

•材料科学与工程•

DOI:10.12454/j.jsuese.202400254



本刊网刊

铝硅摩尔比对纳米水化硅铝酸钙及水泥早期水化影响研究

鲁佳兴, 房延凤*, 惠一心, 王建琴, 陈惠敏, 廖峻锋

(沈阳建筑大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要:为了探究铝硅摩尔比(铝与硅物质的量之比, A/S)对纳米水化硅铝酸钙(C-A-S-H)粒径分布及其在低温下对水泥的早期水化性能的影响,通过共沉淀法合成了A/S为0.02、0.04、0.06、0.08、0.15、0.20的纳米C-A-S-H悬浮液,研究其对水泥凝结时间、砂浆抗压强度、水泥水化进程等方面的影响,并采用定量X射线衍射(QXRD)、热重-微分热重分析(TG-DTG)和扫描电镜(SEM)等手段分析了纳米C-A-S-H的增强机制。结果表明:随着A/S的增加,纳米C-A-S-H的粒径增大,悬浮液稳定性降低,更容易发生团聚沉降;在10℃的温度下,随着A/S的增加,纳米C-A-S-H对水泥早期水化的增强效果呈现出先增大后减小的趋势;掺加S015(A/S为0.15的纳米C-A-S-H)的砂浆在8、16和24 h的抗压强度较参比样分别提高了130.0%、164.5%和201.8%;同时,热重分析结果表明,掺加S015的水泥在水化16 h后,Ca(OH)₂含量达到5.80%,较参比样增加了38.42%;由C-S-H分解引起的失水量增加了121.43%。纳米C-A-S-H可加速硅酸三钙(C₃S)的水化从而促进了水泥的水化进程和水化产物的生成,其对不同品种的硅酸盐系水泥的水化均有促进作用。

关键词:纳米C-A-S-H; 铝硅比; 早期水化, 早强强度; Rietveld定量计算

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 2096-3246(2025)06-0265-09

随着建筑工业化及装配式建筑的不断推进,研究快硬、早强混凝土技术已经成为一个极具现实意义和广泛应用前景的课题。在一些快速修复、应急建设项目和冬季建设项目中,对水泥基材料早期强度的需求甚至更高^[1-2]。传统早强剂中,氯盐类早强剂的早强效果最好,但会加速钢筋锈蚀^[3-4];有机醇胺类早强掺量敏感,且价格较高^[5];复合两种或多种不同类的早强剂虽然可以实现相互协同作用,但是依然存在经济性较差、影响后期性能等问题^[6]。开发与使用新型早强材料来提高混凝土早期强度,提升生产效率,从而满足混凝土行业低碳、绿色的发展需求是未来的发展趋势。

近年来,纳米材料在混凝土中的应用引起了科研人员与工程技术人员的广泛关注^[7-9]。纳米水化硅铝酸钙(C-S-H)是一种新型纳米早强剂,掺加到混凝土中可有效提升混凝土的早期力学性能^[10-12]。纳米C-S-H不仅可以加速水泥水化,还可以补偿由于掺入低活性辅助性胶凝材料而引起的早期水化降低的强度^[13]。王政等^[14]

基于Girifalco-Good两相界面能方程对C-S-H的晶体成核过程进行了分析,结果表明,纳米C-S-H凝胶能够降低水泥水化产物的成核势能,使水化产物直接生长在纳米C-S-H晶种表面。Wang等^[15]证实了额外添加的纳米C-S-H晶种能够使纳米C-S-H水化产物在其表面生长,补偿了PCE对水化过程的阻碍。Plank等^[16]提出纳米C-S-H能补偿聚羧酸减水剂引起的早期强度的降低,可以应用到预制混凝土行业和修补砂浆中。此外,纳米C-S-H晶种能够增强水泥浆的初始流动性,同时降低自收缩^[17-18]。且纳米C-S-H的粒径越小,对水泥基材料水化的加速效应越强,早期强度的提升幅度越高^[19]。Thomas^[20]、Sun^[21]等将人工合成的纳米C-S-H/PCE早强剂加入水泥浆体中,发现其能够显著加速水泥的早期水化,并能明显提高水泥基材料的早期抗压强度。张朝阳等^[22]发现纳米C-S-H显著加速了水泥早期水化,提升了水泥在12~24 h龄期的水化程度,24 h以后对强度提升效果逐渐减小。唐芮枫等^[23]合成了不同钙硅摩尔比

收稿日期:2024-04-12 修回日期:2024-06-29 网络出版日期:2024-07-05

基金项目:国家自然科学基金项目(52308252);2023年度辽宁省教育厅基本科研项目(JYTMS20231574);2023年国家级大学生创新创业训练计划项目(202310153005)

作者简介:鲁佳兴(2003—),男,硕士.研究方向:纳米C-S-H晶核早强剂对水泥早期水化性能的影响. E-mail:1691634062@qq.com

*通信作者:房延凤,副教授, E-mail:fangyf@sju.edu.cn

(钙与硅物质的量之比, C/S)的纳米水化硅酸钙,发现随着 C/S 在 1.0~1.7 范围内逐渐增加,纳米 C-S-H 悬浮液分散稳定性不断提高,对纳米晶粒的团聚抑制效果也越来越强。Zhang 等^[24]探讨了纳米 C-S-H 晶核在常温和低温环境下的早期强度,结果表明,无论在常温还是低温环境下,纳米 C-S-H 晶核都缩短了水泥的凝结时间,并显著提高了其早期强度。

在实际工程中,为了减少水泥的消耗,越来越多富含 Al 的辅助性胶凝材料,如磨细高炉矿渣(GGBS)和粉煤灰(FA)等工业废料,被用作水泥混合材或矿物掺合料。在水化过程中,Al 可能进入 C-S-H 中,形成纳米 C-A-S-H 凝胶。因此,纳米 C-A-S-H 晶种可能更有利于水泥的早期水化。有研究^[25]表明,与纳米 C-S-H 相比,掺入 Al 所形成的纳米 C-A-S-H,会产生更强的晶种效应,其粒径更小,形状更薄,呈箔状。此外,纳米 C-A-S-H 凝胶还能改善硬化结构的孔隙结构,降低砂浆的总孔隙率和抗压强度^[26]。目前,国内外关于 C-A-S-H 纳米晶核的研究较少,其对水泥水化的影响机理尚不明确。因此,本文在前期工作的基础上优选出纳米 C-S-H 的

表 1 水泥的化学组成

Tab. 1 Chemical composition of cements

| 水泥种类 | SiO ₂ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SO ₃ | LOI |
|------------------|------------------|-------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------|
| P-O 42.5 普通硅酸盐水泥 | 20.60 | 60.35 | 2.93 | 3.95 | 4.68 | 2.45 | 1.58 |
| P-S 32.5 矿渣水泥 | 23.41 | 52.63 | 5.76 | 1.87 | 7.74 | 3.91 | 3.90 |
| P-F 32.5 粉煤灰水泥 | 30.14 | 39.45 | 3.59 | 3.43 | 13.89 | 3.81 | 5.31 |
| P-C 42.5 复合水泥 | 25.35 | 52.23 | 4.59 | 3.54 | 8.35 | 3.28 | 2.66 |

1.2 纳米 C-A-S-H 的制备

参考团队前期的研究^[27],按照 C/S 为 1.2 且 A/S 分别为 0、0.02、0.04、0.06、0.08、0.15、0.20 的理论化学组成设计、合成纳米 C-A-S-H 悬浮液,并分别标记为 S0、S002、S004、S006、S008、S015、S020。具体制备过程如图 1 所示。首先,制备质量百分比为 38% 的 Ca(NO₃)₂ 溶液、25% 的 Na₂SiO₃ 溶液和 25% 的 Al(NO₃)₃ 溶液,将 PCE 用去离子水在烧杯中稀释并充分搅拌,然后加入 NaOH 以

合成工艺,通过调整铝硅摩尔比(铝与硅物质的量之比, A/S)制备不同粒径的纳米 C-A-S-H,探究其在低温下对水泥水化的影响,并分析其对普通硅酸盐水泥、矿渣水泥、粉煤灰水泥、复合水泥 4 种水泥的增强效果,为制备不同的快硬、早强水泥基材料提供了理论参考。

1 材料与试验方法

1.1 原材料

以国药集团的分析纯化学试剂 NaOH、Ca(NO₃)₂·4H₂O、Na₂SiO₃·9H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O 和具有分散、稳定功能的聚羧酸聚合物(PCE,固含量 40%)等为原料,通过原位共沉淀法制备纳米 C-A-S-H 溶液。为研究 C-A-S-H 对水泥早期水化进程、增强效果的影响及 C-A-S-H 对不同品种水泥的增强效果,选取了来自辽山水工源水泥有限公司的 P-O 42.5 普通硅酸盐水泥和来自诸城市杨春水泥有限公司的 P-S 32.5 矿渣水泥、P-F 32.5 粉煤灰水泥、P-C 42.5 复合水泥。不同水泥的化学组成见表 1。表 1 中,LOI 为水泥的烧失量。试验用水为去离子水,试验用砂为厦门艾思欧标准砂有限公司的 ISO 标准砂。

确保 C-A-S-H 悬浮液在合成过程中 pH 值控制为 13±0.2。将硝酸钙溶液和硝酸铝溶液混合均匀作为溶液 A,将硅酸钠溶液作为滴加料 B,使用蠕动泵同时将 A 和 B 泵入反应釜中,并控制其流速为 6.5 mL/h,并用高速剪切机以 5.0 kr/min 的速度对反应釜中溶液进行高速剪切,直至溶液 A 和 B 的滴注完成,整个过程耗时约 2 h。随后,再进行约 60 min 的剪切搅拌,从而获得纳米 C-A-S-H 悬浮液,最终悬浮液的理论浓度为 0.8%。

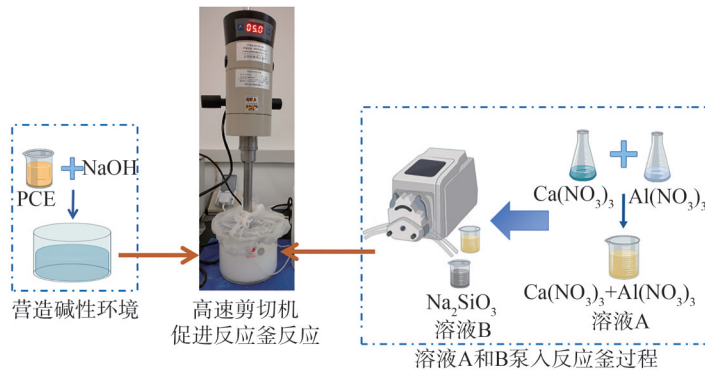


图 1 纳米 C-A-S-H 制备工艺

Fig. 1 Preparation process of nano C-A-S-H

1.3 水泥净浆及砂浆的制备

参照 GB/T17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》^[28]制备纳米 C-A-S-H 掺量为 0.04% 的砂浆试块,研究纳米 C-A-S-H 在 10 °C 温度下对普通硅酸盐水泥早期水化的影响。同时以不掺纳米 C-A-S-H 但参加同等质量 PCE 的基准砂浆作为实验对照组。砂浆试块制备过程中控制水灰比为 0.35,胶砂比为 1/3。将搅拌均匀的水泥砂浆倒入 40 mm×40 mm×40 mm 的模具中,并在 10 °C 下养护试块至 8、16、24 h;对于 3 d 及 28 d 龄期的试块,在养护 24 h 后拆模,然后继续养护至相应龄期。制备水灰比为 0.35 的水泥净浆(纳米 C-A-S-H 悬浮液掺量为 5%),并测定凝结时间。同时制备净浆试块,并在相同条件下养护至相应龄期,然后终止水化、粉磨、干燥并进行微观测试。由于高 A/S 摩尔比的纳米 C-A-S-H 悬浮液在放置 2 个月后会少量沉淀,为了减少悬浮液自身粒度变化的影响,选择更加稳定的 S006 悬浮液来测试其对不同品种水泥水化的促进作用。

1.4 测试方法

合成的纳米 C-A-S-H 悬浮液静置两周后仍未出现沉淀,说明纳米 C-A-S-H 尺寸较小且未发生团聚。使用 Zeta 电位仪测定纳米 C-A-S-H 的粒径分布。参照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》^[29],量化纳米 C-A-S-H 对初凝时间和终凝时间的影响。使用无锡建仪仪器机械有限公司生产的 YAW-300 型抗压抗折一体机,测定抗压强度,载荷速度为 1.2 MPa/s,为减少试验误差,每组试验检测 3 个样本,并记录其平均值。

将养护至相应龄期的水泥净浆试块进行破碎、粉磨处理并取样,使用无水乙醇溶液浸泡样品 24 h 以上终止水泥水化,然后在 60 °C 下干燥处理用于测试分

析。采用德国 Bruker D8 Advance 达芬奇 X 射线衍射仪(40 kV, 40 mA, 步长 0.01°, 扫描时间 0.5 s)对水泥的水化产物进行物相分析。为测定无定型相的含量,加入 10% 的 ZnO 作为 Rietveld 定量计算的内标。采用 Topas4.2 软件进行数据处理,使用 METTLER TOLEDO TG/DSCS1 仪器进行 TG 分析,使用 JSM-7800F 场发射扫描电子显微镜观察水泥的水化程度和水化产物形貌。

2 结果与讨论

2.1 纳米 C-A-S-H/PCE 的粒度

图 2 为纳米 C-A-S-H/PCE 悬浮液静置 2 周后的外观形貌,可以看出,不同 A/S 摩尔比的 C-A-S-H 悬浮液均具有良好的稳定性,放置两周后均没有发生明显沉降分层的现象。然而, S008、S015 和 S020 悬浮液在放置 2 个月出现了少量沉淀,且随着 A/S 的增大,沉淀量逐渐增加。这表明, A/S 较大的 C-A-S-H 悬浮液其颗粒粒度较大,颗粒间更易发生团聚。同时,也有研究表明,随着 A/S 的增加, C-A-S-H/PCE 纳米复合材料的形貌更易转变为不规则球状,更容易团聚^[25]。纳米 C-A-S-H 悬浮液的平均粒径见表 2。

图 3 为纳米 C-A-S-H/PCE 的粒度分布曲线。从图 3 可以看出, PCE 聚合物具有良好的分散特性,合成的 C-A-S-H 晶种粒径均保持在纳米级别。根据粒度分布曲线和表 2, 纳米 C-A-S-H/PCE 晶核的平均粒径随着 A/S 摩尔比的增大而增大, S0 的平均粒径为 117.1 nm, S020 的平均粒径为 265.4 nm。当纳米 C-S-H 中的 Si 被 Al 取代时,对 PCE 的吸附作用减小,因此分散作用减弱,纳米 C-A-S-H 的尺寸变大。因此, A/S 高的纳米 C-A-S-H 更容易发生团聚现象,从而影响 C-A-S-H 悬浮液的稳定性。

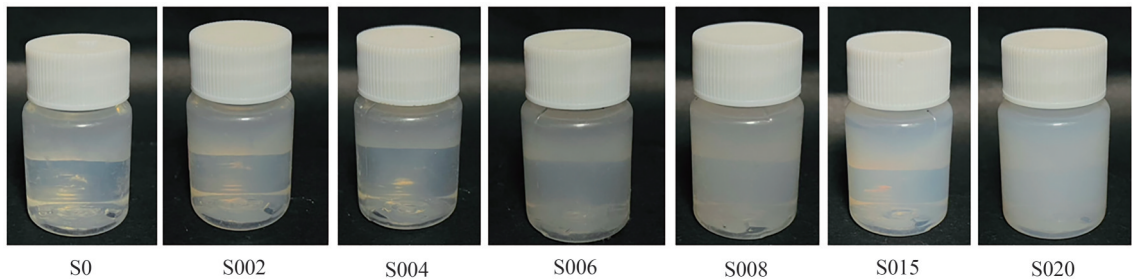


图 2 纳米 C-A-S-H 悬浮液的外观形貌

Fig. 2 Morphology of nano C-A-S-H suspension

表 2 纳米 C-A-S-H 悬浮液的平均粒径

Tab. 2 Average particle size of nano C-A-S-H suspension

| 悬浮液种类 | S0 | S002 | S004 | S006 | S008 | S015 | S020 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 平均粒径/nm | 117.1 | 124.2 | 146.6 | 150.8 | 161.2 | 181.2 | 265.4 |

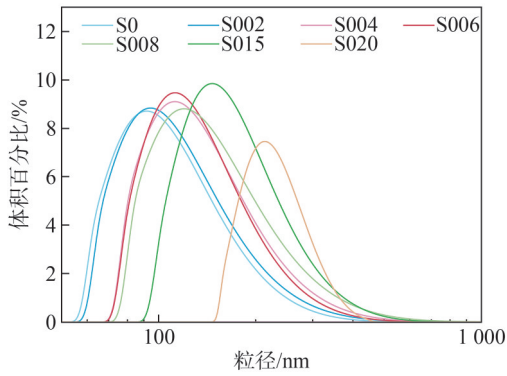


图 3 纳米 C-A-S-H 悬浮液的粒度分布

Fig. 3 Particle size of nano C-A-S-H suspension

2.2 纳米 C-A-S-H/PCE 对水泥凝结时间的影响

图 4 为掺有不同 A/S 的纳米 C-A-S-H 水泥净浆与参比样在 10 °C 温度下的初凝时间和终凝时间。结果表明, 纳米 C-A-S-H 的 A/S 对水泥的早期水化有显著影响, C-A-S-H 在很大程度上减少了水泥的初凝时间和终凝时间。与参比样相比, S0 使水泥的初凝时间和终凝时间分别缩短了 16.3% 和 19.8%。随着 A/S 的增加, C-A-S-H 对水泥水化的促进作用先增加后减小。例如, 掺加 S008 和 S020 的水泥净浆初凝时间与空白组相比, 分别减少了 53.6% 和 35.7%, 其终凝时间分别减少了 44.5% 和 20.8%。纳米 C-A-S-H 在水泥水化的过程中可以充当体系中的成核位点, 降低水泥水化产物 C-S-H (C-A-S-H) 成核的临界离子浓度 K_{sp} ^[28], 同时, C-A-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-A-S-H 晶种上成核生长^[30-31], 从而加快水泥水化速率, 缩短相应的凝结时间。但当 A/S 过大时, 纳米 C-A-S-H 悬浮液更容易发生团聚, 与水泥颗粒的接触面积减小, 而使促凝效果减弱。

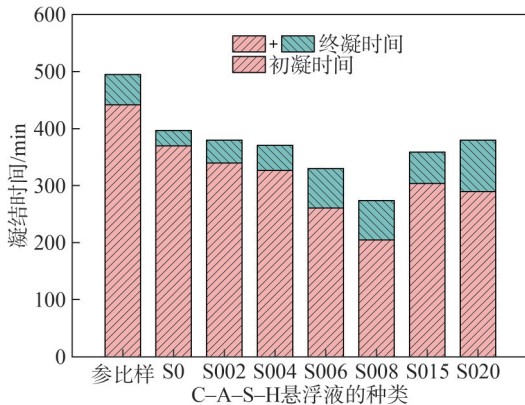


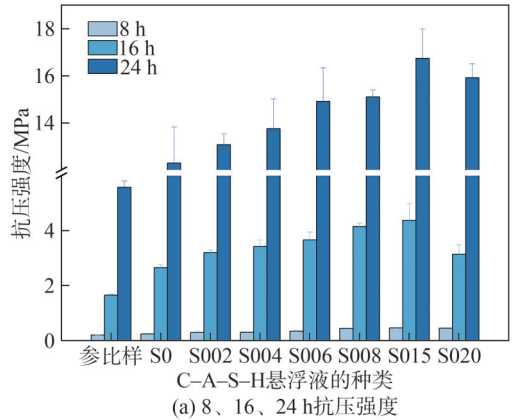
图 4 纳米 C-A-S-H/PCE 对水泥凝结时间的影响

Fig. 4 Influence of nano C-A-S-H on the setting time of cement

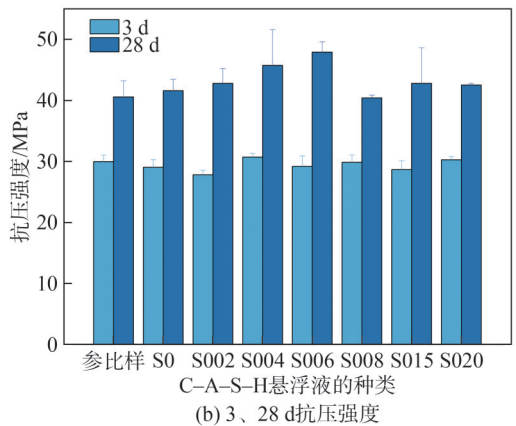
2.3 纳米 C-A-S-H/PCE 对砂浆强度的影响

图 5 为纳米 C-A-S-H/PCE 对水泥砂浆在不同龄期的抗压强度的影响。结果表明, 纳米 C-A-S-H 对水

泥砂浆的早期强度有着明显的促进作用, 而对 3 d 和 28 d 强度的影响较小。同样, 随着纳米 C-A-S-H 中 A/S 摩尔比的增大, 其增强作用先增加后减小, 这与凝结时间的变化趋势相似。掺加 S008 的砂浆在 8、16、24 h 抗压强度较参比样分别提高了 120.0%、151.5% 和 170.6%。掺加 S015 的砂浆在 8、16、24 h 抗压强度较参比样分别提高了 130.0%、164.5%、201.8%, 而在 3 d 和 28 d 的抗压强度与参比样基本持平, 部分出现微量下降现象。可能是水泥水化前期速度较快, 纳米 C-A-S-H 与纳米 C-S-H 凝胶将未水化的水泥颗粒包裹, 导致水泥水化不完全。因此, 在 10 °C 条件下, 纳米 C-A-S-H 对水泥水化的促进作用主要发生在 1 d 之内的早期阶段。



(a) 8、16、24 h 抗压强度



(b) 3、28 d 抗压强度

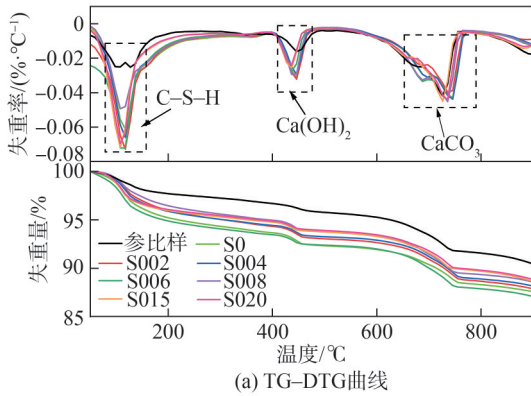
图 5 纳米 C-A-S-H/PCE 对水泥砂浆强度的影响

Fig. 5 Influence of nano C-A-S-H on the compressive strength of mortars

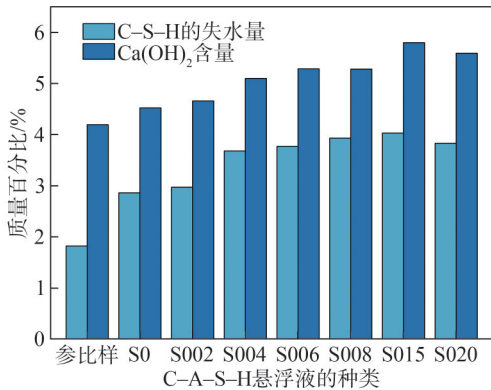
2.4 纳米 C-A-S-H/PCE 对水泥水化程度的影响

采用热重分析 (TG-DTG) 法对水泥水化 16 h 后的水化产物进行定量分析, 结果如图 6 所示。从图 6(a) 的 DTG 曲线可以看出, 失重主要分布在 3 个温度段: 100~300 °C 的失重主要由水化产物纳米 C-S-H 分解失水引起, 400~500 °C 的分解由水泥的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解造成, 650~800 °C 温度段的失重由于 CaCO_3 分解引起。根据 400~500 °C 的失重可计算出 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量。由于纳米 C-S-H 的化学组成并不固定, 不能根据

失重计算出C-S-H的具体含量,在分析过程中只给出了C-S-H的分解失重百分比,结果如图6(b)所示。水泥净浆在10℃下水化16h后,Ca(OH)₂的含量为4.19%。掺加S006和S015的水泥净浆水化16h后,Ca(OH)₂含量分别达到5.29%和5.80%,增加了26.25%和38.42%。同样地,C-S-H分解失水量也随着A/S摩尔比的增加而先增加后减少。掺加S006和S015的水泥水化16h后,C-S-H分解失重为3.77%和4.03%,分别增加107.14%和121.43%。



(a) TG-DTG曲线

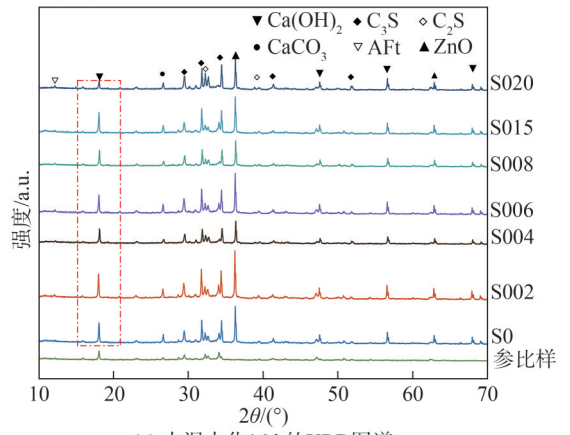


(b) 10℃下Ca(OH)₂含量和C-S-H失水量

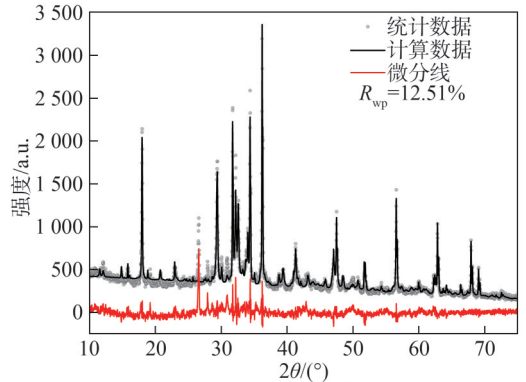
图 6 纳米C-A-S-H/PCE对水泥水化产物含量的影响
 Fig. 6 Influence of nano-C-A-S-H/PCE on cement hydration product content products of cement

2.5 纳米C-A-S-H/PCE对水泥水化产物的影响

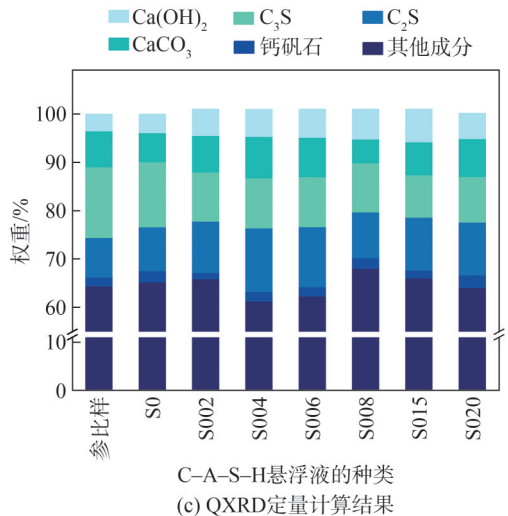
图7展示了水泥水化16h后的XRD图谱和全谱拟合结果。从图7(a)中可以看出,所有样品中均包含硅酸三钙(C₃S)、硅酸二钙(C₂S)、CaCO₃、水化产物Ca(OH)₂及外标ZnO的衍射峰。参比样水化16h后,出现了微弱的Ca(OH)₂的衍射峰;而在掺加纳米C-A-S-H的水泥净浆中,Ca(OH)₂的衍射峰强度明显增强,同时C₃S的衍射峰明显减弱,说明纳米C-A-S-H可以有效促进C₃S的水化,提高水泥的水化程度。从图7(c)的定量分析结果可以看出,参比样水化16h后的Ca(OH)₂含量为3.53%,随着纳米C-A-S-H中A/S含量的增加,Ca(OH)₂含量逐渐增加至6.79%,这与TG计算的结果相吻合。



(a) 水泥水化16h的XRD图谱



(b) 全谱拟合结果



(c) QXRD定量计算结果

图 7 水泥水化产物的XRD图谱及分析结果

Fig. 7 XRD pattern and analysis results of cement hydration products

2.6 SEM分析

将养护至16h的水泥净浆进行破碎处理,然后取新鲜的破碎面对水泥的水化产物进行观察,结果如图8所示。从图8可以看出,由于温度较低,参比样在水化16h后的水化程度也同样较低,可以清晰地看到未水化的水泥熟料和极少量的水化产物(图8(a)),水化产物还未能完全覆盖水泥颗粒表面。

然而在掺加 S0、S006 和 S015 的水泥试块中,水化产物明显多于参比试样,说明纳米 C-A-S-H 能有效地加速水泥的水化反应,生成更多的水化产物如 C-S-H 凝胶和钙矾石 (AFt)。这些水化产物凝结硬化形

成三维立体网状结构,作为聚合物的骨架,还能填充在孔隙中,增强水泥颗粒之间的胶结能力,使结构孔隙率更低,结构更加致密,有利于砂浆早期抗压强度的提高。

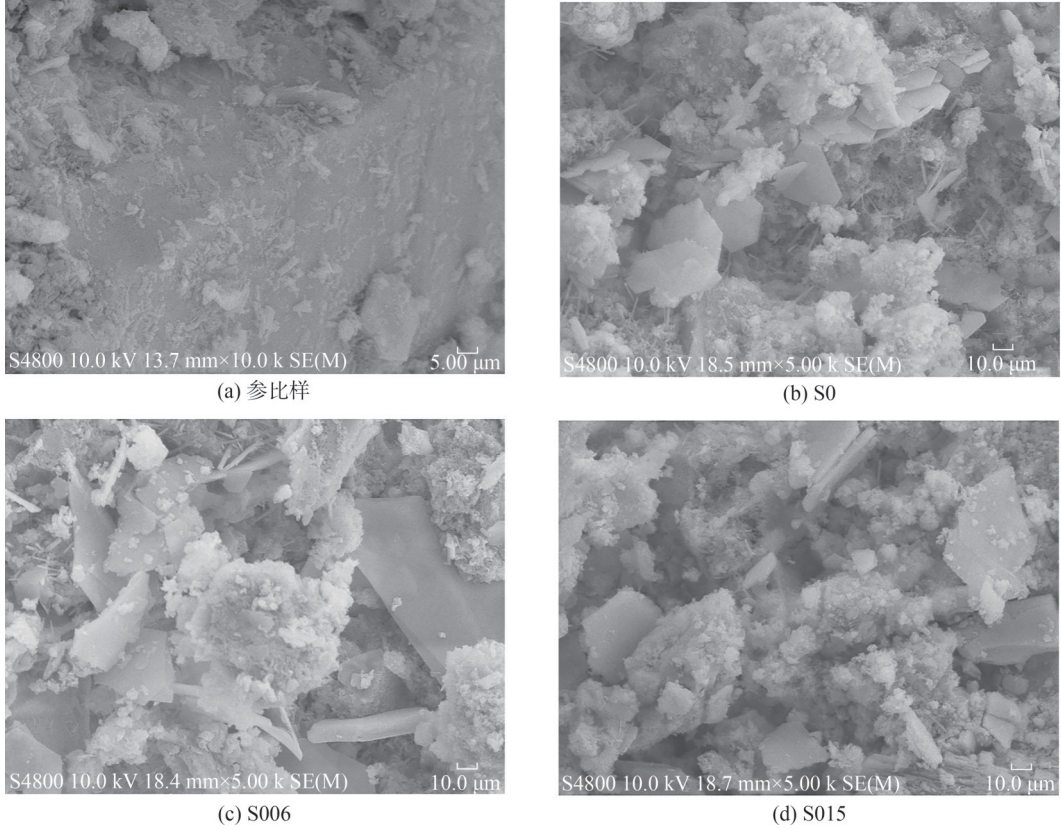


图 8 水泥水化 16 h 的 SEM 图

Fig. 8 SEM morphology of cement hydrated for 16 h

2.7 纳米 C-A-S-H/PCE 对不同品种水泥的影响

图 9 为纳米 C-A-S-H 对不同品种水泥的凝结时间的影响。图 9 中,“+CASH”表示掺 S006 悬浮液,“+Ref”表示未掺纳米 C-A-S-H 悬浮液。与“+Ref”相比,“+CASH”的 4 种水泥凝结时间均有不同幅度的缩短。其中,纳米 C-A-S-H 对普通硅酸盐水泥适应性最好,初凝与终凝时间分别缩短了 26.01% 和 25.05%。C-A-S-H 通过为 C-S-H 的成长提供成核位点、促进 C_3S 的水化反应来加速水泥的水化过程;普通硅酸盐水泥中水泥熟料的成分较高,所以其凝结时间缩短得最为明显。

图 10 显示了纳米 C-A-S-H 对不同品种水泥强度发展的影响。从图 10(a) 可以看出,掺加纳米 C-A-S-H 晶种的四种水泥砂浆的抗压强度相对于未掺纳米 C-A-S-H 晶种的同龄期水泥砂浆均有不同程度的增加。其中普通硅酸盐水泥和矿渣水泥在 1 d 内的强度提升最为显著,普通硅酸盐水泥的 8、12、16 h 抗压强度分别提升了 68.5%、142.3%、122.1%,矿渣水泥的 8、12、16 h 抗压强度分别提升了 110.7%、166.7%、172.2%。4 种不同品种的水泥在 3 d 和 28 d 的抗压强度相对于未掺 C-A-S-H 晶

种的同种水泥基本持平。因此,可以确认纳米 C-A-S-H 促进水泥水化的原因在于促进水泥熟料中 C_3S 的水化反应。由于粉煤灰水泥和复合水泥中熟料含量偏低,纳米 C-A-S-H 晶种的增强作用相对较弱。

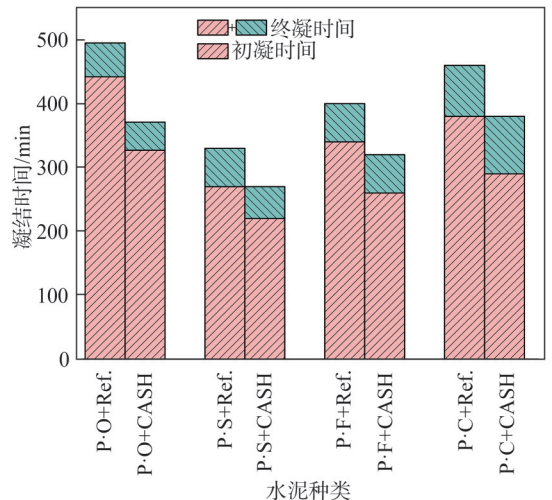
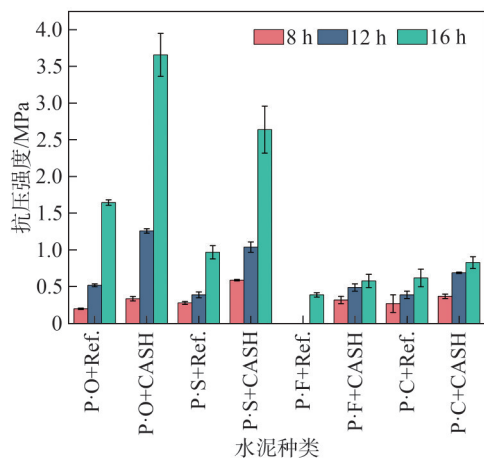
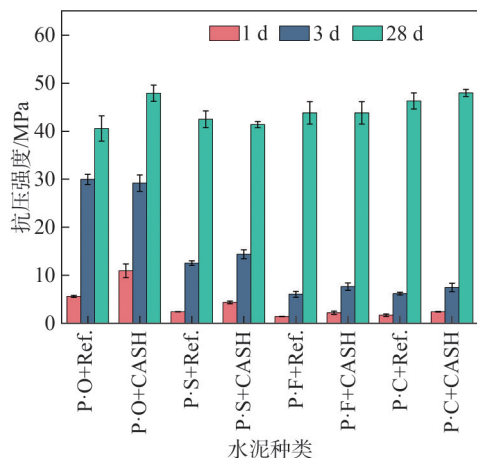


图 9 纳米 C-A-S-H 对不同水泥凝结时间的影响

Fig. 9 Influence of nano C-A-S-H on the setting time of different cements



(a) 8、12、16 h的抗压强度



(b) 1、3、28 d的抗压强度

图10 纳米C-A-S-H对不同品种水泥砂浆抗压强度的影响

Fig. 10 Influence of nano C-A-S-H on the compressive strength of different cement mortars

3 结论

本文合成了不同铝硅摩尔比的纳米C-A-S-H悬浮液,并探究了铝硅摩尔比对普通硅酸盐水泥、粉煤灰水泥、矿渣水泥和复合水泥早期水化的影响。借助XRD、TG、SEM等微观测试方法对纳米C-A-S-H的增强机理进行了研究,主要结论如下:

1) 合成的不同铝硅摩尔比的纳米C-A-S-H悬浮液具有良好的稳定性。随着铝硅摩尔比的增大,其颗粒尺寸增大,更容易发生团聚和沉降现象。

2) 纳米C-A-S-H的铝硅摩尔比对水泥的早期水化有显著影响。随着铝硅摩尔比的增大,促进作用呈现出先增加后减小的趋势。掺加S008的水泥净浆初凝时间和终凝时间分别减少了53.6%和44.5%,相应的8、16、24 h抗压强度较参比样分别提高了120.0%、151.5%和170.6%。

3) 纳米C-A-S-H晶种对4种品种的水泥有不同程度的促进作用,促进作用与水泥中熟料的含量有

关。其中普通硅酸盐水泥和矿渣水泥在1 d内的强度提升最为显著,掺加普通硅酸盐水泥在8、16 h抗压强度分别提升了68.5%、122.1%。

参考文献:

- [1] Wang Ming. Preparation of C-S-H composites and their application on cement[D]. Tianjin: Tianjin University, 2022. [王铭.水化硅酸钙复合材料制备及其在水泥的应用[D].天津:天津大学,2022.]
- [2] Lee T, Lee J, Choi H, et al. The effects of fineness and TEA-based chemical admixture on early strength development of concrete in construction site applications[J]. Materials, 2020, 13(9): 2027.
- [3] Zhang Feng, Bai Yin, Cai Yuebo, et al. Research status of low temperature early strength agents for concrete[J]. Materials Review, 2017, 31(21): 106-113. [张丰, 白银, 蔡跃波, 等. 混凝土低温早强剂研究现状[J]. 材料导报, 2017, 31(21): 106-113.]
- [4] Cao Yuanzhang, Guo Liping, Xue Xiaoli, et al. Effects of sodium chloride and sodium sulfate on hydration process[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2019, 49(4): 712-719. [曹园章, 郭丽萍, 薛晓丽, 等. NaCl和Na₂SO₄对水泥水化机理的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2019, 49(4): 712-719.]
- [5] Zhang Xiaowei, Xiao Ruimin, Zhang Xiong, et al. Preparation of high performance composites strength accelerator for cement containing fly ash and ground granulated blast-furnace slag[J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(2): 249-254. [张小伟, 肖瑞敏, 张雄, 等. 粉煤灰-矿粉-水泥胶凝体系的高效复合早强剂研制[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(2): 249-254.]
- [6] Peng Hong, Lv Zhong, Zhang Wenwei. Influence of early strength agent on the strength and water resistance of cement-desulfurized building gypsum composite cementitious system[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2174(1): 012056.
- [7] Hanus M J, Harris A T. Nanotechnology innovations for the construction industry[J]. Progress in Materials Science, 2013, 58(7): 1056-1102.
- [8] Singh L P, Ali D, Sharma U. Studies on optimization of silica nanoparticles dosage in cementitious system[J]. Cement and Concrete Composites, 2016, 70: 60-68.
- [9] Plank J, Sakai E, Miao C W, et al. Chemical admixtures—Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 78: 81-99.
- [10] John E, Matschei T, Stephan D. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate—A review[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 113: 74-85.
- [11] Wang Xuechuan, Wang Ziming, Liu Xiao, et al. Influence of calcium silicate hydrate seeds modified by polycarboxyl-

- ate superplasticizer on cement hydration process[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 51(8): 1979–1986.[王学川,王子明,刘晓,等.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[J].*硅酸盐学报*, 2023,51(8):1979–1986.]
- [12] Yin Suhong, Yang Xinglin, Feng Xian, et al. Structure of C–S–H/PCE prepared from PCE with different side chain densities and its effects on early hydration properties of cement[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2023, 51(1): 76–83.[殷素红,杨幸霖,冯献,等.不同侧链密度PCE制备的C–S–H/PCE结构及其对水泥早期水化的影响[J].*华南理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 51(1): 76–83.]
- [13] Gu Xianyue, Tan Hongbo, He Xingyang, et al. Nano C–S–H seeds prepared from ground granulated blast-furnace slag-carbide slag and its application in Portland cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 329: 127204.
- [14] Wang Zheng, Yang Yingzi, Li Jiahe, et al. Preparation of C–S–H-phase nuclei and its effects on compressive strength of cement[J]. *Materials Science and Technology*, 2007, 15(6): 789–791.[王政,杨英姿,李家河,等.水化硅酸钙晶种的制备及对水泥强度的影响[J].*材料科学与工艺*, 2007, 15(6): 789–791.]
- [15] Wang Fang, Kong Xiangming, Jiang Lingfei, et al. The acceleration mechanism of nano-C–S–H particles on OPC hydration[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 249: 118734.
- [16] 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.
- [17] Hou Dongshuai, Li Tao. Influence of aluminates on the structure and dynamics of water and ions in the nanometer channel of calcium silicate hydrate (C–S–H) gel[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(4): 2373–2387.
- [18] Yang Li, Shi Caijun, Wu Zemei. Mitigation techniques for autogenous shrinkage of ultra-high-performance concrete—A review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 178: 107456.
- [19] Feng Qian, Mao Yuhang, Peng Zhigang, et al. Preparation and properties of low-temperature early strength material for nano-C–S–H gel seed[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2022, 47(5): 5567–5575.
- [20] 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.
- [21] Sun Jinfeng, Shi Hu, Qian Binbin, et al. Effects of synthetic C–S–H/PCE nanocomposites on early cement hydration[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 140: 282–292.
- [22] Zhang Chaoyang, Cai Yi, Kong Xiangming, 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.[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.]
- [23] Tang Ruifeng, Cui Suping, Wang Ziming, et al. Effect of calcium-silicon molar ratio on early strength enhancement of nano-sized calcium silicate hydrate seeds[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(6): 1626–1633.[唐芮枫,崔素萍,王子明,等.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[J].*硅酸盐学报*, 2022, 50(6): 1626–1633.]
- [24] Zhang Feng, Bai Yin, Cai Yuebo. Early strength and microstructure of Portland cement mixed with calcium bromide at 5 °C[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 271: 121508.
- [25] Zou Fubing, Zhang Mai, Hu Chuanlin, et al. Novel C–A–S–H/PCE nanocomposites: Design, characterization and the effect on cement hydration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128569.
- [26] Fu Hua, Wang Penggang, Tian Li, et al. Effect of nano C–S–H–PCE on the properties of high-strength non-steam-cured concrete[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(1): 333–347.[付华,王鹏刚,田砾,等.纳米C–S–H–PCE对免蒸养高强混凝土性能的影响[J].*复合材料学报*, 2024, 41(1): 333–347.]
- [27] Fang Yanfeng, Zhang Limin, Li Li, et al. Preparation of nano-sized C–S–H and its acceleration mechanism on Portland cement hydration at different temperatures[J]. *Materials*, 2023, 16(9): 3484.
- [28] 国家市场监督管理总局 国家标准化管理委员会. 水泥胶砂强度检验方法(ISO法): GB/T 17671—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [29] 国家质量监督检验检疫总局 中国国家标准化管理委员会. 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法: GB/T 1346—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [30] Wang Kun, Liu Fengdong, Yang Feihua, et al. Effect of C–S–H nanocrystalline nucleus on hydration properties of mineral admixture composite cementitious materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(7): 2352–2359.[王坤,刘凤东,杨飞华,等.C–S–H纳米晶核对矿物掺合料复合胶凝材料水化性能的影响研究[J].*硅酸盐通报*, 2022, 41(7): 2352–2359.]
- [31] Zhou Han, Zhang Shupeng, Liu Bao, et al. Effect of nano C–A–S–H seeds on the early-stage hydration and pore structure of Portland cement pastes[J]. *Advances in Cement Research*, 2021, 33(7): 295–303.

Effects of A/S Molar Ratio on Nano C–A–S–H and Early Hydration Properties of Cement

LU Jiaying, FANG Yanfeng*, HUI Yixin, WANG Jianqin, CHEN Huimin, LIAO Junfeng

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract:

Objective Nano-hydrated calcium silicate (C–S–H) is a new type of nano early strength agent that effectively improves the early mechanical properties of cement-based materials. Currently, more Al-rich supplementary cementitious materials, such as finely ground blast furnace slag (GGBS) and fly ash (FA), are increasingly used as admixtures to reduce cement consumption. Al can enter C–S–H to form C–A–S–H gel during the hydration process of cement. This study prepares nano C–A–S–H with different A/S molar ratios and explores its effects on the hydration of Ordinary Portland cement (P·O), Slag cement (P·S), Fly ash cement (P·F), and Portland composite cement (P·C) at low temperature.

Methods Nano C–A–S–H solution with different A/S ratios was prepared by the in-situ co-precipitation method using analytical-grade $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH, and polycarboxylic acid polymer (PCE, solid content 40%). C–A–S–H with a theoretical C/S molar ratio of 1.2 and A/S molar ratios of 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.15, and 0.20 were prepared and labeled as S0, S002, S004, S006, S008, S015, and S020, respectively. The stability and particle size of nano C–A–S–H were characterized by visual inspection and a zeta potential analyzer. The initial and final setting times of pastes containing 4% nano C–A–S–H were tested based on the Chinese standard at 10 °C (Test methods for water requirement of normal consistency, setting time, and soundness of Portland cements, GB/T1346—2011). The compressive strength of mortars containing 0.04% nano C–A–S–H was determined using a YAW-300 compressive and flexural integrated machine produced by Wuxi Jianyi Instrument. The pastes cured to specific ages were sampled for TG, SEM, and QXRD analyses to evaluate the effects of nano C–A–S–H on the hydration progress of cement. In addition, the influence of optimized nano C–A–S–H suspension on the early hydration of Portland cement, fly ash cement, slag cement, and composite cement was investigated.

Results and Discussions The results indicated that the average particle size of nano C–A–S–H increased with the increasing Al/Si ratio. For instance, the average particle sizes of S0 and S002 were 97.4 nm and 181.2 nm, respectively. The C–A–S–H suspension tended to become gelatinous, and the stability of the suspension diminished with the increasing Al/Si ratio. The initial and final setting times were effectively shortened compared to the reference paste. The reduction in both initial and final setting times became more significant with the increase in the A/S ratio. The initial setting times of the cement pastes containing S0, S008, and S020 were reduced by 16.3%, 53.6%, and 35.7%, respectively, compared to the reference paste, while the final setting times were reduced by 19.8%, 44.5%, and 27.5%, respectively. The 8, 16, and 24 h compressive strengths of mortars containing S008 increased by 120.0%, 151.5%, and 170.6%, respectively, compared to the reference mortar. Similarly, the 8, 16, and 24 h compressive strengths of mortars containing S015 increased by 130.0%, 164.5%, and 201.8%, respectively, compared to the reference mortar. However, no significant increase was observed for the 3 and 28 d compressive strengths of the mortars containing nano C–A–S–H. The TG analysis indicated that the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the cement paste was 4.19% after 16 h of hydration at 10 °C, and the contents of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reached 5.29% and 5.80% after 16 h of hydration when S006 and S015 were used, increasing by 26.25% and 38.42%, respectively. In addition, the QXRD results indicated that the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content of the reference paste was 3.53% after 16 h of hydration, and the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content gradually increased to 6.79% with the increasing C–A–S–H content, which was consistent with the TG results. The setting times of P·O, P·F, P·S, and P·C cement pastes mixed with C–A–S–H seeds were effectively shortened. Nano C–A–S–H exhibited the best adaptability to Ordinary Portland cement, and the initial and final setting times of the paste containing S006 were shortened by 26.01% and 25.05%, respectively.

Conclusions The nano C–S–H suspension was a semi-translucent liquid that turned white when Al was incorporated. The particle size increases, and the stability of nano C–A–S–H decreases with an increasing Al/Si ratio. Both nano C–S–H and nano C–A–S–H enhanced the early strength of cement at 10 °C, while the latter's compressive strength was not significantly affected. The compressive strength initially increased with the rising Al/Si ratio and then decreased, consistent with the observations from SEM images. The nano C–A–S–H seeds exhibited varying promotion effects on Ordinary Portland cement (P·O), Slag cement (P·S), Fly ash cement (P·F), and Portland composite cement (P·C). The degree of promotion was related to the clinker content in the cement.

Key words: nano C–A–S–H; aluminum silicon ratio; early hydration; compressive strength of early hydration; rietveld quantitative analysis

(编辑 陈雪)

引用格式: Lu Jiaying, Fang Yanfeng, Hui Yixin, et al. Effects of A/S molar ratio on nano C–A–S–H and early hydration properties of cement[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2025, 57(6): 265–273. [鲁佳兴, 房延凤, 惠一心, 等. 铝硅摩尔比对纳米水化硅铝酸钙及水泥早期水化影响研究[J]. *工程科学与技术*, 2025, 57(6): 265–273.]