

文章编号:1007-9629(2024)12-1129-06

球霏石对硅铝酸盐胶凝体系水化的影响机理

蒋金洋¹, 余培培¹, 眭世玉^{1,2}, 刘志勇¹, 王凤娟^{1,*}

(1. 东南大学材料科学与工程学院, 江苏南京 211189;

2. 青岛理工大学土木工程学院, 山东青岛 266520)

摘要:采用球霏石(球霏石晶型碳酸钙)替代石灰石粉(主要为方解石晶型碳酸钙)制备水泥净浆与砂浆试件,研究了碳酸钙晶型对水泥砂浆抗压强度和微结构的影响,通过水化热测试、X射线衍射分析等测试手段探索了球霏石与方解石的作用机理。结果表明:球霏石较方解石具有更高的化学活性,可提高体系的水化速率;在硅铝酸盐胶凝体系中引入球霏石,能够诱导煅烧高岭土尾矿与碳酸钙发生反应,所形成的水化硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)凝胶和水化碳铝酸钙晶体等水化产物包覆在球霏石表面,与水泥基体胶结在一起,细化了孔隙结构,显著提升了水泥砂浆的抗压强度。

关键词:球霏石;硅铝酸盐胶凝体系;煅烧高岭土尾矿;抗压强度;微结构

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.12.007

Effect of Vaterite on Hydration of Silica-Aluminate Cementitious Systems and Its mechanism

JIANG Jinyang¹, YU Peipei¹, SUI Shiyu^{1,2}, LIU Zhiyong¹, WANG Fengjuan^{1,*}

(1. School of Materials Science of Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;

2. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

Abstract: Vaterite (a crystal form of calcium carbonate) was utilized as a substitute for limestone powder (mainly composed of calcite crystal form of calcium carbonate) in the preparation of cement paste and mortar specimens. The impact of crystal forms of calcium carbonate on the compressive strength and microstructure of cement mortar was investigated. Utilizing calorimetry and X-ray diffraction and other techniques for microscopic analysis, the interaction mechanism of vaterite and calcite were explored. The results indicate that vaterite exhibits a higher chemical reactivity compared to calcite, thereby enhancing the hydration rate of the system. The introduction of vaterite into the silicate-aluminate cementitious system induces a reaction between calcined kaolin tailings and calcium carbonate. The resultant hydration products, including calcium silicate(aluminate) hydrate(C-(A)-S-H) gel and hydrated calcium carbonate aluminate crystal compounds, cover the vaterite surface and bind with the cement matrix, refining the pore structure and significantly improving the compressive strength of mortar.

Key words: vaterite; silica-aluminate cementitious system; calcined kaolin tailing; compressive strength; microstructure

在水泥和混凝土中使用粉煤灰、粒化高炉矿渣系中的铝相含量^[1],提高体系的连通性和聚合度^[2]。和煅烧黏土等富铝辅助胶凝材料,可以增加胶凝体系以方解石晶型碳酸钙为主要成分的石灰石粉填充在

收稿日期:2024-05-19;修订日期:2024-07-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52293431);2023年江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金项目(BE2023851);“十四五”国家重点研发计划项目(2023YFE0205400)

第一作者:蒋金洋(1974—),男,山东诸城人,东南大学教授,博士生导师,博士.E-mail:jiangjinyang16@163.com

通讯作者:王凤娟(1992—),女,安徽宣城人,东南大学研究员,博士生导师,博士.E-mail:fjwang1118@163.com

原材料孔隙中,与活性掺合料形成良好级配,能够提升混凝土的工作性能^[3]。此外,石灰石粉还具有活性效应^[4],与硅铝相组分反应生成碳铝酸盐等水化产物,能够进一步填充孔隙,提升胶凝材料的力学性能与耐久性能^[5]。因此将以偏高岭土为代表的活性铝相与碳酸钙相耦合,达到高水平水泥熟料替代率,所形成的硅铝酸盐胶凝体系是一种具有巨大潜力的新型低碳胶凝体系。其中,石灰石粉-煅烧黏土-水泥复合胶凝体系(LC³)在近几年备受关注。LC³体系虽然具有许多优势^[6],但也存在早期强度低^[7]和流动性差等缺陷。有研究表明,使用球霏石替代石灰石粉能够缓解这些问题。球霏石是一种亚稳态球霏石晶型碳酸钙,与石灰石粉相比,其在水泥体系中具有更高的反应活性^[8]。此外,具有球形外观的球霏石颗粒还可改善浆体的流动性。然而,目前采用球霏石替代石灰石粉,对硅铝酸盐胶凝体系的水化反应与微结构演变的研究^[9]尚缺乏系统性。

鉴于此,本文针对球霏石在硅铝酸盐胶凝体系的潜在性能开展了系统试验研究。

1 试验

1.1 原材料

水泥为P·O 52.5普通硅酸盐水泥(C),安徽海螺水泥股份有限公司产;煅烧高岭土尾矿(CKT),倍墨实业有限公司产;石膏,纯度97.0%(质量分数,文中涉及的纯度、组成等均为质量分数),上海阿拉丁生物科技有限公司产;石灰石粉(L),纯度99.0%,倍墨实业有限公司产;球霏石(V)采用二氧化碳鼓泡法合成^[10]。值得一提的是,由于球霏石粒径远小于石灰石粉颗粒,试验原材料中还增加与球霏石粒径分布相似的方解石晶型碳酸钙——纳米碳酸钙(N,纯度98.5%,倍墨实业有限公司产),以消除因原材料粒径减小带来的影响。水泥与煅烧高岭土尾矿的化学组成见表1。

表1 水泥和煅烧高岭土尾矿的化学组成

Table 1 Chemical compositions (by mass) of cement and calcined kaolin tailings

Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	IL
C	56.77	20.86	5.90	3.61	3.50	0	2.43	0	0	1.18
CKT	0.89	53.58	34.33	2.37	2.54	3.88	0.11	0.21	0.29	1.14

Unit: %

图1为石灰石粉、纳米碳酸钙、球霏石和煅烧高岭土尾矿的扫描电镜(SEM)照片。由图1可见:石灰石粉颗粒多为致密的四方体粒状晶体,表面有层层

叠叠的阶梯褶皱纹理;纳米碳酸钙为不规则的晶簇状颗粒,在尺度上远比石灰石粉颗粒小;球霏石为球状颗粒;煅烧高岭土尾矿呈片层状结构。

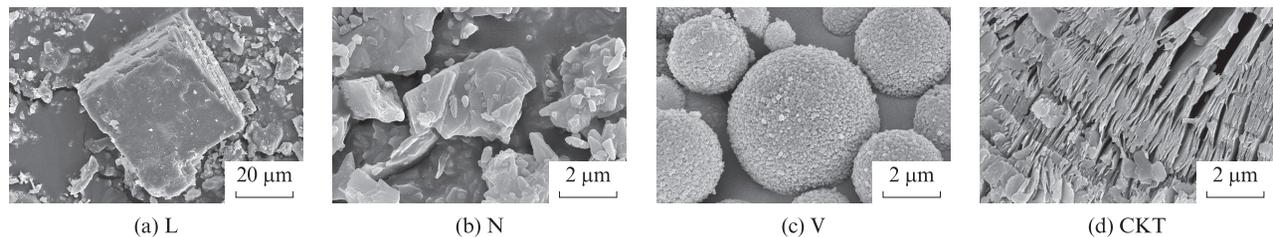


图1 原材料的SEM照片

Fig. 1 SEM images of raw materials

1.2 配合比设计

参考LC³体系,设计原材料质量比 m (普通硅酸盐水泥): m (煅烧高岭土尾矿): m (碳酸钙): m (石膏)为52.5:30.0:15.0:2.5。试验用碳酸钙分别采用球霏石、纳米碳酸钙和石灰石粉,以研究碳酸钙粒径和晶型对硅铝酸盐胶凝体系的影响。为区分这3种配比,按照碳酸钙种类,将制备的碳酸钙-煅烧高岭土尾矿-水泥复合胶凝体系分别标记为VCTC、NCTC和LCTC。

参考GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》,制备尺寸为40 mm×40 mm×160 mm

的立方体试件,试件浇筑24 h后脱模并置于标准环境((20±2)℃,相对湿度为95%)中养护至3、7、28 d。一部分试件用于抗压强度测试;另一部分在不同区域选取合适的颗粒样品,先将其置于无水乙醇中浸泡7 d终止水化,再置于60℃的真空干燥箱中干燥48 h,保存在干燥皿中,用于微观性能分析。

1.3 测试方法

采用TAM AIR水化量热仪测试新拌浆体的放热/吸热曲线。需要说明的是,对于不同养护龄期的净浆试样,其水化方式与砂浆试件相同。

将干燥后的试样进行研磨和筛分后,采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和 STA 449F5 型同步热分析仪测量胶凝体系的水化程度和矿物组成;采用 Y. CT PRECISIONS 型 X 射线计算机断层成像 (X-CT) 研究各龄期砂浆试样的孔隙结构;采用 FEI 3D 型 SEM 对净浆试样进行微观形貌表征。

2 结果与讨论

2.1 抗压强度

图 2 展示了 LCTC、NCTC 和 VCTC 的抗压强度。由图 2 可见,相比 LCTC, NCTC 的 3、7、28 d 抗压强度分别提高 8.9%、9.0% 和 14.9%, VCTC 的 3、7、28 d 抗压强度提高 12.4%、15.2% 和 20.9%。研究表明^[11], LC^3 的 3 d 抗压强度为纯水泥体系的 40%~60%, LCTC 的早期强度较低, 纳米碳酸钙或球霰石的掺入可明显改善该缺陷。原因主要是: 纳米碳酸钙的粒径明显小于石灰石粉 (图 1), 比表面积更大, 从而与水泥、煨

烧高岭土尾矿及水的接触面积更大, 反应程度更高; 球霰石较方解石有更高的溶解度^[12]。

2.2 水化放热

图 3 为 LCTC、NCTC 和 VCTC 新拌浆体的水化放热曲线。

由图 3(a) 可见: (1) 相较 LCTC, NCTC 和 VCTC 的主要放热峰均向左偏移且更细、更高, 其中 VCTC 的变化更为显著。这表明, 球霰石或纳米碳酸钙的掺入加快了水泥熟料的水化, 且球霰石的作用效果比纳米碳酸钙更好。(2) 在水泥水化早期 (24 h 前), NCTC 和 VCTC 只出现了 1 个硅酸三钙 (C_3S) 放热峰^[13], 且球霰石对加速期热流曲线斜率的增强作用比纳米碳酸钙更加显著^[14]。(3) 对于 VCTC, 水泥水化至 24~48 h 时有 1 个较宽的放热峰。该时间段, 一方面是体系发生反应形成了钙矾石 (AFt), 另一方面可能出现了单碳型水化铝酸钙 (Mc)/半碳型水化铝酸钙 (Hc) 的放热峰; 在 LCTC 和 NCTC 体系中, 该放热峰并不明显。上述结果表明, 球霰石和纳米碳酸钙作为硅铝酸盐胶凝体系中的碳酸钙相, 为水泥水化提供了更多成核位点^[15], 且 VCTC 的诱导期较其他 2 组有所缩短。

由图 3(b) 可见, 3 组硅铝酸盐胶凝体系新拌浆体在 168 h 内的水化放热量由小到大依次为 LCTC (212.59 J/g) < NCTC (221.28 J/g) < VCTC (267.82 J/g), VCTC 在 168 h 内的放热量较 NCTC 提高 21.04%, 较 LCTC 提高 25.98%。由此进一步表明, 球霰石和纳米碳酸钙促进了硅铝酸盐凝胶体系的水化反应, 且球霰石的作用效果更加显著。

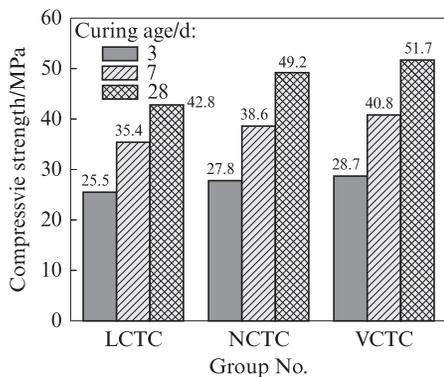
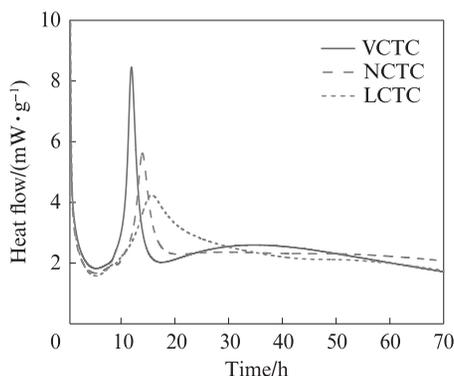
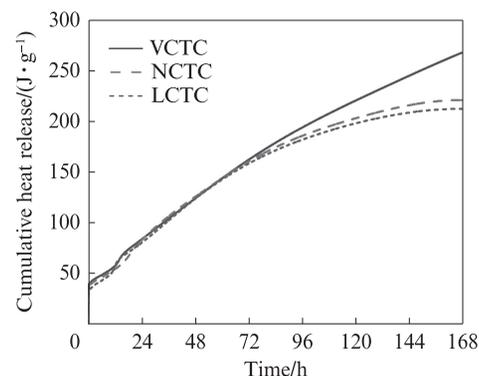


图 2 LCTC、NCTC 和 VCTC 的抗压强度

Fig. 2 Compressive strength of LCTC, NCTC and VCTC



(a) Heat flow



(b) Cumulative heat release

图 3 LCTC、NCTC 和 VCTC 新拌浆体的水化热曲线

Fig. 3 Heat of hydration curves of fresh slurry of LCTC, NCTC and VCTC

2.3 水化产物

2.3.1 水化产物种类

图 4 展示了养护龄期为 3、7、28 d 时 LCTC、

NCTC 与 VCTC 水化产物的 XRD 图谱。由图 4 可见: (1) LCTC、NCTC、VCTC 的结晶水化产物主要为钙矾石 (AFt)、氢氧化钙 (CH)、单硫型水化硫铝酸

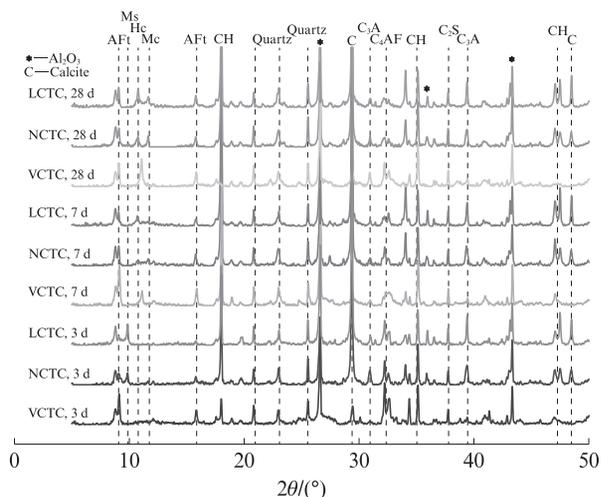


图4 养护龄期为3、7、28 d时LCTC、NCTC和VCTC水化产物的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of hydration products of LCTC, NCTC and VCTC curing for 3, 7, 28 d

钙(Ms)、Hc和Mc等^[16]. (2)对于LCTC和NCTC, 3 d龄期时可观察到Ms,其他龄期未发现;而对于VCTC,在3、7、28 d龄期均未发现Ms,表明VCTC中的球霏石主要促进了Mc和Hc的形成^[17]. (4)在3、7、28 d龄期,VCTC中AFt的特征峰明显强于另外2

组,即VCTC中生成了更多的AFt,表明球霏石促进了铝相反应^[18].

2.3.2 水化产物微观形貌

图5展示了养护龄期为3 d时LCTC、NCTC和VCTC水化产物的微观形貌.由图5可见:(1)VCTC的硬化浆体在3 d龄期时便有水化产物包裹在球霏石微球表面,而LCTC和NCTC的硬化浆体在3 d龄期时只有少部分方解石表面被水化产物包裹.(2)在VCTC中,3 d龄期时形成的水化硅(铝)酸钙凝胶(C-(A)-S-H)、Mc/Hc和AFt相等水化产物以球霏石微球为核心,包裹在球霏石表面;后期水化产物相互连接形成网状结构,与水泥基体胶结在一起,各水化产物连接面积较大,呈均匀凝胶态分布,细化了基体的孔隙结构.(3)对于LCTC和NCTC,由于方解石晶型碳酸钙颗粒较为致密,在方解石混合体系中仅观察到少量水化产物包裹在方解石表面,水化产物和方解石表面有清晰的界面分界线,即水化产物和方解石的连接并不紧密.存在这一差异的原因是,球霏石颗粒表面形成了AFt相、Mc/Hc和C-(A)-S-H,因而VCTC的填充密度比LCTC和NCTC更高.

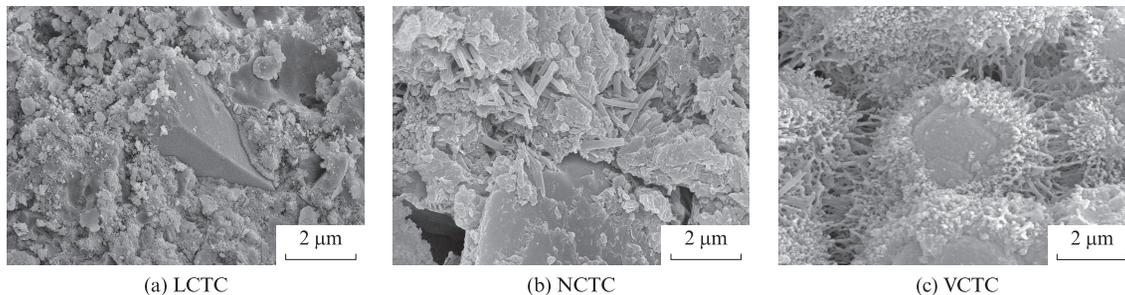


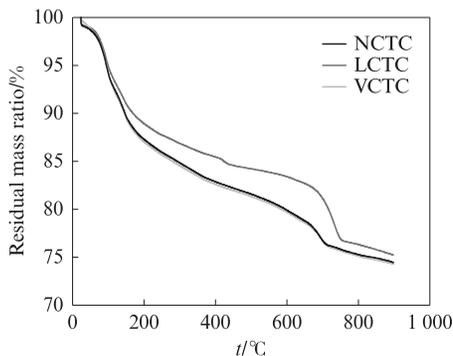
图5 养护龄期为3 d时LCTC、NCTC和VCTC水化产物的微观形貌

Fig. 5 Microscopic morphologies of hydration products of LCTC, NCTC and VCTC curing for 3 d

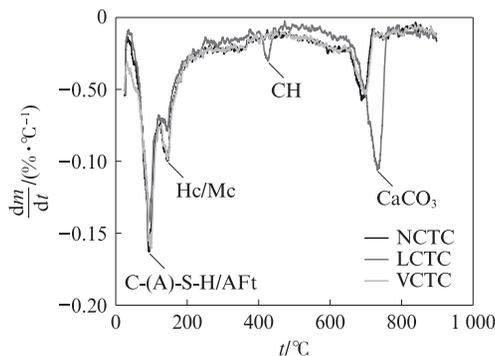
2.3.3 水化产物同步热分析

图6展示了养护龄期为28 d时LCTC、NCTC和

VCTC的热重/微商热重分析(TG/DTG)曲线.由图6可见:(1)在420 °C左右3组硅铝酸盐凝胶体系中的氢



(a) TG curves



(b) DTG curves

图6 养护龄期为28 d时LCTC、NCTC和VCTC的TG/DTG曲线

Fig. 6 TG/DTG curves of LCTC, NCTC and VCTC curing for 28 d

氧化钙(CH)热分解峰面积均较小,表明煅烧高岭土尾矿中的偏高岭土发生了火山灰反应,消耗了体系中生成的CH,且球霰石或纳米碳酸钙的掺入也促进了CH的消耗.(2)在123℃左右存在热分解峰,该峰可归因于Hc和Mc的形成^[19],与XRD的分析结果一致.

研究显示,净浆中结合水的含量是通过40~450℃下的质量损失量化的^[20].因此采用正切法^[21]可以计算350~450℃之间脱水峰的面积,从而量化CH的含量;也可计算590~730℃之间脱碳峰的面积,来量化碳酸钙的含量,结果见表2.由表2可见:3组硅铝酸盐胶凝体系中结合水的含量由小到大依次为LCTC<NCTC<VCTC;NCTC和VCTC中形成的Hc和Mc含量明显高于LCTC,而两者中碳酸钙的含量明显低于LCTC,说明NCTC和VCTC中更多的碳酸钙参加了与富铝相的反应.这些差异表明,石灰石粉、纳米碳酸钙和球霰石虽然均能促进水泥水化和碳酸钙的反应,但纳米碳酸钙促进各反应的效果优于石灰石粉,球霰石比2种方解石晶型的碳酸钙(石灰石粉和纳米碳酸钙)更加有效.

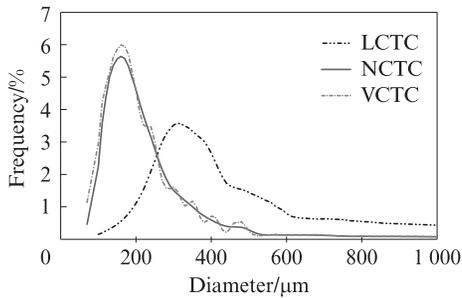
表2 LCTC、NCTC和VCTC中结合水CH和CaCO₃的含量
Table 2 Contents (by mass) of bound water, CH and CaCO₃ in LCTC, NCTC and VCTC

Group No.	Bound water	CH	CaCO ₃
LCTC	14.48	2.07	14.77
NCTC	16.73	1.52	10.41
VCTC	17.25	1.42	9.79

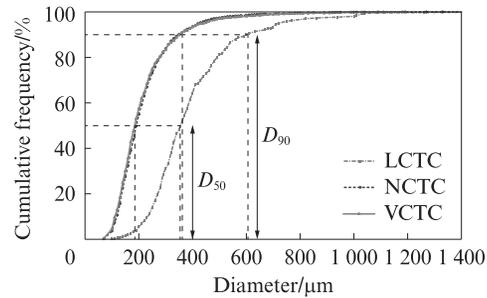
Unit: %

2.4 微观孔隙结构

利用VG studio MAX22软件对工业CT切片进行孔隙结构分析.图7为LCTC、NCTC和VCTC的孔隙分布.由图7可见,相较LCTC, NCTC和VCTC显著增加了孔径在0~100 μm的介观孔和中孔占比,减少了大于100 μm的大孔占比.这表明,球霰石和纳米碳酸钙均具有使硅铝酸盐胶凝体系孔径均匀化的明显效果,且使得小于100 μm的孔隙占比仍保持在较高水平.此外,硅铝酸盐胶凝体系的力学性能与孔隙率的相关性较强——孔隙率越低,力学性能越高.这一点在2.1中得到印证.



(a) Pore size distribution



(b) Cumulative pore size distribution

图7 LCTC、NCTC和VCTC的孔隙分布

Fig. 7 Pore distributions of LCTC, NCTC and VCTC

表3为LCTC、NCTC和VCTC的孔结构参数计算结果.

表3 LCTC、NCTC和VCTC的孔结构参数计算结果
Table 3 Calculation results of pore structure parameters of LCTC, NCTC and VCTC

Group No.	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	Porosity (by volume) / %	Most portable pore size / μm
LCTC	360	600	9.1	416
NCTC	190	360	5.3	230
VCTC	180	350	3.2	211

Note: D_{50} and D_{90} represent the values corresponding to the cumulative distribution percentages of 50% and 90% in the particle size distribution, respectively.

由表3可知:与LCTC相比,VCTC和NCTC的 D_{50} 、 D_{90} 和最可几孔径均显著下降;球霰石对 D_{50} 、 D_{90}

和最可几孔径的影响较纳米碳酸钙更为显著,这进一步说明球霰石的掺入可以有效减小孔体积.原因可能是,石灰石粉的粗糙表面导致工作性降低,进而使体系中的宏观大孔含量升高,而纳米碳酸钙和球霰石的粒径集中且粒径较小,且球霰石的光滑表面也可以改善硅铝酸盐胶凝体系浆体的工作性能,导致中小孔占比增加.综上所述,VCTC与NCTC中的颗粒堆积密实度较高,孔隙率较低,且球霰石对体系孔隙率的影响更为显著.

3 结论

(1)球霰石-煅烧高岭土尾矿-水泥复合胶凝体系(VCTC)和纳米碳酸钙-煅烧高岭土尾矿-水泥复合胶凝体系(NCTC)的各龄期抗压强度较石灰石粉-煅烧高岭土尾矿-水泥复合胶凝体系(LCTC)均

有提升,且球霰石对硅铝酸盐胶凝体系的早期强度改善效果更佳。

(2)相较纳米碳酸钙和石灰石粉,球霰石可明显增大体系水化加速期水化热曲线的斜率,并诱导硅酸三钙(C_3S)水化加速,且VCTC中168 h放热量较NCTC提高21.04%,较LCTC提高25.98%。

(3)LCTC中,由于铝相活性较低,主要形成单碳型水化铝酸钙(Mc);虽然VCTC中在养护7,28 d时主要的碳铝酸盐相也是Mc,但其含量远高于LCTC;NCTC中碳铝酸盐的主要形式是Mc和半碳型水化铝酸钙(Hc)。这表明,NCTC和VCTC中更多的碳酸钙参与了与富铝相的反应。

(4)球霰石活性高,其水化产物填充于体系内部结构中,细化了孔隙结构;在LCTC与NCTC中未观察到此填充机制,仅有少量水化产物包覆在方解石表面,且界面过渡区较为薄弱。

(5)相较LCTC,NCTC和VCTC中的颗粒堆积密度较高,孔隙率较低,最可几孔径更小,且球霰石晶型碳酸钙对体系孔隙率的影响更为明显。纳米碳酸钙和球霰石均具有使孔径均匀化的明显效果,使体系中孔径小于100 μm 的孔隙占比仍保持在较高水平。

参考文献:

- [1] HANEIN T, THIENEL K C, ZUNINO F, et al. Clay calcination technology: State-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL [J]. *Materials and Structures*, 2022, 55:3.
- [2] LIU X Y, CHEN Q, SONG F C, et al. Research on limestone calcined clay cement-based ultra-high performance concrete with high cement substitution: Mixture design and engineering properties[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 409: 133913.
- [3] SKOCEK J, ZAJAC M, BEN HAHM M. Carbon capture and utilization by mineralization of cement pastes derived from recycled concrete [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1):5614.
- [4] SONG Q F, GUO M Z, WANG L, et al. Use of steel slag as sustainable construction materials: A review of accelerated carbonation treatment [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 173:105740.
- [5] AVET F, SCRIVENER K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of limestone calcined clay cement (LC^3) [J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 107:124-135.
- [6] KRISHNAN S, EMMANUEL A C, SHAH V, et al. Industrial production of limestone calcined clay cement (LC^3): Experience and insights [J]. *Green Materials*, 2019, 7:15-27.
- [7] HAY R, LI L, CELIK K. Shrinkage, hydration, and strength development of limestone calcined clay cement (LC^3) with different sulfation levels [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 127:104403.
- [8] HARGIS C W, TELESKA A, MONTEIRO P J M. Calcium sulfoaluminate (Ye'elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite [J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 65:15-20.
- [9] 刘家文. 碳酸钙-铝酸盐矿物复合体系的水化行为与胶凝性能研究[D]. 重庆:重庆大学,2020.
LIU Jiawen. Study on hydration behavior and gelling properties of calcium carbonate-aluminate mineral composite system [D]. Chongqing :Chongqing University,2020. (in Chinese)
- [10] 蒋金洋, 余培培, 眭世玉, 等. 一种硅酸盐胶凝材料及其制备方法:117585957A [P].2024-02-23.
JIANG Jinyang, YU Peipei, SUI Shiyu, et al. A silicate cementitious material and its preparation method:117585957A [P]. 2024-02-23. (in Chinese)
- [11] KONTREC J, TOMASIC N, MLINARIĆ N M, et al. Effect of pH and type of stirring on the spontaneous precipitation of $CaCO_3$ at identical initial supersaturation, ionic strength and $a(Ca^{2+})/a(CO_3^{2-})$ ratio [J]. *Crystals*, 2021, 11(9):1075.
- [12] OGINO T, SUZUKI T, SAWADA K. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(10):2757-2767.
- [13] 管学茂, 魏红珊, 马小娥, 等. C_3S_2 矿物的加速碳化硬化过程 [J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(6):900-905.
GUAN Xuemao, WEI Hongshan, MA Xiaoe, et al. Rapid hardening process of C_3S_2 minerals by accelerated carbonation[J]. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(6):900-905. (in Chinese)
- [14] MAIER M, SCHERB S, NEISSER-DEITERS A, et al. Hydration of cubic tricalcium aluminate in the presence of calcined clays [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(7):3619-3631.
- [15] MAIER M, SPOSITO R, BEUNTNER N, et al. Particle characteristics of calcined clays and limestone and their impact on early hydration and sulfate demand of blended cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 154:106736.
- [16] ZAJAC M, ROSSBERG A, LE SAOUT G, et al. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 46:99-108.
- [17] HANCL, HUYP, WANG K, et al. Preparation and in-situ surface modification of $CaCO_3$ nanoparticles with calcium stearate in a microreaction system [J]. *Powder Technology*, 2019, 356:414-422.
- [18] SCRIVENER K L, JUILLAND P, MONTEIRO P J M. Advances in understanding hydration of Portland cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 78:38-56.
- [19] DIXIT A, DU H J, DANG J T, et al. Quaternary blended limestone-calcined clay cement concrete incorporating fly ash [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 123:104174.
- [20] DE WEERDT K, BEN HAHM M, LE SAOUT G, et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(3):279-291.
- [21] 裘鹏程, 景镇子, 刘子系, 等. 碳酸钙基建筑材料的水热法制备及硬化机理研究[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(2):241-246,313.
QIU Pengcheng, JING Zhenzi, LIU Zixi, et al. Wet preparation and hardening mechanism of calcium carbonate based building materials [J]. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(2) : 241-246,313. (in Chinese)