

文章编号:1007-9629(2024)03-0215-08

海洋环境碱激发矿渣-石灰石粉净浆的微结构特性

王晨翠^{1,2}, 金祖权^{1,2,*}, 逢博^{1,2}, 林雄程^{1,2}, 吉训威^{1,2}

(1. 青岛理工大学 土木工程学院, 山东 青岛 266520; 2. 青岛理工大学 海洋环境混凝土技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266520)

摘要:采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TG-DTG)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS),研究了不同石灰石粉掺量碱激发矿渣-石灰石粉(AAS-LS)低碳胶凝复合体系在海洋环境大气区与水下区的水化产物相组成、官能团以及微结构特性.结果表明:在海洋大气区自然碳化过程中,AAS-LS 净浆新增的碳化产物主要为 CaCO_3 的多晶型物相——亚稳态球霏石和文石;在持续的海水浸泡环境中,有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和微量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成,且在浸泡 12 个月后,类水滑石相显著出现;石灰石粉在碱激发体系中具有潜在的化学效应.

关键词:海洋环境;碱激发矿渣;石灰石粉;微观结构

中图分类号:TU526

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.03.004

Microstructure Characteristics of Alkali Activated Slag-Limestone Powder Paste in Marine Environment

WANG Chencui^{1,2}, JIN Zuquan^{1,2,*}, PANG Bo^{1,2}, LIN Xiongcheng^{1,2}, JI Xunwei^{1,2}

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China; 2. Engineering Research Center of Concrete Technology under Marine Environment, Ministry of Education, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

Abstract: Based on the alkali activated slag-limestone powder (AAS-LS) low carbon cementitious composite system with different limestone powder contents, X-ray diffraction(XRD), Fourier transform infrared spectrometer(FTIR), thermogravimetric analysis(TG-DTG) and scanning electron microscope(SEM) were used to study the phase, functional groups and microstructure of the hydration products in the atmospheric and underwater areas of marine environment. The results show that during the natural carbonization of AAS-LS pastes in the atmospheric area of marine environment, the main new carbonization products are the metastable vaterite and aragonite, which are the polycrystalline phases of calcium carbonate. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and a trace amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ are formed in the continuous seawater immersion environment, and the hydrotalcite-like phase appears remarkably after 12 months immersion. Limestone powder have a potential chemical effect in alkali-activated system.

Key words: marine environment; alkali-activated slag; limestone powder; microstructure

随着中国“双碳目标”的提出,水泥行业也在努力寻找可以降低碳足迹的材料和工艺,这对实现水

收稿日期:2023-04-06; 修订日期:2023-05-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52078259,52208259,52225905);山东省自然科学基金资助项目(ZR2022QE136);泰山学者工程专项经费资助项目(TS20190942)

第一作者:王晨翠(1992—),女,河南周口人,青岛理工大学博士生.E-mail:wangchencui123@163.com

通讯作者:金祖权(1977—),男,四川阆中人,青岛理工大学教授,博士生导师,博士.E-mail:jinziquan@126.com

泥工业的绿色发展具有深远的意义.近年来,中国也在大力推进海洋资源的有效利用,如何让绿色低碳胶凝材料发挥自身优势并推广应用到海洋工程中去,也是亟需研究的一个课题.

碱激发胶凝材料是一种低碳材料,典型前驱体是高炉矿渣.碱激发矿渣水泥是近年来研究最为广泛的低碳水泥体系^[1-2].石灰石粉作为一种来源广泛的碳酸钙基辅助性胶凝材料,因其廉价、高活性和低碳足迹等优点,已经被广泛应用于硅酸盐水泥系统中^[3].目前,对碱激发复合胶凝材料的研究非常有限,且常为高钙与低钙材料的复合体系,如矿渣-粉煤灰、矿渣-偏高岭土等^[4-8],尤其是针对海洋环境下的微结构机理研究尚不清晰.

综上,为尽可能利用固废材料,结合青岛沿海的地域特色,探究不同海洋环境对材料微结构的影响.

以碱激发矿渣-石灰石粉复合体系为研究对象,采用X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和热重分析(TG-DTG)揭示其水化产物的相组成和官能团的变化,并结合扫描电子显微镜(SEM)与能谱仪(EDS)对不同暴露环境下的净浆微结构特性开展相关研究.

1 试验

1.1 原材料

粒化高炉矿渣(GGBFS)简称矿渣,由青建新型材料有限公司(中国青岛)提供,石灰石粉(LS)由灵寿县延辉矿产(河北)提供.GGBFS和LS的化学组成(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)由X射线荧光光谱仪(XRF)测定(见表1).

表 1 GGBFS 和 LS 的化学组成
Table 1 Chemical compositions (by mass) of GGBFS and LS

Material	Unit: %									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	IL
GGBFS	41.661	28.410	15.264	7.974	0.702	3.669	0.460	0.979	0.654	0.227
LS	48.821	5.949	1.181	3.066	0.555	1.522	0.284	0.105	0.016	38.501

GGBFS 和 LS 的 XRD 图谱如图 1 所示.由图 1 可见:矿渣仅在 25°~35°处显示出了宽峰,代表短程有序的玻璃相 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂,没有检测到结晶相;石灰石粉中主要为方解石(CaCO₃),并伴有少量的白云石.

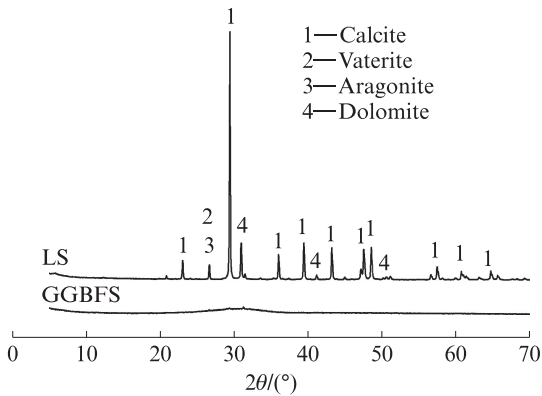


图 1 GGBFS 和 LS 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of GGBFS and LS

经激光粒度衍射仪(马尔文 2000 型)测定出矿渣的粒径范围为 0.400~100.000 μm,中位粒径 $d_{50}=14.182\text{ }\mu\text{m}$,石灰石粉的粒径介于 0.350~500.000 μm, $d_{50}=9.483\text{ }\mu\text{m}$.矿渣的水硬性可通过碱度系数($m(\text{CaO}+\text{MgO})/m(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$)和质量系数($m(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{SiO}_2+\text{MnO}+\text{TiO}_2)$)进

行计算,分别为 1.136 和 2.16.

商用硅酸钠溶液(又称水玻璃,由嘉善县优瑞耐火材料有限公司生产)的初始模数(M_s)为 2.25.其中, SiO₂ 含量 29.99%, Na₂O 含量 13.75%, H₂O 含量为 56.26%.使用氢氧化钠(分析纯)将水玻璃模数(M)调整为 1.5,用 5% Na₂O 激发(碱液在制备净浆的前一晚提前配制,以保证碱溶液温度保持在室温状态).石灰石粉分别以 10% 和 20% 的质量分数部分取代矿渣,碱激发矿渣-石灰石粉(AAS-LS)净浆的配合比见表 2.水胶比 $m_w/m_b=0.45$,其中水包括外加水和水玻璃含有的水,胶凝材料包括矿渣和石灰石粉.净浆 S、L10S 和 L20S 的 28 d 抗压强度分别为 61.5、67.3、62.3 MPa.

表 2 AAS-LS 净浆的配合比
Table 2 Mix proportions of AAS-LS pastes

Sample	Slag	LS	Unit: kg/m ³		
			Sodium silicate	NaOH	Water
S	400.000	0	96.983	8.602	125.437
L10S	360.000	40.000	96.983	8.602	125.437
L20S	320.000	80.000	96.983	8.602	125.437

1.2 试验过程

采用 JJ-5 型行星式水泥胶砂搅拌机,参照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO)》,制备尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 净浆样品.

材料分层入模并振捣,用保鲜膜覆盖以防止水分蒸发.样品静置 24 h 后拆模编号,并放入标准养护室(room)养护至 28、90 d 后取出,破碎成近似 1 cm 的碎块,选取内部碎块放入异丙醇中以终止其水化,而后放入 40 °C 真空干燥箱中干燥.暴露于青岛腐蚀暴露站大气区和室内真实海水浸泡的样品在养护 28 d 后取出破碎,然后放于指定环境 3、12 个月(大气区编号为 A3M 和 A12M,海水浸泡区为 S3M 和 S12M),其中海水浸泡的样品每月更换 1 次海水.

1.3 测试方法

对达到不同设计龄期的净浆干燥后进行研磨和筛分后获得的粉末,采用 Bruker D8 型 XRD、Perkin Elmer Frontier Spectrometer 型 FTIR 和 TAQ600 型 TG-DTG 研究其矿物组成和官能团的变化,并使用 TM4000 Plus 型 SEM 对净浆样品进行微观形貌表征.

2 结果与分析

2.1 实海暴露区域对物相组成的影响

图 2 为不同环境下的 AAS-LS 净浆的 XRD 图谱.从图 2 中可以看出:

(1)有水化硅(铝)酸钙(钠)(C(N)-(A-)S-H)形成($29.43^{\circ} \sim 29.59^{\circ}$),但与 CaCO_3 的峰在 29° 附近重叠^[9].水化硅(铝)酸钙(C-(A-)S-H)通常被认为是碱激发矿渣水泥的主要水化产物,而次要水化产物受到矿渣特性和激发剂种类的影响^[10].

(2)室内养护的 AAS-LS 净浆未发生明显的碳化,而在海洋大气区分别暴露 3、12 个月后,3 种配合比样品均发生了明显的碳化,出现的多晶型 CaCO_3 表明晶体结构发生了显著的改变.C(N)-(A-)S-H 的峰由于碳化作用下脱钙会减弱甚至消失,来自中间层和缺陷位点的 Ca 被去除并与溶解的 CO_2 (HCO_3^- 和 CO_3^{2-}) 反应形成 CaCO_3 的多晶型物,包括方解石、球霏石和文石^[11].在海洋大气区自然碳化过程中,

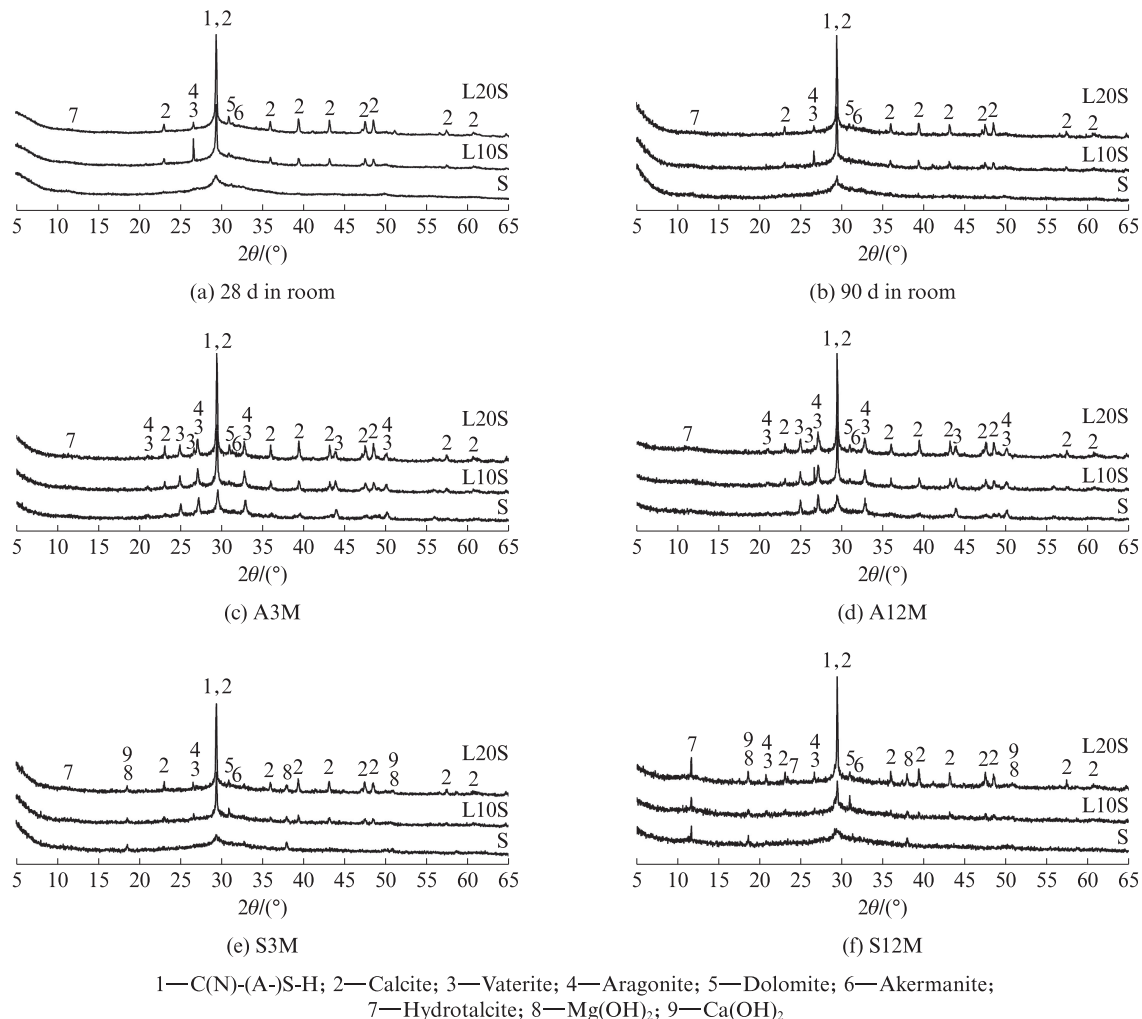


图 2 不同环境下的 AAS-LS 净浆的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of AAS-LS pastes in different environments

AAS-LS净浆明显新增的碳化产物主要为亚稳态球霏石和文石,由未掺石灰石粉的纯矿渣样品中可以看出碳化后直接生成方解石的特征峰较弱。

(3)在持续海水浸泡3、12个月后,AAS-LS净浆中发现了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和微量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的存在,出现这种现象的原因可能在于:(a)海水是一种化学成分复杂的混合溶液($\text{pH} \approx 7.5$),包括水、溶解于水中的多种化学元素和气体.碱激发净浆基体本身呈碱性,且内部存在未完全反应完的碱,当完全浸泡在海水中时,孔隙中有富含 OH^- 的碱溶液,当 Mg^{2+} 与 OH^- 接触发生反应,会有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成^[12]。(b)石灰石粉中含有少量的白云石,白云石在碱性孔溶液中能够发生碱金属碳酸盐反应(ACR,又叫去白云化反应),被认为是一种无害的反应^[13].在去白云化过程中形成额外的碱性氢氧化物,通常形成水镁石($\text{Mg}(\text{OH})_2$),在一定条件下也能生成氢氧钙石($\text{Ca}(\text{OH})_2$),这主要取决于溶液中碱金属阳离子的性质(即 Na^+ 或 K^+)^[14]。(c)根据已有研究^[14],石灰石粉中的主要成分 CaCO_3 能够与孔隙溶液中的碱反应,表面可发生部分溶解转化为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$.在去白云化反应产生的碱金属碳酸盐又能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,从而再生成碱金属的孔隙溶液和次生方解石晶体.因此,在以上持续动态的反应过程中可以得出, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的特征峰较为明显,而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 则很难被检测出,这也可能是石灰石粉中溶解的部分 Ca^{2+} 迅速掺入了反应产物(如硅胶和水化硅酸钙(C-S-H))中^[9].且在海水浸泡12个月后,还检测出了明显的类水滑石相—— Mg-Al 的富集相,通常被称为LDH,存在于矿渣的内部水化产物中.这也说明了相较于其它环境,在持续的海水浸泡环境中,矿渣颗粒的水化程度最高,逐步发生溶蚀,生成了更多的内部水化产物,甚至一些矿渣颗粒完全水化。

2.2 FTIR官能团变化分析

图3为不同环境下GGBFS、LS和AAS-LS净浆的FTIR图谱.由图3可见:

(1)所有测试样品均在 $3\,478$ 、 $1\,642\text{ cm}^{-1}$ 附近出现明显O—H键的峰,表明反应产物中存在化学结合水^[15],而前者以宽峰的形式出现,是由于O—H的键强度不同所致,可能是水中O—H的拉伸,或者是其它含羟基的弱键合分子,后者则是O—H的弯曲振动;位于 $960 \sim 1\,010\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带为水化反应产物C-(A-)S-H凝胶中Si—O末端(非桥)键的不对称拉伸振动; $457 \sim 458\text{ cm}^{-1}$ 处的带强度由于O—Si—O的弯曲振动; $2\,880$ 、 $2\,516$ 、 $1\,798$ 、 $1\,425 \sim 1\,446$ 、 876 、 713 cm^{-1} 均对应于碳酸盐中O—C—O的振动.可以

看出,海洋大气区样品在 876 cm^{-1} 处的强度明显高于其他环境,表明此峰位置与XRD所表征出大气区样品新增了碳化产物的结果相一致。

(2)由海水浸泡环境中样品的红外光谱结果可以明显发现,仅在此环境中额外出现1个微弱的峰—— $3\,694\text{ cm}^{-1}$ 处对应的是活性O—H键的伸缩振动.在海水浸泡条件下,浆体中过量的碱溶于海水,孔隙溶液继续呈强碱性,海水中存在可溶性的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,当其渗入样品中时,在孔隙液中反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀和微溶的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,白云石的去白云化反应也能产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,且部分石灰石粉可能发生了微量的溶解,也有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的产生.有研究^[17]表明,石灰石粉可作为前驱体,能够增加反应产物中的Ca含量,Ortega-Zavala等^[18]提出碱性介质可能会溶解LS的结构.因此,在纯矿渣和矿渣-石灰石粉混掺的净浆中均测出了O—H的特征峰,这一结果也与上述XRD的测试结果相吻合。

2.3 热分析

图4为不同海洋环境下AAS-LS净浆的TG-DTG曲线.由图4可见:

(1) $80\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的吸热峰对应于C-(A-)S-H凝胶夹层或结构中吸附水的脱附^[11].当样品分别暴露在海洋大气区和海水浸泡12个月后,凝胶夹层或结构中吸附水的含量明显降低.随着温度的升高,海洋大气区的样品在 $500 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 出现1个特别的峰,而在海水浸泡环境中并没有明显出现,这代表的是 CaCO_3 的亚稳态形式(球霏石(V)和文石(A),同XRD检测出的结果一致)。

(2)在 $600 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 之间有明显的质量损失,主要是由 CaCO_3 的另一类型——方解石(C)分解引起的^[19];而后在 $800 \sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 之间曲线呈现稳定趋势,未观察到其它明显的质量损失.由于文石和球霏石具有较低的分解温度,结晶良好的方解石分解温度较高,因此,在加热过程中这些不稳定的晶型会转变成稳定的 CaCO_3 .随着石灰石粉掺量的增加, CaCO_3 分解引起的 CO_2 含量递增,导致样品的质量损失增加.从海水浸泡环境中的样品测试结果可以看出,在 $340 \sim 380\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现明显的峰,表明有氢氧化钙(CH)或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 发生分解.随着浸泡时间的增加,2种物质的分解峰更加突出,也说明在此环境中CH和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 逐步累积,与前文的结论互相印证。

2.4 微观形貌特征与水化产物相元素组成分析

图5为不同海洋环境下AAS净浆的背散射SEM图像.由图5可见:

(1)碱激发矿渣净浆水化产物相包括未反应矿

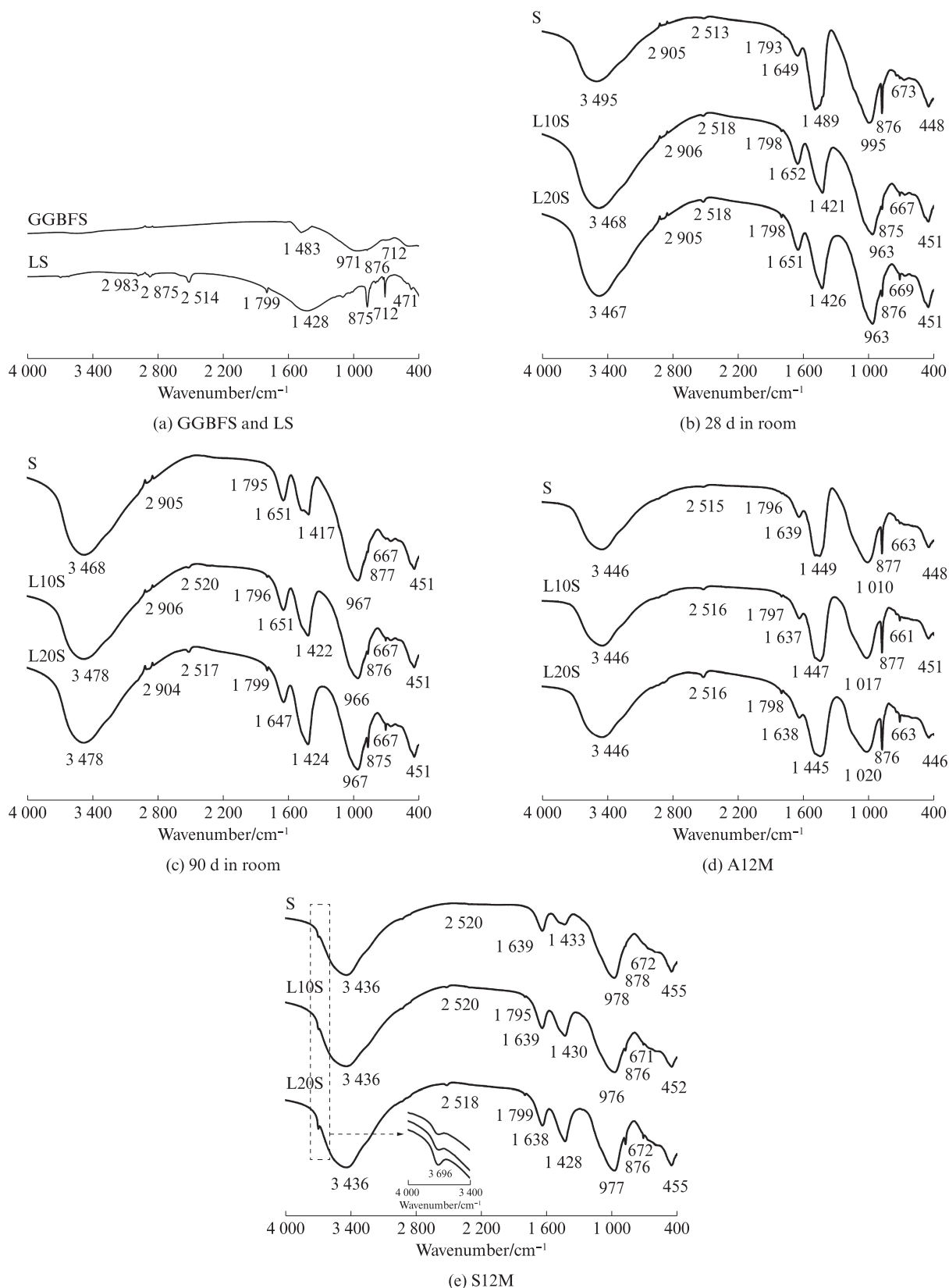


图3 不同环境下GGBFS、LS和AAS-LS净浆的FTIR图谱

Fig. 3 FTIR spectra of GGBFS, LS and AAS-LS pastes in different environments

渣颗粒、内部水化产物层(暗缘,矿渣边缘已反应的区域,IP)和外部水化产物(C(N)-(A-)S-H,OP),BSE图像衬度亮度递减次序为:未反应矿渣颗粒>

外部水化产物>内部水化产物。

(2)暴露于海洋大气区的浆体内部未反应矿渣颗粒发生了较为严重的开裂,这是因为在大气环境

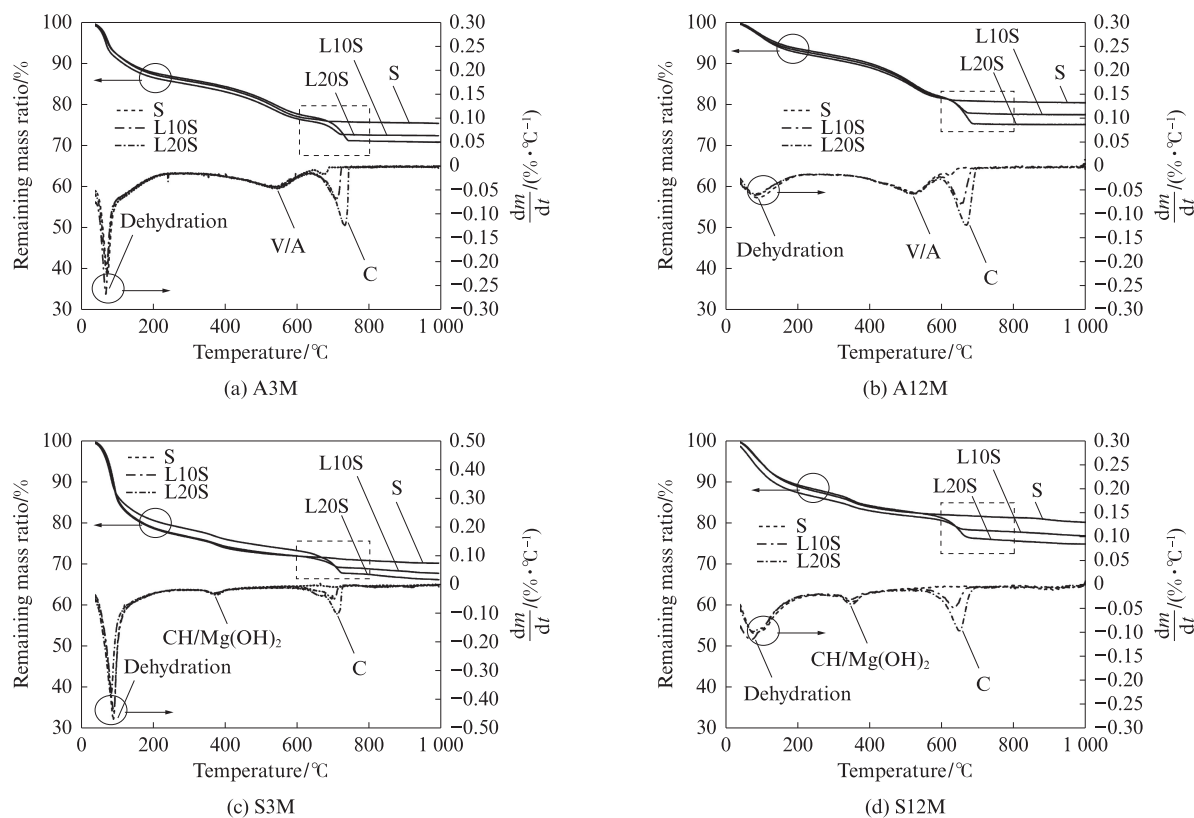
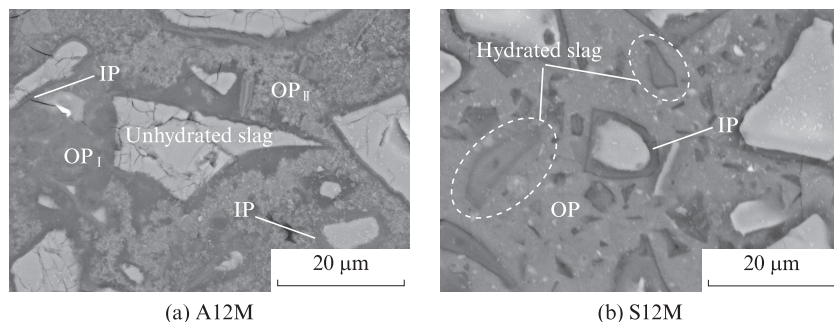


图4 不同海洋环境下AAS-LS净浆的TG-DTG曲线

Fig. 4 TG-DTG curves of AAS-LS pastes in different marine environments



(a) A12M

(b) S12M

图5 不同海洋环境下AAS净浆的背散射SEM图像

Fig. 5 BES-SEM images of AAS pastes in different marine environments

下净浆内部失水严重,外部水化产物的收缩应力对矿渣颗粒产生了挤压,最终导致其开裂;反观海水浸泡环境下的未反应矿渣颗粒则没有出现这种明显被挤裂的现象,这是由于持续浸泡的溶液环境使得浆体内部一直处于水饱和状态,未因水化产物相失水引起浆体收缩,矿渣颗粒亦能保持相对完整的状态。

(3)从矿渣颗粒的形貌来看,处于海洋大气区的矿渣自身反应溶蚀的深度(内部水化产物层厚度)较小,明显低于浸泡在海水环境中的样品,且后者内部可以观察到大量已完全水化的矿渣颗粒,表明在持续浸泡下,浆体内部孔溶液可以继续保持一定的碱度,促使矿渣颗粒能够继续进行水化。因此,海水浸泡环境下AAS净浆样品的水化程度要高于海洋大气

区的样品。

(4)由外部水化产物相特征可以发现,海洋大气区包裹在矿渣原边缘外的外部水化相出现了2种不同的形貌——OP_I和OP_{II}。可以看到OP_I较暗且密实,而OP_{II}较亮且疏松,断断续续嵌于OP_I中,共同组成了海洋大气区的外部水化相;而在海水浸泡环境下,浆体内部大面积的外部水化产物相OP较为均质单一,未出现明显的不同。这说明不同暴露区域会引起碱激发矿渣净浆水化产物相的差异。

为进一步分析海洋大气区和海水浸泡环境分别对碱激发矿渣净浆外部水化产物的影响,对上述海洋大气区OP_I与OP_{II}以及海水浸泡环境的OP区域进行EDS元素点分析,结果如表3所示。由表3可以看出:

(1)海洋大气区OP_I区域的C元素相对含量要明显低于OP_{II},而Ca元素含量亦是相同规律.因暴露于CO₂环境会诱导从C-(A-)S-H中浸出的Ca²⁺碳酸化,并普遍形成无定形CaCO₃,这表明OP_{II}是受大气区影响的碳化区域,而OP_I为未碳化区域.

(2)海水浸泡环境下OP区域中Na元素的含量明显低于大气区的OP_I和OP_{II}区域,表明在浸泡溶液环境中促进了浆体内部Na的迁移,这主要是C(N)-(A-)S-H中的Na⁺的浸出.

(3)海水浸泡环境下样品的Cl元素相对含量明

显高于海洋大气区样品,表明海水中存在更多的Cl⁻可以向浆体水化产物中迁移,这对后期混凝土中可造成的氯盐侵蚀存在一定的威胁.但前文XRD数据及BES图像均表明,在持续海水浸泡环境下矿渣颗粒的水化程度较高,而类水滑石相LDH主要存在于内部水化产物中^[20],且自身具有可插层性及层间离子的可交换性,使其层间阴离子可与各种阴离子(包括CO₃²⁻、Cl⁻、OH⁻、SO₄²⁻等无机阴离子)进行交换^[21],这为碱激发矿渣净浆后期提高固化氯离子的能力提供了可能.

表3 不同海洋环境下AAS-LS净浆外部水化产物的元素分布
Table 3 Elemental distributions (by mass) of external hydration products of AAS-LS pastes in different marine environments

Unit: %								
Area	Point	Na	C	Mg	Al	Si	Ca	Cl
OP _I	1	3.742	4.597	2.332	6.859	17.282	6.004	0.103
	2	3.977	2.378	3.443	7.893	19.174	4.889	0.041
	3	3.827	1.354	3.084	8.075	19.297	5.121	0.075
	4	3.097	0.040	2.248	7.522	20.386	7.297	0.066
	5	3.463	3.879	2.270	6.572	18.635	6.984	0.169
	6	3.818	6.644	1.158	5.551	17.881	8.275	0
	7	3.394	7.034	3.116	6.555	14.169	8.563	0.107
OP _{II}	8	2.536	9.703	1.458	4.075	9.670	15.072	0.116
	9	1.925	6.581	1.564	4.985	11.812	15.681	0
	10	2.136	6.974	1.386	4.284	9.542	17.004	0.020
	11	2.174	7.099	1.487	8.965	7.765	12.184	0.051
	12	3.040	5.355	2.185	5.624	12.736	13.451	0.054
	13	2.359	9.567	1.644	4.493	9.816	15.539	0.063
OP	14	0.899	7.031	1.873	6.126	16.565	12.75	0.525
	15	0.578	6.926	2.564	6.074	15.430	12.584	0.454
	16	0.665	7.945	1.127	5.769	14.550	14.099	0.624
	17	0.817	7.665	1.403	6.246	15.273	13.069	0.525
	18	0.642	4.556	1.727	4.526	15.193	12.433	0.689
	19	0.506	5.813	1.542	5.333	15.745	13.499	0.543

3 结论

(1)在海洋大气区自然碳化3、12个月后,AAS-LS净浆样品中明显新增的碳化产物主要为CaCO₃的多晶型物相——亚稳态球霏石和文石;在持续的海水浸泡环境3、12个月后,有Mg(OH)₂和微量的Ca(OH)₂生成,且在浸泡12个月后,类水滑石相出现.

(2)掺入石灰石粉后,AAS-LS净浆样品除了新增CaCO₃的多晶型物相,未出现明显影响碱激发矿渣体系的产物相种类;石灰石粉在碱激发体系中具有潜在的化学效应,可作为降低碳足迹的一种可选固废材料.

(3)不同海洋暴露区域对碱激发矿渣净浆的物

相组成和形貌特征有着直接的影响.海洋大气区样品的外部水化产物可区分出碳化和未碳化区域,碳化区域的CaCO₃含量较高.海水浸泡区样品的外部水化产物较为均一,但水化产物相中Na元素的含量明显降低,表明其在海水浸泡环境中发生了迁移.

参考文献:

[1] SHI C J, JIMÉNEZ A F, PALOMO A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(7):750-763.
[2] SHI C J, QU B, PROVIS J L. Recent progress in low-carbon binders[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 122:227-250.
[3] SCRIVENER K L, NONAT A. Hydration of cementitious

- materials, present and future[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(7):651-665.
- [4] THOMAS R J, ARIYACHANDRA E, LEZAMA D, et al. Comparison of chloride permeability methods for alkali-activated concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 165: 104-111.
- [5] HU X, SHI C J, SHI Z G, et al. Compressive strength, pore structure and chloride transport properties of alkali-activated slag/fly ash mortars[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 104: 103392.
- [6] 庄培镇, 马玉玮, 罗甜恬, 等. 碱激发矿渣/粉煤灰净浆/砂浆力学性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(10):3578-3589.
- ZHUANG Peizhen, MA Yuwei, LUO Tiantian, et al. Mechanical properties of alkali-activated slag/fly ash paste/mortar [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(10): 3578-3589. (in Chinese)
- [7] BERNAL S A, MEJÍA DE GUTIÉRREZ R, PROVIS J L. Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 33:99-108.
- [8] 彭晖, 李一聪, 罗冬, 等. 碱激发偏高岭土/矿渣复合胶凝体系反应水平及影响因素分析[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(6): 1390-1397.
- PENG Hui, LI Yicong, LUO Dong, et al. Analysis of reaction level and factors of alkali activated metakaolin/GGBFS[J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(6):1390-1397. (in Chinese)
- [9] MENCHACA-BALLINAS L E, ESCALANTE-GARCÍA J I. Limestone as aggregate and precursor in binders of waste glass activated by CaO and NaOH [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 262:120013.
- [10] CARON R, PATEL R A, DEHN F. Activation kinetic model and mechanisms for alkali-activated slag cements[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 323:126577.
- [11] HAY R, LI J, CELIK K. Phase evolution, micromechanical properties, and morphology of calcium (aluminosilicate) hydrates C-(A-) S-H under carbonation [J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 152:106683.
- [12] PALIN D, JONKERS H M, WIKTOR V. Autogenous healing of sea-water exposed mortar: Quantification through a simple and rapid permeability test[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 84:1-7.
- [13] KATAYAMA T. The so-called alkali-carbonate reaction (ACR) — Its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(4):643-675.
- [14] MILANESI C, MARFIL S, BATIC O R, et al. The alkali-carbonate reaction and its reaction products an experience with Argentinean dolomite rocks [J]. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(10):1579-1591.
- [15] SAKULICH A R, ANDERSON E, SCHAUER C, et al. Mechanical and microstructural characterization of an alkali-activated slag/limestone fine aggregate concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(8):2951-2957.
- [16] EL-DIDAMONY H, AMER A A, ABD ELA-ZIZ H. Properties and durability of alkali-activated slag pastes immersed in sea water [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(5):3773-3780.
- [17] PEREZ-CORTES P, ESCALANTE-GARCIA J I. Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements [J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 137:106211.
- [18] ORTEGA-ZAVALA D E, SANTANA-CARRILLO J L, BURCIAGA-DÍAZ O, et al. An initial study on alkali activated limestone binders[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 120: 267-278.
- [19] ALMALKAWI A T, BALCHANDRA A, SOROUSHIAN P. Potential of using industrial wastes for production of geopolymer binder as green construction materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 220:516-524.
- [20] JIA Z J, CHEN C, ZHOU H Y, et al. The characteristics and formation mechanism of the dark rim in alkali-activated slag[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 112:103682.
- [21] KE X Y, BERNAL S A, PROVIS J L. Uptake of chloride and carbonate by Mg-Al and Ca-Al layered double hydroxides in simulated pore solutions of alkali-activated slag cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100:1-13.