

不同尺寸钙矾石的制备及其对胶砂力学性能的影响

曹卫华 陈烽 刘晓 姚燕 钱珊珊

Preparation of ettringite with different aspect ratios and its effect on the mechanical properties of mortar

CAO Weihua, CHEN Feng, LIU Xiao, YAO Yan, QIAN Shanshan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240614.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

复合外加剂对充填浆体固化前后性能的影响规律

Influence law of compound admixture on the mechanical properties of filling slurry before and after curing

复合材料学报. 2022, 39(8): 3940–3949 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210902.003>

一种含腈基的硅烷偶联剂改性石英纤维/含硅芳炔复合材料

Interfacial modification of quartz fiber/silicon-containing arylacetylene composites using novel dicyanide-containing silane coupling agent

复合材料学报. 2019, 36(3): 545–554 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180705.001>

硅烷偶联剂修饰下 SiO_2 -甲基乙烯基硅橡胶分子界面的粘结性

Adhesion of SiO_2 -methyl vinyl silicone rubber molecular interface modified by silane coupling agents

复合材料学报. 2020, 37(12): 3079–3090 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200609.002>

废弃瓷砖粉对超高性能混凝土的抗压强度影响规律与机制

Effect law and mechanism of ceramic tile powder on compressive strength of ultra high performance concrete

复合材料学报. 2023, 40(3): 1611–1623 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220630.002>

再生粗骨料混凝土静动态抗压强度离散性试验研究

Experimental investigation on discreteness of quasi-static and dynamic compressive strength of recycled aggregate concrete

复合材料学报. 2024, 41(6): 3097–3107 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231113.001>

新拌超高性能纤维增强混凝土流动性能对其抗压强度的影响

Influence of the fresh ultra-high performance fiber reinforced concrete flowability on its compressive strength

复合材料学报. 2021, 38(11): 3827–3837 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210115.005>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

不同尺寸钙矾石的制备及其对胶砂力学性能的影响



分享本文

曹卫华¹, 陈烽¹, 刘晓², 姚燕³, 钱珊珊^{*1}

(1. 安徽海螺材料科技股份有限公司, 芜湖 241000; 2. 北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124; 3. 中国建筑材料科学研究总院 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100124)

摘要: 为探究不同尺寸钙矾石对胶砂早强性能的影响, 本文使用不同分散剂制得不同尺寸的钙矾石 (AFt-0、AFt-1 和 AFt-2), 通过 FTIR、XRD 及 SEM 对制备的系列 AFt 进行表征, 通过胶砂抗压强度、胶砂微观形貌、水泥水化热、水泥凝结时间等分析手段比较不同尺寸钙矾石对胶砂的力学性能、微观结构及水化作用的影响。结果表明: 加入分散剂能控制钙矾石尺寸大小, 同时提高钙矾石在溶液中的悬浮稳定性。不同尺寸钙矾石掺入胶砂后均能提高其早期抗压强度, 而随着钙矾石尺寸减小, 早期抗压强度提升幅度更大, 其中掺入 AFt-2 的胶砂 8 h 抗压强度较同龄空白样提高了 225%, 接近空白样 1 d 的抗压强度。从胶砂微观结构中也可以看出, 掺入钙矾石尺寸越小, 胶砂中钙矾石的早期形成量越多, 这利于胶砂形成早期骨架体系。通过水化热分析也发现, 随着钙矾石尺寸减小, 水泥水化速度加快, 水泥凝结时间缩短。

关键词: 分散剂; 钙矾石; 硅烷偶联剂; 抗压强度; 胶砂

中图分类号: TU528.042; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)04-2152-10

Preparation of ettringite with different aspect ratios and its effect on the mechanical properties of mortar

CAO Weihua¹, CHEN Feng¹, LIU Xiao², YAO Yan³, QIAN Shanshan^{*1}

(1. Anhui Conch Material Technology Co., Ltd., Wuhu 241000, China; 2. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100124, China)

Abstract: To investigate the influence of different sizes of ettringite on the early strength performance of foundry sand, various sizes of ettringite (AFt-0, AFt-1, and AFt-2) were first prepared using different dispersants. The prepared series of AFt were characterized by FTIR, XRD, and SEM. Comparative analyses were conducted on the mechanical properties, microscopic morphology, hydration heat of cement, and setting time of foundry sand using different analytical methods to assess the effects of various sizes of ettringite on the foundry sand. The results show that adding dispersants could control the size of ettringite and improve its suspension stability in solution. The addition of ettringite of different sizes could enhance the early compressive strength of foundry sand, with a greater increase observed as the size of ettringite decreases. Specifically, incorporating AFt-2 into the foundry sand increases the compressive strength by 225% compared to the blank sample at the same age, approaching the compressive strength of the blank sample at 1 d. Microscopic structural analysis of the foundry sand also reveals that with decreasing ettringite size, the early formation of ettringite in the foundry sand increases, which facilitates

收稿日期: 2024-04-26; 修回日期: 2024-05-29; 录用日期: 2024-06-06; 网络首发时间: 2024-06-15 13:46:33

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240614.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (52372020)

National Natural Science Foundation of China (52372020)

通信作者: 钱珊珊, 博士, 高级工程师, 硕士生导师, 研究方向为高性能混凝土、混凝土外加剂、混凝土耐久性及相关材料的研究与开发

E-mail: qianshanshan4410@163.com

引用格式: 曹卫华, 陈烽, 刘晓, 等. 不同尺寸钙矾石的制备及其对胶砂力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 2152-2161.

CAO Weihua, CHEN Feng, LIU Xiao, et al. Preparation of ettringite with different aspect ratios and its effect on the mechanical properties of mortar[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 2152-2161(in Chinese).

the formation of an early skeleton system in the foundry sand. Hydration heat analysis further indicates that as the size of ettringite decreases, the rate of cement hydration accelerates, leading to a shorter cement setting time.

Keywords: dispersants; ettringite; silane coupling agent; compressive strength; mortar

随着建筑行业不断发展，混凝土预制构件的需求量越来越大。如何提高预制混凝土的早期强度，以加快模具周转和减少厂内养护时间，成为研究人员关注的焦点^[1]。常规提高预制混凝土早期强度主要通过蒸汽养护和掺加早强剂，虽能提高早期强度，但都存在一定的缺陷，如蒸汽养护存在养护时间长、成本高、能耗大等问题；掺加传统早强剂存在容易收缩开裂、引起碱骨料反应和影响后期强度等问题^[2-3]。混凝土原材料复杂，实验重复性较差，为了方便研究，很多研究者通过胶砂体系进行早强性能研究，他们研究发现掺入纳米材料，如纳米 SiO₂、纳米 TiO₂、碳纳米管、纳米水化硅酸钙 (C-S-H) 等能明显提高胶砂早强性能，机制是纳米材料能够为水化产物提供更多成核位点，降低水化产物的成核势垒，加快水泥的水化进程，从而显著提高胶砂早期强度。但这些纳米颗粒作用效果各有不同，一类如纳米 TiO₂、碳纳米管，它们不与水泥溶液中 Ca²⁺、Al³⁺、SO₄²⁻ 等离子发生反应，仅起到成核位点或填充作用，以物理的方式加速水泥水化，水化加速效果不明显；另一类如纳米 SiO₂、纳米 C-S-H，它们除了为水化产物提供成核位点外，还可以与水泥溶液中离子发生反应，通过化学反应促进水泥水化，形成无定型 C-S-H 凝胶^[4-10]。

相较于其他纳米材料，引入钙矾石 (AFt) 不仅起到成核位点作用，水泥水化加速效果更明显，钙矾石晶体相互搭接、形成网状结构，对胶砂早期强度提高更为显著^[11]。Li 等^[12]在胶砂中添加 4wt% 超细钙矾石，相比未加入钙矾石的对照样，促使水泥水化产物形成了更多高长径比的钙矾石，4 h 的抗压强度提高了 380%。Yu 等^[13]也发现，钙矾石晶种的加入促进了水泥水化进程，并显著改善了胶砂的早期抗压强度和微观结构，与空白样相比，含有 4wt% 钙矾石晶种胶砂 3 h 抗压强度提高了 290%。然而，目前对引入何种尺寸钙矾石更有利于提高胶砂早强性能的研究还较少。

为了研究不同尺寸钙矾石对胶砂早期强度的

影响，本文利用不同分散剂制得不同形貌和尺寸的钙矾石，系统探究了不同尺寸钙矾石的稳定性，以及其对胶砂抗压强度、水泥水化放热速率及水泥凝结时间的影响，并初步探讨了钙矾石影响早强性能的作用机制。

1 实验

1.1 原材料

异戊烯基聚氧乙烯醚 (TPEG，数均分子量为 2 400)，工业级，宁波海螺新材料科技有限公司；3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570)、丙烯酸 (AA)、巯基丙酸 (3-MPA)、四氢呋喃 (THF)、偶氮二异丁腈 (AIBN)、四水合硝酸钙 (Ca(NO₃)₂·4H₂O)、十八水合硫酸铝 (Al₂(SO₄)₃·18H₂O) 均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司。基准水泥 P·I 42.5 化学组成如表 1 所示。

1.2 不同分散剂的制备

向四口烧瓶中加入 360 g TPEG 和 300 g THF，边搅拌边加热至 70℃，待固体完全溶解后加入 1.5 g AIBN，接着将 43.2 g AA 与 30 g THF 配制成溶液 A，1.5 g 3-MPA 与 30 g THF 配制成溶液 B，溶液 A 和溶液 B 在 2 h 内恒速滴完，并保温 1 h，保温完将聚合物溶液放置于真空干燥箱中，50℃ 下烘干 72 h，得略泛黄色的固体分散剂 PCE-1，而在 PCE-1 制备方法的溶液 A 中额外加入 28.1 g KH-570 同样条件反应，得略泛黄色的固体分散剂 PCE-2。不同分散剂组成及凝胶渗透色谱 (GPC) 数据如表 2 所示，图谱表征如图 1 所示。表 2 显示引入 KH-570 后，分散剂的分子量变大，分布变宽，从图 1(a) 看出加入 KH-570 后，出峰位置更早，峰型分布更宽，说明结构中引入 KH-570 后对分散剂峰型产生较大影响，从图 1(b) 也可看出，当引入 KH-570 单体后，PCE-2 的核磁共振氢谱 (¹H NMR) 谱峰中增加了 0.7×10⁻⁶、1.8×10⁻⁶ 和 3.3×10⁻⁶ 等峰，其分别对应 KH-570 结构侧链中硅氧烷中的甲基 H、主链中的亚甲基 H 和侧链的亚甲基 H，因此可以认为 PCE-2 结构中成功引入了 KH-

表 1 水泥的主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of cement

Cement	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Content/wt%	20.06	63.32	2.46	3.02	5.28	2.69	0.06	0.76

表 2 分散剂组成及凝胶渗透色谱 (GPC) 数据

Dispersant	$n(\text{AA}) : n(\text{KH-570}) : n(\text{TPEG}_{2\,400})$	M_n	M_w	PDI
PCE-1	4 : 0 : 1	25 400	42 700	1.68
PCE-2	4 : 1 : 1	35 000	69 000	1.97

Notes: AA—Acrylic acid; KH-570— γ -methacryloxypropyl trimethoxy silane; TPEG_{2 400}—Isobutene polyoxyethylene ether with a molecular weight of 2 400; M_n —Number average molecular weight; M_w —Weight average molecular weight; PDI—Polymer dispersity index; PCE-1 and PCE-2 are dispersants prepared.

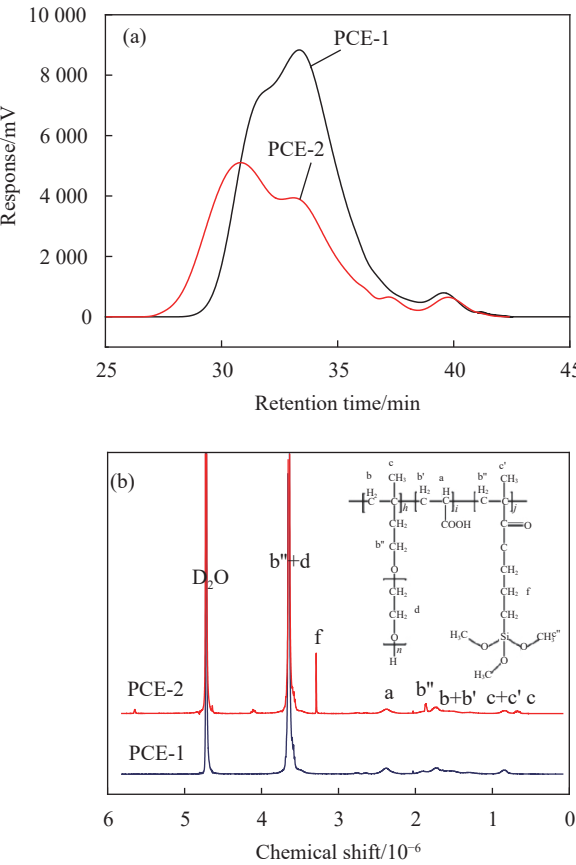


图 1 分散剂的 GPC (a) 和¹H NMR (b) 谱图

Fig. 1 GPC (a) and ¹H NMR (b) spectra of dispersants

570 基团。

1.3 不同尺寸钙矾石的制备

25.5 g Ca(NO₃)₂·4H₂O 溶解于 100 mL 去离子水中，得到溶液 C。12 g Al₂(SO₄)₃·18H₂O 及 1 g 制备的分散剂溶解于 100 mL 去离子水中，得到溶液 D。溶液 C 和 D 同时转移到四口烧瓶中，在 35℃ 下磁搅拌 8 h，过程补充 0.1 mol NaOH 溶液，维持溶

液 pH 值为 11.5，反应后补水得 10% 固含量的目标胶体分散体系 AFt-0、AFt-1 及 AFt-2，其合成原料组成如表 3 所示。

2 方法与表征

2.1 PCE 分子结构表征

采用美国 Waters 公司的 Waters Breeze™ 2HPLC 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定聚合物的相对分子质量 (数均分子量 M_n ，重均分子量 M_w) 和分子量分布 (PDI)。测试时以溶有 0.1 mol/L 硝酸钠的水溶液为流动相，流速为 0.6 mL/min。

采用德国 Bruker 公司的 ARX-400 核磁共振波谱仪对 PCE-1 和 PCE-2 样品进行¹H NMR 测试，测试频率为 400 MHz，样品以氘水 (D₂O) 为溶剂。

2.2 AFt 样品相关性能表征

采用德国 Bruker 公司的 ALPHA II 型傅里叶转换红外光谱仪 (FTIR) 测定 AFt 样品的红外吸收谱图，扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹。采用德国 Zeiss 公司的 Ultra55 型扫描电镜观察制备的 AFt 样品微观形貌。采用日本 Shimadzu 公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对 AFt 样品进行物相分析，衍射步长为 0.5°/min，放射源采用 40 mA 和 40 kV 下产生 Cu-Kα 辐射 X 射线。

将 AFt 样品配制成 0.2 g/L 的悬浮溶液，超声分散 30 min，随后采用英国 Malvern Panalytical 公司的 Zetasizer Ultra 型动态光散射 (DLS) 仪测定样品的粒度分布。

取 50 g AFt 样品置于 100 mL 离心管中，采用中国中科恒科技有限公司的 ZONKIA SC-04 型离心机进行离心实验。将离心产物采用慢速定量滤纸进行抽滤，真空干燥滤饼，准确称量滤饼质量，

表 3 钙矾石 (AFt) 合成原料

Table 3 Raw materials for the synthesis of ettringite (AFt)

Sample	Composition of synthetic materials		
AFt-0	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	—
AFt-1	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	PCE-1
AFt-2	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	PCE-2

以此评价 AFt 样品的存放稳定性。

2.3 水泥凝结时间

参照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)^[14], 采用基准水泥测试水泥凝结时间, AFt 样品的掺量为胶凝材料用量的 0.1%(折固计)。

2.4 水泥水化热

采用 0.35 水胶比, 称取 3.00 g 的基准水泥和水泥质量 0.1%(折固计) 的 AFt 样品, 混合物搅拌均匀, 迅速放入美国 Waters 公司的 TAM AIR 型微量热仪中进行水化热测试。

2.5 胶砂抗压强度

参照《水泥胶砂强度测试方法》(GB/T 17671—2021)^[15], 采用基准水泥测试胶砂 8 h、1 d、3 d、7 d、28 d 龄期抗压强度, 将 40 mm×40 mm×160 mm 的胶砂试块取出, 用抹布将其表面水分擦拭干净, 对其进行抗压强度测试。

2.6 胶砂微观结构

采用德国 Zeiss 公司的 Ultra55 型扫描电镜观察水化 8 h 龄期的胶砂试样断面微观形貌, AFt 样品掺量为水泥质量的 0.1%(折固计), 胶砂试样使用无水乙醇终止水化, 放置于 DFS6050 型真空干燥箱(德国 Phyris 公司)中, 设置温度为 40℃, 干燥至恒重。

3 结果与讨论

3.1 钙矾石的化学结构

对 AFt 样品进行红外光谱分析, 结果如图 2 所示。依据参考文献分析^[16-17], 3 467 cm⁻¹ 和 1 620 cm⁻¹ 附近分别为羟基的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 说明 AFt-0 结构中含有羟基^[18]; 2 850 cm⁻¹ 附近是—CH₂—吸收峰, 1 710 cm⁻¹ 附近是—C=O 的吸收峰, 1 123 cm⁻¹ 处是—C—O—C—的吸收峰, 证明 AFt-1 结构中引入了分散剂 PCE-1; 1 080 cm⁻¹、920 cm⁻¹ 和 680 cm⁻¹ 被认为是 Si—O 键的吸收峰, 由于 1 080 cm⁻¹、920 cm⁻¹ 吸收峰与 TPEG 的吸收峰重叠, 因此吸收峰 680 cm⁻¹ 用来解释硅烷基团, AFt-2 中出现了 680 cm⁻¹ 吸收峰, 证明其结构中引入了带有 KH-570 的分散剂 PCE-2。

3.2 钙矾石的微观形貌

为了更清楚地观察不同分散剂对钙矾石形貌和尺寸的影响, 对实验室制备的 AFt 样品进行 SEM 表征, 形貌如图 3 所示, 未加分散剂时, 图 3(a) 中钙矾石形貌多为长杆状, 且大小不均一, 长

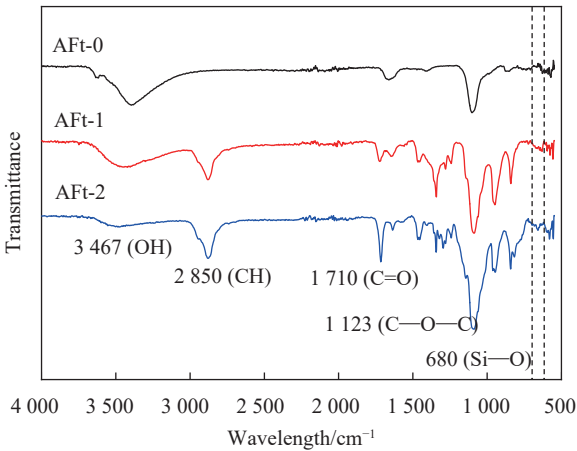


图2 钙矾石的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of ettringite

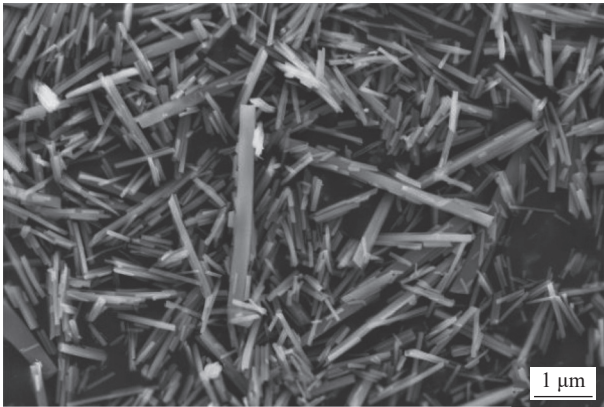
1~4 μm, 直径 100~300 nm; 引入不同类型分散剂, 钙矾石形貌和尺寸受到影响, PCE-1 促使钙矾石形貌变为细针状, 长约 1 μm, 直径约 100 nm, 见图 3(b); PCE-2 促使钙矾石形貌变为纳米颗粒状, 直径 50~100 nm, 形貌最为细小, 见图 3(c)。可见加入分散剂能有效控制钙矾石形貌和尺寸, 原因是引入主链中带有羧基的 PCE-1 时, 表面带正电的钙矾石与带羧基负电的 PCE-1 产生静电吸附, PCE-1 对晶体表面的吸附性越强, 其生长抑制作用越强^[19-20]。也有文献^[21]报道, 分散剂结构引入 KH-570 后能够形成更小粒径的晶体, 由于主链中仅带有羧基时, 主要通过静电络合作用吸附; 当结构中继续引入烷氧基硅烷, 高碱性条件下, 烷氧基硅烷容易与晶体表面羟基发生脱水缩合作用, 形成 Si—O—Si 键, 通过静电吸附及化学结合协同控制, 表现出更强控制晶体粒径的效果。这也证明经过 KH-570 改性后, PCE-2 吸附性更强, 形成了尺寸更小且数量更多的钙矾石。

3.3 钙矾石的晶体结构

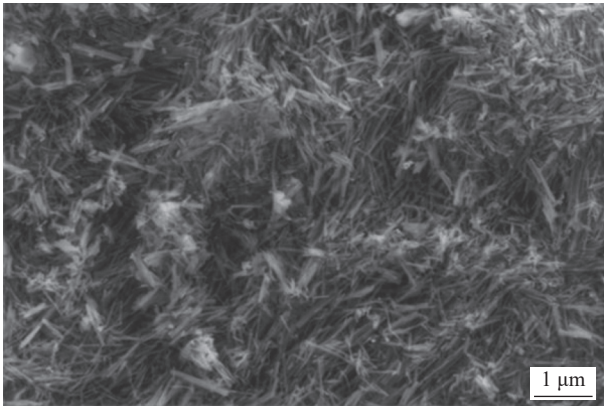
对实验室制备的 AFt 样品进行 XRD 分析, 结果如图 4 所示。根据各衍射峰相对数值可知, AFt-0、AFt-1 和 AFt-2 谱图中均出现了明显的钙矾石特征峰, 表明在不同类分散剂的作用下, 均形成了纯度较高的钙矾石; 结合上文钙矾石 SEM 表征, 随着钙矾石形貌尺寸变小, XRD 谱图中钙矾石的特征峰强度依次降低, 特征峰宽度变宽, 这表明钙矾石结晶度也依次降低, 说明分散剂的加入对钙矾石的结晶生长表现出较强的抑制作用。

3.4 钙矾石的粒径分布

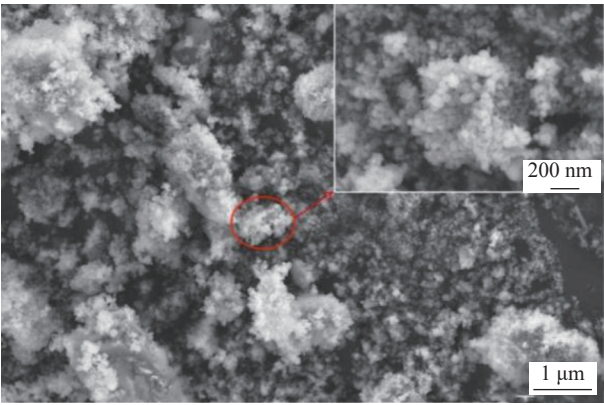
采用动态光散射法(DLS)对 AFt 流体动力学



(a) AFt-0



(b) AFt-1



(c) AFt-2

图3 钙矾石的形貌

Fig.3 Morphology of ettringite

粒径分布进行测试^[22], 结果如图5所示。未加分散剂合成的AFt-0粒径分布最宽, 且存在两种尺寸粒径, 平均粒径分别为900 nm和270 nm; 采用含有羧基吸附基团的PCE-1作为分散剂, 合成的AFt-1平均粒径缩小至300 nm; 采用带有KH-570的PCE-2作为分散剂, 合成的AFt-2平均粒径进一步缩小至80 nm且粒径分布最窄。这表明分散剂PCE-1和PCE-2均抑制了钙矾石生长, 其中

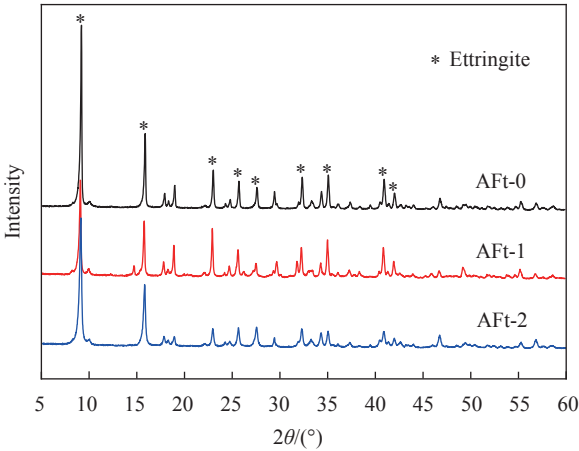


图4 钙矾石的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of ettringite

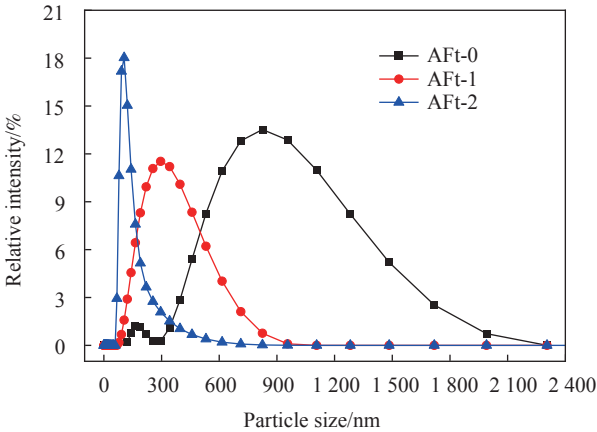


图5 钙矾石的粒径分布

Fig.5 Crystal nucleus grain size distribution of ettringite

PCE-2分子结构中引入KH-570的硅烷基团, 可以进一步抑制钙矾石的生长, 合成了粒径尺寸更小且分布更窄的AFt-2, 这与上文SEM形貌分析的规律一致, 但由于DLS与SEM检测方法的差异, 两种方法测得的AFt粒径尺寸存在一定偏差。

3.5 钙矾石的稳定性

通过计量离心后沉淀质量对比AFt样品的稳定性, 不同离心转速下产生的沉淀质量如图6所示。离心转速越高, 离心后沉淀钙矾石质量越高; 模拟水泥孔隙溶液中钙矾石的抗离心稳定性从高到低依次为AFt-2、AFt-1、AFt-0, 一般来说, 晶体尺寸越小, 表面能越高, 更倾向于团聚状态, 在溶液中稳定性更差^[23], 而分散剂PCE-1和PCE-2的加入后, AFt-2和AFt-1抗离心稳定性高于AFt-0, 说明分散剂的加入一方面促使钙矾石形成更小粒径尺寸, 另一方面对提高钙矾石在溶液稳定性具

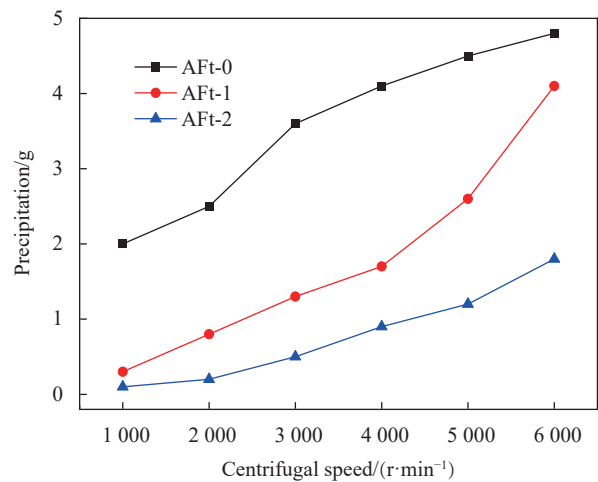


图6 钙矾石的抗离心稳定性

Fig. 6 Centrifugal stability of ettringite

有积极作用。

3.6 钙矾石对胶砂抗压强度的影响

对比掺不同尺寸钙矾石样品对胶砂抗压强度的发展规律, 选取 8 h、1 d、3 d、7 d、28 d 龄期胶砂试块进行抗压强度测试, 试验结果如图 7 所示。相较于空白样, 掺 AFt 系列样品 7 d 内胶砂抗压强度均有较大提升, 其中 1 d 龄期提升幅度最大, 28 d 强度无倒缩, 可见不同尺寸 AFt 样品掺入均有提高胶砂早强的效果。对比不同尺寸 AFt 样品对 8 h 龄期胶砂抗压强度提升幅度, AFt-0 提升幅度最小, 其次为 AFt-1, AFt-2 提升最明显, 抗压强度分别为 8.1 MPa、9.2 MPa 及 11.9 MPa, 比空白样分别提高了 2.8 MPa、3.9 MPa 及 6.6 MPa, 其中掺入 AFt-2 的 8 h 抗压强度最高, 相较同龄期空白样提高了 225%, 接近空白样 1 d 的抗压强度。随着胶砂龄期增长, 不同尺寸钙矾石的强度增长效果逐渐减小, 但依旧高于空白样。说明加入钙矾石的尺寸越小越有利于提高胶砂的早期强度, 且对于后期强度增长无不利影响。

3.7 钙矾石对胶砂微观形貌的影响

为分析掺不同尺寸钙矾石样品提高胶砂早期强度的原因, 选取水化 8 h 的胶砂试块进行 SEM 分析, 水化产物形貌特征如图 8 所示。掺入不同钙矾石样品, 8 h 水化产物中钙矾石形成数量由高到低分别为 AFt-2、AFt-1、AFt-0, 图 8(a) 有少量针状晶体存在, 图 8(b) 局部存在大量针状晶体, 而图 8(c) 中整个区域内均匀密集地分布着细小针状晶体; 说明引入 AFt 尺寸越小, 水泥水化产物中形成的钙矾石数量越多, 原因可能是钙矾石尺

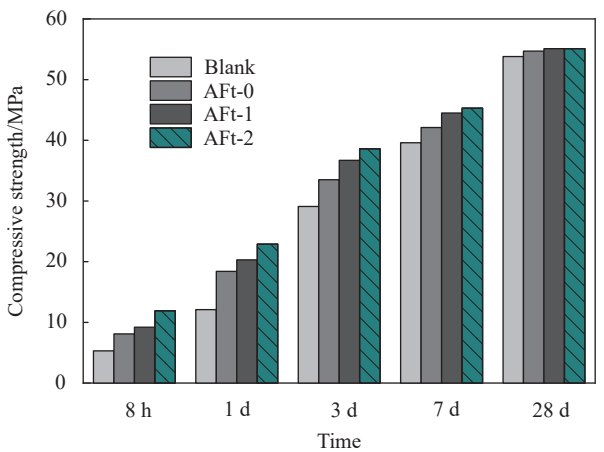


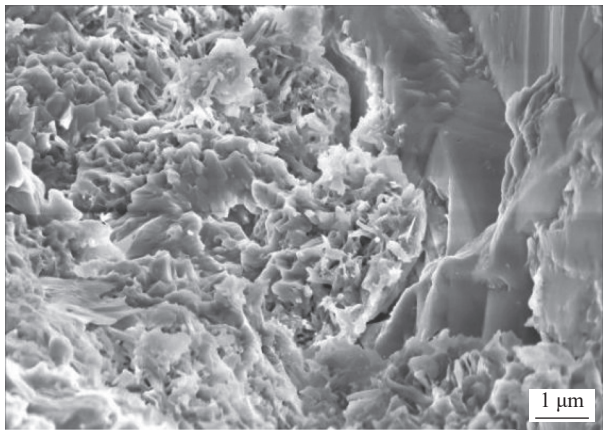
图7 不同尺寸钙矾石对胶砂抗压强度的影响

Fig. 7 Influence of different sizes of ettringite on compressive strength of foundry sand

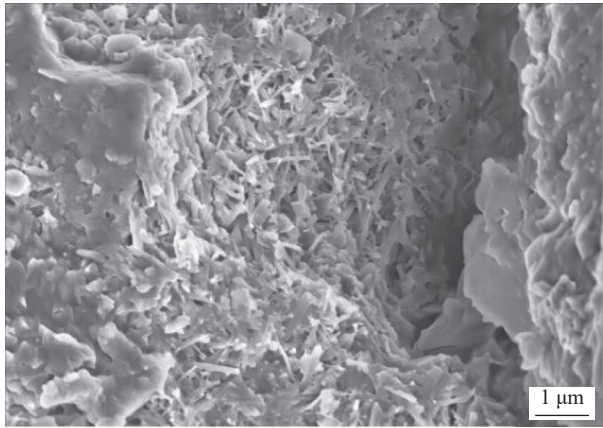
寸越小, 同质量掺入量条件下, 加入钙矾石数量越多, 提供了更多成核位点, 水泥水化加速促使钙矾石大量生长, 生长后的钙矾石具有一定长径比, 容易在水泥浆体中互相搭接, 形成交联网络结构, 更利于形成胶砂骨架体系^[24], 促进胶砂早期抗压强度提高。结合上文 AFt 样品的稳定性分析, 可以猜测稳定性更好, 尺寸更细小的钙矾石, 能够在整个胶砂体系中均匀分散, 甚至进入胶砂体系存在的微小空隙或孔洞中, 充分发挥晶核的填充效应, 促使胶砂中水化产物结构变得更致密^[25]。因此认为胶砂早期强度提高是小尺寸钙矾石和良好分散剂的共同作用, 原因是钙矾石尺寸越小, 表面能越高, 越易团聚, 影响使用效果, 需要分散剂将钙矾石进行分散, 才能充分发挥小尺寸钙矾石的晶核效果^[26]。

3.8 钙矾石对水泥水化放热的影响

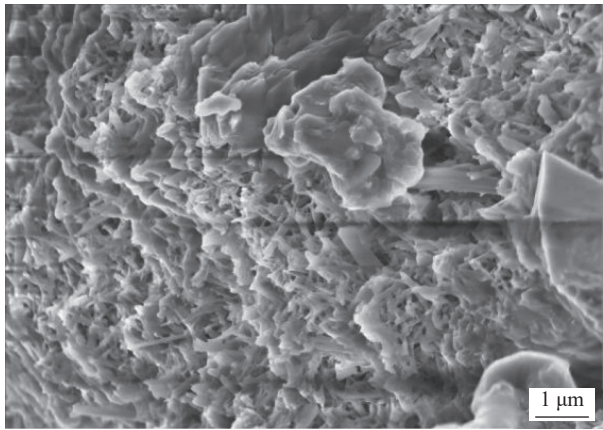
为进一步分析不同尺寸钙矾石样品起早强作用的原因, 测试了钙矾石掺入水泥后的水化放热情况, 结果如图 9 所示。图 9(a) 中掺钙矾石样品的水泥净浆放热速率-时间曲线发展趋势基本相同: 初始水化速度较慢, 净浆放热速率随时间变化不明显, 水化 5~18 h 期间, 水化速度加快, 净浆放热速率很快达到最高温峰, 水化 20 h 后, 净浆放热速率又逐渐降低。相比于空白样, 掺入 AFt-0、AFt-1 和 AFt-2 的水化放热速率曲线产生了不同程度的前移, 水化放热速率峰值增加, 原因可能是钙矾石的晶核作用, 使原本在熟料颗粒上生长的水化产物改为在晶核表面生长, 减少熟料表面水化产物生长对 C₃A 溶解的抑制, 促进了硅酸盐相



(a) Aft-0



(b) Aft-1



(c) Aft-2

图 8 不同尺寸钙矾石对胶砂微观形貌的影响

Fig. 8 Influence of different sizes of ettringite on microscopic morphology of foundry sand

中 C_3A 的水化进程^[27-28]。其中，形貌尺寸最为细小的 Aft-2 水化加速效果最明显，从图 9(b) 也可以看出，掺入 Aft-2 的水泥水化加速期释放的总热量最高。原因是 Aft-2 核粒径更小，相同质量掺量下，促使钙矾石形成量更多，钙矾石快速生长大量消耗了溶液中 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 等离子，加

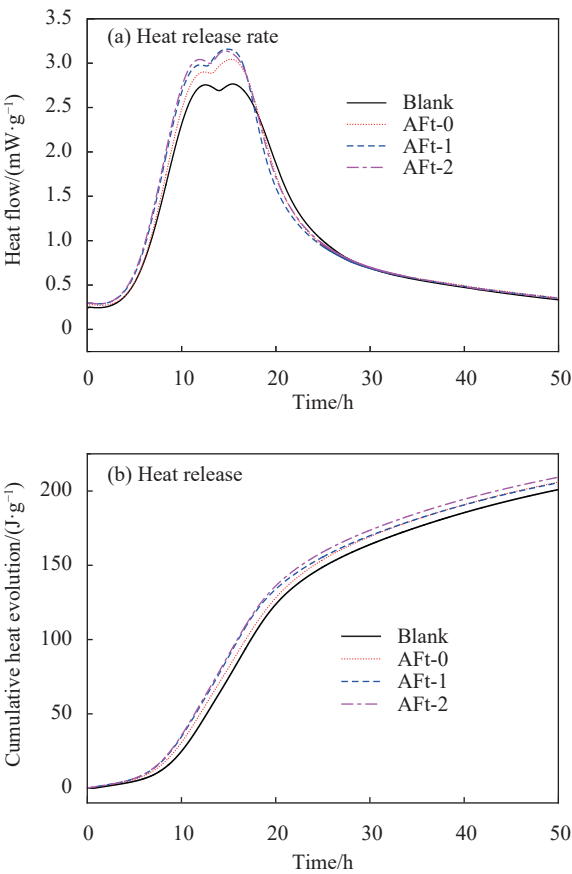


图 9 不同尺寸钙矾石对水泥水化放热曲线的影响

Fig. 9 Influence of different sizes of ettringite on heat release curves of foundry sand

速了水泥中 C_3A 的水化，导致水泥水化放热提前。

3.9 钙矾石对水泥凝结时间的影响

对比不同尺寸钙矾石样品对水泥凝结时间的影响，试验结果如图 10 所示，相比于空白样，掺 Aft-0、Aft-1 和 Aft-2 均有不同程度缩短水泥凝结时间的效果，主要和 Aft 尺寸粒径有对应关系，钙矾石尺寸越小，水泥初凝和终凝时间越短，其中掺 Aft-2 的缩短水泥凝结效果最明显，初凝时间缩短了 158 min，终凝时间缩短了 200 min。原因是 Aft-2 粒径最小，水泥水化进程加速最快，相同质量掺量条件下，提供生长位点最多，钙矾石大量形成加速水泥浆体硬化逐渐出现初始强度。

4 机制分析

以 Aft-2 为例，水泥溶液体系中掺入小尺寸粒径钙矾石样品作用模型如图 11 所示。

(1) 相较于 PCE-1 通过羧基络合作用吸附，PCE-2 结构中额外引入 KH-570，高碱性条件下，烷氧基硅烷容易与钙矾石晶体表面羟基发生脱水

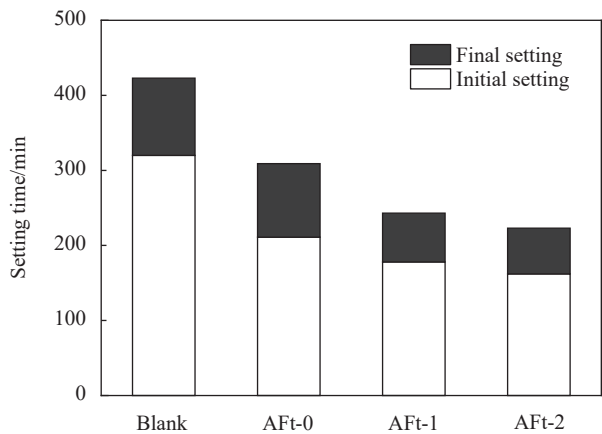


图 10 不同尺寸钙矾石对水泥凝结时间的影响

Fig. 10 Influence of different sizes of ettringite on cement setting time

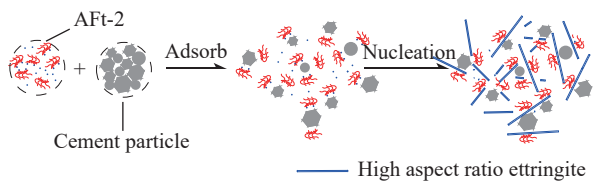


图 11 水泥溶液体系中 AFt-2 的作用模型

Fig. 11 Model of the role of AFt-2 in cementitious solution system

缩合作用，形成 Si—O—Si 键，通过化学结合及络合作用协同吸附，表现出更强控制晶体粒径的效果，形成了尺寸更小且数量更多的 AFt-2，掺入水泥溶液中能够提供更多的异相成核位点，加速了水泥水化进程。

(2) AFt-2 在 PCE-2 作用下更倾向于在水泥孔溶液中稳定存在，由于钙矾石的晶核作用，使原本在熟料颗粒上生长的水化产物改为在 AFt-2 表面生长，减少熟料表面水化产物生长对 C₃A 溶解的抑制，缩短了水泥水化诱导期，而钙矾石晶体生长消耗水泥溶液中 Ca²⁺、Al³⁺、SO₄²⁻等离子，加速 C₃A 的水化，增加了水泥浆中固相的体积，有利于水泥石结构的形成^[29]。

(3) 由于 AFt-2 的填充效果和晶核诱导效应，在水泥体系中形成大量的钙矾石晶体相互搭接、快速形成三维网状结构，有利于形成内部的骨架体系，促使水化产物分布更均匀、结构更致密，提高了早期抗压强度^[30-31]。

5 结论

(1) 通过电镜图片看出分散剂加入对钙矾石 (AFt) 形貌和尺寸有很大影响，能够制备出形貌尺寸更小的钙矾石，所制备分散剂 PCE-2 结构中引

入 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 表现出更强的粒径控制效果和分散稳定性。

(2) 不同尺寸的钙矾石样品在胶砂中均有早强效果，钙矾石尺寸越小，早强提升幅度越大，掺入 AFt-2 的 8 h 抗压强度，相较同龄期空白样提高了 225%，接近空白样 1 d 的抗压强度。从胶砂 8 h 水化产物来看，掺入形貌更细小的钙矾石，促使了更多钙矾石形成，更有利于胶砂早期骨架体系形成。

(3) 掺入 AFt-0、AFt-1 和 AFt-2 的水化放热速率曲线产生了不同程度的前移，其中 AFt-2 尺寸最小，但水泥水化加速效果最明显，相比于空白样，水泥初凝时间缩短了 158 min，终凝时间缩短了 200 min。

参考文献:

[1] SONGHEE L, NGOCCHIEN N, LE T S, et al. Optimization of curing regimes for precast prestressed members with early-strength concrete[J]. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2016, 10: 257-269.

[2] 孙振平, 罗琼, 蒋正武, 等. 早强型聚羧酸系减水剂的性能研究[J]. *低温建筑技术*, 2010, 32(9): 5-7.

SUN Zhenping, LUO Qiong, JIANG Zhengwu, et al. Performance study of early-strength polycarboxylate superplasticizer[J]. *Cryogenic Building Technology*, 2010, 32(9): 5-7(in Chinese).

[3] WANG H Q, ZHANG S G, WU B N. Experimental study on selection of early-strength agent for low-strength cementitious materials prepared with manganese tailings[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77(6): 231-238.

[4] 郑新国, 郁培云, 谢永江, 等. C-S-H 早强剂研究现状综述[J]. *混凝土*, 2021(10): 119-123.

ZHENG Xinguo, YU Peiyun, XIE Yongjiang, et al. Review of the current research status of early-strength agents for C-S-H[J]. *Concrete*, 2021(10): 119-123(in Chinese).

[5] 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.

TANG Ruifeng, CUI Suping, WANG Ziming, et al. Influence and mechanism of calcium-to-silicon molar ratio on early-strength effect of nano-hydrated calcium silicate crystalline nucleus[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(6): 1626-1633(in Chinese).

[6] WYRZYKOWSKI M, ASSMANN A, HESSE C, et al. Microstructure development and autogenous shrinkage of mortars with C-S-H seeding and internal curing[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 129: 105967.

- [7] 屠艳平, 程子扬, 邓丽, 等. 纳米 SiO₂ 对橡胶再生水泥胶砂性能的影响 [J]. 武汉工程大学学报, 2022, 44(3): 341-345.
TU Yanping, CHENG Ziyang, DENG Li, et al. Influence of nano-SiO₂ on the properties of rubber recycled cement mortar[J]. Journal of Wuhan University of Engineering, 2022, 44(3): 341-345(in Chinese).
- [8] 郭飞, 沙建芳, 徐海源, 等. 纳米材料对胶砂工作性的影响及机理研究 [J]. 混凝土, 2018(10): 79-81.
GUO Fei, SHA Jianfang, XU Haiyuan, et al. Study on the influence and mechanism of nano-materials on the workability of mortar[J]. Concrete, 2018(10): 79-81(in Chinese).
- [9] 吕生华, 周庆芳, 孙婷, 等. GO 纳米片层对水泥水化晶体及胶砂力学性能的影响 [J]. 建筑材料学报, 2014, 17(5): 749-754.
LYU Shenghua, ZHOU Qingfang, SUN Ting, et al. Influence of GO nanosheets on hydration crystals and mechanical properties of cement mortar[J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(5): 749-754(in Chinese).
- [10] 徐子芳, 王君, 张明旭. 纳米级 SiO₂ 改性水泥胶砂作用机理研究 [J]. 硅酸盐通报, 2007(1): 58-62.
XU Zifang, WANG Jun, ZHANG Mingxu. Study on the action mechanism of nano-SiO₂ modified cement mortar[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007(1): 58-62(in Chinese).
- [11] 李好茜, 乔秀臣. 外部因素对钙矾石晶体结构及形貌的影响综述 [J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(1): 31-47.
LI Yuxi, QIAO Xiuchen. A comprehensive review of the influence of external factors on the crystal structure and morphology of ettringite[J]. Chinese Journal of Ceramics, 2023, 42(1): 31-47(in Chinese).
- [12] LI H Y, GUAN X M, ZHANG X Y, et al. Influence of superfine ettringite on the properties of sulphoaluminate cement-based grouting materials[J]. Construction and Building Materials, 2018, 166(30): 723-731.
- [13] YU J C, QIAN J S, TANG J Y, et al. Effect of ettringite seed crystals on the properties of calcium sulphoaluminate cement[J]. Construction and Building Materials, 2019, 207(20): 249-257.
- [14] 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, 2011.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Water requirement for standard consistency of cement, setting time, and stability test methods: GB/T 1346—2011[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011(in Chinese).
- [15] 中国国家标准化管理委员会. 水泥胶砂强度测试方法: GB/T 17671—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Method for testing the strength of cement mortar: GB/T 17671—2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021(in Chinese).
- [16] 张金山. 钙矾石形貌调控及其机理研究 [D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2017.
ZHANG Jinshan. Study on morphology regulation and mechanism of ettringite[D]. Beijing: China General Research Institute of Building Materials Science, 2017(in Chinese).
- [17] 曾桂生, 邹建平, 彭强, 等. 硅烷类偶联剂 KH-570 对 T-ZnOw 的表面改性研究 [J]. 功能材料, 2010, 41(3): 410-413.
ZENG Guisheng, ZOU Jianping, PENG Qiang, et al. Research on the surface modification of T-ZnOw using silane coupling agent KH-570[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(3): 410-413(in Chinese).
- [18] DONG S H, TAO L, QING H H, et al. Insight on the sodium and chloride ions adsorption mechanism on the ettringite crystal: Structure, dynamics and interfacial interaction[J]. Computational Materials Science, 2018, 153: 479-492.
- [19] MEIER M R, RINKNBURGER A, PLANK J. Impact of different types of polycarboxylate superplasticisers on spontaneous crystallisation of ettringite[J]. Advances in Cement Research, 2016, 28(5): 310-319.
- [20] DALAS F, POURCHET S, RINALDI D, et al. Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C₃A-CaSO₄ hydration[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 69: 105-113.
- [21] 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. Control of the crystal nucleus particle size of hydrated calcium silicate by silane water reducer[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(11): 2818-2825(in Chinese).
- [22] 雷凤珍, 雷蕾, 康阳阳, 等. 聚羧酸减水剂的酸酐比对水化硅酸钙晶种早强作用的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(7): 1649-1659.
LEI Fengzhen, LEI Lei, KANG Yangyang, et al. Effect of acid-ether ratio of polycarboxylate superplasticizer on early strength of hydration-seeded calcium silicate[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(7): 1649-1659(in Chinese).
- [23] 杜祥飞. 纳米 SiO₂ 团聚特性及其对水泥基材料性能的影响与机理 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2012.
DU Xiangfei. Aggregation characteristics of nano-SiO₂ and its effects and mechanism on the properties of cement-based materials[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2012(in Chinese).
- [24] CHUN T C, LESLIE J, STRUBLE. Cement-dispersant in-

compatibility due to ettringite bridging[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(1): 200-208.

[25] IGOR K, VYACHESLAV A. Effect of ettringite morphology on the properties of expanding cement systems[J]. *E3S Web of Conferences*, 2019, 110: 01037.

[26] 肖佳, 申闯, 王大富, 等. 纳米 SiO₂ 的分散性对水泥胶砂强度的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(3): 984-990.

XIAO Jia, SHEN Chuang, WANG Dafu, et al. Influence of the dispersibility of nano-SiO₂ on the strength of cement mortar[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(3): 984-990(in Chinese).

[27] LUCIA F, JOSEF K, FRANK W, et al. Impact of particle size on interaction forces between ettringite and dispersing comb-polymers in various electrolyte solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 419: 17-24.

[28] 赵展鹏. 钙矾石的形成及其对碱矿渣水泥砂浆收缩性能的影响 [D]. 重庆: 重庆大学, 2021.

ZHAO Zhanpeng. Formation of ettringite and its effect on shrinkage property of alkali slag cement mortar[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021(in Chinese).

[29] 吕鹏, 翟建平, 聂荣, 等. 环境扫描电镜用于硅酸盐水泥早期水化的研究 [J]. 硅酸盐学报, 2004(4): 530-536.

LYU Peng, ZHAI Jianping, NIE Rong, et al. Environmental scanning electron microscopy is employed for the investigation of early hydration of silicate cement[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004(4): 530-536(in Chinese).

[30] DENG X F, LI M G, WANG Y F, et al. Impact of ettringite seeding on hydration, strength and shrinkage of Na₂SO₄ activated slag[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 276(1): 1-20.

[31] CODY A, LEE H, CODY R. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite [Ca₃Al(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(5): 869-881.