

偏高岭土对再生水泥碳化反应活性的影响及其机理

温小栋¹, 季启龙¹, 冯 蕾¹, 高小建², 江 源¹

(1. 宁波工程学院建筑与交通工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 哈尔滨工业大学土木工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 利用再生水泥制备固碳胶凝材料为绿色建筑发展提供了新的方向, 但其较低的碳化反应活性和力学性能依然是制约其广泛应用的关键技术瓶颈。基于此, 本工作引入偏高岭土(MK)对该体系进行改性, 系统评价了不同 MK 掺量对煅烧活化再生水泥浆体的碳化行为、碳化程度及微观结构的影响。结果表明: 掺入 10%(质量分数)MK 显著提高了材料的抗压强度及碳化程度, 7 d 碳化后的强度及碳化程度较对比组分别提升了 119.2%和 70.0%, 这一提升主要归因 MK 的火山灰活性及其对孔结构和碳化反应动力学的积极影响。MK 因其高火山灰活性和层片状结构加速了水化及碳化产物的生成, 并推动了亚稳态碳酸钙向稳定晶相方解石的形成, 同时促进了碳酸钙的均匀沉积, 从而有效填充了基体中较大的孔隙。在 7 d 碳化后, 10% MK 掺量使样品的毛细孔占比从 49.88%显著降低至 36.56%, 而凝胶孔占比则由 8.98%提升至 17.81%, 形成了更加致密的微观结构。然而, 过量(20%)掺入 MK 虽进一步细化了孔隙, 但 28 d 碳化程度(51.72%)略低于 10%掺量组(52.88%), 表明过度致密化可能会抑制 CO₂ 的后期扩散, 从而限制最终的碳化效率。本工作表明, 适量的 MK 掺入能够显著提升再生水泥材料的碳化反应、微观结构及力学性能, 为新型绿色固碳水泥的开发提供了科学依据。

关键词: 偏高岭土; 再生水泥; 碳化; 微观机理

中图分类号: TU526 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1576-17

网络出版时间: 2025-08-26



建筑行业是全球碳排放的主要来源之一, 水泥产业的碳排放常年占据全球碳排放的近 8%^[1]。在全球气候变化和环境保护需求不断加剧的背景下, 推动建筑业实现“双碳”目标已成为中国可持续发展战略的核心任务。随着社会对低碳、可持续建筑材料需求的日益增加, 开发新型低碳建筑材料已成为推动绿色建筑转型的重要驱动力^[2]。

建筑垃圾处理带来了巨大的环境压力, 尤其是废弃混凝土的产量逐年增加。中国每年建筑和拆除工程产生的固体废弃物超过 18 亿 t, 其中废弃混凝土占比超过 70%^[3]。在废弃混凝土再生利用过程中, 生成大量粒径小于 0.15 mm 的废弃混凝土微粉(其中硬化水泥浆粉体废料含量可达 50%), 产量占废弃混凝土总重的 10%~20%^[4]。由于这些微粉活性较低且孔隙率高^[5-6], 难以直接用于建筑材料生产, 常被填埋处理, 导致大量资源浪费并带来严重的环境负担。因此, 探索废弃混凝土微粉的高效资源化利用

已成为当前亟待解决的问题。

废弃混凝土微粉的物理化学特性及其对水泥基材料性能和微观结构的影响已被广泛研究^[7]。基于这些研究, 提出了多种废弃混凝土微粉的再活化方法, 如机械化学复合活化^[8]和湿法碳化^[9], 用于制备辅助性胶凝材料, 推动了其资源化利用的理论与技术发展。与此同时, 国内外学者广泛研究了高温煅烧技术在处理废弃混凝土微粉以制备再生水泥中的应用。例如, Shui 等^[10]研究表明, 经过 800 °C 煅烧制备的再生水泥所制备的 28 d 养护浆体试样可达到硅酸盐水泥浆体强度的 60%。研究发现, 当废弃混凝土微粉在 600~800 °C 的高温条件下煅烧处理时, 硬化水泥浆体中的水化产物发生脱水分解, 生成大量硅酸二钙(C₂S)多晶型矿物, 包括 β-C₂S 和 α'H-C₂S^[11-12]。与硅酸三钙(C₃S)相比, C₂S 早期强度发展较为缓慢, 但具有较高的碳化活性^[13]。因此, 通过 CO₂ 养护激活这些低钙硅酸盐矿物, 不仅能够

收稿日期: 2025-05-13。 修订日期: 2025-07-17。

基金项目: 浙江省“尖兵领雁+X”研发攻关计划(2024C03826-SD2);
宁波市重点研发项目(2023Z148, 2024Z258)。

第一作者: 温小栋(1976—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 江 源(1992—), 男, 博士。

Received date: 2025-05-13. Revised date: 2025-07-17.

First author: WEN Xiaodong (1976—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: Wenxiaodong8@163.com

Correspondent author: JIANG Yuan (1992—), male, Ph.D.

E-mail: yuan.jiang@nbut.edu.cn

加速碳化产物的生成,还能够有效提高再生水泥的固碳效率和力学性能,从而为固碳水泥的制备提供了潜在的解决方案。更重要的是,这些富含 C_2S 的再生水泥在碳化固碳方面展现出相较于传统 C_3S 基水泥的独特优势,尤其是在低水固比或压制成型等水分有限的体系中,其固碳潜力尤为突出。究其机理,一方面,在水分不足以支持快速水化但足以作为 CO_2 反应介质的条件下, CO_2 气体在材料内部的扩散成为反应速率的关键控制步骤^[14]。此时, C_2S 相(尤其是 $\gamma-C_2S$)因其极高的内在碳化反应活性,能够绕过其缓慢的水化过程,与 CO_2 直接发生快速的气-固相碳化反应^[15-16]。相比之下, C_3S 的反应则更依赖于先水化再碳化的路径,在低水量下其整体反应动力学受到限制^[17]。另一方面,存在于热活化再生水泥中的主要物相 $\beta-C_2S$,其碳化过程不仅能高效固定 CO_2 ,还能伴随发生部分水化,生成由碳酸钙、高度聚合的非晶态富硅凝胶以及少量具有胶结作用的 C-(A)-S-H 凝胶构成的复合产物,这种独特的原位复合效应使得材料在固碳的同时能够发展出优异的力学强度^[18]。这种以 $\beta-C_2S$ 为主要矿物组分的再生水泥为开发固碳胶凝材料提供了理想的前驱体,但其缓慢的水化动力学与相对不足的早期强度发展,依然是限制其作为高性能工程材料应用的关键技术瓶颈。因此,如何精准地引入一种高效活性组分,在激发其碳化潜能的同时,协同提升其力学性能,是推动该技术走向应用的核心科学问题。在此背景下,偏高岭土(MK)因其独特的物理化学特性,展现出作为该体系理想协同增强剂的巨大潜力。一方面,MK 因其卓越的火山灰活性能够与再生水泥水化产生的 $Ca(OH)_2$ 迅速反应,这不仅促进了水化硅铝酸钙凝胶的生成,优化了基体力学性能,更重要的是,它能够持续驱动再生水泥中 $\beta-C_2S$ 相的溶解^[19-20],为碳化反应提供更充足的钙源。另一方面,从界面成核的角度看,材料表面特性对碳化产物的成核与生长起着决定性作用^[21]。MK 的层片状结构能够作为高效的异质成核位点,显著降低碳酸钙的成核能垒^[22]。且有研究表明,MK 在提升硅酸盐水泥材料性能的同时,也会显著增强材料的碳化活性^[23]。基于此,利用 MK 对再生水泥进行改性,期望能够在提高碳化程度的同时,进一步提升材料的力学性能,以满足固碳水泥在实际工程应用中的性能要求。

目前学者尚未系统研究 MK 在再生水泥体系中对碳化反应影响的机制。因此,本工作以 MK 为关

键调控组分,系统研究了其在加速碳化养护条件下对煅烧活化再生水泥浆体强度发展、碳化进程、物相演变及孔结构的影响,旨在阐明 MK 在其中的多尺度作用机制,为开发兼具高效固碳与优异力学性能的新型低碳胶凝材料提供深入的理论依据。

1 实验

1.1 原材料

本工作选用的原材料包括废弃混凝土微粉(WCP)和偏高岭土(MK)。WCP 源自以水灰比 0.5 配制的 P·O 42.5 级普通硅酸盐水泥废弃混凝土,系再生骨料生产过程的副产物。通过 X 射线荧光光谱(XRF)结合修正后的 Bogue 方程^[24]估算原水泥主要矿物组成[C_3S 、 C_2S 、铝酸三钙(C_3A)和铁铝酸四钙(C_4AF)]并结合化学计量法计算理论最大氢氧钙石含量^[25],并通过热重分析法(TGA)定量分析氢氧钙石含量,以此评估 WCP 的水化程度,结果表明 WCP 的水化程度大于 90%。MK 为河南巩义市优星矿产品有限公司生产,由高岭石原矿经煅烧后研磨制得,活性指数为 110,具有较高的火山灰活性。原材料的化学组成及烧失量、粒径分布和矿相组成分别见表 1、图 1 和图 2。扫描电子显微镜(SEM)观察显示,WCP 颗粒形状不规则,表面粗糙,而 MK 呈层片状结构,表面较为光滑,见图 3。

1.2 试件制备与养护

本工作的试件制备流程如图 4 所示。首先,将废弃混凝土微粉与不同含量的偏高岭土进行均匀混合并倒入圆柱形模具(直径为 40 mm)中压制成型。成型压力为 60 MPa,并在最大压力下保压 30 s,最终获得高度约为 20 mm 的圆柱状样品。随后将压制成型的圆柱状样品置于高温马弗炉中从室温以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 h。加热过程完成后粉料保持在马弗炉中自然冷却至室温(约 6~7 h)。煅烧完成后,使用行星式球磨机对粉料进行研磨,直至颗粒尺寸小于 $75\text{ }\mu\text{m}$ 。未掺入偏高岭土的煅烧活化再生水泥称为 TARCP,而掺入 10%和 20%偏高岭土的煅烧粉料分别命名为 MK10 和 MK20,它们均为偏高岭土改性后的煅烧活化再生水泥。这些胶凝材料随后按水胶比 0.55 与水混合,以制备净浆试件。成型试件在室温下静置 24 h 后进行脱模,脱模后的试件分别进行水养护和碳化养护。为实现对 CO_2 作用的精准评估,本工作所有对照组(水养护)与实验组(碳化养护)均在相同的温度 [$(25\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$]和相对湿度 [$(75\%\pm 5\%)RH$]下进行,以

表 1 废弃混凝土微粉和偏高岭土的化学组成

Table 1 Chemical compositions of WCP and MK

w/%

Materials	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	LOI
WCP	20.32	63.44	6.82	0.22	1.74	2.25	0.73	0.44	3.54	22.1
MK	46.68	0.68	45.07	0.04	0.18	0.21	0.38	2.28	4.19	2.3

w is mass fraction. WCP is waste concrete micro powder. MK is metakaolin. LOI is loss on ignition.

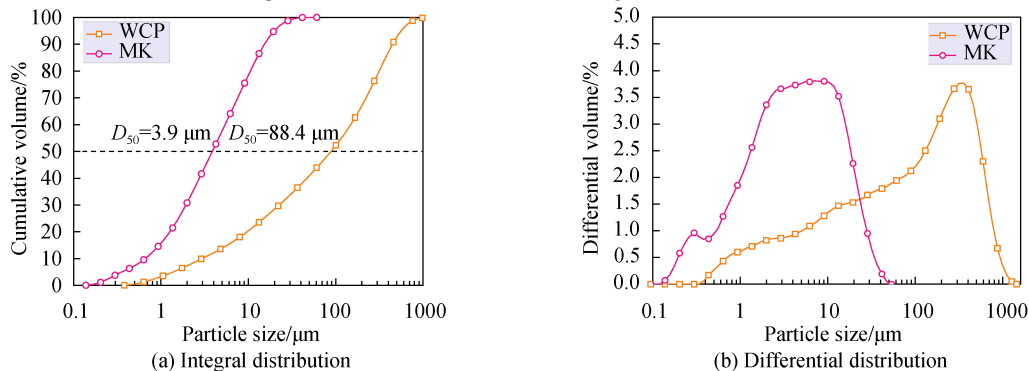
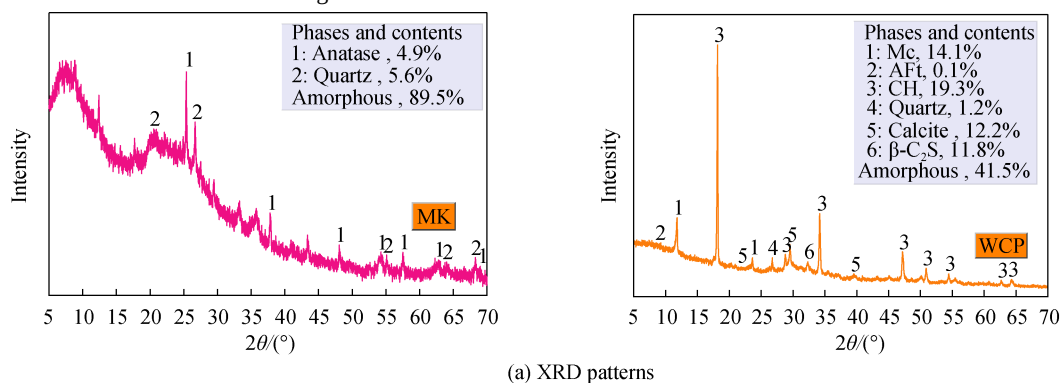
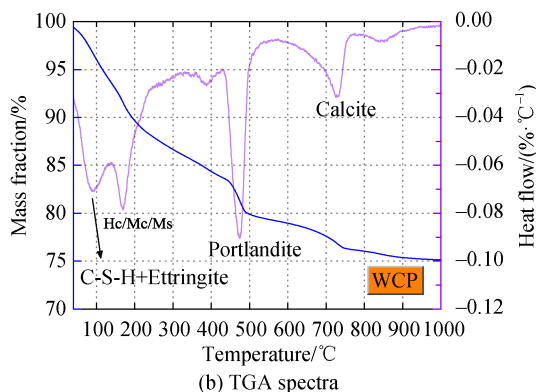


图 1 原材料的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of raw materials



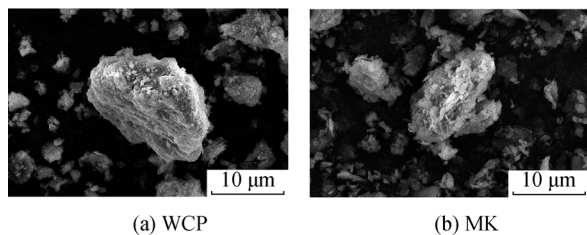
(a) XRD patterns



(b) TGA spectra

图 2 原材料的 XRD 和 TGA 结果

Fig. 2 XRD patterns and TGA spectra results of raw materials



(a) WCP

(b) MK

图 3 废弃混凝土微粉和偏高岭土的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of WCP and MK

严格遵循单一变量原则。需明确的是，此对照组的养护条件旨在为碳化效应提供一个直接的、无湿度干扰的对比基准，而非模拟标准养护($\geq 95\% \text{ RH}$)以获得材料的最优水化性能。碳化箱的环境条件为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ，相对湿度为 $(75\% \pm 5\%) \text{ RH}$ ， CO_2 浓度为 $(20\% \pm 1\%)$ 。样品的养护时间分别为 7 d 和 28 d，用以考察不同养护时间对材料性能的影响。通过不同处理方法制备的胶凝材料，包括 TARCP、MK10 和

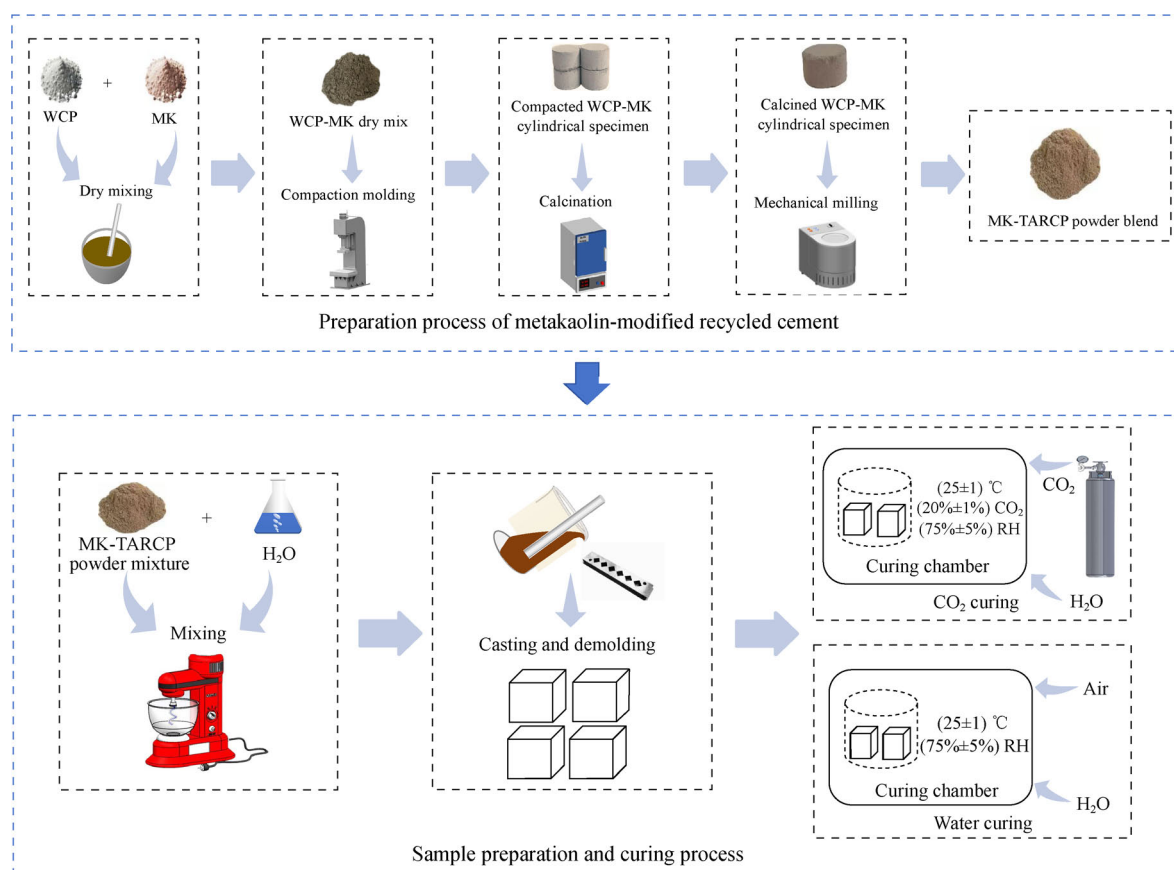


图 4 试件制备与养护流程图

Fig. 4 Flow chart of sample preparation and curing

MK20, 均以相应的命名规则用于与水混合制备的浆体试件。

1.3 测试方法

1.3.1 抗压性能 抗压性能测试在试件加速碳化养护 7 d 和 28 d 后进行, 测试方法参考文献[26], 采用尺寸为 20 mm × 20 mm × 20 mm 的立方体试件, 每组试件进行 6 次重复测试。测试过程中, 采用加载速率为 1 mm/min, 逐步增加压力直至试件破坏, 记录最大破坏荷载, 计算相应的抗压强度。每组的抗压强度结果为 6 次测试值的平均值, 确保数据的可靠性和代表性。

1.3.2 表征方法 采用 Panalytical X'Pert3 Powder 型 X 射线衍射仪(XRD)进行矿物物相分析, 工作条件为 45 kV 电压和 40 mA 电流, Cu(K_α)靶 ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), 2θ 范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$, 步长为 0.02° , 每步时长为 2 s。测试前, 取待测浆体试件中心处样品, 在无水乙醇中浸泡 24 h 以终止水化, 并在 60°C 的真空干燥箱中干燥 24 h 后研磨备用。使用 Rietveld 全谱拟合法对 XRD 结果进行物相定量分析, 测试采用外标法, 外标物为金红石。傅里叶变换红外光谱(FTIR)使用 Thermo-Scientific Nicolet IS10 型

FTIR 光谱仪进行采集。测试样品采用溴化钾压片法制备。光谱采集范围为 $2000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。热重分析(TGA)使用 NETZSCH STA 449 F5 综合热分析仪进行。将约 50 mg 的样品粉末置于氧化铝坩埚中进行精确的质量损失测量。样品从 30°C 加热至 1000°C , 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 并在氮气氛围中进行测试。核磁共振(NMR)测试采用苏州纽迈分析仪器股份有限公司生产的 MesoMR12-060H-I 型低场核磁共振仪进行, 测试参数如下: 恒磁场强度为 0.28 T, 主频率为 12.156 MHz, 射频线圈直径为 25 mm, 磁体温度为 32°C 。为确保测试结果的准确性, 样品在测试前需在 20 MPa 的压力下进行为期 20 h 的真空饱水处理。实验主要检测样品中水分所含氢原子的横向弛豫时间 T_2 , 使用核磁共振分析软件及 Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)序列采集信号数据并生成 T_2 谱, 从而对碳化养护后试件的孔结构特性进行分析。采用 COXEM EM-30 Plus 扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDX)对碳化养护后样品的微观结构进行了形貌观察。样品在扫描电子显微镜分析前经过真空干燥处理, 并喷金以增强导电性并提高成像质量。

2 结果与讨论

2.1 偏高岭土改性再生水泥物化特性

通过 XRF 测试可知, TARCP、MK10 和 MK20

的化学组成存在显著差异, TARCP 中 CaO 含量最高, 随着偏高岭土掺量增加, SiO_2 和 Al_2O_3 的含量显著上升, 有助于提高材料的火山灰活性, 见表 2。颗粒级配分析显示, 这三者颗粒粒径相近, 见表 3 和图 5。

表 2 TARCP、MK10 和 MK20 的化学组成

Table 2 Chemical compositions of TARCP, MK10 and MK20

Material	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Na_2O	MgO	SO_3	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3
TARCP	20.60	62.79	6.96	0.24	1.69	2.36	0.72	0.43	3.64
MK10	24.08	54.30	12.20	0.27	1.47	2.04	0.71	0.81	3.60
MK20	27.11	46.76	16.84	0.22	1.35	1.83	0.67	0.92	3.79

TARCP is calcined activated recycled cement without the addition of metakaolin. MK10 is calcined powder mixed with 10% metakaolin. MK20 is calcined powder mixed with 20% metakaolin.

表 3 TARCP、MK10 和 MK20 的颗粒级配分析

Table 3 Granulometric analysis of TARCP, MK10 and MK20

Material	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
TARCP	0.278	2.127	26.48
MK10	0.355	2.517	17.95
MK20	0.473	2.119	13.49

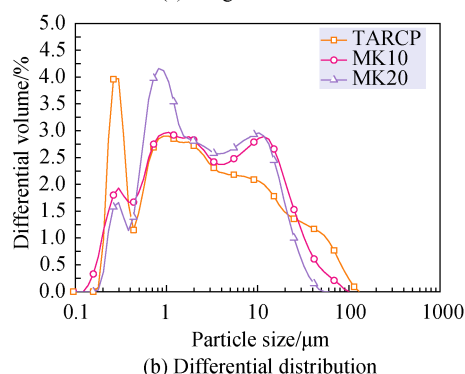
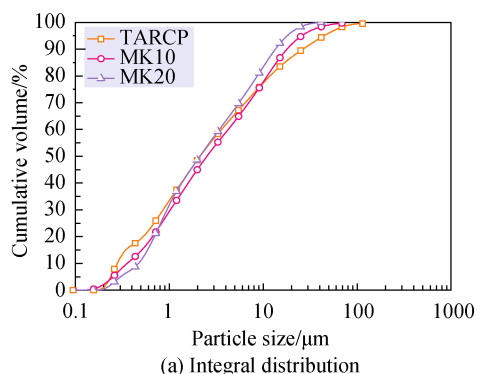


图 5 TARCP、MK10 和 MK20 的粒径分布

Fig. 5 Particle size distribution of TARCP, MK10 and MK20

图 6 的 XRD 谱及表 4 的 Rietveld 精修结果揭示了 TARCP、MK10 和 MK20 的矿物组成变化。与废弃混凝土微粉(WCP, 见图 2)相比, TARCP 中 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 含量显著增加(从 WCP 的 11.8%上升至 73.5%), 而

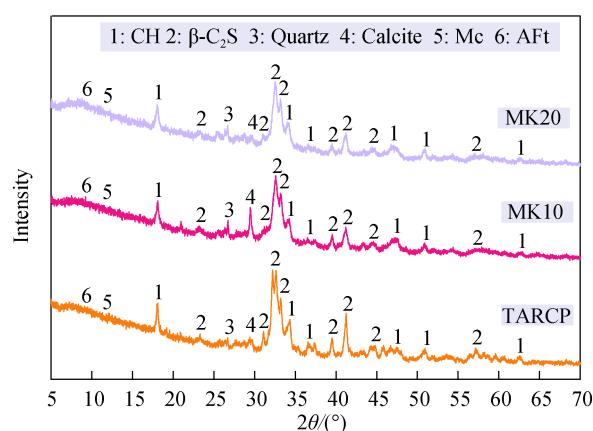


图 6 TARCP、MK10 和 MK20 的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of TARCP, MK10 and MK20

表 4 采用 Rietveld 精修法分析 TARCP、MK10 和 MK20 的晶相与无定形相含量

Table 4 Crystalline phases and amorphous content within TARCP, MK10 and MK20, from Rietveld refinement

Material	Portlandite	Calcite	Quartz	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	Amorphous
TARCP	17.1	0.7	0.1	73.5	8.6
MK10	14.7	1.8	0.9	67.7	14.9
MK20	12.8	0.6	1.0	63.1	22.5

钙矾石(AFt)和单碳铝酸钙(Mc)相消失, 氢氧化钙(CH)和方解石(Calcite)的衍射峰强度显著降低。这些变化与高温煅烧过程中的矿物重构密切相关。煅烧处理促使原有的水化产物[主要是水化硅酸钙(C-S-H)凝胶及部分 CH、AFt、单硫型水化硫铝酸钙(AFm)等]和碳化产物发生分解, 特别是 C-S-H 在 600~800 °C 范围内的脱水分解和重构是形成具有水硬活性的 C_2S 相(包括其多种多晶型物)的主要途径^[27]。文献[28]表明在此温度区间通常会生成活性较高的 α' 型 C_2S , 其在 800 °C 或随后的冷

却过程中可部分或全部转变为 β - C_2S 。因此, 本工作在 800 °C 活化的 TARCP 中检测到大量 β - C_2S (表 4)符合预期, 是 C-S-H 热分解生成活性硅酸盐相的直接证据。

值得注意的是, 800 °C 高温煅烧理论上会导致 CH 完全脱羟分解为 CaO, 但表 4 结果显示 TARCP 中仍存在相当数量的 CH(约 17.1%, 质量分数)。这并非原始 CH 的残留, 而更可能归因于煅烧生成的高活性 CaO 在样品冷却、储存及测试前处理过程中与环境水分发生了再水化, 这一现象在再生水泥研究中已被证实^[29]。此外, WCP 中无定形相比比例较高, 占 41.5%, 而在 TARCP 中无定形相含量显著降低至 8.6%, 显示出煅烧过程促进了无定形相向晶相的转化, 尤其是 β - C_2S 的形成。随着偏高岭土掺量的增加(从 10%到 20%), XRD 谱显示 β - C_2S 的衍射峰强

度有所降低, TARCP 的 β - C_2S 含量从 73.5%逐渐减少至 MK10 的 67.7%和 MK20 的 63.1%, 但仍保持在较高水平。然而, 无定形相的比例随着 MK 掺量的增加而提高, 从 TARCP 的 8.6%上升至 MK20 的 22.5%。这主要归因于偏高岭土自身所具有的高度非晶态结构, 它的引入直接提升了混合粉体的总无定形相含量。

SEM 照片(图 7)揭示了 TARCP、MK10 和 MK20 的微观形貌特征。TARCP 的颗粒形状不规则, 表面粗糙, 呈现出明显的多孔性。相比之下, MK10 和 MK20 的颗粒表面较为光滑, 孔隙相对较低, 但通过仔细观察可发现其表面存在许多突起的矿物团簇, 这些团簇是偏高岭土/硅酸盐矿物的残留物(见图 7c 中 EDX 图), 可在后续的反应过程中充当潜在的异质成核位点。

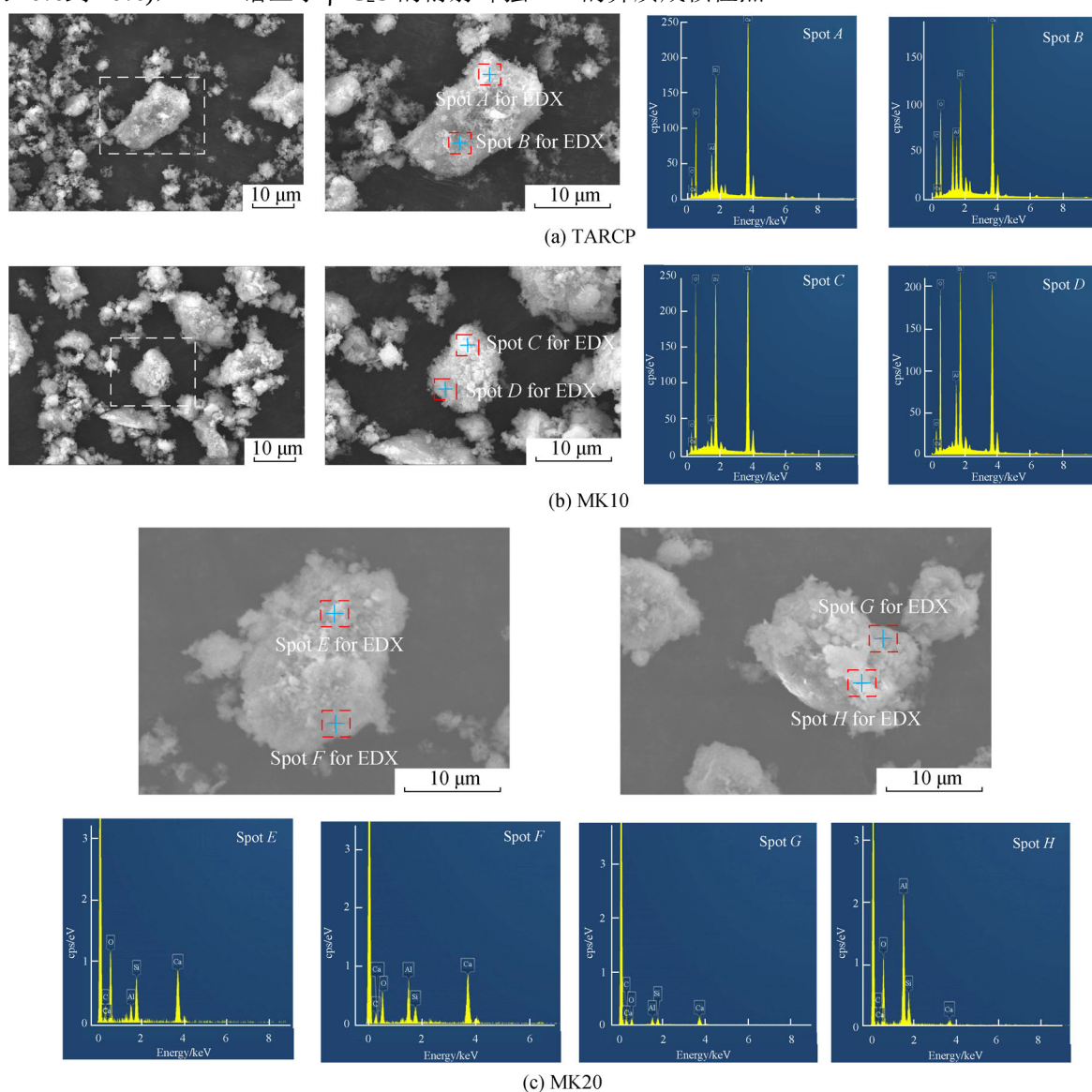


图 7 TARCP、MK10 和 MK20 颗粒的 SEM-EDX 结果
Fig. 7 SEM-EDX results of TARCP, MK10 and MK20 particles

2.2 抗压强度

图 8 为不同试样在水养护和碳化养护条件下 7 d 和 28 d 后的抗压强度。首先, 对比 2 种养护方式可以看出, 碳化养护对强度的提升效果远超传统水养护。以 TARCP 组为例, 其碳化养护 7 d 后的抗压强度(17.2 MPa)较水养 7 d(13.6 MPa)提升 26.5%; 而碳化养护 28 d 后的强度(32.7 MPa)比水养 28 d(14.5 MPa)提升了 125.5%。这表明对于煅烧活化再生水泥(TARCP), CO_2 养护环境能显著促进其强度发展。在碳化养护条件下(图 8 右侧), TARCP 组的强度随龄期增长而提高, 从 7 d 的 17.2 MPa 增加到 28 d 的 32.7 MPa。这主要归因于其中 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在碳化环境下的持续反应(水化及碳化), 该过程的直接体现为 XRD 定量分析(表 6)所揭示的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 被不断消耗(其含量从 7 d 的 29.8% 降低至 28 d 的 5.2%)以及作为主要结晶产物的碳酸钙(方解石与球霰石)总量的相应增加(其总含量从 7 d 的 46.1% 提升至 28 d 的 80.5%)。偏高岭土的掺入进一步显著提升了碳化养护试件的抗压强度。尤其是 MK10 组, 表现出最优的增强效果: 其 7 d 抗压强度达到 37.7 MPa, 相比同龄期碳化养护的 TARCP 组(17.2 MPa)大幅提升了约 119.2%; 28 d 强度更是高达 47.5 MPa, 相比同龄期碳化养护的 TARCP 组(32.7 MPa)提升了约 45.3%。MK20 组的抗压强度也高于 TARCP 组, 7 d 和 28 d 分别达到 27.9 MPa 和 36.5 MPa, 但其增强效果不及 MK10 组。所有碳化养护的试件(TARCP、MK10、MK20)强度均随龄期从 7 d 到 28 d 有明显增长。综合来看, 碳化养护结合适量(10%)偏高岭土掺入是提高再生水泥力学性能的有效途径。偏高岭土

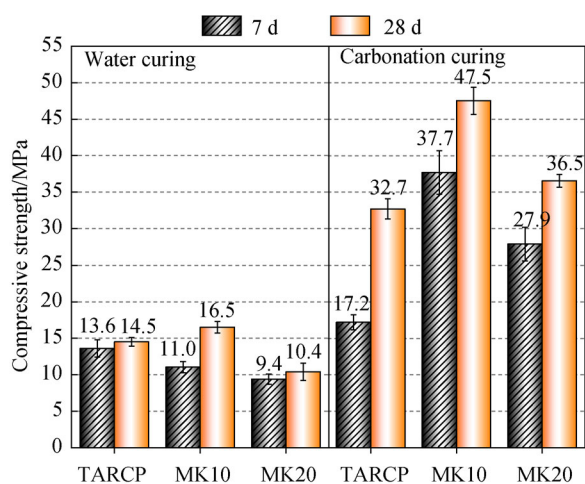


图 8 偏高岭土改性再生水泥浆体在不同养护模式和龄期下的抗压强度

Fig. 8 Compressive strength of MK-TARCP pastes under different curing modes and ages

的加入显著促进了碳化条件下的强度发展, 这可能与促进水化/碳化反应以及优化微观结构有关, 详细的机理将在后续章节中进一步讨论。

2.3 物相组成

采用 XRD 和 FTIR 对偏高岭土改性再生水泥浆体在水养护及碳化养护 7 d 和 28 d 后的物相组成进行了表征。XRD 谱(图 9 和图 10)清晰地显示, 与水养条件下以水化产物为主的物相组成截然不同, 碳化样品的主要晶相为碳酸钙的多晶型物(方解石为主, 伴有球霰石)以及显著减少的残余 $\beta\text{-C}_2\text{S}$; 典型的水化产物如氢氧化钙(CH)已基本消失。FTIR 谱(图 11 和图 12)为这一化学转变提供了分子层面的印证: 谱图中占据主导地位的是与 CO_3^{2-} 基团相关的强特征吸收峰(例如 ~ 1420 、 875 、 714 cm^{-1} 以及 1796 cm^{-1} 峰)^[30–31], 表明碳化反应生成了大量的碳酸盐。值得注意的是, 在掺有 MK 的样品中, 这些碳酸盐峰在早期(7 d)往往更为显著, 初步揭示了 MK 对碳酸盐生成动力学的促进作用。同时, FTIR 谱中 Si—O 振动区域($800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$)的变化为揭示碳化过程中硅酸盐结构的演变提供了关键信息。根据文献[32], 该区域内不同位置的吸收峰对应着不同的硅氧四面体聚合单元(Q^n): 约 850 cm^{-1} 代表 Q^0 (如 $\beta\text{-C}_2\text{S}$), $970\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ 代表 Q^1 和 Q^2 (如 C-S-H 凝胶), 而 $1073\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 则代表了聚合度更高的 Q^3 和 Q^4 单元(如非晶态富硅凝胶)。从图 12 中可以清晰地观察到, 相对于水养样品中以 Q^1/Q^2 单元为主的 C-S-H 凝胶结构(主峰位于 $\sim 980\text{ cm}^{-1}$), 碳化后样品(特别是 MK10 和 MK20)的主吸收带明确位移至 $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ 附近。因此, 这一特征性的高波数位移是硅酸盐结构发生根本性重组的核心证据, 表明原有的含钙硅酸盐相在碳化过程中发生脱钙, 其低聚合度的硅氧四面体骨架被分解, 并随即重新聚合成富含 Q^3/Q^4 单元的非晶态富硅凝胶。此外, 从 FTIR 谱上定性观察, 7 d 碳化龄期时, MK10 和 MK20 样品中与残余 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ($\sim 850\text{ cm}^{-1}$)和可能存在的 C-S-H($\sim 1010\text{ cm}^{-1}$)相关的吸收峰强度低于 TARCP 对照组, 这初步表明 MK 加速了这些主要钙源物相在碳化过程中的消耗。

本工作通过 Rietveld 精修对偏高岭土改性再生水泥浆体在水养护和碳化养护 2 种条件下的晶相及非晶相含量进行了定量分析, 结果分别示于表 5 和表 6。表 5 数据显示, 在 7 d 龄期, MK10 样品中 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的剩余量为 55.2%, 低于对照组 TARCP 的 65.5%; 与此同时, 其无定形相含量则由 20.2%(TARCP)增

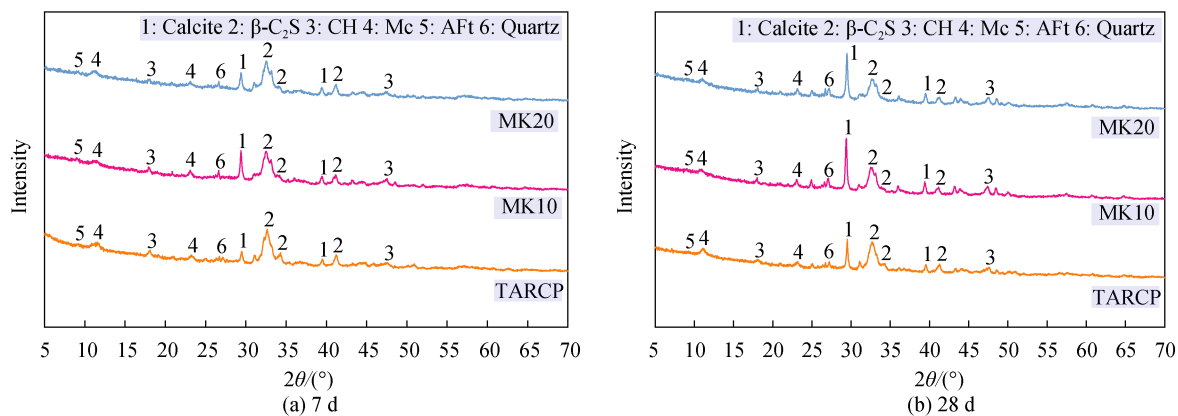


图 9 水养护 7 d 和 28 d 偏高岭土改性再生水泥浆体的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of MK-TARCP pastes with a water curing of 7 d and 28 d

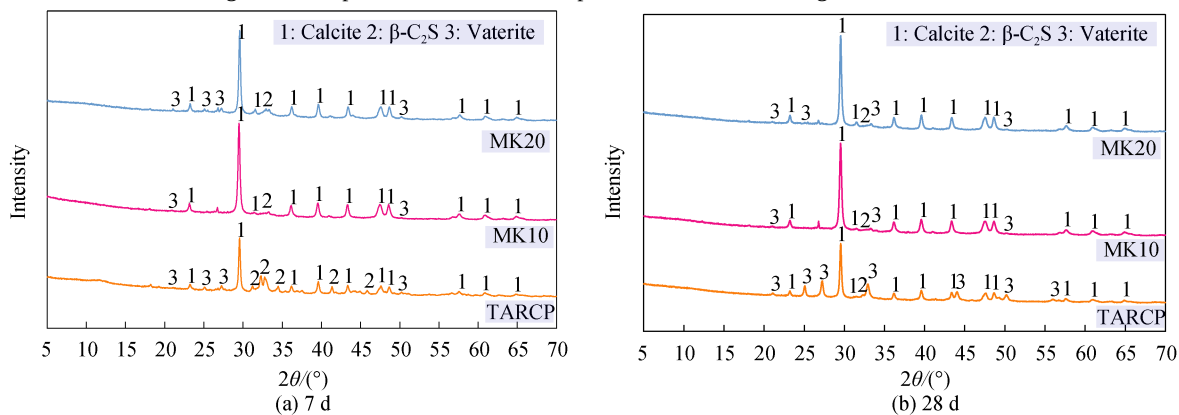
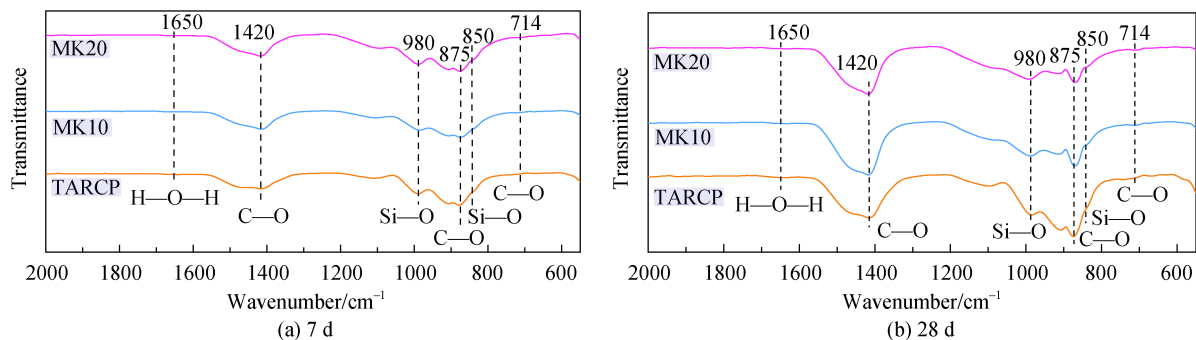
图 10 CO₂ 养护 7 d 和 28 d 偏高岭土改性再生水泥浆体的 XRD 谱Fig. 10 XRD patterns of MK-TARCP pastes with a CO₂ curing of 7 d and 28 d

图 11 水养护 7 d 和 28 d 偏高岭土改性再生水泥浆体的 FTIR 谱

Fig. 11 FTIR patterns of MK-TARCP pastes with a water curing of 7 d and 28 d

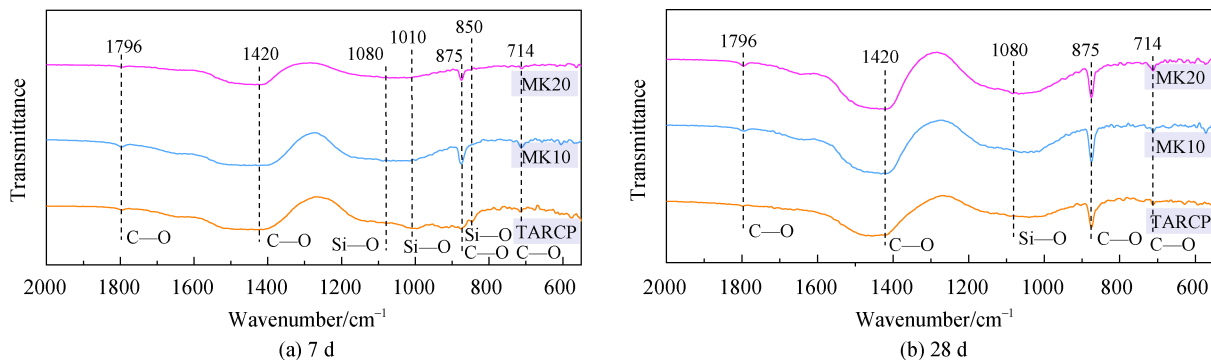
图 12 CO₂ 养护 7 d 和 28 d 偏高岭土改性再生水泥浆体的 FTIR 谱Fig. 12 FTIR patterns of MK-TARCP pastes with a CO₂ curing of 7 d and 28 d

表 5 采用 Rietveld 精修法分析偏高岭土改性再生水泥浆体在水养护 7 d 和 28 d 后的晶相与无定形相含量

Table 5 Crystalline phases and amorphous content within MK-TARCP pastes with a water curing of 7 d and 28 d, from Rietveld refinement

Sample	Curing age/d	Mass fraction/%						
		β -C ₂ S	Calcite	Quartz	Mc	AFt	CH	Amorphous
TARCP	7	65.5	7.0	1.4	1.5	1.1	3.3	20.2
MK10	7	55.2	10.4	1.0	1.0	3.8	1.0	27.6
MK20	7	52.5	8.9	0.9	0.5	0.5	0.8	35.9
TARCP	28	54.6	9.8	0.5	1.8	1.7	5.0	26.6
MK10	28	41.7	15.3	0.8	0.1	0.6	0.4	41.1
MK20	28	39.3	12.2	1.2	0.3	0.2	0.3	46.5

表 6 采用 Rietveld 精修法分析偏高岭土改性再生水泥浆体在 CO₂ 养护 7 d 和 28 d 后的晶相与无定形相含量Table 6 Crystalline phases and amorphous content within MK-TARCP pastes with a CO₂ curing of 7 d and 28 d, from Rietveld refinement

Mix	Curing age/d	Mass fraction/%				
		β -C ₂ S	Calcite	Vaterite	Aragonite	Amorphous
TARCP	7	29.8	37.6	8.5	0	24.1
MK10	7	1.2	72.7	1.6	0.1	24.4
MK20	7	1.4	58.1	22.1	0	18.4
TARCP	28	5.2	42.5	38.0	0.1	14.2
MK10	28	0.5	81.4	1.8	0.1	16.2
MK20	28	0.4	73.3	2.5	0.2	23.6

加至 27.6%(MK10)。随着水化程度的进一步加深,在 28 d 龄期时, MK10 样品中 β -C₂S 的含量降低至 41.7%, 而无定形相[主要为 C-(A)-S-H 凝胶]的含量则大幅提升至 41.1%, 远高于 TARCP 的 26.6%。这一结果证实了偏高岭土的掺入有效促进了再生水泥的水化进程。在此基础上, 进一步分析碳化养护后样品的物相组成(见表 6), 可以发现碳化环境极大地加速了 β -C₂S 的整体反应。28 d 龄期时, 碳化养护的 TARCP 样品中 β -C₂S 的剩余量仅为 5.2%, 远低于水养条件下的 54.6%。碳化养护对 TARCP 中的方解石及球霏石也产生了显著影响。方解石的含量在碳化过程中逐步增加, 从 7 d 时的 37.6% 上升到 28 d 时的 42.5%, 说明碳化反应促进了方解石的生成。同时, 球霏石的含量也从 7 d 时的 8.5% 增加至 28 d 时的 38.0%, 这说明碳化条件下球霏石逐步生成。随着进一步掺入偏高岭土, β -C₂S 的含量显著降低, 在 7 d 碳化养护后的 MK10 和 MK20 组中, β -C₂S 的含量分别降至 1.2% 和 1.4%, 显著低于 TARCP 组。这表明偏高岭土的掺入有效增强了 β -C₂S 的水化程度, 这与 FTIR 半定量分析结果一致。掺入偏高岭土后, 方解石的生成量明显增加, 这表明了偏高岭土的掺入促进了碳化反应。尤其是在 28 d 养护后, MK10 和 MK20 组中的方解石含量分别达到 81.4%

和 73.3%, 明显高于 TARCP 组(42.5%)。然而, MK20 组 7 d 与 28 d 龄期时的方解石含量要低于 MK10 组, 以及 MK20 组 7 d 时的球霏石含量(22.1%)远高于 MK10 组(1.6%)。这一现象可能源于过量 MK 所导致的更致密的微观结构, 及其对反应动力学与物质传输的潜在影响。一方面, 如表 8 所示, MK20 体系具有更低的毛细孔占比。这种致密且曲折的孔道网络或在一定程度上限制了离子在孔隙溶液中的有效运输^[33], 这可能导致反应界面局部区域的过饱和度和瞬时升高^[34], 从而在动力学上更有利于亚稳态球霏石的生成。另一方面, MK20 组中较低的方解石含量, 主要归因于其更低的总体碳化程度。如表 7 所示, 其总体碳化程度的降低据推测与致密的微观结构有关, 该结构作为物理屏障, 可能对 CO₂ 气体向基体内部的扩散产生抑制作用^[35], 从而影响了整体碳化反应的速率与上限。同样值得注意的是表 6 中较高的无定形相含量, 它并非原材料中的非晶质, 而是碳化反应中由 C-(A)-S-H 相脱钙重组形成的非晶态富硅铝凝胶^[36]。根据文献^[36], 这种在碳化过程中原位生成的凝胶, 在微观结构中被认为是起到了关键的纳米级粘结与填充作用。它通过与生成的碳酸钙晶粒形成紧密交织的复合基体, 从而对材料整体强度和致密性的提升有重要贡献, 这也为解释

本研究中碳化样品获得高抗压强度(见图 8)提供了合理的微观力学依据。

表 7 CO₂ 养护 7 d 和 28 d 偏高岭土改性再生水泥浆体的热失重及碳化程度

Table 7 Thermal weight loss and carbonation degree of TARCP-RMC pastes after 7 d and 28 d of carbonation curing

Mix	Curing age/d	$M_{\max}/\%$	$M_{\text{CO}_2}/\%$	$\varphi/\%$
TARCP	7	50.84	15.19	29.87
MK10	7	44.15	22.42	50.79
MK20	7	38.11	18.23	47.83
TARCP	28	50.84	23.85	46.89
MK10	28	44.15	23.35	52.88
MK20	28	38.11	19.71	51.72

2.4 碳化程度

碳化程度(φ)定义为硅酸钙矿物与 CO₂ 发生反应后实际吸收的 CO₂ 质量与其理论上能够吸收的最大 CO₂ 质量的比值, 计算公式如式(1)所示^[37]。

$$\varphi = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\max}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_{CO_2} 为样品的实际 CO₂ 吸收量; $M_{\max}$ 为硅酸钙矿物的理论最大 CO₂ 吸收量, 可由式(2)计算^[38]:

$$M_{\max} = 0.785(M_{\text{CaO}} - 0.7M_{\text{SO}_3}) + 1.09M_{\text{MgO}} + 1.42M_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.935M_{\text{K}_2\text{O}} \quad (2)$$

式中: 所有氧化物代表其在物料中的质量百分比(XRF 结果见表 2)。

基于图 13 的 TGA 数据, 计算得出样品的实际 CO₂ 吸收量 M_{CO_2} 。在碳化养护后的硅酸钙矿物样品中, 400~800 °C 的质量损失主要由碳酸钙的分解引起^[37], 因此该温度范围内的质量损失可用于计算 M_{CO_2} 。根据式(1)和式(2)进一步得出了各组的碳化程度(φ), 其结果如表 7 所示。表 7 显示, TARCP 组在 7 d 和 28 d 的碳化程度分别为 29.87% 和 46.89%, 表明碳化反应在整个养护过程中持续进行。而偏高岭土的掺入显著提升了再生水泥浆体的固碳能力, 尤其是 MK10 组, 其 7 d 和 28 d 的碳化程度分别达到了 50.79% 和 52.88%。值得注意的是, MK10 样品的 7 d 碳化程度已达到其 28 d 碳化程度的 96.0%, 而 TARCP 组的 7 d 碳化程度仅为其 28 d 碳化程度的 63.7%。这种碳化动力学差异可归因于偏高岭土引入的化学与物理协同作用: 其火山灰效应加速了水泥水化, 为碳化提供了更多反应基质^[39]; 同时其颗粒作为成核位点也显著促进了碳酸钙的沉淀进程^[40]。这一极高的早期碳化反应活性, 也从章节 2.3 的物相分析结果(表 6)中得到了直接印证, 其中 MK10 样品在 7 d 时其主要的活性相 β -C₂S 几乎已消

耗殆尽。然而, 这种显著的早期反应导致大量碳化产物快速生成, 并迅速细化了孔隙结构, 如表 8 所示, 使得 CO₂ 向样品内部的扩散通道受阻, 此时反应由化学反应控制转变为扩散控制^[41], 碳化速率因此在此后期放缓。相比之下, MK20 组在 7 d 和 28 d 的碳化程度分别为 47.83% 和 51.72%, 尽管高于 TARCP 组, 但略低于 MK10 组。这表明, 偏高岭土的过量掺入可能通过致密化微观结构(2.5 节中详细讨论), 限制了 CO₂ 的进一步扩散和反应。

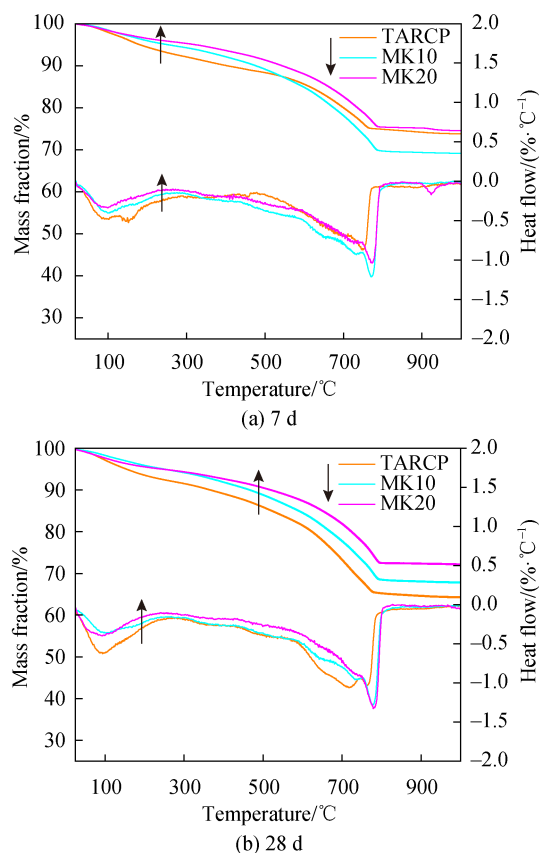


图 13 CO₂ 养护 7 d 和 28 d 偏高岭土改性再生水泥浆体的 TGA 结果

Fig. 13 TGA results of MK-TARCP pastes with a CO₂ curing of 7 d and 28 d

2.5 微观结构

偏高岭土改性再生水泥浆体在碳化养护 7 d 和 28 d 后的微观结构通过低场 NMR 和 SEM 进行了表征。基于先前的 NMR 研究^[42], 不同的 T_2 横向弛豫时间范围已被归属于特定的孔隙类型: 孔径小于 10 nm 的孔隙被定义为胶凝孔, 对应的 T_2 值小于 0.25 ms; 孔径在 10~50 nm 范围内的孔隙被归为介孔, 对应的 T_2 值为 0.250~1.042 ms; 孔径大于 50 nm 的则为毛细孔, 对应的 T_2 值大于 1.042 ms。从图 14 中的 T_2 分布曲线中通过积分面积得出了不同孔径范围内水分的质量分数, 进而反映了各类型孔隙在基体中的占比情况(表 8)。经观察, 7 d 碳化养护后的 MK10 组和 MK20 组的凝胶孔比例分别为 17.81% 和 14.08%, 显著高于 TARCP 组的 8.98%。凝胶孔的增加与碳化过程中生成的无定形硅胶相相关, 这些凝胶孔主要是硅胶层或硅胶-碳酸钙复合材料之间的孔隙, 存在于硅胶内部或外层^[43], 这表明偏高岭土的掺入显著提升了凝胶孔的比例。此外, 7 d 碳化养护后的 MK10 和 MK20 组的毛细孔比例分别为 36.56% 和 29.75%, 均低于 TARCP 组的 49.88%。这与偏高岭土增强碳化反应有关, 基体中形成了更多碳酸钙用于填充孔隙,

从而降低了毛细孔的占比并提高了基体的致密性。随着养护时间的延长(7~28 d), 所有组的胶凝孔比例均大幅提升, 而毛细孔比例则持续降低, 说明碳化反应的持续进行促进了浆体微观结构的进一步细化。

SEM 照片提供了更多关于碳化反应过程中微观形貌变化的细节。图 15 中可以观察到, TARCP 组在 7 d 碳化养护后, 基体表面仍存在较多不规则的大孔, 表现出较低的碳化程度, 基体结构相对松散, 伴随少量方解石和球霏石生成。而在 MK10 组中, 7 d 养护时基体表面已表现出较为致密且均匀的碳酸钙沉积, 方解石相显著生成。这说明适量的偏高岭土掺入能够显著促进碳化反应, 并在基体表面形成更多的方解石相, 增强了基体的致密性。相比之下, MK20 组在 7 d 时表现出较为明显的球霏石分布, 而随着碳化时间的延长, 部分球霏石逐步向方解石相转化, 但 28 d 时方解石的含量仍明显少于 MK10 组。这表明了 MK20 组致密的孔隙结构阻碍了 CO_2 的扩散和进一步碳化反应的进行。表 8 的数据支持了这一结论, MK20 组在 28 d 时的介孔和胶凝孔比例较高, 而毛细孔比例相对较低, 说明其基体的致密性限制了碳化反应的继续进行。

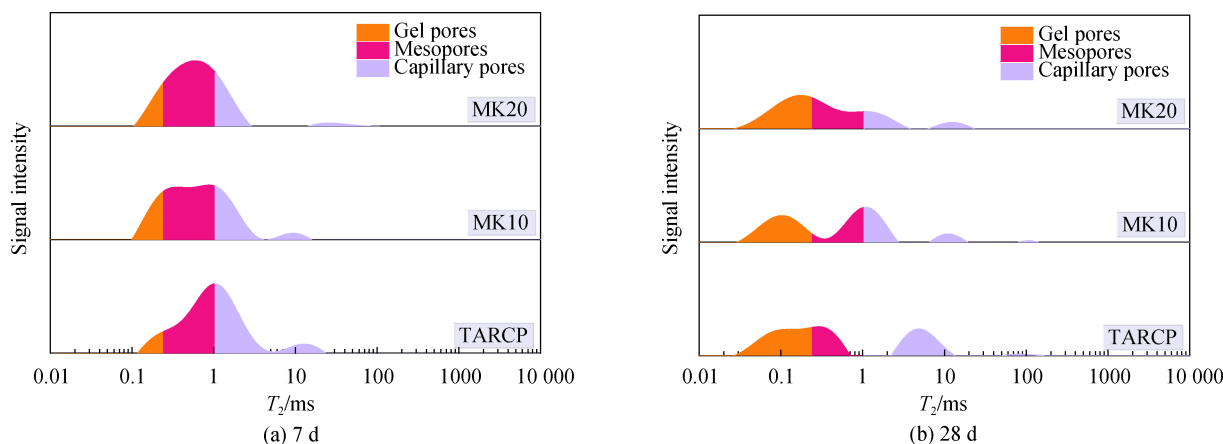


图 14 CO_2 养护 7 d 和 28 d 偏高岭土改性再生水泥浆体的横向弛豫时间分布

Fig. 14 Transverse relaxation time distribution of MK-TARCP pastes after CO_2 curing of 7 d and 28 d

表 8 CO_2 养护 7 d 和 28 d 偏高岭土改性再生水泥浆体的孔径分布

Table 8 Pore size distribution of MK-TARCP pastes with a CO_2 curing of 7 d and 28 d

Mix	Curing age/d	Gel pores/%	Mesopores/%	Capillary pores/%
TARCP	7	8.98	41.14	49.88
MK10	7	17.81	45.63	36.56
MK20	7	14.08	56.17	29.75
TARCP	28	42.38	20.01	37.61
MK10	28	39.87	25.27	34.86
MK20	28	45.86	30.50	23.64

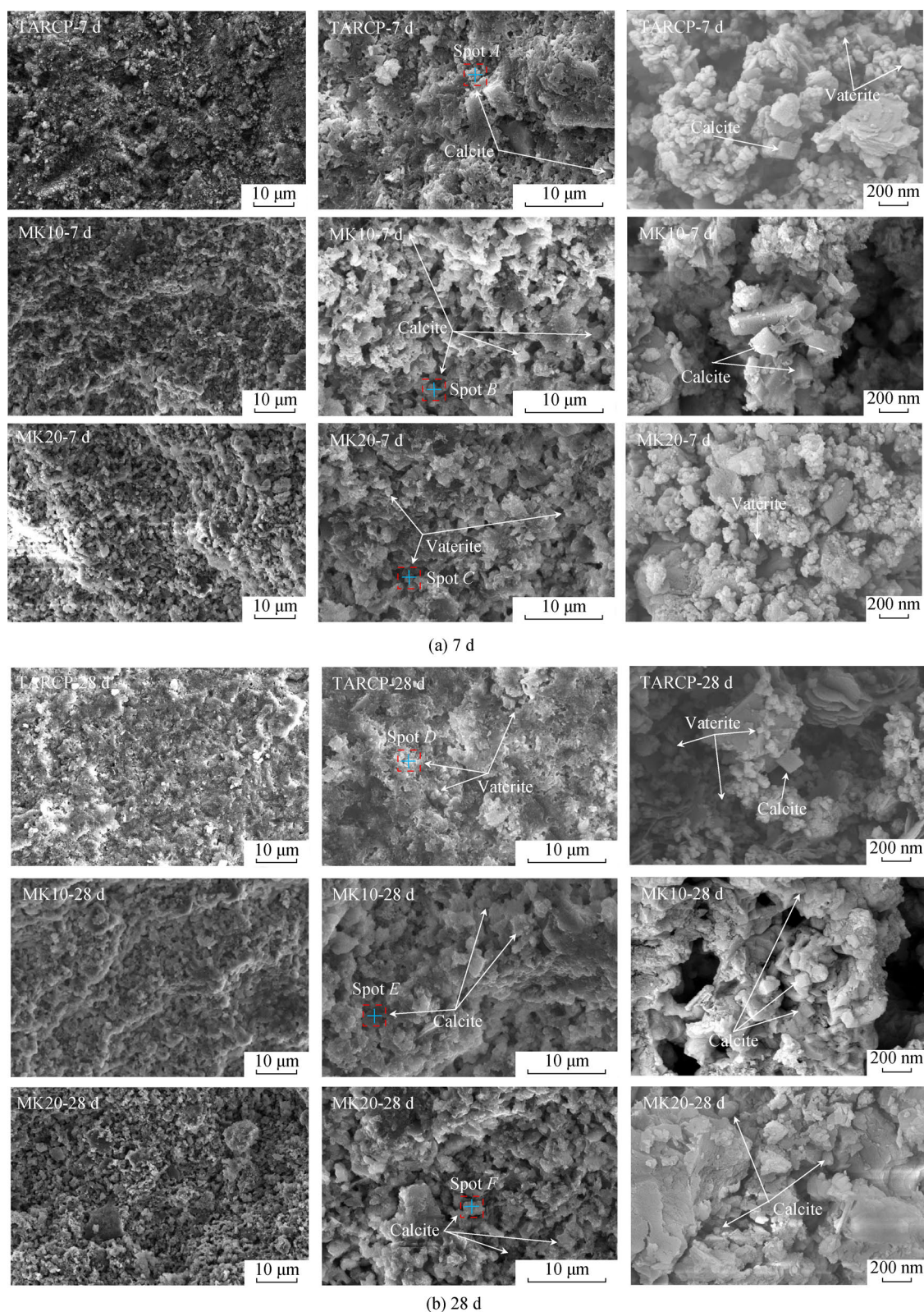


图 15 CO_2 养护 7 d 和 28 d 偏高岭土改性再生水泥浆体的 SEM 照片
Fig. 15 SEM images of MK-TARCP pastes with a CO_2 curing of 7 d and 28 d

2.6 偏高岭土对再生水泥碳化反应活性的影响机理

偏高岭土对再生水泥碳化反应活性的影响主要体现在其促进水化反应、加速碳化产物生成以及显

著改善孔隙结构的多重作用。如图 17 所示, 偏高岭土在碳化过程中的作用机理通过多重途径体现, 能够有效提升碳化反应的整体效率。首先, 偏高岭土

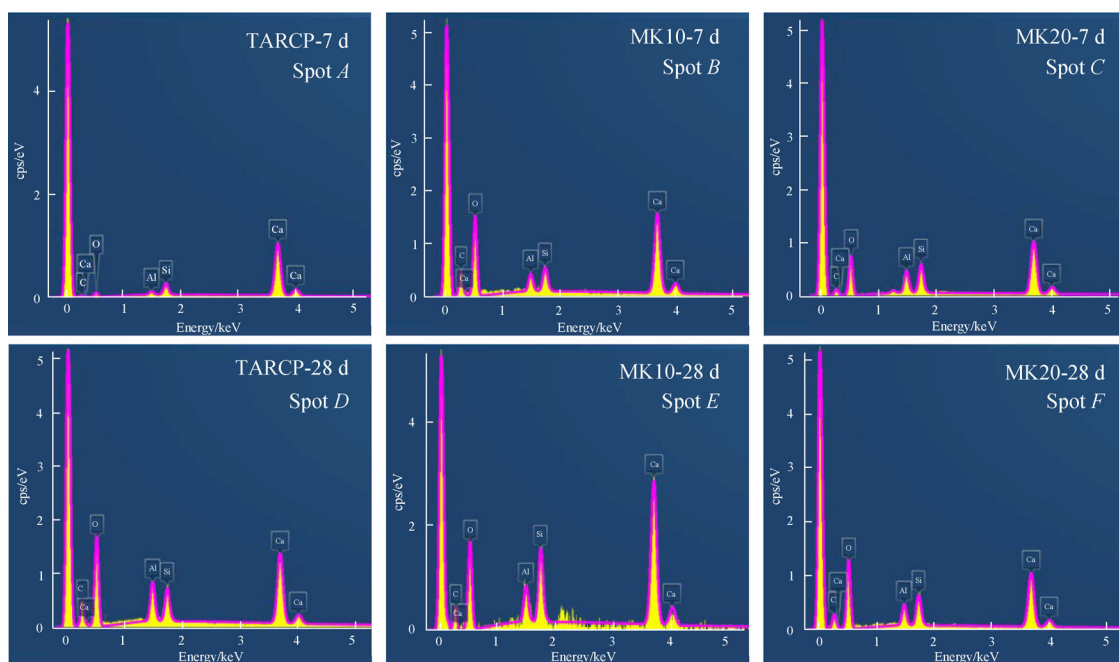


图 16 CO_2 养护 7 d 和 28 d 偏高岭土改性再生水泥浆体的 EDX 能谱
Fig. 16 EDX spectra of MK-TARCP pastes with a CO_2 curing of 7 d and 28 d

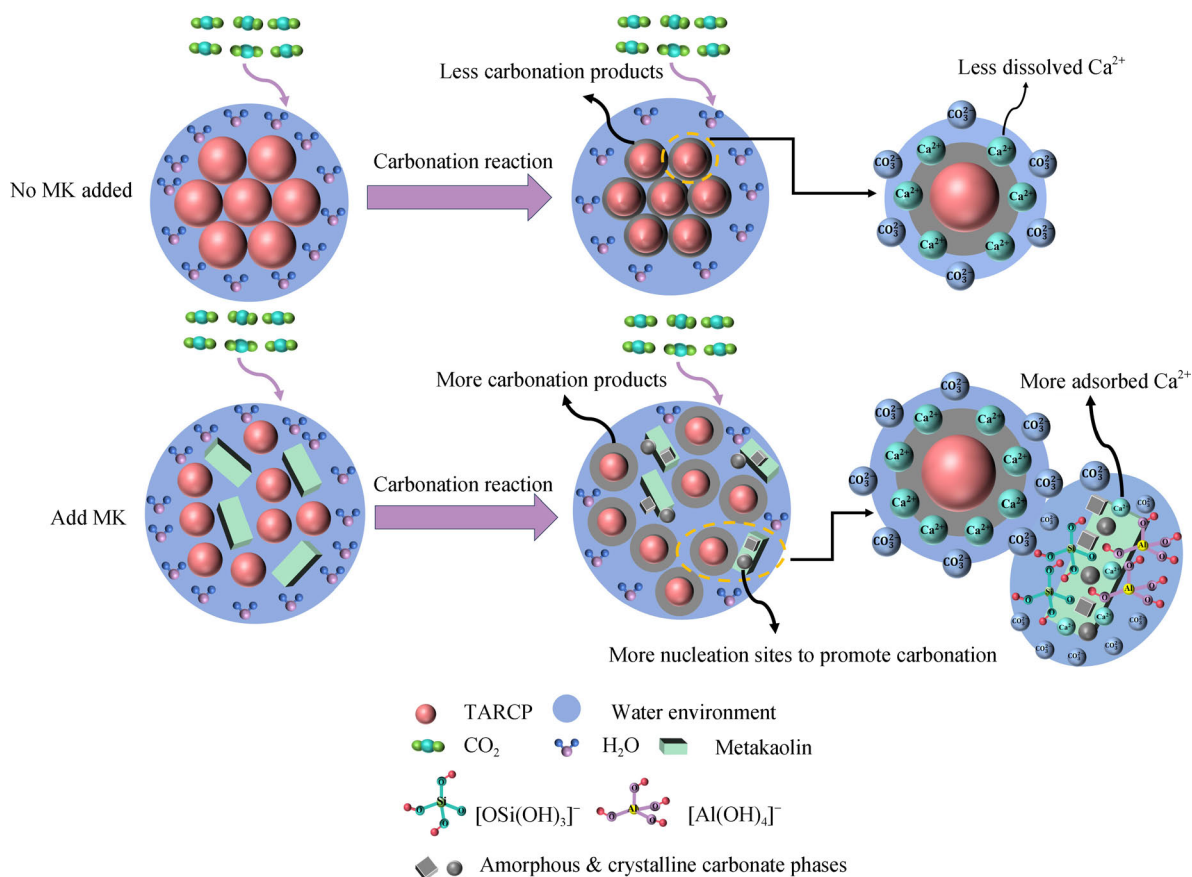


图 17 偏高岭土改性再生水泥浆体碳化反应机理示意图
Fig. 17 Schematic diagram of the reaction mechanism of carbonation of MK-TARCP pastes

的掺入加速了再生水泥初期的水化及碳化反应。再生水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成了碱性环境，使偏高岭

土中的亚稳态硅铝酸盐化学键被打断，分解为水合硅酸根离子 $[\text{OSi}(\text{OH})_3]^-$ 和铝酸根离子 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ [44]，这

些离子与 Ca^{2+} 结合, 生成 C-(A)-S-H 凝胶^[33]。这些水化产物的形成不仅加快了再生水泥的水化反应速度, 还为碳化反应提供了丰富的 Ca^{2+} 来源, 从而为后续的碳化反应奠定了基础。偏高岭土因其长程无序、短程有序的层片状结构提供了更多的活性反应界面和空间^[45], 增加 CO_2 与 Ca^{2+} 的有效接触面积, 从而促进碳化反应的进行。此外, 偏高岭土较大的比表面积为 Ca^{2+} 的均匀分散提供了更多的成核点^[46], 这一作用有利于碳酸钙的形成和均匀沉积, 从而进一步提升了碳化效率。实验结果表明, 偏高岭土不仅促进了碳化产物的生成, 还显著加速了亚稳定晶相球霏石向稳定晶相方解石的转化。这一加速效应源于多重物理与化学机制的协同作用。首先, 偏高岭土的层片状颗粒作为高效的异质成核位点^[47], 极大地降低了方解石的成核能垒^[22]。偏高岭土由于高比表面积和表面负电荷, 可在其界面区域有效富集 Ca^{2+} , 为异质成核提供充足前体^[48]。偏高岭土层状硅铝酸盐结构在原子尺度上可作为方解石的生长模板^[49], 两者间较低的晶格失配度降低了界面自由能, 从而在动力学上优先诱导方解石的成核^[50]。其次, 偏高岭土的火山灰反应持续消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 维持了体系对球霏石的化学不饱和状态, 驱动其溶解^[51]。同时, CaCO_3 表面被认为是 Ca^{2+} 的高效化学吸附位点^[52-53], 但在偏高岭土含量较高的体系中, 其溶解释放的高浓度水合硅酸根及铝酸根离子, 可能会通过竞争吸附或占据并钝化晶体生长位点的方式^[54], 干扰球霏石晶体依赖于 Ca^{2+} 的生长过程, 从而抑制其后续的晶体生长, 这就为热力学上更为稳定的方解石在偏高岭土表面进行异质成核创造了更有利的动力学条件。此外, 偏高岭土通过生成的碳酸钙逐步填充基体孔隙, 显著改善了孔隙结构, 降低了毛细孔的比例, 增加了胶凝孔的数量和体积, 进而提升了材料的致密性和强度。然而, 过量掺入偏高岭土时会导致基体致密性过度, 从而抑制了 CO_2 的进一步扩散, 限制了碳化反应。更为关键的是, 这种“过度致密化”并不能保证力学性能的同步提升, 反而揭示了过量掺入所带来的更深层次的负面效应。一个值得深入探讨的关键现象是, 尽管 MK20 组在各龄期均表现出比 MK10 组更低的毛细孔率(表 8), 其抗压强度却始终显著低于 MK10 组(图 8)。该现象表明, 传统的“孔隙率-强度”关系已不足以解释该结果, 固相产物的本征性质可能起到了更为关键的作用。值得探讨的可能性在于, 过量的偏高岭土掺入改变了体系的 Al/Si 比,

这或许会影响到碳化后生成的非晶态富硅铝凝胶的分子网络结构。如近期一项研究所指出^[55], 在碳化水泥基材料中, 较高的铝含量可能导致最终形成的非晶态富硅铝凝胶网络聚合度降低。据此推测, 对于 MK20 样品而言, 其较高的 Al/Si 比, 有可能导致其生成的非晶态富硅铝凝胶相网络交联程度低于 MK10 样品。从材料科学原理可知, 一个聚合度更低的凝胶网络, 其内聚强度和刚度通常更差。因此, 一个合理的推论是, 非晶态凝胶相在分子尺度上“质地”的潜在差异, 而非孔隙结构的差异, 可能是影响 MK20 样品强度表现的一个重要因素, 其负面效应甚至可能超过了孔隙细化带来的正面贡献。这揭示了偏高岭土对再生水泥碳化改性效果的非线性特征: 适量掺入时, 其对水化、成核的促进作用及对产物品相和孔隙结构的优化占主导, 从而提升了材料的碳化性能; 然而, 过量掺入则可能会触发负面机制, 一方面因孔隙结构过度致密化而抑制碳化进程, 另一方面则可能因高 Al/Si 比改变了固相产物(如生成低聚合度非晶态富硅铝凝胶)的本征力学性能, 从而对材料的宏观强度产生不利影响。

3 结论

1) 与传统水养护相比, CO_2 养护显著提升了再生水泥浆体的抗压强度; 偏高岭土的掺入进一步强化了这一效果, 7 d 碳化时, MK10 组抗压强度较无 MK 的碳化对照组(TARCP)提升了 119.2%。这一提升主要归因于偏高岭土促进水化反应、加速碳化产物生成以及致密微观结构。

2) 偏高岭土的掺入显著促进了方解石的生成, 同时减少了球霏石的含量。28 d 碳化时, MK10 组和 MK20 组方解石含量显著高于 TARCP 组, 表明偏高岭土有效加速了碳化反应, 推动亚稳态碳酸钙向稳定晶相转化。

3) 偏高岭土的掺入提高了再生水泥浆体的碳化程度。MK10 组的 7 d 碳化程度为 50.79%, 远高于 TARCP 组的 29.87%。然而, MK20 组的碳化程度略低于 MK10 组, 这表明偏高岭土的过量掺入可能通过细化孔隙结构限制 CO_2 的进一步扩散, 从而抑制碳化反应。

4) 偏高岭土的掺入促进了碳酸钙在孔隙中均匀沉积, 填充了较大孔隙, 显著优化了再生水泥浆体的孔隙结构, 7 d 碳化时, MK10 组的凝胶孔比例增加至 17.81%, 而毛细孔比例则降至 36.56%, 相

比 TARCP 组的 8.98%和 49.88%表现出更细化的孔径分布。

参考文献:

- [1] ANDREW R M. Global CO₂ emissions from cement production, 1928–2017[J]. *Earth Syst Sci Data*, 2018, 10(4): 2213–2239.
- [2] 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.
- [3] JIANG Y, LING T C, SHI M J. Strength enhancement of artificial aggregate prepared with waste concrete powder and its impact on concrete properties[J]. *J Clean Prod*, 2020, 257: 120515.
- [4] LIAO G, YAO W. Upcycling of waste concrete powder into a functionalized host for nano-TiO₂ photocatalyst: Binding mechanism and enhanced photocatalytic efficiency[J]. *J Clean Prod*, 2022, 366: 132918.
- [5] 姚田帅, 田青, 张苗, 等. 碱激发再生微粉-矿渣制备泡沫保温材料及其性能[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(11): 2966–2977.
YAO Tianshuai, TIAN Qing, ZHANG Miao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(11): 2966–2977.
- [6] 姜义, 马梓涵, 申培亮, 等. 废弃混凝土碳化资源化技术研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(9): 2433–2445.
JIANG Yi, MA Zihan, SHEN Peiliang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(9): 2433–2445.
- [7] TANG Q, MA Z M, WU H X, et al. The utilization of eco-friendly recycled powder from concrete and brick waste in new concrete: A critical review[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 114: 103807.
- [8] MENG T, HONG Y P, YING K J, et al. Comparison of technical properties of cement pastes with different activated recycled powder from construction and demolition waste[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 120: 104065.
- [9] SHEN P L, JIANG Y, ZHANG Y Y, et al. Production of aragonite whiskers by carbonation of fine recycled concrete wastes: An alternative pathway for efficient CO₂ sequestration[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2023, 173: 113079.
- [10] SHUI Z H, XUAN D X, CHEN W, et al. Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures[J]. *Constr Build Mater*, 2009, 23(1): 531–537.
- [11] 马昆林, 孟维琦, 申景涛, 等. 再生微粉性能激活研究及应用进展[J]. *材料导报*, 2024, 38(10): 100–112.
MA Kunlin, MENG Weiqi, SHEN Jingtao, et al. *Mater Rep*, 2024, 38(10): 100–112.
- [12] SERPELL R, ZUNINO F. Recycling of hydrated cement pastes by synthesis of α' -C₂S[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100: 398–412.
- [13] 许扬帆, 钱春香, 裴嘉伟. 颗粒态 γ -C₂S、 β -C₂S、C₃S 矿物固碳速率的差异及微观机理[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(2): 325–338.
XU Yangfan, QIAN Chunxiang, PEI Jiawei. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(2): 325–338.
- [14] MEHDIZADEH H, JIA X X, MO K H, et al. Effect of water-to-cement ratio induced hydration on the accelerated carbonation of cement pastes[J]. *Environ Pollut*, 2021, 280: 116914.
- [15] 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 Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(7): 7058–7070.
- [16] CHEN Z H, CANG Z Z, YANG F M, et al. Carbonation of steelmaking slag presents an opportunity for carbon neutral: A review[J]. *J CO₂ Util*, 2021, 54: 101738.
- [17] XIONG K, SHANG X P, LI H Y, et al. Carbonation of pure minerals in Portland cement: Evolution in products as a function of water-to-solid ratio[J]. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed*, 2024, 39(5): 1214–1222.
- [18] 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.
- [19] 姜晓东, 张宏, 李闯, 等. 偏高岭土对 NaOH 预处理橡胶混凝土力学性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2024, 27(7): 589–595.
JIANG Xiaodong, ZHANG Hong, LI Chuang, et al. *J Build Mater*, 2024, 27(7): 589–595.
- [20] 廖宜顺, 叶建, 汤盛文. 海水拌和与偏高岭土对铁铝酸盐水泥水化的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(11): 2834–2845.
LIAO Yishun, YE Jian, TANG Shengwen. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(11): 2834–2845.
- [21] OUYANG X W, KOLEVA D A, YE G, et al. Understanding the adhesion mechanisms between CSH and fillers[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100: 275–283.
- [22] MOLNÁR Z, PEKKER P, DÓDONY I, et al. Clay minerals affect calcium (magnesium) carbonate precipitation and aging[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2021, 567: 116971.
- [23] KRAVANJA G, KNEZ Ž. Carbonization of Class G well cement containing metakaolin under supercritical and saturated environments[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 376: 131050.
- [24] TAYLOR H F W. Modification of the bogue calculation[J]. *Adv Cem Res*, 1989, 2(6): 73–77.
- [25] CHU D C, KLEIB J, AMAR M, et al. Determination of the degree of hydration of Portland cement using three different approaches: Scanning electron microscopy (SEM-BSE) and Thermogravimetric analysis (TGA)[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2021, 15: e00754.
- [26] DU Z Y, UNLUER C. Modification of magnesium hydroxide for improved performance in CO₂ sequestration[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 177: 107418.
- [27] CARRIÇO A, REAL S, BOGAS J A, et al. Mortars with thermo activated recycled cement: Fresh and mechanical characterisation[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 256: 119502.
- [28] SERPELL R, LOPEZ M. Properties of mortars produced with reactivated cementitious materials[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 64: 16–26.
- [29] BOGAS J A, REAL S, CARRIÇO A, et al. Hydration and phase development of recycled cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 127: 104405.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] CAI R J, TIAN Z S, YE H L, et al. The role of metakaolin in pore structure evolution of Portland cement pastes revealed by an impedance approach[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 119: 103999.

- [34] GIANNOUKOS K, RIGBY S P, ROCHELLE C A, et al. Carbonation rate and microstructural alterations of class G cement under geological storage conditions[J]. *Appl Geochem*, 2021, 131: 105007.
- [35] DUNG N T, LESIMPLE A, HAY R, et al. Formation of carbonate phases and their effect on the performance of reactive MgO cement formulations[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 125: 105894.
- [36] ZAJAC M, SKIBSTED J, SKOCEK J, et al. Phase assemblage and microstructure of cement paste subjected to enforced, wet carbonation[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 130: 105990.
- [37] MU Y D, LIU Z C, WANG F Z, et al. Carbonation characteristics of γ -dicalcium silicate for low-carbon building material[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 177: 322–331.
- [38] STEINOUR H H. Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete-A discussion[J]. *Journal of the American Concrete Institute*, 1959, 30(2): 905–907.
- [39] JING H, LI M Y, ZHANG Y, et al. Hydration kinetics, microstructure and physicochemical performance of metakaolin-blended cementitious composites[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 408: 133756.
- [40] TANG Y, YU K K, HE C, et al. Research progress on the application of low-reactivity minerals in carbonation-cured cement-based materials[J]. *J CO₂ Util*, 2024, 88: 102938.
- [41] ZHANG D, GHOULEH Z, SHAO Y X. Review on carbonation curing of cement-based materials[J]. *J CO₂ Util*, 2017, 21: 119–131.
- [42] SHE A M, YAO W, YUAN W C. Evolution of distribution and content of water in cement paste by low field nuclear magnetic resonance[J]. *J Cent South Univ*, 2013, 20(4): 1109–1114.
- [43] ASHRAF W, OLEK J. Elucidating the accelerated carbonation products of calcium silicates using multi-technique approach[J]. *J CO₂ Util*, 2018, 23: 61–74.
- [44] RIFAAI Y, YAHIA A, MOSTAFA A, et al. Rheology of fly ash-based geopolymer: Effect of NaOH concentration[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 223: 583–594.
- [45] LONG W J, LIU J W, HE C. A facile approach to disperse metakaolin for promoting compressive strength of cement composites[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 404: 133268.
- [46] LAPEYRE J, MA H Y, KUMAR A. Effect of particle size distribution of metakaolin on hydration kinetics of tricalcium silicate[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(10): 5976–5988.
- [47] GLEIZE P J P, CYR M, ESCADEILLAS G. Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes[J]. *Cem Concr Compos*, 2007, 29(2): 80–87.
- [48] ZHU C, JAGDALE G, GANDOLFO A, et al. Surface charge measurements with scanning ion conductance microscopy provide insights into nitrous acid speciation at the Kaolin mineral–air interface[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(18): 12233–12242.
- [49] ROMERO P, GARG N. Evolution of kaolinite morphology upon exfoliation and dissolution: Evidence for nanoscale layer thinning in metakaolin[J]. *Appl Clay Sci*, 2022, 222: 106486.
- [50] LI Q Y, FERNANDEZ-MARTINEZ A, LEE B, et al. Interfacial energies for heterogeneous nucleation of calcium carbonate on mica and quartz[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(10): 5745–5753.
- [51] ZHAO D D, WILLIAMS J M, HOU P K, et al. Stabilizing mechanisms of metastable vaterite in cement systems[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 178: 107441.
- [52] 欧阳小伟, 许世达, 马玉玮, 等. 集料化学特性对C-S-H成核和生长的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(5): 972–979.
- OUYANG Xiaowei, XU Shida, MA Yuwei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(5): 972–979.
- [53] OUYANG X W, WANG L Q, XU S D, et al. Surface characterization of carbonated recycled concrete fines and its effect on the rheology, hydration and strength development of cement paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 114: 103809.
- [54] KELLERMEIER M, GLAAB F, KLEIN R, et al. The effect of silica on polymorphic precipitation of calcium carbonate: An on-line energy-dispersive X-ray diffraction (EDXRD) study[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(15): 7054–7065.
- [55] MAIA NETO F, SNELLINGS R, SKIBSTED J. Aqueous carbonation of aged blended Portland cement pastes: Impact of the Al/Si ratio on the structure of the alumina-silica gel[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 177: 107428.

作者贡献声明:

温小栋: 提出研究思路、设计论文框架、开展实验测试与数据采集、分析数据、撰写论文初稿

季启龙: 参与实验测试、绘制图表、参与数据分析与论文撰写

冯 蕾: 参与数据整理与分析、绘制图表、参与论文撰写

高小建: 提供学术指导、参与研究方案论证、审阅并修订论文

江 源: 提出研究方向与核心思路、完善论文框架、指导数据分析、统筹研究全过程、审定论文终稿

Effect of Metakaolin on Carbonation Reactivity of Recycled Cement

WEN Xiaodong¹, JI Qilong¹, FENG Lei¹, GAO Xiaojian², JIANG Yuan¹

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, Zhejiang, China;

2. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Extended Abstract

Introduction The construction industry is a primary contributor to global CO₂ emissions, making the development of novel low-carbon building materials a critical scientific and engineering challenge. A promising strategy involves the valorization of waste concrete fines, which are generated in vast quantities. The thermal activation of these fines at 600–800 °C transforms the hydrated cement paste into a recycled cement rich in dicalcium silicate (*i.e.*, β -C₂S), a clinker phase with a high intrinsic carbonation reactivity. This makes thermally activated recycled cement an ideal precursor for carbon-sequestering materials where CO₂ is utilized as a curing agent to enhance mechanical properties. However, its practical application is hindered by a key technical bottleneck, *i.e.*, relatively

low reaction kinetics and insufficient mechanical strength development. Therefore, identifying an effective modifier to stimulate its carbonation potential and optimize the final microstructure is of significant urgency. Metakaolin (MK) as a highly reactive pozzolan is a promising candidate due to its known ability to promote hydration and serve as a nucleation site. This study was to systematically investigate the role of MK as a synergistic component to overcome the performance limitations of carbonated recycled cement, providing a scientific basis for the development of high-performance, green building materials.

Methods The raw materials used were a waste concrete powder (WCP) and a commercial metakaolin (MK). A thermally activated recycled cement (TARCP) was produced via first pressing a mixture of WCP and MK (0%, 10%, and 20% by mass, denoted as TARCP, MK10, and MK20, respectively) and then calcining it in a muffle furnace at 800 °C for 1 h. After cooling and grinding, the resulting powders were mixed with water at a water-to-binder ratio of 0.55 to prepare paste specimens. The pastes were cast and cured for 24 h before being demolded and subjected to one of two curing regimes for 7 d and 28 d, *i.e.*, (1) water curing (25 °C, 75% RH) and (2) accelerated carbonation curing (25 °C, 75% RH, 20% CO₂).

The compressive strength of 20 mm cubic specimens was tested at each age. The phase evolution was comprehensively characterized by X-ray diffraction (XRD) with Rietveld quantitative analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetric analysis (TGA). The pore structure distribution was analyzed by low-field nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). The microstructure and morphology of the reaction products were determined by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

Results and discussion The experimental results demonstrate that the incorporation of an optimal amount of MK significantly enhances the performance of the carbonated recycled cement. The addition of 10% MK (MK10) yields the optimum results, with the 7-d compressive strength under carbonation of 37.7 MPa, which is increased by 119.2%, compared to the carbonated control sample (TARCP). This superior performance is attributed to a combination of physical and chemical effects induced by MK.

The phase analysis reveals that MK accelerates the consumption of the primary reactive phase like β -C₂S. After 7-d carbonation, the β -C₂S content in the sample MK10 is reduced to just 1.2%, compared to 29.8% in the TARCP control. This accelerated reaction leads to a much higher degree of carbonation. The 7-d carbonation degree for the sample MK10 is 50.79%, which is improved by 70%, compared to the sample TARCP (*i.e.*, 29.87%). Furthermore, the MK promotes the transformation of metastable vaterite to the thermodynamically stable calcite. At 7 days, the sample MK10 is overwhelmingly composed of calcite (*i.e.*, 72.7%), with only a negligible amount of vaterite (1.6%), whereas the sample TARCP contains a significant amount of vaterite (*i.e.*, 8.5%). The FTIR analysis indicates the formation of a highly polymerized amorphous silica-alumina gel in the carbonated MK-modified systems, which is evidenced by the shift of the main Si—O vibration band to a higher wavenumber (~ 1080 cm⁻¹), indicating a fundamental restructuring of the silicate network.

The microstructural analysis provides the strengthening mechanism. The NMR results show that the addition of 10% MK significantly refines the pore structure. After 7-d carbonation, the proportion of large capillary pores (*i.e.*, >50 nm) in the MK10 sample decreases from 49.88% (in the sample TARCP) to 36.56%, while the proportion of fine gel pores (*i.e.*, <10 nm) nearly increases from 8.98% to 17.81%. This pore refinement, which is driven by the uniform deposition of carbonation products, results in a much denser matrix, which is the primary reason for the observed strength enhancement. However, the effect of MK is non-linear. An excessive dosage of 20% MK (the sample MK20), while further refining the pore structure (the capillary of pores reduces to 29.75% at 7 d), resulting in lower compressive strength than the sample MK10 at all ages. This is accompanied by a slightly lower final degree of carbonation at 28 d (51.72% for the sample MK20 vs. 52.88% for the sample MK10). This indicates that the excessive pore refinement can create a dense, impermeable microstructure that impedes the diffusion of CO₂ gas into the material core, thereby limiting the overall reaction rate and extent in the later stages. Moreover, the anomaly of lower strength despite a denser pore structure in the sample MK20 increases that the intrinsic properties of the solid phases play a critical role. It is hypothesized that the higher Al/Si ratio in the sample MK20 leads to the formation of an amorphous alumina-silica gel with a lower degree of polymerization, possessing the inferior intrinsic mechanical properties, compared to the gel formed at an optimal Al/Si ratio.

Conclusions This study demonstrated that incorporating an optimal amount of metakaolin (10% by mass) could be a highly effective strategy for enhancing the carbonation reactivity and mechanical performance of thermally activated recycled cement. The improvements could be attributed to the synergistic effects of MK, *i.e.*, accelerating the consumption of β -C₂S, promoting the formation of stable calcite, and refining the pore structure via creating a denser, more uniform microstructure. However, an excessive dosage of MK (20%) could be detrimental. It led to a further pore densification, this could inhibit a later-stage CO₂ diffusion, limiting the final carbonation degree. Furthermore, the higher Al/Si ratio could negatively affect the intrinsic strength of the amorphous binder phase. These findings could highlight the non-linear effect of metakaolin and provide a scientific basis for optimizing the design of high-performance, carbon-sequestering building materials derived from recycled cement.

Keywords metakaolin; recycled cement; carbonation; microstructural mechanism