

文章编号:1007-9629(2021)04-0694-07

蒸汽养护条件下纳米 TiO_2 对粉煤灰-水泥体系 早期力学性能的影响

梅军鹏¹, 徐智东¹, 李海南², 梁宇佳¹

(1. 武汉科技大学 城市建设学院, 湖北 武汉 430081; 2. 武汉纺织大学 工程造价系, 湖北 武汉 430200)

摘要: 研究了蒸汽养护条件下纳米 TiO_2 (NT) 对粉煤灰-水泥体系早期力学性能的影响, 并探索了其影响机制. 结果表明: NT 的掺入可显著提高粉煤灰-水泥体系的早期抗压强度, 其最佳掺量为 3%; NT 的掺入显著提高了水泥熟料的水化程度及粉煤灰的二次水化程度, 增加了水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶的聚合度; NT 的掺入降低了粉煤灰-水泥体系的孔隙率及总孔容, 改善了其孔径分布, 从而提高了粉煤灰-水泥砂浆的密实度及早期抗压强度.

关键词: 纳米 TiO_2 ; 粉煤灰; 水化特性; 火山灰反应; 微观结构

中图分类号: TQ172

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2021.04.004

Influence of Nano- TiO_2 on the Early Mechanical Properties of Fly Ash-Cement System under Steam Curing

MEI Junpeng¹, XU Zhidong¹, LI Hainan², LIANG Yujia¹

(1. School of Urban Construction, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Department of Construction Cost, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract: The influence of nano- TiO_2 (NT) on the early mechanical properties of fly ash-cement system was investigated, and the mechanism was explored. The results show that the incorporation of NT can considerably improve the early compressive strength of the fly ash-cement system and the optimum content of NT is 3%. In addition, NT can significantly enhance the hydration degree of cement clinker and the secondary hydration degree of fly ash, it can increase the polymerization degree of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, decrease the porosity and total pore volume, improve the pore size distribution, and thus increase the compactness and early compressive strength of the fly ash-cement mortars.

Key words: nano- TiO_2 ; fly ash; hydration characteristic; pozzolanic reaction; microstructure

粉煤灰 (FA) 是火力发电的副产物, 高效利用 FA 具有良好的环境效益和经济效益. FA 的形态效应^[1]、活性效应^[2]以及微集料效应^[3]使得它在水泥基材料中得到了广泛应用. FA 不仅能改善混凝土的工作性能^[1], 还能提升其耐久性^[4]. 但 FA 在掺量较大的情况下会显著降低水泥基材料的早期强度^[5-6], 使其无法满足脱模对强度的要求, 因此限制了 FA 在预制构件中的大量使用. 实际工程中, 仅仅

依靠蒸汽养护, 粉煤灰-水泥体系的早期强度难以达标. 因此, 提高蒸汽养护条件下粉煤灰-水泥体系的早期强度意义重大.

纳米粒子具有很高的表面活性, 其水化诱导及纳米填充效应有助于水泥基材料致密度和早期强度的提高. Chen 等^[7]研究发现低掺量的纳米 TiO_2 (NT) 可显著促进熟料的早期水化. Ma 等^[8]指出, NT 的掺入可同时促进水泥的水化和 FA 的二次水化, 显著

收稿日期: 2020-04-20; 修订日期: 2020-05-31

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目 (2016YFC0701003-05); 湖北省教育厅科学技术研究计划项目 (Q20191706)

第一作者: 梅军鹏 (1986—), 男, 河南漯河人, 武汉科技大学讲师, 硕士生导师, 博士. E-mail: meijunpeng2006@126.com

改善水泥基材料的微观结构并提高其强度.因此,在蒸汽养护的基础上通过 NT 对水泥进行改性,可以补偿掺入 FA 导致的早期强度损失,使较高掺量 FA 在预制构件中的应用成为可能.

鉴于此,本文首先研究了蒸汽养护条件下 NT 改性粉煤灰-水泥砂浆的早期抗压强度,并借助压汞测孔(MIP)、X 射线衍射(XRD)、差式扫描量热-热重(DSC-TG)、核磁共振(NMR)、扫描电镜(SEM)等手段进一步阐释了 NT 对粉煤灰-水泥体系早期

力学性能的影响机制,研究结果对 FA 在预制混凝土中的推广应用具有一定的指导意义.

1 试验

1.1 原材料

CEM I 42.5 硅酸盐水泥(PC),比表面积为 353 m²/kg;一级粉煤灰(FA);纳米 TiO₂ (NT),平均粒径为 21 nm;标准砂;聚羧酸盐高效减水剂(PS)及试验室自制去离子水. PC 和 FA 的化学组成¹⁾见表 1.

表 1 PC 和 FA 的化学组成
Table 1 Chemical compositions of PC and FA

Raw material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	IL
PC	58.58	22.51	6.29	2.87	2.41	0.16	0.54	2.18	3.41
FA	4.72	51.97	30.84	3.48	1.53	0.60	1.36	1.65	2.68

砂浆试样的砂胶比和水胶比分别为 3.0 和 0.5, NT 掺量(w_{NT})分别为 0%、1%、2%、3% 和 4%. 制备试样前,在 NT 中加入去离子水并超声处理 30 min,获得均匀分散的纳米悬浮液. 砂浆试样在 40 mm×40 mm×160 mm 的模具中成型,其制备

过程参照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》. 砂浆制备完成后在快速养护箱中养护 12 h;静置 2 h,升温 1 h,蒸汽养护温度为 (65±2)℃,保温 8 h,降温 1 h. 砂浆和净浆试样的配合比见表 2.

表 2 砂浆和净浆试样的配合比
Table 2 Mix proportions of mortar and paste samples

Sample	Mix proportion of mortar(by mass)/%						Mix proportion of paste(by mass)/%					
	PC	FA	NT	Sand	Water	PS	PC	FA	NT	Sand	Water	PS
NT0	70.00	30.00	0	300.00	50.00	0	70.00	30.00	0	0	50.00	0
NT1	70.00	30.00	1.00	303.00	50.50	0.19	70.00	30.00	1	0	50.50	0.19
NT2	70.00	30.00	2.00	306.00	51.00	0.40	70.00	30.00	2	0	51.00	0.40
NT3	70.00	30.00	3.00	309.00	51.50	0.63	70.00	30.00	3	0	51.50	0.63
NT4	70.00	30.00	4.00	312.00	52.00	0.82						

净浆试样在 40 mm×40 mm×40 mm 的模具中成型,养护制度和砂浆一样. 到达养护时间后,将净浆试样破碎成小块并在无水乙醇中终止水化 3 d,然后在 60℃ 的真空干燥箱中干燥 8 h,接着将小块试样在研钵中磨成粉末并通过 74 μm 筛. 粉末样品用于 XRD、DSC-TG、NMR 测试,未研磨的小块试样用于 MIP 和 SEM 测试.

1.2 试验方法

用 WYA-300 系列全自动试验机,根据 GB/T 17671—1999 进行砂浆试样早期抗压强度测试;用 Quantachrome Autoscan-60 型 MIP 进行净浆试样孔结构测试;用 Bruker D8 Advance 型 XRD 进行净浆试样物相分析;用 Netzsch STA449c/3/G 型 DSC-TG 对水化净浆试样进行测试;用 Quanta 200

FEG-SEM 在低真空模式下进行净浆试样表面形貌观测;用 Avance III 400 型魔角旋转核磁共振仪对净浆试样进行²⁹Si-NMR 测试.

2 结果与讨论

2.1 抗压强度

图 1 为 NT 对粉煤灰-水泥砂浆早期抗压强度的影响. 由图 1 可见:当 $w_{NT} \leq 3\%$ 时,砂浆早期抗压强度随着 NT 掺量的增大而显著增大;当 $w_{NT} > 3\%$ 时,砂浆早期抗压强度又略有下降;与 $w_{NT} = 0\%$ 的砂浆相比, w_{NT} 为 1%、2%、3%、4% 的砂浆早期抗压强度分别提高了 23.0%、36.2%、47.4%、37.5%. w_{NT} 过大时,NT 容易团聚,造成比表面积的降低而使纳米效应减弱. 由此可见,在蒸汽养护下,NT 的

1)文中涉及的组成、掺量、比值等除特殊说明外均为质量分数或质量比.

掺入可提升粉煤灰-水泥体系的早期抗压强度,且其最佳掺量为3%。

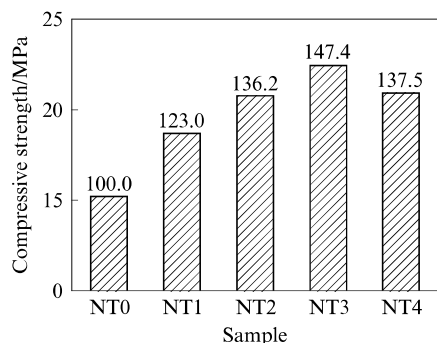


图1 NT对粉煤灰-水泥砂浆早期抗压强度的影响

Fig. 1 Effect of NT on the early compressive strength of fly ash-cement mortar

表3 粉煤灰-水泥净浆的孔结构分布

Table 3 Pore structures distribution of fly ash-cement paste

Sample	Porosity (by volume)/%	Total pore volume/ (mL · g ⁻¹)	Most probable aperture/nm	Pore-size distribution/(mL · g ⁻¹)			
				<20 nm	20 - 50 nm	50 - 200 nm	>200 nm
NT0	20.61	0.213 4	31.09	0.052 7	0.068 8	0.033 8	0.058 1
NT1	20.21	0.209 1	18.59	0.108 7	0.064 6	0.011 5	0.024 3
NT2	19.42	0.200 5	15.37	0.128 6	0.045 1	0.006 0	0.020 8
NT3	18.47	0.190 7	13.04	0.159 3	0.015 5	0.003 6	0.012 3

的掺入可使孔的类型由少害孔、有害孔、多害孔向无害孔转变。

抗压强度的变化在一定程度上也可用孔隙率和孔径分布的变化来解释。有研究表明,孔隙率越高,孔隙越大,抗压强度越低,本文早期抗压强度结果符合该规律。

2.3 XRD和DSC-TG分析

为了研究NT对粉煤灰-水泥体系水化产物和微观结构的影响,测试了试样的XRD图谱,结果见图2。由图2可见,4种试样有着相似的水化产物,主要包括钙矾石(Aft)、Ca(OH)₂(CH)、CaCO₃(CC)、石英(SiO₂)以及未水化的硅酸钙(CS)熟料。

由于Ca(OH)₂可以与辅助性胶凝材料反应生成水化硅酸钙(C-S-H)凝胶来增强水泥基材料的强度,且可间接反映C-S-H凝胶量的变化,因此Ca(OH)₂峰是衡量水泥基材料性能的重要指标^[12]。Ca(OH)₂的最强衍射峰位于 $2\theta=18.05^\circ$ 处。由图2还可知:随着NT掺量的提高,Ca(OH)₂衍射峰的强度显著降低,这主要是因为NT的掺入可促进FA的二次水化,从而大量消耗Ca(OH)₂所致,这与先前的研究成果一致^[8];同时还可以发现,由于NT的异相晶核效应可促进水泥熟料水化,未水化硅酸钙的衍射峰强度明显降低。

2.2 孔结构

硬化水泥浆体结构复杂,是由水化产物、未水化熟料颗粒和孔隙组成的不连续非均质体,而孔隙结构对水泥基材料的强度、耐久性、渗透率、抗冻性和耐腐蚀性有重要影响。水泥基材料中的孔隙可分为4大类:无害孔(<20 nm)、少害孔(20~50 nm)、有害孔(50~200 nm)和多害孔(>200 nm)^[9-11]。粉煤灰-水泥净浆的孔结构分布见表3。

由表3可见:随着NT的掺入,试样的孔隙率、总孔容及最可几孔径显著下降,且少害孔、有害孔及多害孔的量降低,无害孔的量升高。这主要是因为NT可作为异相晶核诱导水泥水化,且NT对FA的二次水化也具有一定的促进作用,随着水化产物的积累,孔隙逐渐被填充,孔隙率和总孔容下降。NT

一般来说,C-S-H凝胶为非晶结构,因此无法通过XRD图谱对其进行定性和定量分析,但可通过Ca(OH)₂的量来间接确定C-S-H凝胶的量。Larsen^[13]指出,Ca(OH)₂的量与含有辅助性胶凝材料的水泥基体系中C-S-H凝胶的量呈负相关关系,即C-S-H凝胶的量增加,XRD图谱中Ca(OH)₂衍射峰的强度就降低。因此,在XRD图谱中,随着NT的掺入,降低的Ca(OH)₂和未水化硅酸钙的衍射峰均表明C-S-H凝胶的量增加。

为了进一步证明火山灰反应对Ca(OH)₂的消耗,采用DSC-TG法计算水化产物中Ca(OH)₂的含量。试样的DSC-TG曲线见图3。由图3可见,试样的DSC曲线中有5个明显的吸热峰,对应于TG曲线中5段质量变化。室温至105℃的质量变化是由自由水损失引起的;105~400℃的质量变化是由Aft和C-S-H凝胶失水引起的;400~500℃的质量变化是由Ca(OH)₂脱水引起的;500~750℃的质量变化是由CaCO₃热分解引起的^[14-15];750℃以上的质量变化是由水泥和FA的烧失引起的。

考虑到CaCO₃可以被看成是Ca(OH)₂的碳化产物,因此Ca(OH)₂的含量 w_{CH} 为:

$$w_{CH} = \Delta m_{CH} \times \frac{M_{CH}}{M_H} + \Delta m_{CC} \times \frac{M_{CH}}{M_C} \quad (1)$$

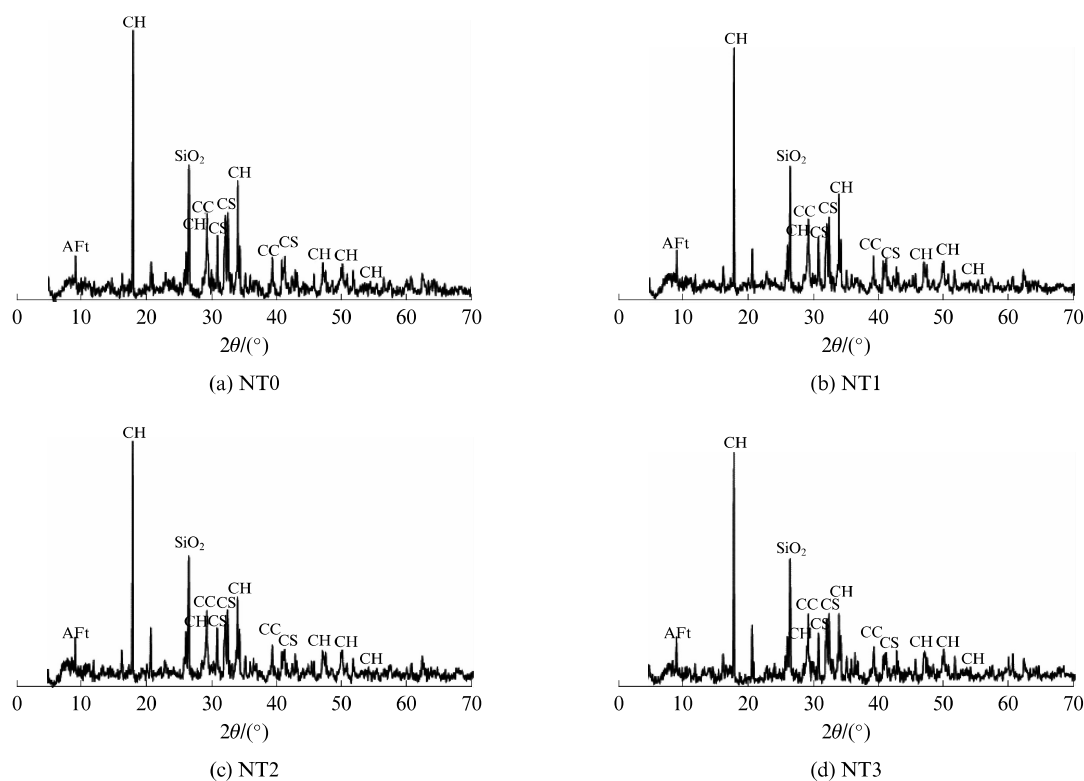


图2 试样的XRD图谱
Fig. 2 XRD patterns of samples

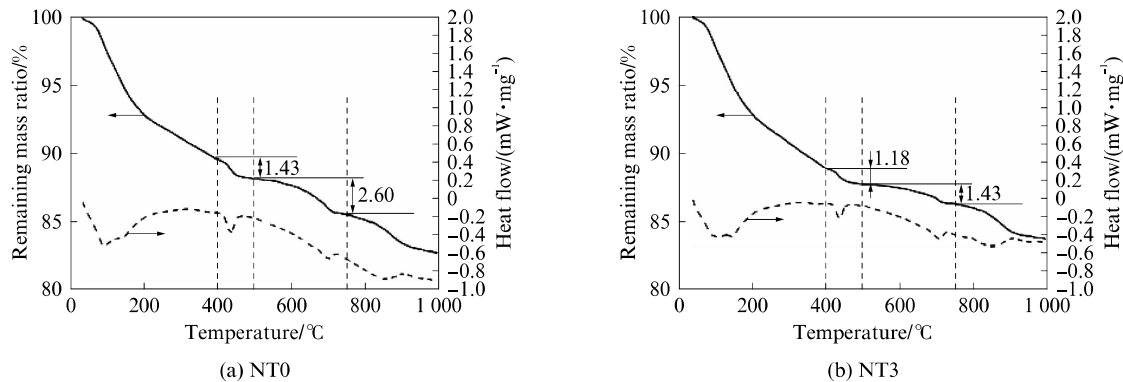


图3 试件的DSC-TG曲线
Fig. 3 DSC-TG curves of samples

式中: Δm_{CH} 和 Δm_{CC} 分别为DSC-TG中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 分解的质量损失率, M_{CH} , M_H 和 M_C 分别为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 H_2O 、 CO_2 的相对分子质量。

由式(1)计算可知,掺入3%的NT使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量由10.25%降低至7.26%,这主要是因为NT可以促进FA的二次水化,从而大量消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 所致,这与XRD的结果一致。一般来说,对于掺有辅助性胶凝材料的水泥基体系, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量越低,则C-S-H凝胶量越高^[12]。C-S-H凝胶的量越高,水泥基体系抗压强度越大,这也解释了早期抗压强度

随NT的掺入而增大的原因。

2.4 NMR和SEM分析

图4为原材料、NT0和NT3的²⁹Si-NMR图谱, Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 峰分别对应于1个硅氧四面体与0、1、2、3、4个硅氧四面体相连的结构, $Q^2(\text{Al})$ 峰对应于2个硅氧四面体与1个铝氧四面体相连的结构^[16-19];原材料是PC、FA的混合物,其质量比为7:3。因为NT中不含Si元素,故NT3的²⁹Si-NMR图谱与NT0基本一致。由图4可见:由于原材料尚未水化,仅仅出现了代表水泥熟料的 Q^0 峰及代表

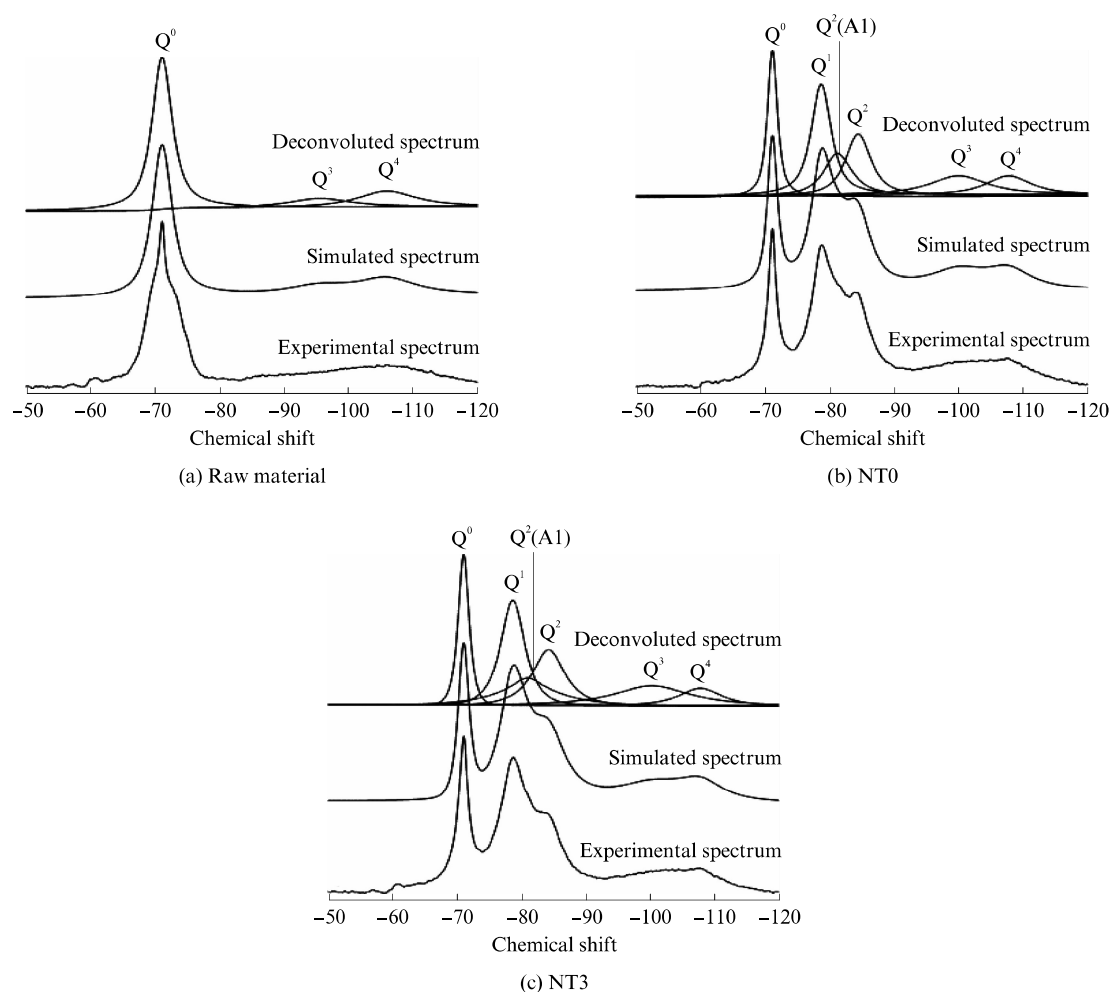


图4 原材料、NT0和NT3的 ^{29}Si -NMR图谱
Fig. 4 ^{29}Si -NMR spectra of raw material, NT0 and NT3

FA的 Q^3 峰和 Q^4 峰;化学位移在-71、-79、-81、-84、-100和-106的特征峰分别对应于 Q^0 、 Q^1 、 $Q^2(\text{Al})$ 、 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 峰。

水泥的水化程度(a_{PC})、粉煤灰的水化程度(a_{FA})、C-S-H凝胶的平均链长(ACL)及铝硅比($n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}$)计算公式为^[16-19]:

$$a_{\text{PC}} = 1 - \frac{I(Q^0)}{I_0(Q^0)} \quad (2)$$

$$a_{\text{FA}} = 1 - \frac{I(Q^3) + I(Q^4)}{I_0(Q^3) + I_0(Q^4)} \quad (3)$$

$$\text{ACL} = \frac{2I(Q^1) + 2I(Q^2) + 3I[Q^2(\text{Al})]}{I(Q^1)} \quad (4)$$

$$n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}} = \frac{I[Q^2(\text{Al})]}{2I(Q^1) + 2I(Q^2) + 2I[Q^2(\text{Al})]} \quad (5)$$

式中: $I_0(Q^0)$ 和 $I(Q^0)$ 分别代表水泥水化前后 Q^0 峰的积分强度; $I(Q^1)$ 、 $I(Q^2)$ 和 $I[Q^2(\text{Al})]$ 分别代表 Q^1 、 Q^2 和 $Q^2(\text{Al})$ 峰的积分强度; $I_0(Q^3)$ 和 $I_0(Q^4)$ 分别代表FA二次水化前 Q^3 和 Q^4 峰的积分强度;

$I(Q^3)$ 和 $I(Q^4)$ 分别代表FA二次水化后 Q^3 和 Q^4 峰的积分强度。

根据文献[19-20],由于峰的重叠,代表FA中硅氧四面体的 Q^3 和 Q^4 峰很难区分,需使用XPS peak软件对共振峰进行拟合和去卷积处理.将经过处理后所获得数据代入式(2)~(5),计算结果见表4.

由表4可见:NT的掺入可显著提高水泥熟料的水化程度以及FA的二次水化程度;3%掺量的NT使水泥的水化程度从68.4%提高到73.1%,使FA的二次水化程度从18.1%提高到25.2%.这是因为NT的异相晶核效应可为水泥熟料水化提供成核位点,进而促进水泥的水化,而在水化初始阶段,NT的掺入有利于水泥的溶解而提高体系的碱度,使得FA的活性在碱激发下得到提高,有利于FA的二次水化^[8].综上, ^{29}Si -NMR的测试结果与XRD和DSC-TG的测试结果一致,并可用来解释NT的

表 4 ²⁹Si-NMR 图谱中峰的积分强度 *I* 及计算结果
Table 4 Integral intensity of the peaks of ²⁹Si-NMR spectra and the calculated results

Sample	<i>I</i> /%					<i>a</i> _{PC} /%	<i>a</i> _{FA} /%	ACL	<i>n</i> _{Al} / <i>n</i> _{Si}
	Q ⁰	Q ¹	Q ² (Al)	Q ²	Q ³ +Q ⁴				
Raw material	67.4	0	0	0	32.6				
NT0	21.3	22.7	12.6	16.8	26.7	68.4	18.1	5.1	0.121
NT3	18.1	25.6	15.6	19.6	24.4	73.1	25.2	5.4	0.128

掺入引起试样早期抗压强度变化的原因。

水泥基材料抗压强度的变化还可用 C-S-H 凝胶聚合度的变化来解释。一般来说,ACL 值越高,C-S-H 凝胶的聚合度也越高,水泥基材料的抗压强度也越大^[19]。由表 4 还可见:NT 的掺入显著增加了 C-S-H 凝胶的 ACL 值,这也是砂浆抗压强度提高的另一个重要原因;对于铝硅比,由于 NT 的掺入可促进含铝量较高的 FA 水化,故铝硅比随 NT 的掺入而略有增大。

为了进一步说明 NT 对 FA 火山灰反应的影响,利用 SEM 对水化产物中 FA 的表面形貌进行了表征,结果见图 5。由图 5 可见:NT0 的 FA 表面不光滑,球形颗粒表面有一些水化产物,表明 FA 的活性在(65±2)℃的蒸汽养护条件下已得到一定程度的激发;随着 NT 的掺入,FA 的二次水化程度更加明显,FA 表面形成了更多的水化产物。这一结果也为 NT 能加速 FA 的二次水化提供了证据,与表 4 的结果一致。

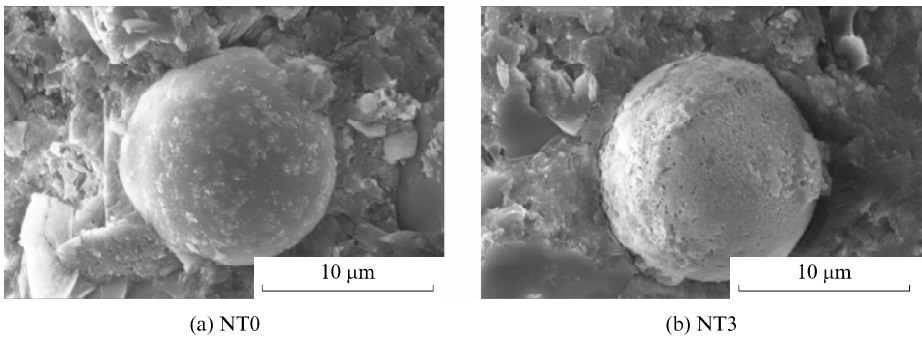


图 5 试样的 SEM 图片
Fig. 5 SEM images of samples

3 结论

- (1)NT 的掺入可显著提高粉煤灰-水泥体系的早期抗压强度,且在一定掺量范围内,其早期抗压强度随着 NT 掺量的增大而增大,NT 最佳掺量为 3%。
- (2)NT 的掺入可显著促进水泥熟料的水化及粉煤灰的二次水化,增加 C-S-H 凝胶的聚合度,继而提高粉煤灰-水泥体系的早期抗压强度。
- (3)NT 的掺入可降低粉煤灰-水泥体系的孔隙率及总孔容,改善其孔径分布,使孔的类型由少害孔、有害孔、多害孔向无害孔转变。

参考文献:

[1] WANG A Q, ZHANG C Z, SUN W. Fly ash effects: I . The morphological effect of fly ash[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 33(12): 2023-2029.

[2] WANG A Q, ZHANG C Z, SUN W. Fly ash effects: II . The active effect of fly ash[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(11): 2057-2060.

[3] WANG A Q, ZHANG C Z, SUN W. Fly ash effects: III . The microaggregate effect of fly ash[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(11): 2061-2066.

[4] SARASWATHY V, MURALIDHARAN S, THANGAVEL K, et al. Influence of activated fly ash on corrosion-resistance and strength of concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(7): 673-680.

[5] 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)

[6] HOU P K, KAWASHIMA S, WANG K J, et al. Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of

- fly ash-cement mortar[J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 35(1): 12-22.
- [7] CHEN J, KOU S C, POON C S. Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 34(5): 642-649.
- [8] MA B G, LI H N, LI X G, et al. Influence of nano-TiO₂ on physical and hydration characteristics of fly ash-cement systems[J]. Construction and Building Materials, 2016, 122: 242-253.
- [9] 钱文勋, 蔡跃波, 张燕迟, 等. 养护温度对高掺量粉煤灰水泥浆体水化的影响[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(1): 33-36.
QIAN Wenxun, CAI Yuebo, ZHANG Yanchi, et al. Influence of curing temperature on hydration of cement paste adding high volume of fly ash[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(1): 33-36. (in Chinese)
- [10] 吴中伟. 混凝土科学技术近期发展方向的探讨[J]. 硅酸盐学报, 1979, 7(3): 262-270.
WU Zhongwei. An approach to the recent trends of concrete science and technology[J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 1979, 7(3): 262-270 (in Chinese).
- [11] ZHANG B L, TAN H B, MA B G, et al. Preparation and application of fine-grinded cement in cement-based material[J]. Construction and Building Materials, 2017, 157: 34-41.
- [12] SHAIKH F U A, SUPIT S W M, SARKER P K. A study on the effect of nano silica on compressive strength of high volume fly ash mortars and concretes[J]. Materials and Design, 2014, 60: 433-442.
- [13] LARSEN G. Microscopic point measuring: A quantitative petrographic method of determining the Ca(OH)₂ content of the cement paste of concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 1961, 13: 71-76.
- [14] JAIN J, NEITHALATH N. Analysis of calcium leaching behavior of plain and modified cement pastes in pure water[J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 31(3): 176-185.
- [15] 廉慧珍, 童良, 陈恩义. 建筑材料物相研究基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 1996: 100-101.
LIAN Huizhen, TONG Liang, CHEN Enyi. Phase research foundation of building materials[M]. Beijing: Tsinghua University press, 1996: 100-101. (in Chinese)
- [16] 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 ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(5): 857-868.
- [17] LOVE C A, RICHARDSON I G, BROUGH A R. Composition and structure of C-S-H in white Portland cement-20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(2): 109-117.
- [18] RICHARDSON I G, GROVES G W. The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends[J]. Journal of Material Science, 1997, 32(18): 4793-4802.
- [19] WANG L, HE Z, ZHANG B, et al. Quantitative analysis of fly ash-cement hydration by ²⁹Si MAS NMR[J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2010, 38(11): 2212-2216.
- [20] PALOMO A, FERNANDEZ-JIMENEZ A, KOVALCHUK G, et al. Opc-fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced during alkaline hydration[J]. Journal of Material Science, 2007, 42(9): 2958-2966.