

Al/Si 比与冷却速率对低钙硅铝酸盐玻璃碱性溶解速率的协同影响机理及基于数据驱动的程度验证

胡慧瑛¹, 向洋生¹, 叶家元², 王 眺¹, 胡 伟³, 汪智勇⁴, 焦诗哲³, 何小鸥¹, VINH Dao⁵,
李 晨¹, 蒋正武¹

(1. 同济大学材料科学与工程学院, 先进土木工程材料教育部重点实验室, 中国 上海 201804; 2. 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 水泥科学与新型建筑材料研究院, 中国 北京 100024; 3. 中国科学技术大学未来技术学院, 中国科学技术大学化学物理系, 中国 合肥 230026; 4. 建筑材料工业技术情报研究所, 中国 北京 100024; 5. 澳大利亚昆士兰大学土木工程学院, 澳大利亚 昆士兰州 4072)

摘 要: 为揭示低钙硅铝质固废中硅铝酸盐玻璃的溶解机制, 合成了宽 Al/Si 比范围的玻璃, 以粉煤灰为对比, 结合碱性溶解实验与第一性原理分子动力学模拟, 研究了 Al/Si 比和冷却速率对溶解速率的影响。结果表明: 溶解速率随 Al/Si 比增大而升高, 主要归因于 Al—O 键的解离能低于 Si—O 键; Al 掺入引发的 Si—O 四面体缺陷仅起次要作用。冷却速率较慢时, 平均微晶尺寸增大, 溶解度降低, 从而抑制溶解。以玻璃相 Al/Si 比为输入参数的粉煤灰混凝土强度预测的反向传播神经网络模型, 其决定系数由 0.484 提升至 0.830, 验证了微观机理的工程适用性。

关键词: 工业固废; 硅铝酸盐玻璃; 溶解速率; 铝硅比; 冷却速率; 平均微晶尺寸

中图分类号: O782 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3426-10

网络出版时间: 2026-07-29



混凝土是全球消耗量最大的建筑材料, 其生产过程中的 CO₂ 排放量约占全球总量的 8%^[1,2]。利用硅铝质固废(如粉煤灰、硅灰)替代水泥, 是实现固废资源化与降排减碳的重要途径。然而, 硅铝质固废来源广泛, 化学组成(尤其是 Al/Si 比)分布范围宽^[3]; 同时, 受生产过程中冷却速率的影响, 固废中矿物相成分复杂^[4], 其玻璃相的晶粒尺寸也有所不同^[5]。化学组成、矿物相与冷却条件的多重差异导致固废反应活性波动显著, 即使同一起来源不同批次的固废, 所制备混凝土的性能差异也十分显著^[6]。

硅铝质固废火山灰活性相为硅铝酸盐玻璃, 其在水泥孔溶液中的溶解速率是控制火山灰反应速率的关键因素, 直接决定固废基混凝土的长期性能^[7-9]。因此, 亟须从原子结构尺度阐明化学组成、矿物相与冷却条件对溶解速率的内在影响机制, 为固废基混凝土性能设计理论奠定基础。

为排除固废自身异质性的干扰, 研究者采用合

成玻璃的方法研究硅铝酸盐玻璃的溶解行为^[10-13]。

Snellings 等^[12]发现, 高钙玻璃的溶解速率对数值与化学成分呈线性关系。然而, 工程中常用的低钙硅铝质固废(如粉煤灰、硅灰)相关研究仍较为缺乏^[14]。

更重要的是, 硅铝酸盐玻璃具有长程无序结构, 常规表征手段难以全面获取其原子尺度的结构信息^[15]。铝在玻璃网络中的作用复杂, 它存在多种配位形式([AlO₄], [AlO₅], [AlO₆]), 可替代[SiO₄]作为网络骨架; 然而, Al—O 键的解离能低于 Si—O 键, 削弱了网络结构的稳定性^[16, 17]。此外, 冷却速率导致的晶粒尺寸变化如何与化学组成协同影响溶解速率, 尚不明确^[18]。近年来, 拓扑约束理论结合分子动力学模拟, 为关联非晶材料原子结构与宏观性能提供了有效工具^[18-20]。但该理论在低钙硅铝酸盐玻璃中的应用仍有限, 冷却速率对玻璃原子结构及溶解度的影响机制也尚未被系统揭示^[7, 21]。

收稿日期: 2026-05-15。 修订日期: 2026-06-01。

基金项目: 国家重点研发计划(2024YFF0508302); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(22120260243)。

第一作者: 胡慧瑛(2001—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王 眺(1984—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2026-05-15. Revised date: 2026-06-01.

First author: HU Huiying (2001—), female, Master candidate.

E-mail: hhy20010116@163.com

Correspondent author: WANG Tiao (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangtiao@tongji.edu.cn

为此, 本工作合成了不同 Al/Si 比的低钙硅铝酸盐玻璃, 以粉煤灰为对比, 结合碱性溶解实验与第一性原理分子动力学模拟, 系统探究 Al/Si 比、平均微晶尺寸与冷却速率对溶解速率的协同影响。基于拓扑约束理论定量解析其微观机理, 并以玻璃相 Al/Si 比为机理参数, 构建了粉煤灰混凝土抗压强度的反向传播(BP)神经网络预测模型, 验证了微观机理的工程适用性。本研究可为低钙固废的火山灰活性评估与低碳混凝土智能设计提供理论依据。

1 实验与计算方法

1.1 硅铝酸盐玻璃合成与样品物化特性表征

固废中火山灰反应的活性相为硅铝酸盐玻璃, 其 Al/Si 比分布范围宽泛(图 1)^[21-24]。为研究 Al/Si 比对固废溶解速率的影响, 以分析纯 Al_2O_3 和 SiO_2

为原料制备系列硅铝酸盐玻璃(样品 G2~样品 G5, 图 1)。由于高温炉(上海凯兴 SS-12-17 型)最高工作温度($1600\text{ }^\circ\text{C}$)低于纯玻璃熔融温度, 添加适量分析纯 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 MgO 作为助熔剂, 以降低体系熔融温度。按设计化学组成称取各原料, 与无水乙醇共置于行星磨中混合 4 h, 确保粉末混合均匀; 经烘箱干燥后, 将粉末压制直径为 35 mm 的圆片, 置于铂金坩埚中。在高温炉内, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $950\text{ }^\circ\text{C}$, 使 CaCO_3 完全脱碳; 继而以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1600\text{ }^\circ\text{C}$, 保温煅烧 4 h, 促使原料均匀熔融; 随后于 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 快速取出, 并在去离子水中淬冷, 获得硅铝酸盐玻璃。对于 Al/Si 比过低或过高的玻璃, 因熔融温度过高且为避免引入过量碱金属或碱土金属, 改用硅灰(样品 G1)与偏高岭土(样品 G7)分别作为低与高 Al/Si 比玻璃的代表样品。

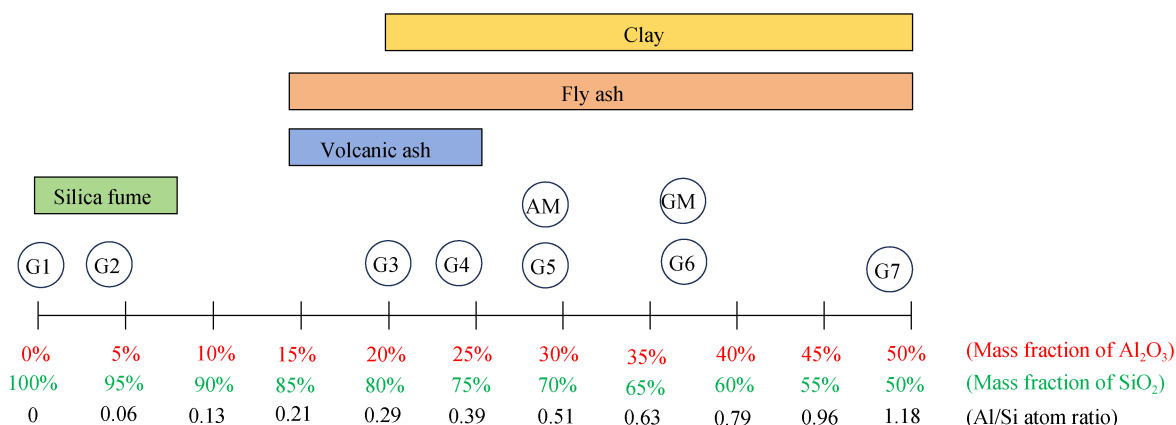


图 1 合成玻璃 Al/Si 比设计范围^[21-24]

Fig. 1 Design of atomic Al/Si ratios for synthetic glasses^[21-24]

硅铝酸盐熔体在缓慢冷却过程中易生成莫来石晶相。为研究莫来石生成对硅铝酸盐玻璃溶解速率的影响, 采用与样品 G6 相同的化学组成, 在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融后直接取出并于空气中缓慢冷却, 制得玻璃-莫来石混合样品(样品 GM)。X 射线衍射定量分析表明, 其中莫来石含量为 14.2%。由于莫来石的 Al/Si 比(3.0)高于样品 G6(0.70), 混合样品中玻璃相(样品 AM)的 Al/Si 比相应降低。为单独考察 Al/Si 比降低的影响, 另行制备了与样品 AM 具有相同 Al/Si 比的纯玻璃(样品 G5)。此外, 为对比合成玻璃与实际固废的差异, 本工作还筛选了 3 种不同 Al/Si 比的粉煤灰(样品 FA1~样品 FA3)。

采用 X 射线荧光光谱(XRF, 荷兰 PanalyticalAxios 型)测定样品的化学成分, 采用激光粒度仪(英国 Malvern Mastersizer 2000 型)测量其

粒径分布(PSD), 通过 X 射线衍射(XRD, 德国 Bruker D2 Phaser 型)结合 Rietveld 全谱分析软件(Siroquant V5.0)获得其矿物相组成。参考晶体晶粒尺寸的计算方法, 玻璃相的短程有序平均微晶尺寸由 Scherrer 公式[式(1)]计算。

对于含晶相的样品, 计算时需扣除晶相衍射峰。玻璃的物化特性列于表 1, 粉煤灰的物化特性列于表 2~表 4。

$$d_{\text{glass}} = \frac{K\lambda}{(B_{\text{glass}} - B_c)\cos\theta_{\text{peak}}} \quad (1)$$

其中: K 为无量纲形状因子, 取 1.0; λ 为 X 射线波长, 取值 $1.54184\text{ }\text{\AA}$; B_{glass} 为通过 XRD 测试确定的积分宽度; B_c 为 XRD 仪器引起的宽度校正因子(使用高纯 Al_2O_3 粉末测得为 0.05); θ_{peak} 为玻璃相的布拉格角, 通过 XRD 测试确定。

表 1 硅铝酸盐玻璃物化特性
Table 1 Chemical compositions and physical properties of aluminosilicate glasses

Sample No.	Mass fraction/%					Al/Si atom ratio	Density/(g·cm ⁻³)	Molar mass/(g·mol ⁻¹)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO			
G1	0.38	97.03	0.35	0.57	0.43	0.01	2.47	60.15
G2	3.55	87.89	5.68	0.72	2.26	0.05	2.33	60.91
G3	18.10	74.70	7.21	0.04	0.00	0.30	2.47	67.37
G4	21.88	68.83	6.14	0.73	2.41	0.38	2.45	68.54
G5	25.07	59.75	6.42	1.80	6.18	0.50	2.65	69.21
GM	32.10	55.73	3.78	2.82	5.57	0.68	2.64	72.32
AM	21.83	51.8	3.78			0.50		69.34
G6	32.69	54.94	3.78	2.69	5.74	0.70	2.53	72.53
G7	47.22	49.66	0.14	0.24	0.05	1.12	2.34	80.39
FA1	12.07	53.79	2.16			0.26	2.28	67.33
FA2	16.70	53.92	1.91			0.37	2.34	69.55
FA3	9.01	49.25	4.42			0.22	2.34	65.74

表 2 粉煤灰化学组成
Table 2 Chemical compositions of fly ash

Sample No.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Sum	LOI
FA1	20.23	64.10	2.19	4.17	0.58	0.70	1.24	1.40	0.57	95.18	0.55
FA2	21.35	60.57	2.01	5.20	0.68	0.75	1.40	1.18	0.82	93.96	1.52
FA3	19.78	63.78	4.65	4.12	0.54	0.69	1.07	1.24	0.62	96.49	0.97

w is mass fraction; LOI is loss on ignition.

表 3 粉煤灰矿物相组成
Table 3 Mineralogical composition of fly ash

Sample No.	Mullite (1.50Al ₂ O ₃ ·SiO ₂)	Mullite (1.56Al ₂ O ₃ ·SiO ₂)	Quartz (SiO ₂)	Lime (CaO)	Hematite (Fe ₂ O ₃)	Magnetite (Fe ₃ O ₄)	Aluminosilicate glass
FA1	2.80	8.47	7.20	0.03	0.40	0.33	80.77
FA2	1.60	4.83	4.87	0.10	0.53	0.33	87.73
FA3	5.90	9.00	10.40	0.23	0.63	0.70	73.13

表 4 粉煤灰物理特性
Table 4 Physical properties of fly ash

Sample No.	Density/(g·cm ⁻³)	Specific surface area/(cm ² ·g ⁻¹)
FA1	2.28	5756
FA2	2.34	5669
FA3	2.34	5450

Notes: The specific surface area determined by laser diffraction (LD) particle size distribution analysis.

1.2 碱性溶解实验与溶解速率测定

为研究硅铝酸盐玻璃在水泥浆体孔隙溶液中的溶解过程，利用 NaOH 溶解模拟典型孔溶液碱性环境(pH 值 13.2, 20 ℃)进行溶解实验：使用煮沸脱碳的去离子水配制 0.14 mol/L 氢氧化钠溶液；将 0.5 g 样品加入 1 L 上述溶液中(固液比 1:2000，以避免过

饱和并抑制水化产物生成)，置于密封聚丙烯瓶中；在预设时间点取样，轻柔搅拌以保证浓度均匀，静置 5 min 后取上清液 10 mL，经 5500 r/min 离心 10 min 后再取上清液 2 mL，确保无颗粒残留。采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES，美国 Agilent 5800 型)测定溶液中 Ca、Si、Al 浓度。样品的溶解度根据氧化物含量计算[式(2)]：

$$D_{\text{com}} = \frac{m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{CaO}}}{m_f(C_{\text{SiO}_2}^{\text{glass}} + C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{glass}} + C_{\text{CaO}}^{\text{glass}})}$$

(2)

其中： m_f 为加入溶液的样品质量； m_{SiO_2} 为根据溶液中 Si 离子浓度计算得到的溶解的 SiO₂ 质量； $C_{\text{SiO}_2}^{\text{glass}}$ 为玻璃相中 SiO₂ 的质量分数。类似地，式(2)中下标 Al₂O₃ 和 CaO 表示三氧化二铝和氧化钙。

假设样品的溶解速率恒定, 结合其 PSD, 采用加权残差最小化方法[式(4)~式(7)], 基于溶解率通过式(2)~式(4)估算其在碱性环境中的溶解速率 τ_{glass} (m/s)[25]:

$$D_{\text{glass}}^{\text{cal}}(t) = \sum_i^n V(i)f(i,t) \quad (3)$$

$$f(i,t) = \begin{cases} 1 & r_i - pr_i \leq 2h(t) \\ 1 - \frac{[r_i - h(t)]^3 - [pr_i + h(t)]^3}{r_i^3 - (pr_i)^3} & r_i - pr_i > 2h(t) \end{cases} \quad (4)$$

$$h(t) = \tau_{\text{glass}} \times t \quad (5)$$

$$\text{Err} = \sum_i^n w_i \left| \frac{D_{\text{glass},t_i}^{\text{exp}} - D_{\text{glass},t_i}^{\text{cal}}}{D_{\text{glass},t_i}^{\text{exp}}} \right| \quad (6)$$

$$w_i = \frac{D_{\text{glass},t_i}^{\text{exp}}}{\sum_i^n D_{\text{glass},t_i}^{\text{exp}}} \quad (7)$$

其中: $V(i)$ 为粒径分布中第 i 个区间内颗粒的体积分数; r_i 为该区间内颗粒的平均半径; $h(t)$ 为时间 t (s) 内的颗粒溶解厚度; $D_{\text{glass}}^{\text{cal}}(t)$ 为计算得到的溶解速度; $D_{\text{glass},t_i}^{\text{exp}}$ 和 $D_{\text{glass},t_i}^{\text{cal}}$ 分别为 t_i 时刻的实验溶解度与计算溶解度; w_i 为 t_i 时刻的加权值, 且溶解率越高则加权值越大, 以避免对早期数据的过度拟合。

为便于归一化比较并消除摩尔质量的影响, 将溶解速率以摩尔单位($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)表示:

$$\tau_{\text{glass}}^{\text{M}} = \frac{\tau_{\text{glass}} \times d_{\text{glass}}}{M_{\text{glass}}} \quad (8)$$

其中: d_{glass} 和 M_{glass} 分别为材料的密度和摩尔质量。

1.3 第一性原理分子动力学模拟硅铝酸盐玻璃原子结构

玻璃态材料具有长程无序结构, 常规表征手段难以全面获取其原子尺度的拓扑信息。第一性原理分子动力学(AIMD)模拟不依赖于传统方法中的经验性原子力场, 适用于硅铝酸盐玻璃复杂原子结构的形成过程[25]。本模拟采用第一性原理软件 HONPAS[26], 遵循传统熔融-淬火方法, 在零压条件下按以下步骤进行: 1) 根据玻璃的化学组成构建含 768 个原子的初始晶胞, 在恒温恒压(NPT)系综下预平衡; 2) 将预平衡体系线性加热至 1600 °C(合成温度, 图 2b); 3) 将体系冷却至 20 °C, 采用 Nosé-Hoover 控温方法在恒温恒容(NVT)系综下平衡最终结构(图 2c), 直至结构稳定收敛。由于第一性原理计算成本高, 上述 3 步总模拟时长设为 10 ps。此外, 针对样品 G5, 分别采用 790 K/ps 和 197.5 K/ps 的冷却速率进行模拟, 以考察冷却速率对其原子结构的影响[26]。

为验证模拟结果的可靠性, 采用固体核磁共振(NMR)实验进行对比[27]。通过 AIMD 模拟获得铝硅酸盐玻璃的原子结构后, 遍历所有 Si、Al 原子, 根据键长是否处于合理范围(Si—O: 1.60~1.65 Å, Al—O: 1.74~1.77 Å)统计硅(铝)氧配位多面体的配位信息。图 3 显示模拟与实验结果高度一致, 表明 AIMD 能够合理再现硅铝酸盐玻璃的长程无序原子结构, 可用于分析原子结构对溶解速率的影响机制。

1.4 基于数据驱动的固废玻璃相化学成分与混凝土强度关联分析

为验证固废物化特性对溶解速率的影响及其在混凝土强度演化中的作用, 收集了中国内外粉煤灰的物化特性与混凝土抗压强度数据(分布情况如图 4 所示)[28-35], 采用数据驱动方法进行分析。

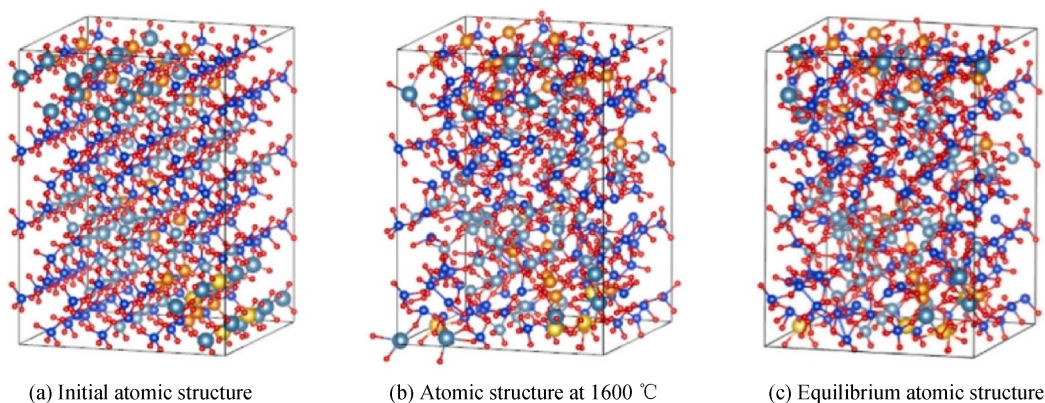


图 2 AIMD 模拟的硅铝酸盐玻璃原子结构

Fig. 2 Atomic structures of aluminosilicate glass during AIMD simulation

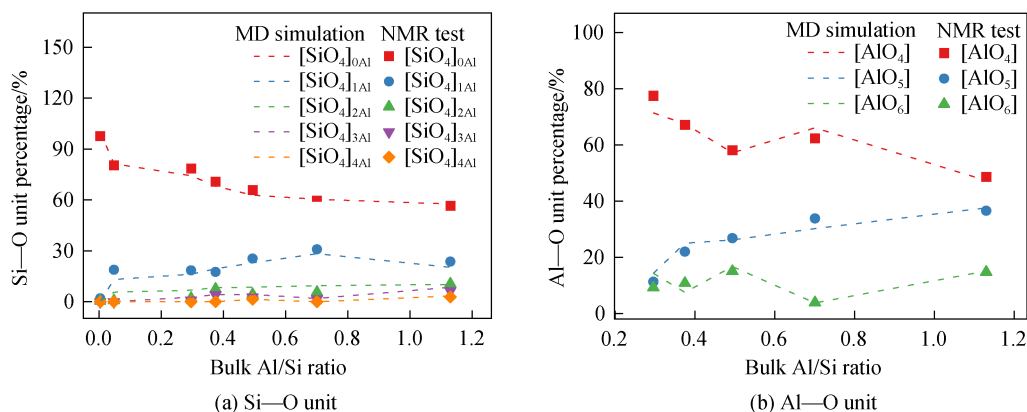


图3 分子动力学模拟与固体核磁共振测得的硅铝酸盐玻璃结构对比

Fig. 3 Comparison of Si—O and Al—O units obtained from AIMD simulation and NMR measurements

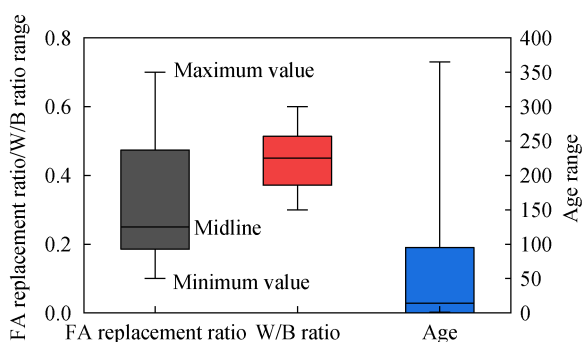


图4 粉煤灰混凝土参数分布

Fig. 4 Parameters distribution of fly ash concrete

首先,通过数据清洗剔除样本中的空值、无穷值及绝对误差较大的异常值,其中异常值剔除采用 3σ 原则;随后,对粉煤灰替代率、水胶比、龄期及玻璃相Al/Si比进行归一化处理。构建3层BP神经网络,隐含层采用tansig激活函数,输出层采用purelin激活函数,并选用带动量的梯度下降法进行训练。数据集按3:1的比例随机划分为训练集与测试集,经4000次迭代完成模型构建。

2 结果与讨论

2.1 硅铝酸盐玻璃与粉煤灰在碱性环境中的溶解速率

不同 Al/Si 比玻璃及粉煤灰在碱性环境中的溶解速率如图 5 所示。溶解速率的对数值随 Al/Si 比增大呈线性增长。与化学成分相同的 G6 相比,GM 的溶解速率显著偏小,其原因之一是莫来石的生成使 GM 中玻璃相(AM)的 Al/Si 比从 0.70 降至 0.50。然而,与该玻璃相 Al/Si 比相近的纯玻璃 G5,其溶解速率仍高于 GM。类似地,粉煤灰的溶解速率也普遍低于 Al/Si 比相近的纯玻璃样品。这表明,除

化学组成外,其他因素对溶解速率也有重要影响,后文将对此展开讨论。

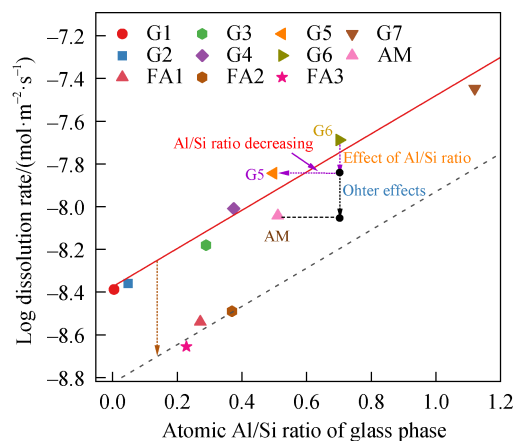


图5 硅铝酸盐玻璃和粉煤灰的溶解速率

Fig. 5 Dissolution rates of aluminosilicate glass and fly ash

2.2 Al/Si 比对溶解速率的影响机理

根据拓扑约束理论,玻璃的溶解速率取决于原子拓扑约束数及各个键的解离能^[36, 37]。基于前文模拟获得的原子结构,通过径向分布函数(RDF)计算 Si 和 Al 的配位数。RDF 描述距 Si 或 Al 原子(图 6a) r 至 $r + \delta r$ 范围内 O 原子的统计数量。对 RDF 第 1 个峰积分(图 6b 阴影),即得 Si 与 Al 相对于 O 的配位数(CN_{Si} 和 CN_{Al})。在此基础上,结合 Si—O 与 Al—O 键的解离能,可得拓扑约束强度指数 E_{glass}^c [式(9)]^[27]。为进一步比较拓扑约束与解离能的贡献,引入拓扑约束指数 n_{glass}^c [式(10)]。

$$E_{glass}^c = b_{Si}^s n_{Si}^c f_{Si} + b_{Al}^s n_{Al}^c f_{Al} \quad (9)$$

$$n_{glass}^c = n_{Si}^c f_{Si} + n_{Al}^c f_{Al} \quad (10)$$

其中: n_{Si}^c 和 n_{Al}^c 分别为 Si 和 Al 原子的拓扑约束数(分别为 $CN_{Si}/2$ 和 $CN_{Al}/2$); f_{Si} 和 f_{Al} 分别为 Si 和

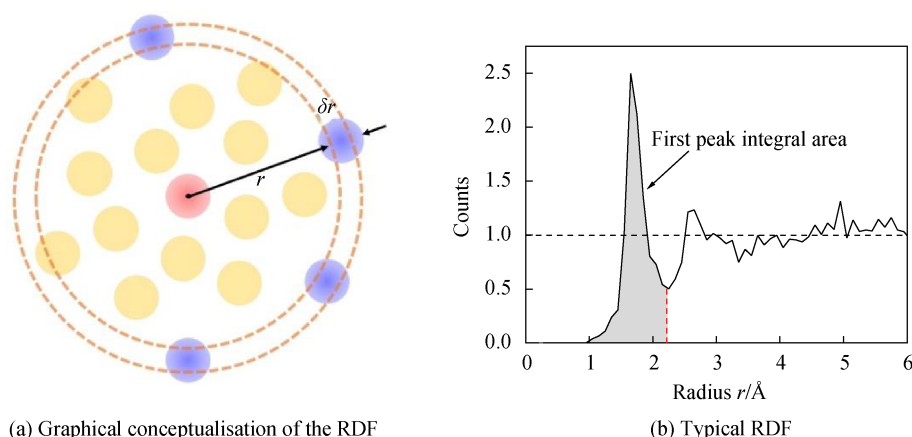


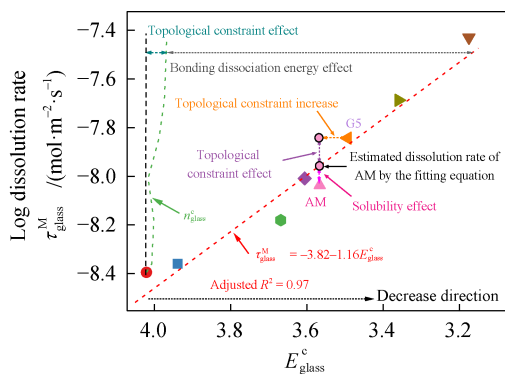
图 6 径向分布函数及配位数积分计算示意图
Fig. 6 Schematic of RDF and integration for coordination number

Al 的原子占比分数; b_{Si}^{c} 和 b_{Al}^{c} 为 Si 与 Al 相对键合强度指数, 分别为 1.000、0.628, 参考 Si—O 与 Al—O 解离能(799.6 kJ/mol, 501.9 kJ/mol^[38])。

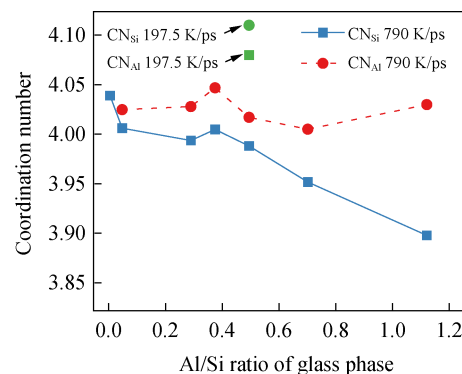
图 7a 比较了 $E_{\text{glass}}^{\text{c}}$ 与溶解速率 $\tau_{\text{glass}}^{\text{M}}$ 的关系, 两者呈现良好的线性关系[拟合式(11), 其调整 $R^2=0.97$], 表明溶解速率随 Al/Si 比增加主要归因于 $E_{\text{glass}}^{\text{c}}$ 的减小。图 7b 为 Si 与 Al 配位数随 Al/Si 比的变化: Si 的配位数随 Al/Si 比增加而减小, Al 的配位数则无

明显变化, 表明 Al 掺入引发了 Si—O 四面体缺陷, 从而削弱了其拓扑约束^[27]。然而, 尽管 CN_{Si} 随 Al/Si 比增加而减小并导致 $E_{\text{glass}}^{\text{c}}$ 有所降低, 但其整体下降幅度有限(图 7a)。因此, Al/Si 比增大导致溶解速率上升的主导因素是 Al—O 键解离能(501.9 kJ/mol)低于 Si—O 键(799.6 kJ/mol), 而 Al 掺入引发的 Si—O 四面体缺陷增加及拓扑约束的削弱为次要因素^[25]。

$$\tau_{\text{glass}}^{\text{M}} = -3.82 - 1.16E_{\text{glass}}^{\text{c}} \quad (11)$$



(a) Relationship between $\tau_{\text{glass}}^{\text{M}}$ and $E_{\text{glass}}^{\text{c}}$



(b) Coordination numbers of Si and Al with Al/Si ratio

图 7 Al/Si 比对硅铝酸盐玻璃溶解行为的影响

Fig. 7 Effect of Al/Si ratio on dissolution behavior of aluminosilicate glass

2.3 冷却速率对于溶解速率的影响机理

由图 7b 可见, 在较慢冷却速率(197.5 K/ps)下, Si 与 Al 的配位数有所增加, 根据拟合式(11)估算的溶解速率相应下降。然而, 该估算值仍高于 AM 的实测值(图 7a), 表明存在其他影响机制, 其中溶解度是一个关键因素^[25]。图 8a 比较了各玻璃样品、AM 及粉煤灰在 180 d 后的最终溶解度。结果表明, 玻璃样品的溶解度均高于 AM 和粉煤灰。值得注意的是, 尽管 AM 与 G5 的玻璃相 Al/Si 比几

乎相同, 前者的最终溶解度仍低于后者。根据 Ostwald-Freundlich 方程[式(12)]^[39-41], 平均微晶尺寸增大溶解度下降(图 8b), 这很可能与较慢的冷却速率有关。因此, 冷却速率对溶解速率的影响主要体现在以下 3 个方面: 1) 晶相生成使玻璃相 Al/Si 比降低; 2) 缓慢冷却增强玻璃相的拓扑约束; 3) 缓慢冷却增大平均微晶尺寸, 降低溶解度^[25]。

$$r_s = \frac{S_r}{S_0} = \exp\left(\frac{2\gamma_{\text{sl}}}{r} \frac{M\nu}{\rho RT}\right) \quad (12)$$

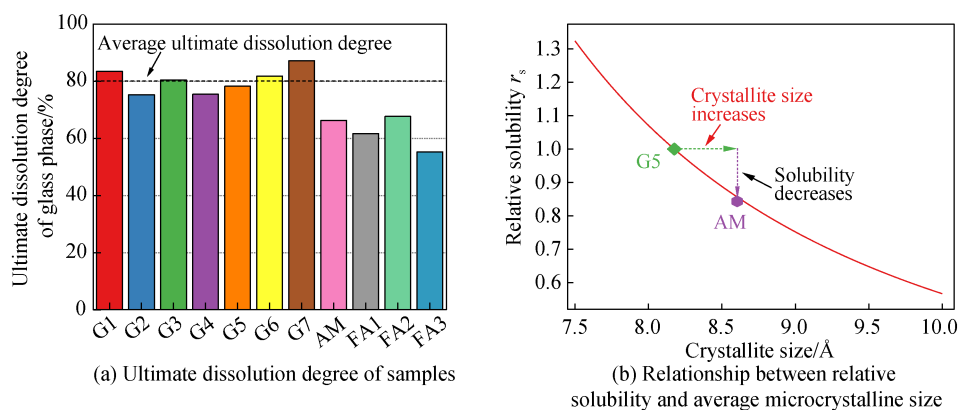


图 8 冷却速率对样品溶解度及平均微晶尺寸的影响

Fig. 8 Effect of cooling rate on sample solubility and average microcrystalline size

其中： r_s 为相对溶解度； S_r 为半径为 r 的纳米晶体溶解度(取 $d_{\text{glass}}/2$)； S_0 为平面表面纳米晶体的参考溶解度； γ_{sl} 为 NaOH 溶液的界面张力(取 $59.36 \text{ mN/m}^{[42]}$)； M 为摩尔质量； ν 为 1 mol 电解质形成的离子摩尔数(设为 1.0)； ρ 为密度； T 为环境温度。

3 基于数据驱动的粉煤灰混凝土性能预测与机理验证

上述结果表明，硅铝质固废的溶解速率受 Al/Si 比和冷却速率共同影响。为验证该机理在宏观尺度

的适用性，收集了中国内外粉煤灰的物化特性与混凝土抗压强度数据^[28–35](542 组数据)，采用数据驱动方法进行分析。模型以粉煤灰替代率、水胶比和龄期为常规输入因子，并分别引入整体 Al/Si 比与玻璃相 Al/Si 比，对比二者对预测精度的影响。结果如图 9 所示：引入整体 Al/Si 比后，模型在测试集上的决定系数(R^2)由 0.484 提升至 0.691 ；进一步引入玻璃相 Al/Si 比后， R^2 显著提升至 0.830 。图 9d 显示，玻璃相 Al/Si 比的特征重要性(0.33)甚至高于替代率(0.29)。这表明，玻璃相 Al/Si 比是决定硅铝质固废溶解速率的关键因素。

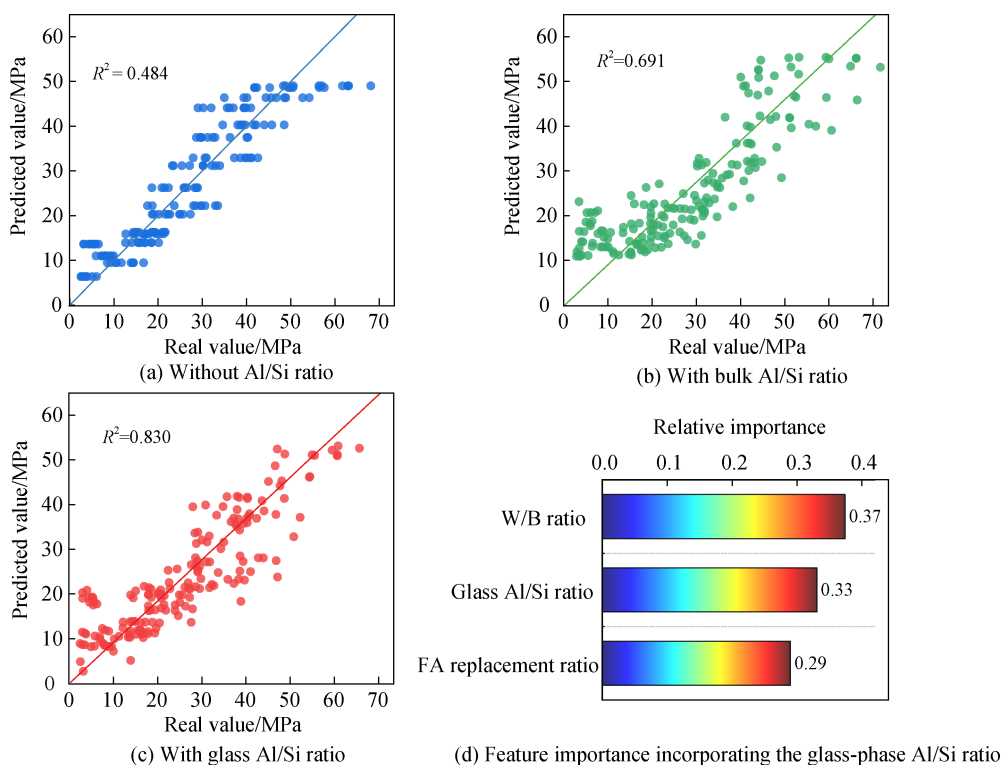


图 9 引入整体 Al/Si 比和玻璃相 Al/Si 比后的模型预测精度对比

Fig. 9 Comparison of prediction accuracy after incorporating bulk Al/Si ratio and glass phase Al/Si ratio

值得注意的是,当前模型尚未考虑冷却速率的影响,因此预测精度仍有提升空间。冷却速率下降会导致平均微晶尺寸增大,晶粒尺寸是表征冷却速率的重要参数。然而,受限于粉煤灰晶粒尺寸数据的匮乏,该因素的影响有待进一步研究。

4 结论

通过碱性溶解实验、分子动力学模拟及数据驱动方法,系统研究了低钙硅铝酸盐玻璃在碱性条件下的溶解行为,揭示了化学组成(Al/Si比)与冷却速率协同影响溶解速率的微观机制,并验证了其在宏观混凝土强度预测中的工程意义。主要结论如下:

1) 硅铝酸盐玻璃的溶解速率随 Al/Si 比增大而升高,这主要归因于 Al—O 键的解离能(501.9 kJ/mol)低于 Si—O 键(799.6 kJ/mol); Al 掺入引发的 Si—O 四面体缺陷及拓扑约束削弱仅起次要作用。

2) 冷却速率对溶解速率的影响体现在 3 个方面:一是缓慢冷却促进莫来石晶相生成,降低玻璃相 Al/Si 比;二是缓慢冷却增强玻璃相的拓扑约束(配位数增加);三是缓慢冷却导致平均微晶尺寸增大,根据 Ostwald-Freundlich 方程降低溶解度。上述因素共同导致实际固废(如粉煤灰、GM)的溶解速率低于化学组成相近的合成玻璃。

3) 以玻璃相 Al/Si 比为机理参数构建的粉煤灰混凝土抗压强度 BP 神经网络预测模型,其决定系数(R^2)由 0.484(未引入 Al/Si 比)提升至 0.830(引入玻璃相 Al/Si 比),验证了 Al/Si 比在宏观性能演化中的决定性作用。当前模型尚未考虑冷却速率(平均微晶尺寸)的影响,预测精度仍有提升空间。

4) 探讨了低钙硅铝酸盐玻璃在碱性条件下的溶解行为,但仍存在以下局限:

首先,碱性溶解实验的溶液离子环境与实际水泥孔溶液不同,后续需系统研究离子浓度对溶解动力学的影响;其次,AIMD 模拟采用的超快冷却速率与实际制备过程相差较大,后续拟通过机器学习势等方法开展更接近实际冷却速率的模拟;第三,AM 为间接反推的玻璃相,其与同 Al/Si 比的 G5 原子结构可能存在差异,后续需采用不同冷却路径设计等方法进一步验证。

(第二十八届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] 元强,夏瑞,刘易,等.基于多目标寻优的低碳混凝土智能设计[J].硅酸盐学报,2026,54(3): 878–893.
YUAN Qiang, XIA Rui, LIU Yi, et al. J Chin Ceram Soc, 2026, 54(3):

878–893.

- [2] ALGAIFI H A, KHALIFA M H, SYAMSIR A, et al. Advanced sustainable concrete incorporating high-volume fly ash and porcelain aggregate reinforced with multiscale fibers: Systematic assessment[J]. Constr Build Mater, 2026, 513: 145481.
- [3] DURDZINSKI P T. Hydration of multi-component cements containing cement clinker, slag, calcareous fly ash and limestone [D]. Lausanne: EPFL, 2016.
- [4] DURDZINSKI P T, DUNANT C F, BEN HAHM M, et al. A new quantification method based on SEM-EDS to assess fly ash composition and study the reaction of its individual components in hydrating cement paste[J]. Cem Concr Res, 2015, 73: 111–122.
- [5] SECU M, SCHWEIZER S, SPAETH J M, et al. Photostimulated luminescence from a fluorobromozirconate glass-ceramic and the effect of crystallite size and phase[J]. J Phys: Condens Matter, 2003, 15(7): 1097–1108.
- [6] TAKAHASHI H, YAMADA K. Characterization of Fly Ash dominating ASR suppressing Effects by using SEM-EDS and EBSD[J]. Konkuroto Kogaku Rombunshu, 2012, 23(1): 1–11.
- [7] SCRIVENER K L, JOHN V M, GARTNER E M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low- CO_2 cement-based materials industry[J]. Cem Concr Res, 2018, 114: 2–26.
- [8] ZHOU H L, WU X Y, HAN C J, et al. Research on durability and multi-index evaluation of carbon emissions for high-strength concrete with fly ash manufactured sand[J]. Case Stud Constr Mater, 2025, 23: e05268.
- [9] LE T H, MAI D L, TA T H. Effects of fly ash and ground bottom ash from thermal power plants on workability, compressive strength and durability of high performance fine-grained concrete[J]. Appl Eng Sci, 2025, 24: 100261.
- [10] WANG T, ISHIDA T. Multiphase pozzolanic reaction model of low-calcium fly ash in cement systems[J]. Cem Concr Res, 2019, 122: 274–287.
- [11] BUMRONGJAROEN W, SWATEKITTHAM S, LIVINGSTON R, et al. Synthetic glass models for investigating fly ash reactivity[C]//SP-242: 9th Canmet/ACI Fly Ash Conference. American Concrete Institute, 2007: 227–242.
- [12] SNELLINGS R. Solution-controlled dissolution of supplementary cementitious material glasses at pH 13: The effect of solution composition on glass dissolution rates[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(8): 2467–2475.
- [13] DURDZINSKI P T, SNELLINGS R, DUNANT C F, et al. Fly ash as an assemblage of model Ca–Mg–Na-aluminosilicate glasses[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 263–272.
- [14] ISHIDA T, WANG T. Future of multiscale modelling of concrete - Toward a full integration of cement chemistry and concrete structural engineering[J]. RILEM Tech Lett, 2018, 3: 17–24.
- [15] STEBBINS J F, XU Z. NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass[J]. Nature, 1997, 390(6655): 60–62.
- [16] SHELBY J E. Introduction to Glass Science and Technology[M]. 2nd ed. The Royal Society of Chemistry, 2020.
- [17] POE B T, MCMILLAN P F, COTÉ B, et al. Structure and dynamics in calcium aluminate liquids: High-Temperature ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77(7): 1832–1838.
- [18] CHEN Z W, WANG H, SUN Y Q, et al. Insight into the relationship between viscosity and structure of $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ molten slags[J]. Metall Mater Trans B, 2019, 50(6): 2930–2941.
- [19] BAUCHY M. Structural, vibrational, and elastic properties of a calcium

- aluminosilicate glass from molecular dynamics simulations: The role of the potential[J]. *J Chem Phys*, 2014, 141(2): 024507.
- [20] DELLA VALLE R G, ANDERSEN H C. Molecular dynamics simulation of silica liquid and glass[J]. *J Chem Phys*, 1992, 97(4): 2682–2689.
- [21] WANG T, ISHIDA T, GU R. A study of the influence of crystal component on the reactivity of low-calcium fly ash in alkaline conditions based on SEM-EDS[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 243: 118227.
- [22] SIDDIQUE R, CHAHAL N. Use of silicon and ferrosilicon industry by-products (silica fume) in cement paste and mortar[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2011, 55(8): 739–744.
- [23] SHOJI S, KODAYASHI S, YAMADA I, et al. Chemical and mineralogical studies on volcanic ashes I. Chemical composition of volcanic ashes and their classification[J]. *Soil Sci Plant Nutr*, 1975, 21(4): 311–318.
- [24] AVET F, SCRIVENER K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3)[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 107: 124–135.
- [25] WANG T, JIAO S, HU W, et al. Effects of Al/Si ratio and crystallite size on the dissolution rate of aluminosilicate glass and low-calcium SCMs under alkaline condition[J]. *Mater Today Chem*, 2023, 33: 101673.
- [26] HONPAS V1. 0, Release Notes[EB/OL]. 2022. <http://honpas.ustc.edu.cn/>. (Accessed 3 January 2023).
- [27] JIAO S Z, QIAN H, WANG T, et al. Effects of the Al/Si ratio and cooling rate on the dissolution rate of aluminosilicate glass and low calcium SCMs under alkaline conditions through X-ray photoelectron spectroscopy and molecular dynamics simulation[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(21): 34424–34434.
- [28] 黄芳美. 养护制度对低水胶比水泥基材料长期稳定性的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2024.
- HUANG Fangmei. Effect of curing regimes on long-term stability of cement paste with low water-to-binder ratio[D]. Chongqing: Chongqing University, 2024.
- [29] SUWAN T, FAN M Z, WONG H S, et al. Influence of ammonia-contaminated fly ash from selective catalytic reduction process on the properties of Portland-fly ash blended cement and geopolymer composites[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2025, 22: e04563.
- [30] DUAN Y, WANG Q C, LONG Z F, et al. Investigating the impact of fly ash on the strength and micro-structure of concrete during steam curing and subsequent stages[J]. *Materials*, 2023, 16(4): 1326.
- [31] NAIK T R, SINGH S S, RAMME B W. Effect of source of fly ash on abrasion resistance of concrete[J]. *J Mater Civ Eng*, 2002, 14(5): 417–426.
- [32] YAO J K, HUANG S L, XU Y W, et al. Mix design of equal strength high volume fly ash concrete with artificial neural network[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2023, 19: e02294.
- [33] LIU J, WU K W, WANG Y F, et al. Effects of fly ash/diatomite admixture with variable particle sizes on the mechanical properties and porosity of concrete[J]. *J Wuhan Univ Technol-Mat Sci Edit*, 2017, 32(5): 1072–1079.
- [34] KOU S C, POON C S. Long-term mechanical and durability properties of recycled aggregate concrete prepared with the incorporation of fly ash[J]. *Cem Concr Compos*, 2013, 37: 12–19.
- [35] KAUR A. The effect of properties of fly ash on strength and microstructure development of mortars[D]. New Delhi: Indian Institute of Technology Delhi, 2016.
- [36] BAUCHY M. Deciphering the atomic genome of glasses by topological constraint theory and molecular dynamics: A review[J]. *Comput Mater Sci*, 2019, 159: 95–102.
- [37] PETKOV V, BILLINGE S J L, SHASTRI S D, et al. Polyhedral units and network connectivity in calcium aluminosilicate glasses from high-energy X-ray diffraction[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(16): 3436–3439.
- [38] EDITOR-IN-CHIEF, LIDE D R. CRC handbook of chemistry and physics[M]. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2004.
- [39] LIU J, ARUGUETE D M, JINSCHKE J R, et al. The non-oxidative dissolution of galena nanocrystals: Insights into mineral dissolution rates as a function of grain size, shape, and aggregation state[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(24): 5984–5996.
- [40] VAN ZEGGEREN F, BENSON G C. A determination of the surface free energy of sodium chloride[J]. *Can J Chem*, 1957, 35(10): 1150–1156.
- [41] STUMM W, MORGAN J J. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters[M]. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2012.
- [42] WEN J M, SHI K Y, SUN Q N, et al. Measurement for surface tension of aqueous inorganic salt[J]. *Front Energy Res*, 2018, 6: 12.

作者贡献声明:

- 胡慧瑛: 论文构思、数据管理、撰写初稿
 向洋生: 调查研究、分析/综合数据并推导结论
 叶家元: 提供资源、获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订
 王 眺: 论文构思、设计研究方法、实验方案、监督指导、审阅与修订
 胡 伟: 监督指导、审阅与修订
 汪智勇: 监督指导、审阅与修订
 焦诗哲: 数据管理、验证
 何小鹏: 数据管理、分析/综合数据并推导结论
 VINH Dao: 监督指导、审阅与修订
 李 晨: 监督指导、审阅与修订
 蒋正武: 提供资源、监督指导、审阅与修订

Coupled Effects of Al/Si Ratio and Cooling Rate on the Alkaline Dissolution Rate of Low-Calcium Aluminosilicate Glass: Mechanism and Data-Driven Strength Validation

HU Huiying¹, XIANG Yangsheng¹, YE Jiayuan², WANG Tiao¹, HU Wei³, WANG Zhiyong⁴,
 JIAO Shizhe³, HE Xiaou¹, VINH Dao⁵, LI Chen¹, JIANG Zhengwu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Institute of Cement Science and New Building Materials, China Building

Materials Academy, Beijing 100024, China; 3. School of Future Technology, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 4. Institute of Technical Information for Building Materials Industry of China, Beijing 100024, China; 5. School of Civil Engineering, The University of Queensland, Brisbane, Queensland 4072, Australia)

Extended Abstract

Introduction Concrete is the most widely used construction material, and its production accounts for about 8% of global CO₂ emissions. Supplementary cementitious materials (SCMs), such as fly ash, are therefore essential for low-carbon concrete. However, SCMs are highly heterogeneous. Their chemical composition, especially the Al/Si ratio, varies substantially, and the cooling rate during production further affects glass structure and reactivity.

The performance of SCMs is primarily governed by the alkaline dissolution of the aluminosilicate glass phase. Although dissolution mechanisms in high-calcium glasses have been studied, low-calcium systems remain less understood. In particular, the coupled effects of composition and cooling rate on dissolution are still unclear. Topological constraint theory and molecular dynamics simulations provide a useful framework for linking atomic structure to macroscopic behavior, but their application to low-calcium systems remains limited.

This study investigates how the Al/Si ratio and cooling rate jointly affect alkaline dissolution in synthetic low-calcium aluminosilicate glass and fly ash. A mechanistic descriptor based on the glass-phase Al/Si ratio is further introduced into a prediction model to assess its engineering relevance.

Methods Synthetic glasses with different Al/Si ratios were synthesized by melt quenching. To investigate cooling-rate effects, a glass–mullite composite (GM) was produced by slow cooling, while a pure glass (AM) with the same glass-phase Al/Si ratio was prepared for comparison. Three industrial fly ashes (FA1–FA3) were also examined. Dissolution experiments were conducted at pH 13.2 (0.14 mol/L NaOH, 20 °C) with a solid-to-liquid ratio of 1:2000. Ion concentrations were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, and dissolution rates were obtained by fitting the concentration-time curves. Ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations were performed using the HONPAS platform to characterize the atomic-scale structure. Average microcrystalline sizes were calculated from X-ray diffraction data using the Scherrer equation. Finally, a three-layer backpropagation neural network was developed using the glass-phase Al/Si ratio as the key mechanistic descriptor for compressive-strength prediction.

Results and discussion The dissolution rate increased linearly with the Al/Si ratio on a logarithmic scale. However, GM and fly ash dissolved more slowly than synthetic glasses with similar Al/Si ratios. Topological constraint analysis showed that this trend mainly results from the lower Al—O bond dissociation energy (501.9 kJ/mol) than Si—O (799.6 kJ/mol). AIMD results showed that increasing the Al/Si ratio reduced the coordination number of Si, while the coordination of Al remained nearly unchanged. This indicates that Al incorporation introduces tetrahedral defects in the Si—O network and weakens topological constraints. Even so, the decrease in topological bond strength was limited, suggesting that Al—O bond weakening is the dominant factor, whereas network defects play a secondary role.

Cooling rate also had a strong effect. Slower cooling increased the coordination number and the topological bond strength index, but the measured dissolution rate of AM was still lower than that predicted from topological parameters alone. Solubility analysis showed that AM and G5 had the same glass-phase Al/Si ratio, but AM had lower final solubility. According to the Ostwald-Freundlich relation, larger crystallites reduce solubility, which is consistent with slower cooling. Therefore, slow cooling suppresses dissolution through three mechanisms: mullite crystallization lowers the glass-phase Al/Si ratio, increased coordination strengthens the network, and larger crystallites reduce solubility.

Finally, incorporating the glass-phase Al/Si ratio into the BP neural network model increased the R^2 value from 0.484 to 0.830, confirming the key role of the microscopic Al/Si ratio in macroscopic performance evolution.

Conclusions The alkaline dissolution rate of low-calcium aluminosilicate glass increases with the Al/Si ratio primarily due to the lower bond dissociation energy of Al—O (501.9 kJ/mol) compared to Si—O (799.6 kJ/mol). Tetrahedral defects and weakened topological constraints play only a secondary role. Slow cooling suppresses dissolution by reducing the glass-phase Al/Si ratio, strengthening topological constraints, and increasing average microcrystalline size. The backpropagation neural network with the glass-phase Al/Si ratio as a mechanistic input markedly improves prediction accuracy, supporting the engineering relevance of the proposed microscopic mechanism and providing a basis for the intelligent design of low-carbon concrete.

Keywords industrial solid waste; aluminosilicate glass; dissolution rate; alumina/silicon ratio; cooling rate; average microcrystalline size