

聚羧酸减水剂改性水化硅酸钙晶核对水泥水化进程的影响

王学川¹, 王子明², 刘 晓², 孙红尧³, 郑春扬¹

(1. 江苏奥莱特新材料股份有限公司, 江苏省(奥莱特)混凝土高分子助剂工程技术研究中心, 南京 211505; 2. 北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124; 3. 南京水利科学研究院, 南京 210029)

摘 要: 为研究聚羧酸减水剂改性水化硅酸钙晶核(C-S-H/PCE)对水泥水化的促进过程, 了解 C-S-H/PCE 对水泥水化的促进作用机理, 采用丙烯酸类型的聚羧酸减水剂(PCE-1)和硅烷类型的聚羧酸减水剂(PCE-2)对水热合成的水化硅酸钙(C-S-H/Unmodified)晶核进行表面处理得到聚羧酸减水剂改性水化硅酸钙晶核 C-S-H/PCE-1 和 C-S-H/PCE-2, 随后将不同 C-S-H 晶核添加到水泥净浆中。对 C-S-H 晶核表面张力和水泥净浆抗压强度、物相组成、水化放热曲线进行了测试, 结果表明: PCE-1 和 PCE-2 表面改性导致 C-S-H 晶核表面接触角从 36.9°增加到 41.1°和 42.9°, 造成了沉积相(水化产物)在衬底材料(晶核)表面的晶格失配, 抑制了水泥水化产物在 C-S-H 晶核表面外延生长, 降低了 C-S-H 晶核对硅酸盐水泥水化进程的促进作用, 且 C-S-H/PCE-2 晶核对硅酸盐水泥水化促进作用降低程度明显大于 C-S-H/PCE-1 晶核。对水泥净浆空隙溶液中 PCE 的吸附平衡过程测试表明, C-S-H/PCE 晶核并非直接引入了新的结晶成核位点, 而是通过表面 PCE 的解吸附暴露出新 C-S-H 表面, 且 PCE 在 C-S-H/PCE 晶核表面解吸附过程决定了 C-S-H/PCE 晶核对水泥水化促进效果。

关键词: 水化硅酸钙晶核; 聚羧酸减水剂; 水泥; 水化进程; 吸附

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-1979-08

网络出版时间: 2023-05-05



Influence of Calcium Silicate Hydrate Seeds Modified by Polycarboxylate Superplasticizer on Cement Hydration Process

WANG Xuechuan¹, WANG Ziming², LIU Xiao², SUN Hongyao³, ZHENG Chunyang²

(1. Jiangsu China ARIT New Materials Co., Ltd, Jiangsu Province Engineering Research Center (ARIT) of concrete polymer additives, Nanjing 211505, China; 2. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China)

Abstract: To study the promotion process of cement hydration by polycarboxylate superplasticizers modified calcium silicate hydrate (C-S-H/PCE) and understand the mechanism of C-S-H/PCE seeds promotion of cement hydration. Acrylic acid-based polycarboxylate superplasticizer (PCE-1) and silane-based polycarboxylate superplasticizer (PCE-2) were used to surface modify the hydrothermal synthesized calcium silicate hydrate (C-S-H/Unmodified) seeds, resulting in the polycarboxylate superplasticizer modified C-S-H seeds (C-S-H/PCE-1 and C-S-H/PCE-2). Subsequently, these three C-S-H seeds were added to the cement paste. The compressive strength, phase composition, and heat release curve of cement paste and the surface tension of C-S-H seeds were tested. The results showed that the surface modification of PCE-1 and PCE-2 resulted in an increase in the surface contact angle of C-S-H seeds from 36.9° to 41.1° and 42.9°, resulting in lattice mismatch of the sedimentary phase (hydration product) on the surface of the substrate material (C-S-H seeds) and inhibiting the epitaxial growth of cement hydration products on the surface of C-S-H seeds. PCE modification reduced the promoting effect of C-S-H seeds on the hydration process of Portland cement. Moreover, the degree of reduction in the hydration promoting effect of C-S-H/PCE-2 on Portland cement is significantly greater than that of C-S-H/PCE-1 crystal nucleus. Tests of the adsorption equilibrium of PCE in the pore solution indicated that the C-S-H/PCE seeds did not directly introduce new crystal nucleation sites but exposed new C-S-H surfaces through the desorption of PCE on the surface of C-S-H/PCE seeds. The desorption degree of PCE on the surface of C-S-H/PCE seeds determined the promoting effect of C-S-H/PCE seeds on cement hydration.

收稿日期: 2023-03-14。 修订日期: 2023-04-11。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51578025)。

第一作者: 王学川(1991—), 男, 硕士, 工程师。

Received date: 2023-03-14. Revised date: 2023-04-11.

First author: WANG Xuechuan (1991—), male, Master, Engineer.

E-mail: aritwxc@163.com

Keywords: calcium silicate hydrate seeds; polycarboxylate superplasticizers; cement; hydration process; adsorption

据统计全球每年水泥生产产生的二氧化碳总量达到了 23 亿 t, 占人类活动产生的二氧化碳的 8%。随着碳中和理念的不断推进, 水泥及混凝土行业作为高能耗高碳排放行业面临前所未有的挑战^[1], 节约水泥熟料用量是促成这一目标的关键。采用矿物掺合料^[2–3]取代水泥熟料是目前较成熟的方法, 但这些低活性的替代品降低了混凝土拌合物的早期水化速率。为了促进水泥基材料的早期强度发展, 热养护^[4]和添加早强剂^[5]是较常见的手段, 热养护进一步增加了能耗, 因此添加经济环保的早强剂备受关注。随着纳米技术的发展, 许多纳米材料如碳纳米管^[6]、氧化石墨烯^[7]、纳米二氧化硅^[8]、纳米二氧化钛^[9]、纳米氧化铁^[10]、纳米黏土^[11]、纳米水化硅酸钙(nano-C-S-H)^[12]被用作诱导水泥水化产物结晶的晶核材料, 其中纳米水化硅酸钙主要成分水泥水化产物相似, 在硬化水泥基材料中表现出完美的配伍性, 能大幅降低水泥水化产物 C-S-H 成核势垒^[13]。早期研究主要是通过水热合成 C-S-H 晶核^[14], 该方法制备工艺困难, 能耗高, 产品粒径较大, 掺量高(通常为胶凝材料的 1%~5%)。近年来研究人员^[15]以聚羧酸减水剂(PCE)作为分散剂, 将 C-S-H 晶核分散在水溶液中制备 C-S-H/PCE 晶核悬浮液, 该反应在常温常压下进行, 具有广泛的应用前景。

大量的研究^[16–19]报道了 C-S-H/PCE 晶核悬浮液对水泥基材料的水化促进作用, 悬浮液中的 C-S-H/PCE 晶核粒径越小, 提供的比表面积越大, 引入的结晶成核位点越多, 对水泥水化促进作用就越显著。但是 PCE 作为分散剂大量存在于 C-S-H/PCE 晶核表面和悬浮液溶液中, 其对水泥水化过程通常是不可忽略的。Wang 等^[20]研究了在添加 PCE 的水泥净浆中, C-S-H 晶核对其水化进程和早期强度发展的影响, 结果表明: C-S-H 晶核对硅酸盐水泥净浆的水化促进作用首先要补偿 PCE 对水泥水化的抑制作用。文献^[21]报道了 PCE 对水泥水化抑制效应, 这种抑制效应主要原因包括: 水泥颗粒表面上吸附的 PCE 分子抑制了熟料的溶解过程^[22]、残留在水泥浆间隙溶液中的 PCE 络合了部分溶解的多价阳离子^[23]和 PCE 吸附在水泥颗粒和早期水化产物表面占据了早期供各溶解离子的成核结晶位点^[24]。同样的, 由于 C-S-H/PCE 晶核表面被 PCE 包裹^[25], 这些被 PCE 包裹的 C-S-H/PCE 晶核能否以及如何提供水化产物的结晶位点, 需要进一步研究。

为了研究 C-S-H/PCE 晶核在水泥基材料中提供结晶成核位点的作用及过程, 本工作通过水热合成制备了 C-S-H/Unmodified 晶核, 随后采用丙烯酸类型的聚羧酸减水剂和硅烷类型的聚羧酸减水剂对其进行表面处理得到 2 种 C-S-H/PCE 晶核, 研究了 3 种晶核对硅酸盐水泥净浆水化进程的影响。进一步对 C-S-H/PCE 晶核在模拟空隙溶液中的 PCE 的吸附/解吸附平衡过程进行了研究, 并解释了 C-S-H/PCE 晶核在被聚合物纳米包裹条件下, 其发挥晶核作用的主要驱动力和关键步骤。

1 实验

1.1 原材料

采用自由基聚合方法^[26]制备丙烯酸型聚羧酸减水剂(PCE-1)、硅烷改性聚羧酸减水剂(PCE-2), 2 种聚羧酸减水剂的分子结构信息如表 1 所示。纳米二氧化硅(SiO₂, 粒径 20 nm, 质量浓度≥99.5%, 上海麦克林生化科技有限公司); 生石灰(CaO, 质量浓度≥98%, 国药集团化学试剂有限公司); 无水乙醇(质量浓度≥99.7%, 国药集团化学试剂有限公司); 去离子水。硅酸盐水泥 P.I.42.5, 其化学组成见表 2。

表 1 聚羧酸减水剂的分子结构
Table 1 Chemical composition of PCE

PCE	$n_{AA}:n_{KH570}:n_{HPEG2400}$	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	PDI
PCE-1	5:0:1	18114	33148	1.83
PCE-2	2.5:2.5:1	16124	30958	1.92

n_{AA} , n_{KH570} and $n_{HPEG2400}$ is amount of acrylic acid, Silane coupler KH570 and HPEG2400 substances; n is in mole. M_n is number average molecular mass. M_w is weight average molecular mass. PDI is index of degree of polymerization.

表 2 水泥化学组成
Table 2 Chemical composition (mass fraction, w) of cement

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	LOI
20.14	5.77	2.65	63.64	3.15	0.82	2.84	2.65

1.2 水热合成 C-S-H 晶核

采用水热合成法^[27]制备 C-S-H 晶核, 具体操作如下: 准确称量 3.58 g 纳米 SiO₂ 和 3.34 g CaO 置于干燥的聚四氟乙烯内衬中, 加入磁子并以 10 r/min 的转速搅拌 5 min, 用移液枪缓慢加入 30 g 去离子水, 密封聚四氟乙烯内衬, 在磁力搅拌器上 200 r/min 转速继续搅拌 30 min, 随后将聚四氟乙烯内衬置于

不锈钢外衬中,完全密封后,置于 130 °C 的鼓风干燥箱中水热反应 18 h,冷却至室温后获得 C-S-H 晶核悬浮液,将 C-S-H 晶核悬浮液采用真空抽滤,并用无水乙醇反复冲洗 3 次,随后在 50 °C 的真空干燥器中干燥 24 h,将得到的干燥白色固体在立式行星磨机(UBE-V0.4L)中球磨 4 h,得到 C-S-H/Unmodified 晶核粉末,立即密封储存备用。

1.3 C-S-H 晶核表面 PCE 改性处理

参照水化硅酸钙悬浮液的制备方法^[15],为了减少在水热过程中 PCE 的插层作用,采用 PCE 表面改性处理水热合成的 C-S-H/Unmodified 晶核制备 C-S-H/PCE 晶核。在带有搅拌装置的三口烧瓶中加入 3% 的 PCE 无水乙醇溶液 58 g,通入 N₂ 保护,准确称量 23.3 g 上述 C-S-H/Unmodified 晶核粉末加入 PCE 无水乙醇溶液,持续通入 N₂ 防止碳化,搅拌 3 h 后将混合溶液进行真空抽滤,将滤饼在 50 °C 的真空干燥器中干燥 24 h,得到的干燥白色固体球磨 4 h,得到 C-S-H/PCE 晶核粉末,密封储存备用。

1.4 水泥净浆制备

称取 294 g 水泥和相应的晶核置于净浆搅拌锅中,设计不加入任何晶核、加入 C-S-H/Unmodified 晶核粉末、C-S-H/PCE-1 晶核粉末和 C-S-H/PCE-2 晶核粉末 4 组实验,加入晶核粉末质量为 6 g,加入方式为与水泥预先在搅拌锅中慢搅 30 s,随后加入 150 g 去离子,开启搅拌器,先慢搅 2 min,停 15 s,紧接着快搅 2 min,搅拌得到的即为目标水泥净浆。

2 方法与表征

2.1 粒径分布

将 3 种 C-S-H 晶核配置成 0.2 g/L 的无水乙醇悬浮溶液,用超声波水浴分散颗粒 10 min,随后采用动态光散射仪(Malvern Zetasizer Nano ZS90)测定样品的粒度分布。

2.2 抗压强度

将 1.4 制备的水泥净浆拌合物迅速倒入 40 mm×40 mm×40 mm 的试模中,置于标准养护箱 24 h 后脱模,随后继续放置在标准养护箱养护至固定龄期,采用电子万能试验机(CMT6103)进行抗压强度测试。

2.3 物相组成

在带有 Cu K_α 辐射源的 X 射线衍射仪上(BRUKER D2 PHASER)测试硬化 1 d 水泥浆体矿物组成。试验的加速电压、加速电流和步长分别为 40 kV、40 mA 和 5 (°)/min,测试之前采用乙醇溶液浸泡 24 h 以上

从而置换硬化浆体中的自由水,并在 40 °C 进行真空干燥 3 d。

2.4 热稳定性

取水化龄期为 1 d 的硬化水泥净浆 20 mg 置于氧化铝支架上,在 N₂ 保护条件下进行测试。同步热分析仪用来测试硬化水泥净浆的 DTG 曲线,测试步长为 10 °C/min,测试区间为 30~800 °C。

2.5 水化热

采用水泥浆水化热测定仪(TAM Air)测试水泥水化放热速率曲线,取 3.92 g 硅酸盐水泥和 0.08 g 晶核加入安瓿瓶中,空白组对照组不添加晶核,用移液枪加入 2 mL 去离子水,用铝箔密封,随后开始测量,测试时间为 72 h。

2.6 表面接触角

将 3 种制备的粉末状 C-S-H 晶核分别取 6.5 g 至于 105 MPa 的压力下压制成直径为 30 mm 的圆片,随后将压片至于接触角测量仪(Dataphysics OCA20)测试去离子水在其表面的接触角。

2.7 吸附量

为分析 2 种 PCE 在 C-S-H 晶核表面和水泥颗粒表面的吸附量之间的差异,分别测试了 294 g 水泥颗粒和 6 g C-S-H/Unmodified 晶核在 150 g 不同 PCE 浓度的水溶液中的吸附量曲线,同时测试了水泥净浆(294 g 水泥、6 g C-S-H/PCE 晶核、150 g 去离子水)在不同水化龄期空隙溶液中 PCE 的浓度曲线。具体总有机碳(TOC)测试步骤为:将净浆或悬浮液填充到 50 mL 离心管中,然后在高速台式离心机(TGL-16C)中以 10 000 r/min 的转速离心 5 min,用去离子水稀释上清液,溶液中的 TOC 质量分数由总有机碳分析仪(vario TOC)测定,测量重复 3 次取均值。

3 结果与讨论

3.1 晶核粒径分布

对水热合成的 C-S-H 晶核和 2 种 PCE 改性的晶核 C-S-H/PCE 进行粒径分布测试,结果如下图 1 所示。由图 1 可以看出:水热合成 C-S-H/Unmodified 晶核粒径为 290 nm, PCE 表面改性获得 C-S-H/PCE-1 晶核和 C-S-H/PCE-2 晶核粒径分别为 261 nm 和 267 nm,这说明 PCE 对 C-S-H 晶核具有轻微助磨作用,这与 PCE 对水泥的助磨作用相似^[28],但 C-S-H 晶核比水泥颗粒粒径分布小 2 个数量级,因此 PCE 对 C-S-H 晶核表现并不显著。

3.2 硬化水泥浆体抗压强度

图 2 给出了添加晶核对硬化水泥浆体力学性能影响。由图 2 可知, 晶核添加能明显提高硬化水泥浆体各水化龄期抗压强度, 尤其是硬化水泥浆体 1 d 的抗压强度。C-S-H/Unmodified 晶核对硬化水泥浆体 1 d 抗压强度提升最明显, 其次是 C-S-H/PCE-1 晶核, C-S-H/PCE-2 晶核对硬化水泥浆体 1 d 抗压强度提升最低。结合晶核粒径分布可知, 这种规律与大部分研究描述的粒径越小水化促进效果越明显的结论不一致, 这主要是因为 3 种晶核在制备方法上存在差异, 因此不能简单的按照粒径大小进行对比, C-S-H 晶核表面 PCE 改性尽管可以获得较小粒径的 C-S-H/PCE 晶核, 也会在一定程度上削弱 C-S-H 晶核的早强效果。

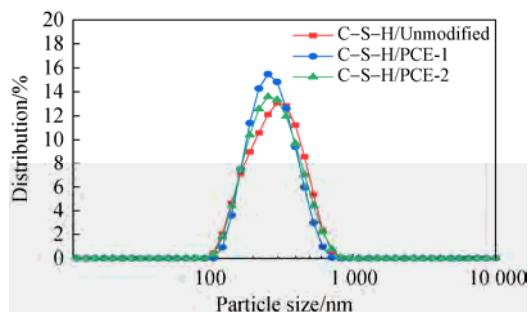


图 1 不同 C-S-H 晶核粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of different C-S-H seeds

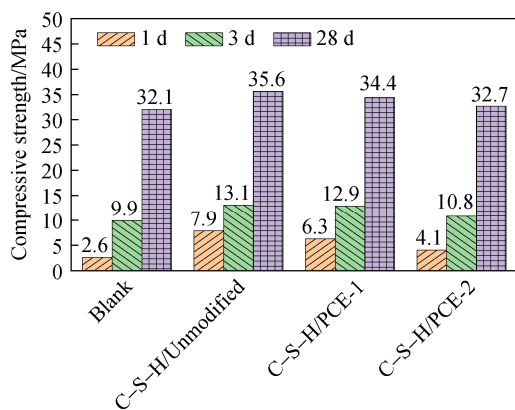


图 2 硬化水泥浆体力学性能

Fig. 2 Mechanical properties of hardened cement paste

3.3 硬化水泥浆体 1 d 矿物相组成影响

为了研究不同 C-S-H 晶核对硬化浆体早期力学性能差异的原因, 首先测试硬化水泥浆体 1 d 矿物相组成。XRD 实验结果如图 3 所示。由图 3 可见, 晶核的加入并没有产生新的产物, 但钙矾石、氢氧化钙(CH)、 C_3S 和 C_2S 等的相对含量发生了明显的变化。在水化早期 CH 是主要的水化产物之一, 在 XRD 谱上 CH 的特征峰位置为 $2\theta=18^\circ$ 附近, 对各衍

射峰相对数值进行分析可知, 硬化水泥浆体水化产物组成中 CH 含量由大到小依次为 C-S-H/Unmodified、C-S-H/PCE-1、C-S-H/PCE-2、空白组。

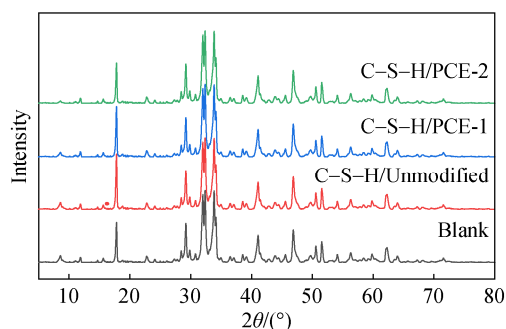


图 3 1 d 硬化水泥浆体 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of hardened cement paste at 1 d

为了定量分析硬化水泥浆体 1 d 的相组成, 采用热重分析对硬化水泥浆体进行了测试, 测试结果如图 4 所示。通常 200°C 以下的质量损失被认为是 C-(A)-S-H 凝胶和钙矾石的分解, $370\sim 480^\circ\text{C}$ 之间的是 CH 的分解峰, $510\sim 730^\circ\text{C}$ 之间的弥散峰是碳酸钙的分解峰, 这主要是 CH 的碳化所致。由图 4 可知, C-S-H 晶核明显增加了水化产物中 CH 的含量, 计算结果如表 3 所示, 空白对照组 CH 的质量分数为 12.29%, 加入 C-S-H/Unmodified 晶核、C-S-H/PCE-1 晶核和 C-S-H/PCE-2 晶核的 1 d 硬化水泥浆体中 CH 的质量分数分别为 18.65%、17.00% 和 15.90%, 这与抗压强度和 XRD 数据表现出较好的对应关系。对硬化水泥浆体的相组成进行分析表明, C-S-H 晶核的引入导致硬化水泥浆体力学性能的差异主要来源于各物相的相对组成差距, 硬化水泥浆体的力学性能与水化程度呈现明显相关性。

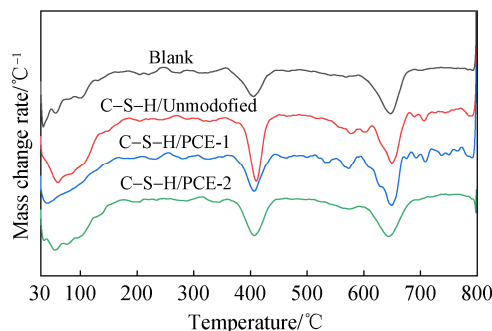


图 4 1 d 硬化水泥浆体 DTG 曲线

Fig. 4 DTG curves of hardened cement paste at 1 d

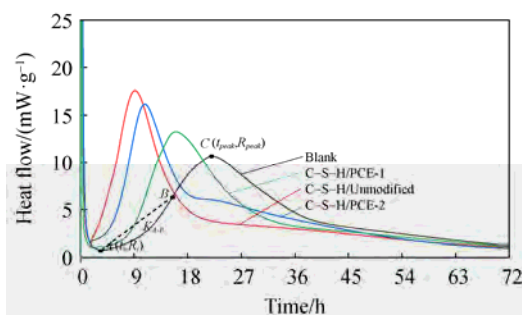
3.4 水化放热曲线

水化放热速率曲线用来描述水泥基材料在不同龄期的水化情况, 晶核对水泥净浆水化放热速率曲

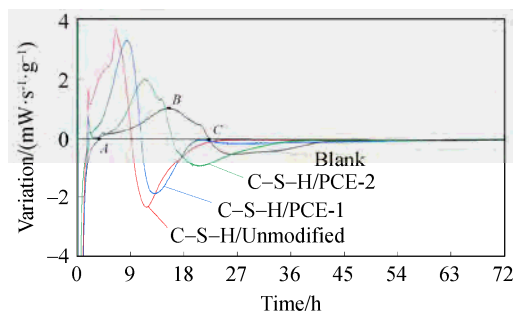
线影响如图 5 所示。由图 5 可以看出: 3 种 C-S-H 晶核使得水化放热速率曲线产生了不同程度的前移, 水化放热速率峰值增加。为了更具体地分析晶核在水化动力学的影响, 从水泥水化放热速率曲线中提取了参数: t_i 、 R_i 、 K_{A-B} 、 t_{peak} 、 R_{peak} , 其中: t_i 表示到诱导期结束点(A)经过的时间; t_{peak} 表示在最大水化放热速率点(C)与最大水化加速率点 B(水化放热速率曲线上 A 和 C 之间的拐点)经过的时间; R_i 表示诱导期的水化放热速率; R_{peak} 表示加速期内最大水化放热速率; A 和 B 之间放热曲线上的割线斜率定义为 K_{A-B} , 表示加速期早期水化速率的加速速率, 具体的结果如表 4 所示。

表 3 1 d 硬化水泥净浆的质量损失
Table 3 Mass lose of hardened cement paste at 1 d

Temperature	Blank	C-S-H/ Unmodified	C-S-H/ PCE-1	C-S-H/ PCE-2
<200 °C	4.08	6.46	5.80	4.91
370-480 °C	1.59	2.70	2.33	2.16
510-730 °C	3.42	4.49	4.41	3.93



(a) Cement hydration exothermic rate curves



(b) Derivative curves of hydration exothermic rate

图 5 晶核对水泥净浆水化放热速率曲线影响

Fig. 5 Effect of crystal seedson heat release rate curves on cement paste

关于诱导期结束点 A(加速期开始点)的触发一直存在争论, 诱导期的长度取决于各种离子达到过饱和状态所需的时间。由表 4 可知, 加入 C-S-H 晶核能大幅缩短诱导期时间 t_i 。诱导期结束后, 水泥水化进入快速成核和生长过程, 其特征是放热率突

然升高, 最大反应速率达到峰值 R_{peak} , 由于成核过程是非均匀成核, 因此成核和生长过程的反应速率与提供水化产物生长的表面成正比^[23]。由表 4 可知, C-S-H/Unmodified 晶核 t_{peak} 最小且 R_{peak} 最大, 其次是 C-S-H/PCE-1 晶核, 最后是 C-S-H/PCE-2 晶核, 这表明在加速期内, 晶核提供给水化产物结晶生长的有效表面积从多到少为: C-S-H/Unmodified 晶核、C-S-H/PCE-1 晶核、C-S-H/PCE-2 晶核。此外标定曲线中提取的斜率 K_{A-B} 可以表示水化产物的表面生长速率, 可知 PCE 表面改性明显抑制了 C-S-H 晶核表面水化产物的生长速率, 且 PCE-2 较 PCE-1 的抑制作用更加显著。

表 4 水化放热速率曲线参数

Table 4 Parameters related to the hydration exothermic rate curves

Groups	t_i/h	R_i	t_{peak}	R_{peak}	K_{A-B}
Blank	4.08	0.789	22.07	10.639	0.502
C-S-H/untreated	1.83	1.769	9.18	17.596	2.056
C-S-H/PCE-1	1.88	1.782	10.81	16.171	1.502
C-S-H/PCE-2	1.95	1.141	16.01	13.254	0.678

3.5 接触角

采用接触角间接测试了 PCE 表面改性对 C-S-H 晶核表面 Gibbs 自由能的变化情况。图 6 给出了 3 种晶核的表面接触角。由图 6 可知, 相较于 C-S-H/Unmodified 晶核, PCE 表面改性使得 C-S-H 晶核表面接触角出现了一定幅度的增加, PCE 改变了 C-S-H 晶核表面 Gibbs 自由能。通常认为 C-S-H 晶核由于其表面化学组成与水泥水化产物类似, 水化产物能在 C-S-H 晶核表面外延生长, 因此表现出良好的配伍性^[13]。而接触角试验表明 PCE 改性改变了 C-S-H 晶核表面吉布斯自由能, 造成了沉积相(水化产物)在衬底材料(晶核)表面的晶格失配, 从而抑制了沉积相在衬底材料表面的外延生长。这说明当采用 PCE 去改性或者分散 C-S-H 晶核时, 获得 C-S-H/PCE 晶核不具有完美配伍特点。对于 2 种 C-S-H/PCE 晶核接触角相当, 但对水化进程表现仍然存在较大的差距, 因此除了表面 Gibbs 自由能的影响, 还需要对水化过程进一步研究。

3.6 吸附平衡常数

为了研究 2 种 PCE 表面改性 C-S-H 晶核对水泥净浆水化进程影响, 分别测试了 294 g 水泥颗粒和 6 g C-S-H/Unmodified 晶核在 150 g 不同 PCE 浓度的水溶液中的吸附量曲线, 结果如图 7 所示。图 7 中 2 种 PCE 在 C-S-H/Unmodified 晶核表面的吸附量

要高出水泥颗粒表面两个数量级,这主要是由于 C-S-H/Unmodified 晶核粒径要远小于水泥颗粒,因此能提供的比表面积远大于水泥颗粒。PCE-2 在水泥颗粒表面的吸附量略高于 PCE-1,在 C-S-H/Unmodified 晶核表面的吸附量远高于 PCE-1,这主要是由于 PCE 的分子结构决定,相较于 PCE-1,分子结构中含有硅烷基团 PCE-2 在 C-S-H/Unmodified 晶核表面更容易吸附。

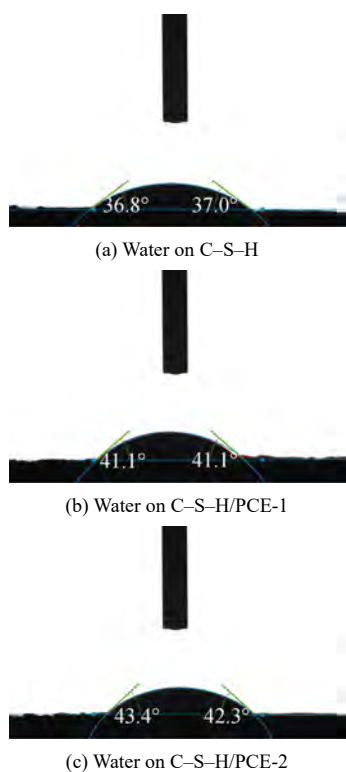


图 6 去离子水在晶核表面接触角

Fig. 6 Contact angle of deionized water on the surface of C-S-H seeds

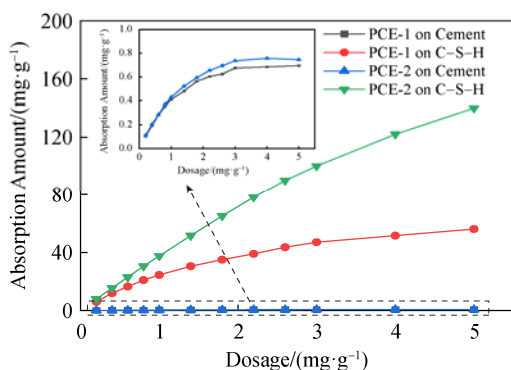


图 7 PCE 在水泥颗粒表面和 C-S-H 晶核表面吸附量

Fig. 7 Absorption amount of PCE on cement surface and C-S-H seeds surface

为了进一步研究 PCE 在颗粒表面的吸附,将吸附量数据转换成不同平衡浓度时 PCE 的吸附量,结

果如图 8 所示。通常认为 PCE 在颗粒表面的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型^[29],该等温吸附曲线如式(1):

$$\frac{[\text{PCE}]_{\text{Sol}}}{[\text{PCE}]_{\text{Ads}}} = \frac{1}{A_s \cdot k} + \frac{1}{A_s} \cdot [\text{PCE}]_{\text{Sol}} \quad (1)$$

其中: $[\text{PCE}]_{\text{Sol}}$ 表示平衡时溶液中的 PCE 浓度; $[\text{PCE}]_{\text{Ads}}$ 表示平衡时固体表面的 PCE 浓度(换算成溶液中的 PCE 浓度); A_s 表示吸附饱和点 PCE 的最大吸附量; k 表示吸附平衡常数。

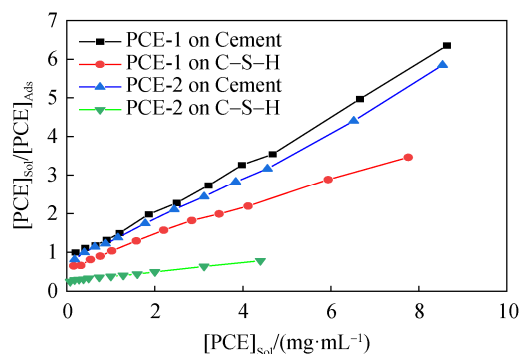


图 8 平衡浓度对 PCE 吸附量影响

Fig. 8 Effect of equilibrium concentration on PCE adsorption

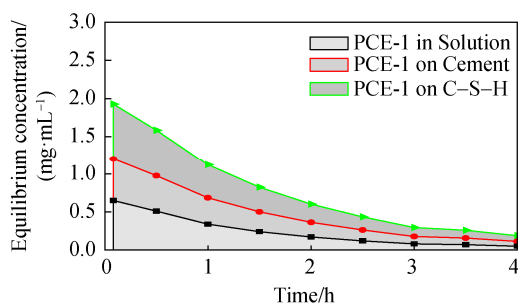
对图 8 数据进行线性拟合可以获得 PCE 在颗粒表面吸附的相关参数,拟合结果如表 5 所示。可知在水泥颗粒表面 2 种 PCE 的最大吸附量相差不大, PCE-2 在 C-S-H/Unmodified 晶核表面的最大吸附量远大于 PCE-1。对比 PCE 在水泥颗粒表面和 C-S-H/Unmodified 颗粒表面的最大吸附量可知,尽管 C-S-H/Unmodified 晶核的质量分数只有 2%,其表面 PCE 最大吸附量明显要高于 98% 质量分数的水泥颗粒。当体系确定后,吸附平衡常数 k 只与温度相关,反应了溶液中 PCE 在固相表面的亲和力。由表 5 可知,相较于 C-S-H/Unmodified 晶核, PCE-1 在水泥颗粒表面展现出了更强的亲和力,而 PCE-2 在水泥颗粒表面的亲和力要低于其在 C-S-H/Unmodified 晶核表面亲和力。

由于 C-S-H/PCE 晶核与水热合成的 C-S-H/Unmodified 晶核粒径相差不大,因此在后续的分析中不考虑这种晶核尺寸带来的吸附量差距。为了进一步研究水泥净浆水化进程中 PCE 的吸附平衡情况,测试了在不同水化龄期溶液中 PCE 浓度,并根据表 5 的拟合结果计算了在 2 种固相颗粒表面的吸附量(转换成溶液中的浓度),结果如图 9 所示。由图 9 可见,加入 C-S-H/PCE 晶核的水泥净浆中初始 PCE 总浓度为 2 mg/mL,此时没有考虑在初始搅拌过程中 PCE 的消耗量。随着水化龄期的延

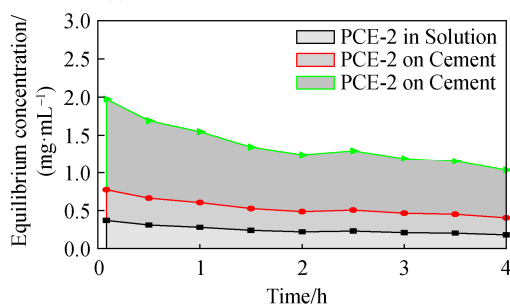
长, 可以看到体系中 PCE 的总含量呈现明显的降低趋势, 这主要是由于不断生成的水化产物增加了供 PCE 吸附的新位点和部分 PCE 被水化产物包埋。

表 5 PCE 在固相表面的吸附参数(Langmuir 模型)
Table 5 Adsorption parameters of PCE on solid surface (Langmuir model)

Groups	R^2	Intercept	Slope	$A_s/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	$k/(\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1})$
PCE-1 on Cement	0.999	0.76635	0.63089	1.5851	0.8232
PCE-1 on C-S-H	0.997	0.64987	0.37461	2.6694	0.5765
PCE-2 on Cement	0.998	0.69500	0.58001	1.7241	0.8346
PCE-2 on C-S-H	0.998	0.26353	0.11894	3.7946	1.0001



(a) PCE-1 in solution and solid surface



(b) PCE-2 in solution and solid surface

图 9 PCE 在溶液和固相表面的分布

Fig. 9 Distribution of PCE in solution and solid surface

对比 PCE 在溶液和 2 种固相表面的分布情况可知, 在反应初始阶段, PCE-1 已经从 C-S-H/PCE-1 晶核表面大量解吸附, 向溶液和水泥颗粒表面转移, 而 PCE-2 从 C-S-H/PCE-2 晶核表面解吸附较少。随着水化龄期的增加, PCE-1 从 C-S-H/PCE-1 晶核表面持续解吸附, 同时伴随着液相和水泥颗粒表面吸附 PCE-1 的持续降低; 与之不同的是, PCE-2 从 C-S-H/PCE-2 晶核表面解吸附速率缓慢, 且溶液中和水泥颗粒表面 PCE-2 也维持较高浓度。结合 2 种 C-S-H/PCE 晶核对水泥水化进程的影响, 可知 PCE 在 C-S-H/PCE 晶核表面的吸附和解吸附过程是 C-S-H/PCE 晶核对水化进程促进的关键因素。

3.7 晶核作用模型

为了更直观的理解 PCE 改性 C-S-H 晶核对水泥材料的水化进程的影响, 图 10 给出了作用过程示意图。可知当不采用 PCE 对 C-S-H 晶核表面改性时, C-S-H 晶核的添加, 引入了大量的结晶成核位点, 大幅度促进早期水化的非均质成核过程, 对水泥水化进程具有明显的促进作用。当采用 PCE 对 C-S-H 晶核表面改性时, PCE 在 C-S-H 晶核表面的吸附作用, 改变了 C-S-H 晶核表面 Gibbs 自由能, 造成了沉积相(水化产物)在衬底材料(晶核)表面的晶格失配, 从而抑制了沉积相在衬底材料表面的外延生长。PCE 在水泥颗粒、C-S-H 晶核和溶液中存在动态平衡, 随着龄期的延长, PCE 逐渐从 C-S-H 晶核表面解吸附, 并向溶液和水泥颗粒表面转移, 同时暴露出能够有利于水化产物结晶成核位点, 促进水泥水化过程正向进行。这种 PCE 改性 C-S-H 晶核对水泥水化进程的促进作用, 很大程度取决于 PCE 的分子结构(如 PCE-1 和 PCE-2)。如果 PCE 在 C-S-H 晶核表面具有更高的亲和力, 在水化进程中保持相对较低的 PCE 解吸附程度, 因此暴露的有效结晶成核位点较少, 不利于对水泥水化进程的促进。

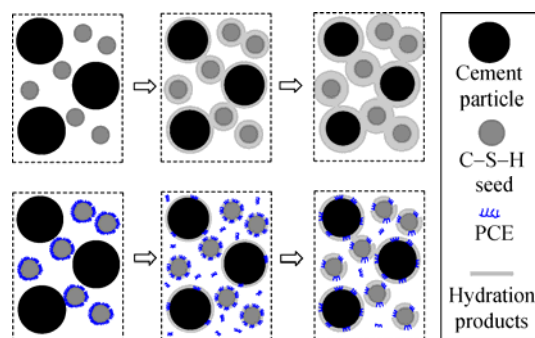


图 10 晶核对水泥水化促进作用机理

Fig. 10 Mechanism of promoting hydration of cement by C-S-H seeds

4 结论

1) 采用不同合成方法制备的 C-S-H 晶核对水泥水化进程的促进作用不同, PCE 表面改性 C-S-H 晶核明显降低了 C-S-H 晶核的水化促进作用, 且硅烷基减水剂(PCE-2)相较于丙烯酸类减水剂(PCE-1)对 C-S-H 晶核的水化促进作用降低更加显著。

2) 采用 PCE 改性或者分散获得 C-S-H/PCE 晶核与水泥水化产物之间不具备完美配伍的特征, PCE 对 C-S-H 晶核表面改性后, C-S-H 晶核表面吉布斯自由能改变, 造成了沉积相(水化产物)在衬底材料(晶核)表面的晶格失配, 从而抑制了沉积相

在衬底材料表面的外延生长。

3) PCE 改性 C–S–H 晶核对水泥水化进程的影响取决于 PCE 的分子结构, PCE 在 C–S–H 晶核表面亲和力越强, 水化进程中 PCE 解吸附程度越低, 暴露的有效结晶成核位点越少, 对水泥水化进程的促进效果越差。

参考文献:

- [1] FENNELL P, DRIVER J, BATAILLE C, et al. Going net zero for cement and steel[J]. *Nature*, 2022, 603(3): 574–577.
- [2] 阎培渝, 张增起. 复合胶凝材料的水化硬化机理[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(8): 1066–1072.
YAN Peiyu, ZHANG Zengqi. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(8): 1066–1072.
- [3] 时宇, 朱金华, 和德亮, 等. 矿物掺合料对混凝土力学性能与开裂趋势的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(11): 1605–1610.
SHI Yu, ZHU Jinhua, HE Deliang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(11): 1605–1610.
- [4] 贺炯煌, 马昆林, 龙广成, 等. 蒸汽养护过程中混凝土力学性能的演变[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(11): 1584–1592.
HE Jiongguang, MA Kunlin, LONG Guangcheng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(11): 1584–1592.
- [5] 张丰, 白银, 蔡跃波, 等. 5℃时掺低温早强剂水泥的早期水化及微观结构[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(2): 211–221.
ZHANG Feng, BAI Yin, CAI Yuebo, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(2): 211–221.
- [6] MENDOZA REALES O A, ARIAS JARAMILLO Y P, OCHOA BOTERO J C, et al. Influence of MWCNT/surfactant dispersions on the rheology of Portland cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 107: 101–109.
- [7] LI J Q, ZHENG Q. The first experimental evidence for improved nanomechanical properties of calcium silicate hydrate by polycarboxylate ether and grapheneoxide[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 156: 106787.
- [8] QUERCIA G, HÜSKEN G, BROUWERS H J H. Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(2): 344–357.
- [9] LUCAS S S, FERREIRA V M, BARROSO DE AGUIAR J L. Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars—influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalyticactivity[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 43: 112–120.
- [10] HWANG S, OZBAKKALOGLU T, SALEEM KAZMI S M, et al. Influence of off-spec fly ash and surfactant-coated nano-iron-oxide on the fresh and hardened properties of cement pastes: An exploratory study[J]. *J Build Eng*, 2022, 48: 103976.
- [11] KAWASHIMA S, WANG K J, FERRON R D, et al. A review of the effect of nanoclays on the fresh and hardened properties of cement-based materials[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 147: 106502.
- [12] THOMAS J, JENNINGS H, CHEN J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(11): 4327–4334.
- [13] KONG D Y, HUANG S L, CORR D, et al. Whether do nano-particles act as nucleation sites for C–S–H gel growth during cement hydration?[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 87: 98–109.
- [14] 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: 73–78.
- [15] 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.
KONG Xiangming, LU Zichen, ZHANG Chaoyang. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(2): 274–281.
- [16] SUN J F, SHI H, QIAN BB, et al. Effects of synthetic C–S–H/PCE nanocomposites on early cement hydration[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 140: 282–292.
- [17] XU C, LI H X, YANG X J. Effect and characterization of the nucleation C–S–H seed on the reactivity of granulated blast furnace slag powder[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 238: 117726.
- [18] SUN J F, DONG H N, WU JJ, et al. Properties evolution of cement-metakaolin system with C–S–H/PCE nanocomposites[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 282: 122707.
- [19] KANCHANASON V, PLANK J. Role of pH on the structure, composition and morphology of C–S–H–PCE nanocomposites and their effect on early strength development of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 102: 90–98.
- [20] WANG F, KONG X M, JIANG L F, et al. The acceleration mechanism of nano-C–S–H particles on OPC hydration[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 249(8): 118734.
- [21] WANG J, LIAO J X, KONG X M, et al. Characterization of the nanoparticles formed in aqueous phase of hydrating cement pastes in the presence of PCEs[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 165: 107087.
- [22] SURANENI P, FLATT R J. Use of micro-reactors to obtain new insights into the factors influencing tricalcium silicate dissolution[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 208–215.
- [23] ZHANG Y R, KONG X M, LU Z B, et al. Effects of the charge characteristics of polycarboxylatesuperplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 67: 184–196.
- [24] WANG J, YIN J H, KONG X M. Influences of PCE superplasticizers with varied architectures on the formation and morphology of calcium hydroxide crystals[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 152: 106670.
- [25] PLANK J, SCHÖNLEIN M, KANCHANASON V. Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C–S–H) in the presence of polycarboxylatesuperplasticizers[J]. *J Organomet Chem*, 2018, 869: 227–232.
- [26] 王学川, 钱珊珊, 王子明, 等. 硅烷减水剂对水化硅酸钙晶核粒径调控[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(11): 2818–2825.
WANG Xuechuan, QIAN Shanshan, WANG Ziming, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(11): 2818–2825.
- [27] 刘新, 冯攀, 沈叙言, 等. 水泥水化产物: 水化硅酸钙(C–S–H)的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(9): 9157–9167.
LIU Xin, FENG Pan, SHEN Xuyan, et al. *Mater Rev (in Chinese)*, 2021, 35(9): 9157–9167.
- [28] SUN Z P, YANG H J, SHUI LL, et al. Preparation of polycarboxylate-based grinding aid and its influence on cement properties under laboratory condition[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 127: 363–368.
- [29] PLANK J, SACHSENHAUSER B, DE REESE J. Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers[J]. *Cem Concr Res*, 2009, 40(5): 699–709.