

分散纳米硅酸钙晶核对矿物掺合料早期火山灰反应活性调控机理

缪剑雄¹, 李 炜², 徐文琪², 王荣杰², 洪锦祥³

(1. 新加坡国立大学土木与环境工程学院, 新加坡 117576; 2. 扬州大学土木与交通学院, 中国 江苏 扬州 225127;
3. 重大基础设施工程材料全国重点实验室, 江苏苏博特新材料股份有限公司, 中国 南京 211103)

摘 要: 为了加快粉煤灰(FA)与偏高岭土(MK)等矿物掺合料的早期火山灰反应进程, 采用分散纳米硅酸钙晶核(C-S-H-PCE)调控其在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的火山灰反应活性。通过电导率、电感耦合等离子体-发射光谱(ICP-OES)及 pH 值探究矿物掺合料的离子溶出过程; 通过化学结合水、傅里叶变换红外光谱(FTIR)及氮吸附(BET)研究矿物掺合料的火山灰反应产物; 通过抗压强度反映纳米 C-S-H-PCE 对水泥水化和矿物掺合料火山灰反应的调控效果, 并揭示火山灰反应活性的调控机理。随着纳米 C-S-H-PCE 的增加, MK 和 FA 体系的电导率和 pH 值均随时间延长而快速下降, Si—O 和 Al—O 键加快断裂; 反应 24 h 后对应的化学结合水含量逐渐增加; 硅氧四面体的聚合度不断提高; 试样的氮气吸附量、比表面积及抗压强度逐渐增大。上述结果说明纳米 C-S-H-PCE 加速了矿物掺合料的离子溶出和火山灰反应产物的形成。其调控矿物掺合料火山灰反应活性的机理为: 纳米 C-S-H-PCE 降低了水化硅酸钙(C-S-H)凝胶成核位垒, 促进了矿物掺合料溶出的离子在纳米 C-S-H-PCE 表面成核结晶, 快速形成水化产物, 并进一步促进了矿物掺合料的离子溶出, 从而提高了矿物掺合料的早期火山灰反应活性。

关键词: 矿物掺合料; 火山灰活性; 纳米硅酸钙晶核

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)08-2730-13

网络出版时间: 2026-06-03



传统的硅酸盐水泥熟料生产过程要消耗大量的黏土、石灰石等不可再生资源^[1]; 石灰石在高温条件下分解产生大量的 CO_2 , 与此同时, 原料的分解和熟料的形成都需要消耗大量的煤炭等化学能源, 上述 2 个方面导致水泥生产造成了大量的碳排放^[2-3]。据统计, 每吨硅酸盐水泥熟料产生 0.8~0.9 t 的 CO_2 排放, 2020 年中国水泥生产产生的碳排放量约占全国总碳排放量的 14.3%, 水泥行业面临较大的减碳压力^[4-5]。因此, 减少水泥熟料用量, 对于降低碳排放量具有积极的促进作用^[6]。

2024 年 5 月, 中华人民共和国国家发展和改革委员会等五部门联合发布《水泥行业节能降碳专项行动计划》, 明确在水泥熟料生产中提高工业固废原料掺量比例, 达到降低水泥熟料用量的目的。与此同时, 中国每年产生大量的工业固体废弃物, 其中有相当一部分是可以在水泥基材料中使用的火山灰材料。作为一种硅铝质的辅助胶凝材料, 火山灰

材料能够与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应形成水化产物^[7-9], 进而减少水泥用量, 改善微结构, 提升硬化水泥浆体的长期力学性能与耐久性^[10-12]。然而, 由于矿物掺合料的早期火山灰反应活性相对较低, 取代部分水泥熟料导致早期水化产物的形成受到抑制, 阻碍水泥浆体早期微结构的形成和性能发展^[13-14], 制约了矿物掺合料在水泥基材料中的应用。因此, 对矿物掺合料的早期火山灰反应活性进行调控, 加速矿物掺合料早期火山灰反应进程, 促进水泥-矿物掺合料浆体早期微结构的形成与演变, 对于减少水泥熟料用量、实现矿物掺合料在水泥基材料中的高效利用, 助力“碳达峰、碳中和”的中国国家战略具有重要意义^[15]。

矿物掺合料发生火山灰反应的本质是 Si—O 和 Al—O 等化学键在碱性环境下断裂, 并在离子浓度达到一定饱和条件下沉淀形成水化产物的过程, 即矿物掺合料火山灰反应可以归结为离子的溶出-沉

收稿日期: 2025-08-31。 修订日期: 2026-01-05。

基金项目: 国家自然科学基金(52578330); 重大基础设施工程材料全国重点实验室开放基金(2022CEM001)。

第一作者: 缪剑雄(1992), 男, 博士。

通信作者: 洪锦祥(1976), 男, 博士, 教授级高级工程师。

Received date: 2025-08-31. Revised date: 2026-01-05.

First author: MIAO Jianxiong (1992), male, Ph.D.

E-mail: j_miao01@nus.edu.sg

Correspondent author: HONG Jinxiang (1976-), male, Ph.D., Professor-level Senior Engineer.

E-mail: hjxsbt@126.com

淀过程^[16-19]。因此,通过改变矿物掺合料在碱性环境下的早期离子溶出-沉淀过程,可以实现对矿物掺合料早期火山灰反应活性的调控。高温养护、碱激发、细化颗粒粒径等均可以加速矿物掺合料在碱性环境下的离子溶出-沉淀过程,有效提高矿物掺合料的早期火山灰反应活性。然而,这些方法存在如下几个方面的问题:1) 高温养护通常用于生产混凝土制品,且其能耗高、易造成环境污染,同时还会损伤硬化水泥浆体微结构,导致长期性能劣化^[20-21]。2) 高碱环境易与骨料发生碱-骨料反应,引发混凝土膨胀开裂^[22]。3) 细化颗粒粒径,过大的比表面积显著增加浆体的需水量,易导致混凝土工作性下降、泌水离析,加剧混凝土干燥收缩,增加开裂隐患^[23]。基于上述问题,在常温下促进矿物掺合料的离子溶出-沉淀过程、提高矿物掺合料的早期火山灰反应活性,具有重要的工程应用价值和理论研究意义。

矿物掺合料在碱性环境下的离子溶出-沉淀过程与浆体中离子浓度有密切关系:一方面,离子浓度较低时,有利于驱动矿物掺合料的离子溶出,但随着离子浓度及饱和程度的提高,离子溶出过程逐渐受到抑制;另一方面,当离子浓度达到一定饱和程度时,离子沉淀形成水化产物而导致离子浓度降低,驱动离子的进一步溶出,进而促进矿物掺合料火山灰反应的持续进行。基于此,采用分散纳米硅酸钙晶核(C-S-H-PCE)在常温下诱导矿物掺合料中离子溶出并在纳米 C-S-H-PCE 表面加速沉淀,改变浆体中的离子浓度,进而调控矿物掺合料的离子溶出-沉淀过程及火山灰反应进程。

本工作选用偏高岭土(MK)和粉煤灰(FA) 2 种具有显著火山灰活性差异的矿物掺合料作为研究对象,分别采用电导率和 pH 值等手段研究纳米 C-S-H-PCE 对上述 2 种矿物掺合料在饱和 Ca(OH)₂

溶液中离子溶出过程的影响,并通过电感耦合等离子体-发射光谱(ICP-OES)探究溶液中的离子浓度,采用化学滴定确定矿物掺合料在早期火山灰反应过程中的 Ca(OH)₂ 消耗量,通过化学结合水对火山灰反应形成的水化产物进行表征,研究其火山灰反应进程;此外,采用氮吸附(BET)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究纳米 C-S-H-PCE 对水泥-矿物掺合料砂浆水化产物的影响,并揭示纳米 C-S-H-PCE 对矿物掺合料早期火山灰活性的调控机理。

1 实验

1.1 原材料

使用抚顺水泥股份有限公司生产的 P·I 42.5 硅酸盐水泥(基准水泥),偏高岭土由内蒙古超牌新材料股份有限公司生产,Ⅱ级粉煤灰由扬州华运新材料科技有限公司提供。通过 X 射线荧光分析仪(XRF)测定原材料的化学组成(见表 1),水泥物理性能见表 2。偏高岭土和粉煤灰的粒径分布见图 1。

氢氧化钙为分析纯化学试剂,由国药集团化学试剂有限公司生产。采用去离子水进行饱和 Ca(OH)₂ 溶液的悬浮液制备(用于电导率和 pH 值测试),其余实验均采用市政自来水。砂浆制备采用厦门艾思欧标准砂有限公司生产的 ISO 标准砂。减水剂采用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,固含量为 40%,减水率 30%。纳米 C-S-H-PCE 由江苏苏博特新材料股份有限公司生产,采用聚羧酸 PCE 分散改性硅酸钙(C-S-H),固含量为 13%,pH 值为 11.8,平均粒径为 50~100 nm。

1.2 样品制备

采用饱和 Ca(OH)₂ 溶液模拟火山灰反应所需的高碱环境^[24]。将氢氧化钙溶解到去离子水中,制备饱和 Ca(OH)₂ 溶液。分别将偏高岭土、粉煤灰与饱

表 1 不同原料化学组成
Table 1 Chemical compositions of different raw materials

Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅	Loss
Cement	20.78	5.38	3.29	63.46	2.33	3.15	0.26	0.73	0.47	0	0	0.15
Metakaolin	60.92	35.75	0.72	0.16	0	0	0	0	1.83	0.13	0.46	0.03
Fly ash	49.21	29.99	7.79	7.31	1.21	1.20	0	0	2.03	0	0	1.26

w is mass fraction.

表 2 水泥的物理性能
Table 2 Physical properties of cement

Standard consistency/%	Specifical surface area/(m ² ·kg ⁻¹)	Apparent density/(kg·m ⁻³)	Setting time/min		Flexural strength/MPa			Compressive strength/MPa		
			Initial	Final	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
25.8	356	3110	123	186	6.0	7.3	8.5	28.0	36.9	50.8

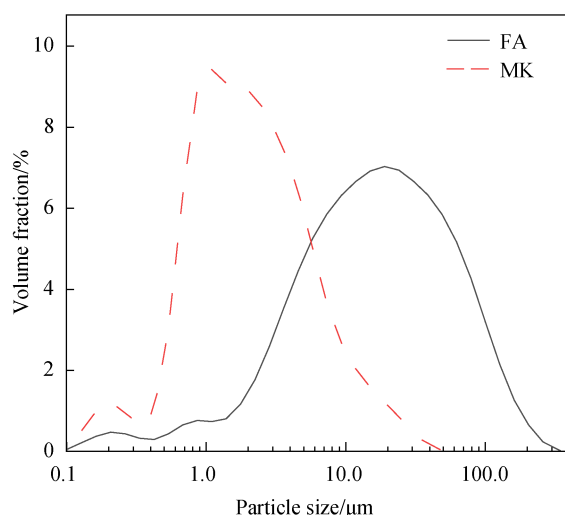


图1 偏高岭土和粉煤灰的粒径分布

Fig. 1 Particle size distributions of metakaolin(MK) and fly ash(FA)

和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液按照 1:50 质量比, 纳米 C-S-H-PCE

按照偏高岭土、粉煤灰的质量比(0%、2%、4%) 在 25 °C 恒温水浴锅中进行持续磁力搅拌制备悬浮液, 用于电导率、ICP-OES、pH 值和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消耗量的化学滴定测试。分别将偏高岭土、粉煤灰与饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液按照 1:1 质量比, 纳米 C-S-H-PCE 按照偏高岭土、粉煤灰的质量比(0%、2%、4%) 在 25 °C 恒温水浴锅中磁力搅拌均匀后制备火山灰反应浆体, 密封放置于 25 °C 恒温水浴锅中到相应龄期, 以此用于化学结合水和比表面积测试。表 3 为制备水泥-矿物掺合料浆体的配合比, 分别采用 10%(质量分数)的偏高岭土和粉煤灰取代水泥, 水胶质量比(W/B)为 0.4, 按照胶凝材料质量的一定比例(0%、2%、4%)掺入纳米 C-S-H-PCE, 通过适量减水剂将砂浆的流动度调整到 180 mm 左右, 将制备好的水泥砂浆倒入 40 mm×40 mm×160 mm 模具内, 在相对湿度不低于 95%、温度(20±2) °C 环境下标准养护 12 h 后脱模, 并继续进行标准养护, 用于抗压强度测试。

表3 水泥-矿物掺合料浆体的配合比

Table 3 Mix proportions of cement-mineral admixture pastes

Sample No.	W/B	Cement/g	Mineral admixture/g	w(Nano C-S-H-PCE)/%	w(Water-reducing admixture)/%
MK-0%	0.40	405	45	0	0.82
MK-2%	0.40	405	45	2	0.58
MK-4%	0.40	405	45	4	0.49
FA-0%	0.40	405	45	0	0.58
FA-2%	0.40	405	45	2	0.44
FA-4%	0.40	405	45	4	0.30

W/B is water to cement quality ratio. w is mass fraction. C-S-H-PCE is calcium silicate crystal nucleus.

1.3 测试与表征

采用瑞士梅特勒-托莱多生产的 S230 电导率仪和型号为 PHS-3C 的上海雷磁酸度计对悬浮液进行电导率和 pH 值测试, 表征纳米 C-S-H-PCE 对不同矿物掺合料(偏高岭土和粉煤灰)分别在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的电导率和 pH 值随时间的变化规律。测试过程中进行持续的磁力搅拌, 电导率数据每 1.5 min 自动采集 1 次直至 1440 min; pH 值前 3 h 每 15 min 记录 1 次, 随后 3 h 每 1 h 记录 1 次, 后续 6 h 每 3 h 记录 1 次, 最后 12 h 每 6 h 记录 1 次, 全程记录至 1440 min。上述电导率和 pH 值实验完成后, 将悬浮液静置一段时间进行固液分离, 吸取一定体积的上层清液, 用 0.1 mol/L 的标准盐酸滴定, 以酚酞作指示剂。缓慢滴定并同时摇晃滴定瓶, 观察到溶液颜色恰好由粉红色变为无色且保持不变

色时, 记录消耗盐酸的体积, 计算矿物掺合料发生火山灰反应消耗的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量分数。此外吸取一定体积的上层清液, 使用孔径为 5 μm 的微孔滤膜进行过滤操作, 以去除溶液中的不溶性颗粒杂质, 采用 ICP-OES 测试离子浓度。

将养护 24 h 的火山灰浆体破碎成小块后放入无水乙醇浸泡, 并多次更换无水乙醇终止水泥水化, 然后将该浆体放入 45 °C 真空干燥箱烘干至恒重, 手工研磨至小于 80 μm 的粉末, 放在 45 °C 真空干燥箱内, 用于化学结合水、红外光谱和比表面积测试。在化学结合水测试之前, 在 105 °C 烘箱中将坩埚烘干至恒重, 称量 3 份约 1.0000 g 的粉末样品分别平铺于坩埚中。将坩埚放置于高温炉内从室温逐渐加热至 1050 °C(升温速率为 5 °C/min)并保持 6 h, 取出坩埚, 并将其在干燥皿中冷却至常温后称量煅烧后

的质量。参照式(1)和式(2)计算化学结合水含量:

$$W_1 = (m_0 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

$$Q = (W_1 - W_0) / (1 - W_0) \quad (2)$$

式中: m_0 为升温前坩埚和粉末样品的总质量(g); m_1 为高温煅烧后坩埚和粉末样品的总质量(g); W_1 为水化后样品的烧失量(%); Q 为化学结合水含量(%); W_0 为水化前粉末样品的烧失量(%).

采用美国 Varian 公司生产的 670-IR 显微红外光谱仪进行 FTIR 测试。采用美国康塔仪器公司生产的 Autosorb IQ3 比表面分析及孔径综合分析仪对样品进行 BET 氮吸附测试, 获得样品的比表面积。砂浆养护至 1 d 龄期后, 参照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》进行抗压强度测试。

2 结果与讨论

2.1 电导率

矿物掺合料 MK 和 FA 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中发生化学键断裂而溶出 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 离子团并逐渐沉淀形成水化产物, 导致体系中的自由离子种类和浓度随火山灰反应的进行而发生复杂的变化。溶液的电导率与离子种类、浓度和离子的迁移通道密切相关, 通过监测体系的电导率随时间的变化, 可以有效表征矿物掺合料在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的离子溶出和水化产物的形成过程, 从而反映矿物掺合料的火山灰活性及反应进程。图 2 为纳米 C-S-H-PCE 作用下 MK 和 FA 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中电导率的经时变化。

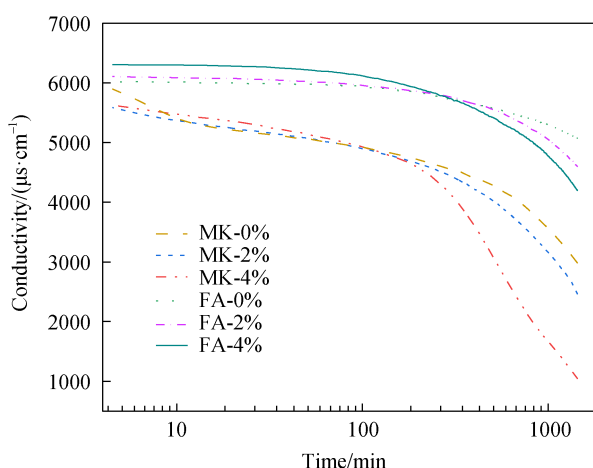


图 2 纳米 C-S-H-PCE 作用下 MK 和 FA 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中电导率的经时变化

Fig. 2 Conductivity variation over time of MK and FA in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution in the presence of nano C-S-H-PCE

从图 2 可以看出, 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中分别加入矿物掺合料 MK 和 FA 后, 体系的电导率均随时间而逐渐下降, 主要原因可以归结为以下几个方面: 1) MK 和 FA 加入饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液后, 其中的 Al—O—Si 和 Si—O—Si 等化学键在 OH^- 作用下开始逐渐断裂, 生成 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$, 并消耗 OH^- , OH^- 浓度的降低是导致体系电导率下降的原因之一; 2) 生成的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 为尺寸较大的离子基团, 相比 OH^- 、 Ca^{2+} 在电场作用下的定向迁移能力弱, 且 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 容易聚合成长链, 并结合 Ca^{2+} 和 OH^- 形成水化产物, 降低了自由 Ca^{2+} 的浓度, 进一步降低体系的电导率; 3) 由于 MK 和 FA 的颗粒尺寸远大于 OH^- 和 Ca^{2+} 的颗粒尺寸, 相当于在离子的迁移通道上形成一定的“屏障”, 阻碍了 OH^- 和 Ca^{2+} 等自由离子的定向迁移, 从而降低了体系的电导率, 图 3 为离子迁移通道示意图。

对比图 2 中 MK 和 FA 体系的电导率变化曲线可见, 随着纳米 C-S-H-PCE 掺量的增加, MK 和 FA 体系的电导率均持续下降, 说明体系内自由离子浓度在逐渐降低, 主要原因在于: 矿物掺合料 MK 和 FA 中的 Al—O—Si 和 Si—O—Si 键在 OH^- 的作用下断裂形成 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$, 纳米 C-S-H-PCE 作为成核位点分散在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中, 降低了 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 聚合形成晶核的成核位垒^[25], 促进了 Ca^{2+} 、 OH^- 、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 优先吸附到纳米 C-S-H-PCE 表面, 并逐渐生长形成 C-(A)-S-H 凝胶, 显著降低了自由离子浓度, 导致体系的电导率持续下降。此外, 由图 2 还可以发现, 与 FA 体系的电导率相比, MK 体系的电导率在纳米 C-S-H-PCE 作用下快速降低, 主要原因可以归结为: 1) MK 中的 Al—O 和 Si—O 含量更高(表 1), 且具有更小的颗粒尺寸和更高的比表面积(图 1), 使得 MK 中对应的 Al—O 、 Si—O 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液接触更充分, 从而在碱性环境下更容易断裂形成更多的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$, 消耗大量的 OH^- , 随着纳米 C-S-H-PCE 掺量的增加, Ca^{2+} 、 OH^- 和 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 在纳米 C-S-H-PCE 表面快速沉淀形成水化产物, 导致体系的自由离子浓度快速下降而降低电导率; 2) 与 FA 相比, MK 的颗粒尺寸更小, 在同等取代量情况下, MK 在体系中拥有更多的颗粒, 从而对 OH^- 和 Ca^{2+} 的离子迁移形成更多阻碍, 导致加入 MK 的早期电导率快速下降。

2.2 pH 值

由于矿物掺合料 MK 和 FA 中 Al—O—Si 和 Si—O—Si 等化学键的断裂过程会消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 从

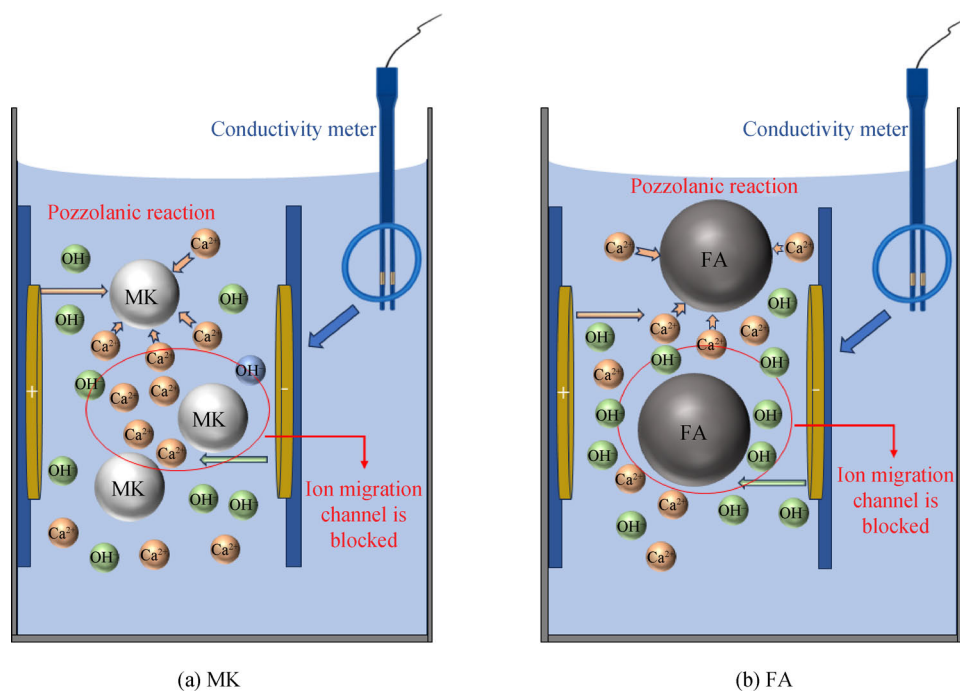


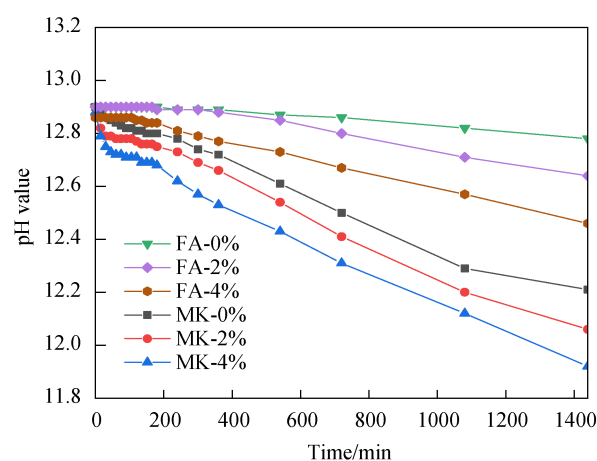
图3 离子迁移通道示意图

Fig. 3 Schematic illustration of ion migration channel

而降低 OH^- 浓度, 导致 pH 值下降。通过监测体系的 pH 值随时间的变化趋势, 可以反映矿物掺合料在碱性环境下离子溶出的快慢, 进而表征矿物掺合料的火山灰反应进程。图 4 为纳米 C-S-H-PCE 作用下 MK 和 FA 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中 pH 值的经时变化, 图 5 为纳米 C-S-H-PCE 作用下 MK 和 FA 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中反应 24 h 后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的消耗量。

由图 4 可见, 将 MK 和 FA 分别加入饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液后, 在不掺入纳米 C-S-H-PCE 的情况下, 体系的 pH 值均随时间的延长而逐渐下降, 且 MK 体系的 pH 值下降幅度明显高于 FA, 表明 OH^- 随矿物掺合料中 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 等化学键在碱性环境下断裂而被逐渐消耗。图 5 结果显示 MK 体系反应 24 h 后消耗的 OH^- 显著高于 FA, 证明 MK 的早期火山灰反应活性高于 FA。随着纳米 C-S-H-PCE 掺量的增加, MK 与 FA 体系的 pH 值均随时间延长而快速下降(图 4), MK 与 FA 体系反应 24 h 后对应的 OH^- 消耗量随着纳米 C-S-H-PCE 掺入而显著增加(图 5), 主要原因在于: 一方面, 矿物掺合料中 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 化学键的断裂消耗 OH^- ; 另一方面, 在纳米 C-S-H-PCE 作用下, 矿物掺合料在碱性环境下溶出的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 与溶液中的 Ca^{2+} 、 OH^- 吸附到纳米 C-S-H-PCE 表面形成水化产物, 进一步消耗 OH^- 而导致 pH 值降低, 即纳米 C-S-H-PCE 可以有效调控矿物掺合料 MK 和 FA 的早期火山灰

反应活性。此外, 由图 4 和图 5 结果可以发现, 与 FA 体系相比, MK 体系在纳米 C-S-H-PCE 作用下 pH 值的下降幅度和对应的 24 h OH^- 消耗量明显增加, 说明纳米 C-S-H-PCE 对 MK 体系早期火山灰活性的调控作用更显著, 主要原因在于: 与 FA 相比, MK 的火山灰反应活性较高, 在碱性环境下可以快速溶出 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$, 并和溶液中的 Ca^{2+} 、 OH^- 优先吸附到纳米 C-S-H-PCE 表面形成水化产物 C-(A)-S-H 凝胶, 进而促进 MK 早期火山灰反应进程。

图4 纳米 C-S-H-PCE 作用下 MK 和 FA 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中 pH 值的经时变化Fig. 4 pH value variation over time of MK and FA in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution in the presence of nano C-S-H-PCE

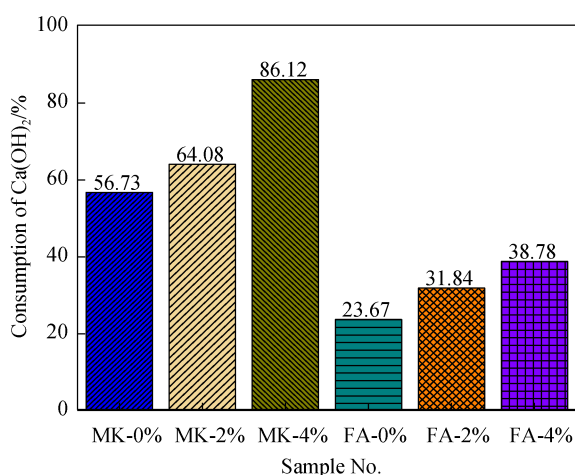


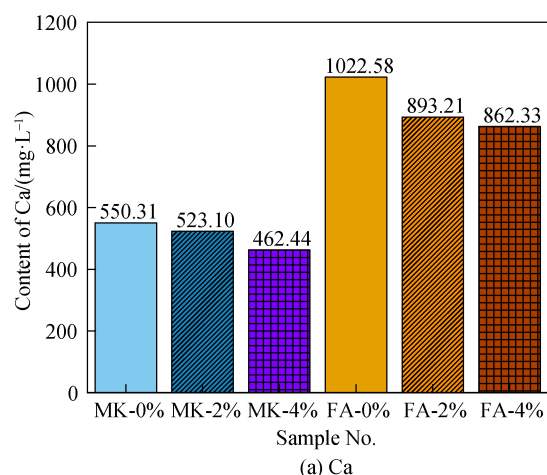
图 5 纳米 C-S-H-PCE 作用下 MK 和 FA 火山灰反应 24 h 后的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消耗量

Fig. 5 Consumption of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ after 24 h pozzolanic reaction of MK and FA in presence of nano C-S-H-PCE

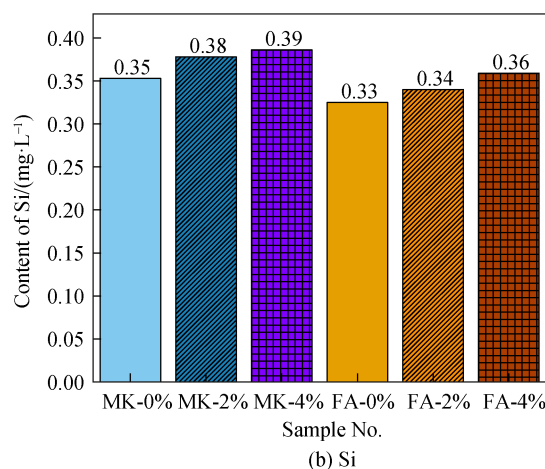
2.3 离子浓度

ICP-OES 用于直接测定溶液中的元素含量, 进而反映溶液中的离子浓度。矿物掺合料 MK 和 FA 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中发生化学键断裂而溶出 $[\text{SiO}_4]^{4-}$, 随着 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 逐渐聚合形成长链, 并结合 Ca^{2+} 和 OH^- 而形成水化产物 C-S-H 凝胶^[26-27]。采用 ICP 测定 Ca 和 Si 元素含量, 分析 Ca^{2+} 及 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 浓度, 进而反映 MK 与 FA 的火山灰反应程度。图 6 为纳米 C-S-H-PCE 作用下 MK 和 FA 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中反应 24 h 后的 Ca 和 Si 含量。

如图 6 所示, 从 Ca 含量的变化可以看出, 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中分别加入矿物掺合料 MK 和 FA, 持续反应 24 h 后, 随着纳米 C-S-H-PCE 掺量的增加, MK 和 FA 体系中的 Ca^{2+} 浓度均呈现持续下降趋势, 表明纳米 C-S-H-PCE 的掺入促使矿物掺合料 MK 和 FA 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中持续消耗 OH^- (图 5), 并结合 Ca^{2+} 形成水化产物, 导致悬浮液中 Ca^{2+} 浓度和 pH 值持续下降 (图 4); 且 MK 体系中的 Ca^{2+} 含量显著低于 FA 体系, 说明 MK 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中快速溶出 $[\text{SiO}_4]^{4-}$, 并消耗更多 Ca^{2+} 和 OH^- , 形成更多水化产物, 表现出更高的火山灰反应活性。此外, 从 Si 含量的变化可以看出, MK 和 FA 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的含量均随纳米 C-S-H-PCE 掺量的增加而逐渐增加, 说明纳米 C-S-H-PCE 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中促使矿物掺合料 MK 和 FA 中的 Si—O 键持续断裂, 使得溶液中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 含量持续增加; MK 体系中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 含量高于 FA 体系, 说明 MK 体系中的 Si—O 键在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中



(a) Ca



(b) Si

图 6 纳米 C-S-H-PCE 作用下 MK 和 FA 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中火山灰反应 24 h 后的 Ca 和 Si 含量

Fig. 6 Contents of Ca and Si after 24 h pozzolanic reaction of MK and FA in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution in the presence of nano C-S-H-PCE

更容易断裂而溶出更多 $[\text{SiO}_4]^{4-}$, 有利于聚合成硅氧四面体长链, 并结合更多的 Ca^{2+} 和 OH^- , 从而表现为更高的火山灰反应活性。上述结果进一步佐证了电导率和 pH 值的变化规律。

2.4 化学结合水

矿物掺合料中的 Al—O—Si 和 Si—O—Si 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中逐渐断裂, 并结合水而形成 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$, 这部分水通常以结晶水的形式存在, 参与水化产物微结构的形成, 也称之为化学结合水, 与水化产物的形成密切相关。因此, 化学结合水可以表征矿物掺合料发生火山灰反应形成的水化产物量, 从而反映矿物掺合料的火山灰反应程度。图 7 为纳米 C-S-H-PCE 分别对 MK 和 FA 火山灰反应 24 h 后水化产物化学结合水含量的影响。

由图 7 可见: 1) 在不掺入纳米 C-S-H-PCE 的情况下, MK 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中发生火山灰反应 24 h

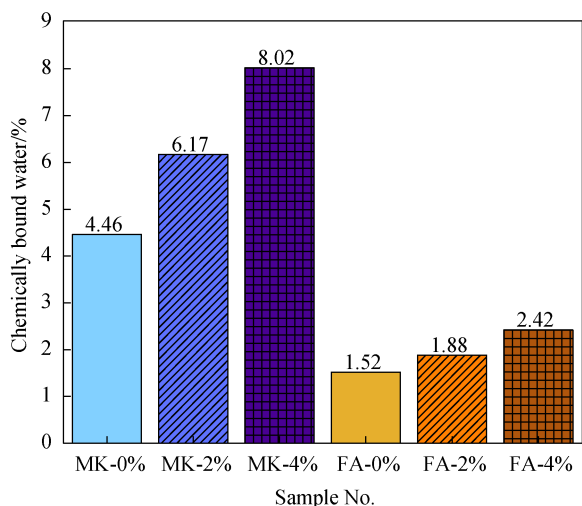


图7 纳米 C-S-H-PCE 对火山灰反应 24 h 后水化产物化学结合水含量的影响

Fig. 7 Effect of nano C-S-H-PCE on the chemically bound water content of hydration products after 24 h of pozzolanic reaction

后的水化产物化学结合水含量均显著高于 FA 体系

发生火山灰反应产生的化学结合水含量,即 MK 体系形成更多的水化产物,进一步验证了 MK 具有更高的火山灰反应活性;2) 随着纳米 C-S-H-PCE 掺量的增加, MK 体系和 FA 体系对应的化学结合水含量均逐渐增加,且 MK 体系对应化学结合水含量明显高于 FA 体系对应的化学结合水含量,说明纳米 C-S-H-PCE 可以有效调控矿物掺合料 MK 和 FA 的火山灰反应活性,且对高活性的 MK 的火山灰反应活性的调控作用更明显。

2.5 硅氧四面体聚合度

矿物掺合料 MK 和 FA 中的 Si—O—Si 和 Al—O—Si 键在 OH⁻ 的作用下断裂形成 [SiO₄]⁴⁻ 和 [AlO₄]⁵⁻, 并逐渐聚合形成 C-(A)-S-H 凝胶, 其微结构与硅氧四面体聚合度密切相关。通过 FTIR 研究纳米 C-S-H-PCE 对 MK 和 FA 在饱和 Ca(OH)₂ 溶液中硅氧四面体聚合程度的影响, 表征纳米 C-S-H-PCE 作用下矿物掺合料的火山灰反应进程。图 8 为不同掺量纳米 C-S-H-PCE 作用下 MK、FA 浆体 24 h 龄期的 FTIR 谱。

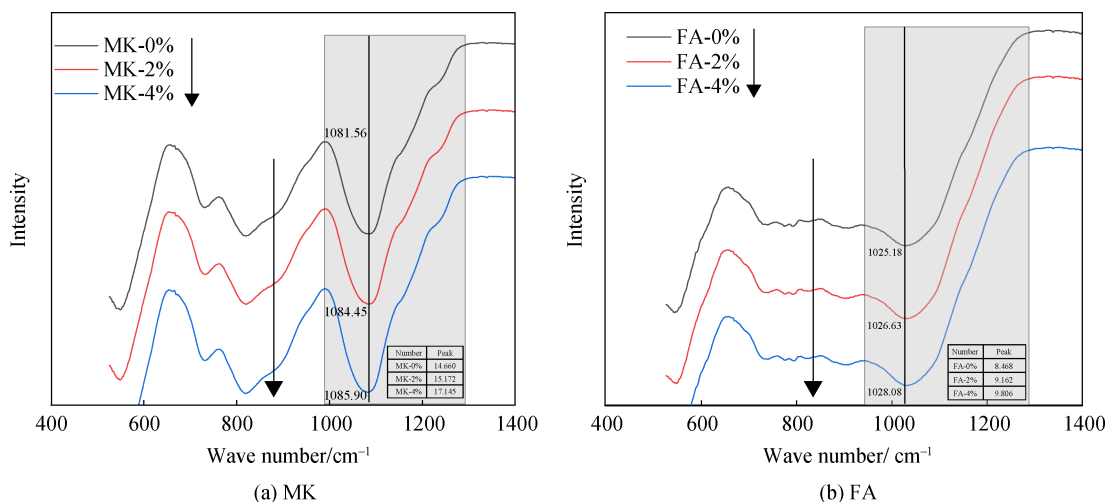


图8 不同掺量纳米 C-S-H-PCE 作用下 MK、FA 浆体 24 h 龄期的 FTIR 谱

Fig. 8 FTIR spectra of MK and FA pastes at 24 h with different dosages of nano C-S-H-PCE

由图 8 可见, 在 940~1290 cm⁻¹ 波数范围内的振动峰主要源于 Si—O 键的不对称伸缩振动与弯曲振动^[28–30], MK 与 FA 浆体中 Si—O 键伸缩振动峰均随纳米 C-S-H-PCE 掺量增加而向高波数偏移, 表明 Si—O 键逐渐聚合为 Si—O—Si 键。具体而言, 随纳米 C-S-H-PCE 掺量从 0 增加到 4%, MK 体系对应的波数从 1081.56 cm⁻¹ 增加到 1085.90 cm⁻¹, FA 体系则从 1025.18 cm⁻¹ 升至 1028.08 cm⁻¹。通过 Omnic 软件对 Si—O 键伸缩振动峰进行半定量分析发现, 当纳米 C-S-H-PCE 掺量由 0 增至 4% 时, MK 浆体

对应峰的积分面积分别为 14.660、15.172、17.145, FA 浆体则为 8.468、9.162、9.806。Si—O 键伸缩振动峰向高波数偏移以及峰面积的增加表明浆体中的硅氧四面体聚合度显著提高, 逐渐形成硅氧四面体长链^[31]。由此推断, 随纳米 C-S-H-PCE 的掺入, 矿物掺合料 MK、FA 在饱和 Ca(OH)₂ 溶液中硅氧四面体的聚合度均不断提高, 促进 C-S-H 凝胶长链的形成, 即纳米 C-S-H-PCE 提高了 MK、FA 的火山灰反应活性; 与 FA 体系相比, MK 体系对应的 Si—O 键伸缩振动峰波数和积分面积更高, 进一步说明纳

米 C-S-H-PCE 对 MK 体系的火山灰反应活性的调控作用更显著。

2.6 C-S-H 凝胶孔结构及比表面积

水化产物 C-(A)-S-H 凝胶的生成过程伴随孔隙结构的动态演变, 初期水化产物的堆积形成介孔 (10~50 nm), 随着凝胶的生长, 这些介孔逐步向微孔 (2~10 nm) 演变, 对应的比表面积远大于其他水化产物^[32]。因此, 通过 BET 氮吸附分析测量不同相对

压力 (p/p_0) 下样品对 N_2 的吸附-脱附行为, 可探究不同纳米 C-S-H-PCE 掺量对火山灰反应 24 h 后 FA、MK 浆体的凝胶孔结构及反应进程的影响。图 9 为不同掺量纳米 C-S-H-PCE 下的 MK、FA 浆体的等温吸附、脱附曲线, 图 10 为纳米 C-S-H-PCE 对掺合料发生火山灰反应 24 h 后产物比表面积的影响, 图 11 为纳米 C-S-H-PCE 对掺合料发生火山灰反应 24 h 后累积凝胶孔体积的影响。

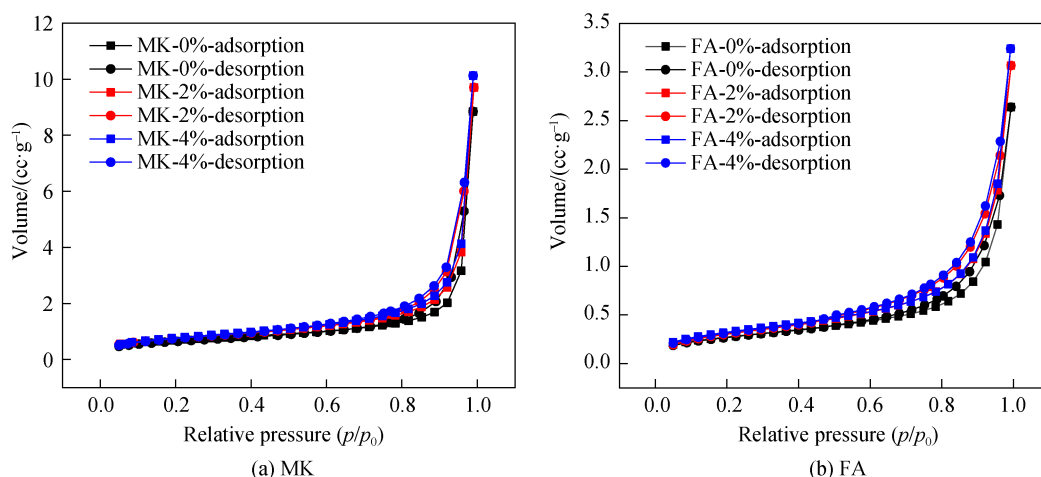


图 9 不同掺量纳米 C-S-H-PCE 下的 MK、FA 浆体的等温吸附、脱附曲线

Fig. 9 Isothermal adsorption and desorption curves of MK and FA pastes with different dosages of nano C-S-H-PCE

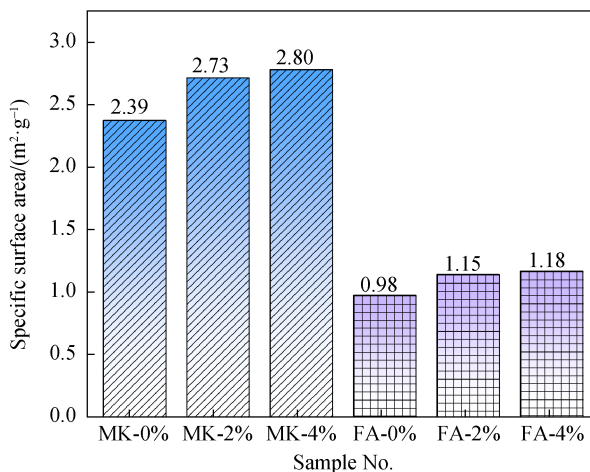


图 10 纳米 C-S-H-PCE 对火山灰反应 24 h 后的 MK、FA 浆体比表面积的影响

Fig. 10 Effect of nano C-S-H-PCE on the specific surface area of MK and FA pastes after 24 h pozzolanic reaction

由图 9 可见, MK 及 FA 发生火山灰反应后的浆体吸附、脱附曲线均符合国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 标准中的第 IV 型等温吸附曲线。相对压力 (p/p_0) < 0.4 时, 等温线呈现缓慢上升趋势, 对应单层吸附向多层吸附的过渡, 此时氮气分子主要在

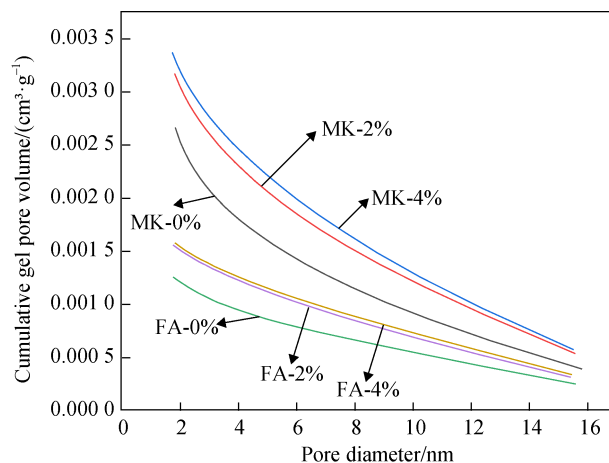


图 11 纳米 C-S-H-PCE 对火山灰反应 24 h 后的 MK、FA 浆体的累积凝胶孔体积影响

Fig. 11 Effect of nano C-S-H-PCE on the cumulative gel pore volume of MK and FA pastes after 24 h pozzolanic reaction

微孔表面发生吸附; 当 $p/p_0 > 0.4$ 时, 等温线出现急剧上升现象, 表明氮气在介孔结构中发生毛细凝聚。在脱附阶段, 随着相对压力逐渐降低, 氮气分子经历从毛细孔蒸发到微孔脱附的过程, 因凝聚与蒸发过程的相对压力差异形成回滞环。对

比吸附–脱附回滞曲线可知, MK 体系的氮气吸附量显著高于 FA 体系, 这归因于 MK 自身的高比表面积与高火山灰活性形成更多的凝胶孔, 而凝胶孔作为 C-(A)-S-H 凝胶的特征孔, 可以反映 C-(A)-S-H 凝胶的生成量。

由图 10 可见, 经 24 h 火山灰反应后, 矿物掺合料 MK 与 FA 浆体中水化产物的比表面积均随纳米 C-S-H-PCE 掺量的增加呈增长趋势, 说明二者均形成了 C-(A)-S-H 凝胶。相较于 FA 体系, MK 体系在纳米 C-S-H-PCE 作用下表现出更显著的比表面积增长, 表明纳米 C-S-H-PCE 对 MK 体系早期火山灰活性的调控作用更为突出, 促进了更多 C-(A)-S-H 凝胶的生成。这一现象可归因于 MK 颗粒更小的粒径和更高的初始比表面积, 使其火山灰反应活性更高, 在 24 h 内即形成 C-(A)-S-H 凝胶产物, 且反应进程随纳米 C-S-H-PCE 掺入明显加速; 而 FA 体系在相同时间段内火山灰反应较弱, 离子浓度未达临界阈值, C-(A)-S-H 凝胶产物生成量相对较少。

由图 11 可见, 随着纳米 C-S-H-PCE 掺量的增加, MK 和 FA 体系的累积凝胶孔体积逐渐增加, 凝胶孔体积的持续增长直观地反映出 C-(A)-S-H 凝胶生成量的增加。相较于 FA 体系, MK 体系中累积凝胶孔体积随纳米 C-S-H-PCE 掺量增加而增长的趋势更为显著, 表明 MK 体系形成了更多的 C-(A)-S-H 凝胶^[33], 与比表面积的变化趋势吻合。上述结果证实纳米 C-S-H-PCE 有效促进了 MK 与 FA 火山灰反应的进行, 且纳米 C-S-H-PCE 对 MK 体系火山灰反应活性的促进作用更加明显。

2.7 抗压强度

纳米 C-S-H-PCE 作为晶核可以有效降低离子聚集的成核位垒, 促进离子在纳米 C-S-H-PCE 表面快速沉淀形成水化产物, 增大了水泥–矿物掺合料浆体中离子的不饱和程度。一方面可以显著促进水泥矿物的离子溶出, 加速水泥水化进程; 另一方面, 水泥矿物快速溶出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和浆体中离子的不饱和程度共同促进矿物掺合料的离子溶出, 进而加速矿物掺合料的火山灰反应进程。水泥–矿物掺合料砂浆抗压强度与水泥水化和矿物掺合料火山灰反应活性密切相关, 为了进一步反映纳米 C-S-H-PCE 对水泥水化和矿物掺合料火山灰反应活性的调控效果, 图 12 为纳米 C-S-H-PCE 对水泥–矿物掺合料砂浆抗压强度的影响。

由图 12 可见, 在不掺纳米 C-S-H-PCE 和水泥用量相同(90%)的情况下, 样品 MK-0% 的 12 h 和

24 h 的抗压强度均高于样品 FA-0% 对应的抗压强度, 这种差异主要来源于偏高岭土的早期火山灰反应活性高于粉煤灰的早期火山灰反应活性; 随着纳米 C-S-H-PCE 掺量的增加, 在相同偏高岭土和粉煤灰掺量(10%)的情况下, 样品 MK-2% 和样品 MK-4% 的抗压强度均高于样品 FA-2% 和样品 FA-4% 对应的抗压强度, 上述抗压强度的差异进一步证明了纳米 C-S-H-PCE 对水泥–偏高岭土火山灰反应活性的协同调控效果优于水泥–粉煤灰体系, 这种差异主要是由于偏高岭土和粉煤灰自身性能(火山灰反应活性)的变化造成的。

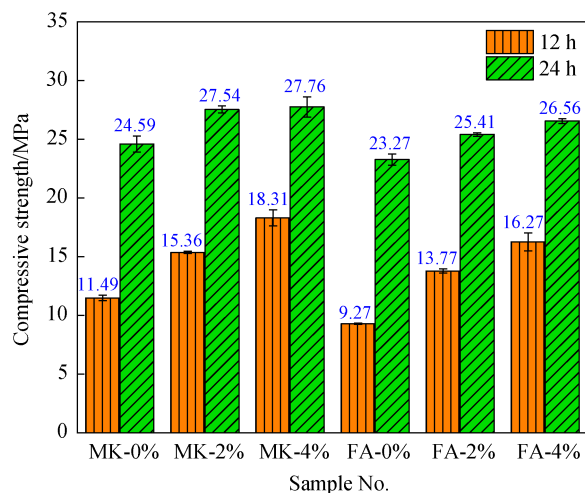


图 12 纳米 C-S-H-PCE 对水泥–矿物掺合料浆体抗压强度的影响

Fig. 12 Effect of nano C-S-H-PCE on the compressive strength of cement-mineral admixture pastes

2.8 纳米 C-S-H-PCE 对矿物掺合料反应活性的调控机理

矿物掺合料 MK 和 FA 加入饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液后, 矿物掺合料中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键在 OH^- 的作用下开始发生断裂, 逐渐溶解出 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 等离子团, 并不断向溶液中扩散, 当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的 Ca^{2+} 、 OH^- 和 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的溶度积(对应一定的饱和程度)达到一定值后, 逐渐沉淀形成水化产物。由于矿物掺合料中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 的断裂能相对较高, 且随着 OH^- 被逐渐消耗, 导致矿物掺合料在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的早期溶出过程相对缓慢, 表现为较低的早期火山灰反应活性。

在体系中加入纳米 C-S-H-PCE 后, 相当于提供了大量的成核位点, 矿物掺合料在 OH^- 作用下溶出 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$, 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液提供的 Ca^{2+} 、 OH^- 优先吸附到纳米 C-S-H-PCE 表面形成 C-S-H 凝

胶, 降低了 C-S-H 凝胶成核位垒^[34-36]和晶核形成所需要的自由能 ΔG , 即矿物掺合料溶出的离子在较低的饱和浓度就可以在纳米 C-S-H-PCE 表面成核结晶, 快速形成水化产物。此外, 水化产物在纳米 C-S-H-PCE 表面形成, 降低了溶液中的离子浓度, 导致离子的不饱和程度提高, 进一步促进矿物掺合料的离子溶出, 从而提高了矿物掺合料的火山灰反

应活性, 图 13 为纳米 C-S-H-PCE 调控下矿物掺合料在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的离子溶出-沉淀示意图。由于 MK 自身的火山灰活性高于 FA, 即 MK 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中可以更快地溶出离子, 导致其在纳米 C-S-H-PCE 调控下的离子溶出-沉淀速度更快, 表现为纳米 C-S-H-PCE 对 MK 火山灰反应活性的调控作用更显著。

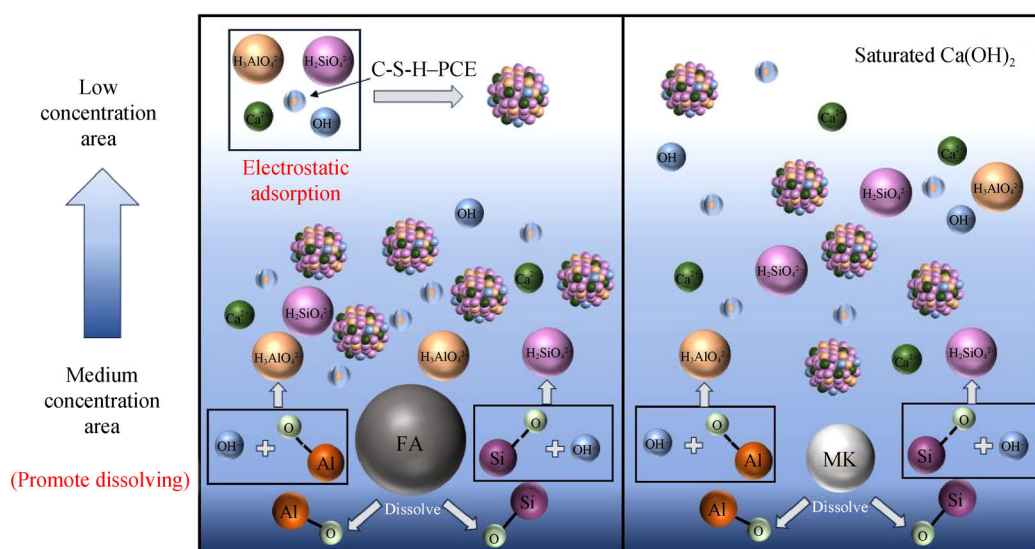


图 13 纳米 C-S-H-PCE 调控下 MK 和 FA 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的离子溶出-沉淀示意图

Fig. 13 Schematic illustration of ion dissolution and precipitation of MK and FA in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution under the regulation of nano C-S-H-PCE

3 结论

1) 随着纳米 C-S-H-PCE 掺量的增加, MK 和 FA 体系的电导率均持续下降, 说明体系内自由离子浓度在逐渐降低, 且 MK 体系在纳米 C-S-H-PCE 作用下的电导率下降更明显; MK 与 FA 体系的 pH 值均随时间延长而快速下降, 反应 24 h 后对应的 Ca^{2+} 及 OH^- 消耗量随着纳米 C-S-H-PCE 掺入而显著增加; 悬浮液中 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 含量持续增加。电导率、pH 值及 ICP-OES 结果均表明纳米 C-S-H-PCE 促进矿物掺合料的离子溶出, 提高了火山灰反应活性。

2) 随着纳米 C-S-H-PCE 掺量的增加, MK 体系和 FA 体系对应的化学结合水含量均逐渐增加, 且 MK 体系对应化学结合水含量明显高于 FA 体系对应的化学结合水含量; FTIR 的结果表明: 矿物掺合料 MK、FA 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中硅氧四面体的聚合度随纳米 C-S-H-PCE 的掺入而不断提高, MK 体系对应的 Si—O 键伸缩振动峰波数和积分面积更

高; 氮吸附的结果表明: MK 与 FA 样品的氮气吸附量和比表面积均随纳米 C-S-H-PCE 掺量的增加而增大, 促进了火山灰反应的进行。

3) 纳米 C-S-H-PCE 调控矿物掺合料火山灰反应活性的机理在于: 纳米 C-S-H-PCE 降低了 C-S-H 凝胶成核位垒和晶核形成所需要的自由能 ΔG , 即矿物掺合料溶出的离子在较低的饱和浓度就可以在纳米 C-S-H-PCE 表面成核结晶、快速形成水化产物; 且水化产物在纳米 C-S-H-PCE 表面形成, 降低了溶液中的离子浓度, 导致离子的不饱和程度提高, 进一步促进矿物掺合料的离子溶出, 从而提高矿物掺合料的火山灰反应活性。

参考文献:

- [1] HER S, PARK J, LI P Q, et al. Feasibility study on utilization of pulverized eggshell waste as an alternative to limestone in raw materials for Portland cement clinker production[J]. Constr Build Mater, 2022, 324: 126589.
- [2] CORMOS C C. Decarbonization options for cement production process:

- A techno-economic and environmental evaluation[J]. *Fuel*, 2022, 320: 123907.
- [3] DANG W, CHEN S Y, HE B L, et al. Decarbonization and clean production in China's cement industry: Strategies from the LEAP-LCA perspective[J]. *Environ Impact Assess Rev*, 2026, 116: 108124.
- [4] 蒋若辰, 刘加平, 于诚. 煅烧高岭土尾矿-石灰石低碳胶凝材料的性能研究与应用[J]. *建筑结构学报*, 2025, 46(8): 326–335.
JIANG Ruochen, LIU Jiaping, YU Cheng. *J Build Struct*, 2025, 46(8): 326–335.
- [5] WANG Y F, LEI L, SHI C J. Effect of diethanolisopropanolamine and ethyldiisopropylamine on hydration and strength development of cement-fly ash-limestone ternary blend[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 145: 105354.
- [6] BOSCARO F, PALACIOS M, FLATT R J. Formulation of low clinker blended cements and concrete with enhanced fresh and hardened properties[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 150: 106605.
- [7] JIANG J, YE Z M, WU J M, et al. Impact of triethanolamine on the hydration of Portland cement in the presence of high pozzolanic activity supplementary cementitious materials[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 147: 105435.
- [8] HUANG Z X, WANG Q. The effect of temperature on dissolution activity of fly ash and metakaolin in alkaline conditions[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 146: 105363.
- [9] JUENGER M C G, SNELLINGS R, BERNAL S A. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 122: 257–273.
- [10] LI W, HUA L M, SHI Y L, et al. Influence of metakaolin on the hydration and microstructure evolution of cement paste during the early stage[J]. *Appl Clay Sci*, 2022, 229: 106674.
- [11] 翟梦怡, 赵计辉, 王栋民. 锂渣粉作为辅助胶凝材料在水泥基材料中的研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(5): 139–144.
ZHAI Mengyi, ZHAO Jihui, WANG Dongmin. *Mater Rep*, 2017, 31(5): 139–144.
- [12] CHENG S K, SHUI Z H, SUN T, et al. Durability and microstructure of coral sand concrete incorporating supplementary cementitious materials[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 171: 44–53.
- [13] 金字, 冯伟鹏, 董志君, 等. 辅助胶凝材料玻璃体结构与胶凝活性的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(3): 3016–3020.
JIN Yu, FENG Weipeng, DONG Zhijun, et al. *Mater Rep*, 2021, 35(3): 3016–3020.
- [14] 屈孟娇, 田青, 张苗, 等. 火山灰质材料活性评价方法研究综述[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(2): 376–389.
QU Mengjiao, TIAN Qing, ZHANG Miao, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2022, 41(2): 376–389.
- [15] 缪昌文, 穆松. “双碳”目标下水泥基材料绿色低碳路径思考与展望[J]. *未来城市设计与运营*, 2022(2): 10–16.
MIAO Changwen, MU Song. *Future City Stud*, 2022(2): 10–16.
- [16] ZHUANG S Y, WANG Q. Inhibition mechanisms of steel slag on the early-age hydration of cement[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 140: 106283.
- [17] WANG T, MEDEPALLI S, ZHENG Y Q, et al. An efficient method for determining the pozzolanic reaction degrees of low-calcium supplementary cementitious materials in blended cement pastes[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 151: 105595.
- [18] SURANENI P, HAJIBABAEI A, RAMANATHAN S, et al. New insights from reactivity testing of supplementary cementitious materials[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 103: 331–338.
- [19] JIANG D D, SHI C J, ZHANG Z H. Recent progress in understanding setting and hardening of alkali-activated slag (AAS) materials[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 134: 104795.
- [20] WANG J L, XIANG Y, LI Y R, et al. A comparative study on the properties and environmental impact of mortar with the different paste-to-aggregate ratios under direct electrical and steam curing[J]. *J Build Eng*, 2023, 66: 105918.
- [21] 张高展, 葛竞成, 张春晓, 等. 养护制度对混凝土微结构形成机理的影响进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(15): 15125–15133.
ZHANG Gaozhan, GE Jingcheng, ZHANG Chunxiao, et al. *Mater Rep*, 2021, 35(15): 15125–15133.
- [22] 罗哲, 黄敦文, 彭晖. 碱激发偏高岭土-矿渣砂浆的碱骨料反应机理研究[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(8): 2830–2836.
LUO Zhe, HUANG Dunwen, PENG Hui. *Bull Chin Ceram Soc*, 2023, 42(8): 2830–2836.
- [23] 李琴飞, 顾彬彬, 侯鹏坤, 等. 超细矿物掺合料在水泥混凝土中的应用现状[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(8): 2374–2387.
LI Qinfei, GU Binbin, HOU Pengkun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(8): 2374–2387.
- [24] WEISE K, UKRAINCZYK N, KOENDERS E. Pozzolanic reactions of metakaolin with calcium hydroxide: Review on hydrate phase formations and effect of alkali hydroxides, carbonates and sulfates[J]. *Mater Des*, 2023, 231: 112062.
- [25] LUO Z T, ZHI T Y, LIU X H, et al. Effects of different nanomaterials on the early performance of ultra-high performance concrete (UHPC): C-S-H seeds and nano-silica[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 142: 105211.
- [26] (英)J 本斯迪德, (英)P 巴恩斯编, 廖欣译. 水泥的结构和性能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [27] 杨南如. 非传统胶凝材料化学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2018.
- [28] SONAT C, UNLUER C. Development of magnesium-silicate-hydrate (M-S-H) cement with rice husk ash[J]. *J Clean Prod*, 2019, 211: 787–803.
- [29] RIYAP H I, BEWA C N, BANENZOUÉ C, et al. Microstructure and mechanical, physical and structural properties of sustainable lightweight metakaolin-based geopolymer cements and mortars employing rice husk[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2019, 7(2): 199–212.
- [30] WU Z H, WANG J, WANG J W, et al. Effect of synergistic action of C-S-H seeds and liquid accelerator on early hydration of Portland cement[J]. *Constr Build Mater*, 2025, 476: 141241.
- [31] 杨南如. C-S-H 凝胶及其研究方法[J]. *硅酸盐通报*, 2003, 22(2): 46–52.
YANG Nanru. *Bull Chin Ceram Soc*, 2003, 22(2): 46–52.
- [32] LI W, FAN Y B, HONG J X, et al. Investigation on the early proceeding of cement hydration containing dispersed nano Calcium Silicate Hydrated (CSH) seeds[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 425: 136039.
- [33] QIAN C X, ZHANG T Y, LI W, et al. Effect and mechanism of nano C-S-H seeds in promoting hydration of zinc-containing ionized cement[J]. *J Build Eng*, 2025, 115: 114602.
- [34] HAN X F, WANG P G, LING Z J, et al. Optimization and performance regulation of pipe piles based on nano-calcium silicate hydrated (n-C-S-H)[J]. *Cem Concr Compos*, 2025, 158: 105977.

- [35] ZHAN P M, WANG J, ZHAO H B, et al. Impact of synthetic C-S-H seeds on early hydration and pore structure evolution of cement pastes: A study by ^1H low-field NMR and path analysis[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 175: 107376.
- [36] VILLARREAL-CENTURIÓN L E, SORIANO L, PAYÁ J, et al. Effect of volcanic ash and a C-S-H nano-additive on the manufacture of cementitious systems[J]. *Constr Build Mater*, 2025, 489: 142191.

作者贡献声明：

缪剑雄：负责研究方案设计、开展实验研究，撰写并修改完善论文
李 炜：提出总体研究方向、设计论文框架、修改完善论文
徐文琪：参与部分实验研究，绘制图表、参与数据分析
王荣杰：完善论文框架，修订论文
洪锦祥：统筹指导研究方案制定和论文总体框架

Regulating Mechanism of Early Pozzolanic Reactivity of Mineral Admixtures by Nano-Sized Calcium-Silicate-Hydrated Nuclei

MIAO Jianxiong¹, LI Wei², XU Wenqi², WANG Rongjie², HONG Jinxiang³

(1. Department of Civil and Environmental Engineering, National University of Singapore 117576, Singapore;
2. School of Civil Engineering and Transportation, Yangzhou University, Yangzhou 225127, Jiangsu, China; 3. State Key Laboratory of Engineering Materials for Major Infrastructure, Sobute New Materials Co. Ltd, Nanjing 211103, China)

Extended Abstract

Introduction To accelerate the progress of pozzolanic reaction of the mineral admixtures, such as fly ash (FA) and metakaolin (MK), dispersed nano-sized hydrated calcium silicate-polycarboxylate superplasticizer (C-S-H-PCE) were employed to regulate their early-age pozzolanic reactivity in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution. The ion dissolution process of the mineral admixtures was investigated through conductivity determination, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP), and pH value measurement. The pozzolanic reaction products of the mineral admixtures were studied by chemically bound water content analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and Brunner-Emmett-Teller (BET) based on nitrogen adsorption. The enhancement effect of nano-sized C-S-H-PCE on the cement-mineral mortar was analyzed by compressive strength, and the regulatory mechanism underlying the pozzolanic reactivity was discussed.

Methods As a kind of commercial product, nano-sized C-S-H-PCE was provided by Jiangsu Sobute New Materials Co., Ltd., China. The synthetic C-S-H was dispersed *via* the adsorption of the comb-like PCE on its surface, and then the final C-S-H-PCE with the particle sizes of 50–100 nm was obtained *via* ultrasonic treatment. The mass concentration of nano-sized C-S-H-PCE was 12%. The conductivity, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP), pH value measurement, chemical bound water analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and N_2 adsorption were applied to characterize the samples in this investigation.

Results and discussion As the dosage of nano-sized C-S-H-PCE increasing, the conductivity of MK and FA systems decreased, indicating that the concentration of free ions in the system gradually decreased, and the conductivity of MK system decreased more significantly in relative to the FA system with the addition of nano-sized C-S-H-PCE. The pH values of both MK and FA systems rapidly decrease with time, and the corresponding OH^- consumption increases with the addition of nano-sized C-S-H-PCE after 24 h reaction. The results of conductivity and pH value indicated that nano-sized C-S-H-PCE promoted ion dissolution from mineral admixtures and thus enhancing the pozzolanic activity.

As the dosage of nano C-S-H-PCE increases, the chemically bound water content corresponding to both MK and FA systems gradually increases, and the chemically bound water content corresponding to MK system was significantly higher than that of corresponding to FA system. The FTIR spectra indicated that the polymerization degree of silicon oxygen tetrahedra in mineral admixtures MK and FA in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution continuously increased with the addition of nano-sized C-S-H-PCE, and the corresponding Si—O bond stretching vibration peak number and integral area of MK system were higher. The results of nitrogen adsorption showed that the nitrogen adsorption capacity and specific surface area of MK and FA samples increase with the increase of nano-sized C-S-H-PCE content, promoting the progress of pozzolanic reaction.

The mechanism of nano C-S-H-PCE regulating the pozzolanic reactivity of mineral admixtures was that nano-sized C-S-H-PCE reduced the free energy ΔG required for the nucleation barrier and nucleation of C-S-H gel, that is, the ions dissolved from mineral admixtures can nucleate and crystallize on the surface of nano-sized C-S-H-PCE at a lower saturation concentration, thus quickly forming hydration products. The formation of hydration products on the surface of nano-sized C-S-H-PCE reduced the ion concentration in the solution, leading to an increase in ion unsaturation and further promoting the ion dissolution from mineral admixtures, thereby accelerating the pozzolanic reactivity of mineral admixtures.

Conclusions The results showed that the conductivity and pH values of the MK and FA systems both could decrease as the amount

of nano-sized C-S-H-PCE increased, accompanying with an accelerated breakage of Si—O and Al—O bonds. After 24 h reaction, the chemically bound water content gradually increased, while the polymerization degree of silicate tetrahedrons continuously increased. In addition, the nitrogen adsorption capacity and specific surface area of the samples gradually expanded. The aforementioned results indicated that nano-sized C-S-H-PCE accelerated the ion dissolution from mineral admixtures and the formation of pozzolanic reaction products. Nano-sized C-S-H-PCE reduced the nucleation energy barrier of C-S-H gel, facilitating the nucleation and crystallization of ions dissolved from mineral admixtures on the surface of nano-sized C-S-H-PCE, thereby accelerating the formation of hydration products. This process could promote the dissolution of ions from mineral admixtures, ultimately enhancing their pozzolanic reactivity.

Keywords mineral admixtures; pozzolanic reactivity; nano hydrated calcium silicate seeds