

# 煅烧制度对页岩火山灰活性的影响研究

孙小巍<sup>1</sup>, 黄 帅<sup>1</sup>, 杨海明<sup>2</sup>, 戚 红<sup>1</sup>, 礼 航<sup>1</sup>

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 浙江省建材集团有限公司, 浙江 杭州 310011)

**摘 要** 目的 研究煅烧制度对页岩火山灰活性的影响, 找寻煅烧页岩作为活性掺合料在水泥基材料中的合理掺量。方法 测试煅烧页岩在不同升温速度、煅烧时间和煅烧温度下的活性指数, 对煅烧页岩掺量为 10%、20%、30% 和 40% 的水泥胶砂试件进行抗压强度测试, 得到其适宜掺量, 并通过电化学交流阻抗谱法进行验证。结果 页岩的火山灰活性随升温速度、煅烧时间、煅烧温度的提高呈先增大后减小的变化趋势。煅烧温度为 750 °C 时, 页岩中伊利石大量分解成无定形  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。升温速度 10 °C/min、煅烧时间 40 min 时煅烧页岩的 28 d 活性指数最大, 达到 81.2%。水泥胶砂抗压强度随煅烧页岩掺量的增加而降低, 掺 10% ~ 40% 煅烧页岩的水泥胶砂试件的交流阻抗 Nyquist 曲线呈现典型的 Randles 图形, 交流阻抗谱法分析结果与抗压强度测试结果相吻合。结论 页岩的最佳煅烧制度为 10 °C/min 升温速度、40 min 煅烧时间、750 °C 煅烧温度。作为活性掺合料, 煅烧页岩在水泥基材料中合理掺量不应超过 30%。

**关键词** 煅烧制度; 页岩; 火山灰活性; 抗压强度; 交流阻抗

中图分类号 TU528.041

文献标志码 A

## Effect of Calcination System on Pozzolanic Activity of Shale

SUN Xiaowei<sup>1</sup>, HUANG Shuai<sup>1</sup>, YANG Haiming<sup>2</sup>, QI Hong<sup>1</sup>, LI Hang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. Zhejiang Building Materials Group Co. Ltd, Hangzhou, China, 310011)

**Abstract:** In order to study the effect of calcination system on pozzolanic activity of shale, and find out the reasonable content of calcined shale as active admixture in cement-based materials, the activity indexes of calcined shale were measured at calcination tests. These tests were carried out at different heating rates, calcination times and calcination temperatures. The suitable content of calcined shale was obtained through the compressive strength of cement mortar specimens

收稿日期: 2022-02-21

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51808354); 辽宁省教育厅“兴辽英才计划”项目(xl2019tp01); 辽宁省教育厅科学研究一般项目(LJKZ0593)

作者简介: 孙小巍(1979—), 男, 高级实验师, 主要从事水泥基复合材料及其外加剂等方面研究。

containing 10%, 20%, 30% and 40% calcined shale analyzed, which was verified by electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the pozzolanic activity of shale increases at first and then decreases with the increase of heating rate, calcination time and calcination temperature. When the calcination temperature is 750 °C, the illite in shale decomposes into amorphous SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. When the heating rate is 10 °C/min and the calcination time is 40 min, the 28 d activity index of calcined shale is the highest, which is 81.2%. The compressive strength of cement mortar decreases with the increase of the amount of calcined shale. The AC impedance Nyquist curve of cement mortar specimens with the content of 10% ~ 40% calcined shale presents a typical Randles figure, and the results of AC impedance spectroscopy are consistent with the test results of compressive strength. The optimum calcination system for shale is 10 °C/min heating rate, 40 min calcination time and 750 °C calcination temperature. As an active admixture, the reasonable content of calcined shale in cement-based materials should not exceed 30%.

**Key words:** calcination system; shale; pozzolanic activity; compressive strength; AC impedance

在水泥基材料中掺加适量的活性掺合料来替代水泥,不仅可以改善水泥基材料的工作性、力学性能和耐久性,而且也可以减少水泥基材料中水泥的用量,降低工程造价,有利于环境友好型社会的建立<sup>[1-3]</sup>。目前我国水泥基材料中常用的活性掺合料主要是含 Si、Al 成分的粒化高炉矿渣粉、粉煤灰和硅灰等,但这些活性掺合料资源却很紧张,价格也逐年攀升。因此,寻求新的活性掺合料已迫在眉睫。页岩是由黏土沉积岩经过自然脱水胶结而形成的岩石,自然状态下的页岩大多以结晶态的铝硅酸盐矿物存在,结构相对稳定,几乎无水化活性<sup>[4-5]</sup>,常被用来制造陶粒、生产黏土实心砖和水泥。页岩经过高温煅烧后,其黏土质矿物分解,形成具有一定活性的无定形 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可以作为水泥基材料活性掺合料使用<sup>[6-7]</sup>。刘敏等<sup>[8]</sup>将煅烧页岩作为掺合料制成了抗压强度接近于纯水泥的胶凝材料。刘哲益等<sup>[9]</sup>采用热激活法对造纸白泥-页岩-煤矸石进行改性,制备了主要成分为 C<sub>2</sub>S 及其玻璃相的新型掺合料。G. Marchetti 等<sup>[10]</sup>将煅烧页岩作为辅助胶凝材料用于水泥基材料中,研究发现掺 15% ~ 25% 煅烧页岩对材料的后期强度有显著的提高。

上述研究中虽然对页岩产生火山灰活性的煅烧制度有所提及,但缺少具体分析煅烧

制度对页岩火山灰活性影响以及页岩产生火山灰活性的最佳煅烧制度。基于此,笔者以煅烧制度为主线,系统研究煅烧制度对页岩火山灰活性的影响,以及煅烧页岩作为活性掺合料对水泥的力学性能影响,并分析其合理掺量,为寻求水泥基材料新的活性掺合料提供理论指导和技术依据。

## 1 原材料及实验方法

### 1.1 原材料

实验页岩选自辽宁省大连市瓦房店地区,图 1 为天然页岩 XRD 图谱。从图中可以看出,天然页岩的主要矿物组成为石英、伊利石、钙长石和方解石,其中石英特征峰的峰型较为明显尖锐,说明天然页岩中石英晶形完整,且结晶度高。

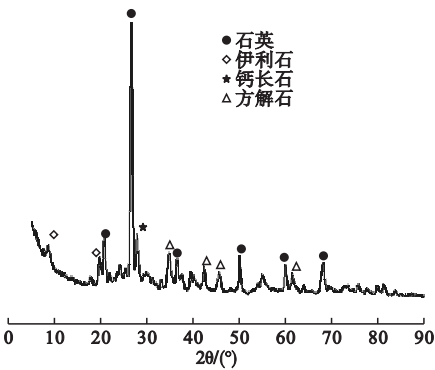


图 1 天然页岩 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of natural shale

水泥采用沈阳冀东水泥有限公司盾石牌 P·O 42.5 级水泥。砂为天然河砂,细度模数

为 2.5,Ⅱ区中砂。天然页岩和水泥化学成分见表 1,水泥物理性能见表 2。

表 1 原材料化学成分

Table 1 Chemical compositions of raw materials									%
原材料	$m(\text{SiO}_2)$	$m(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$m(\text{CaO})$	$m(\text{MgO})$	$m(\text{K}_2\text{O})$	$m(\text{TiO}_2)$	$m(\text{SO}_3)$	$m(\text{LOSS})$
天然页岩	62.24	12.33	7.46	5.12	3.75	1.63	1.32	0.25	8.32
水泥	22.27	4.42	4.03	60.67	1.97	0.65	—	2.01	0.32

表 2 水泥物理性能

Table 2 Physical properties of cement							
材料	安定性	凝结时间/min		抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
		初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
P·O 42.5 级水泥	合格	157	232	18.2	43.3	4.7	7.8

由表 1 可知,天然页岩烧失量为 8.32% < 10.0%,SO<sub>3</sub> 质量分数为 0.25% < 3.0%。烧失量以及 SO<sub>3</sub> 质量分数符合《用于水泥中的火山灰质混合材料》(GB/T 2847—2005)中的技术要求。

1.2 实验方案

将天然页岩破碎至 4.75 ~ 9.5 mm,然后用 Φ500 mm × 500 mm 球磨机粉磨 40 min,80 μm 方孔筛筛余为 4.2%。利用热重分析法分析天然页岩在加热过程中重量变化并初步确定煅烧温度。以升温速度、煅烧时间和煅烧温度为变量测试煅烧页岩的活性指数,进而确定页岩的煅烧制度。将煅烧页岩以不同取代量等量取代水泥,测试水泥胶砂试件的抗压强度,结合煅烧页岩不同掺量下胶砂试件 28d 龄期的交流阻抗变化,找寻煅烧页岩作为活性掺合料的合理掺量。

1.3 实验方法

煅烧页岩活性指数测试依据《用于水泥混合材的工业废渣活性实验方法》(GB/T 12957—2005),将煅烧页岩以 30% 掺入量掺入到水泥中,用其 28 d 胶砂抗压强度与纯水泥 28 d 胶砂抗压强度的比值来确定活性指数  $K$ 。胶砂抗压强度依据《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2021)进行测试。胶砂试件交流阻抗测试:将 1 mm 厚

度的 40 mm × 40 mm 不锈钢片预埋入 40 mm × 40 mm × 160 mm 胶砂试件中,在 (20 ± 1) °C 水中养护 28 d 后,利用 CHI660E 型电化学工作站进行测试,频率为 0.01 ~ 100 kHz,正弦交流振幅为 100 mV。电化学交流阻抗谱法是一种通过对系统施加一个正弦波电信号作为扰动信号,并在一定频率范围内测量阻抗来研究该系统电极界面结构信息的方法。水泥基材料中含有液相、固相和固/液相三个界面,进行交流阻抗实验时,固相表面吸附 Ca<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup> 等离子,施加交流电时,随着离子和水分的震动,水泥基材料电容和阻抗发生连锁变化。因此,可以采用交流阻抗谱法表征并分析其内部界面结构<sup>[11]</sup>。采用交流阻抗谱法研究时,水泥基材料的 Nyquist 图形与一般电化学体系的 Nyquist 图(见图 2)相近似。对于水泥基材料而言,可

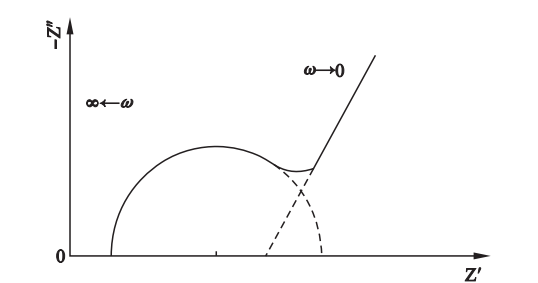


图 2 一般电化学体系的 Nyquist 图  
Fig. 2 Nyquist diagram of the general electrochemical system

根据高频半圆偏移的大小来判断胶凝材料水化进程及硬化体的致密程度。高频半圆越向右偏移说明水化程度好,结构较为致密;相反,高频半圆越向左偏移,说明水化程度较差,结构疏松。

2 结果与讨论

2.1 页岩热曲线分析

图3为天然页岩的TG-DTG曲线。从图中可以看出,天然页岩由常温加热的过程中,在78~150℃温度区间发生了较小的质量损失,这是由于页岩煅烧释放出游离水而造成的。随着煅烧温度的逐渐升高,在450~750℃温度区间存在一段较大的质量损失,这是因为在此煅烧过程中页岩中有机质发生了解析,并且伊利石脱去结晶水,产生了无定形的活性SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。750℃以后,伊利石继续分解,吸热并发生质量损失。鉴于此,本次实验初步确定页岩煅烧温度为550~950℃。

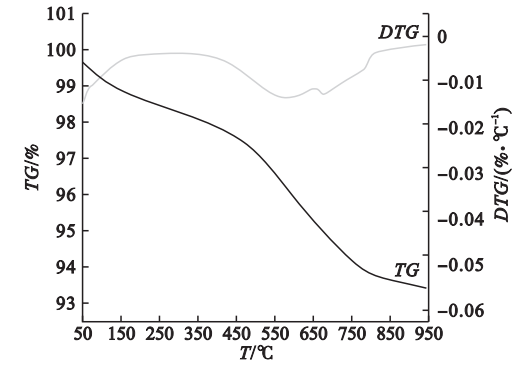


图3 天然页岩TG-DTG曲线

Fig.3 TG-DTG curve of natural shale

2.2 煅烧制度对页岩火山灰活性的影响

2.2.1 升温速度对页岩的火山灰活性影响

升温速度是煅烧制度中一个重要参数,升温速度的快慢对煅烧页岩的火山灰活性有着重要的影响。实验拟定煅烧时间为40 min,设置5℃/min、10℃/min、15℃/min和20℃/min 4个升温速度。不同煅烧温度下升温速度对页岩火山灰活性的影响如图4

所示。

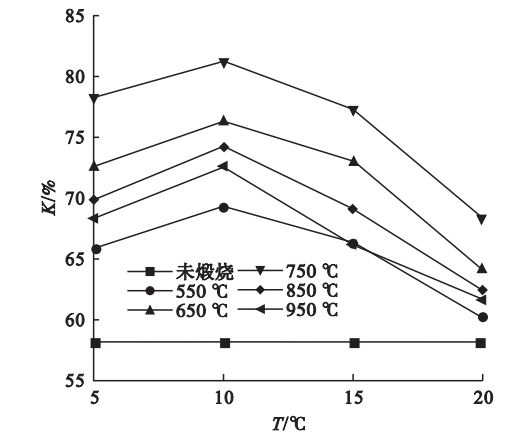


图4 升温速度对页岩的火山灰活性影响

Fig.4 Effect of heating rate on pozzolanic activity of shale

由图4可以看出,与天然页岩相比,煅烧后页岩的活性指数都得到不同程度的提升。各煅烧温度下煅烧页岩活性指数均随升温速度的提高而出现先升后降的趋势,并且在10℃/min时出现最大值。在页岩煅烧过程中,升温速度对页岩矿物中羟基氧化物脱离速度以及由此所引发的晶格缺陷有着重要的影响。升温速度过慢,页岩矿物中羟基氧化物脱离速度减慢,煅烧页岩晶格缺陷相对减少<sup>[3]</sup>,活性较低;虽然提高升温速度会加速晶格破坏,使煅烧页岩活性增大,但温度提升过快,会导致页岩在煅烧过程中内外温差过大,受热分解不充分,同样会使活性降低。当升温速度保持10℃/min不变时,煅烧温度为750℃的页岩活性指数最高,达到了81.2%,煅烧温度为550℃时活性指数相对较差,只有67.3%。因此选择10℃/min升温速度进行煅烧。

2.2.2 煅烧时间对页岩的火山灰活性影响

在上节实验的基础上,本节主要研究煅烧时间对页岩火山灰活性的影响,实验选定20 min、40 min、60 min和80 min 4个煅烧时间,图5为不同煅烧温度下煅烧时间对页岩火山灰活性的影响。

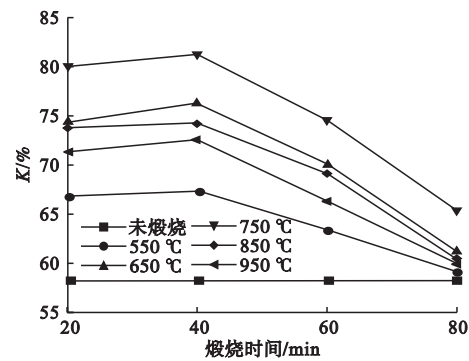


图5 煅烧时间对页岩的火山灰活性影响  
Fig. 5 Effect of calcination time on pozzolanic activity of shale

由图5可以看出,5个煅烧温度下,煅烧时间对煅烧页岩活性的影响趋势较为相似,K值均随煅烧时间的延长而呈现出缓慢上升并迅速降低的趋势。煅烧时间为40 min时页岩活性最高,煅烧时间为80 min时活性最低。页岩中的黏土矿物在煅烧分解成活性物质时需要一定的时间,煅烧时间过短,黏土矿物分解不充分,形成的活性物质相对较少;煅烧时间过长,不仅会使页岩的脱水分解程度增大,而且也会引起过烧或结块的现象,导致其活性降低。所以以下实验选择40 min为煅烧时间进行煅烧。

2.2.3 煅烧温度对页岩的火山灰活性影响

经过对煅烧升温速度和煅烧时间的确定,实验设置550 °C、650 °C、750 °C、850 °C、950 °C,5个煅烧温度来进行煅烧。煅烧温度对页岩的火山灰活性影响如图6所示。

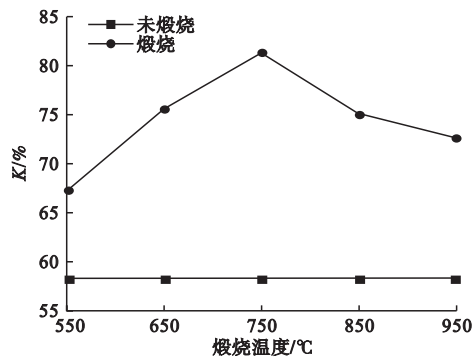


图6 煅烧温度对页岩的火山灰活性影响  
Fig. 6 Effect of calcination temperature on pozzolanic activity of shale

从图6中可以看到,随着煅烧温度的升高,煅烧页岩的活性指数呈现先上升后下降的趋势,在750 °C时活性指数最大,达到81.2%,550 °C和950 °C时相对较低,只有67.3%和72.6%。煅烧页岩之所以产生活性是由于其黏土质矿物脱水分解,伊利石发生转变,生成无定形的SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,同时逸出大量羟基,使晶格产生缺陷。煅烧温度低时,页岩中黏土质矿物分解不充分,使活性降低<sup>[12-14]</sup>;随着煅烧温度的升高,晶格缺陷发生调整和消除,从高能态转变成为介稳态,导致火山灰活性降低<sup>[8]</sup>。为更好解释煅烧温度对页岩火山灰活性的影响,实验选取550 °C、750 °C和950 °C煅烧温度页岩样品进行X射线衍射分析,图7为不同煅烧温度下页岩的XRD图谱。

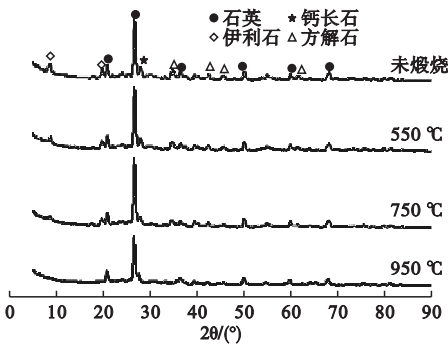


图7 不同煅烧温度页岩的XRD图谱  
Fig. 7 XRD spectra of the shale at different calcination temperatures

从图7中可以看出,石英特征峰在空白样品和3个煅烧温度下都存在,并且特征峰强度没有明显的变化,这说明页岩中的石英含量没有随温度的升高而发生变化,其晶型也未发生改变。但随着煅烧温度的升高,伊利石的特征峰值逐渐变弱,在煅烧温度达到750 °C时已经变得不再明显,说明此时伊利石大量分解,分解成无定形SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和其他物质,从而使煅烧页岩产生火山灰活性。当煅烧温度升高到950 °C时,伊利石特征峰几乎看不到,新的特征峰也没有产生,说明此时伊利石已完全分解,但由于此时温度过高,



分解产物中已由高能态逐渐转变成介稳态,煅烧页岩活性开始降低<sup>[8]</sup>。

图8为28 d龄期、掺30%未煅烧页岩和煅烧温度为550℃、750℃和950℃煅烧页岩水泥胶砂试件的微观形貌。从图8(a)中可以看出,掺入未煅烧页岩后,试件整体结构较为疏松,骨料间留有较大的空隙,骨料表面仅有少量针状钙矾石晶体以及絮状的C-S-H凝胶,且没有胶结成整体,这主要是因为未煅烧页岩中缺乏活性Si、Al组分,活性较低,很难与水泥水化生成的Ca(OH)<sub>2</sub>发生二次水化反应。当掺入550℃煅烧页岩时,骨料表面浆体上的絮团状物和针状晶体明显增多(见图8(b))。同时,相对于图8(a),此时结构较为致密。这是因为煅烧温度为550℃时,页岩中黏土质矿物脱水分解,伊利石发生转变,生成少量的活性SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,消耗一部分水泥水化产物Ca(OH)<sub>2</sub>,生成了水化

硅酸钙和水化铝酸钙。图8(c)为掺30%煅烧温度750℃页岩的水化电镜图片。页岩经过750℃煅烧后,伊利石的特征峰值已变得不明显,说明此时黏土矿物分解形成的SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>逐渐增多,参与二次水化的物质也逐渐增多,大量的Ca(OH)<sub>2</sub>被消耗,生成大量的水化硅酸钙和钙矾石,胶凝材料形成整体,减少了骨料间的空隙,整体结构更加致密。图8(d)为掺30%煅烧温度950℃页岩的水化照片,从图中可以看到,浆体中除了大量絮团状物外,又增加了少量Ca(OH)<sub>2</sub>方晶晶体,同时又存在较多的块状物质。这是因为煅烧温度过高,部分SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>由高能态转变为介稳态,未能与Ca(OH)<sub>2</sub>发生二次水化反应。由此可以看出,实验最佳煅烧制度可设定:升温速度为10℃/min,煅烧时间为40 min,煅烧温度为750℃。

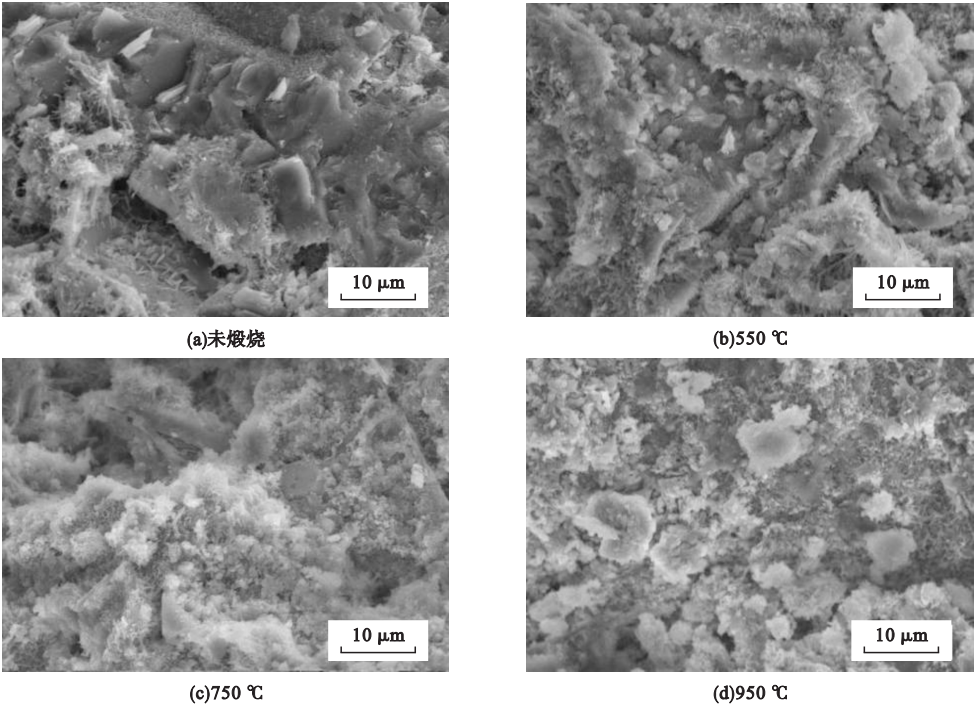


图8 掺30%页岩的水泥胶砂微观形貌

Fig. 8 Microstructure morphology of cement mortar mixed with 30% shale

2.3 煅烧页岩对水泥力学性能影响

2.3.1 煅烧页岩掺量对水泥胶砂强度影响

将在最佳煅烧制度下制得的煅烧页岩以

不同掺量掺入到水泥中,水泥胶砂抗压强度如图9所示。从图中可以看出,水泥胶砂试件抗压强度与煅烧页岩的掺量有较大关系。

与纯水泥相比,煅烧页岩掺量在 10% ~ 30% 时,胶砂试件抗压强度呈缓慢下降趋势,3 d 和 7 d 下降幅度在 5.0% ~ 13.9%;28d 抗压强度比分别为 88.9%、85.9% 和 81.2%,满足《用于水泥中的火山灰质混合材料》(GB/T 2847—2005)中 28d 抗压强度比大于等于 65% 的要求。但煅烧页岩掺量达到 40% 时,抗压强度下降明显,3 d、7 d 和 28 d 下降幅度分别为 40.7%、36.3% 和 41.1%,已不满足上述标准要求。煅烧页岩虽然具有一定的活性,但随着掺量的增加,胶凝体系中水泥占比逐渐减少,水泥水化产物也相对减少,构成强度的基本单元逐渐减少,加之整个胶凝体系中还存有大量的石英相等惰性物质,因此也弱化了胶凝材料的特性。由此可以看出,实验中煅烧页岩掺量在 10% ~ 30% 时是较为适宜的。

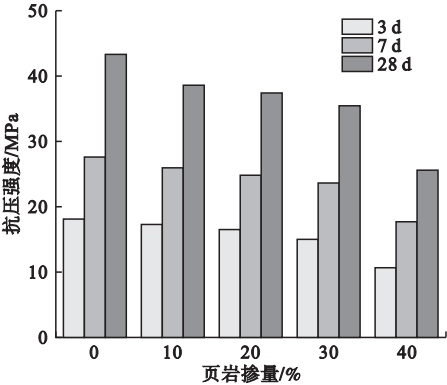


图 9 煅烧页岩掺量对水泥胶砂抗压强度的影响  
Fig. 9 Effect of calcined shale content on compressive strength of cement mortar

2.3.2 掺煅烧页岩试件交流阻抗谱分析

由于水泥基材料中电化学反应只能在胶凝材料水化到一定程度并积累一定量的 C-S-H 凝胶才能进行<sup>[15]</sup>,而本次实验由于掺入不同掺量的煅烧页岩,将不同程度影响胶凝材料水化速率及其水化产物 C-S-H 凝胶的数量,因此实验选择 28d 作为测试龄期。图 10 为煅烧页岩不同掺量时,水泥胶砂试件 28 d 的交流阻抗 Nyquist 曲线。

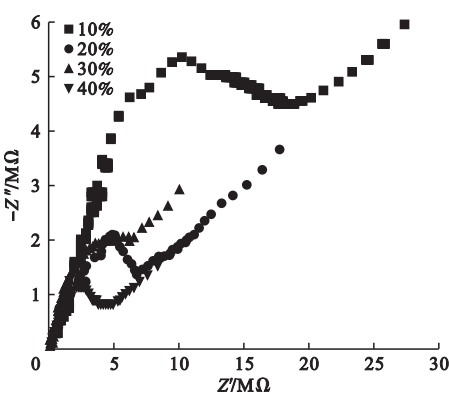


图 10 煅烧页岩不同掺量的 Nyquist 曲线  
Fig. 10 Nyquist curves with different contents of calcined shale

从图 10 中可以看出,掺入 10% ~ 40% 煅烧页岩后,水泥胶砂试件的交流阻抗曲线均呈现典型的 Randles 图形。由于煅烧页岩的掺量不同,高频圆弧在交流阻抗谱上表现的大小也有所不同,说明煅烧页岩掺量对胶凝材料的水化和电化学反应产生了一定的影响<sup>[16]</sup>。随着煅烧页岩掺量的增加,高频圆弧不断发生变化,高频半圆直径逐渐减小,说明煅烧页岩掺量的增加使硬化体结构变得疏松增大了阻抗。煅烧页岩掺量为 10% 时,高频半圆直径最大,说明在此掺量下煅烧页岩促进了胶凝材料的水化反应,水化凝胶产物能够更好地填充于结构空隙,提高了试件致密程度,降低了内部阻抗,因而抗压强度较其他掺量要高。煅烧页岩掺量为 40% 的高频半圆直径最小,水泥胶砂试件的阻抗相对最大,说明此时结构较为疏松,致密程度下降,力学性能也随之降低。这也侧面地印证了煅烧页岩掺量增加降低了水泥胶砂试件抗压强度的结果。

3 结 论

(1)煅烧时间、升温速度及煅烧温度对页岩的火山灰活性影响较大。实验中页岩的最佳煅烧制度:10 ℃/min 升温速度,40 min 煅烧时间,750 ℃煅烧温度。在此煅烧制度下,煅烧页岩 28 d 活性指数为 81.2%。

(2)水泥中加入煅烧页岩后,胶砂试件抗压强度降低,且随掺量的增加而愈加明显。以《用于水泥中的火山灰质混合材料》(GB/T 2847—2005)进行评价,水泥中煅烧页岩的合理掺量不应超过30%。

(3)利用交流阻抗谱法对28 d龄期的水泥胶砂试件进行交流阻抗测试时,交流Nyquist曲线反映出的测试结果与宏观力学性能测试结果相吻合。

## 参考文献

- [1] 王淑娟, 雒锋. 油页岩燃烧工况对灰渣作为水泥掺合料的影响[J]. 非金属矿, 2018, 41(4): 27–29.  
(WANG Shujuan, LUO Feng. Influence of oil shale combustion condition on the property of ash as cement admixture [J]. Non-metallic mines, 2018, 41(4): 27–29.)
- [2] 张洪波, 高翠翠, 王智, 等. 不同煅烧制度对炭质页岩火山灰活性的影响[J]. 四川建筑科学研究, 2021, 47(1): 69–73.  
(ZHANG Hongbo, GAO Cuicui, WANG Zhi, et al. Effect of different calcination systems on the activity of carbonaceous shale pozzolan [J]. Sichuan building science, 2021, 47(1): 69–73.)
- [3] 任国浩, 孙振亚, 牟善彬, 等. 烧页岩的火山灰活性研究[J]. 武汉工业大学学报, 1996, 18(4): 21–23.  
(REN Guohao, SUN Zhenya, MOU Shanbin, et al. Study on the pozzolanic activity of burnt shale [J]. Journal of Wuhan university of technology, 1996, 18(4): 21–23.)
- [4] 苗琛, 冯春花, 李东旭. 烧页岩作为水泥混合材的研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(6): 1397–1401.  
(MIAO Chen, FENG Chunhua, LI Dongxu. Study on calcined shale as cement admixture [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2010, 29(6): 1397–1401.)
- [5] 丁向群, 高博文, 罗超, 等. 硫酸盐对超细矿粉水泥土强度的影响[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2020, 36(5): 886–892.  
(DING Xiangqun, GAO Bowen, LUO Chao, et al. The influence of sulfate on the strength of superfine mineral powder cement [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2020, 36(5): 886–892.)
- [6] CHENG A, CHAO S J, LIN W T. Effect of calcination temperature on pozzolanic reaction of calcined shale mortar [J]. Applied mechanics and materials, 2012, 174: 843–846.
- [7] 宋军, 杜保立, 陶文宏. 烧页岩在复合水泥中的应用[J]. 中国粉体技术, 2013, 19(4): 84–86.  
(SONG Jun, DU Baoli, TAO Wenhong. Application of calcined shale in composite cement [J]. China powder science and technology, 2013, 19(4): 84–86.)
- [8] 刘敏, 李骅, 元敬顺, 等. 不同煅烧温度对页岩作为水泥掺合料活性影响的研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(10): 2620–2625.  
(LIU Min, LI Yan, YUAN Jingshun, et al. Study on the activity of calcined shale at different temperature used as a kind of blending material for cement [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2014, 33(10): 2620–2625.)
- [9] 刘哲益, 刘来宝, 徐光亮, 等. 造纸白泥—页岩—煤矸石新型混凝土掺合料性能研究[J]. 非金属矿, 2013, 36(6): 18–21.  
(LIU Zheyi, LIU Laibao, XU Guangliang, et al. Study on concrete admixture produced by lime mud, shale and coal gangue as raw materials [J]. Non-metallic mines, 2013, 36(6): 18–21.)
- [10] MARCHETTI G, RAHHAL V, PAVL K Z, et al. Assessment of packing, flowability, hydration kinetics, and strength of blended cements with illitic calcined shale [J]. Construction and building materials, 2020, 254: 119042.
- [11] 张兰芳, 杨柳, 郝增恒. 锰渣掺合料对水泥砂浆性能的影响研究[J]. 应用化工, 2021, 50(8): 2164–2167.  
(ZHANG Lanfang, YANG Liu, HAO Zengheng. Study on the effect of manganese slag admixture on the properties of cement mortar [J]. Applied chemical industry, 2021, 50(8): 2164–2167.)
- [12] CORDOBA G P, ZITO S V, SPOSITO R, et al. Concretes with calcined clay and calcined shale: Workability, mechanical, and transport properties [J]. Journal of materials in civil engineering, 2020, 32(8): 04020224.
- [13] IRASSAR E F, BONAVETTI V L, CASTELLANO C C, et al. Calcined illite-chlorite shale as supplementary cementing material: Thermal treatment, grinding, color and pozzolanic activity [J]. Applied clay science, 2019, 179: 105143.
- [14] CORDOBA G, IRASSAR E F. Sulfate performance of calcined illitic shales [J]. Construction and building materials, 2021, 291: 123215.
- [15] 贺鸿珠, 陈志源, 史美伦, 等. 掺粉煤灰水泥基材料水化过程的交流阻抗研究[J]. 粉煤灰, 2003(2): 7–9.  
(HE Hongzhu, CHEN Zhiyuan, SHI Meilun, et al. Study of AC resistance of hydration process of cement-based material containing fly ash [J]. Coal ash, 2003(2): 7–9.)
- [16] 张莹, 史美伦. 水泥基材料水化过程的交流阻抗研究[J]. 建筑材料学报, 2000, 3(2): 109–112.  
(ZHANG Ying, SHI Meilun. Study of the hydration process of cement-based materials by AC impedance technique [J]. Journal of building materials, 2000, 3(2): 109–112.)

(责任编辑:杨永生 英文审校:唐玉兰)