

文章编号:1001-4888(2020)02-319-08

水硬性石灰合成及拉破坏特性试验研究^{*}

杨建林¹, 宋文伟¹, 王来贵², 白世震¹, 宋诗雨¹, 张维正³

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学 力学与工程学院, 辽宁阜新 123000;
3. 辽宁有色勘察研究院, 辽宁沈阳 110013)

摘要: 水硬性石灰在欧洲石质文物修复和加固中获得了很大成功。我国的石质文物主要是砂岩,水硬性石灰的修复效果不好。为满足我国石质文物修复和加固的需求,本文以石灰石和黏土为原料,在 950℃ 煅烧不同时间,制备出水硬性石,对试样的成分、微观形貌、收缩率、抗拉强度和拉破坏过程等进行了研究。结果表明:(1) 试样中含有水硬性成分 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_2\text{S})$; 煅烧 8h 时,成分与欧洲水硬性石灰 NHL5 接近; $1.5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (\text{C-S-H})$ 和 CaCO_3 的含量随龄期的增加逐渐增加。(2) 龄期 1~3d,收缩率较小;龄期 4~6d,收缩率以线性规律增加;7d 以后,收缩率趋于稳定。(3) 局部变形区随拉应力的增加而变大,邻近局部变形区逐渐合并,形成面积更大的应变局部化带;载荷超过峰值后,产生微裂隙;随载荷进一步增加,微裂隙扩展,贯穿整个试件,发展成宏观裂隙,使试件破坏。(4) 抗拉强度随龄期的增加而增加,水硬性石灰中 C-S-H、 CaCO_3 等相互交织,构成空间致密体,使试件力学强度提高。合成的水硬性石灰物理力学性能与欧洲水硬性石灰 NHL5 相近,并且成分均匀、可控,在石质文物修复和加固工程中具有良好应用前景。

关键词: 水硬性石灰; 拉应力; 抗拉强度; 应变场; 收缩率; 煅烧

中图分类号: TU52 **文献标识码:** A **DOI:** 10.7520/1001-4888-18-159

0 引言

水硬性石灰含有 CaO 、 C_2S 和少量 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 等成分,其中: CaO 为气硬性成分, C_2S 为主要的硬性成分^[1]。黏土或 SiO_2 含量较高的石灰石在 900~1250℃ 煅烧可以获得水硬性石灰,温度过高时, C_2S 反应活性降低,导致水硬性石灰的物理力学性能降低^[2]。中国现存大量珍贵的石质文物,如乐山大佛、云冈石窟和龙门石窟等,具有极高的历史和文化研究价值。近二十年,由于环境污染严重,尤其是粉尘、酸雨、盐分等污染,石质文物受到严重的风化损坏,急需修复和加固。水硬性石灰兼具水泥和石灰的双重特性,如透气、透水、强度适中等优异性能,与文物基体具有良好的兼容性,是近年研究的热点^[3]。我国的石窟类石质文物多是砂岩,水硬性石灰的加固效果与基体的组成成分和结构密不可分,因此,研究适用于我国石质文物修复和加固用的水硬性石灰材料,对文物保护具有非常重要的意义。

在水硬性石灰的成分和力学性能方面国内外学者进行了深入的系统研究。Bras 等研究了不同养护环境和掺加粉煤灰对水硬性石灰流变性能的影响^[4]。徐树强等研究了硅藻土和粉煤灰对欧洲水硬性石灰 NHL2 力学性能的影响^[5]。李最雄等在 1000℃ 煅烧传统硅酸盐材料阿嘎土和料礓石,煅烧后的阿

^{*} 收稿日期: 2018-07-04; 修回日期: 2019-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(51404136, 51474121, 51574139)资助,辽宁省自然科学基金指导计划项目(20180550869)

通讯作者: 杨建林(1980—),男,博士,副教授,硕导。主要从事岩石力学与石质文物加固材料方面的研究。Email: jlyanget@163.com

嘎土和料礓石均具有良好的水硬性能;该文还对试样的力学强度、耐冻融性和孔隙率等进行了详细研究^[6]。李悦等在水硬性石灰中掺入矿粉、外加剂和聚乙烯醇纤维等成分,研究了水硬性石灰力学性能的变化规律^[7]。张云升等用气硬性石灰、白水泥、纤维、活性微粉等原料,制备了水硬性石灰,研究了加速碳化对水硬性石灰砂浆力学强度、动弹性模量等性能的影响^[8]。

上述成果主要集中在水硬性石灰的成分设计和力学特性方面,对于水硬性石灰在拉应力下的应变场演化过程目前的研究较少。水硬性石灰在修复灰岩、大理石类文物方面获得了很大成功,如广西南明县花山岩画、欧洲古代大理石雕像等等。但是在修复砂岩类石质文物方面性能较差,这与砂岩的成分组成和复杂的风化种类有关,而我国的石窟寺石质文物中砂岩占有很大比例,如云冈石窟、敦煌莫高窟等等。佛像悬空手臂等类似石质文物结构,上半部分局部区域受到拉应力作用,下半部分局部区域受到压应力作用,岩石的抗拉强度远小于抗压强度^[9],因此上半部分容易产生裂纹发生破坏。用水硬性石灰对石质文物上半部分修复后,该区域仍然受到拉应力作用,容易发生破坏,因此本文着重研究水硬性石灰的拉破坏特性。黏土中含有长石等黏土矿物,在高温下能够与石灰石反应生成 C_2S 等水硬性成分。本文以石灰石和黏土为原料,利用硬化指数确定石灰石和黏土的混合配比,在 950°C 煅烧不同时间,合成了成分均匀、可控的水硬性石灰,克服了泥灰岩原料成分不均匀导致传统水硬性石灰成分不可控的缺陷。对水硬性石灰的成分和物理力学性能进行分析。通过 DSCM 系统,对水硬性石灰在受拉过程中应变场的演变过程进行分析。从微观形貌和微区成分方面阐明了水硬性石灰力学强度随龄期增加而提高的机理。

1 试验过程

1.1 原料的预处理

石灰石和黏土取自河北省灵寿县燕川乡。河北省灵寿县是我国石灰石、黏土矿等矿物的主产区,并且临近云冈石窟、响堂寺石窟等石质文物。基于就近取材降低工程成本的原则,采用该地区出产的石灰石和黏土作为合成水硬性石灰的原料。将块状原料粉碎成 160 目粉末,利用 X 射线荧光光谱仪(XRF EDS3600B X)测试样品的化学成分。

1.2 水硬性石灰的制备

采用湿法混料,先将石灰石和黏土粉末按质量比 7 : 3 混合均匀,然后按水灰比 3 : 10 搅拌均匀,制成尺寸 $200\text{mm}\times 70\text{mm}\times 13\text{mm}$ 的试件。室温晾干后,放入干燥箱中 105°C 烘干 2h。在马弗炉(SX2-4-100J)中,采用 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,在 950°C 分别煅烧 2h、4h、6h 和 8h,制成水硬性石灰,粉碎至 160 目。

1.3 水硬性石灰砂浆试件的制备

与 NHL5(天然水硬性石灰 NHL5,5 代表养护 28d 时抗压强度大于 5MPa)的成分进行对比,选择煅烧时间为 8h 的水硬性石灰制成砂浆试件。将 40 目的石英砂和水硬性石灰按质量比 1 : 1 混合均匀。按水灰比 0.35 将混合物和水搅拌均匀,然后将砂浆倒入模具(尺寸为 $\Phi 70\text{mm}\times 15\text{mm}$)成型,相同条件制备 3 个试件。24h 后脱模进行养护,养护温度为 25°C ,养护湿度为 90%。

1.4 X 射线衍射试验

将试样研磨至 300 目,利用 X 射线衍射仪(岛津 XRD-6100)测量试样组成。仪器的测试参数:Cu 靶,光管电流 30mA,光管电压 40kV,扫描速度为 $10^{\circ}/\text{min}$,步长为 0.04° ,仪器配有石墨单色器。

1.5 拉应力作用下水硬性石灰砂浆试件应变场演化过程观测

采用微机控制电液伺服万能试验机(WAW-600C),测量试件的抗拉强度,试件尺寸为 $\Phi 70\text{mm}\times 15\text{mm}$,采用等位移速率的方式进行加载,加载速率为 $0.2\text{mm}/\text{min}$,采用白光数字散斑测试系统(DSCM)同步测量应变场,利用 DSCM 软件计算拉应力下试件应变场的演化过程^[10]。

1.6 微观形貌观测试验

试件拉破坏后,在断口处取尺寸约为 $5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的小块试样。在干燥箱中 105°C 放置 2h 后,对表面喷金处理。采用扫描电镜(日本电子 JSM7500F)对断口微观形貌进行观测。通过能谱分析

仪(牛津 Oxford X-Max)测量试样微区成分。仪器工作参数为:探针电流 10A,探针电压 5kV,工作模式 GB-H。

2 结果与讨论

2.1 原料化学成分

通过 EDS 测试石灰石和黏土的化学成分,结果表明:石灰石的主要化学成分为 76.14% CaO、7.76% MgO 和 12.51% Na₂O;黏土的主要化学成分为 63.35% SiO₂、13.67% Al₂O₃ 和 5.14% CaO。

2.2 原料配比的确定

按照硬化指数 $c.i.$ 的大小, $c.i.$ 值在 0.3~0.5 之间时,表明石灰具有弱水硬性; $c.i.$ 值在 0.5~0.7 之间时,具有中水硬性; $c.i.$ 值在 0.7~1.1 之间时,具有强水硬性。硬化指数的计算公式如下^[11]:

$$c.i. = \frac{2.8 \times \%SiO_2 + 1.1 \times \%Al_2O_3 + 0.7 \times \%Fe_2O_3}{\%CaO + 1.4 \times \%MgO} \quad (1)$$

式中,%代表质量百分比。石灰石和黏土质量比为 6:4 时, $c.i.$ 为 1.55,属于罗马或天然水泥^[2];质量比为 7:3 时, $c.i.$ 为 1.03,水硬性石灰具有强水硬性,接近 NHL5 的强度。质量比过高时,水硬性成分的含量减少,试样的水硬性降低;质量比过低时,超出水硬性石灰的范围,属于水泥的范围,二者都不适用修复石质文物。因此,本试验选取石灰石和黏土质量比为 7:3,研究水硬性石灰的物理力学性能。

2.3 煅烧时间对水硬性石灰成分的影响

根据热力学理论,通过计算吉布斯自由能变化得到水硬性石灰的合成温度为 950℃,热力学理论不能给出合成所需要的时间,因此需要研究煅烧时间对水硬性石灰成分的影响。图 1 为煅烧 0h、2h、4h、6h 和 8h 时试样的 XRD 图。石灰石主要由方解石和少量白云石 CaMg(CO₃)₂ 组成,黏土由石英和少量钠长石构成,其中钠长石为主要黏土矿物,钠长石含量增加会导致水硬性石灰中水硬性成分 C₂S 和 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ (C₂AS) 的增加。950℃ 煅烧 2h 时,试样中方解石和钠长石的衍射峰消失,出现了 C₂S、C₂AS 和 CaO 的衍射峰。煅烧 8h 时,C₂S 衍射峰的峰强变强,CaO 的峰强降低,而 C₂AS 的峰强变化不明显。

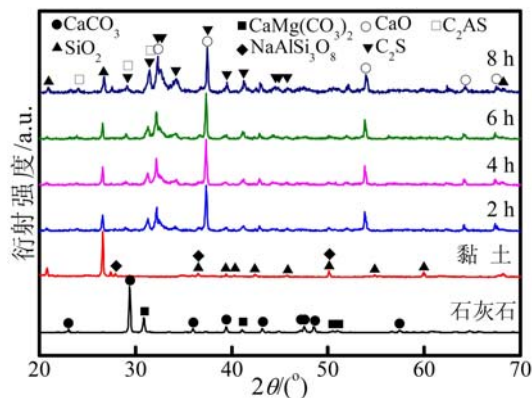


图 1 950℃煅烧不同时间时试样的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the samples calcined at 950℃ for different time

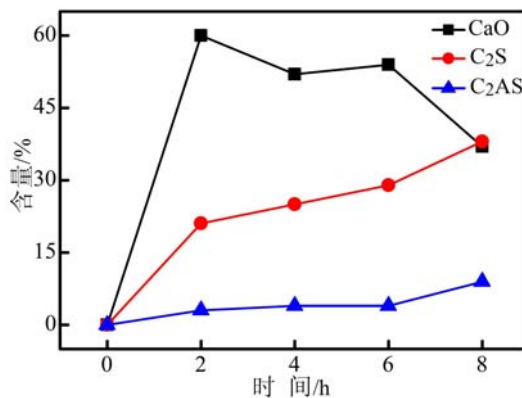


图 2 950℃煅烧不同时间时生成物含量随时间的变化

Fig. 2 Time dependences of component contents of samples calcined at 950℃ for different time

根据绝热法定量的原理,计算煅烧不同时间试样的成分,如图 2。C₂S 的含量随煅烧时间的增加而增加,煅烧 8h 时,C₂S 的含量约为 38%。C₂AS 的生成量较少,随煅烧时间增加缓慢,2h 时 C₂AS 的含量为 9%。煅烧 2h 时,CaO 含量达到最大值 60%,随后 CaO 的含量降低,8h 时 CaO 的含量降为 37%。煅烧 2h 时,试样中 CaCO₃ 大部分转化为 CaO,部分 CaO 与活性 SiO₂ 逐渐反应生成 C₂S。煅烧 8h 时,试样中 CaO 的含量明显减少,而 C₂S 的含量明显增加。试样煅烧 8h 时成分与 NHL5 相近^[12]。本文选择煅烧时间为 8h 的水硬性石灰制备砂浆试件,研究其物理力学性能。

2.4 龄期对水硬性石灰成分的影响

水硬性石灰在固化过程中发生复杂的化学反应,不同龄期组成成分不同,物理力学性能不同,因此需要分析龄期对水硬性石灰成分的影响。图 3 为龄期 0d、7d 和 28d 时水硬性石灰的 XRD 图。水硬性石灰主要含有 CaO 、 C_2S 、 SiO_2 和少量的 C_2AS 。龄期为 7d 时,水硬性石灰中出现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 C-S-H 和 CaCO_3 ,与未养护试样相比, CaO 、 C_2S 和 C_2AS 的衍射峰强度降低。龄期为 28d 时,水硬性石灰中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、 C_2S 和 C_2AS 的峰强进一步降低,而 C-S-H 和 CaCO_3 的峰强增强。

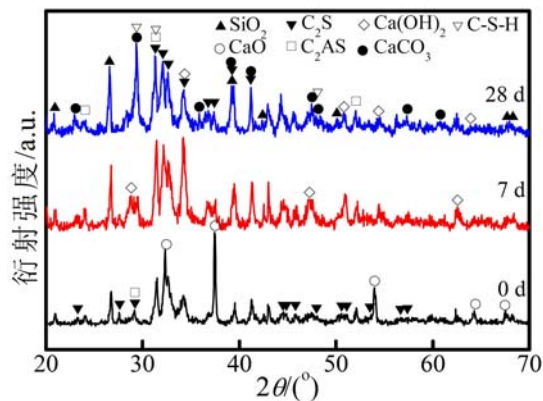


图 3 不同龄期时水硬性石灰的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of the hydraulic limes at different ages

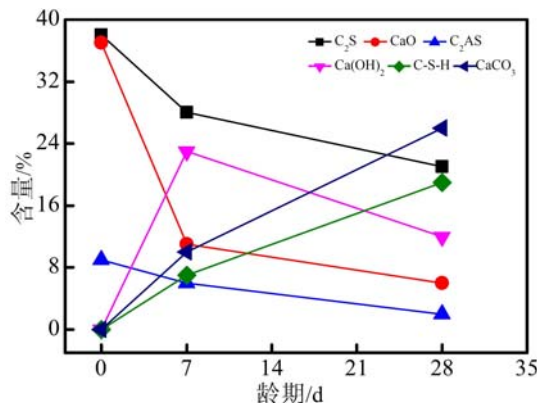


图 4 水硬性石灰的成分随龄期的变化规律

Fig. 4 Ages dependence of component contents of the hydraulic limes

对龄期 0d、7d、28d 时试样的成分进行计算,结果如图 4。养护过程中,水硬性石灰中的 CaO 和 C_2S 分别发生碳化和水化反应, CaO 和 C_2S 的含量不断降低,生成物 C-S-H 和 CaCO_3 的含量不断增多。因 CaO 与 H_2O 首先生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 再与空气中的 CO_2 反应生成 CaCO_3 ,所以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量先增加后减少。 C_2AS 的含量在养护阶段降低,从 XRD 数据中并没有发现 C_2AS 的水化产物,这可能是 C_2AS 含量较少的原因。水硬性石灰发生碳化反应和水化反应的公式如下:

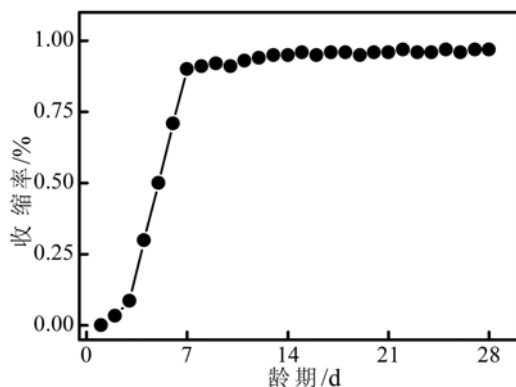
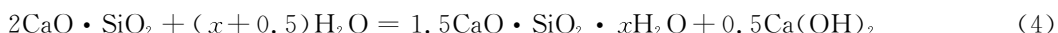


图 5 不同龄期时砂浆试件的收缩率

Fig. 5 Shrinkage of the mortar specimen at different ages

2.5 龄期对水硬性石灰砂浆试件收缩率的影响

水硬性石灰在使用过程中需要具有低收缩率,有利于与石质文物本体间形成紧密结合。图 5 为龄期 1~28d 时试件的收缩率。在龄期 1~3d 阶段,收缩率变化较小。这归因于该阶段试件刚脱模,水分充足,主要是试件外部水分的蒸发导致的。在龄期 4~6d 阶段,试件内部水分蒸发,水化反应和碳化反应对水分大量消耗^[13],收缩率急剧增加。在龄期 7~28d 阶段,试件的收缩趋于稳定,原因在于该阶段水化反应和碳化反应大部分完成。龄期 28d 时,试件的收缩率为 0.97%。

2.6 龄期对砂浆试件抗拉强度的影响

水硬性石灰力学强度与岩石类似,抗拉强度远低于抗压强度,大约为抗压强度的 1/20~1/10。受到拉应力作用时,被修复和加固的区域易发生拉破坏,因此需要研究龄期对水硬性石灰抗拉强度的影响。图 6 为龄期 3d、7d、14d、21d 和 28d 时水硬性石灰砂浆试件的抗拉强度。在龄期 3~7d 阶段,水硬性石灰砂浆试件的抗拉强度增长相对较快。在龄

期 8~14d 阶段,试件的抗拉强度增长速率达到最大值。龄期 14d 时,试件的抗拉强度为 0.51MPa。随龄期的增加, CaCO_3 在试件表面聚集,阻碍 CO_2 与内部 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的接触,延缓了碳化反应的发生^[14],同时, C_2S 的水化反应也趋于稳定。因此,在龄期 15~28d 阶段,试件的抗拉强度增长减慢。龄期为 28d 时,试件的抗拉强度为 0.57MPa。对水硬性石灰砂浆的抗压强度也进行了测定,龄期为 28d 时,水硬性石灰砂浆试件的抗压强度为 7.73MPa,与文献[15]中 NHL5 砂浆的抗压强度接近。龄期超过 28d 后,抗拉强度将进一步增加,但增加幅度缓慢。

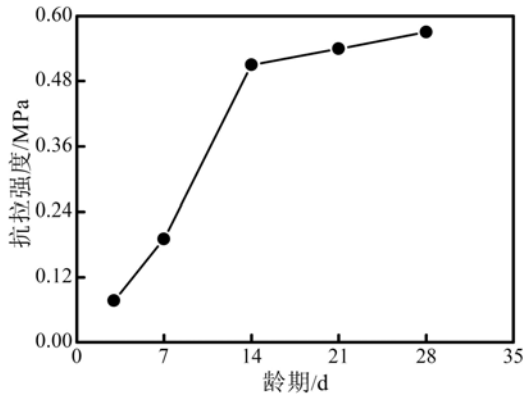


图 6 不同龄期时砂浆试件的抗拉强度

Fig. 6 Tensile strength of the mortar specimens at different ages

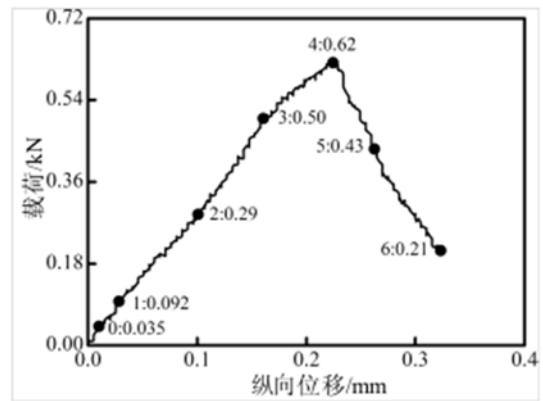


图 7 龄期 7d 时试件的载荷一位移曲线

Fig. 7 Load-displacement curve of the sample at ages of 7d

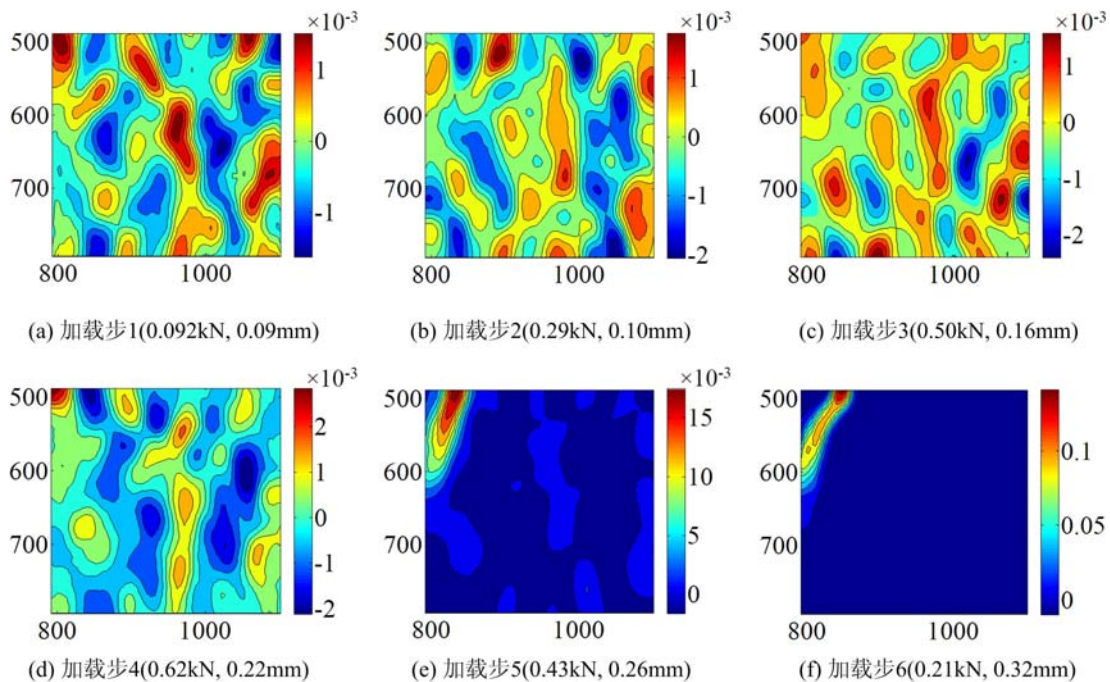


图 8 龄期 7d 时试件的应变场演化规律

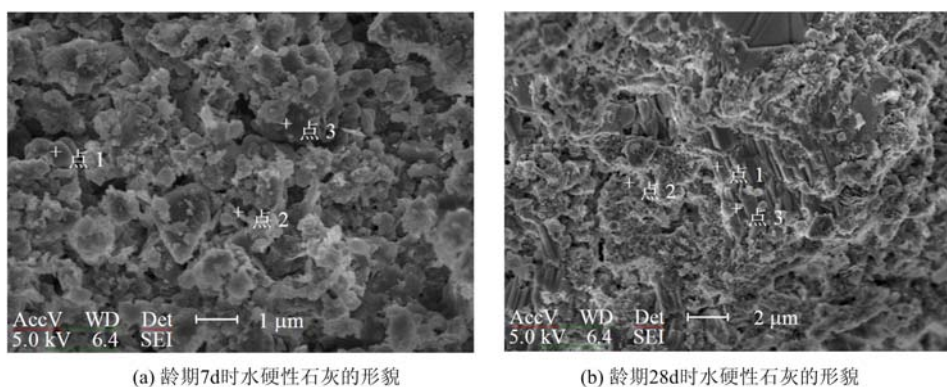
Fig. 8 Deformation field evolution of the the specimen at ages of 7d

2.7 受拉过程中砂浆试件应变场的演变过程

图 7 为试件经过 7d 养护后的载荷一位移曲线。图 8 为龄期 7d 时砂浆试件在拉应力下的应变场演化过程。以加载步 0 时的散斑图作为计算试样在不同加载步时应变场的基准图。在加载步 1 时,试件处于弹性变形初期,整体变形小,局部应变值较大,最大水平应变值为 1.78×10^{-3} ,如图 8(a)。在加载步 2 时,处于弹性变形中期,局部区域变形增大,如图 8(b)。在加载步 3 时,处于弹性和屈服变形过渡阶段,相邻局部应变区域互相合并,形成应变局部化带,最大水平应变值为 1.99×10^{-3} ,如图 8(c)。在

加载步 4 时,试样受力处于峰值载荷,抗拉强度为 0.19MPa ,最大水平应变值为 3.35×10^{-3} ,在中心区域形成贯穿试件的应变局部化带,与图 8(c)相比,应变局部化带的位置不同,表明在峰值载荷之前形成的应变局部化带不稳定,随后可能会消失,如图 8(d)。峰值过后,试件左上侧产生微裂隙,这是因为,一方面试件成型时没有充填均匀,使该处存有较大孔隙;另一方面龄期 7d 时,试件中碳化和水化产物生成量较少,孔隙没能够被完全填充,在该处产生微裂隙,如图 8(e)。在加载步 6 时,试件内微裂隙进一步扩展,形成宏观裂纹,试件发生宏观破坏,最大水平应变值为 1.56×10^{-1} ,如图 8(f)。龄期增加时,试件的脆性特征逐渐明显,为节省篇幅,论文中只给出结论。龄期 28d 时,当载荷超过峰值后应变局部化带迅速演化成宏观裂纹,试件瞬间劈裂,发生宏观破坏。

水硬性石灰在峰值载荷之前变形不均匀,局部变形区合并成应变局部化带,这些区域属于试件中的“软弱”区域,应变局部化带相互竞争、涨落,具有明显的非线性特征;在峰值载荷处形成稳定的应变局部化带,当载荷超过峰值载荷后应变局部化带演化成宏观裂纹。该结论与马少鹏等研究的大理岩的变形特征一致^[17]。



(a) 龄期7d时水硬性石灰的形貌

(b) 龄期28d时水硬性石灰的形貌

图9 龄期 7d 和 28d 时水硬性石灰的微观形貌图

Fig. 9 Micro-morphology patterns of samples at ages of 7d and 28d

2.8 水硬性石灰的微观形貌

图 9 为龄期 7d 和 28d 时水硬性石灰的微观形貌图。龄期 7d 的试样颗粒间结合松散,存在一些针状物质和较多孔隙,如图 9(a)。图中的针状物质是试样中的 C_2S 在养护过程中形成的水化产物 C-S-H ^[18]。龄期 28d 时, CaCO_3 和 C-S-H 的含量增多, C-S-H 、 CaCO_3 等物质相互交织、包裹、构成空间致密体,如图 9(b)。通过对比两图中不同位置点的 EDS 成分,图 9(b)中出现 C 元素,表明龄期 28d 时水硬性石灰中有大量 CaCO_3 形成;图 9(b)显示在 CaCO_3 附近存在细小的 C-S-H 晶体。随着养护时间的增加,经过水化反应和碳化反应,部分 C-S-H 和 CaCO_3 先形成框架结构,硅酸钙胶体和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 胶体填充框架间空隙,因此 C-S-H 和 CaCO_3 以相互交织、包裹的方式结合。当龄期达到 28d 时水硬性石灰内部形成空间网络结合体,颗粒之间结合较紧密,因此抗拉强度显著提高。

3 结论

(1) 随煅烧时间的增加,试样中 C_2S 的含量不断增加, CaO 的含量先增加后减少, C_2AS 的含量基本不变。煅烧 8h 时,成分与欧洲水硬性石灰 NHL5 相近。随龄期的增加,水硬性石灰砂浆试件中 C-S-H 和 CaCO_3 的含量不断增多。

(2) 在龄期 1~3d 阶段,收缩率变化较小;龄期 4~6d 阶段,收缩率迅速增加;在龄期 7~28d 阶段,收缩率趋于稳定。

(3) 在峰值载荷之前,水硬性石灰局部变形不均匀,局部变形区合并成多个应变局部化带,相互竞争、涨落,具有显著的非线性特征。在峰值载荷处,形成稳定的应变局部化带。载荷超过峰值载荷后,应变局部化带演化成宏观裂纹。

(4) 在龄期 3~7d 阶段,抗拉强度增长速度相对较快;在龄期 8~14d 间,增长速率达到最大;龄期

超过 15d 后,抗拉强度增长减慢。随龄期的增加,水硬性石灰中的 C-S-H、 CaCO_3 等物质之间相互交织、包裹,构成空间致密体,力学强度逐渐提高。

参考文献:

- [1] Qin J, Cui C, Cui X Y, et al. Characterization and application of new natural hydraulic lime produced from lime mud[J]. American Society of Civil Engineers, 2016, 28(7):1-7.
- [2] Válek J, Van Halem E, Viani A, et al. Determination of optimal burning temperature ranges for production of natural hydraulic limes[J]. Construction and Building Materials, 2014, 66(1):771-780.
- [3] 徐树强,王乐乐,马清林,等.天然水硬性石灰在不同碳化条件下的水化反应[J].文物保护与考古科学,2017,29(4):1-8 (XU Shuqiang, WANG Lele, MA Qinglin, et al. Hydration of natural hydraulic lime pastes under different conditions of carbonation[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2017, 29(4):1-8 (in Chinese))
- [4] Bras A, Henriques F M A, Cidade M T. Effect of environmental temperature and fly ash addition in hydraulic lime grout behaviour[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(8):1511-1517.
- [5] Xu S Q, Wang J L, Qi J, et al. Study of natural hydraulic lime-based mortars prepared with masonry waste powder as aggregate and diatomite/fly ash as mineral[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 119:118-127.
- [6] 李最雄,赵林毅,李黎,等.砂砾岩石窟岩体裂隙灌浆新材料研究[J].敦煌研究,2011(6):59-64 (LI Zuixiong, ZHAO Linyi, LI Li, et al. On new fracture grouting material for conglomerate grottoes rock[J]. Dunhuang Research, 2011(6):59-64 (in Chinese))
- [7] 李悦,于鹏超,刘金鹏,等.改性水硬性石灰基材料的制备与耐久性[J].北京工业大学学报,2017,43(2):269-277 (LI Yue, YU Pengchao, LIU Jinpeng, et al. Preparation and durability of modified hydraulic lime-based material[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2017, 43(2):269-277 (in Chinese))
- [8] 张云升,王晓辉,肖建强,等.古建水硬性石灰材料的制备与耐久性能[J].建筑材料学报,2018,21(1):143-149 (ZHANG Yunsheng, WANG Xiaohui, XIAO Jianqiang, et al. Preparation and durability of hydraulic lime used as repairing materials for architectural heritage[J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(1):143-149 (in Chinese))
- [9] 杨建林,王来贵,张鹏,等.泥岩试件改性前后拉破坏实验研究[J].煤炭学报,2015,40(12):2812-2819 (YANG Jianlin, WANG Laigui, ZHANG Peng, et al. Experimental research on tensile failure of mudstone samples before and after modification[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(12):2812-2819 (in Chinese))
- [10] 代树红,马胜利,潘一山,等.基于数字散斑相关方法测定 I 型裂纹应力强度因子[J].实验力学,2013,28(2):269-276 (DAI Shuhong, MA Shengli, PAN Yishan, et al. Determination of mode I stress intensity factors by digital speckle correlation method[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2013, 28(2):269-276 (in Chinese))
- [11] Callebaert K, Elsen J, Van Balen K, et al. Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium) natural hydraulic lime or cement? [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(3):397-403.
- [12] 李黎,赵林毅,李最雄.中国古建筑中几种石灰类材料的物理力学特性研究[J].文物保护与考古科学,2014,26(3):74-84 (LI Li, ZHAO Linyi, LI Zuixiong. Study on the physical and mechanical properties of several lime materials in ancient Chinese architecture[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2014, 26(3):74-84 (in Chinese))
- [13] 李悦,刘雄飞.水泥基材料收缩及其导致开裂的研究进展[J].混凝土,2014(3):90-93 (LI Yue, LIU Xiongfei. Research progress of shrinkage and shrinkage-induced cracking of cement-based materials[J]. Concrete, 2014(3):90-93 (in Chinese))
- [14] 杨建林,宋文伟,王来贵,等.姜石合成水硬性石灰及物理力学性能研究[J].岩石力学与工程学报,2018,37(7):1766-1775 (YANG Jianlin, SONG Wenwei, WANG Laigui, et al. Research on the synthesis and physical-mechanical properties of hydraulic lime prepared from loess-doll[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2018, 37(7):1766-1775 (in Chinese))
- [15] 李黎,赵林毅,王金华,等.我国古代建筑中两种传统硅酸盐材料的物理力学特性研究[J].岩石力学与工程学报,2011,30(10):2120-2127 (LI Li, ZHAO Linyi, WANG Jinhua, et al. Research on physical and mechanical

- characteristics of two traditional silicate materials in Chinese ancient buildings[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2011, 30(10):2120—2127 (in Chinese))
- [16] 马少鹏, 王来贵, 赵永红. 岩石圆孔结构破坏过程变形场演化的实验研究[J]. 岩土力学, 2006, 27(7):1082—1086 (MA Shaopeng, WANG Laigui, ZHAO Yonghong. Experimental study on deformation field evolution during failure procedure of a rock borehole structure[J]. Rock and Soil Mechanics, 2006, 27(7):1082—1086 (in Chinese))
- [17] Hasan B, Özlem Ç, Başak İ, et al. Characteristics of lime produced from limestone containing diatoms[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(5):866—874.

Experimental study on synthesis and tensile failure characteristics of hydraulic lime

YANG Jian-lin¹, SONG Wen-wei¹, WANG Lai-gui²,
BAI Shi-zhen¹, SONG Shi-yu¹, ZHANG Wei-zheng³

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China; 2. College of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China; 3. Nonferrous Geological Exploration and Research Institute, Shenyang 110013, Liaoning, China)

Abstract: Hydraulic limes are considered as an appropriate material for restoration and reinforcement of stone historical relics in Europe. However, they have poor performance for the restoration of sandstone historical relics in China. The synthesis mechanism and tensile failure characteristics of hydraulic limes are studied by calcination of limestone and clay for different durations at 950℃ in order to explore appropriate restoration and reinforcement materials for stone historical relics in China. Compositions of hydraulic limes with different burning time and curing ages, microscopic morphology, shrinkage rate and tensile strength are analyzed. The results show that hydraulic limes contain hydraulic components $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S). The components of hydraulic lime are similar to those of the European hydraulic lime NHL5 after calcining for 8 hours. $1.5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C-S-H) and CaCO_3 appear in hydraulic limes as the curing ages increase. At early ages (between 1 and 3 days), the shrinkage rate increases slowly with ages; At middle ages (between 4 and 6 days), the shrinkage rate increases quickly with ages; And the shrinkage rate remains constant after 7 days. At early stages of loading, the area of deformation zones increases with tensile stress. Localized bands appear by merging adjacent deformation zones, and after the peak load, it develops into the macro-crack that destroys the sample. As the curing ages increase, the tensile strength of hydraulic limes increases, and a network structure is formed by overlapping of C-S-H and CaCO_3 in hydraulic limes, which enhances the mechanical strength of the samples. The physical and mechanical properties of synthesized samples are similar to those of European hydraulic lime NHL5. The samples with homogeneous and controllable compositions have great applications in restoration and reinforcement projects of stone historical relics in China.

Keywords: hydraulic lime; tensile stress; tensile strength; strain field; shrinkage rate; calcination