

# 低温环境下纳米 C-S-H 晶核早强剂 对混凝土性能的影响研究

梁胜发<sup>1</sup>, 赵明<sup>2,3\*</sup>, 张悦然<sup>3</sup>, 王海燕<sup>2</sup>

(1. 中交第三航务工程局有限公司宁波分公司, 浙江 宁波 315200; 2. 中交上海港湾工程设计研究院有限公司, 上海 200032; 3. 中交上海三航科学研究院有限公司, 上海 200032)

**摘要:** 通过试验研究了低温条件下纳米 C-S-H 晶核早强剂对混凝土凝结时间、抗压强度和电通量的影响, 用微量热仪测试了对“水泥-矿物掺合料”复合胶凝材料水化放热性能的影响。结果表明: 低温条件下, 纳米 C-S-H 晶核早强剂的掺量为 2%、3% 和 4% 时, 混凝土终凝时间分别缩短 33%、42%、47%, 1 d 抗压强度分别提高 82%、131% 和 168%, 28 d 抗压强度分别提高 38%、54% 和 62%, 56 d 电通量分别降低 19%、26% 和 37%。低温条件下纳米 C-S-H 晶核早强剂对混凝土的促凝早强效果非常显著, 对其后期强度和抗氯离子渗透性的改善作用也很明显。水化热分析显示, 纳米 C-S-H 晶核早强剂能有效促进胶凝材料早期水化, 提高早期水化速率和水化程度。添加适宜掺量的纳米 C-S-H 晶核早强剂有助于解决冬期混凝土凝结时间长和强度发展慢等问题。

**关键词:** 纳米 C-S-H 晶核; 早强剂; 混凝土; 低温环境; 凝结时间; 抗压强度; 水化热

中图分类号: U6; U654; TV41

文献标志码: A

文章编号: 2095-7874(2026)04-0057-08

doi: 10.7640/zggwjs202604010

## Effects of nano crystalline C-S-H nucleus early strength agent on concrete properties at low temperatures

LIANG Sheng-fa<sup>1</sup>, ZHAO Ming<sup>2,3\*</sup>, ZHANG Yue-ran<sup>3</sup>, WANG Hai-yan<sup>2</sup>

(1. CCCC Third Harbor Engineering Co., Ltd. Ningbo Branch, Ningbo, Zhejiang 315200, China; 2. CCCC Shanghai Harbor Engineering Design and Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200032, China; 3. CCCC Shanghai Third Harbor Engineering Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200032, China)

**Abstract:** Effects of nano crystalline calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleus early strength agent on the performance of concrete under low temperature conditions were investigated, including setting time, compressive strength and electrical flux of concrete. Influence of the nano crystalline C-S-H nucleus agent on the hydration heat release performance of composite cementitious material (cement-mineral admixtures) was analyzed by micro calorimeter. The results show that the final setting time of concrete were shortened by 33%, 42% and 47%, when the dosages of nano crystalline C-S-H nucleus agent were 2%, 3% and 4%, the 1-day compressive strength was increased by 82%, 131% and 168%, and the 28-day compressive strength increased by 38%, 54% and 62%, respectively. Moreover, the chloride ions penetration of the concrete decreased by 19%, 26% and 37%. Under low temperature conditions, the nano crystalline C-S-H nucleus agent has a very significant effect on accelerating the setting and early strength of concrete, and also has a noticeable improvement on the later strength and resistance to chloride ions penetration. Heat of hydration analysis indicates that the nano crystalline C-S-H nucleus agent can effectively promote the early hydration of the cementitious materials, increase the early hydration rate and hydration degree. The incorporation of an appropriate dosage of nano crystalline C-S-H nucleus agent facilitates addressing issues such as delayed setting and slow strength development of concrete in winter.

收稿日期: 2025-11-25 修回日期: 2026-01-06

基金项目: 中交第三航务工程局有限公司科技研发项目 (2023-15)

作者简介: 梁胜发 (1974—), 男, 福建龙岩人, 工程硕士, 高级工程师, 港口工程专业, 主要研究方向为港航与近岸工程结构。

\*通讯作者: 赵明, E-mail: zhaoming\_1002@163.com

**Key words:** nano crystalline C-S-H nucleus; early strength agent; concrete; low temperature environment; setting time; compressive strength; heat of hydration

## 0 引言

冬季低温环境下,水泥水化缓慢,混凝土凝结时间长,强度发展不足,严重时还会影响施工进度和工程质量。为了保证冬季混凝土施工质量,常需要采取一定的技术措施,例如预热混凝土原材料、添加早强剂和防冻剂、保温运输、加热养护等。但是,受限于地理环境、能源供给及场地大小,港口码头工程的水域部分采用加热法养护现浇混凝土的难度较大,能耗也比较高。传统早强剂(如氯盐、硫酸盐、亚硝酸盐、醇胺等)容易引起混凝土内部钢筋锈蚀、结晶膨胀、碱骨料反应等耐久性问题,还存在后期强度降低的风险<sup>[1-5]</sup>。其他几项措施对混凝土低温硬化性能的改善作用非常有限。混凝土冬季施工依然是港口码头工程尤其是其水域部分施工的技术难题之一。

纳米 C-S-H 晶核早强剂(即纳米水化硅酸钙晶核早强剂)是一种以纳米尺度水化硅酸钙(C-S-H)晶核为主要组分的新型水泥水化促进剂。这种纳米颗粒能为水泥水化产物的形成提供成核位点,降低水化产物成核势垒,促进水泥水化,提高水泥早期强度<sup>[2-3]</sup>。纳米 C-S-H 晶核的化学成分与水泥水化形成的水化硅酸钙凝胶(C-S-H gel)相似,不会改变水泥浆体的孔溶液组分和水泥水化产物的种类及组成,是优良的纳米晶核型早强剂<sup>[3,6-7]</sup>。据报道,纳米 C-S-H 晶核早强剂对水泥和混凝土的早强效果优于硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、亚硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ )、三乙醇胺(TEA)等传统早强剂,并且能够维持后期强度的稳定发展,不会出现强度倒缩<sup>[3,5]</sup>。

何牟等<sup>[4]</sup>研究了纳米水化硅酸钙早强剂对 C30 混凝土常温抗压强度的影响,掺量为 4% 时,1 d 强度比空白组提高 86%,28 d 强度提高 9%。张金龙等<sup>[3]</sup>研究了含固量 22% 的 C-S-H 晶核早强剂对混凝土(总胶材  $450 \text{ kg/m}^3$ ,水胶比 0.30)标准养护强度的影响,掺量为 0.6% 时能使 1 d 强度比空白组提高 41.6%。另有文献报道<sup>[5]</sup>,20 °C 时,掺量 0.4% 的纳米晶种早强剂使混凝土(总胶材  $380 \text{ kg/m}^3$ ,水胶比 0.43)的 12 h 强度提高了 100% 以上,24 h 强度提高了 40% 以上,28 d 和 90 d 的强度也略高于空白组;5 °C 时,掺量 0.4% 的纳米晶种早强剂

使混凝土(总胶材  $380 \text{ kg/m}^3$ ,水胶比 0.43)的 16 h 强度比空白组提高了 150% 以上,24 h 强度提高了 90% 以上,3 d 时仍有明显的增强效果。房延凤等<sup>[8]</sup>研究了 10 °C 条件下纳米 C-S-H 对水泥水化性能的影响,发现掺入 0.05% 的纳米 C-S-H 可以使水泥凝结时间缩短 10% 左右,水化 24 h 形成的水化产物氢氧化钙(CH)比基准样提高 29.6%,24 h 抗压强度提高 33.5%,低温下的早强效果比较明显。冯燕芳等<sup>[9]</sup>研究发现,通过掺加晶核型早强剂(掺量 3%~5%),可以使-3 °C 下水泥净浆的初凝时间和终凝时间分别缩短 35.2%~46.6% 和 33.2%~42.9%,低温下促凝效果显著。目前,纳米 C-S-H 晶核早强剂在预制混凝土构件<sup>[10-11]</sup>、水泥基快速修补材料<sup>[4]</sup>、喷射混凝土<sup>[12-13]</sup>、多元复合胶凝材料<sup>[14]</sup>、油井水泥<sup>[1]</sup>等方面的研究越来越多,成为水泥混凝土领域的研究热点之一。

本文结合上海某货运码头工程冬季施工情况,针对现浇混凝土在低温环境下凝结硬化时间长、早期强度发展缓慢及后期强度偏低等问题,研究低温条件下纳米 C-S-H 晶核早强剂对混凝土凝结时间、抗压强度和抗氯离子渗透(电通量法)等性能的影响,并通过测试胶凝材料水化放热曲线分析纳米 C-S-H 晶核对“水泥-矿物掺合料”复合胶凝材料水化放热特性的影响,探讨其作用机理,可为纳米 C-S-H 晶核早强剂的研究和应用提供参考。

## 1 试验概况

### 1.1 原材料

水泥:上海建筑材料集团水泥有限公司生产的 P·II 52.5 级硅酸盐水泥。

矿粉:张家港恒昌新型建筑材料有限公司生产的 S95 级矿粉。

粉煤灰:上海志衡建材有限公司供应的 C 类 II 级粉煤灰。

细骨料:浙江交投矿业有限公司生产的机制砂,细度模数 3.1,石粉含量 6%。

粗骨料:浙江交投矿业有限公司生产的玄武岩碎石(5~25 mm),连续级配,5~14 mm 颗粒占 35%,14~25 mm 颗粒占 65%。

高性能减水剂:上海高铁化学建材有限公司

供应的GTS-501聚羧酸高效减水剂,固含量17%,减水率21%。

纳米C-S-H晶核早强剂:由上海三瑞高分子材料股份有限公司提供,乳白色悬浮液,固含量22%,密度1.14 g/mL。

拌合水:试验室自来水。

## 1.2 混凝土配合比

混凝土试验配合比见表1,矿粉和粉煤灰分别占胶凝材料总质量的20%。纳米C-S-H晶核早强剂的掺量分别为胶凝材料总质量的0%、0.5%、2%、3%和4%。除特殊说明外,本文涉及的掺量、比值等均为质量分数或质量比。

表1 混凝土试验配合比

Table 1 Mix proportions of concrete for experiments

试验编号	水泥/ (kg·m <sup>-3</sup> )	矿粉/ (kg·m <sup>-3</sup> )	粉煤灰/ (kg·m <sup>-3</sup> )	机制砂/ (kg·m <sup>-3</sup> )	碎石/ (kg·m <sup>-3</sup> )	拌合水/ (kg·m <sup>-3</sup> )	减水剂/ (kg·m <sup>-3</sup> )	纳米C-S-H晶核早强剂	
								掺量/%	质量/(kg·m <sup>-3</sup> )
A(0%)(空白组)	257	86	86	788	1 045	146	4.29	0	0
B(0.5%)	257	86	86	788	1 045	145	4.08	0.5	2.15
C(2%)	257	86	86	788	1 045	140	3.65	2.0	8.58
D(3%)	257	86	86	788	1 045	137	3.35	3.0	12.87
E(4%)	257	86	86	788	1 045	134	3.17	4.0	17.16

通过试拌调整减水剂及拌合水用量,以保证各组混凝土具有相同的水胶比(0.35)和相似坍落度(180±20) mm。总用水量150 kg/m<sup>3</sup>,包括拌合水、减水剂及纳米C-S-H晶核早强剂引入的水。

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 混凝土性能测试

拌制混凝土的试验室温度为(5±2) °C,参照GB/T 50080—2016《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》拌制混凝土并测试坍落度。用筛孔公称直径为5.00 mm的方孔筛从混凝土拌合物中筛出砂浆并装入试样筒,放入温度为(-3±2) °C的低温试验箱内静置,用贯入阻力法测定其凝结时间。参照《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》制备混凝土抗压强度试件和电通量试件,在(5±2) °C的试验室内留置2 h,放入(-3±2) °C的低温试验箱内养护至24 h和48 h,测试1 d和2 d龄期的抗压强度,然后将试验箱温度调整为(3±2) °C,继续养护至

7 d和28 d,测试7 d和28 d龄期的抗压强度。电通量试件与抗压强度试件一起养护,养护到56 d,参照GB/T 50082—2024《混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》中的电通量法测试混凝土的抗氯离子渗透性。

### 1.3.2 水泥水化热测试

采用Toni/Technik微量热仪(型号ToniCAL Trio 7339)测试胶凝材料水化放热性能。水化热样品的配合比见表2,矿粉和粉煤灰分别占胶凝材料总质量的20%,总用水量均控制在5.0 g,包括拌合水、减水剂及纳米C-S-H晶核早强剂引入的水。先按配合比称量水泥、矿粉和粉煤灰,混合均匀后放入玻璃试管,然后称量拌合水、减水剂和纳米C-S-H晶核早强剂并搅拌均匀,注入到装有胶凝材料的玻璃试管内,快速放入量热仪中连续测试72 h,得到胶凝材料的水化放热速率曲线和累计放热量曲线。

表2 水化热测试的样品配合比

Table 2 Mix proportions of samples for heat of hydration test

样品编号	胶凝材料			拌合水/g	减水剂/g	纳米C-S-H晶核早强剂	
	水泥/g	矿粉/g	粉煤灰/g			掺量/%	质量/g
S1(0%)(空白组)	6.0	2.0	2.0	4.90	0.12	0	0
S2(3%)	6.0	2.0	2.0	4.67	0.12	3	0.3

## 2 结果与讨论

### 2.1 工作性能

空白组混凝土的减水剂掺量为4.29 kg/m<sup>3</sup>,实测坍落度为180 mm。通过调整减水剂用量和拌合水用量,使掺加纳米C-S-H晶核早强剂的混凝土

具有相似的坍落度(180±20) mm。总用水量不变的情况下,减水剂用量随晶核早强剂掺量增加而减少,见图1,与其他研究结论一致<sup>[12]</sup>。这主要是因为合成纳米C-S-H晶种所用的羧酸共聚物分散剂与聚羧酸减水剂的分子结构相似,对水泥有一

定的减水作用<sup>[3,7,12]</sup>。由此可见, 适量掺加纳米 C-S-H 晶核早强剂不会对混凝土拌合物的工作性能产生不良影响, 还有降低减水剂用量的作用。在使用之前, 宜通过混凝土试拌来确定新的减水剂用量和拌合水用量, 避免坍落度过大引起泌水离析。

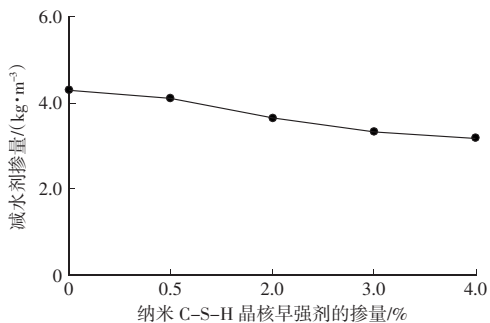


图1 纳米 C-S-H 晶核早强剂对混凝土减水剂用量的影响  
Fig. 1 Effect of nano crystalline C-S-H nucleus agent on dosage of water reducing admixture for concrete

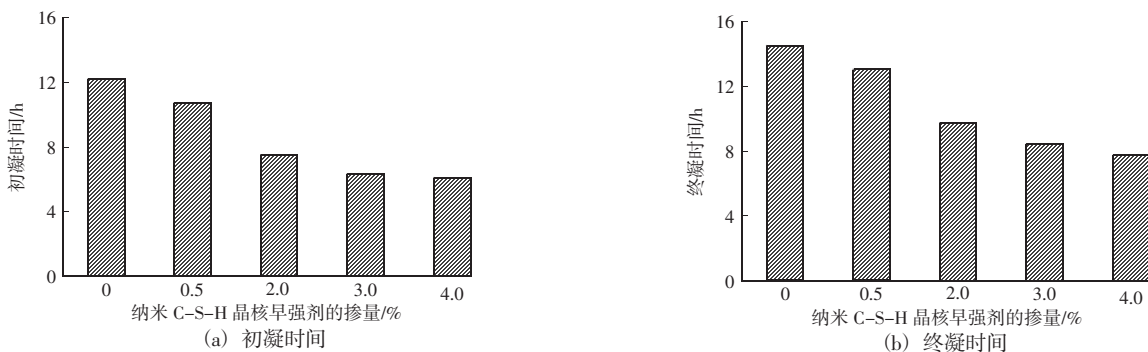


图2 纳米 C-S-H 晶核早强剂对混凝土凝结时间的影响  
Fig. 2 Effect of nano crystalline C-S-H nucleus agent on setting time of concrete

### 2.3 抗压强度

低温养护条件下(-3 ℃), 纳米 C-S-H 晶核早强剂对混凝土 1 d 和 2 d 抗压强度的影响见图 3。空白组混凝土的 1 d 强度比较低, 仅为 4.7 MPa, 远不能满足 1 d 左右拆模的要求, 影响施工周期和工程进度。掺入纳米 C-S-H 晶核早强剂后, 1 d

### 2.2 凝结时间

混凝土拌合物的出机温度为 5.5 ℃, 在低温条件下(-3 ℃)的凝结时间见图 2。空白组混凝土的初凝时间和终凝时间分别为 12.2 h 和 14.5 h, 凝结时间较长。添加纳米 C-S-H 晶核早强剂后, 混凝土的凝结时间随其掺量增加而缩短。掺量为 0.5%、2%、3%和 4%时, 混凝土的初凝时间比空白组混凝土分别缩短 12%、39%、48%和 50%, 终凝时间分别缩短 10%、33%、42%和 47%。掺量在 2%以上时, 混凝土的凝结硬化速度明显加快。掺量为 3%和 4%时, 可以将低温环境下的混凝土初凝时间缩短至 6 h 左右, 终凝时间缩短到 8 h 左右, 基本达到了与常温混凝土相似的凝结速度。可见, 纳米 C-S-H 晶核早强剂能有效促进混凝土在低温环境中的凝结硬化, 与其在低温条件下缩短水泥凝结时间的报道一致<sup>[18-9]</sup>。

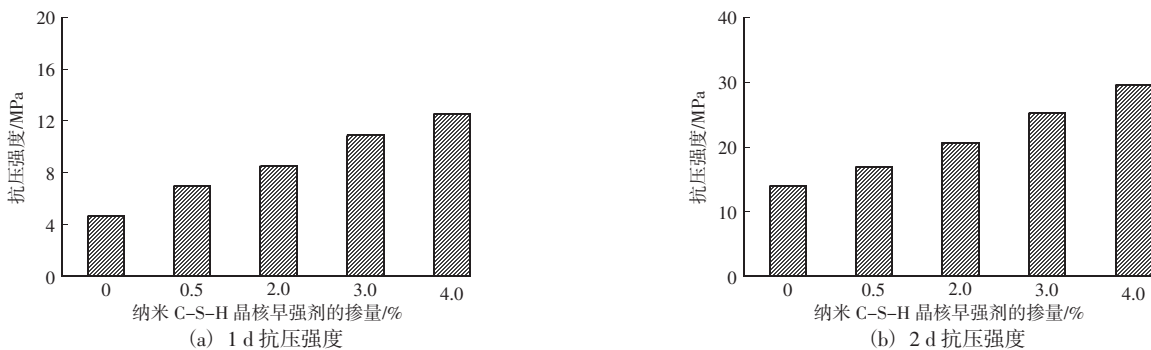


图3 纳米 C-S-H 晶核早强剂对混凝土 1 d 和 2 d 抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of nano crystalline C-S-H nucleus agent on 1 d and 2 d compressive strength of concrete

强度随其掺量增加而明显提高。与空白组混凝土相比, 纳米 C-S-H 晶核早强剂的掺量为 0.5%、2%、3%和 4%时, 混凝土的 1 d 抗压强度依次提高 49%、82%、131%和 168%, 2 d 抗压强度依次提高 21%、48%、80%和 111%, 早强效果明显。掺量为 3%和 4%时, 混凝土的 1 d 抗压强度分别

达到 10.9 MPa 和 12.6 MPa, 能够满足 1 d 左右拆模的工程要求。纳米 C-S-H 晶核早强剂保证了混凝土在低温条件下的早期强度发展, 早强性能优异。

图 4 是混凝土在低温养护制度下(-3 ℃养护至 48 h, 然后 3 ℃下养护至 7 d 和 28 d)的 7 d 和 28 d 抗压强度。可以看出, 不掺早强剂时, 混凝土强度比较低。这主要是因为水泥在低温下的水化速率十分缓慢, 同时影响了水泥水化产物氢氧化钙

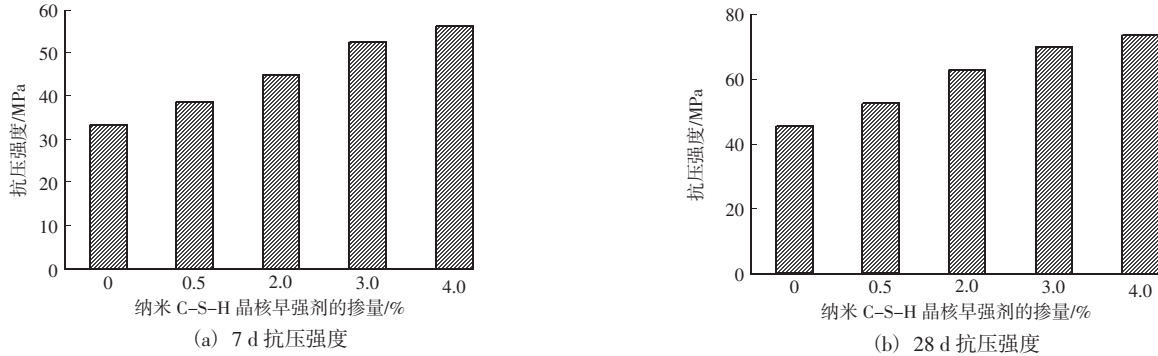


图 4 纳米 C-S-H 晶核早强剂对混凝土 7 d 和 28 d 抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of nano crystalline C-S-H nucleus agent on 7 d and 28 d compressive strength of concrete

上述结果与标准养护条件下(20 ℃)的情况略有差异。根据文献资料, 标准养护条件下, 纳米 C-S-H 晶核早强剂对水泥混凝土后期强度的改善作用较小(仅提高 5%~15%)或基本无影响<sup>[3-5,7]</sup>。究其原因, 可能与胶凝材料在不同温度下达到的最终水化程度有关。标养条件下, 掺与不掺纳米 C-S-H 晶核早强剂的胶凝材料均能通过较长时间(28 d 及以上)的水化最终达到较高且相似的水化程度, 由此获得相近的后期强度。低温养护条件下掺纳米 C-S-H 晶核早强剂的混凝土与空白组混凝土的抗压强度百分比见图 5。

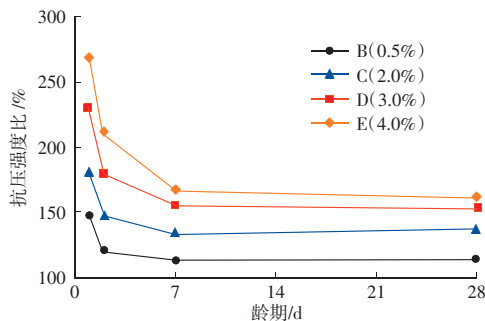


图 5 掺纳米 C-S-H 晶核早强剂的混凝土与空白组混凝土的抗压强度比

Fig. 5 Compressive strength ratio of concrete incorporated with nano crystalline C-S-H nucleus agent to blank concrete

在低温环境下, 掺与不掺早强剂的胶凝材料

(CH)的形成及其对矿粉和粉煤灰的激发, 导致整个胶凝材料体系水化程度较低, 水化产物较少。纳米 C-S-H 晶核早强剂的掺量为 0.5%、2%、3% 和 4%时, 混凝土的 7 d 抗压强度比空白组分别提高 15%、34%、56%和 67%, 28 d 抗压强度分别提高 15%、38%、54%和 62%。可见, 在低温条件下, 纳米 C-S-H 晶核早强剂不仅能显著提升混凝土的早期强度, 还能提高混凝土的中后期强度。

在水化后期所达到的水化程度相差较大, 不掺早强剂的胶凝材料水化缓慢, 即使到水化后期其水化程度仍然比较低, 掺加纳米 C-S-H 晶核早强剂的胶凝材料早期水化较快, 积累到后期的总水化程度较高, 后期强度也较高。

从图 5 可以看出, 纳米 C-S-H 晶核早强剂的增强作用随着龄期延长而减弱, 7 d 之后增幅趋于平缓, 与其在标准养护条件下的变化趋势相似<sup>[7]</sup>。

## 2.4 电通量

电通量是表示混凝土抗氯离子渗透性的参数, 也是表征混凝土耐久性的重要指标之一。一般情况下, 低电通量说明混凝土的抗渗性和耐久性比较好。JTS 153—2015《水运工程结构耐久性设计标准》规定海水环境下的钢筋混凝土抗氯离子渗透性最高限值为 1 000 C(电通量法)。该标准还指出, 掺入粉煤灰或矿粉的混凝土按 56 d 龄期进行电通量试验。

混凝土电通量试件成型后, 先在 -3 ℃的试验箱内养护至 48 h, 然后在 3 ℃下养护至 56 d, 测试电通量, 结果见图 6。空白组混凝土的电通量为 1 205 C, 抗氯离子渗透性不能满足标准要求( $\leq 1\ 000\ C$ )。分析其主要是因为复合胶凝材料“水泥-矿物掺合料”在低温环境下的水化程度较低, 混凝土内部水化产物填充不够密实。添加纳

米 C-S-H 晶核早强剂的混凝土电通量明显低于空白组混凝土，且电通量随其掺量增加而降低。纳米 C-S-H 晶核早强剂的掺量为 3% 和 4% 时，混凝土的电通量比空白组分别降低 26% 和 37%，依次为 892 C 和 758 C，可以较好地满足标准要求。这说明低温环境下纳米 C-S-H 晶核早强剂具有改善混凝土抗氯离子渗透性的作用。根据王鹏刚等<sup>[10]</sup>的研究，纳米 C-S-H 晶核早强剂不仅能够改善混凝土(C50, 标养)的抗氯离子渗透性，还能提高混凝土的抗碳化能力、抗冻性等耐久性能。

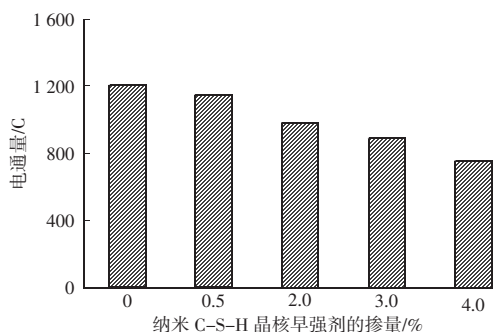


图 6 纳米 C-S-H 晶核早强剂对 56 d 龄期混凝土电通量的影响

Fig. 6 Effect of nano crystalline C-S-H nucleus agent on electric flux of concrete at 56 days

通常，混凝土原材料和配合比基本相同时，胶凝材料的水化程度越高，产生的水化产物就越多，混凝土内部填充也就更密实，由此获得较高的强度和较好的抗渗性能。低温条件下纳米 C-S-H 晶核早强剂改善混凝土抗氯离子渗透性的机理与其提高混凝土后期强度的机理基本一致，主要是该早强剂提高了胶凝材料的水化程度，增加了水化产物，使混凝土内部填充更密实。

综合考虑作用效果和材料成本，纳米 C-S-H 晶核早强剂在低温环境下(-3~3℃)的掺量宜为 3% 左右。当混凝土原材料及配合比、环境温度、工程要求等条件发生变化时，宜通过试验来确定

掺量。

### 2.5 水化热

水泥水化是一个持续放热过程，采用量热法测试水泥水化放热曲线是研究水泥水化最常用的方法之一<sup>[5]</sup>。其中，水化放热速率和累计水化放热量分别代表水泥的水化速率和水化程度。根据水化放热速率随水化过程的发展，水泥水化主要分为起始期(阶段 I)、诱导期(阶段 II)、加速期(阶段 III)、减速期(阶段 IV)和稳定期(阶段 V)5 个阶段。在“水泥-矿粉-粉煤灰”复合胶凝材料体系中，矿粉和粉煤灰的早期反应活性远低于水泥，水泥对该体系的水化放热特性起主导作用。因此，复合胶凝材料表现出来的早期水化放热特性基本上与水泥水化相对应。

胶凝材料的水化放热速率曲线和累计水化热曲线见图 7。引入纳米 C-S-H 晶核早强剂后，水化诱导期(阶段 II)明显缩短，加速期(阶段 III)提前，主放热峰前移，说明该早强剂促进了胶凝材料的早期水化进程。同时，加速期(阶段 III)放热速率曲线的斜率变大，主放热峰增高，表明纳米 C-S-H 晶核早强剂提高了加速期和主放热阶段的水化反应速率。胶凝材料的凝结时间与加速期的起始时间密切相关，纳米 C-S-H 晶核早强剂使胶凝材料诱导期缩短和加速期前移的现象可以较好地解释其缩短混凝土凝结时间的作用。从图 7(b)可以看出，水化时间相同时，掺加纳米 C-S-H 晶核早强剂的胶凝材料的累计水化放热量明显多于空白组，表明它提高了相同时间下胶凝材料的水化程度。其中，16~24 h 的累计水化放热量增幅尤为显著，与其大幅提高混凝土 1 d 强度的结果相对应。随着水化时间延长，掺与不掺早强剂的胶凝材料的水化放热速率差异逐渐缩小，累计水化放热量的增幅也趋于平缓，与其增强效果随龄期延长趋于平缓的规律一致。

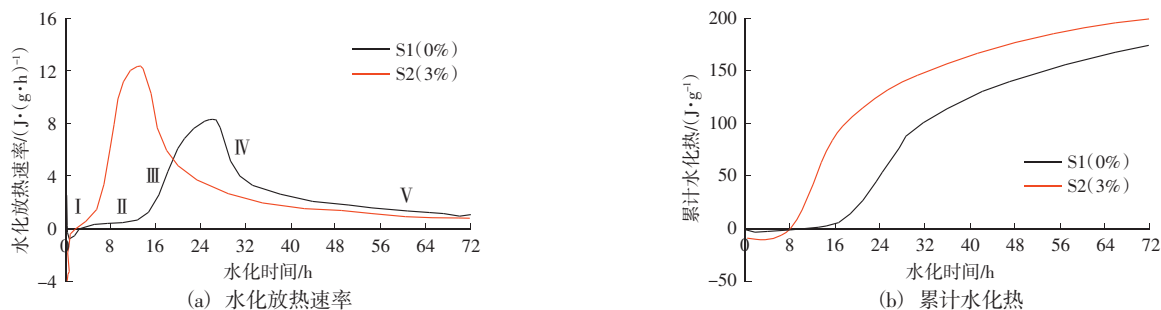


图 7 纳米 C-S-H 晶核早强剂对复合胶凝材料水化热的影响

Fig. 7 Effect of nano crystalline C-S-H nucleus agent on hydration heat release of composite cementitious materials

## 2.6 机理讨论

水泥水化过程可以概括为水泥矿物相溶解、晶核析出和水化产物生长。这些物理化学反应通常是自发进行的,决定了水泥水化反应速率。在水泥体系中,自然形成晶核的反应主要发生在水化诱导期。水泥中的钙离子和硅酸根等从水泥矿物相中缓慢溶出,当溶液中的钙离子和硅酸根浓度积累到足够高,达到临界状态或氢氧化钙沉淀的过饱和度时,氢氧化钙开始沉淀,自生晶核逐渐形成<sup>[5]</sup>。从液相中自然析出晶核不仅需要达到较高的离子浓度,还要突破巨大表面能增加导致的能量位垒,所以水泥体系自然析出晶核需要较长时间,这也是水泥水化存在诱导期的主要原因<sup>[9]</sup>。晶核达到一定的数量和临界尺寸时,水化产物便开始大量生长,诱导期随即结束,并进入加速期<sup>[15]</sup>。在水化早期,水化产物成核速率、成核数量及生长速率控制着胶凝材料的水化诱导期、加速期及水化速率<sup>[15-16]</sup>。

从水泥体系外直接引入C-S-H晶核能大幅降低水化产物成核势垒<sup>[3]</sup>,改变水泥水化动力学特性,尤其是水化诱导期和加速期的特性。人工合成的纳米C-S-H晶核是一种成核剂,掺入水泥胶凝体系后,可以在诱导期钙离子 $\text{Ca}^{2+}$ 和硅酸根离子 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 达到饱和浓度之前促进水化硅酸钙凝胶(C-S-H gel)和氢氧化钙(CH)等水化产物的形成<sup>[7]</sup>。当液相中的离子积累到一定浓度后,具备了水化产物快速形成的条件,水泥中的硅酸三钙( $\text{C}_3\text{S}$ )矿物相开始快速溶解,水化产物快速形成,水化放热速率迅速增加,水泥水化提前进入加速期。纳米C-S-H晶核早强剂可以大幅缩短诱导期,使加速期提前,加快水泥水化进程和水化反应速率,形成较多的水化硅酸钙凝胶(C-S-H gel)、氢氧化钙(CH)等水化产物<sup>[7,16]</sup>。

同时,引入的纳米C-S-H晶核为水泥水化额外提供了大量成核位点,改变了水化硅酸钙凝胶(C-S-H gel)和氢氧化钙(CH)等水化产物的生成方式,使原本从水泥颗粒表面析出变为在浆体溶液中多核生长<sup>[5,17]</sup>。水化产物的大量析出会加快溶液中钙离子 $\text{Ca}^{2+}$ 和硅酸根离子 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的消耗,进一步促进水泥矿物相溶解和离子溶出,提高加速期的水化速率及水化程度,在短期内形成较多的水化产物,促进凝结硬化,提高早期强度<sup>[3,5]</sup>。

此外,纳米C-S-H晶核早强剂提高水泥早期

水化产生氢氧化钙(CH)的速率和数量<sup>[8]</sup>,有助于激发矿粉和粉煤灰的反应活性,促进它们发生二次水化反应<sup>[16,18]</sup>,保证复合胶凝材料在低温环境下的水化,形成较多的水化产物填充内部空隙,提高混凝土的密实性和抗渗性。

随着水化进行,从外界引入的成核位点和内部自然形成的成核位点的总数量趋于饱和,纳米C-S-H晶核早强剂对胶凝材料水化的影响随之减弱,控制水化速率的主要因素开始由晶核转变为胶凝材料矿物相的溶解、离子渗出和水化产物生长等<sup>[3]</sup>。因此,纳米C-S-H晶核早强剂对水泥混凝土性能的影响随水化时间延长而减弱。

掺加纳米C-S-H晶核早强剂,水泥水化产物的类型及组成基本不变<sup>[9]</sup>,不会对混凝土强度和耐久性产生不利影响。原材料及配合比基本相同时,胶凝材料的水化速率和水化程度决定着水泥混凝土的强度发展。在低温环境下,纳米C-S-H晶核早强剂可以提高胶凝材料的水化速率及水化程度,形成更多水化产物,使混凝土内部填充更密实。因此,低温环境下,掺加纳米C-S-H晶核早强剂的混凝土强度始终高于同龄期的空白组混凝土,后期抗氯离子渗透性能也有明显改善。

## 3 结语

1) 纳米C-S-H晶核早强剂可以显著缩短水泥复合胶凝材料的水化诱导期,使水化加速期和主放热峰明显提前,从而促进胶凝材料早期水化进程,提高其早期水化反应速率和水化程度。

2) 低温条件下,纳米C-S-H晶核早强剂能显著缩短水泥混凝土的凝结时间,大幅提高混凝土早期强度,并改善其中后期强度及抗氯离子渗透性。

3) 纳米C-S-H晶核早强剂促进胶凝材料水化的作用和增强效果随着水化时间延长而逐渐减弱,但是它对低温混凝土后期强度的改善作用仍然比较明显。

4) 适宜掺量的纳米C-S-H晶核早强剂有助于解决冬期混凝土凝结硬化时间长、强度发展缓慢等问题。

## 参考文献:

- [1] 王同友,符军放,赵琥. 纳米级水化硅酸钙晶种作为油井水泥促凝剂的研究[J]. 钻井液与完井液, 2017, 34(3): 68-71.  
WANG Tong-you, FU Jun-fang, ZHAO Hu. Study on nano calcium silicate hydrate used as oil well cement accelerator[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2017, 34(3): 68-71.

- [2] 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 Xin-guo, YU Pei-yun, XIE Yong-jiang, et al. Research status of hydrated calcium silicate early strength[J]. Concrete, 2021(10): 119-123.
- [3] 张金龙, 唐孟雄, 袁从浩, 等. 纳米 C-S-H 晶核早强剂对水泥早期水化的影响[J]. 硅酸盐通报, 2025, 44(1): 21-30.  
ZHANG Jin-long, TANG Meng-xiong, ZHONG Cong-hao, et al. Effect of nano-C-S-H seed early-strength agent on early hydration of cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2025, 44(1): 21-30.
- [4] 何牟, 班克成, 邓雄军, 等. 早强剂对含不同种类水泥的快硬早强混凝土力学性能影响研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2025(11): 32-36, 42.  
HE Mou, BAN Ke-cheng, DENG Xiong-jun, et al. Study on the influence of early strength agent on the mechanical properties of fast hardening early strength concrete containing different types of cement[J]. China Concrete and Cement Products, 2025(11): 32-36, 42.
- [5] 冉千平, 孔祥明. 混凝土外加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2025.  
RAN Qian-ping, KONG Xiang-ming. Concrete admixtures[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2025.
- [6] 唐芮枫, 张佳乐, 王子明, 等. C-S-H 纳米晶种及其对水泥水化硬化的促进作用综述[J]. 材料导报, 2023, 37(9): 109-124.  
TANG Rui-feng, ZHANG Jia-le, WANG Zi-ming, et al. C-S-H nano-seed and its promoting effect on cement hydration and hardening: A review[J]. Materials Reports, 2023, 37(9): 109-124.
- [7] 王彦荣, 伍勇华, 易昂, 等. 不同养护条件下 C-S-H/PCE 晶种对 C<sub>3</sub>S 早期水化产物微观结构的影响[J]. 硅酸盐通报, 2025, 44(10): 3517-3524.  
WANG Yan-rong, WU Yong-hua, YI Ang, et al. Influences of C-S-H/PCE seed crystals on microstructure of early hydration products of C<sub>3</sub>S under different curing conditions[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2025, 44(10): 3517-3524.
- [8] 房延凤, 惠一心, 尚小朋, 等. 10℃条件下纳米 C-S-H 掺量对水泥早期水化的影响[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2024, 40(3): 505-512.  
FANG Yan-feng, HUI Yi-xin, SHANG Xiao-peng, et al. Effects of nano C-S-H content on early hydration of cement at 10℃[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University(Natural Science), 2024, 40(3): 505-512.
- [9] 冯燕芳, 王伟山, 郑柏存. 晶核型早强剂在低温条件下的水化促进作用[J]. 混凝土与水泥制品, 2022(5): 17-20, 25.  
FENG Yan-fang, WANG Wei-shan, ZHENG Bai-cun. Hydration process of crystal nucleus based accelerator under low temperature environments[J]. China Concrete and Cement Products, 2022(5): 17-20, 25.
- [10] 王鹏刚, 付华, 李格格, 等. 纳米 C-S-H-PCE 对沿海地铁管片用 C50 免蒸养混凝土性能的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2022, 52(2): 254-262.  
WANG Peng-gang, FU Hua, LI Ge-ge, et al. Effects of nano C-S-H-PCE on performance of C50 non-steam cured concrete for coastal subway segment[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2022, 52(2): 254-262.
- [11] 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.  
FU Hua, WANG Peng-gang, TIAN Li, et al. Effects of nano C-S-H-PCE on properties of non-steam-cured concrete[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 333-347.
- [12] 高玉军, 邓翀, 秦明强, 等. 铁路隧道 C30 早高强喷射混凝土试验研究与应用[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(9): 1011-1022.  
GAO Yu-jun, DENG Chong, QIN Ming-qiang, et al. Experimental research and application of C30 early and high-strength shotcrete in railway tunnel[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(9): 1011-1022.
- [13] 卢子臣, HASAN M M, 张立恒, 等. C-S-H 晶种与硫酸铝作用下 PC-CSA 的凝结硬化性能[J]. 建筑材料学报, 2025, 28(2): 95-102.  
LU Zi-chen, HASAN M M, ZHANG Li-heng, et al. Setting and hardening performance of PC-CSA under C-S-H seed and aluminum sulfate[J]. Journal of Building Materials, 2025, 28(2): 95-102.
- [14] 刘晓飞, 尹健, 李思娇, 等. 纳米 C-S-H 晶种对四元胶凝材料体系的增强作用[J]. 铁道科学与工程学报, 2025, 22(6): 2638-2644.  
LIU Xiao-fei, YIN Jian, LI Si-jiao, et al. Enhancement effect of nano C-S-H seeds on quaternary cementitious material system[J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2025, 22(6): 2638-2644.
- [15] PIERRE-CLAUDE A, ROBERT J F. 混凝土外加剂科学与技术[M]. 王栋民, 张丽冉, 黄玉美, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2022.  
PIERRE-CLAUDE A, ROBERT J F. Science and technology of concrete admixtures[M]. Translated by WANG Dong-min, ZHANG Li-ran, HUANG Yu-mei, et al. Beijing: Chemical Industry Press, 2022.
- [16] 王坤, 刘凤东, 杨飞华, 等. C-S-H 纳米晶核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.  
WANG Kun, LIU Feng-dong, YANG Fei-hua, 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.
- [17] 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 Chao-yang, CAI Yi, KONG Xiang-ming, 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.
- [18] 徐智东, 梅军鹏, 王智鑫, 等. 纳米 C-S-H 对矿粉-水泥体系水化的影响[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(1): 13-19.  
XU Zhi-dong, MEI Jun-peng, WANG Zhi-xin, et al. Effect of nano C-S-H on hydration of slag powder-cement system[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(1): 13-19.