



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Civil Engineering Material—Review

碱激发矿渣混凝土的水化特性及微观结构研究进展

傅强^{a,b}, 卜梦鑫^{a,*}, 张兆瑞^a, 许文瑞^a, 元强^c, 牛荻涛^{a,b}

^a School of Civil Engineering, Xi'an university of Architecture and Technology, Xi'an 710055, PR China

^b State Key Laboratory of Green Building in Western China, Xi'an university of Architecture and Technology, Xi'an 710055, PR China

^c School of Civil Engineering, Central South University, Changsha, 410075, PR China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 January 2021

Revised 31 May 2021

Accepted 28 July 2021

Available online 10 December 2021

关键词

碱激发矿渣混凝土

水化特性

孔结构

界面过渡区

微观结构

摘要

碱激发矿渣混凝土(alkali-activated slag concrete, AASC)是一种新型的绿色建材,与普通硅酸盐混凝土相比,制备AASC所产生的CO₂仅为普通硅酸盐混凝土(ordinary Portland cement concrete, OPCC)的1/5;另外,AASC促进了矿渣等废弃物的再利用,节约了资源,扩大了矿渣的使用范围。本文根据AASC的相关研究,分析总结了AASC的水化特性以及界面过渡区、孔结构等微观结构的研究进展。讨论了矿渣成分、碱激发剂种类及其用量、养护条件对AASC的水化特性和微观结构的影响。目前关于AASC微观结构的研究成果相对较少,相关结论还未完全统一,而且,AASC的发展还存在很多制约因素(如矿渣原料成分复杂、收缩变形较大、流动性差等),因此,还需要进一步的深入研究。

©2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

目前,普通硅酸盐水泥混凝土(ordinary Portland cement concrete, OPCC)是用途最广、用量最大的建筑材料。作为OPCC的原材料,随着基础设施建设规模的不断扩大,普通硅酸盐水泥的需求量也逐年增长。然而,普通硅酸盐水泥的生产会耗费巨大的资源并释放大量的CO₂。据统计,每生产一吨水泥,会释放约一吨的CO₂。全球水泥行业每年排放约13.5亿吨的CO₂,占总人为排放量的7% [1–6]。因此,寻找一种绿色环保的水泥替代品,以减少水泥生产对环境的污染,是建筑行业迫在眉睫的问题。

近年来,以胶凝材料为主的碱激发材料(alkali-acti-

vated materials, AAM)的研究一直是学术界的热点课题。由于AAM的制造产生较少的温室气体(特别是CO₂),因此可产生较高的环境效益。另外,AAM的原材料或者前驱体通常为工业副产品或者工业废料,不仅价格低廉,而且也有利于废物的再利用。相关的研究表明,一些工业固体废物在碱活化下会变得非常活跃[7–10],这为强度的发展提供了条件;并且,AAM的力学性能、耐高温、耐腐蚀性能优于普通硅酸盐水泥基材料[11–15]。因此,AAM自诞生之日起就引起了广泛关注,是目前最具有应用前景的水泥基材料替代品。

矿渣是碱激发矿渣混凝土(alkali-activated slag concrete, AASC)的主要原料,是一种活性矿物材料,具有

* Corresponding author.

E-mail address: bumengxinsdjin@163.com (M. Bu).

潜在水硬性。全球的矿渣产量为每年3.2亿吨[16]，然而只有一部分的矿渣用于水泥以及混凝土的生产，且取得了很好的效果，因此，矿渣是混凝土工业生产实现绿色节能低碳环保的首选材料。相对于其他类型的碱激发混凝土的前驱体（如粉煤灰、偏高岭土、硅灰等），矿渣是一种钙含量比较高的材料，在碱激发剂的作用下，加速了早期水化产物的形成；并且，二氧化硅和氧化铝前体的缩合反应可以使矿渣达到较高的强度[17–18]。另外，矿渣中MgO的含量也相对较高，在碱激发剂的作用下有助于水滑石 $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3]$ 的形成，这对矿渣早期强度的发展起到了相当重要的作用。因此，与其他碱激发混凝土相比，AASC除具有良好的力学性能、耐高温、耐化学腐蚀等性能外，还具有凝结速度快、早期强度高优点，从而可以将脱膜时间提前，提高预制构件生产速度，加快工程进度，降低工程成本[19–22]。此外，AASC的水化热较低，可以广泛应用于大体积混凝土工程；并且矿渣微粉的颗粒与水泥颗粒相比更细，矿渣微粉可以更好地填充在水化产物的孔隙中，使AASC具有更加密实的内部结构。

AASC是一种具有非晶态到半晶态三维硅铝酸盐结构的类陶瓷材料。富含硅铝的原材料经混合碱溶液激发后，溶解的 AlO_4 四面体和 SiO_4 四面体通过共享氧原子结合形成单体，单体相互作用形成低聚物，然后低聚物聚合形成三维网络结构的硅铝酸盐，如图1[23]所示。AASC的微观

结构对其宏观性能，如力学性能、尺寸稳定性、耐久性等都有重要影响。研究AASC的微观结构可以了解其宏观性能的形成机理，从而可通过适当改变AASC的微观结构对其宏观性能进行调控。鉴于此，本文总结了近些年关于AASC的水化特性及微观结构的研究成果，以期为进一步调控AASC的宏观性能提供理论依据。

2. 碱激发矿渣混凝土的基本组分及制备工艺

2.1. 基本组分

AASC的原材料包括：矿渣、细骨料、粗骨料、水、碱激发剂、外加剂。其中，最常见的矿渣为粒化高炉矿渣（ground granulated blast furnace slag, GGBFS）。除此之外，有色金属矿渣、炼钢废渣以及炼铁废渣等都可以作为AASC的原材料。GGBFS是炼铁时产生的废渣，经水淬急冷后研磨而成，是黑色冶金工业的主要固体废弃物，具有特殊的硅酸盐结构[24–25]。GGBFS的化学成分随炼铁方法和铁矿石种类的改变而改变，可以用CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO四元相图来表示[11]；细骨料和粗骨料大多数为砂和石，但近几年也有研究者采用钢渣砂和电弧炉矿渣（EAF渣）作为细骨料和粗骨料，以制备高性能的AASC材料[26]。Glukhovskiy等[27]根据化学成分将碱激发剂分成六类，分别为①苛性碱：MOH；②非硅酸盐的弱酸盐：

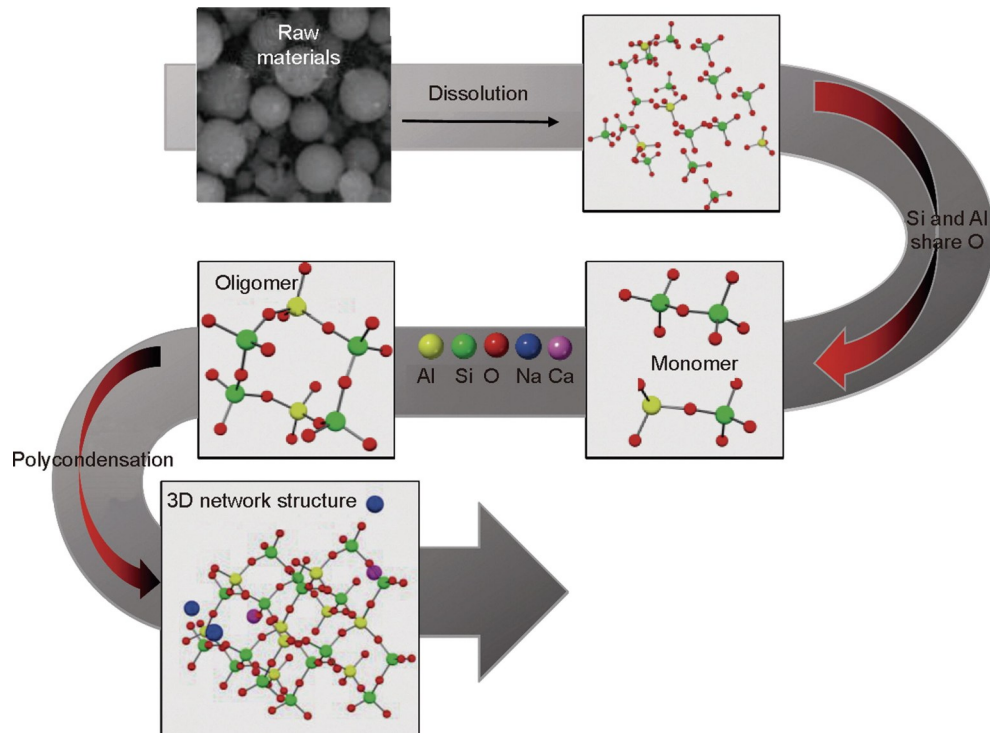


图1. AASC的地质聚合过程[23]。

M_2CO_3 、 M_2SO_3 等；③硅酸盐： $M_2O \cdot nSiO_2$ ；④铝酸盐： $M_2O \cdot nAl_2O_3$ ；⑤铝硅酸盐： $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2\sim6)SiO_2$ ；⑥非硅酸盐的强酸盐： M_2SO_4 。然而，由于NaOH、 Na_2CO_3 、 Na_2SiO_3 和 Na_2SO_4 较易获得，因此大多数的研究以此作为碱激发剂，也有部分研究将NaOH和 Na_2SiO_3 按照一定的比例混合作为碱激发剂从而得到更好的激发效果。然而，近几年，考虑有些碱激发剂在生产过程中会引起高碳排放，如NaOH和 Na_2SiO_3 ，因此，可以使用一些绿色碱激发剂如碳酸钠、硫酸钠、拜耳液、铝酸钠、石灰、稻壳灰等[28–35]。

2.2. 制备工艺

AASC的制备与普通硅酸盐混凝土的制备较相似，最主要的区别在于：①是否有碱激发剂的加入；②碱激发剂加入的方式和时间。大多数的研究均使用液体碱激发剂作为催化剂，且均在拌制过程中加入。Jin等[36]研究了碱激发剂掺入方式对水化的影响，研究表明碱激发剂与水的混合方式分为预混合和后混合（预混合是指在倒入量热计之前先将碱激发剂与水在安瓿瓶外部混合；后混合是指分别将碱激发剂与水倒入量热计中，并在测试前在安瓿瓶中混合）。当使用后混合次序时，在矿渣的水化放热曲线中观察到了负热流，然而当用预混合次序时则未观察到此现象，该现象的出现可归因于硅酸盐物质的重组。

除了可使用液体碱激发剂外，固体碱激发剂也是一种选择。shi等[11]的研究结果表明，固体的碱激发剂可分三种方式加入：①先将固体碱激发剂在水中溶解，然后将磨细的矿渣与碱激发剂溶液拌和；②与矿渣共同粉磨；③分别磨细碱激发剂和矿渣，在与水搅拌前将两者混合在一起。由于碱激发剂和矿渣能够均匀地混合在一起，同时矿渣中一些表面活性点还能吸附一些碱激发剂，从而增强矿渣活性，因此，第①种加入方式使用最广泛。但有些碱激发剂可能会在研磨和储存过程中水解，在这种情况下，使用第②种加入方式是比较适合的。

对于AASC的制备，更多的取决于养护条件。与普通硅酸盐混凝土的养护制度相似，AASC的养护制度一般也包括养护时间、养护温度、湿度、蒸汽压力等。与普通硅酸盐混凝土相似，碱激发矿渣混凝土的水化程度、密度、强度均随着养护时间的增长而增长，且前期增长较快[37]。AASC的养护温度对其水化产物的生成及形貌的影响较大，适当提高养护温度，能够在较短的养护时间内完成对胶凝材料水硬性的激发；不采用任何碱激发剂，仅采用热激发，矿渣微粉也能在一定的周期内形成相应的强度，并且水化产物的形貌发展良好[38]。由此可见，养护

温度对AASC水化产物以及强度的发展至关重要。对于养护湿度，Collins等[39]分别将AASC在水中浸泡、密封、暴露于空气中进行养护，发现在水中养护的混凝土不仅具有较高的早期强度，而且在365 d时，强度仍在继续增长；然而当在密封条件下养护时，强度不仅偏低，而且在90 d时就停止了增长，其主要原因为试件内部的矿渣缺乏水化所需要的水分。因此，湿度也是影响AASC的水化及强度发展的重要因素。在蒸压养护条件下，AASC的强度发展较快，具有比较稳定的水化产物结构，且耐高温性能较强。

3. 碱激发矿渣混凝土的水化特性

3.1. 水化过程

AASC的水化过程可分为五个阶段：诱导前期、诱导期、加速期、减速期、稳定期（图2），与普通硅酸盐混凝土的水化过程相同。但矿渣被视为低水化热材料，因此，与普通硅酸盐水泥相比其水化热较低[27,40]。AASC的水化过程可归纳为：①玻璃体颗粒的溶解；②初始固相的成核和生长；③新相在界面处的机械结合和相互作用；④固化初期反应产物的扩散和化学平衡[41–43]。大量研究表明[30,44–51]，矿渣的成分、碱激发剂的种类及掺量、养护条件均对AASC的水化过程具有较大影响。

3.1.1. 矿渣成分对水化过程的影响

矿渣成分能够直接影响矿渣的水化过程、水化产物等各方面的变化。尽管不同矿渣的化学组分相差无几，但矿渣的化学组分含量却有较大差异。shi等[11]的研究发现，不同国家的矿渣中 SiO_2 和CaO的含量相似，而 Al_2O_3 、MgO和 TiO_2 等组分含量的变化很大。矿渣成分会影响矿渣的活性，进而影响矿渣的水化过程。相关研究表明， $m_{CaO+MgO}/m_{SiO_2+Al_2O_3}$ 可作为矿渣反应性能的有效指标， m_{CaO}/m_{SiO_2} 比值在0.5~2.0之间和 $m_{Al_2O_3}/m_{SiO_2}$ 比值在0.1~0.6之间的玻璃矿渣被认为是最合适的AAM前体[36,52]。

矿渣中较高含量的 Al_2O_3 会降低 SiO_2 及其他成分的溶解速率，从而导致早期的水化热偏低，但第二水化反应峰峰值强度以及出现的时间与碱激发剂也有一定的关系。Haha等[51]研究了不同 Al_2O_3 含量（分别为7%、14.1%、16.7%）的矿渣对矿渣水化过程的影响，如图3所示。无论是用 Na_2SiO_3 还是NaOH作为碱激发剂时， Al_2O_3 含量较高的矿渣均会导致矿渣累积水化热偏低。此外，用 Na_2SiO_3 作为碱激发剂时第二水化反应峰延迟，而用NaOH作为碱激发剂时则相反。Tänzer等[24]分别用

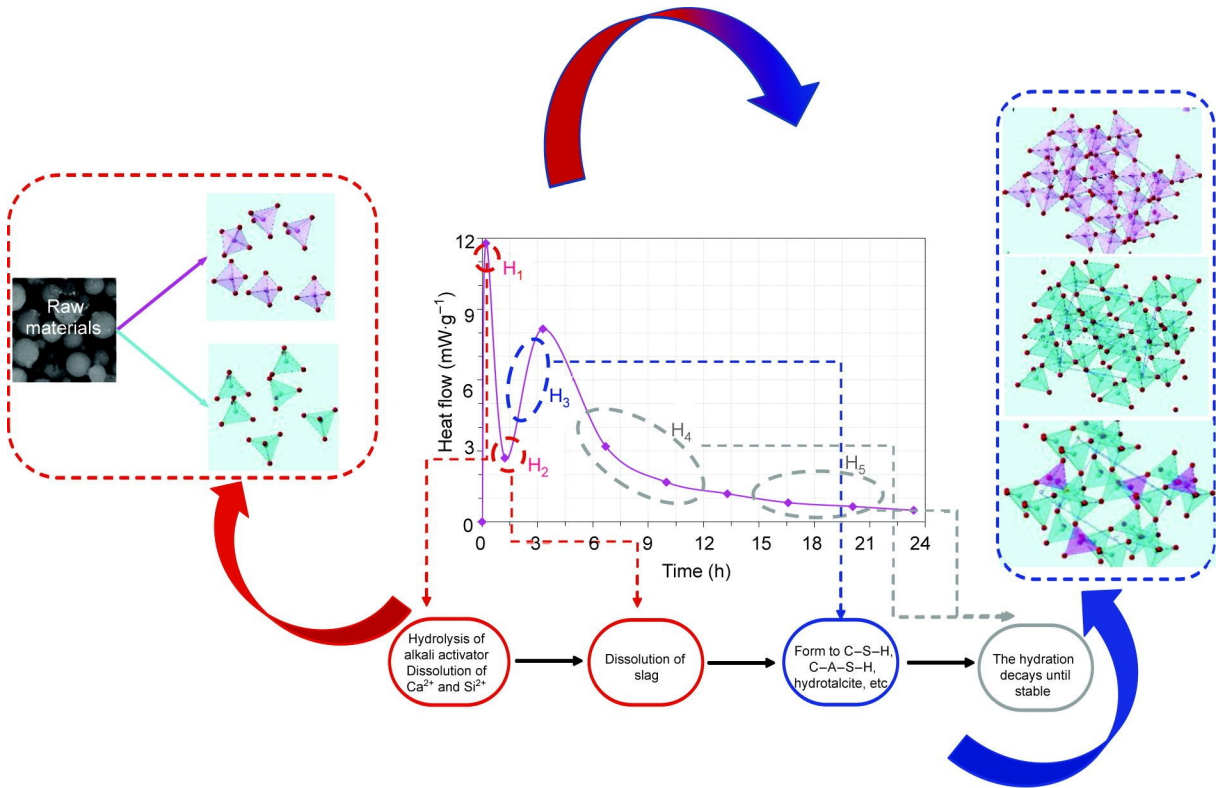


图2. 矿渣的水化过程。H₁为诱导期；H₂为诱导期；H₃为加速期；H₄为减速期；H₅为稳定期。

NaOH和K₂SiO₃作为碱激发剂，研究了不同Al₂O₃含量的矿渣对水化过程的影响，发现高Al₂O₃含量的矿渣也会导致矿渣累积水化热偏低。Gruskovnjak等[53]研究了矿渣中Al₂O₃含量为7.7%和11.5%时矿渣的水化过程，发现Al₂O₃含量为11.5%的矿渣具有较短的休眠期和强烈的第二水化反应峰。Sakulich等[54]研究发现，矿渣中少量的Al₂O₃可以加速水化进程，但15%或更高Al₂O₃含量的矿渣则会延缓水化进程，降低水化热。

矿渣中除了Al₂O₃含量对矿渣水化过程有重要影响外，矿渣中MgO、TiO₂含量也会影响矿渣的水化过程，然而相关研究成果相对较少，且未达成一致结论。较高MgO含量的矿渣的碱度较高，当矿渣充分溶解后，累积放热量增大，水化程度提高；然而较高的TiO₂含量会降低矿渣的溶解速率，从而对水化过程产生不利影响。Haha等[55]研究了矿渣中MgO含量（分别为8%、11%、13%）对矿渣水化过程的影响，发现用NaOH作为碱激发剂时，前24 h内，随着MgO含量的增加，矿渣的水化程度降低；而用NaOH作为碱激发剂的其他水化时期或者用Na₂SiO₃作为碱激发剂时，结果相反。而Bernal等[56]的研究指出，低MgO含量的矿渣加速了矿渣的早期水化反应过程，但水化反应的总体程度降低。Kc等[57]研究了矿渣中MgO含量对矿渣水化过程的影响，发现高MgO含量的

矿渣可以缩短矿渣的凝结时间，提高水化反应速率。Tänzer等[24]研究了GGBFS中TiO₂含量（分别为0.5%和1.9%）对GGBFS水化过程的影响，如图4所示。当Na₂SiO₃作为碱激发剂时，高TiO₂含量的GGBFS会导致GGBFS的水化热偏低，且GGBFS的第二水化反应峰发生了延迟，但累积水化热几乎相同；当用NaOH作为碱激发剂时，高TiO₂含量的GGBFS导致GGBFS的累计水化热偏高，这可能归因于GGBFS的细度。Katya等[58]发现，2%的TiO₂对C₃S的水化反应速率具有抑制作用，因此高TiO₂含量矿渣的水化反应速率更慢，累积水化热更低。

矿渣成分对矿渣水化过程的影响可归纳为：当矿渣中Al₂O₃含量较低时，由于矿渣溶解放热会加速水化反应早期阶段的矿渣溶解，或者由于在超硫酸盐矿渣以及硅酸盐水泥-矿渣中钙矾石（AFt）的产生，使得第二水化反应峰峰值强度增加，但过量的Al₂O₃会降低无定型二氧化硅、石英等成分的溶解，延迟水化过程[59–60]。NaOH是一种强碱，因此当用NaOH作为碱激发剂时，在水化反应前期，矿渣分解出来的Mg²⁺可与OH⁻反应产生Mg(OH)₂沉淀，导致类水滑石、水镁石等水化产物的产生过程受限；而随着水化反应的进行，OH⁻被大量消耗，且Mg(OH)₂作为一种弱电解质，存在电离平衡，因此矿渣中Mg²⁺含量增加，促进了类水滑石、水镁石等水化产物的生成，水化

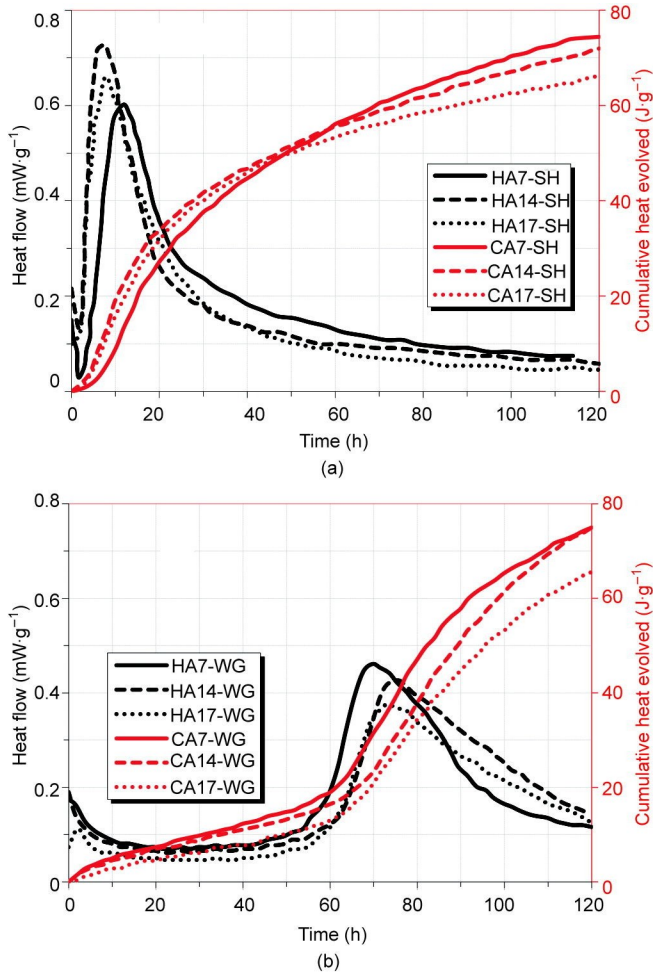


图3. 采用氢氧化钠 (SH) (a) 和水玻璃 (WG) (b) 作为碱活化剂的不同 Al₂O₃ 含量的炉渣的水化过程。H 为热流, C 为累积热放出, A 为 Al₂O₃, 数字为 Al₂O₃ 的含量[51]。

程度提高。当用 NaOH 作为碱激发剂时, 高 MgO 含量的矿渣在水化的前 24 h 左右水化放热较低, 但在 24 h 或之后的累计水化热较高, 而 Na₂SiO₃ 作为一种盐, 可能当碱当量足够大时才能出现此类情况。当 TiO₂ 含量小于 4% 时, Ti 以 6 配位数的形式存在, 但当 TiO₂ 的含量大于 4% 时, Ti 以 4 配位数的形式存在, 因此当 TiO₂ 含量小于 4% 时, Ti 不会对矿渣的活性产生显著的影响[11]。高 TiO₂ 含量的矿渣的活性较低, 矿渣的溶解速率较慢, 因此高 TiO₂ 含量矿渣的累积水化热以及第二水化反应峰峰值强度较低。此外, Ti⁴⁺、Ti³⁺ 可替换玻璃网络中的 Si⁴⁺, 导致玻璃结构更加致密, 但这也影响了碱激发剂 (如 Na₂Si₃、NaOH) 的激发效果。

3.1.2. 碱激发剂对水化过程的影响

碱激发剂的种类及用量都会对矿渣的水化过程产生非常大的影响, 碱激发剂以及碱激发剂的用量均可通过影响初始溶液的 pH 值来影响矿渣的水化过程, 另外碱激发剂

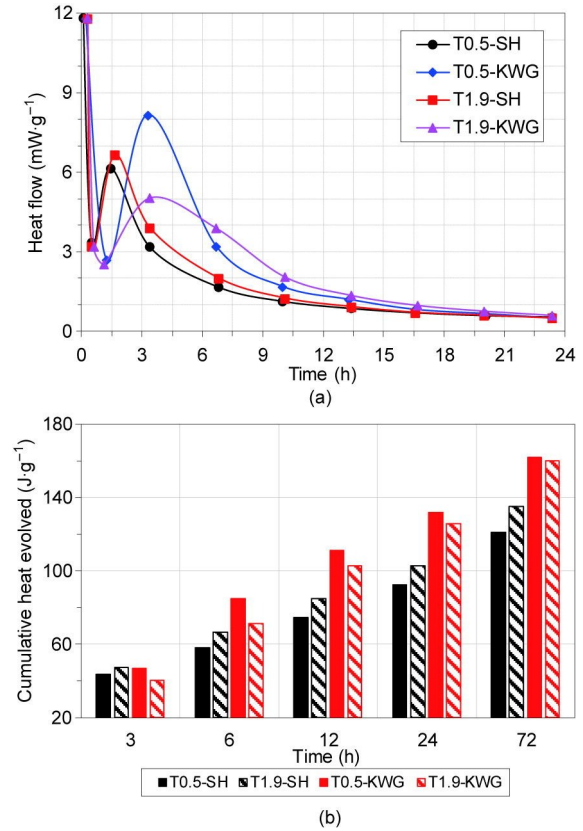


图4. 使用 SH 和硅酸钾 (KWG) 作为碱活化剂, 不同 TiO₂ 含量 (T 数, 质量分数) 的 GGBFS 的热流 (a) 和累积热释放 (b) [24]。

还可以为水化过程提供不同的离子来影响特定水化产物的生成进而影响水化过程。矿渣的水化与普通硅酸盐水泥的水化有很大的区别。尽管对于某些类型的碱激发剂, 矿渣的水化放热曲线与普通硅酸盐水泥有些类似, 但峰值出现的时间以及峰值强度却有较大的差别。

在相同碱当量下, 用 NaOH 作为碱激发剂时溶液的 pH 值更高, 可更快地溶解矿渣, 缩短诱导期, 加速矿渣的早期水化过程。Cao 等[61]采用基于嵌入式压电换能器的超声波监测系统, 分别用 NaOH 和 Na₂SiO₃ 作为碱激发剂研究了碱激发剂对矿渣水化过程的影响, 如图 5 所示。用 NaOH 作为碱激发剂的矿渣的前期水化反应过程比较单一, 其水化放热曲线仅分为三个阶段, 并有一个水化放热峰。这与很多研究[62–64]提出的用 NaOH 作为碱激发剂时矿渣的水化放热曲线存在两个峰值的结论不同。Gijbels 等[64]对比了 NaOH 和 Na₂SiO₃ 对矿渣水化过程的影响, 发现与用 Na₂SiO₃ 作为碱激发剂相比, 用 NaOH 作为碱激发剂时, 矿渣的累积水化热较高。文献[7,41,46,55,65–66]也得到了相同的结论, 这与在相同碱当量下用 NaOH 作为碱激发剂时初始溶液的 pH 值更高有关。

由于 Na₂SO₄ 或 Na₂CO₃ 溶液近乎中性, 矿渣的溶解速

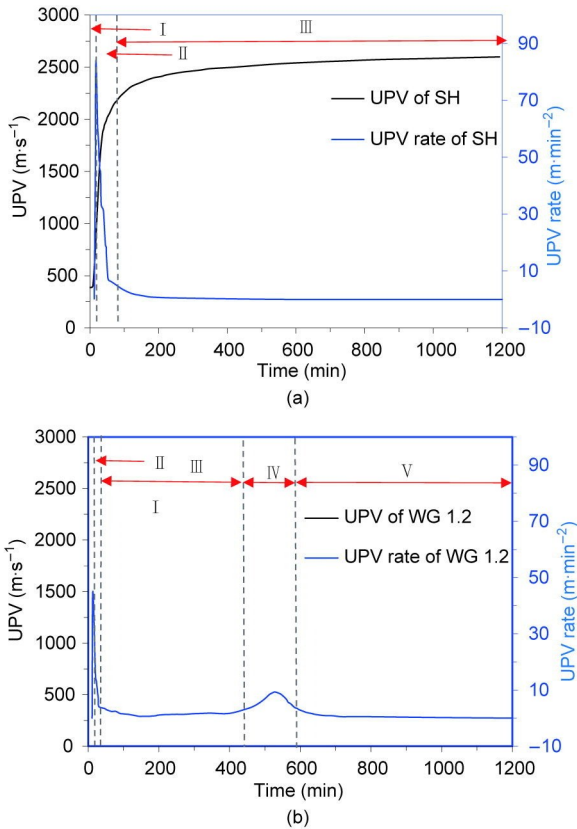


图5. 以SH (a) 和 Na_2SiO_3 [WG 1.2, 1.2为模量 (M_s)] (b) 作为碱活化剂的矿渣的脉冲速度 (UPV) 和UPV速率曲线[61]。I: 休眠期; II: 第一加速阶段; III: 第一减速阶段; IV: 第二加速阶段; V: 第二减速阶段。

度较慢, 使矿渣的第二水化反应峰延迟, 但后期孔隙溶液的pH值有所变化, 这会引起矿渣后期水化过程的改变。Tan等[67]对比研究了 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 对矿渣水化过程的影响, 发现在相同碱当量前提下, 当用 Na_2SO_4 作为碱激发剂时, 矿渣的第二水化反应峰发生了明显延迟, 且峰值强度也较低, 激发效果较差, 如图6所示。文献[68–72]研究指出, 与用 Na_2SiO_3 和 NaOH 作为碱激发剂相比, 用 Na_2SO_4 或 Na_2CO_3 作为碱激发剂时, 矿渣的水化诱导期更长。

碱激发剂的类型对矿渣水化过程的影响可归纳为: 在碱当量相同的前提下, NaOH 溶液的pH值更高, 矿渣的溶解速率更快, 因此具有较短的诱导期以及较大的峰值强度; 与 NaOH 溶液相比, Na_2SiO_3 溶液的pH值较低, 第二水化反应峰峰值强度以及累积水化热相对较低; Na_2CO_3 或者 Na_2SO_4 作为一种近乎中性的盐, 不利于矿渣的溶解, 水化产物的初始固相成核以及生长受限, 因此用 Na_2CO_3 或者 Na_2SO_4 作为碱激发剂时, 矿渣的早期峰值强度与前两者相比较低, 且第二水化反应峰发生了延迟, 但后期峰值强度与前两者相差不大。另外, 当用 Na_2CO_3 作为碱激发剂时, Na_2CO_3 中分解出来的 CO_3^{2-} 会在生成C–A–S–H

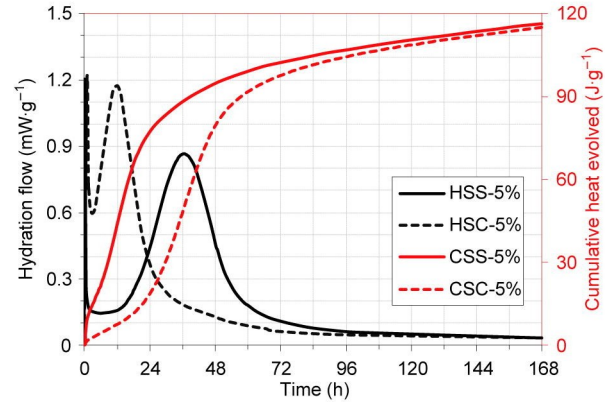


图6. 硫酸钠 (SS) 和碳酸钠 (SC) 的析热当量为5.0% Na_2O [67]。

之前与 Ca^{2+} 结合生成 CaCO_3 沉淀, 延迟了矿渣的水化过程, 但随着 CO_3^{2-} 离子的消耗, 孔隙溶液中pH值升高, 后期水化过程加快。可见, 碱激发剂的种类是影响矿渣水化的一个非常重要的因素, 不仅如此, 碱激发剂的用量也是影响矿渣水化过程的重要因素。

当用 Na_2SiO_3 作为碱激发剂时, Na_2O 与矿渣的质量比 n 和 SiO_2 与 Na_2O 的质量比 M_s 均会影响矿渣颗粒的溶解以及初始相的成核和生长, 进而影响矿渣的水化过程。Ravikumar等[73]研究了不同 n 和 M_s 的 Na_2SiO_3 对矿渣水化过程的影响, 如图7所示。使用较高 n 或较低 M_s 的 Na_2SiO_3 均会导致矿渣第二水化反应峰峰值较高。文献[73–75]研究了不同 n 的 Na_2SiO_3 对矿渣水化过程的影响, 研究发现当 n 很高时会出现单峰现象 (即初始峰与加速峰重合), 未出现明显的诱导期。Cao等[61]研究了不同 M_s 的硅酸盐对矿渣水化过程的影响, 发现当碱当量相同时, 较高 M_s 的硅酸盐缩短了矿渣的水化诱导期从而将水化加速期提前。这可能是因为较高 M_s 的硅酸盐可以提供更多的 SiO_4^{4-} 离子以加速水化产物的产生, 但文献[74–75]却得到了相反的结论。文献[47, 75–77]表明, 当碱当量一定, M_s 较高时, 会出现两个加速放热峰的现象。第一个加速放热峰是因为碱激发剂溶液的高碱度促进了早期产物的形成, 第二个加速放热峰是因为早期水化产物的形成消耗了较多的碱, 导致二氧化硅的浓度增加, 较高的二氧化硅浓度和较低的pH值促进了钙的分解。

碱激发剂的pH值可控制矿渣玻璃体的溶解以及随后的缩合反应, 对碱激发剂的效率有很大的影响[78–79]。在含钠的化合物中, 当碱当量一定时, NaOH 溶液的pH值最高, 激发效率最高, 并且随着碱当量的增大, 第二水化反应峰峰值、累积水化热增大, 矿渣的水化程度明显提高, 因此用 NaOH 作为碱激发剂时, 要求其pH值不低于11.5 [79]。Mobasher等[68]研究了不同碱当量的 Na_2SO_4 对

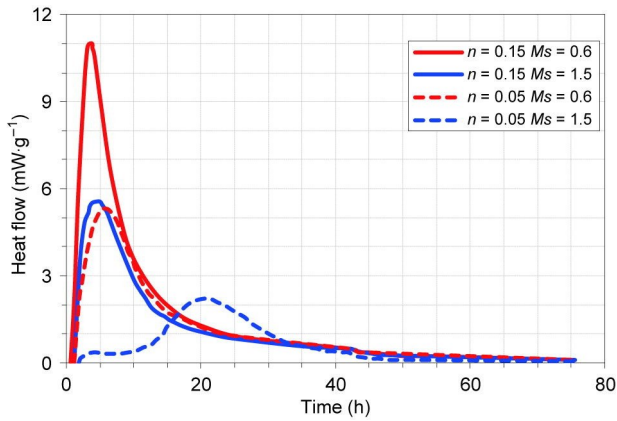


图7. 使用不同 n 和 M_s 的WG活化剂作为碱活化剂的矿渣热流[73]。

矿渣水化过程的影响, 分析发现, 随着碱当量的增大, 水化诱导期缩短, 第二水化反应峰出现的时间提前且峰值强度增加。Tan等[67]研究了不同碱当量的 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 对矿渣水化过程的影响, 研究发现, 随着碱当量的增加, 矿渣的第二水化反应峰峰值强度均增大, 出现时间提前, 且累积水化热也增大, 如图8 [67]所示。

此外, 碱活化剂的形态也会影响AASC的水化进程。大多数情况下, 均使用液体碱活化剂, 因为在配制溶液时

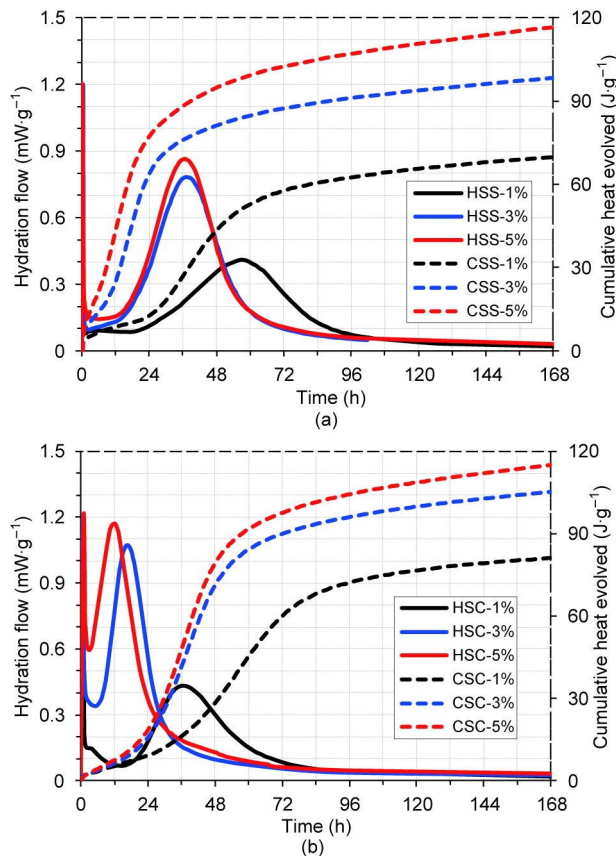


图8. 使用SS (a) 和SC (b) 作为碱活化剂的矿渣的热释放, 具有不同的 $\text{Na}_2\text{O-E}$ [67]。

会产生大量的热量, 易引起安全事故, 但也有研究者会选择固体碱活化剂。对于苛性钠, 其溶解会释放大量的热量, 且苛性钠的质量分数越大, 释放热量越多; 对于水玻璃, M_s 小于2的无水玻璃或者水玻璃的溶解为放热过程, M_s 大于2的无水玻璃为吸热过程, 且 M_s 越大, 玻璃中的含碱量越少, 玻璃更难溶于水。无水碳酸钠和单水碳酸钠溶解为放热过程, 而七水碳酸钠和十水碳酸钠的溶解为吸热过程。无水硫酸钠的溶解为放热过程, 十水硫酸钠的溶解为吸热过程[11]。当用固体活化剂时, 其溶解放热会加速矿渣的溶解以及水化反应, 增加水化初期放热量, 加速水化进程。

碱活化剂的用量对矿渣水化过程的影响可归纳为: 矿渣溶解后, 在矿渣的表面快速形成铝硅酸盐壳, 该壳保持不透水性, 并且直到壳破裂或者溶解水化反应才能进一步进行。然而碱性较高的环境可更好地溶解该壳, 因此高碱性的碱活化剂有助于水化产物的产生, 将第二水化反应峰出现的时间提前, 峰值强度提高[44–45, 79–83]。当用 Na_2SiO_3 作为碱活化剂时, 第二水化反应峰峰值强度与 n/M_s 成正比, 且当碱当量一定时, 较高的 M_s 可为水化反应提供更多的 SiO_4^{4-} 离子从而增加水化产物的生成量, 导致更多的累积水化热和水化产物形成。

3.1.3. 养护工艺对水化过程的影响

养护时间、养护温度、养护湿度等的差异都会引起矿渣水化过程的改变。随着养护时间的增加, 水化反应程度提高, 升高养护温度可以促进矿渣的水化反应, 但是有关养护湿度对矿渣水化过程影响的研究非常少, 还需要进一步的研究。

通常, 温度每升高 10°C , 化学反应的速率加倍。同样, 升高养护温度, 能显著地加速矿渣的水化过程和水化放热速率。Gijbels等[64]研究了养护温度对矿渣水化过程的影响, 发现升高养护温度可加速水化反应过程, 将第二水化反应峰提前, 且峰变高变宽。这与Fernández-Jiménez等[84]的研究结果一致。Gebregziabihier等[75]分别用 NaOH 和 Na_2SiO_3 作为碱活化剂研究了养护温度对矿渣水化过程的影响, 研究发现较高的养护温度不仅使矿渣的第二水化反应峰提前, 而且提高了第二水化放热峰的峰值强度, 如图9所示。

3.2. 水化产物

文献[46, 61, 67, 78, 85–90]研究并报道了矿渣的水化产物, 通常认为C-(A)-S-H是矿渣的主要水化产物, 且与普通硅酸盐水泥的主要水化产物C-S-H相比, 矿渣的主

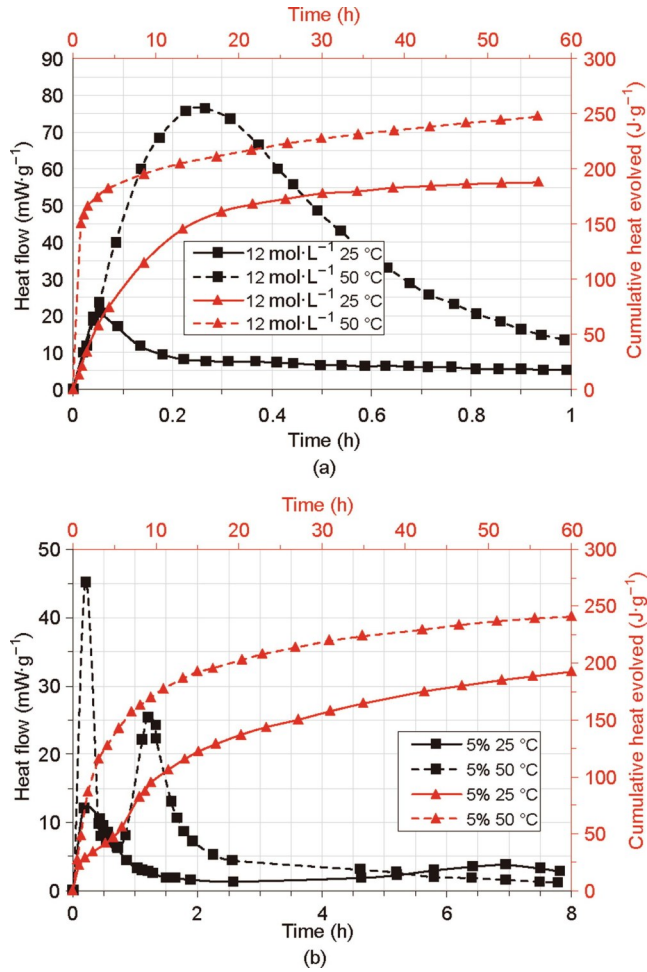


图9. 利用 12 mol·L⁻¹ SH (a) 和 5% Na₂O WG (b) 作为不同温度的碱活化剂[75]。

要水化产物 C-(A)-S-H 的 m_{Ca}/m_{Si} 更低，链长更长，聚合度更高，因此具有更高的强度。由于 AASC 的孔隙溶液中碱度较高，有利于穿透矿渣表面的铝硅酸盐壳，有利于生成碱含量较高的 C-S-H、C-A-S-H 的二次水化产物，且内部 C-S-H 层增加。但是，矿渣的次要水化产物会随矿渣的成分和碱活化剂种类以及养护条件的不同而改变。

3.2.1. 矿渣成分对水化产物的影响

矿渣的成分与钢铁冶炼工艺及矿石的来源有关，且可影响水化产物的组成以及各原子比例，替换 C-S-H 桥联部位的原子，改变水化产物的链长，影响水化产物的空间结构。Haha 等[51]研究了矿渣中 Al₂O₃ 含量对矿渣水化产物的影响，发现较高 Al₂O₃ 含量的矿渣增加了 C-S-H 中 Al 的掺入并形成 C-A-S-H，但矿渣中 Al₂O₃ 含量的增加减缓了早期水化速度，水化产物的形成受限，这与 Tänzer 等[24]的研究结果一致。文献[49,55-56,78,86,88,91-92]的研究表明，当矿渣中 MgO 含量较充足时，在矿渣中还会观察到水滑石状的 Mg-Al 层状双氢氧化物，其空间结构如

图 10 所示。当矿渣中 Al₂O₃ 含量较高而 MgO 含量较低时在 AASC 中还会观察到斜方钙沸石 (CaAl₂Si₂O₈·4H₂O)、钙十字沸石 ((K₂, Na₂, Ca)[AlSi₃O₈]₂·6H₂O) 等[43,93-95]。Yang 等[96]研究了掺加纳米 TiO₂ 时矿渣的水化产物，分析发现没有新的水化产物生成，只是矿渣的水化产物 C-(A)-S-H 变得更加致密。

矿渣成分对水化产物的影响可归纳为：矿渣中 Al₂O₃ 含量较低、Mg²⁺ 浓度较高时，矿渣的水化产物主要有水镁石、水滑石以及 C-S-H；随着矿渣中 Al₂O₃ 含量的增加，矿渣中水滑石的 m_{Mg}/m_{Al} 比例降低且 C-A-S-H 增多，这是因为矿渣中 Al₂O₃ 含量的增加导致水滑石以及 C-S-H 中 Al 的摄入量增加。此外，矿渣中 Al₂O₃ 含量的增加会降低矿渣中 CaO、SiO₂、MgO 和其他氧化物的浓度，使 C-S-H 与水滑石的生成数量减少，如图 11 (a) [51] 所示。矿渣中 MgO 含量较低时，会观察到 C-(A)-S-H 以及类水滑石相；矿渣中 MgO 含量较高时，还会观察到水镁石。随着矿渣中 MgO 含量的增加，更多的可用性 Al 先用于形成类水滑石，因此类水滑石的数量增多；然后剩余的 Al 才被掺入到 C-S-H 中，因此 C-S-H 中 Al 的摄入减少，且多余的 Mg²⁺ 与 OH⁻ 结合形成水镁石沉淀，如图 11 (b) [55] 所示。

3.2.2. 碱激发剂对水化产物的影响

关于 AASC 的主要水化产物 C-A-S-H 有多种模型，如托勃莫来石相、不同层间间距的类硅镁石相，并且有人认为这种类硅镁石结构与用硅酸盐作为碱活化剂时矿渣的主要水化产物 C-A-S-H 相似。John 等[70]结合已有对 C-A-S-H 模型的研究，绘制了托勃莫来石相的简易模型，如图 12 所示。碱活化剂的种类不仅会影响矿渣的主要水化产物 C-A-S-H 的结构和组成，而且也会影响矿渣次要水化产物的形成。

当用 NaOH 作为碱活化剂时，Al 主要出现在 C-S-H 的桥接部位，导致 Al 的取代程度被限制，从而形成富 Al 次生相。当用 NaOH 作为碱活化剂时，矿渣的主要水化产物是类似于托勃莫来石相结构的 C-A-S-H，且 Al 主要存在于四面体桥接部位，并具有紧密结合的富铝第二相，比如类水滑石、AFt。还观察到了方解石 (CaCO₃)，但未观察到 Ca(OH)₂ 相[61,79,88,91,97-102]。Schilling 等[19]研究了当用 NaOH 作为碱活化剂时矿渣的水化产物，观察到了 C₄AH₁₃ 和水化钙铝黄长石 (C₂ASH₆)，并且衍射峰的强度随 NaOH 浓度的增加、水化龄期的增长而增强。

Na₂SiO₃ 可为聚合过程提供更多的 SiO₄⁴⁻，产生交联度比较高的 C-A-S-H 凝胶，但结晶度较低，且由于最初的流体区域中 SiO₂ 浓度较高，因此外部水化产物增多。许

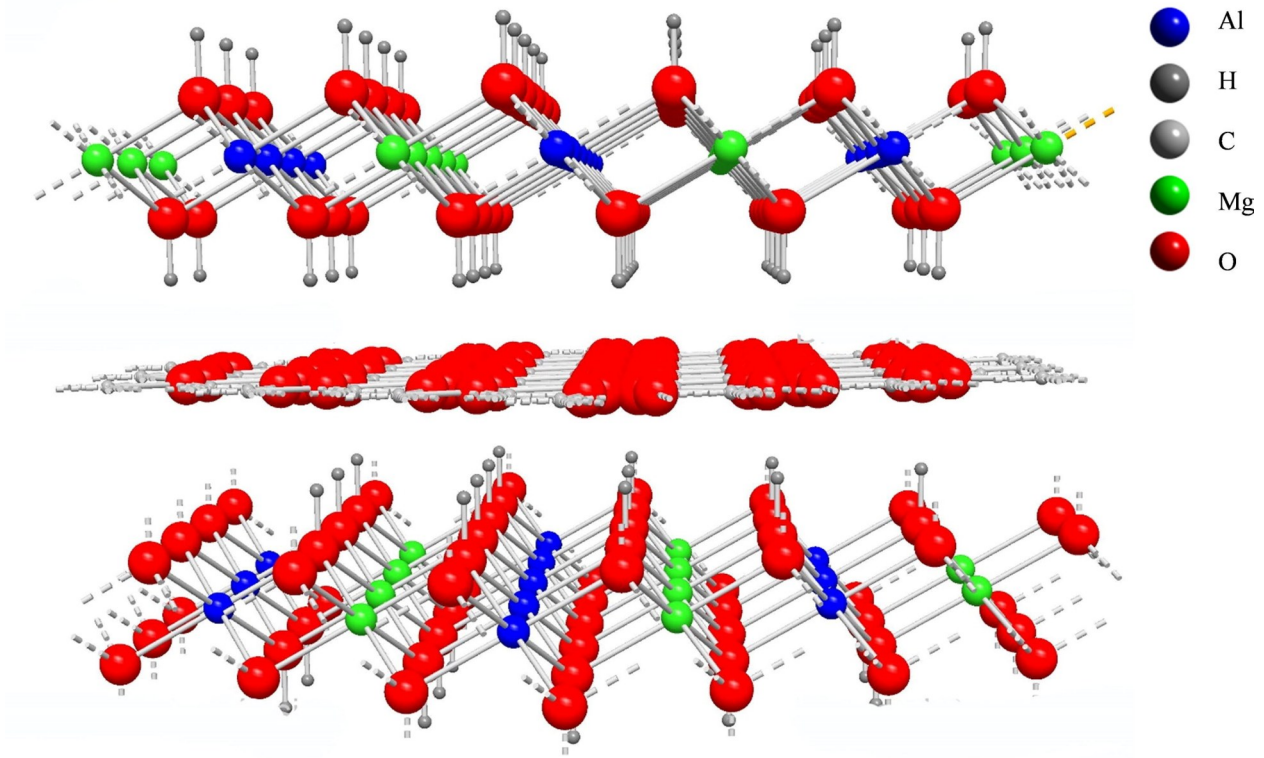


图10. 水滑石的空间结构。

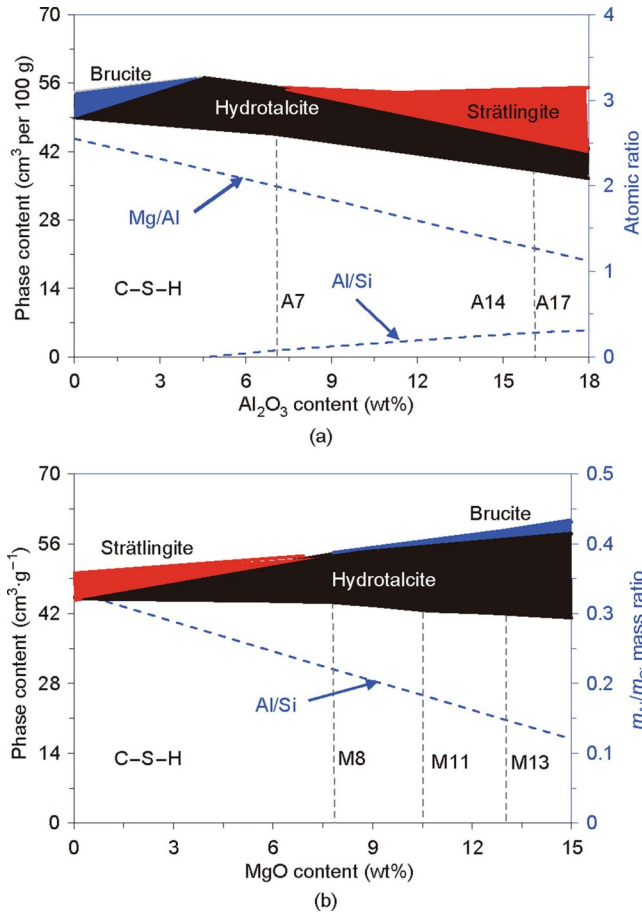


图11. 不同MgO含量 (a) 和 Al_2O_3 含量 (b) 的矿渣水化产物[51,55]。

多研究[49,86,92,103–104]表明, 当用 Na_2SiO_3 作为碱激发剂时, 矿渣的主要水化产物是低结晶度的C–A–S–H; 核磁共振谱 (NMR) 显示, Na_2SiO_3 可诱导形成相对较高 Q_2 和 Q_3 含量的C–A–S–H, 交联度较高, 致密性较好。此外, 当用 Na_2SiO_3 作为碱激发剂时, 矿渣的水化产物除了C–(A)–S–H外, 还会存在类水滑石、AFt等结晶相水化产物[105–106]。

与用 Na_2SiO_3 作为碱激发剂, 矿渣的主要水化产物为C–A–S–H相比, 当用NaOH作为碱激发剂时, 矿渣的主要水化产物C–A–S–H通常具有更高的 $m_{\text{Ca}}/m_{\text{Si+Al}}$ 和更有序的纳米结构[49,86,92,103–104]。当用NaOH作为碱激发剂时, C–A–S–H中某些键合的 Ca^{2+} 可能被 Na^+ 取代, 从而形成C–(N)–A–S–H [46]。

矿渣中溶解的离子可与碱激发剂所提供的离子进行反应, 促进特定反应产物的形成。 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 溶液可为矿渣的水化反应提供不同类型的离子, 进而形成不同的水化产物。Tan等[67]对比研究了 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 作为碱激发剂时对矿渣水化产物的影响, 发现当用 Na_2SO_4 作为碱激发剂时, 可以观察到AFt, 如图13所示。这与先前对矿渣水化产物的报道[53,68–69,107–109]一致, 并且28 d AFt的峰值强度较7 d发生降低, 这与AFt的碳化有关。当用 Na_2CO_3 作为碱激发剂时, 在矿渣的水化产物中可以观

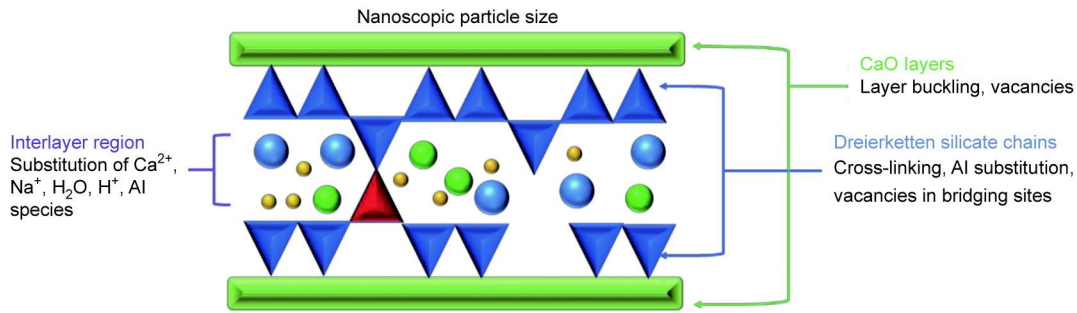


图12. 类托勃莫来石相C-A-S-H凝胶结构。三角形表示四面体Si位点（红色三角形表示Al取代成一个桥接位点），绿色矩形表示CaO层，圆圈表示各种层间物种[70]。

观察到方解石、半碳铝酸钙（类AFm相）、水镁铝石（类水滑石相）、单斜钠钙石，并且除单斜钠钙石外，其他水化产物的峰值在28 d时均增强，这与文献[68]的结论一致。此外，当用 Na_2SO_4 作为碱激发剂时，在矿渣的水化产物中还观察到了水滑石以及镁黄长石[68–69,109]。

碱激发剂对水化产物的影响可归纳为：对于用不同碱性溶液作为碱激发剂时矿渣的水化产物而言，C-(A)-S-H

是主要的水化产物，也会存在N-A-S-H、C-(N)-A-S-H，但不同碱激发剂的次要水化产物有所差异。当用NaOH作为碱激发剂时有利于AFm的产生，且C-A-S-H的交联度更低；当用 Na_2SiO_3 作为碱激发剂时， Na_2SiO_3 可提供更多的 SiO_4^{4-} ，使得C-A-S-H中Si的桥连单元增加，C-A-S-H的聚合度提高；当用 Na_2SO_4 作为碱激发剂时， Na_2SO_4 可分解出 SO_4^{2-} 离子，促进AFt的产生；当用 Na_2CO_3 作为碱激发剂时，可电解出更多的 CO_3^{2-} ，促进 CaCO_3 沉淀的形成。目前对不同碱激发剂下矿渣的水化产物的研究比较离散，对于水化产物的形成机理还需要进一步探索。

3.2.3. 养护条件对水化产物的影响

尽管在不同的养护条件下，矿渣的主要水化产物相似，但不同的养护条件会改变水化产物的晶体结构，且会影响水化产物的结晶度。与常压下的养护相比，矿渣在蒸压养护下的水化产物有显著差异。蒸压养护条件下，在矿渣的水化产物中观察到硬硅钙石、托勃莫来石、钠沸石（如 NaS_2H_3 ）等结晶良好的晶体[110]。Sugama等[111]研究了蒸压养护温度对矿渣的水化产物的影响，发现在200 °C的蒸压养护下矿渣的主要水化产物是C-S-H，而在300 °C的蒸压养护下，观察到了结晶良好的托勃莫来石和硬硅钙石。Jiang等[112]研究了养护温度对矿渣水化产物的影响，当养护温度为25 °C时，只检测到C-S-H和水滑石；当养护温度升高到700 °C时，形成了一系列结晶良好的水化产物，如云母、霞石、黄长石和钠钙硅酸盐等。

养护条件对水化产物的影响可归纳为：适当地提高养护温度，可促进水化反应的进行，产生更多结晶良好的水化产物，而养护温度过高会使游离水蒸发以及破坏一些水化产物，造成水化产物多为多孔结构，导致生成的水化产物较粗糙。

矿渣的水化产物主要由矿渣成分、碱激发剂的种类、养护条件等决定，图14为不同条件下AASC的水化产物的示意图[43,49,55,78,93–94,97,102–106,113]。

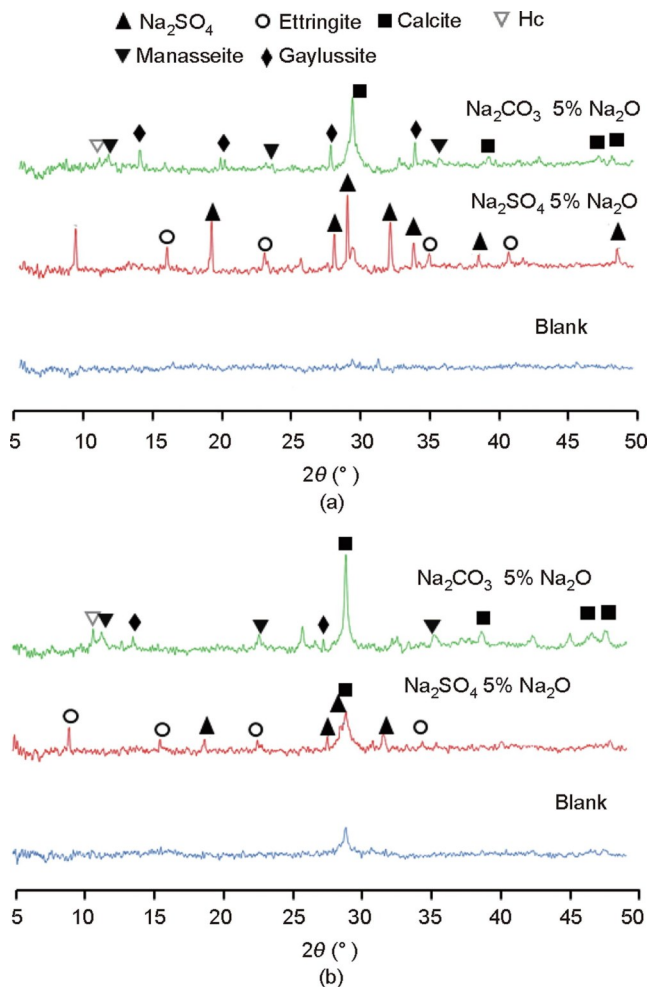


图13. GGBFS在7 d (a) 和28 d (b) 的X射线衍射图谱。2θ: 散色角。经许可转载自参考文献[67], © 2019。

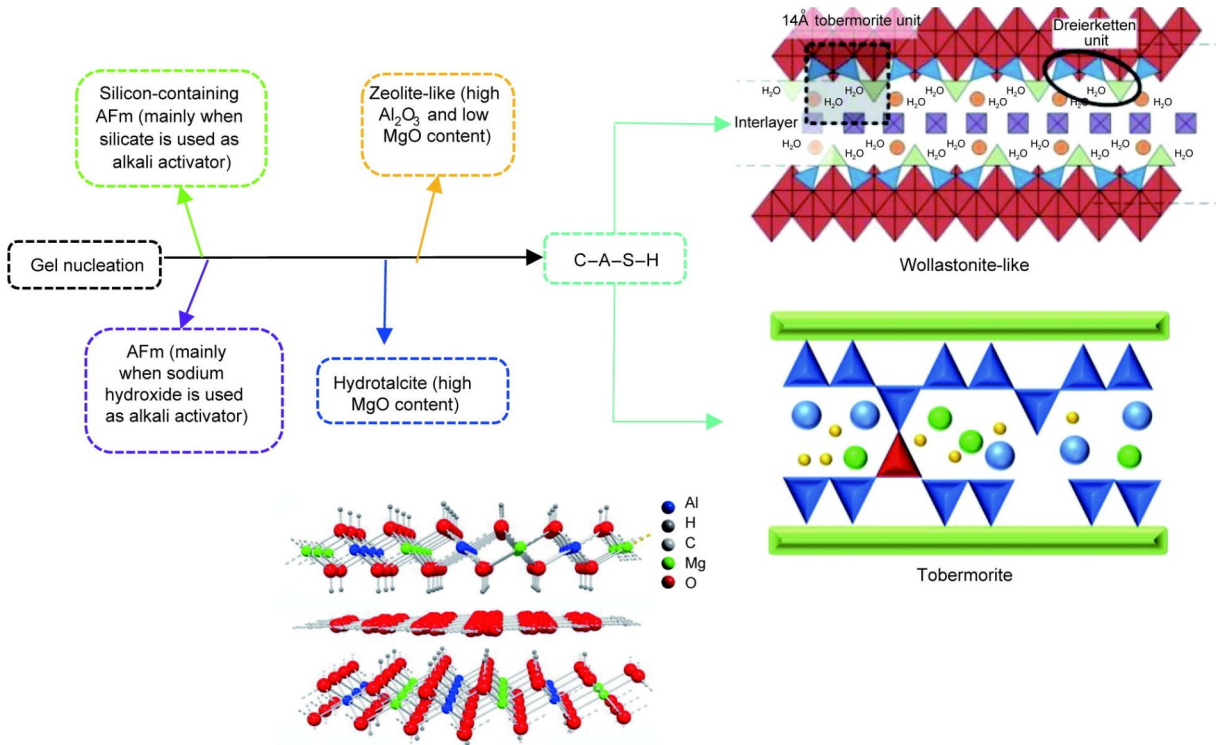


图14. 不同条件下AASC水化产物示意图[43,49,55,78,93-94,97,102-106]。经许可转载自参考文献[113]，©2015。

4. 碱激发矿渣混凝土的微观结构

4.1. 孔结构

相比于普通硅酸盐混凝土，AASC中硅的可用性较高，且 m_{Ca}/m_{Si} 较低，很少出现 $Ca(OH)_2$ 这样溶解度较高的大晶粒。水化产物的粒径较小，可更好地填充孔隙，优化孔结构，因此，AASC的孔结构优于OPCC。

4.1.1. 矿渣成分对孔结构的影响

众所周知，大毛细孔和气孔对分析混凝土的抗压强度、抗弯强度等力学性能有重要的意义，凝胶孔以及小毛细孔对混凝土干缩性能的影响很大，特别是对于干缩性能较差的AASC影响更显著。因此，分析AASC的孔结构对进一步研究其力学性能、干缩性能、耐久性能等有很重要的意义。然而，不同成分的矿渣会产生不同的水化产物，进而影响AASC的孔结构，因此有必要分析矿渣成分对孔结构的影响。

众所周知，水化产物对孔隙的填充具有非常重要的意义，特别是比表面积较大的水化产物，对孔结构的细化影响显著。矿渣成分可影响水化产物的形成，因此研究矿渣成分对分析孔结构的优劣至关重要。Wang等[114]研究了矿渣中MgO含量对AASC孔结构的影响，发现低MgO含量(LMg)的矿渣会导致AASC在1~50 nm孔径区域的孔

隙率偏低，但平均孔径较高，说明矿渣中MgO含量较低时，AASC中C-A-S-H凝胶含量较低，如图15 [114]所示。Yang等[96]研究了矿渣中 TiO_2 含量对AASC孔结构的影响，发现高 TiO_2 含量的矿渣导致AASC的总孔隙率较低，使得AASC具有较好的孔径分布。Ju等[115]研究了不同CaO含量的矿渣对AASC孔结构的影响，发现随着矿渣中CaO含量的增加，AASC的孔隙率降低。这是因为CaO的加入能促进矿渣的水化，生成更多的水化产物，使微孔数量减少，孔结构更加致密。Wang等[116]研究了纳米 SiO_2 的掺入对AASC孔结构的影响，如图16所示。随着纳米 SiO_2 掺量的增加，AASC的水化反应速度加快，水化产物增多，密实度提高，孔隙率降低。文献[117-118]指出，当以矿渣与粉煤灰的质量比为4:1制备碱激发矿渣粉煤灰混凝土时，碱激发矿渣粉煤灰混凝土中大于30 μm 的孔的数量大大减少。这是因为与矿渣颗粒相比，粉煤灰颗粒更小，因此可更好地填充孔隙，优化孔结构。Hu等[119]研究了不同矿渣/粉煤灰比例的碱激发矿渣粉煤灰混凝土的孔径分布规律，发现孔隙率随矿渣/粉煤灰比例的增大而减小，10~10⁴ nm的孔的比例增加显著。这归因于粉煤灰的掺入增加了凝胶中高孔隙率凝胶N-A-S-H的含量、降低了致密凝胶C-A-S-H的含量，如图17 [119]所示。

矿渣成分对AASC孔结构的影响可归纳为：非膨胀性

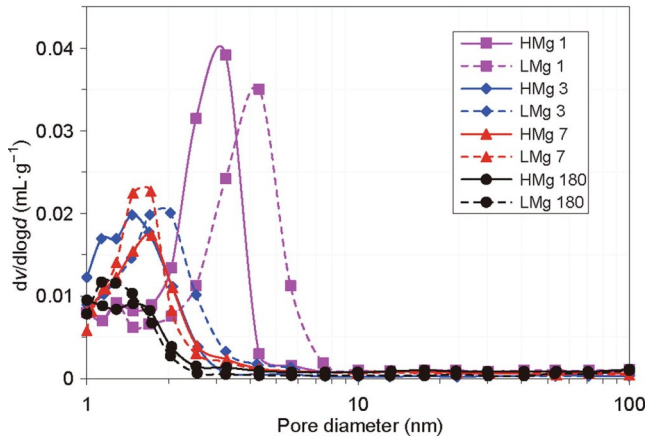


图 15. 使用汞侵入孔隙测定法 (MIP) 获得不同样品年龄 (1 d、3 d、7 d、180 d)、不同 MgO 含量 AASC 的孔径分布 [114]。HMg 为高 MgO 含量; v 为累积孔体积; d 为孔径; $dv/d\log d$ 可视为孔的表面积。

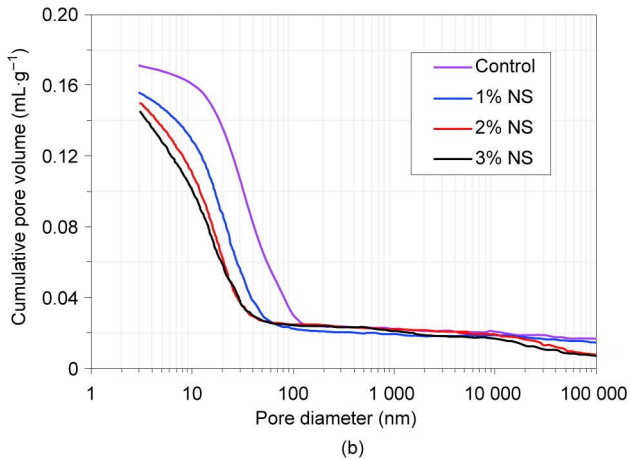
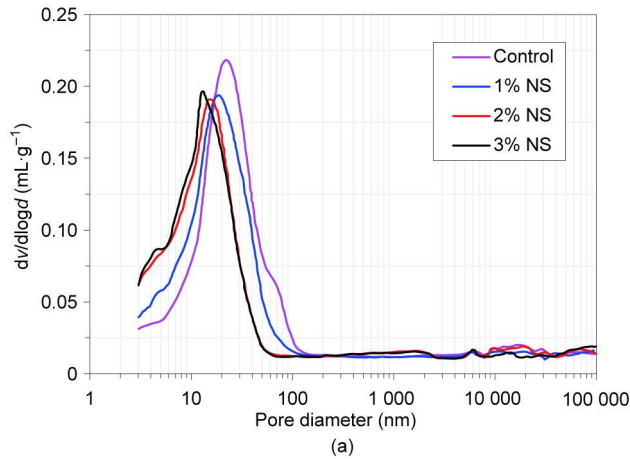


图 16. AASC 不同纳米 SiO_2 (NS) 含量 (质量分数) 的孔径分布 (a) 和累积孔体积 (b) [116]。

水化产物的增加以及比表面积较大的生成均对改善 AASC 的孔结构有积极作用。较高 MgO 含量的矿渣可促进 AASC 产生更多比表面积较大的类水滑石相, 更好地填充孔隙, 细化孔结构。溶解的 TiO_2 以 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 存在, 并可作为网络形成剂代替玻璃网络中的 Si^{4+} 以及 Ca^{2+} , 而

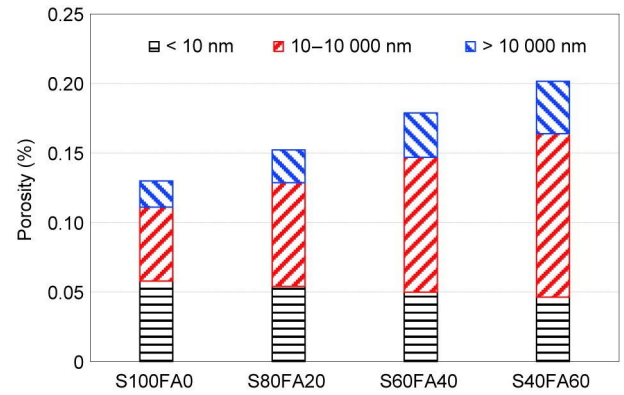


图 17. 粉煤灰含量对碱活化矿渣/粉煤灰混凝土孔隙率和孔径分布的影响。S 代表矿渣, FA 代表粉煤灰, 数量为矿渣或粉煤灰含量的比例 [119]。

Ti^{3+} 可加强网络, 使玻璃结构致密化, 降低了 AASC 的孔隙率, 改善了孔结构 [24]。矿渣中其他物质比如 CaO 、 SiO_2 等的增加, 可促进 C-(N)-A-S-H 凝胶的产生, 从而细化孔结构。若使用纳米级数的矿渣, 随着矿渣细度的增加, 矿渣的活性指数增大, 水化反应加快, 水化程度提高, 水化产物更加均匀, 可显著改善 AASC 的孔结构。

4.1.2. 碱激发剂对孔结构的影响

大孔和中孔的含量随着胶凝的生成和自身的填充效应以及纳米材料的诱导成核效应而显著降低, 从而改善了孔径分布, 充分优化了微观结构。然而这些都与碱激发剂的种类以及用量有很大的关系, 不同类型的碱激发剂条件下, 孔结构存在非常大的差异。

水化反应的初始阶段受玻璃体溶解的影响, 高 pH 值的碱激发剂对矿渣溶解起促进作用, 可加速水化产物的生成, 填充孔隙, 细化孔结构。后续阶段孔结构的致密化主要通过沉淀的产生来实现。不管是水化反应前期的玻璃体溶解还是后续沉淀的产生, 这在很大程度上都取决于所使用的碱激发剂。Zhang 等 [117] 对比研究了 NaOH 和 Na_2SiO_3 对 AASC 孔结构的影响, 如图 18 所示。与用 NaOH 作为碱激发剂相比, 用 Na_2SiO_3 作为碱激发剂时 AASC 的孔隙率更低, 但高于 $10 \mu\text{m}$ 的孔约为前者的 20 倍, 这可能与收缩引起的微裂缝有关。Gijbels 等 [64] 研究了 NaOH 含量对 AASC 孔结构的影响。研究发现, 随着 NaOH 含量的增加, AASC 的孔隙率降低, 孔结构更细化。Hu 等 [120] 研究了当用 Na_2SiO_3 作为碱激发剂时, 碱当量 (分别为 4%、6%、8%) 对 AASC 孔结构的影响。研究发现, 随着碱当量的增加, AASC 的孔隙率降低, 且小孔的比例大于大孔的比例, 孔径分布较好; 随着固化时间的增加, 孔隙率均减小, 且 AASC 的孔隙率明显低于 OPCC, 如图 19 所示。Ye 等 [121] 对比研究了 NaOH 和

Na_2CO_3 对AASC孔结构的影响, 研究发现, 与用 NaOH 作为碱激发剂相比, 用 Na_2CO_3 作为碱激发剂时AASC的孔隙率更低。Jiao等[122]研究了 Na_2CO_3 与 NaOH 的比值对AASC孔结构的影响。研究发现, 随着 Na_2CO_3 与 NaOH 比值的增加, AASC的孔隙率降低, 且中孔减少, 这归因于 Na_2CO_3 碱激发剂对AASC孔结构的细化作用。

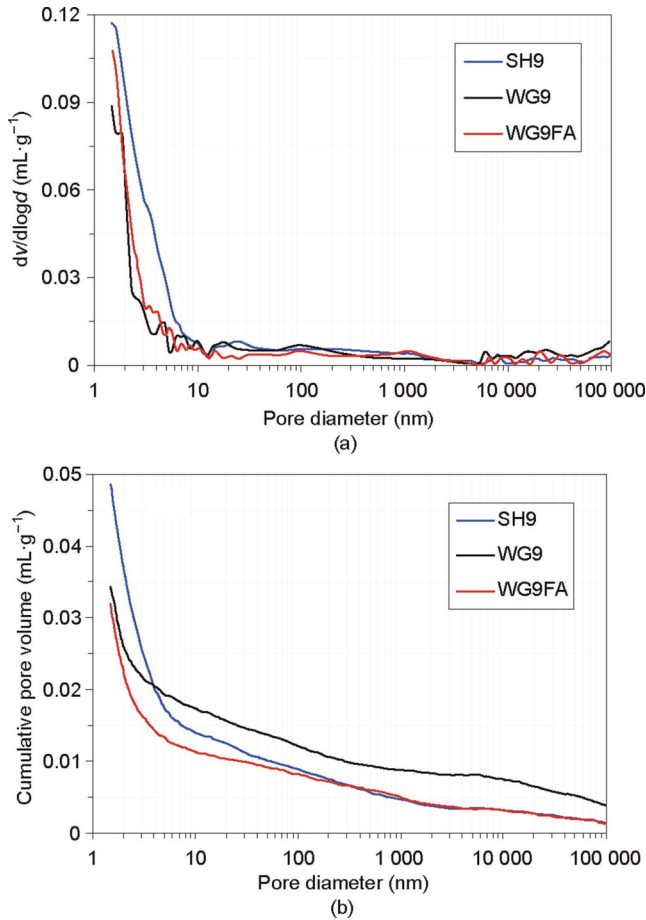


图 18. AASC 的孔径分布 (a) 和由 MIP 确定的 AASC 与 SH、WG 和 WG/FA 的累积孔体积 (b) [119]。数字 9 是 Na_2O 含量 (质量分数), FA 参考图 17 [119]。

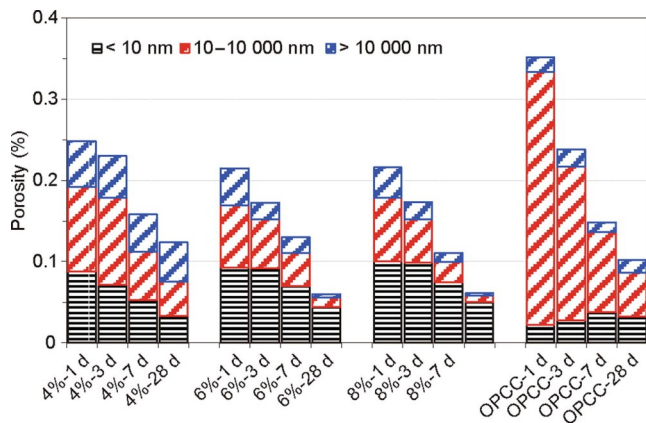


图 19. AASC 和 OPCC 不同碱剂量和样品年龄下的孔体积百分比[120]。

碱激发剂对 AASC 孔结构的影响可归纳为: 当用 NaOH 作为碱激发剂时, 矿渣水化反应过快, 导致水化产物的快速形成。这可能使水化产物表面较粗糙, 水化产物在基质中分散不均, 因此导致较差的孔结构。当用 Na_2SiO_3 作为碱激发剂时, 一方面由于 Na_2SiO_3 可提供更多的 SiO_4^{4-} 离子, 有利于水化产物的生成; 另一方面, 当用 Na_2SiO_3 作为碱激发剂时, $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$ 中 $m_{\text{Ca}}/m_{\text{Si}}$ 降低, 导致 $\text{C}-\text{A}-\text{S}-\text{H}$ 的碱结合能力提高, 加速水化反应的进行, 生成更多的水化产物, 形成良好的孔径分布和更致密的基体结构[83]。因此当用 Na_2SiO_3 作为碱激发剂时, AASC 的孔结构较好。当用 Na_2CO_3 作为碱激发剂时, 碱激发剂中的 CO_3^{2-} 离子与矿渣中溶解的 Ca^{2+} 反应产生的 CaCO_3 沉淀能更好地填充孔隙, 并且随着 CO_3^{2-} 的消耗, 孔隙溶液中的 pH 值升高, 有利于水化产物的进一步生成, 从而优化了孔结构。文献[46,80,83]的研究表明, 水化产物的形成取决于孔溶液中离子的可用性及其渗透硅铝酸盐壳的能力。然而较高碱当量的碱激发剂可更好地穿透附着在矿渣表面的硅铝酸盐壳, 从而进一步加速二次水化反应的进行, 产生更多的水化产物, 填充孔隙, 改善孔结构。因此, 适当地提高碱激发剂的碱当量也有利于孔结构的优化。

4.1.3. 养护条件对孔结构的影响

随着水化反应的进行, 毛细孔逐渐被填充, 导致混凝土内部总孔隙率降低, 增大了混凝土的密实度, 而养护条件又是保证混凝土水化必不可少的条件, 因此养护条件对分析孔结构有非常重要的意义。

提高养护温度不仅有利于矿渣的溶解以及水化反应的进行, 产生更多的水化产物, 而且也有利于提高水化产物的结晶度, 使水化产物分布更加均匀, 从而改善孔结构。Ju 等[115]对比研究了养护温度为 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 对 AASC 孔结构的影响, 发现随着温度的升高, 凝胶孔的比例增大, 并且大孔的比例减小, 孔结构得到显著改善。Wei 等[123]研究了低温对碱激发矿渣/粉煤灰混凝土孔结构的影响, 发现养护温度为 $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 碱激发矿渣/粉煤灰混凝土中有害孔的数量较多、孔隙率较大; 而当养护温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 无害孔较多、孔隙率较小, 如图 20 所示。Gu 等[124]对比研究了养护温度为 $7\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 对 AASC 孔结构的影响, 发现在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下养护时, 相同龄期的 AASC 具有更低的总孔隙率和更细的孔径分布, 但具有更大的中孔体积, 如图 21 所示。Aydin 等[83]研究了养护方式对 AASC 孔结构的影响, 与蒸汽养护相比, 蒸压养护下 AASC 的孔径分布更好。

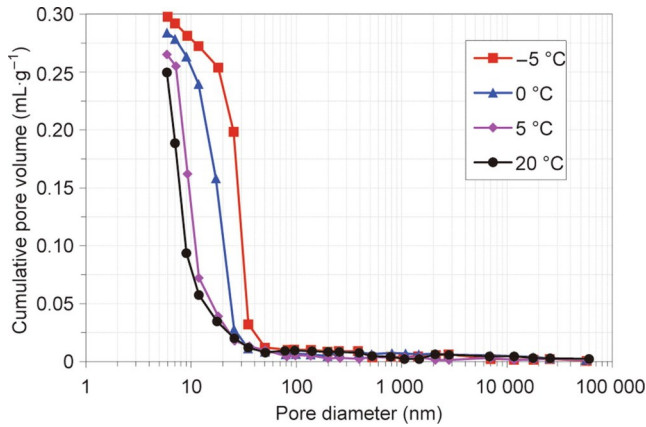


图20. 碱活化砂/粉煤灰混凝土在不同温度下的孔径分布 (28 d) [123]。

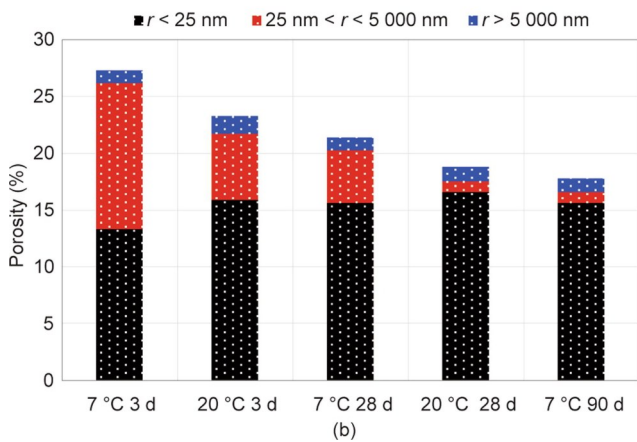
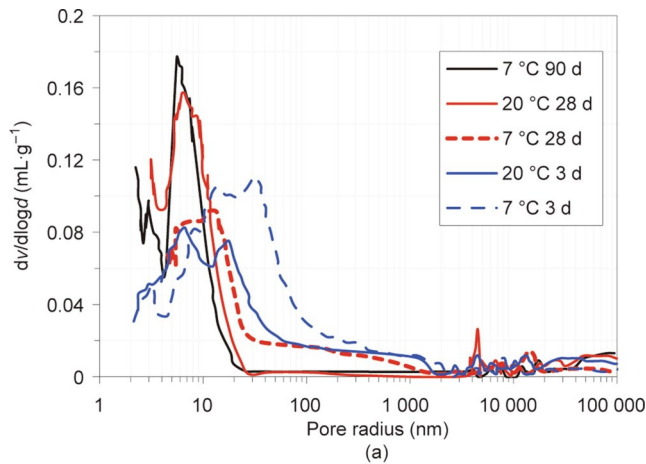


图21. 不同固化温度下AASC的孔径分布 (a) 和分类孔隙率 (b) [124]。

养护条件对AASC孔结构的影响可归纳为：适当地提高养护温度可加速水化反应，产生更多的水化产物，进而更好地填充孔隙，优化孔结构，改善微观结构。但过高温会导致孔隙水流失，干燥收缩率增大，进而形成不利的多孔结构，增大了渗透性，劣化了AASC的孔结构。

4.2. 界面过渡区

由于矿渣颗粒与骨料的尺寸不在同一个数量级上，骨

料的尺寸远大于矿渣，因此，每种骨料像混凝土中的微型“墙”一样存在。在混合时，矿渣颗粒在骨料表面堆积而被破坏，这就是所谓的“墙效应”。因此，产生了一个大颗粒不足的区域，该区域不能聚集在骨料表面，这个区域也是界面过渡区 (interfacial transition zone, ITZ) 的起源，如图22 [125]所示。AASC中富含反应产物的界面过渡区的存在是由该区域中较高的有效局部水胶比引起的，且在界面过渡区处 m_{Ca}/m_{Si+Na} 比较低，存在N-A-S-H水化产物，而非膨胀的无Al胶凝，这有利于界面过渡区与基体的结合[126–127]。

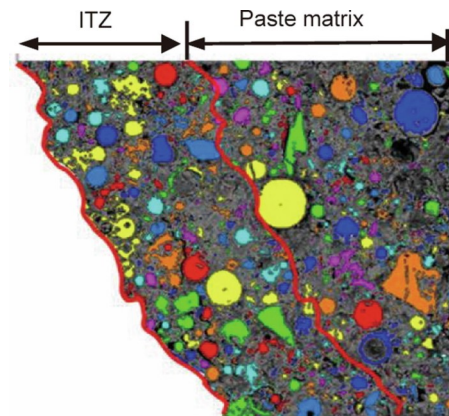


图22. 界面过渡区的颗粒分布。经许可转载自参考文献[125]，©2020。

4.2.1. 矿渣成分对界面过渡区的影响

在骨料与水泥浆体之间的界面过渡区是混凝土中最薄弱的区域，该区域控制了诸如强度、渗透性和耐久性等混凝土的重要特性[128–131]。因此，致密的过渡区对改善AASC的性能起着非常重要的作用，而这很大程度上取决于矿渣的成分。

影响AASC界面过渡区的因素有很多，主要有以下几点：硅质骨料与碱性铝硅酸盐的反应、骨料表面额外反应产物的生成、碱激发剂对缩合反应的控制等，前两者均与矿渣成分有关。Yang等[96]研究了矿渣中掺入纳米TiO₂对AASC界面过渡区的影响，发现纳米TiO₂的掺入使得AASC外部疏松的C-S-H变得更加致密，且内部的水化产物排列紧密，微裂缝的宽度减小，数量减少，界面过渡区变得更加密实。Ju等[115]研究了矿渣中掺入CaO对AASC界面过渡区的影响，发现掺入CaO后，GGBFS的边缘变得更加光滑，且大部分的GGBFS被水化产物所包围。同样，掺入纳米SiO₂也会使AASC的界面过渡区更加光滑[116]。Gruskovnjak等[53]研究了矿渣中不同Al₂O₃含量对AASC界面过渡区的影响，矿渣中Al₂O₃含量较高会导致AASC形成垂直于矿渣表面生长的六角形棱柱状的AFt，

AFt可与网状的C-S-H在基质中紧密结合，而低 Al_2O_3 含量的矿渣仅被薄的水化产物层包围，仍然有很大的孔隙空间，界面过渡区较差。除了矿渣成分本身对AASC孔结构有影响外，矿渣的细度也是影响AASC孔结构的重要因素。文献[132–133]的研究表明，随着矿渣细度的增加，矿渣分布更加均匀，细颗粒具有更好的填充作用以及更多的成核位点，使水化反应加快，产生更多的水化产物，因此孔隙得到更好的填充，内部界面过渡区较平滑。

矿渣成分对界面过渡区的影响可归纳为：矿渣的成分能够影响水化产物的特性，而水化产物又是界面过渡区好坏的一个重要的评判标准，因此矿渣成分对分析AASC的界面过渡区有很重要的意义。 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 均是水化产物形成不可或缺的反应物，其含量会影响水化产物的生成，纳米 CaO 的掺入不仅有利于C-(A)-S-H的形成，而且 CaO 与 H_2O 的反应放热，可以加速水化反应的进行，产生更多的水化产物，改善界面过渡区[115]。纳米 SiO_2 虽然会降低孔隙溶液的碱度，但纳米 SiO_2 中的不饱和和硅

键可与 OH^- 反应形成 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ，然后 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 可与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成C-S-H，C-S-H可有效地填充孔隙，改善界面过渡区[116,134–135]。矿渣中较高的 Al_2O_3 含量有利于形成与网状的C-S-H紧密结合的AFt。AFt呈针状，比表面积较大，可有效填充孔隙，从而使界面过渡区变得更加密实。当然，矿渣的细度也是影响界面过渡区的一个很重要的因素。纳米材料对孔隙的填充以及水化产物的成核效应都有很大的作用，并且可有效地降低AASC的收缩率，因此提高矿渣的细度对于改善AASC的界面过渡区也相当重要。

4.2.2. 碱激发剂对界面过渡区的影响

如前所述，碱激发剂可通过影响缩合反应或提供特定水化产物所需离子而进一步产生形貌良好的水化产物，从而影响AASC的界面过渡区。Zhang等[117]对比研究了 NaOH 和 Na_2SiO_3 对AASC界面过渡区的影响，如图23所示。与用 NaOH 作为碱激发剂相比，当用 Na_2SiO_3 作为碱

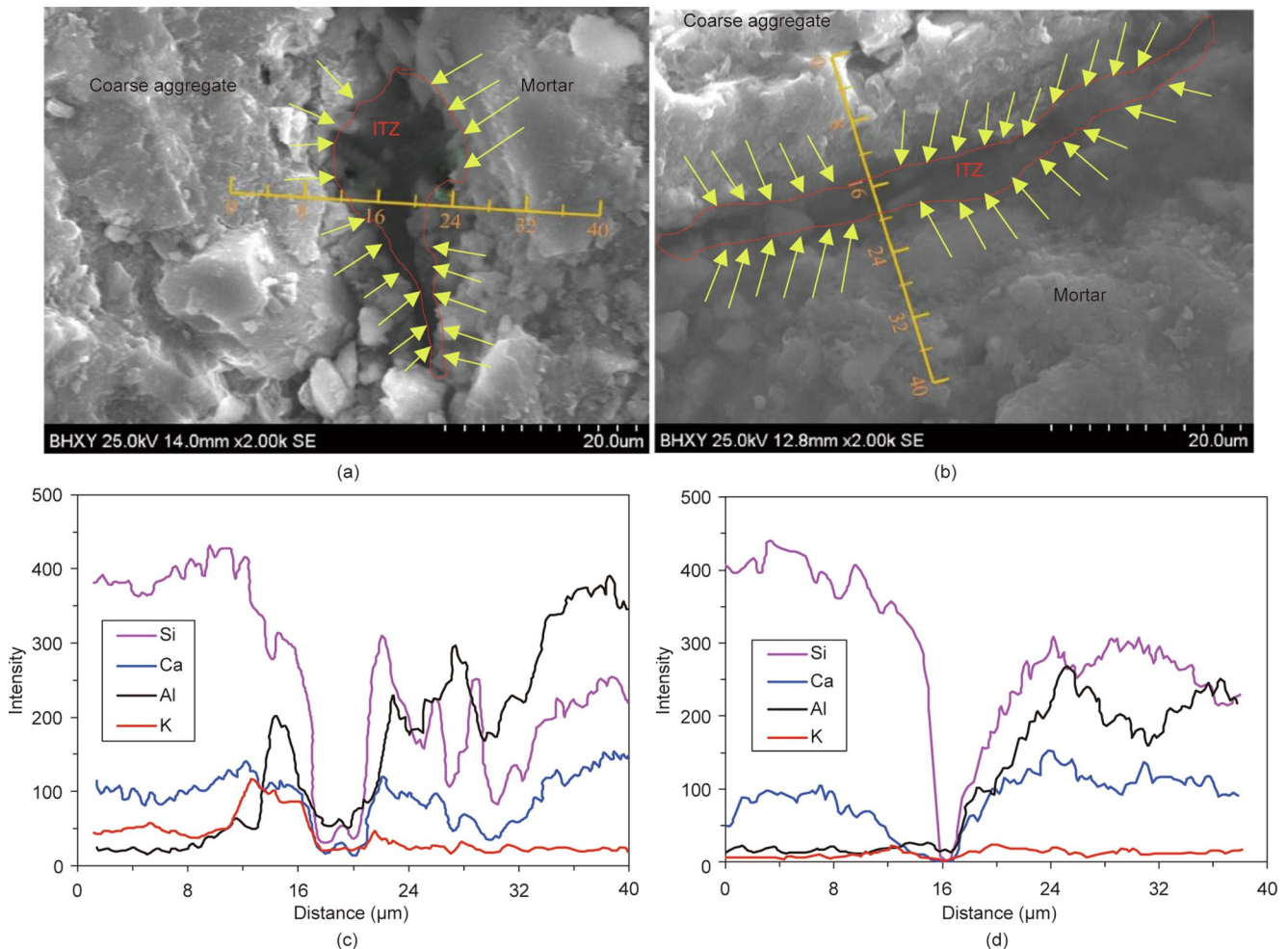


图23. SH (a) 和 WG (b) 的粗骨料和砂浆之间的ITZ的扫描电子显微镜 (SEM) 图像，以及SH (c) 和 WG (d) 的ITZ的能量色散X射线光谱 (EDS)。经许可转载自参考文献[117]，©2018。

激发剂时, C-(A)-S-H 中 m_{Ca}/m_{Si} 比更低, 聚合度更高, 水化产物更加致密, AASC 的界面过渡区更加均匀和狭窄。Rashad 等[69]研究了 Na_2SO_4 浓度对 AASC 的界面过渡区的影响。分析发现与用较低浓度的 Na_2SO_4 作为碱激发剂相比, 用较高浓度的 Na_2SO_4 作为碱激发剂时, AASC 中出现了更多的针刺状的 AFt, 界面过渡区的致密性更好。

碱激发剂对 AASC 界面过渡区的影响可归纳为: Na_2SiO_3 可提供更多的 SiO_4^{4-} , 导致 C-A-S-H 中 m_{Ca}/m_{Si} 降低, 可产生聚合度较高的 C-A-S-H; 高聚合度的 C-A-S-H 增加了网状结构的无序性, 使得 C-A-S-H 更加致密, 从而更好地填充孔隙, 优化界面过渡区。虽然相同碱当量下, NaOH 溶液的 pH 值最高, 水化反应最快, 但过快的水化反应会使水化产物分布不均, 导致界面过渡区变得粗糙。随着水化龄期的增加, Na_2SO_4 激发的 AASC 的水化产物中出现呈细小针状的 AFt 晶体。AFt 填充于 AASC 的缝隙中, 使结构更加密实, 从而降低了孔隙率以及改善了微观结构。因此, 用 Na_2SO_4 作为碱激发剂时 AASC 在养护后期的界面过渡区要优于 NaOH。

4.2.3. 养护条件对界面过渡区的影响

养护温度的提高可加速水化反应的进行, 而且也能够加速矿渣的溶解以及水化产物的形成, 使界面过渡区的过渡更加平缓。Gu 等[124]研究了养护温度对 AASC 界面过渡区的影响, 研究发现, 当养护温度从 7 °C 增加到 20 °C 时, AASC 界面过渡区变得更加致密, 可检测到未反应的矿渣颗粒更少。Gebregziabihier 等[75]也研究了温度对 AASC 的界面过渡区的影响, 研究发现, 与养护温度为 23 °C 相比, 养护温度为 50 °C 时, AASC 的内部产物与未反应矿渣之间的过渡更加平缓, 且观察到更丰富的成核位点和更少的孔隙。上述研究中均观察到较多的微裂纹, 可能是由样品干燥过程中发生的干燥收缩引起的, 可通过添加膨胀剂或减缩剂等措施来改善[49,136]。总之, 随着养护温度的提高, 微观结构由松散聚集的颗粒转变为致密的组织可归因于矿渣水化反应程度的提高。

近年来, 关于 AASC 的水化特性以及微观结构的研究越来越多, 认识也更加深刻, 但 AASC 仍然有很多问题有待解决。例如: ①矿渣是冶金工业的副产品, 其成分波动较大, 因此对矿渣的选择也是一个难题。②一般情况下, 液体激发剂是 AASC 激发剂的首选。然而, 固体激发剂的溶解可释放热量, 加速矿渣的进一步溶解和水化反应。固体激发剂或许也可用于实际的工程中, 但目前缺乏对固体激发剂更深刻的认识。③由于矿渣的细度较低, 因此

AASC 中凝胶孔、小毛细孔较多, 但这也极易造成 AASC 的干燥收缩。目前可采用加入膨胀剂、引气剂、高吸水性树脂[137]等来减小干燥收缩, 但这会对 AASC 的强度等造成影响。开发一种既可降低其干燥收缩又不会对其强度等性能造成影响的方法是未来研究的重点。④受碱激发剂的影响, 与 OPCC 相比, AASC 更易产生碱骨料反应, 使孔隙膨胀, 使基体开裂甚至破坏, 特别是当骨料也具有碱性时, 因此要采取有效的措施限制碱骨料反应。

5. 结论

本文系统综述了近年来对 AASC 的水化特性及微观结构的研究结果, 综述分析了矿渣成分、碱激发剂的种类以及用量、养护条件对 AASC 的水化特性及微观结构的影响以及影响机理, 可以得出以下结论:

(1) AASC 的水化过程受矿渣成分、碱激发剂的种类以及用量、养护条件的影响。矿渣成分的不同可影响矿渣水化反应活性, 改变水化反应速率。碱激发剂主要通过 pH 值影响矿渣的溶解以及缩合反应, 进而影响 AASC 的水化过程。养护条件可影响水化反应的速率以及聚合反应过程中旧键的断裂, 最终影响 AASC 的水化过程。

(2) AASC 的主要水化产物是 m_{Ca}/m_{Si} 比较低的 C-(A)-S-H, 并夹杂着 C-(N)-A-S-H 以及 N-A-S-H, 但次要水化产物随着矿渣成分、碱激发剂、养护条件的改变而改变。矿渣作为水化反应的前驱体, 矿渣成分的不同会直接影响水化产物的种类。碱激发剂可影响矿渣的溶解以及提供特定反应产物所需的离子。养护条件可改变水化产物的结晶度, 进而形成不同形态的水化产物。

(3) 矿渣成分的不同可产生不同孔隙度的水化产物, 且矿渣的细度能够影响水化产物的成核, 改变水化产物的均匀程度。碱激发剂可提供特定离子与溶解的矿渣进行水化反应, 使水化产物增多或者产生可更好填充孔隙的沉淀产物, 降低孔隙率。养护条件可影响水化产物的产生, 改变水化产物的均匀程度, 但过高的温度会破坏水化产物的结构, 使水化产物表面变得更加粗糙, 因此过高温度不利于孔结构的发展。

(4) 界面过渡区是混凝土中最薄弱的区域。矿渣成分、碱激发剂以及养护条件可改变水化产物的形貌、内部水化产物与外部水化产物过渡的平缓程度、水化产物的成核位点。与普通硅酸盐混凝土相比, 虽然 AASC 的水化热较低, 但 AASC 可形成更加密实的界面过渡区, 这归因于高度聚合且更加有序的 C-A-S-H 以及 N-A-S-H 的产生。对于分别用相同碱当量的 NaOH、 Na_2SiO_3 、 Na_2SO_4 作为

碱激发剂得到的 AASC 来说, Na_2SiO_3 激发的水化产物最多, 界面过渡区最致密, 其次是 NaOH , 最差的是 Na_2SO_4 。

总而言之, AASC 比 OPCC 具有更加优异的耐久性能、力学性能, 应用前景广阔。但有关水化动力学、水化产物的形成、孔结构的改善、界面过渡区等机理的研究还不够成熟, 并且 AASC 也有干缩性能差、流动性差等弊端, 因此需要更多的研究才能更好地了解 AASC 以及解决 AASC 存在的问题, 使 AASC 成为普通水泥基材料理想的替代品。

致谢

感谢国家自然科学基金(51590914 和 51608432)和陕西省自然科学基金(2019JQ-481)的支持。

Compliance with ethical guidelines

Qiang Fu, Mengxin Bu, Zhaorui Zhang, Wenrui Xu, Qiang Yuan, and Ditao Niu declare that they have no conflicts of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Hardjito D, Wallah S, Sumajouw D, Rangan B. On the development of fly ash-based geopolymer concrete. *ACI Mater J* 2004;101:467–72.
- [2] Mehta PK. Greening of the concrete industry for sustainable development. *Concr Int* 2002;24(7):23–9.
- [3] Vázquez-Rowe I, Ziegler-Rodríguez K, Laso J, Quispe I, Aldaco R, Kahhat R. Production of cement in Peru: understanding carbon-related environmental impacts and their policy implications. *Resour Conserv Recycling* 2019; 142: 283–92.
- [4] Uwasu M, Hara K, Yabar H. World cement production and environmental implications. *Environ Dev* 2014;10:36–47.
- [5] Abdalqader AF, Jin F, Al-Tabbaa A. Development of greener alkali-activated cement: utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures. *J Clean Prod* 2016;113:66–75.
- [6] Cabeza LF, Barreneche C, Miró L, Morera J, Bartolí E, Inés FA. Low carbon and low embodied energy materials in buildings: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;23:536–42.
- [7] Fernández-Jiménez A, Palomo JG, Puertas F. Alkali-activated slag mortars: mechanical strength behaviour. *Cement Concr Res* 1999;29(8):1313–21.
- [8] Chithiraputhiran S, Neithalath N. Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly ash and their blends. *Constr Build Mater* 2013;45(7):233–42.
- [9] Chang JJ. A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes. *Cement Concr Res* 2003;33(7):1005–11.
- [10] Altan E, Erdoğan ST. Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures. *Cement Concr Compos* 2012;34(2):131–9.
- [11] Shi C, Roy D, Krivenko P. Alkali-activated cements and concretes. Los Angeles: CRC Press; 2006.
- [12] Zhang YJ, Yang MY, Kang L, Zhang L, Zhang K. Research progresses of new type alkali-activated cementitious material catalyst. *J Inorg Mater* 2016;31(3): 225–33.
- [13] Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng YB. Alkali activation of Australian slag cements. *Cement Concr Res* 1999;29(1):113–20.
- [14] Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng YB. Sulfate attack on alkali-activated slag concrete. *Cement Concr Res* 2002;32(2):211–6.
- [15] Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng YB. Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cement Concr Res* 2003;33(10):1607–11.
- [16] Miller SA, John VM, Pacca SA, Horvath A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. *Cement Concr Res* 2018;114:115–24.
- [17] Garcia-Lodeiro I, Fernández-Jimenez A, Pena P, Palomo A. Alkaline activation of synthetic aluminosilicate glass. *Ceram Int* 2014;40(4):5547–58.
- [18] Provis JL, van Deventer JSJ. Alkali activated materials, RILEM state-of-the-art reports 13. Dordrecht: Springer; 2014.
- [19] Schilling PJ, Roy A, Eaton HC, Malone PG, Brabston WN. Microstructure, strength, and reaction products of ground granulated blast-furnace slag activated by highly concentrated NaOH solution. *J Mater Res* 1994;9(1): 188–97.
- [20] Fang S, Lam ESS, Li B, Wu B. Effect of alkali contents, moduli and curing time on engineering properties of alkali activated slag. *Constr Build Mater* 2020;249:118799.
- [21] Roy DM, Silsbee MR, Wolfe-Confer D. New rapid setting alkali activated cement compositions. *MRS Online Proc Libr* 1989;179:179–203.
- [22] Stone MD, Hunsucker DQ. Construction and interim performance of a pyramment cement concrete bridge deck. Report. Lexington: Kentucky Transportation Center; 1993 Jun. Report No.: KTC-93-17.
- [23] Zhang P, Wang K, Li Q, Wang J, Ling Y. Fabrication and engineering properties of concretes based on geopolymers/alkali-activated binders—a review. *J Clean Prod* 2020;258:120896.
- [24] Tänzler R, Buchwald A, Stephan D. Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement blast-furnace slag. *Mater Struct* 2015;48(3):629–41.
- [25] Bellmann F, Stark J. Activation of blast furnace slag by a new method. *Cement Concr Res* 2009;39(8):644–50.
- [26] Manjunath R, Narasimhan MC, Umesh K, Kumar S, Bala Bharathi UK. Studies on development of high performance, self-compacting alkali activated slag concrete mixes using industrial wastes. *Constr Build Mater* 2019;198:133–47.
- [27] Glukhovskiy VD, Rostovskaya GS, Rumyna GV. High strength slag-alkali cement. In: Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cements; 1980 Jan 1; Paris, France. Paris: Editions Septima; 1980.
- [28] Turner LK, Collins FG. Carbon dioxide equivalent ($\text{CO}_2\text{-e}$) emissions: a comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Constr Build Mater* 2013;43:125–30.
- [29] Soriano L, Font A, Tashima MM, et al. Almond-shell biomass ash (ABA): a greener alternative to the use of commercial alkaline reagents in alkali-activated cement. *Constr Build Mater*. 2021;290:123351.
- [30] Bernal SA, Mejía de Gutiérrez R, Pedraza AL, PROVIS J, Rodríguez ED, Delvasto S. Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes. *Cement Concr Res* 2011;41(1):1–8.
- [31] Jamieson E, Kealley CS, van Riessen A, Hart RD. Optimising ambient setting bayer derived fly ash geopolymers. *Materials* 2016;9(5):392.
- [32] Xu F, Wei H, Qian W, Cai Y. Composite alkaline activator on cemented soil: multiple tests and mechanism analyses. *Constr Build Mater* 2018;188:433–43.
- [33] Alonso S, Palomo A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Mater Lett* 2001;47(1–2):55–62.
- [34] Mehdizadeh H, Najafi Kani E, Sanchez AP, Fernandez-Jimenez A. Rheology of activated phosphorus slag with lime and alkaline salts. *Cement Concr Res* 2018; 113:121–9.
- [35] Kaur K, Singh J, Kaur M. Compressive strength of rice husk ash based geopolymer: the effect of alkaline activator. *Constr Build Mater* 2018; 169: 188–92.
- [36] Jin Y, Feng W, Zheng D, Dong Z, Cui H, Li M, et al. Study on the interaction mechanism between slags and alkali silicate activators: a hydration kinetics approach. *Constr Build Mater* 2020;250:118900.
- [37] Yu L. Study on the preparation and performance of alkali-activated slag cementitious materials [dissertation]. Zhengzhou: Zhengzhou University; 2010. Chinese.
- [38] Zheng JR, Yao ZY, Liu LN. Experimental study on chemical shrinkage or expansion of alkali activated cementitious materials. *Bull Chin Ceram Soc* 2009;28(1):49–53. Chinese.
- [39] Collins F, Sanjayan JG. Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete. *Cement Concr Compos* 2001;23(4–5):345–52.
- [40] Angulo-Ramírez DE, Mejía de Gutiérrez R, Puertas F. Alkali-activated Portland blast-furnace slag cement: mechanical properties and hydration. *Constr Build*

- Mater 2017;140:119–28.
- [41] Fernández-Jiménez A, Puertas F. Alkali-activated slag cements: kinetic studies. *Cement Concr Res* 1997;27(3):359–68.
- [42] Fernandez-Jimenez A, Puertas F, Arteaga A. Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data. *J Therm Anal Calorim* 1998;52(3):945–55.
- [43] Bernal SA, Provis JL, Rose V, Mejía de Gutierrez R. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *Cement Concr Compos* 2011;33(1):46–54.
- [44] Deir E, Gebreziabihier BS, Peethamparan S. Influence of starting material on the early age hydration kinetics and composition of binding gel in alkali activated binder systems. *Cement Concr Compos* 2014;48:108–17.
- [45] Altan E, Erdogan ST. Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures. *Cement Concr Compos* 2012;34(2):131–9.
- [46] Haha MB, Lothenbach B, Le Saout G, Winnefeld F. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast furnace slags. *Cement Concr Res* 2012;42(1):74–83.
- [47] Krizan D, Zivanovic B. Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements. *Cement Concr Res* 2002;32(8):1181–8.
- [48] Shi C, Day RL. Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements. *Cement Concr Res* 1996;26(3):439–47.
- [49] Brough AR, Atkinson A. Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: part I. strength, hydration and microstructure. *Cement Concr Res* 2002;32(6):865–79.
- [50] Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng YB. Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete. *Cement Concr Res* 1999;29(10):1619–25.
- [51] Haha MB, Lothenbach B, Le Saout G, Winnefeld F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag—part II: effect of Al_2O_3 . *Cement Concr Res* 2012;42(1):74–83.
- [52] Wang SD, Scrivener KL, Pratt PL. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement Concr Res* 1994;24(6):1033–43.
- [53] Gruskovnjak A, Lothenbach B, Winnefeld F, Figi R, Ko SC, Adler M, et al. Hydration mechanisms of supersulfated slag cements. *Cement Concr Res* 2008;38(7):983–92.
- [54] Sakulich AR, Anderson E, Schauer CL, Barsoum MW. Influence of Si:Al ratio on the microstructural and mechanical properties of a fine-limestone aggregate alkali-activated slag concrete. *Mater Struct* 2010;43(7):1025–35.
- [55] Haha MB, 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. *Cement Concr Res* 2011;41(9):955–63.
- [56] Bernal SA, San Nicolas R, Myers RJ, Mejía de Gutiérrez R, Puertas F, van Deventer JSJ, et al. MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders. *Cement Concr Res* 2014;57:33–43.
- [57] Ke X, Bernal SA, Provis JL. Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides. *Cement Concr Res* 2016;81:24–37.
- [58] Katal NK, Ahluwalia SC, Parkash R. Effect of TiO_2 on the hydration of tricalcium silicate. *Cement Concr Res* 1999;29(11):1851–5.
- [59] Wassing W. Relationship between the chemical reactivity of granulated blast furnace slags and the mortar standard compressive strength of the blast furnace cements produced from them. *Chem Int* 2003;1(5):95–109.
- [60] Li C, Sun H, Li L. A review: the comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. *Cement Concr Res* 2010;40(9):1341–9.
- [61] Cao RL, Zhang SQ, Banthia N, Zhang Y, Zhang Z. Interpreting the early-age reaction process of alkali-activated slag by using combined embedded ultrasonic measurement, thermal analysis, XRD, FTIR and SEM. *Compos Part B Eng* 2020;186:107840.
- [62] Shi C, Day RL. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement Concr Res* 1995;25(6):1333–46.
- [63] Pacheco-Torgal F, Castro-Gomes J, Jalali S. Alkali-activated binders: a review. Part 1. historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Constr Build Mater* 2008;22(7):1305–14.
- [64] Gijbels K, Pontikes Y, Samyn P, Schreurs S, Schroyers W. Effect of NaOH content on hydration, mineralogy, porosity and strength in alkali/sulfate-activated binders from ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum. *Cement Concr Res* 2020;132:106054.
- [65] Li N, Shi C, Zhang Z. Understanding the roles of activators towards setting and hardening control of alkali-activated slag cement. *Compos Part B Eng* 2019;171:34–45.
- [66] Roy DM. Alkali-activated cements opportunities and challenges. *Cement Concr Res* 1999;29(2):249–54.
- [67] Tan HB, Deng XF, He XY, Zhang J, Zhang X, Su Y, et al. Compressive strength and hydration process of wet-grinded granulated blast-furnace slag activated by sodium sulfate and sodium carbonate. *Cement Concr Compos* 2019;97:387–98.
- [68] Mobasher N, Bernal SA, Provis JL. Structural evolution of an alkali sulfate activated slag cement. *J Nucl Mater* 2016;468:97–104.
- [69] Rashad AM, Bai Y, Basheer PAM, Milestone NB, Collier NC. Hydration and properties of sodium sulfate activated slag. *Cement Concr Compos* 2013;37:20–9.
- [70] Provis JL, Bernal SA. Geopolymers and related alkali-activated materials. *Annu Rev Mater Res* 2014;44(1):299–327.
- [71] Bernal SA, Provis JL, Myers RJ, San Nicolas R, van Deventer JSJ. Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders. *Mater Struct* 2015;48(3):517–29.
- [72] Kim JC, Hong SY. Liquid concentration changes during slag cement hydration by alkali activation. *Cement Concr Res* 2001;31(2):283–5.
- [73] Ravikumara D, Neithalath N. Reaction kinetics in sodium silicate powder and liquid activated slag binders evaluated using isothermal calorimetry. *Thermochim Acta* 2012;546:32–43.
- [74] Zhou H, Wu X, Xu Z, Tang M. Kinetic study on hydration of alkali-activated slag. *Cement Concr Res* 1993;23(6):1253–8.
- [75] Gebreziabihier BS, Thomas RJ, Peethamparan S. Temperature and activator effect on early-age reaction kinetics of alkali-activated slag binders. *Constr Build Mater* 2016;113:783–93.
- [76] Gebreziabihier BS, Thomas R, Peethamparan S. Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag. *Cement Concr Compos* 2015;55:91–102.
- [77] Rothstein D, Thomas JJ, Christensen BJ, Jennings HM. Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time. *Cement Concr Res* 2002;32(10):1663–71.
- [78] Fernández-Jiménez A, Puertas F. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. *Adv Cement Res* 2003;15(3):129–36.
- [79] Song S, Sohn D, Jennings HM, Mason TO. Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *J Mater Sci* 2000;35(1):249–57.
- [80] Gruskovnjak A, Lothenbach B, Holzer L, Figi R, Winnefeld F. Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement. *Adv Cement Res* 2006;18(3):119–28.
- [81] Sohn SD, Jennings HM. Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag. *Cement Concr Res* 1999;29(2):159–70.
- [82] Živica V. Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures. *Constr Build Mater* 2007;21(7):1463–9.
- [83] Aydın S, Baradan B. Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali-activated slag mortars. *Mater Des* 2012;35:374–83.
- [84] Fernández-Jiménez A, Puertas F. Influence of the activator concentration on the kinetics of the alkaline activation process of a blast-furnace slag. *Mater Constr* 2010;47:246.
- [85] Wang SD, Pu XC, Scrivener KL, Pratt PL. Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems. *Adv Cement Res* 1995;7(27):93–102.
- [86] Fernández-Jiménez A, Puertas F, Sobrados I, Sanz J. Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: influence of the type of alkaline activator. *J Am Ceram Soc* 2003;86(8):1389–94.
- [87] Myers RJ, Bernal SA, San Nicolas R, Provis JL. Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross-linked substituted tobermorite model. *Langmuir* 2013;29(17):5294–306.
- [88] Richardson IG, Brough AR, Groves GW, Dobson CM. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C–S–H) paste. *Cement Concr Res* 1994;24(5):813–29.
- [89] Puertas F, Palacios M, Manzano H, Dolado JS, Rico A, Rodríguez J. A model for the C–A–S–H gel formed in alkali-activated slag cements. *J Eur Ceram Soc* 2011;31(12):2043–56.
- [90] Jiang DB, Li XG, Lv Y, Li CJ, Jiang WG, Liu ZL, et al. Autogenous shrinkage and hydration property of alkali activated slag pastes containing superabsorbent polymer. *Cement Concr Res*. 2021;149:106581.
- [91] Wang SD, Scrivener KL. Hydration products of alkali-activated slag cement. *Cement Concr Res* 1995;25(3):561–71.
- [92] Bernal SA, Provis JL, Walkley B, San Nicolas R, Gehman JD, Brice DG, et al. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cement Concr Res* 2013;53:127–44.
- [93] Bernal SA, de Gutierrez RM, Provis JL, Rose V. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags.

- Cement Concr Res 2010;40(6):898–907.
- [94] Zhang YJ, Zhao YL, Li HH, Xu DL. Structure characterization of hydration products generated by alkaline activation of granulated blast furnace slag. *J Mater Sci* 2008;43(22):7141–7.
- [95] Puertas F, Palacios M, Manzano H, et al. C–A–S–H gels formed in alkali-activated slag cement pastes. Structure and effect on cement properties and durability. *Matec Web Conf* 2014;11:01002.
- [96] Yang LY, Jia ZJ, Zhang YM, Dai JG. Effects of nano-TiO₂ on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes. *Cement Concr Compos* 2015;57:1–7.
- [97] Schilling PJ, Butler LG, Roy A, Eaton HC. ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR of NaOH-activated blast-furnace slag. *J Am Ceram Soc* 1994;77(9):2363–8.
- [98] Richardson IG. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C–S–H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, silicate-b-dicalcium, cement/Portland, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement Concr Res* 2004;34(9):1733–77.
- [99] Pardal X, Brunet F, Charpentier T, Pochard I, Nonat A. ²⁷Al and ²⁹Si solid-state NMR characterization of calcium-aluminosilicate-hydrate. *Inorg Chem* 2012;51(3):1827–36.
- [100] Renaudin G, Russias J, Leroux F, Cau-dit-Coumes C, Frizon F. Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples-part II: local environment investigated by spectroscopic analyses. *J Solid State Chem* 2009;182(12):3320–9.
- [101] Escalante-García J, Fuentes AF, Gorokhovskiy A, Fraire-Luna PE, Mendoza-Suarez G. Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis. *J Am Ceram Soc* 2003;86(12):2148–53.
- [102] Bonk F, Schneider J, Cincotto MA, Panepucci H. Characterization by multinuclear high-resolution NMR of hydration products in activated blast-furnace slag pastes. *J Am Ceram Soc* 2003;86(10):1712–9.
- [103] Palacios M, Puertas F. Effect of carbonation on alkali-activated slag paste. *J Am Ceram Soc* 2006;89(10):3211–21.
- [104] Häkkinen T. The influence of slag content on the microstructure, permeability and mechanical properties of concrete: part 1. microstructural studies and basic mechanical properties. *Cement Concr Res* 1993;23(2):407–21.
- [105] Lothenbach B, Gruskovnjak A. Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling. *Adv Cement Res* 2007;19(2):81–92.
- [106] Chen W, Brouwers H. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *J Mater Sci* 2007;42(2):428–43.
- [107] Mobasher N, Bernal SA, Kinoshita H, Provis JL. Gamma irradiation resistance of early age Ba(OH)₂–Na₂SO₄–slag cementitious grouts. *J Nucl Mater* 2016;482:266–77.
- [108] Bai Y, Collier NC, Milestone NB, Yang CH. The potential for using slags activated with near neutral salts as immobilisation matrices for nuclear wastes containing reactive metals. *J Nucl Mater* 2011;413(3):183–92.
- [109] Rashad AM, Bai Y, Basheer PAM, Collier NC, Milestone NB. Chemical and mechanical stability of sodium sulfate activated slag after exposure to elevated temperature. *Cement Concr Res* 2012;42(2):333–43.
- [110] Shi C, Wu X, Tang M. Hydration of alkali-slag cements at 150 °C. *Cement Concr Res* 1991;21(1):91–100.
- [111] Sugama T, Brothers L. Sodium-silicate-activated slag for acid-resistant geothermal well cements. *J Adv Cem Res* 2004;16(2):77–87.
- [112] Jiang WM. Alkali-activated cementitious materials: mechanisms, microstructure and properties [dissertation]. University Park: The Pennsylvania State University; 1997.
- [113] Palomo AJL, Shi C. Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement Concr Res* 2015;78:110–25.
- [114] Wang SY, Meeceasin E, White CE. Effects of magnesium content and carbonation on the multiscale pore structure of alkali-activated slags. *Cement Concr Res* 2020;130:105979.
- [115] Ju C, Liu YS, Jia MJ, Yu K, Yu Z, Yang Y. Effect of calcium oxide on mechanical properties and microstructure of alkali-activated slag composites at sub-zero temperature. *J Build Eng* 2020;32:101561.
- [116] Wang JB, Du P, Zhou ZH, Xu D, Xie N, Cheng X. Effect of nano-silica on hydration, microstructure of alkali-activated slag. *Constr Build Mater* 2019;220:110–8.
- [117] Zhang Y, Wan X, Hou D, Zhao T, Cui Y. The effect of mechanical load on transport property and pore structure of alkali-activated slag concrete. *Constr Build Mater* 2018;189:397–408.
- [118] Lee NK, Jang JG, Lee HK. Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages. *Cement Concr Compos* 2014;53:239–48.
- [119] Hu X, Shi CJ, Shi ZG, Zhang LY. Compressive strength, pore structure and chloride transport properties of alkali-activated slag/fly ash mortars. *Cement Concr Compos* 2019;104:103392.
- [120] Hu X, Shi C, Liu X, Zhang Z. Studying the effect of alkali dosage on microstructure development of alkali-activated slag pastes by electrical impedance spectroscopy (EIS). *Constr Build Mater* 2020;261:119982.
- [121] Ye HL, Fu CQ, Yang GJ. Influence of dolomite on the properties and microstructure of alkali-activated slag with and without pulverized fly ash. *Cement Concr Compos* 2019;103:224–32.
- [122] Jiao ZZ, Wang Y, Zheng WZ, Huang W. Effect of the activator on the performance of alkali-activated slag mortars with pottery sand as fine aggregate. *Constr Build Mater* 2019;197:83–90.
- [123] Wei XB, Li DQ, Ming F, Yang C, Chen L, Liu Y. Influence of low-temperature curing on the mechanical strength, hydration process, and microstructure of alkali-activated fly ash and ground granulated blast furnace slag mortar. *Constr Build Mater* 2021;269:121811.
- [124] Gu YM, Fang YH, You D, Gong Y, Zhu C. Properties and microstructure of alkali-activated slag cement cured at below- and about-normal temperature. *Constr Build Mater* 2015;79:1–8.
- [125] Fang GH, Zhang MZ. The evolution of interfacial transition zone in alkali-activated fly ash-slag concrete. *Cement Concr Res* 2020;129:105963.
- [126] Brough AR, Atkinson A. Automated identification of the aggregate – paste interfacial transition zone in mortars of silica sand with Portland or alkali-activated slag cement paste. *Cement Concr Res* 2000;30(6):849–54.
- [127] Nicolas RS, Bernal SA, Mejía de Gutiérrez R, van Deventer JSJ, Provis JL. Distinctive microstructural features of aged sodium silicate-activated slag concretes. *Cement Concr Res* 2014;65:41–51.
- [128] Breton D, Carles-Gibergues A, Ballivy G, Grandet J. Contribution to the formation mechanism of the transition zone between rock – cement paste. *Cement Concr Res* 1993;23(2):335–46.
- [129] Scrivener KL, Nemat KM. The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete. *Cement Concr Res* 1996;26(1):35–40.
- [130] Cwirzen A, Penttala V. Aggregate-cement paste transition zone properties affecting the salt–frost damage of high-performance concretes. *Cement Concr Res* 2005;35(4):671–9.
- [131] Leemann A, Münch B, Gasser P, Holzer L. Influence of compaction on the interfacial transition zone and the permeability of concrete. *Cement Concr Res* 2006;36(8):1425–33.
- [132] Saedi M, Behfarnia K, Soltanian H. The effect of the blaine fineness on the mechanical properties of the alkali-activated slag cement. *J Build Eng* 2019;26:100897.
- [133] Rakhimova NR, Rakhimov RZ, Naumkina NI, Khuzin AF, Osin YN. Influence of limestone content, fineness, and composition on the properties and microstructure of alkali-activated slag cement. *Cement Concr Compos* 2016;72:268–74.
- [134] Xu Z, Zhou Z, Du P, Cheng X. Effects of nano-limestone on hydration properties of tricalcium silicate. *J Therm Anal Calorim* 2017;129(1):75–83.
- [135] Qing Y, Zenan Z, Deyu K, Rongshen C. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Constr Build Mater* 2007;21(3):539–45.
- [136] Gu YM, Fang YH. Shrinkage, cracking, shrinkage reducing and toughening of alkali-activated slag cement—a short review. *J Chin Ceram Soc* 2012;40:76–84. Chinese.
- [137] Li ZM, Wyrzykowski M, Dong H, Granja J, Azenha M, Lura P, et al. Internal curing by superabsorbent polymers in alkali-activated slag. *Cement Concr Res* 2020;135:106123.