

DOI:10.11918/202210040

氧化钙-碳酸钠复合激发矿渣砂浆的自收缩机制

杨锦湖¹, 林添琦¹, 张检梅¹, 陈徐东², 季 韬¹

(1. 福州大学 土木工程学院, 福州 350108; 2. 河海大学 土木与交通学院, 南京 210098)

摘 要: 为探究氧化钙和碳酸钠复合激发矿渣对碱激发水泥自收缩的影响机制, 采用氧化钙和碳酸钠(摩尔比 1:1)为复合激发剂制备碱矿渣砂浆(AM), 研究复合激发剂 Na_2O 质量分数(CaO 和 Na_2CO_3 反应生成的 Na_2O 质量与矿渣质量比, 为 2.5%、4.5%、6.5% 和 8.5%) 对 AM 自收缩的影响; 通过 XRD、TG-DTG、MIP 和 NMR 分析其水化产物与微观结构。结果表明: 随着 Na_2O 质量分数的增加, 激发剂反应耗水量增加, 孔结构细化, 孔隙压力增大; Al^{3+} 对 $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$ 中 Si^{4+} 的取代量增多导致 Na^+ 的吸附量增多, $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$ 滑移增大; 水化程度提高, 水化产物数量增多, AM 的自收缩增大。 Na_2O 质量分数为 6.5% 的 AM 为最优组, 其力学性能高于普通硅酸盐水泥砂浆(OM), 但由于较低的晶体含量和致密的孔结构, 其自收缩大于 OM。

关键词: 碱矿渣砂浆; 氧化钙; 碳酸钠; 自收缩

中图分类号: TU578.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2024)02-0086-09

Mechanism of autogenous shrinkage of hybrid calcium oxide and sodium carbonate-activated slag mortars

YANG Jinhu¹, LIN Tianqi¹, ZHANG Jianmei¹, CHEN Xudong², JI Tao¹

(1. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: To investigate the mechanism of the effect of calcium oxide and sodium carbonate activated slag on the autogenous shrinkage of alkali-activated cement, an alkali-activated slag mortar (AM) was prepared using calcium oxide and sodium carbonate (molar ratio of 1:1) as the combined activator. The effect of combined activator Na_2O equivalent (i. e. the by weight ratio of Na_2O produced by the reaction of the combined activators to slag, i. e. 2.5%, 4.5%, 6.5% and 8.5%) on the autogenous shrinkage of AM was investigated. The hydration products and microstructure were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, mercury intrusion porosimetry, and nuclear magnetic resonance. The results indicate that with the increase of Na_2O equivalent, the increase of water consumption due to the reaction of activators and pore structure refinement leads to the increase of pore pressure, and the amount of absorbed Na^+ increases due to the increase of amount of Si^{4+} in $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$ replaced by Al^{3+} , resulting in the increase of $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$ slippage. The increase of hydration degree induces the increase of the amount of hydration products, resulting in the increase of the autogenous shrinkage. AM with Na_2O equivalent of 6.5% is the best group with its mechanical properties higher than those of ordinary Portland cement mortar (OM), but its autogenous shrinkage greater than that of OM due to its lower crystal content and denser pore structure.

Keywords: alkali-activated slag mortar; calcium oxide; sodium carbonate; autogenous shrinkage

碱矿渣(alkali-activated slag, AAS)由碱性激发剂与矿渣组成, 利用碱性激发剂提供的 OH^- 使得矿渣中的硅氧、钙氧和铝氧等化学共价键断裂, 释放出 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 及 Ca^{2+} 等离子进入溶液。随着矿渣玻璃体的不断溶解, 溶液中的离子发生缩聚反应, 生成水化产物 $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$ 凝胶等, 促使 AAS 凝结硬化, 是一种绿色环保的胶凝材料^[1]。与

普通硅酸盐水泥(OPC)相比, AAS 具有早期强度高、抗离子蚀性好等优点^[2-3]。目前, AAS 常用的碱激发剂主要是氢氧化钠和水玻璃, 但它们具有强腐蚀性, 价格高昂, 并且使用这两种激发剂的 AAS 存在凝结时间短、收缩大和易开裂等问题^[4-5], 这限制了 AAS 的工程应用。

与氢氧化钠和水玻璃相比, 碳酸钠作为一种便

收稿日期: 2022-10-12; 录用日期: 2022-11-24; 网络首发日期: 2023-03-20

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/23.1235.t.20230316.1808.006.html>

基金项目: 国家自然科学基金(51878179)

作者简介: 杨锦湖(1995—), 男, 硕士研究生; 季 韬(1972—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 季 韬, jt72@163.com

宜和来源广泛的激发剂得到广泛关注^[6]。然而,使用碳酸钠激发的 AAS 常出现凝结时间过长和早期强度较低等问题^[7-9]。为了解决上述问题,有学者将氧化钙(CaO)与碳酸钠(Na₂CO₃)复合作为矿渣的激发剂,结果表明,CaO 的加入能够有效地提高 AAS 的早期强度,其 3 d 抗压强度可达 20.0 MPa^[10]。这主要是由于 CaO 的加入可显著增加浆体中的水化产物类型,从而产生更致密的微观结构和更高的抗压强度^[11]。然而,水化产物的类型以及微观结构的改变也会影响 AAS 的自收缩^[12-13],自收缩作为影响 AAS 抗裂性能的重要因素之一,有关该复合激发剂对 AAS 自收缩影响机制的研究还未见报道。

为了揭示 CaO 和 Na₂CO₃ 复合激发矿渣对 AAS 自收缩的影响机制,以 CaO 和 Na₂CO₃ 为激发剂,研究不同 Na₂O 质量分数(CaO 和 Na₂CO₃ 反应生成的

Na₂O 质量与矿渣质量比)对 AAS 砂浆自收缩的影响规律,并结合微观试验数据对其机制进行分析,为 AAS 大规模工程应用提供支持。

1 试验

1.1 试验原材料

本研究使用的水泥为炼石牌 42.5R 普通硅酸盐水泥。矿渣由福建润鑫建材有限公司提供,比表面积为 524 m²/kg,主要化学成分如表 1 所示。采用的氧化钙(CaO)为分析纯,有效成分 $w(\text{CaO}) \geq 98\%$,由西陇科学股份有限公司提供。采用的碳酸钠(Na₂CO₃)为分析纯,有效成分 $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) \geq 99.8\%$,由天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产。砂子采用 ISO 标准砂,由厦门艾思欧标准砂有限公司提供。

表 1 矿渣主要化学成分质量分数
Tab. 1 Main chemical composition of slag

成分	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MnO	K ₂ O	NaO ₂	TiO ₂	LOI
$w/\%$	33.32	29.95	15.19	10.68	0.63	0.6	0.36	0.36	0.68	0.42	5.38

1.2 试验配合比

设置普通硅酸盐水泥砂浆(OM)和不同 Na₂O 质量分数(即 CaO 和 Na₂CO₃ 反应生成的 Na₂O 质量与矿渣质量比)的碱矿渣水泥砂浆(AM)的水胶比为 0.45,胶砂比为 0.5;普通硅酸盐水泥净浆(OP)和不同 Na₂O 质量分数的碱矿渣水泥净浆(AP)水灰比同样为 0.45。砂浆和净浆的具体配合比见表 2,其中,2.5、4.5、6.5、8.5 代表 Na₂O 质量分数。

表 2 砂浆和净浆配合比

Tab. 2 Mix proportion of mortar and paste kg·m ⁻³						
组别	水泥	矿渣	CaO	Na ₂ CO ₃	砂	水
OM	579.7	0	0	0		
AM2.5		544.1	12.3	23.3		
AM4.5	0	518.7	21.1	39.9	1 159.4	260.9
AM6.5		495.5	29.1	55.1		
AM8.5		474.4	36.4	68.9		
OP	1 294.4	0	0	0		
AP2.5		1 214.9	27.5	52.0		
AP4.5	0	1 158.2	47.1	89.1	0	582.5
AP6.5		1 106.4	65.0	123.0		
AP8.5		1 059.3	81.3	153.8		

1.3 试验方法

净浆凝结时间的测定参照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》^[14]。砂浆流动度测定参照 GB/T 2419—2016

《水泥胶砂流动度测定方法》^[15]。砂浆的抗压强度和抗折强度按 GB/T 17671—2011《水泥胶砂强度检验方法》测定^[16]。自收缩测定参照美国标准 ASTM C1698-09^[17],采用波纹管 and 自收缩测定仪对砂浆的自收缩进行实时数据监测。数据在计算机上自动记录 28 d,时间间隔为 1 h。每组测试 3 个波纹管,并计算平均值以减少误差。

微观测试除孔结构分析采用砂浆外,其余均为净浆。孔结构分析(MIP)采用美国康塔公司生产的 PoreMaster-60 型全自动压汞仪;X 射线粉末衍射分析(XRD)采用荷兰 PANalytical 公司生产的 XPert PRO 型 X 射线粉末衍射仪;TG-DTG 采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA 449 F5 型号同步热分析仪。采用瑞士 Bruker 公司生产的 AVANCE III 500 型全数字化核磁共振波谱仪(NMR)分析试样中²⁹Si 的化学位移。

2 试验结果

2.1 凝结时间与流动度

图 1 为 OP 和不同 Na₂O 质量分数 AP 的凝结时间,可以看出,AP 的凝结时间均小于 OP,说明 CaO 与 Na₂CO₃ 复合激发矿渣同样具有早凝的特点。AP 的初凝时间为 65~135 min,终凝时间为 120~220 min。Na₂O 质量分数的增加能够促进水化反应的进行,导致凝结时间随 Na₂O 质量分数增加而减小。图 2 为 OM 和不同 Na₂O 质量分数 AM 的流动度,可以看

出,AM 的流动度小于 OM。研究表明,碱-激发矿渣水泥净浆抵抗剪切破坏和失去黏性的能力比 OPC 净浆要高,即前者更容易生成黏滞性结构^[18]。因此,在相同水胶比和胶砂比的条件下,AM 的流动性较差。此外,AM 激发剂中的 CaO 与 Na_2CO_3 反应生成 NaOH 和 CaCO_3 时,需要消耗部分水,导致游离水迅速降低。因此,随着 Na_2O 质量分数的增加,AM 的流动度下降。

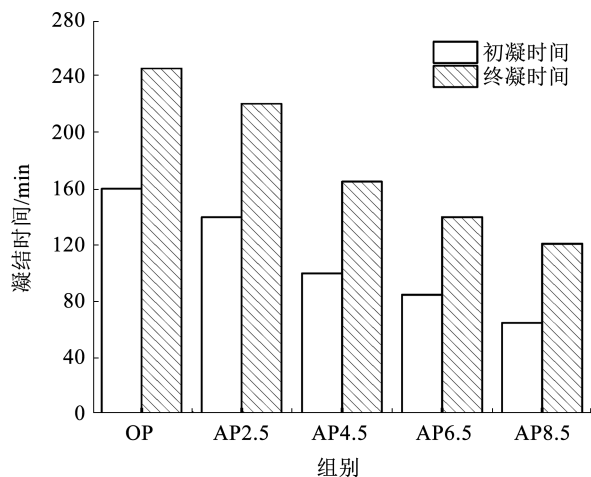


图 1 OP 和 AP 的凝结时间

Fig. 1 Setting time of OP and AP

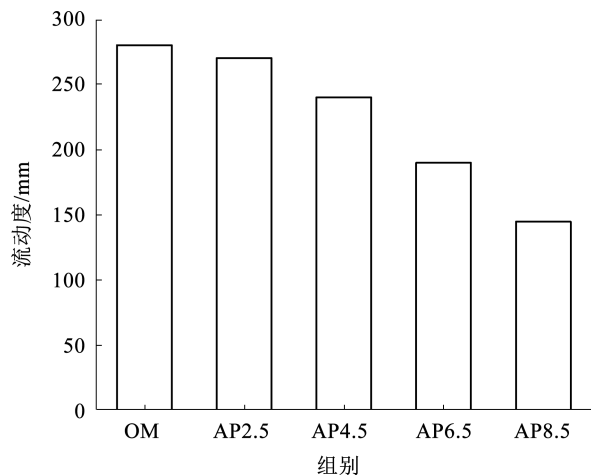


图 2 OM 和 AM 的流动度

Fig. 2 Fluidity of OM and AM

2.2 力学性能

图 3 和 4 分别为 OM 和 AM 的抗压强度和抗折强度。可以看出,AM 在龄期为 3 d 时,抗压强度和抗折强度均随着 Na_2O 质量分数增加而增大。然而,随着养护龄期的延长(7 d 之后),抗压强度和抗折强度均先升高后降低。在 Na_2O 质量分数为 6.5% 时,AM 达到最大值。这主要与水化产物和孔结构等变化有关,具体分析将在第 3 节中说明。值得注意的是,AM6.5 的抗压强度和抗折强度略高于 OM,说明使用 CaO 和 Na_2CO_3 复合激发矿渣,AM 的

抗压强度能够达到 OM 的水平,满足工程应用对强度的要求。

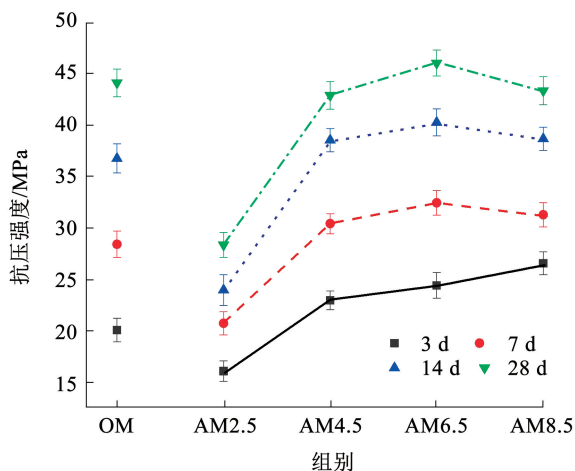


图 3 OM 和 AM 的抗压强度

Fig. 3 Compressive strength of OM and AM

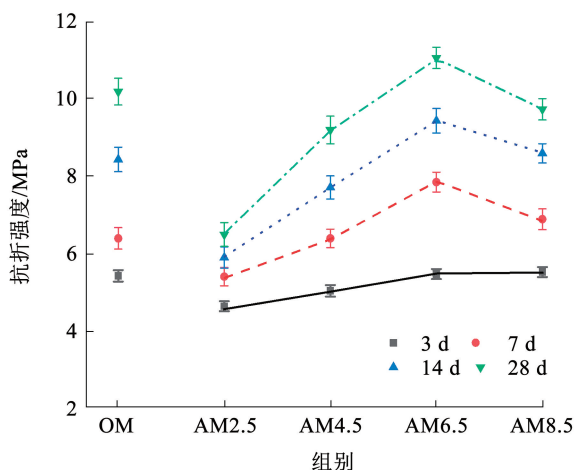


图 4 OM 和 AM 的抗折强度

Fig. 4 Flexural strength of OM and AM

2.3 自收缩

图 5 为 OM 和 AM 自收缩在 28 d 龄期内的变化,可以看出,AM 的自收缩均大于 OM,其中,28 d 龄期的 AM 自收缩分别为 OM 的 1.22 倍(AM2.5)、1.43 倍(AM4.5)、1.58 倍(AM6.5)和 1.71 倍(AM8.5),且随着 Na_2O 质量分数的增加,AM 自收缩增大,这可能与 AM 的孔结构和水化产物特征变化(如 C-(A)-S-H 数量、排列堆积的有序程度和晶体数量等)有关。研究表明,采用水玻璃激发矿渣的 AAS,其自收缩为 OPC 的 3~5 倍,而仅采用碳酸钠激发矿渣的 AAS,其收缩与 OPC 的相当^[7,19-21]。由此可见,在 Na_2CO_3 中复合 CaO 激发矿渣会增大 AAS 的收缩,但相比使用水玻璃激发矿渣,能够显著降低 AAS 的自收缩。在保证强度的前提下,CaO 和 Na_2CO_3 复合激发矿渣能够有效地改善 AAS 收缩大的问题。

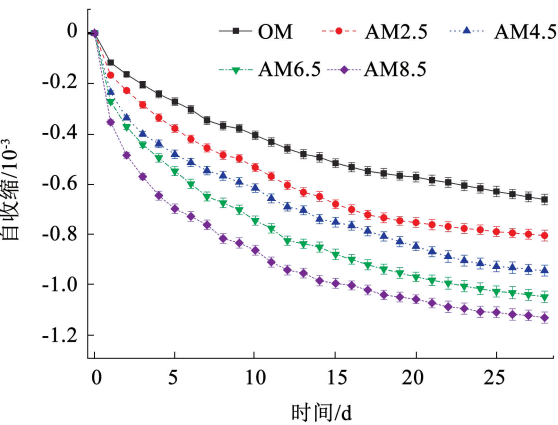


图5 OP和AP的自收缩

Fig. 5 Autogenous shrinkage of OM and AM

2.4 微观试验和分析

2.4.1 XRD 分析

图6为OP和AP在28 d龄期的XRD谱图,可以看出,OP水化产物中除C-S-H、氢氧化钙和钙矾石外,还检测出未水化的硅酸二钙和硅酸三钙。与AP相比,OP中检测到的结晶相较多且氢氧化钙衍射峰($2\theta = 18.0^\circ$ 和 34.0°)较高,说明OP中的氢氧化钙结晶度好;由于AP中的复合激发剂反应生成大量碳酸钙,在 $2\theta = 29.5^\circ$ 附近两种物相主衍射峰(碳酸钙($2\theta = 29.4^\circ$)和C-(A)-S-H($2\theta = 29.5^\circ$))重叠处,AP的衍射峰明显强于OP。研究表明^[22],碳酸钙不仅能够促进早期水化反应生成C-(A)-S-H凝胶(充当凝胶成核位点),而且起到填充孔隙的作用,使得基体的孔隙率降低,这对AM的力学性能和自收缩产生影响。此外,AP水化产物中还存在水滑石以及未水化矿渣中的镁黄长石等。

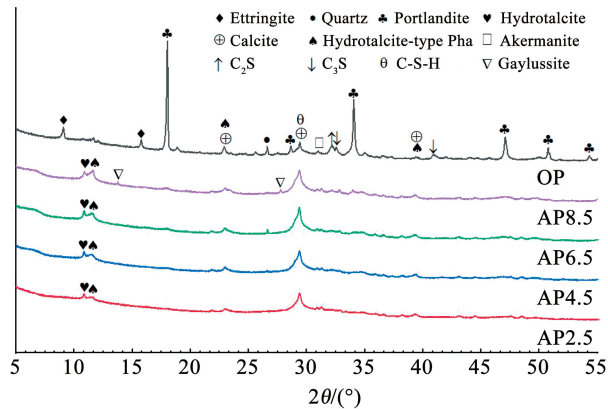


图6 OP和AP的XRD谱图(28 d)

Fig. 6 XRD patterns of OP and AP at curing age of 28 d

2.4.2 TG-DTG 分析

图7为OP和AP在28 d龄期的TG-DTG谱图。由图7(a)可知,随着 Na_2O 质量分数增加,AP的质量损失增加,说明增大 Na_2O 质量分数可提高AP的

水化程度。由图7(b)可知,OP和AP的热分解主要为4个部分:1) $50 \sim 200^\circ\text{C}$,主要的质量损失是C-(A)-S-H凝胶失水,在此区间,质量损失随着 Na_2O 质量分数增加而增大,说明C-(A)-S-H数量随着 Na_2O 质量分数增加而增加。2) $300 \sim 400^\circ\text{C}$,主要的质量损失是水滑石的受热分解,AP各组的质量损失随着 Na_2O 质量分数增加而增大。这是由于随着 Na_2O 质量分数增加,矿渣溶解释放的 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的数量增多,与 CO_3^{2-} 在高碱性环境中反应生成水滑石增多。3) $400 \sim 500^\circ\text{C}$,主要的质量损失是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解,OP的质量损失最为明显,说明OP水化生成了大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。在AP组中发现, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量损失先增加后降低,当 Na_2O 质量分数为8.5%时,质量损失反而减小。这是因为AP8.5的早期水化反应剧烈,产生较多收缩微裂缝,导致AP8.5在养护过程中,空气中的 CO_2 更容易进入基体中与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 CaCO_3 。4) $600 \sim 750^\circ\text{C}$,主要的质量损失为方解石(CaCO_3)分解,在此区间,AP的质量损失明显小于OP。这是由于OP水化生成大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,在养护过程中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与空气中的 CO_2 反应,生成大量的 CaCO_3 ;而AP中 CaCO_3 的来源主要是激发剂的反应和少量碳化。在AP中,随着 Na_2O 质量分数的增加,AP中激发剂反应生成 CaCO_3 的量增加, CaCO_3 的质量损失增加。为了方便分析水化产物对自收缩的影响,引入了名义晶胶比,计算方法为(水滑石+氢氧化钙+方解石)质量损失与C-(A)-S-H质量损失的比值,如表3所示。可以看出,AP的晶体含量相对较少,导致AP的名义晶胶比小于OP。值得注意的是,随着 Na_2O 质量分数增加,名义晶胶比先增大后减小,在 Na_2O 质量分数为6.5%时取得最大,这主要与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的变化有关。

2.4.3 孔结构分析

图8为OM和AM孔体积分布曲线,可以看出,OM孔径主要分布在1000 nm以内,且分布较为平均。AM孔径主要分布在100 nm以内,且随着 Na_2O 质量分数增加,总孔隙率减小。本研究将孔隙按孔径大小分为3大类^[23]:小介孔($3.56 \sim 10\text{ nm}$)、大介孔($>10 \sim 50\text{ nm}$)、大孔($>50\text{ nm}$)。OM和AM的孔隙分类如图9所示,可以看出,当 Na_2O 质量分数不大于6.5%时,随着 Na_2O 质量分数的增加,AM孔隙逐渐细化(总孔隙率下降,大介孔和大孔数量减少,小介孔数量增加)。一方面是由于CaO和 Na_2CO_3 的增加使NaOH生成量增加,NaOH激发矿渣,生成更多的C-(A)-S-H,使基体更加密实;另一方面,激发剂反应生成的 CaCO_3 能够起到填充

孔隙的作用,从而提高 AM 的密实度。当 Na_2O 质量分数从 6.5% 增大到 8.5% 时,大孔数量反而增多,这主要是由于浆体中产生了较多的微裂缝^[24]。值得注意的是,AM8.5 的自收缩最大,而自收缩是产生微裂缝的原因之一。可见,AM8.5 的大孔数量增多与其自收缩过大,收缩产生的拉应力超过基体的

抗拉强度,基体中出现较多的微裂缝有关。小介孔数量减少,总孔隙率降低。这主要与高 Na_2O 质量分数引发 $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$ 分子滑移, $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$ 凝胶孔“塌孔”,从而使基体更加密实有关^[12]。孔隙的变化势必影响 AM 的力学性能和自收缩,这将在第 3 节进行阐释。

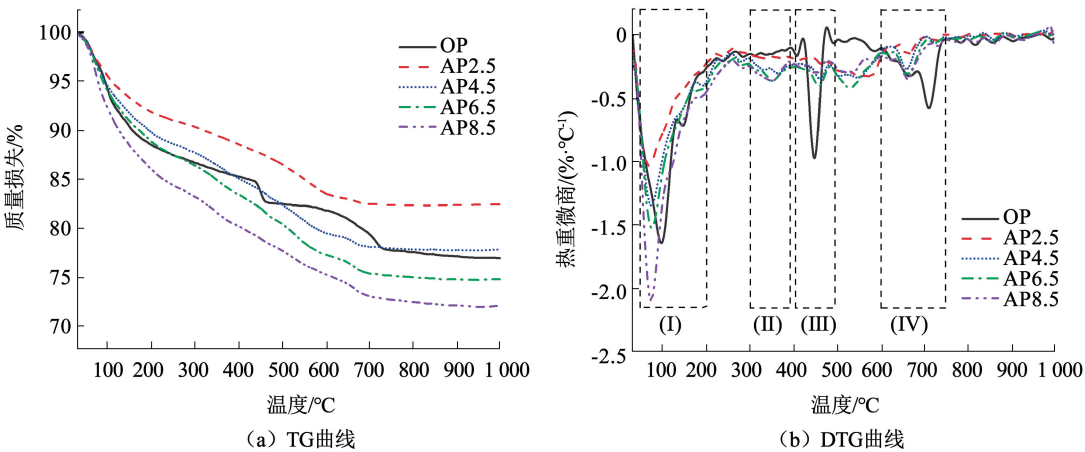


图 7 OP 和 AP 的 TG-DTG 谱图(28 d)

Fig. 7 TG-DTG curves of OP and AP at curing age of 28 d

表 3 OP 和 AP 主要水化产物质量损失及名义晶胶比

Tab. 3 Mass loss of main phases in OP and AP and nominal crystal-amorphous ratio

组别	质量损失/%				总质量损失/%	名义晶胶比
	C-(A)-S-H	Hydrotalcite	Ca(OH) ₂	CaCO ₃		
OP	10.72	1.40	2.77	4.05	23.07	0.77
AP2.5	7.35	1.74	1.34	1.10	17.51	0.57
AP4.5	9.28	2.62	1.82	1.55	21.91	0.64
AP6.5	10.16	2.95	1.96	2.13	24.66	0.69
AP8.5	12.85	3.01	1.52	2.60	26.96	0.55

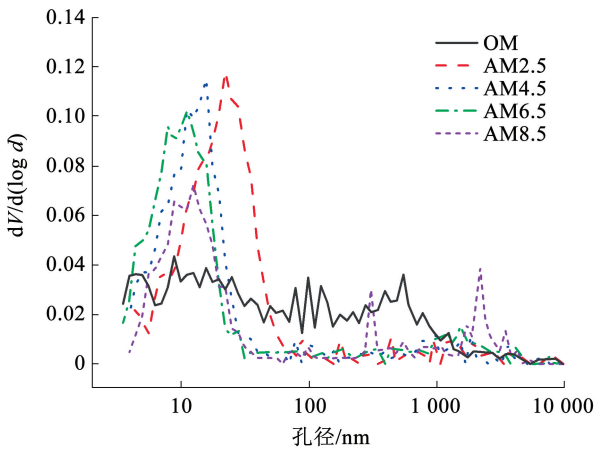


图 8 OM 和 AM 的孔体积分布曲线(28 d)

Fig. 8 Pore size distribution curves of OM and AM at curing age of 28 d

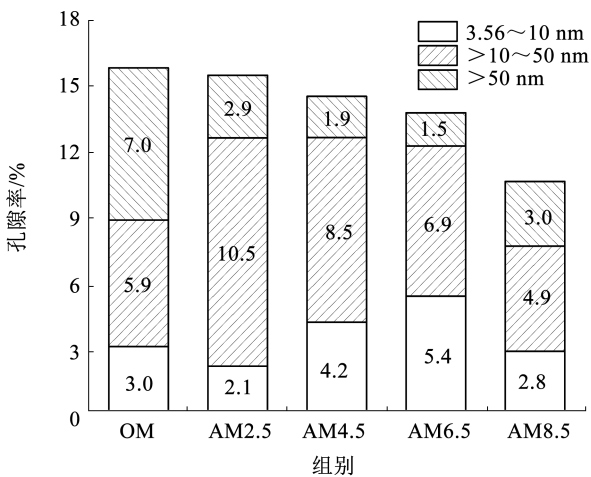


图 9 OM 和 AM 的孔隙分类图(28 d)

Fig. 9 Pore size classification of OM and AM at curing age of 28 d

2.4.4 ²⁹Si NMR 分析

图 10 为 OP 和 AP 的²⁹Si NMR 谱图和反褶积分析结果。由图 10(a) ~ (d) 可以看出, AP 中的 Si 主要以未水化矿渣中的 Q⁰ 和 Q¹_(Slag) 以及水化产物 C-(A)-S-H 中的 Q¹_(End of chain)、Q²(1Al) 和 Q² 的形式存在。随着 Na₂O 质量分数的增加, 矿渣中 SiO₂ 进一步溶解, 导致 Q¹_(Slag) 逐渐变少, 说明 Na₂O 质量分数的增加能够促进矿渣的溶解, 为水化产物

(如 C-(A)-S-H) 的生成提供更多的活性 Si 离子。AP 中存在 Q²(1Al), 说明 C-(A)-S-H 中部分 Si-O 四面体被 Al-O 四面体所替代。由图 10(e) 可以看出, OP 中的 Si 主要以未水化水泥中的 Q⁰、水化产物 C-(A)-S-H 中的 Q¹_(End of chain) 和 Q² 的形式存在。由于 OP 中的 Al 质量分数较低, 未出现 Q²(1Al) 特征峰, 说明 Si-O 四面体没有被 Al-O 四面体取代, 这与文献[26]的结果相同。

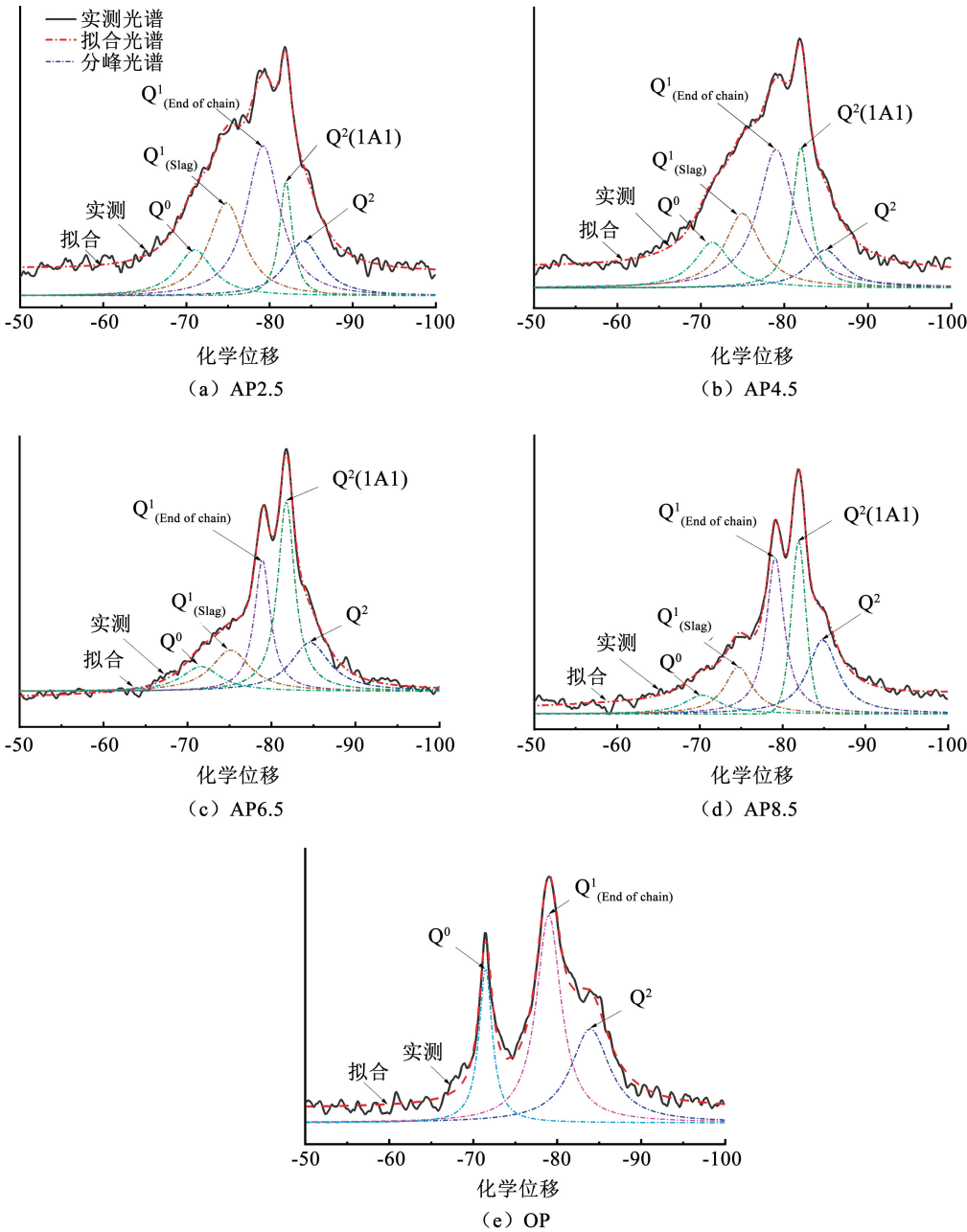


图 10 OP 和 AP 的²⁹Si NMR Peakfit 光谱(28 d)

Fig. 10 ²⁹Si NMR Peakfit spectra of OP and AP at curing age of 28 d

表 4 为根据去褶积分析结果计算的 OP 和 AP 水化程度(α)、C-(A)-S-H 平均链长(L_{MC})及 m(Al)/m(Si)^[26]。可以看出, 随着 Na₂O 质量分数

增加, AP 的 α、Q²(1Al)、m(Al)/m(Si) 和 L_{MC} 均增大。与 AP2.5 相比, AP8.5 水化程度提高了 28.7%, 这与 TG-DTG 分析结果一致(表 3)。说明

生成的 C - (A) - S - H 凝胶增多,从而导致 AM 的化学收缩增大^[27]。此外,由于高 Na₂O 质量分数能够促进 C - (A) - S - H 中 Al³⁺ 替代 Si⁴⁺,与 AP2.5 相比,AP8.5 中的 Q²(1Al)/m(Al)/m(Si) 和 L_{MC} 分别增加了 77.6%、38.9% 和 44%,即 C - (A) - S - H 的聚合度增大^[28]。值得注意的是,AP6.5 的 α 大于 OP,而 C - (A) - S - H 生成量二者相当(表 3)。说明不同体系的水泥,通过 α 判断 C - (A) - S - H 生

成量存在一定误差。AP6.5 的 L_{MC} 大于 OP,这是由于 OP 水化产物 C - (A) - S - H 的硅链中二聚体占多数,而 AP6.5 水化产物中 C - (A) - S - H 的硅链主要为五聚体和八聚体,即 AP6.5 硅链的聚合反应较强,且 Si - O 四面体被 Al - O 四面体取代,导致 AP 的 C - (A) - S - H 的链长更长,其 C - (A) - S - H 的聚合度更高。

表 4 OP 和 AP 水化程度和 C - (A) - S - H 平均链长及 m(Al)/m(Si)
Tab. 4 Hydration degree of slag(α), L_{MC} and m(Al)/m(Si) of C - (A) - S - H in OP and AP

组别	Q ⁰ /%	Q ¹ _(Slag) /%	Q ¹ _(End of chain) /%	Q ² (1Al)/%	Q ² /%	L _{MC}	m(Al)/m(Si)	α/%
OP	33.78	0	45.64	0	21.08	3.36	—	76.71
AP2.5	10.02	20.30	32.85	24.86	11.93	5.00	0.18	67.67
AP4.5	9.77	17.07	31.69	32.05	8.72	5.58	0.22	72.46
AP6.5	5.71	9.49	30.05	43.53	11.23	7.09	0.25	84.81
AP8.5	2.58	10.29	30.34	44.14	12.63	7.20	0.25	87.11

3 分析与讨论

研究 Na₂O 质量分数变化对 AM 性能的影响,有助于对其性能调控和成本控制。随着 Na₂O 质量分数的增加,凝结时间和流动性减小(图 1、2),这主要与 Na₂O 质量分数增加促进水化反应和消耗游离水有关。力学性能方面,在龄期为 3 d 时,Na₂O 质量分数越高,反应速度越快,水化产物越多,这导致 AM 的强度越高(图 3、4)。随着龄期的增长(7 d 之后),强度反而先升高后降低,当 Na₂O 质量分数为 6.5% 时强度最高。当 Na₂O 质量分数从 2.5% 增加到 6.5% 时,基体的碱性增强,水化程度增大,这导致 C - (A) - S - H 数量增多(表 3)。此外,反应生成 CaCO₃ 能够细化孔结构,故 AM 的强度增大。然而,当 Na₂O 质量分数从 6.5% 增加到 8.5% 时,尽管 AM8.5 的水化程度最高且 C - (A) - S - H 凝胶数量最多(表 3、4),但由于其自收缩最大,大孔(微裂缝)数量也显著增多(图 9),此时强度受大孔数量的影响占主导,故 AM8.5 的强度反而降低。

随着 Na₂O 质量分数的增加,AM 自收缩增大。自收缩主要受以下因素影响:1) 名义晶胶比。随着 Na₂O 质量分数的增加,名义晶胶比先增加后降低(表 3),当 Na₂O 质量分数为 6.5% 时最大;而名义晶胶比越高,晶体对 C - (A) - S - H 变形的约束力越强^[29],故其对 C - (A) - S - H 变形的约束先增大后减小。2) 毛细孔压力。随着 Na₂O 质量分数的增加,一方面,水化反应消耗水增多,在水胶比相同的条件下,砂浆内部相对湿度下降越明显;另一方面,C - (A) - S - H 和 CaCO₃ 数量增多,使得 AM 的

孔结构更加致密,在二者的影响下,AM 的毛细孔压力增大^[30],进而 AM 的自收缩增大。3) C - (A) - S - H 滑移。随着 Na₂O 质量分数的增加,L_{MC} 与 m(Al)/m(Si) 增大(表 4),说明 Al³⁺ 取代 C - (A) - S - H 桥位硅氧四面体中的 Si⁴⁺ 增多,C - (A) - S - H 对 Na⁺ 的吸附能力增强^[31];被吸附的 Na⁺ 以水和钠离子的形式存在,能够有效降低 C - (A) - S - H 的层间摩擦因数^[32],在毛细孔压力的作用下,使得 C - (A) - S - H 发生更大的滑移。4) 水化程度。随着 Na₂O 质量分数增加,AM 的水化程度增大,C - (A) - S - H 和水滑石等水化产物数量增多(表 3、4),这将使得 AM 化学收缩增大,进而导致 AM 自收缩增大^[33]。由此可见,上述 4 种因素对 AM 自收缩具有不同的影响效果,由于 AM 的名义晶胶比较小,对自收缩的影响有限,此时后三者起主导作用。因此,随着 Na₂O 质量分数增加,AM 的自收缩增大。

Na₂O 质量分数为 6.5% 的 AM 具有合适的凝结时间和良好的流动性(图 1、2),能够满足大规模工程应用的要求。对强度而言,AM6.5 的强度高于 OM(图 3、4),说明使用 CaO 和 Na₂CO₃ 激发矿渣,其强度能够达到普通硅酸盐水泥的水平,满足强度要求。这是由于 AM6.5 的 C - (A) - S - H 生成量与 OM 的相近(表 3),但 AM6.5 的孔结构更为致密(图 9),故其强度高于 OM。对自收缩而言,相比水玻璃激发矿渣,AM6.5 的自收缩有了显著的降低,但其自收缩仍大于 OM(图 5),说明 AM 仍存在自收缩较大的问题。这是由于 AM 的名义晶胶比低于 OM(表 3),这减少了晶体对 C - (A) - S - H 变形的约束。另一方面,AM 的孔径更加致密(图 9),导致

其毛细孔压力较大。综上,AM6.5 的综合性能最优,其力学性能高于 OM,但较低的晶体含量和致密的孔结构导致其自收缩大于 OM。

4 结 论

1)随着氧化钙和碳酸钠掺量的增加,碱矿渣砂浆(AM)的凝结时间和流动度均减小;7 d 后的力学性能则先增大后减小,在 Na₂O 质量分数为 6.5% 时达到最大。这是由于水化产物的增多和生成的 CaCO₃ 使基体密实,AM 的强度增大,其强度下降则是由大孔数量增多所致。

2)随着 Na₂O 质量分数的增加,一方面,激发剂反应耗水量增大,孔结构更加密实,毛细孔压力增大;另一方面,C-(A)-S-H 对 Na⁺ 的吸附增加,凝胶层间摩擦减少,这促进了凝胶的相对滑动,在孔隙压力作用下,C-(A)-S-H 滑移增大。此外,水化程度提高,水化产物数量增多。因此,AM 的自收缩随着 Na₂O 质量分数的增加而增大。

3)当 Na₂O 质量分数为 6.5% 时,AM6.5 的 C-(A)-S-H 数量与普通硅酸盐水泥砂浆(OM)接近,但其孔结构更致密,故其力学性能优于 OM。然而,由于较少的晶体含量和较大的毛细孔压力,即 AM6.5 的变形约束力较小且收缩驱动力较大,其自收缩大于 OM。

参考文献

[1] 史才军, 何富强, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, 等. 碱激发水泥的类型与特点[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(1): 69
SHI Caijun, HE Fuqiang, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, et al. Classification and characteristics of alkali-activated cements[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(1): 69

[2] HU X, SHI C, SHI Z, et al. Compressive strength, pore structure and chloride transport properties of alkali-activated slag/fly ash mortars[J]. Cement and Concrete Composites, 2019, 104: 103392. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103392

[3] 王怀亮. 碱激发混凝土单双轴压强度和变形特性研究[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(1): 40
WANG Huailiang. Uniaxial and biaxial compressive strength and deformation characteristic of alkali-activated concrete[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1): 40

[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
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

[5] TURNER L K, COLLIN F G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: a comparison between geopolymers and OPC cement concrete and OPC cement concrete[J]. Construction and Building Materials, 2013, 43: 125. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023

[6] 何娟, 何廷树, 杨长辉, 等. 碳化对碱矿渣水泥石干燥收缩的影响[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(2): 221

HE Juan, HE Tingshu, YANG Changhui, et al. Influence of carbonation on drying shrinkage of alkali-activated slag cement stone[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(2): 221

[7] ATIS C D, BILIM C, CELIK O, et al. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(1): 548. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.011

[8] SAKULICH A R, ANDERSON E, SCHAUER C, et al. Mechanical and microstructural characterization of an alkali-activated slag/limestone fine aggregate concrete[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(8): 2951. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.02.022

[9] BERNAL S A, PROVIS J L, MYERS R J, et al. Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders[J]. Materials and Structures, 2014, 48(3): 517. DOI: 10.1617/s11527-014-0412-6

[10] 荆浩. 不同系列碱矿渣水泥强度/碱含量比和干燥收缩的对比[D]. 焦作: 河南理工大学, 2016
JING Hao. Comparison of compressive strength to alkali and drying shrinkage of different series of alkali slag cement[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2016

[11] WANG Junxiang, LYU Xiaojun, WANG Lingyun, et al. Influence of the combination of calcium oxide and sodium carbonate on the hydration reactivity of alkali-activated slag binders[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 171: 622. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.077

[12] YE Hailong, RADLINSKA A. Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 88: 126. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.07.001

[13] YANG Jun, WANG Qiang, ZHOU Yuqi. Influence of curing time on the drying shrinkage of concretes with different binders and water-to-binder ratios[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2017, 2017: 1. DOI: 10.1155/2017/2695435

[14] 中国建筑材料科学研究院. 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

[15] 中国建筑材料科学研究院. 水泥胶砂流动度测定方法: GB/T 2419—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017

[16] 中国建筑材料科学研究院. 水泥胶砂强度检验方法: GB/T 17671—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011

[17] ASTM. Test method for autogenous strain of cement paste and mortar: ASTM C1698-09[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2009

[18] 史才军, 巴维尔·克利文科, 黛拉·罗伊. 碱-激发水泥和混凝土[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 91
SHI Caijun, KRIVENKO P V, ROY D. Alkali-activated cements and concretes[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 91

[19] KUMARAPPA D B, PEETHAMPARAN S, NGAMI M. Autogenous shrinkage of alkali activated slag mortars: basic mechanisms and mitigation methods[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 109: 1. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.04.004

[20] 陈宇宁. 激发剂类型和矿渣细度对碱矿渣砂浆收缩及拉伸徐变的影响机理[D]. 福州: 福州大学, 2020
CHEN Yuning. Influence mechanism of activator type and slag fineness on shrinkage and tensile creep of alkali slag mortar[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2020

[21] ZHENG Xiaoyan, LIU Huanghai, YOU Shengjie, et al. Cracking

- resistance and sustainability assessment of alkali-activated slag concrete incorporating lightweight aggregate [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 131: 104556. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104556
- [22] SARO T, BEAUDOIN J J. Effect of nano- CaCO_3 on hydration of cement containing supplementary cementitious materials [J]. *Advances in Cement Research*, 2011, 23(1): 33. DOI: 10.1680/adcr.9.00016
- [23] NETO A A M, CINCOTTO M A, REPETTE W. Mechanical properties, drying and autogenous shrinkage of blast furnace slag activated with hydrated lime and gypsum[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(4): 312. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.01.004
- [24] BIAN Zuwang, JIN Guowang, JI Tao. Effect of combined activator of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Na_2CO_3 on workability and compressive strength of alkali-activated ferronickel slag system[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 123: 104179. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104179
- [25] PUERTAS F, PALACIOS M, MANZANO H, et al. A model for the C - A - S - H gel formed in alkali-activated slag cements [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(12): 2043. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036
- [26] BURCIAGA-DÍAZ O, ESCALANTE-GARCÍA J I. Structure, mechanisms of reaction, and strength of an alkali-activated blast-furnace slag[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(12): 3939. DOI:10.1111/jace.12620
- [27] LI Zhenming, LU Tianshi, LIANG Xuhui, et al. Mechanisms of autogenous shrinkage of alkali-activated slag and fly ash pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020(1): 135. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106107
- [28] RICHARDSON I G, BROUGH A R, GROVES G W, et al. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C - S - H) phase[J]. *Cement and Concrete Research*, 1994, 24(5): 813. DOI: 10.1016/0008-8846(94)90002-7
- [29] 辛东升. 单组份生/熟石灰与碳酸钠激发矿渣胶凝材料的制备及其机理研究[D]. 福州: 福州大学, 2018
- XIN Dongsheng. Study on preparation and mechanism of single-component raw/hydrated lime and sodium carbonate excited slag cementitious materials[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2018
- [30] HOU Dongshuai, LI Zongjin, ZHAO Tiejun. Reactive force field simulation on polymerization and hydrolytic reactions in calcium aluminate silicate hydrate (C - A - S - H) gel: structure, dynamics and mechanical properties[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(1): 448. DOI: 10.1039/C4RA10645H
- [31] ADAMSON W A. The physical chemistry of surfaces [M]. New York: Wiley-Interscience, 1977: 124
- [32] HONG S Y, GLASSER F P. Alkali sorption by C - S - H and C - A - S - H gels; part II. role of alumina[J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(7): 1101. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00753-6
- [33] NAJIMI M, GHAFOORI N, SHARBAF M. Alkali-activated natural pozzolan/slag mortars: a parametric study [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 164(10): 625. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.222

(编辑 刘 彤)