

焙烧水滑石对水泥-粉煤灰胶凝材料水化及力学性能的影响

解 静^{1,2}, 张轩翰^{1,2}, 龙武剑^{1,2}

(1. 深圳大学滨海城市韧性基础设施教育部重点实验室, 广东 深圳 518061;

2. 深圳大学土木与交通工程学院, 广东 深圳 518061)

摘 要: 通过改变粉煤灰掺量, 观察了焙烧水滑石增强的胶凝材料力学性能、水化及微观结构特性。抗压强度测试表明, 焙烧水滑石能极大提高水泥-粉煤灰砂浆抗压强度。通过 X 射线衍射及综合热分析实验对硬化水泥浆体相组成进行了测试, 结果显示焙烧水滑石能促进水泥-粉煤灰胶凝材料水化, 进而提高了水化产物含量。通过扫描电子显微镜观察到, 焙烧水滑石能促进粉煤灰溶解, 且其成核作用有利于水化产物的生成。

关键词: 焙烧水滑石; 粉煤灰; 水化; 抗压强度; 微观结构

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0396-07

网络出版时间: 2022-01-20



Effect of Calcined Hydrotalcite on Hydration and Mechanical Strength of Cement-Fly Ash Cementitious Material

XIE Jing^{1,2}, ZHANG Xuanhan^{1,2}, LONG Wujian^{1,2}

(1. College of Civil and Transportation Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518061, Guangdong, China;

2. Guangdong Province Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering, Shenzhen 518061, Guangdong, China)

Abstract: The mechanical properties, hydration process and microstructure characteristics of the calcined hydrotalcite modified cementitious material at different fly ash contents were analyzed. Based on the results by the compressive strength test calcined hydrotalcite can greatly improve the compressive strength of cement-fly ash mortar. The phase composition of hardened cement paste was characterized by X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. The results show that calcined hydrotalcite can promote the hydration of cement-fly ash cementitious materials, thereby increasing the content of hydration products. It is indicated that calcined hydrotalcite can accelerate the dissolution of fly ash, and its nucleation effect is beneficial to the formation of hydration products.

Keywords: calcined hydrotalcite; fly ash; hydration; compressive strength; microstructure

燃煤粉煤灰(FA)是应用最广泛的辅助胶凝材料之一。当使用粉煤灰部分替代硅酸盐水泥时, 可以提高混凝土的长期机械性能和耐久性^[1-2]。这是由于粉煤灰具有火山灰效应, 其内的活性成分如 SiO_2 和 Al_2O_3 能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应, 生成硅酸钙水合物(C-(A)-S-H), 并且细化毛细孔^[3]。此外, 使用粉煤灰替代水泥能减少混凝土的二氧化碳排放。因此,

提高粉煤灰对水泥熟料的替代率是未来发展的必然趋势。然而, 粉煤灰具有较低/慢的火山灰活性, 在提高其掺量的同时会引起水泥基材料凝结时间延迟及早期强度发展慢等问题^[4-6]。

通常, 粉煤灰火山灰反应的动力学受其细度^[4]、养护温度^[7]和水泥基体孔隙溶液^[8]的影响。因此, 目前增强粉煤灰基胶凝材料水化的措施主要有以下

收稿日期: 2021-08-31。 修订日期: 2021-10-30。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51778368); 国家联合基金项目(U200620039)资助项目。

第一作者: 解 静(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 龙武剑(1977—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-31. Revised date: 2021-10-30.

First author: XIE Jing (1997—), female, Master candidate.

E-mail: jiejing2019@email.szu.edu.cn

Correspondent author: LONG Wujian (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: longwj@szu.edu.cn

几种: (1) 将 FA 与熟料共同研磨^[9-10]; (2) 蒸汽养护^[11-12]和内部养护^[15]。但是这 2 种方式耗能大、成本高。(3) 使用强碱金属氢氧化物或 Na_2SO_4 激发^[13]。引入强碱(如 NaOH 或 KOH)能够促进粉煤灰溶解; 然而, 它会导致较低的后期强度和较高的孔隙率^[14-15]。此外, 强碱性腐蚀材料的后期处理具有高风险。与强碱相比, 在溶液中具有中性特性的 Na_2SO_4 则更为理想。然而, 由于加入 Na_2SO_4 会增加钙矾石相的含量, 导致体积膨胀, 因此存在体积稳定性问题^[4], 因此, 需要开发一种新型材料来改善粉煤灰基胶凝材料的水化。

水滑石(LDH), 由于其具有离子吸附性能而引起了水泥行业的关注^[16]。其由 2 价金属层及 3 价金属层组成, 层间嵌入阴离子及水。Xu 等^[17]对 Ca/Al -LDH 在水泥基材料中的作用进行了系统研究, 认为其可用作混凝土硬化促进剂。并且, 发现 Ca/Al -LDH 的添加可以加速主要水泥水化产物的沉淀, 从而使水泥浆体的早期抗压强度提高约 60%。Krishnaiah 等^[29]进一步采用高温煅烧法处理 LDH, 发现 LDH 在 500~550 °C 时会分解, 生成混合金属氧化物固溶体, 并且释放层间阴离子及水。研究发现, 煅烧后的水滑石(CLDH)具更多的活性位点, 并且对抗压强度的增强作用是煅烧前的 2 倍^[18]。因此, CLDH 在水泥基体中是一种更有前途的材料, 并且

在加速水泥硬化过程方面比 LDH 表现更好。

Ke 等^[19]进一步发现在 Na_2CO_3 激发的水泥基材料中加入 CLDH 能够在水化早期极大加速水化反应。这主要是由于 CLDH 重结晶作用, CLDH 能在水泥孔隙液中吸附阴离子及水分重建其结构^[19]。然而, 这种重结晶过程可能会受到不同水泥孔隙溶液的离子类型和浓度影响, 因为 CLDH 对阴离子的吸附具有选择性, 从高到低依次为 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- ^[20]。与水泥浆孔隙液相比, 掺有粉煤灰的水泥孔隙液中的化学成分不同, 例如较低的 pH 值^[7-8]。虽然有少量研究探索了 CLDH 对水泥浆水化的影响, 但 CLDH 添加对含有大量粉煤灰的水泥基材料的水化及机械性能影响需要进一步研究。

针对上述问题, 调整胶凝材料中粉煤灰的含量, 探究 CLDH 对胶凝材料的水化、抗压强度、微观结构的影响。这项工作中引入一种新材料, 用于提高粉煤灰基胶凝材料的性能, 能扩大其在结构工程应用中的使用。

1 实验

1.1 原材料

使用武汉华神智能科技有限公司生产的 P·O 52.5 普通硅酸盐水泥, I 级粉煤灰, 水泥与粉煤灰的化学成见表 1。

表 1 水泥与粉煤灰的化学组成
Table 1 Chemical composition (mass fraction w) of FA and OPC

$w/\%$

Material	Al_2O_3	CaO	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	SO_3	K_2O	Na_2O	LOI
Fly ash (FA)	29.35	6.69	52.45	0.83	5.93	0.74	1.07	0.89	4.41
Cement (OPC)	4.52	62.79	19.96	2.48	3.69	2.40	0.82	0.31	1.06

水滑石为天津希恩思奥普德科技有限公司生产, 纯度 99.8%, 化学式 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。将其置入马沸炉中以 5 °C/min 的速率煅烧至 500 °C, 保温 3 h 后冷却至室温, 制备得到 CLDH ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_9$)^[21]。图 1 为水滑石煅烧前后的 X 射线粉末衍射(XRD)谱。从图 1 可看出, LDH 的 XRD 衍射峰显示出具有代表性的水滑石型黏土特征, 存在水滑石的典型的衍射峰(003)、(006)^[22-23], 且尖峰的出现证明了 LDH 良好结晶度。在 500 °C 煅烧后特征峰消失, 表明层状结构破坏和混合氧化物产生。

1.2 砂浆性能测试

水胶比、胶砂比(以质量计)固定为 0.5, 通过用磁力搅拌器搅拌 5 min 以确保 CLDH 在拌合水中均

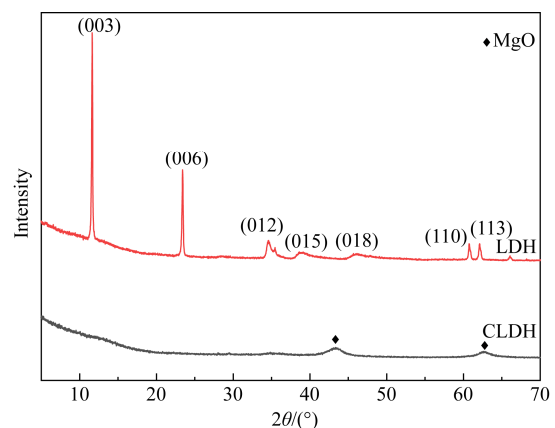


图 1 MgAl-CO_3 LDHs 和 CLDHs 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of MgAl-CO_3 LDHs and CLDHs

匀分散, 掺量为胶凝材料质量的 0.5%。粉煤灰掺量为 0, 30%, 50%, 具体试验组配合比见表 2。使用砂浆搅拌机制备砂浆进行抗压测试, 在 40 mm×40 mm×40 mm 立方体模具内浇筑, 随后振动 2 min。将砂浆样品置于湿度大于 95%、温度为(20±2) °C 的室内。24 h 脱模后, 将其放入温度为(20±2) °C, 先对湿度大于 95% 的标准养护室中养护, 试件放于支架上且间隔 10~20 mm。测试养护 1、7 d 和 28 d 的砂浆抗压强度, 在 WDW-20 型电子式试验机上进行强度测试。为测试水化相组成及微观结构, 同时制备了相同配比的净浆。

表 2 砂浆的配合比

Table 2 Mix proportions of mortars m/g					
Mix No.	OPC	FA	CLDH	Sand	Water
OPC	500	0	0.0	1 000	250
OPC-C	500	0	2.5	1 000	250
OFA30	350	150	0.0	1 000	250
OFA30-C	350	150	2.5	1 000	250
OFA50	250	250	0.0	1 000	250
OFA50-C	250	250	2.5	1 000	250

CLDH—Calcined hydrotalcite.

1.3 胶凝材料浆体水化特性测试

采用德国 D 8 Advance 高分辨率 X 射线衍射仪对浆体的相组成进行定性分析。实验参数为 40 kV 和 40 mA, 扫描速率为 2 (°)/min。为了避免矿物相的择优取向, 研磨净浆粉侧装。

采用德国 STA 409PC 热重分析仪(TGA)对浆体的相组成、含量进行定量分析。以 10 °C/min 的速率加热至 1 000 °C; 采用美国 Quanta TM 250 FEG 场发射环境扫描电镜分析(SEM)观测浆体微观结构。

净浆养护 28 d 后, 加入无水乙醇终止水化, 干燥 3 d。取出研磨后过 45 μm 方孔筛, 用于 XRD 及 TGA 分析; 破碎试块呈 2 mm×3 mm×3 mm 小块并镀金属膜, 用做 SEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 砂浆抗压强度

图 2 为掺入 CLDH 的含有不同粉煤灰掺量的砂浆在养护 1、7 d 和 28 d 后的抗压强度。显然, 在 FA 存在下, 样品的抗压强度明显低于 OPC, 并且随着掺量增加降低越多。与 OPC 相比, 掺入 50% 粉煤灰的样品在养护 1、7 d 和 28 d 后的抗压强度分别降低了 44%、32%和 37%。众所周知, 由于 FA 的火山灰活性差, 含有较高粉煤灰掺量的砂浆具有早期强度低的缺点^[24]。然而, 当添加 CLDH 时, 各

组砂浆相对于不掺 CLDH 的对照组的强度有相当大的提高。例如, 样品 OPC-C, OFA30-C, OFA50-C 相对于 OPC, OFA30, OFA50 抗压强度在水化 1 d 后分别提高了 20%, 29%, 40%, 掺有粉煤灰组强度也能基本与 OPC 相当。而在水化 7 d 及 28 d 时, 加入 CLDH 提高的抗压强度增长率有所降低, 这表明 CLDH 主要在水化早期显著提高抗压强度。抗压强度的提高归因于 CLDH 纳米薄片对水泥水化的促进和孔隙填充作用。总体而言, CLDH 能显著提高粉煤灰-水泥基砂浆抗压强度, 并且其对于粉煤灰的溶解有促进作用, 尤其是在水化早期, 效果更明显。

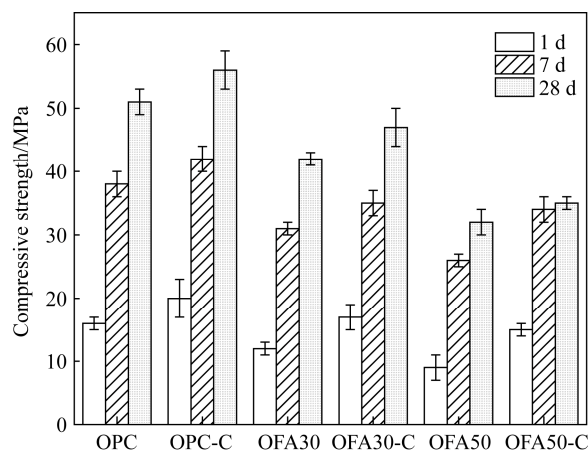


图 2 不同粉煤灰掺量的砂浆在不同龄期的抗压强度
Fig. 2 Compressive of mortars with different contents of FA in different ages

2.2 胶凝材料相组成

2.2.1 物相 图 3 为不同掺量粉煤灰的胶凝材料在掺有 CLDH 时的 28 d 养护试样的 XRD 谱。从图 3 可以看出, 胶凝材料的主要水化产物为氢氧化钙等。与 OPC 相比, 在掺有粉煤灰的样品中氢氧化钙的衍射峰强度明显降低, 这是由于降低了水泥的用量以及粉煤灰的二次水化对氢氧化钙的消耗^[4]。当掺入 CLDH 时, 对于 OPC, 氢氧化钙的衍射峰强度有所提高, 这证明 CLDH 能够促进水泥水化, 从而生成更多水化产物; 然而, 对于含有粉煤灰的样品, 当掺入 CLDH 时, 样品的氢氧化钙衍射峰强度反而有所降低, 这主要是由于 CLDH 的掺入促进了粉煤灰的火山灰反应, 进一步消耗了部分氢氧化钙。

与 OPC 相比, 当与粉煤灰混合时, 碳酸钙的峰强度在养护 28 d 后略有增加。碳酸钙的形成主要归因于水泥浆体的碳化, 即空气中或水溶性 CO₂ 溶解在砂浆孔隙水中并与 Ca(OH)₂ 反应^[25]。然而, 由于粉煤灰的化学火山灰效应会消耗 Ca(OH)₂, 与粉煤

灰混合的浆体材料比 OPC 更容易发生碳化^[13]。此外,随着 CLDH 的掺入,碳酸钙的衍射峰强度有所增强。这表明 CLDH 对粉煤灰-水泥体系中碳酸根离子浓度有显著影响,并提高了碳酸盐的产量。这种增强的可能解释可能是 CLDH 的插层中存在 CO_3^{2-} ,因为它在储存和使用过程中容易吸收空气中的 CO_2 ^[16]。

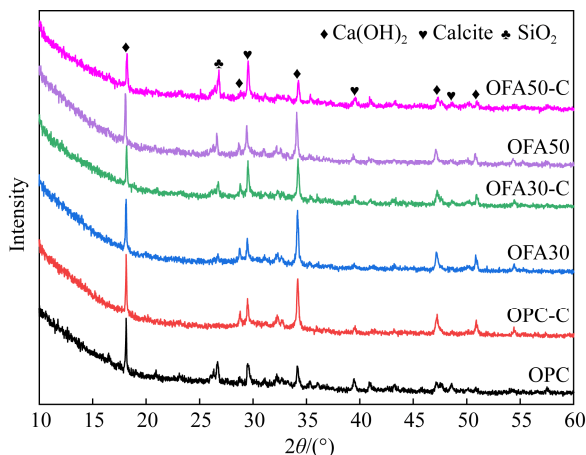


图 3 对养护 28 d 的水泥浆体进行 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of binder paste cured for 28 d

2.2.2 热稳定性 图 4 为掺入 CLDH 的粉煤灰-水泥浆体的 TGA 曲线。通常,将硬化的水泥浆样品从室温加热到 1 000 °C 会导致质量损失,这是由于游离水的蒸发、水化产物的转化和脱水^[26-28]。从图 4 可以看出,所有试样均呈现出相似的 DTG 曲线,这与 XRD 分析一致,表明没有新相产生。可以看出,DTG 曲线中的第 1 个主要质量损失在 300 °C 以下,这可以归因于去除了一些水化产物的吸附水、游离水和弱结晶水^[25]。其中,水化产物钙矾石的结晶水可在 105~114 °C 去除^[29]。此外,当温度达到 100~140 °C 时,C-(A)-S-H 可以脱水分解,基本涵盖了钙矾石的温度范围^[30]。因此,在 100~200 °C 内,质量损失可归因于 C-(A)-S-H 和钙矾石的集体效应。同时,在 175 °C 和 300 °C 左右的质量损失与 AFm 的脱水有关^[31]。随着粉煤灰的掺入,对应于这些温度范围内的质量损失有所降低,这是由于浆体含有较低的水泥含量以及 FA 的火山灰活性较低,造成水化反应缓慢^[32-33]。当掺入 CLDH 后对应于钙矾石和 C-(A)-S-H 的质量损失大于不掺的组,尤其是对于含有高掺量粉煤灰的组。然而,CLDH 改性样品中 AFm 的损失量却有所降低。这些结果表明,CLDH 的加入加速了浆体的水化,从而增加了水化产物的

含量和沉淀率。据 Guan 等^[34]的研究,这可以归因于 CLDH 的成核效应。片状 CLDH 具有较大的比表面积,可为水化产物的形成提供更多的成核位点。

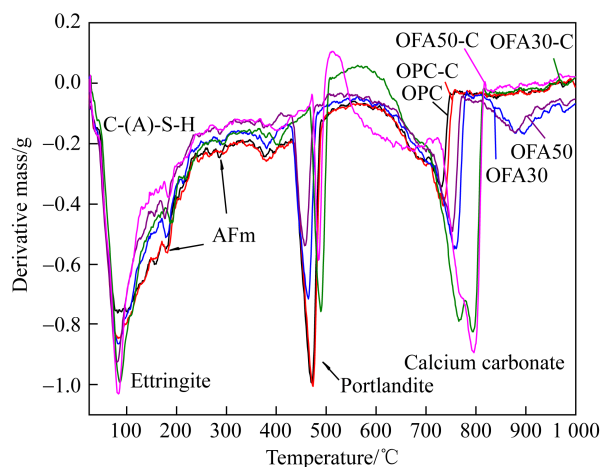


图 4 对养护 28 d 的水泥浆体进行热重分析
Fig. 4 TGA curves of binder paste cured for 28 d

第 2 个主要质量损失峰与 400~550 °C 的峰有关,这主要是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的脱羟基吸热过程引起的^[35]。当掺入粉煤灰时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量大幅降低,并且随着粉煤灰掺量的增加而降低。当掺入 CLDH 时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量有所提高,并且在含有粉煤灰的组别中效果更明显。这种现象可以归因于 CLDH 的加入改善了水泥的水化作用。最后,在 550~900 °C 之间,由于碳酸钙的分解,可以观察到急剧的质量损失峰^[36]。与 XRD 分析相似,掺入粉煤灰的组明显有更多的碳酸钙质量损失,而 CLDH 的掺入也增加了碳酸钙的质量损失。研究表明, CaCO_3 的存在也可以在一定程度上提高抗压强度^[37]。

2.3 胶凝材料微观结构

进一步分析了浆体的微观结构,图 5 为硬化浆体养护 28 d 的电镜照片。通常,水泥水化的主要产物为针状晶体的钙矾石、片状的单硫酸盐相和无定形凝胶。研究表明,无定形凝胶很可能与 C-S-H 凝胶有关,因为它们含有钙、硅和丰富的铝^[38-39]。从图 5 可以看出,当掺入 FA 时,无定型的 C-S-H 凝胶数量明显减少,并且浆体内有更多的孔隙,这与前面的 TGA 分析一致。

当掺入 CLDH 时,相比较于 OPC,OPC-C 样品的 C-S-H 更多,并且交织在一起,使得浆体更加致密;同时,观察到其含有更多的针状钙矾石,这也解释了抗压强度的增加。在含有粉煤灰的样品中,当掺入 CLDH 能明显看到更多针状钙矾石的出现,

并且其 C-S-H 凝胶更加细, 呈绒毛状, 这有益于对浆体孔隙的填充; 并且, 在不含 CLDH 的样品中,

存在许多未反应的 FA 颗粒, 表面较光滑, 但掺入 CLDH 的样品 FA 表面有大量水化产物包裹。

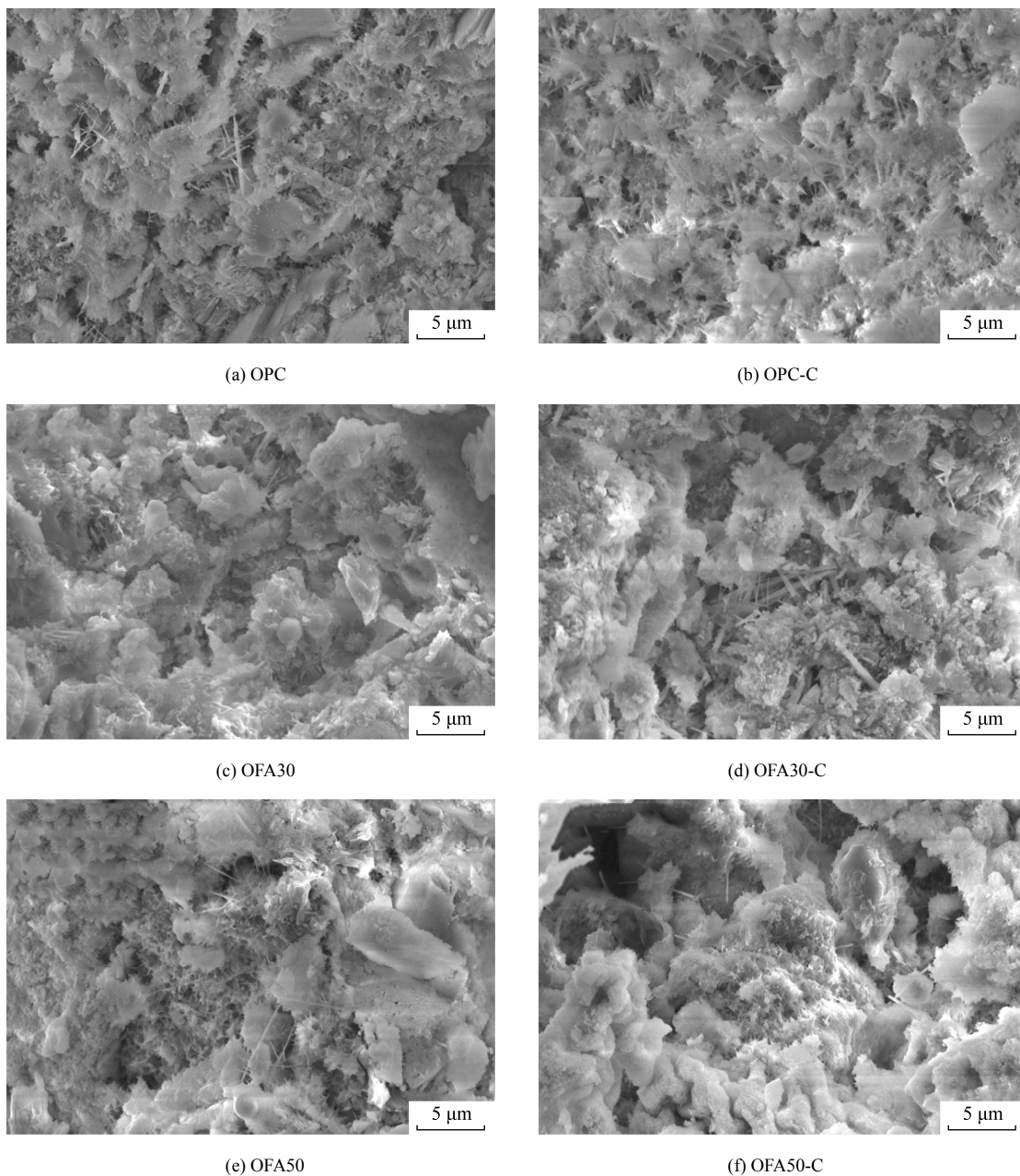


图 5 养护 28 d 的硬化浆体的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of binder paste cured for 28 d

3 结论

1) 随着粉煤灰掺量的增加, 砂浆的抗压强度逐渐降低, 并且水化产物含量减少。

2) 掺入 CLDH 能够显著提高水泥基材料的抗压强度, 并且在含有较高粉煤灰掺量的样品中其增强效果越明显。随着养护时间的延长, CLDH 对于抗压强度的增强作用会有所减弱。

3) 掺入 CLDH 能够促进水泥水化以及粉煤灰的溶解。水化产物 C-S-H、钙矾石、氢氧化钙等的含量随着 CLDH 的加入而增加, 这有利于抗压强度的提高。

4) 对于含有 CLDH 的组, 其 C-S-H 以及针状钙矾石的含量更多, 使得孔隙更加致密。对于不含 CLDH 的粉煤灰-水泥基浆体, 有大量粉煤灰尚未反应, 表面光滑。

5) CLDH 对粉煤灰-水泥基砂浆水化作用的改善机制可归纳为 3 个途径: CLDH 促进粉煤灰的溶解, 增强其火山灰效应; 其成核作用加速水泥水化产物生成, 增加水化产物产量; 孔隙填充效果。

参考文献:

- [1] LONG W J, LI H D, MEI L, et al. Damping characteristics of PVA fiber-reinforced cementitious composite containing high-volume fly ash under frequency-temperature coupling effects[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 118: 103911.
- [2] REZAEI M, BINDIGANAVILE V. Alkali-activated fly ash foams for narrow-trench reinstatement[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 119: 103966.
- [3] ZHAO H, SUN W, WU X, et al. The properties of the self-compacting concrete with fly ash and ground granulated blast furnace slag mineral admixtures[J]. *J Clean Prod*, 2015, 95: 66–74.
- [4] JOSEPH S, SNELLINGS R, CIZER Ö. Activation of Portland cement blended with high volume of fly ash using Na_2SO_4 [J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 104: 103417.
- [5] ALGHAZALI H H, ALJAZAERI Z R, MYERS J J. Effect of accelerated curing regimes on high volume fly ash mixtures in precast manufacturing plants[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 131: 105913.
- [6] XIE J, KOU S C, MA H, et al. Advances on properties of fiber reinforced recycled aggregate concrete: Experiments and models[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 277: 122345.
- [7] HANEHARA S, TOMOSAWA F, KOBAYAKAWA M, et al. Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(1): 31–39.
- [8] LOTHENBACH B, SCRIVENER K, HOOTON R D. Supplementary cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1244–1256.
- [9] PAYÁ J, MONZÓ J, BORRACHERO M V, et al. Mechanical treatment of fly ashes. Part I: Physico-chemical characterization of ground fly ashes[J]. *Cem Concr Res*, 1995, 25(7): 1469–1479.
- [10] PAYÁ J, MONZÓ J, BORRACHERO M V, et al. Mechanical treatment of fly ashes part II: Particle morphologies in ground fly ashes (GFA) and workability of GFA-cement mortars[J]. *Cem Concr Res*, 1996, 26(2): 225–235.
- [11] YAZICI H, AYDIN S, YİĞİTER H, et al. Effect of steam curing on class C high-volume fly ash concrete mixtures[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(6): 1122–1127.
- [12] YAZICI H. The effect of curing conditions on compressive strength of ultra high strength concrete with high volume mineral admixtures[J]. *Build Environ*, 2007, 42(5): 2083–2089.
- [13] DE LA VARGA I, CASTRO J, BENTZ D, et al. Application of internal curing for mixtures containing high volumes of fly ash[J]. *Cem Concr Compos*, 2012, 34(9): 1001–1008.
- [14] SANT G, KUMAR A, PATAPY C, et al. The influence of sodium and potassium hydroxide on volume changes in cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(11): 1447–1455.
- [15] SMAOUI N, BÉRUBÉ MA, FOURNIER B, et al. Effects of alkali addition on the mechanical properties and durability of concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(2): 203–212.
- [16] LONG W J, XIE J, ZHANG X, et al. Hydration and microstructure of calcined hydrotalcite activated high-volume fly ash cementitious composite[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 123: 104213.
- [17] XU S, CHEN Z, ZHANG B, et al. Facile preparation of pure CaAl-layered double hydroxides and their application as a hardening accelerator in concrete[J]. *Chem Eng J*, 2009, 155(3): 881–885.
- [18] MA J, DUAN P, REN D, et al. Effects of layered double hydroxides incorporation on carbonation resistance of cementitious materials[J]. *J Mater Res Technol*, 2019, 8(1): 292–298.
- [19] KE X, BERNAL S A, PROVIS J L. Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 81: 24–37.
- [20] MORIMOTO K, ANRAKU S, HOSHINO J, et al. Surface complexation reactions of inorganic anions on hydrotalcite-like compounds[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 384(1): 99–104.
- [21] GLOSSER D, SURANENI P, ISGOR O B, et al. Using glass content to determine the reactivity of fly ash for thermodynamic calculations[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 115: 103849.
- [22] ZHELDUDKEVICH M L, POZNYAK S K, RODRIGUES L M, et al. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor[J]. *Corros Sci*, 2010, 52(2): 602–611.
- [23] TEDIM J, KUZNETSOVA A, SALAK A N, et al. Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotrap in active protective coatings[J]. *Corros Sci*, 2012, 55: 1–4.
- [24] ZHAO Z, WANG K, LANGE D A, et al. Creep and thermal cracking of ultra-high volume fly ash mass concrete at early age[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 99: 191–202.
- [25] ZHAO Z, QU X, LI J. Microstructure and properties of fly ash/cement-based pastes activated with MgO and CaO under hydrothermal conditions[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 114: 103739.
- [26] CASTELLOTE M, ALONSO C, ANDRADE C, et al. Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1633–1644.
- [27] LEY-HERNANDEZ A M, LAPEYRE J, COOK R, et al. Elucidating the Effect of Water-To-Cement Ratio on the Hydration Mechanisms of Cement[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(5): 5092–5105.
- [28] LIU C, WANG F, ZHANG M. Modelling of 3D microstructure and effective diffusivity of fly ash blended cement paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 110: 103586.
- [29] KRISHNAIAH S, SINGH D N. Determination of thermal properties of some supplementary cementing materials used in cement and concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2006, 20(3): 193–198.
- [30] SINGH M, GARG M. Activation of gypsum anhydrite-slag

- mixtures[J]. *Cem Concr Res*, 1995, 25(2): 332–338.
- [31] JUSTNES H, SKOCEK J, ØSTNOR T A, et al. Microstructural changes of hydrated cement blended with fly ash upon carbonation[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 137: 106192.
- [32] SHI C. Early microstructure development of activated lime-fly ash pastes[J]. *Cem Concr Res*, 1996, 26(9): 1351–1359.
- [33] KANG S H, JEONG Y, KIM M O, et al. Pozzolanic reaction on alkali-activated Class F fly ash for ambient condition curable structural materials[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 218: 235–244.
- [34] GUAN X, LI H, LUO S, et al. Influence of LiAl-layered double hydroxides with 3D micro-nano structures on the properties of calcium sulfoaluminate cement clinker[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 70: 15–23.
- [35] WEERDT K D, SELLEVOLD E, KJELLSSEN K O, et al. Fly ash–limestone ternary cements: effect of component fineness[J]. *Adv Cem Res*, 2011, 23(4): 203–214.
- [36] LANAS J, ALVAREZ J I. Dolomitic lime: thermal decomposition of nesquehonite[J]. *Thermochim Acta*, 2004, 421(1/2): 123–132.
- [37] CAO Y, DONG S, ZHENG D, et al. Multifunctional inhibition based on layered double hydroxides to comprehensively control corrosion of carbon steel in concrete[J]. *Corros Sci*, 2017, 126: 166–179.
- [38] ANDERSEN M D, JAKOBSEN H J, SKIBSTED J. Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(5): 857–868.
- [39] PARDAL X, POCHARD I, NONAT A. Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions[J]. *Cem Concr Res*, 2009, 39(8): 637–643.