

煅烧蒙脱石和高岭土对水化硅酸镁强度和结构的影响

胡亚茹¹, 侯楠¹, 申忠杰², 杨佳辉¹, 宋强¹, 陈延信¹

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 陕西北元集团水泥有限公司, 陕西 神木 719319)

摘 要: 水化硅酸镁(M-S-H)胶凝材料是替代传统硅酸盐水泥的一个潜在方向。本工作以轻质氧化镁(LM)为镁源, 硅灰(SF)为基准硅源, 探究了煅烧蒙脱石(MT)与煅烧高岭土(KL)部分或完全替代硅灰对 M-S-H 胶凝材料结构与强度的影响。结果表明: 煅烧高岭土表现出极强的早期强度增强效应, 其 3 d 与 7 d 抗压强度与掺量呈强正相关, 70%掺量(质量分数)时强度较纯 SF 制备的样品提升超 400%; 而煅烧蒙脱石的强度增强效果较弱, 相同掺量下强度提升仅 54%。微观分析表明, 750 °C 煅烧对高岭土晶体结构破坏比对蒙脱石的更加彻底, 火山灰活性更高; MT 和 KL 中的 Al 均可在水化早期进入 M-S-H 相, 通过取代硅氧四面体中的 Si⁴⁺或镁氧八面体中的 Mg²⁺形成水化硅铝酸镁(M-S-A-H)凝胶, 显著提升产物聚合度; 形成的 M-S-A-H 为外部型水化产物, 主要通过颗粒间元素扩散反应形成; 2 种原料体系水化前 28 d 均会生成 Mg-Al LDH。

关键词: 水化硅酸镁; 高岭土; 蒙脱石; 抗压强度; 结构

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1646-15

网络出版时间: 2026-03-12



在“双碳”战略目标驱动下, 开发低碳胶凝材料已成为土木工程材料领域的研究热点。水化硅酸镁(M-S-H)胶凝材料凭借其优异的抗硫酸盐侵蚀能力及重金属离子固化性能, 在核废料处置屏障、海洋工程等特种领域展现出应用前景^[1]。同时, 这种材料水化过程仅产生 9.5~10.5 的低 pH 值环境, 生产能耗较普通硅酸盐水泥显著降低, 成为契合碳中和目标的低碳胶凝材料方向^[2-3]。当前, 影响水化硅酸镁胶凝材料工业化进程的一个因素是传统硅源(如硅灰、粉煤灰、矿渣等)依赖工业副产品, 成本高昂且供应不稳定^[4-5]。

自然界中, 地幔接近地壳部分的橄榄岩可水化形成蛇纹石(Mg₃Si₂O₅(OH)₄)^[6]。地表的橄榄岩经过蛇纹石化等一系列物理、化学作用也可生成非晶态纳米水化硅酸镁^[7]。自 1953 年 *Nature* 首次报道在海水侵蚀混凝土过程中发现 M-S-H 以来^[8], 后续研究在含镁黏土和花岗岩接触的水泥基材料界面过渡区, 以及受地下水或海水侵蚀的混凝土中均观察到

M-S-H 的形成^[9-13]。值得注意的是, 扫描电子显微镜与能量色散 X 射线光谱(SEM/EDS)分析表明, 铝元素可能存在于镁硅酸盐相中, 或以水滑石等次生相形式存在, 但铝在 M-S-H 中的具体赋存状态与作用机制长期存在争议^[14-15]。

水化硅酸镁胶凝材料的核心组成水化硅酸镁凝胶(M-S-H 相)由硅氧四面体与镁氧八面体片层构成, 其短程结构与黏土矿物蛇纹石、蒙脱石的层状结构相似^[6], 但长程无序, 属于无定形或半晶态材料。高岭土、蒙脱石与 M-S-H 的四面体-八面体堆叠单元具有结构相似性, 1 个四面体层叠加在 1 个八面体层之上对应于 1:1 层状硅酸盐结构, 而 2 个四面体层夹着 1 个八面体层则对应于 2:1 构型^[15-16]。已有研究证实, 2:1 型结构的蒙脱石和 1:1 型高岭土经过机械或热活化能够表现出良好的火山灰活性^[17-18]。Bernard 等对掺加偏高岭土的 M-S-H 的研究表明, Al³⁺通过晶格取代 Si⁴⁺和 Mg²⁺在水化 1 a 的水化产物中形成了 M-A-S-H^[15]。然而, 铝的掺入对早期

收稿日期: 2025-11-25。 修订日期: 2026-01-05。

基金项目: 陕西省教育厅重点研发计划(2024Y040); 陕西省科学技术研究计划(2024GX-YBXM-401, 2024GX-YBXM-370); 榆林市科技计划项目(CXY-2020-057)。

第一作者: 胡亚茹(1979—), 女, 硕士, 实验师。

通信作者: 宋强(1980—), 男, 博士, 副教授;

陈延信(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-11-25. Revised date: 2026-01-05.

First author: HU Yaru (1979—), female, Master, Laboratory Technician.

E-mail: huyaru@xauat.edu.cn

Correspondent author: SONG Qiang (1980—), male, Ph.D., Associate Professor.

CHEN Yanxin (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: sqxauat@126.com; yx_ch@126.com

M-S-H 相的形成及力学性能的影响机制仍需进一步阐明。此外,天然 2:1 型黏土矿物(如蒙脱石)能够被用于制备 M-S-H,其铝元素对 M-S-H 结构的作用尚未系统研究。天然层状硅酸盐中 Al 常通过 2 种方式平衡电荷——四面体位点取代 Si^{4+} 或八面体位点取代 Mg^{2+} ,而 M-S-H 的层状前驱体结构(与 2:1 黏土矿物相似)理论上具备接纳 Al 取代的晶格基础^[19]。这些研究聚焦蒙脱石、蒙脱石自身的热行为,未涉及煅烧蒙脱石和高岭土中 Al 对 M-S-H 水化过程和层状结构的影响^[20–22]。

基于上述研究现状,本工作以轻质氧化镁(LM)为镁源,硅灰(SF)为基准硅源,分别引入蒙脱石和偏高岭土部分或完全替代硅灰,重点探究:1) 2 种黏土矿物中的 Al 是否在早期就能够进入 M-S-H 晶格,其主要占据四面体还是八面体位点;2) 蒙脱石

掺量对 M-S-A-H 生成量、聚合度及微观形貌的调控规律;3) M-S-A-H 的形成与水泥力学性能提升的内在关联。

1 实验

1.1 原料

制备轻烧 MgO 的化学纯碱式碳酸镁分子式为 $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$,分子量为 485.80,由福晨(天津)化学试剂有限公司生产。硅灰取自宁夏某硅铁厂。蒙脱石(MT)和高岭土(KL)购自古丈县山麟石语矿产品有限公司。减水剂采用上海钦和化工有限公司 QS-8020 型聚羧酸减水剂。SF、KL 和 MT 的化学成分和 X 射线衍射(XRD)谱分别见表 1 和图 1。KL 中含有一定量的云母和石英,这也导致表 1 中的 SiO_2 含量略高于纯高岭土的理论含量^[23]。

表 1 原料化学分析结果
Table 1 Results of chemical analysis of raw materials

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	LOI	Others
MT	59.43	13.51	3.16	2.81	4.96	0.47	0.05	14.41	1.24
KL	47.85	34.29	1.00	0.01	0.15	0.65	0.51	13.84	1.69
SF	95.80	0.54		1.26	0.64	1.06	0.35	0.15	0.20

w is mass fraction. LOI is loss on ignition.

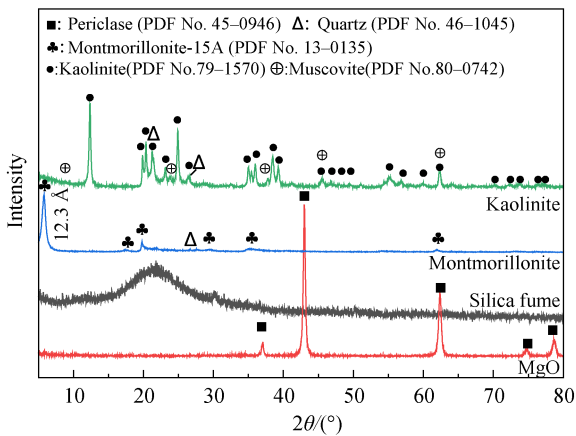


图 1 原料 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of raw materials

1.2 方法

将蒙脱石和高岭土装入刚玉方舟,在马弗炉中以 10 °C/min 的速率升温至 750 °C 后煅烧 1 h。设定 750 °C 的煅烧温度是因为:1) Ca—蒙脱石的脱羟基温度范围为 530~740 °C,750 °C 处于脱羟基反应完全结束的临界温度,可确保蒙脱石晶格内的羟基(Al—OH、Si—OH)充分释放(质量损失率达 3.2%~5.5%)^[3];2) 蒙脱石在 750 °C 煅烧后,其特征衍射峰(如 001 面的 $2\theta=6.85^\circ$)显著减弱甚至消失,

2θ 在 9.15° 和 18.48° 出现的煅烧蒙脱石新衍射峰、在 28.036° 和 35.000° 左右出现的 Marganite- $2\text{M1}(\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ 衍射峰,表明蒙脱石层状晶体结构已发生无序化,同时无定形相背景强度提升(2θ 在 $15^\circ\sim 45^\circ$ 区间),避免了采用更高温度煅烧导致的新的惰性矿物(如莫来石等)的形成^[24–26]。将碱式碳酸镁在 900 °C 煅烧 30 min 后,从高温炉中取出,冷却至室温,得到 MgO。MgO 和煅烧前、后的蒙脱石和高岭土 XRD 谱见图 1。

将煅烧后的蒙脱石、高岭土、MgO 及硅灰经 200 目(孔径 0.075 mm)方孔筛筛分得到筛下料;将 MgO 和硅灰按照质量比 4:6 混合制备基准样品。在基准样品基础上,用 10%、30%、50%、70%、100% 质量分数的煅烧蒙脱石和高岭土替代硅灰。按照蒙脱石替代硅灰的比例将样品依次命名为 MT-10~MT-100 和 KL-10~KL-100。

使用 450 g 上述样品、3.15 g 减水剂、225 g 自来水以及 1350 g 标准砂制备砂浆强度试件,按照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法 ISO 法》养护试件和测试其抗压强度。

按照水固比 0.5 加入固体总质量 0.7% 的聚羧酸减水剂制备净浆。将净浆注入玻璃管中,并用液体

石蜡密封养护。养护到一定龄期,使用异丙醇终止水化,再在 40 °C 的真空干燥箱中干燥 48 h。

1.3 表征方法

采用日本理学 Rigaku 型 X 射线衍射仪(XRD)测定矿物相,测试参数为 Cu 靶 K_{α} 线,管压 40 kV,管流 30 mA,采用连续扫描方式,扫描速率为 10 (°)/min。热重分析(TGA)在同步热分析系统(TGA/DSC1/1600, Mettler Toledo)中完成,实验在氮气保护气氛下进行,升温速率为 10 °C/min,温度范围为 50~1000 °C,温度测量精度为 ± 0.5 °C。傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试使用 Nicolet IS50 光谱仪(Thermo Scientific),光谱分辨率为 4 cm^{-1} ,累计扫描 32 次,光栏为 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$,波数范围为 400~4000 cm^{-1} 。采用德国蔡司 GeminiSEM 500 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品断面形貌,测试微区元素分布。固体 ^{29}Si 魔角旋转核磁共振(^{29}Si MAS NMR)谱在 Bruker Avance III HD 400 MHz 谱仪上采集,共振频率为 79.49 MHz,魔角转速为 8 kHz,采用单脉冲激发序列,脉冲宽度为 3.2 μs ,弛豫延迟 60 s。 ^{27}Al 的共振频率为 104.26 MHz。 ^{27}Al MAS NMR 使用单脉冲序列采样,对应 90°的脉冲宽度为 1.83 μs ,脉冲能量为 16.99 dB,转子旋转频率为 8 kHz,扫描次数为 3000 次。

2 结果与讨论

2.1 蒙脱石和高岭土煅烧后的 XRD、FTIR 和 NMR

图 2 是经过 750 °C 煅烧 1 h 的高岭土和蒙脱石的 XRD 谱。在 750 °C 下煅烧后的高岭土的衍射峰都已消失,形成了 20°~30°间宽化的弥散峰。同时,在小角度形成的随角度增加迅速降低的非对称衍射峰是片状乱层结构形成的特征。上述变化表明煅烧后的高岭土的有序结构遭到破坏,其结晶度基本丧失。由于高岭石衍射峰的消失,使得与之重叠的石英的衍射峰得以显现,石英的结构未因温度而发生改变。煅烧后的蒙脱石的结构发生塌陷,表现为 001 面衍射峰对应的层间距从 12.3 Å 偏移至 9.6 Å,这是由原样品中的层间水被去除所致。因为热处理后仍有一些峰保留下来(如 110 面),因此其火山灰活性应低于高岭土^[27]。

图 3 是高岭土和蒙脱石煅烧前、后的 FTIR 谱。未煅烧高岭土在 3695 cm^{-1} 处的尖峰和 3657 cm^{-1} 处的肩峰是由内表面羟基伸缩振动造成的^[28–30], 3620 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰是内羟基伸缩振动峰^[29–30]。这 3 个吸收峰是由高岭土中的 Al—OH 造成的,同

样在 915 cm^{-1} 的尖峰也是由该键弯曲振动所致^[31]。上述吸收峰在 750 °C 煅烧后的样品中基本消失,表明内层羟基的脱除以及由此导致的层状结构的塌陷。

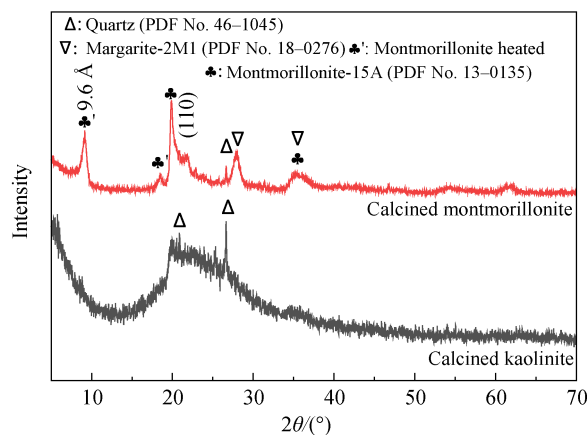


图 2 煅烧高岭土和蒙脱石 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of kaolinite and montmorillonite calcined

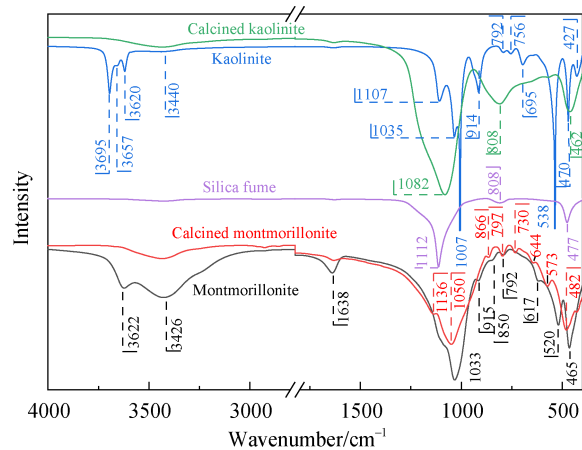


图 3 高岭土、蒙脱石煅烧前、后和硅灰的 FTIR 谱

Fig. 3 FTIR patterns of kaolinite and montmorillonite before and after calcined, and silica fume

处于 3500~3300 cm^{-1} 的宽而弱的吸收带以及 1630 cm^{-1} 处的弱吸收带分别由表面吸附水分子 O—H 伸缩振动和弯曲振动造成。高岭土和蒙脱石样品煅烧后这 2 个吸收带(蒙脱石下降明显)仍然存在,可能是由样品在煅烧后再次吸水所致。处在 1007, 1035, 1107 cm^{-1} 代表 Si—O 伸缩振动的吸收带在高岭土煅烧后变宽,同时向高波数偏移,这种宽化被认为是高岭土结构发生畸变和破坏的结果^[32]。470 cm^{-1} 处的尖带可能是由该键振动所致^[33],或者是由 Si—O—Si 振动所致^[34],煅烧后该谱带消失。位于 695, 756 cm^{-1} 和 792 cm^{-1} ,由 Si—O—Si 伸缩和弯曲振动导致的弱带^[34],在煅烧后消失,并在 808 cm^{-1} 处形成了宽带。538 cm^{-1} 处的尖锐的吸收

带与 $\text{Si—O—Al}^{\text{VI}}$ [35–37] 振动有关。波数 427 cm^{-1} 的吸收带则是由 Si—O 或 Al—O 弯曲振动所致 [38]。750 °C 煅烧使高岭土的结构发生了根本性的转变。结构羟基完全脱除, 并由此引发了层状结构的塌陷。 Si—O 的吸收带发生宽化并向高波数偏移, 反映了晶格的严重畸变与无序化。此外, Si—O—Si 、 $\text{Si—O—Al}^{\text{VI}}$ 等键的相关吸收带消失, 及新的宽带 (808 cm^{-1} 处) 的形成, 进一步印证了原有有序结构的破坏, 高岭土从结晶态转变为高活性的无定形。

未煅烧蒙脱石红外光谱上, 3622 cm^{-1} 处的吸收带与高岭土在该波数附近的吸收带峰形存在差异, 蒙脱石的这个谱带主要归因于其八面体片中的结构性 Al—OH 伸缩振动。这些羟基是蒙脱石晶体骨架的一部分, 其振动受八面体层中阳离子取代类型和位置的影响, 因此表现为较宽的峰形。750 °C 煅烧后的样品中该吸收带基本消失, 同时消失的还有 915 cm^{-1} 处表示该键弯曲振动的吸收带。由于蒙脱石是 2:1 型层状硅酸盐矿物, 层间能够吸附比高岭土 (1:1 型层状硅酸盐) 更多的水分子, 因此在 $3500\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 处和 1638 cm^{-1} 处的水分子 O—H 振动谱带更加明显。750 °C 煅烧后, 这 2 个谱带的强度明显下降。蒙脱石 1035 cm^{-1} 处的吸收带在煅烧后发生蓝移和宽化。但是其宽化和蓝移的幅度都要弱于高岭土, 显示其结构变化弱于高岭土的情况。波数 792 cm^{-1} 的谱带代表钙基蒙脱石 Si—O 的变形振动, 520 cm^{-1} 处和 465 cm^{-1} 处的谱带分别归属钙基蒙脱石的 Al—O—Si 和 Si—O—Si 弯曲振动 [39–40]。波数 617 cm^{-1} 的吸收带则是 Al—O 造成的 [41], 或者是 $\text{Si—O—Al}^{\text{IV}}$ [35] 造成的。 850 、 792 、 617 、 520 cm^{-1} 和 465 cm^{-1} 处的吸收带煅烧后蓝移至 866 、 797 、 644 、 573 、 482 cm^{-1} , 且强度减弱, 这表明蒙脱石在经历脱羟基和层状结构破坏的同时, 其内部的 Si—O 和 Al—O 键合环境也发生了改变, 键的力常数有所增强, 但整体结构的有序性并未完全丧失, 而是向一种部分无序或畸变的状态转变, 这与高岭土更为剧烈的结构坍塌形成了明显差异。

硅灰原料在 1112 cm^{-1} 处和 808 cm^{-1} 处有 2 个明显的吸收谱带, 这是 Si—O 伸缩振动造成的, 而在 477 cm^{-1} Al 的吸收带则是 O—Si—O 弯曲振动造成的 [42]。

图 4 是高岭土和蒙脱石煅烧前、后的 ^{29}Si MAS NMR 谱。蒙脱石原料 ^{29}Si 谱中, -92.27×10^{-6} 的信号是其 Q^3 硅酸盐结构特征信号, -110×10^{-6} 左右的微弱 Q^4 信号可归因于原料中含有的石英杂质 (见图

1 和图 2) [43]。煅烧 MT 样品中, 这个微弱信号仍然存在, 且在 -101.35×10^{-6} 处出现宽化的共振峰。这一现象源于蒙脱石热处理过程中 SiO_4 四面体结构发生扭曲, Si—O—Al 键断裂导致 Al 从八面体片中脱离, 形成无 Al 参与的 Q^4 “凝聚相” 或玻璃相 (见图 2) [43–44]。硅原子局部化学环境的改变使新相的 ^{29}Si NMR 信号向更负的化学位移区域移动 [43–44]。高岭土原料在 ^{29}Si 谱在化学位移在 -91.90×10^{-6} 处呈现单一尖锐共振峰, 反映了其硅氧层规整有序的层状晶体结构 [45–46]。经过 750 °C 煅烧后, 共振峰移动到 -102.14×10^{-6} 处, 且峰型明显宽化, 这是因为煅烧过程中脱羟基破坏层间氢键导致硅氧层解聚, 硅氧四面体连接方式从单一 Q^3 转变为 Q^3 与 Q^4 共存的无序状态, 表明硅氧网络无序化程度增加 [69]。解聚的硅氧四面体与铝氧多面体重新构建无定形硅铝网络, Q^4 结构占比增加, 对应偏高岭土的无定形特征 [25]。

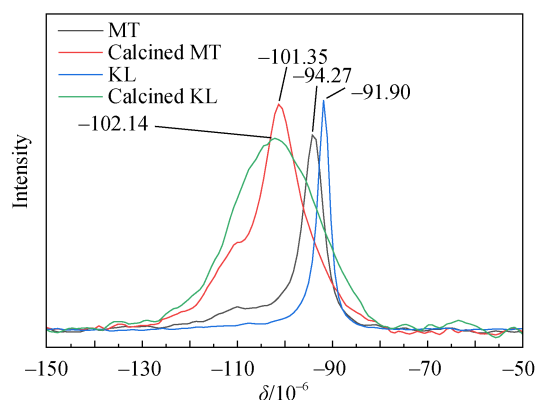


图 4 蒙脱石和高岭土煅烧前、后的 ^{29}Si MAS NMR 谱
Fig. 4 ^{29}Si MAS NMR spectra of kaolinite and montmorillonite before and after calcined

图 5 是高岭土和蒙脱石煅烧前、后的 ^{27}Al MAS NMR 谱。蒙脱石原料的 ^{27}Al MAS NMR 谱在 3.84×10^{-6} 处出现六配位的 $\text{Al}(\text{VI})$ 强特征峰, 58×10^{-6} 处出现四配位的 $\text{Al}(\text{IV})$ 弱峰, 说明蒙脱石中的铝元素以层状结构的六配位形态为主, 仅少量 Al 原子通过同晶取代作用进入硅氧四面体层 [27]。煅烧后, $\text{Al}(\text{VI})$ 峰强度显著下降, $\text{Al}(\text{IV})$ 峰成为主导, 并出现微弱的五配位 $\text{Al}(\text{V})$ 共振峰 (27×10^{-6} 处)。该变化源于煅烧过程中蒙脱石发生脱羟基反应, 其层状结构坍塌, 铝原子最终以四配位形态为主要存在形式 [25]。高岭土的 ^{27}Al NMR 谱仅在约 1.40×10^{-6} ($\text{Al}(\text{VI})$) 处出现单一尖锐强共振峰, 反映其晶体结构中铝以八面体形式存在 [27]。750 °C 煅烧后, $\text{Al}(\text{VI})$ 对应的特征峰强度显著减弱, 同时在约 56×10^{-6} 和 30×10^{-6} 处分别出现对应 $\text{Al}(\text{IV})$ 和五配位铝 ($\text{Al}(\text{V})$) 的新峰。这是

煅烧脱羟基导致八面体配位环境破坏,促使 Al 原子重新配位的结果,标志着晶体结构无序化并形成无定形偏高岭土^[47];其中五配位铝的存在表明材料具有高火山灰活性^[27]。

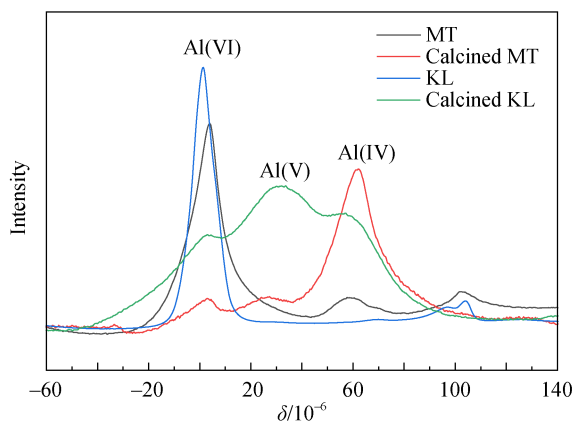


图5 蒙脱石和高岭土煅烧前、后的²⁷Al MAS NMR谱
Fig. 5 ²⁷Al MAS NMR spectra of kaolinite and montmorillonite before and after calcined

750 °C煅烧高岭土与蒙脱石的火山灰活性差异,究其根本是由二者不同的层状晶体结构特性决定的^[27, 48]。高岭土为1:1型层状结构,硅氧四面体与铝氧八面体通过强氢键结合,羟基规整且集中分布于层间表面;750 °C脱羟基反应完全进行,原晶相XRD衍射峰完全消失,层状结构彻底崩塌,结晶度基本丧失;转化为无定形偏高岭土,活性Al、Si位点大量暴露^[24, 48]。而煅烧蒙脱石则主要001面层间距从缩小,且110面等特征衍射峰仍有保留,表明其晶体有序性未完全破坏^[27]。FTIR谱上,煅烧高岭土的Al—OH特征吸收峰(3695、3657、3620、915 cm⁻¹处)完全消失, Si—O吸收带的宽化偏移幅度显著;而煅烧蒙脱石虽也发生脱羟基反应,但Si—O吸收带的宽化蓝移程度弱于高岭土,印证其结构无序化程度更低^[27]。煅烧高岭土的²⁹Si MAS NMR谱中-102.14×10⁻⁶处共振峰比煅烧蒙脱石-101.35×10⁻⁶处的更宽,表明其硅氧网络无序化程度更高;²⁷Al MAS NMR谱中,蒙脱石虽然形成了Al(IV)主导峰,但是对火山灰活性起重要作用的Al(V)显著弱于高岭土的共振峰,活性位点数量远低于煅烧高岭土^[27]。这与He等^[48-49]指出的无论蒙脱石层间阳离子类型如何,2:1型层状结构的热活化效率均不及高岭土的1:1型结构的结果一致,也与Bunea等^[50]的力学强度测试结果相互印证:750 °C煅烧高岭土的火山灰活性显著高于同条件下的煅烧蒙脱石。

2.2 M-S-H砂浆抗压强度分析

图6是掺加煅烧蒙脱石和高岭土的砂浆样品抗

压强度。

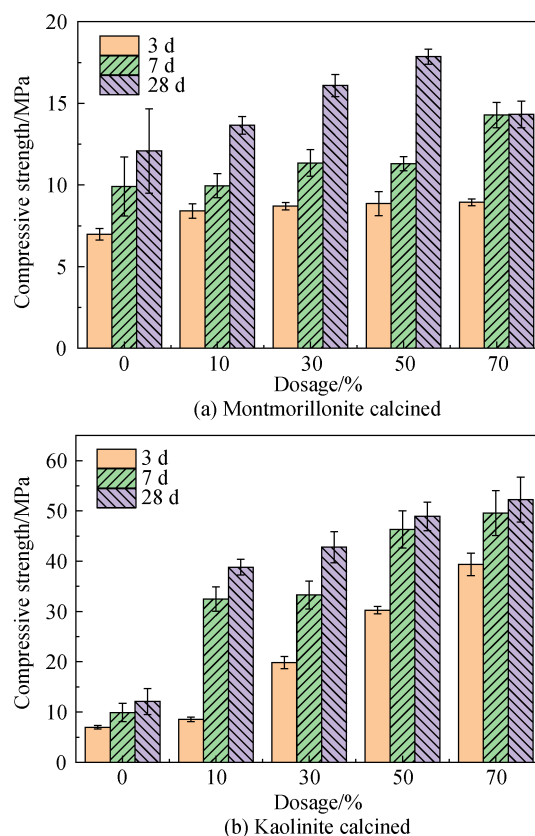


图6 不同掺量煅烧蒙脱石和高岭土的水化硅酸镁水泥抗压强度

Fig. 6 Compressive strength of magnesium silicate hydrate cement with different dosages of calcined montmorillonite and kaolinite

2种矿物掺合料的强度发展特性存在显著差异,煅烧高岭土表现出极强的强度增强效应,整体上其3、7 d抗压强度与掺量呈强正相关。按照文献^[51]给出的相关系数计算公式计算的3 d和7 d抗压强度与煅烧高岭土的掺量之间的相关系数分别为0.996和0.905。70%掺量时3 d抗压强度达39.37 MPa、7 d抗压强度达49.58 MPa,较0掺量(纯SF基准组)分别提升464.0%和400.3%,且10%掺量时出现强度突增(7 d抗压强度增长227.4%),低掺量比高掺量样品的抗压强度提升更为明显;而煅烧蒙脱石的强度增强效应较弱,3、7 d抗压强度随掺量增长平缓,70%掺量时3 d抗压强度8.94 MPa、7 d抗压强度14.28 MPa,较0掺量分别提升36.5%和53.7%,10%~50%掺量区间强度增加非常缓慢。

煅烧高岭土和煅烧蒙脱石提升胶凝材料强度的原因包括活性Al₂O₃参与M-S-H凝胶结构,形成M-S-A-H^[52-53],细化孔结构^[52],以及由Mg-Al LDH形成带来的增强效应(见图7d和图8d)^[54-55]。而这些

增强作用的前提是 2 种矿物煅烧后具备了一定的火山灰活性。火山灰活性具体表现为 2 种矿物在煅烧后的 XRD 谱上无定形相的形成, FTIR 谱原有 Al—OH 和 Si—O—Al 等化学键的断裂, NMR 谱上 Si、Al 配位环境的改变。对比蒙脱石的这些变化, 煅烧高岭土的晶体结构破坏更彻底, 硅氧网络无序化程度更高, 活性 Al、Si 位点数量多, 且 Al(V) 含量高, 故其对强度的提升效应显著高于煅烧蒙脱石。

2.3 M-S-H 净浆微观分析

1) XRD 谱分析

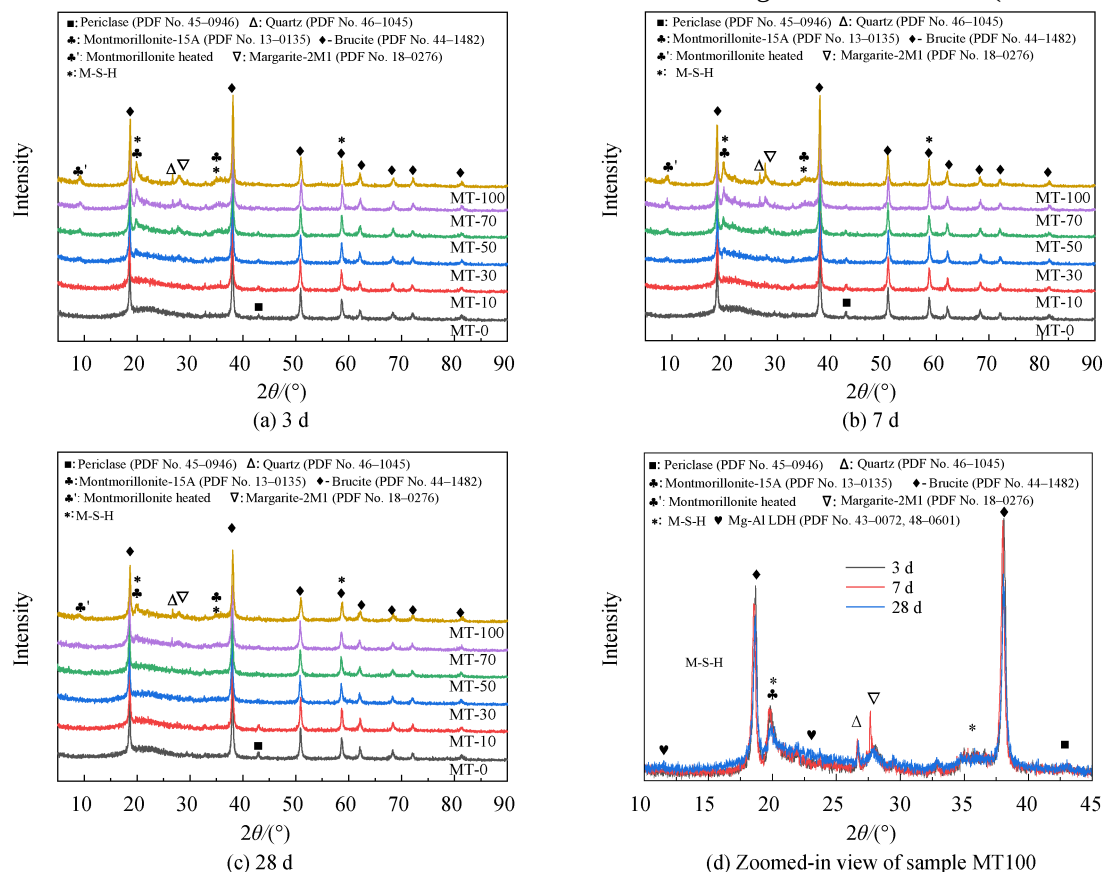


图 7 不同 MT 掺量水化硅酸镁水化不同龄期的 XRD 谱

Fig. 7 XRD spectra of magnesium silicate hydrate with different MT contents

图 8 是 KL-SF 净浆样品水化 3、7、28 d 的 XRD 谱。在偏高岭土与 MgO 的浆体中, 可以看到高岭土的衍射峰, 说明实验中偏高岭土在接触水后结构恢复为高岭土结构^[45]。这是因为, 偏高岭土遇水后, 水分子能够进入残余的层状骨架结构, 部分 Al—O—Si 得以重建, 层间距恢复到约 7.2 Å。同时在 28 d 的样品中出现了 Mg—Al LDH 的衍射峰, 这是偏高岭土带入的 Al 离子与 Mg 离子和水化合的结果^[56]。

2) FTIR 谱分析

图 9 是 MgO 与 SF 浆体, 煅烧蒙脱石替代硅灰

图 7 分别为 MT-SF 水泥净浆样品水化 3、7、28 d 的 XRD 谱。从图 7 中可以看出, 即使水化 28 d, 仍然有未水化的 MgO, 同时随着煅烧 MT 的掺入, 浆体中的 MgO 的衍射峰逐渐降低。尽管水化产物 M-S-H 相在 2θ 约 20° 、 35° 和 60° 的特征峰与其他相的衍射峰重叠, 而使得判断 M-S-H 相的形成困难, 但是煅烧 MT 在 $2\theta=9.15^\circ$ 和 18.48° , 以及 MH 在 $2\theta=18.66^\circ$ 和 38.06° 衍射峰高度的相对降低, 表明煅烧 MT 确实参与了 M-S-H 相的形成。同时, 水化产物中似乎有 Mg-Al LDH 的衍射峰($2\theta\approx 11.5^\circ$)。

制备的浆体的红外光谱。波数 3695 cm^{-1} 强吸收谱带代表 Mg—OH 伸缩振动^[57]。 3645 cm^{-1} 处的弱吸收带, 可能源于 2 类振动: 一是层间水分子的 H—O—H 弯曲振动^[58], 二是蒙脱石层间羟基铝柱中—OH 基团的振动^[59]。MT-0 样品(未掺蒙脱石)仍存在该吸收峰, 说明其包含层间水分子贡献; 且随蒙脱石掺量增加, 该峰强度呈轻微增强趋势, 提示蒙脱石层间—OH 的贡献占比提升。 3455 cm^{-1} 处为吸附水和沸石水的羟基伸缩振动谱带, 1652 cm^{-1} 处是 H_2O 的羟基弯曲振动混合谱带^[60-61], 2 个峰的存在印证了样品中结合水与自由水的共存状态。

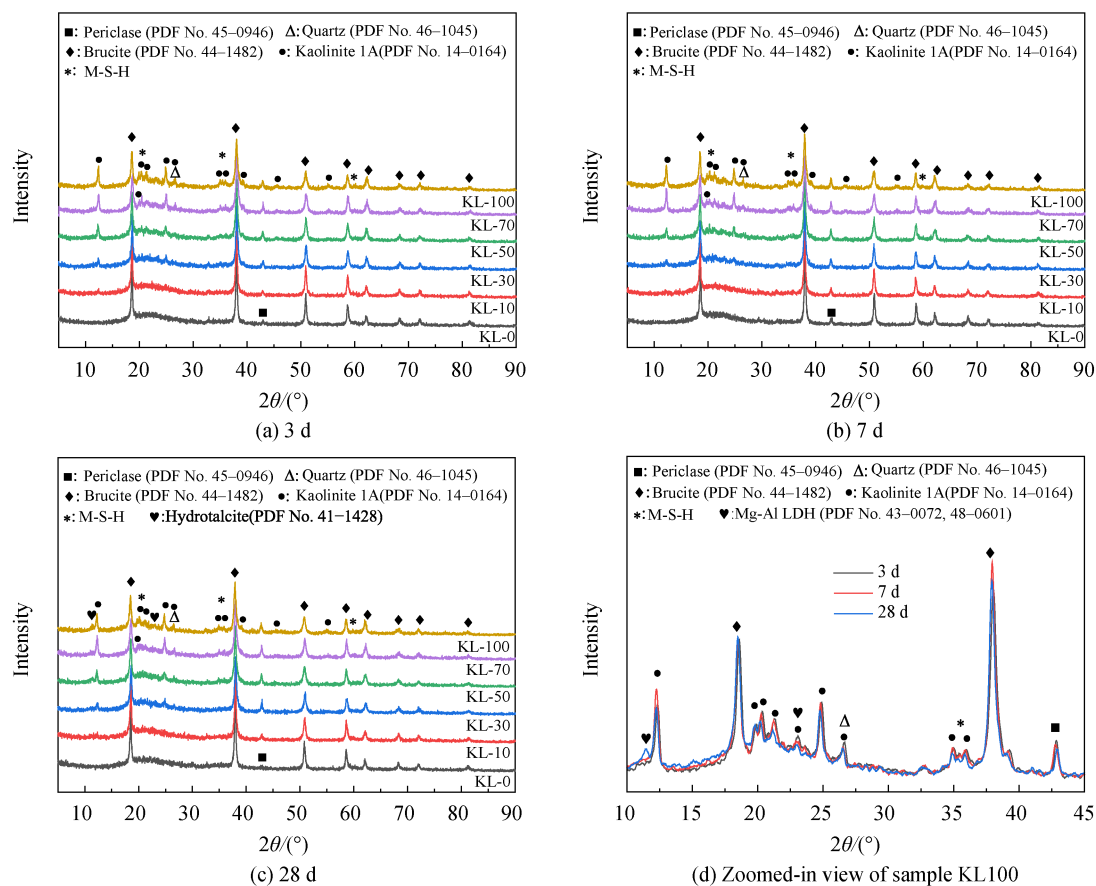


图 8 不同 KL 掺量水化硅酸镁水化不同龄期的 XRD 谱

Fig. 8 XRD spectra of magnesium silicate hydrate with different KL contents

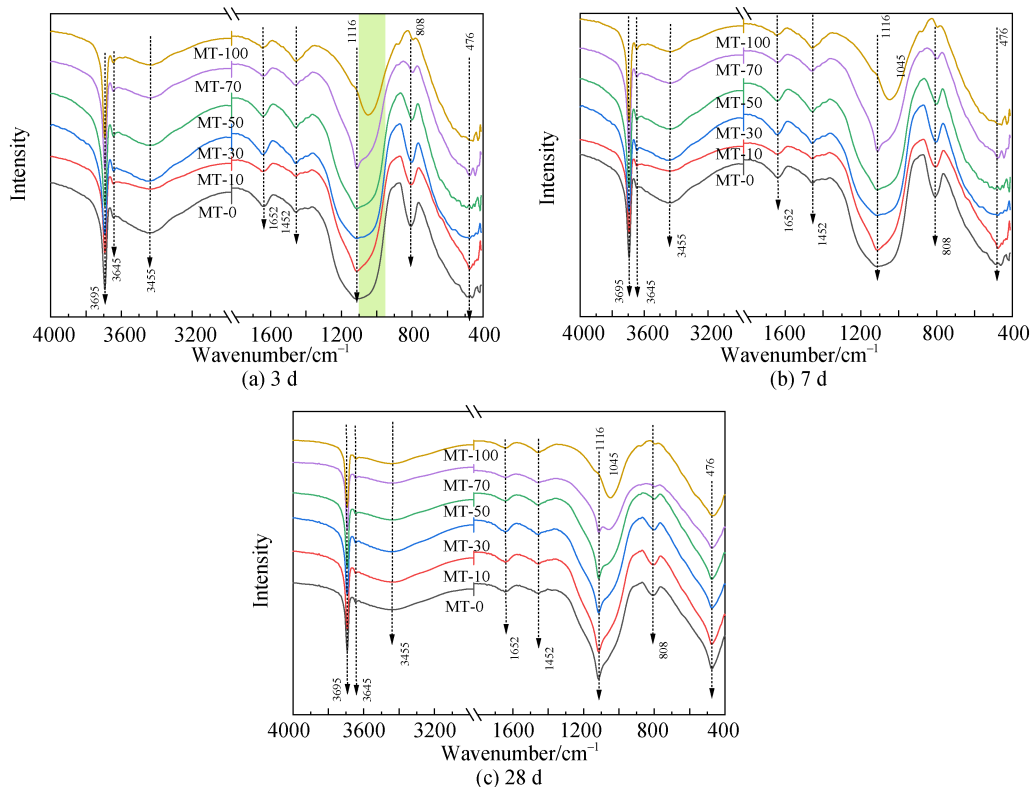


图 9 不同 MT 掺量水化硅酸镁胶凝材料的 FTIR 谱

Fig. 9 FTIR spectra of magnesium silicate hydrate with different MT contents

波数 1452 cm^{-1} 的吸收带是 C—O 键非对称伸缩振动造成的, 该谱带随着蒙脱石掺量有逐渐增加的趋势, 表明随着蒙脱石掺量增加, 碳化更加显著^[57]。在纯硅灰的样品 MT-0 的谱带上, 波数 $900\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间形成了很宽的吸收带, 这个宽带是 M-S-H 相形成的标志之一, 该吸收带会随着养护时间延长逐渐向小波数方向移动, 表明 M-S-H 相逐渐熟化^[62]。随着养护时间延长, 样品 MT-0 的该带逐渐变窄、变尖, 同时归属 Si—O—Si 振动的 476 cm^{-1} 波数的吸收带也变窄、变尖, 并伴随着 808 cm^{-1} 处的吸收带强度减弱(表明硅灰持续参与水化反应)。随着蒙脱石掺量增加, $900\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收带逐渐向小波数方向移动, 并在样品 MT100 的谱带上形成峰值位于 1045 cm^{-1} 处的吸收带。由于这个峰值的波数要小于未反应煅烧蒙脱石在 1050 cm^{-1} 处的波数(见图 3), 说明该吸收带是未反应煅烧蒙脱石与 M-S-H 相共同形成的。对于样品 MT-100, 这个谱带随着养护龄期延长强度有所减弱。

图 10 是 MgO 与 SF 浆体, 偏高岭土替代硅灰

制备的浆体的红外光谱。与纯硅灰制备的样品相比, 掺加偏高岭土的样品在 3621 cm^{-1} 处出现明显尖锐吸收带, 该峰位置与高岭土的特征羟基振动峰完全一致——这一现象印证了 XRD 谱中“偏高岭土遇水后发生结构恢复(向高岭土转变)”的结果。因此出现在 3695 cm^{-1} 处的是 Mg—OH(源于 MgO)和 Al—OH(源于偏高岭土转变的高岭土)造成的混合谱带。MT0(见图 9)和 KL0(见图 10)样品不含蒙脱石和高岭土, 2 个样品谱线上波数 3645 cm^{-1} 处出现的弱吸收谱带应该与 Mg—OH 的振动有关。随着高岭土含量增加, 这个谱带与高岭土 3657 cm^{-1} 处的谱带合并, 形成了 3652 cm^{-1} 的弱带(肩带)。在水化前 7 d, 除全掺偏高岭土的样品 KL-100 外, 其余掺加偏高岭土的样品在 1452 cm^{-1} 处(C—O 键非对称伸缩振动)的吸收带强度均有所减弱。这表明适量偏高岭土掺加可降低材料碳化程度。这与蒙脱石的情况相反, 其原因可能在于煅烧高岭土比煅烧蒙脱石具有更高的火山灰活性, 其降低毛细孔含量的效果优于煅烧蒙脱石^[17], 从而减少 CO_2 扩散通道, 进而抑制碳化反应。

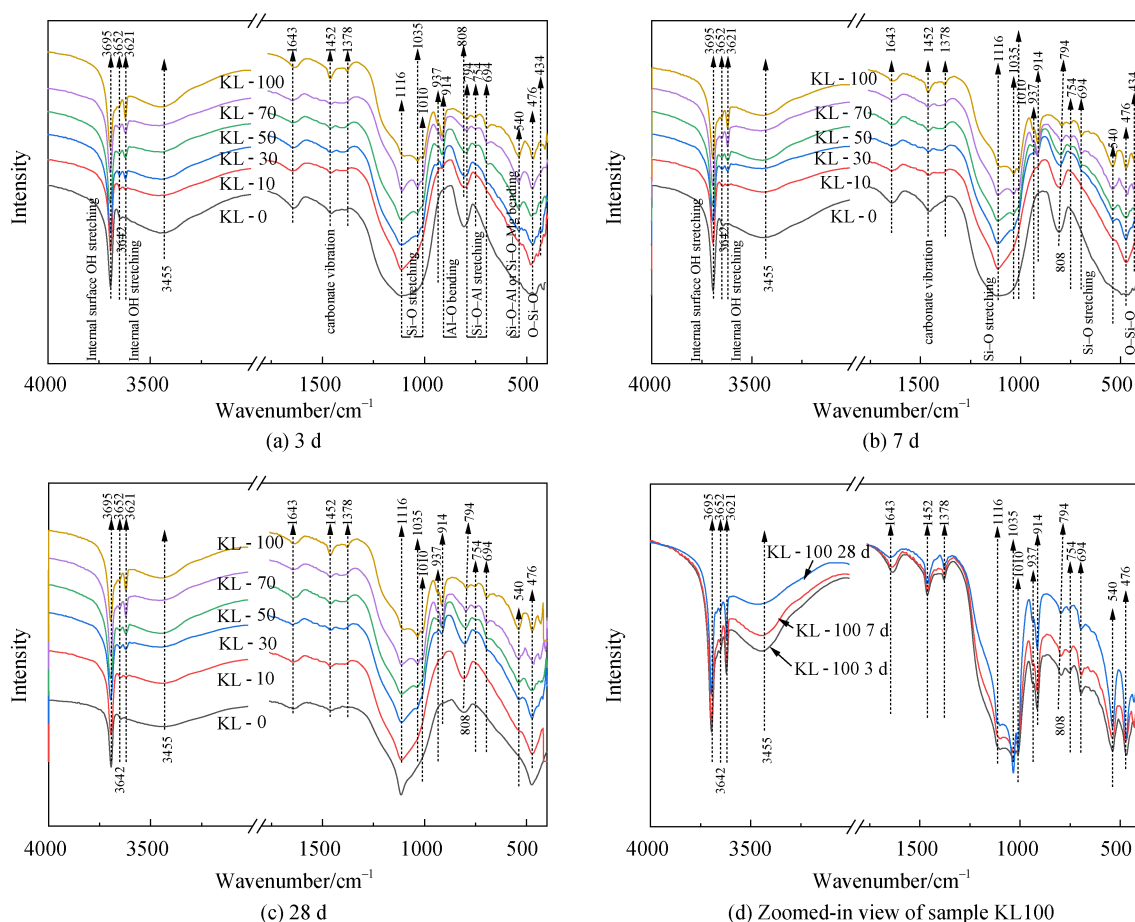


图 10 不同 KL 掺量水化硅酸镁胶凝材料的 FTIR 谱

Fig. 10 FTIR spectra of magnesium silicate hydrate with different KL contents

与蒙脱石的影响规律类似,随着偏高岭土掺量增加,900~1300 cm^{-1} 之间的吸收带同样向小波数方向移动(见图 10a~图 10c),形状变窄(见图 10d),反映出 M-S-H 相结晶度的提升。这与 Shah 等^[57]报道的结果一致。值得注意的是,该宽吸收带中,1035 cm^{-1} 与 1010 cm^{-1} 附近出现尖锐吸收峰,其峰位与未煅烧高岭土的硅(铝)氧键振动峰类似;且这 2 个尖锐峰的强度随养护时间延长逐渐增强。这说明水化过程中很可能存在 2 类结构演变:一是偏高岭土通过“再水化”逐渐恢复高岭土的层状结构;二是生成的 M-S-H 相中,硅(铝)四面体的配位环境(如键长、键角)与偏高岭土的硅铝骨架结构具有相似性,导致特征振动峰重合。

3) 差示热重(DTG)分析

图 11 是样品 SF, MT-100 和 KL-100 水化 3 d 和 7 d 的 DTG 曲线。

DTG 曲线上,350~400 $^{\circ}\text{C}$ 附近的失重谷是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱水所致,煅烧高岭土样品在该温度区间的失重明显小于使用硅灰和煅烧蒙脱石的样品,说明水化反应所消耗的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 更多。煅烧高岭土样品的曲线上,150~350 $^{\circ}\text{C}$ 之间出现的质量损失的双谷,以及 500 $^{\circ}\text{C}$ 附近的质量损失,很可能是氢氧化铝(gibbsite)脱羟基^[63–65]与 Mg–Al LDH 分解共同造成的^[66–68]。650 $^{\circ}\text{C}$ 附近的质量损失则是脱除碳酸根所致,掺加煅烧蒙脱石的 MT 样品碳化最为显著,这与红外数据相互印证。

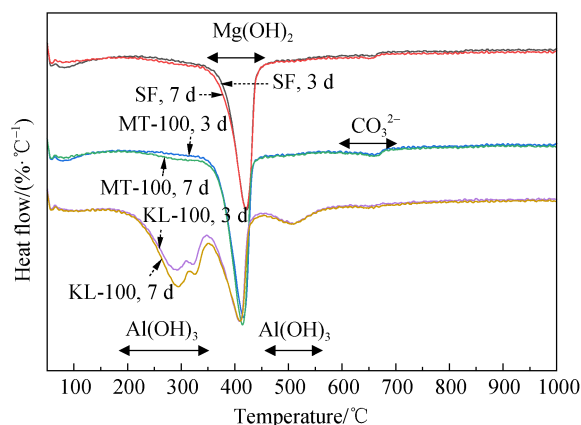


图 11 样品 SF, MT-100 和 KL-100 的差示热重分析曲线
Fig. 11 Differential thermogravimetric (DTG) curves of samples of SF, MT100 and KL100

4) 形貌分析

图 12~图 15 是掺加煅烧高岭土和蒙脱石样品水化 7 d 和 28 d 的背散射电子(BSE)照片和能量色散 X 射线(EDS)面扫描元素分布图。图 12a 中右侧中间高硅区域为硅灰颗粒,该区域中有一定的 Mg 元素,说明镁离子与硅灰反应形成了 M-S-H。图 12a 中点 1 处的 O, Mg, Si, Al 元素含量分别为 60.14%, 27.38%, 6.04% 和 6.45%, 显示出偏高岭土溶解出的 Al 参与了凝胶相的形成,形成了水化硅铝酸镁(M-S-A-H)。

图 13a 中圆形颗粒组成主要是 Si、Al, 是偏高岭土颗粒。Mg 元素显著的存在于这些颗粒之间,

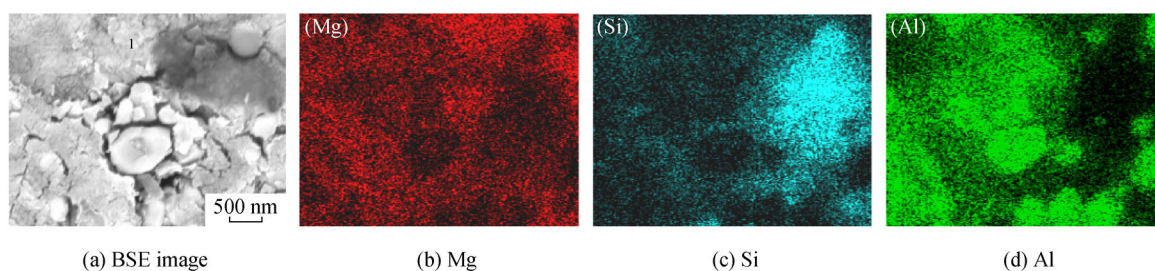


图 12 KL-70 样品水化 7 d 的 BSE 照片和 EDS 面扫照片
Fig. 12 BSE and EDS mapping images of sample KL-70 hydrated for 7 d

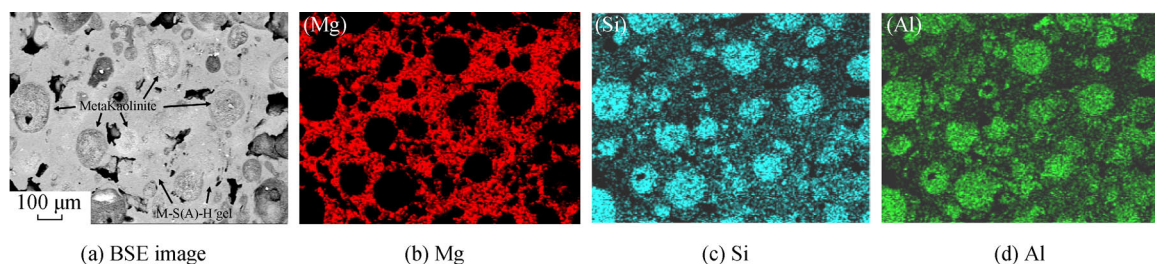


图 13 KL-100 样品水化 28 d 的 BSE 照片和 EDS 面扫照片
Fig. 13 BSE and EDS mapping images of sample KL-100 hydrated for 28 d

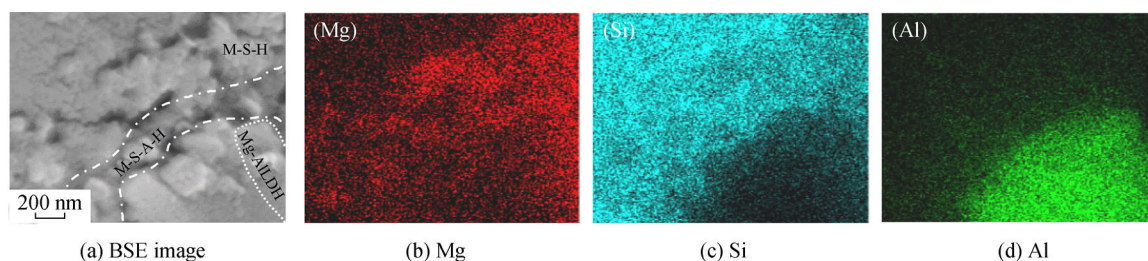


图 14 MT-30 样品水化 7 d 的 BSE 照片和 EDS 面扫照片

Fig. 14 BSE and EDS mapping images of sample MT-30 hydrated for 7 d

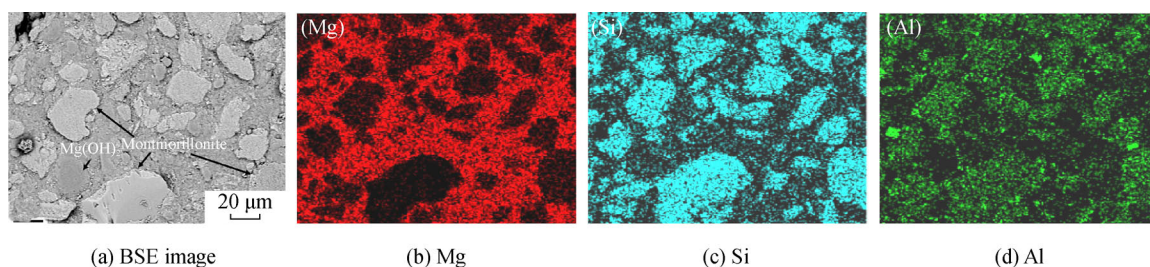


图 15 MT-100 样品水化 28 d 的 BSE 照片和 EDS 面扫照片

Fig. 15 BSE and EDS mapping images of sample MT-100 hydrated for 28 d

这些颗粒之间还有一定的 Si 和 Al 元素(特别是在图片右下位置), 这些元素与 O 元素组成了连续的相, 包裹了偏高岭土颗粒。这种相是形成的水化硅铝酸镁凝胶。

水化 7 d 掺加 30%煅烧蒙脱石样品(见图 14)中, 水化硅酸镁形成与图中右侧上方位置。由图 14 可见, 右侧下方富铝颗粒显然是由蒙脱石引入的高 Al 颗粒, 该颗粒从中心到边缘 Al 含量逐渐减少, Mg、Si 浓度逐渐增加, 说明形成了 M-S-A-H。值得注意的是, 在该颗粒最右侧, Mg、Al 元素的浓度明显高于 Si 浓度。这种元素的富集特征与 Dai 等^[69]报道的 MgAl LDH 纳米片在蒙脱石载体上的生长模式高度吻合, 印证了图 7d 和图 8d 中的 LDH 衍射峰。

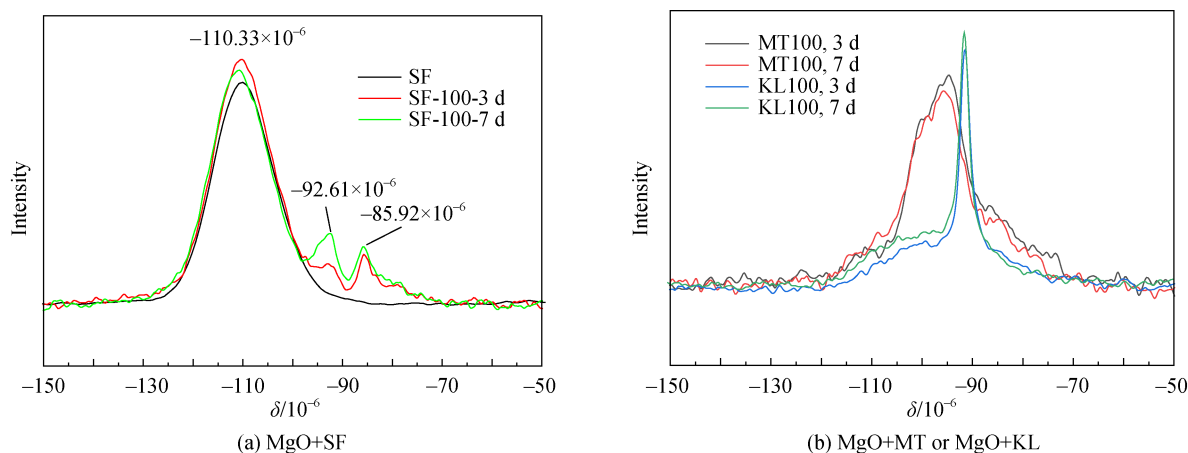
图 15 是 MT-100 样品水化 28 d 的照片, 从中可以看到, 煅烧蒙脱石颗粒分布在富镁的“基体”中。与图 13 相比, 该基体中, Si、Al 元素浓度较低, 这可归因于偏高岭土更高的火山灰活性, 其在碱性环境中溶解性更强, 从而促进了硅、铝含量更高的 M-A-S-H 的形成。通过对比图 13 与图 15 可以发现, 尽管蒙脱石颗粒自身含有一定的镁元素(源自原料), 而图 13 中的高岭土颗粒内部几乎观察不到镁元素, 这一差异表明, 在水化前 28 d 内, 所形成的 M-S-H 与 M-A-S-H 主要是类似于“外部型水化硅酸钙”的外部型水化产物, 而非在颗粒内部生成的内部型水化产物。

5) ^{29}Si 和 ^{27}Al MAS NMR 分析

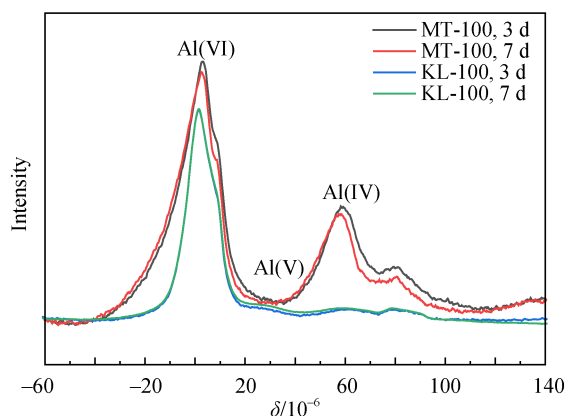
图 16a 是硅灰原料、硅灰和 MgO 制备的浆体水化 3 d 和 7 d 样品的 ^{29}Si NMR 谱。从图 16a 中可以看出, 硅灰原料化学位移 -110.33×10^{-6} 信号归属硅灰的 Q^4 硅氧四面体^[62]。加入 MgO 水化 3 d 后, 在 -92.6×10^{-6} 和 -85.9×10^{-6} 处出现了明显的 Q^3 和 Q^2 共振峰^[62], 表明水化硅酸镁层状结构已经形成, 且随着养护龄期延长到 7 d, Q^3 信号增强。

图 16b 是煅烧 MT、煅烧 KL 分别与 MgO 制备的浆体水化 3 d 和 7 d 样品 ^{29}Si NMR 谱, 其去卷积定量结果见表 2。煅烧 MT 与 MgO 加水反应 3 d 后, 在 $-92.3 \times 10^{-6} \sim -101.0 \times 10^{-6}$ 形成多个峰, 这些峰归属于 M-S-H 相 Q^3 硅氧四面体^[62]。结合表 2 定量数据, Q^3 与 Q^2 积分强度比 $I(Q^3)/I(Q^2)$ 从 3 d 的 6.56 增加到 7 d 的 8.38, 表明 M-S-H 相的硅氧网络聚合度随养护龄期延长而稳步提升。煅烧高岭土制备的样品水化 3 d 后, Q^4 下降明显, $I(Q^3)/I(Q^2)$ 从 3 d 的 5.67 增加到 7 d 的 31.78, M-S-H 的聚合度显著增加。延长水化时间促进了高岭土基体系形成了比蒙脱石体系更高聚合度的硅氧网络结构。

图 17 是煅烧蒙脱石、煅烧高岭土分别与 MgO 制备的净浆水化 3 d 和 7 d 样品的 ^{27}Al NMR 谱。煅烧蒙脱石样品水化 3 d 时, Al(VI)峰强度明显回升, 表明部分 Al(IV)转化为 Al(VI), 但仍然保留有相当量 Al(VI)。这可能是因为 Al(IV)在弱碱性环境中水解后, 形成更稳定的六配位八面体结构^[70-71]。

图 16 制备的水化硅酸镁净浆 ^{29}Si MAS NMR 谱Fig. 16 ^{29}Si MAS NMR spectra of M-S-H paste.表 2 分峰拟合后 M-S-H 试样中各 Q^n 结构的相对含量Table 2 Relative content of different silicon sites of M-S-H pastes obtained from deconvolution demonstration of ^{29}Si MAS NMR spectra

Sample	Relative content (M-S-H) /%						$I(Q^3)/I(Q^2)$
	Q^1	Q^2	Q^3_a	Q^3_b	Q^3_c	Q^4	
KL-100, 3 d	0	14.67	44.56	0	38.61	2.16	5.67
KL-100, 7 d	0	2.92	44.19	0	48.60	4.29	31.78
MT-100, 3 d	9.12	11.63	0	31.18	45.06	3.01	6.56
MT-100, 7 d	5.09	9.32	0	16.34	61.72	7.53	8.38

图 17 原料和制备的水化硅酸镁净浆 ^{27}Al MAS NMR 谱Fig. 17 ^{27}Al MAS NMR spectra of raw meal and M-S-H paste

Bernard 等^[11, 15]研究指出, Al(IV) 与 Al(VI) 通过晶格取代进入 M-S-H 相结构, Al(IV) 取代 M-S-H 硅氧四面体中的 Si^{4+} , Al(VI) 取代镁氧八面体中的 Mg^{2+} , 共同形成 M-A-S-H 凝胶。从图 17 中可以看出, 煅烧蒙脱石中的 Al^{3+} 主要替代镁氧八面体进入 M-S-H。

水化 3 d 和 7 d 的煅烧高岭土样品中, 四配位和五配位的 Al 残留极少, 铝主要以六配位的铝氧八面体替代镁氧八面体进入 M-S-H 相结构。相较于煅烧蒙脱石样品, 煅烧高岭土中四配位铝含量更低, 这一差异可能归因于煅烧高岭土更高的火山灰

活性及 Al/Si 比, 该特性可促进四配位铝的快速转化与消耗^[72]。

3 结论

1) 750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后, 高岭土结构彻底坍塌为无定形偏高岭土, 火山灰活性显著高于仍残留部分晶体有序性的煅烧蒙脱石。70%煅烧高岭土掺量时, 3 d 与 7 d 抗压强度较基准提升 464.0%和 400.3%; 而相同掺量下煅烧蒙脱石样品的抗压强度提升不足 54%。

2) 煅烧蒙脱石和高岭土中 Al 均可早期进入 M-S-H 晶格形成 M-S-A-H; 煅烧高岭土中 Al 主要以六配位取代镁氧八面体 Mg^{2+} , 蒙脱石中 Al 则以六配位为主、少量四配位取代硅氧四面体 Si^{4+} 。

3) 形成的 M-A-S-H 为外部型水化产物, 主要通过元素在颗粒间的扩散作用形成于原料颗粒外部; Mg^{2+} 与从煅烧蒙脱石和高岭土中溶解出的 Al^{3+} , 在水化前 28 d 生成了 Mg-Al LDH。

致谢

感谢西安建筑科技大学分析测试中心邱宁老师, 材料学院肖建敏老师在本研究的 EDS 分析、NMR 测试工作中提供的技术支持。

参考文献:

- [1] WALLING S A, PROVIS J L. Magnesia-based cements: A journey of 150 years, and cements for the future [J]. *Chem Rev*, 2016, 116(7): 4170–4204.
- [2] JIA Y, ZHANG J B, ZOU Y X, et al. Development and applications of MgO-activated SiO₂ system: Achieving a low carbon footprint: A review[J]. *Green Energy Resour*, 2024, 2(2): 100072.
- [3] TONELLI M, MARTINI F, CALUCCI L, et al. Structural characterization of magnesium silicate hydrate: Towards the design of eco-sustainable cements[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(8): 3294–3304.
- [4] ZHANG T T, CHEESEMAN C R, VANDEPERRE L J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(4): 439–442.
- [5] 杜延男. 利用粉煤灰替代硅灰制备水化硅酸镁水泥[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- DU Yannan. Preparation of magnesium-silicate-hydrate cement by replacing silica fume with pulverized fuel ash[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [6] ELLIS GARTNER. 有替代硅酸盐水泥熟料的生产的选择吗 [J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(1): 61–68.
- GARTNER E. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(1): 61–68.
- [7] DE RUITER L, AUSTRHEIM H. Formation of magnesium silicate hydrate cement in nature[J]. *J Geol Soc*, 2018, 175(2): 308–320.
- [8] COLE W F. A crystalline hydrated magnesium silicate formed in the breakdown of a concrete sea-wall[J]. *Nature*, 1953, 171(4347): 354–355.
- [9] GARCÍA CALVO J L, HIDALGO A, ALONSO C, et al. Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories Resistance against ground waters aggression[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(8): 1290–1297.
- [10] DAUZERES A, ACHIEDO G, NIED D, et al. Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment: Solid characterizations and modeling[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79: 137–150.
- [11] JENNI A, MÄDER U, LEROUGE C, et al. *In situ* interaction between different concretes and Opalinus Clay[J]. *Phys Chem Earth Parts A/B/C*, 2014, 70: 71–83.
- [12] LEROUGE C, GABOREAU S, GRANGEON S, et al. *In situ* interactions between opalinus clay and low alkali concrete[J]. *Phys Chem Earth Parts A/B/C*, 2017, 99: 3–21.
- [13] DE WEERDT K, JUSTNES H. The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 55: 215–222.
- [14] WHITTAKER M, ZAJAC M, BEN HAH M, et al. The impact of alumina availability on sulfate resistance of slag composite cements[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 119: 356–369.
- [15] BERNARD E, LOTHEBACH B, CAU-DIT-COUMES C, et al. Aluminum incorporation into magnesium silicate hydrate (M-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 128: 105931.
- [16] ROOSZ C, GRANGEON S, BLANC P, et al. Crystal structure of magnesium silicate hydrates (M-S-H): The relation with 2:1 Mg–Si phyllosilicates[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 73: 228–237.
- [17] BAKI V A, KE X Y, HEATH A, et al. The impact of mechanochemical activation on the physicochemical properties and pozzolanic reactivity of kaolinite, muscovite and montmorillonite[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 162: 106962.
- [18] POL SEGURA I, JENSEN P A, SANAGAVARAPU K, et al. Unlocking clay's potential: A comparative analysis of activation techniques for enhanced reactivity in SCMs[J]. *Mater Struct*, 2025, 58(4): 141.
- [19] BEDEAUX M, GEVAUDAN J P, LAMA B, et al. Atomic structure and phase assemblages in novel M-(N)-A-S-H materials[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 142: 106336.
- [20] GE W, MAO H H, CHEN J, et al. Understanding the thermal activation behavior of montmorillonite and kaolinite at atomic level by ReaxFF molecular dynamics simulations[J]. *Appl Clay Sci*, 2024, 251: 107313.
- [21] ILIĆ B, RADONJANIN V, MALEŠEV M, et al. Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of Kaolin containing mica[J]. *Appl Clay Sci*, 2016, 123: 173–181.
- [22] WU P X, MING C B, LI R. Microstructural characteristic of montmorillonite and its thermal treatment products[J]. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed*, 2005, 20(1): 83–88.
- [23] FAN J H, LIU X J, LIU M Y, et al. Characterization of thermal behavior of two types of Kaolin in China by ultrafast Joule heating combined with XRD, FT-IR, TG-DSC and SEM[J]. *Thermochim Acta*, 2024, 742: 179894.
- [24] ZHAO P F, PETERSON K. Reactivity assessment of calcined illite, kaolinite, and montmorillonite in R3 mixtures[J]. *Appl Clay Sci*, 2025, 276: 107950.
- [25] HOLLANDERS S, ADRIAENS R, SKIBSTED J, et al. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays[J]. *Appl Clay Sci*, 2016, 132: 552–560.
- [26] KOUTSOURADI A, LEAL DA SILVA W R, DAMØ A J, et al. Experimental investigation and comparison of soak and flash calcined kaolinite and montmorillonite[J]. *Appl Clay Sci*, 2025, 265: 107649.
- [27] FERNANDEZ R, MARTIRENA F, SCRIVENER K L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(1): 113–122.
- [28] RODRÍGUEZ J, FRÍAS M, TOBÓN J I. Eco-efficient cement based on activated coal washing rejects with low content of kaolinite[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 274: 122118.
- [29] 林喆, 冯莉, 王永田, 等. 超声法制备高岭土/二甲基亚砷插层复合物的影响因素[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(5): 653–658.
- LIN Zhe, FENG Li, WANG Yongtian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2007, 35(5): 653–658.
- [30] WILSON M J. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994: 18–39.
- [31] FITOS M, BADOIANNIS E G, TSIVILIS S G, et al. Pozzolanic activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin[J]. *Appl Clay Sci*, 2015, 116: 182–192.
- [32] SOURI A, KAZEMI-KAMYAB H, SNELLINGS R, et al. Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 77: 47–59.
- [33] LIU D X, HUANG Y, HU J Y, et al. Thermal activation mechanism and pozzolanic activity characteristics of coal flotation tailing[J]. *Adv Cem Res*, 2021, 33(4): 145–155.
- [34] ZHANG B F, GUO H Z, YUAN P, et al. Novel acid-based geopolymer synthesized from nanosized tubular halloysite: The role of precalcination temperature and phosphoric acid concentration[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 110: 103601.
- [35] PENG M X, ZHANG Y P, LIU W J, et al. Synthesis and characterisation of supersulfated cements from Kaolin, quartz and sodium hydroxide[J]. *Adv Cem Res*, 2024, 36(9): 460–471.
- [36] KRÓL M, MINKIEWICZ J, MOZGAWA W. IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite[J]. *J Mol*

- Struct, 2016, 1126: 200–206.
- [37] KAZE C R, LECOMTE-NANA G L, KAMSEU E, et al. Mechanical and physical properties of inorganic polymer cement made of iron-rich laterite and lateritic clay: A comparative study[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 140: 106320.
- [38] MA B, LOTHENBACH B. Synthesis, characterization, and thermodynamic study of selected Na-based zeolites[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 135: 106111.
- [39] SHARMA V, CHAUHAN R, KUMAR R. Spectral characteristics of organic soil matter: A comprehensive review[J]. *Microchem J*, 2021, 171: 106836.
- [40] LIANG G C, WANG G F, MA S J, et al. Perchlorate uptake by poly-(diallyldimethylammonium chloride) functionalized montmorillonites[J]. *Appl Clay Sci*, 2024, 247: 107219.
- [41] BAMISAYE A, AJAYI B A, ABATI S M, et al. Synergistic design of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ternary nanocomposite for enhanced photocatalytic UV-assisted degradation of tilmicosin[J]. *Nano Struct Nano Objects*, 2025, 43: 101537.
- [42] WALLING S A, KINOSHITA H, BERNAL S A, et al. Structure and properties of binder gels formed in the system $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ for immobilisation of Magnox sludge[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44(17): 8126–8137.
- [43] KOMARNENI S, FYFE C A, KENNEDY G J, et al. Characterization of synthetic and naturally occurring clays by 27 and 29 magic-angle spinning NMR spectroscopy[J]. *J Am Ceram Soc*, 1986, 69(3): 45–47.
- [44] GARG N, SKIBSTED J. Heated montmorillonite: Structure, reactivity, and dissolution[M]//*Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2015: 117–124.
- [45] ROCHA J, ADAMS J M, KLINOWSKI J. The rehydration of metakaolinite to kaolinite: Evidence from solid-state NMR and cognate techniques[J]. *J Solid State Chem*, 1990, 89(2): 260–274.
- [46] THOMPSON J G. Interpretation of solid state 13 and 29 nuclear magnetic resonance spectra of kaolinite intercalates[J]. *Clays Clay Miner*, 1985, 33(3): 173–180.
- [47] BAHHOU A, TAHA Y, HAKKOU R, et al. Evaluating rotary and static calcination processes for montmorillonite marl: Pozzolan properties, compressive strength, and cementitious paste characteristics[J]. *Appl Clay Sci*, 2024, 258: 107501.
- [48] HE C L, MAKOVICKY E, OSBAECK B. Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite[J]. *Appl Clay Sci*, 1996, 10(5): 351–368.
- [49] PERRIN F X, BRUZAUD S, GROHENS Y. Structure and thermal behaviour of polyhedral oligomeric silsesquioxane modified montmorillonite[J]. *Appl Clay Sci*, 2010, 49(3): 113–119.
- [50] BUNEA G, TOMA I O, ALEXA-STRATULAT S M, et al. Assessing the effect of adding TiO_2 and calcined montmorillonite clay nanoparticles on the mechanical properties of cement mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 413: 134910.
- [51] ANDRADE NETO J S, CARVALHO I C, MONTEIRO P J M, et al. Unveiling the key factors for clinker reactivity and cement performance: A physico-chemical and performance investigation of 40 industrial clinkers[J]. *Cem Concr Res*, 2025, 187: 107717.
- [52] SHAH V, SCOTT A. Use of kaolinite clays in development of a low carbon MgO-clay binder system[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 144: 106422.
- [53] BEN HAHM M, LOTHENBACH B, LE SAOUT G, et al. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag: Part II: Effect of Al_2O_3 [J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(1): 74–83.
- [54] JIN F, GU K, AL-TABBAA A. Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 51: 395–404.
- [55] JIN F, GU K, AL-TABBAA A. Strength and hydration properties of reactive MgO-activated ground granulated blastfurnace slag paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 57: 8–16.
- [56] SHAH V, SCOTT A. Hydration and microstructural characteristics of MgO in the presence of metakaolin and silica fume[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 121: 104068.
- [57] KUROSAWA R, TAKEUCHI M, RYU J. Fourier-transform infrared and X-ray diffraction analyses of the hydration reaction of pure magnesium oxide and chemically modified magnesium oxide[J]. *RSC Adv*, 2021, 11(39): 24292–24311.
- [58] DENG M X, ZHOU A J, CHENG C, et al. Role of polyurethane-modified layered double hydroxides on SCFAs extraction from waste activated sludge fermentation liquid for elevating denitrification: Kinetics and mechanism[J]. *Environ Res*, 2020, 187: 109696.
- [59] DELMON B, GRANGE P, JACOBS P A. Preparation of Catalysts IV [C]// *Proceedings of the 4th International Symposium on the Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*. Amsterdam: Elsevier, 1987: 659–667.
- [60] SINGER A, STAHR K, ZAREI M. Characteristics and origin of sepiolite (meerschau) from central Somalia[J]. *Clay Miner*, 1998, 33(2): 349–362.
- [61] YU P, KIRKPATRICK R J, POE B, et al. Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, mid-, and far-infrared spectroscopy[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(3): 742–748.
- [62] SREENIVASAN H, BERNARD E, SANTOS H S, et al. A critical review of magnesium silicate hydrate (M-S-H) phases for binder applications[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 178: 107462.
- [63] ZUNINO F, SCRIVENER K. Reactivity of kaolinitic clays calcined in the 650–1050 °C temperature range: Towards a robust assessment of overcalcination[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 146: 105380.
- [64] TCHAKOUTE H K, RÜSCHER C H, DJOBO J N Y, et al. Influence of gibbsite and quartz in Kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements[J]. *Appl Clay Sci*, 2015, 107: 188–194.
- [65] CABRAL A A, RIVAS-MERCURY J M, SUCUPIRA J R M, et al. Effect of the milling conditions on the decomposition kinetics of gibbsite[J]. *Boletín De La Soc Española De Cerámica Y Vidrio*, 2023, 62(3): 292–301.
- [66] SOARES DIAS A P, BERNARDO J, FELIZARDO P, et al. Biodiesel production over thermal activated cerium modified Mg-Al hydrotalcites[J]. *Energy*, 2012, 41(1): 344–353.
- [67] ZHANG Y, LIANG M F, GAN Y D, et al. Effect of MgO content on the quantitative role of hydrotalcite-like phase in a cement-slag system during carbonation[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 134: 104765.
- [68] ABDEL-GAWWAD H A, HIRSCH T, LEHMANN C, et al. Layered double hydroxides-based binders: Performance, reaction mechanism, and thermodynamic modelling[J]. *Cem Concr Compos*, 2026, 166: 106400.
- [69] DAI X J, JING C, LI K L, et al. Enhanced bifunctional adsorption of anionic and cationic pollutants by MgAl LDH nanosheets modified montmorillonite via acid-salt activation[J]. *Appl Clay Sci*, 2023, 233: 106815.

- [70] SWADDLE T W. Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems[J]. *Coord Chem Rev*, 2001, 219: 665–686.
- [71] TAO Y, GAO Y N, ABDOLHOSSEINI QOMI M J, et al. Exploring the aluminium paradox in calcium-aluminosilicate-hydrate decalcification[J]. *Nat Commun*, 2025, 17(1): 962.
- [72] JIAO S Z, QIAN H, WANG T, et al. Effects of the Al/Si ratio and cooling rate on the dissolution rate of aluminosilicate glass and low calcium SCMS under alkaline conditions through X-ray photoelectron spectroscopy and molecular dynamics simulation[J]. *Ceram Int*, 2025,

51(21): 34424–34434.

作者贡献声明：

胡亚茹：撰写论文，参与数据分析与论文修订
侯楠：参与实验测试与数据分析
申忠杰：提出研究方向，参与实验设计
杨佳辉：参与实验测试与数据分析
宋强：设计论文框架，修订论文
陈延信：完善论文框架，参与论文修订

Effect of Calcined Montmorillonite and Kaolin on Strength and Structure of Magnesium Silicate Hydrate

HU Yaru¹, HOU Nan¹, SHEN Zhongjie², YANG Jiahui¹, SONG Qiang¹, CHEN Yanxin¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Shaanxi Beiyuan Group Cement Co., Ltd., Shenmu 719319, Shaanxi, China)

Extended Abstract

Introduction Magnesium silicate hydrate (M-S-H) cementitious material is regarded as a potential alternative to conventional Portland cement due to its excellent sulfate erosion resistance, heavy metal ion solidification performance, and low pH value during hydration. However, the industrialization process of M-S-H cementitious materials is currently restricted due to the high cost and unstable supply of traditional silicon sources that rely on industrial by-products (such as silica fume, fly ash, and slag). Natural layered silicates such as montmorillonite and kaolin have a similar tetrahedral-octahedral stacking unit structure to M-S-H, and can exhibit a good pozzolanic activity after mechanical or thermal activation. Exploring the use of calcined montmorillonite and kaolin as alternative silicon sources to partially or completely replace silica fume broadens the source of raw materials for M-S-H cementitious materials and reduces production costs. This work was to investigate the effects of partial or complete replacement of silica fume by calcined montmorillonite (MT) and calcined kaolin (KL) on the structure and strength of M-S-H cementitious materials, clarifying the action mechanism of aluminum in the two clay minerals on the M-S-H hydration process and layered structure.

Methods Light-burned magnesia (LM) was used as a magnesium source and silica fume (SF) as a reference silicon source. Montmorillonite and kaolin were calcined in a muffle furnace at 750 °C for 1 h at a heating rate of 10 °C/min to obtain calcined montmorillonite and calcined kaolin. The reference sample was prepared via mixing MgO and silica fume at a mass ratio of 4 : 6. On this basis, different mass fractions (*i.e.*, 10%, 30%, 50%, 70%, and 100%) of calcined montmorillonite and kaolin were used to replace silica fume, and the samples were named as MT-10~MT-100 and KL-10~KL-100, respectively according to the replacement ratio. The mortar strength specimens were prepared with the samples above, superplasticizer, tap water, and standard sand, and the compressive strength was tested according to the standard GB/T 17671—1999 “Methods of testing cement- Determination of strength”. The paste was prepared at a water-to-solid ratio of 0.5 and 0.7% superplasticizer based on the total mass of solids, cured in sealed glass tubes with liquid paraffin, and terminated hydration with isopropanol at a certain age, then dried in a vacuum oven at 40 °C for 48 h. The mineral phase, thermal behavior, functional groups, microstructure, and element distribution of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and solid-state ²⁹Si and ²⁷Al magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR).

Results and discussion Calcined kaolin exhibits a great early strength enhancement effect, and its compressive strengths at 3 d and 7 d have a positive correlation with the dosage (*i.e.*, correlation coefficients are 0.996 and 0.905, respectively). At the dosage of calcined kaolin of 70%, the strength at 3 d reaches 39.37 MPa and the strength at 7 d reaches 49.58 MPa, which are 464.0% and 400.3% higher than those of the reference sample, respectively. In contrast, the strength enhancement effect of calcined montmorillonite is weak. The strengths at 3 d and 7 d increase slowly with the increase of montmorillonite dosage. At the montmorillonite dosage of 70%, the strength at 3 d is only 8.94 MPa and the strength at 7 d is 14.28 MPa, which are 36.5% and 53.7% higher than those of the reference sample, respectively. The strength increases slowly in the montmorillonite dosage range of 10%–50%.

The microscopic analysis shows that calcination at 750 °C causes more thorough damage to the crystal structure of kaolin than that of montmorillonite. The XRD diffraction peaks of kaolin disappear completely after calcination, and the layered structure collapses completely, resulting in a higher pozzolanic activity. After calcination, the interlayer spacing of montmorillonite decreases, and some characteristic diffraction peaks are still retained, indicating that its crystal order is not completely destroyed and the

pozzolanic activity is lower than that of calcined kaolin. The FTIR and NMR analysis further confirms that the structural hydroxyl groups of calcined kaolin are completely removed, and a large number of active Al and Si sites are exposed. Although montmorillonite also undergoes dehydroxylation and structural damage after calcination, the degree of disorder is lower than that of kaolin.

Aluminum in both calcined montmorillonite and kaolin can enter the M-S-H phase in the early stage of hydration, and form magnesium aluminosilicate hydrate (M-S-A-H) gel *via* substituting Si^{4+} in the silicate tetrahedron or Mg^{2+} in the magnesium-oxygen octahedron, which significantly improves the polymerization degree of the product. The formed M-S-A-H is external hydration products, mainly formed through element diffusion between particles. The analysis by the XRD, FTIR, and DTG shows that Mg-Al layered double hydroxide (Mg-Al LDH) is generated within the first 28 d of hydration in both raw material systems. The enhancement of cementitious material strength by calcined kaolin and montmorillonite is related to the formation of M-S-A-H. The strength improvement effect of calcined kaolin is higher than that of calcined montmorillonite due to the more thorough destruction of the crystal structure, higher degree of network disorder, more active Al and Si sites, and higher content of Al(V).

Conclusions Calcined kaolin and montmorillonite could be used as alternative silicon sources for M-S-H cementitious materials. Calcined kaolin had a great early strength enhancement effect, and its compressive strength had a positive correlation with the dosage. At the dosage of 70%, the compressive strength at 7 d was increased by more than 400%, compared with the sample prepared with pure SF. The strength enhancement effect of calcined montmorillonite could be weak, and the strength was only increased by 53.7% at the same dosage and age. The difference in strength enhancement effect between calcined kaolin and montmorillonite could be due to the fact that the calcination at 750 °C caused more thorough damage to the crystal structure of kaolin than that of montmorillonite, resulting in a higher pozzolanic activity. Aluminum in both calcined montmorillonite and kaolin could enter the M-S-H phase in the early stage to form M-S-A-H gel, significantly improving the polymerization degree of the product. The formed M-S-A-H were external hydration products, and Mg-Al LDH was generated within the first 28 d of hydration.

Keywords magnesium silicate hydrate; kaolin; montmorillonite; compressive strength; structure