

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.059

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



纳米 C—S—H/PCE 对硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥凝结硬化的影响

胡建伟¹, 谢永江^{1,2}, 刘子科^{1,2}, 郑新国^{1,2}, 曾志^{1,2}, 王月华^{1,2}, 翁智财^{1,2}, 蒋睿^{1,2}

(1. 中国铁道科学研究院, 北京 100081; 2. 高速铁路轨道技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要:研究了纳米 C—S—H/PCE 对硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥凝结时间、早期水化历程及抗压强度的影响, 采用 XRD、TG、pH 计和 SEM 等分析测试手段对早龄期水化产物和液相碱度等进行表征, 探讨了纳米 C—S—H/PCE 对硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥的增强机理。结果表明: 掺加纳米 C—S—H/PCE 能有效缩短硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥浆体初凝及终凝时间, 当 C—S—H 掺量 $\geq 1.0\%$ 时, 硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥的初、终凝时间差明显缩短。纳米 C—S—H/PCE 加快了硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥水化放热速率, 提高了总的水化放热量, 早期水化产物生成数量多, 但对水泥水化产物类型没有影响, 硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥体系 8、12、16 h 的抗压强度显著提高。

关键词: 硅酸盐水泥; 硫铝酸盐水泥; 水化硅酸钙凝胶; 凝结硬化; 水化反应

中图分类号: TU528.04 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2021)02-0138-10

Effect of nano-C—S—H/PCE on the setting and hardening process of Portland-Sulphoaluminate composite cement

HU Jianwei¹, XIE Yongjiang^{1,2}, LIU Zike^{1,2}, ZHENG Xinguo^{1,2}, ZENG Zhi^{1,2},
WANG Yuehua^{1,2}, WENG Zhicai^{1,2}, JIANG Rui^{1,2}

(1. China Academy of Railway Science, Beijing 100081, P. R. China; 2. State Key Laboratory for Track Technology of High-Speed Railway, Beijing 100081, P. R. China)

Abstract: The effects of nano-C—S—H/PCE on the setting time, early hydration and compressive strength of Portland-Sulphoaluminate composite cement were studied. XRD, TG, pH meter and SEM were used to characterize the early hydration products and liquid alkalinity. The enhancement mechanism of nano-C—S—H/PCE on Portland-Sulphoaluminate composite cement was studied. The results showed that the addition of nano-C—S—H/PCE could effectively shorten both the initial setting time and final setting time of fresh composite cement paste. When the C—S—H content was more than 1.0%, the initial time difference of the composite cement was obviously shortened. The nano-C—S—H/PCE accelerated the hydration heat releasing rate of the composite cement, and increased the total hydration heat. The early-age

收稿日期: 2020-02-11

基金项目: 十三五国家重点研发计划(2017YFB0310000); 中国铁道科学研究院基金(2017YJ043、2018YJ049)

作者简介: 胡建伟(1988-), 男, 博士生, 主要从事混凝土制品研究, E-mail: hjwjason@126.com。

谢永江(通信作者), 男, 研究员, 博士生导师, E-mail: xiejy2004@sina.com。

Received: 2020-02-11

Foundation items: National Key Research and Development Program of China (No. 2017YFB0310000); Science Foundation of China Academy of Railway Science(No. 2017YJ043, 2018YJ049)

Author brief: HU Jianwei (1988-), main research interest: precast concrete, E-mail: hjwjason@126.com.

XIE Yongjiang (corresponding author), researcher, doctoral supervisor, xiejy2004@sina.com.

hydration products were increased obviously, however, it had no effect on the type of cement hydration products. The compressive strength of the composite cement mortars at 8 h, 12 h and 16 h were significantly increased.

Keywords: portland cement; sulphoaluminate cement; calcium silicate hydrated gel; setting and hardening; hydration reaction

随着纳米技术的飞速发展,纳米材料因其颗粒尺寸细小,比表面积巨大等特点,已经在电子、陶瓷、涂料、催化和医药等领域有着广泛的应用^[1-5]。基于此,越来越多的研究者开展关于纳米材料对硅酸盐水泥水化性能影响的研究^[6-10]。研究表明,在硅酸盐水泥中掺加纳米材料能够显著加速水泥水化,提高硬化水泥浆体的强度,尤其是对早期强度提升效果明显。Liu等^[6]研究了纳米SiO₂在大掺量粉煤灰蒸养混凝土中抗压强度的发展规律,发现掺加4%的纳米SiO₂混凝土9h抗压强度提高了206%。Meng等^[8]开展了纳米CaCO₃在水泥稳定土中的研究,发现掺加3%的纳米CaCO₃后30d强度提高了14.2%。Nicoleau等^[10]将人工合成的纳米C—S—H颗粒作为一种成核材料加入到水泥浆体中,发现掺加纳米C—S—H颗粒加速了水泥的早期水化进程,同时,在进行硅酸三钙(C₃S)的研究上也得到了一致的结论。众所周知,水化硅酸钙凝胶(C—S—H)是硅酸盐水泥的主要水化产物,是实现硅酸盐水泥强度的重要胶结物^[11]。合成纳米C—S—H颗粒作为加速硅酸盐水泥水化的新型早强材料,得到越来越多研究者的关注^[12-17]。例如,Thomas等^[12]发现掺加纳米C—S—H颗粒对水泥和硅酸三钙(C₃S)的水化放热速率有明显提升,掺加纳米C—S—H颗粒明显缩短了水泥水化诱导期时间,水化第二放热峰随着纳米C—S—H颗粒掺量的提高,不断左移,峰值也不断提高。Plank等^[15]研究了pH值分别为10.4、11.7、12.4和13.8的合成溶液对纳米C—S—H颗粒的组成、结构和形貌的影响并在水泥浆体中进行强度验证研究。研究发现:不同pH值合成出来的纳米C—S—H颗粒对水泥砂浆抗压强度的提升效果存在最佳值,当pH值为11.7时,提强效果最好。在此基础上,Plank等^[16]进一步研究了不同龄期下采用合成溶液pH值为11.7合成的纳米C—S—H颗粒掺量变化对砂浆强度的影响规律。在进行砂浆强度方面的研究发现,掺加纳米C—S—H颗粒提高了水泥砂浆的强度,尤其是6~24h的提强效率最为明显。

尽管合成纳米C—S—H颗粒在加速硅酸盐水泥水化方面贡献突出,但也发现其对水泥早期强度绝对值的提升效果依然有限,特别是在纳米C—S—H颗粒低掺量的情况下^[9]。值得注意的是,与硅酸盐水泥相比,硫铝酸盐水泥因具有水化热集中、快硬早强、耐蚀、抗冻融等优点,近年来备受关注^[18-20]。考虑到硅酸盐水泥和硫铝酸盐水泥各自具有的鲜明特点,已有学者将这两种水泥进行复合,成功制备出高早强、高耐久的硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥^[21-25]。然而,硅酸盐水泥与硫铝酸盐水泥的复合比例存在严格要求,比例失调会使复合水泥后期强度存在降低的风险,这对于利用硫铝酸盐水泥提高硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥在8~24h的超早期强度存在严重制约。基于此,将纳米C—S—H颗粒加入到复合水泥能够进一步提高硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥的超早期强度,对于脱模强度要求严格的混凝土预制构件具有重要工程价值。与硅酸盐水泥不同,硫铝酸盐水泥的水化产物主要是水化硫铝酸钙以及少量的水化硅酸钙和铝胶,早期主要是生成大量的水化硫铝酸钙。因此,掺加纳米C—S—H颗粒能否进一步加速硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥水化进程,提高硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥早期强度,需要进行更多的研究与探讨。

基于此,笔者通过共沉淀法,采用聚合物(polycarboxylate, PCE)作为分散剂,自行合成了稳定的纳米C—S—H颗粒悬液(C—S—H/PCE),并将其掺入到硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥中,分别开展了硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥凝结时间、抗压强度、水化热和水化物相分析等一系列试验,以期探明C—S—H/PCE对复合水泥凝结硬化的影响规律和作用机制。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

试验用硅酸盐水泥(PC)为P·I 42.5的基准水泥,硫铝酸盐水泥(SAC)为R·SAC 42.5快硬硫铝酸盐水泥。两种水泥分别由中国联合水泥集团有

限公司和唐山北极熊特种水泥有限公司生产,水泥的化学组成如表 1 所示,硅酸盐水泥和硫铝酸盐水泥的比表面积分别为 344、395 m^2/kg 。细集料为洁净的河砂,细度模数为 2.7,产自河北唐山。

表 1 硅酸盐水泥与硫铝酸盐水泥的化学组成

成分	P·I 42.5	SAC
CaO	62.61	42.08
SiO ₂	21.98	10.41
Al ₂ O ₃	4.70	32.46
Fe ₂ O ₃	3.69	2.86
MgO	2.51	2.10
K ₂ O	0.47	0.45
Na ₂ O	0.21	0.31
SO ₃	1.91	8.31
LOI	1.92	1.02

纳米 C—S—H/PCE 是实验室采用共沉淀法制备而成的一种早强成核剂。以四水硝酸钙(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)和九水偏硅酸钠(分析纯,西陇化工股份有限公司)为基本原料,以聚羧酸减水剂为分散剂,并辅助参加适量的阳离子稳定剂,具体制备工艺方法参照文献[16]。制备的纳米 C—S—H/PCE 固含量为 23.4%,pH 值为 11.4,平均粒径为 260 nm,纳米 C—S—H/PCE 成絮状结构,层层交错连接,具体形貌如图 1 所示。另外,试验中所指纳米 C—S—H/PCE 的掺量均为外掺,并按折固质量(指将 C—S—H/PCE 按照 80 °C 烘干至恒重的质量)计算其在复合水泥中的掺量。试验用水为自来水。

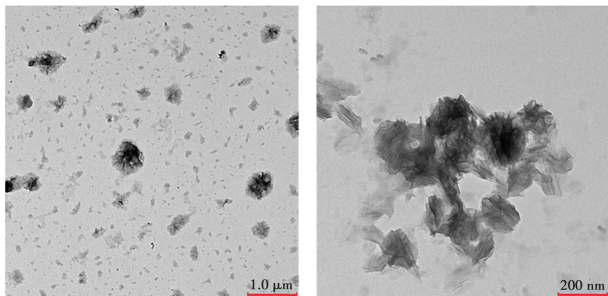


图 1 纳米 C—S—H/PCE 的透射电镜照片

Fig. 1 TEM image of the C—S—H/PCE

1.2 实验方法

1.2.1 凝结时间 复合水泥凝结时间的测试依据《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》

(GB/T 1346—2011)进行。然而,因复合水泥中含有 10% 的硫铝酸盐水泥,凝结时间测试的间隔时间要尽可能缩短,因此,在临近初凝时间,每隔 3 min 测试 1 次,临近终凝时间,每隔 10 min 测试 1 次。具体配合比如表 2 所示。

表 2 不同纳米 C—S—H/PCE 掺量的复合水泥净浆配合比

样品	质量/g				W/(PC+SAC)
	PC	SAC	Water	C—S—H/PCE	
C-1	500	0	150	0	0.3
C-2	450	50	150	0	0.3
0.25% C—S—H/PCE	450	50	150	1.25	0.3
0.5% C—S—H/PCE	450	50	150	2.50	0.3
1.0% C—S—H/PCE	450	50	150	5.00	0.3
1.5% C—S—H/PCE	450	50	150	7.50	0.3
2.0% C—S—H/PCE	450	50	150	10.00	0.3

注:C—S—H/PCE 的掺量均为外掺,并按折固质量(指将 C—S—H/PCE 按照 80 °C 烘干至恒重的质量)计算其在复合水泥中的掺量。

1.2.2 抗压强度 采用 40 mm×40 mm×160 mm 的水泥砂浆三联模制备复合水泥砂浆,并在振动台上振动 10 s 后将表面刮平。在混凝土标准养护室(温度为 20 °C、相对湿度≥95%)内养护至规定龄期,脱模后采用无锡建材试验机械厂的 DYE-300KN/10KN 型全自动抗折抗压试验机进行抗压强度测试。抗压强度测试依据《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—1999)中的规定进行。具体配合比如表 3 所示。

表 3 不同纳米 C—S—H/PCE 掺量的复合水泥砂浆配合比

样品	质量/g				W/(PC+SAC)	
	PC	SAC	砂	水		
Control	675	75	1175	225	0	0.3
0.25% C—S—H/PCE	675	75	1175	225	1.88	0.3
0.5% C—S—H/PCE	675	75	1175	225	3.75	0.3
1.0% C—S—H/PCE	675	75	1175	225	7.50	0.3
1.5% C—S—H/PCE	675	75	1175	225	11.25	0.3
2.0% C—S—H/PCE	675	75	1175	225	15.00	0.3

注:C—S—H/PCE 的掺量均为外掺,并按折固质量(指将 C—S—H/PCE 按照 80 °C 烘干至恒重的质量)计算其在复合水泥中的掺量。

1.2.3 水化热测试 采用0.4水胶比,分别掺加0%、0.5%和2.0%的C—S—H/PCE制备复合水泥浆,具体配合比如表4所示。将制备好的复合水泥浆称量(5±0.001)g到安瓿瓶中,采用TAM Air等温微量热仪测量掺加纳米C—S—H/PCE的复合水泥浆水化热,测试温度为(25.0±0.01)℃,有效测量时间48 h。

表4 不同纳米C—S—H/PCE掺量的复合水泥浆水化热用配合比

Table 4 Proportion of mixture of hydration heat of composite cement paste with different content of nano C—S—H/PCE

样品	质量/g					W/(PC+SAC)
	PC	SAC	Water	C—S—H/PCE	SAC	
Control	45	5	20	0		0.4
0.5% C—S—H/PCE	45	5	20	0.25		0.4
2.0% C—S—H/PCE	45	5	20	1.00		0.4

注: C—S—H/PCE的掺量均为外掺,并按折固质量(指将C—S—H/PCE按照80℃烘干至恒重的质量)计算其在复合水泥中的掺量。

1.2.4 水化物相测试及微观形貌观察 采用表4所示配合比制备复合水泥浆样品,并在温度为20±2℃,湿度为95%以上的标准养护箱中进行养护,分别取养护龄期为16 h、24 h和3 d的样品,采用无水乙醇进行水化终止,之后采用真空干燥器在40℃条件下烘干24 h,然后用JEOL JSM-7800F场发射扫描电镜分别观察样品表面微观形貌;同时,将样品研磨成粉状,并通过0.075 mm的方孔筛,采用Rigaku D/max2550型X射线衍射仪和Netzsch STA 449同步热分析仪对水化产物进行表征分析。

1.2.5 pH值测试 采用1.0水胶比,分别掺加0%、0.5%和2.0%的C—S—H/PCE制备复合水泥浆体,具体配合比如表5所示。为了保证取得上清液的稳定性,设置500 r/min转速在磁力搅拌器上进行搅拌,到规定龄期后,进行离心处理,重复两次进行,最后,采用0.045 μm的滤膜对离心液进行过滤,制备出复合水泥浆体的上清液,并采用Mettler Toledo的pH计对其进行碱度测试。

2 结果与讨论

2.1 凝结时间

通常情况下,硫铝酸盐水泥浆的凝结时间要明

表5 不同纳米C—S—H/PCE掺量的复合水泥浆pH测试用配合比

Table 5 Proportion of mixture of pH testing of composite cement paste with different content of nano C—S—H/PCE

样品	质量/g				W/(PC+SAC)
	PC	SAC	Water	C—S—H/PCE	
Control	90	10	100	0	1.0
0.5% C—S—H/PCE	90	10	100	0.50	1.0
2.0% C—S—H/PCE	90	10	100	2.00	1.0

注: C—S—H/PCE的掺量均为外掺,并按折固质量(指将C—S—H/PCE按照80℃烘干至恒重的质量)计算其在复合水泥中的掺量。

显早于硅酸盐水泥,对两种水泥进行适当比例的复合会在一定程度上改变复合水泥浆的凝结时间发展规律。图2为掺加不同用量C—S—H/PCE的复合水泥初凝和终凝时间结果。由图2可见:随着C—S—H/PCE掺量的提高,复合水泥初凝和终凝时间均有缩短。例如:与C-2组相比,掺加0.5% C—S—H/PCE的复合水泥初凝时间和终凝时间分别缩短了27.2%和25.4%;掺加2.0% C—S—H/PCE的复合水泥初凝时间和终凝时间分别缩短了31.8%和38.3%。同时,提高C—S—H/PCE掺量能够更加明显地缩短复合水泥的终凝时间,即缩短初凝和终凝的时间差,具体数据如表6所示。

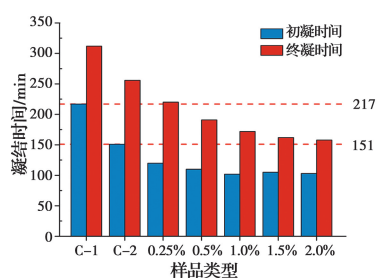


图2 不同掺量纳米C—S—H/PCE对复合水泥凝结时间的影响

Fig. 2 Effect of different content of nano C—S—H/PCE on setting time of composite cement paste

从凝结时间的测试结果来看,一方面硅酸盐水泥与硬硫铝酸盐水泥进行复合,能够缩短复合水泥的凝结时间,尤其是初凝时间;另一方面,掺加C—S—H/PCE能够进一步缩短复合水泥的凝结时间。另外,进一步提高C—S—H/PCE掺量后,复合水泥初凝时间的敏感性较低,而对初凝与终凝的时间差有较大的影响。

表 6 掺加纳米 C—S—H/PCE 的复合水泥凝结时间

Table 6 Setting time of composite cement with nano C—S—H/PCE

样品	初凝时间/min	终凝时间/min	时间差/min
C-1	217	312	95
C-2	151	256	105
0.25% C—S—H/PCE	120	220	100
0.5% C—S—H/PCE	110	191	81
1.0% C—S—H/PCE	102	172	70
1.5% C—S—H/PCE	105	162	57
2.0% C—S—H/PCE	103	158	55

2.2 早龄期抗压强度

图 3 和表 7 分别显示了掺加 C—S—H/PCE 对复合水泥砂浆抗压强度及抗压强度增长率的影响。可以看出,掺加 C—S—H/PCE 明显地促进了复合水泥砂浆早龄期的抗压强度发展。对于同龄期水泥砂浆来说,随 C—S—H/PCE 掺量增加,水泥砂浆抗压强度不断增加且抗压强度增长率不断提高,尤其是 8、12、16 h 的抗压强度增幅明显,与已有的研究成果一致^[12,26]。

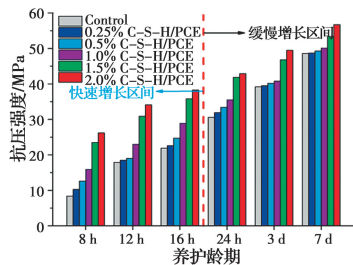


图 3 不同掺量纳米 C—S—H/PCE 对复合水泥砂浆早龄期强度发展的影响

Fig. 3 Effect of different content of nano C—S—H/PCE on early strength of composite cement mortar

C—S—H/PCE 的掺量为 0%、0.25%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 时,复合水泥砂浆 8 h 抗压强度分别为 8.4、10.3、12.6、15.9、23.5、26.2 MPa,相比不掺时,复合水泥砂浆的抗压强度增长率分别为 23%、50%、89%、180%、212%。在一定的 C—S—H/PCE 掺量情况下,随龄期的增长,复合水泥砂浆强度增长率逐渐降低,C—S—H/PCE 对强度的提升效果逐渐减小。当 C—S—H/PCE 的掺量为 2% 时,复合水泥砂浆 8 h、12 h、16 h、24 h、3 d、7 d 强度增长率分别为 212%、91%、75%、40%、26%、17%。

表 7 不同养护龄期下水泥砂浆抗压强度提升率

Table 7 Compressive strength enhancement of cement mortars at different curing time

样品	抗压强度提升率/%					
	8h	12h	16h	24h	3d	7d
0.25% C—S—H/PCE	23	3	3	4	1	0
0.5% C—S—H/PCE	50	6	4	4	3	1
1.0% C—S—H/PCE	89	28	32	16	4	3
1.5% C—S—H/PCE	180	73	63	37	19	10
2.0% C—S—H/PCE	212	91	75	40	26	17

注:抗压强度提升率 = $\frac{\text{样品强度} - \text{基准水泥砂浆强度}}{\text{基准水泥砂浆强度}} \times 100\%$

2.3 水化热

图 4 和图 5 分别为掺加 C—S—H/PCE 的复合水泥浆体水化放热速率和水化放热量。从图 4 可以看出,掺加 C—S—H/PCE 后,复合水泥水化的水化加速期明显提前,水化第 2 放热峰峰值的出现时间由空白组 2.61 h 缩短到 2.30、2.18 h,水化第 2 峰的峰值从空白组的 3.31 mW/g 分别提高到了 4.42、5.74 mW/g。具体水化放热数据如表 8 所示,掺加 C—S—H/PCE 显著提高了复合水泥浆体水化放热速率曲线的斜率和第 2 放热峰的峰值,说明掺加 C—S—H/PCE 有助于缩短复合水泥浆体的水化“诱导期”并提高其水化反应程度。以上结果与 Nicoleau^[10] 和 Sun 等^[26] 的研究发现一致,C—S—H/PCE 作为一种纳米材料,很可能增加了新的成核位点,加速了早龄期复合水泥的水化反应速度。图 5 为不同掺量 C—S—H/PCE 的复合水泥水化放热曲线,由图 5 可以看出,掺加 C—S—H/PCE 明显提高了复合水泥的水化放热量。其中,掺加 0.5% C—S—H/PCE 和 2.0% C—S—H/PCE 的复合水泥浆体 24 h 的水化放热量比空白组分别提高了 14.17、34.09 J/g。

由此可以看出,掺加 C—S—H/PCE 后,复合水泥的水化速率和水化放热量均有明显的提高。说明掺加 C—S—H/PCE 后,复合水泥整个早龄期的水化程度得到了提高,这与抗压强度的提升效率一致。值得注意的是,复合水泥的水化快速发展阶段主要是在 16 h 内,特别是 8 h 内的水化反应程度最高。这很可能是复合水泥中掺加了 10% 硫铝酸盐水泥的缘故,其水化速率要明显快于硅酸盐水泥的水化速率^[27-28]。

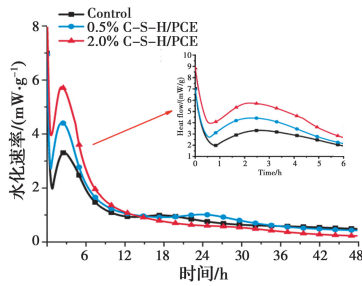


图 4 不同掺量纳米 C—S—H/PCE 的复合水泥浆的水化放热速率

Fig. 4 Hydration heat flow of composite cement paste with different content of nano C—S—H/PCE

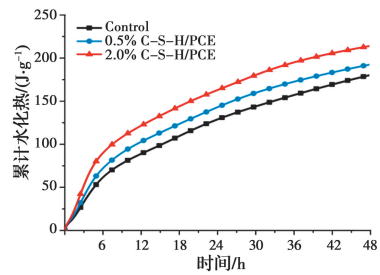


图 5 不同掺量纳米 C—S—H/PCE 的复合水泥浆的水化放热量

Fig. 5 Cumulative heat of composite cement paste with different content of nano C—S—H/PCE

表 8 掺加纳米 C—S—H/PCE 的复合水泥浆水化放热特征参数

Table 8 Characteristic parameter of hydration evolution of PC/SAC-based blended cement pastes with nano C—S—H/PCE

样品	水化放热第 2 峰		累计水化热/(J · g ⁻¹)			
	t _{max} /h	q _{max} /(mW · g ⁻¹)	24 h	8 h	12 h	16 h
Control	2.61	3.31	73.10	88.93	102.47	128.90
0.5% C—S—H/PCE	2.30	4.42	84.92	102.86	116.90	143.07
2.0% C—S—H/PCE	2.18	5.74	103.08	121.57	136.88	162.99

2.4 水化物相分析

通过 X 射线衍射仪(XRD)的测试分析,研究了掺加 C—S—H/PCE 的复合水泥浆在 16 h、24 h 和 3 d 养护龄期下的水化物相组成,其结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,在养护龄期分别为 16 h、24 h 和 3 d 的条件下,掺加 C—S—H/PCE 的复合水泥和空白组的水化产物类型之间没有差异,钙矾石(AFt)、氢氧化钙(CH)、硅酸三钙(C₃S)和硅酸二钙(C₂S)被发现是所有复合水泥的主要物相,这说明掺加 C—S—H/PCE 的复合水泥并没有产生新的水化物相。不过,与空白组相比,掺加 C—S—H/PCE 使得各个物相峰强度明显提高。由于氢氧化钙(CH)是硅酸盐水泥水化过程中生成的主要水化产物之一,所以选择 CH 峰(2θ=18°)进行比较^[29]。从图 6 可以发现,养护龄期为 16 h 时,空白组的 CH 峰强为 4 038,而 C—S—H/PCE 掺量为 0.5% 和 2.0% 的复合水泥的 CH 峰强分别提高到 4 349 和 5 877,明显高于空白组。当养护龄期为 24 h 和 3 d 时,可以观察到类似的现象,表明掺加 C—S—H/PCE 能够促使复合水泥形成结晶度更高的水化产物。结合水化热的测试结果,这很可能是 C—S—H/PCE 在复合水泥颗粒中提供了大量的成核位点,提高了复

合水泥的水化产物生成量和致密度。

图 7 为掺加 C—S—H/PCE 的复合水泥在 16 h、24 h 和 3 d 养护龄期下的热失重(TG)曲线。从图 7 可以发现,所有复合水泥浆体的主要水化产物基本一致,主要包括氢氧化钙、钙矾石和 C—S—H 凝胶等。其中,钙矾石在 50~120 °C 下脱水失重,C—S—H 凝胶在 100~120 °C 脱水失重,Ca(OH)₂ 在 400~500 °C 下脱水失重,一部分被碳化的 Ca(OH)₂ 转化为 CaCO₃,在 600~800 °C 释放出 CO₂,失重。由图 7 可见,首先脱水失重的是钙矾石和 C—S—H 凝胶,且随着 C—S—H/PCE 掺量的增多,复合水泥的失重明显增加,这是因为早龄期掺加 C—S—H/PCE 的复合水泥生成了更多的水化产物。水化 16 h 后,C—S—H/PCE 掺量为 0.5% 和 2.0% 的复合水泥的失重率分别为 9.08% 和 9.45%,比空白组分别提高了 24.73% 和 29.81%,水化 24 h 和 3 d 的复合水泥浆有类似的失重发展规律。说明一直到 3 d 养护龄期,掺加 C—S—H/PCE 能够持续提高复合水泥的水化程度。总体来看,掺加 C—S—H/PCE 加速了复合水泥早期水化,提高了水化产物总量,但并未产生新的水化产物。

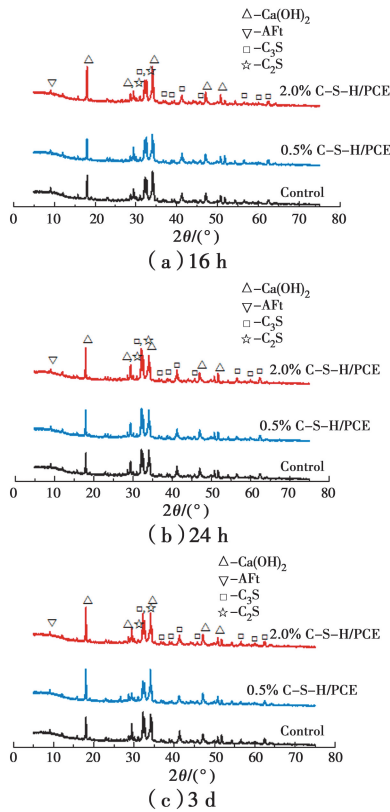


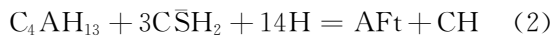
图 6 不同龄期下掺加纳米 C—S—H/PCE 的复合水泥浆的 XRD 衍射谱

Fig. 6 XRD analysis of composite cement paste with nano C—S—H/PCE at different curing ages

2.5 机理讨论

硅酸盐水泥的水化过程一般概括为水泥中 4 种主要矿物相(C₃A、C₃S、C₂S 和 C₄AF)的溶解与水化产物的沉淀过程。特别是早龄期水化,主要是 C₃A 和 C₃S 两种矿物相的反应。其中,早龄期 C₃A 与石膏水化生成钙矾石,C₃S 水化生成 C—S—H 凝胶和氢氧化钙,具体的反应过程^[30]为

C₃A-石膏的水化反应过程:



C₃S 的水化反应过程:



由图 3~图 5 可知,掺加 C—S—H/PCE 主要是在早期加速了复合水泥的水化速率,提高了整体的水化程度。但并没有增加反应生成的水化产物类型。关于 C—S—H/PCE 加速早期硅酸盐水泥水化,提高硬化水泥浆体早期强度的报道已有很多^[12-13,25]。值得注意的是,Elisabeth 等^[31]总结了众多关于 C—S—H/PCE 的研究成果,发现掺加 C—

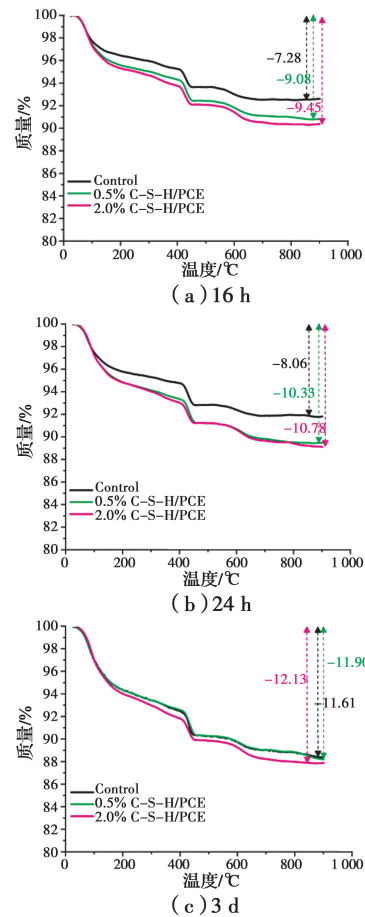


图 7 不同龄期下掺加纳米 C—S—H/PCE 的复合水泥浆的 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of composite cement paste with nano C—S—H/PCE at different curing ages

S—H/PCE 对于水泥早龄期水化加速的效果很大程度上取决于水泥的组成成分。为了进一步探索 C—S—H/PCE 对复合水泥凝结硬化过程的影响规律,开展了复合水泥浆体离心溶液 pH 值的测试,测试结果如图 8 所示。从图 8 可以看出,养护龄期在 16 h 内,掺加 C—S—H/PCE 会降低复合水泥浆体上清液的 pH 值,增加掺量,降低趋势更加明显,同时,前 8 h 的复合水泥浆上清液的 pH 值均有较明显的增长。考虑到 C—S—H/PCE 自身的 pH 值通常在 11.5±0.5^[15],C—S—H/PCE 本身呈负电性,产生这一现象的原因很可能是掺加的 C—S—H/PCE 与早期水泥水化释放出的 Ca²⁺ 发生了螯合作用,加速了氢氧化钙的析晶过程,液相中的 Ca²⁺ 不断流失的结果。结合图 9 的扫描电镜照片可知,水化 16 h 后,掺加 C—S—H/PCE 的复合水泥浆体比空白组生成了更多的水化产物,微观结构更加均匀致密。这主要归因于两点:1)掺加 C—S—H/PCE 加速了

硅酸盐水泥的水化进程,反应生成了更多的C—S—H凝胶;2)复合水泥中的硫铝酸盐水泥参与早期水化反应,生成了较多的钙矾石,进一步填充了水化产物的空间。两种作用起到了很好的叠加效应,孔隙当中水化产物更快更多地生长,使得水泥颗粒之间的孔隙进一步降低^[26,32]。因此,在C—S—H/PCE存在的条件下,复合水泥浆结构体快速形成,使得复合水泥浆的凝结硬化过程明显加快。同时,复合水泥水化生成大量的纤维状水化产物,这些产物相互交叉,形成网络结构,对早龄期复合水泥的强度发展也发挥了重要作用。

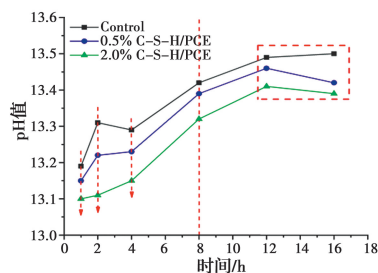


图8 不同掺量纳米C—S—H/PCE的复合水泥浆上清液的pH值

Fig. 8 pH of composite cement paste supernatant with nano C—S—H/PCE

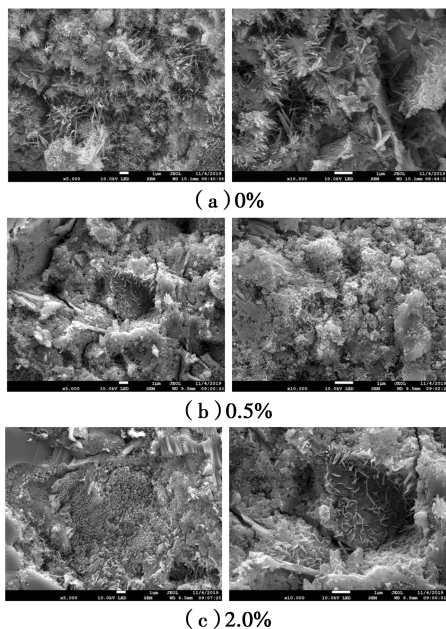


图9 不同掺量纳米C—S—H/PCE的复合水泥浆水化16h的扫描电镜照片

Fig. 9 SEM images of composite cement paste with nano C—S—H/PCE at 16 h

3 结论

1) 掺加C—S—H/PCE能显著缩短硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥浆体的凝结硬化时间。且随C—S—H/PCE掺量的增加,复合水泥初凝与终凝的时间差变小。

2) C—S—H/PCE能显著提升硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥浆体早龄期各阶段的抗压强度,特别是对8、12、16h的抗压强度提升显著。随着C—S—H/PCE掺量的增加,复合水泥砂浆早龄期抗压强度逐渐增强,但同龄期复合水泥砂浆抗压强度增长提升率逐渐降低。

3) 掺加C—S—H/PCE后,复合水泥浆体的水化放热速率有较大的提升,主要是第2放热峰左移,水化放热峰值显著提高,总的水化放热量也有增加,加快了复合水泥浆体的水化进程。

4) 结合XRD、TG、pH值和SEM的分析测试结果,掺加C—S—H/PCE提高了复合水泥的水化产物生成数量,但不会产生新的水化物相。早龄期大量生成的水化产物使得复合水泥浆体微观结构更加均匀致密,表现出早龄期抗压强度的快速增长。

参考文献:

- [1] 齐新,陈翔,彭思侃,等. MXenes二维纳米材料及其在锂离子电池中的应用研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(12): 10-20.
QI X, CHEN X, PENG S K, et al. Research progress on two-dimensional nanomaterials MXenes and their application for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(12): 10-20. (in Chinese)
- [2] 陈文博,肖鹏,周伟,等. 纳米SiC纤维改性短切碳纤维增强Si₃N₄陶瓷介电响应及吸波性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(11): 2530-2536.
CHEN W B, XIAO P, ZHOU W, et al. Dielectric response and microwave absorbing properties for nano SiC fiber modified chopped carbon fiber reinforced Si₃N₄ composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(11): 2530-2536. (in Chinese)
- [3] 贾涉,姚正军,张莎莎,等. 硅烷改性纳米TiO₂-Zn-Al/水性环氧涂层的防腐性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9): 2405-2413.
JIA S, YAO Z J, ZHANG S S, et al. Anticorrosion

- performance of silane modified nano TiO_2 -Zn-Al/waterborne epoxy coatings [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(9): 2405-2413. (in Chinese)
- [4] 米静艳, 殷蓉, 罗青枝, 等. 纳米 TiO_2 /聚氯乙烯共轭衍生物复合材料的制备及可见光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(5): 1263-1274.
- MI J Y, YIN R, LUO Q Z, et al. Preparation and visible-light photocatalytic performances of nano TiO_2 /polyvinyl chloride conjugated derivative composite [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(5): 1263-1274. (in Chinese)
- [5] 孙剑飞, 张宇, 杨芳, 等. 医药磁性氧化铁纳米材料的研究和发展[J]. *科学通报*, 2019, 64(8): 842-853.
- SUN J F, ZHANG Y, YANG F, et al. Research and development of medical magnetic nanomaterials [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64(8): 842-853. (in Chinese)
- [6] LIU M, TAN H B, HE X Y. Effects of nano- SiO_2 on early strength and microstructure of steam-cured high volume fly ash cement system [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 194: 350-359.
- [7] LAND G, STEPHAN D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(2): 1011-1017.
- [8] MENG T, QIANG Y J, HU A F, et al. Effect of compound nano- CaCO_3 addition on strength development and microstructure of cement-stabilized soil in the marine environment [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 151: 775-781.
- [9] LAND G, STEPHAN D. Controlling cement hydration with nanoparticles [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 57: 64-67.
- [10] NICOLEAU L. Accelerated growth of calcium silicate hydrates: Experiments and simulations [J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(12): 1339-1348.
- [11] HOU D S, ZHU Y, LU Y Y, et al. Mechanical properties of calcium silicate hydrate (C—S—H) at nano-scale: A molecular dynamics study [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 146(3): 503-511.
- [12] THOMAS J J, JENNINGS H M, CHEN J J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11): 4327-4334.
- [13] ALIZADEH R, RAKI L, MAKAR J M, et al. Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium-silicate-hydrate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(42): 7937.
- [14] OWENS K, RUSSELL M I, DONNELLY G, et al. Use of nanocrystal seeding chemical admixture in improving Portland cement strength development: application for precast concrete industry [J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2014, 113(8): 478-484.
- [15] 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]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 102: 90-98.
- [16] KANCHANASON V, PLANK J. Effectiveness of a calcium silicate hydrate-Polycarboxylate ether (C—S—H-PCE) nanocomposite on early strength development of fly ash cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 169: 20-27.
- [17] PLANK J, SCHÖNLEIN M, KANCHANASON V. Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C—S—H) in the presence of polycarboxylate superplasticizers [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2018, 869: 227-232.
- [18] JANOTKA I, KRAJČI L, RAY A, et al. The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate-belite cement with Portland cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(4): 489-497.
- [19] SHEN Y, QIAN J S, CHAI J Q, et al. Calcium sulfoaluminate cements made with phosphogypsum: Production issues and material properties [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 48: 67-74.
- [20] 杨林, 严云, 胡志华, 等. 硫铝酸盐水泥与硅酸盐水泥复配性能研究[J]. *水泥*, 2012(7): 7-10.
- YANG L, YAN Y, HU Z H, et al. Study on properties of a composite cement with sulfoaluminate cement and Portland cement [J]. *Cement*, 2012(7): 7-10. (in Chinese)
- [21] WINNEFELD F, LOTHENBACH B. Phase equilibria in the system $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ — Ca_2SiO_4 — CaSO_4 — H_2O referring to the hydration of calcium sulfoaluminate cements [J]. *RILEM Technical Letters*, 2016, 1: 10.
- [22] BERGER S, COUMES CC D, LE BESCOP P, et al. Influence of a thermal cycle at early age on the hydration of calcium sulfoaluminate cements with

- variable gypsum contents [J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(2): 149-160.
- [23] WINNEFELD F, BARLAG S. Influence of calcium sulfate and calcium hydroxide on the hydration of calcium sulfoaluminate clinker [J]. *ZKG International*, 2009, 62(12): 42-53.
- [24] HARGIS C W, KIRCHHEIM A P, MONTEIRO P J M, et al. Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye'elimite, $C_4A_3S^-$) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide [J]. *Cement and Concrete Research*, 2013, 48: 105-115.
- [25] TORRÉNS-MARTÍN D, FERNÁNDEZ-CARRASCO L, BLANCO-VARELA M T. Conduction calorimetric studies of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 114(2): 799-807.
- [26] SUN J F, SHI H, QIAN BB, et al. Effects of synthetic C—S—H/PCE nanocomposites on early cement hydration [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 140: 282-292.
- [27] 韩建国, 阎培渝. 碳酸锂对硫铝酸盐水泥水化特性和强度发展的影响[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(1): 6-9.
- HAN J G, YAN P Y. Influence of lithium carbonate on hydration characteristics and strength development of sulfoaluminate cement [J]. *Journal of Building Materials*, 2011, 14(1): 6-9. (in Chinese)
- [28] 马忠诚, 汪澜, 纪国晋. 钙矾石结晶化抑制剂对硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2010, 13(3): 395-397.
- MA Z C, WANG L, JI G J. Effect of ettringite crystallization inhibitors on performance of sulfoaluminate cement [J]. *Journal of Building Materials*, 2010, 13(3): 395-397. (in Chinese)
- [29] SINGH L P, BHATTACHARYYA S K, SHAH S P, et al. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part II [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 102: 943-949.
- [30] 袁润章. 胶凝材料学[M]. 2版. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1996.
- YUAN R Z. *Cementitious materials science* [M]. the 2nd edition. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2008. (in Chinese).
- [31] JOHN E, MATSCHEI T, STEPHAN D. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate - A review [J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 113: 74-85.
- [32] 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.
- ZHANG C Y, CAI Y, KONG X M, et al. Influence of nano C—S—H on cement hydration, pore structure of hardened cement pastes and strength of concrete [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 47(5): 585-593. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)