

文章编号:1007-9629(2024)11-0969-08

C-F-S-H/PCE 纳米晶核对矿粉水泥水化和力学性能的影响

秦子豪, 董焯民, 胡传林*

(武汉理工大学 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:研究了水化铁硅酸钙/聚羧酸减水剂(C-F-S-H/PCE)纳米晶核对矿粉水泥水化和力学性能的影响.采用力学性能测试、等温量热分析、X射线衍射仪和压汞法测试了大矿粉掺量(50%、70%、90%)矿粉水泥的抗压强度、水化放热、水化产物和孔隙率.结果表明:C-F-S-H/PCE纳米晶核的掺入能够显著提升矿粉水泥的抗压强度,50%矿粉掺量的矿粉水泥1d强度提升60%;C-F-S-H/PCE纳米晶核对矿粉水泥的水化反应具有调控作用,通过加速水泥的早期水化及氢氧化钙的形成激发了矿粉反应活性,从而推动了矿粉反应的持续进行.

关键词:矿粉水泥;C-F-S-H/PCE纳米晶核;抗压强度;水化;微观结构

中图分类号:TU528.35

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.11.001

Impact of C-F-S-H/PCE Nanocomposites on Hydration and Mechanical Properties of Slag Cement

QIN Zihao, DONG Yemin, HU Chuanlin*

(State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The influence of calcium-ferrite-silicate-hydrates/polycarboxylate ether (C-F-S-H/PCE) nanocomposites on the hydration and mechanical properties of slag cement were investigated. Various methods including mechanical property testing, isothermal calorimetry, X-ray diffraction, and mercury intrusion porosimeter were employed to investigate the compressive strength, hydration, and microstructure of the cement blended with large slag levels (50%, 70%, 90%). The results reveal that the C-F-S-H/PCE nanocomposites significantly enhance the compressive strength of slag cement. The 1 day compressive strength of slag cement with 50% slag content is increased by 60%. C-F-S-H/PCE nanocomposites have a regulatory effect on the hydration reaction of slag cement. By accelerating the early hydration of cement and the formation of calcium hydroxide, the reactivity of the slag is stimulated, thus promoting its continuous reaction.

Key words: slag cement; C-F-S-H/PCE nanocomposite; compressive strength; hydration; microstructure

中国水泥产量占全球总产量的55%以上^[1-2],由此产生的二氧化碳约占中国碳排放总量的13%^[3-6].使用矿粉、粉煤灰等矿物掺合料部分替代水泥,以降低水泥用量,是实现建材行业节能减排的最重要途

径之一^[7-13].然而,矿物掺合料掺量的增加导致水泥基材料早期强度发展较慢,限制了大掺量矿物掺合料水泥在实际工程中的规模化应用^[10,14-16].例如,在现有研究中常用矿粉掺量通常在50%以下,而且需要通

收稿日期:2023-12-12; 修订日期:2024-04-01

基金项目:湖北省重点研发计划项目(2023BCB083);非金属材料创新中心创新基金资助项目(2023TDA1-1)

第一作者:秦子豪(1999—),男,甘肃金昌人,武汉理工大学硕士生.E-mail:317523@whut.edu.cn

通讯作者:胡传林(1985—),男,河南商丘人,武汉理工大学研究员,博士生导师,博士.E-mail:chuanlin@whut.edu.cn

过掺入早强剂、碱激发剂等促进体系的强度发展^[17-18]。由此可见,如何在提升矿粉掺量的同时保证体系强度发展仍需要进一步研究。

水化硅酸钙(C-S-H)凝胶是硅酸盐水泥主要的水化产物,也是水泥基材料强度的主要来源,因此提高早期C-S-H凝胶的生成量是提升水泥基材料早期强度的重要途径。由于C-S-H纳米晶核在组成、结构等方面与C-S-H凝胶类似,能够作为成核位点促进C-S-H凝胶的成核与生长,提升水泥基材料的早期强度发展^[19-21]。在矿物掺合料水泥基材料中,由于矿物掺合料中的活性元素如铝、镁和铁等的引入,使得其主要反应产物由C-S-H转变为水化(铝/铁/镁)硅酸钙(C-(A/F/M)-S-H)^[22],因此,研究人员设计了新型水化铝硅酸钙/聚羧酸减水剂(C-A-S-H/PCE)纳米晶核^[21]、新型水化镁硅酸钙/聚羧酸减水剂(C-M-S-H/PCE)纳米晶核^[23]及新型水化铁硅酸钙/聚羧酸减水剂(C-F-S-H/PCE)纳米晶核^[24],并发现相较C-S-H/PCE纳米晶核,上述3种新型纳米晶核的粒径更小,且长期分散稳定性更加优异^[21, 23-27]。

为了评估新型纳米晶核对大掺量矿物掺合料水泥基材料的应用潜力,本文以新型C-F-S-H/PCE纳米晶核为例,系统研究了其对大掺量矿粉取代水泥体系力学性能发展和水化进程的影响,以期为大掺量矿物掺合料复合水泥基材料的设计与应用提供新途径。

1 试验

1.1 原材料

华新水泥股份有限公司产P·I 42.5基准水泥(PC),比表面积为358 m²/kg,密度为3.16 g/cm³;福建金牛水泥厂产S95级粒化高炉矿渣粉(GGBFS),比表面积为430 m²/kg,密度为2.9 g/cm³。采用X射线荧光光谱(XRF)分析测定原材料的主要化学组成(质量分数,文中涉及的组成、水胶比等除特别说明外均为质量分数或质量比),结果如表1所示。采用X射线衍射仪(XRD)对GGBFS晶相组成进行表征,结果如图1所示。聚羧酸减水剂(PCE)由贵州皖黔建材有限公司提供,其减水率为30%,固含量为40%。

表1 原材料的化学组成

Table 1 Chemical compositions (by mass) of raw materials

| Material | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Na ₂ O | SO ₃ | IL |
|----------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|-----------------|------|
| PC | 63.54 | 20.19 | 4.37 | 3.36 | 2.67 | 0.18 | 2.51 | 1.71 |
| GGBFS | 40.11 | 32.07 | 15.67 | 0.39 | 6.95 | 0.33 | 2.19 | 2.29 |

Unit: %

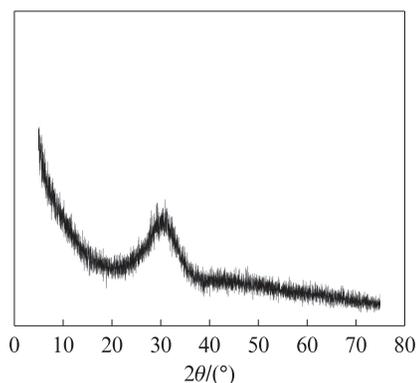


图1 GGBFS的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of GGBFS

1.2 C-F-S-H/PCE纳米晶核制备

前期研究表明^[24],在钙硅比($n(\text{Ca})/n(\text{Si})$)为1.00、铁硅比($n(\text{Fe})/n(\text{Si})$)为0.01~0.10条件下制备的C-F-S-H/PCE纳米晶核具有较佳性能。因此本研究以PCE为稳定剂,通过化学共沉淀法合成了 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 和 $n(\text{Fe})/n(\text{Si})$ 分别为1.00和0.05的C-F-S-H/PCE纳米晶核。制备C-F-S-H/PCE纳米

晶核用原材料为国药集团化学试剂有限公司产四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、九水硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)及九水硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),三者均为分析纯试剂。C-F-S-H/PCE纳米晶核配合比如表2所示,其具体制备过程如下:按原材料配合比分别配置硝酸盐溶液(A溶液)及硅酸盐溶液(B溶液),采用蠕动泵将A溶液及B溶液滴加至PCE溶液中;滴加过程中采用磁力搅拌器进行持续搅拌,并采用30%的氢氧化钠(NaOH)溶液和65%的硝酸(HNO_3)溶液将反应pH值保持为 11.7 ± 0.1 ;滴加完成后继续搅拌24 h,即制备得到固含量为10%的C-F-S-H/PCE纳米晶核。

1.3 试样制备

试验采用矿粉分别替代50%、70%和90%水泥,以探究不同矿粉掺量下C-F-S-H/PCE纳米晶核对矿粉水泥早期强度及水化的影响。设置水胶比(m_w/m_b)为0.4,试验配合比如表3所示。具体制备过程如下:按配合比称取矿粉及水泥,置于搅拌器中预

搅拌 1 min;同时将 C-F-S-H/PCE 纳米晶核和去离子水混合后置于超声分散器中分散 5 min,之后将其倒入搅拌器中持续搅拌 3 min;接着将其浇筑于尺寸

为 40 mm×40 mm×40 mm 模具中,先置于标准养护室(20 ℃、相对湿度 RH>95%)中养护 24 h 后脱模,再继续置于标准养护室养护至相应龄期.

表 2 C-F-S-H/PCE 纳米晶核配合比
Table 2 Mix proportions of C-F-S-H/PCE nanocomposites

| Solution A | | Solution B |
|--|--|---|
| Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O |
| 100.0 | 3.0 | 100.0 |

Unit:mmol

表 3 试验配合比
Table 3 Mix proportions of experiment

| Label | Sample No. | w(PC)/% | w(GGBFS)/% | w(C-F-S-H/PCE)/% |
|-------|---------------|---------|------------|------------------|
| ① | PC | 100.0 | 0 | 0 |
| ② | S50 | 50.0 | 50.0 | 0 |
| ③ | S70 | 30.0 | 70.0 | 0 |
| ④ | S90 | 10.0 | 90.0 | 0 |
| ⑤ | S50 0.5% CFSH | 50.0 | 50.0 | 0.5 |
| ⑥ | S70 0.5% CFSH | 30.0 | 70.0 | 0.5 |
| ⑦ | S90 0.5% CFSH | 10.0 | 90.0 | 0.5 |

1.4 试验方法

(1)力学性能测试 采用 TYE-300 型力学性能测试机对养护龄期为 1、3、28 d 的试样进行抗压强度测试,加载速率为 0.6 kN/s,每组试样均测试 3 次,取其平均值作为测试结果.

(2)水化热测试 采用 TAM Air 水化量热仪进行水化热分析.按配合比称取 50 g 矿粉和水泥的混合粉体进行预搅拌,利用超声波分散机将 C-F-S-H/PCE 纳米晶核与去离子水先超声分散 5 min,掺入胶凝材料中再搅拌 5 min,制备得到矿粉水泥浆体;随后称取 15 g 浆体,置于 20 mL 安瓿瓶中进行水化放热测试,测试温度为 20 ℃,测试时间为 72 h.

(3)XRD 分析 采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪对各组 1 d 龄期试样进行测试.预先对试样进行破碎、研磨处理,研磨过程中添加占粉体质量 10% 的氧化锌作为内标物.扫描速率为 2(°)/min,测试范围为 5°~70°.

(4)压汞法(MIP)孔结构测试 采用 AutoPore IV 9500 型全自动压汞仪对各组 1 d 龄期试样进行压汞测试.预先对试样进行破碎处理.测试压力为 0.001~228 MPa,孔径测量范围为 5 nm~800 μm.

2 结果和讨论

2.1 抗压强度

试样 1、3、28 d 抗压强度如图 2 所示.由图 2 可见:(1)C-F-S-H/PCE 纳米晶核的掺入使试样 S50、

S70、S90 的 1 d 抗压强度分别提升 60%、75% 和 122%,表明 C-F-S-H/PCE 纳米晶核能够显著提升矿粉水泥的早强抗压强度,且提升效果随矿粉掺量提升而增强.(2)50% 矿粉掺量的水泥试样(S50)1 d 抗压强度显著低于普通硅酸盐水泥试样(PC);然而 C-F-S-H/PCE 纳米晶核的掺入使其 1 d 抗压强度与普通硅酸盐水泥相当,表明 C-F-S-H/PCE 纳米晶核的掺入有效弥补了因水泥不足造成的早期抗压强度损失.(3)C-F-S-H/PCE 纳米晶核的掺入使试样 S50、S70、S90 的 28 d 抗压强度提升 22%、42% 和 78%,表明 C-F-S-H/PCE 纳米晶核对于在大矿粉掺量下的矿粉潜在胶凝性激发作用更加显著.(4)与 PC 相比,矿粉掺量为 90% 时,矿粉水泥试样 S90 28 d 抗压强度损失 57%,而 C-F-S-H/PCE 纳米晶核的掺入使其 28 d 抗压强度损失减至 23%.C-F-S-H/

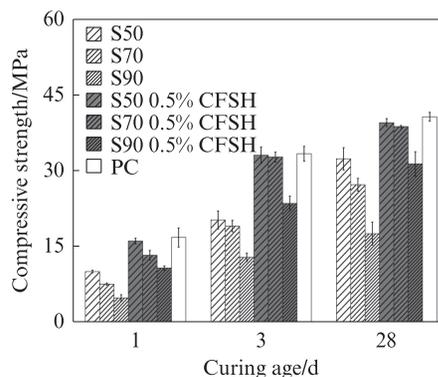


图 2 试样 1、3、28 d 抗压强度

Fig. 2 Compressive strength of samples at 1, 3, 28 d

PCE纳米晶核对于体系后期强度发展的提升作用是由于大掺量矿粉取代水泥后,纳米晶核促进了矿粉的潜在胶凝性,进而弥补了因水泥不足所导致的强度损失。

2.2 水化量热

试样72 h水化放热曲线及累计放热量曲线如图3所示。由图3(a)、(c)、(e)可见:(1)随着矿粉掺量的增加,矿粉水泥水化放热峰值显著降低,且降低幅度增加。(2)矿粉的掺入导致水泥水化放热峰出现时间由11 h提前至8 h,在C-F-S-H/PCE纳米晶核

掺入后该时间提前至5 h,表明矿粉对于水泥水化具有加速作用,C-F-S-H/PCE纳米晶核的掺入进一步提升了水泥的水化速率。值得注意的是,随着矿粉的掺入,在水泥第1个水化放热峰后出现了第2个水化放热峰,其峰强随着矿粉掺量的提升而增加,该放热峰归结为矿粉的水化。(3)对于试样S70及S90,C-F-S-H/PCE纳米晶核的掺入显著提升了第2放热峰的峰强,表明C-F-S-H/PCE纳米晶核对于大掺量矿粉取代水泥中矿粉的潜在胶凝性具有提升作用。

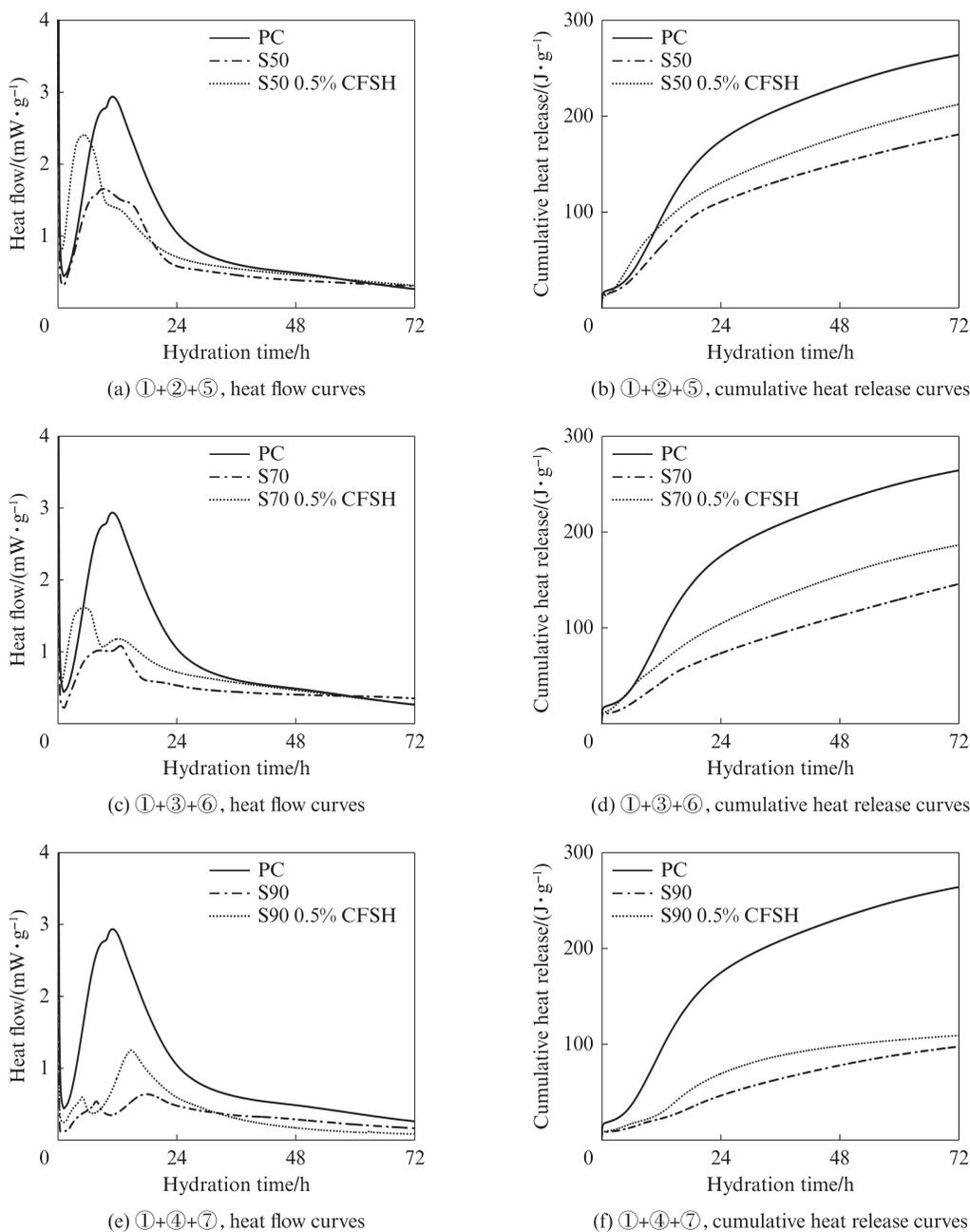


图3 试样72 h水化放热曲线及累计放热量曲线

Fig. 3 Hydration heat flow curves and cumulative heat release curves of samples within 72 h

由图3(b)、(d)、(f)可见:矿粉的掺入导致矿粉水泥体系的累计水化放热量显著降低;而C-F-S-H/PCE纳米晶核的掺入,使试样S50、S70、S90的1d累计放热量分别提升18%、42%和49%。这表明,C-F-S-H/PCE纳米晶核对于水泥及矿粉的水化反应活性具有提升作用,其中对矿粉水化反应速率的提升效果在矿粉掺量为70%及90%时更加显著。

2.3 XRD图谱

由前可知,C-F-S-H/PCE纳米晶核对矿粉水泥24h内水化反应产生了显著的调控作用.因此针对1d龄期矿粉水泥体系水化产物演变及微结构发展进行深入研究,各试样的XRD图谱如图4所示.其中PC0.5%CFSH表示在 cement 中掺入0.5%C-F-S-H的试样.由图4可见:1d龄期矿粉水泥的主要水化产物包括氢氧化钙(CH)及C-S-H凝胶;CH对应18°处的尖峰及30°处的宽峰,其特征峰峰强度随矿粉掺量提升而显著降低;在PC中,C-F-S-H/PCE纳米晶核的掺入导致CH特征峰增强,表明C-F-S-H/PCE纳米晶核促进了水泥的水化,从而加速了CH的形成;随着矿粉掺量的增加,对于试样S50、S70及S90,C-F-S-H/PCE纳米晶核的掺入导致CH特征峰峰强减弱.无论是否掺入C-F-S-H/PCE纳米晶核,矿粉掺量的增加均会导致CH特征峰峰强减弱;而固定矿粉掺量时,C-F-S-H/PCE纳米晶核的掺入又使得CH特征峰峰强有所增强。

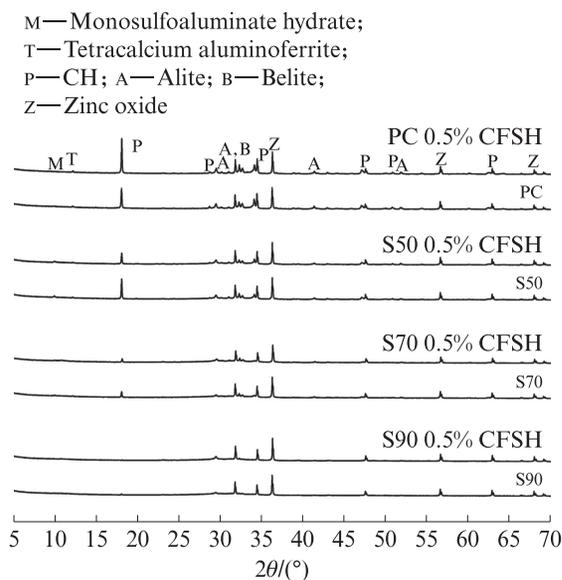


图4 1d龄期时试样的XRD图谱
Fig. 4 XRD patterns of samples at 1d

为进一步探究C-F-S-H/PCE纳米晶核对大掺量矿粉取代水泥体系水化的影响,采用XRD分析测试方法对1d龄期时各试样中的CH含量进行定量计算,结果如图5所示.由图5可见:水化1d时,C-F-S-H/PCE纳米晶核的掺入导致PC中的CH含量增加29%;然而使矿粉水泥试样S50、S70、S90中的CH含量分别降低85%、40%、32%。这表明,C-F-S-H/PCE纳米晶核虽然提高了水泥的水化反应速率,加速了CH的生成,但同时也提高了矿粉的水化反应活性,从而增加了1d龄期时矿粉对CH的消耗量。

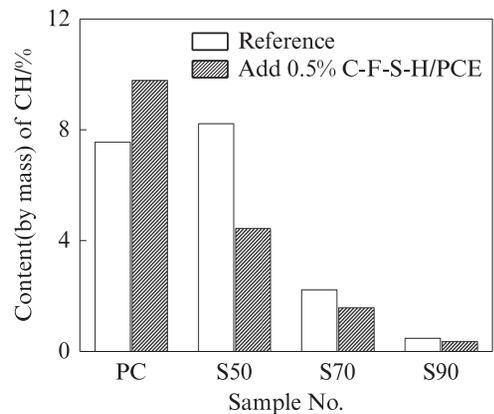


图5 1d龄期时试样中的CH含量
Fig. 5 Content of CH in samples at 1d

2.4 孔隙结构

水泥基材料的孔隙类型主要包括4种,分别为凝胶孔(孔径 $D < 10$ nm)、过渡孔($10 \text{ nm} \leq D < 100$ nm)、毛细孔($100 \text{ nm} \leq D < 1000$ nm)、大孔($D \geq 1000$ nm)^[28].各试样1d龄期累计孔径曲线及孔径分布曲线如图6所示.由图6可见:(1)C-F-S-H/PCE纳米晶核的掺入使试样S50、S70及S90的孔体积降低(图6(a)、(c)、(e)).(2)试样S50、S70及S90的主要孔隙尺寸分布于100~1000 nm,C-F-S-H/PCE纳米晶核掺入后,其主要孔隙尺寸小于10 nm(图6(b)、(d)、(f)),体系中的主要孔隙由毛细管孔转变为对强度无害的凝胶孔^[29].(3)试样S50、S70及S90的临界孔径分别为0.35、0.55、0.67 μm ,掺入C-F-S-H/PCE纳米晶核后,其临界孔径减小为0.10、0.09、0.02 μm .这表明C-F-S-H/PCE纳米晶核掺入后产生的孔径细化效果与矿粉掺量有关,在矿粉掺量为90%时细化效果最为显著。

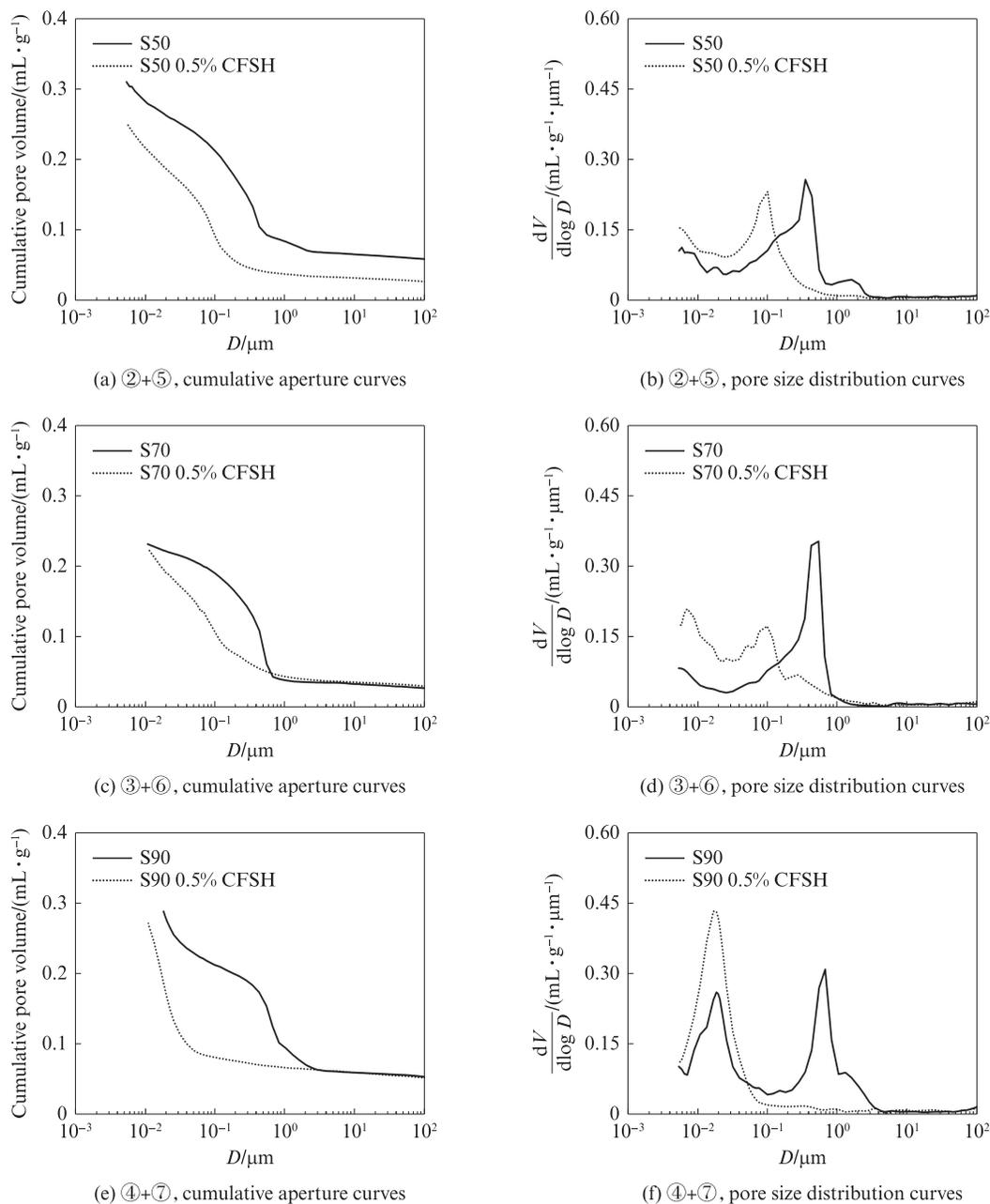


图6 1 d龄期时试样的累计孔径曲线及孔径分布曲线

Fig. 6 Cumulative aperture curves and pore size distribution curves of samples at 1 d

3 结论

(1) C-F-S-H/PCE纳米晶核的掺入能够显著促进大掺量矿粉取代水泥体系抗压强度的提升. 50%掺量的矿粉取代水泥时体系1 d强度与普通硅酸盐水泥相当,且随着矿粉掺量的增加,体系抗压强度增幅变大. 这表明C-F-S-H/PCE纳米晶核对于提升大掺量矿粉取代水泥的水泥基材料强度发展具有显著优势.

(2) C-F-S-H/PCE纳米晶核能够促进矿粉水泥体系水化反应的加速进行. 在矿粉掺量为50%、70%和90%时,1 d龄期时体系累计放热量分别提升

18%、42%和49%. C-F-S-H/PCE纳米晶核的掺入显著提高了矿粉水化放热峰值,表明C-F-S-H/PCE纳米晶核对矿粉的潜在胶凝性有提升作用.

(3) C-F-S-H/PCE纳米晶核促进了水泥的早期水化反应速率及氢氧化钙(CH)的形成,1 d龄期时普通硅酸盐水泥中的CH含量增加29%;同时C-F-S-H/PCE纳米晶核对于矿粉早期水化反应活性的提升导致矿粉对CH的消耗速率增大,从而使得大掺量矿粉取代水泥体系中CH含量降低.

(4) C-F-S-H/PCE纳米晶核通过在早期提升矿粉水泥的水化反应程度,降低了大掺量矿粉水泥的孔体积,主要孔隙由100~1 000 nm的毛细管孔转变

为小于10 nm的凝胶孔,体系微观结构致密程度得到显著提升.

参考文献:

- [1] ZHUANG X Y, CHEN L, KOMARNENI S, et al. Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 125: 253-267.
- [2] 卿龙邦, 喻渴来, 慕儒, 等. 定向钢纤维增强水泥基复合材料抗拉细观模拟[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(4):561-567.
QING Longbang, YU Kelai, MU Ru, et al. Meso-numerical simulation on fracture of aligned steel fiber reinforced cementitious composites[J]. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(4): 561-567. (in Chinese)
- [3] 汪保印, 张洁, 熊金伟, 等. 废弃石粉对混凝土的性能影响及碳排放分析[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(11):1151-1157, 1206.
WANG Baoyin, ZHANG Jie, XIONG Jinwei, et al. Influence of waste stone powder on properties and carbon emissions of concrete[J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(11): 1151-1157,1206. (in Chinese)
- [4] 蒋正武, 尹军. 可持续混凝土发展的技术原则与途径[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(6):957-963.
JIANG Zhengwu, YIN Jun. Technical principles and approaches for development of sustainable concrete[J]. *Journal of Building Materials*, 2016, 19(6):957-963. (in Chinese)
- [5] ABDALQADER A F, JIN F, AL-TABBAA A. Development of greener alkali-activated cement: Utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 113:66-75.
- [6] SCHNEIDER M. The cement industry on the way to a low-carbon future[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 124:105792.
- [7] 侯新凯, 徐德龙, 薛博, 等. 钢渣引起水泥体积安定性问题的探讨[J]. *建筑材料学报*, 2012, 15(5):588-595.
HOU Xinkai, XU Delong, XUE Bo, et al. Study on volume stability problems of cement caused by steel slag[J]. *Journal of Building Materials*, 2012, 15(5):588-595. (in Chinese)
- [8] 刘方华. 碱激发磷矿渣复合胶凝材料的水化特性[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(5):1038-1045.
LIU Fanghua. Hydration characteristics of alkali-activated phosphorus slag composite cementitious materials[J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(5):1038-1045. (in Chinese)
- [9] 董焯民, 钱雄, 胡传林, 等. 新型胶凝材料:石灰石煅烧黏土水泥研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(9):2446-2464.
DONG Yemin, QIAN Xiong, HU Chuanlin, et al. New cementitious materials: Advances in limestone calcined clay cement [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 51(9): 2446-2464. (in Chinese)
- [10] RIVERA F, MARTÍNEZ P, CASTRO J, et al. "Massive volume fly-ash concrete: A more sustainable material with fly ash replacing cement and aggregates" [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 63:104-112.
- [11] 程子扬, 陈国夫, 屠艳平. 纳米CaCO₃对粉煤灰再生骨料混凝土性能及微结构的影响[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(3):228-235.
CHENG Ziyang, CHEN Guofu, TU Yanping. Effect of nano CaCO₃ on properties and microstructure of fly ash[J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(3):228-235. (in Chinese)
- [12] 黄浩然, 廖宜顺, 江国喜, 等. 磷建筑石膏对硫铝酸盐水泥熟料收缩特性的影响[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(9):893-900.
HUANG Haoran, LIAO Yishun, JIANG Guoxi, et al. Effect of phosphorous calcined gypsum on shrinkage characteristics of calcium sulfoaluminate cement clinker[J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(9):893-900. (in Chinese)
- [13] 张鹏, 亢洛宜, 郭进军, 等. 纳米SiO₂和PVA纤维增强水泥基复合材料的断裂性能[J]. *建筑材料学报*, 2021, 24(5):908-915.
ZHANG Peng, KANG Luoyi, GUO Jinjun, et al. Fracture properties of nano-SiO₂ and PVA fiber reinforced cementitious composites[J]. *Journal of Building Materials*, 2021, 24(5): 908-915. (in Chinese)
- [14] LIU J Z, YU B, WANG Q. Application of steel slag in cement treated aggregate base course[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 269:121733.
- [15] SCRIVENER K, MARTIRENA F, BISHNOI S, et al. Calcined clay limestone cements (LC3) [J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 114:49-56.
- [16] SHARMA M, BISHNOI S, MARTIRENA F, et al. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 149:106564.
- [17] 张小伟, 肖瑞敏, 张雄. 粉煤灰矿粉水泥胶凝体系的高效复合早强剂研制[J]. *建筑材料学报*, 2012, 15(2):249-254.
ZHANG Xiaowei, XIAO Ruimin, ZHANG Xiong. Preparation of high performance composites strength accelerator for cement containing fly ash and ground granulated blast-furnace slag[J]. *Journal of Building Materials*, 2012, 15(2):249-254. (in Chinese)
- [18] 彭饶, 陈伟, 李秋, 等. 硫酸钠激发尾矿充填材料的性能与微观结构[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(3):685-691.
PENG Rao, CHEN Wei, LI Qiu, et al. Properties and microstructure of cemented paste tailings activated by sodium sulfate[J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(3):685-691. (in Chinese)
- [19] OUYANG X W, KOLEVA D A, YE G, et al. Insights into the mechanisms of nucleation and growth of C-S-H on fillers[J]. *Materials and Structures*, 2017, 50(5):213.
- [20] LOTHENBACH B, NONAT A. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 78:57-70.
- [21] ZOU F B, ZHANG M, HU C L, et al. Novel C-A-S-H/PCE nanocomposites: Design, characterization and the effect on cement hydration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412:128569.
- [22] DONG Y M, LIU Y D, HU C L. Towards greener ultra-high performance concrete based on highly-efficient utilization of calcined clay and limestone powder [J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 66:105836.

- [23] ZHU H W, ZHANG M, ZOU F B, et al. Calcium-silicate-hydrates/polycarboxylate ether nanocomposites doped by magnesium: Enhanced stability and accelerating effect on cement hydration[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(7):4930-4941.
- [24] ZHU H W, QIN Z H, MA Z B, et al. Novel C-F-S-H/PCE nanocomposites with high-efficiency seeding effect on the hydration of Portland cement [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 140:105077.
- [25] SUN G K, YOUNG J F, KIRKPATRICK R J. The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples[J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(1):18-29.
- [26] L'HÔPITAL E, LOTHENBACH B, LE SAOUT G, et al. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates [J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 75:91-103.
- [27] L'HÔPITAL E, LOTHENBACH B, KULIK D A, et al. Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 85:111-121.
- [28] 李克非, 罗明勇, 庞晓赞, 等. 不同养护条件下水泥基材料的孔隙结构[J]. *建筑材料学报*, 2014, 17(2):187-192, 227.
- LI Kefei, LUO Mingyong, PANG Xiaoyun, et al. Pore structure of cement-based material under different curing conditions[J]. *Journal of Building Materials*, 2014, 17(2):187-192, 227. (in Chinese)
- [29] ANTONI M, ROSSEN J, MARTIRENA F, et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(12):1579-1589.