

CLDH 对矿渣基地聚合物微观结构和性能的影响

周正宁¹, 张祖华^{1,2}, 邓毓琳¹, 胡捷³, 余其俊³, 史才军¹

(1. 湖南大学土木工程学院, 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. 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, 上海 201804; 3. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 地聚合物因其节能减排、性能优异而广受关注。本工作提出了地聚合物相调控的概念, 并在矿渣基地聚合物体系中, 使用煅烧层状双氢氧化物(CLDHs), 研究其对微观结构和性能的影响。同步辐射高能 XRD 及 PDF 计算、TEM 等表征结果揭示了 CLDH 的再水化反应, 在微观结构上提高了晶胶比和凝胶的短程有序性。在宏观性能上, 掺入 CLDH 的地聚合物力学性能和保水性得到提高, 自收缩和干燥收缩显著降低。掺用 CLDH 作为改善地聚合物微观结构的一种技术方法, 有助于解决地聚合物的性能缺陷问题, 为制备高性能地聚合物提供了一个新思路。

关键词: 相调控; 煅烧层状双氢氧化物; 地聚合物; 微观结构; 收缩; 晶胶比

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2138-15

网络出版时间: 2023-07-06



Effect of CLDH on Microstructure and Properties of Slag-Based Geopolymer

ZHOU Zhengning¹, ZHANG Zuhua^{1,2}, DENG Yulin¹, HU Jie³, YU Qijun³, SHI Caijun¹

(1. Key Laboratory for Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technology of Hunan Province, College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804; 3. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: Geopolymer has attracted attention for the process features of energy saving, reduced carbon emissions and excellent properties. In this paper, we proposed a concept of phase engineering for geopolymer, and demonstrated the utilization of calcined layered double hydroxides (CLDHs). The effects of microstructure and property in slag-based geopolymer were analyzed. The rehydration reaction and nucleation mechanism of CLDH were revealed by high-energy X-ray synchrotron radiation, pair distribution function calculation, transmission electron microscopy and other characterization techniques, thus improving the short-distance order of the gel and the crystal-to-binder ratio. For the macroscopic properties, the mechanical strength and water retention of geopolymer with CLDH are improved, and the chemical shrinkage and dry shrinkage of geopolymer are decreased. Incorporation of CLDH as a technical approach to improve the microstructure of geopolymer can remedy the performance defects of geopolymer, and is thus an effective approach for manufacturing high-performance geopolymer products.

Keywords: phase engineering; calcined layered double hydroxides; geopolymer; microstructure; shrinkage; crystal-to-gel ratio

地聚合物是以活性铝硅酸盐矿物和碱性激发剂为原材料, 在常温或高温养护下反应形成的新型胶凝材料^[1], 其中, 活性铝硅酸盐矿物主要来源于工

业副产品。由于制备工艺避免了硅酸盐水泥熟料制造的高温煅烧和碳酸钙分解, 节能减排特征显著。相同强度等级下, 地聚合物的制造碳排放量和能耗

收稿日期: 2023-04-30。 修订日期: 2023-05-20。

基金项目: 国家自然科学基金(U2001225)。

第一作者: 周正宁(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 张祖华(1983—), 男, 博士, 教授;

史才军(1963—), 男, 博士, 教授

Received date: 2023-04-30. Revised date: 2023-05-20.

First author: ZHOU Zhengning (1997—), female, Master Candidate.

E-mail: zhouzhengning@hnu.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Zuhua (1983—), male, Ph.D., Professor;

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

E-mail: zhangzuhua@tongji.edu.cn;

cshi@hnu.edu.cn

是硅酸盐水泥的 40%~60%^[2]; 一些利用多源活性铝硅酸盐矿物协同反应的体系, 由于降低了化学激发剂用量, 碳排放量减少 80%以上^[3]。在国家“双碳”战略背景下, 地聚合物开发与应用备受关注, 过去的几十年中, 国内外也报道了不少示范性项目, 但地聚合物还没有在工程建设中获得广泛应用。除成本、规范等因素外, 根本原因仍是其物理、化学稳定性难控, 如常温下制备的地聚合物常表现出收缩高、易开裂等, 尤以矿渣基地聚合物为甚^[4-7]。

地聚合物的产物以无定形凝胶为主: 高含钙原材料(高炉矿渣、磷渣等)反应产物为含碱的水化铝硅酸钙(C-A-S-H)凝胶, 低含钙原材料(偏高岭土、低钙粉煤灰等)产物为碱式硅酸盐(M-A-S-(H), M=K、Na)凝胶。尽管用苛性碱激发的体系中可能存在少量晶体物质, 如高钙体系中的水滑石和低钙体系中的沸石, 但对于追求强度而使用一定模数硅酸钠/钾激发的体系, 产物基本为凝胶^[8], 这与硅酸盐水泥(OPC)水化形成的无定型水化硅酸钙相和部分晶体相(氢氧化钙和钙矾石)的产物不同。产物中缺乏晶体相使得地聚合物在纳-微米尺度缺少了稳定、限制作用; 同时, 无定形凝胶刚度低, 抵抗变形能力弱, 这也是常温下制备的地聚合物表现出大收缩和大徐变的重要原因^[9-10]。

理论上, 晶体相的增强和无定形凝胶基体自身刚度的提高都可以提高地聚合物的结构稳定性, 从而改善其宏观性能。本工作提出通过晶核调控技术对地聚合物水化产物相在微观结构上的诱导与增强, 提高晶体相含量和无定形凝胶相局部有序性、刚度, 从而改善地聚合物性能的部分缺陷, 以期得到稳定且性能优异的地聚合物。技术上, 以矿渣基地聚合物中掺加煅烧层状双氢氧化物(CLDH)为例, 作为其中一种具体的调控方法。

层状双氢氧化物(LDH)作为一类功能强大的矿物材料在不同领域显示出应用前景^[11]。LDH 的通式为 $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-}]_{x/m} \cdot nH_2O$, 其中: M^{II} 表示二价金属阳离子; M^{III} 表示三价金属阳离子; A^{m-} 表示阴离子。0<x<1; 这是一类在类似水镁石的晶格结构中二价阳离子部分被三价阳离子取代形成的带正电的层状结构的矿物, 层间具有阴离子交换能力。LDH 具有活性位点分布均匀、晶粒小、比表面积大的特点, 也被用作催化剂载体^[12-13]。工业上一般采用水热合成法制备, 该方法较为便捷, 成本较低, 不会产生废水污染环境等, 适合工业化生产。由于原状 LDH 的吸附能力较弱, 一些功能化应用会对

LDH 首先进行热处理, 在不产生新相的条件下失去部分或全部层间水分子和阴离子, 形成 CLDH, 且这个过程不会对环境造成影响。CLDH 可以在水溶液中重结晶生成 LDH, 同时还能将溶液中阴离子容纳到中间层, 因而具有阴离子吸附性能。在地聚合物中加入 CLDH 显示出能加速反应产物的沉淀, 增加水化产物中水滑石相的形成^[14]; 水滑石相作为膨胀水化产物, 且微观弹性模量大于凝胶, 在地聚合物中很好的分散可能对体积稳定性和收缩性能十分有益^[15-16]。此外, MgO 矿物在地聚合反应中也能促进镁铝水滑石相生成, 加快水化反应, 密实基体, 起到减缩和提高强度等作用^[17]。

本文研究了 CLDH 再水化和晶核作用对矿渣基地聚合物物相组成、凝胶微观结构的影响, 测试了地聚合物力学性能、收缩性能与干燥失水行为, 证明掺加 CLDH 在改善地聚合物微观结构和提升宏观性能上具有重要作用, 为解决地聚合物的性能缺陷和促进工程应用开辟了新思路。

1 实验

1.1 原材料

1.1.1 矿渣和激发剂 固体原材料为湖南三宏建材公司提供的磨细粒化高炉矿渣(GB/T18046—2017《用于水泥、砂浆和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》95 级), 其化学成分见表 1, 比表面积为 0.426 m²/g, 物相组成和粒度分布分别见图 1 和图 2。嘉善优瑞耐火材料有限公司提供的原模数(SiO₂/Na₂O) M_s =3.3、固含量为 35.5%的液体硅酸钠为原始激发剂, 使用 NaOH 和水调整至 M_s =0.6 和 M_s =1.0 备用。

1.1.2 CLDH 和 MgO 矿物外加剂 采用南通艾德旺化工有限公司(中国江苏)和武汉卡诺斯科技有限公司提供 2 种来源的采用水热合成法合成的工业层状双氢氧化物(Mg-Al LDH)制备 CLDH(分别记作样品 CLDH-1、样品 CLDH-2), 以此比较和验证不同来源的 CLDH 的作用。CLDH 的制备步骤如下: 1) 层状双氢氧化物在马弗炉中以 5 °C/min 的速率从室温加热至 500 °C, 并保持 4 h; 2) 炉内自然冷却至室温, 得到 CLDH; 3) 制好的 CLDH 密封真空保存, 防止吸水或碳化。测得 CLDH-1 和 CLDH-2 的比表面积分别为 194.36 m²/g 和 177.44 m²/g。轻烧 MgO 膨胀剂产自辽宁省, 比表面积为 15.61 m²/g。原材料化学成分见表 1。

图 1~图 3 为 CLDH 和 MgO 的矿物相组成、粒度分布和微观形貌。由图 1~图 3 可见, 煅烧后

表 1 XRF 法测定的矿渣、LDH、MgO 的化学成分

Table 1 Chemical composition of slag, LDH, MgO by XRF

w/%

Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	LOI
GGBFS	36.40	31.90	14.40	11.50	0.45	0.39	0.48	0.02	2.30	2.16
LDH-1	0.15	0.06	29.31	49.4	0.01	0.09			0.10	20.88
LDH-2	0.05	0.05	27.75	48.86	0.01	0.20		0.01	0.10	22.97
MgO	1.73	4.85	0.51	92.09	0.44	0.07	0.02	0.04	0.13	0.12

w—Mass fraction.

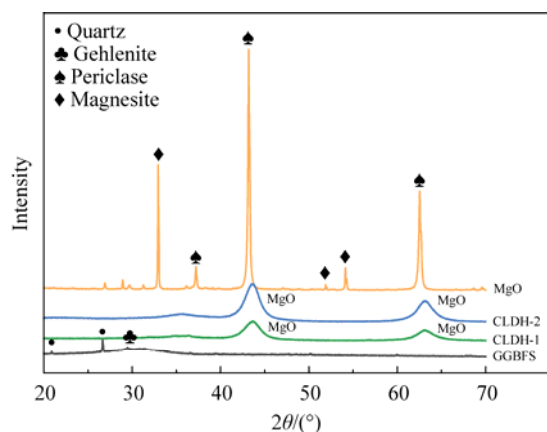


图 1 矿渣、CLDH、MgO 材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of GGBFS, CLDHs and MgO additive

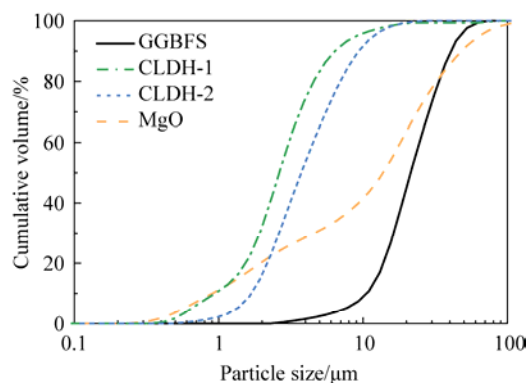
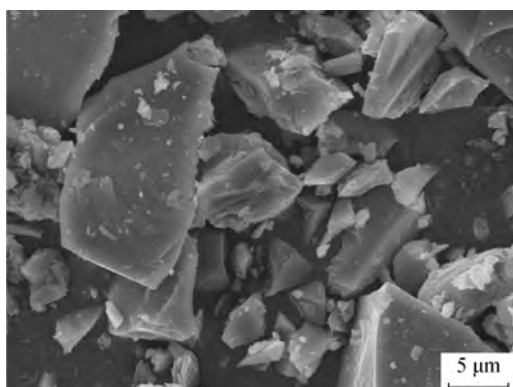
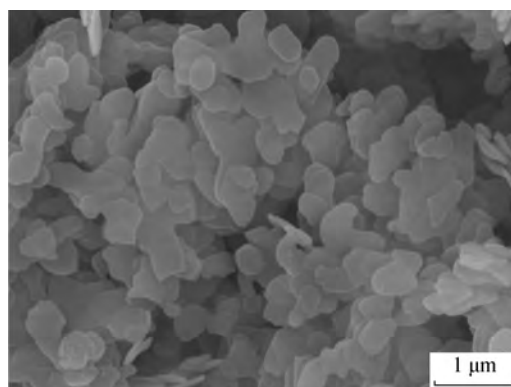


图 2 矿渣、CLDH、MgO 粉体的粒度分布

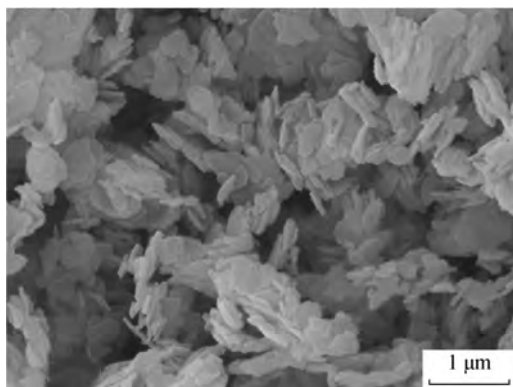
Fig. 2 Particle size distribution of GGBFS, CLDHs and MgO additive



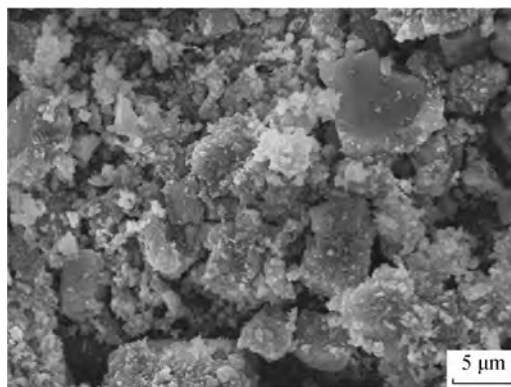
(a) GGBFS



(b) CLDH-1



(c) CLDH-2



(d) MgO

图 3 原材料 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of raw materials

LDH 层间 CO_3^{2-} 、图 1~图 3 OH 和 H_2O 失去, 产生 MgO 和 Al_2O_3 固溶体(非晶态存在)。显微照片表明保留了层状双氢氧化物形貌, 为几十纳米厚、500 nm 宽的微片(注: 由于 CLDH 为纳米颗粒, 分散不佳, 图 2 中激光粒度仪测得的粒度分布不准确)。 MgO 颗粒则为不规则结晶形状, 表面织构松散。

1.2 地聚合物组成设计

矿渣基地聚合物材料组成设计中激发剂的碱度(按 Na_2O 对矿渣质量分数比计算)设定为 4%, 水胶比(w/b 比)为 0.4(包含激发剂中的水和外加水)。为了检验可溶性硅酸根浓度在地聚合物体系中对 CLDH 再水化的影响, 研究使用了 $M_s=0.6$ 和 1.0 2 种激发剂。CLDH 和 MgO 作为矿物外加剂, 掺量按矿渣质量分数比设为 0、2%、4%和 6%。砂浆试件是原有净浆配合比的基础上混合 ISO 标准砂, 强度测试时根据 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》确定胶砂比为 1:3, 干燥收缩和自收缩测试根据 JC/T 603—2004《水泥胶砂干缩实验方法》设定胶砂比为 1:2。

1.3 测试方法

1.3.1 高能 XRD 及对分布函数(PDF)分析 在上海同步辐射光源 BL14B1 线站进行物相组成与有序性的 XRD 分析。磨细粉末样品装入聚酰亚胺毛细管, 在室温条件下, 使用能量为 18 keV、波长为 0.6887 Å 的 X 射线对样品进行扫描, 对测量的总散射函数 $S(Q)$ 进行正弦 Fourier 变换来计算样品的 $G(r)$ ^[18-19], 如式(1)^[20]:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q) - 1] \cdot \sin(Qr) dQ \quad (1)$$

其中: Q 为动量传递[式(2)]; r 为原子间的距离。

$$Q = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (2)$$

其中: θ 和 λ 分别为单色 X 射线的散射角和波长。

PDF 数据使用 PDFgetX3^[21]处理, $Q_{\max}$ 为 $10 \text{ \AA}^{-1}$ 。

1.2.2 热重和差热(TG 和 DTG)分析 使用 Netzsch STA 409PC 型热分析仪进行热分析实验。取约 10 mg 的粉末在氮气气氛中以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 得到质量损失随温度变化的曲线, 对温度进行一阶求导后获得 DTG 曲线。

1.2.3 微观形貌分析 采用 JSM-7610FPlus 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)分别在 15 kV 加速电压和 15 keV 条件下观察块状样品的微观结构和成分。EDS 分析时, 对样品具有相似形貌特定区域进行至少 20 个点分析, 计算其平均值。

采用 Thermofisher F200i 型透射电子显微镜(TEM)在 200 kV 加速电压下观察样品的形貌和有序程度。测试样品均进行喷金处理。

1.3.4 抗压强度 根据国标 GB/T 17671—1999《泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》采用 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的模具成型砂浆试件, 采用标准养护 $[(20 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}, \text{RH}=(95 \pm 5)\%]$ 至 3 d 和 28 d 进行无侧限抗压强度测试。

1.3.5 自收缩 根据 ASTM C1698—2009《水泥浆和水泥砂浆自应力的标准测试方法》采用波纹管法。波纹管长度为 $(340 \pm 5) \text{ mm}$, 内、外径分别为 20 mm 和 30 mm。由于样品成型和准备时间的原因, 收缩测试在样品混合后 1 h 开始记录长度变化, 采样间隔 5 min, 直至 72 h。

1.3.6 干燥收缩 根据 JC/T 603—2004《水泥胶砂干缩实验方法》采用 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 280 \text{ mm}$ 试件, 两端预埋钉头, 每种配方制备 3 个样品并在标准养护 24 h 后脱模。将样品保存在标准养护室中, 再养护 2 d(即混合后 3 d)后读取第 1 个读数。然后将试样移至干燥室, 在 $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $\text{RH}=50\%$ 下连续干燥养护。使用垂直比长仪比较第 1 次读数后至 56 d 内样品的长度变化。结果为 3 个测量值的平均值, 精度为 0.001 mm。地聚合物砂浆试样的干燥失水率与干燥收缩率同时测试, 在测长结束后立即用电子天平称量其质量, 精度为 0.01 g。干燥失水率为每次测得的质量和初始质量的差值与初始质量的比值。

1.3.7 孔结构测试 采用氮吸附/脱附测试(NAD)法和压汞法测量不同尺寸范围的孔结构。NAD 法可有效测量水泥基材料中 1~200 nm 范围内孔, 采用 Quantachrome instruments 测试 3 d 和 28 d 试样孔隙率和孔径分布。测试前, 试块研磨到厚度为 325~1 000 μm 之间, 并放入真空干燥箱干燥。采用吸附等温线分支计算完全单分子吸附气体体积 V_m 及 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)孔径分布。压汞法测试时, 取 $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 左右的块状样品首先在异丙醇溶液中干燥, 实验使用 Micromeritics Autopore V 9605 型全自动压汞仪, 进汞压力为 0.1~61000.0 psia, 接触角设为 130° 。

2 结果与讨论

2.1 掺加 CLDH 对矿渣基地聚合物的微观结构的影响

2.1.1 C-A-S-H 凝胶相有序性 图 4 为部分地聚合物 28 d 样品高能 XRD 测试结果。当激发剂模数

$M_s=0.6$ 时, 产物的衍射峰除了在 2θ 为 $10^\circ\sim 15^\circ$ 处出现了典型 C-A-S-H 凝胶相衍射峰包, 还出现了石英、水滑石以及方解石的特征衍射峰, 其中, 石英可能来源于矿渣, 因为在工业界提供的矿渣原材料中存在少量石英; 方解石的出现是样品制备和养护过程中发生了难以避免的碳化所导致; 水滑石相主要来源于 CLDH 再水化作用, 在激发剂中吸附 OH^- 作为层间阴离子, 进行结构重构, 再次形成水滑石^[14]。矿渣中的 MgO 在激发条件下也能形成水滑石, 但由于反映时间短, 这部分的贡献应当较小。掺入 CLDH 时, 在 2θ 为 $10^\circ\sim 15^\circ$ 处的凝胶相衍射峰包变得更加尖锐, 推论其有序性得到一定提高。水滑石相的衍射强度有不同程度的提高, 说明在这些体系中, 晶体量也有一定提升。对于掺入 MgO 的体系, 除了主要的凝胶相, 还出现了衍射强度显著的水滑石相, 说明在该地聚合反应条件下 MgO 易反应生成水滑石相。当模数 M_s 提高到 1.0 时, 物相分析表明, 水滑石晶体相的形成受到抑制, C-A-S-H 凝胶相的衍射峰包的半峰宽较 $M_s=0.6$ 时提高, 说明无定形凝胶的有序性降低。在 Na_2O 当量一定的条件下, M_s 提高表示激发剂中的可溶性硅酸根离子浓度提高。硅酸根离子抑制了 CLDH 快速再水化, 其原因是硅酸根离子吸附解离的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 在 CLDH 颗粒表面快速形成富硅的初始凝胶。

为探究 C-A-S-H 凝胶的原子局部结构序列, 对高能衍射数据进行了 PDF 计算分析, 结果见图 5。由图 5 可见, 所有样品的原子尺度有序度均在约 $40\text{ \AA}$ 以下, 表明 C-A-S-H 凝胶主要为非晶态, 符合长程无序的特点。样品中存在少量石英相和方解石相, 这对 PDF 分析中长程有序性产生一定影响。在原子间距低于 $5\text{ \AA}$ 时, 可见短程有序性及 CLDH 晶核作用下相邻原子间距应峰值位置和形状的改变。Si/Al—O 键的峰在约 $1.68\text{ \AA}$ 处, 其峰值位置和形状表明了在地聚合物中的硅和铝以四面体配位为主。随着 CLDH 的掺入, Si—Si/Al 作用反映在约 $3.17\text{ \AA}$ 处的峰有一定增强, 在 $M_s=0.6$ 时更显著, 以此推测 2 个相近的 Si—Si 原子或者 Si—Al 原子有序性提高, 或者局部更加有序的 Si—O—Si、Si—O—Al 含量增多。此外, Si—Si/Al 的峰强度还代表了硅和铝四面体单元的聚合度, 其峰强与约 $2.45\text{ \AA}$ 处的 Ca—O 键的强度成反比, Ca—O 键是样品中钙含量的直接测量指标。体系中钙的含量与铝硅酸盐多面体聚合度(凝胶中 Si—O—Si 和 Si—O—Al 键的数

量)之间的相关性表明钙对 C-A-S-H 凝胶聚合度的影响^[22], 本研究表明铝/硅多面体聚合度随着钙含量的增加而减小的趋势。PDF 计算分析表明了随 CLDH 的加入, C-A-S-H 凝胶局部有序性提高, 尤其是短程有序性, 这可能与硅酸根离子以及从矿渣中溶解出的铝酸根离子以 CLDH 水化产物晶核表面为模板快速富集生长相关。

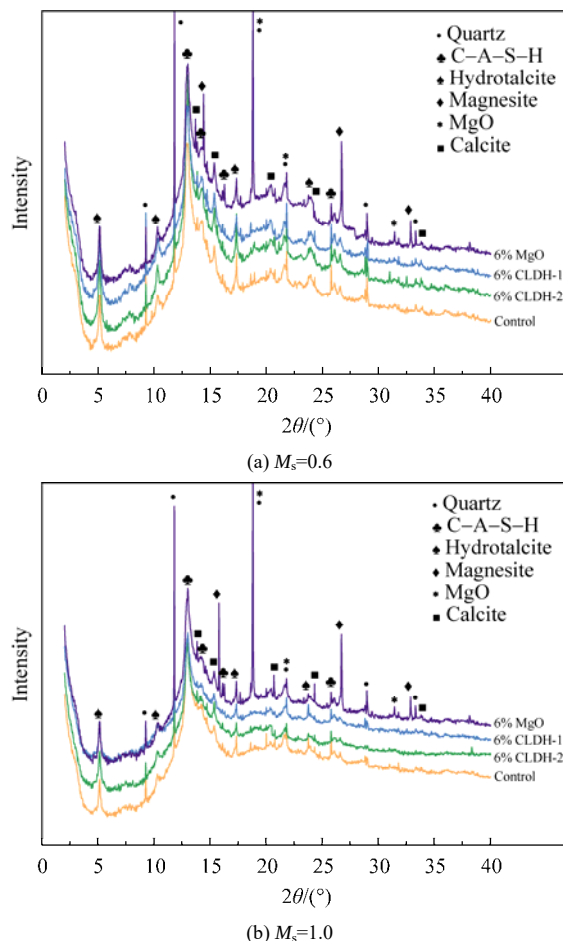


图4 矿渣基地聚合物水化产物高能 XRD 谱

Fig. 4 High-energy XRD patterns of hydration products of slag-based geopolymers

2.1.2 C-A-S-H 凝胶结构特征与组成 图6为不同激发剂模数下地聚合物断面微观形貌特征。由图 6 可见, 所有的体系反应到 3 d 时已生成大量凝胶, 覆盖在矿渣颗粒表面。 $M_s=0.6$ 时, 对照组的浆体比掺入了 CLDH 的浆体表现出更加多孔。反应的进行到 28 d, 地聚合物的结构变得更加致密, 但仍有少量未反应完全的矿渣。从微观结构的发展进行分析, 添加 CLDH-1 和 MgO 加速了地聚合物水化反应, 形成了更致密的产物, 在图 6e 和图 6i 中, 可见产生了更多的凝胶, 尤其是在添加了 6% CLDH-1 的样品中, 已经逐渐形成了一个密实的基

体, 这对于地聚合物的早期力学性能的提升有积极作用。仔细观察 3 d 样品的断面, 掺入了 CLDH-1 和 MgO 的试样在凝胶局部出现少量多孔凝胶 ($M_s=0.6$) 或者具有一定层状解理的结构 ($M_s=1.0$), 这可能与凝胶在 CLDH 再水化作用下形成类水滑石相和凝胶短程有序化相关。

图 7 为图 6 中特定区域凝胶相的 Ca/Si 和 Mg/Al 摩尔比范围, 图 6 中“十”符号表示 EDS 研究的特征相代表点, 每个试样测试区域中相同物相至少分析 20 个点。由图 7 可见, 硅酸盐水泥中 C-S-H 凝胶常分为 Ca 和 Si 摩尔比为 0.7~1.5 的 C-S-H(I) 和 Ca 和 Si 摩尔比为约 2 的 C-S-H(II) 2 类^[23-24]。对照组中地聚合物凝胶的 Ca 和 Si 摩尔比介于 0.8 和 1 之间, Ca 和 Si 摩尔比更接近于低 Ca 和 Si 摩尔比的水化硅酸钙凝胶, 这是地聚合物常见的 Ca 和 Si 质量比值^[2, 25]。掺入 CLDH-1 和 MgO, 凝胶 Ca/Si 摩尔比提高至 1.0 和 1.5 之间; 同时, Ca 和 Si 摩尔比的增加往往伴随 H/S 值提高(C-A-S-H 凝胶相中

水与 SiO_2 摩尔比)^[26]。从微观结构角度进行分析, 这减小了地聚合物的失水, 在宏观性能上, 对改善体积稳定性将会产生有益影响。

为了进一步探究 CLDH 加入对地聚合物更细致的微观结构的影响, 对选定的样品进行了 TEM 分析, 结果见图 8。不论是否添加了 CLDH, C-A-S-H 凝胶微观形貌呈现 50~200 nm 的箔片状, 边缘或有针状结构, 针状结构产物由矿渣颗粒向外扩散。这 2 种结构的凝胶基本都呈无定形态。在加入 CLDH 后, 在 50 nm 或更大尺度上不改变凝胶形态, 但局部出现了晶格条纹, $M_s=0.6$ 时较 $M_s=1.0$ 时更明显。该晶体相或为再水化形成的水滑石, 也可能是部分以其排列整齐的晶体结构和片层状的产物为模板生长的局部更为有序的凝胶, 尺寸范围大约是几纳米到几十纳米。加入 MgO 的样品, 在无定形的凝胶中也观察到晶格条纹, 结合 XRD 结果, 说明同样形成了类晶体的水滑石相, 或者局部形成了有序性增强的凝胶物相。

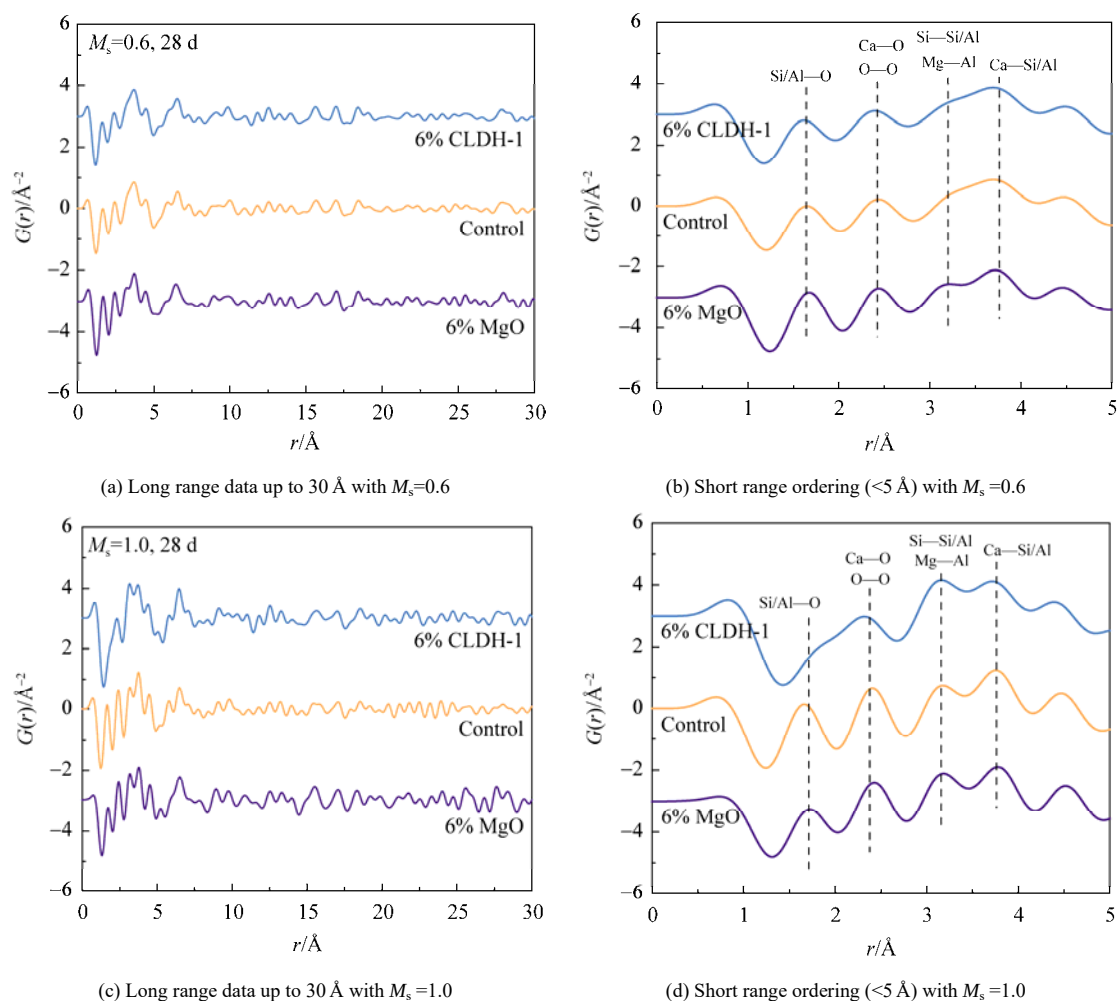


图 5 矿渣基地聚合物水化产物 XRD 谱的 PDF 计算结果
Fig. 5 X-ray PDFs for hydration products of slag-based geopolymers

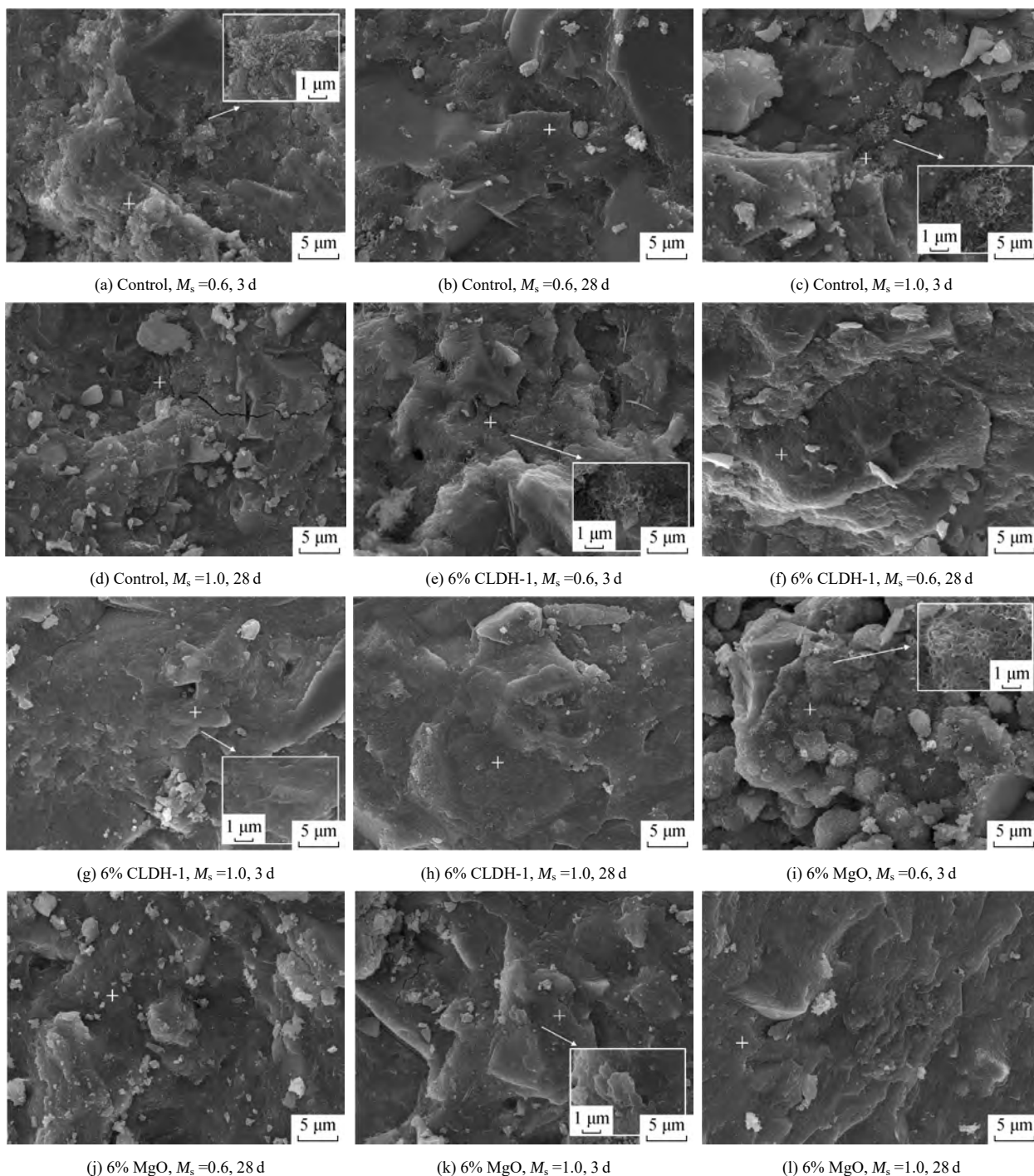


图6 矿渣基地聚合物的SEM照片

Fig. 6 SEM images of slag-based geopolymer pastes

2.1.3 产物孔结构特征变化 图9为NAD法对地聚合物的3~200 nm范围内的孔隙率和孔径分布测试结果。由图9可见,CLDH和MgO掺入后,地聚合物孔隙率降低,孔径减小,在提高基体密实度上CLDH效果优于MgO。压汞法测量的5 nm~100 μm范围内的孔隙结果见图10,同样表明地聚合物的孔大部分都集中在5~100 nm范围内,在此范围内,添加了CLDH和MgO的试样,孔隙率明显

降低,并且孔隙结构细化。在大于500 nm的范围出现一些无规律孔隙,且添加CLDH和MgO的试样在此范围内的孔隙更多,这可能是由于搅拌过程中流动性较差,形成了少量气孔。

孔结构分析表明,随龄期增长,孔隙得到细化:一方面是因为矿渣持续水化,产物逐渐填充孔隙;另一方面,后面的TG分析也证明CLDH再水化生成水滑石或类水滑石相填充孔隙,同时诱导更多的

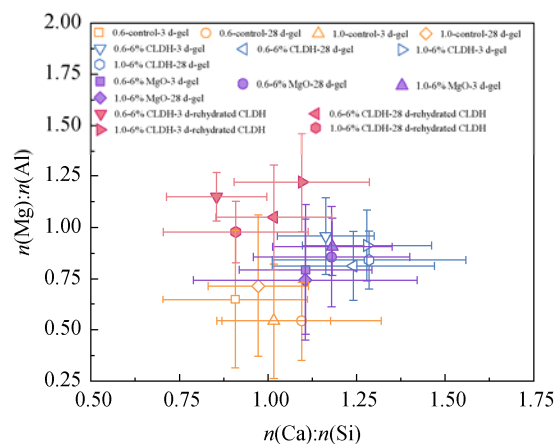
水滑石产生,促进了孔细化。与 $M_s=0.6$ 试样相比, $M_s=1.0$ 试样的孔隙分布更细,表明激发剂的模数增大,可溶性硅酸盐含量增加,早期形成的水化产物增多,孔结构细化^[27-29]。

2.2 CLDH 的微观调控作用对宏观性能的影响

2.2.1 力学性能 图 11 为矿渣基地聚合物 3 d 和 28 d 抗压强度测试结果。由图 11 可见,在 M_s 为 0.6、龄期为 3 d 时,对照组抗压强度仅为 19.0 MPa,掺入 CLDH 和 MgO 的试块抗压强度明显提高,添加 4%CLDH-2 的试块抗压强度达 32.0 MPa,强度提高了 70%; 28 d 龄期时,对照组的抗压强度为 43.0 MPa,添加 2%CLDH-2 的试块抗压强度最高,达到 63.9 MPa,提高了 50%。在 $M_s=1.0$ 条件下,对照组的 3 d 抗压强度高于添加 2%CLDH 的试块的抗压强度,掺量提高至 4%~6%,虽然强度得到相应提高,但其增长幅度不大;到 28 d 时,除个别试块外,添加了外加剂的试块抗压强度略低于对照组,说明这些无机矿物外加剂的添加能够提升地聚合物早期强度发展,但其效果受碱激发剂模量的影响。在低模数 $M_s=0.6$ 条件下,CLDH 和 MgO 的掺入可增加抗压强度,添加 4%CLDH-2 能够显著提升抗压强度;在较高模数 $M_s=1.0$ 条件下,添加 CLDH 和

MgO 对 28 d 抗压强度没有产生显著改善。

CLDH 的加入可以降低液相沉积反应的能垒,同时其再水化形成的水滑石相分散在浆体中,颗粒粒径非常小,比表面积大,为水化产物的形成提供了更多的成核位点,有利于凝胶产物的沉淀^[15, 30]。因此,CLDH 明显提高了地聚合物早期水化以及抗压强度发展。对于后期强度,CLDH 再水化粒子



n is mole.

图 7 矿渣基地聚合物凝胶相的 Mg/Al 及 Ca/Si 摩尔比
Fig. 7 Mg/Al and Ca/Si mole ratios of gel phases in slag-based geopolymer

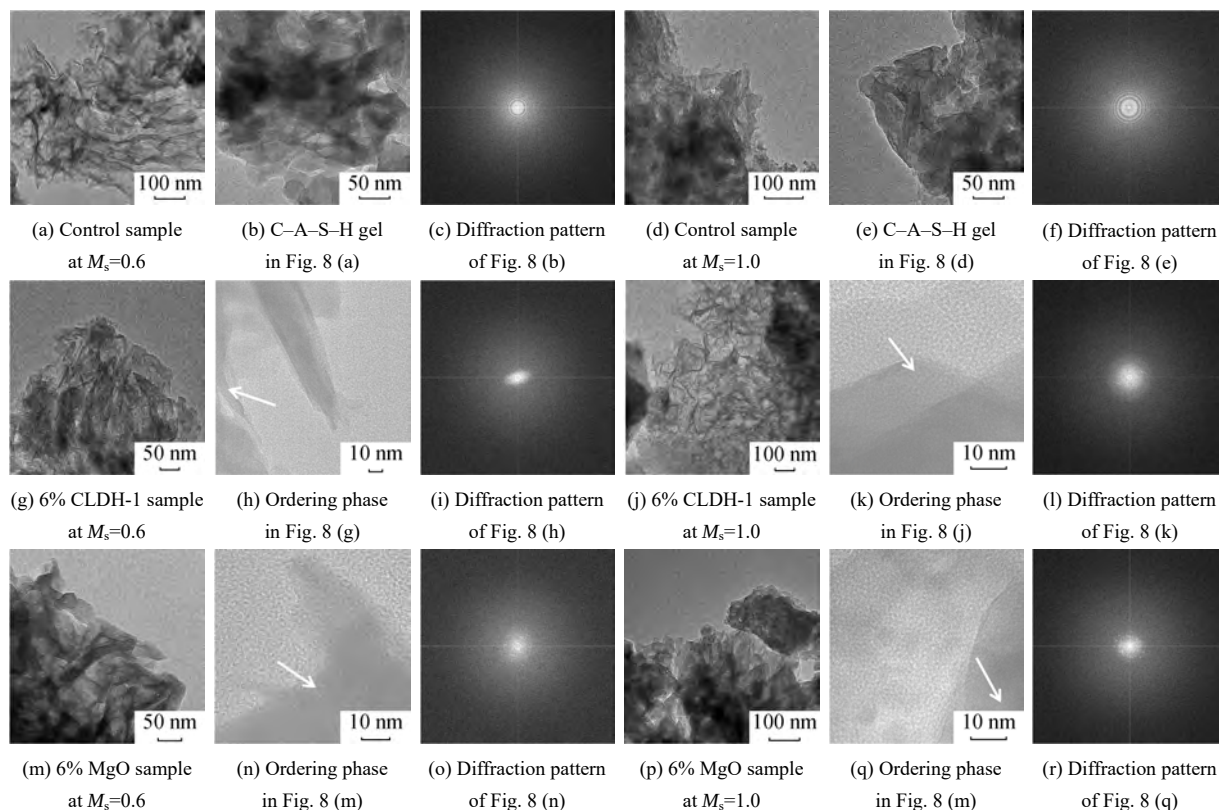


图 8 28 d 龄期的矿渣基地聚合物产物 TEM 分析

Fig. 8 TEM analysis of 28 d-aged slag-based geopolymer products

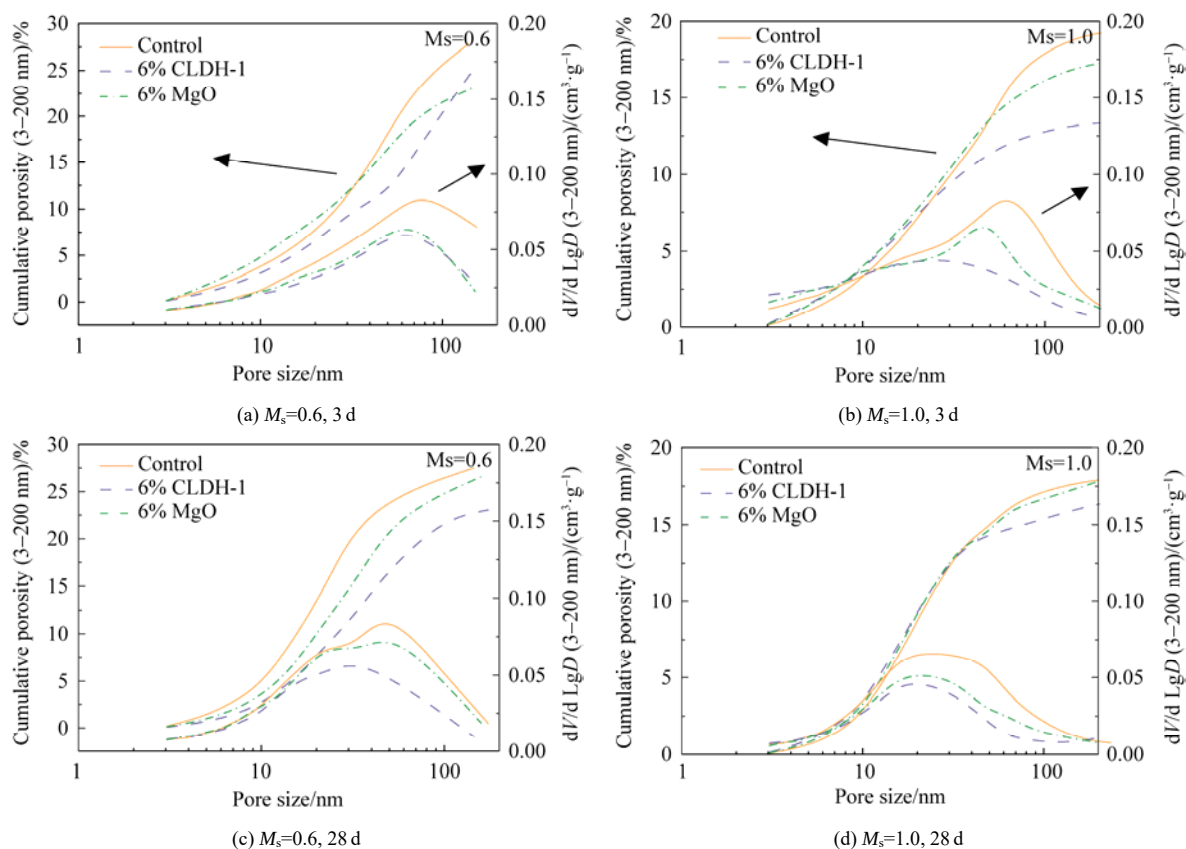


图9 矿渣基地聚合物 NDA 测试的累计孔隙率和孔径分布

Fig. 9 Cumulative porosity and pore size distribution of slag-based geopolymers as determined by NDA

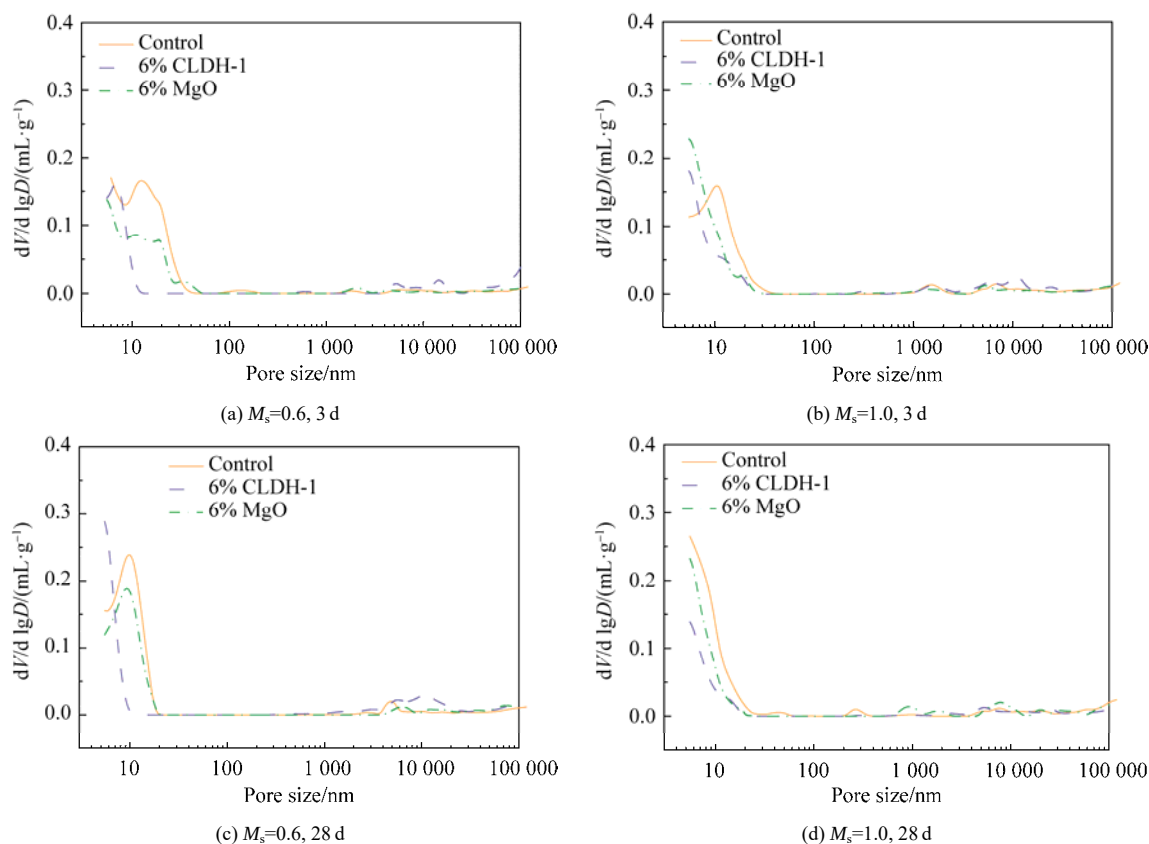


图10 矿渣基地聚合物的 MIP 测试的孔径分布曲线

Fig. 10 Pore size distribution of slag-based geopolymers as measured by MIP

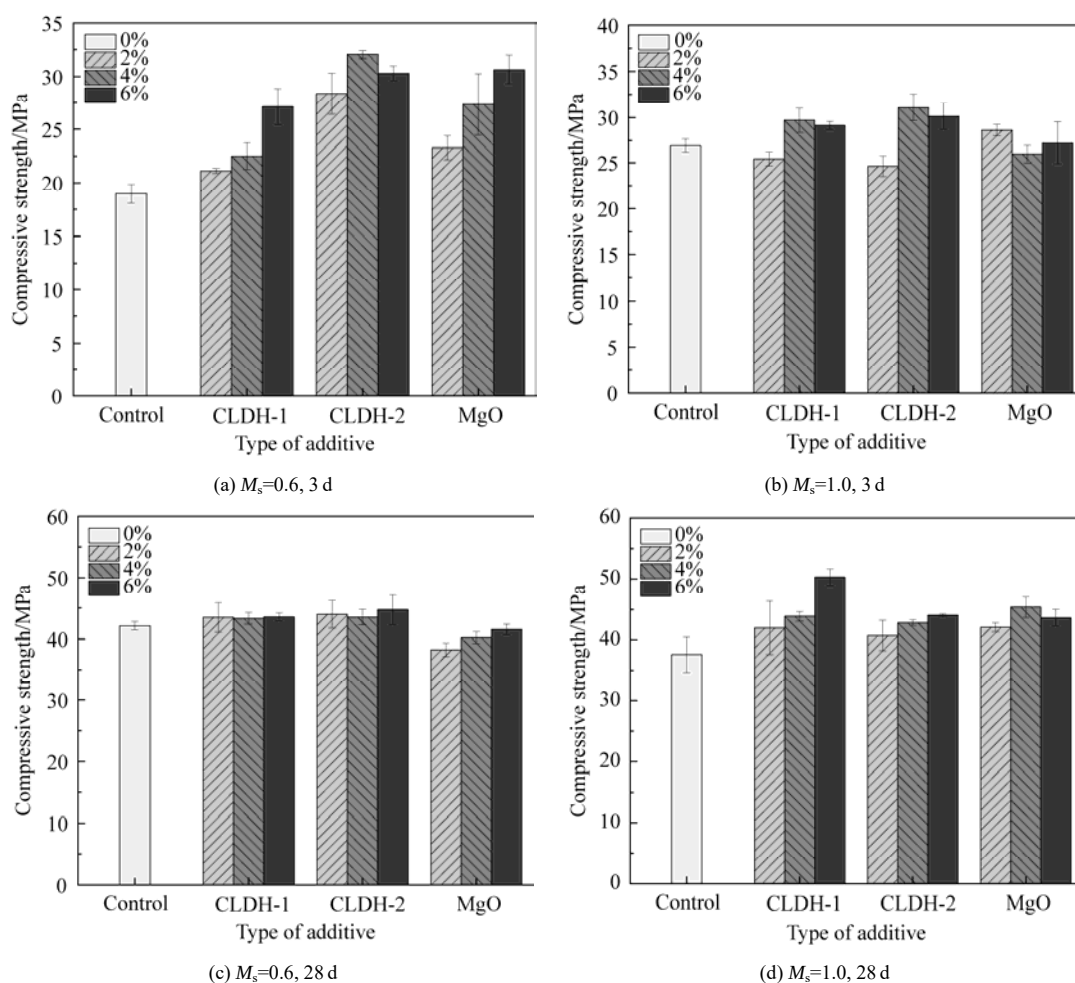


图 11 矿渣基地聚合物的抗压强度

Fig. 11 Compressive strengths of slag-based geopolymer mortars

可以起到填充作用, 改善地聚合物的孔隙率, 使强度提高。但由于 CLDH 比表面积较大, 表面润湿需水量高, 导致新拌浆体的流动性较差, 可能形成了更多的气孔(在实验操作中观察到这一现象), 同时, 高掺量的 CLDH 在拌和过程中分布不均, 这也是导致掺量与抗压强度不完全正相关的原因之一。

激发剂模量的增加意味可溶性硅酸根离子浓度的提高, 一般情况下, 可以提升硬化浆体的致密性, 使聚合物获得较高的抗压强度^[31-32]。CLDH 再水化会消耗部分水, 降低实际水胶比, 孔溶液碱性增强, 导致水化速率加快以及水化程度提升。而在高模数下, CLDH 在孔溶液中的水化受到硅酸根离子的抑制^[33], 实际水胶比变化不大。因此, 在地聚合物体系中, CLDH 对强度的作用效果受到了掺量和激发剂模量的影响。

2.2.2 收缩性能 图 12 为掺入 CLDH 对矿渣基地聚合物砂浆的自收缩性能的影响。在 $M_s=0.6$ 条件下, 对照组砂浆的 3 d 自收缩值为 1.530×10^{-6} mm/mm。

掺入 CLDH 和 MgO 的地聚合物自收缩性能明显降低, 与对照组相比, 6% CLDH-1 表现出最高减缩率, 达 75%。在 $M_s=1.0$ 条件下, 砂浆试件的整体自收缩低于 $M_s=0.6$ 时的相应试件。加入 CLDH 和 MgO 都有较好的减缩效果, CLDH-2 的减缩效果略好于 CLDH-1, MgO 的效果低于两者。结果表明, CLDH 在改善矿渣基地聚合物自收缩方面效果显著, 且 CLDH-2 优于 CLDH-1, 这表明尽管 CLDH 作用机理相同, 但材料来源和颗粒细微差别也会影响其效率。

图 13 为不同模量下地聚合物砂浆干燥收缩性能。由图 13 可见, 矿渣基地聚合物的干燥收缩率随矿物外加剂掺量的增加而降低。 $M_s=1.0$ 时, 矿渣基地聚合物的干燥收缩比 $M_s=0.6$ 时的干燥收缩大得多, 几乎是它的 2 倍。增加碱激发剂的模量会增加矿渣基地聚合物的干燥收缩^[5, 34-35], 这可能与较高模量下高浓度硅酸盐阻碍矿渣反应^[36]、高模量反应产物的高凝胶特性使得地聚合物孔径较小表面张力更高以及水化产物 C-A-S-H 凝胶硅酸盐含量较高

导致的拉伸模量降低有关。与 CLDH-1 试件相比, 添加 CLDH-2 的试件干燥收缩率更低。添加 MgO 对降低干燥收缩也十分有效, 但在相同掺量的情况下其效果不如 CLDH。在地聚合反应中, MgO 的存在可以形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 也能促进水滑石晶体生长, 对自收缩和干燥收缩都有一定的抑制作用^[37–39]。

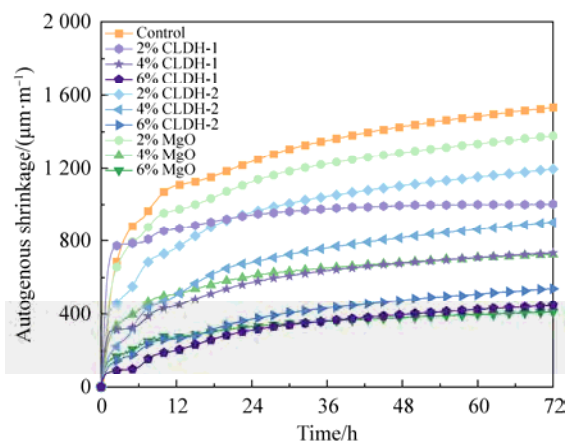
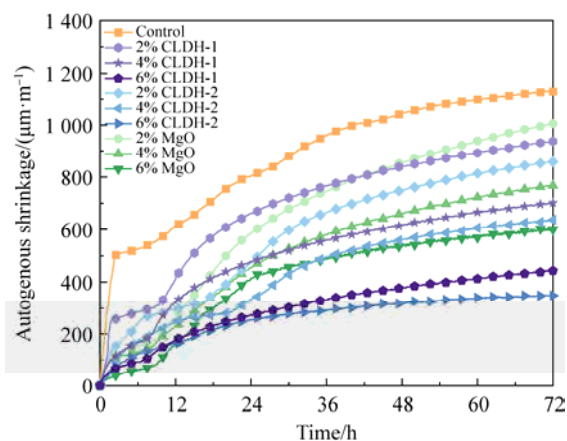
(a) $M_s=0.6$ (b) $M_s=1.0$

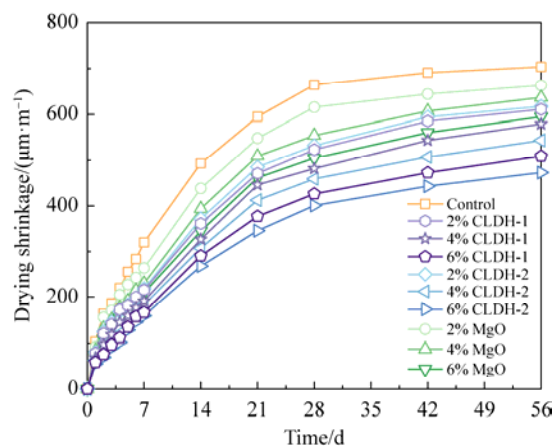
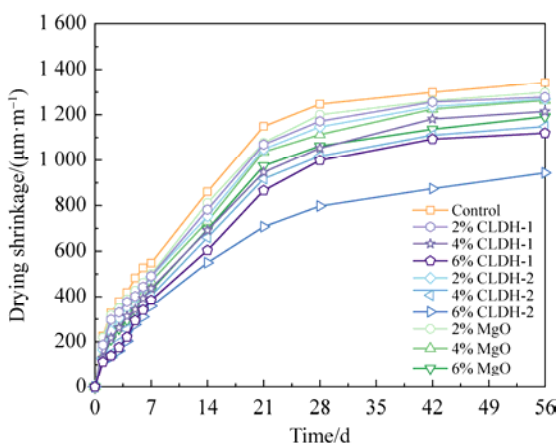
图 12 矿渣基地聚合物砂浆的自收缩结果

Fig. 12 Autogenous shrinkage of slag-based geopolymer mortars

水分消耗和蒸发以及孔结构是影响地聚合物收缩性能的主要因素。原料水化形成新相, 包括游离水转变为 C-A-S-H 凝胶中的—OH 结构, 导致了浆体总体积减少。同时, 水化作用导致相对湿度降低, 在细孔中形成毛细作用力提升, 导致了内部收缩压力^[40–41]。胶凝材料自收缩主要是由 10~50 nm 范围内的毛细孔隙自干燥引起的毛细孔张力导致的^[42–43]。图 9a 和图 9b 中, 3 d 试样测试表明, 地聚合物在此范围内孔隙率降低, 缓解了自收缩。而干燥收缩与内部相对湿度和孔径有关, 在干燥过程中, 孔径越大, 水分易于蒸发, 内部相对湿度下降会比较快^[27]。

在 3~200 nm 范围内, 地聚合物的孔隙率下降, 孔隙结构细化, 能降低地聚合物的干燥收缩。

图 14 为干燥环境下地聚合物水分损失率记录结果表明。由图 14 可见, 收缩率与失水量(质量)之间具有正相关性。

(a) $M_s=0.6$ (b) $M_s=1.0$

Time read in x-axis is time since samples being placed at drying conditions, i.e. 3 d after casting.

图 13 矿渣基地聚合物砂浆的干燥收缩行为

Fig. 13 Drying shrinkage behavior of slag-based geopolymer mortars

由图 12~图 14 还可以看出, CLDH 的加入改善了矿渣基地聚合物收缩性能, 其减缩机理可以归纳为 3 点: 1) CLDH 的加入, 提高 C-A-S-H 凝胶的保水性和 Ca/Si 比, 这降低了内部水分的消耗和蒸发速度; 2) CLDH 的再水化改变了矿渣基地聚合物的相组成和孔结构, 一方面, CLDH 的加入提高了反应速率^[44–45], 由于再水化产物水滑石的绝对体积小于原始的 CLDH 和水体积之和, 应当增加自干燥收缩率和化学收缩^[46], 另一方面, CLDH 在浆体中的再水化生成水滑石相, 可以补偿地聚合物的收

缩。水滑石相的密度(约 2.0 g/cm^3)低于 C-A-S-H 凝胶(约 2.23 g/cm^3), 且能填充孔隙, 降低基体对失水的敏感性^[47-48]; 3) 再水化形成的水滑石相作为结晶或准结晶相, 提高了基体的晶胶比, 从而提供稳定相来限制收缩, 这对地聚合物力学性能的发展和抵抗变形的能力也有积极的影响。

2.3 物相组成变化的 TG 半定量分析

为进一步探究掺入 CLDH 对物相组成及其相对含量的影响, 对不同产物进行了 TG 半定量分析。

DTG 曲线记录了不同温度段下出现的 4 个吸热峰: $50 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内发生的吸热现象与自由水的蒸发以及 C-A-S-H 相中强物理吸附水和结合水的脱水有关^[49-51]; $250 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 吸热峰通常归因于水滑石的分解^[47, 52-53]; $600 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内发现的其他 2 个吸热峰主要是由于含碳酸盐相的分解^[54-55]。通过计算 TG 曲线上的质量损失平台和 DTG 曲线上相应的峰的质量损失, 即可定量出 C-A-S-H 和水滑石(Ht)失水率(质量分数), 结果见表 2。

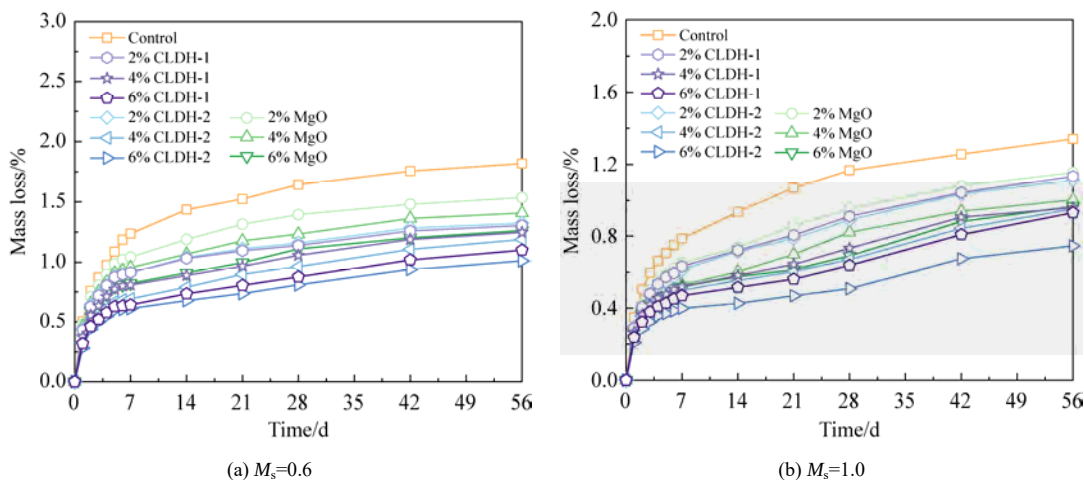


图 14 矿渣基地聚合物砂浆的干燥条件下的失水率

Fig. 14 Water loss ratio of slag-based geopolymer mortars at drying conditions

表 2 不同激发剂模数下不同龄期的矿渣基地聚合物净浆物相失去水份或分解失去质量

Table 2 Water loss ratio or decomposition of slag-based geopolymer binders with different activator modulus(M_s) at different ages

M_s	Mass change/%	Age/d	Control	Type of additive		
				6% CLDH-1	6% CLDH-2	6% MgO
0.6	C-A-S-H gel	3	7.18	8.39	8.75	8.15
0.6	C-A-S-H gel	28	6.73	7.01	7.49	6.64
0.6	Ht phase	3	1.96	3.43	3.40	2.50
0.6	Ht phase	28	3.15	3.72	4.33	3.46
1.0	C-A-S-H gel	3	7.67	8.49	8.89	8.26
1.0	C-A-S-H gel	28	6.56	7.25	7.44	7.20
1.0	Ht phase	3	2.74	3.33	2.66	2.77
1.0	Ht phase	28	2.21	3.65	4.17	3.14

$M_s=0.6$ 时, 对照组、掺入 CLDH-1、CLDH-2 和 MgO 试样 3 d 时水滑石(或者类水滑石)的失水率分别为 2.0%、2.5%、3.4%和 3.4%, 到 28 d 时分别为 3.2%、3.5%、3.7%和 4.3%。如果认为水滑石分子的含水率不变, 添加 CLDH 和 MgO 后, 在相同龄期下, 地聚合物中水滑石晶体或者类水滑石相的含量增加。 $M_s=1.0$ 时, 发现相同趋势, 这与高能 XRD 分析结果一致。此外, 地聚合物中水滑石的含

量随着龄期的增长也在不断增加: 一方面, 随着水化的进行, 会产生少量水滑石, 这从对照组水滑石含量变化可以看出; 另一方面, CLDH 和 MgO 的加入, 早期诱导形成了更多水滑石。此外, $M_s=0.6$ 时的水滑石含量略高于 $M_s=1.0$ 时的含量, 这再次证明高模数激发剂条件抑制了水滑石形成。

TG 分析还表明, 掺入了 CLDH 和 MgO 的样品中 C-A-S-H 凝胶脱水引起的质量损失率多于对照

组, 这表明这些样品形成了更多的 C–A–S–H 凝胶或者这种凝胶中保留了较多的非蒸发水, 且含水量率随反应龄期增长而降低, 但均高于对照组。水是胶凝材料的组成部分, 在决定其体积稳定性以及化学性能方面起着重要作用。CLDH 的掺入能使得地聚合物孔隙中水分不易失去, 提高了 C–A–S–H 凝胶保水性, 减缓了失水造成的表面张力的增长, 这对减小矿渣基地聚合物收缩性能产生了积极的影响。

3 结论

CLDH 再水化产生的晶体颗粒能提高矿渣基地聚合物的产物中水滑石或类水滑石晶体产物含量, 同时能为 C–A–S–H 凝胶的形成与生长提供模板, 基于模板生长的地聚合物凝胶相短程有序性有所提高。凝胶短程有序性与激发剂的组成条件有关, 低模数有利于发挥 CLDH 提高凝胶有序性和增加体系中高有序性物相的作用, 而高模数下由于可溶性硅酸根离子与 CLDH 水化产生的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 快速凝胶反应, 形成了更多凝胶体。此外, 凝胶体 Ca 和 Si 摩尔比也得到了提高, 且结合水量提升, 有利于提高凝胶体的保水性, 减少失水。掺入适量 CLDH 的体系, 产物孔结构明显细化, 孔隙率降低, 基体更为致密。在宏观性能上, 早期力学性能提升, 自收缩和干燥收缩性能得到了明显的控制。研究证实了在传统的硅酸钠激发矿渣制备的地聚合物体系中, 通过引入易于再水化形成晶体的物相, 可以整体上提高地聚合物晶胶比以及凝胶短程有序性, 从而在微观结构上调控地聚合物的性能。

参考文献:

- [1] 史才军, KRIVENKO P V, DELLA R. 碱—激发水泥和混凝土[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [2] PROVIS J L, PALOMO A, SHI C J. Advances in understanding alkali-activated materials[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 110–125.
- [3] CUNNINGHAM P R, MILLER S A. Quantitative assessment of alkali-activated materials: environmental impact and property assessments[J]. *J Infrastruct Syst*, 2020, 26(3): 04020021.
- [4] LIU Y W, SHI C J, ZHANG Z H, et al. Mechanical and fracture properties of ultra-high performance geopolymer concrete: effects of steel fiber and silica fume[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 112: 103665.
- [5] HU X, SHI C J, ZHANG Z H, et al. Autogenous and drying shrinkage of alkali-activated slag mortars[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(8): 4963–4975.
- [6] 王爱国, 郑毅, 张祖华, 等. 地聚合物胶凝材料改性提高混凝土耐久性的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(15): 2552–2560.
- WANG Aiguo, ZHENG Yi, ZHANG Zuhua, et al. *Mater Rev*, 2019, 33(15): 2552–2560.
- [7] YE H L, RADLIŃSKA A. Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 88: 126–135.
- [8] WANG S D, SCRIVENER K L. ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkali-activated slag[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(5): 769–774.
- [9] OU Z H, FENG R P, LI F T, et al. Development of drying shrinkage model for alkali-activated slag concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 323: 126556.
- [10] XU S T, WU C F, YUE J C, et al. Shrinkage and mechanical properties of fibre-reinforced blast furnace slag–steel slag-based geopolymer[J]. *Adv Civ Eng*, 2022, 2022: 1–10.
- [11] 许闯, 张祖华, 陈慕翀, 等. 层状双金属氢氧化物在水泥混凝土中的形成、作用机制及应用[J]. *材料导报*, 2022, 36(11): 95–101.
- XU Chuang, ZHANG Zuhua, CHEN Muchong, et al. *Mater Rev*, 2022, 36(11): 95–101.
- [12] 唐洪贵. 以水滑石为前驱体制备双金属Ni-Fe合金催化剂用于CO甲烷化反应的研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- TANG Honggui. Study on bimetallic Ni-Fe alloy catalyst prepared from hydrotalcite as precursor for CO methanation(in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [13] 郑允民. ZnAl类水滑石复合材料及其煅烧产物的制备和性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- ZHENG Yunmin. Preparation and properties of ZnAl hydrotalcite-like composites and their calcined products(in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [14] KE X Y, BERNAL S A, PROVIS J L. Layered double hydroxides modify the reaction of sodium silicate-activated slag cements[J]. *Green Mater*, 2019, 7(2): 52–60.
- [15] KE X Y, 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.
- [16] JIA Z, CHEN C, ZHOU H, et al. The characteristics and formation mechanism of the dark rim in alkali-activated slag[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 112: 103682.
- [17] ABDEL-GAWWAD H A, MOHAMMED M S, ALOMAYRI T. Single and dual effects of magnesia and alumina nano-particles on strength and drying shrinkage of alkali activated slag[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 228(C): 116827.
- [18] GONG K, WHITE C E. Impact of chemical variability of ground granulated blast-furnace slag on the phase formation in alkali-activated slag pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 89: 310–319.
- [19] GONG K, WHITE C E. Nanoscale chemical degradation mechanisms of sulfate attack in alkali-activated slag[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(11): 5992–6004.
- [20] GONG K, WHITE C E. Time-dependent phase quantification and local structure analysis of hydroxide-activated slag via X-ray total scattering and molecular modeling[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 151: 106642.
- [21] JUHÁS P, DAVIS T, FARROW C, et al. PDFgetX3: a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data

- into total scattering pair distribution functions[J]. *J Appl Crystallogr*, 2013, 46(2): 560–566.
- [22] 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.
- [23] RICHARDSON I G. The calcium silicate hydrates[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(2): 137–158.
- [24] LOTHENBACH B, NONAT A. Calcium silicate hydrates: solid and liquid phase composition[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 57–70.
- [25] 覃丽芳, 曲波, 史才军, 等. 钙硅比对铝硅酸盐凝胶形成与特性的影响[J]. *材料导报*, 2020, 34(12): 12057–12063.
- QIN Lifang, QU Bo, SHI Caijun, et al. *Mater Rev*, 2020, 34(12): 12057–12063.
- [26] THOMAS J J, ALLEN A J, JENNINGS H M. Density and water content of nanoscale solid C–S–H formed in alkali-activated slag (AAS) paste and implications for chemical shrinkage[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(2): 377–383.
- [27] YE H L, CARTWRIGHT C, RAJABIPOUR F, et al. Understanding the drying shrinkage performance of alkali-activated slag mortars[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 76: 13–24.
- [28] MELO NETO A A, CINCOTTO M A, REPETTE W. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(4): 565–574.
- [29] 胡张莉. 碱激发矿渣粉煤灰水泥早期水化及收缩特性研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- HU Zhangli. Study on early hydration and shrinkage characteristics of alkali-activated slag fly ash cement(in Chinese, dissertation). Changsha: Hunan University, 2013.
- [30] LAND G, STEPHAN D. Controlling cement hydration with nanoparticles[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 57: 64–67.
- [31] ZHANG B, YAN B Q, LI Y T. Study on mechanical properties, freeze–thaw and chlorides penetration resistance of alkali activated granulated blast furnace slag-coal gangue concrete and its mechanism[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 366: 130218.
- [32] SHI Z G, SHI C J, WAN S, et al. Effect of alkali dosage and silicate modulus on carbonation of alkali-activated slag mortars[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 113: 55–64.
- [33] CHEN W W, LI B, WANG J, et al. Effects of alkali dosage and silicate modulus on autogenous shrinkage of alkali-activated slag cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 141: 106322.
- [34] HUANG D W, YUAN Q M, CHEN P, et al. Effect of activator properties on drying shrinkage of alkali-activated fly ash and slag[J]. *J Build Eng*, 2022, 62: 105341.
- [35] AL MAKHADMEH W, SOLIMAN A. Effect of activator nature on property development of alkali-activated slag binders[J]. *J Sustain Cem Based Mater*, 2021, 10(4): 240–256.
- [36] SUN J W, CHEN Z H. Effect of silicate modulus of water glass on the hydration of alkali-activated converter steel slag[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2019, 138(1): 47–56.
- [37] 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.
- [38] 邓敏, 崔雪华, 刘元湛, 等. 水泥中氧化镁的膨胀机理[J]. *南京化工学院学报*, 1990(4): 1–11.
- DENG M, CUI X H, LIU Y Z, et al. *J Nanjing Inst Chem Technol*, 1990(4): 1–11.
- [39] MO L W, DENG M, TANG M S, et al. MgO expansive cement and concrete in China: past, present and future[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 57: 1–12.
- [40] JENSEN O M, HANSEN P F. Autogenous deformation and RH-change in perspective[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(12): 1859–1865.
- [41] LIU J H, SHI C J, MA X W, et al. An overview on the effect of internal curing on shrinkage of high performance cement-based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 146: 702–712.
- [42] DARWIN D, MINDESS S, YOUNG J. *Concrete*[Z]. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ. 2003.
- [43] ALIGIZAKI K K. Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements[M].
- [44] YANG L Y, JIA Z J, ZHANG Y M, et al. Effects of nano-TiO₂ on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 57: 1–7.
- [45] FANG YONG hao, GU YA min, 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.
- [46] ZHU X H, TANG D S, YANG K, et al. Effect of Ca(OH)₂ on shrinkage characteristics and microstructures of alkali-activated slag concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 175: 467–482.
- [47] 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.
- [48] BEN HAHA 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.
- [49] ABDEL-GAWWAD H A, HEIKAL M, MOHAMMED M S, et al. Evaluating the impact of nano-magnesium calcite waste on the performance of cement mortar in normal and sulfate-rich media[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 203: 392–400.
- [50] ABDEL-GAWWAD H A, KHALIL K A. Application of thermal treatment on cement kiln dust and feldspar to create one-part geopolymer cement[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 187: 231–237.
- [51] ABDEL-GAWWAD H A, HEIKAL M, MOHAMMED M S, et al. Sustainable disposal of cement kiln dust in the production of cementitious materials[J]. *J Clean Prod*, 2019, 232: 1218–1229.
- [52] 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.
- [53] BEN HAHA M, LOTHENBACH B, LE SAOUT G, et al. Influence of

slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag—part II: effect of Al_2O_3 [J]. Cem Concr Res, 2012, 42(1): 74–83.

- [54] ABDEL-GAWWAD H A, ABO EL-ENEIN S A, HEIKAL M, et al. Synergistic effects of curing conditions and magnesium oxide addition on the physico-mechanical properties and firing resistivity of Portland

cement mortar[J]. Constr Build Mater, 2018, 176: 676–689.

- [55] HASSAN H S, ABDEL-GAWWAD H A, VÁSQUEZ-GARCÍA S R, et al. Cleaner production of one-part white geopolymer cement using pre-treated wood biomass ash and diatomite[J]. J Clean Prod, 2019, 209: 1420–1428.

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※



周正宁，湖南大学土木工程学院在读硕士研究生，主要研究兴趣为高性能海工地聚合物混凝土材料以及地聚合物制备的研究，包括地聚合物体积稳定性基础理论研究和微观结构调控技术等。



张祖华，同济大学材料科学与工程学院教授，博士生导师。兼任中国混凝土和水泥制品协会混凝土矿物掺合料分会副理事长，中国硅酸盐学会固废分会冶金渣专委会副主任委员，Composites Part B Engineering 副主编。从事先进土木工程材料应用基础研究，主要兴趣是低碳胶凝材料、固废安全利用、先进功能材料，主持国家自然科学基金委联合重点项目、面上项目以及澳大利亚研究理事会发现项目(DP)、优青项目(DECRA)和工程联合项目(LP)。在地聚合物和低碳胶凝材料基础理论与工程应用取得了多项成果，发表 SEI/EI 论文 150 余篇。



史才军，湖南大学土木工程学院教授，博士生导师。兼任亚洲混凝土联合会主席、中国硅酸盐学会理事、中国硅酸盐学会水泥分会和固废分会副理事长、中国建筑学会建筑材料分会副理事长、中国土木工程学会超高性能混凝土学术委员会主任、建筑安全和节能重点实验室教育部主任等职务。Journal of Sustainable Cement-based Materials (IF=5.32, Q1)创刊主编，《硅酸盐学报》和《建筑材料学报》副主编。主要研究方向为绿色先进土木工程材料应用基础研究，混凝土外加剂的配制与应用，固体废弃物利用和处置，智能自修复防漏材料等。发表学术论文 530 余篇。