**文章编号:**1007-9629(2023)02-0179-07

# 煅烧黏土反应活性及其影响机理

胡传林<sup>1</sup>, 陶永征<sup>1,2</sup>, TARIQ Jamil<sup>3</sup>, BISHNU Gautam<sup>4</sup>, 王发洲<sup>1,\*</sup> (1.武汉理工大学 硅酸盐建筑材料国家重点实验室,湖北 武汉 430070; 2.武汉理工大学 材料科学与工程国际化示范学院,湖北 武汉 430070; 3.NED工程技术大学 机械工程系, 信德 卡拉奇 74200; 4.尼泊尔国家科学技术院 巴格马蒂 拉利特普尔 44700)

摘要:采用煅烧黏土在碱性溶液中的反应热试验,探明了氢氧化钙含量、反应温度、煅烧温度和高岭 石含量等因素对煅烧黏土反应活性的影响规律及其机理.结果表明:反应热试验能够实现煅烧黏土 反应活性的快速表征,且累计放热量与黏土中高岭石含量具有良好的线性相关性;随着煅烧温度的 升高,黏土颗粒逐渐破碎,结构无序化程度增大,反应活性出现并逐渐增长到峰值,随后黏土颗粒粒 径进一步增大,导致反应活性显著下降.

关键词:辅助性胶凝材料;煅烧黏土;反应活性;反应温度;碱含量;煅烧温度;高岭石含量 中图分类号:U414.1 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.02.010

# **Reactivity of Calcined Clay and Its Influence Mechanism**

HU Chuanlin<sup>1</sup>, TAO Yongzheng<sup>1,2</sup>, TARIQ Jamil<sup>3</sup>, BISHNU Gautam<sup>4</sup>, WANG Fazhou<sup>1,\*</sup>
(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. International School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Department of Mechanical Engineering, NED University of Engineering and Technology, Karachi 74200, Pakistan; 4. Nepal Academy of Science and Technology, Lalitpur 44700, Nepal)

**Abstract:** Through the reaction heat release of calcined clay in alkaline solution, the influence rule and mechanism concerning calcium hydroxide content, reaction temperature, calcination temperature and kaolinite content on the reactivity of calcined clay were investigated. Results show that the reactivity of calcined clay can be easily characterized by the reaction heat release analysis, and there is a good linear correlation between the cumulative heat release and the kaolinite content of the clay. With the increase of calcination temperature, the clay particles are broken, the degree of structural disorder increases, and the reaction begins and gradually accelerates to its peak, then the clay particle size further increases and the reactivity decreases significantly.

**Key words :** supplementary cementitious material; calcined clay; reactivity; reaction temperature; alkali content; calcination temperature; kaolinite content

水泥混凝土是当今世界应用最为广泛的建筑材料,但其生产过程中存在CO<sub>2</sub>排放量高、耗费能源大等问题<sup>[1-5]</sup>.使用辅助性胶凝材料部分替代水泥熟料 是解决上述问题最有效的途径之一<sup>[6-7]</sup>,适量辅助性 胶凝材料的掺入也有助于提高混凝土服役性能和服 役寿命.但传统辅助性胶凝材料如矿渣、粉煤灰<sup>[8-9]</sup>等 已难以满足现代水泥基材料的发展需求.黏土在世 界上分布广泛且储量极为丰富.研究发现,煅烧黏土 具有一定的反应活性,是一种新型的辅助性胶凝材 料.国内外学者针对煅烧黏土基胶凝材料的力学和

收稿日期:2021-12-30;修订日期:2022-02-14

基金项目:"十三五"国家重点研发计划-政府间国际科技创新合作重点专项(2018YFE0106300);武汉市科技计划项目(2020020601012279) 第一作者:胡传林(1985—),男,河南商丘人,武汉理工大学研究员,博士生导师,博士.E-mail: chuanlin@whut.edu.cn 通讯作者:王发洲(1975—),男,湖北襄阳人,武汉理工大学教授,博士生导师,博士.E-mail: fzhwang@whut.edu.cn

耐久性能也进行了较多研究<sup>[10-13]</sup>,但有关黏土煅烧活 化机制的研究较少.目前,评估煅烧黏土反应活性的 方法主要包括 Chapelle测试、弗兰蒂尼测试和煅烧黏 土基胶凝材料抗压强度的测定等<sup>[14]</sup>.其中 Chapelle测 试可能低估煅烧黏土所消耗氢氧化钙的质量,从而 导致结果精准度不足<sup>[15]</sup>;弗兰蒂尼测试虽然可以精确 测定活性反应所消耗氢氧化钙的质量,但测试时间较 长;测定煅烧黏土基胶凝材料的抗压强度是目前最 为常用的方法,然而该方法周期性长,无法满足短时 间内测定煅烧黏土活性的要求.综上,探究影响煅烧 黏土反应活性的关键因素及其机理,以及如何快速 高效地评估煅烧黏土的反应活性就显得尤为重要.

鉴于此,本研究首先对不同品质的黏土原料进行 不同温度的煅烧,然后通过X射线衍射仪(XRD)、扫 描电子显微镜(SEM)、激光粒度分析和核磁共振 (NMR)等表征了黏土在煅烧前后的矿物成分、微观 形貌、颗粒粒径和结构的变化.同时基于煅烧黏土与 氢氧化钙溶液的反应热试验,建立了快速准确评估煅 烧黏土反应活性的方法,从而确定了氢氧化钙含量 (质量分数,文中涉及的含量、水固比等均为质量分数 或质量比)、反应温度、煅烧温度和高岭石(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· 2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)含量对煅烧黏土反应活性的影响规律, 探明了煅烧黏土反应活性变化的过程和转变机理.

# 1 试验

#### 1.1 原材料

6种黏土分别来源于中国、巴基斯坦和尼泊

尔.将黏土样品进行热重分析,获得如图1所示的 热重 - 微商热重(TG-DTG)曲线.其中由于400~ 600℃区间内的质量损失是高岭石脱羟基转变为偏 高岭土(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2SiO<sub>2</sub>)所致<sup>[16-17]</sup>,通过400~600℃区 间内的质量损失 $m_{loss}$ 可计算得到黏土中高岭石的 含量 $w_k$ :

$$w_{\rm k} = m_{\rm loss} \times \frac{M_{\rm k}}{2M_{\rm water}} \tag{1}$$

式中:M<sub>k</sub>为高岭石的摩尔质量,258.16 g/mol;M<sub>water</sub> 为水的摩尔质量,18.02 g/mol.



为研究高岭石含量对煅烧黏土反应活性的影响,本试验选用高岭石含量为17.6%~78.6%的6种 黏土样品(S1~S6),通过X射线荧光光谱(XRF)分 析获得其化学组成,如表1所示.

表 1 高岭石含量不同的 6 种黏土的化学组成 Table 1 Chemical compositions of six kinds of clay with different kaolinite contents

Sample	$w_{\rm k}/\%$	Chemical composition(by mass) / %							
		SiO <sub>2</sub>	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	$K_2O$	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	IL
S1	17.6	56.907	22.421	8.687	3.005	1.060	0.093	0.112	6.021
S2	23.0	50.739	25.324	9.297	3.113	1.643	0.100	0.299	8.169
S3	32.0	38.635	25.201	20.354	1.041	1.405	0	0.042	11.024
S4	50.0	48.892	34.299	1.660	3.797	0.344	0.106	0.050	9.574
S5	68.6	57.216	29.890	1.242	0.327	0.249	0.626	1.322	8.296
S6	78.6	51.573	33.621	1.517	0.900	0.234	0.649	0.974	8.451

#### 1.2 煅烧制度

为探究煅烧温度对反应活性的影响,选择煅烧 温度为:500、600、700、800、900℃;加热制度为:0~ 200℃区间升温速率5℃/min,200℃以上区间升温 速率10℃/min,达到煅烧温度后保温1h;冷却方式 为急速冷却.

### 1.3 表征方法

首先将黏土原料置于 105 ℃鼓风干燥箱中烘干

24 h,然后使用振动磨将原料磨细至全部通过 74 μm 方孔筛,最后按照煅烧制度进行煅烧.煅烧前后的样 品采用以下测试方法表征.

(1)热重(TG)分析 使用 STA449F3 综合热 分析仪对样品进行 TG分析,升温速率为 10 ℃/min, 温度范围从室温至1000 ℃,保护气体为氮气,流速 为 20 mL/min.

(2)X射线荧光光谱(XRF)分析 使用Zetium X射

线荧光光谱仪(荷兰PANalytical公司)对样品中的氧化物含量进行定量分析.

 (3)X射线衍射(XRD)分析 使用Empyrean X 射线衍射仪(荷兰PANalytical公司)对样品进行分析,测试电压为40kV,测试电流为40mA,扫描速率 10(°)/min,扫描范围5°~60°.

(4)扫描电子显微镜(SEM)分析 测试前将待测样品分散在导电带上,并对样品进行喷铂处理以加强其导电性,采用 Quanta 450 SEM(美国 FEI 公司)观察黏土煅烧前后的形貌变化,工作电压为 15 kV.

(5)激光粒度分析 先取少量样品进行干燥处 理,使用酒精作为分散剂,将样品均匀分散;再采用 Mastersizer 2000型激光粒度仪(英国 Malvern 公司) 对样品粒径分布进行分析.

(6)<sup>27</sup>A1固体核磁共振光谱(<sup>27</sup>A1NMR)分析 采 用 AVANCE III 400M 宽腔型固体核磁共振波谱仪 (德国 BRUKER 公司),测试核为<sup>27</sup>A1,测试模式为 Onepulse,弛豫时间设置为 60 s,利用 4 mm 探头进 行测试.

## 1.4 反应热法测定煅烧黏土反应活性

经过一定温度煅烧后天然黏土中的高岭石脱羟 基后转变为偏高岭土,化学反应式见式(2). 煅烧黏 土中的偏高岭土与氢氧化钙、水发生火山灰反应,生 成水化硅铝酸钙(C-A-S-H)凝胶并释放出大量热量, 化学反应式见式(3).

 $Al_2O_3 \bullet 2SiO_2 \bullet 2H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \bullet 2SiO_2 + 2H_2O$ (2)

 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Ca(OH)_2 + H_2O \longrightarrow C-A-S-H$  (3)

火山灰反应速率的快慢决定反应放热峰的高低,而煅烧黏土活性的高低决定火山灰反应累计放热量的大小.使用 TAM Air 微量热仪(美国 TA 公

司)测试反应的热流曲线和累计放热曲线,具体操 作如下:设置6种氢氧化钙与煅烧黏土的质量比 (m(Ca(OH)<sub>2</sub>):m(calcined clay)=3:1、2:1、1:1、1: 2、1:3、1:4),水固比固定为1.0.将氢氧化钙、煅烧黏 土和去离子水在与反应热测试相同的温度下储存备 用.首先取氢氧化钙和煅烧黏土共30g,加30g去离 子水后混合搅拌3min至均匀;然后称取10g浆体置 于20mL安瓿瓶中;最后封盖并置于TAMAir微量 热仪内,反应温度设置为20℃或40℃,测定其反应热 流曲线和累计放热曲线.

# 2 结果和讨论

## 2.1 反应活性表征

为建立煅烧黏土反应活性的表征方法,并探明碱 性溶液环境对煅烧黏土反应活性的影响,先将高岭石 含量最高的黏土(S6)煅烧至800℃,再将其与氢氧化 钙以6种质量比进行混合,测定其在20℃条件下 200 h内的反应放热量.图2为6种混合样品的累积放 热曲线及反应 200 h 后的 XRD 图谱.由图 2(a)可见: 在24h内,6种样品的累计放热量均有明显上升趋 势,且煅烧黏土占比越高,累计放热量越高,说明所有 样品在24h内氢氧化钙均足量,煅烧黏土占比是其前 期累计放热量的主要决定因素;在120h左右时,氢氧 化钙占比最低的样品( $m(Ca(OH)_2):m(calcined)$ clay)=1:4)累计放热曲线逐渐趋近平缓;在200 h 时,样品m(Ca(OH)<sub>2</sub>):m(calcined clay)=1:3的累计 放热曲线也趋于平缓,而其他样品的累计放热量还在 继续上升.这是因为煅烧黏土与氢氧化钙发生反应 后,氢氧化钙含量随着反应的进行而逐渐下降,当氢氧 化钙占比较低时,不足以支撑煅烧黏土的后续反应.



图 2 6种混合样品的累积放热曲线及反应 200 h 后的 X R D 图谱



采用XRD表征反应200h后样品中的氢氧化钙 含量.由图2(b)可见:当m(Ca(OH)<sub>2</sub>):m(calcined clay)=1:2、1:3、1:4时,样品中已观察不到氢氧化 钙的衍射峰,说明氢氧化钙几乎被完全消耗;而当 m(Ca(OH)<sub>2</sub>):m(calcined clay)=2:1、3:1时,样品 中氢氧化钙的衍射峰仍十分明显,说明此时氢氧化 钙足量,可以支撑煅烧黏土中的偏高岭土持续反应. 由于S6煅烧黏土样品的高岭石含量(78.6%)在所 有样品中最高,当m(Ca(OH)<sub>2</sub>):m(calcined clay)= 2:1时,其他煅烧黏土在测试时间内同样可以充分 反应.因此本试验采用m(Ca(OH)<sub>2</sub>):m(calcined clay)= 2:1,以确保煅烧黏土反应充分,从而为研究 煅烧温度、高岭石含量等对煅烧黏土反应活性的影 响提供基础.

除了碱性溶液环境,反应温度也是影响煅烧 黏土反应活性的重要参数.样品(m(Ca(OH)<sub>2</sub>): m(calcined clay)=2:1)在20、40℃条件下的累计放 热曲线如图3所示.由图3可见:提高反应温度可显 著提升反应速率,样品在40℃条件下反应24h时的 累计放热量与在20℃条件下反应7d时相当,说明提 高温度能够实现煅烧黏土活性反应的快速检测.

#### 2.2 煅烧温度对煅烧黏土反应活性的影响

2.2.1 反应热分析

将煅烧至 500、600、700、800、900 ℃的黏土



Fig. 3 Comparison of cumulative heat release curve of sample $(m(Ca(OH)_2):m(calcined clay) = 2:1)$ at 20,40 °C

按 $m(Ca(OH)_2):m(calcined clay)=2:1 与氢氧化$ 钙混合后,测试其反应热.图4为不同温度煅烧的黏土S6在40℃反应条件下的热流曲线和累计放热曲线.由图4可见:当煅烧温度为500~800℃时,黏土S6的热流曲线在4~8h出现峰值,且煅烧温度为700、800℃时,黏土S6的热流曲线峰值最大,煅烧温度为900℃时,黏土S6的热流曲线峰值显著下降,同时反应时间明显滞后;黏土S6的热流曲线在24h时趋于平缓,此时700℃下煅烧的黏土S6累计放热量最高,达到476.4 J/g.





#### 2.2.2 XRD分析

黏土 S6在不同煅烧温度下的 XRD 图谱如图 5 所示.由图 5可见:(1)S6 黏土包含高岭石、伊利石、 锐钛矿、方解石和石英等矿物相.(2)煅烧至 500 ℃ 时,位于 12.3°处的高岭石特征峰变低,高岭石开始脱 羟基转变为偏高岭土;煅烧至 600~800 ℃时,高岭石 特征峰已完全消失.(3)在煅烧温度升高的过程中,位 于 19.8°处的全部特征峰(高岭石、伊利石和蒙脱石等 主要黏土矿物特征峰的叠加)的峰值变低,是因为高 岭石特征峰值逐渐消失,而其中的蒙脱石和伊利石 并未发生变化.

#### 2.2.3 SEM分析

黏土 S6在不同煅烧温度下的 SEM 照片如图 6 所示.由图 6(a)可见:未煅烧黏土颗粒呈六边板状, 表面不平整,且有小片状微粒存在;由图 6(b~f)可 见:当煅烧温度为 500 ℃时,颗粒仍然呈六边形片状



结构,但四周开始初步破碎(图6(b));当煅烧温度为600℃时,颗粒进一步破碎,呈团状结构,失去六边形形态(图6(c));当煅烧温度达到700~800℃时,颗粒几乎完全破碎,形状也完全破坏,整体呈絮状结构(图6(d)、(e));当煅烧温度进一步提高到900℃时,颗粒表面破碎的部分开始重新生成块状(图6(f)),可能出现了烧结或再结晶现象<sup>[18]</sup>,大大降低了煅烧黏土的反应活性.

# 2.2.4 粒径分析

黏土S6在不同煅烧温度下的粒径分布如图7所

示.由图7可见:未煅烧黏土的粒径分布范围为0.2~ 100 µm,粒径主要分布在3µm左右;500~800℃煅烧 温度下,黏土粒径分布开始呈现双峰,主要分布在3、 11 µm左右;煅烧至900℃时,黏土粒径主要分布在4、 12 µm左右.煅烧黏土的平均粒径随煅烧温度升高而 增大,这主要是由于煅烧导致高岭石脱羟基转化为偏 高岭土颗粒并趋向于聚集<sup>[19]</sup>.煅烧温度为800℃时,偏 高岭土颗粒团聚,导致比表面积减小,这可能是反应 活性下降的原因之一.煅烧温度达到900℃时黏土粒 径范围变宽,出现更大的颗粒,原因是出现烧结现象 所导致的团聚;出现更小颗粒则可能是由于团聚体分 解成更小颗粒,也可能是由于形态转变(如再结晶)造 成的收缩<sup>[20]</sup>.

#### 2.2.5 NMR分析

黏土S6在不同煅烧温度下的<sup>27</sup>A1NMR图谱如 图8所示.由图8可见:在化学位移(∂)约为1处的尖 峰对应于高岭石的Al<sup>[VI][21]</sup>;当煅烧温度为500℃时, 由于高岭石分解,出现2个弱峰,∂为28和56时,分别 对应于Al<sup>[V]</sup>和Al<sup>[V]</sup>;随着煅烧温度的升高,Al<sup>[V]</sup>峰值 逐渐增大,当煅烧温度为800℃时,其成为A1配位的 主要存在形式.由此说明,随着煅烧温度的变化,黏 土中A1配位形式也发生变化,可能是由于硅在偏高 岭土中结构的改变<sup>[22]</sup>影响了煅烧黏土的反应活性; 黏土在900℃下煅烧后,Al<sup>[IV]</sup>峰值大幅提高,成为A1 配位的主要存在方式,这也是黏土煅烧至900℃时反 应活性下降的原因.



(d) 700 °C

(e) 800 ℃ 不同煅烧温度下的 SF



(f) 90

图 6 黏土 S6 在不同煅烧温度下的 SEM 照片 Fig. 6 SEM images of clay S6 at different calcination temperatures







calcination temperatures

#### 2.3 高岭石含量对煅烧黏土反应活性的影响

将反应温度设置为40℃,对高岭石含量不同的6 种黏土(S1~S6)进行反应热试验,以研究其反应活 性.图9为6种黏土在不同煅烧温度下的累计放热量 对比.图10为煅烧温度为700℃时6种黏土的24h累 计放热量与高岭石含量的相关性.由图9可见:对高







图 10 煅烧黏土的 24 h 累计放热量与高岭石含量的相关性 Fig. 10 Correlation between cumulative heat release at 24 h and kaolinite content of calcined clay

岭石含量偏低的黏土S1、S2、S3来说,煅烧温度为 800℃时累计放热量最高,说明800℃是低品质黏土 的最佳煅烧温度,另外500~800℃累计放热量差距 不大,说明在500~800℃的煅烧温度对偏高岭土含 量低的煅烧黏土反应活性影响不大;对高岭石含量 较高的黏土 S4、S5、S6来说,煅烧温度为700℃时累 计放热量最高,说明700℃是中高品质黏土的最佳煅 烧温度,另外500~800℃累计放热量差距较大,说明 煅烧温度对偏高岭土含量高的煅烧黏土反应活性影 响较大;当煅烧温度为900℃时,所有煅烧黏土的活性 均有显著下降.不同高岭石含量的黏土通过合理的煅 烧温度能够达到最佳的反应活性,但是累计放热量存 在很大差距.对比煅烧至500、600、700、800、900℃ 的6种黏土与氢氧化钙混合浆体 $(m(Ca(OH)_2))$ : m(calcined clay) = 2:1)的 24 h 放热总量可以发现,900℃时煅烧黏土反应活性变化显著降低;500、600、 700、800℃时,随着煅烧黏土高岭石含量的增大,其 累计放热总量的变化逐渐增大,且煅烧黏土的累计 释放热量和高岭石含量关系一致,并具有良好的线 性相关性(图10).

## 3 结论

(1)反应热试验能够实现煅烧黏土反应活性的 快速表征.当氢氧化钙与煅烧黏土质量比为2:1或更 高时,可以保证煅烧黏土充分反应;当氢氧化钙与煅 烧黏土质量比较低时会制约煅烧黏土的持续反应. 反应温度也是影响煅烧黏土反应活性的重要因素, 在40℃条件下反应24h时的累计放热量与在20℃ 条件下反应7d时相当,说明提高反应温度可缩短测 定煅烧黏土反应活性所需时间.

(2)随着煅烧温度的升高,煅烧黏土反应活性先 升高后降低,可以分为3个阶段:煅烧至500~600℃ 时,黏土颗粒破碎,高岭石脱羟基后转变为偏高岭 土,结构无序化程度增大,反应活性出现并逐渐增 大;煅烧至700~800℃时,黏土颗粒呈现絮状,可能 会出现团聚,结构无序化程度进一步增大,反应活性 在此温度区间内达到最高;煅烧至900℃时,黏土颗 粒出现烧结、重结晶等现象,颗粒粒径增大,反应活 性骤然下降.

(3)对高岭石含量较低的黏土来说,500~800 ℃ 的煅烧温度对反应活性影响不大,800 ℃时反应活性 最高;对高岭石含量较高的黏土来说,500~800 ℃的 煅烧温度对反应活性影响较大,700 ℃时反应活性最 高.使用煅烧黏土反应活性的快速表征方法测得的 累计放热量与黏土中高岭石含量之间具有良好的线 性相关性.

## 参考文献:

- [1] JEFFRY L, ONG M Y, NOMANBHAY S, et al. Greenhouse gases utilization: A review[J]. Fuel, 2021, 301:121017.
- [2] SOUSA V, BOGAS J A. Comparison of energy consumption and carbon emissions from clinker and recycled cement production[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 306:127277.
- [3] TELSCHOW S, FRANDSEN F, THEISEN K, et al. Cement formation-A success story in a black box: High temperature phase formation of Portland cement clinker[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(34):10983-11004.
- [4] HUSSAIN J, KHAN A, ZHOU K. The impact of natural resource depletion on energy use and CO<sub>2</sub> emission in Belt &. Road Initiative countries: A cross-country analysis[J]. Energy, 2020, 199:117409.
- [5] ZHOU D, WANG R, TYRER M, et al. Sustainable infrastructure development through use of calcined excavated waste clay as a supplementary cementitious material[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 168:1180-1192.
- [6] 吴凯,施惠生,徐玲琳,等.集料对含矿粉混凝土抗硫酸镁侵蚀
   性能的影响[J].建筑材料学报,2016,19(3):442-448.

WU Kai, SHI Huisheng, XU Linglin, et al. Effect of aggregate on degradation of slag blended concrete under magnesium sulfate attack[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(3):442-448. (in Chinese)

- [7] JUENGER M C G, SNELLINGS R, BERNAL S A. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights [J]. Cement and Concrete Research, 2019, 122:257-273.
- [8] 韩笑,冯竟竟,孙传珍,等.50℃养护下超细粉煤灰-水泥复合胶 凝材料的性能研究[J].建筑材料学报,2021,24(3):473-482.
  HAN Xiao, FENG Jingjing, SUN Chuanzhen, et al. Research on properties of ultrafine fly ash and cement cementitious materials under curing at 50℃[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24 (3):473-482. (in Chinese)
- [9] 孙振平,蒋正武.矿渣粉大量替代水泥对高效减水剂作用的影响[J].建筑材料学报,2003,6(3):231-236.
   SUN Zhenping, JIANG Zhengwu. Effect of large-volume addition of slag powder on the actions of superplasticizer[J].
   Journal of Building Materials, 2003, 6(3):231-236. (in Chinese)
- [10] YU J, WU H L, MISHRA D K, et al. Compressive strength and environmental impact of sustainable blended cement with high-dosage limestone and calcined clay (LC2)[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 278:123616.
- [11] BEDIAKO M, PUROHIT S S, KEVERN J T. An investigation into Ghanaian calcined clay as a supplementary cementitious material[J]. ACI Materials Journal, 2017, 114(6):889-896.
- [12] 李新明,路广远,张浩扬,等.石灰偏高岭土改良粉砂土强度特性与微观机理[J].建筑材料学报,2021,24(3):648-655.
  LI Xinming, LU Guangyuan, ZHANG Haoyang, et al. Strength characteristics and micro-mechanism of lime-metakaolin modified silty soil[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(3):648-655. (in Chinese)
- [13] TIRONI A, TREZZA M A, SCIAN A N, et al. Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material[J]. Applied Clay Science, 2014, 101:468-476.
- [14] 莫宗云,马腾飞,王大光.偏高岭土活性研究进展[J].硅酸盐通报,2017,36(1):110-115,133.
  MO Zongyun, MA Tengfei, WANG Daguang. Research progress on activity of metakaolin[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(1):110-115,133.(in Chinese)
- [15] QUARCIONI V A, CHOTOLI F F, COELHO A C V, et al. Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials [J]. IBRACON Structures and Materials Journal, 2015, 8(1):1-7.
- [16] ALUJAS A, FERNANDEZ R, QUINTANA R, et al. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration[J]. Applied Clay Science, 2015, 108:94-101.
- [17] SHVARZMAN A, KOVLER K, GRADER G S, et al. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(3):405-416.