



不同养护条件下合成水硬性石灰性能对比

张少昀¹, 孙满利², 李志鹏³

1. 西北民族大学 历史文化学院, 甘肃 兰州 730030; 2. 西北大学 文化遗产学院, 陕西 西安 710127;
3. 敦煌研究院 文物保护技术服务中心, 甘肃 兰州 730000

摘要 水硬性石灰因其可持续性与材料相容性优势, 近年来在建筑与文物保护领域受到关注, 然而, 因早期强度增长缓慢, 限制了其在快速加固场景中的应用。以钾长石与石灰石共同煅烧制备的合成水硬性石灰 K3 为对象, 在标准养护与加速碳化养护条件下, 对比分析砂浆试件的收缩率、孔隙率、力学性能、弹性波速以及物相与微观结构演变规律。结果表明, 加速碳化可显著改变 K3 的反应进程, 28 d 时试件孔隙率较标准养护降低约 9.7%, 抗折和抗压强度分别提高至 3.20 MPa 和 12.54 MPa, 弹性波速整体升高, 反映出内部结构连续性与强度的增加。TG-DSC 与 SEM 显示, 碳化环境促进了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的快速消耗和大量 CaCO_3 的沉积, 形成由 CaCO_3 与 C-S-H 协同构建的致密复合骨架结构。研究表明, 通过合理调控养护环境即可推动合成水硬性石灰实现早期强度与结构稳定性的显著提升, 为石质文物和历史建筑遗存的快速加固与修复提供了可行路径。

关键词 水硬性石灰; 加速碳化; 孔隙结构; 力学性能; 石质文物保护

中图分类号: K234.2 **DOI:** 10.16152/j.cnki.xdxbr.2026-02-012

Comparative study on the performance of synthetic hydraulic lime under different curing conditions

ZHANG Shaoyun¹, SUN Manli², LI Zhipeng³

1. School of History and Culture, Northwest Minzu University, Lanzhou 730030, China;

2. School of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an 710127, China;

3. The Service Center of Cultural Relics Conservation Technology, Dunhuang Academy, Lanzhou 730000, China

Abstract Hydraulic lime has attracted growing interest in building and cultural heritage conservation because of its sustainability and good compatibility with original substrates. Its slow early strength development, however, restricts its use in situations where rapid consolidation is required. In this study, a synthetic hydraulic lime (K3) obtained by co-calcination of potassium feldspar and limestone was subjected to standard curing and accelerated carbonation curing, and the drying shrinkage, porosity, mechanical properties, ultrasonic pulse velocity, as well as phase assemblage and microstructural evolution of mortar specimens were compared. The results show that accelerated carbonation markedly alters the reaction process of K3: At the 28th day, porosity is reduced by about 9.7% relative to standard curing, while flexural and compressive strengths increase to 3.20 MPa and 12.54 MPa, respectively. The overall increase in ultrasonic pulse velocity indicates improved inter-

收稿日期: 2025-12-15 修回日期: 2026-02-10

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目 (31920220150)

第一作者: 张少昀, 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 从事石质文物保护研究, syzhang0312@163.com。

nal structural continuity and stiffness. TG-DSC and SEM observations further show that the carbonation environment promotes rapid consumption of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and substantial precipitation of CaCO_3 , leading to a dense composite skeleton formed jointly by CaCO_3 and C-S-H. Taken together, the results suggest that appropriate control of the CO_2 curing environment can significantly enhance the early strength and structural stability of synthetic hydraulic lime, providing a practical option for the rapid consolidation and repair of stone relics and historic masonry structures.

Keywords hydraulic lime; accelerated carbonation; pore structure; mechanical properties; stone relics conservation

石灰是人类最早使用的建筑材料之一,其应用证据可追溯到公元前 12 000 年至前 7 000 年,在现今巴基斯坦和土耳其地区,考古学家发现了用石灰砂浆建造的建筑结构和地面^[1]。美索不达米亚地区也发现了可追溯至公元前 2 450 年左右的石灰生产窑遗迹^[2]。在中国,人工煅烧石灰始于仰韶文化时期,到龙山文化时期已被广泛使用^[3-5]。从古至今,石灰一直是一种重要的建筑材料。

近年来,石灰也越来越多地被文化遗产保护工作者用作修复材料,特别是用于砖石文物的保护和加固^[6-9]。然而,作为一种气硬性胶凝材料,石灰在自然条件下与大气中的 CO_2 碳化非常缓慢,难以满足石质文物加固的早期强度要求。天然水硬性石灰含有水硬性和气硬性成分,作为一种天然无机胶凝材料,它结合了水泥和石灰的特性。在石质文物加固的早期阶段,水硬性成分(主要是 CaSiO_3)发生水化反应,形成水化硅酸钙(C-S-H),从而为保护材料提供必要的早期强度,这种强度会在大约 1 ~ 2 年内持续增加^[10]。同时,天然水硬性石灰的气硬性成分通过碳化作用与大气中的 CO_2 反应,形成 CaCO_3 ,有助于材料的长期强度发展。然而,由于 CO_2 仅占大气体积约 0.03%,碳化过程极其缓慢,后期强度发展可能需要数年甚至数十年才能完全显现。考古研究表明,在中国元代建筑的接缝中仍能检测到未碳化的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[11]。因而,加速水硬性石灰碳化以提升其早期性能成为关键技术问题。

关于加速碳化反应的研究已开展了大量工作,这些研究主要集中在混凝土体系中^[12-16]。相比之下,针对用于文化遗产保护的水硬性石灰加速碳化的研究仍较为有限^[17-18]。此外,以往的多数研究均默认碳化作用会提高强度,却未系统探究温度、湿度、 CO_2 浓度等养护参数如何影响碳化过程及最终形成的力学性能。这一认知空白对石

灰基材料碳化养护策略的优化造成了阻碍。为填补这一空白,本研究探究了通过钾长石与石灰石共同煅烧制备的合成水硬性石灰(编号 K3)在力学性能与微观结构方面的演变规律。该制备工艺得到的胶凝材料包含 2 种关键成分:一是水硬性成分,其会发生水化反应生成早期水化硅酸钙(C-S-H)与水化铝酸钙(C-A-H);二是气硬性成分,其通过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳化作用实现硬化。研究对砂浆试件采用 2 种养护制度进行处理,分别为标准养护和加速碳化养护(碳化养护条件: CO_2 体积分数 3%、温度 20 ℃、相对湿度 60%)。运用多种分析技术对试件进行表征:采用收缩仪测定试件收缩率;通过体积密度法与排水法测定孔隙率;利用万能试验机评估抗折强度与抗压强度;借助超声波检测仪测试分析试件内部结构密实度;同时,通过热重-差示扫描量热法(TG-DSC)与扫描电子显微镜(SEM),研究养护过程中试件的物相演变与微观结构发展规律。

本研究系统揭示了加速碳化对水硬性石灰中水碳化协同作用的影响机制,为石质文物的快速加固提供了科学理论支撑。研究结果表明:通过调控 CO_2 养护条件,能显著加速 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的转化与 CaCO_3 的生成,使加固材料形成更致密的微观结构,并提升早期力学性能,也为石质文物现场可控加固提供理论依据。

1 实验样品与分析方法

1.1 原材料

本试验选用的水硬性石灰 K3,是通过以质量比 30% 的钾长石与 70% 的石灰石混合物进行高温煅烧制备而成。随后,将 K3 在自然环境条件下消解 10 d,再粉碎成粉末,其粒径约为 80 μm 。K3 的化学组成如表 1 所示,图 1 呈现了 K3 消解后的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图 1 可知,水硬

性石灰 K3 的主要成分包括氢氧化钙〔Ca(OH)₂〕、硅酸二钙(C₂S)和铝硅酸钙(C₂AS)。其中,C₂S 与 C₂AS 均具备水硬性,能够为修复材料提供早期强度,弥补 Ca(OH)₂ 强度发展缓慢的缺陷。所用骨料来源于中国厦门艾思欧标准砂有限公司,该公司生产的中国 ISO 标准砂粒径范围

为 0.08 ~ 2 mm。采用日本东京理学株式会社(Rigaku)生产的 RINT-2000 型 X 射线衍射仪对 K3 的成分进行检测,检测条件如下:以铜为靶材,工作电压 40 kV,工作电流 100 mA,2θ 角扫描范围为 5° ~ 60°,扫描步速为 0.02°/s。

表 1 K3 的化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of K3

单位:%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	其他	烧失量
K3	27.90	5.85	0.63	2.87	49.27	1.13	0.26	0.10	11.99

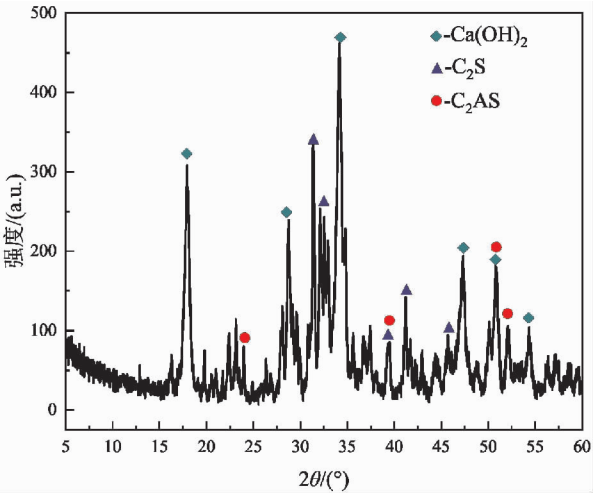


图 1 K3 消解后的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of K3 after slaking

1.2 样品制备

本研究以 K3 作为胶凝材料,与标准砂按 1:1 的质量比混合,混合物制备时采用的水灰比为 0.33^[19]。按照表 2 规定的配合比,将砂浆拌合物浇筑入模具中成型。本研究制备了棱柱体试块(40 mm × 40 mm × 160 mm 和 25 mm × 25 mm × 280 mm)与立方体试块(70 mm × 70 mm × 70 mm),用于后续测试。试块采用 2 种养护制度进行处理:标准养护,将试块置于温度 20 ℃、相对湿度 60% 的环境中养护 28 d;碳化养护,将试块置于温度 20 ℃、相对湿度 60%、CO₂ 体积分数 3.0% 的环境中养护 28 d。

需说明的是,本研究中的温度与湿度条件参考相关文献^[20]确定,而 3% (体积分数)的 CO₂ 浓度则借鉴了混凝土实验中的常用参数。

表 2 试块制备比例及养护条件

Tab. 2 The proportion for specimen preparation and curing conditions

样品编号	胶砂比	水灰比	养护条件
K3	1: 1	0.33	20 ℃, RH 60%
KC3	1: 1	0.33	20 ℃, RH 60%, CO ₂ 3.0%

为确保分析结果的准确性,热重 - 差示扫描量热法(TG-DSC)与扫描电子显微镜测试采用净浆样品。将 K3 粉末与水按一定比例混合制备净浆,随后将净浆浇筑至 70 mm × 70 mm × 70 mm 的模具中。24 h 后对试件进行脱模,其中一组试件采用标准养护,另一组则放入碳化箱中进行碳化养护。养护 3 d 后,从试块边缘取样(尺寸约为 50 mm × 10 mm × 5 mm)。将所取样品浸泡在无水乙醇中 24 h,乙醇液面需高出样品表面 10 mm,且每 8 h 更换一次乙醇,之后,将试样放入烘箱,在 105 ℃ 条件下烘干 2 h,最后装入密封袋中以备测试。分别在养护 3、7 和 28 d 时进行取样。

1.3 测试方法

1.3.1 力学性能测试

力学性能测试主要依据《水泥胶砂检验强度方法》^[21],测试仪器采用天水红山试验机有限公司生产的微机控制电子压力试验机。以 0.1 mm/min 的固定速率加载,直至试件断裂为 2 部分,随后计算其抗折强度。抗折试验每组制备 3 个试块,每个断裂棱柱体试件的 2 部分均用于抗压强度测试。收缩率测试依据《水泥胶砂干缩试验方法》^[22],采用收缩仪测定。弹性波速采用 RSM-SY5 型非金属声波检测仪测试,仪器频率为 50 kHz。试块的孔隙率参照《岩土工程试验检测手

册》^[23]测定:先将试件在(105±5)℃烘箱中烘干至恒重;再通过几何尺寸测量或排水法获取其总体积;随后测定干体积密度与颗粒密度,孔隙率按公式 $n = 1 - \rho_d / \rho_s$ 计算(n 为孔隙率, ρ_d 为干体积密度, ρ_s 为颗粒密度)。所有测试结果均为3个试块的平均值。

1.3.2 TG-DSC 和 SEM 分析

样品的表面形貌与微观结构组成采用扫描电子显微镜(SEM)进行分析,所使用的仪器为日立(Hitachi)SU8010型扫描电子显微镜,分辨率为1.2 nm。热分析采用热重-差示扫描量热法,试验中使用的仪器为德国耐驰(NETZSCH)公司生产的STA 449 F3型同步热分析仪,测试条件设定为:在氮气氛围下,以10℃/min的升温速率,将温度从室温升至1 000℃。

2 结果与分析

2.1 收缩率

收缩率是文化遗产保护领域评估保护加固材料有效性的关键指标之一^[24]。过大的收缩率可能导致保护材料与文物基体之间产生二次裂缝,甚至引发文物自身内部开裂。如图2所示,在标准养护和碳化养护2种条件下,加固试件的收缩率均随养护时间的延长而增大。养护0~14 d期间,收缩率增长较快,而14~28 d期间,收缩率仅发生微小变化,呈现出趋于稳定的趋势。

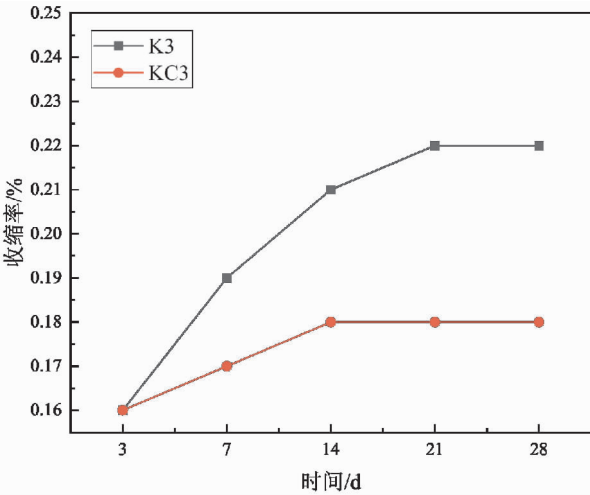


图2 K3 和 KC3 养护龄期收缩率

Fig.2 Shrinkage rates of K3 and KC3

此外,与标准养护相比,碳化养护条件下加固试块的收缩率略有降低。其原因与不同养护制度

下的反应顺序有关:标准养护时,试块先发生水化反应,随后再进行碳化反应;而碳化养护时,充足的CO₂供给不仅在早期触发了水硬性成分的水化反应,同时也促使气硬性成分同步发生碳化反应。此外,水化产物〔即水化硅酸钙(C-S-H)与胶体状氢氧化钙〕还会进一步参与碳化反应,在试件内部生成更多CaCO₃,这些CaCO₃在基体中填充孔隙,有效抑制了加固试块的收缩。因此,相较于标准养护,碳化养护条件下的加固试件展现出更低的收缩率。

2.2 孔隙率

孔隙率对决定保护材料的保护性能起着至关重要的作用。一方面,适宜的孔隙率能保证加固后文物的透气性,使文物基体内部的水分得以向外迁移,从而维持文物天然的“可呼吸性”^[25];另一方面,孔隙率过低会阻碍内部水蒸气的释放,导致修复材料与文物之间的界面产生应力累积,这往往会引发剥离或脱落现象,进而损害保护效果与长期耐久性。

如图3所示,在标准养护条件下,第28 d加固试块的孔隙率较高,而加速碳化养护则使试块孔隙率出现一定下降。与标准养护相比,经加速碳化养护的试块,其孔隙率降低了9.7%,但依然超过30%,能够有效保证保护材料的“呼吸”。造成试块孔隙率下降的主要原因是:石灰砂浆碳化反应过程中会生成大量CaCO₃,这些CaCO₃会填充试块内部的孔隙,从而导致孔隙率降低。

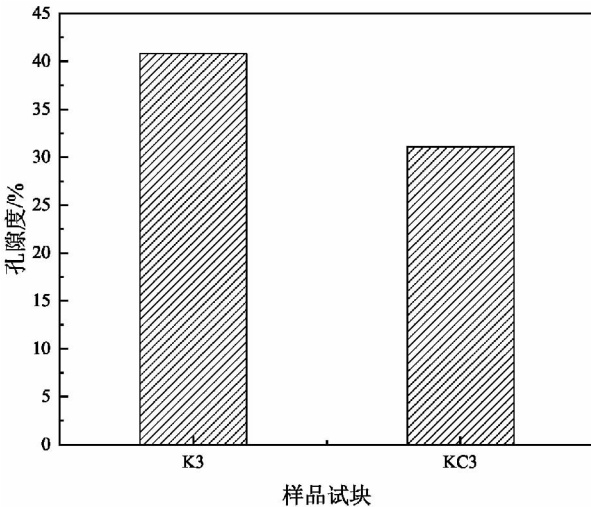


图3 样品第28 d的孔隙率

Fig.3 Porosity rates of the specimens on day 28

2.3 抗折强度和抗压强度

如图4和图5所示,K3与KC3的抗折强度和

抗压强度均随养护龄期的延长而提升。在碳化养护条件下,KC3 的抗折和抗压强度显著高于标准养护条件下的 K3。KC3 的抗折强度在早期阶段增长显著,养护 7 d 时已达到 28 d 强度值的 79.68%,14 d 时略有下降,最终在 28 d 时达到 3.20 MPa;抗压强度在前 3 d 增长缓慢,随后快速提升,7 d 时达到 28 d 强度值的 52.95%,14 d 时达到 82.06%,28 d 时最终达到 12.54 MPa。K3 前 14 d 强度发展相对缓慢,其抗折强度和抗压强度分别达到 28 d 强度值的 42.94% 和 51.95%;14~28 d 期间强度增长加快,但最终强度(抗折强度 1.77 MPa、抗压强度 5.12 MPa)仍远低于 KC3。上述结果表明,相较于标准养护,碳化养护能显著加速材料的强度发展,使材料获得更高的力学性能。

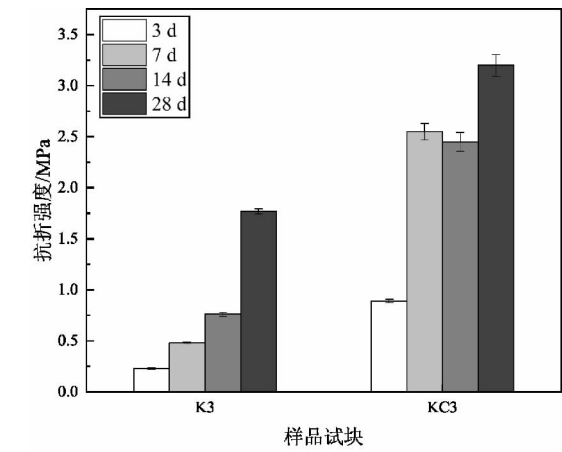


图 4 试块抗折强度

Fig. 4 Flexural strength of the specimens

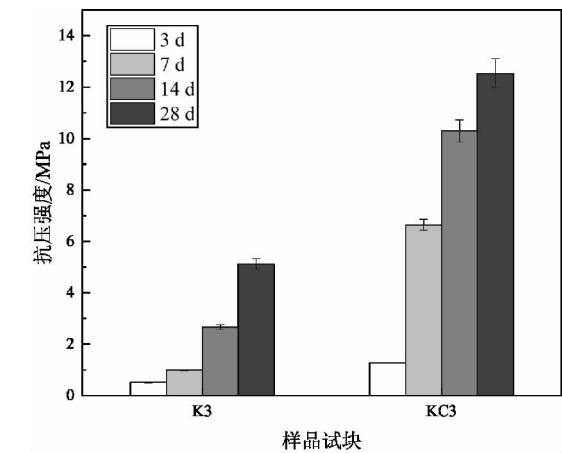


图 5 试块抗压强度

Fig. 5 Compressive strength of the specimens

在标准养护条件下,材料早期强度的持续发展主要归因于水硬性成分的水化反应。与之不同的是,碳化养护条件下,水化反应与碳化反应共同

推动强度增长,具体过程如下。在养护初期,试块内部含有大量水分,这些水分会阻碍 CO_2 的渗入,因此,此时强度发展以水化反应为主导;随着水化反应消耗水分,同时水分蒸发使试块内液相水含量降低, CO_2 向试件内部的扩散能力增强,进而与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,这也解释了为何试件在养护 3~7 d 期间会出现显著的强度增长。后续阶段,随着水化反应的进一步进行,生成的 C-S-H 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会持续与 CO_2 反应,形成 CaCO_3 与硅凝胶;在 CO_2 供给充足的条件下,最终会生成大量 CaCO_3 ,从而提高加固试块的密实度与力学强度。

2.4 弹性波速与龄期关系

波速受试块孔隙率、含水量、内部骨料分布等多种因素影响,能够反映材料在不同龄期下内部结构与强度变化的关系^[20]。图 6 呈现了标准养护与碳化养护条件下,弹性波速随养护龄期的变化趋势。在碳化养护条件下:KC3 的波速在 0~1 d 内短暂下降,随后快速上升;养护 3 d 后,KC3 的波速超过标准养护条件下 K3 的波速;且 14 d 后其增长速率开始放缓。在标准养护条件下:K3 的波速在 3 d 时降至最低点,之后逐渐上升;14 d 后,K3 波速的增长速率相较于 KC3 有所加快,但 24 d 后再次放缓。

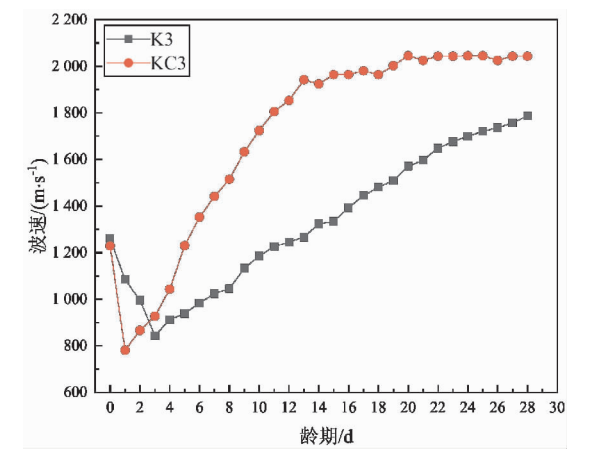


图 6 波速龄期关系图

Fig. 6 Wave velocity-age relationship diagram

波速的演变可归因于材料内部微观结构的变化。在养护初期,加固试块内部存在液态水,液态水会导致弹性波发生吸收和散射衰减,随着水分蒸发及水化反应的推进,固体相和晶体颗粒不断生长,超声波得以通过固体路径传播,进而使波速持续上升。对于碳化养护的 KC3 试块,养护第 1 d 其内部含有大量液态水,这些液态水阻碍了

CO₂ 的渗入,导致波速短暂下降,随着液态水减少,更多 CO₂ 渗透进来,与 Ca(OH)₂ 反应生成 CaCO₃,因此从第 2 d 开始,波速显著提升。与此同时,水化产物的碳化进一步促进晶体颗粒生长,使波速维持上升趋势,养护 14 d 后,Ca(OH)₂ 逐渐被消耗,碳化反应速率降低,导致波速的增长速率放缓。与之不同的是,标准养护条件下的 K3 试块在初期以水化反应为主导,波速增长较为缓慢,但在整个养护周期内始终保持持续上升的趋势。

将抗压强度发展规律与超声波速度进行对比后发现,二者呈现出一致的变化趋势。在标准养护条件下,14~28 d 期间,试块的弹性波速与抗压强度均持续显著提升。而在碳化养护条件下,由于早期阶段水硬性成分与气硬性成分被大量消耗,后续碳化反应速率放缓,导致 14 d 后试块的波速增长幅度与抗压强度提升幅度均有所下降。

2.5 TG-DSC 分析

水硬性石灰净浆经一定时间养护后,进行了 TG-DSC 分析。将样品从室温以可控速率加热至

1 000 ℃,在此过程中会发生多项物理化学转变,包括吸附水蒸发、水化产物脱水、Ca(OH)₂ 及 CaCO₃ 分解。具体转变过程如下:温度低于 100 ℃ 时的质量损失对应吸附水脱除;温度在[100,400] ℃ 区间时,发生水化硅酸钙(C-S-H)脱水;温度在(400,570] ℃ 区间时,发生 Ca(OH)₂ 分解;温度在(570,800] ℃ 区间时,是 CaCO₃ 分解^[26-28]。随着温度升高,这些矿物相逐步发生分解。根据式(1)和(2),可利用对应温度区间(400~570 ℃ 和 570~800 ℃)的质量损失计算水硬性石灰中 Ca(OH)₂ 与 CaCO₃ 的百分含量^[29-31]:

$$W_{Ca(OH)_2} = L_m \times k_1 \tag{1}$$

$$W_{CaCO_3} = L_m \times k_2 \tag{2}$$

式中:W_{Ca(OH)₂} 表示 Ca(OH)₂ 的质量百分含量(%),W_{CaCO₃} 表示 CaCO₃ 的质量百分含量(%);L_m 代表不同温度区间的质量损失;k₁ 和 k₂ 为摩尔质量比,k₁ = m_{Ca(OH)₂}/m_{H₂O},k₂ = m_{CaCO₃}/m_{CO₂}。计算结果如图 7、图 8 及表 3 所示。

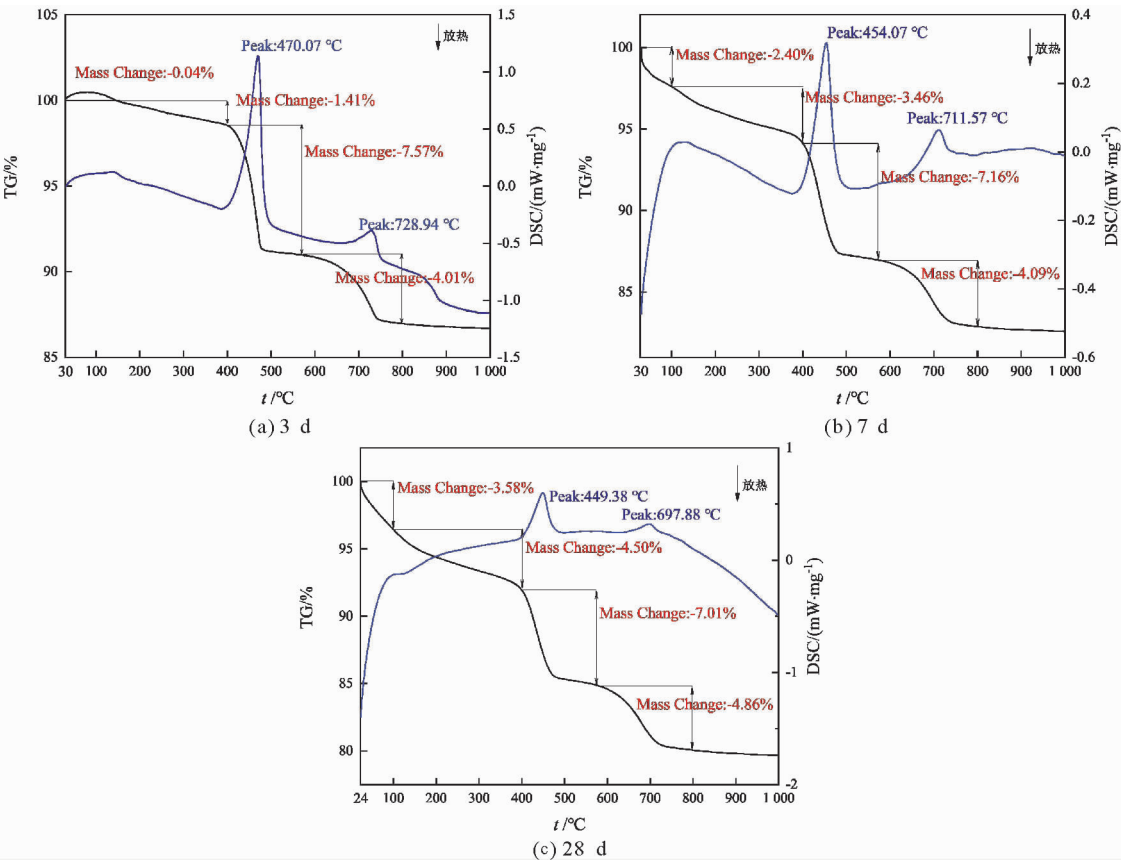


图 7 标准养护下 K3 不同龄期 TG-DSC 图

Fig. 7 TG-DSC of K3 at different ages under standard curing conditions

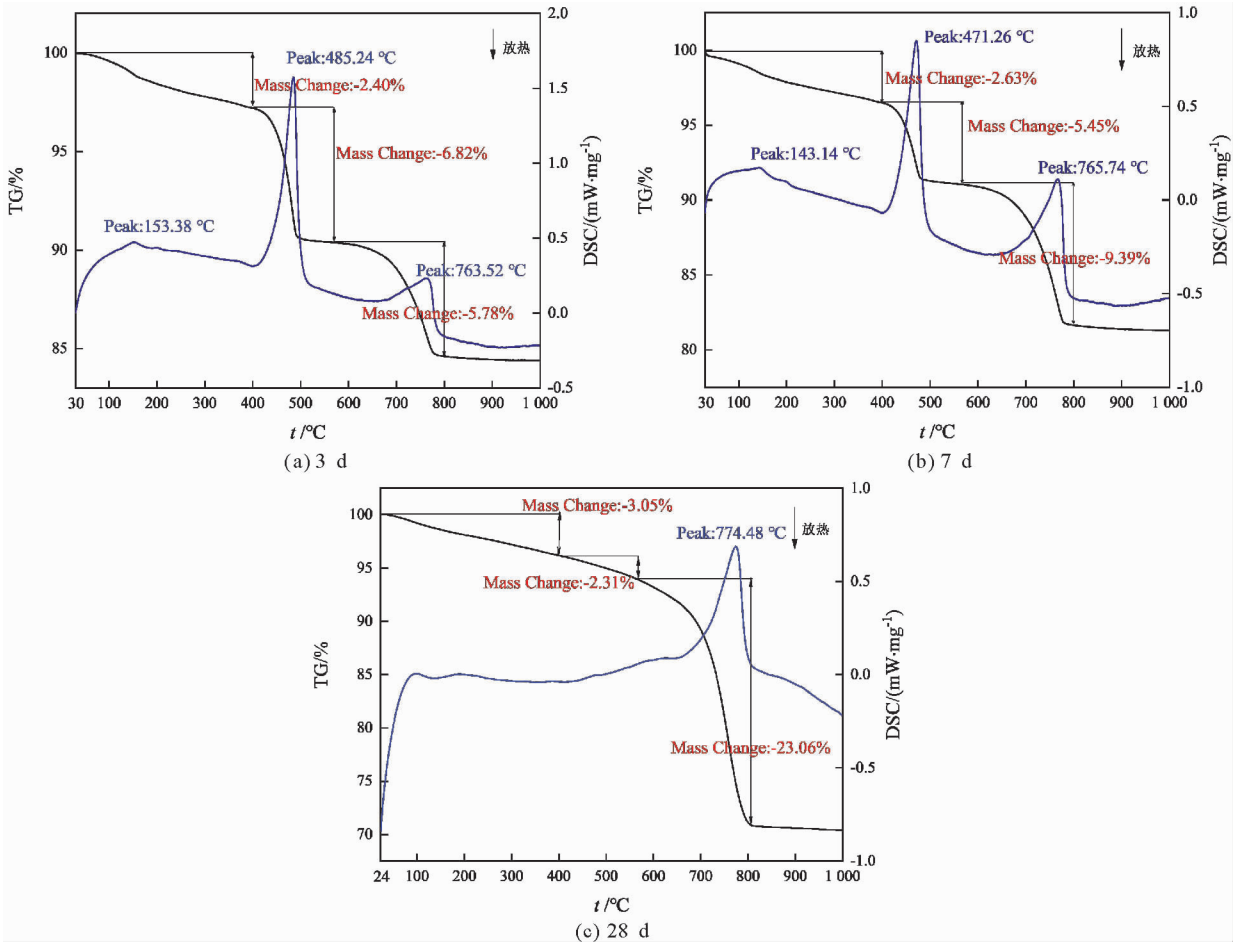


图 8 碳化养护下 KC3 不同龄期 TG-DSC 图

Fig. 8 TG-DSC of KC3 at different ages under carbonation curing conditions

表 3 不同养护龄期 K3 和 KC3 各成分的百分含量

Tab. 3 Percentage contents of K3 and KC3 specimens at different curing ages

单位: %

养护时间	C-S-H 脱水量		$W_{Ca(OH)_2}$		W_{CaCO_3}	
	K3	KC3	K3	KC3	K3	KC3
3 d	1.41	2.40	31.11	28.03	9.10	13.12
7 d	3.46	2.63	29.43	22.40	9.28	21.32
28 d	4.50	3.05	28.81	9.49	11.03	52.35

在标准养护条件下:养护 3 d 后,K3 中生成了少量 C-S-H 和 $CaCO_3$,但仍残留大量 $Ca(OH)_2$;养护 7 d 时,C-S-H 与 $CaCO_3$ 的含量进一步增加,但 $Ca(OH)_2$ 仍保持较高含量;养护 28 d 时,C-S-H 与 $CaCO_3$ 的含量持续上升, $Ca(OH)_2$ 含量则有所下降。不过这些变化的幅度并不显著。这表明,在水硬性石灰养护早期,水硬性成分的水化反应与气硬性成分的碳化反应均以相对缓慢的速率进行。

与之相反,经碳化养护的 KC3 呈现出显著不同的变化趋势。随着养护龄期的延长, KC3 中

$Ca(OH)_2$ 的总含量逐步降低。其中:3 ~ 7 d 期间, $Ca(OH)_2$ 含量下降相对缓慢;而 7 ~ 28 d 期间, $Ca(OH)_2$ 含量快速降低,同时 $CaCO_3$ 含量急剧增加;养护至 28 d 时, $CaCO_3$ 含量超过 50%。在 DSC 曲线中,养护 3 d 和 7 d 的样品在 100 ~ 200 °C 区间均出现一个吸热峰,且热重 (TG) 曲线对应区间存在质量损失,这一现象归因于 C-S-H 的脱水反应。400 ~ 500 °C 区间出现一个明显的吸热峰,且伴随质量损失,对应 $Ca(OH)_2$ 的分解反应。此外,养护 3 d 和 7 d 的样品在 700 ~ 800 °C 区间均出现清晰的吸热峰与质量损失,表明存

在 CaCO_3 的分解反应。上述结果表明,在 CO_2 充足的条件下,水硬性石灰的水化反应与碳化反应会同时发生。养护 28 d 后,DSC 曲线在 774 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现一个显著的吸热峰,且对应质量损失超过 20%,这表明体系中生成了大量 CaCO_3 ,同时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量急剧下降至约 10%。

综上,热重 - 差示扫描量热分析揭示了不同养护条件下材料存在显著不同的反应路径。对于标准养护的 K3,随着养护龄期的延长,C-S-H 和 CaCO_3 的含量仅轻微增加,即便养护至 28 d,仍有大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残留,这表明其水化反应与碳化反应均较为缓慢。与之相反,碳化养护的 KC3 则呈现出快速转化的特征,具体表现为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被大量消耗,同时 CaCO_3 显著累积。这些研究结果表明,相较于标准养护,碳化养护能有效加速水硬性石灰的水化反应与碳化反应,推动 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 更快地转化为 CaCO_3 。

2.6 SEM 分析

扫描电子显微镜观察结果进一步印证了 TG-DSC 的分析结论。图 9 展示了标准养护条件下 K3 与碳化养护条件下 KC3 的 SEM 图像。养护 28 d 时,K3 表面的 CaCO_3 晶体数量有所增加,同时存在大量呈层状堆叠的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,而 C-S-H 则以不规则交织的絮状结构存在,这种结构能将水化产物黏结在一起,填充孔隙并提升强度。而 KC3 表面呈现出致密堆积的特征,其主要成分是黏结紧密的 CaCO_3 颗粒,这些颗粒构成了致密的网络结构,仅残留少量未反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H。热分析结果与微观结构观察结果的一致性,凸显了不同养护条件下材料存在显著不同的反应机理。标准养护下,水化与碳化反应的相互作用较为缓慢;而在碳化养护下,碳化作用驱动材料加速致密化。

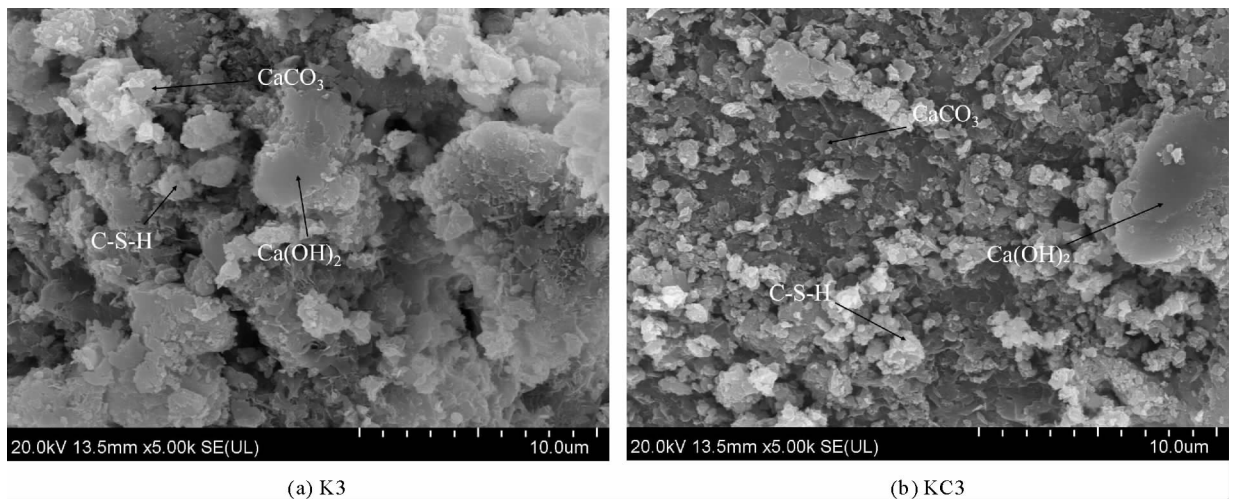


图 9 养护 28 d 时 K3 和 KC3 扫描电镜图
Fig. 9 SEM images of K3 and KC3 at day 28 of curing

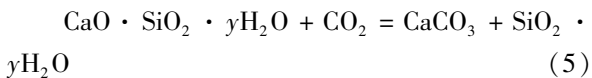
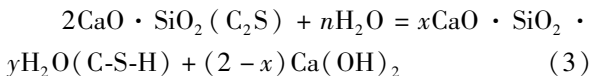
3 讨论

研究结果表明,相较于标准养护(20 $^{\circ}\text{C}$ 、60% RH),加速碳化养护(3% CO_2 、20 $^{\circ}\text{C}$ 、60% RH)能显著提升合成水硬性石灰 K3 的微观致密性与宏观力学性能。值得注意的是,这一提升并非单纯重复“石灰基材料加速碳化会变强”的既有结论,而与 K3 的材料构成及其反应耦合方式密切相关。K3 由钾长石和石灰石共煅获得,体系中既存在可水化的 C_2S 和消解产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,也能在水化过程中生成并持续提供可碳化的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,因此强度发展同时受水化与碳化 2 条路径影响。

在标准养护条件下,如式(3)所示,K3 的早期强度主要来自水硬性组分的水化反应,K3 中 C_2S 在水存在条件下发生缓慢水化,生成 C-S-H 凝胶并伴随一定量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。受限于环境中较低的 CO_2 浓度, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳化速率较慢,碳化过程呈缓慢、持续推进的特征。在标准养护路径下,反应以“水化主导、碳化辅助”为特征。水化反应生成的 C-S-H 提供早期骨架,而碳化反应由于 CO_2 扩散受限,仅在表层缓慢进行,内部仍保留大量未反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,导致整体结构松散、强度发展缓慢。

与之相比,在加速碳化条件下, CO_2 能够在较早龄期持续进入孔隙网络,与之前存在的

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及水化过程中生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,同时充足的 CO_2 也会促进式(5)的反应,使得水化与碳化几乎同步进行。此路径下,体系呈现“水化碳化协同强化”机制:一方面, CO_2 的早期介入促进了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 向 CaCO_3 的快速转化,减少了其作为弱相的存留;另一方面, CaCO_3 在孔隙中沉积填充,与水化产物 C-S-H 交织形成致密复合骨架,显著提升了材料的密实度与早期强度。



TG-DSC 结果显示,KC3 试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量随龄期显著降低,而 CaCO_3 含量在 7~28 d 快速增加,28 d 时 CaCO_3 含量已超过 50%,明显高于标准养护试件。KC3 试样中 C-S-H 含量在 7 d 和 28 d 时也低于 K3 中的含量,说明充足 CO_2 不仅促进 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化,还会推动 C-S-H 向 CaCO_3 的转变。此外,加速碳化对反应速率的促进依赖于适宜的湿度窗口。干燥条件下碳化极慢,而当 RH 处于中高水平时反应显著加快,这一点在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 基材料的碳化实验中已有较充分证据^[32-33]。因此,本研究采用 3% CO_2 与 60% RH 的组合具有合理性。

宏观性能上,加速碳化养护显著优化了合成水硬性石灰砂浆的孔隙结构,并在早期龄期内有效提升了力学性能。28 d 时,碳化养护试块孔隙率较标准养护降低约 9.7%,说明大量新生 CaCO_3 晶体在孔隙中沉积、填充并重构基体骨架,使开放孔隙向更致密的孔隙结构演化。这一现象也在强度中体现,KC3 试块 28 d 抗折强度和抗压强度分别达到 3.20 MPa 和 12.54 MPa,显著高于 K3 对应的 1.77 MPa 和 5.12 MPa。类似的,3% CO_2 加速碳化研究亦显示强度可获得倍数级提升,且与孔结构优化呈同步关系^[34]。从文物保护应用看,3% CO_2 、常温常湿的养护方式在实验室中兼顾了强度提升与一定孔隙保留,为石质文物及其他钙基遗产材料的快速加固提供了可借鉴的材料养护组合。

尽管实验结果颇具前景,但多个方面仍有待进一步研究。养护参数在实验中保持恒定,而现实中的文物保护环境变化更为复杂。在温湿度波动条件下,材料的长期耐久性仍需验证。此外,孔

隙率是依据《岩土工程试验监测手册》测定的,该方法无法计入封闭孔隙,但采用此法测定的总孔隙率是以连通孔为主的“有效孔隙”,能够准确地反映水介质在材料中的传输空间,且与 SEM 观察到的微观填充现象及弹性波速反映的结构刚度提升具有一致性。另外,可借鉴天然水硬性石灰在连续 CO_2 梯度下的表现,进一步优化合成体系的 CO_2 浓度与预养护策略^[35],还可开发适用于不可移动文物的局部、低干扰 CO_2 原位养护装置,并在工程尺度上验证其施工可操作性及长期相容性。

4 结论

1)以钾长石-石灰石共煅制备的合成水硬性石灰 K3 为研究对象,对比标准养护与加速碳化养护条件的试验结果表明,养护制度对其强度形成和结构演化具有显著影响,常规条件下水化与碳化推进缓慢,难以满足快速加固的需求。

2)在加速碳化条件下,K3 体系中水化与碳化可在早期更为充分地协同进行, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 快速消耗并转化为 CaCO_3 ,逐步形成由 CaCO_3 与 C-S-H 共同支撑的较致密复相骨架,强化了合成水硬性石灰中水化碳化耦合关系,为提升早期性能提供了结构基础。

3)与标准养护相比,加速碳化试样 28 d 孔隙率降低约 9.7%,抗折和抗压强度分别达到 3.20 MPa 与 12.54 MPa,且弹性波速整体更高,说明在较短龄期内即可获得更优的结构连续性与刚度,有利于满足石质构件在抢险支护和阶段性恢复中的力学需求。

4)加速碳化为在不改变材料配方前提下提升石灰基材料早期性能提供了可行路径,对石质文物等钙基遗产材料的快速加固具有参考意义。后续需在温湿波动与盐害等更接近现场的条件下开展长期耐久性验证,并探索适用于不可移动文物的局部/便携式 CO_2 原位养护策略,以推动实验结果向文物保护实践的进一步转化。

参考文献

- [1] JUD SIERRA E, MILLER S A, SAKULICH A R, et al. Pozzolan activity of diatomaceous earth[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(10): 3406-3410.

- [2] VEJMELOVÁ E, KEPPERT M, ROVNANÍKOVÁ P, et al. Properties of lime composites containing a new type of pozzolana for the improvement of strength and durability[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43(8):3534-3540.
- [3] 杨鸿勋. 仰韶文化居住建筑发展问题的探讨[J]. *考古学报*, 1975(1):39-72.
YANG H X. A preliminary study of the house development the Yangshao culture [J]. *Acta Archaeologica Sinica*, 1975(1):39-72.
- [4] 杨丙雨, 冯玉怀. 石灰史料初探[J]. *化工矿产地质*, 1998,20(1):55-60.
YANG B Y, FENG Y H. On evolution of lime processing and application[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 1998,20(1):55-60.
- [5] 王炜林, 张鹏程, 袁明. 陕西白水县城下河遗址大型房址的几个问题[J]. *考古*, 2012(1):54-62.
WANG W L, ZHANG P C, YUAN M. Several issues regarding the large-sized house foundations of the Xiahe Site in Baishui County, Shaanxi Province [J]. *Archaeology*, 2012(1):54-62.
- [6] 王赞, 张波, 张科强, 等. 陕南地区农村传统民居生土墙体材料改性研究[J]. *中国胶粘剂*, 2014,23(1):27-29.
WANG Y, ZHANG B, ZHANG K Q, et al. Modification study on rammed earth material for southern Shaanxi rural traditional houses[J]. *China Adhesives*, 2014, 23(1):27-29.
- [7] 戴仕炳, 李宏松. 平遥城墙夯土面层病害及其保护实验研究[J]. *建筑遗产*, 2016(1):122-129.
DAI S B, LI H S. Experimental study on the diagnosis and restoration of the rammed earth surface of the Pingyao City Wall [J]. *Heritage Architecture*, 2016(1):122-129.
- [8] 王逢睿, 王捷, 何真, 等. 古代岩土质砌筑文物胶凝材料劣化分析[J]. *四川文物*, 2017(4):90-96.
WANG F R, WANG J, HE Z, et al. Analysis of the deterioration of cementitious materials in ancient rock and soil masonry cultural relics [J]. *Sichuan Cultural Relics*, 2017(4):90-96.
- [9] 杨海军, 刘平, 孙博, 等. 晋阳古城遗址加固材料筛选及配比试验研究[J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(19):24-34.
YANG H J, LIU P, SUN B, et al. Study on the optimal proportion of consolidation material for the ancient city of Jinyang [J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(19):24-34.
- [10] 戴仕炳, 钟燕, 胡战勇. 灰作十问:建成遗产保护石灰技术[M]. 上海:同济大学出版社, 2016:63-73.
- [11] 李黎, 赵林毅. 中国古代石灰类材料研究[M]. 北京:文物出版社, 2015:29-34.
- [12] 吴礼贤, 白光, 彭小芹, 等. 灰砂硅酸盐混凝土的碳化及碳化方程[J]. *硅酸盐建筑制品*, 1992,20(5):5-7.
WU L X, BAI G, PENG X Q, et al. Carbonation and carbonation equation of ash-sand silicate concrete[J]. *Building Energy Efficiency*, 1992,20(5):5-7.
- [13] 张亚梅, 明静. 3%与20%CO₂体积分数下混凝土加速碳化试验研究[J]. *建筑材料学报*, 2012,15(5):684-689.
ZHANG Y M, MING J. Accelerated carbonation test of concrete at 3% and 20% CO₂ volume fraction [J]. *Journal of Building Materials*, 2012,15(5):684-689.
- [14] SANJUAN M A, ANDRADE C, CHEYREZY M. Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions[J]. *Advances in Cement Research*, 2003, 15(4):171-180.
- [15] CASTELLOTE M, ANDRADE C, TURRILLAS X, et al. Accelerated carbonation of cement pastes in situ monitored by neutron diffraction[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(12):1365-1373.
- [16] 乔欣元. CO₂浓度对氢氧化钙碳化性能的影响[J]. *广州化工*, 2015, 43(15):3-4.
QIAO X Y. Influence of CO₂ concentrations on carbonation property of Ca(OH)₂ [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2015,43(15):3-4.
- [17] 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 S Q, WANG L L, MA Q L, et al. Hydration of natural hydraulic lime pastes under different conditions of carbonation [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2017, 29(4):1-8.
- [18] 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 Y S, WANG X H, XIAO J Q, 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.
- [19] ZHANG S Y, SUN M L, GUO Q L, et al. Study on the mechanical properties and durability of hydraulic lime mortars based on limestone and potassium feldspar [J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(4):2412.
- [20] ZHANG S Y, SUN M L, LI Z P. Study on the in-laboratory screening of sandstone grotto patching materials

based on hydraulic lime [J]. *Materials*, 2025, 18 (10): 2192.

[21] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会. 水泥胶砂检验强度方法(ISO 法):GB/T 17671—2021[S]. 北京:中国标准出版社,2021.

[22] 国家发展和改革委员会. 水泥胶砂干缩试验方法:JC/T 603—2004[S]. 北京:中国建材工业出版社, 2004.

[23] 林宗元. 岩土工程试验监测手册[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2005:61-64.

[24] 李最雄, 赵林毅, 李黎. 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 Z X, ZHAO L Y, LI L. On new fracture grouting material for conglomerate grottoes rock[J]. *Dunhuang Research*, 2011(6):59-64.

[25] 赵静, 李伟东, 罗宏杰. 用于古建筑琉璃瓦保护的高分子聚合物材料的分析研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2009,21(3):15-22.

ZHAO J, LI W D, LUO H J. Analysis and testing of the organic-coatings for the conservation of architectural glazed tiles [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2009, 21(3):15-22.

[26] KNAPEN E, CIZER O, VAN BALEN K, et al. Effect of free water removal from early-age hydrated cement pastes on thermal analysis [J]. *Construction and Building Materials*, 2009,23(11): 3431-3438.

[27] JI Y S, YUAN Y S, SHEN J L, et al. Comparison of concrete carbonation process under natural condition and high CO₂ concentration environments [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2010, 25(3): 515-522.

[28] LILKOV V, PETROV O, TZVETANOVA Y, et al. Mössbauer DTA and XRD study of Portland cement blended with fly ash and silica fume [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 29:33-41.

[29] XU S Q, WANG J L, SUN Y Z. Effect of water binder ratio on the early hydration of natural hydraulic lime [J]. *Materials and Structures*, 2015, 48(10):3431-3441.

[30] TSIVILIS S, KAKALI G, CHANIOTAKIS E, et al. A study on the hydration of Portland limestone cement by means of TG [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1998, 52(3):863-870.

[31] 张廷雷. DSC-TG 测定碳化水泥石中的 CaCO₃ 和 Ca(OH)₂ [J]. *光谱实验室*, 2013, 30(5): 2160-2164.

ZHANG T L. Determination of CaCO₃ and Ca(OH)₂ in carbonized hardened cement pastes by DSC-TG[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2013, 30 (5): 2160-2164.

[32] CRIADO Y A, ABANADES J C. Carbonation rates of dry Ca(OH)₂ mortars for CO₂ capture applications at ambient temperatures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(40):14804-14812.

[33] VAN BALEN K. Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature [J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(4): 647-657.

[34] KESIKIDOU F, MATAMADIOTOU I, STEFANIDOU M. Influence of accelerated carbonation on the physico-mechanical properties of natural fiber-reinforced lime mortars [J]. *Materials*, 2024, 17(18): 4461.

[35] SHAO C H, LIU Z, XU Z Y, et al. Study on the performance evolution and carbonation mechanism of natural hydraulic lime under different CO₂ concentrations [J]. *Construction and Building Materials*, 2025, 481: 141619.

(编辑 李 静)