$CaSO_4$-MgO复合膨胀剂对碱激发铜渣-矿渣砂浆干燥收缩及相关性能的影响机制*

王海强[1],孙钢柱[2],许荣盛[3]

(1.河南经贸职业学院 智能建造学院, 河南 郑州 450018;
2.郑州大学 土木工程学院, 河南 郑州 450001;
3.安徽建筑大学 土木工程学院, 安徽 合肥 230031)

摘要:为解决碱激发胶凝材料(AAM)中干燥收缩过大问题,通过引入$CaSO_4$-MgO复合膨胀剂(CM)对碱激发铜渣-矿渣砂浆(CS-AAM)的干燥收缩行为进行调控,系统考察了CM中$CaSO_4$与MgO质量比对CS-AAM工作性能、水化进程、微观结构演变及宏观力学性能的影响规律,并揭示了CM的协同减缩机制。研究结果表明,调节CM中$CaSO_4$与MgO的质量比可有效调控CS-AAM净浆的流动度与凝结时间。当$CaSO_4$与MgO质量比为2∶1时,28 d抗压强度最高,为74.1 MPa,相较于对照组提升了4.4%,而180 d干燥收缩率降低了40.9%;微观上,此时总孔隙率降低,结构最为致密。随着$CaSO_4$比例的降低,体系内钙矾石生成量减少,而水镁石生成量则相应增加。因此调控$CaSO_4$与MgO质量配比为3∶0~1∶2范围内,可实现CS-AAM综合性能最优。

关键词:碱激发;铜渣;$CaSO_4$-MgO膨胀剂;协同减缩机制;干燥收缩率

中图分类号:TD926;TU528;X705 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)05-0287-08

Effect Mechanism of $CaSO_4$-MgO Composite Expansion Agent on Drying Shrinkage and Related Properties of Alkali-Activated Copper Slag-Ground Granulated Blastfurnace Slag Mortar

Wang Haiqiang[1], *Sun Gangzhu*[2], *Xu Rongsheng*[3]

(1.School of Intelligent Construction, Henan Institute of Economics and Trade, Zhengzhou, Henan 450018, China;
2.School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450001, China;
3.College of Civil Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract: To solve the problem of excessive drying shrinkage in alkali-activated materials (AAM), by introducing a $CaSO_4$-MgO composite expansion agent (CM) to regulate the drying shrinkage behavior of alkali-activated copper slag-ground granulated blastfurnace slag mortar (CS-AAM), the influence of the mass ratio of $CaSO_4$ to MgO in CM on the workability, hydration process, microstructure evolution, and macroscopic mechanical properties of CS-AAM was systematically investigated, along with the synergistic shrinkage reduction mechanism of CM. The results indicate that adjusting the mass ratio of $CaSO_4$ to MgO in CM can effectively control the fluidity and setting time of CS-AAM paste. When the mass ratio of $CaSO_4$ to MgO is 2∶1, the 28-day compressive strength reaches its peak at 74.1 MPa, representing a 4.4% increase compared to the control group, while the 180-day drying shrinkage rate decreases by 40.9%. Microscopically, the total porosity is reduced, resulting in the most compact structure. As the proportion of $CaSO_4$ decreases, the amount of ettringite formation decreases, while the formation of brucite increases accordingly. Therefore, by adjusting the mass ratio of $CaSO_4$ to MgO within the range of 3∶0 to 1∶2 can achieve the optimal comprehensive performance of CS-AAM.

Key words: Alkali-activated, Copper slag, $CaSO_4$-MgO expansion agent, Collaborative reduction mechanism, Drying shrinkage rate

---

* **收稿日期**:2025-06-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52308227)

作者简介:王海强(1988—),男,河南郑州人,硕士,讲师,主要从事建材性能优化、工业固废资源化利用及加气混凝土方面的研究工作。E-mail:wanghaiqiang@henetc.edu.cn

通信作者:孙钢柱(1970—),男,河南濮阳人,博士,教授,博士生导师,主要从事建材性能优化及工程检测方面的研究工作。E-mail:gzsun@zzu.edu.cn

0 引言

铜渣(Copper Slag, CS)作为铜冶炼过程中的主要固体废弃物,其资源化利用已成为当前环境和材料领域的研究热点[1]。据统计,每生产 1 t 铜将产生约 2.2 t CS[2]。随着全球铜消费量在过去 50 年间增长超过 200%,CS 的累积堆存量已达到惊人的规模[3]。目前,CS 的处理方式主要包括金属回收、火法贫化等传统方法[3-4],但由于工艺能耗高、回收效率低等技术限制,全球 CS 的综合利用率仍不足 35%[3],大量堆存不仅占用土地资源,更对周边土壤和水体环境构成潜在威胁[4]。值得注意的是,CS 的主要化学成分为 CaO、SiO_2、Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等硅酸盐物质,其组成特征与常用胶凝材料前驱体高度相似,这为将其开发为碱激发胶凝材料(Alkali-Activated Materials, AAM)提供了理论基础和应用前景[5]。此外,将铜渣用作前驱体不仅可以实现其高附加值利用[5],也是消纳固废、降低环境风险的有效策略。

作为一种新型绿色建筑材料,AAM 因其制备能耗低、耐久性优异等特点,被公认为普通硅酸盐水泥(Ordinary Portland Cement, OPC)最具潜力的替代品[6-12]。然而,AAM 在实际应用中仍面临收缩率过高的问题,尤其是干燥收缩现象尤为突出,通常为 OPC 的 2～4 倍[10]。这使得 AAM 在应用于大体积混凝土、长墙结构等工程领域时,因干燥收缩率过大而导致开裂,进而引发安全风险。干燥收缩率作为材料收缩率(由物理化学变化引起的尺寸缩减)的关键组成部分,是指 AAM 受环境条件影响,毛细孔隙中的水分蒸发并流失时所导致的体积缩减率[10]。针对 AAM 干燥收缩率过大的问题,国内外学者已开展了大量研究。Chen Guanyu 等[13]研究发现通过添加 MgO 膨胀剂,有效降低了 AAM 干燥收缩率,改善了体积稳定性。范小春等[14]研究得出 $CaSO_4$ 可以有效补偿 AAM 干燥收缩。Jin Fei 等[15]研究了 MgO 改性 AAM 的强度和干燥收缩率,结果表明,MgO 加速了 AAM 的早期水化,降低了干燥收缩率。现有研究虽然在补偿碱激发材料(AAM)干燥收缩方面取得了一定进展,但多聚焦 MgO 和 $CaSO_4$ 等单一膨胀剂,而关于 $CaSO_4$-MgO 复合膨胀剂(CM)在 AAM 中的协同作用机制尚缺乏系统性的研究。与传统 AAM 相似,碱激发铜渣胶凝材料(CS-AAM)的干燥收缩行为同样显著,然而针对 CS-AAM 的抗干燥收缩研究却相对较少。

基于上述研究背景,本研究采用 CM 调控 CS-AAM 的干燥收缩行为。通过系统研究 CM 中 $CaSO_4$/MgO 质量比对 CS-AAM 物理力学性能的影响规律,结合水化进程、物相演变和微观结构表征,深入揭示复合膨胀剂抗干燥作用机理,以期为 CS-AAM 的收缩控制提供新的技术路径。

1 原材料与试验方法

1.1 原材料

试验所用前驱体为 CS 与矿渣(Ground Granulated Blastfurnace Slag, GGBS)。CS 为高温水淬渣,由安徽铜陵某有色金属冶炼厂提供,经球磨后比表面积为 412.0 m^2/kg,GGBS 比表面积为 429.0 m^2/kg。两种前驱体的化学组成和物相组成分别见表 1 和图 1。CS 的主要矿物包括铁橄榄石和磁铁矿,GGBS 的主要矿物有方解石,两者在 25°～35°衍射角范围内均呈现一个弥散峰,证实其含有显著的无定形玻璃体组分。$CaSO_4$ 使用半水石膏,MgO、NaOH 为分析纯,水玻璃(WG)利用 NaOH 和去离子水调节其模数至 1.5。

表 1 材料的化学成分

Table 1 Chemical components of materials %

材料	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	其他
CS	25.03	9.13	2.46	42.96	7.54	3.63	9.25
GGBS	28.32	42.52	9.45	0.59	15.23	0.59	3.30

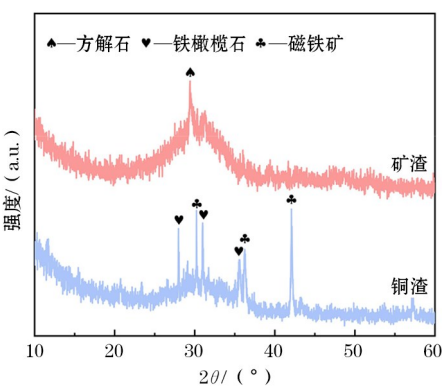


图 1 矿渣与铜渣矿物组成

Fig.1 Mineral composition of slag and copper slag

1.2 试样制备

首先,根据表 2 所示的试验配合比,称取各类原材料,其中水玻璃的掺量按碱当量计为 6.0%(相较于 CS 与 GGBS),CM 的掺量依据前期研究[6]成果确定为胶凝材料 4%。其次,将 CS 和 GGBS 依次加入搅拌锅,充分混合均匀。然后,依次向搅拌锅中加入标准砂、水、水玻璃和 CM,搅拌均匀后注入模具中成型。为对比单一膨胀剂与复合膨胀剂对制品性能

的影响,设计了 4 种梯度配比方案,$CaSO_4$ 与 MgO 的质量比分别为 3∶0(纯 $CaSO_4$),2∶1,1∶2和 0∶3(纯 MgO),对应编号依次为 CM1、CM2、CM3 和 CM4,表中 R0 为对照组。试验所用 $CaSO_4$ 与 MgO 均取自同一批次,以确保原料性能的一致性。

表 2 试验配合比

Table 2 Mix ratios of tests

样品编号	CM/g		CS/g	GGBS/g	砂/g	水玻璃/g	水灰比
	$CaSO_4$	MgO					
R0	0	0					
CM1	18	0					
CM2	12	6	135	315	1 350	142	0.42
CM3	6	12					
CM4	0	18					

1.3 测试方法

CS-AAM 净浆的凝结时间测试依据《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)进行。胶砂的流动性测试则参照《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T 8077—2012)进行。胶砂的力学性能测试依据《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T 17671—1999)进行。试块需在标准养护室内进行养护(相对湿度≥95%,温度(20±2) ℃)。

CS-AAM 砂浆的干燥收缩和质量损失测试严格按照《水泥胶砂干缩试验方法》(JC/T 603—2004)的规定进行。干燥收缩和质量损失试块养护与抗压强度试块养护不同,在脱模后需放入干燥养护室(相对湿度(60±2)%,温度(20±2)℃)进行养护。记录试件在 1 d 时的长度为初始长度 L_0,养护至龄期 t 时的实测长度为 L_t。试件的干燥收缩率 ε 计算公式如式(1)所示。同时,将试件在 1 d 时的质量记为 m_0,养护至龄期 t 时的实测质量为 m_t。试件的质量损失率 K 计算公式如式(2)所示。

$$\varepsilon=\frac{L_t-L_0}{L_0}\times 100\% \tag{1}$$

$$K=\frac{m_t-m_0}{m_0}\times 100\% \tag{2}$$

孔结构测试采用 MacroMR12-150H-I 型核磁共振分析仪,频率为 23.5 MHz,采样时间为 1 000 ms,回波间隔 0.2 ms,累计扫描 16 次。

将试块破碎、磨细、过 200 目(74 μm)筛后,使用 X 射线衍射仪(XRD)和傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)进行测试,同时取长、宽、高均小于 5 mm 的块状样品,采用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌。采用 Rigaku D/Max-RC 型 X 射线衍射仪分析原料和样品的矿物组成,扫描速率为2°/min。采用 NicoletiS10 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品的化学组成,在 4 000~400 cm^{-1}波数范围内以 4 cm^{-1}分辨率采集 FTIR 光谱。采用 JSM-IT800 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌,加速电压为 10 kV。

2 结果讨论

2.1 流动度和凝结时间

图 2 展示了 CM 对 CS-AAM 净浆流动度和凝结时间的影响。从图 2(a)中可以看出,添加 CM 的样品流动度普遍低于对照组,且随 CM 中 $CaSO_4$ 比例的降低,流动度呈现逐渐上升的趋势。这是由于 CM 会吸附水并发生水解,导致体系的实际水胶比低于设计水胶比,从而降低流动度。同时当 $CaSO_4$ 比例降低时,体系中 Ca^{2+} 浓度和 SO_4^{2-} 浓度降低,与活性铝相的反应减弱[14],所消耗自由水减少,进而流动度逐渐增加。

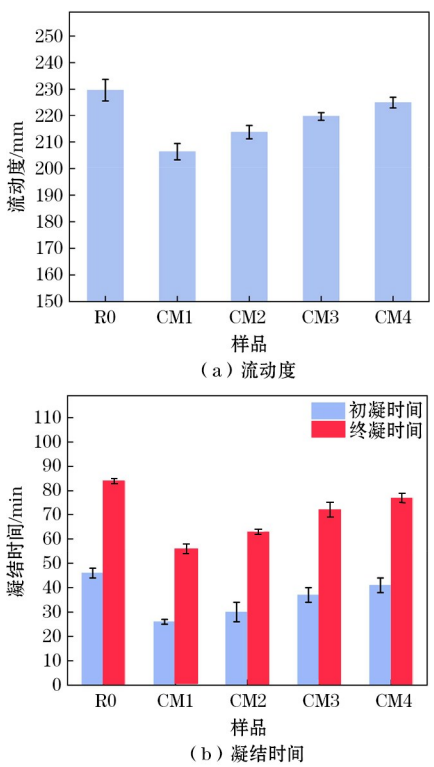


图 2 CM 膨胀剂对净浆流动度和凝结时间的影响

Fig.2 The effect of CM expansion agent on the fluidity and setting time of the slurry

从图 2(b)可知,CM 的掺入显著加速了 CS-AAM 体系的凝结过程,且凝结时间随 $CaSO_4$ 比例的降低呈递增趋势。这一现象的原因在于,$CaSO_4$ 在与水接触后溶解,释放出 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-};同时 MgO 释放出 Mg^{2+}。这些离子与体系中的 OH^-、

$[AlO_4]^{5-}$ 和 $[SiO_4]^{4-}$ 等活性组分发生水化反应[15],加速了自由水的消耗,从而促进凝结。随着 $CaSO_4$ 比例的降低,体系内 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 浓度相应下降,水化反应速率逐步减缓。此外,由于 MgO 的水解过程相对缓慢,浆体中可参与水化反应的自由水含量相对增加,最终导致凝结时间延长。

2.2 抗压强度

图 3 为 CM 对 CS-AAM 砂浆抗压强度的影响。试验结果表明,随着 CM 中 $CaSO_4$ 比例的降低,抗压强度呈现先升高后降低的变化趋势。这种强度变化规律主要源于两个方面:(1) $CaSO_4$ 快速溶解提供充足的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-},与体系中的 Al^{3+} 反应生成钙矾石,同时促进 C-A-S-H 凝胶的形成,两种产物有效填充了基体内部的孔隙;(2) MgO 水解生成了水镁石[16]及其与 Al^{3+}、活性 SiO_2 反应形成的水滑石[17],进一步改善了基体的微观结构。当 $CaSO_4$ 与 MgO 的质量比为 2∶1 时(CM2),体系表现出最优的力学性能:3 d、7 d 和 28 d 抗压强度分别达到 57.3 MPa、66.6 MPa 和 74.1 MPa,较对照组 R0 分别提高了 20.1%、10.0%和 4.4%。此时,钙矾石和镁基产物的生成达到最佳平衡,实现了孔隙结构的最优调控。然而,当 $CaSO_4$ 比例超过这一最佳值时,过量的钙矾石生成可能导致局部膨胀应力,反而引起力学性能降低。然而 CM2 较对照组 R0 强度提升幅度随龄期的增加逐渐较小。这是由于在早期(3 d)阶段,基体强度尚处于较低水平,CM 膨胀剂通过优化基体孔隙结构,对其抗压强度产生显著提升效果;进入中期(7 d)阶段,随着基体自身水化反应逐渐趋于完善,CM 膨胀剂对强度的贡献随之减弱,强度提升幅度相应减小;而在后期(28 d)阶段,基体自身水化反应已基本趋于完善,CM 膨胀剂的作用进一步弱化,对强度提升的贡献也因此更为有限。

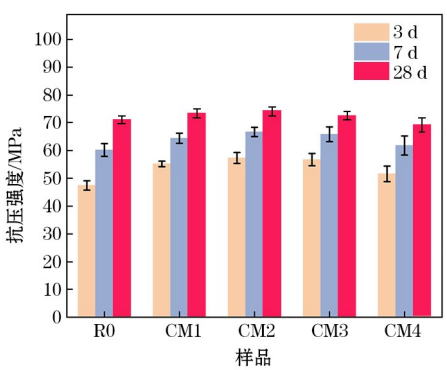


图 3 CM 膨胀剂对 CS-AAM 砂浆抗压强度的影响

Fig.3 The effect of CM expansion agent on the compressive strength of CS-AAM mortar

2.3 干燥收缩率

图 4 展示了 CM 对 CS-AAM 砂浆干燥收缩率的影响。结果显示,CS-AAM 的干燥收缩发展呈现明显的阶段性特征:在养护初期(0～14 d)收缩速率最大,随后逐渐减缓并最终趋于稳定。值得注意的是,当 $CaSO_4$ 与 MgO 质量比为 2∶1 时,收缩补偿效果最显著,180 d 干燥收缩率较对照组 R0 显著降低 40.9%。根据复合凝胶收缩理论[18],碱激发材料的高收缩特性主要源于 C-A-S-H 凝胶的热力学不稳定性。同时,体系内部的自干燥效应进一步加剧了收缩发展[19]。当 $CaSO_4$ 与 MgO 的质量比为 2∶1 时,$CaSO_4$ 溶解产生的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 参与形成钙矾石和 C-A-S-H 凝胶,有效抵消塑性收缩。另外 MgO 缓慢水化生成的水镁石和水滑石,可持续补偿自收缩进[20]。当 $CaSO_4$ 与 MgO 的质量比低于 2∶1 时,过量的 Mg^{2+} 会促使形成结构不稳定的凝胶相,这些凝胶在干燥过程中易发生结构重组,导致收缩率回升[21]。

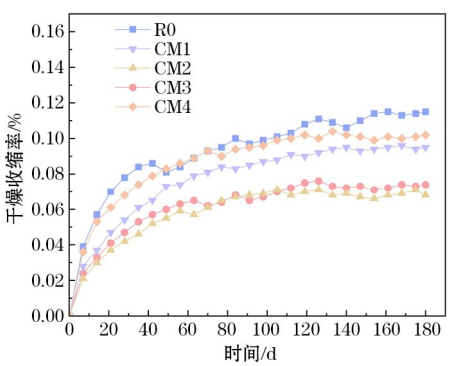


图 4 CM 膨胀剂对 CS-AAM 砂浆干燥收缩率的影响

Fig.4 The effect of CM expansion agent on the drying shrinkage rate of CS-AAM mortar

2.4 质量损失率

图 5 展示了 CS-AAM 砂浆在 90 d 养护期间的质量损失情况。该质量损失是由于试块在干燥养护时,水分蒸发(包括自由水、吸附水及部分凝胶孔水)而产生的质量减少[14]。从图 5 中可以看出,质量损失过程呈现明显的阶段性特征:在养护初期(0～7 d)损失速率最大,随后逐渐减缓并最终趋于稳定。所有掺加 CM 的试样均表现出优于对照组的质量保持能力,其中 $CaSO_4$ 与 MgO 质量比为 2∶1 的试样表现最优,其 90 d 累计质量损失率仅为 2.81%,较对照组降低 0.64%。在 $CaSO_4$ 与 MgO 质量比为 2∶1 条件下,钙矾石与水镁石的协同生成有效填充了材料内部的毛细孔隙[20],形成了更为致密的微观结构,显著抑制了水分迁移。然而,当

$CaSO_4$ 与 MgO 比例失衡时，水化产物的局部堆积会引发微裂纹，这些缺陷结构为水分蒸发提供了快速通道，使得质量损失率上升。上述结果表明，通过精确调控 $CaSO_4$ 与 MgO 比例可实现对 CS-AAM 水分传输特性的有效控制。

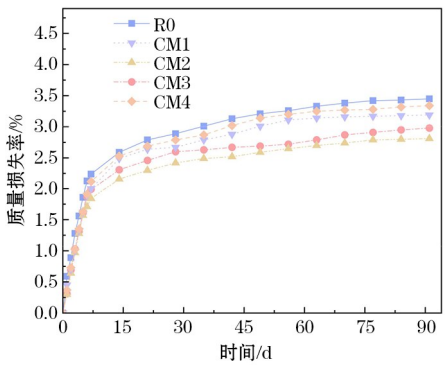


图 5 CM 膨胀剂对 CS-AAM 砂浆质量损失率的影响

Fig.5 The effect of CM expansion agent on the quality loss rate of CS-AAM mortars

综上，当 $CaSO_4$ 与 MgO 质量比为 2∶1 时，CS-AAM 呈现优异的流动度与凝结特性，且抗压强度与抗干缩性同步提升。研究表明，调控 $CaSO_4$ 与 MgO 质量配比于 3∶0～1∶2 区间内，可协同优化抗压强度与抗干缩性，实现性能平衡最优化。

2.5 孔结构

以 CM2 样品为代表，研究了 CM 膨胀剂对 CS-AAM 孔径分布的影响，结果如图 6 所示。

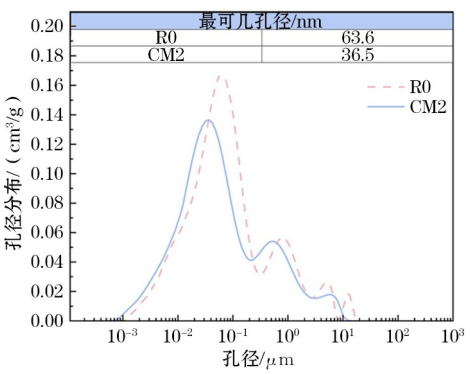


图 6 CM 膨胀剂对 CS-AAM 孔径分布的影响

Fig.6 The effect of CM expansion agent on the pore size distribution of CS-AAM

根据孔径大小，将基体内部的孔分为凝胶孔(＜10 nm)、毛细孔(10～100 nm)和大孔(＞100 nm)。由图 6 可知，R0 与 CM2 样品的孔径主要分布在 10～100 nm 范围内。在 R0 样品中，直径为 63.6 nm 的孔占比最高；而在 CM2 样品中，占比最高的孔直径约为 36.5 nm，相较于 R0 样品，最大占比孔的孔径减少了 42.6%。此外，掺入 CM 后，凝胶孔体积分数增加，而大孔体积分数减少。这种孔径细化的现象主要源于 $CaSO_4$ 和 MgO 与体系内离子发生反应，促进了 C－A－S－H 凝胶的二次生长，生成了钙矾石和水镁石等产物，填充了孔隙，使得孔径分布更加细化，平均孔径更小。这种多尺度孔结构的协同优化，显著提升了 CS-AAM 的力学性能和体积稳定性。

2.6 XRD 分析

图 7 为养护 28 d 后 CS-AAM 的 XRD 物相分析结果。从图 7 中可以看出，所有样品均包含 C－A－S－H 凝胶、$Ca(OH)_2$、铁橄榄石以及石英等矿物。值得注意的是，CM2 和 CM3 试样的衍射图谱中出现了钙矾石、水滑石、石膏和水镁石等新增特征峰。相比之下，CM1 和 CM4 试样在物相组成上表现出明显差异。具体而言，CM1 中仅检测到钙矾石和石膏的特征峰，而 CM4 中则仅观察到水滑石和水镁石的衍射峰。这些物相组成的差异充分证实了 CM 对 CS-AAM 矿物组成的显著调控作用。随着 CM 中 $CaSO_4$ 含量的降低，可以观察到两个明显的物相演变趋势，钙矾石和 C－A－S－H 凝胶的衍射峰强度逐渐减弱，而水镁石和水滑石的衍射峰则相应增强。这种演变规律的产生机制在于：当 $CaSO_4$ 含量减少时，体系中可供形成钙矾石的硫源和钙源随之减少，导致钙矾石的生成反应受到抑制。当 $CaSO_4$ 与 MgO 质量比为 0∶3(CM4)时，由于缺乏必要的硫源，钙矾石的衍射峰随之消失。相关研究表明[14]，钙离子对 C－A－S－H 凝胶的形成具有促进作用，因此 $CaSO_4$ 含量的降低也导致了 C－A－S－H 凝胶生成量的减少。与此同时，随着 MgO 含量的增加，体系中的 Mg^{2+} 浓度增加，不仅提高了水镁石的结晶程度，也促进了更多水滑石相的形成。

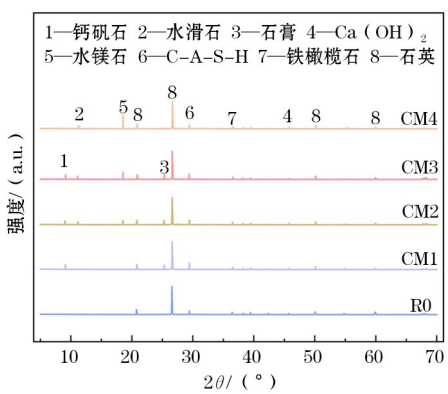


图 7 CS-AAM 砂浆 XRD 图谱

Fig.7 XRD pattern of CS-AAM mortar

2.7 FTIR 分析

图 8 显示了 CM 对 CS-AAM 的红外光谱特征的影响。

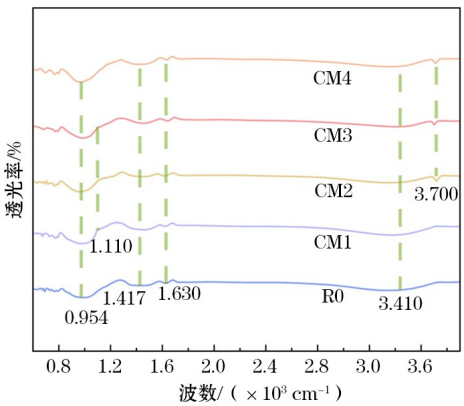


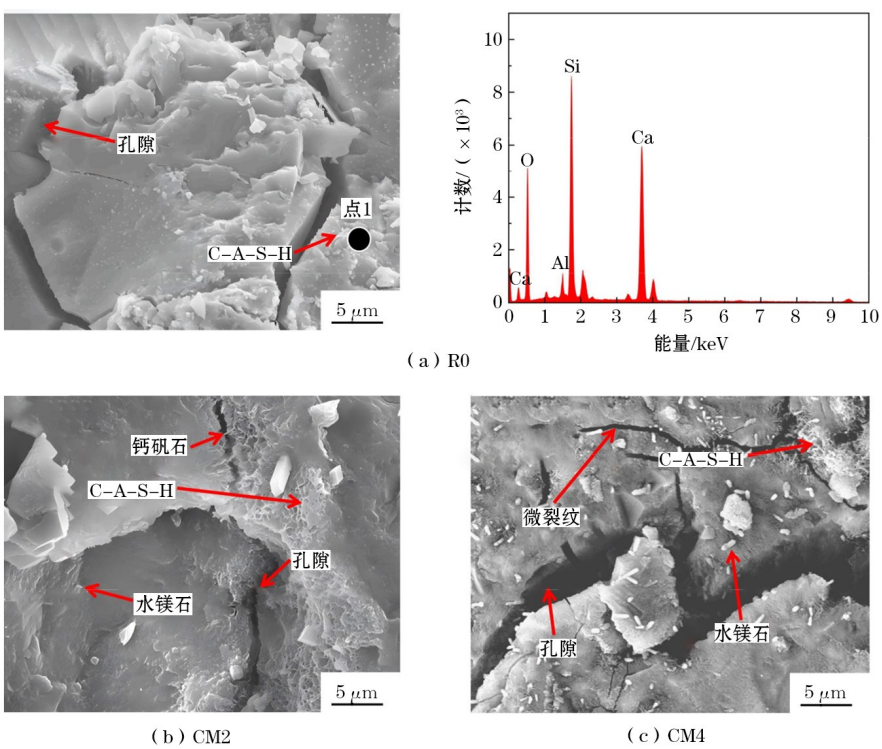
图 8 CS-AAM 砂浆的红外光谱

Fig.8 Infrared spectrum of CS-AAM mortar

由图 8 可知,所有样品在 954 cm^{-1}、1 417 cm^{-1}、1 630 cm^{-1}和 3 410 cm^{-1}处均出现相同的特征吸收峰。需要注意的是,掺入 CM 后的样品,1 110 cm^{-1}与 3 700 cm^{-1}处出现了新的特征峰。954 cm^{-1}处的特征峰是由 C-A-S-H 凝胶中 Si—O—X(X 为 Si 或 Al)键的不对称和对称伸缩振动引起[22]。随着 $CaSO_4$ 含量的下降,该处吸收峰的强度逐渐减弱。这是因为 $CaSO_4$ 含量减少时,体系中的 Ca^{2+}浓度相应降低,进而导致 C-A-S-H 凝胶的生成量减少。1 110 cm^{-1}处的吸收峰源于 SO_4^{2-}的非对称伸缩[20],结合 XRD 的矿物相分析,确定此处吸收峰与钙矾石的形成直接相关。随着 CM 中 $CaSO_4$ 含量的降低,此处吸收峰逐渐减弱,这与 XRD 结果完全吻合,证实钙矾石生成量减少。1 417 cm^{-1}处的吸收峰对应于 C—O 键的非对称振动[9],证实样品发生碳化,生成方解石相。3 410 cm^{-1}附近出现的宽谱带则由 O—H 键的弯曲振动引起,这与样品中的结合水及 $Ca(OH)_2$ 相关[23]。3 700 cm^{-1}附近的吸收峰一般与水镁石的形成相关[23]。随着 CM 中 MgO 含量的增加,该吸收峰逐渐增强,表明水镁石的生成量随 Mg^{2+}浓度增加而提高。

2.8 SEM 分析

图 9 为 CS-AAM 在掺入 CM 前后的微观形貌及能量色散谱(EDS)分析结果。



(a) R0 (b) CM2 (c) CM4

图 9 CS-AAM 水化产物形貌及能量色散谱

Fig.9 Morphology and energy dispersive spectroscopy of hydration products in CS-AAM

SEM 观察表明,所有试样均存在大量无定形水化产物,EDS 分析显示,试样主要由 Ca、O、Al 和 Si 元素组成,这与典型 C-A-S-H 凝胶的成分相吻合。与对照组 R0 相比,掺入 CM 的 CM2 和 CM4 样品展现出更致密的微观结构,该结果与前期抗压强度和孔结构测试数据一致。从图 9(b)可以看出,

当 $CaSO_4$ 与 MgO 的质量比为 2∶1 时(CM2),可以清晰观察到水镁石和钙矾石的生长,二者协同填充孔隙,从而基体的微观结构更加致密;从图 9(c)可知,而当 $CaSO_4$ 与 MgO 的比例为 0∶3 时(CM4),可以观察到大量的微裂纹,这是水镁石晶体的过量生成,产生的膨胀应力超过了基体的抗拉强度而导致[18]。同时,这些微裂纹也是 CM4 样品抗压强度下降的主要原因。此外,CM4 样品中未观察到钙矾石相的存在,这一现象与 XRD 谱图中钙矾石特征峰的消失以及 FTIR 光谱中 1 110 cm^{-1} 处 SO_4^{2-} 吸收峰的缺失完全吻合,证实了多尺度表征结果的高度一致性。

3 结论

本研究通过调整 CM 中 $CaSO_4$ 与 MgO 的质量比(3∶0,2∶1,1∶2 和 0∶3),并以 4%的固定掺量引入 CS-AAM 体系,系统性地考察了其对材料干燥收缩行为的补偿效果及其对相关性能(流动度、凝结时间、抗压强度、干燥收缩、质量损失和孔结构)的影响规律。通过多尺度表征方法,揭示了 CM 对 CS-AAM 工作性能、水化进程、微观结构及宏观力学性能的调控机制,主要研究结论如下。

(1) CM 的掺入显著加速了 CS-AAM 体系的水化反应进程,导致净浆流动度降低和凝结时间缩短。这种影响呈现明显的组分依赖性,随着 CM 中 $CaSO_4$ 比例的降低,其对工作性能的不利影响逐渐减弱。

(2) CS-AAM 的抗压强度随 CM 中 $CaSO_4$ 比例的降低呈现先升高后降低的变化趋势。当 $CaSO_4$ 与 MgO 的比例为 2∶1 时,抗压强度最大,7 d 和 28 d 抗压强度分别达到 66.6 MPa 和 74.1 MPa,较对照组提升 10.0%和 4.4%。

(3) CM 组分比例对 CS-AAM 的水化产物形成和微观结构发展具有决定性影响。当 $CaSO_4$ 与 MgO 的质量比为 2∶1 时,样品总孔隙率降低,孔径分布显著细化。

(4) CM 对 CS-AAM 干燥收缩的补偿效果呈现明显的配比依赖性。当 $CaSO_4$ 与 MgO 的质量比为 2∶1 时,干燥收缩的补充效果最为理想,180 d 干燥收缩率较对照组降低 40.9%,这主要归因于钙矾石和水镁石的协同膨胀效应,以及由此带来的孔结构优化和水分迁移阻力提升。CM 有效降低了 CS-AAM 的干燥收缩,未来有望推动其在超长隧道衬砌、核电基座等对干燥收缩极为敏感的重型工程项目中应用,从而有效促进建筑行业的绿色低碳发展。

参考文献(References):

[1] 朱街禄,宋军伟,王露,等.铜渣粉-水泥复合胶凝体系的水化热及动力学研究[J].建筑材料学报,2020,23(6):1282-1288.
Zhu Jielu, Song Junwei, Wang Lu, et al. Hydration heat and kinetics of copper slag powder-cement composite cementitious system[J]. Journal of Building Materials, 2020,23(6):1282-1288.

[2] 李宇,刘月明.我国冶金固废大宗利用技术的研究进展及趋势[J].工程科学学报,2021,43(12):1713-1724.
Li Yu, Liu Yueming. Progress and trend of bulk utilization technology of metallurgical solid wastes in China[J]. Chinese Journal of Engineering,2021,43(12):1713-1724.

[3] You Nanqiao, Chen Zhenzhong, Gao Zhihai, et al. The effect of copper slag as a precursor on the mechanical properties, shrinkage and pore structure of alkali-activated slag-copper slag mortar[J].Journal of Building Engineering, 2024,98:111151.

[4] 王林松,高志勇,杨越,等.铜渣综合回收利用研究进展[J].化工进展,2021,40(10):5237-5250.
Wang Linsong, Gao Zhiyong, Yang Yue, et al. Research progress on comprehensive recovery and utilization of copper slag[J].Chemical Industry and Engineering Progress,2021, 40(10):5237-5250.

[5] 李明冬,饶剑,刘星,等.铜冶炼渣综合利用现状与展望[J].中国矿业,2025,34(4):251-261.
Li Mingdong, Rao Jian, Liu Xing, et al. Current status and prospects of comprehensive utilization of copper smelting slag[J]. China Mining Magazine,2025,34(4):251-261.

[6] Xu Rongsheng, Wang Haoran, Yang Renhe, et al. The potential of copper slag as a precursor for partially substituting blast furnace slag to prepare alkali-activated materials[J]. Journal of Cleaner Production,2024,434:140283.

[7] 苏壮飞,程尧,刘泽.矿渣改性碱激发硅锰渣胶凝材料的宏观性能与微观特性研究[J].硅酸盐通报,2025,44(4):1276-1287.
Su Zhuangfei, Cheng Yao, Liu Ze. Macroscopic properties and microscopic properties of slag-modified alkali-activated silicon-manganese slag cementitious materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2025,44(4):1276-1287.

[8] 李平,马倩敏,谭绍恩,等.活化剂种类及含量对碱激发矿渣/红砂岩胶凝材料的影响[J].材料导报,2024,38(增刊 2):270-274.
Li Ping, Ma Qianmin, Tan Shaoen, et al. Effect of activator type and content on alkali activated slag/red sandstone cementitious materials[J]. Materials Reports, 2024, 38 (Suppl.2):270-274.

[9] 高英力,孟浩,万红伟,等.电石渣碱激发矿渣/粉煤灰胶凝材料性能及微结构[J].中南大学学报(自然科学版),2023,54(5):1739-1747.
Gao Yingli, Meng Hao, Wan Hongwei, et al. Properties and microstructure of alkali-activated cementitious materials prepared with carbide slag-slag-fly ash solid waste[J]. Journal of Central South University (Science and Technology),2023,54(5):1739-1747.

[10] Peng Hui, Long Zhengling, Yang Yiwei. Study on the drying shrinkage behavior and influencing factors of fly ash-based geopolymers under different humidity conditions[J]. Construction and Building Materials,2025,473:141041.

[11] 乔龙腾,宋志峰.碱激发粉煤灰基胶凝材料的水化过程及力学性能[J].金属矿山,2023(11):179-185.
Qiao Longteng, Song Zhifeng. Hydration process and mechanical properties of alkali excited fly ash based cementitious materials[J]. Metal Mine,2023(11):179-185.

[12] 张爱,袁浩然,葛勇.碱激发硅藻土/铝矾土胶凝材料的制备与性能研究[J].材料导报,2025,39(20):1-14.
Zhang Ai, Yuan Haoran, Ge Yong. Preparation and properties of alkali-activated diatomite/bauxite cementitious materials[J]. Materials Reports,2025,39(20):1-14.

[13] Chen Guanyu, Chen Chuntao, Chang Tapeng. Improvement on engineering properties and volumetric stability of alkali-activated slag-based composite cementitious material with rice husk ash and magnesium oxide[J]. Journal of the Chinese Institute of Engineers,2024,47(2):179-191.

[14] 范小春,杨东升,张宇,等.外加剂对碱激发胶凝材料干燥收缩性能的影响[J].硅酸盐通报,2024,43(8):2788-2796.
Fan Xiaochun, Yang Dongsheng, Zhang Yu, et al. Influences of additives on alkali-activated cementitious materials drying shrinkage performance[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2024,43(8):2788-2796.

[15] Jin Fei, Gu Kai, Al-Tabbaa Abir. Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste[J]. Construction and Building Materials, 2014, 51: 395-404.

[16] 尚波,祖运,罗中秋,等.机械粉磨联合化学剂激发高炉钛渣基胶凝材料水化活性[J].化学工程,2024,52(10):32-38.
Shang Bo, Zu Yun, Luo Zhongqiu, et al. Enhancing hydration activity of titanium-bearing blast furnace slag based cementitious materials using combined mechanical grinding and chemical agents[J]. Chemical Engineering (China),2024,52(10):32-38.

[17] Cao Fengze, Miao Miao, Yan Peiyu. Hydration characteristics and expansive mechanism of MgO expansive agents[J]. Construction and Building Materials,2018,183:234-242.

[18] Ma Hongqiang, Li Xiaomeng, Zheng Xuan, et al. Effect of active MgO on the hydration kinetics characteristics and microstructures of alkali-activated fly ash-slag materials[J]. Construction and Building Materials,2022,361:129677.

[19] Ye Hailong, Radlinska Aleksandra. Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag[J]. Cement and Concrete Research, 2016,88:126-135.

[20] Wang Yanru, Cao Yubing, Zhang Zuhua, 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]. Cement and Concrete Research,2023,165:107068.

[21] Hu Xiang, Shi Caijun, Zhang Zuhua, et al. Autogenous and drying shrinkage of alkali-activated slag mortars[J]. Journal of the American Ceramic Society,2019,102(8):4963-4975.

[22] Zhao Jianjun, Li Shuang. Alkali-activated binder with waste photovoltaic glass powder and blast furnace slag as precursors: performance study, shrinkage-reducing technology and mechanism analysis[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2023,609:122263.

[23] 焦茂鹏,王鹏刚,田砾,等.低活性氧化镁膨胀剂对混凝土微结构、收缩和耐久性的影响[J].硅酸盐学报,2023,51(11):2905-2913.
Jiao Maopeng, Wang Penggang, Tian Li, et al. Influence of S-type magnesia expansive agent on micro-structure, shrinkage and durability of concrete[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2023,51(11):2905-2913.