR A, KHAYAT K H. Rheology, hydration, and strength evolution of interground limestone cement containing PCE dispersant and high volume supplementary cementitious materials[J]. *Mater Des*, 2017, 127(5): 54–66.
- [3] RIDING K, SILVA D A, SCRIVENER K. Early age strength enhancement of blended cement systems by $CaCl_2$ and diethanol-isopropanolamine[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(6): 935–946.
- [4] SANCHEZ F, SOBOLEV K. Nanotechnology in concrete – a review[J]. *Constr Building Mater*, 2010, 24(11): 2060–2071.
- [5] KANCHANASON V, PLANK J. C-S-H-PCE nanocomposites for enhancement of early strength of portland cement[C]//14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, China, 2015.
- [6] WANG F, KONG X, WANG D, et al. The effects of nano-C-S-H with different polymer stabilizers on early cement hydration[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(9): 5103–5116.
- [7] SCHONLEIN M, PLANK J. A TEM study on the very early crystallization of C-S-H in the presence of polycarboxylate superplasticizers: transformation from initial C-S-H globules to nanofoils[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 106(4): 33–39.
- [8] PLANK J, SCHONLEIN M, KANCHANASON V. Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C-S-H) in the presence of polycarboxylate superplasticizers[J]. *J Organ Chem*, 2018, 869(8): 227–232.
- [9] PEDROSA H C, REALES O M, REIS V D, et al. Hydration of Portland cement accelerated by C-S-H seeds at different temperatures[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 129(3): 105978.
- [10] BOST P, REGNIER M, HORGNIER M. Comparison of the accelerating effect of various additions on the early hydration of Portland cement[J]. *Constr Building Mater*, 2016, 113(15): 290–296.
- [11] 张朝阳, 蔡熠, 孔祥明, 等. 纳米 C-S-H 对水泥水化、硬化浆体孔结构及混凝土强度的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(5): 585–593.
- [12] 陈友治, 钟浩轩, 殷伟淞, 等. 钙硅比对水化硅酸钙结构、Zeta 电势及减水剂吸附性能的影响分析[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(6): 1788–1804.
- [13] CHEN Youzhi, ZHONG Haoxuan, YIN Weisong, et al. *Bull Chin Ceram Soc(in Chinese)*, 2020, 39(6): 1788–1804.
- [14] ZHU X P, JIANG Z W, HE B, et al. Investigation on the physical stability of calcium-silicate-hydrate with varying CaO/SiO_2 ratios under cryogenic attack[J]. *Constr Building Mater*, 2020, 252(8): 119103.
- [15] LI J, ZHANG W, XU K, et al. Fibrillar calcium silicate hydrate seeds from hydrated tricalcium silicate lower cement demand[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 137(11): 10619.
- [16] JOHN E, EPPING J D, D STEPHAN. The influence of the chemical and physical properties of C-S-H seeds on their potential to accelerate cement hydration[J]. *Constr Building Mater*, 2019, 228(12): 116723.
- [17] ALIZADEH R, RAKI L, MAKAR J M, et al. Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium-silicate-hydrate[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(9): 7936–7946.
- [18] LAND G, STEPHAN D. The effect of synthesis conditions on the efficiency of C-S-H seeds to accelerate cement hydration[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 87(3): 73–78.
- [19] THOMAS J J, JENNINGS H M, CHEN J J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(11): 4327–4334.
- [20] 徐一丹, 何立凡, 邱藤, 等. 利用多重光散射仪研究高密度颜填料水性色浆的分散及稳定机理[J]. *涂料工业*, 2020, 437(11): 81–85.
- [21] XU Yidan, HE Lifan, QIU Teng, et al. *Paint Coatings Ind(in Chinese)*, 2020, 437(11): 81–85.
- [22] PLANK J, ECHT T. C-S-H-PCE Nanofoils: A new generation of accelerators for oil well cement[C]//SPE International Conference on Oilfield Chemistry, Texas, USA, 2019: 9–15.
- [23] SUN J, SHI H, QIAN B, et al. Effects of synthetic C-S-H/PCE nanocomposites on early cement hydration[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 140: 282–292.
- [24] GABOREAU S, GRANGEON S, CLARET F, et al. Hydration properties and interlayer organization in synthetic C-S-H[J]. *Langmuir*, 2020, 36(32): 9449–9464.
- [25] GU Y, RAN Q P, SHU X et al. Synthesis of nano-SiO₂@PCE core-shell nanoparticles and its effect on cement hydration at early age[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 114(7): 673–680.
- [26] 李遵云, 杨林, 屠柳青, 等. 纳米水化硅酸钙对混凝土耐久性的影响[J]. *混凝土*, 2013, 13(10): 112–118.
- [27] LI Zunyun, YANG Lin, TU Liuqing, et al. *Concrete(in Chinese)*, 2013, 13(10): 112–118.
- [28] 孔祥明, 卢子臣, 张朝阳. 水泥水化机理及聚合物外加剂对水泥水化影响的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(2): 274–281.
- [29] KONG Xiangming, LU Zichen, ZHANG Chaoyang. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(2): 274–281.