

活性氧化镁对碱激发矿渣水泥的水化和微观结构演变的影响

徐艳娟^{1,3,4}, 李水生², 张 健^{1,3,4}, MUHAMMAD Talha Ghafoor^{1,3,4}, 胡 翔^{1,2,3}, 史才军^{1,3,4}

(1. 湖南大学, 绿色先进土木工程材料及应用技术湖南省重点实验室, 长沙 410082; 2. 中国建筑第五工程局有限公司, 长沙 410004; 3. 湖南大学, 湖南省绿色与先进土木工程材料国际创新合作中心, 长沙 410082; 4. 湖南大学, 建筑安全与节能教育部重点实验室, 长沙 410082)

摘 要: 碱激发矿渣(AAS)材料因凝结硬化速度快、体积收缩大及易开裂等固有缺陷, 严重制约了其工程应用。采用活性氧化镁(MgO)作为改性剂, 系统研究了其对 AAS 的水化、硬化过程及微观结构的调控机制。结果表明: MgO 通过吸收体系自由水显著降低新拌浆体流动度。其初始水化产物 $Mg(OH)_2$ 在高碱度环境下溶解度极低, 可在矿渣颗粒表面形成钝化膜, 有效延缓矿渣溶解, 从而延长凝结时间。随着水化反应进行, 体系 pH 值降低促使 $Mg(OH)_2$ 溶解度升高, 解离产生的 Mg^{2+} 和 OH^- 呈现协同效应: 一方面通过提高液相碱度加速矿渣溶解; 另一方面与溶出的 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[Al(OH)_4]^-$ 反应, 生成二次水化产物 M-S-H 凝胶和镁铝水滑石(Ht), 显著提升早期抗压强度。其中, 当高活性 MgO 掺量为 8% 时, 8 h 强度增幅最大, 达 38.82%。然而, 过量 Mg^{2+} 会与 Ca^{2+} 竞争消耗 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[Al(OH)_4]^-$, 不仅抑制 C-(A)-S-H 凝胶的结晶生长, 还降低其铝含量, 导致凝胶结构疏松化, 致使后期强度发展受限。基于 Krstulovic-Dabic 水化动力学模型分析发现, MgO 掺入使晶体成核与生长(NG)阶段反应速率提升, 但扩散控制(D)阶段反应速率因产物层覆盖效应而降低。值得注意的是, 尽管反应动力学参数发生变化, 体系总水化热仍随 MgO 活性及掺量呈正相关, 这与含镁产物($Mg(OH)_2$ 、Ht、M-S-H 凝胶等)的持续生成密切相关。本研究为优化 AAS 的凝结时间, 平衡早期强度与长期强度发展提供了理论依据。

关键词: 碱激发矿渣; 活性氧化镁; 水化动力学; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)11-3136-22

网络出版时间: 2025-10-10



碱激发矿渣(AAS)是一种以高炉矿渣为前驱体, 利用碱性激发剂的活化作用发生溶解、缩聚和固化反应而制备的胶凝材料^[1-2]。其水化产物主要包括 C-(A)-S-H 凝胶、N-A-S-H 凝胶和其他次生相^[3]。与传统水泥基材料相比, AAS 具有早期强度高^[4]、耐化学侵蚀^[5]、绿色低碳^[6]等特性, 在绿色建材、地下工程和严苛环境工程等领域展现了巨大潜力^[7]。但是, AAS 在实际应用中仍面临原料成分波动大^[8]、凝结硬化快^[3]、易收缩开裂^[9]和易碳化、粉化^[10-11]等问题, 制约其大规模推广应用。MgO 水化生成 $Mg(OH)_2$, 固相体积增加约 118%, 能够有效补偿水泥水化造成的体积收缩^[12-13]。近年来, 大量学者研究了 MgO 对碱激发材料收缩特性的影响, 试图利用 MgO 解决碱激发材料易收缩开裂的痼疾^[2, 14-15]。

矿渣中天然存在的 MgO 通常为活性较低的死

烧 MgO, 含量(质量分数)在 7%~14 % 之间^[16]。Haha 等^[17]研究了矿渣中 MgO 含量对硅酸钠激发 AAS 水化产物的影响。结果表明, MgO 含量越高, 水化产物中类水滑石相($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, Ht)占比越高。Walkley 等^[18]研究了 MgO 对 AAS 水化产物的化学组成和纳米结构的影响。结果表明, MgO 调控了 Ht 和 AFm 相的生成, 进而改变了 C-(N)-A-S-H 凝胶的化学结构。在氧化钙(CaO)含量充足的情况下, MgO 含量的增加促进了 Ht 的生成, 降低了自由铝的含量, 导致低铝 C-(A)-S-H 凝胶和氢氧化钙($Ca(OH)_2$)的生成。

活性 MgO(煅烧温度低于 1000 °C)常被用于改善 AAS 的收缩特性^[19-22]。Jin 等^[20-21]研究了不同活性 MgO 对 AAS 水化及收缩的影响。研究表明, 在氢氧化钠和水玻璃激发 AAS 体系中, 高活性 MgO

收稿日期: 2025-03-04。 修订日期: 2025-03-18。

基金项目: 国家自然科学基金(52278257); 中国建筑土木工程材料重点实验室开放基金(CECEC-PT-002)。

第一作者: 徐艳娟(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 史才军(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-03-04. Revised date: 2025-03-18.

First author: XU Yanjuan (1999—), female, Master candidate.

E-mail: 2547836088@qq.com

Correspondent author: SHI Caijun (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cshi@hnu.edu.cn

(柠檬酸活性值: 10.4s)显著促进了矿渣的水化, 而中等活性 MgO(柠檬酸活性值: 100.4 s)对水化速率几乎没有影响。在空气养护(相对湿度 50%)条件下, 高活性 MgO 促进了大孔向中孔的转变, 从而降低干燥收缩; 而中等活性 MgO 虽未能有效减少收缩, 但随着养护时间的延长, 初始裂缝逐渐被水化产物填充和愈合。He 等^[23]研究了活性 MgO(柠檬酸活性值: 120 s)对不同激发剂(氢氧化钠、水玻璃、碳酸钠和硫酸钠)激发 AAS 的水化过程及微观结构的影响。结果表明, MgO 的加入降低了 AAS 浆体的流动性和凝结时间。随着 MgO 掺量从 0 增加至 10%, 氢氧化钠激发 AAS 的抗压强度逐渐降低, 而水玻璃、碳酸钠和硫酸钠激发 AAS 的抗压强度则呈现先增加后降低的趋势。此外, MgO 促进了 Ht 和 C-(A)-S-H 凝胶的生成, 使微观结构更加致密。然而, 当 MgO 掺量超过 6%时, 基体可能因膨胀而产生开裂, 进而影响其力学性能的发展。

上述研究结果表明, MgO 在 AAS 体系中展现出多重调控作用: 一方面, 通过促进 Ht 的生成有效填充孔隙结构^[24], 显著提升基体致密度, 进而改善材料的机械性能与长期耐久性^[25-26]; 另一方面, 通过延缓 C-S-H 凝胶的快速结晶过程^[27], 有效减少体系早期收缩^[21], 从而提升 AAS 的体积稳定性。然而, 现有研究大多局限于单一维度分析, 如固定活性、单一掺量和特定龄期对某一性能指标的影响, 缺乏对多因素间耦合效应、微观结构演变与宏观性能发展的系统研究。因此, 采用氢氧化钠及水玻璃作为激发剂, 通过流动度、凝结时间、抗压强度等指标, 系统评估 MgO 活性及掺量对 AAS 关键性能的影响。同时, 结合水化热、XRD、TG、FTIR、SEM 等多种表征手段, 从多角度深入探讨 MgO 对 AAS 水化特性、组成演变及微观结构的调控机制, 揭示 MgO 在 AAS 水化全过程中的作用机理, 为 MgO 改性 AAS 的推广应用提供理论支撑。

1 实验

1.1 原材料

所用前驱体为矿渣(Slag), 比表面积 426 m²/kg。激发剂为液体水玻璃, 初始模数 3.3, 固含量 35.5%, 通过氢氧化钠和去离子水将模数调配至 1.5。添加剂为活性 MgO, 根据 YB/T 4019—2020《轻烧氧化镁化学活性测定方法》测定其反应活性, 分别为高活性 HR-MgO(20 s 左右)和中活性 MR-MgO(70~90 s)。砂为 ISO 标准砂。表 1 为 Slag 和活性 MgO 的化学

组成。图 1 为 Slag 和活性 MgO 的 XRD 谱, 可以看出: Slag 在 $2\theta \approx 25^\circ \sim 35^\circ$ 之间存在 1 个宽弥散峰, 代表矿渣中类似钙铝黄长石的无定形相; HR-MgO 主要包含方镁石的特征峰和微弱的水镁石特征峰, 表明 HR-MgO 在空气中轻微水化; MR-MgO 在方镁石特征峰外, 还包含镁橄榄石、方解石、沸石的特征峰。图 2 展示了 Slag 和活性 MgO 的 SEM 照片。可以看出, 矿渣颗粒呈不规则碎石状, 尺寸范围从几微米至几十微米不等, 边缘清晰且无固定解理面。相比之下, 活性 MgO 颗粒形态较为均匀, 放大观察可见其由纳米级球形颗粒团聚而成。其中, MR-MgO 颗粒尺寸分布在几微米至几十微米之间, 并伴有少量矿物杂质; HR-MgO 颗粒尺寸则在几微米至十几微米, 并可观察到部分板状 Mg(OH)₂ 晶体的存在。

表 1 矿渣和活性 MgO 的化学组成
Table 1 Chemical compositions of slag and active MgO

Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O	LOI
Slag	38.97	29.53	12.60	6.93	2.58	0.77	0.48	0.39	0.38	2.16
HR-MgO	2.01	1.93	0.82	94.15	0.49					
MR-MgO	1.61	9.19	0.78	85.65	0.07	0.05				2.63

w is mass fraction.

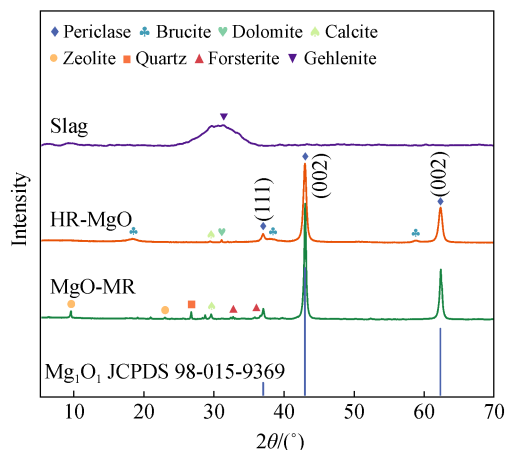


图 1 矿渣和活性 MgO 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of slag and active MgO

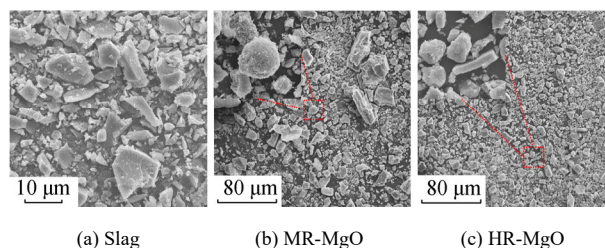


图 2 矿渣和活性 MgO 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of slag and active MgO

1.2 样品制备

1.2.1 胶凝材料组成设计

AAS 的胶凝材料组成设计如表 2 所示, 激发剂碱度(Na_2O 占矿渣的质

量百分数)为 6%, 模数($M_s=\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)为 1.5, 水固比(实际用水量包括激发剂所含水及拌合水)为 0.4, MgO 掺量占矿渣的质量百分数: 0%、4%、8%、12%。

表 2 AAS 的胶凝材料组成设计
Table 2 Composition design of cementitious materials in AAS

Samples No.	Mass/g				Alkali content/%	Modulus	Water to solid ratio
	Slag	HR-MgO	MR-MgO	Water			
C	100	0	0	40	6	1.5	0.4
MR-4	100	0	4	40	6	1.5	0.4
MR-8	100	0	8	40	6	1.5	0.4
MR-12	100	0	12	40	6	1.5	0.4
HR-4	100	4	0	40	6	1.5	0.4
HR-8	100	8	0	40	6	1.5	0.4
HR-12	100	12	0	40	6	1.5	0.4

1.2.2 砂浆试样的制备 按照表 2 所示的胶凝材料组成, 以 1 : 2 的胶砂比制备 AAS 砂浆试样。试样在室温条件下成型, 静置 6 h 后脱模, 并在温度 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $\geq 95\%$ 的环境中覆膜养护至规定龄期, 进行抗压强度测试。

1.2.3 净浆试样的制备 按照表 2 所示的胶凝材料组成制备 AAS 净浆试样。试样在室温条件下成型, 静置 6 h 后脱模, 并在温度 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $\geq 95\%$ 的环境中覆膜养护至规定龄期。随后, 将试样破碎后置于异丙醇中浸泡 3 d 以终止水化, 接着转移至 40°C 真空干燥箱中干燥 48 h。

1.3 方法

1.3.1 流动度、标准稠度用水量及凝结时间 AAS 砂浆的流动度测试按照 GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》进行, 试验采用标准跳桌法, 将拌制均匀的砂浆倒入截锥形试模内, 刮平表面后移除试模, 在 25 次跳动后测量砂浆摊铺直径, 以评估其流动性。AAS 净浆的标准稠度用水量及凝结时间测试依据 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行。首先, 通过维卡仪测定标准稠度用水量, 使试针沉入净浆 $(6\pm 1)\text{mm}$ 确定合适的水灰比。接着, 以标准稠度浆体测量凝结时间, 采用标准维卡针法, 记录初凝和终凝时刻。所有试验均在温度 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $\geq 90\%$ 的标准环境下进行。

1.3.2 水化热 使用 TAM Air 等量热仪监测 AAS 的水化放热行为。按照表 2 所示 AAS 的胶凝材料组成设计, 制备试样并配置参比水。测试前, 先利用参比水对量热仪进行校准, 并在空载状态下记录 30 min 基线热流, 以确保系统稳定。测试过程

中, 温度恒定为 $(20\pm 0.1)^\circ\text{C}$, 仪器以 20 s 间隔连续采集 72 h 热流数据。

1.3.3 抗压强度 AAS 砂浆抗压强度待测试样品的尺寸为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 40\text{ mm}$, 在标准养护条件[温度 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度 $\geq 95\%$]下养护至规定龄期。测试前, 擦干试样表面, 确保加载面平整。试验过程中, 采用压力机进行轴向加载, 加荷速率控制在 $(2400\pm 200)\text{ N/s}$, 直至试样破坏, 记录最大破坏载荷, 并计算抗压强度。每组试验取 6 个试样, 计算平均值作为最终结果。

1.3.4 综合热分析(TG/DTG) 取出大约 10 g 样品, 置于真空干燥 1 h 后, 再放入真空干燥箱 40°C 干燥 48 h, 冷却研磨至粉末状, 过直径为 $75\text{ }\mu\text{m}$ 的方孔筛备用。采用的同步热分析仪为 Netzsch STA-409C 型。热分析的实验升温区间为 $20\sim 1000^\circ\text{C}$, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 保护气体为氮气。

1.3.5 X 射线衍射分析(XRD) 粉末样品的准备过程与热重实验一致。采用日本理学 X 射线衍射仪, 使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射进行测试。实验参数设置为管电压 30 kV, 管电流 10 mA, 扫描范围 $(2\theta) 5^\circ\sim 70^\circ$, 步长 0.02° , 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。数据采集后, 利用 Highscore 软件进行衍射峰的识别和相分析, 并与 ICDD PDF 数据库进行匹配, 以确定样品的物相组成。

1.3.6 傅里叶变换红外光谱分析(FTIR) 采用溴化钾压片法制备试样, 称量 1 mg 试样粉末并与 100 mg 溴化钾均匀混合。红外分析由 Thermo Scientific IS10 进行, 扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 2 cm^{-1} , 累积扫描 64 次。

1.3.7 扫描电子显微镜(SEM) 使用 FEI

QUANTA 200 环境扫描电子显微镜(SEM)观察试样表面微观形貌,并结合能量色散 X 射线光谱(EDS)进行元素分析。

2 结果

2.1 流动度、标准稠度用水量及凝结时间

MgO 活性及掺量对 AAS 砂浆流动度的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出:未掺 MgO 时 AAS 的流动度达到 295 mm;当 MR-MgO 掺量由 4% 增加至 12% 时, AAS 的流动度由 261 mm 逐渐降低至 240 mm;当 HR-MgO 掺量由 4% 增加至 12% 时, AAS 的流动度由 250 mm 逐渐降低至 205 mm。上述结果表明, MgO 能够降低 AAS 的流动度,掺量越高,流动度损失越大;且高活性 MgO 对流动度的降低效果高于中等活性 MgO。这是由于 MgO 的粒径较小,因此具有较高的比表面积,在搅拌过程中吸附更多自由水,降低了浆体流动度^[4, 22]。此外, MgO 在水化过程中能够消耗部分自由水, MgO 活性越大,消耗的水量越多,对流动性的影响更加明显^[23]。

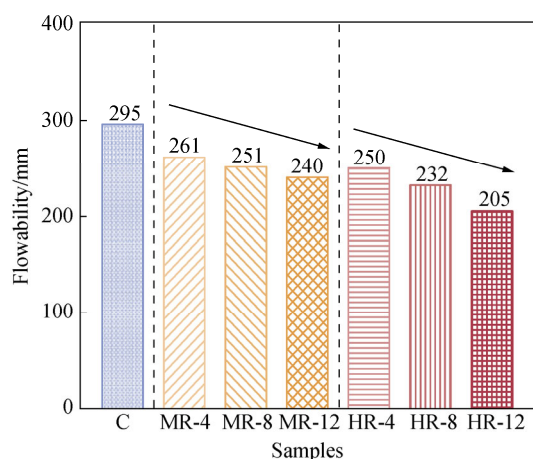


图 3 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的流动度

Fig. 3 Flowability of AAS with different MgO activities and contents

图 4 为不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的标准稠度用水量及凝结时间。可以看出,未掺 MgO 时 AAS 的标准稠度用水量最低,为 26%。随着 MgO 掺量的增加, AAS 的标准稠度用水量逐渐提高至 HR-12 组的 31%。对比 2 种不同活性的 MgO,可以发现高活性 MgO 的标准稠度用水量略高于中等活性 MgO。上述结果与流动度的测试结果相符,进一步表明 MgO 在水化过程中能够消耗大量水分,从而提高了标准稠度用水量。

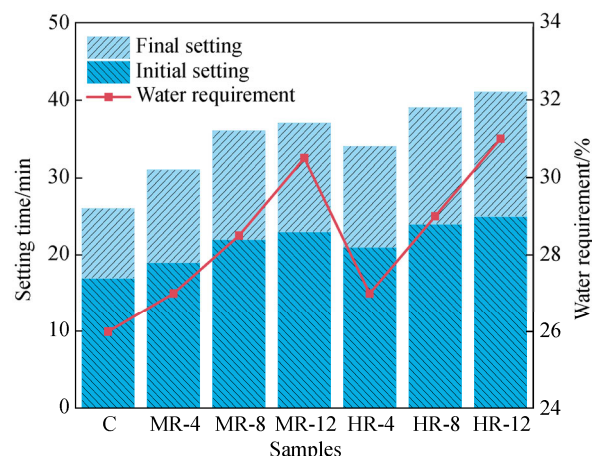


图 4 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的标准稠度用水量及凝结时间

Fig. 4 Water requirement of normal consistency and setting time of AAS with different MgO activities and contents

从凝结时间的测试结果可以得出,未掺 MgO 时 AAS 具有最短的初凝及终凝时间,分别为 17 min 及 26 min。随着 MgO 掺量的增加, AAS 的初凝时间、终凝时间均延长。当 MR-MgO 掺量为 12% 时,初凝及终凝时间分别为 23 min 及 37 min,相比对照组分别增加了 35.29% 及 42.31%;当 HR-MgO 掺量为 12% 时,初凝及终凝时间分别为 25 min 及 41 min,相比对照组分别增加了 47.06% 及 57.69%。这表明, MgO 在 AAS 体系中表现出缓凝效果,随着 MgO 掺量的提高,缓凝效果逐渐增强;且 MgO 活性越高,缓凝效果越明显。

2.2 水化热

通过分析 AAS 水化过程中的水化放热速率和累积放热量,可以深入揭示不同活性及掺量 MgO 对 AAS 水化反应动力学及热释放特性的影响。图 5 为不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的水化放热速率。从图 5 中可以观察到 2 个明显的水化放热峰:初始放热峰和加速期峰。初始放热峰位于水化 0 ~ 0.5 h 内,具有起峰快、峰值大的特点。在此期间矿渣颗粒与激发剂溶液接触,矿渣中的钙、硅元素快速溶出,并与溶液中其它离子发生初始化学反应;当水化进行到 0.5~3.0 h 时,进入一个很短的诱导期,在此阶段矿渣颗粒表面被一层薄的初始水化产物(主要为 C-(A)-S-H 凝胶的前驱体)包裹,阻碍了进一步的溶解和反应,导致水化反应速率降低^[28-30];当水化时间到达 3~10 h 后,迎来加速期峰。在此期间,矿渣中 Si—O 键和 Al—O 键在 OH⁻ 作用下断裂,并与溶液中 Ca²⁺ 反应,缩聚生成大量 C-(A)-S-H 凝胶,体系内部微观结构快速发展^[31]。

从图 5a 可以看出,随着 MR-MgO 掺量的增加,初始放热峰值先上升后下降,C、MR-4、MR-8、MR-12 组的初始放热峰值分别为 98、100、146、128 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ 。与此相对应,图 5b 显示,HR-MgO 掺量的增加也使得初始放热峰值呈现先上升后下降的趋势,C、HR-4、HR-8、HR-12 组的初始放热峰值分别为 98、117、109、111 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ 。综上所述,适量 MgO 提高了 AAS 初始放热峰值,其中 MR-MgO 的效果优于 HR-MgO。这表明,MgO 能够促进矿渣溶解,加速早期水化反应,但当掺量过高时,这一促进作用开始减弱。进一步对比不同样品的水化加速期可以发现,C 组加速期峰值为 8.5 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{h})$,峰值时间为 4.35 h。MR-MgO 的掺入略微提高了加速期峰值,同时提前了加速期峰值的出现时间。其中,MR-8 组的加速期峰值最高,达到 8.65 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{h})$,而 MR-12 组的加速期峰

值时间最早,为 4.13 h。相对而言,HR-MgO 的掺入略微降低了加速期峰值,但提前了加速期峰值时间。在 HR 组中,HR-4 组的加速期峰值最低,为 8.34 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{h})$,而 HR-12 组的加速期峰值时间最早,为 4.23 h。综上所述,MgO 缩短了诱导期持续时间,提前了加速期峰值时间,但对加速期峰值影响不大。

图 6 展示了不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的累积水化放热。可以看出,随着 MgO 掺量的增加,累积水化放热量逐渐上升。掺加 MgO 后,AAS 在 72 h 内的累积水化放热量由高到低依次为:HR-12 (178.84 kJ/kg)、HR-8(173.62 kJ/kg)、MR-12 (170.73 kJ/kg)、HR-4(167.87 kJ/kg)、MR-8 (166.66 kJ/kg)、MR-4(166.41 kJ/kg)、C(157.14 kJ/kg)。这些结果表明,MgO 的活性及掺量均能有效促进 AAS 的水化过程,显著提升累积水化放热量。

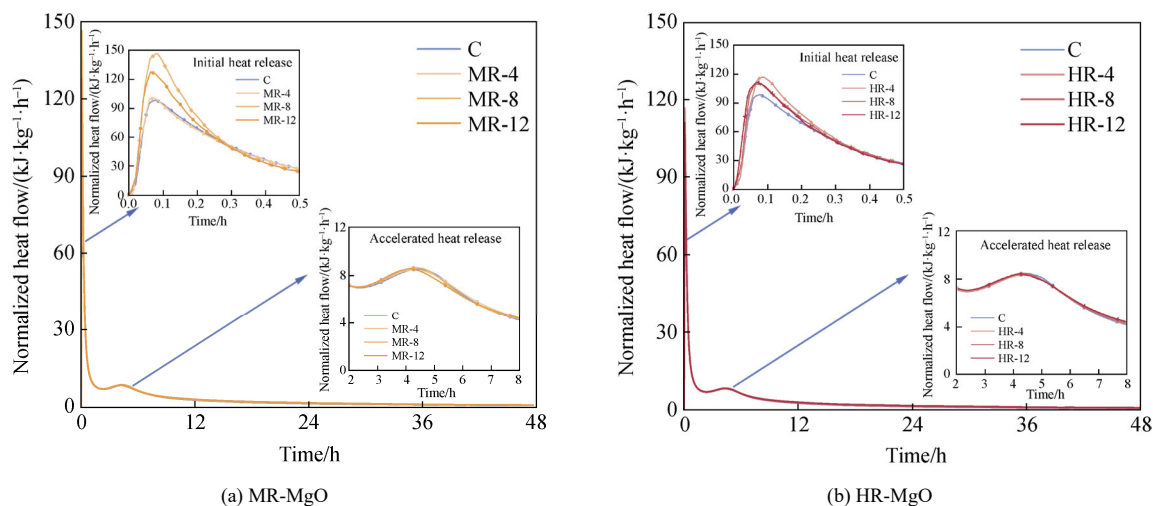


图 5 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的水化放热速率

Fig. 5 Hydration heat release rate of AAS with different MgO activities and contents

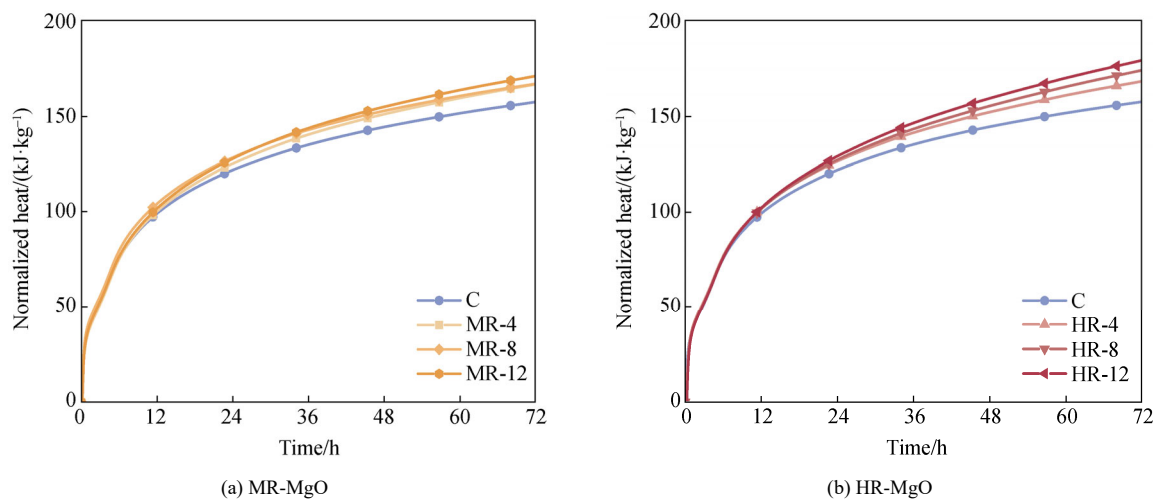


图 6 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的累积水化放热

Fig. 6 Cumulative hydration heat of AAS with different MgO activities and contents

2.3 抗压强度

图 7 为不同 MgO 活性和掺量下 AAS 砂浆的抗压强度。由图 7 可见, MgO 能够显著提高 AAS 砂浆的 8 h 抗压强度, 其中, MR-4、MR-8、MR-12 组的 8 h 抗压强度相较于对照组分别提升 12.39%、23.63%、34.66%, 即 MR-MgO 掺量越高, 强度越高; HR-4、HR-8、HR-12 组的 8 h 抗压强度相较于对照组分别提升 33.19%、38.82%、31.94%, 即随着 HR-MgO 掺量的增加, 8 h 抗压强度先上升后下降。当 HR-MgO 掺量为 8% 时, 8 h 抗压强度达到最大值 51.76 MPa。这是因为 MgO 能够加速早期水化过程, 其水化产物能够填充孔隙, 提高基体密实度^[25, 28]。但是当 MgO 掺量过高时, 对早期强度的提升效果减弱, 具体原因会在下文结合相关实验结果论证。

随着龄期的增加, 对照组抗压强度的增长幅度高于掺 MgO 组。7 d 时, 对照组抗压强度达到 77.45 MPa,

相比 8 h 抗压强度提高了 108%。掺 MgO 试样的 7 d 抗压强度相比 8 h 仅提高了 38%~78%。当 MR-MgO 掺量由 4% 增加至 12% 时, 7 d 抗压强度逐渐增加, 且 MR-12 组抗压强度为 79.10 MPa, 高于对照组; 当 HR-MgO 掺量由 4% 增加至 12% 时, 7 d 抗压强度逐渐降低, 且 HR-12 组抗压强度仅达到 68.91 MPa, 为同龄期试样中的最低值。

对比不同试样 28 d 的强度发展, 可以得出, 对照组抗压强度最高, 为 105.66 MPa; 所有掺 MgO 组 28 d 强度均低于对照组。其中, MR-4、MR-8、MR-12 组的 28 d 抗压强度相较于对照组分别下降 5.81%、9.44%、11.51%; HR-4、HR-8、HR-12 组的 28 d 抗压强度相较于对照组分别下降 8.37%、12.12%、15.99%。这表明, 随着 MgO 掺量的增加, AAS 的 28 d 抗压强度逐渐降低; 且在相同掺量下, HR-MgO 对 28 d 抗压强度的负面影响大于 MR-MgO。

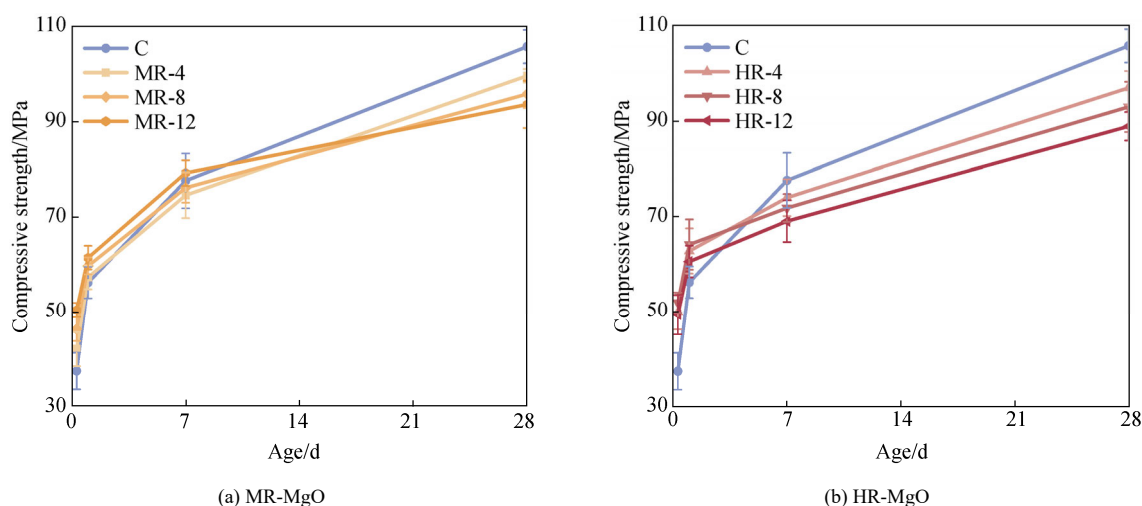


图 7 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 砂浆的抗压强度

Fig. 7 Compressive strength of AAS mortar with different MgO activities and contents

2.4 热稳定性

综合分析样品在不同温度范围内的质量损失, 结合不同物相的热失重特性, 能够得到样品的产物种类、组成、水化程度等关键参数^[32-33]。MgO 改性 AAS 试样的 TG/DTG 曲线如图 8 和图 9 所示。可以看出, 样品主要包含 3 个质量损失阶段: 1) 20~250 °C 代表自由水、吸附水、弱结晶水的脱水峰, 可归因于 C-(N)-A-S-H 凝胶、M-S-H 凝胶等物质^[34-36], 经常被用来对碱激发水泥的反应程度进行定量分析^[37]; 2) 250~450 °C 代表以 H^+ 、 $(OH)^-$ 、 $(H_3O)^+$ 等离子形式存在于化合物或矿物晶格中的结构水的脱

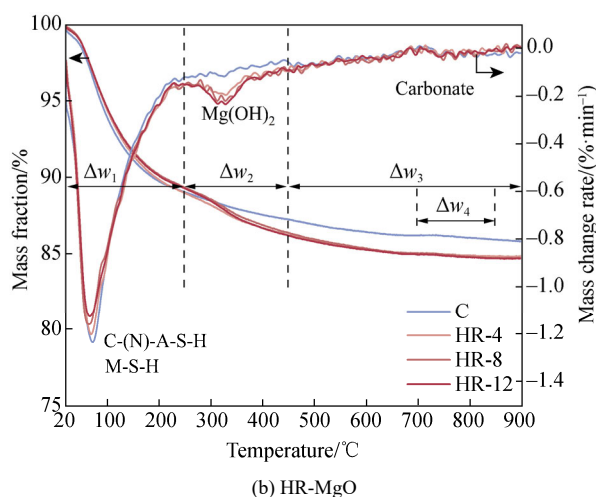
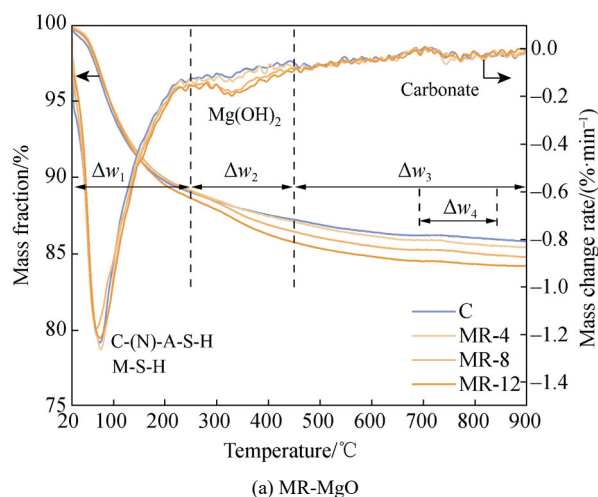
水峰, 可归因于 $Mg(OH)_2$ 等物质^[38-39]; 3) 700~850 °C 代表碳酸盐的脱碳峰, 可归因于碳酸钙、碳酸镁等物质^[40], 该峰对应的是样品在空气中自然碳化的产物。此外, 450 °C 以上持续的质量损失是 C-(N)-A-S-H 凝胶、M-S-H 凝胶中的 $Ca-OH$ 、 $Mg-OH$ 和 $Si-OH$ 进一步脱羟基所致^[41-42]。

表 3 展示了 TG 曲线中不同温度范围内样品的质量损失。结果表明: 1 d 时掺 MgO 的样品在各温度区间的质量损失均高于对照组, 表明 MgO 能够促进早期水化反应, 从而生成更多的水化产物。对于 MR-MgO 样品, 随着掺量的增加, 总质量损失逐

步增加;而对于 HR-MgO 样品, 4%和 12%掺量的试样质量损失变化不明显。这可能是由于高活性 MgO 的水化速度过快, 导致 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 MgO 及矿渣颗粒表面局部富集, 从而阻碍了 MgO 的进一步水化及矿渣的活化。对比 250~450℃的质量损失, 可以看出, 随着 MgO 掺量的增加, 该温度范围的质量损失逐渐增大, 且 HR-MgO 的质量损失大于 MR-MgO。表明在高碱性环境中, MgO 持续水化生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 且 MgO 活性越高, 生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 量越多。

观察 28 d 样品的 TG/DTG 曲线可知, 所有样品的质量损失均大于 1 d 时的样品, 表明随着龄期的发展, 水化产物的含量逐渐增加。对于 MR-MgO 样品, 随着掺量的增加, 20~250℃区

间的质量损失先增大后减小, 其中 MR-8 组的质量损失最大, 为 15.77%。同样地, 随着 HR-MgO 掺量的增加, 20~250℃区间的质量损失也呈先增大后减小的趋势, HR-4 组的质量损失最大, 为 16.49%。在相同掺量下, HR-MgO 样品在 250~450℃区间的质量损失高于 MR-MgO 样品, 但这一差距较 1 d 时有所缩小。表明尽管 MR-MgO 的早期水化活性低于 HR-MgO, 但在后续养护过程中, MR-MgO 能持续水化, 促进 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、M-S-H 凝胶等物质的生成。所有样品在 700~850℃范围的质量损失较 1 d 时增加, 且分解温度更高, 可能是因为在养护过程中, 样品持续与空气中的二氧化碳反应, 导致碳化产物的含量及结晶程度增加。



Δw_1 is mass loss from hydration products between 20–250℃; Δw_2 is mass loss from hydration products between 250–450℃; Δw_3 is mass loss from hydration products between 450–750℃; Δw_4 is mass loss from hydration products between 700–850℃.

图 8 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的 TG/DTG 曲线(1 d)

Fig. 8 TG/DTG curves of AAS with different MgO activities and contents (1 d)

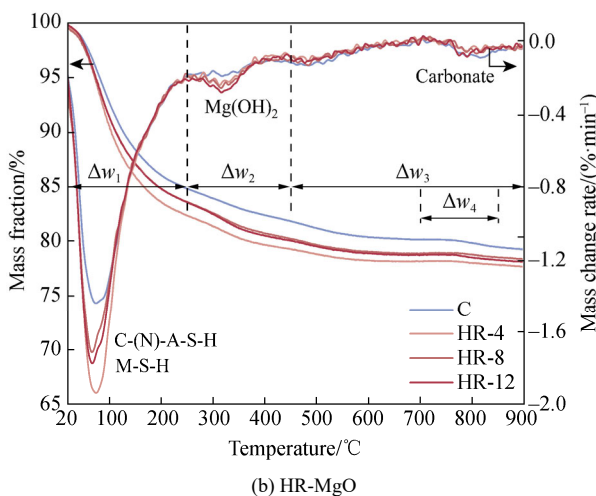
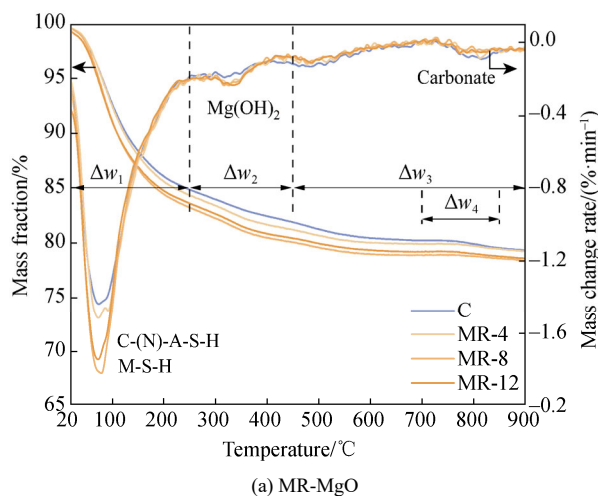


图 9 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的 TG/DTG 曲线(28 d)

Fig. 9 TG/DTG curves of AAS with different MgO activities and contents (28 d)

表 3 TG 曲线中不同温度范围的质量损失
Table 3 Mass loss in different temperature ranges of TG curves

Samples No.	1 d				28 d			
	$\Delta w_1/\%$	$\Delta w_2/\%$	$\Delta w_3/\%$	$\Delta w_4/\%$	$\Delta w_1/\%$	$\Delta w_2/\%$	$\Delta w_3/\%$	$\Delta w_4/\%$
C	10.03	1.79	1.44	0.27	14.24	2.98	2.59	0.69
MR-4	10.32	2.07	1.70	0.39	14.77	3.17	1.99	0.47
MR-8	10.21	2.66	1.69	0.35	15.77	3.18	1.69	0.31
MR-12	10.72	2.92	1.54	0.28	15.14	3.23	1.83	0.43
HR-4	10.34	2.76	1.40	0.21	16.49	3.06	1.63	0.32
HR-8	10.06	2.96	1.66	0.31	15.12	3.40	1.86	0.36
HR-12	10.06	3.10	1.50	0.25	15.48	3.52	1.94	0.46

2.5 物相

图 10 展示了不同 MgO 活性与掺量下 AAS 浆体 1 d 龄期时的 XRD 谱。对于未掺 MgO 的样品, 在 2θ 位于 $25^\circ \sim 35^\circ$ 可观测到 1 个强度较高的驼峰, 来源于 C-(N)-A-S-H 凝胶内层状硅酸盐结构的(002)面衍射^[43-46], 表明主要水化产物为 C-(N)-A-S-H 凝胶。对于掺 MgO 的样品, 除 C-(N)-A-S-H 凝胶的衍射峰外, 还可以看到强烈的 MgO 特征峰($2\theta = 42.9^\circ$ 、 62.3°)^[47]、弥散的 M-S-H 凝胶衍射峰($2\theta = 8^\circ \sim 12^\circ$ 、 $23^\circ \sim 25^\circ$ 、 $32^\circ \sim 38^\circ$ 、 $58^\circ \sim 62^\circ$)^[48]、微弱的水镁石($2\theta = 18.6^\circ$)^[19]以及 Ht 的特征峰($2\theta = 11.6^\circ$)^[22]。Ht 的微弱宽峰表明 MgO 参与了水化反应, 生成结晶度

较差的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 Ht, 且 HR-MgO 样品的峰强略高于 MR-MgO, 这与 HR-MgO 更高的活性一致。M-S-H 凝胶的弥散峰随 MgO 掺量的增加而逐渐增强, 表明 MgO 水解产生的镁离子与矿渣中的活性二氧化硅反应, 生成 M-S-H 凝胶, 这可能是体系中含镁物质的主要存在形式。MgO 的强烈特征峰表明, 在水化 1 d 时, 仍有大量 MgO 未反应。这可能是由于含镁水化产物覆盖在 MgO 颗粒表面, 阻碍了 MgO 表面活性位点与水的充分接触, 从而限制了反应的进一步进行。接下来将通过相对强度比(RIR)法对 MgO 进行定量分析, 进一步探讨 MgO 在 AAS 体系中的反应程度。

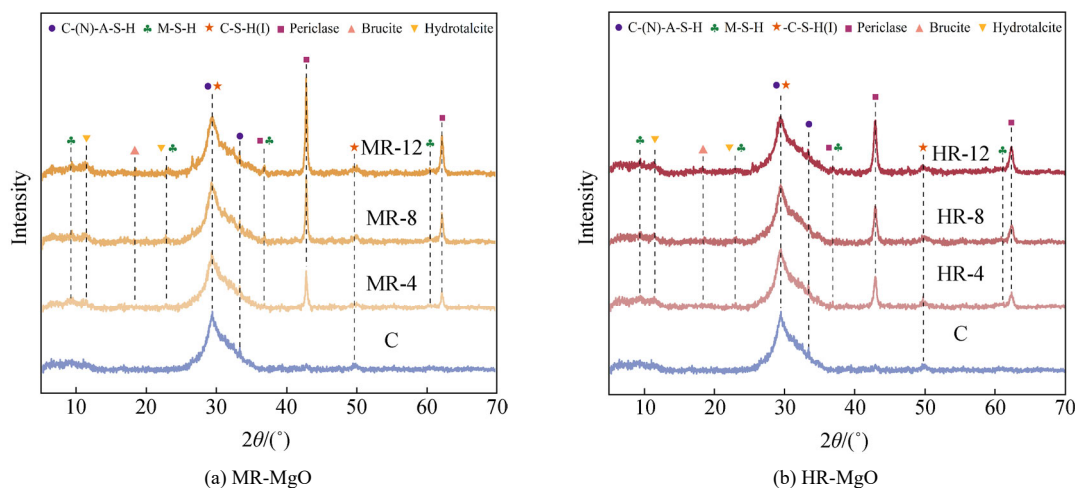


图 10 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的 XRD 谱(1 d)

Fig. 10 XRD patterns of AAS with different MgO activities and contents (1 d)

图 11 为不同 MgO 活性与掺量下 AAS 浆体在 28 d 龄期时的 XRD 谱。可以观察到, 所有样品中 2θ 位于 $25^\circ \sim 35^\circ$ 范围的驼峰峰强相较于 1 d 时峰强更大且峰形更加尖锐, 表明随着养护时间的延长, C-(N)-A-S-H 凝胶的含量和结晶度均逐渐提高。这一变化显示出水化反应随着时间的发

展持续进行, 且生成的水化产物逐渐趋于稳定。然而, 相比于掺 MgO 组, 对照组的提升效果更加明显。这是由于 MgO 的水解产物持续与矿渣中溶出的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 反应, 生成 M-S-H 凝胶及 Ht, 从而消耗了体系中可反应的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, 抑制了 C-(N)-A-S-H 凝胶的生成^[18, 49]。

这一现象表明, 尽管 MgO 促进了早期水化反应, 但其生成的 M-S-H 凝胶和 Ht 相可能会对后期水化产物的形成产生竞争性抑制作用。此外, $2\theta=11.6^\circ$ 的 Ht 衍射峰相较于 1 d 龄期时显著增强, 表明 Ht 主要在水化后期形成。并且其衍射峰形变得更加尖锐, 表明 Ht 的结晶程度有所提升, 晶粒尺寸变大, 晶格畸变减小。与此同时,

方镁石的特征峰较 1 d 龄期时有所减弱, 且 MR-MgO 样品的减弱程度更为明显, 这进一步证实了 MR-MgO 在水化过程中不断参与反应, 并生成了 M-S-H 凝胶、 Ht 等物相。综上所述, 随着养护时间的延长, MgO 不仅加速了早期水化反应, 还促进了其他新相的生成, 进一步影响了 AAS 水化产物的组成和结构。

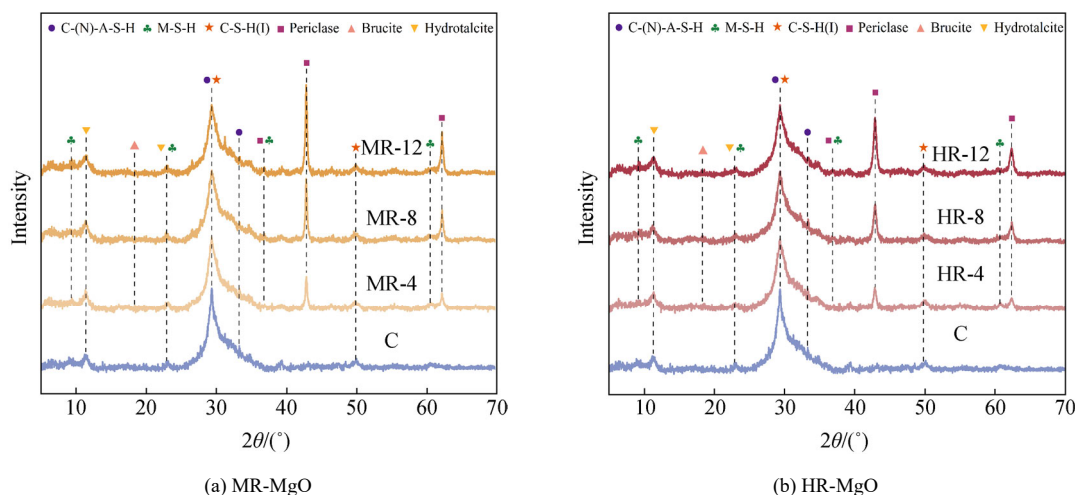


图 11 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的 XRD 谱(28 d)
Fig. 11 XRD patterns of AAS with different MgO activities and contents (28 d)

2.6 化学结构

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析用于揭示 AAS 体系中主要官能团的变化。通过监测特征吸收带的位置与强度的变化, 探讨 MgO 活性及掺量对样品化学键和分子结构的影响。图 12、图 13 分别为水化 1 d、28 d 时不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的红外光谱。可以看出, FTIR 光谱代表的矿物阴离子基团主要包含硅氧四面体(SiO_4^{4-})、羟基(OH^-)及碳酸根(CO_3^{2-})。

首先, 所有样品中含量最丰富的官能团为 SiO_4^{4-} , 其特征吸收带主要包括以下 2 个波段:

1) $400\sim700\text{ cm}^{-1}$: 孤立硅四面体中 Si-O-Si 键的面内弯曲振动和对称伸缩振动, 通常来自矿渣中未反应的无定形硅酸盐^[50]。随着 MgO 掺量及活性的增加, 该波段的峰形逐渐变得尖锐且杂乱, 表明镁离子的掺入影响了矿渣的水化产物组成和结构。
2) $800\sim1200\text{ cm}^{-1}$: Si-O-Si 键的反对称伸缩振动, 其波数随硅氧四面体的聚合程度而变化^[45], 其中 810 cm^{-1} 处的峰对应 Q_1 结构, 通常存在于硅酸盐二聚体和链状凝胶的末端; 970 cm^{-1} 附近的峰对应 Q_2 结构(SiO_4^{4-} 与相邻 2 个 SiO_4^{4-} 成键), 是 C-(N)-A-S-H 凝胶的主要组成结构; 1035 cm^{-1} 处的峰代表 Q_3 结构(SiO_4^{4-} 与相邻 3 个 SiO_4^{4-} 成键), 存在于具有侧链

和片状结构的 C-(N)-A-S-H 凝胶中; 1165 cm^{-1} 处的峰对应 Q_4 结构(SiO_4^{4-} 与相邻 4 个 SiO_4^{4-} 成键), 表明形成了更高程度聚合的三维网络结构, 通常存在于碳化后的样品^[51-52]。在所有样品中, SiO_4^{4-} 的主要存在形式为 Q_2 , 表明水化产物主要是 C-(N)-A-S-H 凝胶。对于掺加 MgO 的样品, Q_2 波段在更低波数(960 cm^{-1})处分裂出 1 个新的尖锐峰, 表明 MgO 参与了水化反应, 并且生成的 M-S-H 凝胶中的 Si-O-Mg 键具有不同结合方式及化学键角。随着 MgO 掺量的增加, $900\sim1100\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰整体向低波数偏移, 峰强逐渐增大, 表明 MgO 促进了早期凝胶的形成, 并降低了凝胶聚合度。此外, 在相同掺量下, HR-MgO 组的 Q_2 吸收峰强度相对 MR-MgO 组更高, 且峰形更加尖锐, 表明高活性 MgO 更有利于早期凝胶的生成, 并提高了凝胶晶体结构的有序性。对比图 12 和图 13 可以发现, 对照组在 28 d 时 Q_2 吸收峰强度大于 1 d 的 Q_2 吸收峰强度, 表明随着水化的持续进行, C-(N)-A-S-H 凝胶的含量逐渐增加。然而, 随着 MgO 掺量的增加, 28 d 时 Q_2 吸收峰的强度逐渐减弱, 表明在长龄期时, MgO 对水化产物的形成具有抑制作用, 且 MgO 活性越大, 抑制效果越明显。

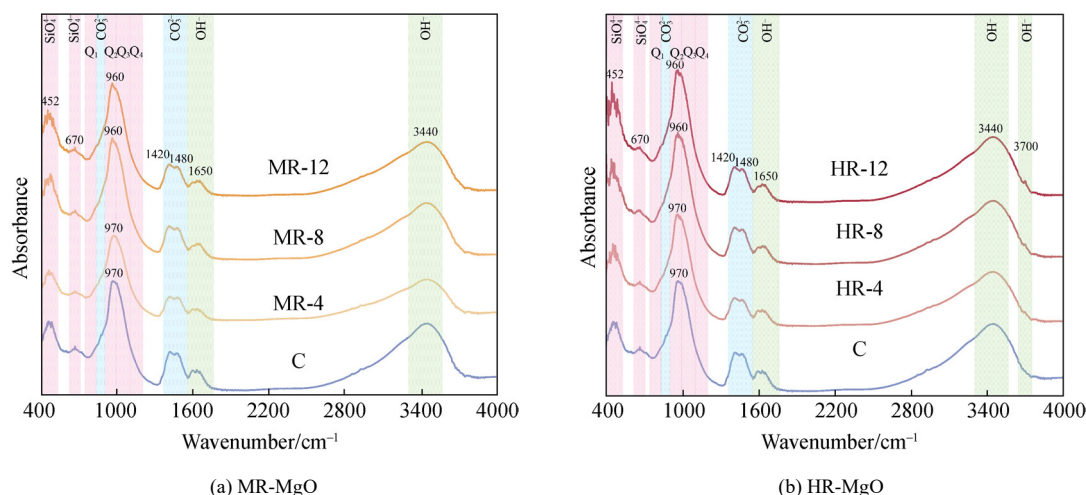


图 12 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的 FTIR 谱(1 d)

Fig. 12 FTIR spectra of AAS with different MgO activities and contents (1 d)

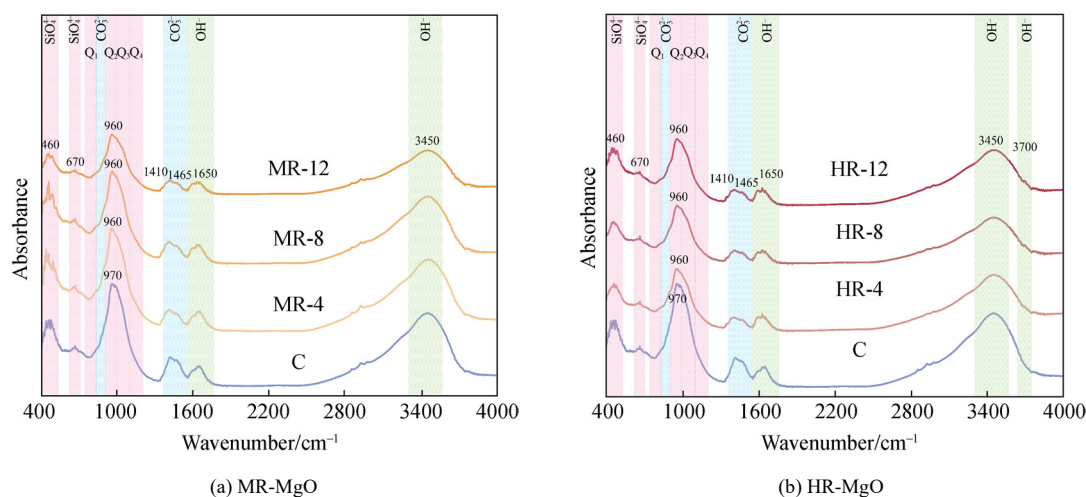


图 13 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的 FTIR 谱(28 d)

Fig. 13 FTIR spectra of AAS with different MgO activities and contents (28 d)

样品中另一个主要官能团为 OH⁻, 其特征吸收带主要包括以下 2 个波段: 1) 3440 cm⁻¹: C-(N)-A-S-H 凝胶中吸附水 O—H 键的伸缩振动^[53]; 2) 1650 cm⁻¹: C-(N)-A-S-H 凝胶中吸附水 H—O—H 键的弯曲振动^[54]。1 d 龄期时, 随着 MgO 活性及掺量的增加, O—H 键对应吸收峰强度逐渐增大, 表明 MgO 在早期能够促进 C-(N)-A-S-H 凝胶的生成。28 d 龄期时, O—H 键吸收峰强度随 MgO 活性及掺量的增加而降低, 表明 MgO 在后期抑制 C-(N)-A-S-H 凝胶的生成。此外, HR-MgO 组样品在 3700 cm⁻¹ 处出现 1 个小峰, 对应 Mg(OH)₂ 中结构水 O—H 键的伸缩振动, 该峰随着 HR-MgO 的增加逐渐增强, 表明生成了更多的 Mg(OH)₂。

在 1350~1550 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 CO₃²⁻ 中 C—O 键的反对称伸缩振动^[55], 该峰可归因于样品

在养护和制备过程中与空气中二氧化碳的反应。随着 MgO 掺量的增加, 该吸收峰变宽并分裂为 2 个吸收峰。Lanas 等^[56] 的研究表明, 三水菱镁矿 (MgCO₃·3H₂O) 在 1466 cm⁻¹ 和 1512 cm⁻¹ 附近有 2 个强吸收峰, 表明 MgO 在空气中碳化生成了三水碳酸镁。28 d 龄期时, 随着 MgO 活性和掺量的增加, C—O 键的吸收峰强度逐渐减弱, 表明 MgO 能够增强 AAS 的抗碳化能力。这是由于 MgO 降低了 C-A-S-H 凝胶中 Al 的取代量, 促进了六配位镁相的生成, 从而为 AAS 抵抗碳化提供了化学缓冲作用从而为 AAS 抵抗碳化提供了化学缓冲作用^[57-58]。

2.7 微观形貌

SEM 照片揭示了 MgO 对 AAS 微观结构演变及水化产物形貌特征的影响, 如图 14 和图 15 所示。从图 14a 可以看出, 对照组在 1 d 时水化产物相对

较少, 微观结构较为疏松, 表面存在大量孔隙、裂缝以及未完全反应的矿渣颗粒, 表明水化反应尚未充分进行, 体系固化程度较低。进一步放大观察后, 发现矿渣颗粒局部被侵蚀, 表面覆盖了一层尺寸不到 $2\ \mu\text{m}$ 的点状凝胶。EDS 结果表明, 这些凝胶是 C-(N)-A-S-H 凝胶, 但其数量和分布较为有限, 未能有效填充孔隙和裂缝, 导致结构依然松散, 致密性较差。图 14b 展示了 MR-12 样品在 1 d 时的微观形貌, 较对照组显得更加致密。大量未反应的 MgO 颗粒紧密堆积, 周围可见少量絮状凝胶。EDS 分析结果表明, 这些凝胶为 C-(N)-A-S-H 与 M-S-H 的共混物。在高放大倍数(10 000 倍)下, 可以观察到大量长度约为 $1\ \mu\text{m}$ 的棒状凝胶在矿渣颗粒表面生长。图 14c 为 HR-12 样品在 1 d 时的 SEM 照片。可以观察到大量长度数十微米的簇状纤维彼此交联, 形成网状结构, 少量絮状凝胶填充于孔隙中, 进一步密实了微观结构。EDS 结果表明, 簇状纤维由箔状 C-(N)-A-S-H 凝胶组成, 表明 HR-MgO 提高了 AAS 水化产物的结晶程度。同时, 在图 14d HR-12 样品中还可观测到板状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 其表面被蜂窝状凝胶覆盖。在高放大倍数(50 000 倍)下发现, 蜂窝状凝胶由大量长度约 $120\ \text{nm}$ 的胶囊状凝胶组成。EDS 结果表明, 这些胶囊状凝胶的主要组成元素为镁、钙、硅, 以及少量铝和钠, 是 C-(N)-A-S-H 凝胶的最小结构单

元(胶束)。进一步证实了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 水解过程中释放的镁离子能够取代 C-(N)-A-S-H 凝胶中的钙、铝和钠, 生成 M-S-H 凝胶及低铝 C-A-S-H 凝胶^[18]。

从图 15a 可以看出, 随着龄期的增加, AAS 样品的微观结构更加致密, 孔隙率降低。进一步放大观察, 可以看出, C-A-S-H 凝胶的结晶度提升, 形貌由 1 d 龄期时松散的箔状或絮状, 生长堆积为互相交联、平整密实的整体结构。图 15b 展示了 HR-8 组样品在 28 d 时的微观形貌, 结果表明, 掺加 MgO 后样品的致密程度相较于对照组有所降低, 部分未水化的矿渣、松散堆积的 MgO 颗粒削弱了基体的胶结程度。进一步放大观察, 可以发现, MgO 富集的区域包含了形态各异的纳米级镁相水化产物, 如片状的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、针状的 Ht 以及絮状的 M-S-H 凝胶, 证明 MgO 发生了二次水化作用, 即水化产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与体系中 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 反应, 生成其他镁相产物。图 15c 为 HR-12 组样品在 28 d 时的 SEM 照片。可以看到大量尺寸 $10\ \mu\text{m}$ 左右、结晶良好的块状晶体。表 4 EDS 分析结果表明, 块状晶体是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。同时观察到 2 种不同形貌的凝胶, 其中絮状凝胶铝含量低, 结构松散; 而块状凝胶铝含量高, 呈现出平整致密的形态。这是由于 MgO 二次水化消耗了 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 含量, 降低了 C-A-S-H 凝胶的铝含量, 且使部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在体系中沉淀^[59]。

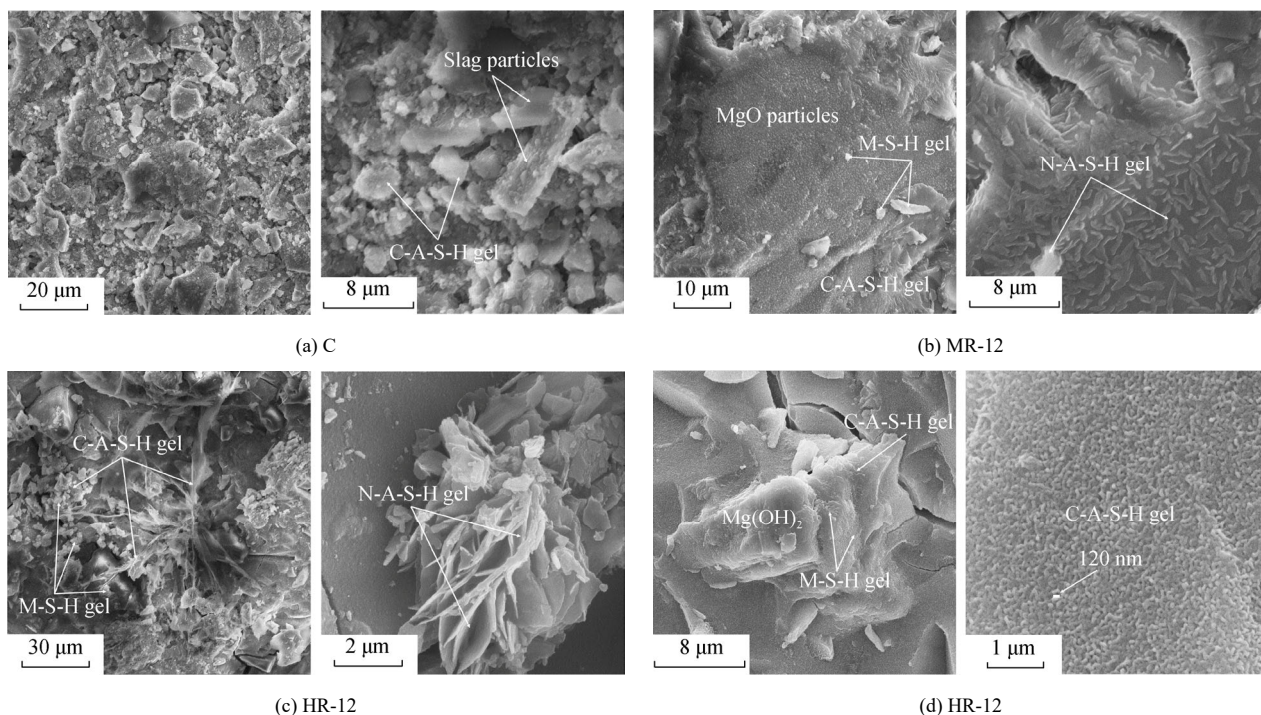


图 14 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的 SEM 照片(1 d)

Fig. 14 SEM images of AAS with different MgO activities and contents (1 d)

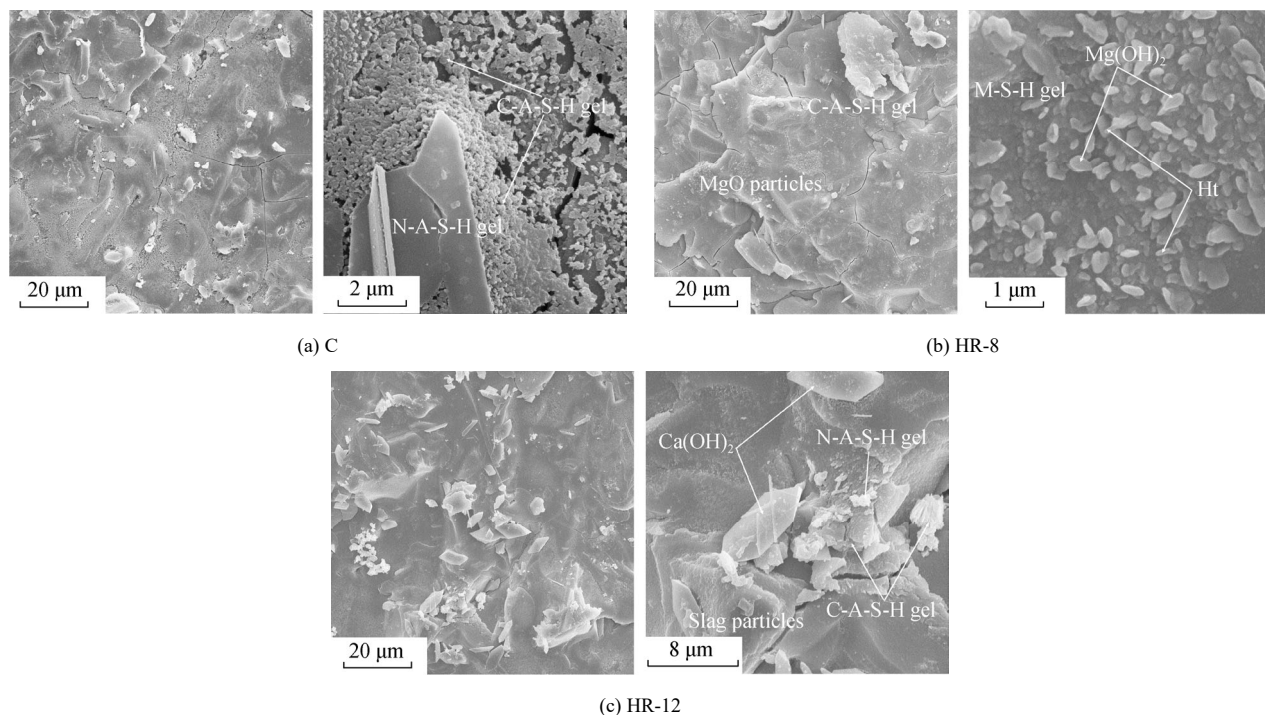


图 15 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的 SEM 照片(28 d)
Fig. 15 SEM images of AAS with different MgO activities and contents (28 d)

表 4 EDS 元素组成分析

Spot	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
Slag particles	53.35	31.44	10.40	3.51	1.29
MgO particles	11.68	10.77	5.45	71.16	0.94
C-A-S-H gel	44.48	37.47	7.73	3.33	6.99
N-A-S-H gel	43.00	35.29	6.42	2.23	13.06
M-S-H gel	31.43	25.32	3.75	34.17	5.33
Ht	13.89	10.16	19.71	53.57	2.69
Mg(OH) ₂	9.41	7.89	1.82	77.58	3.32
Ca(OH) ₂	73.83	6.36	2.02	0	17.80

3 分析讨论

3.1 MgO 改性 AAS 的水化动力学过程

AAS 的水化过程涉及成核、生长、相界反应及扩散等多个阶段,其动力学特征对材料的凝结硬化、微观结构及力学性能具有重要影响。因此, Krstulovic-Dabic 模型作为描述胶凝材料水化过程的经典动力学模型之一,为研究 AAS 的水化机理提供了理论支持。通过构建水化反应程度和水化反应速率之间的关系,从而表征水化动力学过程^[60]。根据该模型, AAS 的水化放热过程可分为成核与晶体生长(NG)、相边界反应(I)和扩散(D)3 个阶段。相应的水化反应过程方程及微分方程如式(1)~式(6)所示,整体水化反应速率由速率最慢的阶段控制。

成核与晶体生长(NG),

$$[-\ln(1-\alpha)]^n = K_1(t-t_0) = K_{NG}(t-t_0) \quad (1)$$

$$F_1(\alpha) = d\alpha / dt = K_{NG}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (2)$$

相边界反应(I),

$$\left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^1 = K_2 R^{-1}(t-t_0) = K_I(t-t_0) \quad (3)$$

$$F_2(\alpha) = d\alpha / dt = 3K_I(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

扩散(D),

$$\left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = K_3 R^{-2}(t-t_0) = K_D(t-t_0) \quad (5)$$

$$F_3(\alpha) = d\alpha / dt = 3K_D(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} / \left[2 - 2(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right] \quad (6)$$

式中: α 为水化程度; n 为几何晶体生长指数; t 为水化时间; t_0 为诱导期结束时间; R 为摩尔气体常数; K_1 、 K_2 、 K_3 分别为 NG、I、D 过程的反应速率常数; K_{NG} 、 K_I 、 K_D 分别为 NG、I、D 过程的表现反应速率常数; $F_i(\alpha)$ 为反应机理函数。

首先,利用 Knudsen^[61]提出的水化动力学公式,根据水化热数据,通过式(7)计算出理论总水化放热量 $Q_{\max}$ 以及水化放热量达到总放热量 50% 时所需的水化时间 t_{50} 。式(7)中, $Q(t)$ 为从加速期开始计算 t 时刻所放出的热量; $Q_{\max}$ 为 AAS 终止水化时的总水

化放热量; t_{50} 为 AAS 水化放热量达总放热量 50% 所需的水化时间(半衰期); $(t-t_0)$ 为从加速期开始计算的水化时间。

$$\frac{1}{Q(t)} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{t_{50}}{Q_{\max}(t-t_0)} \quad (7)$$

图 16 展示了 $1/Q$ 与 $1/(t-t_0)$ 之间的拟合曲线, 根据拟合结果, 得到了不同样品的 $Q_{\max}$ 、 t_0 、 t_{50} 以及 Knudsen 方程, 如表 5 所示。随着 MgO 掺量的增加, $Q_{\max}$ 值逐渐上升, 其中 MR-4、MR-8、MR-12 组的理论总水化放热量分别比 C 组提高了 5.87%、10.96%、15.10%; HR-4、HR-8、HR-12 组的理论总水化放热量分别比 C 组提高了 0.54%、10.46%、26.97%。同时, 虽然 t_{50} 随着 MgO 掺量的增加逐步增大, 但其相较于对照组的增幅小于 $Q_{\max}$ 相较于对照组的增幅。上述结果表明, MgO 能够提高 AAS 的总体水化放热量并加速水化进程, 且 MgO 活性越高, 促进效果越明显。

表 5 MgO 改性 AAS 的 Knudsen 模型水化动力学参数
Table 5 Hydration kinetic parameters of MgO-modified AAS based on the Knudsen model

Sample No.	$Q_{\max}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	t_0/h	t_{50}/h	Knudsen equation
C	135.32	2.368	18.24	$1/Q(t)=0.13477/(t-2.368)+0.00739$
MR-4	143.27	2.305	19.00	$1/Q(t)=0.13260/(t-2.305)+0.00631$
MR-8	150.15	2.367	20.50	$1/Q(t)=0.13654/(t-2.367)+0.00658$
MR-12	155.76	2.280	21.29	$1/Q(t)=0.13666/(t-2.280)+0.00692$
HR-4	136.05	2.392	18.52	$1/Q(t)=0.13477/(t-2.368)+0.00739$
HR-8	149.48	2.384	20.67	$1/Q(t)=0.13828/(t-2.384)+0.00648$
HR-12	171.82	2.363	24.72	$1/Q(t)=0.14389/(t-2.363)+0.00706$

$Q_{\max}$ is denotes the theoretical total heat of hydration; t_0 is denotes the time at the end of the induction period; t_{50} is denotes the time required to reach 50% of the total heat of hydration (hydration half-life); $Q(t)$ is denotes the cumulative heat released at time t , measured from the onset of the acceleration period.

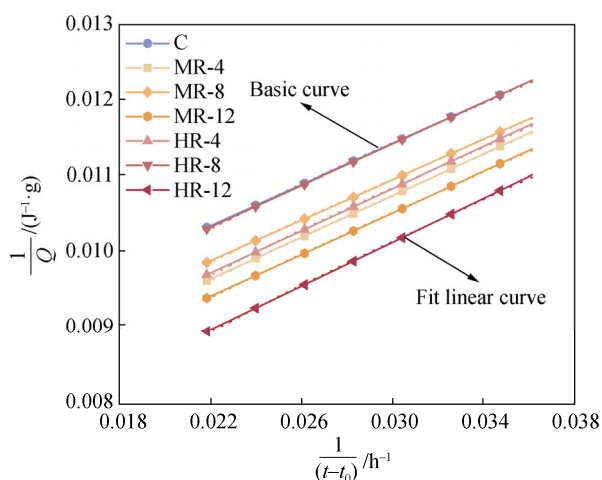


图 16 $1/Q$ 与 $1/(t-t_0)$ 之间的拟合曲线
Fig. 16 Fitting curves between $1/Q$ and $1/(t-t_0)$

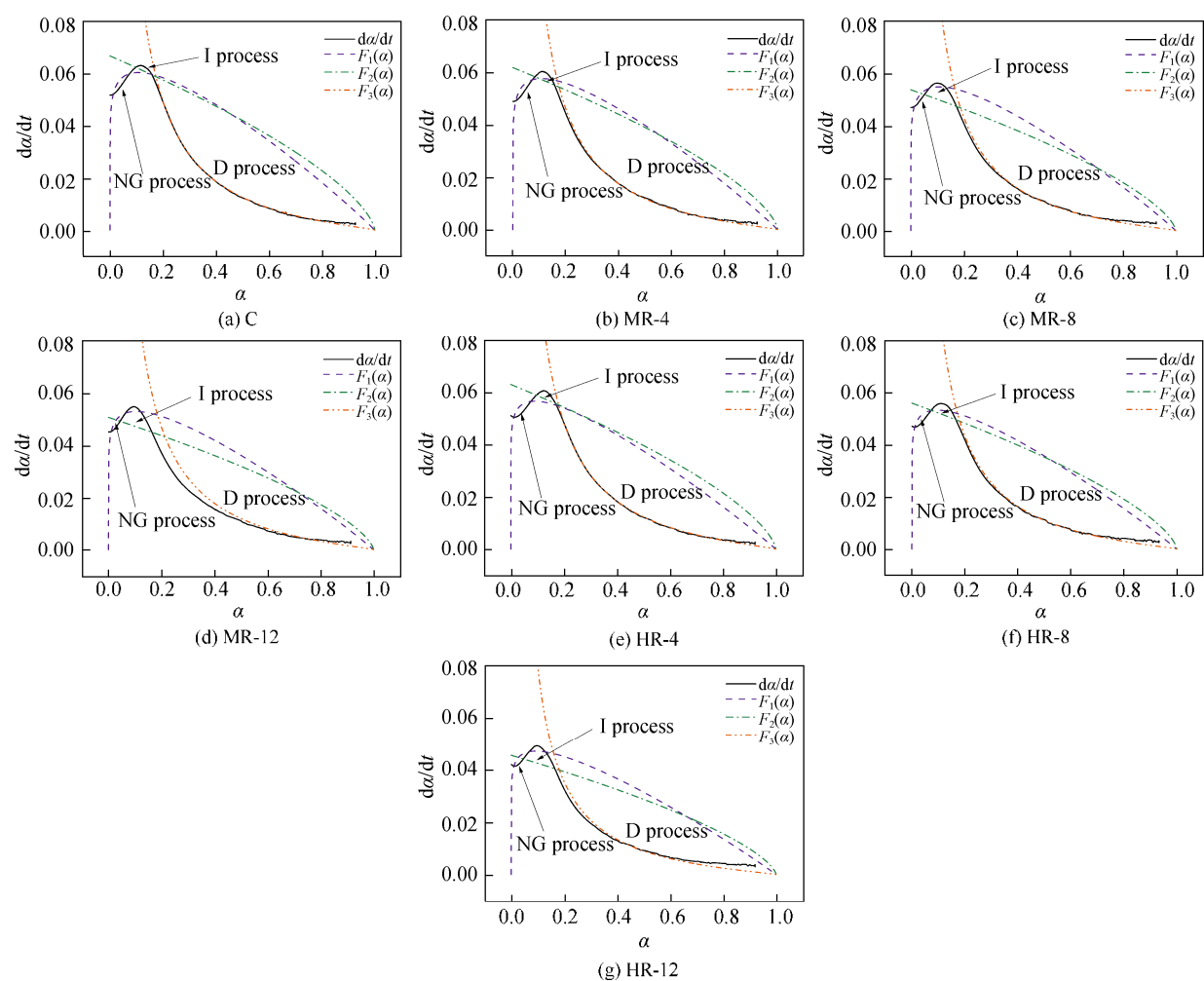
接着, 根据式(8)和式(9)分别计算 t 时刻的水化程度 $\alpha(t)$ 和水化速率 $d\alpha/dt$ 。将 α 和 $d\alpha/dt$ 代入水化反应过程方程, 通过线性拟合得到 n 、 K_{NG} 、 K_{I} 、 K_{D} 等动力学参数, 并代入水化反应微分方程, 从而得到表征 NG、I、D 过程的反应速率 $F_1(\alpha)$ 、 $F_2(\alpha)$ 、 $F_3(\alpha)$ 与水化程度 α 间的关系, 进一步分析 MgO 改性 AAS 的水化机理。

$$\alpha(t) = Q(t) / Q_{\max} \quad (8)$$

$$d\alpha / dt = Q_{\max}^{-1} dQ / dt \quad (9)$$

图 17 为不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的实际水化反应速率曲线 $d\alpha/dt$ 与拟合曲线 $F_1(\alpha)$ 、 $F_2(\alpha)$ 、 $F_3(\alpha)$ 。表 6 为 MgO 改性 AAS 的 Krstulovic-Dabic 模型水化动力学参数。由于加速期之前的水化放热主要来源于矿渣和 MgO 颗粒的溶解热, 因此从加速期开始模拟水化反应过程。可以看出, 对照组 AAS 的水化动力学过程依次经历了 NG、I、D 3 个阶段。在 NG 阶段($0 < \alpha < 0.15$), 矿渣颗粒表面开始形成初步的水化产物(如 C-A-S-H 胶束), 随着水化反应的进行, 这些晶核逐渐生长, 形成稳定的晶体结构。此阶段几何晶体生长指数 n 为 1.127 52(接近 1), 表明晶体生长过程较为迅速, 水化产物的生成较快, 反应速率较高。在 I 阶段($0.15 < \alpha < 0.17$), 水化反应发生在矿渣颗粒与水化产物的界面处, 反应速率受到界面接触区域的限制。随着水化的深入, 相边界逐渐稳定, 反应速率逐步减缓。D 阶段($0.17 < \alpha < 1$)是水化后期的控速步骤。在这一阶段, 矿渣颗粒被水化产物覆盖, 反应物需要穿过覆盖层才能继续反应, 因此反应速度较慢, 受到扩散速率的控制。随着 MgO 活性及掺量的增加, NG 阶段的 n 值和 NG 到 I 的转变点 α_1 逐渐减小。这是因为 MgO 及其水化产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能够作为晶种, 促使水化反应从均相成核转向非均相成核, 进而加快晶体的成核和生长速率, 使水化反应更早地过渡到 I 阶段。随着 MgO 掺量的增加, I 阶段的曲线拟合度下降, 实际放热曲线高于拟合曲线。表明 MgO 改变了 AAS 的水化机理, MgO 的二次反应与矿渣颗粒的相边界反应共同主导了这一阶段的水化进程。D 阶段是整个水化过程中占比最大且拟合度最高的阶段。随着 MgO 掺量的增加, K_{D} 逐渐降低, 其中 HR-12 组的 K_{D} 最低, 仅为 0.001 96, 相较对照组下降了 28.20%。这一现象主要归因于镁相产物覆盖矿渣颗粒表面, 阻碍了反应物的扩散, 从而降低了扩散系数。此外, MgO 改变了 AAS 的水化产物组成, 生成的 M-S-H 凝胶的水化热低于 C-A-S-H 凝胶, 进一步降低了 D 阶段的反应速率常数。

综上所述，MgO 促进了早期水化中的晶体成核和生长，提高了早期水化反应速率。然而，在水化后期，虽然 MgO 提升了总水化放热量，但改变了水化反应机理，降低了扩散阶段的水化反应速率。



da/dt is represents the rate of hydration; I is represents the kinetics of nucleation and crystal growth (NG); D is represents the kinetics of the diffusion process ; NG is represents the nucleation and crystal growth mechanism.

图 17 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 的水化反应速率曲线
Fig. 17 Hydration reaction rate curves of AAS with different MgO activities and contents

表 6 MgO 改性 AAS 的 Krstulovic-Dabic 模型水化动力学参数
Table 6 Hydration kinetic parameters of MgO-modified AAS based on the Krstulovic-Dabic model

Sample No.	n	K_{NG}	K_I	K_D	Kinetic	α_1	α_2
C	1.127 52	0.086 18	0.022 17	0.002 73	NG-I-D	0.15	0.17
MR-4	1.129 77	0.082 95	0.020 62	0.002 56	NG-I-D	0.10	0.18
MR-8	1.129 92	0.078 89	0.017 92	0.002 40	NG-I-D	0.04	0.19
MR-12	1.122 65	0.075 19	0.016 89	0.002 26	NG-I-D	0.03	0.21
HR-4	1.104 74	0.077 91	0.021 03	0.002 70	NG-D	0.22	0.18
HR-8	1.110 73	0.074 06	0.018 65	0.002 40	NG-I-D	0.07	0.18
HR-12	1.107 41	0.065 01	0.015 16	0.001 96	NG-I-D	0.03	0.18

3.2 MgO 在 AAS 中的作用机理

通过综合分析 TG、XRD 和 FTIR 的结果，定量计算 MgO 改性 AAS 的物相组成，探讨 MgO 对

AAS 水化产物转化、晶体结构变化及微观结构的影响，从而揭示 MgO 在 AAS 中的作用机理。

首先，为定量评估 MgO 在水化过程中的反应程

度,采用 XRD 内标法结合相对强度比(RIR)法计算不同龄期样品的 MgO 含量。选取方镁石(002)晶面的特征衍射峰($2\theta=42.9^\circ$)与锐钛矿(101)晶面的特征衍射峰($2\theta=25.3^\circ$)作为主峰,分别进行峰拟合、计算积分面积。基于 RIR 法计算 MgO 含量,如式(10)所示。

$$\frac{w_{\text{MgO}}}{w_{\text{TiO}_2}} = \frac{I_{\text{MgO}} \times \text{RIR}_{\text{TiO}_2}}{I_{\text{TiO}_2} \times \text{RIR}_{\text{MgO}}} \quad (10)$$

式中: w_{MgO} 为 MgO 的质量分数; w_{TiO_2} 为锐钛矿的质量分数(20%); I_{MgO} 为 MgO 主峰的积分面积; RIR_{MgO} 为 MgO 的 RIR 值(3.29)^[62]; I_{TiO_2} 为锐钛矿主峰 RIR_{MgO} 的积分面积; $\text{RIR}_{\text{TiO}_2}$ 为锐钛矿的 RIR 值(5.06)^[63]。再结合配比中 MgO 初始掺量,得到 MgO 的反应程度。

$$\xi = \left(1 - \frac{w_{\text{MgO}}}{w_{\text{MgO}}^*}\right) \times 100\% \quad (11)$$

式中: ξ 为 MgO 的反应程度; w_{MgO}^* 为配比中氧化镁的初始质量分数。图 18 展示了不同龄期 AAS 样品的氧化镁反应程度。可以看出,1 d 龄期时,MR-4、MR-8、MR-12 的氧化镁反应程度分别为 16.2%、25.5%、32.8%,表明 MR-MgO 的早期反应程度低,且随着 MR-MgO 掺量的提高,反应程度略微提升;HR-MgO 的反应程度显著高于 MR-MgO,HR-4、HR-8、HR-12 的氧化镁反应程度分别为 48.4%、49.2%、51.0%。7 d 龄期时,MR-MgO 的反应程度逐渐提高,MR-4、MR-8、MR-12 的氧化镁反应程度相比 1 d 时分别提高了 142.3%、70.2%、43.0%;HR-MgO 在 7 d 时的反应程度均已达到 28 d 时的 90%以上。28 d 龄期时,MR-MgO 的反应程度持续增长,MR-4、MR-8、MR-12 的氧化镁反应程度分别为 61.7%、64.4%、68.5%,仅略低于 HR-MgO 的

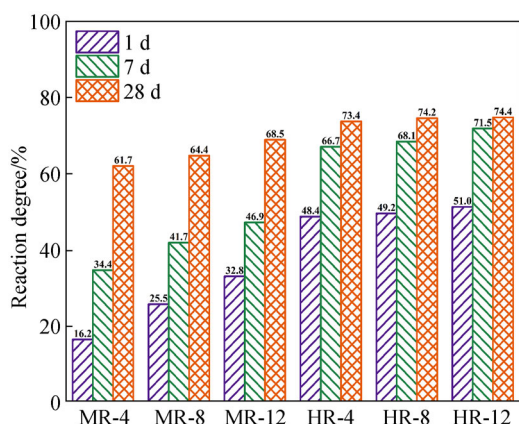


图 18 不同龄期样品中 MgO 的反应程度

Fig. 18 Reaction degree of MgO in samples at different curing ages

反应程度。上述结果表明,虽然 MR-MgO 的早期活性远低于 HR-MgO,但其最终反应程度与 HR-MgO 差距不大。

接着,结合 TG、XRD 的定量分析结果,探究 MgO 对 AAS 水化产物组成的影响。根据式(12)计算样品中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数;根据式(13)计算样品中存在于 M-S-H 凝胶及 Ht 中 MgO 的质量分数,用于表征 MgO 对其他含镁物相(M-S-H 凝胶及 Ht)含量的影响;根据式(14)计算样品中存在于所有凝胶中结合水及结晶水的质量分数,用于表征 MgO 对样品中各种凝胶总含量及水化程度的影响。

$$w_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = \Delta w_2 \times \frac{M_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (12)$$

$$w_{\text{M-S-H \& Ht}} = w_{\text{MgO}}^* \times \xi - \Delta w_2 \times \frac{M_{\text{MgO}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (13)$$

$$w_{\text{gel}} = \Delta w_1 + \Delta w_3 - \Delta w_4 \quad (14)$$

式中: $w_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ 代表样品中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数; $M_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的相对分子质量; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的相对分子质量; $w_{\text{M-S-H \& Ht}}$ 代表样品中存在于 M-S-H 凝胶及 Ht 中 MgO 的质量分数; M_{MgO} 为 MgO 的相对分子质量; w_{gel} 代表样品中存在于所有凝胶中结合水及结晶水的质量分数。 Δw_1 、 Δw_2 、 Δw_3 、 Δw_4 分别为水化产物在 20~250 °C、250~450 °C、450~750 °C 和 700~850 °C 的损失质量分数。

表 7 为不同龄期 AAS 样品中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、其他含镁物相(M-S-H 凝胶与 Ht)以及凝胶总量的定量计算结果。结果表明,在 1 d 龄期时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量随着 MgO 掺量的增加逐渐增大,且 MgO 活性越高, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量越多。与此同时, M-S-H 凝胶与 Ht 的含量也随着 MgO 掺量的增加而增加,但其总含量较少,因此 MgO 对其含量影响不明显。这表明,

表 7 TG/XRD 结合计算物相含量

Table 7 Phase content calculated by combined TG/XRD analysis

Sample No.	1 d			28 d		
	Mg(OH) ₂	Total gel	M-S-H & Ht	Mg(OH) ₂	Total gel	M-S-H & Ht
C	5.78	11.20		9.61	16.14	
MR-4	6.66	11.63	0.04	10.20	16.29	2.06
MR-8	8.58	11.55	0.11	10.24	17.15	4.72
MR-12	9.42	11.98	1.43	10.41	16.55	7.68
HR-4	8.88	11.54	0.08	9.86	17.80	2.76
HR-8	9.55	11.41	1.34	10.95	16.62	5.02
HR-12	9.98	11.31	3.22	11.33	16.96	7.75

MgO 在早期水化过程中主要生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 而 M-S-H 凝胶与 Ht 的生成较为有限。在 28 d 龄期时, 各水化产物的含量均较 1 d 龄期时有所增加。特别是, 随着 MgO 掺量的增加, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量略微上升, 而 M-S-H 凝胶与 Ht 含量显著增加。这表明, 早期生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可以通过二次水化作用, 生成 M-S-H 凝胶和 Ht。

为阐明 MgO 对 C-A-S-H 凝胶组成及结构的影响, 采用高斯拟合对 FTIR 谱进行去卷积处理, 结果(图 19、图 20, 表 8)显示, AAS 在 $800 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内存在 5 个特征峰: 830 cm^{-1} (Q_1 结构), 876 cm^{-1} (CO_3^{2-}), 955 cm^{-1} (C-A-S-H 凝胶中的 $\text{Q}_2(\text{Al})$ 结构), 996 cm^{-1} (C-S-H 凝胶中的 Q_2 结构) 及 1112 cm^{-1} (Q_3 结构)^[64], 其中 $\text{Q}_2(\text{Al})$ 的红移源于 Al^{3+} ($\sim 0.53 \text{ \AA}$) 取代 Si^{4+} ($\sim 0.42 \text{ \AA}$), 导致 Si—O 键拉长和键能降低^[65]。掺入 MgO 后, $\text{Q}_2(\text{Al})$ 及 Q_2 峰位均向低波数偏移, 证实 M-S-H 凝胶生成。 Mg^{2+} 因高电荷密度和强配位能力, 取代 C-A-S-H 和 C-S-H 结构中的 Ca^{2+} , 削弱 Si—O 键极化效应, 降低其伸缩振动频率^[66-67]。表

8 进一步表明, 龄期 1 d 时, MgO 促进了 C-S-H 凝胶(Q_2)的生成, HR-4 组 Q_2 含量达 92.51%; 同时抑制 C-A-S-H 凝胶($\text{Q}_2(\text{Al})$)形成, HR-12 组 $\text{Q}_2(\text{Al})$ 含量仅为 3.21%, 表明 MgO 降低了凝胶对 Al 的吸收能力。此外, Q_3 含量减少说明 MgO 不利于 C-A-S-H 凝胶的缩合及硅氧链的三维交联。至 28 d 时, $\text{Q}_2(\text{Al})$ 及 Q_2 振动峰均发生蓝移, 反映 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 持续反应, 降低凝胶钙/硅比, 提高凝胶聚合度。然而, 由于大量 Mg 掺入 C-A-S-H 凝胶结构, 使得波数较低的 $\text{Q}_2(\text{Al})$ 结构含量增加, 其中 MR-4 组的 $\text{Q}_2(\text{Al})$ 含量最高, 达到 13.73%; 同时, Q_2 结构的含量有所下降, HR-8 组的 Q_2 含量最低, 为 83.71%。综合 FTIR 结果可进一步证实, Mg 取代了 C-A-S-H 凝胶中的 Ca, 促进 M-S-H 凝胶的形成, 增强了早期凝胶的有序性, 但在后期降低了凝胶的聚合度。

SEM-EDS 表征显示, M-S-H 凝胶呈蜂窝状絮凝结构(孔隙 20~50 nm), 主要富集于 MgO 颗粒边缘及板状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 界面区域。其平均 Mg/Si 原子比为 2.02, 与理论化学式($\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)一致。这种

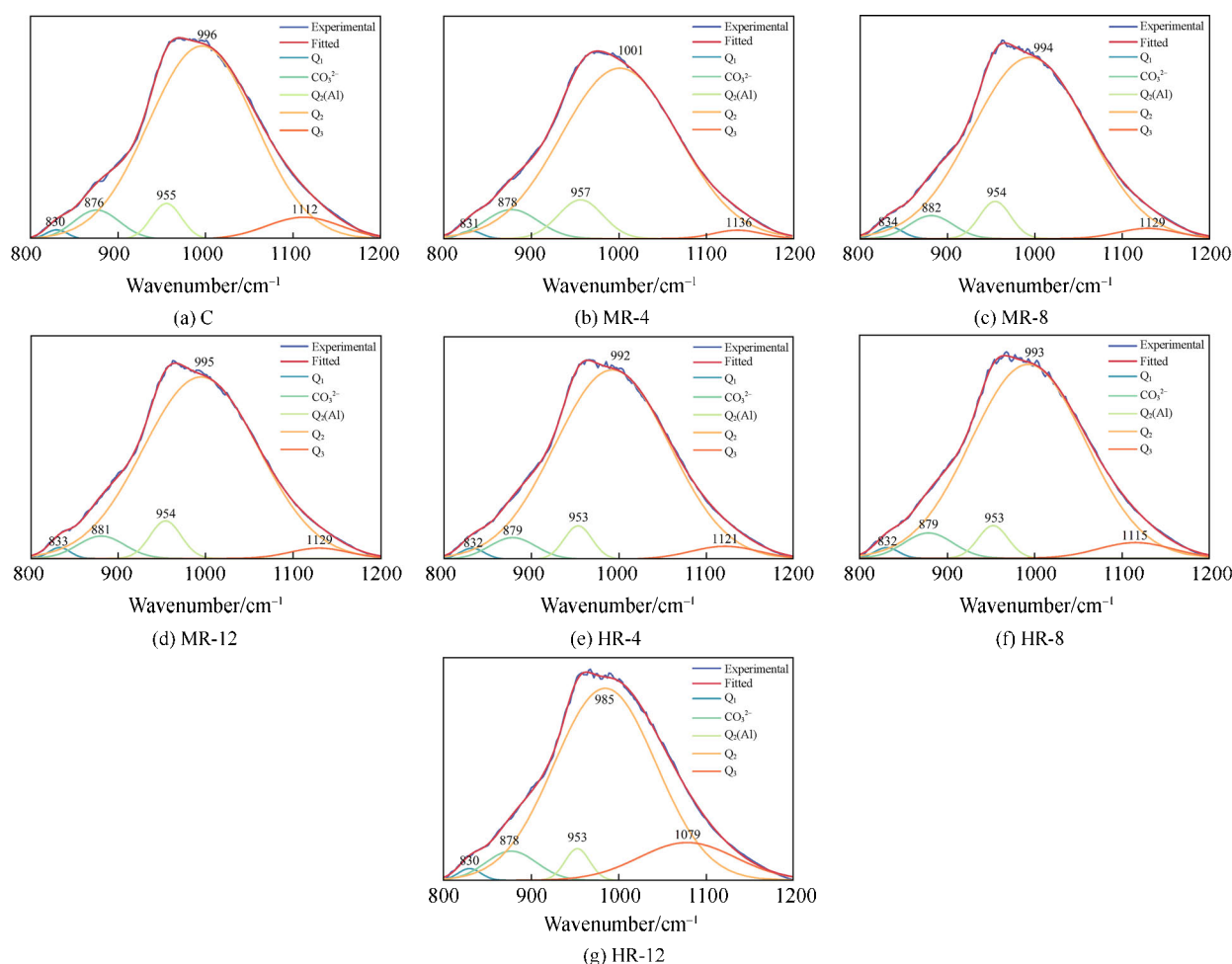


图 19 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 红外光谱的去卷积(1 d)

Fig. 19 FTIR spectra deconvolution of AAS with different MgO activities and contents (1 d)

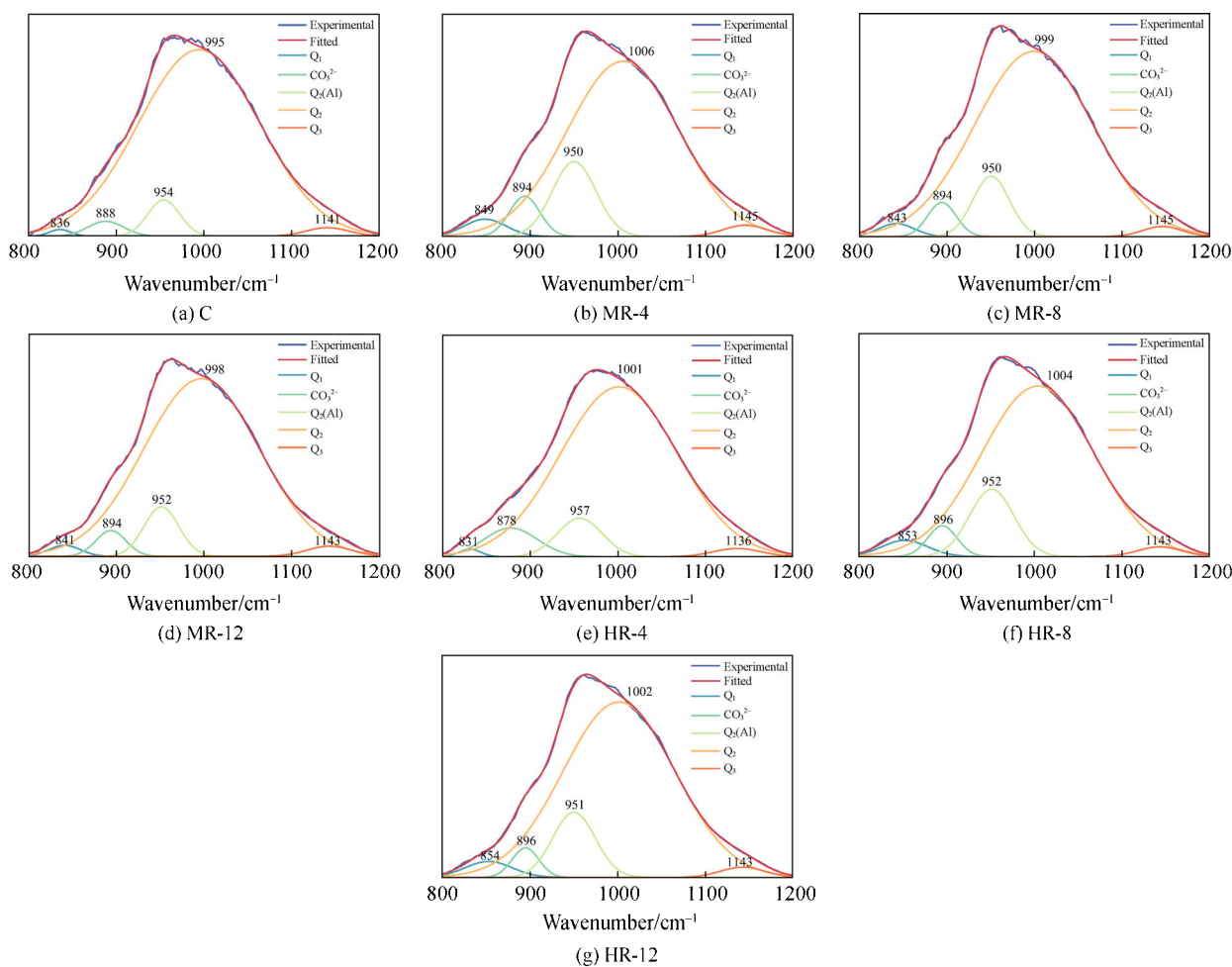


图 20 不同 MgO 活性和掺量下 AAS 红外谱的去卷积(28 d)
Fig. 20 FTIR spectra deconvolution of AAS with different MgO activities and contents (28 d)

表 8 FTIR 谱图的去卷积定量分析

Table 8 Quantitative analysis of FTIR spectra deconvolution

Sample No.	1 d				28 d			
	Q ₁	Q ₂ (Al)	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂ (Al)	Q ₂	Q ₃
C	0.89	4.62	87.59	6.90	0.63	5.02	96.18	1.59
MR-4	0.74	7.71	88.63	1.78	2.98	13.73	81.79	2.07
MR-8	1.32	5.13	92.19	2.65	1.84	9.05	89.23	1.62
MR-12	1.02	5.15	92.35	2.60	1.51	7.69	91.11	1.98
HR-4	1.15	4.01	92.51	3.75	2.96	12.15	84.74	1.84
HR-8	1.04	4.03	90.90	4.66	3.15	13.15	83.71	1.82
HR-12	1.09	3.21	90.47	4.83	3.20	12.09	85.02	1.98

空间分布表明, MgO 颗粒局部溶解形成的高 pH、高 Mg²⁺微环境驱动了 M-S-H 凝胶的非均相成核。该凝胶作为“结构桥梁”连接 MgO 与 C-A-S-H 凝胶, 促进早期微观结构致密化。然而, 长期水化过程中, Mg 持续掺入凝胶网络, 虽增强早期有序性, 却因键合特性差异削弱后期结构稳定性。此外, MgO 提升了 AAS 中凝胶的总含量。随着

MR-MgO 掺量的增加, 凝胶总量逐渐上升; 而随着 HR-MgO 掺量的增加, 凝胶总量逐渐下降。这表明适量的 MgO 能够促进水化产物的生成, 但当 MgO 掺量过高时, 这种促进效果开始减弱。SEM 照片进一步证实, 当 MgO 水化产物过多时, 会覆盖在矿渣表面, 阻碍水化的持续进行。

图 21 展示了 MgO 在 AAS 中的作用机理示意

图。MgO 在 AAS 中的作用可分为 3 个阶段: MgO 水解、矿渣溶解和水化产物生成。首先, MgO 与水反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。在 AAS 初始的高碱度条件下, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解度极低, 作为固体沉积在矿渣颗粒表面, 抑制了矿渣的溶解, 从而延长了凝结时间。随着水化反应的进行, 溶液 pH 值逐渐降低, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度增加并逐步水解, 释放出 Mg^{2+} 和 OH^- 。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 水解电离的 OH^- 在一定程度上

缓冲了体系 pH 值的降低, 促进了矿渣的溶解。同时, Mg^{2+} 与矿渣中溶出的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 反应, 生成 M-S-H 凝胶和 Ht, 进一步促进了水化过程, 使微观结构更加密实, 从而提高了早期强度。最后, MgO 通过 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的竞争, 抑制了 AAS 中主要水化产物 C-A-S-H 凝胶的生成, 降低了凝胶聚合度, 进而对 AAS 的长期性能发展产生负面影响。

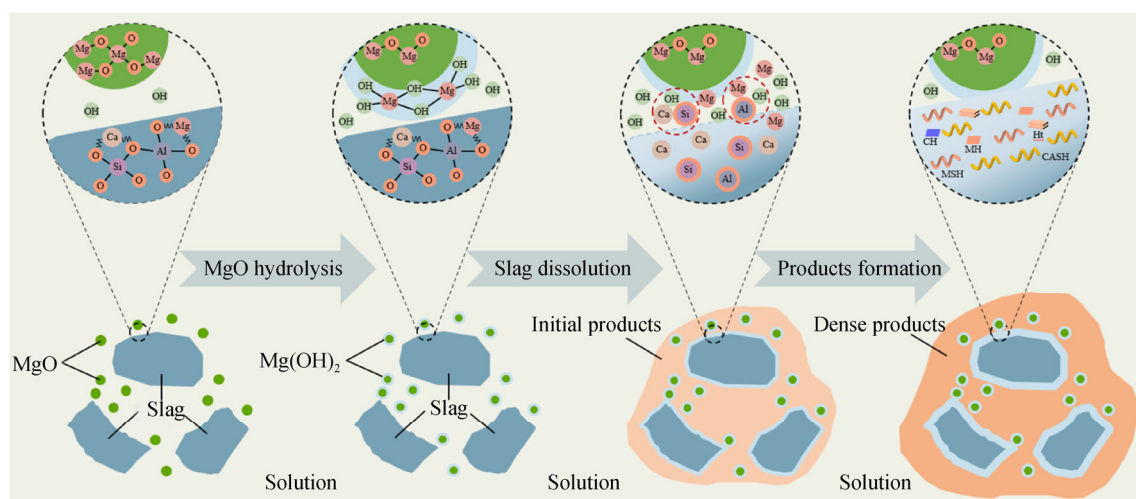


图 21 MgO 在 AAS 中的作用机理示意图

Fig. 20 Schematic diagram of the mechanism of MgO in AAS

4 结论

1) 在水化过程中, MgO 会消耗部分自由水, 显著降低 AAS 砂浆的流动度, 且随着 MgO 活性的提高和掺量的增加, 流动度下降幅度进一步增大。同时, MgO 的加入使 AAS 净浆的凝结时间延长, 尤其是 HR-MgO 表现出更强的缓凝作用。这一现象主要归因于 MgO 水化生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 M-S-H 凝胶, 这些产物在矿渣颗粒表面形成钝化膜, 抑制矿渣的进一步溶解, 从而延长凝结时间。

2) 适量 MgO 提升了 AAS 的早期水化放热速率, 缩短诱导期持续时间, 并且 MR-MgO 的提升效果优于 HR-MgO。尽管 MgO 对加速期峰值影响不大, 但显著提高了 72 h 累积放热量, 其中 HR-12 组为 178.84 kJ/kg, 较对照组提升 13.8%。表明 MgO 通过加速矿渣溶解和离子交换过程协同促进水化反应, 但过量掺入会削弱早期激发效果。

3) MgO 的加入提高了 AAS 的早期抗压强度, HR-8 组样品 8 h 抗压强度达到最大值 51.76 MPa, 相较于对照组提高 38.82%。但随着龄期的增加, 掺 MgO 样品的强度增长幅度低于对照组, 28 d 时

AAS 的抗压强度随 MgO 活性的提高和掺量的增加而降低。

4) MgO 的掺入降低了 NG 阶段的几何晶体生长指数 n , 促使水化反应由均相成核向非均相成核转变, 加快晶体的成核和生长速率, 使水化反应更早进入 I 阶段。在 I 阶段, MgO 的二次反应与矿渣颗粒的相边界反应协同作用, 共同主导水化进程, 导致实际放热曲线高于拟合曲线, 曲线拟合度下降。随着水化反应的持续进行, 水化产物层逐渐覆盖矿渣颗粒表面, 抑制了离子扩散, 从而降低了 D 阶段的反应速率。此外, MgO 的加入改变了 AAS 的水化产物组成, 其中 M-S-H 凝胶的水化热低于 C-A-S-H 凝胶, 进一步降低了 D 阶段的反应速率常数, 影响后期水化过程。

5) MgO 在 AAS 体系中的作用可分为 MgO 水解、矿渣溶解和水化产物生成 3 个阶段。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 初期沉积于矿渣表面, 抑制矿渣溶解; 随着体系 pH 值的降低, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解释放 Mg^{2+} 和 OH^- , 一方面通过提高液相碱度加速矿渣溶解, 另一方面与溶出的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 反应, 生成二次水化产物

M-S-H 凝胶和 Ht, 显著提升早期抗压强度(8 h 强度增幅最高达 38.82%); 然而, 过量 Mg^{2+} 会与 Ca^{2+} 竞争消耗 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, 不仅抑制 C-(A)-S-H 凝胶的结晶生长, 还降低其铝含量, 导致凝胶结构疏松化, 致使后期强度发展受限(28 d 强度最多降低 15.99%)。

参考文献:

- [1] SHI C J, QU B, PROVIS J L. Recent progress in low-carbon binders[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 122: 227–250.
- [2] LI Z M, CHEN Y, PROVIS J L, et al. Autogenous shrinkage of alkali-activated slag: A critical review[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 172: 107244.
- [3] ZUO Y B, CHEN Y, LIU C, et al. Modeling and simulation of alkali-activated materials (AAMs): A critical review[J]. *Cem Concr Res*, 2025, 189: 107769.
- [4] LIAO M C, VO D H, DO N D, et al. Strength development, length change performance and microstructure of alkali-activated slag paste modified with various fly ash and magnesium oxide content[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 421: 135600.
- [5] 鲍玖文, 张心钰, 张鹏, 等. 干湿交替作用下碱激发混凝土氯盐侵蚀性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(6): 1607–1615.
BAO Jiuwen, ZHANG Xinyu, ZHANG Peng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(6): 1607–1615.
- [6] CONG P L, DU R Y, GAO H L, et al. Comparison and assessment of carbon dioxide emissions between alkali-activated materials and OPC cement concrete[J]. *J Traffic Transp Eng Engl Ed*, 2024, 11(5): 918–938.
- [7] 刘志勇, 蒋金洋, 李洋, 等. 聚丙烯酸乳液改性碱激发矿渣修补材料的力学耐久性能和作用机理[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(2): 498–512.
LIU Zhiyong, JIANG Jinyang, LI Yang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(2): 498–512.
- [8] LI N, SHI C J, ZHANG Z H, et al. A review on mixture design methods for geopolymer concrete[J]. *Compos Part B Eng*, 2019, 178: 107490.
- [9] LIU L P, XU Y, LIU H N, et al. Drying shrinkage and microstructure of alkali-activated slag with different mixing time at low temperatures (–5 to 5 °C)[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 360: 129529.
- [10] LI N, FARZADNIA N, SHI C J. Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100: 214–226.
- [11] LIU C, LI Z M, YE G. Mechanisms of efflorescence of alkali-activated slag[J]. *Cem Concr Compos*, 2025, 155: 105811.
- [12] MO L, DENG M, WANG A. Effects of MgO-based expansive additive on compensating the shrinkage of cement paste under non-wet curing conditions[J]. *Cem Concr Compos*, 2012, 34(3): 377–383.
- [13] ZHANG J. Recent advance of MgO expansive agent in cement and concrete[J]. *J Build Eng*, 2022, 45: 103633.
- [14] MASTALI M, KINNUNEN P, DALVAND A, et al. Drying shrinkage in alkali-activated binders—A critical review[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 190: 533–550.
- [15] AMRAN M, ONAIZI A M, MAKUL N, et al. Shrinkage mitigation in alkali-activated composites: A comprehensive insight into the potential applications for sustainable construction[J]. *Results Eng*, 2023, 20: 101452.
- [16] BERNAL S A, SAN NICOLAS R, MYERS R J, et al. MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 57: 33–43.
- [17] BEN HAHA M, LOTHENBACH B, LE SAOUT G, et al. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag: Part I: Effect of MgO[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(9): 955–963.
- [18] WALKLEY B, SAN NICOLAS R, SANI M A, et al. Structural evolution of synthetic alkali-activated CaO-MgO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ materials is influenced by Mg content[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 99: 155–171.
- [19] FANG Y H, GU Y M, KANG Q B. Effect of fly ash, MgO and curing solution on the chemical shrinkage of alkali-activated slag cement[J]. *Adv Mater Res*, 2010, 168–170: 2008–2012.
- [20] JIN F, GU K, AL-TABBAA A. Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 51: 395–404.
- [21] JIN F, AL-TABBAA A. Strength and drying shrinkage of slag paste activated by sodium carbonate and reactive MgO[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 81: 58–65.
- [22] HWANG C L, VO D H, TRAN V A, et al. Effect of high MgO content on the performance of alkali-activated fine slag under water and air curing conditions[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 186: 503–513.
- [23] HE J, ZHENG W H, BAI W B, et al. Effect of reactive MgO on hydration and properties of alkali-activated slag pastes with different activators[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 271: 121608.
- [24] DUNG N T, UNLUER C. Development of MgO concrete with enhanced hydration and carbonation mechanisms[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 103: 160–169.
- [25] JIN F, GU K, ABDOLLAHZADEH A, et al. Effects of different reactive MgOs on the hydration of MgO-activated GGBS paste[J]. *J Mater Civ Eng*, 2015, 27(7): B4014001.
- [26] CHEN Z J, YE H L. The role of CaO and MgO incorporation in chloride resistance of sodium carbonate-activated slag[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 132: 104625.
- [27] MO L W, LIU M, AL-TABBAA A, et al. Deformation and mechanical properties of the expansive cements produced by inter-grinding cement clinker and MgOs with various reactivities[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 80: 1–8.
- [28] MA H Q, LI X M, ZHENG X, et al. Effect of active MgO on the hydration kinetics characteristics and microstructures of alkali-activated fly ash-slag materials[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 361: 129677.
- [29] ZHENG W H, HE J, TONG Y P, et al. Investigation of effects of reactive MgO on autogenous and drying shrinkage of near-neutral salt activated slag cement[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(4): 5518–5526.
- [30] 李静, 陈东彬, 余其俊, 等. 矿渣在不同浓度氢氧化钠溶液中的反应过程[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(5): 1508–1519.
LI Jing, CHEN Dongbin, YU Qijun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(5): 1508–1519.
- [31] FU Q, BU M X, ZHANG Z R, et al. Hydration characteristics and microstructure of alkali-activated slag concrete: A review[J]. *Engineering*, 2023, 20: 162–179.
- [32] WANG Y, LU B, HU X, et al. Effect of CO₂ surface treatment on penetrability and microstructure of cement-fly ash-slag ternary concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 123: 104194.
- [33] 张哲, 朱效宏, 吕昭秋, 等. 基于热重-质谱量化分析的矿渣解离-沉淀-自然碳化过程[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(11): 3554–3564.
ZHANG Zhe, ZHU Xiaohong, LYU Zhaoqiu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(11): 3554–3564.

- [34] ZAJAC M, SKIBSTED J, SKOCEK J, et al. Phase assemblage and microstructure of cement paste subjected to enforced, wet carbonation[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 130: 105990.
- [35] HUA W S, XIE W H, ZHANG X L, et al. Synthesis and characterization of silica gel composite with thermal conductivity enhancers and polymer binders for adsorption desalination and cooling system[J]. *Int J Refrig*, 2022, 139: 93–103.
- [36] KABABYA S, GAL A, KAHIL K, et al. Phosphate–water interplay tunes amorphous calcium carbonate metastability: Spontaneous phase separation and crystallization vs stabilization viewed by solid state NMR[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(2): 990–998.
- [37] NGUYEN T N, PHUNG Q T, JACQUES D, et al. Changes in the structure of alkali activated slag mortars subjected to accelerated leaching[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 154: 105755.
- [38] HU L L, JIA Y S, CHEN Z, et al. An insight of carbonation-hydration kinetics and microstructure characterization of cement paste under accelerated carbonation at early age[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 134: 104763.
- [39] 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. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(8): 2221–2229.
- [40] ZAJAC M, IRBE L, BULLERJAHN F, et al. Mechanisms of carbonation hydration hardening in Portland cements[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 152: 106687.
- [41] SIMONI M, WOO C L, ZHAO H, et al. Reaction mechanisms, kinetics, and nanostructural evolution of magnesium silicate hydrate (M-S-H) gels[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 174: 107295.
- [42] XIE X L, ZHENG K Y, GOU G J, et al. Influence of CO₂ curing on mechanical properties and microstructure of hydrated magnesium silicate[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 449: 138313.
- [43] ZHANG J, SHI C J, ZHANG Z H, et al. Reaction mechanism of sulfate attack on alkali-activated slag/fly ash cements[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 318: 126052.
- [44] WANG Y R, CAO Y B, ZHANG Z H, et al. Intrinsic sulfuric acid resistance of C-(N)-A-S-H and N-A-S-H gels produced by alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 165: 107068.
- [45] HOSSEIN H A, HAMZAWY E M A, EL-BASSYOUNI G T, et al. Mechanical and physical properties of synthetic sustainable geopolymer binders manufactured using rockwool, granulated slag, and silica fume[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 367: 130143.
- [46] BEN HAHM M, 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]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(3): 301–310.
- [47] MABROUM S, GARCIA-LODEIRO I, BLANCO-VARELA M T, et al. Formation of CSH and MSH gels in alkali-activated materials based on marl by-products from phosphate mines[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 365: 130029.
- [48] 王倩, 武志红, 张国丽, 等. 硅酸镁凝胶材料体积稳定性及水化特性[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(5): 682–688.
- WANG Qian, WU Zhihong, ZHANG Guoli, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(5): 682–688.
- [49] MYERS R J, LOTHENBACH B, BERNAL S A, et al. Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements[J]. *Appl Geochem*, 2015, 61: 233–247.
- [50] ROŽEK P, KRÓL M, MOZGAWA W. Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers[J]. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*, 2018, 198: 283–289.
- [51] HIGL J, HINDER D, RATHGEBER C, et al. Detailed *in situ* ATR-FTIR spectroscopy study of the early stages of C-S-H formation during hydration of monoclinic C3S[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 142: 106367.
- [52] ZAJAC M, SKOCEK J, DURDZINSKI P, et al. Effect of carbonated cement paste on composite cement hydration and performance[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 134: 106090.
- [53] GHORBANI S, STEFANINI L, SUN Y B, et al. Characterisation of alkali-activated stainless steel slag and blast-furnace slag cements[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 143: 105230.
- [54] ZHANG S P, GHOLEH Z, MUCCI A, et al. Production of cleaner high-strength cementing material using steel slag under elevated-temperature carbonation[J]. *J Clean Prod*, 2022, 342: 130948.
- [55] DOS SANTOS V H J M, PONTIN D, PONZI G G D, et al. Application of Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) coupled with multivariate regression for calcium carbonate (CaCO₃) quantification in cement[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 313: 125413.
- [56] LANAS J, ALVAREZ J I. Dolomitic lime: Thermal decomposition of nesquehonite[J]. *Thermochim Acta*, 2004, 421(1–2): 123–132.
- [57] PARK S M, JANG J G, LEE H K. Unlocking the role of MgO in the carbonation of alkali-activated slag cement[J]. *Inorg Chem Front*, 2018, 5(7): 1661–1670.
- [58] 郑昊, 梁咏宁, 詹建伟, 等. MgO 和 CaO 对碱矿渣混凝土抗碳化性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(8): 2564–2573.
- ZHENG Hao, LIANG Yongning, ZHAN Jianwei, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2021, 40(8): 2564–2573.
- [59] 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 (in Chinese, dissertation). Changsha: Hunan University, 2020.
- [60] KRSTULOVIC R, DABIĆ P. A conceptual model of the cement hydration process[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(5): 693–698.
- [61] KNUDSEN T. On particle size distribution in cement hydration; proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, F, 1980 [C].
- [62] ZHANG J. Effect of pressure on the thermal expansion of MgO up to 8.2 GPa[J]. *Phys Chem Miner*, 2000, 27(3): 145–148.
- [63] LEINEKUGEL-LE-COCQ-ERRIEN A Y, DENIARD P, JOBIC S, et al. Structural characterization of the hollandite host lattice for the confinement of radioactive cesium: Quantification of the amorphous phase taking into account the incommensurate modulated character of the crystallized part[J]. *J Solid State Chem*, 2007, 180(1): 322–330.
- [64] LI C, SUN H H, LI L T. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(9): 1341–1349.
- [65] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PUERTAS F, SOBRADOS I, et al. Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator[J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(8): 1389–1394.
- [66] HAMDAN A, HAJIMOHAMMADI A, NJEGIC B, et al. The changes in the reaction kinetics and phase assemblage of sodium silicate-activated CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses induced by the Al replacement by Mg[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 166: 107103.
- [67] SREENIVASAN H, ADESANYA E, NIU H, et al. Evidence of formation of an amorphous magnesium silicate (AMS) phase during alkali activation of (Na-Mg) aluminosilicate glasses[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 145: 106464.

Effect of Active Magnesium Oxide on Hydration and Microstructure Development of Alkali-Activated Slag Cement

XU Yanjuan^{1,3,4}, LI Shuisheng², ZHANG Jian^{1,3,4}, MUHAMMAD Talha Ghafoor^{1,3,4}, HU Xiang^{1,2,3}, SHI Caijun^{1,3,4}

(1. Key Laboratory of Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technology of Hunan Province, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. China Construction Fifth Engineering Division Co., Ltd., Changsha 410004, China; 3. International Innovation and Cooperation Center for Green & Advanced Civil Engineering Materials of Hunan Province, Hunan University, Changsha 410082, China; 4. Key Laboratory of Building Safety & Energy Conservation, Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Extended abstract

Introduction Alkali-activated slag (AAS) is a cementitious material prepared by using blast furnace slag as the precursor, triggered by alkaline activators to undergo dissolution, polycondensation, and solidification reactions. Compared to traditional cement-based materials, inherent defects of AAS, such as rapid setting and hardening, significant volumetric shrinkage, and susceptibility to cracking, severely limit its engineering applications. The hydration of magnesium oxide (MgO) generates magnesium hydroxide, with a solid-phase volume expansion of approximately 118%, which effectively compensates for the volumetric shrinkage caused by AAS hydration. However, existing studies are predominantly confined to single-dimensional analyses, such as the impact of MgO reactivity and content, fixed activator parameters, or specific curing ages on isolated performance, lacking systematic investigation into the coupling effects of multiple factors, microstructural evolution, and macro-performance development. This paper systematically investigates the regulatory mechanisms of MgO as a modifier on the hydration kinetics, hardening behavior, and microstructure evolution of AAS.

Methods The precursor used in this experiment was slag with a specific surface area of 426 m²/kg. The alkaline activator was liquid sodium silicate which adjusted to a modulus of 1.5 using sodium hydroxide and deionized water. The sand employed was ISO standard sand. The additives included high-reactivity HR-MgO (reactivity time: ~20 s) and medium-reactivity MR-MgO (reactivity time: 70~90 s). The experimental parameters were set as follows: alkali content (Na₂O as a mass percentage of slag) = 6%, modulus ($M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio) = 1.5, water-to-solid ratio (including water in the activator and mixing water) = 0.4, and MgO dosage (as a mass percentage of slag) = 0%, 4%, 8%, and 12%. The specimens were molded at room temperature, demolded after resting for 6 h, and then cured under sealed conditions at a temperature of (20 ± 2) °C and relative humidity ≥ 95% until the specified curing age. The flowability, setting time, hydration heat, compressive strength, TG, XRD, FTIR, and SEM tests were conducted.

Results and discussion During hydration, MgO consumes partial free water, significantly reducing the fluidity of AAS mortar, with the fluidity loss intensifying as MgO reactivity and dosage increase. Concurrently, MgO incorporation prolongs the setting time of AAS paste, particularly with HR-MgO exhibiting stronger retardation effects. This phenomenon primarily arises from the formation of a passivation layer—composed of Mg(OH)₂ and M-S-H gel generated *via* MgO hydration—on slag particle surfaces, which inhibits further slag dissolution and thus delays setting. Moderate MgO content enhances the early hydration exothermic rate of AAS, shortening the duration of the induction period, with MR-MgO exhibiting superior enhancement effects compared to HR-MgO. While MgO minimally impacts the peak exothermic rate during the acceleration stage, it significantly increases cumulative heat release over 72 h. For instance, the HR-12 group achieved 178.84 kJ/kg, representing a 13.8% improvement over the control group. This indicates that MgO synergistically promotes hydration by accelerating slag dissolution and ion exchange processes, though excessive dosage diminishes early activation efficiency. MgO incorporation improves the early compressive strength of AAS. The HR-8 group attained a maximum 8 h compressive strength of 51.76 MPa, representing a 38.82% increase compared to the control group. However, strength growth in MgO-doped samples lags behind the control group at later ages, with 28 d compressive strength decreasing as MgO reactivity and dosage increase. MgO incorporation reduces the geometric crystal growth index (*n*) during the nucleation and growth (NG) stage, shifting hydration from homogeneous to heterogeneous nucleation. This accelerates crystal nucleation/growth rates, enabling earlier transition to the phase boundary reaction (I) stage. During Stage I, the synergistic interaction between MgO's secondary reactions and slag particle phase boundary reaction dominates hydration kinetics, causing actual exothermic curves to deviate upward from fitted curves and resulting in reduced curve fitting accuracy. As hydration progresses, the hydration product layer gradually covers slag particles, inhibiting ion diffusion and thereby reducing reaction rates during the diffusion-controlled (D) stage. Additionally, MgO alters AAS hydration product composition: M-S-H gel (with lower hydration heat than C-A-S-H gel) further decreases the D-stage reaction rate constant, impacting long-term hydration.

Conclusions MgO markedly reduces the fluidity of fresh paste through free water absorption. During the initial hydration phase, the low solubility of Mg(OH)₂ under high alkalinity enables the formation of a passivation layer on slag particles, effectively delaying

slag dissolution and prolonging setting time. As hydration progresses, pH reduction enhances $\text{Mg}(\text{OH})_2$ solubility, releasing Mg^{2+} and OH^- ions that exhibit synergistic effects: 1) Elevated alkalinity accelerates slag dissolution; 2) Mg^{2+} reacts with dissolved $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ to generate secondary hydration products (M-S-H gel and hydrotalcite, Ht), substantially improving early compressive strength (8 h strength increased by up to 38.82% with MgO content of 8%). However, excessive Mg^{2+} competitively consumes $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ with Ca^{2+} , suppressing the crystallinity of C-(A)-S-H gels and reducing their aluminum substitution, ultimately leading to structural loosening and compromised long-term strength development (28 d strength reduction up to 15.99%). Krstulovic-Dabic hydration kinetic modeling demonstrates that MgO incorporation enhances the nucleation and crystal growth (NG) rate but hinders the diffusion-controlled (D) stage by forming a shielding product layer. Notably, the total hydration heat exhibits positive correlation with MgO reactivity and dosage, attributed to continuous formation of magnesium-bearing phases ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, Ht, M-S-H). This work provides theoretical insights for optimizing AAS formulations to balance setting regulation, early strength enhancement, and long-term strength sustainability.

Keyword alkali-activated slag; active magnesium oxide; hydration process; microstructure; mechanical property