

镁渣对超硫酸盐水泥水化与抗碳化性能的影响

李 想¹, 王栋民¹, 王吉祥¹, 段开瑞¹, 房奎圳²

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 清华大学土木工程学院, 北京 100084)

摘 要: 超硫酸盐水泥(SSC)因自身碱度较低而易受 CO₂ 侵蚀。为此, 探究了 2 种富含硅酸钙的镁渣(MS)-MS I (β -C₂S 高占比)和 MS II (γ -C₂S 高占比)对 SSC 反应速率(凝结时间和反应热)和抗碳化(3%和 20% CO₂, 体积分数)性能的影响。结果表明, 在 SSC 中掺入富含 β -C₂S 的 MS I 延缓了 SSC 的反应速率、降低了净浆强度, 并显著增加了样品在 2 种碳化浓度下的碳化深度; 而富含 γ -C₂S 的 MS II 并未影响 SSC 的反应速率, 并降低了碳化深度(20% MS II); 碳化后, 掺入 MS I 和 MS II 样品的强度均得到了不同程度的提升, 后者更为显著。分析认为, 尽管 MS 中硅酸钙自身的碳化增强了掺镁渣 SSC 在不同碳化龄期下的抗压强度, 但相比 MS II, X 射线衍射与热重结果均表明, MS I 中含有的具有水硬性的 β -C₂S 及少量的 Ca(OH)₂ 抑制了碳化前 SSC 中石膏的溶解和水化产物的生成, 导致了对 SSC 反应速率、抗压强度和碳化深度的负面影响。因而, 就抗压强度和碳化深度而言, 掺入含低水硬性硅酸钙的 MS II 更有利于在不影响 SSC 自身反应速率的前提下, 提升 SSC 对碳化环境的耐受性。

关键词: 硅酸钙; 镁渣; 超硫酸盐水泥; 水化; 抗碳化性能

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1512-12

网络出版时间: 2025-08-04



超硫酸盐水泥(SSC)是一类由 60%~85%(质量分数)的矿渣、20%石膏或硬石膏以及少量碱性激发剂组成的少熟料或无熟料低碳水泥, 距今已有一百多年历史^[1]。SSC 在水化过程中会生成大量的钙矾石(Aft)和水化硅铝酸钙凝胶(C-A-S-H), 这些都是支持其强度发展的重要产物。然而, SSC 中缺乏能够缓冲水化产物与 CO₂ 发生反应的矿物(例如水泥中的 Ca(OH)₂), 使得 Aft 与 C-A-S-H 极易与 CO₂ 发生反应并分解形成多孔的微观结构, 最终降低材料的力学性能和耐久性能^[2-3]。SSC 抗碳化性能的短板一直是该领域研究人员致力于解决的问题, 目前, 增强 SSC 抗碳化性能的方法有添加活性炭^[4]、表面涂层^[5]以及基体致密化^[6]等, 在此基础上, 王吉祥等^[7]创新性地引入多种硅酸钙(如硅灰石、硅钙石、硅酸二钙), 利用硅酸钙矿物具有更高碳化活性(相对于 SSC 的水化产物), 以吸收 CO₂ 防止水化产物被碳化。

然而, 合成硅酸钙存在成本较高、能耗过大等问题, 限制其大规模应用。镁渣(MS)是皮江法炼镁的副产物, 每提炼 1 t 金属镁会产生 6~7 t 的镁渣且伴随着 40 t CO₂ 的排放^[8-10], 同时镁渣中富含 β -C₂S 和 γ -C₂S。研究表明, MS 具有良好的碳化活性, 莫立武等^[11]发现, 经加速碳化养护 1 d 后 MS 试块的强度比碳化养护前提高 4.7 倍。张程等^[12]发现, 经过快速碳化-水化的顺序养护制成的 MS 砖, 不仅消除了镁渣自身体积稳定性的影响, 且养护后强度高达 120 MPa。刘松辉等^[13]发现, 碳化 8 h 后以镁渣-纸浆为原料制得的固碳纤维板固碳量达到 14.4%。然而, 镁渣的掺入是否也能对 SSC 起到良好的保护效果, 目前还并未有相关论文报道。且相比于合成的单矿, 镁渣的成本更低, 若镁渣可以作为 SSC 的增强组分加以使用, 那么这既可以实现 SSC 的抗碳化性能增强, 同时也能够对镁渣进行资源化利用, 是一件非常有意义的工作。

收稿日期: 2025-02-18。 修订日期: 2025-04-20。

基金项目: 国家重点研发项目(2024YFB3714800); 河南省级黄淮实验室创新专项项目(240700003); 鄂尔多斯市博士后科技项目(OPRF2503)。

第一作者: 李 想(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王栋民(1965—), 男, 博士, 教授。

王吉祥(1994—), 男, 博士。

Received date: 2025-02-18. Revised date: 2025-04-20.

First author: LI Xiang (1999—), male, Master candidate.

E-mail: lixiangqlmzls@163.com

Correspondent author: WANG Dongmin (1965—), male, Ph.D., Professor.

WANG Jixiang (1994—), male, Ph.D.

E-mail: wangdongmin@cumtb.edu.cn; wjxiang121@gmail.com

综上所述, 本工作主要研究了 2 种矿相组成不同的镁渣(MS I - β -C₂S 占比更高和 MS II -富含 γ -C₂S) 对 SSC 抗碳化性能的影响。同时, 考虑到 SSC 的抗碳化性能的提升必然不能够以牺牲 SSC 基本反应性能为前提, 所以在研究抗碳化性能前还研究了镁渣的掺入对 SSC 水化性能和力学性能的影响。具体的, 将 MS I 和 MS II 分别以 10%、20%的比例掺入 SSC, 研究其凝结时间、水化过程、抗压强度变化和产物特性, 并分别在 3%和 20% CO₂ 的环境下进行加速碳化, 研究其强度发展、物相变化、微观形貌以及碳化深度等变化。本工作研究结果为深入理解 SSC 的水化和碳化机理提供了新的见解。

1 实验

1.1 原料与配比

所使用的 MS I 和 MS II -型镁渣均来自陕西榆林地区, 矿粉(BFS)、脱硫石膏(DGP)、赤泥(RM)来自河南的焦作百奥恒新材料有限公司。基础 SSC 由矿粉、脱硫石膏、赤泥和氢氧化钙按照质量比为

69 : 20 : 10 : 1 混合组成。镁渣的主要化学成分组成如表 1 所示, 同时对镁渣的物相进行 X 射线衍射分析, 并基于 Rietveld 法对其使用内标法定量分析, 结果如图 1 所示。MS I 和 MS II 在物相组成上的差异主要体现在 MS I 中 β -C₂S 含量约为 MS II 的 2 倍, 而 γ -C₂S 含量仅为其 1/3; 镁渣中的其他矿物相, 诸如 CaCO₃、MgCO₃ 等均为惰性物质且在粉体胶材中的绝对含量极低。图 2a 为 MS I 和 MS II 的粒度分布和微观形貌, 其中 MS I 在 D₁₀、D₅₀ 和 D₉₀ 均小于 MS II, 同时 MS I 的颗粒表面粗糙复杂, MS II 的颗粒表面光滑干净。

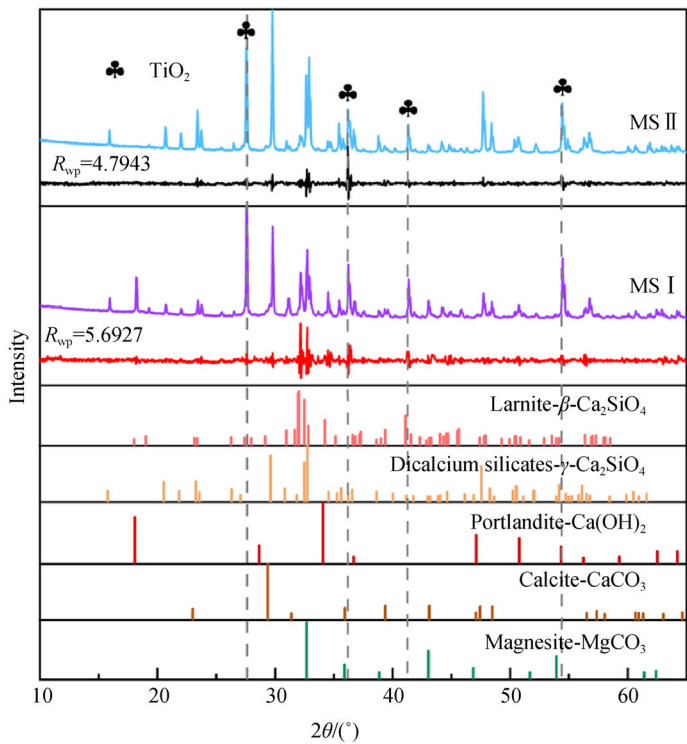
1.2 配比和方法

按照表 2 制备净浆试样, 除对照组外, 实验组中矿粉被不同比例的镁渣替代。将制备好的浆体浇筑在尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm 的立方体模具中。覆膜标准养护 1 d 后, 将已经硬化的样品脱模, 并在 25 °C 的室温下水养。对于需要碳化的样品, 在水养 28 d 后, 移入碳化养护箱, 加速碳化的试验条件为 3%或 20%(体积分数)的 CO₂ 浓度和 70%的相对湿度。

表 1 MS I 与 MS II 的主要化学成分组成
Table 1 Chemical composition of MS I and MS II

Component	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cl	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	Others
MS I	58.129	27.644	1.097	8.280	3.644	0.135	0.429	0.041	0.432	0.054	0.115
MS II	63.696	29.295	0.441	2.792	3.113	0.005	0.049	0.044	0.422	0.059	0.082

w is mass fraction.



MS I	
Phases	Compositions
β -C ₂ S	29.0%
γ -C ₂ S	26.1%
Ca(OH) ₂	1.7%
CaCO ₃	5.7%
MgCO ₃	5.3%
Amorphous	32.3%
MS II	
Phases	Compositions
β -C ₂ S	15.8%
γ -C ₂ S	72.3%
CaCO ₃	1.9%
MgCO ₃	2.3%
Amorphous	7.7%

图 1 MS I 和 MS II 的 X 射线衍射谱以及 QXRD 定量结果
Fig. 1 XRD patterns and QXRD quantitative results of MS I and MS II

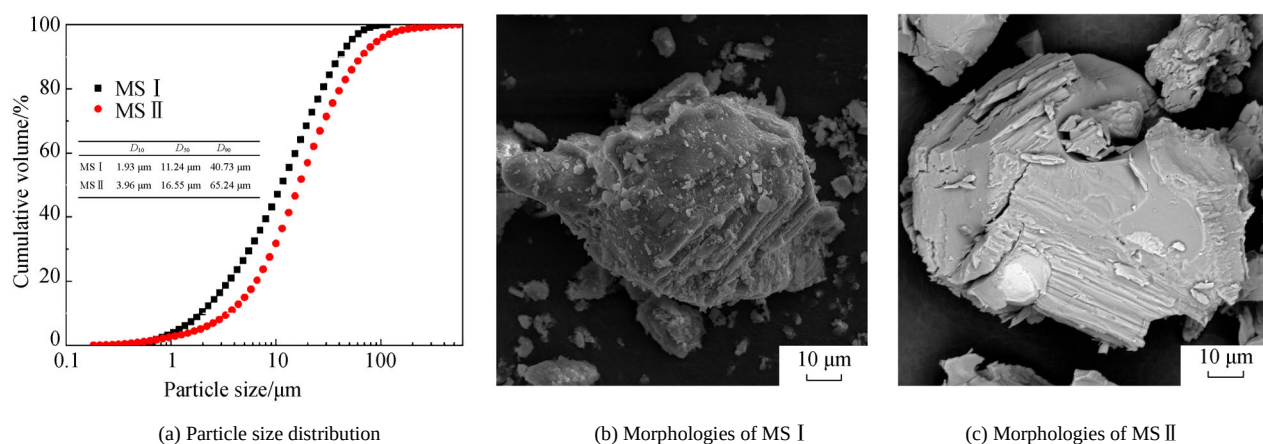


图 2 MS I 和 MS II 的粒度分布和微观形貌

Fig. 2 Particle size distribution and morphologies of MS I and MS II

表 2 SSC 试样的配比、养护以及碳化方案

Table 2 Mix proportions, curing and carbonation procedures of SSC

Specimens ID	BFS	DGP	Ca(OH) ₂	RM	MS	W/S	Standard curing procedure		Carbonation regime (using 28 d water-cured specimens)	
							Water curing ages/d	Water curing conditions (Temperature and RH)	Water curing ages/d	Water curing conditions (Temperature and RH)
Ref.	69	20	1	10	0	0.4	3, 7, 28, 56	25 °C/100%RH	7, 14, 28	3%, 20%, 25 °C/70%RH
10MS I	59				10					
20MS I	49				20					
10MS II	59				10					
20MS II	49				20					

Ref. is the control group. BFS is blast furnace slag. DGP is desulfurization gypsum. RM is red mud. MS is magnesium slag. W/S is the mass ratio of water and solid. RH is relative humidity.

1.3 抗压强度测试

选取相应龄期的试块，采用微伺服万能压力机进行抗压强度测试。对于水化养护的试块测量 3、7、28、56 d 的强度，碳化养护的试块测量 7、14、28 d(从放入碳化养护箱开始计算)的抗压强度。每个龄期均取 3 个试块抗压强度的平均值为最终结果，加载速率为 1 kN/s。

1.4 凝结时间和水化放热

根据标准 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间和安定性检验方法》确定各组 SSC 浆体的标稠需水量，随后折算实际用水量测试浆体的初凝时间和终凝时间。浆体的水化反应热使用等温量热仪(TAM-Air, 8 通道，采集时间 168 h)进行监测。

1.5 产物表征

硬化超硫酸盐水泥浆体经异丙醇终止水化处理，45 °C 真空干燥后备用。通过 X 射线衍射仪(Rikagu SmartLab, Cu-K α , 扫描范围 5°~70°, 步长 0.02°, 扫速 4 (°)/min)探测水化及碳化后样品(粉末样品过筛, 75 μ m)的物相组成变化。热重分析仪(HITACHI STA200, 粉末样品 10~20 mg, 氮气气氛,

升温速率 10 °C/min, 升温范围 30~800 °C)用于定量分析 AFt、C-A-S-H 及 CaCO₃ 的含量；扫描电子显微镜-能谱分析仪(JEOL JSL-6700F, 二次电子模式, 喷金处理)用于观察片状样品的微观形貌和元素组成, 观察前需将片状样品在 1200 目砂纸上轻轻打磨出新鲜表面, 然后装入载物台进行观察。

1.6 碳化深度测试

用锡箔胶带密封立方体试块的 4 个面, 只留下一维方向允许 CO₂ 通过, 碳化测试条件为 3%或 20% CO₂ 浓度和 70%相对湿度, 如表 2 所示。待到相应龄期将试块从碳化养护箱中取出, 使用有刻度的切割机沿表层位置切下约 2 mm 的厚度, 喷上酚酞进行显色观察, 对比不同样品在同一位置的碳化深度。

2 结果与讨论

2.1 MS I 和 MS II 对 SSC 反应速率的影响

表 3 为 SSC 浆体的标稠用水量以及测定凝结时间的实际用水量, 图 3a 为 MS I 和 MS II 对 SSC 凝结时间影响, 与对照组相比, 在水化反应的早期, 通过凝结时间与水化热的情况可以发现, 掺入同等

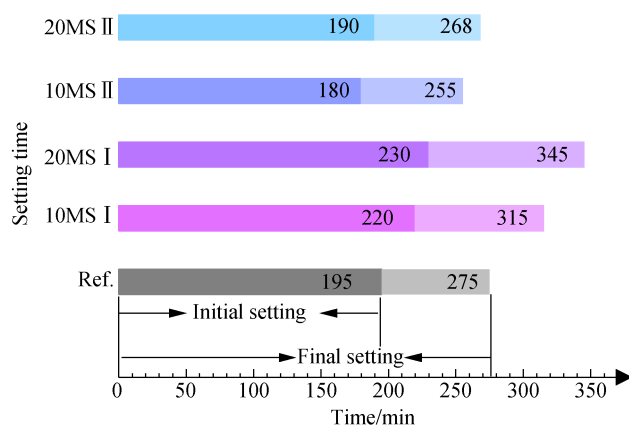
质量 MS I 的超硫酸盐水泥新拌浆体, 其凝结时间和主水化放热峰出现的时间分别较掺入同质量 MS II 的超硫酸盐水泥新拌浆体延长/推迟。具体的, 与未掺 SSC 组相比, 掺加 20% (质量分数) MS I 初凝和终凝时间分别延长了 35 min 和 70 min, 而 20%MS II 无显著影响(几分钟可以认为是实验误差)。图 3b 是浆体的反应热结果, 可以发现, 浆体放热峰的出现顺序与凝结时间的结果基本一致, 即当 MS I 的含量越多时浆体水化放热主峰出现相应的推迟。而掺入 MS II 的 SSC 体系水化放热峰位置基本没有变化, 10% MS II 掺量水化放热峰略微提前。从总体热流曲线的发展趋势上看, 浆体的实时放热量在 20 h 后逐渐降低。SSC 的早期反应速率主要依赖于体系中矿粉(60%~85%)和石膏的溶解速率, 王吉祥等^[7]研究表明, 在 SSC 中掺入 10%(质量分数)的 β -C₂S, 相较于同等掺量的 γ -C₂S, 对 SSC 水化反应表现出

更明显的抑制作用。此外, SSC 中千分含量级低的 Ca(OH)₂ 会较为明显地影响 SSC 的早期反应速率和抗压强度^[14]。据此, MS I 中含有的具有水化活性的 β -C₂S 以及少量的 Ca(OH)₂ [MS I 中 Ca(OH)₂ 的含量为 1.7%(质量分数), 掺入 SSC 中的绝对含量为 1.7‰(10MS I)和 3.4‰(20MS I)]可能会对矿粉和石膏的溶解产生负面作用, 进而表现为对应样品凝结时间的延长和放热主峰出现时间的推迟。

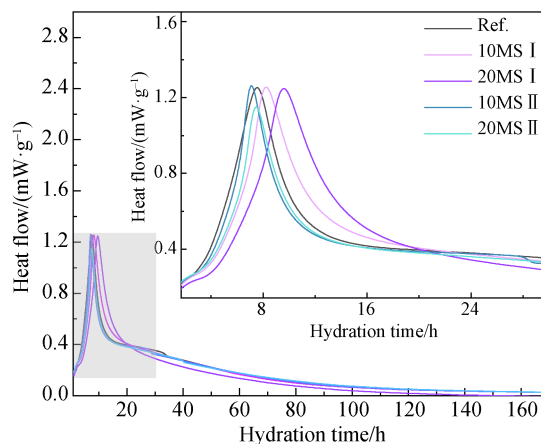
表 3 SSC 浆体的标稠用水量和实际用水量

Table 3 Water requirement of normal consistency and actual water consumption of SSC

Specimens ID	Water requirement of normal consistency/g	Actual water consumption/g
Ref.	97.0	58.2
10MS I	93.5	56.1
20MS I	95.5	57.3
10MS II	102.0	61.2
20MS II	102.5	61.5



(a) Setting time



(b) Normalized heat flow

图 3 SSC 的凝结时间和水化热流

Fig. 3 Setting time and normalized heat flow of SSC

2.2 水化阶段物相组成与抗压强度

图 4a~图 4e 分别是不同配比下 SSC 水化不同龄期的物相组成及变化。由图 4a~图 4e 可见, 2 类镁渣的掺入并不会影响水化产物的类型。随反应时间的增加, 一些物相如钙矾石(PDF 41-1451)、二水石膏(PDF 33-0311)的变化较为明显。例如, 在水化 3 d 至 28 d 的样品衍射谱中明显观察到 (见图 4a), CaSO₄·2H₂O(11.588°)随着反应的进行峰强减小, 而钙矾石的衍射峰强度(9.091°、15.784°)随龄期增强。这表明随着反应时间的延长, 矿粉与石膏的反应生成了更多钙矾石。相比掺入 MS II 的样品(见图 4d 和图 4e), 掺入 MS I 的 SSC 试样在相同龄期下具有更低的钙矾石衍射峰(9.091°, 图 4 中红色框线)和更

高的石膏衍射峰(11.588°, 图 4 中橙色框线), 且均未观察到 Ca(OH)₂ 的衍射峰。这印证了 2.1 节中观察到的 MS I 对 SSC 反应速率的影响是源自其对石膏溶解及钙矾石生成的抑制。另一方面, SSC 强度的发展与水化硅铝酸钙的生成密切相关, 但由于其存在非晶特性, 在 X 射线衍射谱中较难观察到^[14]。

图 4f 为 MS 的掺入对 SSC 抗压强度的影响。总体上看, 由于镁渣取代导致的矿渣含量的降低, 导致了掺加镁渣实验组的抗压强度均低于对照组强度, 且掺入 MS I 的实验组在 28 d 内强度发展慢于同掺量 MS II 的实验组, 其中掺入 20%MS I 的实验组强度从 7 d 开始发展基本停滞, 这表明 SSC 的水化反应似乎受到了 MS I 的抑制, 这也与前述水化

放热及凝结时间观察到的结果一致。此外, 掺入 MS II 的实验组在早期因降低了矿渣的含量导致强度有所降低, 但掺入 MS II 的实验组后期强度发展

并没有被抑制, 56 d 时强度与对照组相比十分接近。与 MS I 不同的是, MS II 中含有的水硬性极低的 γ -C₂S 并未对 SSC 本身的强度发展产生负面影响^[15]。

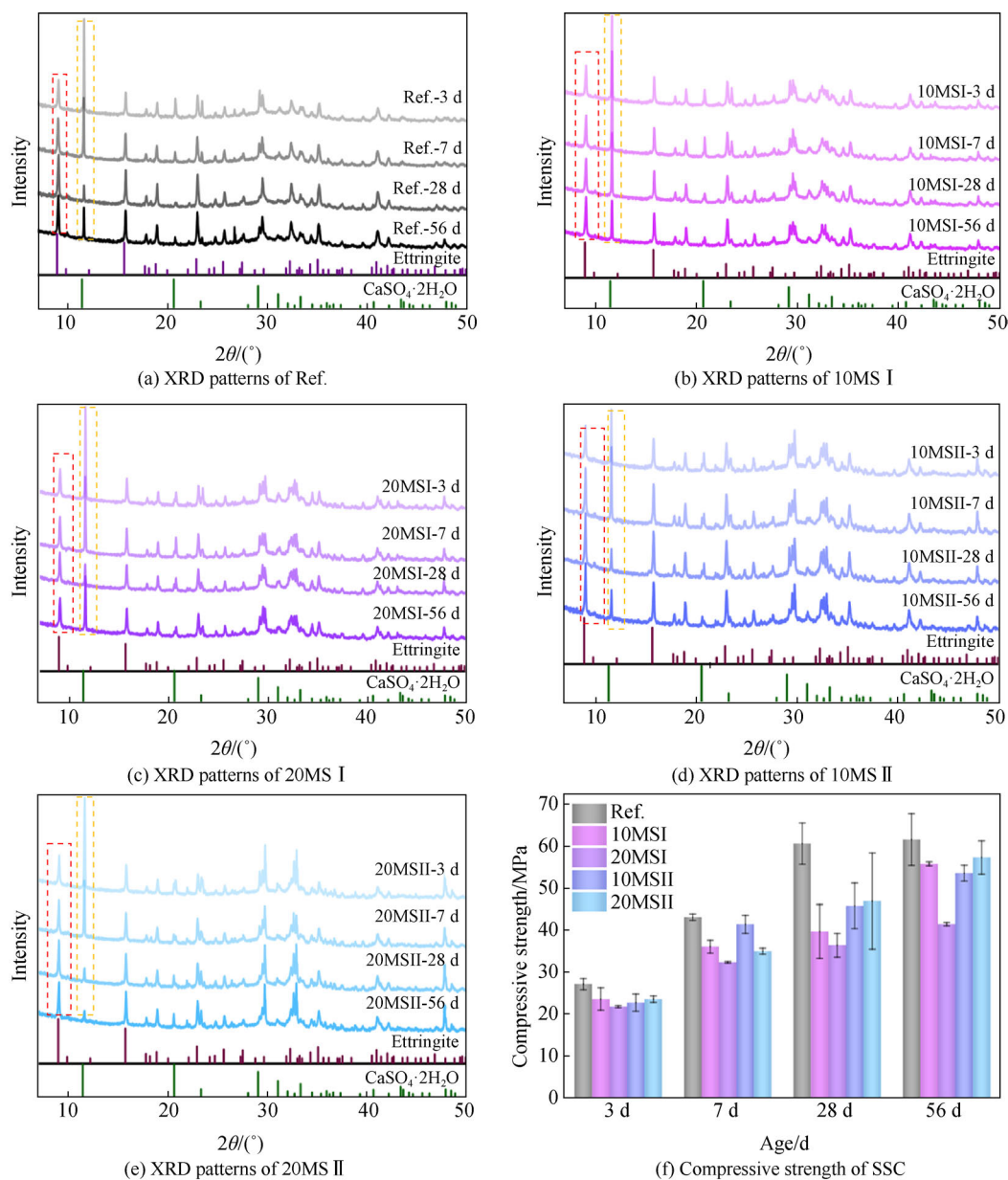


图4 SSC 水化 3、7、28 d 和 56 d 的 X 射线衍射谱和水化阶段抗压强度发展

Fig. 4 XRD patterns of SSC at 3, 7, 28 d and 56 d and compressive strength of SSC in hydration stage

图 5b 是依据样品 28 d 的热重结果进一步对各实验组水化产物数量比例的半定量分析, 可见其结果与样品的抗压强度结果基本一致。一般认为, 50~120 $^\circ\text{C}$ 处的质量损失是由钙矾石和 C-A-S-H 凝胶的失水引起的, 150 $^\circ\text{C}$ 左右的质量损失源于石膏的分解, 600~800 $^\circ\text{C}$ 为 CaCO_3 的失重峰^[16]。经计算, 对照组中水化产物 C-A-S-H/AFt 引起的质量损失为 8.95%, 30~900 $^\circ\text{C}$ 总质量损失为 21.93%。120~150 $^\circ\text{C}$

处石膏的失重峰的变化与 SSC 中的水化产物尤其是钙矾石的形成息息相关, 这是因为钙矾石晶体 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) 中的硫酸根主要由石膏提供^[17]。首先分析不同镁渣掺入对水化产物含量的影响。掺入 MS I 后体系水化产物和总质量损失显著低于对照组以及掺入 MS II 的超硫体系, 表明其 28 d 水化程度较低, 水化速率慢。随着 MS I 掺量的增加, 其水化产物的含量从掺入 10% 时的

7.13%降低至掺入 20%的 6.72%, 而增加 MS II 的掺量则使水化产物含量从掺入 10%时的 7.64%提高至掺入 20%时的 8.39%。二者水化产物随掺量增加呈现出不同的变化趋势, 这进一步说明了 β -C₂S 占比更高且含有少量 Ca(OH)₂ 的 MS I 对 SSC 水化的抑

制效果, 如上述 XRD 中观察到的, MS I 中含有的 β -C₂S 和 Ca(OH)₂ 导影响了 CaSO₄ 的溶解平衡, 进而影响了 AFt 的生成; 而 γ -C₂S 占比更高的 MS II 在水化过程中则更多表现为惰性填充, 其 28 d 水化产物含量的变化与强度结果吻合。

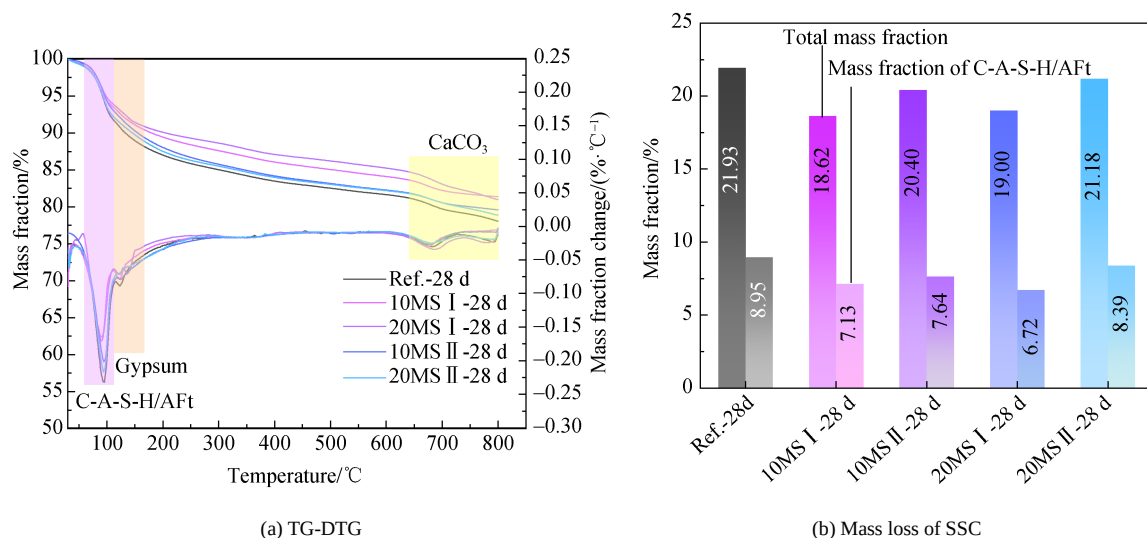


图 5 水化 28 d SSC 的热重结果
Fig. 5 TG-DTG curves of SSC hardened pastes at 28 d

2.3 碳化后样品的碳化深度

将养护 28 d 的试块放入碳化箱, 依据表 2 进行为期 28 d 的碳化试验。图 6a 和图 6b 是 SSC 在不同 CO₂ 浓度下碳化 7、14、28 d 的碳化剖面。图 6c~图 6d 是在图 6a~图 6b 的基础上, 每个碳化剖面选取 6 个位置测量得到的平均碳化深度。结果显示, 除掺入 20%MS I 的 SSC 试块碳化剖面存在大范围的碳化区域, 其余试块碳化部分较少, 受到 CO₂ 侵蚀的影响较小, 试样的整体碳化深度随碳化时间的增加而增大。3%CO₂ 的条件下碳化深度遵循 20%MS II < 10%MS II < Ref. < 10%MS I < 20%MS I 的顺序, 掺入 MS II 后 SSC 的碳化深度均低于空白组 7.2 mm, 而 MS I 的掺入最多可使 SSC 碳化深度增加到 15.2 mm, 达到空白组的 2 倍以上。但是 20%CO₂ 条件下 10%掺量的 MS I 和 MS II 对碳化深度的影响有所不同, 碳化深度的顺序变为 20%MS II < Ref. < 10%MS I < 10%MS II < 20%MS I。抛开 MS 掺量的差异, 当 CO₂ 浓度的变化时, MS II 对降低 SSC 碳化深度比 MS I 更有效。据报道^[18-19], β -C₂S 和 γ -C₂S 均具有较高的碳化活性, 区别在于 γ -C₂S 不具备水化活性。理论上讲, SSC 中掺入 β -C₂S 占比更高的 MS I 硬化试样应表现出与掺入 γ -C₂S 占比更高的 MS II 硬化试样

相近的碳化深度。但根据剖面深度来看, β -C₂S 占比更高的 MS I 却明显增加了碳化深度。根据前述 MS I 对 SSC 反应速率和抗压强度的结果, 这可能与 MS I 对 SSC 基体表现出的负面影响有关。

2.4 碳化后样品的物相及含量变化

图 7 为水化 28 d 试块分别在 3%和 20%CO₂ 浓度下碳化 28 d 后, 表面 3 mm 内部分的 X 射线衍射结果。可见在 3% CO₂ 浓度的环境下养护的试块, 碳化产物主要有 3 种——文石、方解石、球霏石, 结合 2.3 节所述, 碳化深度大于对照组的试块, 如掺入 20%MS I 的 SSC 试块, 其水化产物如钙矾石 ($2\theta=9.091^\circ$) 的峰已经完全消失, 同时二水石膏的峰 ($2\theta=11.588^\circ$) 更加尖锐, 有研究认为这是由于钙矾石在碳化过程中分解为了石膏和碳酸钙。同时, 在 CO₂ 的持续作用下, 在 3% CO₂ 浓度碳化 28 d 后可以发现 (见图 7a), 掺入 MS I 的样品其相应位置的 β -C₂S 特征峰已经减弱, 而掺入 MS II 的样品中, γ -C₂S 的特征峰还存在, 表明在 3%CO₂ 的碳化条件下, MS I 参与了更多反应; 在 20%CO₂ 浓度碳化 28 d 后可以发现 (见图 7b), 掺入 MS I 和 MS II 的样品其相应位置的 β -C₂S 和 γ -C₂S 特征峰均减弱, 表明在 20%CO₂ 的碳化条件下, MS I 和 MS II 均参与碳化反应。

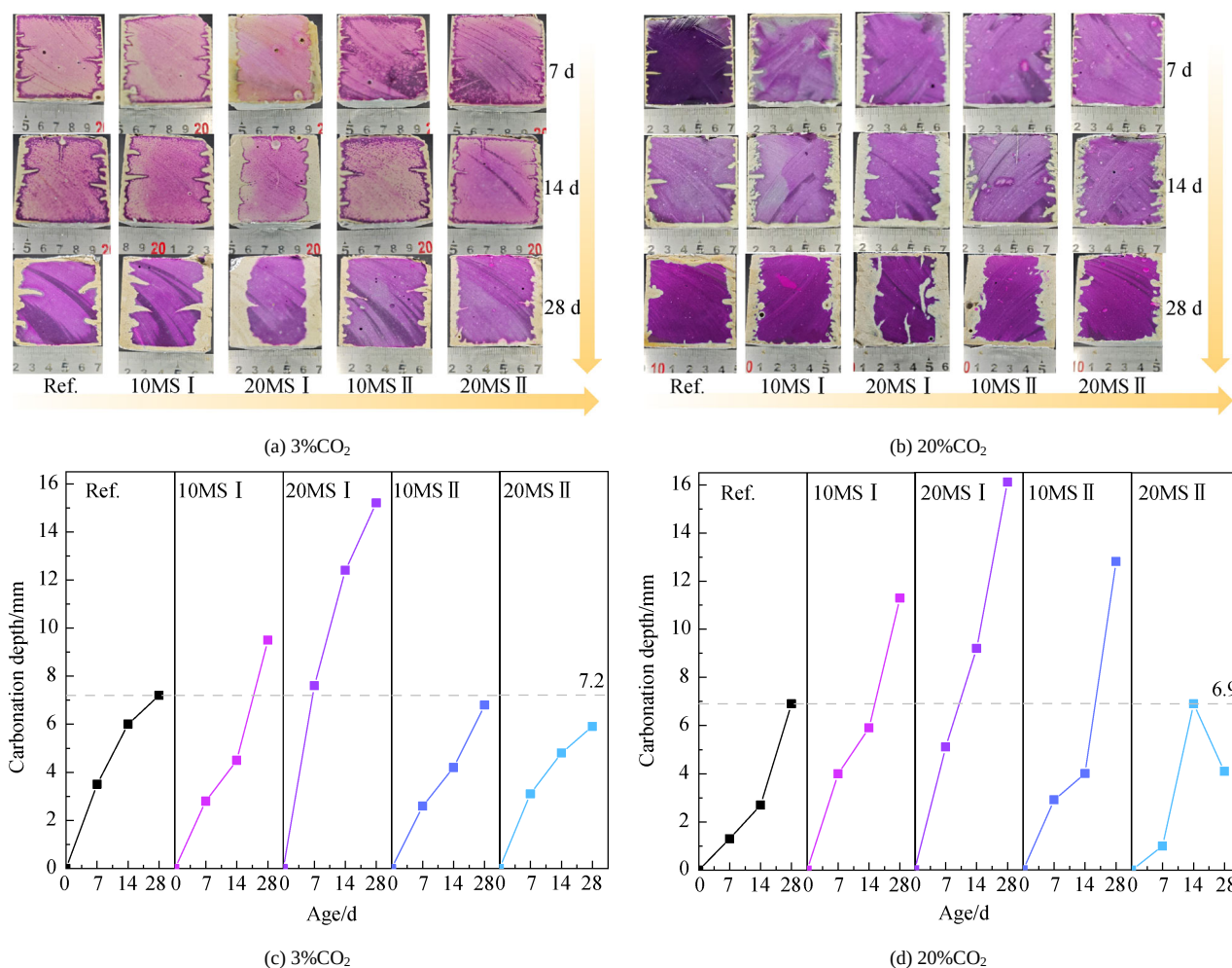
图6 不同 CO₂ 浓度下 SSC 的碳化剖面和碳化深度

Fig. 6 Carbonation profiles and carbonation depth of SSC samples at different carbonation concentrations

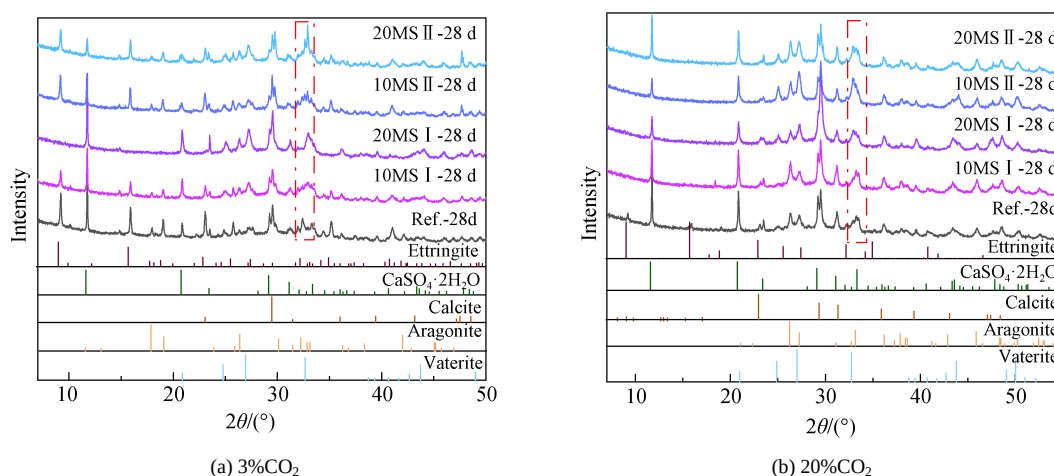


图7 SSC 碳化 28d 的 X 射线衍射谱

Fig. 7 XRD patterns of SSC pastes at 28d carbonation

图8为碳化28d碳化区域样品的热重结果,通常认为一些结晶度较差的CaCO₃的失重范围在400~650℃之间^[15, 20],而文石和球霏石的失重温度在650~680℃之间,680~800℃的失重则源于方解

石的分解^[21-24]。整体来说,在低温区(50~200℃)CO₂的侵入会大幅降低SSC中水化产物的峰而增强石膏的峰,而高温区(450~800℃)碳酸钙的含量实验组均比对照组增加。具体而言,掺入20%MS II的实验组,

其水化产物(钙矾石和 C-A-S-H)的含量与对照组基本持平甚至略高,表明 MS II 对 SSC 起到了良好的保护作用。而掺入 20%MS I 的实验组,在所测试的 CO_2 浓度下,其由水化产物分解导致的失重率都是最低的。分析认为:首先,MS I 的掺入延缓了 SSC 的反应速率,降低了 SSC 水化产物的生成量,导致 28 d 时强度较低,从而不能够形成相对密实的结构抵抗 CO_2 侵蚀;而 MSII 中 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的占比约为 MS I 的 3 倍,且其碳化活性高于 SSC 中的水化产物,这确保其在碳化阶段中可以与 CO_2 反应而减少水化产物的碳化分解^[25],这与图 6 中观察到的其更低的碳化深度是一致的。并且掺入 MS II 对 SSC 的水化过程几乎没有产生任何负面影响,水化 28 d 时抗压

强度更高,因此抵御 CO_2 的侵蚀能力也更强。

其次,碳化产物的变化也反映了这一现象。实验结果表明,与对照组相比,掺入 20%MS I 和 MS II 的实验组在 3%和 20% CO_2 浓度的环境中均生成了大量的碳酸钙。结合碳化深度的变化分析,镁渣中 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 自身发生碳化,这部分碳化生成的碳酸钙对于基体的强度发展起到促进作用,且掺入 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 比例更高的 MS II 的实验组碳化深度小,这表明其有效地阻止了 CO_2 的侵蚀。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 占比较高的 MS I 劣化了 SSC 基体的致密性,导致 CO_2 更容易侵入 SSC 内部,虽然生成了更多的碳酸钙,但对于碳化后结构的完整以及强度的发展产生了不利影响。

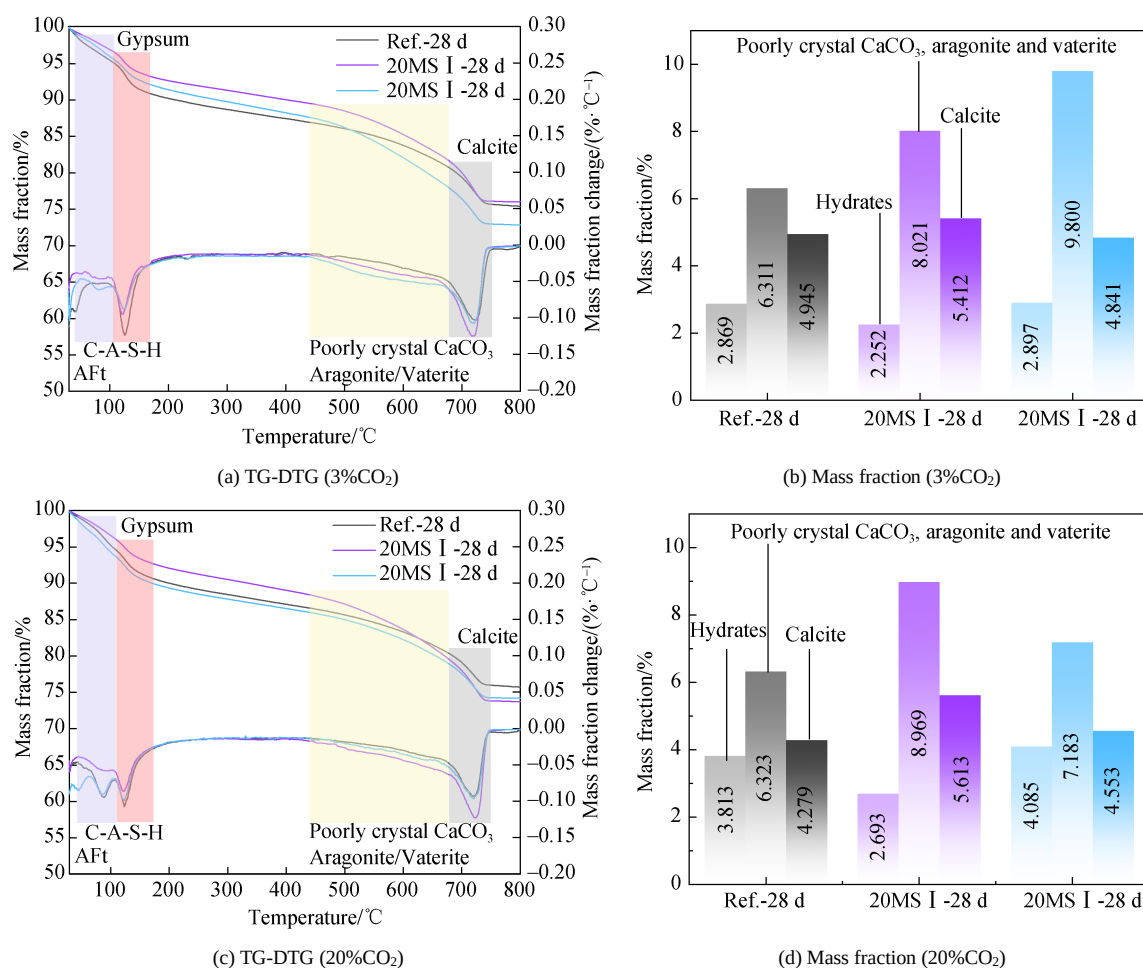


图 8 SSC 硬化浆体的 TG-DTG 曲线和质量损失
Fig. 8 TG-DTG curves and mass loss or content of SSC hardened pastes

2.5 碳化后样品的抗压强度和微观形貌

不同 CO_2 浓度下 SSC 的抗压强度随时间变化规律如图 9 所示。对照不同 CO_2 浓度下碳化后抗压强度发展变化可知,碳化后整体强度呈现出增强的趋势,其中掺入 MS I 的实验组在 3% CO_2 浓度下体系

强度增强不明显,在 20% CO_2 浓度下强度表现出明显增加;掺入 MS II 的实验组在 3% CO_2 和 20% CO_2 浓度下体系强度均表现出明显增强。结合碳化深度结果分析,掺入 MS I 后体系水化过程被抑制,碳化阶段 CO_2 更容易侵入基体,导致碳化深度变大,

硬化浆体碳化强度发展较缓慢；掺入 MS II 后没有抑制体系水化过程，碳化深度较小，抵抗 CO_2 侵蚀

的能力更强，保留更多水化产物的同时对强度表现出碳化增强的效果。

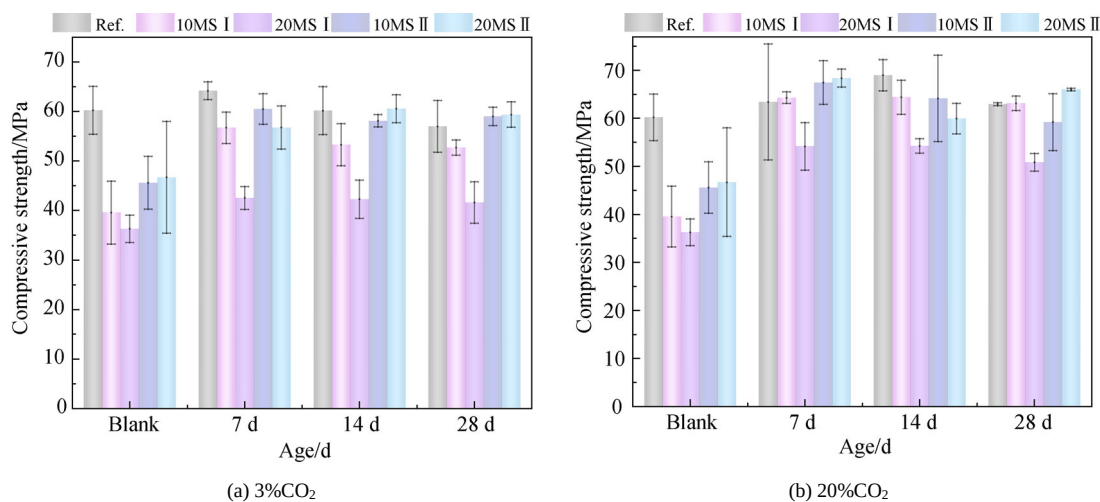


图 9 碳化阶段 SSC 的抗压强度

Fig. 9 Compressive strength of SSC pastes at different carbonation ages

图 10 和图 11 分别为水化 28 d 和碳化 28 d (3% CO_2)的 SEM 照片。图 10a 中短棒状的钙矾石晶体和 C-A-S-H 凝胶嵌入孔隙中生长，填充基体形成牢固密实的微观结构；图 10b 中只观察到了零星的 C-A-S-H 凝胶，并且颗粒与基体明显分离，未能形成完整的基体；图 10c 表现出与对照组相近的微观结构，颗粒表面和孔隙中也存在钙矾石和 C-A-S-H 凝胶填充，但其直径与含量稍低于对照组，且这些晶体主要分布于颗粒表面和孔隙而非嵌入基体，且水化产物并不像对照组那样分布均匀，团簇和多孔结构仍然存在。这可能与活性原料矿渣被惰性原料镁渣部分取代有关，导致长期养护过程中强度发展较差。

图 11a 观察到与碳化前充满不同水化产物的微观形貌，碳化后对照组中原本钙矾石和 C-A-S-H 凝

胶的位置处表面逐渐被 CaCO_3 和石膏覆盖，这表明一些水化产物在碳化过程中被分解为相应的产物，分解的钙矾石以及生成的石膏可能在微米级的范围内造成孔隙出现^[7]，生成尺寸更小的 CaCO_3 有助于填充部分孔隙，并且从形貌上看应该属于文石。这在碳化前期的样品中，可以形成更致密的结构。从图 11c 中发现小尺寸 CaCO_3 出现的同时还有少量相对完整的钙矾石晶体，整体上表现出相对完整的结构，碳化后强度增强更明显。而图 11b 中未观察到钙矾石等水化产物的存在，石膏、 CaCO_3 和周围基体以一种松散的方式结合。这种疏松多孔的微观结构更容易遭受 CO_2 侵蚀，在碳化过程中会增加碳化深度，因此掺入 MSI 的样品碳化深度较大，且在碳化部位样品中未观察到水化产物存在，碳化强度发展较缓慢。

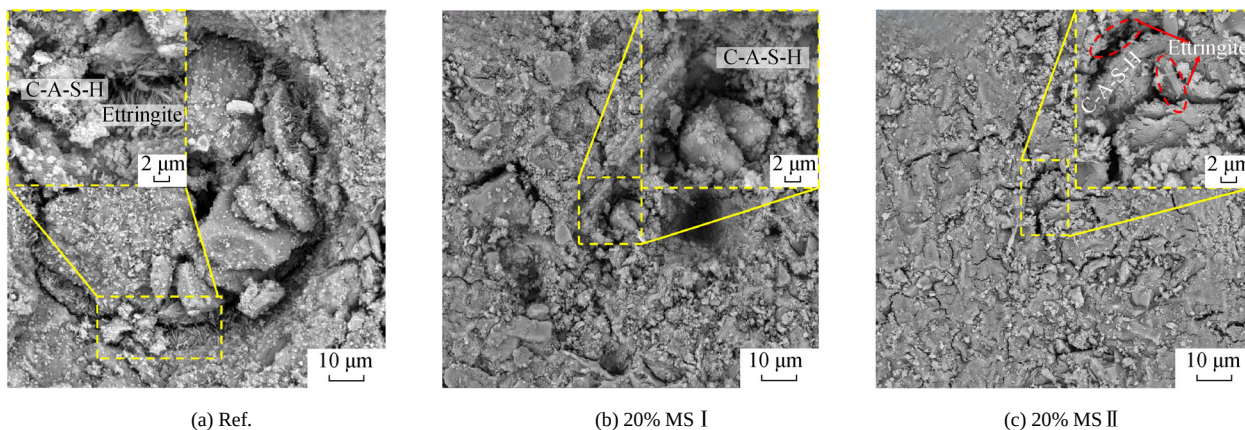


图 10 SSC 水化 28 d 的 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of SSC hardened pastes at 28 d before carbonation

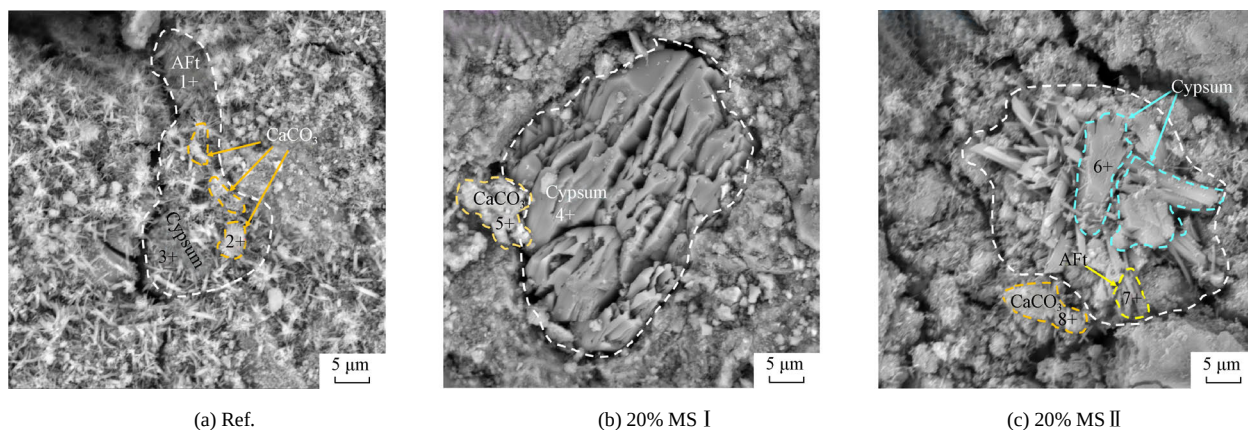


图 11 SSC 碳化 28 d 的 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of SSC hardened pastes at 28 d after carbonation

3 结论

1) 不同类型镁渣对 SSC 的凝结时间、反应速率和产物数量的影响不同, β - C_2S 占比更高且含有少量 $Ca(OH)_2$ 的 MS I 延长了 SSC 的凝结时间并推迟了反应热主峰的出现时间, 而富含 γ - C_2S 的 MS II 并不影响 SSC 的反应速率。此外, XRD 和 TG 结果表明, 相比 MS II, MS I 的掺入阻碍了石膏的溶解并降低了水化产物的生成量, 抗压强度明显降低。

2) 在不同 CO_2 浓度的碳化环境下, 2 种镁渣中硅酸钙自身的碳化均不同程度提升了掺镁渣 SSC 碳化后的抗压强度。与对照组相比, 掺入 MS I 的 SSC 碳化 28 d 后, 其碳化深度最高可达对照组 2 倍 (16.3 mm), 且碳化后水化产物含量低于对照组。而富含 γ - C_2S 的 MS II 在碳化过程中表现出对 SSC 较好的保护效果, 碳化 28 d 后, 其碳化深度仅为 6 mm、约比对照组降低 20%, 且碳化后水化产物含量于对照组持平, 碳化后强度明显增加。

3) 就碳化后 SSC 的抗压强度而言, 使用含不同类型硅酸钙镁渣可不同程度提升掺镁渣 SSC 的抗碳化性能。但相比含水硬性较低的 γ - C_2S 的 MS II, 含具有水硬性 β - C_2S 的 MS I, 降低了 SSC 的反应速率, 碳化前的 SEM 中仅观察到具有少量 C-A-S-H 凝胶的松散结构。而 MS II 中含有更高比例的低水化活性和高碳化活性的 γ - C_2S , 几乎不会影响 SSC 的反应速率, 这确保了掺加 MS II 的 SSC 在碳化环境中表现出了良好的抗碳化性能, 碳化后基体强度明显增加, 且微观形貌更加密实。

参考文献:

[1] WU Q Y, XUE Q Z, YU Z Q. Research status of super sulfate cement[J].

J Clean Prod, 2021, 294: 126228.

- [2] PINTO S R, ANGULSKI DA LUZ C, MUNHOZ G S, et al. Resistance of phosphogypsum-based supersulfated cement to carbonation and chloride ingress[J]. Constr Build Mater, 2020, 263: 120640.
- [3] CHEN B, HORGNIES M, HUET B, et al. Comparative kinetics study on carbonation of ettringite and meta-ettringite based materials[J]. Cem Concr Res, 2020, 137: 106209.
- [4] 宋中旭, 王洋, 陈衡, 等. 活性炭及其碱改性对超硫酸盐水泥抗碳化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(2): 406–415.
SONG Zhongxu, WANG Yang, CHEN Heng, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(2): 406–415.
- [5] YODMALAI D, SAHAMITMONGKOL R, TANGTERMSIRIKUL S, et al. Carbonation resistance of concrete with crystalline material coating[J]. Mag Concr Res, 2011, 63(8): 573–582.
- [6] SHI C, HE T S, ZHANG G, et al. Effects of superplasticizers on carbonation resistance of concrete[J]. Constr Build Mater, 2016, 108: 48–55.
- [7] WANG J X, LI X, SUN R, et al. Early-age carbonation mitigation of SSC by C_xS minerals: Mechanism and Performances[J]. Constr Build Mater, 2024, 430: 136391.
- [8] XIE G, SUO Y L, LIU L, et al. Mechanical grinding activation of modified magnesium slag and its use as backfilling cementitious material[J]. Case Stud Constr Mater, 2023, 18: e01778.
- [9] TIAN Y, WANG L P, YANG B, et al. Comparative evaluation of energy and resource consumption for vacuum carbothermal reduction and Pidgeon process used in magnesium production[J]. J Magnes Alloys, 2022, 10(3): 697–706.
- [10] LI X L, ZHANG T A, LIU Y, et al. Relative vacuum reduction innovative processes applied in primary magnesium production: Comprehensive analysis of thermodynamics, resource, energy flow, and carbon emission[J]. J Magnes Alloys, 2024, 6: 1–15.
- [11] MO L W, HAO Y Y, LIU Y P, et al. Preparation of calcium carbonate binders via CO_2 activation of magnesium slag[J]. Cem Concr Res, 2019, 121: 81–90.
- [12] ZHANG C, LIU S H, TANG P, et al. Enhancing the hardening properties and microstructure of magnesium slag blocks by carbonation-hydration sequential curing[J]. J Build Eng, 2023, 76: 107414.
- [13] 刘松辉, 张程, 管学茂. CO_2 协同镁渣基固废制备纤维板及其性能与微结构[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(9): 2166–2178.

- LIU Songhui, ZHANG Cheng, GUAN Xuemao. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(9): 2166–2178.
- [14] WANG J X, SUN R, WANG D M, et al. Performances enhancing of supersulfated cement (SSC) using waste alkaline activators: Red mud and carbide slag[J]. Constr Build Mater, 2024, 449: 138456.
- [15] WANG D, FANG Y F, ZHANG Y Y, et al. Changes in mineral composition, growth of calcite crystal, and promotion of physico-chemical properties induced by carbonation of β -C₂S[J]. J CO₂ Util, 2019, 34: 149–162.
- [16] PENG Z C, ZHOU Y, WANG J W, et al. The impediment and promotion effects and mechanisms of lactates on the hydration of supersulfated cements—Aiming at a performance enhancement[J]. J Clean Prod, 2022, 341: 130751.
- [17] 王露, 涂拥军, 高富豪, 等. 改性磷石膏对超硫酸盐水泥水化特性的影响[J]. 材料导报, 2024, 38(14): 142–147.
- WANG Lu, TU Yongjun, GAO Fuhao, et al. Mater Rep, 2024, 38(14): 142–147.
- [18] ZHANG Z Q, ZHENG K R, CHEN L, et al. Review on accelerated carbonation of calcium-bearing minerals: Carbonation behaviors, reaction kinetics, and carbonation efficiency improvement[J]. J Build Eng, 2024, 86: 108826.
- [19] CHEN T F, XU P J, GAO X J, et al. New sights in early carbonation of calcium silicates: Performance, mechanism and nanostructure[J]. Constr Build Mater, 2022, 314: 125622.
- [20] JIANG T, CUI K, CHANG J. Development of low-carbon cement: Carbonation of compounded C₂S by β -C₂S and γ -C₂S[J]. Cem Concr Compos, 2023, 139: 105071.
- [21] 赖创林, 刘乐平, 刘剑辉, 等. 碳化养护水泥基材料的抗碳酸水溶液腐蚀性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(11): 2890–2904.
- LAI Chuanglin, LIU Leping, LIU Jianhui, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(11): 2890–2904.
- [22] ZHANG K, YIO M, WONG H, et al. Development of more accurate methods for determining carbonation depth in cement-based materials[J]. Cem Concr Res, 2024, 175: 107358.
- [23] QIN Q L, SU B Y, MA Z H, et al. Damage characterization of carbonated cement pastes with a gradient structure[J]. Cem Concr Compos, 2025, 157: 105901.
- [24] YIN K S, SHEN P L, ZHANG L M, et al. Carbonized seawater cement slurries for offshore deep cement mixing: Carbonation mechanism, strength enhancement and microstructure evolution[J]. Cem Concr Compos, 2024, 154: 105788.
- [25] SHAO C H, XU Z Y, LIU Z, et al. Effect of hydration degrees on the accelerated carbonization (3%CO₂) behavior of natural hydraulic lime[J]. Constr Build Mater, 2024, 438: 137297.

作者贡献声明:

李 想: 写作—原稿、调查、形式分析、数据整理、概念化
 王栋民: 全文把控、提供项目、资金支持
 王吉祥: 写作—审阅和编辑、验证、方法论、概念化
 段开瑞: 进行调研
 房奎圳: 形式分析

Effects of Magnesium Slag on Hydration and Carbonization Resistance of Supersulfate Cement

LI Xiang¹, WANG Dongmin¹, WANG Jixiang¹, DUAN Kairui¹, FANG Kuizhen²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China;

2. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction The low alkalinity makes super-sulfate cement (SSC) vulnerable to being carbonated by CO₂. In this paper, we investigated two magnesium slags, *i.e.*, MSI (the proportion of β -C₂S is higher) and MSII (the proportion of γ -C₂S is higher), and analyzed the impact of CO₂ concentration (*i.e.*, 3% and 20%, in volume) on the SSC from the perspectives of hydration and carbonation. The results show that the addition of MSI (with the higher proportion of β -C₂S) to SSC has a negative impact on the hydration and carbonation resistance due to β -C₂S with a stronger hydration activity, suppressing the hydration of SSC itself and lowering the hydration degree of SSC, reducing the amount of hydrates and further deteriorating the strength and structure development of SSC. The addition of MSII (with the higher proportion of γ -C₂S) has the hydration reaction, and maintains the relative content of hydrates after carbonation and compressive strength increase. This is due to the fact that γ -C₂S significantly enhances the carbonization resistance of SSC.

Methods The binder consisted of blast furnace slag (BFS), desulfurization gypsum (DGP), red mud (RM), magnesium slag (MSI (with the higher proportion of β -C₂S) and MSII (with the higher proportion of γ -C₂S), and calcium hydroxide. The BFS substitution levels (*i.e.*, 10% and 20%) by MSI and MSII magnesium slag were investigated. The mineral compositions of used magnesium slags were analyzed by X-ray diffraction (XRD). The prepared pastes were cast in the cubic molds with dimensions of 40 mm × 40 mm × 40 mm. After de-molding, the hardened samples were sealed and cured at 25 °C. After being cured for 28 d, the carbonation test was conducted at different CO₂ concentrations (*i.e.*, 3% and 20%) and a relative humidity of 70%. At the carbonation age of 7, 14 d, and 28 d, the compressive strength, phase composition, and carbonation depth of SCC with and without carbonation were determined by strength test, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and phenolphthalein color test. The microscopic morphologies of SSC before and after carbonation were also analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Besides, the early-hydration performance of fresh SSC pastes with MSI and MSII was evaluated *via* setting time and isothermal calorimetry tests.

Results and discussion In the hydration stage, the MSI significantly inhibits the hydration rate of SSC. The MSI adversely affects the setting time and delays the reaction of SSC. This is because β -C₂S can inhibit the hydration of BFS and reduce the hydration degree of SSC, leading to reduced compressive strength, amounts of hydrates (*i.e.*, ettringite and Calcium aluminum silicate hydrates), and increased carbonation depth after carbonation. The porous and loose microstructures *via* the SEM images also validate an adverse effect due to the MSI (with the higher proportion of β -C₂S). Also, the addition of MSII does not disrupt the hydration process of SSC and ensure the integrity of hydration phase matrix structure. Meanwhile, a high carbonization activity allows it to react with CO₂ to generate more CaCO₃ and a dense matrix structure, which enhances the carbonation resistance and compressive strength of SSC.

Conclusions Different types of magnesium slag had different effects on the setting time, reaction rate, and amounts of SSC hydrates. Specifically, the MSI with a higher proportion of β -C₂S and a small amount of Ca(OH)₂ could extend the setting time of SSC, decelerate the hydration rate of the matrix, and markedly reduce the quantity of hydrates. In contrast, the MSII with a high γ -C₂S proportion had a negligible impact on the hydration process of SSC. Furthermore, the XRD patterns and TG results indicated that compared with MSII, the incorporation of MSI hindered the dissolution of gypsum and reduced the generation amount of hydration products, thus decreasing the compressive strength.

Under carbonation environments of different concentrations, the carbonation of calcium silicate in both types of magnesium slags enhanced the compressive strength of magnesium-doped slag SSC after carbonation to different extents. Compared with the control group, after 28-d carbonation, SSC doped with MSI exhibited a carbonation depth, which was nearly twice greater than that of the control group (16.3 mm), while the content of hydration products post-carbonation was lower than that of the control group. Conversely, MSII, which was abundant in γ -C₂S, demonstrated a superior protective effect on SSC during the carbonation process. After 28-d carbonation, the carbonation depth was only 6 mm, approximately 20% less than that of the control group. In addition, the content of hydration products post-carbonation remained consistent with the control group, and the strength after carbonation increased significantly.

For the compressive strength of carbonated SSC, the incorporation of slag containing various types of calcium and magnesium silicates could enhance the anti-carbonation performance of magnesium-doped slag SSC to different extents. However, compared to the MSII containing γ -C₂S with a lower hydration activity and the MSI with β -C₂S with a higher hydration activity, the reaction rate of SSC could be reduced. Before the carbonation, only a loose structure with a limited amount of C-A-S-H gel appeared. Conversely, the MSII exhibited a higher proportion of γ -C₂S, which could have a low hydration activity and a high carbonation reactivity. This characteristic minimally affected the reaction rate of SSC, thereby ensuring that SSC doped with the MSII demonstrated an excellent anti-carbonation performance in a carbonation environment. After the carbonation, there was a significant increase in matrix strength, and the microstructure became notably denser.

Keywords dicalcium silicate; magnesium slag; supersulfated cement; hydration; carbonation resistance