

文章编号:1007-9629(2024)12-1159-10

水胶比对碱激发矿渣早期反应动力学的影响

张兆瑞, 金祖权*, 李 宁
(青岛理工大学 土木工程学院, 山东 青岛 266520)

摘要:为研究水胶比对碱激发矿渣早期反应动力学的影响,采用 ^1H 低场核磁共振测试了矿渣浆体碱激发 3 d 的横向弛豫时间与不同状态水相对含量的变化,并通过 ^{29}Si 魔角自旋核磁共振、等温量热、热重分析和傅里叶变换红外光谱测试,揭示了早期矿渣碱激发过程的机理。结果表明:不同水胶比下矿渣浆体的横向弛豫时间随着碱激发反应的进行逐渐减小,可动水逐渐转化为不可动水;在碱激发 3 d 时,随着水胶比的增加,高聚合度碱激发产物增加; $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体提高了 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的聚合程度和连接作用。

关键词:早期反应动力学;矿渣; ^1H 低场核磁共振

中图分类号:TU521

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.12.011

Effect of Water-Binder Ratio on Early Reaction Kinetics of Alkali-Activated Slag

ZHANG Zhaorui, JIN Zuquan*, LI Ning

(School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

Abstract: To investigate the effect of water-binder ratio on the early reaction kinetics of alkali-activated slag, ^1H low-field nuclear magnetic resonance was used to measure the transverse relaxation time of the slag slurry in the first 3 d of alkali-activation and the relative content changes of water in different states. ^{29}Si magic-angle spinning nuclear magnetic resonance, isothermal calorimetry, thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy were used to reveal the reaction mechanism of slag alkali-activated at the early stage. The results show that the transverse relaxation time of slag slurry under different water-binder ratio conditions decreases gradually with the alkali-activated reaction, and the movable water is gradually transformed to immovable. After 3 d of alkaline-activation, the high degree polymerization of alkaline-activated products increases with the increase in water-binder ratio. $[\text{AlO}_4]^-$ tetrahedra increase the degree of polymerization and linkage of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra.

Key words: early reaction kinetics; slag; ^1H low-field nuclear magnetic resonance

矿渣是一种活性矿物材料,与普通硅酸盐水泥相比,矿渣的生产具有低能耗和低 CO_2 排放量等特点^[1-4]。另外,碱激发矿渣水泥的早期反应过程对其微观结构演化以及力学性能有重要影响^[5]。为了促进矿渣材料在工程上的应用,有必要对其反应动力学与碱激发机理进行更深入的了解。

水是矿渣碱激发过程的重要组成部分,其在反应过程中的动态转变是碱激发产物生成的重要表现

之一。在矿渣溶解阶段,水作为反应介质促进了Ca、Si、Al的溶出;在碱激发反应阶段,部分水参与反应并存在于碱激发产物中^[6]。因此,矿渣的碱激发反应本质上是物理水与化学水的含量和存在状态之间的动态演化。目前,有一些先进的测试方法被用来监测和分析水在多孔材料中的分布与传输^[7-8]。Zhang等^[9]使用中子成像技术研究了水泥基材料中水分的迁移,而由于该技术设备成本高,且中子源非常有限,

收稿日期:2024-03-10;修订日期:2024-04-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52078259);交通运输部重点项目(2021-ZD1-012)

第一作者:张兆瑞(1995—),男,山东菏泽人,青岛理工大学博士生.E-mail:zhangzhaoruisdhz@163.com

通讯作者:金祖权(1977—),男,四川阆中人,青岛理工大学教授,博士生导师,博士.E-mail:jinzuan@126.com

限制了该技术的广泛应用.文献[10]基于含水率变化引起的导热性能差异,通过热成像技术测试了材料的含水率,但无法描述水泥基材料内部的水分分布.低场核磁共振(LF-NMR)技术具有快速、连续、无损等特点,可以根据H质子的弛豫时间来研究不同环境中水的含量与分布.此外,LF-NMR可防止试样从新鲜状态到凝结硬化过程受到干扰.值得一提的是,横向弛豫时间(T_2)被用作测试指标是由于其测试时长较纵向弛豫时间(T_1)更短,能够更加真实地捕获早期数据.

目前,LF-NMR主要用来研究碱激发剂种类与模数对碱激发矿渣早期反应动力学的影响,而不同水胶比下碱激发矿渣早期反应动力学的研究还未见报道. Cong等^[11]通过LF-NMR技术研究了NaOH与 Na_2SiO_3 溶液激发矿渣的早期凝结硬化过程,并将其划分为溶解、诱导、加速和硬化4个阶段. Zhang等^[12]采用LF-NMR技术研究了不同模数的水玻璃对粉煤灰-矿渣浆体反应过程的影响,发现1.5模数时 T_2 值随反应时间的下降值明显高于2.0与2.42模数. Jiang等^[13]通过LF-NMR方法研究了超吸水性聚合物(SAP)对碱激发矿渣浆体碱激发过程中水分释放行为的影响,发现SAP夹带水的峰值随着矿渣碱激发时间的延长逐渐左移,表明了SAP内部结合水的释放.

综上所述,为明晰水胶比对碱激发矿渣早期反应动力学的影响,揭示水的相关作用机理,本文研究了碱激发矿渣浆体前3d的 T_2 值与不同状态水的相

对含量变化,并通过 ^{29}Si 魔角自旋核磁共振、等温量热、热重(TG)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试揭示了矿渣碱激发过程机理.

1 试验

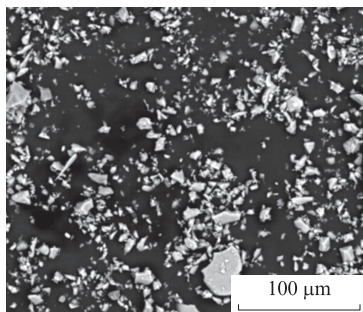
1.1 材料

矿渣为山西龙辉建材有限公司生产的S95级粒化高炉矿渣,其化学组成(质量分数,文中涉及的组成、水胶比除特别说明外均为质量分数或质量比)如表1所示,含水量为0.45%.矿渣的扫描电镜(SEM)照片和X射线衍射(XRD)图谱如图1所示.相关研究表明,碱激发剂的模数与碱当量分别为1~2和2%~9%时,矿渣反应较为充分,有利于碱激发混凝土力学性能的发展,可以获得更好的耐腐蚀性能^[14].因此,通过将液体 Na_2SiO_3 、NaOH与水按照一定比例调配,使碱激发剂的模数为1.5,碱当量为9%.其中,液体 Na_2SiO_3 的模数为3.2, Na_2O 含量为8.5%,水含量为60.0%, SiO_2 含量为26.5%,其他含量为5.0%,波美度为40. NaOH为白色片状固体,纯度不低于98.5%.水为自来水.矿渣浆体的水胶比(m_w/m_b)分别为0.40、0.45和0.50,具体配合比如表2所示.

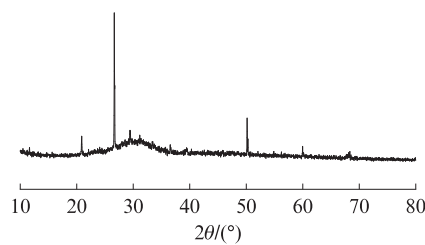
表1 矿渣的化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of slag

Unit: %						
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Fe_2O_3	Other
34.50	17.70	34.00	6.01	1.64	1.03	5.12



(a) SEM



(b) XRD

图1 矿渣的SEM照片和XRD图谱

Fig. 1 SEM image and XRD pattern of slag

表2 矿渣浆体的配合比

Table 2 Mix proportions of slag pastes

Specimen	Mix proportion/g				m_w/m_b
	Slag	Na_2SiO_3	NaOH	Water	
1	100.00	27.89	3.06	23.27	0.40
2	100.00	31.47	3.45	26.25	0.45
3	100.00	34.97	3.83	29.17	0.50

1.2 样品制备

首先,按照表2中液体 Na_2SiO_3 、NaOH与水的配合比制备碱激发剂溶液,并静置24h;然后,按照表2称取相应比例质量的矿渣粉末与碱激发剂溶液倒入一次性纸杯,用玻璃棒搅拌2min,直至获得均匀稠度的糊状物;最后,在接下来的1min内向7mL的色谱瓶中装入6g新拌矿渣浆体,擦拭干净色谱瓶外表

面,拧紧瓶盖用作 LF-NMR 测试.将一次性纸杯用封口膜密封,置于 20 °C 的室内环境中.待一次性纸杯中矿渣浆体达到相应龄期后,取一部分浸泡于无水乙醇中混合研磨 10 min,并用抽滤器对其进行抽滤处理,将滤后的粉末置于烘干箱(60 °C)中烘干保存,用于热重与傅里叶变换红外光谱测试.

1.3 试验方法

采用苏州纽迈公司生产的 MacroMR12—150H—I 型 LF-NMR 成像仪测试碱激发浆体内的水分分布.采用 CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 回波数列测试得到碱激发矿渣浆体的 T_2 值,并使用 SIRT 反演程序进行反演,等待时间为 1 500 ms,回波个数为 2 000,中心频率为 12 MHz,共振频率为 12.78 MHz,累加次数为 32 次,采样个数为 200 个,环境温度为 (26 ± 2) °C,磁体温度为 32.0 °C.

采用美国布鲁克公司生产的 Advance III HD 600WB 型魔角自旋核磁共振分析仪对干燥的固体矿渣粉末进行魔角自旋核磁共振测试.具体参数如下:转子型号为外径 4 mm 的 ZrO_2 转子,探头型号为固体双共振探头,旋转速率为 8 kHz,采样时间为 0.02 s,循环延迟时间 10 s,扫描次数为 320 次,接触时间为 2 ms,实验室温度为 298 K.

采用美国 TA 公司生产的 TAM Air 8 型通道微

量热仪在 (20.0 ± 0.2) °C 下恒温测试矿渣的碱激发反应放热量及放热速率.在添加碱激发剂前先将高炉矿渣均质化 30 s,然后按照表 2 的配合比制备胶浆试样,并将胶浆试样在 2 min 内放入量热仪内进行前 3 d 的量热测试.

采用美国 TA TGA55 型热重分析仪对碱激发矿渣试样进行热重分析测试.综合热分析温度区间为 30~800 °C,试验气氛为 O_2 ,升温速率为 10 °C/min.

采用美国 Thermo Scientific Nicolet iS20 型 FTIR 测试碱激发矿渣试样的官能团,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,测试波数范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 不同状态水分分布与分析

研究表明, ^1H LF-NMR 是监测碱激发反应过程中水迁移的良好探针,可以监测矿渣中玻璃体颗粒的溶解、初始固相的成核和生长^[15].此外, T_2 谱中 1 ms 位置为不动水与可动水的临界位置,当 $T_2 < 1\text{ ms}$ 时为不动水(图 2 中的区域 I),当 $T_2 > 1\text{ ms}$ 时为可动水(图 2 中的区域 II)^[16-17].另外,对可动水进一步研究可分为毛细孔中的水($1\text{ ms} \leq T_2 < 10\text{ ms}$)与微裂隙水或空隙中的水($T_2 \geq 10\text{ ms}$)^[10, 13].

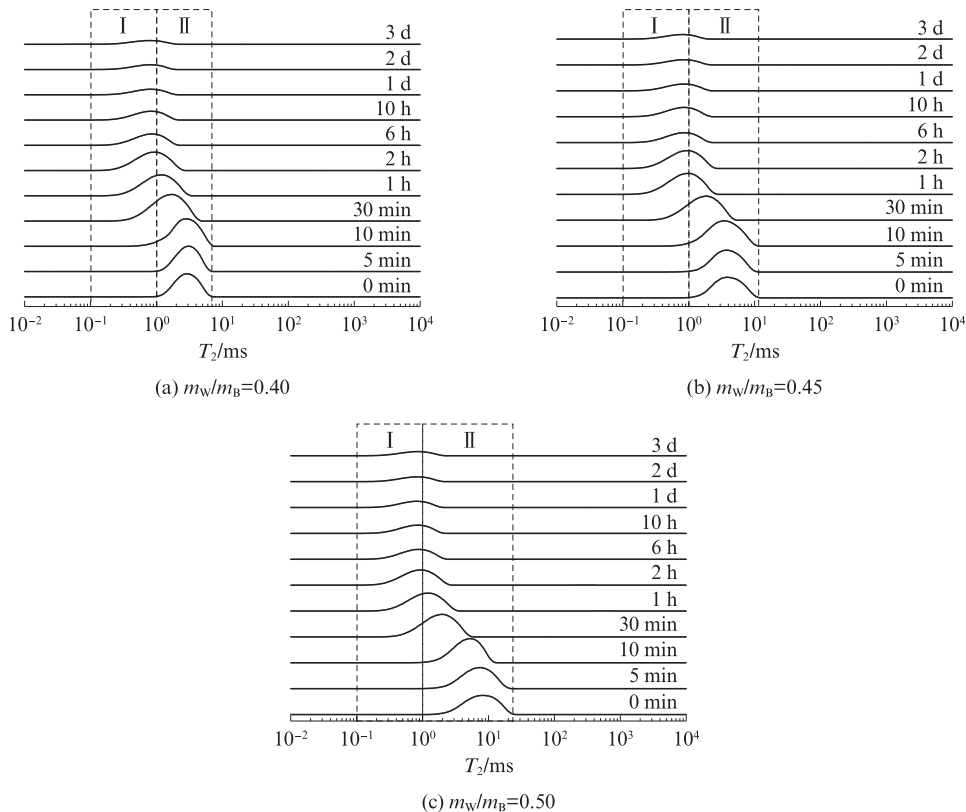


图2 矿渣浆体的 T_2 分布

Fig. 2 T_2 distributions of slag pastes

图2为矿渣浆体的 T_2 分布.由图2可以看出:

(1)不同 m_w/m_B 下碱激发矿渣 T_2 值的分布基本一致,在0.01~10 000.00 ms范围内均显示出显著的单峰分布,与文献[18]研究结果相似.但是,本文研究结果中碱激发矿渣前期的 T_2 值更小,这可能是由于矿渣颗粒为不规则球形,而偏高岭土多为层状结构,使得碱激发矿渣浆体相较于碱激发偏高岭土浆体堆积更加密实,微裂隙水较少.

(2)随着碱激发反应时间的延长, T_2 值与信号峰峰值逐渐减小,这表明碱激发矿渣浆体随着时间的延长,内部结构发生了不可逆的构建过程.值得注意的是,当 $m_w/m_B=0.45$ 的碱激发矿渣浆体反应进行到1 h时,峰值对应的 T_2 值最接近1.00 ms,为1.05 ms.这可能是由于矿渣溶解阶段水作为反应介质,促进了矿渣中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与硅铝酸盐的溶出,当 m_w/m_B 较小时,矿渣表面吸附的游离水含量较少,使得矿渣溶解不充分.当 m_w/m_B 较大时,游离水过多,降低了 OH^- 与矿渣颗粒碰撞的机率,抑制了矿渣的溶解,使得 $m_w/m_B=0.45$ 时为临界值,溶解最快,碱激发产物最多.此外,有相关文献研究表明NaOH激发矿渣1 h后 $T_2>10$ ms的区域逐渐增大,这主要是NaOH激发矿渣的反应产物相互堆积松散,导致其微观结构致密性较低^[19].

另外,通过对比发现碱激发时间在前30 min时 $m_w/m_B=0.50$ 的浆体出现 $T_2>10$ ms的信号.这可能是由于新鲜状态下碱激发矿渣浆体可以简化为水和粉末组成的悬浮体系,而矿渣微粉的粒径较小,在悬浮浆体中易形成含有大量气孔的絮凝结构, m_w/m_B 较大时提供了更多的自由水吸附在矿渣絮凝结构上,导致出现 $T_2>10$ ms的信号.

下面以 $m_w/m_B=0.45$ 为例对矿渣3 d内的碱激发过程进行分析.从图2中还可以看出:

(1)当碱激发5 min时,峰值变化较不明显,且峰值对应的 T_2 值均在1.00 ms右侧,这是由于矿渣粉末

粒径较小,在悬浮浆体中形成了较多含有气孔的絮凝结构,此时 T_2 值表示絮凝结构中的水.

(2)当碱激发反应进行至10 min时, T_2 值略左移,在1.00 ms左侧监测到较小强度的 T_2 值.这可能是由于矿渣中Ca—O键能最小,首先从矿渣中溶出,与碱激发剂中的硅酸根离子反应生成水化硅酸钙(C-S-H)凝胶,使得 T_2 值减小.但是根据电荷平衡与扩散原理,此时生成的C-S-H凝胶将向碱溶液中扩散,可能使 T_2 值减小得不那么明显.

(3)当碱激发反应进行至30 min与1 h时, T_2 值显著减小,然而峰值变化不明显.这可能是由于矿渣颗粒在 OH^- 的攻击下Al—O键与Si—O键先后断裂并扩散至碱溶液中,使得碱溶液中 $[AlO_4]^-$ 四面体和 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体的浓度迅速增加,在短时间内生成较多水化硅铝酸钙(C-A-S-H)等反应产物.

(4)从1 h进一步碱激发至2 h时,发现峰值对应的 T_2 值已经小于1.00 ms,且在碱激发2 h以后 T_2 值峰值迅速降低.表明大部分水变为不可动水,此时矿渣碱激发程度已经很高.这主要是由于随着反应的进行,部分可动水被凝胶中的纳米空间所包裹,被称为“纳米孔中的水”(与孔径大小密切相关,孔径越小,固体表面对水的束缚程度越大, T_2 值越小,反之越大),导致 T_2 值显著减小^[18].另外,由于 OH^- 浓度较高时首先在矿渣表面沉淀有反应产物,抑制了矿渣的前期碱激发,随着碱激发时间的增加, OH^- 穿过碱激发产物层继续攻击矿渣,使得矿渣颗粒中Si、Al和Ca不断溶出并相互作用,在此期间产生较多反应产物,消耗了大量可动水, T_2 值峰值降低.

通常,根据不动水与可动水的相对含量,可以在一定程度上判断碱激发矿渣浆料的反应程度^[18].通过相关研究发现,可以根据弛豫时间分布特征与总的弛豫峰面积比来计算不动水与可动水的相对量^[20-21],结果如表3所示.从表3中可见:不同 m_w/m_B 下碱激发矿渣浆体在碱激发初期(10 min内)水基本上以可动水

表3 不同 m_w/m_B 矿渣浆体中不动水和可动水含量随时间的变化

Table 3 Time-dependent variation of immovable and mobile water contents (by mass) of slag pastes with different m_w/m_B

Type	m_w/m_B	Water content/%										
		0 min	5 min	10 min	30 min	1 h	2 h	6 h	10 h	1 d	2 d	3 d
Immovable water	0.40	0.60	0.22	4.20	25.40	46.50	62.90	71.20	72.70	74.10	75.10	75.50
	0.45	0.20	0.60	2.90	21.10	45.90	62.30	70.20	70.30	70.60	71.50	75.90
	0.50	0.08	0.50	0.90	18.20	45.10	62.10	68.20	70.10	71.20	72.30	71.30
Mobile water	0.40	99.40	99.78	95.80	74.60	53.50	37.10	28.80	27.30	25.90	24.90	24.50
	0.45	99.80	99.40	97.10	78.90	54.10	37.70	29.80	29.70	29.40	28.50	24.10
	0.50	99.92	99.50	99.10	81.80	54.90	37.90	31.80	29.90	28.80	27.70	28.70

存在,这表明矿渣浆体中的碱激发反应尚未开始,或者说碱激发反应产物较少;碱激发10 min后不可动水的含量增加,可动水急剧减少;碱激发6 h后可动水与不可动水相对含量趋于稳定;在碱激发3 d、 m_w/m_b 为0.40、0.45、0.50时,对应矿渣浆体的不可动水含量最大分别为75.50%、75.90%、71.30%;当 $m_w/m_b=0.40$ 、碱激发时间为5 min时,可动水含量反而增加.这是由于在碱性环境下,矿渣颗粒溶解的Ca、Si、Al等组分在反应初期形成钙硅比、铝硅比较低的碱激发产物,并含有较多硅醇基团(即结构水);当反应进行到一定程度时,Si—OH基团将脱去—OH进一步反应形成新的碱激发产物,并释放结构水^[22-23].

2.2 ^{29}Si 魔角自旋核磁共振分析

由于C-A-S-H凝胶的结晶度较低,传统的粉末技

术对其进行定量结构分析有着较大挑战,而固体核磁共振往往能带来更多局部结构的细节.核磁共振谱中 ^{29}Si 的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体聚合结构用 $\text{Q}^n(m\text{Al})$ 表示,其中 n 为配位Si的桥氧数量, m 为临近中心Si的 $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体数量^[24].不同 m_w/m_b 下矿渣碱激发3 d时的 ^{29}Si 魔角自旋核磁共振谱图如图3所示.从图3中可以看出:光谱中存在4个主要的共振峰,峰形的尖锐度表明碱激发产物主要由 Q^1 、 Q^2 组成,这2种结构的含量分数之和在0.521 7~0.696 1之间,表明两者含量相对较大;随着 m_w/m_b 的增加,碱激发产物种类没有发生变化,但是高聚合度峰形变得更加显著;从图中发现了 $\text{Q}^3(1\text{Al})$ ($\delta \approx -90$)结构,这证明了 $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体部分连接了 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体或 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体链,提高了 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的聚合程度^[25].

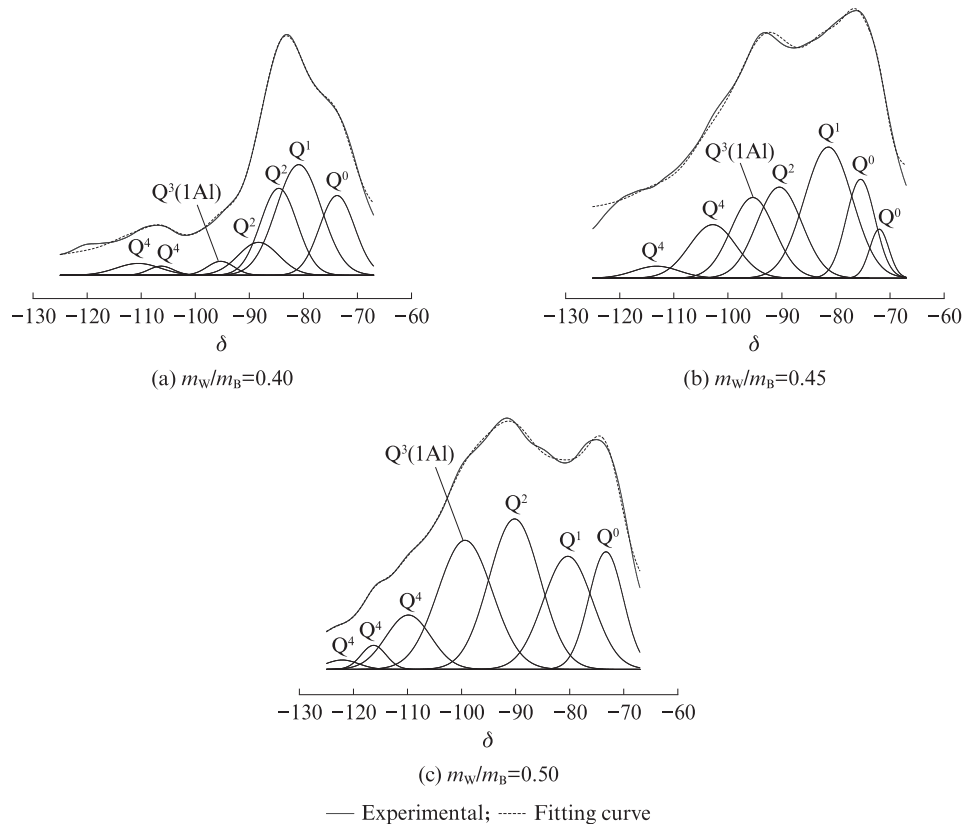


图3 不同 m_w/m_b 下矿渣碱激发3 d时的 ^{29}Si 魔角自旋核磁共振谱

Fig. 3 ^{29}Si magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectra of slag with different m_w/m_b under 3 d of alkali-activation

2.3 等温量热分析

矿渣浆体的放热曲线如图4所示.由图4可见:

(1)在开始的0.4 h内均出现了矿渣颗粒初始润湿与溶解峰,该峰既窄又高,表明矿渣的溶解速率较快,随后在较短的诱导期后进入第1加速期,这与 ^1H LF-NMR T_2 值在30 min时显著减小相对应.

(2)大约在1.0 h时,3种 m_w/m_b 下均出现了附加初始峰,这与文献[26]研究结果相似.而本研究相比

于文献[26]诱导期更短,这主要是由于本研究使用的碱激发剂中碱当量(以 Na_2O 的质量分数计)较大,加快了碱激发剂中的阴离子与矿渣颗粒溶出离子(主要为 Ca^{2+})之间的反应,导致额外的热量释放^[27].

(3)在1.0 h之后出现的减速峰是由于碱激发剂提供的硅酸盐与 Ca^{2+} 反应被消耗,导致硅酸盐与 Ca^{2+} 的反应在前一阶段结束时达到平衡状态,这与 ^1H LF-NMR T_2 峰值在1.0 h时减小至1 ms附近

相对应. 另外, 之前产生的碱活化产物聚集在矿渣颗粒表面或附近, 作为屏障对矿渣的进一步溶解起到抑制作用, 使得碱激发矿渣进入诱导期.

(4) 矿渣浆体约在 8.0 h 时进入第 2 加速期, 并在 12.0 h 附近达到加速峰峰值, 表明浆体微结构中固相开始由疏松向致密化转变, 这与 ^1H LF-NMR T_2 峰值在 6.0 h 时后峰值的降低相对应.

(5) 12.0 h 以后进入减速期, 表明矿渣的溶解与化学反应过程达到新的平衡状态.

通过对比 ^1H LF-NMR 与碱激发放热曲线, 可以得出结论, 2 种方法表征矿渣碱激发反应具有良

好的一致性.

众所周知, 累计放热量可以作为评估胶凝材料反应程度的参数, 一般来说, 累计碱激发放热量由矿渣的溶解与碱激发生产物的生成控制^[28-29]. 从图 4 中观察矿渣累计碱激发放热量曲线, 发现不同 m_w/m_b 下矿渣浆体前期放热量从高到低依次为 0.40、0.45、0.50, 而反应进行至约 1.8 h 时 $m_w/m_b=0.50$ 浆体的累计碱激发放热量超过 $m_w/m_b=0.45$. 此外, 随着碱激发时间的逐渐增加, m_w/m_b 越高, 累计碱激发放热量越大. 这可能是由于 m_w/m_b 增大, 矿渣颗粒的间距增加, 为后期碱激发产物的生成提供了生长空间.

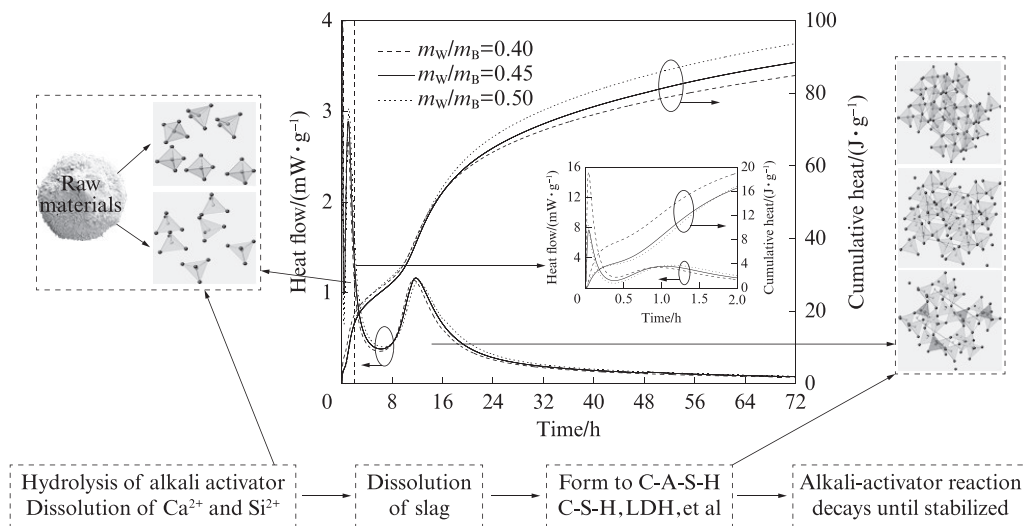


图 4 矿渣浆体的放热曲线

Fig. 4 Heat release curves of slag pastes

2.4 热重分析

图 5 为不同 m_w/m_b 矿渣浆体碱激发 2 h 的 TG 数据. 根据文献[30], 碱激发矿渣体系中的碱活化产物可以通过不同温度范围内的质量损失来区分: 在 40~200 °C 的质量损失由 C-S-H、C-A-S-H 凝胶引起, 200~400 °C 的质量损失由类水滑石相引起. 另外, 测

试 40~650 °C 范围内质量损失获得的结合水含量可用作总反应产物的指标^[31]. 从图 5 中可以看出: 所有矿渣浆体的质量损失趋势一致; 由于矿渣浆体的 m_w/m_b 不同, 在相同时间范围内, 表现出不同程度的质量损失; 随着 m_w/m_b 的增加, 在 40~200 °C、40~650 °C 范围内不同 m_w/m_b 碱激发矿渣浆体的质量损失逐渐减

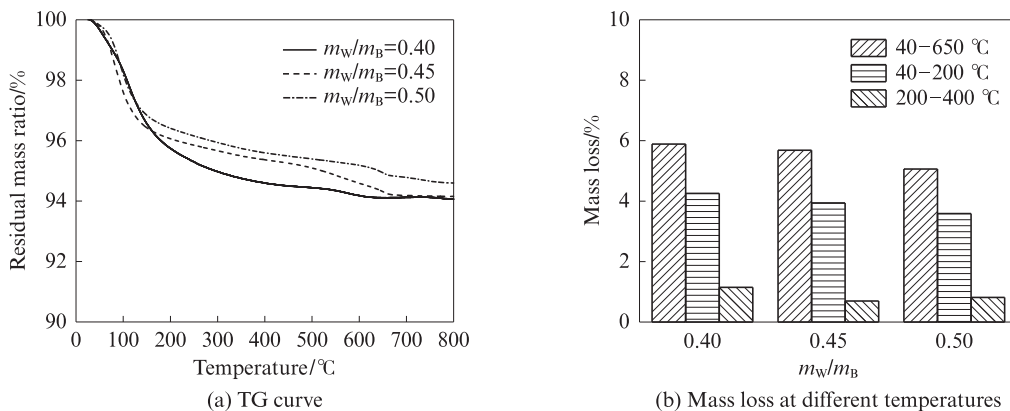


图 5 不同 m_w/m_b 矿渣浆体碱激发 2 h 的 TG 数据

Fig. 5 TG data of slag pastes with different m_w/m_b under 2 h of alkali-activation

小;在 200~400 °C 范围内的质量损失先减小后增大. 通常认为,结合水含量越多,碱激发产物越多,碱激发效果越好. 因此,在特定温度区间的质量损失越大,说明对应的碱激发程度越高,碱激发效果越好. 在碱激发剂中,相当多的可溶性硅离子,如 $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ 和 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$,已经存在并均匀分布在碱激发剂中,即初始孔隙溶液. 当 Ca^{2+} 、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体和 $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体从矿渣中释放出来时,可以快速形成 C-S-H 或 C-A-S-H 凝胶等碱激发产物. 当 m_w/m_b 较小时,矿渣颗粒表面接触到的 OH^- 较多,有利于 Ca^{2+} 和 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体、 $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体等从矿渣颗粒中溶出,从而增加了碱激发产物的生成.

2.5 傅里叶变换红外光谱分析

图 6 为矿渣浆体在不同碱激发时间下的 FTIR 图谱. 由图 6 可见:

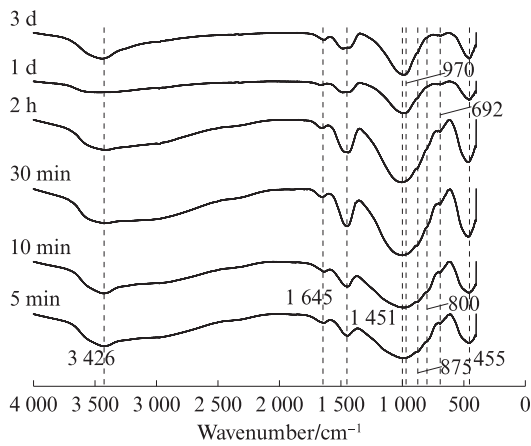


图 6 矿渣浆体在不同碱激发时间下的 FTIR 图谱
Fig. 6 FTIR spectra of slag pastes at different alkali-activation time ($m_w/m_b=0.45$)

(1) 在 3426 cm^{-1} 附近出现以宽峰形式存在的吸收峰,对应于 Si—OH 中 OH 基团的拉伸振动,其表面吸附有水分子;在 1645 cm^{-1} 附近出现的小峰,对应于水分子(H—O—H)的弯曲振动^[32]. 这 2 个吸收峰是矿渣碱激发过程中结构内典型的弱键水,可能发生在不同碱激发产物(C-A-S-H 凝胶等)的形成过程.

(2) 在 1451 cm^{-1} 附近出现的小肩部,对应于碳酸盐中 O—C—O 键的拉伸振动,可能与使用高碱性激发剂溶液制备碱激发矿渣浆体之前或者过程中吸收了空气中的 CO_2 有关^[33]. 在 1000 cm^{-1} 附近出现吸收峰,并且随着碱激发时间的增加,吸收峰变得更窄、更尖锐,同时峰值波数移动至 970 cm^{-1} (属于 Q^2 单元特征结构)附近. 1000 cm^{-1} 附近对应的吸收峰为 Si—O—T 键(T 为 Si/Al)或 Si—O—M(M 为碱金

属元素)的不对称拉伸振动与富硅玻璃中 Si—O—Si 键的弯曲振动,表明碱激发产物的生成. 如文献^[34]所述,峰的宽度取决于凝胶的结晶度(峰越尖锐,凝胶的结晶度越高),这也对应了 Q^2 单元的生成. 另外,这也与 Al 掺入硅酸盐网络有关. Al 的存在促进了碱激发反应,使得 C-S-H 凝胶向 C-A-S-H 凝胶转化,导致吸收峰向较低波数移动^[35].

(3) 在 692 cm^{-1} 附近的吸收峰属于 Si—O—T 键的拉伸/弯曲振动. 在 875 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 C-A-S-H 凝胶中 Si—O—Al 键中 AlO_4^- 基团的不对称拉伸导致^[36]. 在 800 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 Q^1 单元特征峰中 Si—O 键的拉伸振动. 可以看出,随着碱激发时间的增加,该峰逐渐减小,直至在 3 d 时成为一个小肩部. 表明在碱激发前期 Q^1 单元溶出,随着时间的增加逐渐向 Q^2 甚至是向 Q^3 、 Q^4 转化. 在 455 cm^{-1} 处的吸收峰对应于碱激发剂中存在的硅酸盐和水分子的存在而产生的 O—Si—O 对称弯曲振动^[32].

2.6 2 种方法间的联系

相关研究表明, T_2 值的加权平均值 ($T_{2\text{wav}}$) 比 T_2 谱峰值更能反应碱激发进程,且在分析不同样品的 T_2 谱时,应考虑该样品存在的所有峰值^[37-38]. 因此,采用 $T_{2\text{wav}}$ 对矿渣的反应进程与碱激发程度进行描述:

$$T_{2\text{wav}} = \frac{\sum(T_{2i} \times f_i)}{\sum f_i} \quad (1)$$

式中: f_i 为横向弛豫时间 T_{2i} 时所对应的孔隙水占比.

矿渣浆体碱激发 3 d 时 $T_{2\text{wav}}$ 与累计放热量的比较如图 7 所示. 从图 7 中可以看出,随着 m_w/m_b 的增加, $T_{2\text{wav}}$ 、累计放热量逐渐增大. $T_{2\text{wav}}$ 增大表明内部孔隙越多,累计放热量越大,碱激发产物越多. 出现上述情况可能是由于 m_w/m_b 较大时,矿渣颗粒间距较

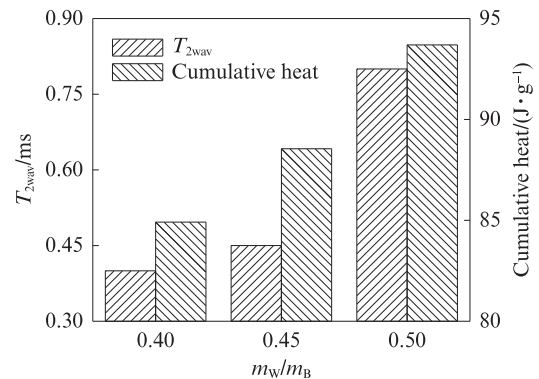


图 7 矿渣浆体碱激发 3 d 时 $T_{2\text{wav}}$ 与累计碱激发放热量的比较
Fig. 7 Comparison between $T_{2\text{wav}}$ and cumulative heat of alkali-activated of slag paste at alkali-activated 3 d

大,可以为碱激发产物提供更多的生长空间,反而增加了矿渣碱激发后期碱激发产物的生成.

为了比较 $^1\text{H-NMR}$ 与等温量热2种测试方法对碱激发矿渣反应动力学的表征,将其关系绘制在图8中.从图8中可以看出:

(1)在碱激发反应的前10 min内, $T_{2\text{wav}}$ 降低较慢,这与碱激发热流相对应,为矿渣的溶解过程.由于碱激发剂碱性较高且含有硅酸根离子,在反应初期就有碱激发产物的生成,使得 $T_{2\text{wav}}$ 降低.

(2)当碱激发反应进行至2 h时, $T_{2\text{wav}}$ 迅速降低,这与碱激发放热曲线前2个放热峰相对应,促进了C-A-S-H等碱激发产物的生成.当碱激发反应进行至2~6 h时, $T_{2\text{wav}}$ 缓慢降低,这与矿渣进入诱导期有关,与碱激发放热曲线对应良好.当碱激发反应进行至6 h~1 d时, $T_{2\text{wav}}$ 有一个明显的下降,与矿渣进入加速期与减速期相对应.最后,当碱激发反应时间超过1 d时,矿渣的碱激发反应进入稳定期.通过这2种测试方法的对比发现, $^1\text{H-NMR}$ 与等温量热法可相互配合,用于检测矿渣材料碱激发反应的早期反应动力学研究.

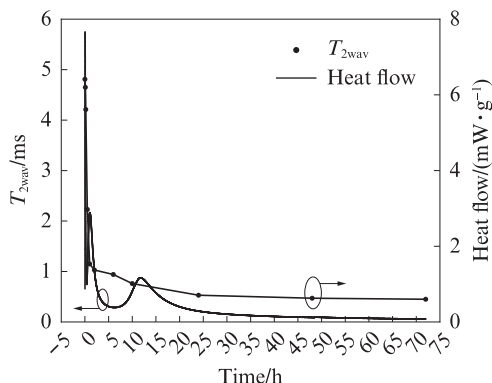


图8 2种测试方法之间的关系

Fig. 8 Relationship between two testing methods

3 结论

(1)不同水胶比下,随着碱激发时间的增加,矿渣浆体的横向弛豫时间逐渐减小,可动水逐渐向不可动水转化.随着水胶比的增加,碱激发反应逐渐变缓.另外,由于Si—OH基团进一步脱水形成新的碱激发产物,这有可能导致矿渣浆体碱激发反应5 min时出现可动水含量上升的情况.

(2)在碱激发反应前期,矿渣浆体水胶比越小,反应过程中释放的放热速率越快,累计碱激发放热量越大;在碱激发反应至约2 h之后,水胶比越小,累计碱激发放热量反而越低.在碱激发反应3 d时,随着水胶比的增加,高聚合度碱激发产物增加,这与累

计碱激发放热量的结果相对应.

(3)随着碱激发时间的增加, $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体提高了 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的聚合程度和连接作用.

参考文献:

- [1] 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)
- [2] 张勇, 方宇迟, 徐铁扬, 等. 双电层对碱矿渣胶凝材料氯离子传输的影响[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(9):949-954.
ZHANG Yong, FANG Yuchi, XU Yiyang, et al. Effect of electrical double layer on chloride transport in alkali-activated slag cementitious materials[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(9):949-954. (in Chinese)
- [3] 李青, 姚凯, 李俊潼, 等. 氢氧化钙对碱矿渣材料硫酸盐结晶破坏的抑制机理[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(4):437-442.
LI Qing, YAO Kai, LI Juntong, et al. Inhibition mechanism of calcium hydroxide on sulfate crystallization damage of alkali-activated slag materials[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(4):437-442. (in Chinese)
- [4] 孙振, 李亚林, 贝阳, 等. 纤维增强珊瑚骨料混凝土劈裂抗拉强度预测及特征分析[J/OL]. 应用基础与工程科学学报, 2024:1-12[2024-06-09]. <https://link.cnki.net/urlid/11.3242.TB.20240508.1658.002>.
SUN Zhen, LI Yalin, BEI Yang, et al. Splitting tensile strength prediction and characteristic analysis of fiber reinforced coral aggregate concrete [J/OL]. Journal of Basic Science and Engineering, 2024:1-12[2024-06-09]. <https://link.cnki.net/urlid/11.3242.TB.20240508.1658.002>. (in Chinese)
- [5] 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)
- [6] ZHAG Z H, YAO X, ZHU H J, et al. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymers[J]. Applied Clay Science, 2009, 43(2):218-223.
- [7] 王德强, 孙振平, 杨海静, 等. 质子低场核磁共振技术表征建筑石膏水化进程[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(8):879-885.
WANG Deqiang, SUN Zhenping, YANG Haijing, et al. Characterization of building gypsum hydration process by ^1H low-field NMR[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(8):879-885. (in Chinese)
- [8] 余安明, 马坤, 王中平, 等. 低场核磁共振低温测孔技术表征硬化水泥浆体孔结构[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(5):916-920.
SHE Anming, MA Kun, WANG Zhongping, et al. Characterization of pore structure in hardened cement paste by low

- field NMR cryoporometry [J]. *Journal of Building Materials*, 2021, 24(5):916-920. (in Chinese)
- [9] ZHANG P, WANG P G, HOU D S, et al. Application of neutron radiography in observing and quantifying the time-dependent moisture distributions in multi-cracked cement-based composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 78:13-20.
- [10] CASLER C. Infrared thermography: A tool for locating moisture infiltration in masonry walls[J]. *Concrete International*, 2005, 27(8):45-48.
- [11] CONG X Y, ZHOU W, GENG X R, et al. Low field NMR relaxation as a probe to study the effect of activators and retarders on the alkali-activated GGBFS setting process[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 104:103399.
- [12] ZHANG D W, ZHAO K F, WANG D M, et al. Relationship of amorphous gel-microstructure-elastoviscosity properties of alkali-activated materials fresh pastes with different Ms waterglass [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 287:123023.
- [13] JIANG D B, LI X G, LÜ Y, et al. Autogenous shrinkage and hydration property of alkali activated slag pastes containing superabsorbent polymer[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 149:106581.
- [14] YE H L, HUANG L, CHEN Z J. Influence of activator composition on the chloride binding capacity of alkali-activated slag [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 104:103368.
- [15] BERNAL S A, PROVIS J L, ROSE V, et al. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33(1):46-54.
- [16] LIU Y W, LU C F, HU X, et al. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends[J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 174:107336.
- [17] LU C F, ZHANG Z H, HU J, et al. Relationship between rheological property and early age-microstructure building up of alkali-activated slag[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 247:110271.
- [18] LIANG G W, TAO W, SHE A M. New insights into the early-age reaction kinetics of metakaolin geopolymer by ^1H low-field NMR and isothermal calorimetry [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 137:104932.
- [19] CAO R L, ZHANG Z H, ZHANG Y M, et al. Relaxation characteristics and state evolution of water during the early-age reaction of alkali-activated slag as monitored by low field nuclear magnetic resonance[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 242:110025.
- [20] 姚武, 余安明, 杨培强. 水泥浆体中可蒸发水的 ^1H 核磁共振弛豫特征及状态演变[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(10):1602-1606. YAO Wu, SHE Anming, YANG Peiqiang. ^1H -NMR relaxation and state evolution of evaporable water in cement pastes[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(10) 1602-1606. (in Chinese)
- [21] SNOECK D, PEL L, DE BELIE N. Superabsorbent polymers to mitigate plastic drying shrinkage in a cement paste as studied by NMR[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 93:54-62.
- [22] CAO R L, ZHANG S Q, BANTHIA N, et al. Interpreting the early-age reaction process of alkali-activated slag by using combined embedded ultrasonic measurement, thermal analysis, XRD, FTIR and SEM[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 186:107840.
- [23] PROVIS J L, BERNAL S A. Geopolymers and related alkali-activated materials [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2014, 44:299-327.
- [24] JIANG D D, ZHANG Z H, SHI C J. Evolution of silicate species from waterglass in waterglass activated slag(WAS) pastes at early age[J]. *Cement and Concrete Research*, 2024, 180:107513.
- [25] LIU C, LI Z M, NIE S, et al. Structural evolution of calcium sodium aluminosilicate hydrate (C-(N-)A-S-H) gels induced by water exposure: The impact of Na leaching [J]. *Cement and Concrete Research*, 2024, 178:107432.
- [26] SHI C J, DAY R L. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements[J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(6):1333-1346.
- [27] BILEK V, NOVOTNY R, KOPLIK J, et al. Philosophy of rational mixture proportioning of alkali-activated materials validated by the hydration kinetics of alkali-activated slag and its microstructure [J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 168:107139.
- [28] MOHAMED R, RAZAK R A, ABDULLAH M M A B, et al. Heat evolution of alkali-activated materials: A review on influence factors[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 314:125651.
- [29] SIAKATI C, DOUVALIS A P, HALLET V, et al. Influence of CaO/FeO ratio on the formation mechanism and properties of alkali-activated Fe-rich slags[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 146:106466.
- [30] BEN HAHAM, LE SAOUT G, WINNEFELD F, et al. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41:301-310.
- [31] JOSE I E G, FUENTES A F, GOROKHOVSKY A, et al. Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 86(12):2148-2153.
- [32] MOHAMMED B S, HARUNA S, WAHAB M M B A, et al. Optimization and characterization of cast in-situ alkali-activated pastes by response surface methodology [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 225:776-787.
- [33] CAO R L, LI B G, YOU N Q, et al. Properties of alkali-activated ground granulated blast furnace slag blended with ferronickel slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 192:123-132.
- [34] LIU C, LIANG X H, CHEN Y, et al. Properties of alkali-activated ground granulated blast furnace slag blended with ferronickel slag[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 142:105157.
- [35] GHORBANI S, STEFANINI L, SUN Y B, et al. Characterisation of alkali-activated stainless steel slag and

- blast-furnace slag cements[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 143:105230.
- [36] PRADHAN S S, MISHRA U, BISWAL S K. Mechanical and microstructural study of slag based alkali activated concrete incorporating RHA [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 400:132685.
- [37] LIU H, SUN Z P, YANG J B, et al. A novel method for semi-quantitative analysis of hydration degree of cement by ^1H low-field NMR[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 141:106329.
- [38] 郭晓璐, 施惠生, 夏明. 早期地聚合物反应过程的 ^1H 低场核磁共振[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(2):138-143.
- GUO Xiaolu, SHI Huisheng, XIA Ming. Geopolymerization process at early age by ^1H low field nuclear magnetic resonance[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 43(2):138-143. (in Chinese)
-

(上接第 1158 页)

- [16] JANOWSKA-RENKAS E. The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes [J]. *Construction Building Materials*, 2013, 42(38):1204-1210.
- [17] FLATT R J, HOUST Y F. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers[J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(8):1169-1176.