

二氧化碳养护硅酸钙矿物的强度和微观结构

肖智强^{1,2,3}, 张 健^{1,2,3}, 胡 翔^{1,2,3}, 史才军^{1,2,3}

(1. 湖南大学土木工程学院, 绿色先进土木工程材料及应用技术湖南省重点实验室, 长沙 410082;

2. 湖南省绿色与先进土木工程材料国际创新合作中心, 长沙 410082; 3. 建筑安全与节能教育部重点实验室, 长沙 410082)

摘 要: 硅酸钙矿物的碳化是 CO₂ 养护水泥混凝土材料及低钙胶凝材料的理论基础, 其碳化程度和碳化产物是影响碳化基体强度和微观结构的关键因素。本工作研究了 CO₂ 养护波特兰水泥、 β -C₂S、 γ -C₂S、C₃S₂ 和 CS 的强度和微观结构, 并分析了 CO₂ 养护硅酸钙矿物结构和性能与碳化过程的对应关系。结果表明, 经过压制成型(25 MPa 压力)和 3 d CO₂ 养护[99.9% CO₂, 0.3 MPa, (20±2) °C, 相对湿度 RH (60±5)%], β -C₂S 和 γ -C₂S 砂浆试样抗压强度达到 50 MPa, 其次为水泥和 C₃S₂, 而碳化 CS 试样强度仅为 11.6 MPa。 γ -C₂S、C₃S₂ 和 CS 的碳化程度高达 60%, β -C₂S 为 50.3%, 水泥碳化程度仅 29.7%。 γ -C₂S、C₃S₂ 和 CS 碳化形成的硅胶聚合度较高, 且与碳酸钙存在明显分界; 而碳化水泥颗粒外层硅胶与碳酸钙相互交织。CO₂ 养护硅酸钙矿物的抗压强度与 CO₂ 吸收量和孔隙率呈线性关系。随着 Ca/Si 摩尔比的升高, CS、C₃S₂ 和 γ -C₂S 矿物的 CO₂ 吸收量增加、孔隙率降低, 抗压强度升高。水泥与 β -C₂S 由于水化和碳化的共同作用, 基体孔隙率较低, 抗压强度较高。此外, 方解石晶粒尺寸, 无定形碳酸钙含量以及碳酸钙与硅胶的界面性能等也会影响碳化硅酸钙矿物的抗压强度和微观结构演变。

关键词: 二氧化碳养护; 硅酸钙矿物; 碳化产物; 微观结构; 抗压强度

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)2-0380-16

网络出版时间: 2024-08-06



CO₂ 养护水泥基材料在固存 CO₂ 的同时能够显著提高胶凝材料的性能^[1]。CO₂ 养护过程中, 可碳化胶凝材料与 CO₂ 发生矿化反应, 形成的碳化产物碳酸钙和硅胶能够促使基体致密化以及强度快速发展^[2-3]。C₃S 作为普通硅酸盐水泥的主要成分具有高水化活性, 但高 Ca/Si 摩尔比及较高的煅烧温度导致了其生产过程的高资源消耗和高碳排放^[4]。基于硅酸钙矿物可碳化的特性, 硅灰石(CaO·SiO₂, CS)、硅钙石(3CaO·2SiO₂, C₃S₂)和 γ -硅酸二钙(2CaO·SiO₂, γ -C₂S)等水化活性极低的硅酸钙矿物可通过 CO₂ 养护制备低碳胶凝材料, 从而降低建筑行业的碳排放^[5-6]。

硅酸钙矿物在碳化过程中, Ca²⁺溶出, 硅胶形成并聚合^[7], Ca²⁺与孔溶液中的 CO₃²⁻ 反应生成碳酸钙沉淀, 填充孔隙, 促进基体的密实以及强度发展。研究表明, 硅酸钙矿物的碳化程度大小为:

β -C₂S>C₃S> γ -C₂S>C₃S₂>CS^[8]。Ashraf 等^[4]发现 C₃S、 γ -C₂S 和 β -C₂S 在 35 °C 和 55 °C 时的碳化反应活性几乎相同, 80 h 内可完全碳化; 而 C₃S₂ 和 CS 矿物的碳化反应活性较低, 在 35 °C 条件下无法完全碳化。

较低 Ca/Si 摩尔比的 γ -C₂S 几乎没有水化活性, 却有很高的碳化活性。Bukowski 等^[9]研究发现, 0.2 MPa CO₂ 养护条件下, 碳化 γ -C₂S 的抗压强度在 5 h 时可达到 68 MPa, 碳化程度达到 60%。管学茂等^[10-11]研究发现碳化养护 γ -C₂S 砂浆在 24 h 内可完全硬化, 抗压强度高达 61.82 MPa。Chang 等^[12]研究发现, 在 0.2 MPa 的 CO₂ 压力下碳化 2 h 后, β -C₂S 和 γ -C₂S 的抗压强度分别为 77.3 MPa 和 30.4 MPa。

C₃S₂ 矿物的碳化活性低于 C₃S 和 C₂S。压实的 C₃S₂ 试块在 0.5 MPa CO₂ 条件下碳化 3 h 和 12 h 后, 抗压强度可达到 10.2 MPa 和 21.3 MPa^[13]。

收稿日期: 2024-02-23。 修订日期: 2024-03-20。

基金项目: 国家自然科学基金 (52078204)。

第一作者: 肖智强(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 史才军(1963—), 男, 博士, 教授。

张 健(1991—), 男, 博士, 助理研究员。

Received date: 2024-02-23. Revised date: 2024-03-20.

First author: XIAO Zhiqiang (1999—), male, Master candidate.

E-mail: hudaxzq@hnu.edu.cn

Correspondent author: SHI Caijun (1963—), male, Ph.D., Professor;

ZHANG Jian (1991—), male, Ph.D., Research assistant.

E-mail: cshi@hnu.edu.cn; zhangjianzyf@hnu.edu.cn

卢豹等^[14-15]研究发现随着水胶比的增加, C_3S_2 试块碳化增重率和抗压强度呈现先增大后减少的变化规律。5 MPa 条件下压制成型的 C_3S_2 试块碳化最优水胶比为 0.14, 制备得到的试样碳化 3 d 时的增重率为 13.5%, 抗压强度达到 33.6 MPa。CS 的碳化活性低于其他硅酸钙矿物, 碳化后的抗压强度也较低。Mu 等^[16]发现 β -CS 在 CO_2 压力为 0.5 MPa 条件下碳化 24 h 抗压强度不足 20 MPa。

目前学者对硅酸钙矿物的碳化活性、碳化产物以及碳化基体力学性能进行了广泛研究^[4, 16], 但硅酸钙矿物碳化后宏观力学性能与内部微观结构的关系尚不明确。因此, 本工作研究了 CO_2 养护波特兰水泥和低钙硅酸钙矿物(β - C_2S 、 γ - C_2S 、 C_3S_2 和 CS)过程中试样的碳化程度、碳化产物以及碳化后的强度和微观结构, 阐明不同硅酸钙矿物碳化过程中微观结构和性能的演变规律, 为碳化硅酸钙矿物胶凝材料的性能提升及应用提供新的理论依据。

1 实验

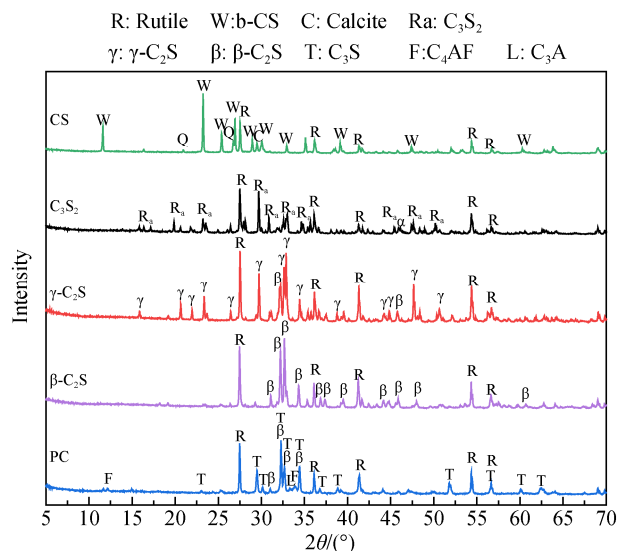
1.1 原材料

所用原材料包括 PI 42.5 波特兰水泥(PC)、 γ -硅酸二钙(γ - C_2S)、 β -硅酸二钙(β - C_2S)、硅钙石(C_3S_2)和硅灰石(CS), 其化学成分见表 1。细骨料为河砂(S), 细度模数为 2.5。 CO_2 气体浓度为 99.9%。 γ - C_2S 、 β - C_2S 和 C_3S_2 均为实验室制备, CS 为一级天然硅灰石。 β - C_2S 和 γ - C_2S 的制备过程如下: 按钙硅摩尔比 2:1 称取一定质量的石灰石粉和二氧化硅, 与去离子水混合 2 h 后置于烘箱中烘干 24 h。取出料饼, 在硅钼炉中以 5 $^{\circ}C/min$ 的加热速率加热至 1400 $^{\circ}C$, 保温 3 h 后自然冷却至室温可得到 γ - C_2S , 采用快速冷却方式(风冷)得到 β - C_2S 。 C_3S_2 的制备过程与 γ - C_2S 的制备过程相同, 其中石灰石和二氧化硅的摩尔比为 3:2。硅酸钙矿物原料的 X 射线衍射(XRD)谱见图 1, 使用 X'Pert HighScore Plus 软件参照 ICDD(国际衍射数据中心)数据库进行峰值匹配, 定量分析结果见图 2。硅酸钙矿物粉末的粒度分布见图 3。

1.2 试件制备与养护

制备净浆试样用于微观结构和物相组成分析。控制净浆水胶比(w/b)为 0.18, 将胶凝材料粉末(PC、 γ - C_2S 、 β - C_2S 、 C_3S_2 和 CS)与自来水搅拌均匀, 将混合料倒入圆柱形模具($\phi=25$ mm)中压制成型。成型压力 10 MPa, 在最大压力时保压 3 min, 最终净浆试样尺寸为 $\phi 25$ mm $\times$ 10 mm。制备砂浆试样用于强

度和孔隙率测试。砂浆的水胶比为 0.25, 砂胶比(s/b)为 2:1。将胶凝材料粉末, 河砂与自来水搅拌均匀后, 倒入圆柱形模具($\phi=25$ mm)中压制成型。成型压力为 25 MPa, 在最大压力时保压 3 min, 最终砂浆试样尺寸为 $\phi 25$ mm $\times$ 25 mm。砂浆试样在 CO_2 养护之前, 放置在 20 $^{\circ}C$ 和 60% 相对湿度的环境中进行预养护以降低含水量, 预养护时间为 2 h^[17]。



CS is wollastonite. C_3S_2 is rankinite. C_2S is dicalcium silicate. C_3S is tricalcium silicate. C_4AF is brownmillerite. C_3A is tricalcium aluminate. PC is Portland cement.

图 1 硅酸钙矿物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of calcium silicate minerals

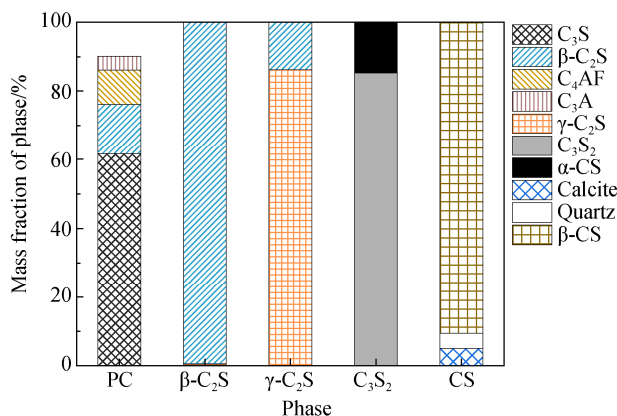


图 2 硅酸钙矿物的物相组成

Fig. 2 Phase composition of calcium silicate minerals

CO_2 养护装置如图 4 所示, CO_2 气体纯度为 99%, 罐内气压为 0.3 MPa, 相对湿度为(60% $\pm$ 5%), 养护时间为 3 d。前期试验发现, 硅酸钙净浆与砂浆试件在 CO_2 养护 3 d 后, 碳化程度增长极为缓慢, 24 h 内 CO_2 吸收量相对增长百分比低于 5%。 CO_2 养护后的 PC、 β - C_2S 、 γ - C_2S 、 C_3S_2 和 CS 试样分别标记为 C-PC、C- β - C_2S 、C- γ - C_2S 、C- C_3S_2 和 C-CS。

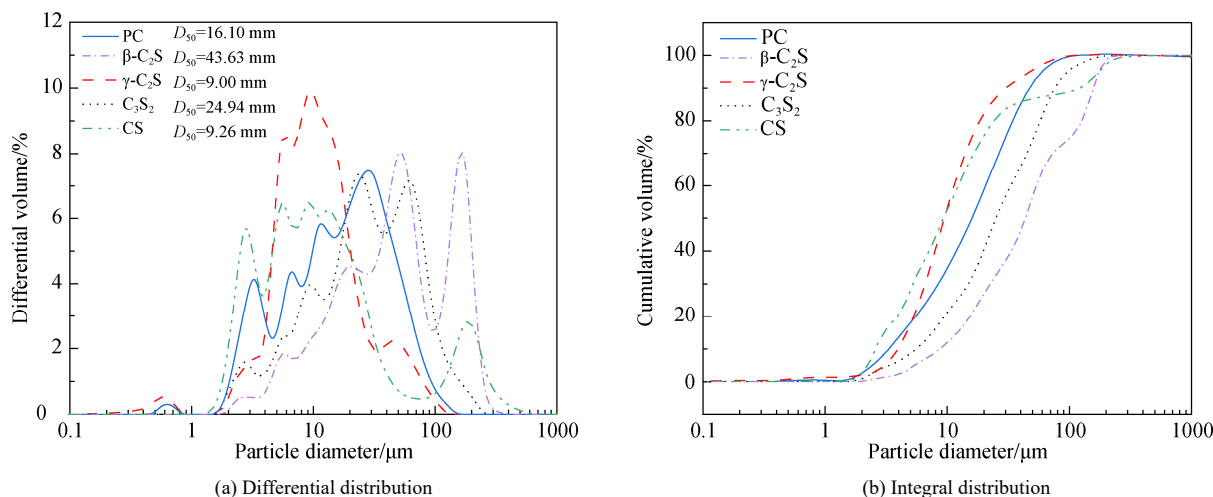


图3 硅酸钙矿物粒径分布图

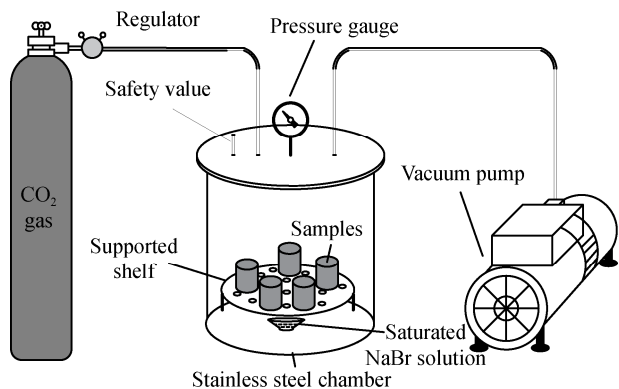
Fig. 3 Particle size distribution of calcium silicate minerals

表1 硅酸钙矿物的化学组成

Table 1 Chemical compositions of calcium silicate minerals

Oxide	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	f-CaO	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	LOI
PC	62.13	19.91	4.19	3.39	1.82	0.50	0.66	3.16	0.24	3.02
β-C ₂ S	63.04	35.86	0.17	0.14	0.16	0.13				0.52
γ-C ₂ S	62.10	35.21	1.62	0.10	0.31	0.11				0.62
C ₃ S ₂	56.73	41.68	0.56	0.18	0.10	0.12				0.66
CS	44.68	51.54	0.16	0.26	0.94		0.03	0.08	0.10	2.21

w is mass fraction. LOI is loss on ignition at 1000 °C.

图4 CO₂养护装置图Fig. 4 CO₂ curing setup

1.3 表征方法

1.3.1 碳化程度 采用热重分析法(TG/DTG, Netzsch STA 409 PC 热分析仪)测定 CO₂ 吸收量及碳化程度。净浆试样在 CO₂ 养护结束后,破碎成 5 mm 左右试块,在无水乙醇中浸泡 3 d 以终止水化。取出后置于 40 °C 真空干燥箱中 3 d 使之干燥,研磨为粉末并过筛(74 μm),粉末样品用于热重分析、X 射线衍射分析和红外分析测试。在流量为 30 mL/min 的纯氮环境下,以 10 °C/min 的恒定加热速率,将(15.0±0.2) mg 粉末样品从环境温度加

热至 1000 °C。

CO₂ 吸收量定义为样品在 400~1000 °C 温度范围内的质量损失。碳化程度(α)由 CO₂ 吸收量计算,计算公式如式(1)所示^[18]:

$$\alpha = \left(\frac{W_{\text{con}}}{W_{\text{max}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

其中: W_{con} 为试件的 CO₂ 吸收量; W_{max} 为不同硅酸钙矿物的理论最大 CO₂ 吸收量,可由式(2)计算^[19]:

$$W_{\text{max}} = 0.785([CaO] - 0.7[SO_3]) + 1.091[MgO] + 1.420[Na_2O] + 0.935[K_2O] \quad (2)$$

其中: $[CaO]$, $[SO_3]$, $[MgO]$, $[Na_2O]$ 和 $[K_2O]$ 是这些氧化物在硅酸钙矿物中的质量分数。XRD 定量结果表明 CS 中存在少量方解石,计算 CO₂ 吸收量和理论最大 CO₂ 吸收量时扣除方解石所对应的 CO₂ 和 CaO 含量。

1.3.2 抗压强度 砂浆试样(φ25 mm×25 mm)在 CO₂ 养护结束后采用砂浆压力试验机测试抗压强度,测试过程参照 GB/T17671—2021《水泥胶砂强度检验方法》。每组测试 6 个试块,取算术平均值为其抗压强度值。

1.3.3 X 射线衍射分析 在研磨并过筛(74 μm)

得到的样品粉末中掺入 20%(质量分数)二氧化钛粉末作为内标物,再次使用研钵研磨后,作为 X 射线衍射测试的试样,使用 X 射线衍射仪(XRD,日本理学 MiniFlex600 型)定量分析样品中各物相的含量。测试时,采用 Cu 靶 K_{α} 线,以 $2(^{\circ})/\text{min}$ 的速率从 5° 至 $70^{\circ}(2\theta)$ 扫描,步长为 0.02° 。

1.3.4 红外分析 将 1 mg 样品和 100 mg KBr 混合,采用 thermoscientific IS10 傅立叶变换红外吸收光谱(FTIR)仪器测试。通过 32 次扫描以 2 cm^{-1} 分辨率获得 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} 的 FTIR 光谱。采用 Peakfit 软件对 $800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 波数范围光谱进行分峰拟合,拟合采用高斯函数,回归系数(R^2)高于 0.99。

1.3.5 孔结构 采用低场时域核磁共振分析仪(^1H NMR, MAGMEDPM1030)表征砂浆的孔结构。砂浆试样($\phi 25\text{ mm}\times 25\text{ mm}$)在 CO_2 养护结束后,使用真空保水仪进行保水后再进行孔结构测试。使用 30 mm 探头测量 Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)脉冲序列,以测量 T_2 弛豫时间。使用拉普拉斯逆变换算法对弛豫测量数据进行分析。CPMG 脉冲扫描次数为 64 次,扫描的等待时间 5 s,采样间隔为 $0.08\text{ }\mu\text{s}$ 。

1.3.6 微观形貌分析 采用扫描电子显微镜(SEM-EDS, PhenomWorldBV PhenomLE)观测样品微观形貌。净浆试样在 CO_2 养护结束后,破碎成 5 mm 左右小试块,终止水化,置于 40°C 真空干燥箱 3 d

后取出,喷金处理。采集背散射电子图像(BSE)并进行能量色散 X 射线光谱(EDS)元素分析。对于 BSE 测试,干燥的样品用环氧树脂真空浸渍固定, 5.0 、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石抛光喷雾剂抛光,然后喷金处理。电子显微镜在 10 kV 加速电压下工作。

2 结果与分析

2.1 CO_2 吸收量与碳化程度

图 5 为不同碳化硅酸钙矿物的 TG 和 DTG 曲线。 200°C 前的轻微质量损失代表游离水的蒸发或凝胶水的脱水^[20]。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解通常发生在 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ ^[21],然而 $\text{C-}\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在 450°C 左右无质量损失峰,这归因于 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 水化活性较低,短期难以水化形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[8]。碳化水泥在 450°C 左右也无明显质量损失峰,表明水泥早期水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 已与 CO_2 发生反应。 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之间的质量损失是碳酸钙分解所致^[18]。 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 、 C_3S_2 和 CS 水化活性极低,具有非水硬性^[4],但 $\text{C-}\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\text{C-C}_3\text{S}_2$ 从 400°C 开始就出现了明显的质量损失,且质量损失速率逐渐增大。 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的质量损失可归因于无定形碳酸钙的分解^[22]。 $400\sim 650^{\circ}\text{C}$ 主要为无定形碳酸钙和结晶不良的碳酸钙晶体(球霏石和文石)的分解^[23-24]; $650\sim 950^{\circ}\text{C}$ 主要为结晶良好的碳酸钙晶体(方解石)的分解^[25]。

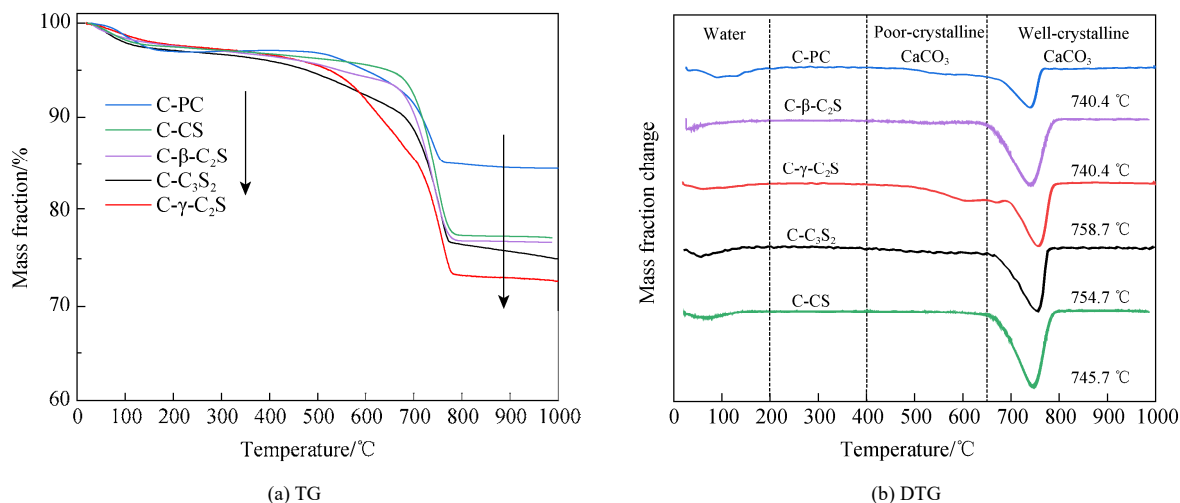


图 5 CO_2 养护硅酸钙矿物的 TG 与 DTG 曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of CO_2 cured calcium silicate minerals

相比碳化水泥、 $\text{C-}\beta\text{-C}_2\text{S}$ 及 C-CS 试样, $\text{C-C}_3\text{S}_2$ 和 $\text{C-}\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 试样中碳酸钙分解峰温度较高,分别为 754.7°C 和 758.7°C ,说明 $\text{C-C}_3\text{S}_2$ 和 $\text{C-}\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 中形成的碳酸钙结晶较好。另外, $\text{C-}\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 在 $580\sim 650^{\circ}\text{C}$ 也观察到了强度较低的碳酸钙分解峰。根据 TG 结果,计算不同 CO_2 养护硅酸钙矿物的碳酸钙含量、

CO_2 吸收量和碳化程度,如表 2 所示。碳化水泥的 CO_2 吸收量仅为 14.85%,远低于其他碳化硅酸钙矿物。而 $\text{C-}\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的 CO_2 吸收量最高,达到 33.05%。 C_3S_2 和 CS 矿物 Ca/Si 比较低,在相同质量条件下,碳化过程中吸收的 CO_2 少于 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 。虽然水泥主要组分 C_3S 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的碳化反应活性比 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 和 C_3S_2

高^[4],但压实成型的水泥试样 CO₂ 吸收量低于 γ -C₂S 和 C₃S₂ 试样。这是因为在早期的碳化过程中,水泥相较于其他矿物能释放更多 Ca²⁺, 碳酸钙外壳的快

速形成阻止了颗粒内部的进一步碳化, 导致水泥碳化程度较低^[8, 16]。相比 β -C₂S, γ -C₂S 表现出更强的 CO₂ 吸收能力^[26–27], 碳化程度更高。

表 2 CO₂ 养护硅酸钙矿物的 CO₂ 吸收量和碳化程度

Table 2 CO₂ uptake and carbonation degree of CO₂ cured calcium silicate minerals

Sample	Mass loss/%		Mass fraction w/%				
	400–650 °C	650–1000 °C	Poor-crystalline CaCO ₃	Well-crystalline CaCO ₃	Total CaCO ₃	CO ₂ uptake	Carbonation degree
C-PC	3.43	9.12	7.80	20.73	28.53	14.85	29.71
C- β -C ₂ S	2.89	16.87	6.57	38.35	44.91	25.76	50.34
C- γ -C ₂ S	7.83	16.18	17.79	36.77	54.57	33.05	67.33
C-C ₃ S ₂	4.89	16.10	11.10	36.59	47.70	27.98	62.68
C-CS	1.80	17.72	4.08	40.28	44.37	22.52	66.18

2.2 抗压强度

CO₂ 养护砂浆试件的抗压强度如图 6 所示。C- β -C₂S 及 C- γ -C₂S 砂浆试块抗压强度较高, 其次是碳化水泥和 C-C₃S₂ 砂浆, 而 C-CS 砂浆试块强度最低, 仅为 11.6 MPa。 γ -C₂S 和 C₃S₂ 矿物的水化活性极低^[4], 但短时间 CO₂ 养护后具有较高强度, 表明 CO₂ 激发了 γ -C₂S 和 C₃S₂ 的活性, 并且能够缩短 γ -C₂S 和 C₃S₂ 制品的养护周期。

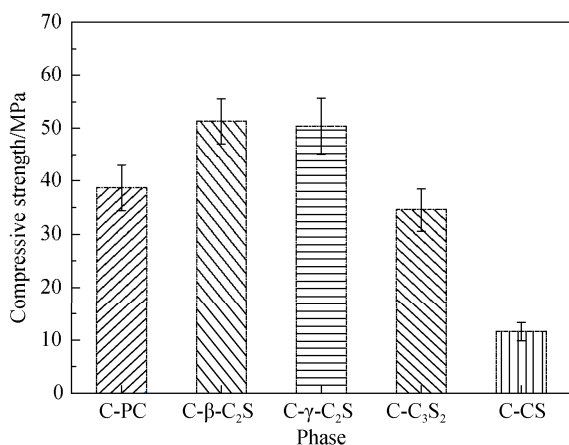


图 6 CO₂ 养护 3 d 硅酸钙矿物的抗压强度

Fig. 6 Compressive strength of calcium silicate minerals after CO₂ curing for 3 d

CO₂ 养护过程中, 碳酸钙在基体中通过挤压生长促进基体组分之间相互啮合, 产生机械结合力, 从而提高微观密度并赋予基体优异的力学性能^[24, 28]。相比 C-C₃S₂, C- γ -C₂S 的 CO₂ 吸收量和碳酸钙含量更高 (见表 2), 抗压强度也更高; 另一方面, C- β -C₂S 的 CO₂ 吸收量比 C- γ -C₂S 低, 抗压强度却略高; 碳化水泥的 CO₂ 吸收量和碳酸钙含量远低于其他碳化硅酸钙矿物, 但抗压强度也较高。这说明 CO₂ 吸收量并不是影响强度的唯一因素, 微观结构的变化同样会影响试件抗压强度^[24]。

2.3 X 射线衍射分析

图 7 为硅酸钙矿物经过碳化养护后的 XRD 谱, 方解石是主要的结晶碳化产物。C- γ -C₂S 中还观察到文石的特征峰, 出现在 26.3°、37.9°和 45.9°; C-C₃S₂ 中存在球霏石的特征峰, 位于 50.2°。

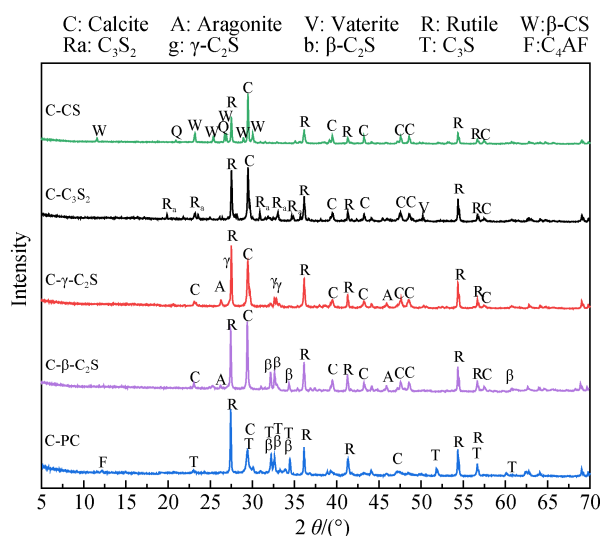


图 7 CO₂ 养护硅酸钙矿物的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns collected on the CO₂ cured calcium silicate minerals

通过 Highscore plus 软件对 XRD 谱进行定量分析, 结果如图 8 所示。方解石在 C-CS 及 C-C₃S₂ 中含量较高, 分别为 47.3%和 42.8%; 而碳化水泥中方解石含量较低, 仅为 18.8%。C- γ -C₂S 及 C- β -C₂S 中还检测到文石, 含量分别为 11.8%和 6.2%。Zhao 等^[29]认为, Ca²⁺浓度会影响碳酸钙多晶型的形成。早期 Ca²⁺丰富, 导致方解石的形成。随着碳化过程的进行, Ca²⁺的浓度降低, 导致文石的生长。

硅酸钙矿物经过 CO₂ 养护后形成的无定形相主要由脱钙硅胶和无定形碳酸钙组成^[2, 30]。C- γ -C₂S 和碳化水泥中无定形相的含量较高, 约 40%; 其次是

C- β -C₂S, 无定形相含量为 34.4%。而 C-C₃S₂ 和 C-CS 中无定形相的含量较低, 分别为 20.0% 和 26.0%。无定形相含量的差异与硅酸钙矿物 Ca/Si, 脱钙硅胶的特性以及无定形碳酸钙含量等有关^[16], 将在 3.1 节进一步讨论。

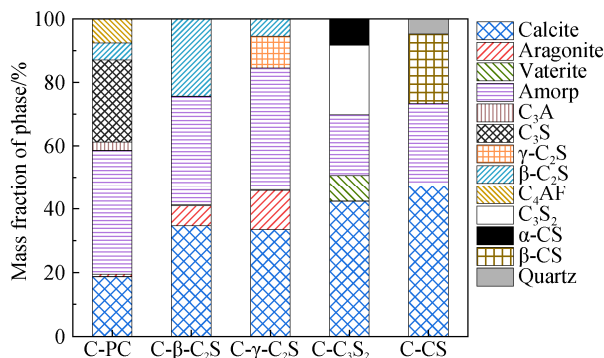


图 8 CO₂ 养护硅酸钙矿物的物相组成

Fig. 8 Phase composition of CO₂ cured calcium silicate minerals

2.4 红外分析

图 9 为 CO₂ 养护后硅酸钙矿物的红外光谱。位于 1430 cm⁻¹ 和 875 cm⁻¹ 附近的吸收峰, 分别对应方解石中 CO₃²⁻ 的反对称伸缩振动及平面外弯曲振动^[31]。2517, 1796 cm⁻¹ 和 714 cm⁻¹ 附近的吸收峰也与方解石中 CO₃²⁻ 基团的振动有关^[32]。C- γ -C₂S 中还观察到位于 856 cm⁻¹ (ν₂) 处文石的特征振动峰^[20]。800~1200 cm⁻¹ 波数范围的振动峰是硅酸钙和硅胶相中 Si—O—Si 的特征峰。波数越高的峰对应的 Si 聚合程度越高^[18]。C- γ -C₂S、C-C₃S₂ 及 C-CS 中硅胶的主吸收峰位于 1087 cm⁻¹ 附近, C- β -C₂S 中硅胶主吸收峰位于 1054 cm⁻¹, 而碳化水泥中硅胶主吸收峰位于 981 cm⁻¹ 附近。这表明 C- γ -C₂S、C-C₃S₂ 及 C-CS 中硅胶聚合程度较高, 而碳化水泥中硅胶聚合程度最低。

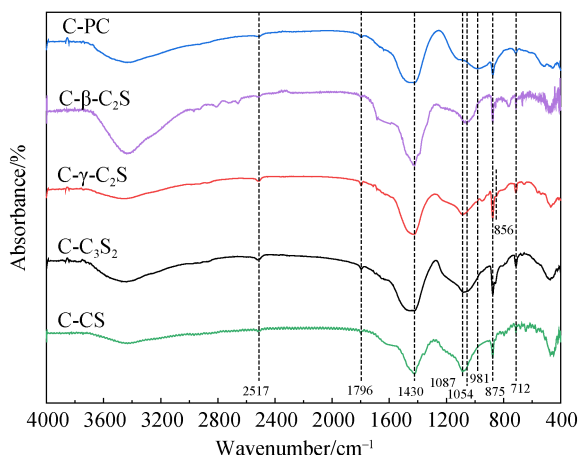


图 9 CO₂ 养护硅酸钙矿物的 FTIR 谱

Fig. 9 FTIR spectra of CO₂ cured calcium silicate minerals

对硅酸钙矿物原料及碳化试样在 800~1200 cm⁻¹ 波数范围内的振动峰进行分峰处理, 结果如图 10 所示。Q₂、Q₃、Q₄ 的 Si—O 伸缩振动特征吸收峰分别对应 980~1020, 1040~1090 cm⁻¹ 和 1120~1200 cm⁻¹ 附近的峰^[24]。Q₀ 的 Si—O 伸缩振动特征吸收峰对应 840~880 cm⁻¹ 范围的峰, Q₁ 的 Si—O 伸缩振动特征吸收峰对应 920~950 cm⁻¹ 范围的峰^[18]。C-S-H 凝胶主要包含 Q₁ 和 Q₂, 而硅胶主要包含 Q₃ 和 Q₄。从图 10 可以看出, 硅酸钙矿物的吸收峰主要位于 840~980 cm⁻¹ 范围内, 但经过 CO₂ 养护后均向高波数位移, 主峰移动到 1000~1200 cm⁻¹, 这表明碳化过程中硅酸钙矿物不断脱钙, 硅酸盐聚合程度不断提高, 形成了硅胶。相比其他碳化硅酸钙矿物, 碳化水泥及 C- β -C₂S 中 Q₂ 含量较高, 而 Q₃ 和 Q₄ 含量较低, 这表明波特兰水泥及 β -C₂S 碳化形成的脱钙硅胶聚合度较低。

2.5 孔结构

硅酸钙矿物 CO₂ 养护后砂浆试件的孔径分布如图 11 所示, 孔隙率如表 3 所示。孔径可分为凝胶孔 (<200 nm) 和毛细孔 (>200 nm)^[18]。对于碳化非水硬性硅酸钙矿物, C-CS 的孔隙率最高, 达 29.4%; 其次是 C-C₃S₂, 而 C- γ -C₂S 的孔隙率较低。非水硬性硅酸钙矿物的 CO₂ 吸收量越高, 则形成更多碳酸钙用于填充孔隙, 导致碳化基体的孔隙率更低。碳化水泥及 C- β -C₂S 的 CO₂ 吸收量低于 C- γ -C₂S, 形成的碳酸钙晶体含量较少, 但孔隙率却更低, 这可能与形成的无定形相有关。

碳化基体中的凝胶孔主要是硅胶层或者硅胶-碳酸钙复合材料之间的孔隙, 存在于硅胶内部或者外层^[2, 18]。碳化水泥中毛细孔的比例较低, 凝胶孔比例较高, 表明存在较高含量无定形硅胶相。相比碳化水泥, C- β -C₂S 的孔隙率更低, 但毛细孔比例较高, 而凝胶孔比例较低。

2.6 微观形貌

图 12 为 CO₂ 养护硅酸钙矿物净浆试样的 SEM 照片。碳化水泥, C- β -C₂S 和 C-C₃S₂ 中最显著的特征是堆积的菱形方解石晶体。碳化水泥中方解石晶体粒径较小, 而 C- β -C₂S 中方解石粒径较大, 达到 3~5 μm。如图 12e 所示, C-C₃S₂ 中观察到在方解石与 C₃S₂ 矿物颗粒表面还存在一个由碳酸钙组成的过渡区。该范围内, 碳酸钙颗粒更小, 连接更紧密。研究认为, 碳化过程中 Ca²⁺ 与 CO₃²⁻ 反应会优先形成无定形碳酸钙^[33], 随后无定形碳酸钙通过脱水结

晶或者溶解再结晶形成球霏石,而球霏石会通过溶解再结晶(Ostwald ripening)最终形成稳定性最高的方解石^[34]。因此,该过渡区的碳酸钙可能为无定形碳酸钙或颗粒更小的球霏石。C- γ -C₂S 中碳酸钙无

特定形貌,相互连接致密(见图 12c),其中纤维状碳酸钙(见图 12d)可能是文石晶体。C-CS 中可观察到纤维状 CS 颗粒与菱形方解石晶体,基体组分状态分散,结构疏松。

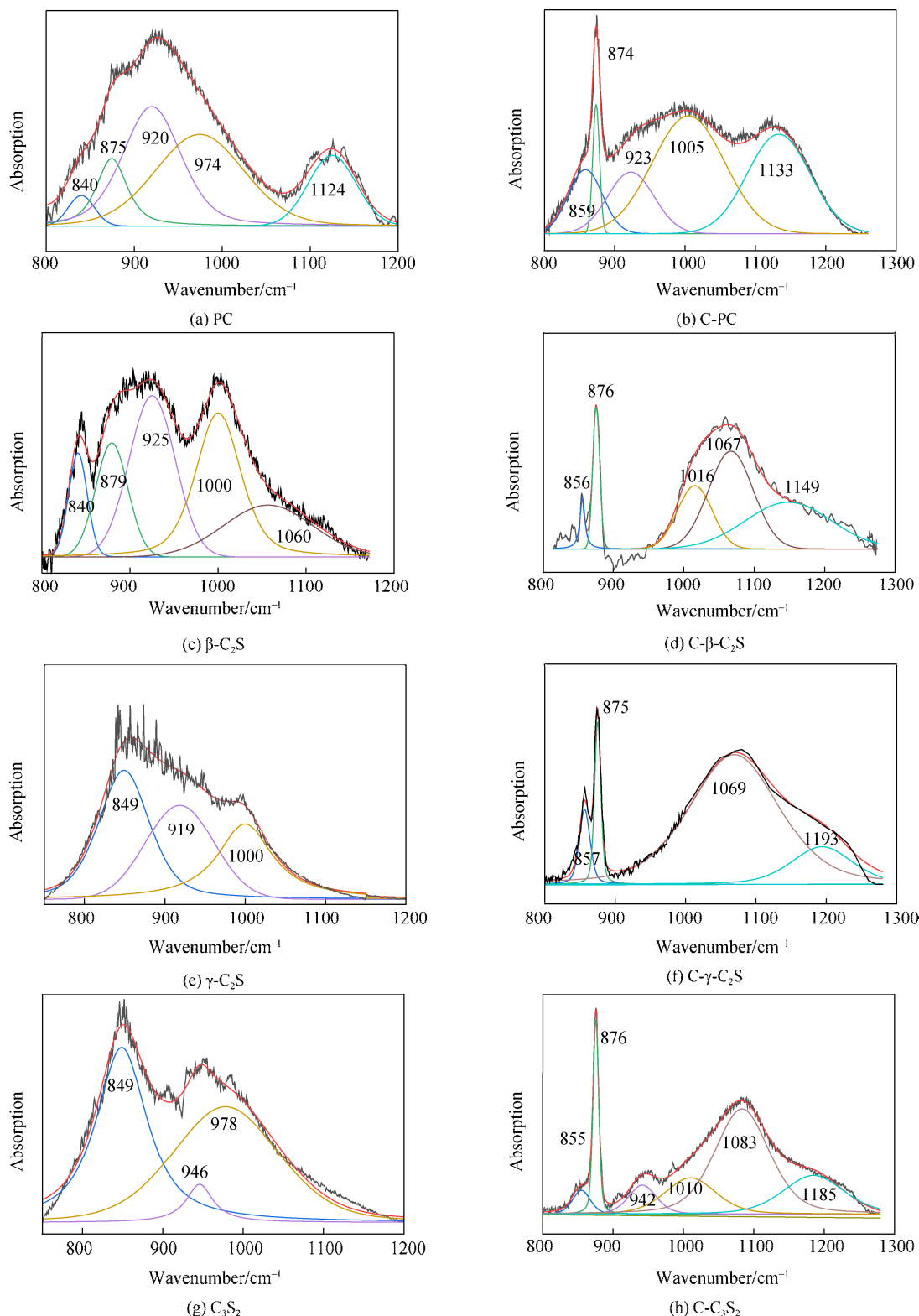


图 10 硅酸钙矿物及 CO₂ 养护硅酸钙矿物的反卷积红外谱

Fig. 10 Deconvoluted FTIR spectra of calcium silicate materials and CO₂ cured calcium silicate minerals

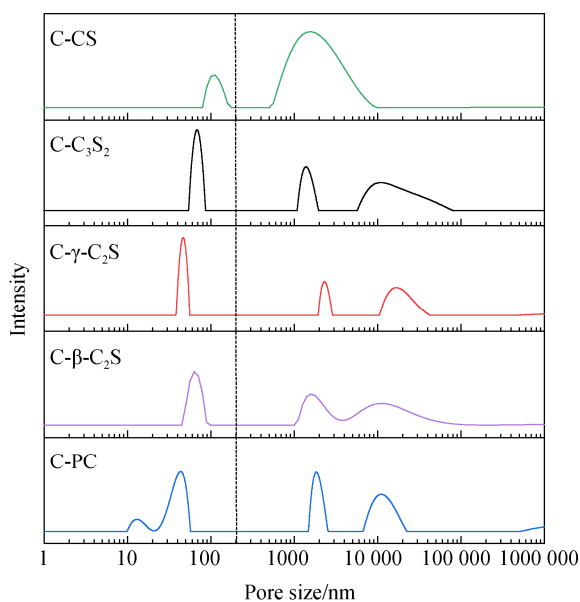
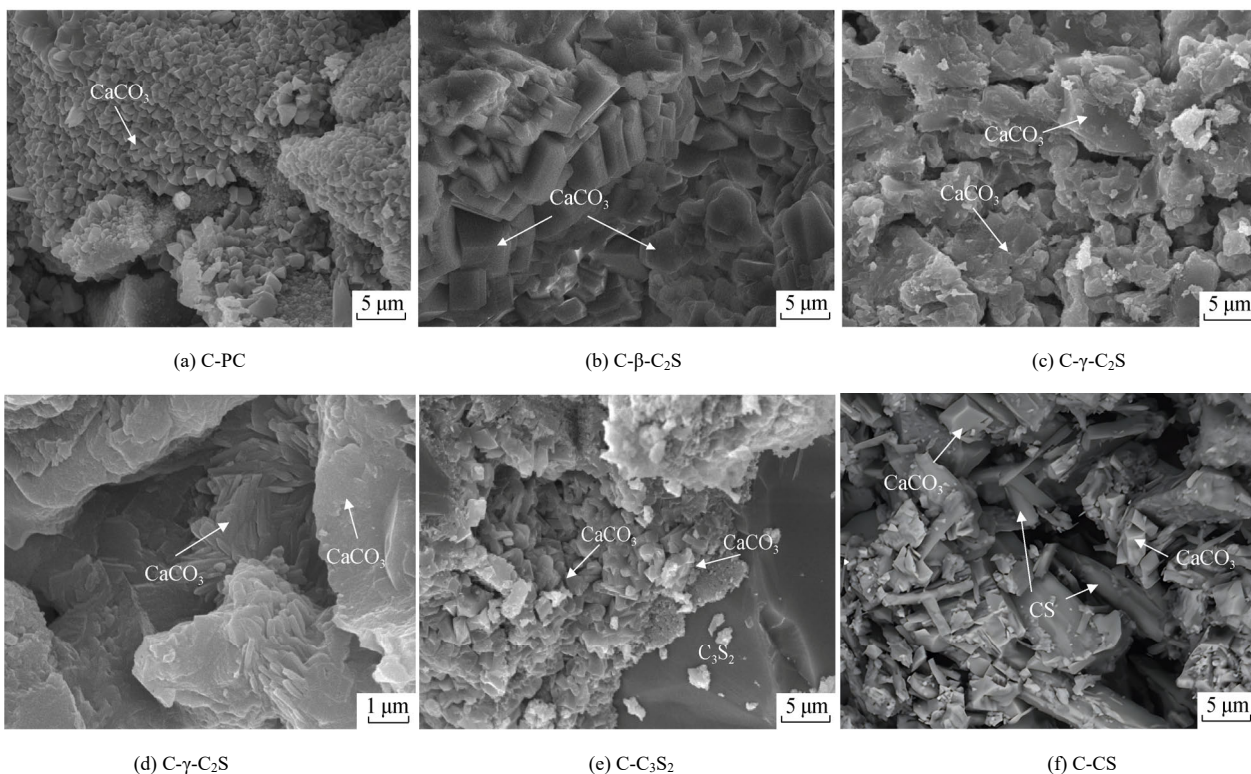
图 11 CO₂ 养护硅酸钙矿物的孔隙分布图Fig. 11 Pore size distributions of CO₂ cured calcium silicate minerals

图 13 为 CO₂ 养护硅酸钙矿物净浆试样的 BSE 图。硅酸钙矿物颗粒周围形成了一个颜色较深的边

缘, 该区域内 Ca/Si 摩尔比更低, 是碳化形成的硅胶相^[4,18]。不同的硅酸钙矿物碳化所形成硅胶的 Ca/Si 摩尔比存在显著区别。如图 13a~图 13b 所示, 碳化水泥中硅胶的平均 Ca/Si 比较高且变化显著。C-γ-C₂S 中的硅胶 Ca/Si 约 0.6~1.2, 略低于 C-β-C₂S 中硅胶 Ca/Si 比(约 0.7~1.4), 这是因为 γ-C₂S 碳化程度高于 β-C₂S。C-C₃S₂ 及 C-CS 中硅胶的平均 Ca/Si 最低, 仅为 0.25~0.35 左右。C₃S₂ 及 CS 矿物 Ca/Si 较低, 碳化程度高, 导致碳化形成的硅胶相 Ca/Si 较低。

表 3 CO₂ 养护硅酸钙矿物的孔隙率Table 3 Porosity of CO₂ cured calcium silicate minerals

Sample	Porosity/%	Volume fraction/%	
		Gel pores	Capillary pores
C-PC	13.0	5.4	7.6
C-β-C ₂ S	12.2	3.4	8.8
C-γ-C ₂ S	15.3	5.8	9.5
C-C ₃ S ₂	19.2	5.7	13.5
C-CS	29.4	3.2	26.2

图 12 CO₂ 养护硅酸钙矿物的 SEM 照片Fig. 12 SEM images of CO₂ cured calcium silicate minerals

不同碳化硅酸钙矿物中 Ca 与 Si 元素强度的变化规律如图 14 所示。图 14a 显示了碳化水泥颗粒附近的元素强度变化, 在硅胶与碳酸钙基体的交界处, 存在 3~4 μm 的过渡区, Ca 元素强度逐渐增高, 而 Si 元素的强度逐渐降低。相比之下, C-γ-C₂S、

C-C₃S₂ 和 C-CS 中的 Ca 和 Si 元素在硅胶与碳酸钙基体的交界处表现出更明显的突变, 仅 1 μm 左右, 如图 14b、图 14d 和图 14e 所示。这说明在 CO₂ 养护过程中, 水泥试样中含有 Si 元素的碳化产物向基体扩散并与碳酸钙相互结合, 而 γ-C₂S、C₃S₂

和CS试样中含有Si元素的碳化产物则没有明显扩散行为。这归因于硅酸钙矿物之间水化活性的差异。水化活性极低的 γ -C₂S、C₃S₂和CS不发生水化,因此只有Ca²⁺向基体扩散,导致了硅胶的形成与聚合。而水泥颗粒则会发生水化反应,形成一定量的水化产物(如C-S-H等),并扩散到基体孔隙中,因此碳化后硅胶外层与碳酸钙相互交织。在碳化过程中,水化与碳化共同作用促进Ca²⁺析出,

水泥颗粒和早期水化产物共同与CO₂反应,导致碳化水泥中无定形产物含量较高。具有水化活性的 β -C₂S矿物碳化后基体中Ca和Si元素在硅胶与碳酸钙基体的交界处也呈现较明显的突变,过渡区约1.5~2.0 μ m,如图14c所示。 β -C₂S矿物水化活性比水泥低,早期水化影响小,形成的水化产物(C-S-H)较少,因此碳化后Ca和Si元素在界面处表现出更明显的变化。

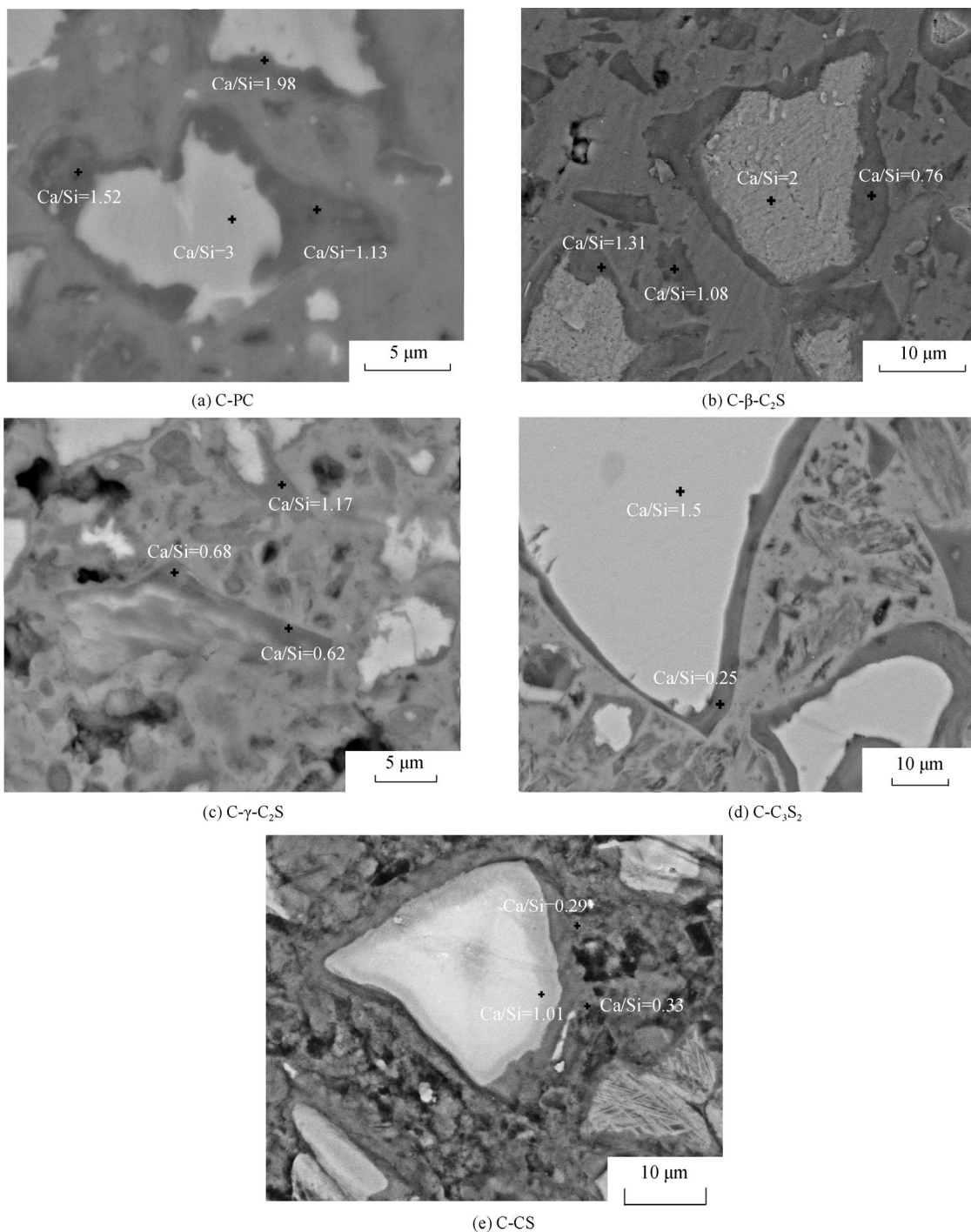
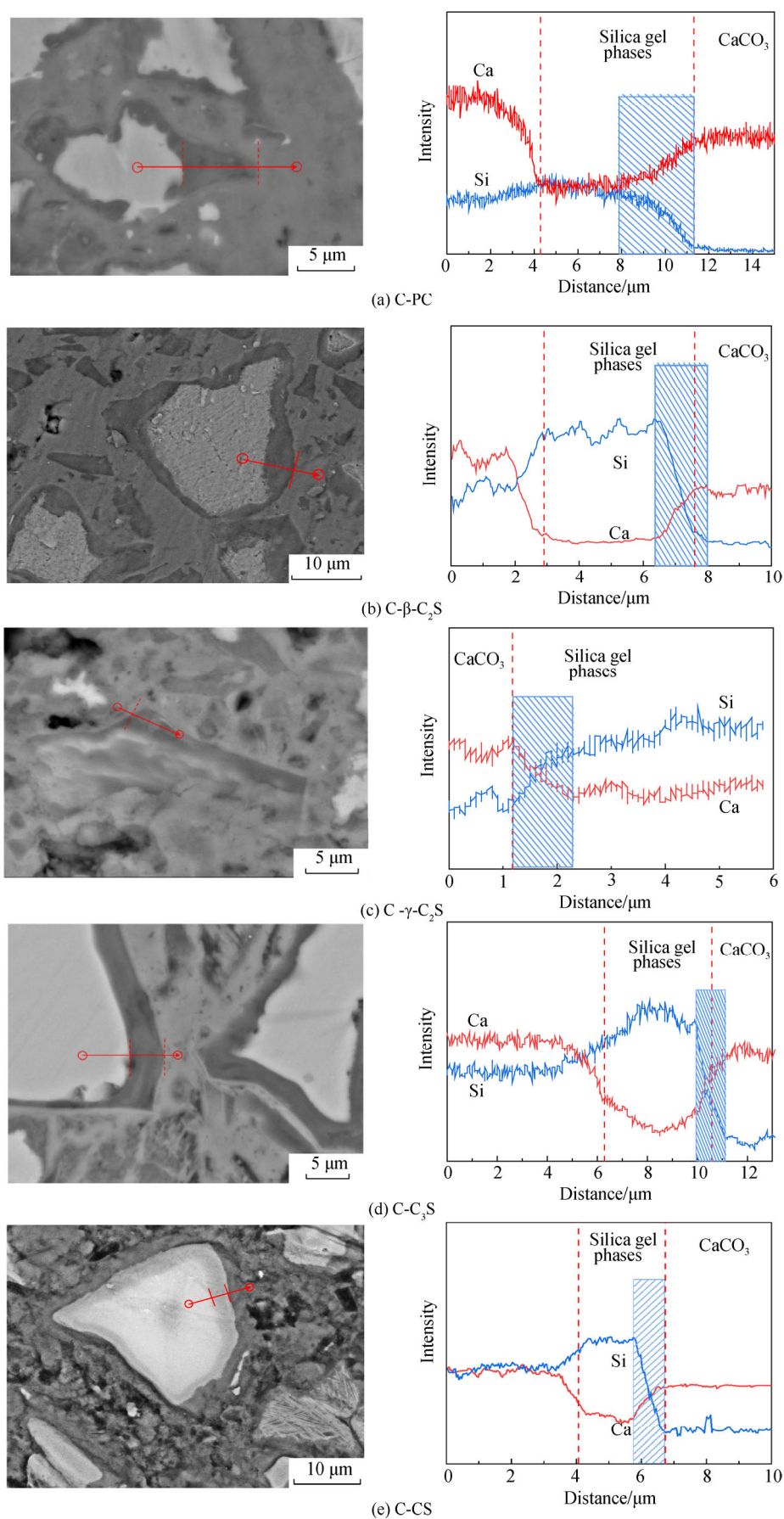


图 13 CO₂ 养护硅酸钙矿物的 BSE 照片

Fig. 13 BSE images of CO₂ cured calcium silicate minerals

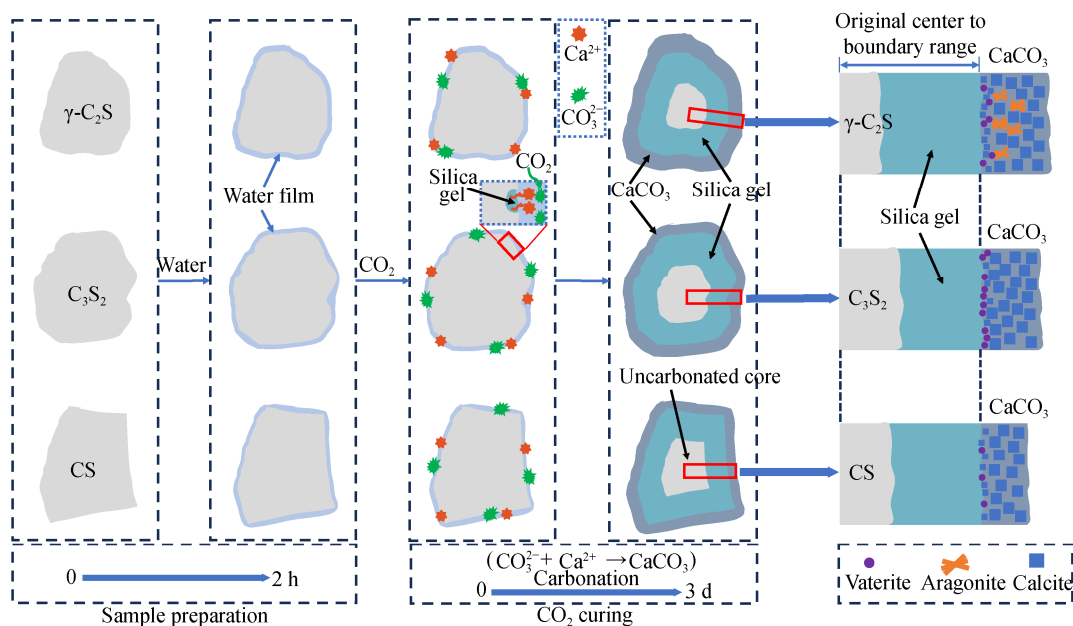
图 14 CO₂ 养护硅酸钙矿物的 BSE 照片和 EDS 线扫谱Fig. 14 BSE images and EDS line scan spectra of CO₂ cured calcium silicate minerals

3 讨论

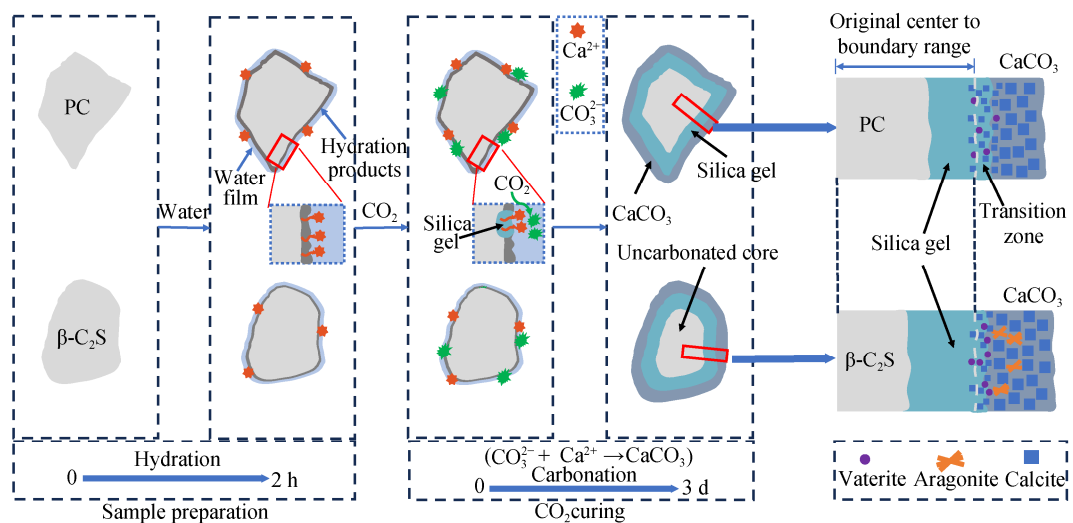
3.1 碳化反应机理

碳化反应通常是一个溶解–离子扩散–沉淀的过程^[1]。CO₂溶于孔溶液中并电离形成CO₃²⁻和H⁺，同时Ca²⁺从矿物颗粒中溶解并扩散进入孔溶液。最终，CO₃²⁻和Ca²⁺结合形成碳酸钙，沉淀于矿物颗粒表面并填充颗粒之间的孔隙^[11, 35]。非水硬性 γ -C₂S、C₃S₂和CS矿物的碳化过程示意图如图15a所示。随着Ca²⁺的溶出， γ -C₂S、C₃S₂和CS矿物颗粒逐渐形成了一个低钙富硅的凝胶层(硅胶)^[1]。碳化

反应后期，基体逐渐密实，CO₂扩散受到碳酸钙产物层的阻碍，同时硅胶层也限制了Ca²⁺析出及碳化反应的进行^[29, 36]。 γ -C₂S、C₃S₂和CS碳化程度差异较小，但随着Ca/Si摩尔比的降低，矿物可为碳化反应提供的Ca²⁺减少，导致CO₂吸收量逐渐降低。C-C₃S₂和C-CS中硅胶的Ca/Si摩尔比远低于C- γ -C₂S，表明硅胶在C-C₃S₂和C-CS中密度更低，因此试样中无定形相质量百分比比较低。此外，C₃S₂和CS碳化形成的无定形碳酸钙极少(见图16)，同样导致C-C₃S₂和C-CS中无定形相质量占比较低。



(a) γ -C₂S, C₃S₂ and CS



(b) PC and β -C₂S

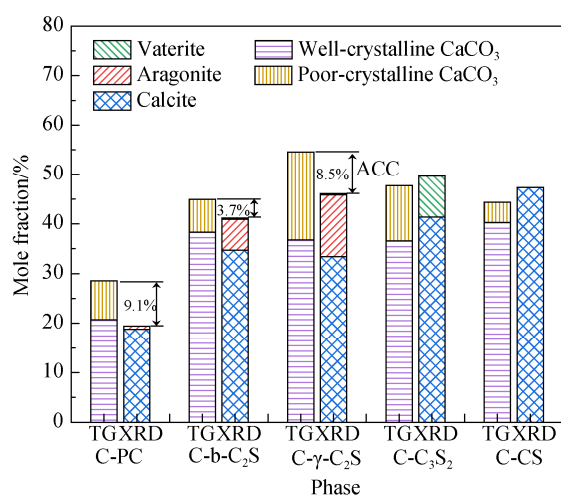
图15 硅酸钙矿物碳化机理示意图

Fig. 15 Schematic diagram describing the carbonation mechanism of calcium silicate minerals

水泥和 β -C₂S 矿物的碳化过程示意图如图 15b 所示。水泥与水接触可发生水化反应, 形成一定水化产物(C-S-H 和 Ca(OH)₂ 等), 填充于孔隙。CO₂ 养护过程中, 水泥早期水化产物以及未水化的水泥颗粒共同与 CO₂ 反应, 形成碳酸钙和硅胶。不同于硅酸钙矿物颗粒, C-S-H 内部存在较多孔隙, 碳化过程中生成的碳酸钙颗粒会随机沉淀在碳化 C-S-H 相的孔隙中, 并在完全碳化后与 C-S-H 碳化形成的硅胶交织在一起^[37-38]。因此, 在碳化水泥颗粒外层硅胶与碳酸钙交界处, Si 元素强度逐渐降低, 而 Ca 元素强度逐渐升高。由于水泥中 C₃S 等矿物 Ca/Si 比较高, 碳化过程中快速释放出 Ca²⁺, 从而形成碳酸钙产物层, 阻止颗粒内部进一步碳化, 因而水泥的碳化程度较低^[8, 16]。

相比于水泥, β -C₂S 矿物颗粒水化活性更低^[39], 前期水化作用更弱。如图 15b 所示, 可推测 β -C₂S 矿物在 CO₂ 养护前形成的水化产物(如 C-S-H 等)较少, 导致 C- β -C₂S 中硅胶与碳酸钙之间的界面过渡区小。同时, β -C₂S 矿物水化活性及 Ca/Si 比较低, 前期释放 Ca²⁺ 更少, 碳酸钙产物层对于碳化反应的抑制效果更弱, 因此 β -C₂S 矿物具有更高的 CO₂ 吸收量和碳化程度, C- β -C₂S 基体孔隙率最低。

硅酸钙矿物碳化反应优先形成无定形碳酸钙, 而无定形碳酸钙稳定性较差, 易结晶形成球霏石, 并最终转化为方解石^[33-34]。碳化硅酸钙矿物中结晶碳酸钙与无定形碳酸钙的含量如图 16 所示。硅酸钙矿物碳化所形成的无定形碳酸钙与低聚合度的硅胶密切相关, 无定形碳酸钙颗粒表面可能会被硅胶覆盖而无法与水接触, 从而稳定存在不转化成碳酸钙



ACC is amorphous calcium carbonate.

图 16 CO₂ 养护硅酸钙矿物的碳酸钙含量

Fig. 16 Calcium carbonate content of CO₂ cured calcium silicate minerals

晶体^[2, 40]。水泥、 β -C₂S 和 γ -C₂S 的 Ca/Si 比较高, 碳化形成的低聚合度硅胶导致无定形碳酸钙的稳定存在。C₃S₂ 碳化后形成的无定形碳酸钙含量极低, 可能是因为碳化中间产物低聚合度硅胶在长时间的碳化过程中与水接触进一步脱钙变成了高聚合度硅胶, 降低了无定形碳酸钙的稳定性。硅酸钙矿物碳化形成的无定形碳酸钙可能存在于硅胶层以及碳化基体中, 其分布与稳定机制还有待进一步研究。

3.2 强度和微观结构的关系

碳化硅酸钙矿物基体力学强度与 CO₂ 吸收量密切相关, 这是因为碳化形成的碳酸钙将基体各组分连接为整体, 是力学强度的主要来源。同时, 硅酸钙矿物不同的碳化机理也会影响碳化基体的微观结构, 进而影响力学强度。采用多元线性回归方法对抗压强度与 CO₂ 吸收量和孔隙率之间的关系进行分析, 结果如式 (3) 所示。图 17 绘制了回归分析结果图, 拟合方程的 R^2 为 0.995 4, 各变量大于 $|t|$ 的概率小于 0.05 (见表 4), 表明实测抗压强度与估算强度相关性较好。如图 17 所示, 随着孔隙率的降低, 基体逐渐致密, 抗压强度逐渐增高^[41]。CO₂ 吸收量的系数为正值, 表明 CO₂ 吸收量的增加会促进碳化基体抗压强度的发展, 这归因于碳酸钙网络骨架的形成。对于非水硬性 γ -C₂S、C₃S₂ 和 CS, 随着 Ca/Si 的增加, 矿物 CO₂ 吸收量增加, 孔隙率降低, 抗压强度增加。与 C-C₃S₂ 相比, 碳化水泥及 C- β -C₂S 中碳酸钙含量更低, 但是抗压强度却更高, 这是因为碳化水泥及 C- β -C₂S 微观结构更致密。水泥及 β -C₂S 与水接触发生水化反应, 水化与碳化共同作用促进了硅胶相的形成以及基体的密实。

$$Y = 53.94 - 2.13X_1 + 0.86X_2 \quad (3)$$

其中: Y 为抗压强度; X_1 为孔隙率; X_2 为 CO₂ 吸收量。

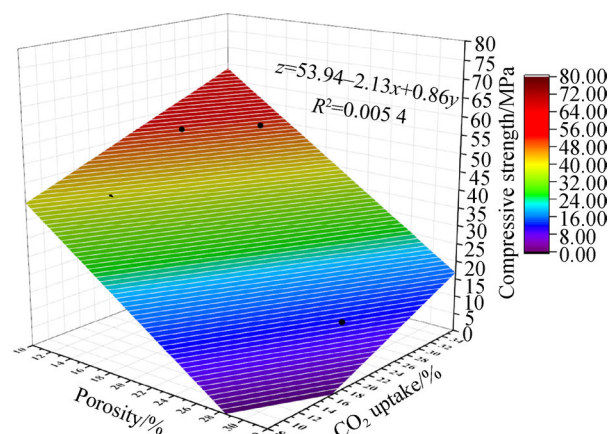


图 17 CO₂ 养护硅酸钙矿物抗压强度、CO₂ 吸收量和孔隙率的回归预测

Fig. 17 Regression prediction for compressive strength, CO₂ uptake and porosity of CO₂ cured calcium silicate minerals

表 4 多元线性回归分析方程参数

Table 4 Parameters of the multiple linear regression equation

Parameter	Coefficients	Standard Error	t Stat	Probability> t
Intercept	53.939 2	4.961 9	10.870 7	0.008 356
Porosity	-2.130 6	0.155 3	-13.723 2	0.005 268
CO ₂ uptake	0.858 9	0.161 0	5.334 1	0.033 395

除了 CO₂ 吸收量和孔隙率之外, 方解石的晶粒尺寸也会影响碳化基体的性能。采用碳酸钙主峰半峰全宽(FWHM)来估计碳酸钙结晶度, 根据 Scherrer 公式计算碳化硅酸钙矿物中方解石的平均晶粒尺寸^[18, 42], 如式(4)所示。方解石晶粒尺寸计算结果如表 5 所示。碳化水泥中的方解石晶粒尺寸最小, 其次是 C- γ -C₂S。研究表明, 碳酸钙晶粒尺寸的增大可能导致抗压强度的降低^[18]。方解石晶粒更小也可能是碳化水泥抗压强度较高的原因之一。

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

其中: D 为晶粒尺寸; λ 为 Cu K α 光源入射波长 (0.151 48 nm); β 全峰半宽; θ 为衍射角。

表 5 方解石晶粒尺寸

Table 5 Crystal size of calcite

Sample	FWHM/(°)	Crystal size /nm
C-PC	0.636 1	13.95
C- β -C ₂ S	0.120 7	92.39
C- γ -C ₂ S	0.220 1	40.30
C-C ₃ S ₂	0.113 8	77.96
C-CS	0.096 1	73.55

碳化胶凝材料的性能也与无定形碳酸钙的含量有关^[2]。无定形碳酸钙的密度远低于结晶碳酸钙的密度, 因此能更有效的降低基体的孔隙率^[25]。碳化形成的硅胶可以与无定形碳酸钙形成一种复合相, 这种复合相有助于降低毛细孔含量, 提升碳化基体的力学性能^[2, 25]。相比 C-C₃S₂ 和 C-CS, 碳化水泥、C- γ -C₂S 和 C- β -C₂S 中存在较多无定形碳酸钙, 这可能有助于降低基体孔隙率和提升抗压强度。

碳酸钙与硅胶之间的界面过渡区也可能影响碳化胶凝材料的性能。碳化非水硬性硅酸钙矿物中硅胶与碳酸钙有明显分层。由于水化作用, 水泥碳化后部分硅胶扩散到基体中并与碳酸钙紧密结合, 优化硅胶与碳酸钙之间的界面, 有利于力学性能发展。C-CS 试样的孔隙率高, 且纤维状 CS 与碳酸钙颗粒之间状态分散, 因而抗压强度远低于碳化硅酸钙矿

物。碳酸钙与硅胶间的界面对力学性能的影响有待进一步研究。

4 结论

1) 硅酸钙矿物的碳化产物主要为碳酸钙和硅胶, 非水硬性 γ -C₂S、C₃S₂ 和 CS 的碳化程度较高, β -C₂S 次之, 而水泥碳化程度最低。 γ -C₂S、C₃S₂ 和 CS 碳化形成的硅胶聚合度较高, 且硅胶与碳酸钙存在明显分界。水化和碳化作用促进了碳化水泥中无定形相的形成, 使碳化水泥颗粒外层硅胶与碳酸钙相互交织。

2) CO₂ 养护硅酸钙矿物的抗压强度与 CO₂ 吸收量和孔隙率呈线性关系, 抗压强度随孔隙率的降低和 CO₂ 吸收量的增加而增加。随着 Ca/Si 摩尔比的升高, 非水硬性矿物 CS、C₃S₂ 和 γ -C₂S 的 CO₂ 吸收量增加、孔隙率降低, 抗压强度增加。

3) 虽然水泥和 β -C₂S 的碳化程度相对较低, 但由于水化和碳化共同作用, 碳化后水泥与 β -C₂S 基体的孔隙率较低, 抗压强度较高。CO₂ 养护 3 d, 碳化水泥与 β -C₂S 试件抗压强度可达到 38.7 MPa 和 51.3 MPa。较小尺寸的方解石晶粒以及较高含量的无定形碳酸钙也有助于碳化水泥力学性能的提升。

参考文献:

- [1] HU X, HE P P, SHI C J. Carbonate binders: Historic developments and perspectives[J]. Cem Concr Res, 2024, 175: 107352.
- [2] ASHRAF W, OLEK J. Elucidating the accelerated carbonation products of calcium silicates using multi-technique approach[J]. J CO₂ Util, 2018, 23: 61–74.
- [3] LU B, SHI C J, HOU G H. Strength and microstructure of CO₂ cured low-calcium clinker[J]. Constr Build Mater, 2018, 188: 417–423.
- [4] 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(13): 6173–6191.
- [5] SHI C J, QU B, PROVIS J L. Recent progress in low-carbon binders[J]. Cem Concr Res, 2019, 122: 227–250.
- [6] ASHRAF W, OLEK J, SAHU S. Phase evolution and strength development during carbonation of low-lime calcium silicate cement (CSC)[J]. Constr Build Mater, 2019, 210: 473–482.
- [7] 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.
- [8] IBÁÑEZ J, ARTÚS L, CUSCÓ R, et al. Hydration and carbonation of monoclinic C₂S and C₃S studied by Raman spectroscopy[J]. J Raman Spectrosc, 2007, 38(1): 61–67.
- [9] BUKOWSKI J M, BERGER R L. Reactivity and strength development

- of CO₂ activated non-hydraulic calcium silicates[J]. *Cem Concr Res*, 1979, 9(1): 57–68.
- [10] GUAN X M, LIU S H, FENG C H, et al. The hardening behavior of γ -C₂S binder using accelerated carbonation[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 114: 204–207.
- [11] 刘松辉, 管学茂, 邱满, 等. 通过加速碳化激发 γ -C₂S 矿物的活性[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(5): 658–662.
LIU Songhui, GUAN Xuemao, QIU Man, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(5): 658–662.
- [12] CHANG J, FANG Y F, SHANG X P. The role of β -C₂S and γ -C₂S in carbon capture and strength development[J]. *Mater Struct*, 2016, 49(10): 4417–4424.
- [13] ZHANG H W, CHEN J N, SHAO R, et al. The usage of rankinite for carbon capture and storage and carbonation kinetics[J]. *Energy Sources Part A Recovery Util Environ Eff*, 2018, 40(13): 1629–1646.
- [14] HOU G, CHEN J, LU B, et al. Composition design and pilot study of an advanced energy-saving and low-carbon rankinite clinker[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 127: 105926.
- [15] 卢豹, 邵效娇, 蒋伟丽, 等. 水固比对 Ca₃Si₂O₇ 矿物碳化的影响[J]. *材料导报*, 2016, 30(2): 114–117.
LU Bao, GAO Xiaojiao, JIANG Weili, et al. *Mater Rep*, 2016, 30(2): 114–117.
- [16] 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.
- [17] HE P P, SHI C J, TU Z J, et al. Effect of further water curing on compressive strength and microstructure of CO₂-cured concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 72: 80–88.
- [18] HE P P, DRISSI S, HU X, et al. Investigation on the influential mechanism of FA and GGBS on the properties of CO₂-cured cement paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 142: 105186.
- [19] STEINOUR H H. Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete-A discussion[J]. *J Am Concr Instit*, 1959, 55(2): 905–907.
- [20] WU F S, YOU X J, WANG M M, et al. Increasing flexural strength of CO₂ cured cement paste by CaCO₃ polymorph control[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 141: 105128.
- [21] LU B, HE P P, LIU J H, et al. Microstructure of Portland cement paste subjected to different CO₂ concentrations and further water curing[J]. *J CO₂ Util*, 2021, 53: 101714.
- [22] SHEN P L, ZHANG Y Y, JIANG Y, et al. Phase assemblance evolution during wet carbonation of recycled concrete fines[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 154: 106733.
- [23] CHANG J, FANG Y F. Quantitative analysis of accelerated carbonation products of the synthetic calcium silicate hydrate(C-S-H) by QXRD and TG/MS[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2015, 119(1): 57–62.
- [24] JIANG T, CUI K, CHANG J. Development of low-carbon cement: Carbonation of compounded C₂S by β -C₂S and γ -C₂S[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 139: 105071.
- [25] ASHRAF W, OLEK J. Carbonation activated binders from pure calcium silicates: Reaction kinetics and performance controlling factors[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 93: 85–98.
- [26] CHANG J, JIANG T, CUI K. Influence on compressive strength and CO₂ capture after accelerated carbonation of combination β -C₂S with γ -C₂S[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 312: 125359.
- [27] KERISIT S, BYLASKA E J, FELMY A R. Water and carbon dioxide adsorption at olivine surfaces[J]. *Chem Geol*, 2013, 359: 81–89.
- [28] XUAN D X, ZHAN B J, POON C S. A maturity approach to estimate compressive strength development of CO₂-cured concrete blocks[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 85: 153–160.
- [29] ZHAO S X, LIU Z C, WANG F Z, et al. Effect of extended carbonation curing on the properties of γ -C₂S compacts and its implications on the multi-step reaction mechanism[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(19): 6673–6684.
- [30] ZAJAC M, IRBE L, BULLERJAHN F, et al. Mechanisms of carbonation hydration hardening in Portland cements[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 152: 106687.
- [31] 史才军, 何平平, 涂贞军, 等. 预养护对二氧化碳养护混凝土过程及显微结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(8): 996–1004.
SHI Caijun, HE Pingping, TU Zhenjun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(8): 996–1004.
- [32] LYU H X, HAO L C, LI L, et al. The development of sustainable cement pastes enhanced by the synergistic effects of glass powder and carbonation curing[J]. *J Clean Prod*, 2023, 418: 138237.
- [33] OGINO T, SUZUKI T, SAWADA K. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51(10): 2757–2767.
- [34] BOTS P, BENNING L G, RODRIGUEZ-BLANCO J D, et al. Mechanistic insights into the crystallization of amorphous calcium carbonate (ACC)[J]. *Cryst Growth Des*, 2012, 12(7): 3806–3814.
- [35] 管学茂, 魏红珊, 马小娥, 等. C₃S₂ 矿物的加速碳化硬化过程[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(6): 900–905.
GUAN Xuemao, WEI Hongshan, MA Xiaoe, et al. *J Build Mater*, 2018, 21(6): 900–905.
- [36] 刘志超, 王发洲, 胡曙光. 固碳胶凝材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(5): 1234–1245.
LIU Zhichao, WANG Fazhou, HU Shuguang. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(5): 1234–1245.
- [37] LI L, LIU Q, DAO V, et al. Dimensional change of cement paste subjected to carbonation in CO₂ sequestration and utilization context: A critical review on the mechanisms[J]. *J CO₂ Util*, 2023, 70: 102444.
- [38] HAY R, LI J Q, CELIK K. Phase evolution, micromechanical properties, and morphology of calcium (alumino)silicate hydrates C-(A)-S-H under carbonation[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 152: 106683.
- [39] FUKUDA K, ITO S. Improvement in reactivity and grindability of belite-rich cement by remelting reaction[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(8): 2177–2180.
- [40] KELLERMEIER M, MELERO-GARCÍA E, GLAAB F, et al. Stabilization of amorphous calcium carbonate in inorganic silica-rich environments[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(50): 17859–17866.
- [41] QIN L, GAO X J, LI Q Y. Upcycling carbon dioxide to improve mechanical strength of Portland cement[J]. *J Clean Prod*, 2018, 196: 726–738.
- [42] ZHANG X D, LI H X, HOU F L, et al. Synthesis of highly efficient Mn₂O₃ catalysts for CO oxidation derived from Mn-MIL-100[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 411: 27–33.

Compressive Strength and Microstructure of CO₂ Cured Calcium Silicate Minerals

XIAO Zhiqiang^{1,2,3}, ZHANG Jian^{1,2,3}, HU Xiang^{1,2,3}, SHI Caijun^{1,2,3}

(1. Key Laboratory for Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technology of Hunan Province, College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. International Science Innovation Collaboration Base for Green & Advanced Civil Engineering Materials of Hunan Province, Changsha 410082, China; 3. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency of the Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Extended Abstract

Introduction CO₂ curing technology has been extensively studied due to its dual benefits of carbon sequestration and enhancement in the properties of cementitious materials. During CO₂ curing, the carbonatable binders react with CO₂ and form carbonation products, such as calcium carbonate and silica gel, leading to matrix densification and rapid strength development. The development of this technology enables the use of low lime calcium silicate minerals, such as wollastonite (CS), rankinite (C₃S₂) and γ -dicalcium silicate (γ -C₂S) with very low hydration reactivity to produce low CO₂ footprint binders through CO₂ curing. The carbonation activity, carbonation products and mechanical properties of the carbonated matrix of calcium silicate minerals have been widely studied. However, the relationship between the mechanical properties and microstructure of carbonated calcium silicate minerals remains unclear, which potentially limits the application of CO₂ cured cement and concrete as well as low-calcium cementitious materials. In this work, the microstructure and mechanical properties of CO₂ cured Portland cement, β -C₂S, γ -C₂S, C₃S₂ and CS were investigated, and the correspondence between the structure and properties of CO₂ cured calcium silicate minerals and the carbonation process was analyzed.

Methods The raw materials used in this study include Portland cement (PC, PI 42.5), β -dicalcium silicate (β -C₂S), γ -dicalcium silicate (γ -C₂S), rankinite (C₃S₂) and wollastonite (CS). Pastes were prepared with a water-to-binder ratio of 0.18 for microstructural and phase analysis, while mortars were prepared with a constant water-to-binder ratio of 0.25 and sand-to-binder ratio of 2 for mechanical and porosity analysis. Specimens were prepared by compaction molding, with a pressure of approximately 10 MPa for pastes and 25 MPa for mortars. After molding and pre-conditioning, the compact specimens were placed in a pressure chamber. The curing chamber was vacuumed to a pressure of around -0.1 MPa, and maintained for 3 min. After that, CO₂ gas, with a purity of 99%, was injected and maintained at 0.2 MPa at (20 ± 2) °C and RH of (60% ± 5%) for 3 d.

The carbonation degree of calcium carbonate minerals was determined by a thermal gravimetric analyzer. The phase composition of CO₂ cured calcium silicate minerals was analyzed by XRD analysis, and FTIR spectra were obtained with a Thermo-Scientific IS10 FTIR instrument. Moreover, the microstructure and morphology of paste specimens were examined using Phenom LE SEM. The compressive strength of cylindrical mortar specimens (Φ = 25 mm and h = 25 mm) was tested after CO₂ curing. Meanwhile, the pore structure was tested by a MAG-MED proton nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Results and discussion The carbonation degree of γ -C₂S, C₃S₂ and CS exceeded 60%, followed by 50.3% for β -C₂S, while that of PC was only 29.7%. The lowest carbonation degree of PC was because cement particles release more Ca ions than other minerals during early CO₂ curing, rapidly forming a carbonate shell that blocks further carbonation inside the compacts. The carbonation products of calcium silicate minerals were mainly calcium carbonate and silica gel. Calcite was the main crystalline calcium carbonate, along with minor amounts of aragonite and vaterite. The silica gel phases in CO₂ cured γ -C₂S, C₃S₂ and CS showed higher polymerization degree and exhibited a clear demarcation from calcium carbonate, while the silica gel phases in the outer layer of CO₂ cured PC particles were intermixed with calcium carbonate. This was related to the high hydration reactivity of PC, which could react with water and form a certain amount of hydration products (*i.e.* C-S-H and portlandite) in the pores. The carbonation of porous C-S-H results in the intermixing of calcium carbonate with silica gel. Additionally, the synergy of cement hydration and carbonation also facilitates the leaching of Ca²⁺, thus leading to an evaluated content of amorphous phases in CO₂ cured PC.

After 3 days of CO₂ curing, the compressive strength of β -C₂S and γ -C₂S mortars exceeded 50 MPa, followed by PC and C₃S₂, while the strength of CO₂ cured CS was only 11.6 MPa. The compressive strength of CO₂ cured calcium silicate minerals showed a linear relationship with CO₂ uptake and porosity, increasing with a decrease in porosity and an increase in CO₂ uptake. With the increase of Ca/Si, the CO₂ uptake of CS, C₃S₂ and γ -C₂S increased, the porosity decreased, and thus the compressive strength increased. However, PC and β -C₂S were subjected to both hydration and carbonation, which promote the formation of amorphous phases, leading to lower porosity and higher compressive strength. Moreover, the crystal size of calcite, the content of amorphous calcium carbonate and the interfacial properties of calcium carbonate and silica gel can also impact the compressive strength and microstructure evolution.

Conclusions The carbonation products of calcium silicate minerals were mainly calcium carbonate and silica gel. The carbonation degree of non-hydraulic γ -C₂S, C₃S₂ and CS was relatively higher, followed by β -C₂S, while PC demonstrated the lowest carbonation degree. The silica gel phases in CO₂ cured γ -C₂S, C₃S₂ and CS showed higher polymerization degree and exhibited a clear demarcation from calcium carbonate, while the silica gel phases in the outer layer of CO₂ cured Portland cement particles were intermixed with calcium carbonate. The compressive strength of CO₂ cured calcium silicate minerals showed a linear relationship with CO₂ uptake and porosity. With the increase of Ca/Si ratio, the CO₂ uptake of CS, C₃S₂ and γ -C₂S increased, the porosity decreased, and thus the compressive strength increased. Portland cement and β -C₂S were subjected to both hydration and carbonation, leading to lower porosity and higher compressive strength. The smaller size of calcite crystals and the higher content of amorphous calcium carbonate also contribute to an increased mechanical property of CO₂ cured Portland cement.

Keywords carbon dioxide curing; calcium silicate minerals; carbonation products; microstructure; compressive strength