第 49 卷第 8 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 8
2021 年 8 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　August，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200891

硅质组分对再生胶凝材料碳化反应活性的影响

汪　鹏[1,2]，何永佳[1,2]，吕林女[1,3]，王发洲[1,2]，胡曙光[1,2]

(1. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室，武汉 430070；2. 武汉理工大学材料科学与工程学院，武汉 430070；3. 武汉理工大学理学院，武汉 430070)

摘　要：引入不同结晶形态的硅质组分(结晶状二氧化硅和无定形硅灰)调节再生胶凝材料(RBMs)中游离氧化钙(f-CaO)的含量，研究了其对碳化反应活性、力学性能和微观结构特征的影响。结果表明：分别掺入 2 种硅质组分制备的 RBMs 碳化后基体稳定性均得到了显著改善；掺入结晶状二氧化硅制备的 RBMs 碳化后抗压强度和抗折强度分别为 73.1 MPa 和 21.0 MPa，碳化反应形成的碳酸钙晶体以球霰石和方解石为主；掺入硅灰制备的 RBMs，抗压强度提高了 45.42%至 106.3 MPa，抗折强度提高了 20.55%至 25.3 MPa，并且碳酸钙晶体以球霰石为主，含少量方解石和文石；高碳化反应活性、高碳化程度、结构致密是掺入硅灰制备的 RBMs 力学性能提升的主要原因。

关键词：再生胶凝材料；硅质组分；碳化反应活性；微观结构
中图分类号：TU526　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)08–1722–10
网络出版时间：2021–07–15



Effect of Siliceous Components on Carbonation Reactivity of Regenerated Binding Materials

WANG Peng[1,2], *HE Yongjia*[1,2], *LU Linnu*[1,3], *WANG Fazhou*[1,2], *HU Shuguang*[1,2]

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Siliceous components with different crystalline states (*i.e.*, crystalline silica and amorphous silica fume) were used to adjust the content of free calcium oxide (f-CaO) in regenerated binding materials (RBMs). The effect of siliceous components on carbonation reactivity, mechanical properties, and microstructural characteristics of the final products was investigated. The results indicate that the matrix stability of the RBMs prepared with two siliceous components is significantly enhanced after carbonation. The compressive and flexural strengths of RBMs prepared with silica are 73.1 MPa and 21.0 MPa, respectively, and calcium carbonate crystals formed through the carbonation reaction are mainly vaterite and calcite. The compressive and flexural strengths increase to 106.3 MPa and 25.3 MPa at increment rates of 45.52% and 20.55%, respectively, when silica fume is used to prepare RBMs. In this case, calcium carbonate crystals are mainly vaterite, with a small content of calcite and aragonite. The improvement in the mechanical properties of RBMs with silica fume is due to the high carbonation reactivity, high degree of carbonation and dense structure.

Keywords: regenerated binding materials; siliceous components; carbonation reactivity; microstructure

随着世界各地发展中地区城市化和基础设施建设速度的加快，产生了大量的建筑和拆除固体废弃物[1–2]。据统计，中国每年产生的建筑拆除废弃物约为 15.5~24.0 亿 t[3]，其中废弃混凝土占大部分[4]。目前，我国建筑拆除废弃物多采用弃置或填埋的方式处理。以深圳为例，近年来 84%的建筑拆除废弃物被填埋，远远超过当地的填埋能力[5]。这些固体废弃物对环境的负面影响也逐渐引起了人们的广泛关注。

收稿日期：2020–11–29。　修订日期：2020–12–10。
基金项目：国家自然科学基 金项目(51972249，51772226，51872216)；国家杰出青年科学基金项目(51925205)。
第一作者：汪　鹏(1996—)，男，硕士研究生。
通信作者：何永佳(1975—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–11–29.　**Revised date:** 2020–12–10.
First author: WANG Peng (1996–), male, Master candidate.
E-mail: 1515811028@qq.com
Correspondent author: HE Yongjia (1975–), male, Ph. D., Professor.
E-mail: hyj@whut.edu.cn

为实现废弃混凝土的回收利用，最常见的方法是用废弃混凝土制备再生骨料[6–7]。为了改善再生骨料的性能，附着在原始骨料上的硬化水泥浆体通常需通过破碎和骨料间相互碰撞等方式进行剥离，在这些过程中会产生大量由硬化水泥浆体组成的粉尘。已有学者对这些粉尘的回收利用进行了研究。例如，何永佳等[8]提出了在相对较低的温度下煅烧这些粉尘来制备再生胶凝材料(RBMs)的方法，发现其具有良好的胶凝性质。RBMs 可直接用于配制低强度等级混凝土，也可用作矿物掺合料或替代部分水泥配制强度等级较高的混凝土[9]。RBMs 的胶凝性质源于未水化水泥颗粒和煅烧过程中 C–S–H 凝胶、$Ca(OH)_2$、钙矾石(AFt)等的分解所产生的脱水相的再水化反应。欧阳世翕等[10]在 20 世纪 80 年代对 C–S–H 凝胶脱水相再水化反应及其硬化体力学性能发展做了深入研究。这些脱水相的主要矿物成分包括结晶的 β 型硅酸二钙(β-C_2S)、f-CaO 和非晶相[11–12]。与 C_3S 相比，β-C_2S 虽同为水硬性矿物，但早期强度发展较慢[13]。此外，f-CaO 与水快速反应生成的大量 $Ca(OH)_2$ 对新拌混凝土的流动性和硬化混凝土的耐久性会产生负面影响[14]。因此，RBMs 在传统建筑材料的应用方面存在局限性。但是，β-C_2S 矿物和 f-CaO 都具有高的碳化反应性[15–16]，可以通过加速碳化的方式使这类矿物在短时间内获得优异的力学性能[17]。

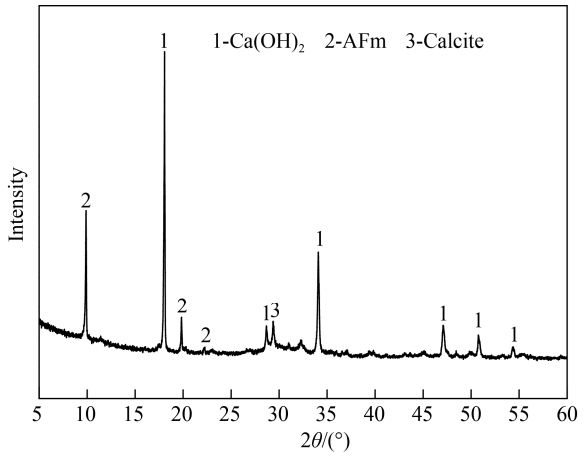
使用高浓度二氧化碳(CO_2)来处理再生骨料以改善其性能的研究已有报道[18–19]，Tam 等[20]研究发现经 CO_2 处理可有效降低再生骨料的孔隙率和吸水性，且用其取代 30%天然骨料表现出更好的物理力学性能。然而，目前并没有利用高浓度的 CO_2 养护再生胶凝材料以获得高强度复合材料的相关报道。前期研究已经证明 RBMs 具有较高的碳化反应活性，并发现再生胶凝材料中 f-CaO 含量过高会造成其碳化基体的宏观性能(尤其是体积稳定性)劣化。为了解决这个问题，提出掺入适量的二氧化硅材料来制备 RBMs，以达到减少 f-CaO 的目的。华天星等[21]利用硅质材料降低 RBMs 中的 f-CaO 含量，改善了其水化性能。

本实验中，使用了 2 种不同结晶形态的二氧化硅材料：晶体形式存在的二氧化硅和无定形的硅灰。利用电导率、X 射线衍射(XRD)定量分析、热重和低场核磁共振等技术手段研究了不同的二氧化硅材料制备的 RBMs 碳化行为差异，包括碳化反应活性、力学性能增强机理和微观结构特征。

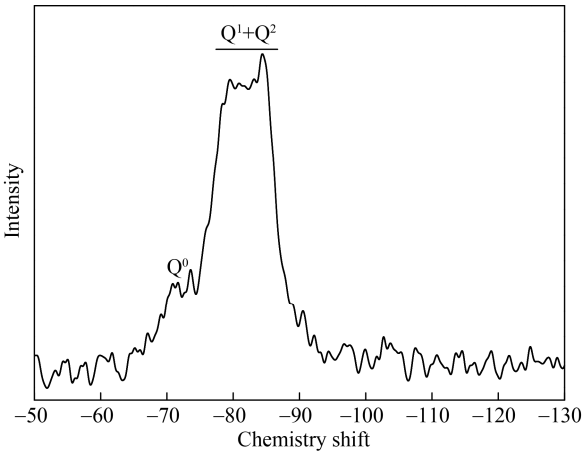
1　实验

1.1　样品制备

采用标号为 P·I 52.5 水泥配制水灰比为 3.0 的水泥浆体，反应一段时间以模拟废弃混凝土中的硬化水泥石。水泥与水混合后，持续机械搅拌以使水泥浆体保持悬混状态而不凝结硬化，再将水泥浆体密封在塑料桶中，在室温下进行 4 个月的水化反应，以达到较高的水化程度。经此阶段后，采用化学结合水法[22–23]测定水泥的水化程度为 83.72%。水泥水化后的 XRD 谱和核磁共振(^{29}Si NMR)谱图分别如图 1 所示。由图 1 可知，水泥熟料矿物特征信息已不明显。在 105 ℃干燥以除去水泥浆体中的自由水，经球磨机磨细并通过 100 目方孔筛。将通过上述工艺制备的水化水泥粉用作制备 RBMs 的原料。



(a) XRD pattern



(b) ^{29}Si NMR spectrum

图 1　水泥水化后的 XRD 谱图和核磁共振谱图

Fig. 1　XRD pattern and ^{29}Si NMR spectrum of cement after hydration

为了使原料成分均匀化，将水化水泥粉、掺有8% (质量分数)分析纯二氧化硅的水化水泥粉、掺有9%硅灰的水化水泥粉分别在混料机中湿混 3 h (物料:水质量比=1:1)，然后分别置入 105 ℃的烘箱中干燥。为了使掺入 2 种硅质材料的物料 Ca/Si 摩尔比为 2.14，二者掺入量存在差异。各原材料化学成分见表 1，3 组物料湿混后的粒度分布如图 2。将干燥后的块状物料置入马弗炉中，先以 5 ℃/min 的升温速率加热至 200 ℃，然后以 10 ℃/min 的升温速率加热至 1 050 ℃并保温 3 h，加热结束立即取出并用风扇进行快速冷却。冷却物料分别过 200 目方孔筛，并记为 R-C、R-S、R-SF。采用李氏比重瓶测得R-C、R-S和R-SF的密度分别为3.040、3.202 g/cm^{3}和 3.214 g/cm^3。

表 1 原材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of raw materials *w*/%

Material	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	LOI
Hydrated cement	50.14	16.92	4.55	2.50	1.51	0.07	0.40	2.48	20.83
Silica fume	0.20	91.63	0.21	0.07	0.93	0.14	0.42	0.73	5.18

LOI is loss on ignition; *w* is mass fraction.

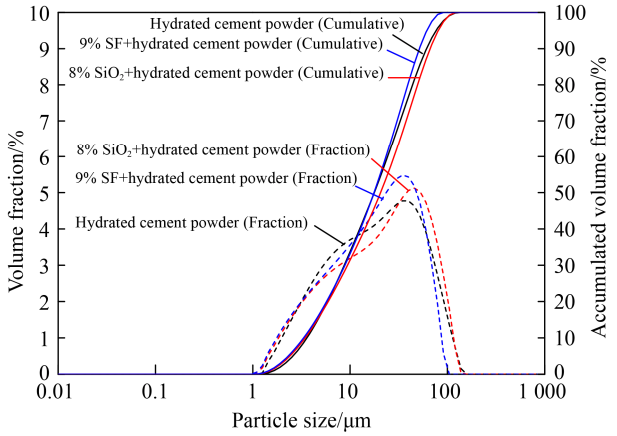


图 2 三种物料湿混后的颗粒粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of three materials after wet-mixing

将 RBMs 粉体与水以 0.2 的水固比混合，然后在 10 MPa 的压力下成型，保压 3 min。成型的试样放置在不锈钢压力罐中，其中湿度由饱和硫酸钾溶液控制，经 Cos-03 型 USB 温湿度记录仪测得实际湿度为 75%左右。将纯度为 99.9%的 CO_2 气体通入压力罐中，打开排气口 30 s 以排除压力罐中空气，然后关闭排气口并调节分压阀使气体压力达到 0.3 MPa，碳化持续时间为 12 h。试样分别为 20 mm×20 mm 的圆柱体和 38 mm×6.28 mm×6.28 mm 的棱柱体，分别用于抗压强度和三点弯曲试验。

1.2 测试方法

1.2.1 使用电子万能试验机以 0.6 kN/s 的加载速率对圆柱体试样进行抗压强度测试。棱柱体试样在 30 mm 支撑跨度下以 1 mm/min 的加载速率进行抗折强度测试。每组测试 3 个试块后取平均值并计算标准偏差。

1.2.2 为了表征碳化反应前后的电导率和 pH 值，将 10 g RBMs 粉末分散在 200 mL 去离子水中，以 500 r/min 的速率搅拌。以添加粉末的时间为起点，当搅拌时间达到 5 min 时，以 100 mL/min 的速率注入 CO_2 气体。电导率和 pH 值的数据采集频率为每两秒 1 次，记录测量值并自动校正为参考温度 25 ℃。在每个实验开始之前，根据标准对仪器进行校准(即三点 pH 值和单点电导率校准)。测试装置的示意图如图 3 所示。

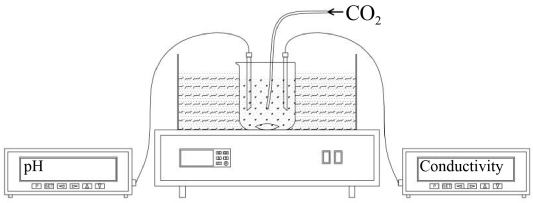


图 3 电导率和 pH 值测试装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of conductivity and pH testing device

1.2.3 在碳化过程中，样品的温度变化是通过插入样品顶面中心大约 5 mm 深的孔中的 T 型热电偶测量的。在测试过程中，每秒采集 1 次温度。

1.2.4 用 Empyrean X 射线衍射仪(Malvern Panalytical)对碳化前后样品进行矿物定量分析，扫描角度范围为 5°~60° (2θ)，扫描速率 2(°)/min。使用 Rietveld 方法进行定量分析，添加 10%刚玉粉作为内标[24]。使用伪 Voigt 函数拟合衍射峰，并进行归一化处理。使用 AVANCE III 400 WB 波谱仪(Bruker Co. Switzerland)测得碳化前后样品的 ^{29}Si MAS NMR 谱图，将样品置于 7 mm 的 ZrO_2 转子中，

在共振频率为 59.572 MHz 和旋转速度为 5 kHz 条件下测试，采用四甲基硅烷作为校准样。RBMs 中的 f-CaO 含量用甘油乙醇法[25]测得。

1.2.5　采用 NETZSCH STA409 同步热分析仪进行测试，测试温度范围从室温到 1 000 ℃，升温速率为 10 ℃/min，氮气气氛。根据 TG-DSC 曲线，计算出实际的 CO_2 吸收量 M_{CO_2}。由于 RBMs 的氧化物组成类似于水泥，故 CO_2 理论最大消耗量可由以下公式计算得到[26]：

$$M_{\max}(\%) = 0.785(CaO - 0.7SO_2) + 1.09MgO + 1.42Na_2O + 0.93K_2O \quad (1)$$

式(1)中的所有氧化物代表其在 3 种物料中的质量百分数。

碳化程度 η 可由以下公式计算得到：

$$\eta(\%) = \frac{M_{CO_2}}{M_{\max}} \times 100\% \quad (2)$$

需要说明的是，碳化反应后 XRD、NMR 和 TG 等测试的样品均取自于碳化基体的中心区域。

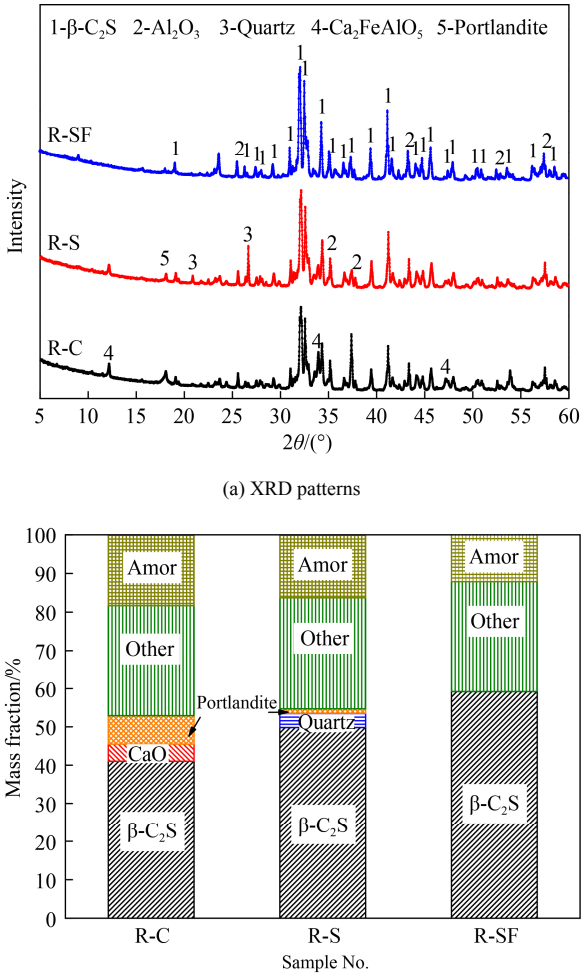
1.2.6　采用 QUANTA FEG 450 型场发射环境扫描电镜对碳化样品截面进行背散射(BSE)和 EDS 能谱分析，加速电压为 15 kV，工作距离 10 mm。MesoMR12-060H-1 型低场核磁共振仪(Low Filed NMR)被用作检测碳化样品的孔隙率，测试前样品需要真空饱水 12 h，测试时选用 25 mm 磁体线圈探头，回波个数(NECH)、重复采样的时间间隔(TW)和累加采样次数(NS)分别为 2 000、3 000 和 128。基于阿基米德方法(ASTM C380-00)，使用煤油作为浸渍液来确定碳化样品的表观孔隙率，浸渍过程在真空环境下保持 12 h。

2　结果与讨论

2.1　RBMs 的物相组成

图 4 为 3 种再生胶凝材料 R-C，R-S 和 R-SF 的 XRD 谱和矿物含量。3 种 RBMs 的主要矿物衍射峰为 β-C_2S，通过 Rietveld 方法计算得出其含量分别为 41%、49.8%和 59.2%。除了 β-C_2S 矿物外，R-C 和 R-S 中还存在 $Ca(OH)_2$ 的衍射峰，这可能是 RBMs 与空气中的水反应所致，并且还存在 Ca_2FeAlO_5 的衍射峰。另外，对于 R-S，仍存在 SiO_2 的衍射峰，计算得出其含量为 2.9%，表明掺入的二氧化硅尚未完全反应。

图 5 为 ^{29}Si NMR 谱和分峰拟合谱。由图 5a 可知，R-S 样品并无属于二氧化硅的 Q^4 信号峰，这可能由于 SiO_2 含量过低。此外，由图 5a 可知，所有样品均存在–71 的信号峰。该峰表示岛状硅酸盐，是水泥中 C_3S 和 C_2S 的典型特征峰 Q^0[27]。R-SF 样品中 Q^0 信号峰强度最高，这说明无定形二氧化硅在固相反应中反应活性更高。对 R-SF 样品，发现 Q^0 信号峰由–71.2 的主信号峰和–72.5 的次信号峰组成，这与 β-C_2S 单矿分峰拟合结果相同[28]。



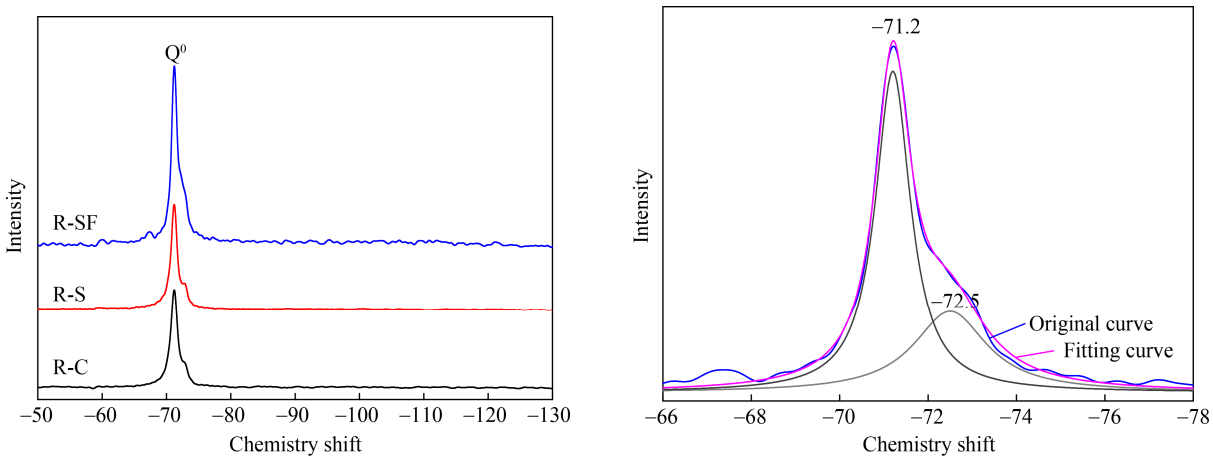
(a) XRD patterns

(b) Phase assemblage

图 4　R-C, R-S 和 R-SF 的 XRD 谱图和物相组成

Fig. 4　XRD patterns and phase assemblage of R-C, R-S and R-SF

甘油乙醇法测得的 f-CaO 含量如图 6 所示。由图 6 可以看出，R-C 的 f-CaO 含量为 12%左右。当 R-C 与水接触时会释放出大量热，且 CaO 转化为 $Ca(OH)_2$ 会引起体积膨胀，此化学反应对碳化前试件的体积稳定性就存在负面影响。碳化反应也是体积膨胀的过程，这会进一步影响试件的体积稳定性，因此 R-C 在碳化过程中基体发生了不可逆的损害(如图 7a)。掺入二氧化硅和硅灰制备的 RBMs 中的



(a) ^{29}Si NMR spectra (b) Peak fitting spectrum of R-SF

图 5 R-C, R-S 和 R-SF 的 ^{29}Si NMR 谱和 R-SF 的分峰拟合谱

Fig. 5 ^{29}Si NMR spectra of R-C, R-S and R-SF and peak fitting spectrum of R-SF

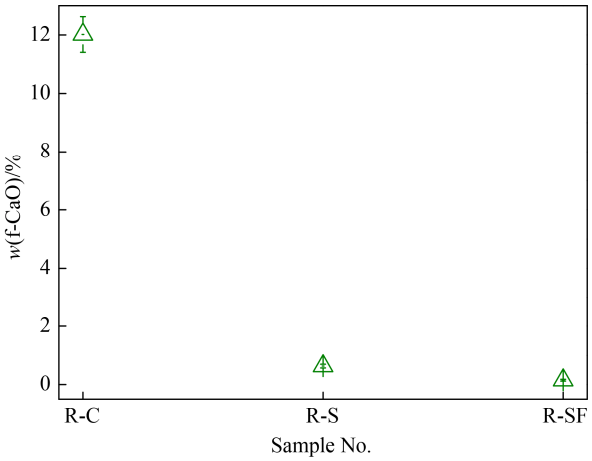


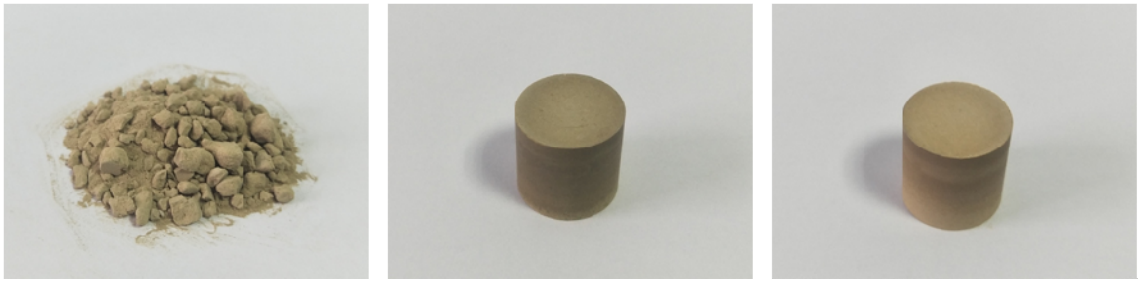
图 6 R-C, R-S 和 R-SF 的 f-CaO 含量

Fig. 6 Content of f-CaO of R-C, R-S and R-SF

f-CaO 含量急剧下降至不足 1%，并且碳化后基体稳定性得到了显著改善(如图 7b 和图 7c)。R-SF 中 f-CaO 含量最低，仅为 0.15%，表明硅灰更完全地参与固相反应，这与 XRD 和 ^{29}Si NMR 结果一致。以上结果表明以非晶态二氧化硅形式存在的硅灰比晶态的二氧化硅具有更高的固相反应活性，f-CaO 含量的降低有助于碳化基体体积稳定性的提升。

2.2 碳化反应活性和力学性能

硅酸钙矿物存在高的碳化放热[29–30]。通过测量碳化引起的温度变化，可以有效地表征含 β-C_2S 矿物 RBMs 的碳化反应活性。图 8 显示了 R-S 和 R-SF 碳化过程中的温度变化。在初始阶段，一旦将 CO_2 通入压力罐中并加压至 0.3 MPa，再生胶凝材料中的 β-C_2S 矿物会立即与 CO_2 发生反应，这会在极短的时间内导致温度明显升高。对于 R-S，74 s 就可使温度升至 119.3 ℃，而对于 R-SF 其温度升至 124.4 ℃仅需 53 s。随着试样表面上碳化产物的积聚和高温造成的水分流失，将影响 CO_2 气体的扩散和溶解以及矿物的离子溶解和迁移，这限制了碳化反应进一步进行，进而温度缓慢降低。较高的碳化放热峰和较快的升温速率表明 R-SF 与 CO_2 气体反应更加剧烈，且碳化反应活性更高。



(a) Carbonated R-C (b) Carbonated R-S (c) Carbonated R-SF

图 7 R-C, R-S 和 R-SF 的碳化基体照片

Fig. 7 Images of carbonated matrix of R-C, R-S and R-SF

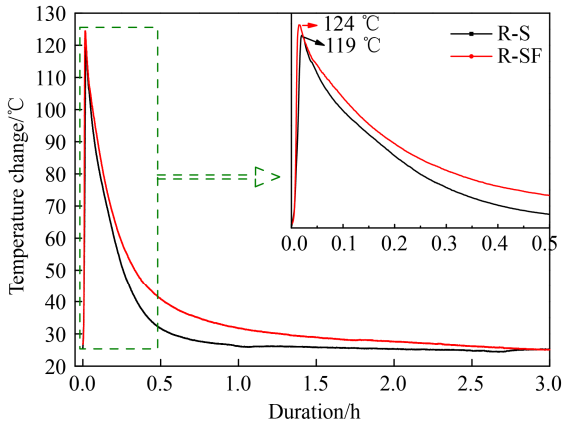


图 8　R-S 和 R-SF 的碳化温度演变

Fig. 8　Carbonation temperature evolution of the R-S and R-SF

RBMs 碳化前后的电导率和 pH 值的变化也能反映碳化反应活性。图 9 为 R-C、R-S 和 R-SF 碳化前后的电导率和 pH 变化。由于 β-C_2S 和 f-CaO 的水合作用，RBMs 置入烧杯中并与水接触后，电导率和 pH 值在非常短的时间内快速升高，发生如式(3)和式(4)的化学反应。特别是对于 R-C 样品，高含量的 f-CaO 使得这种现象更为明显。随着矿物中溶解的离子在溶液中达到饱和，其电导率和 pH 值趋于稳定。R-S 和 R-SF 的电导率和 pH 值缓慢增加表明二者的水化活性较弱[31]。当通入 CO_2 时，化学反应快速进行[式(5)和式(6)]，R-S 和 R-SF 的电导率和 pH 值在 1 min 内显著降低，Ca^{2+}和 OH^-大量消耗，而 R-C 样品中过高的 f-CaO 使得电导率和 pH 值下降延迟。随着 CO_2 气体的持续通入，反应受到矿物中离子溶出速率和气体溶解共同控制，逐渐达到化学平衡状态，但 R-SF 的电导率值始终高于 R-S，这意味着 R-SF 在碳化过程中具有更高的反应活性，矿物中离子的溶出速率更快。

$$Ca_2SiO_4 + 4H_2O \rightarrow 2Ca^{2+} + 4OH^- + H_4SiO_4 \quad (3)$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \quad (4)$$

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow CO_3^{2-} + 2H^+ \quad (5)$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow \quad (6)$$

碳化放热和电导率结果也进一步体现在碳化样品的力学性能中。对掺入二氧化硅和硅灰制备的 RBMs 的碳化样品进行了抗压和抗折测试，结果如图 10 所示。碳化 12 h 后，由于 R-C 碳化基体的不可逆破坏，未测得其抗压和抗折强度。当掺入二氧化硅或硅灰制备 RBMs 时，β-C_2S 矿物含量的提高和 f-CaO 含量的降低使得碳化基体具备很高的抗压和抗折强度。R-S 碳化基体的抗压和抗折强度分别为 73.1 MPa 和 21.0 MPa；与 R-S 相比，R-SF 碳化基体抗压强度提高了 45.42%至 106.3 MPa，而抗折强度提高了 20.55%至 25.3 MPa，这得益于 R-SF 与 CO_2 反应活性更高。

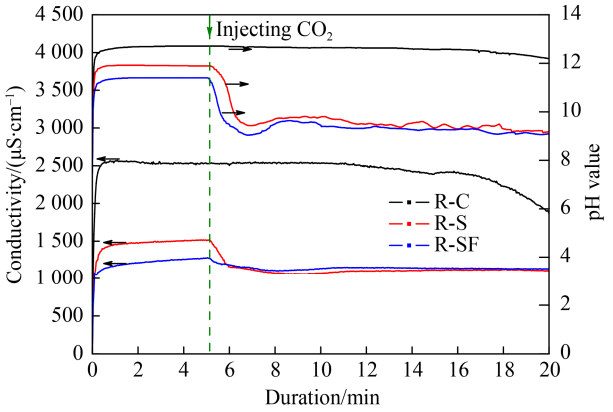


图 9　R-C, R-S 和 R-SF 碳化前后的电导率和 pH 变化

Fig. 9　The change of conductivity and pH of R-C, R-S and R-SF before and after carbonation

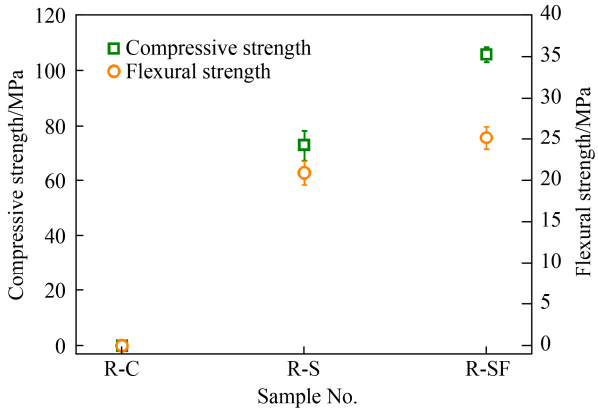


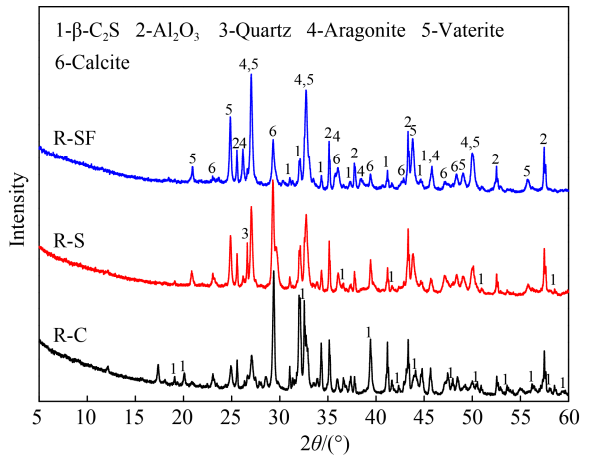
图 10　碳化样品的抗压和抗折强度

Fig. 10　Compressive and flexural strength of carbonated samples

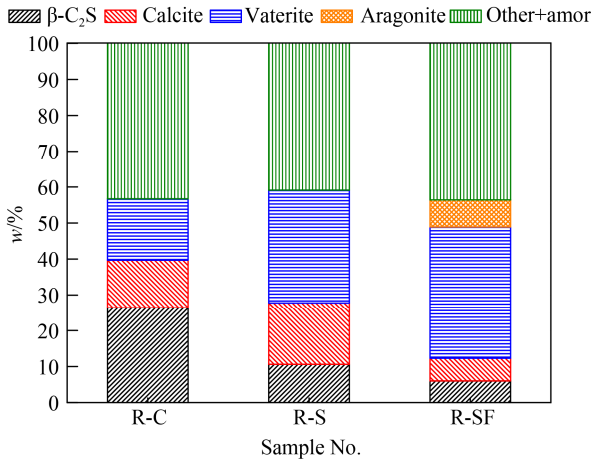
2.3　碳化产物和碳化程度

不同 RBMs 碳化后的 XRD 谱和物相组成如图 11 所示。由图 11 可以看出，碳化后样品主要存在 3 种成分，即未反应的 β-C_2S 颗粒、结晶碳酸钙($CaCO_3$)和无定形相。3 种碳化 RBMs 中，碳化 R-SF 中 β-C_2S 矿物含量最低；方解石和球霰石是碳化 R-C, R-S 中优先存在的 $CaCO_3$ 晶型，而碳化 R-SF 中不仅存在大量的球霰石，还存在少量的方解石和文石。碳化反应生成 $CaCO_3$ 总量因不同的 RBMs 而异，其中以碳化 R-SF 中 $CaCO_3$ 总量最高，详细结果如表 2 所示。尽管有报道称球霰石是 3 种晶态 $CaCO_3$ 中最不稳定的，其可以是其他 2 种 $CaCO_3$ 晶体的前

驱体[32]，但是本实验中 RBMs 碳化生成的 $CaCO_3$ 却主要以球霰石晶型存在。推测可能有 2 种原因：一是 RBMs 是通过水化水泥浆体制得，其含有的大量杂质离子可能起到稳定晶型的作用；二是 $CaCO_3$ 结晶的过程也伴随着另一种碳化产物——硅胶的生成，这种硅胶的包覆作用也会抑制 $CaCO_3$ 晶型转变。有报道表明在硅胶的保护下可以存在不稳定的无定形碳酸钙(ACC)[33–34]。球霰石大量存在于碳化 R-SF 中，这得益于 R-SF 更快的离子溶出速率(见图 9)，硅胶的快速形成能起到保护作用。



(a) XRD patterns



(b) Phase assemblage

图 11 R-C, R-S 和 R-SF 碳化后的 XRD 谱图和物相组成

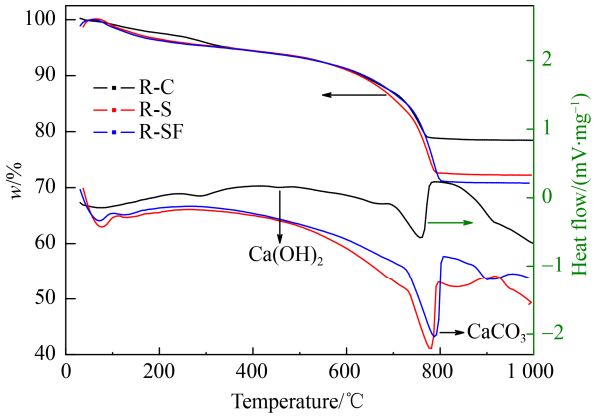
Fig. 11 XRD patterns and phase assemblage of carbonated R-C, R-S and R-SF

表 2 QXRD 和 TG/DSC 的测试结果

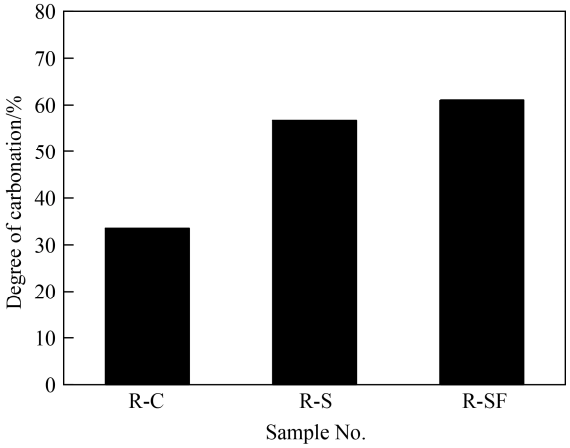
Table 2 Test results of QXRD and TG/DSC

Sample No.	$w(CaCO_3)$/%		Peak temperature values of $CaCO_3$/℃
	QXRD	TG	
R-C	30.3	30.58	757
R-S	48.5	47.89	776
R-SF	50.4	51.13	791

采用 TG-DSC 分析对碳化产物作进一步表征，结果如图 12 所示。由图 12 可知，从室温到 1 000 ℃区间内，碳化样品的质量损失主要位于 3 个温度范围：室温~250 ℃的质量损失与游离水蒸发和硅胶脱水有关[35]；300~460 ℃的质量损失源于 $Ca(OH)_2$ 的分解；500~1 000 ℃的质量损失源于 $CaCO_3$ 分解。根据 TG 曲线中 500~1 000 ℃的失重范围计算得到的碳化样品中 $CaCO_3$ 的含量如表 2 所示。由表 2 可知，R-C、R-S 和 R-SF 对应 $CaCO_3$ 分解温度区间的质量损失依次增加，这趋势与 XRD 定量分析(QXRD)结果相一致。另外，从 DSC 曲线可以看出，碳化 R-C，R-S 和 R-SF 中形成的 $CaCO_3$ 的分解温度也依次增加，这表明碳化的 R-SF 中 $CaCO_3$ 晶体的结晶度更高。通过式(1)和式(2)计算得到的碳化程度如图 12b 所示。由图 12b 可知，R-SF 碳化反应程度最高，达到了 60.93%。



(a) TG-DSC curves



(b) Degree of carbonation

图 12 R-C, R-S 和 R-SF 碳化后的 TG-DSC 曲线和碳化程度

Fig. 12 TG-DSC curves and degree of carbonation of carbonated R-C, R-S and R-SF

作为碳化产物之一的硅胶主要以无定形形式存在，无法通过 XRD 或其他测试方法进行检测。通

过 ^{29}Si MAS NMR 技术可以定性地比较各碳化 RBMs 中硅胶的含量，结果如图 13 所示。由图 13 可以看出，碳化 R-C，R-S 和 R-SF 中 Q^0 对应的 β-C_2S 矿物的信号峰强度依次减弱，这与 QXRD 结果相一致；而 Q^3 和 Q^4 对应的硅胶的信号峰强度依次增强，说明碳化 R-SF 样品中硅胶含量更高。

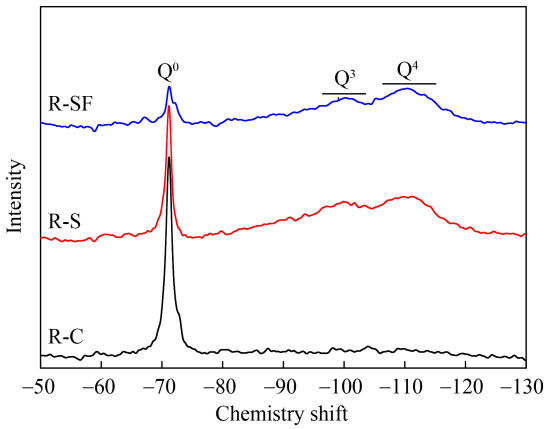


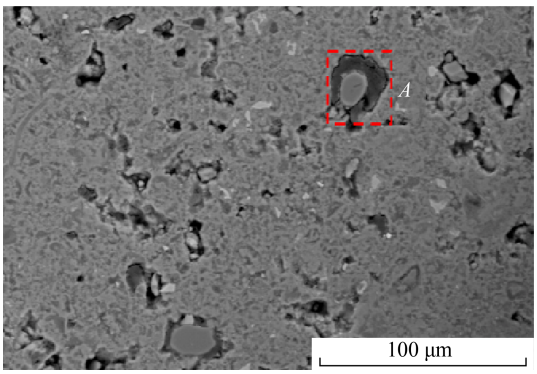
图 13　R-C, R-S 和 R-SF 碳化后的 ^{29}Si MAS NMR 谱

Fig. 13　^{29}Si MAS NMR spectra of carbonated R-C, R-S and R-SF

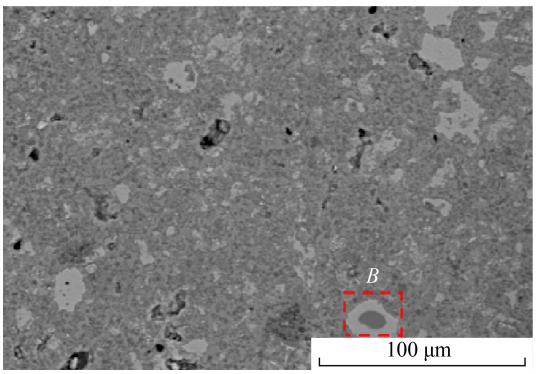
无论是基于 QXRD 和 TG-DSC 分析得到的 $CaCO_3$ 含量，还是基于 ^{29}Si NMR 波谱中 Q^0、Q^3 和 Q^4 信号峰强度，相比于 R-S，R-SF 在相同的反应条件和反应时间都表现出更高的碳化反应程度，这得益于该 RBMs 与 CO_2 气体反应活性更高。碳化反应获得的优异力学性能主要来源于孔中 $CaCO_3$ 的结晶生长、碳化产物间的堆叠和碳化产物与原料间硅胶的胶结形成的牢固机械键[15]，因此具有高碳化反应程度和 $CaCO_3$ 晶体结晶度的 R-SF 碳化体表现出更优异的力学性能。

2.4　微观结构

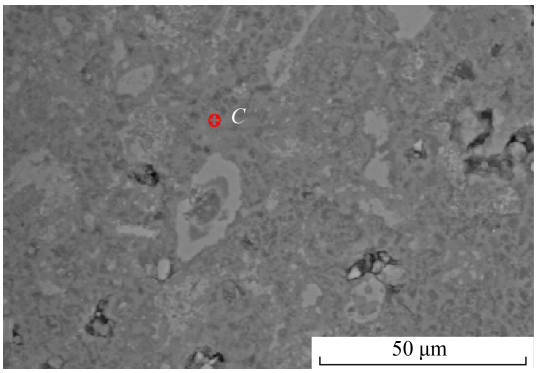
图 14 为碳化后样品的 BSE 照片和 EDS 能谱分析。由图 14 可以看出，碳化 R-S 基体存在更多的大孔洞，且碳化产物与其他组分之间结合并不紧密(如图 14a 中 *A* 区域)，裂纹等缺陷更易在此处产生并扩展。对于碳化 R-SF，高的碳化程度使其结构更加致密，且碳化产物与其他组分间结合紧密，无明显缺陷，强度得到大幅度提升。碳化基体的 BSE 图片中亮度最高的区域为未反应颗粒，$CaCO_3$ 的亮度次之，硅胶亮度较暗，孔隙与裂缝最暗[33,35]。此外，亮度



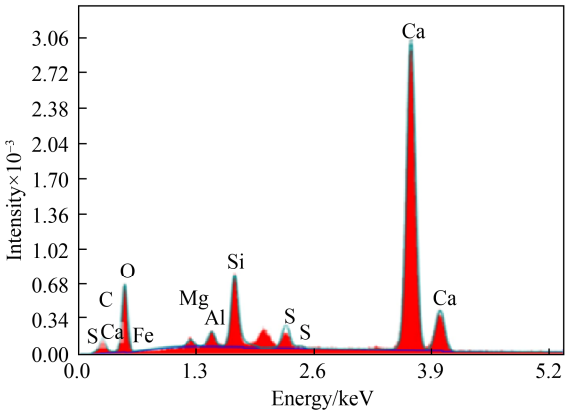
(a) Carbonated R-S



(b) Carbonated R-SF



(c) Carbonated R-SF with higher (~1000×) magnification



(d) EDS analysis of point *C* in (c)

图 14　R-S 和 R-SF 碳化后的 BSE 图片和 EDS 能谱分析

Fig. 14　BSE images and EDS analysis of carbonated R-S and R-SF

较低区域点 C 的 EDS 能谱分析显示 Ca/Si 原子比约为 5.84，该值远大于 $CaCO_3$ 和硅胶复合产物的 Ca/Si 原子比(1.79)，接近 $CaCO_3$ 的 Ca/Si 原子比(6.84)[33]，进一步说明该灰度对应物质主要为 $CaCO_3$。硅胶胶结在 $CaCO_3$ 晶体之间，2 种复合产物大范围分布，构成了碳化基体致密的骨架结构。

受到气体扩散和矿物溶解等多重因素影响，碳化反应基体孔隙分布情况因位置不同而异[36]。低场核磁共振作为一种有效的孔隙结构测试方法，相较于其它测试方法(压汞法和氮吸附法)，具有高效、无损伤、非侵入性等特点[37]。低场核磁共振和煤油浸渍法能对碳化样品整体的孔隙率进行表征，结果如图 15 所示。低场核磁共振测得的 R-S 和 R-SF 碳化样品整体的孔隙率分别为 24.40%和 19.65%，碳化 R-SF 较低的孔隙率也是该样品具有更优异力学性能的因素之一。煤油浸渍法得出的 R-S 和 R-SF 碳化样品整体的表观孔隙率分别为 25.07%和 20.96%，与低场核磁共振结果也有较高的一致性。

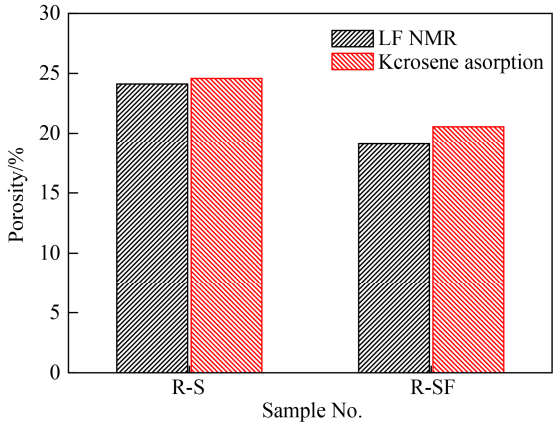


图 15 R-S 和 R-SF 碳化后的孔隙率

Fig. 15 Porosities of carbonated R-S and R-SF

3 结论

1) 掺入硅灰和结晶状二氧化硅制备的 RBMs，由于固相反应的进行，β-C_2S 矿物含量增加且 f-CaO 含量降低，其中掺入硅灰制备的 RBMs 中 β-C_2S 矿物含量最高，达到 59.2%，f-CaO 含量相应降至 0.15%。相较于结晶状二氧化硅，无定形二氧化硅(硅灰)在固相反应中的活性更高。该措施使得碳化基体的体积稳定性得到显著改善。

2) 相比于掺入结晶状二氧化硅制备的 RBMs，掺入硅灰制备的 RBMs 表现出更高的碳化放热，并且在与 CO_2 反应过程中矿物存在更高的溶解速率，且抗压和抗折强度的百分比分别增加了 45.42%和 20.55%，达到了 106.3 MPa 和 25.3 MPa。

3) 3 种 RBMs 的碳化产物区别不大，晶体 $CaCO_3$ 主要以球霰石和方解石形式存在，碳化 R-SF 中还存在少许文石。其中以掺入硅灰制备的 RBMs 的碳化程度和 $CaCO_3$ 结晶度最高，这有助于填充孔隙，提升基体致密性，形成更加牢固的机械键。

4) 掺入硅灰和结晶状二氧化硅制备的 RBMs 碳化后微观结构差异明显，其中碳化 R-S 中存在薄弱结合区，孔隙较多；而碳化 R-SF 组分间结合紧密，结构致密。碳化产物 $CaCO_3$ 和硅胶互相胶结且大范围分布，构成了碳化基体致密的骨架结构，是优异力学性能的主要来源。

参考文献:

[1] LU W S, YUAN H P. Exploring critical success factors for waste management in construction projects of China[J]. Resour Conserv Recycl, 2010, 55(2): 201–208.

[2] LOCKREY S, NGUYEN H, CROSSIN E, et al. Recycling the construction and demolition waste in Vietnam: opportunities and challenges in practice[J]. J Clean Prod, 2016, 133: 757–766.

[3] JIN R Y, LI B, ZHOU T Y, et al. An empirical study of perceptions towards construction and demolition waste recycling and reuse in China[J]. Resour Conserv Recycl, 2017, 126: 86–98.

[4] XIAO J Z, MA Z M, DING T. Reclamation chain of waste concrete: a case study of Shanghai[J]. Waste Manage, 2016, 48: 334–343.

[5] DUAN H B, LI J H. Construction and demolition waste management: China's lessons[J]. Waste Manage Res, 2016, 34(5): 397–398.

[6] GONÇALVES T, SILVA R V, DE BRITO J, et al. Mechanical and durability performance of mortars with fine recycled concrete aggregates and reactive magnesium oxide as partial cement replacement[J]. Cem Concr Compos, 2020, 105: 103420.

[7] DE JUAN M S, GUTIÉRREZ P A. Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate[J]. Constr Build Mater, 2009, 23(2): 872–877.

[8] 胡曙光, 何永佳. 利用废弃混凝土制备再生胶凝材料[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(5): 593–599.
HU Shuguang, HE Yongjia. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(5): 593–599.

[9] 胡曙光, 何永佳. 再生胶凝材料对水泥水化体系的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(10): 4–7.
HU Shuguang, HE Yongjia. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2006, 28(10): 4–7.

[10] 欧阳世翕. CSH 体系若干特性研究[D]. 武汉: 武汉工业大学, 1986.
OUYANG Shixi. Studies on some characteristics of the CSH system (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 1986.

[11] ALONSO C, FERNANDEZ L. Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments[J]. J Mater Sci, 2004, 39(9): 3015–3024.

[12] SABEUR H, SAILLIO M, VINCENT J. Thermal stability and microstructural changes in 5 years aged cement paste subjected to high temperature plateaus up to 1 000 ℃ as studied by thermal analysis and X-ray diffraction[J]. Heat Mass Transfer, 2019, 55(9): 2483–2501.

[13] TONG Y Y, DU H, FEI L. Comparison between the hydration

processes of tricalcium silicate and beta-dicalcium silicate[J]. Cem Concr Res, 1991, 21(4): 509–514.

[14] 何永佳. 水泥基固体废弃物的再生资源化研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.
HE Yongjia. Reserch on recycling utilization of cement-based soild waste (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006.

[15] WANG D, FANG Y F, ZHANG Y Y, et al. Changes in mineral composition, growth of calcite crystal, and promotion of physico-chemical properties induced by carbonation of β-C_2S[J]. J CO_2 Util, 2019, 34: 149–162.

[16] NOURI S M M, ALE EBRAHIM H. Kinetic study of CO_2 reaction with CaO by a modified random pore model[J]. Pol J Chem Technol, 2016, 18(1): 93–98.

[17] FANG Y F, CHANG J. Rapid hardening β-C_2S mineral and microstructure changes activated by accelerated carbonation curing[J]. J Therm Anal Calorim, 2017, 129(2): 681–689.

[18] SHI C J, LI Y K, ZHANG J K, et al. Performance enhancement of recycled concrete aggregate - a review[J]. J Clean Prod, 2016, 112(1): 466–472.

[19] ZHAN B J, XUAN D X, ZENG W L, et al. Carbonation treatment of recycled concrete aggregate: effect on transport properties and steel corrosion of recycled aggregate concrete[J]. Cem Concr Compos, 2019, 104: 103360.

[20] TAM V W Y, BUTERA A, LE K N. Carbon-conditioned recycled aggregate in concrete production[J]. J Clean Prod, 2016, 133: 672–680.

[21] 华天星. 再生胶凝材料改性及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
HUA Tianxing. Modificaton and properies of recycled cementitious materials (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.

[22] KJELLSEN K O, DETWILER R J, GJΦRV O E. Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures[J]. Cem Concr Res, 1991, 21(1): 179–189.

[23] 王培铭, 丰曙霞, 刘贤萍. 水泥水化程度研究方法及其进展[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(6): 646–652.
WANG Peiming, FENG Shuxia, LIU Xianping. J Build Mater. 2005, 8(6): 646–652.

[24] HEAD M K, BUENFELD N R. Measurement of aggregate interfacial porosity in complex, multi-phase aggregate concrete: binary mask production using backscattered electron, and energy dispersive X-ray images[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(5): 337–345.

[25] SWENSON E G, THORVALDSON T. The alcohol-glycerol method for the determination of free lime[J]. Can J Chem, 1951, 29(2): 140–153.

[26] SHI C J, LIU M, HE P P, et al. Factors affecting kinetics of CO_2 curing of concrete[J]. J Sustain Cem Based Mater, 2012, 1(1/2): 24–33.

[27] PUTNIS A. High-resolution solidstate NMR of silicates and zeolites[J]. Geol Mag, 1989, 126(2): 200–201.

[28] CHANG J, FANG Y F, SHANG X P. The role of β-C_2S and γ-C_2S in carbon capture and strength development[J]. Mater Struct, 2016, 49(10): 4417–4424.

[29] MU Y D, LIU Z C, WANG F Z. Comparative study on the carbonation-activated calcium silicates as sustainable binders: reactivity, mechanical performance, and microstructure[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(7): 7058–7070.

[30] ZHAO S X, LIU Z C, MU Y D, et al. Effect of chitosan on the carbonation behavior of γ-C_2S[J]. Cem Concr Compos, 2020, 111: 103637.

[31] SANTOS A D, MORAES J C S, ARAÚJO E B, et al. Physico-chemical properties of MTA and a novel experimental cement[J]. Int Endod J, 2005, 38: 443–447.

[32] DE LEEUW N H, PARKER S C. Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: an atomistic approach[J]. J Phys Chem B, 1998, 102(16): 2914–2922.

[33] ASHRAF W, OLEK J, JAIN J. Microscopic features of non-hydraulic calcium silicate cement paste and mortar[J]. Cem Concr Res, 2017, 100: 361–372.

[34] SHI C J, QU B, PROVIS J L. Recent progress in low-carbon binders[J]. Cem Concr Res, 2019, 122: 277–250.

[35] ASHRAF W, OLEK J. Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials[J]. J Mater Sci, 2016, 51: 6173–6191.

[36] 穆元冬. 硅酸钙矿物碳化固结机理及其材料性能提升机制研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
MU Yuandong. Carbonation-induced hardening mechanism of calcium silicate minerals and the performance-enhancing strategies of the carbonated materials (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.

[37] CANO B P, MARBLE A E, BALCOM B J, et al. Embedded NMR sensors to monitor evaporale water loss caused by hydration and drying in Portland cement mortar[J]. Cem Concr Res, 2009, 39: 324.