

文章编号: 1001-4888(2022)03-0419-11

不同龄期水硬性石灰力学性能 变化规律及机理研究^{*}

杨建林¹, 白雨鑫¹, 王来贵², 白世震¹

(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)

摘要: 为满足石质文物不同的修复和加固需求, 以我国广泛存在且储量大的长石和石灰石为原材料, 在 950℃ 温度下煅烧不同时间制备水硬性石灰, 对不同龄期试件进行 X 射线衍射、红外光谱、硬度、抗压强度、压破坏过程、微观形貌测试, 对试件成分、力学性能及力学性能变化机理等进行研究。结果表明: (1) 原料在 950℃ 温度下煅烧 6h 产物中 CaO 和 2CaO · SiO₂ 的含量与欧洲水硬性石灰 NHL3.5 中的成分相近。 (2) 随龄期的增加, 水硬性石灰中 C-S-H 和 CaCO₃ 含量逐渐增加, 龄期为 7d~21d 时最为明显。龄期为 21d 时, Ca(OH)₂ 衍射峰几乎消失, 说明以长石和石灰石为原料制备的水硬性石灰碳化反应速率较快。 (3) 龄期为 7d~21d 时, 硬度与龄期呈正比; 龄期为 21d~28d 时, 硬度增加缓慢。 (4) 随着载荷的增加, 出现应变集中区域, 小的局部变形区域和相邻的变形区合并成应变局部化带, 最终应变局部化带发展成宏观裂纹。随龄期的增加, 试样的弹性模量和强度增大。 (5) 随龄期的增加, CaCO₃ 和 C-S-H 的含量及尺寸不断增加并相互交织, 使微观结构变得致密, 进而提高了水硬性石灰的硬度和强度。

关键词: 水硬性石灰; NHL3.5; 抗压强度; 局部变形区; 微观机理

中图分类号: TU52 **文献标识码:** A **DOI:** 10.7520/1001-4888-21-043

0 引言

古建筑文物是历史、文化和艺术的物质载体, 包括传统聚落、古市街、考古遗址及其他历史文化遗迹体积较大的不可移动文物^[1]。在众多保存至今的古建筑中, 岩石类古建筑数量较多, 石质大多是砂岩, 如云冈石窟、敦煌莫高窟^[2]等。但受多种因素影响, 留存下来的石质古建筑都出现不同程度的风化, 在影响古建筑长久保留下去的诸多因素中, 水分是最主要的一个影响因素^[3]。我国大部分石质古建筑分布在气候类型为潮湿型的地区^[4]。这些地区常年降水量大, 过多的水分残留在石质古建筑表面会渗透到古建筑中, 长此以往无法排出的水分会从内部对古建筑造成侵蚀。

天然水硬性石灰是一种通过用黏土含量较高或 SiO₂ 含量较高的硅质石灰石煅烧而成的胶凝材料, 其煅烧温度为 950℃~1250℃^[5], 是一种同时具有水硬性和气硬性的材料, 其水硬性取决于 C₂S, 气硬性取决于 Ca(OH)₂。水泥曾应用于修复和加固石质古建筑文物, 对于自身风化程度严重的石质古建筑, 由于水泥的强度过高, 用它进行加固会不利于古建筑文物长久的保存下去, 因此需要用力学强度较低的材料进行加固和修复。水硬性石灰与水泥相比强度适中, 与文物的兼容性好, 更适用于修复和加固古建

^{*} 收稿日期: 2021-03-02; 修回日期: 2021-05-19

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

通信作者: 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

筑文物。目前已有学者将水硬性石灰应用于古建筑的修复和加固。马清林等^[6]以烧料疆石为原料通过煅烧手段制备出与欧洲天然水硬性石灰特点相似的材料,并对处于潮湿环境下的古建筑进行修复和加固,结果表明制备出的材料可以很好地对古建筑进行修复和加固。孙延忠^[7]采用不同质量分数的天然水硬性石灰进行改性土试验,结果显示水硬性石灰改性土收缩率小、不易开裂、水稳定性好、抗压强度大、力学强度增加快,适用于在潮湿环境下对古建筑进行修复。周霄等^[8]将天然水硬性石灰应用于广西花岗岩的加固保护中,研究养护条件对水硬性石灰拉拔性能的影响,结果显示天然水硬性石灰砂浆具有较高的黏结强度,并有与被加固石材相容性较好的特点。

在水硬性石灰制备方面,王琳琳等^[9]以泥灰岩为原料在 1200℃ 温度下煅烧 5h 制备出与商用 NHL2 成分相似的水硬性石灰。杨建林等^[10]以姜石为原材料在 900℃ 温度下煅烧 8h 制备出与商用 NHL5 成分相似的水硬性石灰。在水硬性石灰制备的研究中,对于 NHL3.5 的制备暂未见报道。本文以我国分布广泛、储存量大的硅酸盐矿物长石^[11]作为制备水硬性石灰的原材料之一,通过硬化指数确定原材料间的混合配比,在 950℃ 温度下煅烧不同时间,制备出成分上均匀可控的水硬性石灰,并在单轴压缩试验中结合数字散斑相关(DSCM)系统,对水硬性石灰试件在压应力作用下应变场演变过程进行分析,依据测试结果从微观形貌的角度阐明天然水硬性石灰力学强度改变的机理。

1 试验过程

1.1 试验原料

对购买自石家庄市雨馨建筑材料有限公司目数为 800 目的长石,使用 X 射线荧光光谱仪(XRF)EDS3600B 进行化学成分测试。石灰石粉末购买自国药集团化学试剂有限公司,纯度为化学纯。

表 1 为长石的化学成分,长石原料中主要化学成分 SiO₂ 的含量为 64.6%,Al₂O₃ 的含量为 8.5%,K₂O 的含量为 10.2%,Na₂O 的含量为 6.7%。在煅烧过程中,长石中的 K₂O 和 Na₂O 能够降低固相反应的温度,使长石中的 SiO₂ 在 950℃ 温度下可通过固相反应与石灰石形成 Ca₂SiO₄。

表 1 长石的化学成分(wt%)

Tab. 1 Chemical composition of feldspar(wt%)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O	Fe ₂ O ₃
含量/(wt%)	64.6	8.5	6.7	10.2	2.3	0.9	0.06	5.6

1.2 水硬性石灰的制备

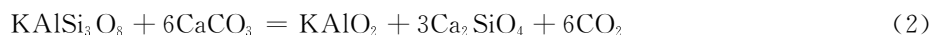
依据硬化指数 c. i. 的数值确定制备水硬性石灰原料的配比。根据硬化指数的大小将水硬性石灰的水硬性分为弱、中、强 3 个等级:c. i. 在 0.3~0.5 之间为弱水硬性,在 0.5~0.7 之间为中水硬性,在 0.7~1.1 之间为强水硬性。c. i. 的计算公式为^[12]

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

式中:%SiO₂、%Al₂O₃、%Fe₂O₃、%CaO、%MgO 代表原料中相应氧化物的质量百分比。

c. i. 大于 1.1 时,获得的水硬性石灰强度过高,导致凝固后水硬性石灰的强度过高,不适用于风化石质文物的修复。长石和石灰石的质量比为 1:3 时,c. i. 为 1.1,获得的水硬性石灰具有强水硬性,因此,本文选择长石和石灰石质量比为 1:3 来研究水硬性石灰的物理力学特性。

固相反应时,长石和石灰石的化学反应式为^[13]



根据化学反应的吉布斯自由能公式确定反应温度:

$$\Delta_r G_m = \sum v_i \Delta_f G_m(\text{产物}) - \sum v_i \Delta_f G_m(\text{反应物}) + RT \ln Q_a \quad (3)$$

式中: $\Delta_f G_m$ 为吉布斯自由能;R 为气体常数(J·mol⁻¹·K⁻¹);T 为温度(K); v_i 为物质 i 在反应式中的计量系数; Q_a 为活度熵。

将反应式(2)的热力学数据代入式(3)中^[14],通过计算可知在 950℃ 温度下煅烧时式(2)的反应可以进行,按照长石和石灰石粉末质量比 1:3 混合均匀,然后按照灰与水的质量比 0.27 用量筒量取所需去离子水,将混合均匀后的浆料制备成 80mm×40mm×10mm 的试样。将试样在室温下自然干燥后放入马弗炉中,在 950℃ 温度下分别煅烧 2h、4h、6h 和 8h,然后关闭马弗炉电源,使试样随炉冷却至室温,得到不同成分的水硬性石灰。

1.3 X 射线衍射试验

将水硬性石灰放入玛瑙研钵,研磨成 300 目的粉末。采用 X 射线衍射仪(XRD)Shimadzu XRD-6100 测试试样的组成成分。X 射线衍射仪的靶材为 Cu,仪器参数为:加速电压 30kV,电流 40mA,石墨单色器,2θ 角度扫描范围 10°~80°,扫描速度 10°/min,步长 0.04°。将不同煅烧时间、不同龄期水硬性石灰的 X 衍射测试结果利用 Highscore 软件进行定量计算。计算公式为

$$\text{RIR}_i = I_i / I_{\text{col}} \quad (4)$$

$$\omega_i = \frac{I_i / \text{RIR}_i}{\sum_{i=1}^N (I_i / \text{RIR}_i)} \quad (5)$$

式中:ω_i 为试样中成分 i 的质量含量;RIR_i 为试样中成分 i 的参比强度。在试样与 α-Al₂O₃ 按照质量比 1:1 混合的条件下,式(4)中 I_i 和 I_{col} 分别为物相 i 和 α-Al₂O₃ 的最强衍射峰积分强度。假如体系内有 N 个相,则第 i 相的含量就能够由各个物相的 RIR 值给出。为保证结果的准确性,同一物相计算时所用的 RIR 值应与进行 XRD 分析时所用卡片的 RIR 值相同。

1.4 红外光谱试验

将 300 目的水硬性石灰与溴化钾(KBr)粉末按照质量比 1:100 混合均匀,用专用模具压成透明薄片,进行红外光谱测试,测试试样的化学键。测试仪器为日本岛津 IRprestige-21 傅里叶变换红外光谱仪,仪器分辨率为 4.0cm⁻¹,波数范围为 400cm⁻¹~4000cm⁻¹。

1.5 水硬性石灰砂浆试件的制备

根据图 1 XRD 的测试结果及表 2 的结果,选用 950℃ 煅烧 6h 的水硬性石灰制备试件,进行硬度和抗压强度测试,分析水硬性石灰力学强度随龄期的变化规律。制备砂浆时,水硬性石灰与石英砂的质量比为 1:1,石英砂的粒度小于 420μm,按灰与水的质量比 0.42 用量筒量取所需去离子水,将水、水硬性石灰、石英砂依次倒入搅拌机。为了使砂浆混合均匀,搅拌机每搅拌 5min 停 2min,重复 3 次,将砂浆倒入尺寸为 70mm×70mm×70mm 的模具中,振动成型。经过 24h 后脱模,将试件在室温下养护不同时间,在微机控制电液伺服万能试验机 WAW-600C 上进行抗压强度测试。相同条件下每组测试 3 个试件,测试结果取平均值作为试件的抗压强度值。使用邵氏硬度计通过静压法测试试件在不同龄期的硬度,测量时将试样放在平整的桌面上,将钢针压入试样表面,保持 2s 以上,数值稳定后读取试样的硬度数值。每个试件测量 5 个点,取平均值作为该试件的硬度值。

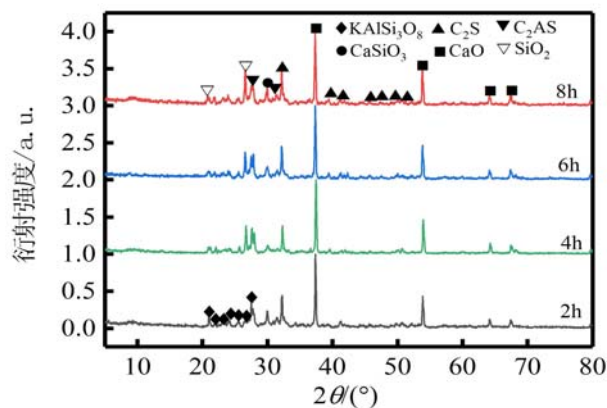


图1 不同煅烧时间试样的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples calcined at different time

表 2 950℃ 煅烧不同时间时钾长石和石灰石的成分(%)

Tab. 2 Composition of potassium feldspar and limestone calcined at 950℃ for different times (%)

时间	CaCO ₃	SiO ₂	NaAlSi ₃ O ₈	KAlSi ₃ O ₈	C ₂ S	CaO	CaSiO ₃	C ₂ AS
2h	0	10	0	15	28	26	9	10
4h	0	12	0	14	26	27	9	12
6h	0	14	0	12	30	29	7	8
8h	0	18	0	11	25	28	10	8

1.6 试件单轴压缩下变形场演化的规律

对试件进行竖直方向单轴压缩试验,压力机采用等位移速率加载方式,加载速率为 0.2mm/min,以受压为正。试验过程中,试件上表面受到加载力的同时,利用 DSCM 测试系统对试件的变形场演化过程进行观测。试验前,采用人工方式在试件表面制作散斑点,使得散斑点的大小形状不一。将试件放到万能试验机上,调整 CCD 摄像机镜头与试件表面平行,调节图像清晰度。摄像机拍摄起始时间与试验机保持一致,拍摄速率为每秒 0.77 帧。试验结束后,利用数字散斑相关方法计算软件计算试件表面的应变场。

1.7 微观形貌观测试验

单轴压缩试验结束后,在试样断口处切割出小块试样,对断口进行微观形貌观测。试样自然干燥后,放入烘箱中在 105℃ 温度下烘干 12h,表面进行喷金处理。采用冷场发射扫描电子显微镜(SEM)JSM7500F 观察不同龄期试件断口的微观形貌,仪器参数:测试电压为 1kV,测试电流为 10mA,扫描模式为 GB-H 模式。

2 结果与分析

2.1 长石和石灰石不同煅烧时间成分分析

图 1 为长石和石灰石 950℃ 分别煅烧 2h、4h、6h 和 8h 时的 XRD 衍射图。煅烧前,原材料中长石主要含有钾长石 KAlSi₃O₈ 和钠长石 NaAlSi₃O₈ 矿物。950℃ 煅烧 2h 后,NaAlSi₃O₈ 的衍射峰消失,KAlSi₃O₈ 的衍射峰明显降低,CaCO₃ 的衍射峰消失,出现 CaO、C₂S(2CaO·SiO₂)和 C₂AS(2CaO·Al₂O₃·SiO₂)衍射峰。表明在 950℃ 煅烧 2h 后,钠长石完全分解,钾长石开始分解,CaCO₃ 分解后生成的 CaO 与 SiO₂ 反应生成 C₂S 和 CaSiO₃。煅烧 6h 时,钾长石衍射峰明显降低,SiO₂ 的峰强增强,表明钾长石大量分解生成的 SiO₂ 和 CaO 反应生成更多的 C₂S 和 C₂AS。煅烧 8h 时,衍射峰变化不明显。

对图 1 中不同煅烧时间试样的物相进行测定,结果见表 2。煅烧 2h 时,NaAlSi₃O₈ 分解完,KAlSi₃O₈ 开始分解。煅烧 6h 时,煅烧产物中 C₂S 和 CaO 的含量同时达到最大值,分别为 30% 和 26%,C₂S 和 CaO 的成分含量与欧洲水硬性石灰 NHL3.5 的成分含量相接近^[15]。煅烧过程中,NaAlSi₃O₈ 和 KAlSi₃O₈ 分解成具有反应活性的 SiO₂ 和 Al₂O₃,SiO₂ 和 Al₂O₃ 分别与 CaO 反应生成 C₂S 和 C₂AS。煅烧 8h 时,KAlSi₃O₈ 的含量为 11%,与煅烧 6h 相比变化不明显,说明在此煅烧温度下,钾长石的分解趋于稳定。因此,本文选择 950℃ 煅烧 6h 制备的水硬性石灰作为研究对象,研究龄期对水硬性石灰成分及力学性能的影响。

2.2 龄期对水硬性石灰成分的影响

C-S-H 凝胶和 CaCO₃ 是水硬性石灰发生反应后的主要产物,C-S-H 和 CaCO₃ 的含量及形貌对结石体的孔隙率、微观结构和力学性能起着重要作用。采用红外光谱仪,对龄期为 3d、7d、14d、21d 和 28d 的水硬性石灰进行红外光谱测试,测试结果如图 2 所示,根据测试结果可分析不同龄期水硬性石灰结石体成分的变化规律。

从图 2 中可以观察到,龄期为 3d 时,970cm⁻¹ 处出现了 C-S-H 的红外吸收峰,877cm⁻¹ 和 712cm⁻¹ 处出现的特征峰为 CaCO₃ 的红外吸收峰^[16]。红外光谱测试结果表明在龄期为 3d 时,碳化反应和水化

反应就已经开始发生。随龄期的增加,C-S-H 的吸收峰逐渐降低,CaCO₃ 的红外吸收峰逐渐变得尖锐。龄期为 7d 时,CaCO₃ 和 C-S-H 吸收峰的比值为 1.89;龄期为 14d 时,CaCO₃ 和 C-S-H 吸收峰的比值为 2.11;龄期为 21d 时,CaCO₃ 和 C-S-H 吸收峰的比值为 3.84。龄期为 7d~21d 时,随龄期的增加,CaCO₃ 的相对含量增加,说明在此阶段碳化反应大量进行。龄期为 28d 时,CaCO₃ 和 C-S-H 的比值为 3.34,说明龄期为 21d~28d 时,碳化反应开始变缓。

图 3 为水硬性石灰在不同龄期的 XRD 图。试样龄期为 3d 和 7d 时,C-S-H 的衍射峰并不明显,由图 3 可以观察到明显的 Ca(OH)₂ 和 CaCO₃ 衍射峰。龄期为 14d 时,Ca(OH)₂ 衍射峰明显减弱,CaCO₃ 衍射峰明显增强,可以观察到微弱的 C-S-H 的衍射峰($2\theta=27.9^\circ$)。龄期为 14d~21d 时,Ca(OH)₂ 衍射峰消失,CaCO₃ 衍射峰增强,在此阶段,碳化反应和水化反应大量进行。龄期为 28d 时,Ca(OH)₂ 衍射峰消失,C-S-H 衍射峰明显增强,说明龄期为 28d 时,碳化反应大部分完成,水化开始大量进行,XRD 测试结果与红外光谱分析结果一致。

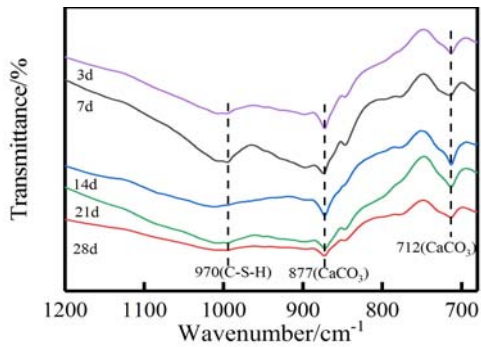


图 2 不同龄期水硬性石灰的傅里叶变换红外光谱图
Fig. 2 Fourier transform infrared spectroscopy patterns of hydraulic limes with different curing time

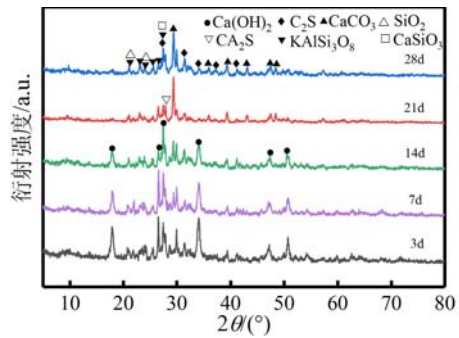


图 3 不同龄期水硬性石灰的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of hydraulic limes with different curing time

表 3 为不同龄期水硬性石灰的成分含量。龄期为 3d 时,CaO 消失,出现 CaCO₃ 的物相,表明通过碳化反应生成 CaCO₃; C₂S 含量减少,出现 C-S-H 的物相,表明 C₂S 与 H₂O 发生水化反应生成 C-S-H。随龄期的增加,试样中 C₂S 和 Ca(OH)₂ 的含量逐渐降低,CaCO₃ 和 C-S-H 的含量不断增加。各龄期均未出现 C₂AS 水化产物的衍射峰,这是由于 C₂AS 离子配位性高,反应活性低,不易发生水化反应^[17]。

表 3 不同龄期水硬性石灰的成分含量(wt%)

Tab. 3 The content of hydraulic limes with different curing time (wt%)

龄期	CaCO ₃	CaO	Ca(OH) ₂	C ₂ S	C ₂ AS	C-S-H
0d	0	24	0	30	7	0
3d	3	0	17	27	6	4
7d	5	0	15	25	6	6
14d	10	0	12	20	7	10
21d	18	0	5	14	7	14
28d	25	0	2	11	7	16

2.3 龄期对水硬性石灰硬度的影响

硬度可以反映试样的致密程度和局部抗变形能力。采用直径为 50mm、高度为 15mm 的试件,对不同龄期的水硬性石灰进行邵氏硬度测试。水硬性石灰硬度随龄期的变化如图 4 所示。由图可见,龄期为 3d~7d 时,试样硬度随龄期的增加而线性增加,增长速率较为缓慢。龄期为 7d 时,硬度值为 14.5HD (硬度值为龄期 28d 试样硬度值的 28.7%),说明在龄期为 3d~7d 阶段水化反应和碳化反应还未大量

进行, CaCO_3 和 C-S-H 含量较少, 试样内部的孔隙较大, 硬度值较小。龄期为 14d~21d 时, 硬度增长速率变快, 龄期为 21d 时, 硬度值为 45.5HD(硬度值为龄期 28d 试样硬度值的 90.1%), 说明在龄期为 7d~21d 阶段水化反应和碳化反应持续发生, CaCO_3 和 C-S-H 逐渐填充试样孔隙, 内部结构变得致密使硬度逐渐提高^[18]。龄期为 21d~28d 时, 硬度增长速率变缓, 龄期为 28d 时试样的硬度为 50.5HD, 该段时间内碳化反应充分进行, 水化反应稳步进行。

2.4 龄期对砂浆试件抗压强度的影响

图 5 为水硬性石灰砂浆抗压强度随龄期的变化趋势。龄期为 7d~14d 的阶段, 试件中碳化反应和水化反应开始进行, 生成的 CaCO_3 和 C-S-H 较少, 试样的内部结构较为松散, 试样的抗压强度增加相对缓慢。龄期为 14d~21d 阶段, 抗压强度增长速度达到最大, 在这个阶段, 水化反应和碳化反应大量进行, CaCO_3 和 C-S-H 的生成量增加, 试样的微观结构变的致密, 抗压强度快速增加。养护到 28d 时, 碳化反应基本完成, 水化反应稳步进行, 试样的抗压强度为 3.64MPa, 抗压强度达到 NHL3.5 的标准^[15]。

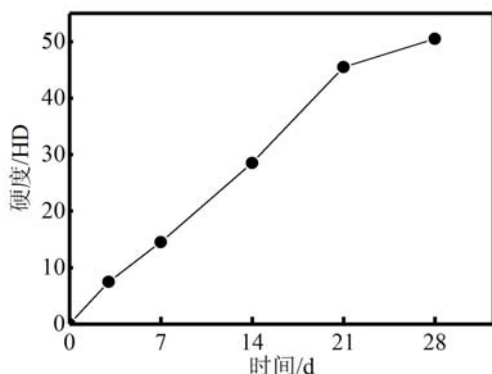


图 4 水硬性石灰不同龄期的硬度

Fig. 4 The hardness of hydraulic limes at different curing time

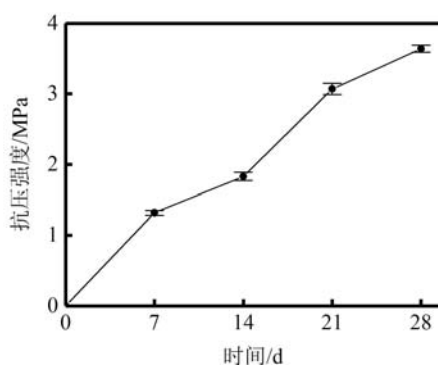


图 5 水硬性石灰抗压强度随龄期的变化

Fig. 5 Curing time dependence of compressive strength of hydraulic limes

2.5 压应力作用下不同龄期水硬性石灰砂浆变形场的演化规律

水硬性石灰作为修复材料, 在修复和加固古建筑时经常受到压应力的作用, 在受压部位容易发生破坏。图 6 为龄期 14d 水硬性石灰砂浆试件加载过程中的应力-应变图, 图中以峰值载荷为基准, 选取 6 个典型点, 加载步 1 为峰值载荷的 37%, 加载步 2 为峰值载荷的 75%, 加载步 3 为峰值载荷的 93%, 加载步 4 为峰值载荷的 100%, 加载步 5 为峰值载荷的 90%, 加载步 6 为峰值载荷的 57%。

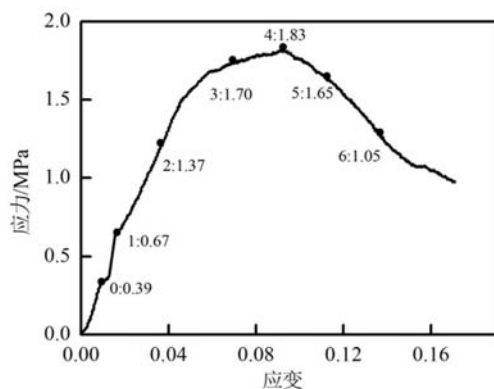


图 6 龄期 14d 水硬性石灰的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of hydraulic lime after curing 14d

图 7 为在 1~6 加载步时水硬性石灰砂浆试件表面的水平应变场云图。压力加载到加载步 1 时, 试件处于早期弹性变形阶段, 试件在竖直方向上受到较小的压应力, 试件表面应变较小, 最大水平应变值为 0.036。压力加载到加载步 2 时, 试样表面发生变形的区域增多, 最大水平应变值为 0.035。压力加载到加载步 3 时, 试样进入非弹性阶段, 载荷为峰值载荷的 93%, 小的局部变形区域开始相互合并, 最大水平应变值为 0.031。压力加载到加载步 4 时, 载荷达到峰值载荷, 试样右下角的应变局部化带演化成微裂隙, 最大水平应变值为 0.077。压力加载到加载步 5 时, 试样处于峰值后期, 随变形量的增加抗压强度降低, 最大水平应变值为 0.15, 微裂隙发展成宏观裂纹, 试样的内部结构被破坏。压力加载到加载步 6 时, 宏观裂纹继续扩展贯

穿整个试样,裂纹扩展完成,试样被破坏,最大水平应变值为0.57。

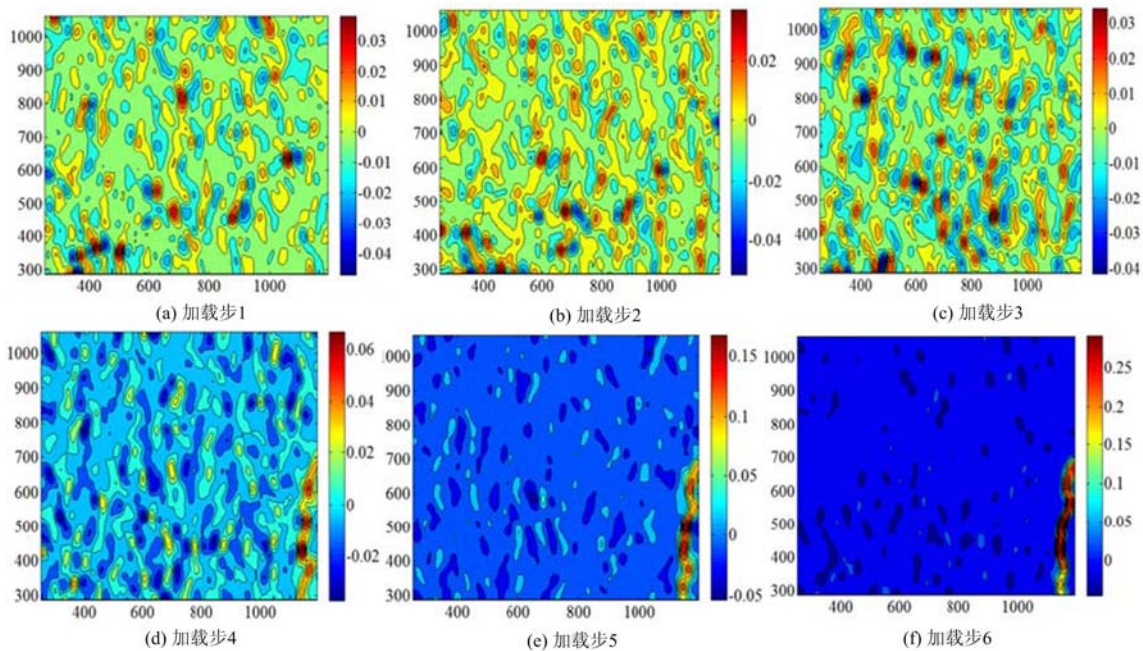


图7 龄期14d试样在单轴压缩过程中水平应变场的演化

Fig. 7 Evolution process of horizontal strain field of hydraulic lime after curing 14d under uniaxial compression

图8为龄期21d水硬性石灰试件加载过程中的应力-应变曲线,对应图9的典型加载步,图8中以峰值载荷为基准选取6个典型点,加载步1为峰值载荷的16%,加载步2为峰值载荷的35%,加载步3为峰值载荷的67%,加载步4为峰值载荷的100%,加载步5为峰值载荷的81%,加载步6为峰值载荷的67%。压力加载到加载步0~3时,试件处于弹性阶段;到加载步3和4时,试件处于非弹性阶段;压力加载到加载步4时,试样达到峰值载荷;到加载步5和6时,试件处于峰后破坏阶段。压力加载到加载步1时,试件处于弹性变形初期,由于试样颗粒组成的非均匀性,表面应变场明显不均匀,水平应变值较小,小范围的应力集中区域分布不均匀,最大水平应变值为0.0063。压力加载到加载步2时,试件的局部区域发生非均匀变形^[19],在试样右侧上部出现小的应力集中区域,最大水平应变值为0.0072。压力加载到加载步3时,载荷进一步增加,处于非弹性阶段前期的试样表面小的局部变形区域相互合并,在试样的顶端出现应变局部化带,最大水平应变值为0.019。该应变值与图7中加载步3的应变相比,水平最大应变值减小,载荷值变大,表明随着龄期的增加,试件的弹性模量变大。压力加载到加载步4时,试样处于峰值载荷,试样上端应变局部化带发展成微裂纹,最大水平应变值为0.083。压力加载到加载步5时,试样处于峰后阶段,试样上端的裂纹应力释放后其扩展已完成,试样右侧应力集中区域已发展成宏观裂纹,随变形量的增加应力降低,最大水平应变值为0.27。压力加载到加载步6时,试样右侧裂纹已扩展成宏观贯通状,试样被破坏,最大水平应变值为0.439。压应力作用下水硬性石灰应变场演化过程表明,试件的整体变形分为弹性、非弹性和破坏3个阶段。龄期为14d和21d的试样在初始阶段,应变较小并且分布不均匀。随载荷的增加,试样表面形成条带状的稳定应变局部化带。载荷进一步增加,条带状的应变局部化带发展成微裂隙,最后演变成贯通状的宏观裂纹,与长石砂岩的变形破坏特征相符^[20]。

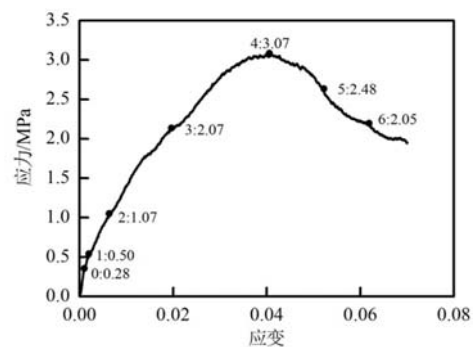


图8 龄期21d水硬性石灰的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of hydraulic lime after curing 21d

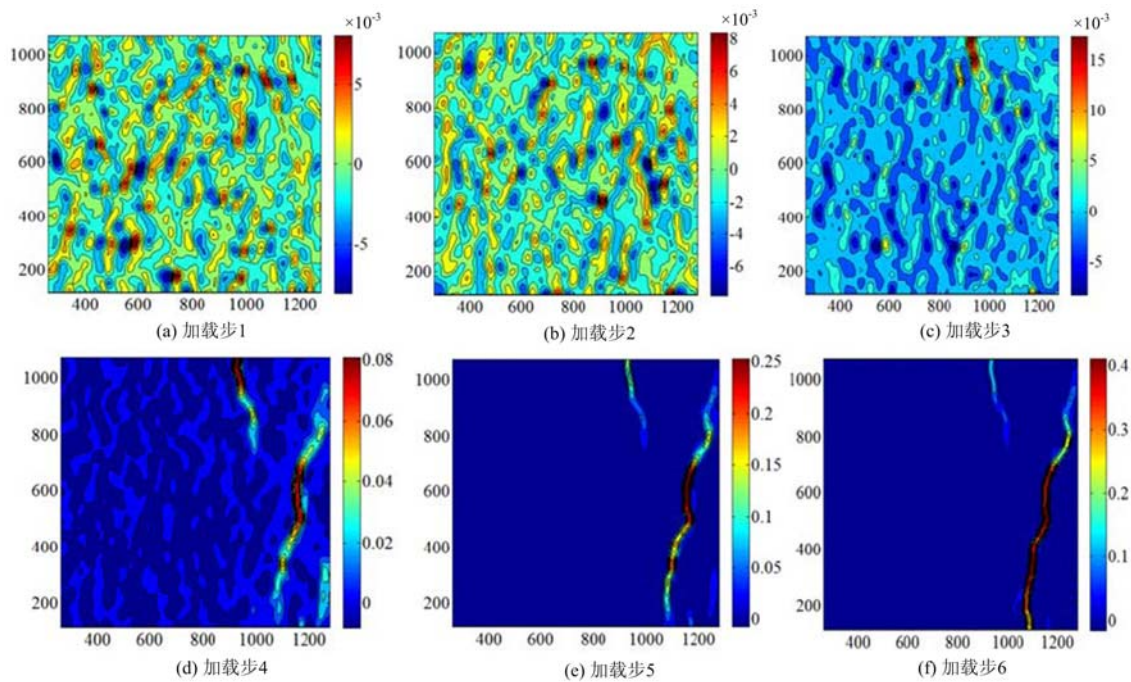


图 9 龄期 21d 时试样在单轴压缩过程中水平应变场的演化

Fig. 9 Evolution process of horizontal strain field of hydraulic lime after curing 21d under uniaxial compression

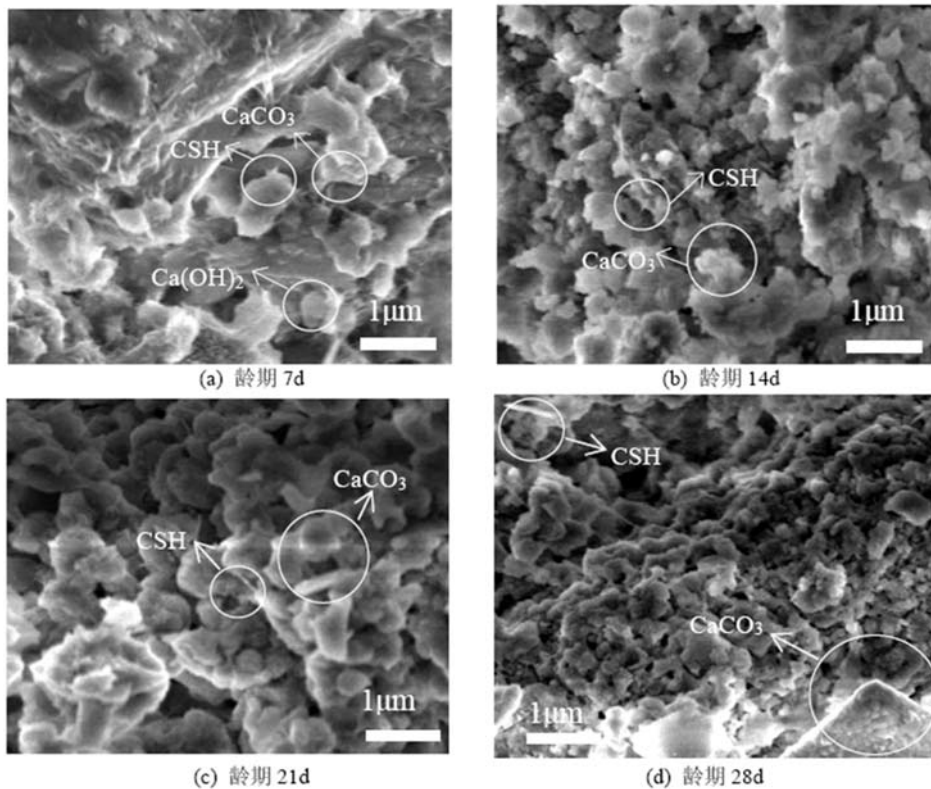


图 10 不同龄期水硬性石灰微观形貌图

Fig. 10 Micro-morphology of hydraulic limes at different curing time

2.6 不同龄期的水硬性石灰微观形貌演化规律

不同龄期水硬性石灰水化反应和碳化反应进行的程度不同,从而影响水硬性石灰的微观结构和内部孔隙率,微观形貌持续性变化导致水硬性石灰的力学强度发生改变。图 10 为水硬性石灰不同龄期的微观形貌图。龄期为 7d 时,试样内部可观察到片状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体,小部分 C_2S 发生水化反应,生成

少量针状 C-S-H。碳化反应生成的 CaCO_3 尺寸较小,呈分散分布,试样内存在较多孔隙,力学性能较低。龄期为 14d 时,观察不到片状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体, CaCO_3 晶体数量增多,碳化程度较好, C_2S 发生水化反应生成的 C-S-H 数量增加,与龄期为 7d 的试样相比,针状的 C-S-H 尺寸稍微增加,内部孔隙稍微减小。龄期为 21d 时,针状的 C-S-H 形貌转变成短棒状,水化反应大量进行,C-S-H 数量增多, CaCO_3 晶体进一步长大,试样孔隙大幅度减小,微观结构开始变得致密,试样强度明显提高。龄期为 28d 时,针状的 C-S-H 变粗变长,晶体尺寸与龄期为 21d 的试样相比大很多,其长度接近 $1\mu\text{m}$, CaCO_3 晶体数量大量增加,发展成方解石型 CaCO_3 ,晶体尺寸与龄期为 21d 的试样相比明显增大,其大小超过 $1\mu\text{m}$,内部孔隙大幅度减小。随龄期的增加,在碳化反应和水化反应的共同作用下,C-S-H 和 CaCO_3 晶体尺寸逐渐变大,并相互交织使得水硬性石灰的微观结构变得致密,内部孔隙率大幅度降低,水硬性石灰砂浆的力学强度显著提高。

3 结论

(1) 长石和石灰石按质量比 1:3 在 950°C 温度下煅烧 6h 时,成分接近欧洲水硬性石灰 NHL3.5。

(2) 随龄期增加,水硬性石灰的抗压强度和弹性模量增加,在龄期 7d~14d 阶段,抗压强度增长较慢;在龄期 14d~21d 阶段,抗压强度增长速度最大;在龄期 21d~28d 阶段,抗压强度增长速度减慢。

(3) 随着压应力增加,应变值逐渐增大,局部变形区域相互合并,载荷继续增加,形成应变局部化带,最终应变局部化带发展成宏观裂纹。

(4) 水硬性石灰的力学性能受内部孔隙率大小的影响。随龄期的增加,碳化反应和水化反应进行的程度逐渐增大,碳化产物 CaCO_3 和水化产物 C-S-H 的含量及尺寸不断增加,内部孔隙率逐渐降低。在龄期 21d~28d 阶段,针状的 C-S-H 形貌转变为短棒状, CaCO_3 生长成方解石型 CaCO_3 ,并与 C-S-H 相互交织使微观结构变得致密,内部孔隙率显著降低,抗压强度和硬度明显提高。

参考文献:

- [1] 王峰. 加强文物保护的意义及措施[J]. 文物鉴定与鉴赏, 2018, 135(12):98—99 (WANG Feng. Significance and measures to enhance the conservation of cultural heritage[J]. Identification and Appreciation of Cultural Relics, 2018, 135(12):98—99 (in Chinese))
- [2] 苏伯民, 蒋德强, 马想生, 等. 布达拉宫等处壁画起甲原因的初步分析和修复材料的筛选[J]. 敦煌研究, 2007 (5):39—44 (SU Bomin, JIANG Deqiang, MA Xiangsheng, et al. Preliminary analysis on flaking wall paintings in Tibet and selection of restoration material[J]. Dunhuang Research, 2007(5):39—44 (in Chinese))
- [3] Van Hees R P J, Binda L, Papayianni I, et al. Characterization and damage analysis of old mortars[J]. Materials and Structure, 2004, 37(9):644—648.
- [4] 许廷保. 湖北黄州市古文化遗址的地貌特征[J]. 考古, 1996(5):46—50 (XU Tingbao. Geomorphological features of ancient cultural ruins in Huangzhou City, Hubei Province[J]. Archaeology, 1996(5):46—50 (in Chinese))
- [5] 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, 12(66):771—780.
- [6] 马清林, 陈庚龄, 卢燕玲, 等. 潮湿环境下壁画地仗加固材料研究[J]. 敦煌研究, 2005(5):66—70 (MA Qinglin, CHEN Gengling, LU Yanling, et al. Study on reinforcement materials of mural ground battle in humid environment[J]. Dunhuang Research, 2005(5):66—70 (in Chinese))
- [7] 孙延忠. 水硬性石灰改性土修复加固材料性能研究[J]. 文物保护与考古科学, 2015, 27(S1):27—30 (SUN Yanzhong. Study on the performance of hydraulic lime modified soil materials[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2015, 27(S1):27—30 (in Chinese))
- [8] 周霄, 胡源, 王金华, 等. 水硬性石灰在花岗岩画加固保护中的应用研究[J]. 文物保护与考古科学, 2011, 23

- (2):1—7 (ZHOU Xiao, HU Yuan, WANG Jinhua, et al. Study on hydraulic lime mortar used for consolidation of Huashan rock paintings[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2011, 23(2):1—7 (in Chinese))
- [9] 王琳琳, 刘泽, 王栋民, 等. 泥灰岩制备天然水硬性石灰工艺优化及性能[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(3):853—857 (WANG Linlin, LIU Ze, WANG Dongmin, et al. Process optimization and properties of natural hydraulic lime from marlite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(3):853—857 (in Chinese))
- [10] 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]. Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2018, 37(7):1766—1775 (in Chinese))
- [11] 胡波, 韩效钊, 肖正辉, 等. 我国钾长石矿产资源分布、开发利用问题与对策[J]. 化工矿产地质, 2005, 27(1):25—32 (HU Bo, HAN Xiaozhao, XIAO Zhenghui, et al. Distribution of potash feldspar resources in China and its exploitation[J]. Geology of Chemical Minerals, 2005, 27(1):25—32 (in Chinese))
- [12] El-Didamony H, Khalil K A, El-Attar M S. Physicochemical characteristics of fired clay-limestone mixes[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(1):7—11.
- [13] 马鸿文, 苏双青, 王芳, 等. 钾长石分解反应热力学与过程评价[J]. 现代地质, 2007, 21(2):426—434 (MA Hongwen, SU Shuangqing, WANG Fang, et al. Thermodynamic analysis on decomposition reactions of potassium feldspar and evaluation of the processes[J]. Geoscience, 2007, 21(2):426—434 (in Chinese))
- [14] 伊赫桑·巴伦. 纯物质热化学数据手册[M]. 程乃良, 牛四通, 徐桂英, 等译. 北京: 科学出版社, 2003:61—1142 (Barin Ihsan. Thermochemical data of pure substances[M]. Translated by CHENG Nailiang, NIU Sitong, XU Guiying, et al. Beijing: Science Press, 2003:61—1142 (in Chinese))
- [15] BSEN459-1, Building lime[S]. London: British Standards Institution, 2010.
- [16] 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))
- [17] 姜奉华, 徐德龙, 郑少华. 新型 Q 相高铝水泥的烧成条件[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(10):1289—1292 (JIANG Fenghua, XU Delong, ZHENG Shaohua. Sintering conditions of Q phase-bearing high alumina cement[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(10):1289—1292 (in Chinese))
- [18] 杨建林, 宋文伟, 王来贵, 等. 古建筑用水硬性石灰的合成及力学性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(8):2633—2639 (YANG Jianlin, SONG Wenwei, WANG Laigui, et al. Research on preparation and mechanical properties of hydraulic lime used for ancient buildings[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(8):2633—2639 (in Chinese))
- [19] 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))
- [20] 王来贵, 丁盛鹏, 安文博. 不同溶液环境下砂岩干湿循环损伤特性试验研究[J]. 实验力学, 2020, 35(3):521—531 (WANG Laigui, DING Shengpeng, AN Wenbo. Experimental study on dry-wet cycle damage characteristics of sandstone under different solution environments[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2020, 35(3):521—531 (in Chinese))

Study on variation and mechanism of mechanical properties of hydraulic lime at different curing age

YANG Jianlin¹, BAI Yuxin¹, WANG Laigui², BAI Shizhen¹

(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)

Abstract: In order to meet the different restoration and reinforcement needs of stone cultural relics in our country, hydraulic lime with different curing time, XRD, infrared spectroscopy, hardness, compressive strength, compressive failure process and microscopic morphology is analyzed. Feldspar and limestone which are widely available and have large reserves in China, are used as raw materials. The hydraulic lime is then prepared by calcining them for different duration at 950°C. The composition and mechanism of mechanical properties of the specimens are studied. The research shows that: (1) The contents of CaO, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ and $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ in hydraulic lime are similar to those in European hydraulic lime NHL3.5, using feldspar and limestone as raw materials calcined at 950°C for 6h. (2) With the increase of curing age, the contents of C-S-H and CaCO_3 in hydraulic lime gradually increase, which become most obviously as the curing age is located between 7 and 21 days. At curing age of 21 days, the diffraction peak of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ almost disappears, indicating that the carbonization reacts at a faster rate for the hydraulic lime, prepared with feldspar and limestone. (3) The hardness increases in a linear manner at the curing age of 7 to 21 days and increases much slowly at the curing age of 21 to 28 days. (4) As the compressive stress increases, the area of strain concentration zones arises, small adjacent local deformation regions merge into strain localized zones, which finally develop into the macro-crack. As the curing age increases, the elastic modulus and strength of the sample increase. (5) As the curing age increases, the number of needle stick shaped C-S-H increases, and C-S-H and granular CaCO_3 interweave to form a dense microstructure, which reduces the porosity and increases the hardness and strength of hydraulic lime.

Keywords: hydraulic lime; NHL3.5; compressive strength; local deformation zone; microscopic mechanism