

文章编号:1007-9629(2024)05-0381-10

碱矿渣水泥早期反应产物微观结构演化过程

肖建敏, 李辉, 雷睿欣

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710055)

摘要:利用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、 ^{27}Al 和 ^{29}Si 魔角旋转固体核磁共振(MAS NMR)以及 ^1H - ^{29}Si 魔角旋转交叉极化固体核磁共振(^1H - ^{29}Si CPMAS NMR)研究了 NaOH 激发碱矿渣水泥早期反应产物的演变过程。结果表明:碱矿渣水泥在 3~28 d 龄期内均能观察到水化硅铝酸钙凝胶(C-A-S-H)、水滑石和单硫型水化硫铝酸钙(AFm),凝胶产物由复杂的端链硅氧四面体(Q^1)、链状硅氧四面体(Q^2)和 Al 取代的链状硅氧四面体($\text{Q}^2(1\text{Al})$)或层状硅氧四面体($\text{Q}^3(1\text{Al})$)构成,相对反应程度随龄期延长而增大;随着 24 h 内早期反应的进行,矿渣水化程度提高,铝硅比增大,铝氧四面体桥氧结构占比增大;矿渣铝氧多面体经历结构解聚、水滑石与 AFm 层状晶体的形成和 $\text{Q}^2(1\text{Al})$ 的形成过程;反应早期 24 h 内 $\text{Q}^2(1\text{Al})$ 迅速发展,水分子与硅氧四面体骨架交联,化学结合水形成,未发现聚合度更大的层状硅氧四面体(Q^3)和 $\text{Q}^3(1\text{Al})$ 结构,因此 0~24 h 为 C-A-S-H 低聚态凝胶形成阶段。

关键词:碱矿渣水泥;微观结构;水化早期;产物演变

中图分类号:TQ172.79

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.05.001

Microstructural Evolution of Early Reaction Products in Alkali-Activated Slag Cement at Early Age

XIAO Jianmin, LI Hui, LEI Ruixin

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The microstructural evolution of early reaction products of alkali-activated slag(AAS) pastes was investigated by X-ray diffraction(XRD), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), ^{27}Al and ^{29}Si magic-angle spinning solid-state nuclear magnetic resonance(MAS NMR) and ^1H - ^{29}Si cross polarization magic-angle spinning solid-state nuclear magnetic resonance(^1H - ^{29}Si CPMAS NMR). The results reveal that calcium aluminium silicate hydrate gel(C-A-S-H), hydrotalcite and single sulfur hydrated calcium sulfoaluminate(AFm) are found in AAS pastes in 3~28 d. The C-A-S-H gel is a complex structure of end chain tetrahedra(Q^1), branching chain tetrahedra(Q^2), Al-replacing chain tetrahedra($\text{Q}^2(1\text{Al})$) or Al-replacing layered tetrahedra($\text{Q}^3(1\text{Al})$). The degree of reaction increases with prolongation of hydration time. The hydration degree of slag, Al/Si molar ratio and proportion of bridging tetrahedra that is occupied by Al increase with the early 24 h hydration reaction of AAS cement. Aluminum oxygen polyhedral of slag undergoes the process of structural depolymerization, the formation of layered crystals of hydrotalcite and AFm, and the formation of $\text{Q}^2(1\text{Al})$. In the early 24 h of the reaction, $\text{Q}^2(1\text{Al})$ develops rapidly and water molecules are crosslinked with silicon oxygen backbone; at the same time chemical combined water is formed, the layered tetrahedra(Q^3) and $\text{Q}^3(1\text{Al})$ structures with higher polymerization degree are not found. Consequently, the 0~24 h reaction stage is the C-A-S-H oligomer gel formation stage.

收稿日期:2023-07-05; 修订日期:2023-09-05

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2023-JC-YB-096)

第一作者:肖建敏(1988—),女,陕西安康人,西安建筑科技大学博士生,工程师. E-mail:xiaomin0622@126.com

通讯作者:李辉(1971—),女,河南三门峡人,西安建筑科技大学教授,博士生导师,博士. E-mail:sunshine_lihui@126.com

Key words: alkali-activated slag cement; microstructure; early hydration time; product evolution

碱矿渣(AAS)水泥是用碱性激发剂激发粒化高炉矿渣(GGBS)所形成的类似于水泥的无机胶凝材料^[1].由于碱矿渣水泥具备早强、快硬等优良特性^[2-4],且低碳属性明显,因此成为目前最具有发展潜力的绿色低碳胶凝材料之一.

碱矿渣水泥水化反应产物组成复杂,微观结构多变,其主要反应产物为呈链状结构的水化硅酸钙凝胶(C-S-H)及链状硅氧四面体中的Si被Al取代的水化硅铝酸钙凝胶(C-A-S-H),并伴随次生产物水滑石和沸石等^[5].由于激发剂的类型和浓度、原料的结构和组成以及浆体的养护方式不同,导致反应产物类型与结构有所差异^[6].目前,Richardson等^[7-9]提出的托贝莫来石/羟基硅钙石(T/J)模型及托贝莫来石/氢氧化钙(T/CH)模型,可以较好地解释碱矿渣水泥中复杂的C-S-H和C-A-S-H凝胶结构变化.Weng等^[10-11]采用固体核磁共振(SS NMR)技术研究了不同铝硅比下NaOH激发偏高岭土体系中 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 单体与 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]_2^-$ 及 $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ 等硅单体在反应早期的结合过程,以及硅铝组分在碱激发胶凝材料形成过程中的作用机制.

Glukhovsky等提出了碱矿渣水泥水化反应机理并构建了Glukhovsky模型,该模型认为碱矿渣水泥的反应机理包括解构-重构、重构-凝聚以及凝聚-结晶3个阶段^[12].在整个过程中,固态的硅铝酸盐相在碱性条件下溶解并释放出类离子态硅铝单体,单体与单体聚合形成硅铝酸盐复杂体系,待液相中硅铝酸盐单体饱和后体系逐渐凝胶化,生成低聚态凝胶,凝胶进一步交联形成三维网状结构,此过程中一直伴随脱水聚合,最终形成硬化浆体.

上述学者提出了碱矿渣水泥的机理并构建了相关模型以解释C-A-S-H凝胶结构的变化,但目前借助SS NMR深入分析碱矿渣水泥早期反应产物在分子尺度下的演变过程及反应进程的研究还较少.本文在此基础上,制备了NaOH激发碱矿渣水泥,利用X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、²⁷Al和²⁹Si魔角旋转固体核磁共振(MAS NMR)以及¹H-²⁹Si魔角旋转交叉极化固体核磁共振(¹H-²⁹Si CPMAS NMR)分析碱矿渣水泥早期(0~24 h内)反应产物的演变过程,研究碱矿渣水泥在不同龄期下的微观结构和早期反应机制,明确Si和Al两种元素在碱溶液中的溶出、解聚及凝胶化等反应过程,为深入表征碱矿

渣水泥反应产物提供重要支撑和保障,同时也为进一步明确碱矿渣水泥的水化反应机理奠定理论基础.

1 试验

1.1 原材料

矿渣原料来自陕西龙门钢铁厂高炉炼铁水淬渣,于西安德龙粉体工程材料有限公司经超细粉磨后使用.粉磨后的矿渣粉比表面积为432 m²/kg,含水量¹⁾为0.26%,化学组成见表1.碱激发剂NaOH购于天津市福晨化学试剂厂.

矿渣粉于105℃下烘干,采用XRD对其进行物相分析,结果见图1.由图1可知,20°~38°处的弥散宽峰对应矿渣中的无定型相,31°处微弱的衍射峰对应少量钙铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)的结晶相.这表明矿渣的物相组成主要为玻璃相,并包含少量钙铝黄长石的结晶相.

表1 矿渣的化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of GGBS

								Unit: %	
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	F ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	IL	Total	
48.43	25.62	14.15	4.89	0.37	0.60	0.54	1.50	96.10	

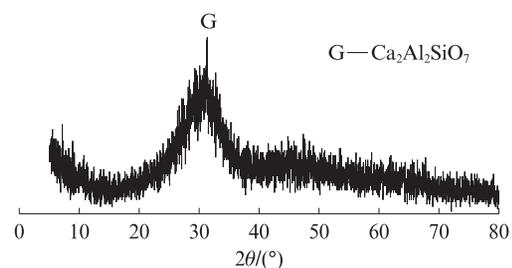


图1 矿渣的XRD谱图

Fig. 1 XRD pattern of GGBS

1.2 样品制备与测试方法

取碱激发剂NaOH掺量6%,水灰比0.4.参照GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》进行碱矿渣水泥试样的成型.搅拌完成后,用刮刀将浆体刮入尺寸为40 mm×40 mm×40 mm的模具中,放入标准养护箱中养护,1 d后脱模,在恒温恒湿养护室中养护至3、7、28 d龄期.取出试样,破碎取芯,用无水乙醇终止水化,真空低温干燥,用振动磨粉磨后过80 μm方孔筛,并进行XRD、²⁷Al MAS NMR和²⁹Si MAS NMR表征.

按NaOH与去离子水的质量比1:9提前配制碱激

1)文中涉及的含水量、掺量和水灰比等除特别说明外均为质量分数或质量比.

发剂,将激发剂与矿渣粉按照质量比2:1称取后加入带塞锥形瓶中混合,在常温下磁力搅拌并计时,当反应进行到10 min及1、2、4、24 h后,立即将锥形瓶中的反应体系快速抽滤,滤渣用去离子水清洗,洗至中性后再用无水乙醇浸泡和清洗2次,以终止碱激发反应.将滤渣放置于蒸发皿中,在真空干燥箱中于40℃下烘干至质量恒定,然后进行XRD、FTIR和MAS NMR表征.

XRD采用日本理学Rigaku型X射线衍射仪,测试参数为Cu靶K α 线,管电压为40 kV,管电流为40 mA,扫描范围为5°~80°,扫描速率为2(°)/min,步长为0.02°.

FTIR使用德国Bruker公司INVENIO R型Fourier红外光谱仪进行测试,精度为0.005 cm⁻¹,分辨率为0.16 cm⁻¹,信噪比为55 000:1.

MAS NMR使用瑞士Bruker公司AVANCE 400(SB)全数字化核磁共振谱仪、4 mm/15 kHz固体¹⁵N~³¹P探头进行,谱仪磁场强度为9.40 T,固体功放为300 W.魔角调试用KBr标样完成.²⁹Si的共振频率为79.49 MHz.²⁹Si MAS NMR使用单脉冲序列采样,对应90°的脉冲宽度为4.1 μ s,脉冲能量为19.54 dB,弛豫时间T₁为10 s,延迟时间D₁为5T₁=50 s;转子旋转频率为8 kHz,扫描次数为2 500次;以分析纯高岭土作为²⁹Si化学位移值标样,其化学位移 $\delta = -91.5$.¹H-²⁹Si魔角旋转交叉极化固体核磁共振(¹H-²⁹Si CPMAS NMR)测试的接触时间P₁₅为5 ms,转子旋转频率为8 kHz,循环延迟时间为3 s,扫描次数为2 500次.²⁷Al的共振频率为104.26 MHz.²⁷Al MAS NMR使用单脉冲序列采样,对应90°的脉冲宽度为1.83 μ s,脉冲能量为16.99 dB,转子旋转频率为8 kHz,扫描次数为3 000次;以1 mol/L的Al(NO₃)₃溶液作为²⁷Al化学位移值标样,其 $\delta = 0$.

2 结果与讨论

2.1 AAS水泥不同龄期水化反应产物微观结构

图2为不同龄期下AAS水泥的XRD谱图.由图2可知:AAS水泥在不同龄期下的XRD谱图中均能观察到C-A-S-H凝胶、C-S-H凝胶和水滑石(Mg₃Al₂(CO₃)(OH)₁₆·4H₂O)等水化产物^[13];还观察到少量的加藤石(C₃AH₆)和水化钙铝黄长石(C₂ASH₃);结构中还有部分玻璃相存在.

图3为不同龄期下矿渣和AAS水泥的²⁹Si MAS NMR谱图.图3中:Qⁿ(n=0、1、2、3、4)代表硅氧四面体的不同键合形式,分别为孤立硅氧四面体(Q⁰)、端链硅氧四面体(Q¹)、链状硅氧四面体(Q²)、层状硅氧四面体(Q³)和三维网状硅氧四面体(Q⁴),

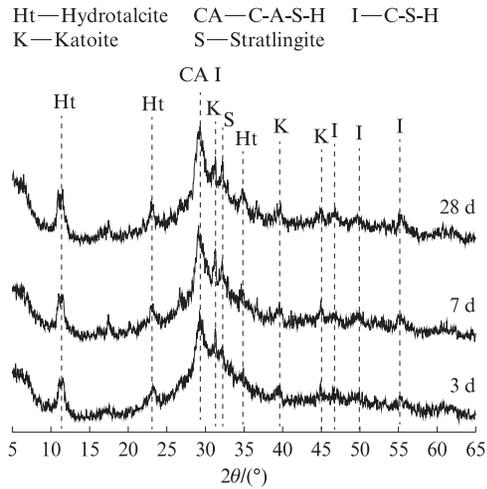


图2 不同龄期下AAS水泥的XRD谱图
Fig. 2 XRD patterns of AAS cements at different ages

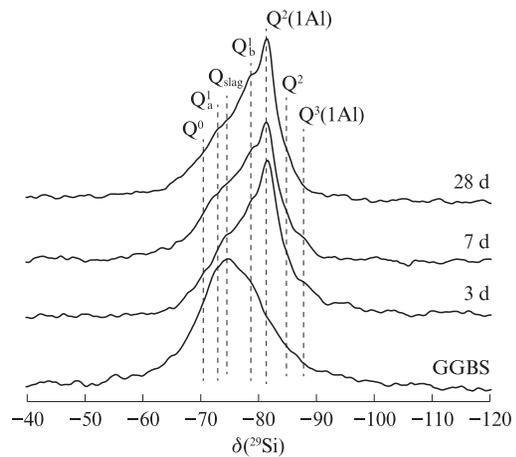


图3 不同龄期下矿渣和AAS水泥的²⁹Si MAS NMR谱图
Fig. 3 ²⁹Si MAS NMR spectra of GGBS and AAS cements at different ages

其中Q_a¹和Q_b¹表示端链硅氧四面体的2种形态;Qⁿ(mAl)(m≤n)表示有m个Al取代的硅氧四面体;Q_{slag}代表矿渣原料峰.由图3可知:矿渣的主要特征峰呈弥散的宽峰, $\delta = -60.0 \sim -90.0$,表明矿渣原料中硅相为活性硅氧四面体结构^[14-16];与矿渣原料(最高峰 $\delta = -75.5$)相比,AAS水泥在不同龄期下的最高峰 $\delta = -81.5$; $\delta = -60.0 \sim -75.0$ 处的Q⁰和Q_a¹峰强度降低,而Q_b¹、Q²(1Al)、Q²和Q³(1Al)峰强度增大;随着龄期的延长, $\delta = -81.5$ 处的Q²峰强度增大, $\delta = -88.0$ 处的Q³(1Al)峰强度降低,未反应的矿渣原料峰强度也降低.

图4为不同龄期下矿渣和AAS水泥的²⁷Al MAS NMR谱图,其中Al(n,n=4、5、6)代表不同配位数的铝氧多面体.由图4可知:矿渣原料在 $\delta = 0 \sim 20.0$ 处有1个很微小的峰,表明矿渣中含有很少量的六配位Al(Al(6)); $\delta = 20.0 \sim 100.0$ 处的宽峰表明矿渣中主要为四配位Al,即矿渣铝相为活性铝氧四面体(Al(4))结构;²⁷Al MAS NMR谱图中峰对称性较

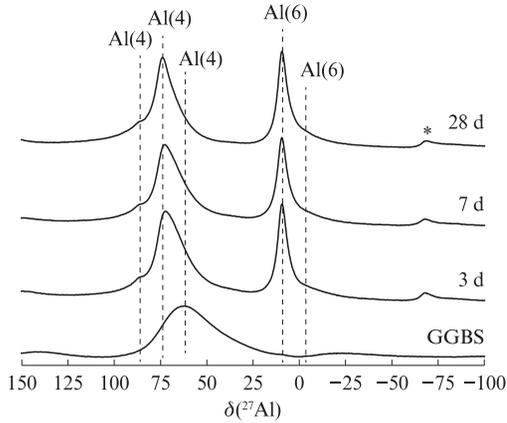


图4 不同龄期下矿渣和AAS水泥的²⁷Al MAS NMR谱图 (*为旋转边带)

Fig. 4 ²⁷Al MAS NMR spectra of GGBS and AAS cements at different ages (* is side band)

差,原因可能是Al的四极耦合相互作用以及低含量的六配位Al影响了峰型的对称性.与矿渣原料相比,碱激发后反应产物的峰型和峰位有了较大变化:水化反应3~28 d时, $\delta = -5.0 \sim 20.0$ 处出现了较强的Al(6)信号峰,中心峰位 $\delta = 10.0$;在 $\delta = -3.0$ 处有1个小肩峰,该段化学位移信号峰应为单硫型水化硫

铝酸钙(AFm)和水滑石的信号^[17],因此可知AFm和水滑石主要为铝氧八面体结构(Al(6)); $\delta = 20.0 \sim 100.0$ 处峰型变窄,峰位主要集中在 $\delta = 50.0 \sim 100.0$ 之间,且在 $\delta = 85.0 \sim 100.0$ 处出现了小肩峰(Al(4));与矿渣原料相比,Al(4)中心峰位由 $\delta = 62.0$ 向低场移动到 $\delta = 74.0$, $\delta = 62.0$ 处主要包括未反应矿渣中Al(4)结构及少量的Q³(1Al)结构,可能为少量Na进入C-A-S-H结构中所致,而 $\delta = 74.0$ 处Al(4)结构主要为C-A-S-H凝胶中类托贝莫来石结构中的Al,即托贝莫来石层与Al(4)-O-Si四面体交联的结构;随着龄期的延长,AFm和水滑石的信号($\delta = 10.0$)稍有增强, $\delta = 50.0 \sim 100.0$ 之间的峰型变窄,峰高变高,表明矿渣相对反应程度增大,所形成的Q²(1Al)结构增多,C-S-H凝胶结晶程度比AFm和水滑石要差,但优于矿渣原料.

对不同龄期下AAS水泥的²⁹Si MAS NMR谱图进行高斯函数分峰拟合,结果见图5,分峰拟合后各Qⁿ结构的相对含量I(Qⁿ)计算结果见表2.其中, $\delta = -60.0 \sim -85.0$ 范围内,最高峰 $\delta = -75.5 \pm 0.5$ 的宽峰归属为未反应的矿渣原料.

以图5(a)中3 d龄期的AAS水泥为例进行分

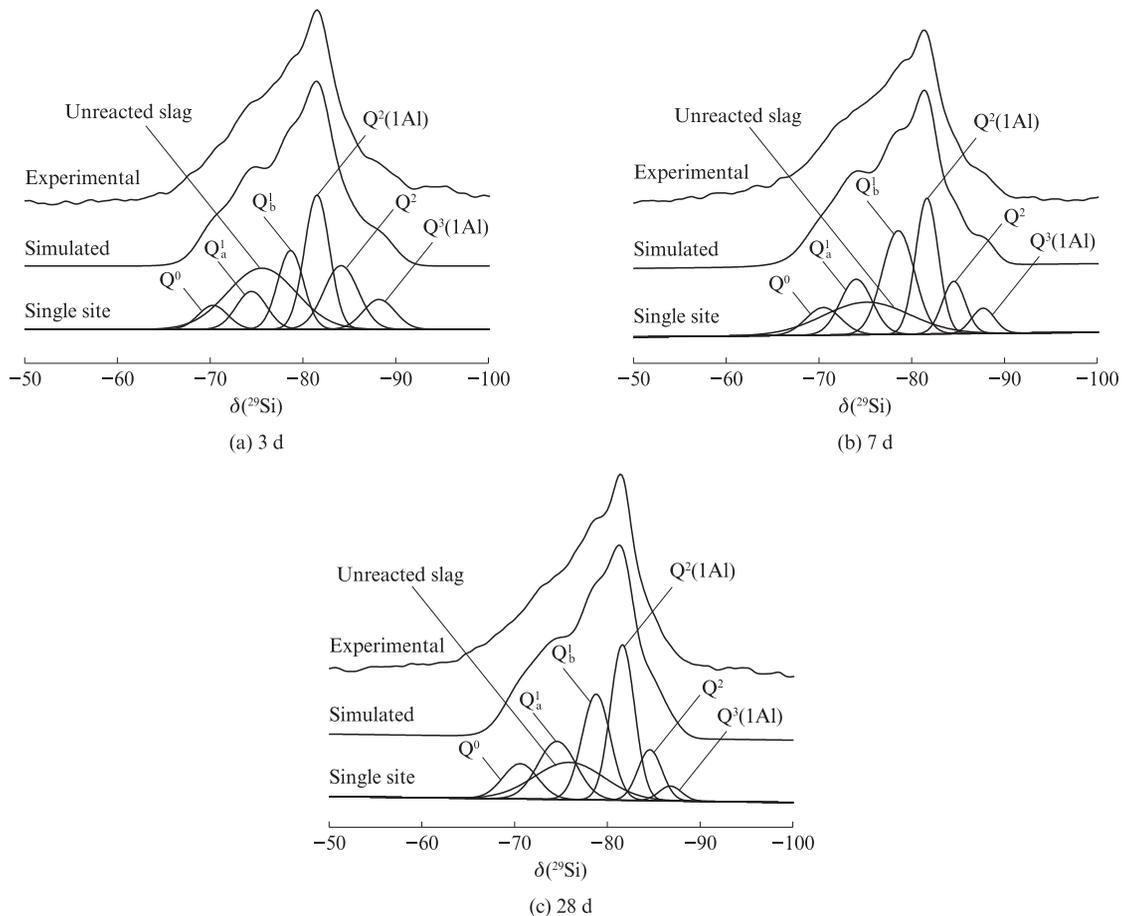


图5 不同龄期下AAS水泥²⁹Si MAS NMR分峰拟合谱图

Fig. 5 Deconvolution demonstration of ²⁹Si MAS NMR spectra for AAS cements at different ages

析: $\delta=-70.3$ 处为 Q^0 结构,这可能是 Q^0 与 OH^- 键合形成的初期水化结构单元^[18-19], Q^0 是否与 OH^- 键合可通过CPMAS NMR谱图进一步确认; $\delta=-74.5$ 、 -78.7 处分别归属为 Q^1 中的2种形态(Q^1_a 和 Q^1_b),这主要是C-S-H凝胶中的2种端链结构,也有文献将 $\delta=-74.5$ 处的峰归属为 $Q^1(1A1)$ 结构^[20],然而 Q^1 是否与Al相连接以及 Q^1 与 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 H^+ 的结合比例,都会导致 Q^1 化学位移的正负偏差,因此可知AAS水泥中的 Q^1 结构复杂且不易归属,但不可否认的是该化学位移范围($-70.0\sim-80.0$)是类托贝莫来石模型中的C-S-H结构; $\delta=-81.5$ 、 -84.1 、 -88.2 处分别归属为 $Q^2(1A1)$ 、 Q^2 和 $Q^3(1A1)$ 的结构,表现为铝氧四面体取代硅氧四面体进入C-S-H形成C-A-S-H,其中 $Q^3(1A1)$ 可能为少量Na进入硅氧四面体骨架而形成的钠离子掺杂的水化硅铝酸钙凝胶(C-N-A-S-H)结构.结合图5(b)、(c)可知,随着龄期的延长,各硅氧四面体峰数量保持不变,化学位移的偏差在 ± 0.5 ,表明在水化28 d内发现C-S-H、C-A-S-H和C-N-A-S-H结构,AAS水泥的凝胶产物主要由端链硅氧四面体 Q^1 、链状硅氧四面体 Q^2 和Al取代的链状硅氧四面体 $Q^2(1A1)$ 或层状硅氧四面体 $Q^3(1A1)$ 构成.

表2 不同龄期下AAS水泥各 Q^n 结构的相对含量

Table 2 Relative contents of different silicon sites of AAS cements at different ages

Time/d	Unit: %						
	$I(Q^0)$	$I(Q^1_a)$	$I(Q^1_b)$	$I(Q^2(1A1))$	$I(Q^2)$	$I(Q^3(1A1))$	$I(Q_{slag})$
3	4.9	7.9	13.9	23.0	15.0	6.5	28.7
7	7.0	12.9	24.4	22.4	8.8	4.2	20.4
28	8.6	15.5	20.7	26.2	8.6	2.3	18.1

由表2可知:未反应的矿渣含量随着龄期的增长呈下降趋势,表明相对反应程度随时间增长而增加,反应时间越长,反应越充分;随龄期延长, $I(Q^0)$ 、 $I(Q^1_a)$ 和 $I(Q^1_b)$ 均呈增大趋势,其中 $I(Q^1_a)$ 增幅较大,由3 d时的7.9%增至28 d时的15.5%, $I(Q^1_b)$ 在7 d时增至最大之后略有下降,表明AAS水泥产物中孤立和端链硅氧四面体含量随龄期延长而增多; $I(Q^2(1A1))$ 由3 d时的23.0%增至28 d时的26.2%,表明AAS水泥产物中Al取代的链状硅氧四面体含量随龄期延长而增多;但 $I(Q^2)$ 和 $I(Q^3(1A1))$ 随龄期延长而降低,表明延长龄期不利于Na进入硅氧四面体骨架形成C-N-A-S-H凝胶结构.

2.2 AAS水泥水化反应早期产物演变过程

2.2.1 AAS水泥早期产物XRD分析

图6为反应早期各阶段产物的XRD谱图.由图6

可知:反应10 min时,体系中主要为 $20^\circ\sim 38^\circ$ 处的矿渣宽化衍射信号,表明10 min时矿渣几乎未参与反应;随着时间的推移,在反应1 h时,11.5°处峰强度增大,代表水滑石开始形成,此外31.2°处的衍射峰强度增大,表明加藤石也开始形成;在反应2 h时,谱图上可观测到位于29.3°处的C-A-S-H凝胶和C-S-H凝胶的峰,表明在碱激发剂作用下2 h时硅氧四面体和铝氧四面体解聚并交联,已有凝胶形成;4 h时弥散峰面积变小,C-A-S-H凝胶和C-S-H凝胶的峰强度继续增大,水滑石的峰强度也继续增大;24 h时水滑石、C-A-S-H凝胶和C-S-H凝胶峰强度增幅达到最大,31.2°处加藤石的峰强度有所降低.综上,在反应最初24 h内,AAS水泥反应产物中水滑石在1 h时开始生成,2 h时C-A-S-H凝胶和C-S-H凝胶形成,随着反应的进行,凝胶含量增多,到24 h时达到最多.

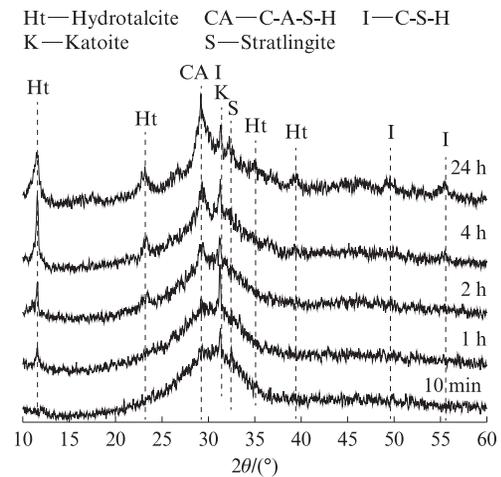


图6 反应早期各阶段产物的XRD谱图

Fig. 6 XRD patterns of AAS cement products in early 24 h

2.2.2 AAS水泥早期产物FTIR分析

图7是矿渣和AAS水泥反应早期各阶段产物的FTIR谱图.由图7可见:(1)1590 cm^{-1} 和1629 cm^{-1} 处的吸收峰为H—O—H的弯曲振动峰,在GGBS和AAS水泥反应4 h产物中存在,对应反应体系中未完全干燥处理的少量自由水;在24 h时,1629 cm^{-1} 处吸收峰向高波数移动到1650 cm^{-1} ,表明水分子化学环境发生变化,此位置的吸收峰对应硅氧四面体骨架上的吸附水,即与硅氧四面体连接的羟基中O—H弯曲振动峰^[21].(2)GGBS中973 cm^{-1} 处宽吸收峰与502 cm^{-1} 处吸收峰分别对应无定型玻璃相中 Q^0 结构中Si—O—Si的伸缩振动和变形振动特征峰.随着反应的进行,10 min时这2处峰型和峰位变化不大;反应1 h时,973、502 cm^{-1} 处吸收峰强度变弱,表明此阶段矿渣在碱激发作用下正在经历溶出和解聚过程,

形成类离子单体,进入溶液中,滤渣中的Si—O结构含量变少,因此吸收峰变弱;反应2 h时,973 cm^{-1} 处宽吸收峰很弱,在低波数958 cm^{-1} 处出现较弱吸收峰,该位置对应C-A-S-H凝胶特征峰^[22],由于铝氧四面体进入硅氧四面体骨架形成 $\text{Q}^2(1\text{Al})$ 结构,导致波数从973 cm^{-1} 偏移至958 cm^{-1} ;同时,在485、450 cm^{-1} 处出现Si—O变形振动吸收峰,也是C-A-S-H凝胶中特有的Si—O—Si变形振动吸收峰;反应进行到24 h时,958、485、450 cm^{-1} 处吸收峰强度变大,表明生成的C-A-S-H凝胶含量增多。

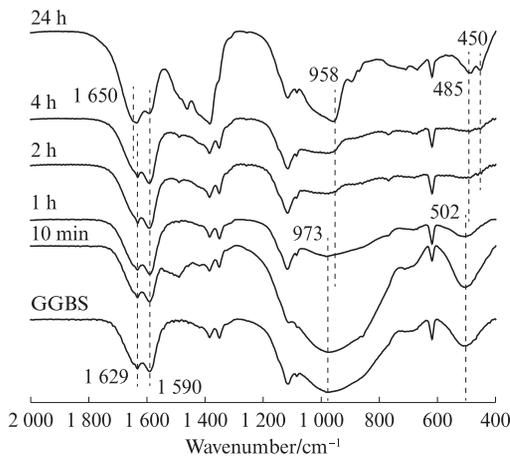


图7 反应早期各阶段产物的FTIR谱图

Fig. 7 FTIR spectra of AAS cement products in early 24 h

2.2.3 AAS水泥早期产物MAS NMR分析

图8为反应早期各阶段产物的 ^{29}Si MAS NMR谱图.由图8可知:反应10 min时,体系与矿渣原料的谱峰基本保持一致,在 $\delta = -60.0 \sim -90.0$ 范围呈宽峰,最高峰值为 $\delta = -75.0$,表明大量矿渣未反应;反应1 h时,各峰型和峰位仍与矿渣原料峰相似,表明此阶段硅氧四面体结构变化不大;随着反应的进行,在2 h时 $\delta = -75.0$ 处峰强度下降, $\delta = -78.6$ 处 Q_1^1 峰值升高,C-S-H凝胶中的 Q^1 结构含量增多,表明在反应2 h时已有C-S-H凝胶形成,同时, $\delta = -81.5$ 处 $\text{Q}^2(1\text{Al})$ 峰强度变大,表明铝氧四面体进入硅氧四面体骨架中,形成Al取代链状硅氧四面体结构;反应4 h时,在 Q_1^1 和 $\text{Q}^2(1\text{Al})$ 峰强度继续增大的同时有少量 Q^2 形成,表明存在少量未被Al取代的链状硅氧四面体结构;反应24 h时,产物结构中主体为 $\text{Q}^2(1\text{Al})$ 和 Q^1 结构, Q^2 峰强度变低,表明反应早期产物中主要为端链硅氧四面体和Al取代的链状硅氧四面体结构,凝胶聚合度较低,未发现聚合度较大的层状和网状硅氧四面体。

为了进一步探索AAS水泥反应早期产物微观结构演化过程,对AAS水泥反应2~24 h的 ^{29}Si

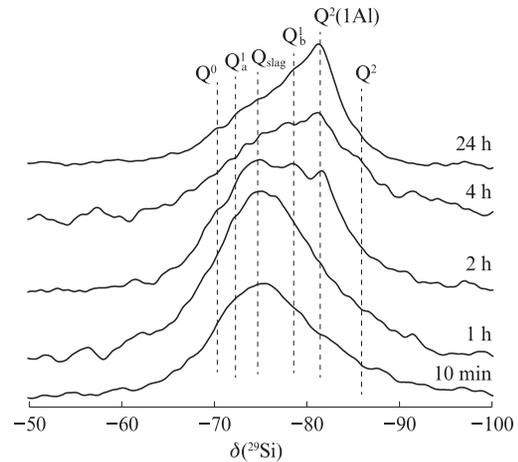


图8 反应早期各阶段产物的 ^{29}Si MAS NMR谱图

Fig. 8 ^{29}Si MAS NMR spectra of AAS cement products in early 24 h

MAS NMR谱图进行高斯函数分峰拟合,结果见图9.分峰拟合后对 Q^n 各结构的相对含量 $I(\text{Q}^n)$ 进行计算,并根据相关公式^[7, 8, 18]对 $I(\text{Q}^2(1\text{Al}))/I(\text{Q}^2)$ 、 $I(\text{Q}^2)/I(\text{Q}^1)$ 、水化度DOH、 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 、平均铝硅酸盐链长MCL和铝氧四面体桥氧结构占比PBT(Al)进行计算,结果列于表3.由表3可知:反应10 min~1 h时,体系中仍含有大量矿渣原料,且此阶段为活性硅铝解聚和溶解过程,从 ^{29}Si MAS NMR谱图中难以判断反应程度;反应2 h后, $I(\text{Q}^2(1\text{Al}))/I(\text{Q}^2)$ 逐渐增大,由1.2增至2.8,表明链状硅氧四面体中铝氧四面体取代部分随时间推移而增多, $\text{Q}^2(1\text{Al})$ 含量增大,对应的Al未取代的链状硅氧四面体含量下降,而端链硅氧四面体含量增大,因此 $I(\text{Q}^2)/I(\text{Q}^1)$ 随反应时间延长而降低;水化度DOH由反应2 h时的30.7%增加到反应24 h时的63.7%,表明水化24 h后,超过一半的矿渣原料参与反应,水化程度较高; $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 及PBT(Al)随反应时间延长而增大,表明反应早期24 h内,仍是Al进入硅氧四面体构建C-A-S-H的主要阶段,此阶段铝氧四面体取代的链状硅氧四面体在迅速发展,伴随着端链硅氧四面体的形成,未发现聚合度更大的 Q^3 和 $\text{Q}^3(1\text{Al})$ 结构,表明2~24 h反应阶段仍为C-A-S-H形成期的低聚合阶段,生成的仅为低聚态凝胶,还未进一步交联形成三维网状结构;由MCL数据可知,平均铝硅酸盐链长在反应早期呈先增大再减小的变化趋势.根据文献^[12]可知,AAS水泥反应进程为早期矿渣中的活性硅铝被NaOH激发后,溶解,解聚,形成类离子单体,再重新聚合,先形成铝硅酸盐短链,再形成长链,进一步交联形成网状结构的过程;由本文可知,反应0~1 h内,在NaOH作用下矿渣中活性硅铝解聚,形成 Q^0 结构,与矿渣原料的峰重叠,单体可能溶解于液

相中,因此0~1 h内主要为溶解和解聚过程;反应2~24 h内, Q^1 和 $Q^2(1Al)$ 随时间推移呈现增多趋势,而 Q^2 在反应4 h后含量有所下降,表明此阶段短链硅酸盐迅速形成长链铝硅酸盐,此阶段MCL差异性不

大, Q^1 含量较低且发展缓慢, $Q^2(1Al)$ 含量较高且发展迅速,因此MCL较长,此阶段主结构为长链铝硅酸盐;反应前24 h内未发现 Q^3 和 $Q^3(1Al)$ 结构,表明未进一步交联形成三维网状结构。

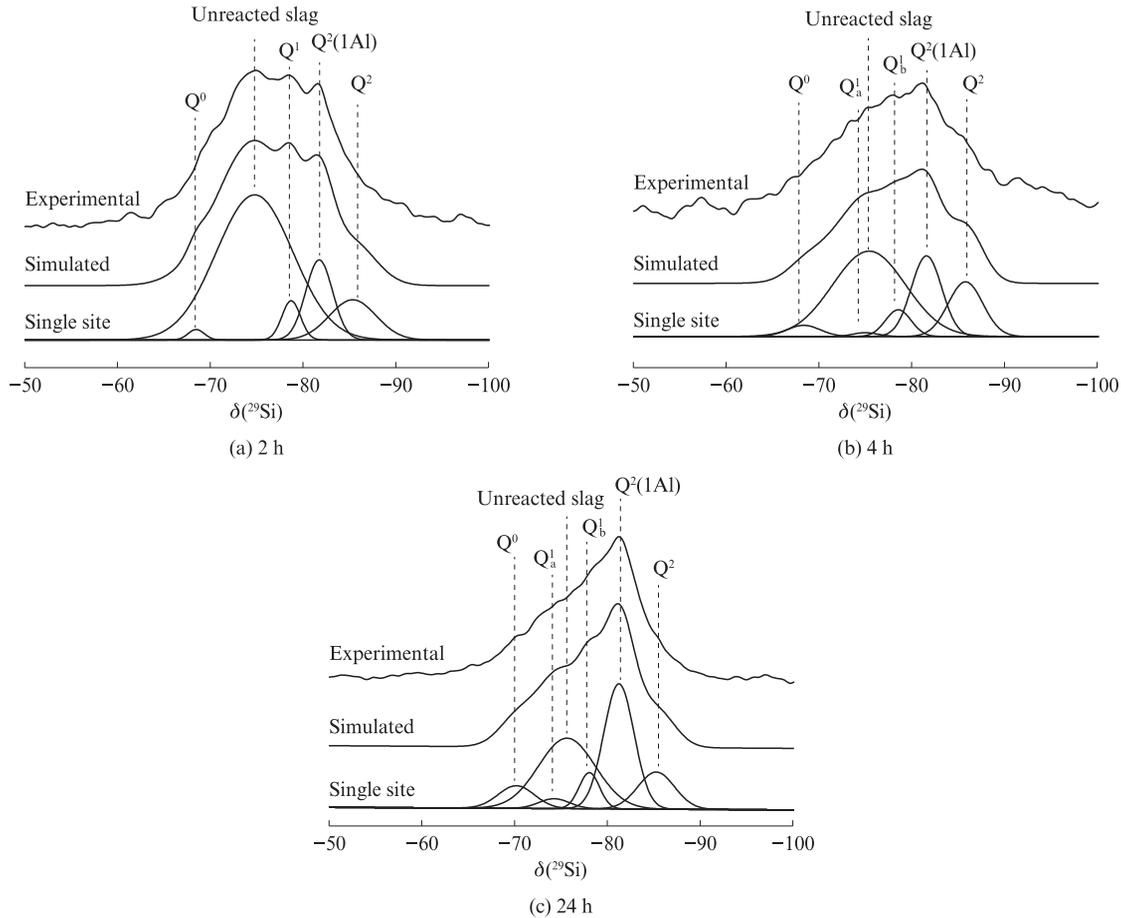


图9 反应24 h内各阶段产物 ^{29}Si MAS NMR分峰拟合谱图

Fig. 9 Deconvolution demonstration of ^{29}Si MAS NMR spectra for AAS cement products in early 24 h

表3 反应早期各阶段产物分峰拟合后NMR定量计算结果

Table 3 Calculation results of ^{29}Si MAS NMR spectra after deconvolution demonstration

Time	$I(Q^2(1Al))/I(Q^2)$	$I(Q^2)/I(Q^1)$	DOH/%	$n(Al)/n(Si)$	MCL	PBT(Al)
10 min-1 h	—	—	—	—	—	—
2 h	1.2	2.6	30.7	0.23	16.1	0.63
4 h	1.3	2.4	46.9	0.24	16.3	0.66
24 h	2.8	1.3	63.7	0.31	15.6	0.81

图10为矿渣和AAS水泥反应2、4、24 h后的 $^1H-^{29}Si$ CPMAS NMR谱图与24 h后的 ^{29}Si MAS NMR谱图对比.根据CPMAS NMR测试原理,CPMAS NMR通过富自旋原子核 $I(^1H)$ -稀自旋原子核 $S(^{29}Si)$ 磁化转移来提高强度,可通过偶极相互作用达到最有效的磁化强度转移.而偶极相互作用是与核间距离相关的,因此CPMAS NMR可以用来检测核间空间相关的信息.即稀自旋原子核1(S1)与I在空间上远离,但稀自旋原子核2(S2)和I相互靠近,因此在接触时间内I-S1自旋对的极化交换效率

较低而I-S2较高.其结果表现在最后的谱图中,即S1的信号没有或者较弱,而S2的信号较强^[23].对于AAS水泥24 h反应产物来说, Q^1 、 $Q^2(1Al)$ 和 Q^2 结构与 H^+ 或 OH^- 直接连接,因此图中 Q^1 、 $Q^2(1Al)$ 、 Q^2 信号峰位与MAS谱图一致,而 Q_{slag} 中不包含 H^+ 或 OH^- ,因此CPMAS谱中矿渣几乎不产生信号, $\delta = -75.0$ 处的信号峰应该是与 Q_{slag} 峰位接近的 Q_a^1 信号峰.此外,反应产物中少量解聚后的孤立硅氧四面体单体在CPMAS谱图中几乎没有信号,因此,产物中的 Q^0 信号是不含羟基的结构单元,可能为解聚后的

孤立硅氧四面体单体. AAS水泥反应2、4 h后没有该信号峰出现, 表示反应4 h内 H^+ 或 OH^- 并未与形成的硅氧四面体连接, 24 h时水分子进入硅氧四面体骨架.

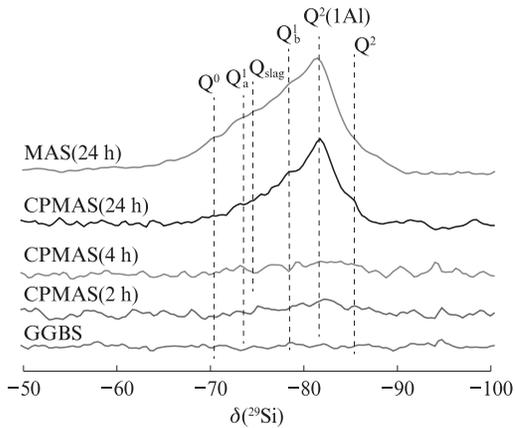


图10 矿渣和AAS水泥反应2、4、24 h后的 $^1H-^{29}Si$ CPMAS NMR谱图与24 h后的 ^{29}Si MAS NMR谱图对比

Fig. 10 $^1H-^{29}Si$ CPMAS NMR spectra for GGBS and AAS cement at 2, 4, 24 h compared with ^{29}Si MAS NMR spectrum at 24 h

图11为反应早期各阶段产物的 ^{27}Al MAS NMR谱图. 由图11可知: 随着时间的推移, $\delta=10.0$ 处的信号峰高度变高, 强度增大, 表明AFm和水滑石含量随着水化时间的推移而增多; $\delta=50.0\sim 100.0$ 处的主峰化学位移值由反应10 min时的63.0移动到反应24 h时的72.0, 中心位移向低场移动, 且峰型变窄, 在 $\delta=88.0$ 处出现小肩峰. ^{27}Al MAS NMR谱图的变化表明: 随着反应的进行, 矿渣Al(4)结构解聚, 一部分形成层状Al(6)结构, 进而形成水滑石和AFm层状晶体, 一部分进入硅氧四面体骨架形成了托贝莫来石层与Al(4)-O-Si四面体交联的结构, 成为C-A-S-H

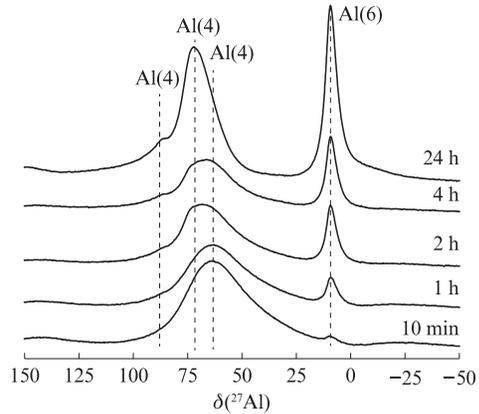


图11 反应早期各阶段产物的 ^{27}Al MAS NMR谱图
Fig. 11 ^{27}Al MAS NMR spectra of AAS products in early 24 h

凝胶的主骨架; 根据峰型宽窄可看出, C-A-S-H凝胶结晶度优于矿渣原料, 而劣于AFm和水滑石.

综合XRD、FTIR和MAS NMR结果可知: AAS水泥反应早期产物主要为C-A-S-H凝胶、水滑石和AFm相; 随着早期反应的进行, 矿渣水化程度增大, $I(Q^2(1Al))/I(Q^2)$ 、 $n(Al)/n(Si)$ 和PBT(Al)增大, 表明链状铝硅酸盐结构逐渐增多; C-A-S-H早期凝胶不包含 Q^3 和 $Q^3(1Al)$ 结构, 表明0~24 h反应阶段仍为C-A-S-H低聚态凝胶形成阶段, 还未进一步交联形成三维网状结构; 矿渣铝氧多面体经历结构解聚、形成结晶程度好的水滑石及AFm层状晶体、形成结晶程度较差的C-A-S-H凝胶等过程.

根据上述结论推演, 在反应早期, AAS水泥主要经历以下几个步骤(见图12): (1)反应0~1 h时, 矿渣粉在 OH^- 作用下解聚, 硅氧键和铝氧键断裂, 类离子单体溶出进入液相; (2)反应2 h时, 单体与单体结合形成复杂铝硅酸盐结构, 待液相饱和后析出进入固相, 硅氧四面体聚合形成 Q^1 、 Q^2 和 $Q^2(1Al)$ 等链状结

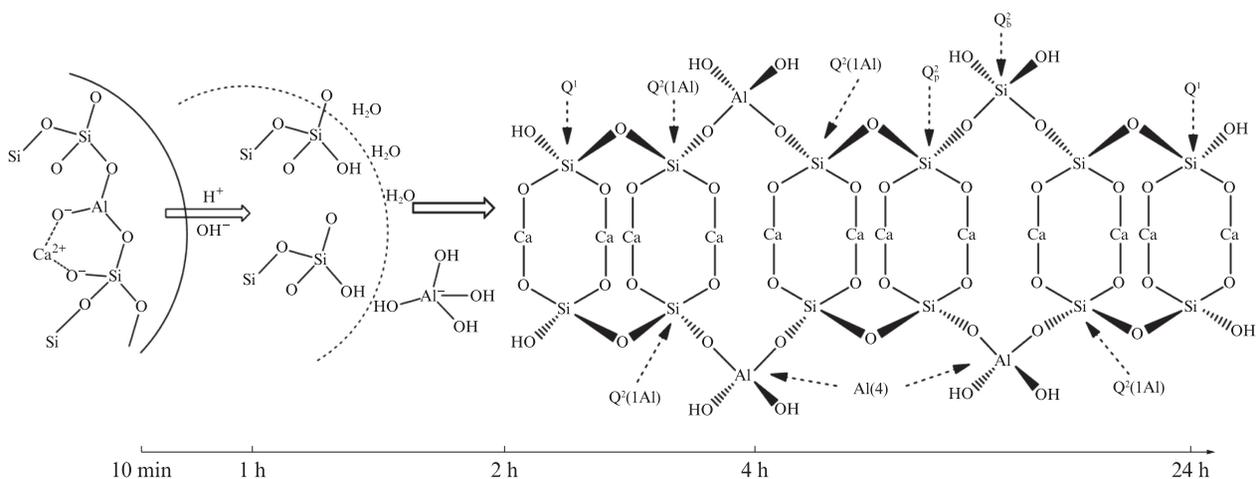


图12 AAS水泥在早期反应进程中产物分子结构变化示意图

Fig. 12 Schematic diagram of product molecular structure changes in early reaction process of AAS cement

构,铝氧多面体分为 Al(6)和 Al(4),其中,Al(6)形成水滑石和 AFm 等层状结构,Al(4)进入硅氧四面体骨架形成 $Q^2(1Al)$ 结构;(3)反应 4 h 时,该链状和层状结构含量增多,并伴随脱水现象;(4)反应 24 h 时,水分子与硅氧四面体骨架交联,化学结合水形成,未发现 Q^3 和 $Q^3(1Al)$ 结构,表明此阶段仍为低聚态凝胶形成阶段,聚合度较低,链长较长,C-A-S-H 凝胶表现为长链铝硅酸盐结构;(5)反应 24 h 之后,低聚态凝胶进一步交联聚合, Q^3 和 $Q^3(1Al)$ 结构形成。

3 结论

(1)碱矿渣(AAS)水泥在 3~28 d 龄期均能观察到 C-A-S-H 凝胶、水滑石和 AFm 相,凝胶产物由复杂的端链硅氧四面体 Q^1 、链状硅氧四面体 Q^2 和 Al 取代的链状硅氧四面体 $Q^2(Al)$ 或层状硅氧四面体 $Q^3(Al)$ 构成,相对反应程度随龄期延长而增大。

(2)随着早期(0~24 h)反应的进行,矿渣水化度提高,铝硅比增大,铝氧四面体桥氧结构占比增大,平均铝硅酸盐链长增长且处于长链模式。

(3)矿渣铝氧多面体在水化早期结构解聚,一部分形成水滑石和 AFm 层状晶体,一部分进入硅氧四面体骨架形成了托贝莫来石层与 Al(4)-O-Si 四面体交联结构。

(4)反应早期的 0~24 h 是 Al 进入硅氧四面体构建 C-A-S-H 的主要阶段,此阶段 $Q^2(1Al)$ 迅速发展,水分子与硅氧四面体骨架交联,化学结合水形成,未发现聚合度更大的 Q^3 和 $Q^3(1Al)$ 结构,因此 0~24 h 为 C-A-S-H 低聚态凝胶形成阶段。

参考文献:

- [1] BEN HAHA M, LOTHENBACH B, LE SAOUT G, et al. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag-Part II : Effect of Al_2O_3 [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(1):74-83.
- [2] 朱效宏,李青,熊德意,等.硫酸镁侵蚀后碱矿渣水泥中 C(N)-A-S-H(I)组成-结构梯度变化[J].*硅酸盐学报*, 2021, 49(10):2276-2285.
ZHU Xiaohong, LI Qing, XIONG Deyi, et al. Compositional-structural gradient change of C(N)-A-S-H(I) gel in alkali-activated slag after magnesium sulphate attack[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(10):2276-2285. (in Chinese)
- [3] 左义兵,廖宜顺,叶光.盐耦合侵蚀下碱矿渣水泥相演变的热力学模拟[J].*建筑材料学报*, 2023, 26(1):7-13.
ZUO Yibing, LIAO Yishun, YE Guang. Thermodynamic modelling of phase evolution in alkali-activated slag cement upon combined attack of salts[J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(1):7-13. (in Chinese)
- [4] 万小梅,韩笑,于琦,等.碱激发矿渣净浆对氯离子的固化作用[J].*建筑材料学报*, 2021, 24(5):952-960.
WAN Xiaomei, HAN Xiao, YU Qi, et al. Solidification of chloride ions in alkali-activated slag paste[J]. *Journal of Building Materials*, 2021, 24(5):952-960. (in Chinese)
- [5] PROVIS J L, BERNAL S A. Geopolymers and related alkali-activated materials [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2014, 44:299-327.
- [6] 史迪.严酷环境下硅钙渣基碱激发胶凝材料性能演变及机理[D].北京:中国建筑材料科学研究总院,2021.
SHI Di. Performances evolution and mechanisms of calcium silicate slag-based alkali-activated materials in severe environments [D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2021. (in Chinese)
- [7] RICHARDSON I G. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(9):1733-1777.
- [8] RICHARDSON I G. Model structures for C-(A)-S-H(I) [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 2014, 70(6):903-923.
- [9] RICHARDSON I G, LI S. Composition and structure of an 18-year-old 5M KOH-activated ground granulated blast-furnace slag paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 168:404-411.
- [10] WENG L, SAGOE-CRENTSIL K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I. Low Si/Al ratio systems[J]. *Journal of Material Science*, 2007, 42(9):2997-3006.
- [11] SAGOE-CRENTSIL K, WENG L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems [J]. *Journal of Material Science*, 2007, 42(9):3007-3014.
- [12] DUXSON P, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PROVIS J L, et al. Geopolymer technology: The current state of the art [J]. *Journal of Material Science*, 2006, 42(9):2917-2933.
- [13] 王永辉,陈佩圆,张立恒,等. MgO/硅酸钠复合对碱矿渣水化和力学特性的影响[J].*建筑材料学报*, 2023, 26(2):186-192.
WANG Yonghui, CHEN Peiyuan, ZHANG Liheng, et al. Effect of MgO/sodium silicate composite activator on hydration and mechanical properties of alkali-activated slag materials[J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(2):186-192. (in Chinese)
- [14] HOU D S, WU C, YANG Q R, et al. Insights on the molecular structure evolution for tricalcium silicate and slag composite: From ^{29}Si and ^{27}Al NMR to molecular dynamics[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 202:108401.
- [15] SOUAYFAN F, ROZIERE E, PARIS M, et al. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopic studies of activated metakaolin-slag mixtures[J]. *Construction and Building Material*, 2022, 322:126415.

- [16] MYERS R J, BERNAL S A, GEHMAN J D, et al. The role of Al in cross-linking of alkali-activated slag cements[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(3):996-1004.
- [17] BERNAL S A, PROVIS J L, WALKLEY B, et al. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation[J]. *Cement and Concrete Research*, 2013, 53:127-144.
- [18] WALKLEY B, PROVIS J L. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements[J]. *Material Today Advance*, 2019, 1:100007.
- [19] PUSTOVGAR E, SANGODKAR R P, ANDREEV A S, et al. Understanding silicate hydration from quantitative analyses of hydrating tricalcium silicates[J]. *Nature Communication*, 2016, 7:10952.
- [20] LE SAOÛT G, BEN HAHA M, WINNEFELD F, et al. Hydration degree of alkali-activated slags: A ^{29}Si NMR study[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(12):4541-4547.
- [21] 李宁. 碱激发矿渣水泥混凝土的原料活性评价与组成设计[D]. 长沙:湖南大学, 2020.
LI Ning. Reactivity evaluation of raw materials and composition design for alkali-activated slag cements and concretes [D]. Changsha: Hunan University, 2020. (in Chinese)
- [22] 朱效宏, 李青, 康晓娟, 等. 干湿循环硫酸盐环境下碱矿渣水泥C(N)-A-S-H凝胶结构演化规律[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(11):2529-2537.
ZHU Xiaohong, LI Qing, KANG Xiaojuan, et al. Nano-structural change of C(N)-A-S-H gel in alkali-activated slag pastes subjected to wetting-drying cyclic sulphate attack[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(11):2529-2537. (in Chinese)
- [23] 肖建敏, 胡亚茹. 长龄期下水化硅酸镁凝胶微观结构[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(8):2221-2229.
XIAO Jianmin, HU Yaru. Microstructure of magnesium silicate hydrates in long curing age[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(8):2221-2229. (in Chinese)