

文章编号:1007-9629(2023)07-0783-09

酸环境下石灰-偏高岭土改性遗址土的 强度及色差分析

李新明^{1,2}, 武 迪^{1,2}, 张浩扬^{1,2}, 尹 松^{1,2,*}, 任克彬³

(1. 中原工学院 建筑工程学院, 河南 郑州 450007; 2. 河南省环境岩土工程与地下工程灾害控制工程
研究中心, 河南 郑州 450007; 3. 河南省文物建筑保护研究院, 河南 郑州 450002)

摘要:采用 X 射线衍射、热重分析、扫描电镜观测、色差分析和强度性能测试等方法,研究了酸环境下石灰-偏高岭土(L-MK)及天然水硬性石灰(NHL)改性遗址土强度与色差的变化规律,并探讨了其微观机制。结果表明:随着酸环境下干湿循环次数的增加,L-MK 改性遗址土强度先增后减,而 NHL 改性遗址土则单调递减,且经历 20 次干湿循环后 L-MK 改性遗址土强度为 NHL 改性遗址土强度的 1.6 倍以上;与原样遗址土相比,8% 偏高岭土掺量下 L-MK 改性遗址土色差最小,且小于 8% 及 10% NHL 改性遗址土,L-MK 与 NHL 改性遗址土强度变化规律的差异性与水化产物水化硅酸钙(CSH)的稳定性及 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等膨胀性物质的生成量有关,采用 L-MK 替代 NHL 应用于土遗址修复领域是可行的。

关键词:土遗址;石灰-偏高岭土;天然水硬性石灰;酸环境;干湿循环

中图分类号:TU599

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.07.011

Strength and Color Difference Analysis of Lime-Metakaolin Modified Site Soil in Acidic Environment

LI Xinming^{1,2}, WU Di^{1,2}, ZHANG Haoyang^{1,2}, YIN Song^{1,2,*}, REN Kebin³

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;
2. Research Center of Environmental Geotechnical Engineering and Underground Engineering Disaster Control
Engineering of Henan Province, Zhengzhou 450007, China; 3. Henan Provincial Architectural Heritage
Protection and Research Institute, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Influenced by different dry-wet cycles combined with acidic environment, lime-metakaolin(L-MK) and natural hydraulic lime(NHL) modified site soils were tested for unconfined compressive strength and split tensile strength, and color difference analysis was carried out on the basis of color consistency. X-ray diffraction(XRD), thermo gravity(TG) and scanning electron microscopy(SEM) tests were used to explain the strength degradation mechanism. The results show that the strength of L-MK modified site soil increases first and then decreases with the increasing number of dry-wet cycles in acidic environment, while the strength of NHL modified site soil decreases monotonically. After 20 dry-wet cycles in acidic environment, the strength of L-MK modified site soil is more than 1.6 times that of NHL modified site soil. Comparing the color parameters of the earthen site soil, the color difference of the L-MK modified site soil (with MK content of 8%) is less than that of the NHL modified site soil. The variation

收稿日期:2022-08-12; 修订日期:2023-01-07

基金项目:河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(2019GGJS142, 2020GGJS136);河南省科技攻关项目(202102310584, 222102320060);河南省高等学校计划基础研究专项(20ZX009);河南省研究生教育改革与质量提升工程项目(YJS2022SZ16)

第一作者:李新明(1987—),男,河南修武人,中原工学院副教授,硕士生导师,博士。E-mail: xinmingli@163.com

通讯作者:尹 松(1987—),男,吉林白山人,中原工学院副教授,硕士生导师,博士。E-mail: syin@zut.edu.cn

of strength is depended on the stability of hydration product calcium silicate hydrate (CSH) and the amount of expansive material such as $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ produced. It is feasible to use L-MK instead of NHL in the field of site soil restoration.

Key words: earthen site; lime-metakaolin; natural hydraulic lime; acidic environment; dry-wet cycle

土遗址作为中华文明的重要载体,是中国重要的文化遗产资源,但因其长期暴露于自然环境下,多处出现裂隙和坍塌等病害,个别土遗址甚至已经消失^[1].这与酸、盐分等对土体微观结构的劣化影响密切相关^[2-5].修复材料的研发一直是土遗址预防性保护的重点,而耐久性评价则是其重中之重.欧美等发达国家于20世纪70年代研发出天然水硬性石灰(NHL)应用于岩土质文物保护并广泛使用至今^[1].中国学者研究发现石灰-偏高岭土(L-MK)改性土具有水硬性特征^[3],并初步验证了其替代NHL用于土遗址保护的可行性.然而,针对L-MK能否替代NHL用于土遗址修复保护工程的问题,尚需深入开展L-MK改性土的耐久性研究.

目前,关于酸环境对土体力学性能^[5-8]和变形特征^[9]等的影响,已有较多学者开展了相关研究. Bakhshipour等^[5]和常锦等^[9]模拟酸性降雨侵蚀发现,经酸性侵蚀的土体颗粒间斥力逐渐减弱且内部矿物组分氧化铝及二氧化硅溶解,土体内部逐步形成较大孔隙的松散结构,致使抗压强度衰减可达80%,且随着pH值的降低,裂隙率显著增加,强度衰减更加严重;赵宇等^[8]和Ye等^[10]也获得了类似结论.然而,也有学者^[11-12]发现酸环境下掺加粉煤灰及偏高岭土的水泥基材料强度不减反增,认为其耐久性能与材料的钙硅比、酸的类型等密切相关.因此,研究偏高岭土Si-Al体系与水硬性石灰 Ca^{2+} 体系中强度演化的酸效应及其形成机制十分必要.

近年来,虽然中国酸雨酸化趋势基本得到控制,但部分区域酸雨发生频率高居不下,且最强酸雨的pH值较低^[13],中原地区亦是如此.雨水中 SO_4^{2-} 等阴离子对土遗址等的影响仍不容忽视.鉴于此,在以往研究成果^[1]的基础之上,对经历酸环境影响(酸-干湿循环)后的L-MK及NHL改性土进行无侧限抗压强度试验和劈裂抗拉强度试验,分析其强度特性的变化规律;而后取部分试样进行扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和热重分析(TG),探讨酸环境下改性土强度变化的微观机制;同时,基于修复后土遗址颜色一致性的要求,从色差角度分析了材料适用性.

1 试验

1.1 试验材料

古代土质建筑在建造过程中采用挖余法、板筑夯土法和踩泥法等构筑而成的土体被称为遗址土^[14].鉴于土遗址为不可再生文物,遗址土多采用土遗址坍塌遗留的土块和散土等用于保护研究^[3,14].试验用原样遗址土取自苑陵故城(河南省郑州市)遗址散落土,其基本物理参数见表1.根据GB/T 50123—2019《土工试验方法标准》,试验土样为粉砂土.

表1 遗址土的基本物理参数
Table 1 Basic physical parameters of earthen site soil

Physical parameter	Value
Liquid limit/%	19.20
Plastic limit/%	8.22
Plasticity index	10.98
Optimum water content (by mass)/%	9.30
Natural water content (by mass)/%	8.30
Maximum dry density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.96
Particle size distribution/%	Sand (0.075–2.000 mm) 65.66
	Silt (0.075–0.005 mm) 32.48
	Clay (<0.005 mm) 1.86

试验所用偏高岭土主要成分为无定型的 Al_2O_3 和 SiO_2 ,细度 $10 \mu\text{m}$ (1250目),28 d火山灰活性指数为116%;所用石灰中CaO的含量¹⁾为95.60%;天然水硬性石灰强度等级为NHL2(2~5 MPa),主要矿物相包括硅酸二钙(C_2S)、碳酸钙(CaCO_3)和氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$).偏高岭土(MK)、石灰(L)和天然水硬性石灰(NHL2)的化学组成见表2.

1.2 试样制备

参照文献[1]关于L-MK改性土强度特性的研究成果,选取6%和8%这2种石灰掺入基准值(w_L),并在每种石灰掺入基准值的基础上,设定4种不同偏高岭土掺量 w_{MK} (0%、4%、8%和12%).同时,选用8%和10%这2种天然水硬性石灰掺量(w_{NHL})与L-MK改性土力学性能作对比分析.试验采用直径 $D=50 \text{ mm}$,高度 $H=50 \text{ mm}$ 的圆柱体试样,压实度为95%,以静力压实方式制样.试样编号以缩写代替具

1)文中涉及的含量、组成和掺量等均为质量分数.

表 2 偏高岭土、石灰和天然水硬性石灰的化学组成
Table 2 Chemical compositions of metakaolin, lime and natural hydraulic lime

Material	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	SO ₃	IL
MK	51.71	1.09	2.32	0.94	42.18	0.11	0.14	0.17	0.10	1.27
L	0	95.60	0	0	0	0	0	0.96	0.06	3.38
NHL2	8.33	68.36	1.60	0.14	2.62	0.99	0	4.16	0.67	13.13

体配合比,如 8% 石灰与 4% 偏高岭土掺量的改性土试样,表示为 8% L+4% MK. 试样制备完成后,先在恒温恒湿条件((20±2)℃,相对湿度 95%±2%)下养护 28 d,再开展相关试验.

1.3 试验方法

结合河南地区气候条件^[13],在充分考虑酸性降雨化学离子多样性的基础之上,参照 HG/T 4343—2012《水性多彩建筑涂料》,选取硫酸、硝酸和盐酸这 3 种酸溶液,通过在 500 mL 水中添加 6 mL 质量分数 98% 的硫酸、3 mL 质量分数 65% 的硝酸和 1 mL 质量分数 36% 的盐酸配置成混合酸溶液,并在一定量蒸馏水中添加适量混合酸溶液,得到 pH 值为 4 的模拟酸雨溶液.

具体试验步骤:试样养护至 28 d 后放入模拟酸雨溶液中浸泡 24 h,然后放入烘箱中烘干至试样含水率达到 5.0%,此为脱湿过程,其中烘干温度为 50℃^[14];烘干后待试样冷却至室温后放置于透水石上,添加模拟酸雨溶液至浸没试样顶部 2.5 cm,待试样含水率达到 23.0% 时取出,此为吸湿过程,至此为 1 次完整的干湿循环.试验共设置 20 次干湿循环试验,分别在循环次数(*n*)为 0、5、10、15、20 次时进行试样无侧限抗压强度试验、劈裂抗拉强度试验、色差分析和微观测试.

无侧限抗压强度试验和劈裂抗拉强度试验采用 YYW-2 型强度试验仪,按照 GB/T 50123—2019 标准,以 1 mm/min 升降速率进行试验.每种工况下取 6

个平行试样,结果取平均值.

色差测试采用 DC-P3 新型全自动测色色差计,基于国家照明委员会推荐的 CIE *L*a*b** 颜色空间法,取不同循环次数后 L-MK 和 NHL 改性土试样强度测试后 6 个碎块,分别测量其亮度值(*L**)、红色饱和度值(*a**)和黄色饱和度值(*b**),对比分析其与天然含水率(8.3%)状态下遗址土的色差值(ΔE),结果取平均值.

XRD 试验采用 Rigaku 公司的 D/max2550 VB3+PC 型 X 射线衍射仪;SEM 试验采用蔡司公司的场发射扫描电镜(FESEM);热重分析(TG)采用 NETZSCH 公司的 STA 449F5 型热分析仪.

2 结果与分析

2.1 无侧限抗压强度

图 1 为不同干湿循环次数下 L-MK 和 NHL 改性土的无侧限抗压强度.由图 1 可知:偏高岭土的掺入在提高石灰土力学性能的同时,对于其酸环境下的耐久性同样具有提升作用,且 L-MK 改性土经历不同循环次数后的强度变化呈现出一定规律性;在 10 次干湿循环前,L-MK 改性土强度并未受酸性侵蚀而降低,反而增加;而后随着循环次数的增加,强度单调递减.以试样 6%L+12%MK 为例,0~10 次循环后试样强度由 5.23 MPa 增至 8.29 MPa;而 10~20 次循环后强度则从 8.29 MPa 降低至 6.31 MPa.

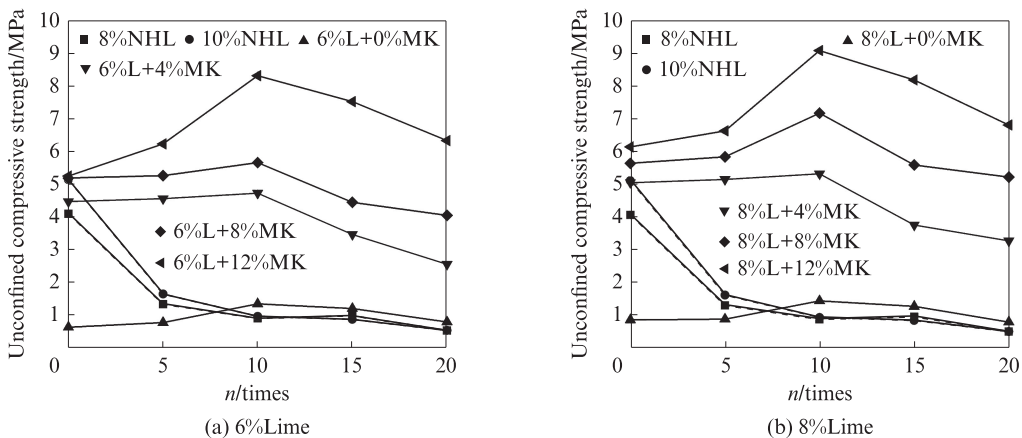


图 1 不同干湿循环次数下 L-MK 和 NHL 改性土的无侧限抗压强度
Fig. 1 Unconfined compressive strength of L-MK and NHL modified soils under different dry-wet cycles

究其原因,这是酸环境下干湿循环过程中水化体系的碱度、水化产物的稳定性、再水化与酸侵蚀作用的综合体现.偏高岭土是高岭土经过500~700℃煅烧形成的无定形硅、铝氧化物,易与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液发生离子交换、火山灰等反应.图2给出了干湿循环作用下试样6%L+4%MK的外观变化.循环初期,由于土样碱度较高,偏高岭土活性得到激发,除碳化作用外,石灰与偏高岭土间发生火山灰反应,生成的水化硅酸钙(CSH)、水化铝酸钙(CAH)等水化产物会胶结土颗粒^[1];而由于酸环境的作用,溶液及水化

体系pH值降低,水化产物出现脱钙现象,即释放出 Ca^{2+} ,而 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 形成膨胀性白色糊状物质 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (见图2)^[11,15];同时,酸性溶液中 H^+ 与L-MK试样中阳离子存在离子交换作用,形成白色糊状硅胶($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和铝胶($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)混合物(化学反应式见式(1)~(4)).

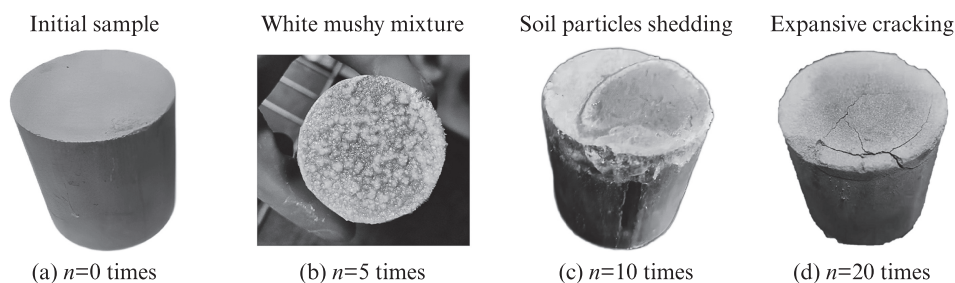
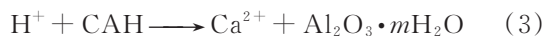
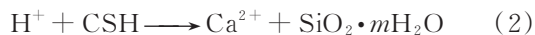
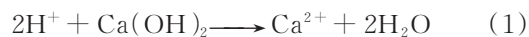


图2 干湿循环作用下试样6%L+4%MK的外观变化

Fig. 2 Appearance of sample 6%L+4%MK under dry-wet cycles

白色糊状混合物在循环前期可以填充试样表面微孔隙,降低孔隙度及渗透率.但考虑到偏高岭土化学组成主要为Si-Al(Si-O-Al)体系,偏高岭土的掺入一方面增加了土体颗粒间接触面积和材料内部反应活性,致使L-MK试样获得更高的初始反应速率和更长的反应时间;另一方面降低了L-MK试样的钙硅比,已有研究表明,高钙硅比的CSH在 SO_4^{2-} 侵蚀下更易产生多孔结构,低钙硅比的CSH则会在其表层产生硅质保护层从而延缓侵蚀作用^[11,15].在这些因素的综合作用下,前期干湿循环破坏作用得到抑制,L-MK试样强度不降反增.

随着循环的持续进行,溶液碱度降低,离子交换作用使试样内部Si、Al和Ca等元素含量减少,硅铝摩尔比降低,酸性溶液进入试样内部,影响水化反应产物与土颗粒之间的胶结,使水化产物不能形成网状骨架结构,因而试样强度不增加,甚至出现下降的趋势.另外,酸性溶液会溶蚀石灰-偏高岭土的水化产物,使 Ca^{2+} 从胶结物中游离出来,造成胶结结构破坏,内部土颗粒间聚合程度衰减^[16].且随着干湿循环次数的增加,膨胀性白色糊状物质逐渐由细晶粒变为粗晶粒,致使试样表面颗粒脱落、内部膨胀破裂,进而导致土体强度逐渐降低.随着循环次数的进一步增加,偏高岭土仍会与游离出来的 Ca^{2+} 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应或再水化反应,生成CSH及CAH凝胶等水化产物,为土样提供强度.再水化反应与酸

侵蚀作用同时进行,石灰偏高岭土改性土后期强度的增加或降低取决于何种作用居于主导地位.

反观NHL改性土,强度衰减明显,L-MK改性土耐久性显著优于NHL改性土.以10%NHL改性土为例,5次干湿循环后试样抗压强度为1.63 MPa,较未循环前试样强度(5.12 MPa)降低68.00%,降幅显著;5次循环后试样抗压强度呈缓慢减小,而后强度基本趋于稳定.

对比试样6%L+8%MK和8%L+8%MK,经历20次干湿循环后其抗压强度分别为4.03、5.23 MPa,较未循环前试样强度分别增加了22.05%和7.43%;而同样条件下,试样8%NHL和10%NHL的抗压强度均降低为0.52 MPa,降幅分别达87.25%和89.84%.这是由于NHL中主要成分为以胶结物形式存在的CaO等氧化物,其体系的化学稳定性较偏高岭土体系弱,在酸环境下极易产生溶蚀^[9,17],造成试样内部结构在循环早期(0~5次)产生较大衰减.

2.2 劈裂抗拉强度

不同干湿循环次数下L-MK和NHL改性土的劈裂抗拉强度见图3.由图3可见,L-MK和NHL改性土试样劈裂抗拉强度整体变化规律与无侧限抗压强度变化规律基本相同.但不同点在于,与未经历干湿循环试样相比,劈裂抗拉强度在经历5次干湿循环时强度大幅增加,而无侧限抗压强度则增加甚

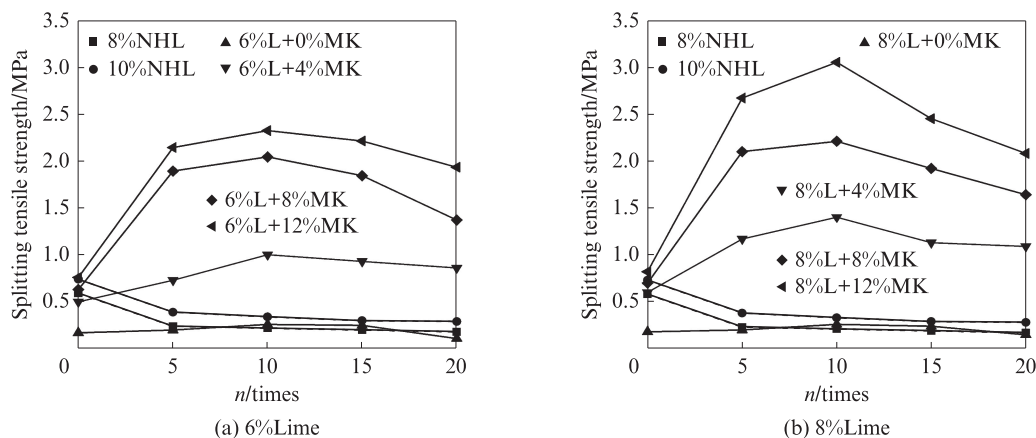


图3 不同干湿循环次数下L-MK和NHL改性土的劈裂抗拉强度
Fig. 3 Splitting tensile strength of L-MK and NHL modified soils under different dry-wet cycles

微,这可能与破坏模式(图4)的不同有关^[18].由图4可见:劈裂抗拉强度试样破坏首先由侧面产生主裂缝,然后延伸至全截面形成贯通破坏,其强度由试样全截面承担(见图4(b)),在循环前期脱水石膏等物质强化了试样表面强度,对于试样劈裂抗拉强度

具有较大的提高作用;无侧限抗压强度则由上下三角锥提供(见图4(a)),在循环前期表面的脱水石膏等并不参与强度贡献,且未有较多酸性溶液进入试样内部,因而循环前期试样的无侧限抗压强度提升甚微.

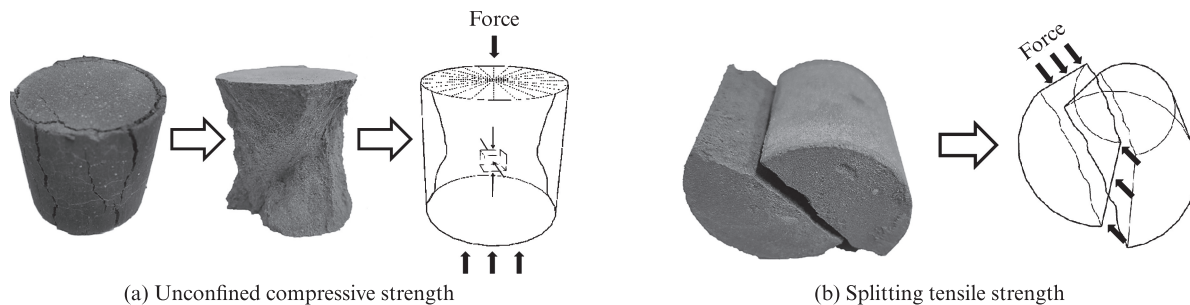


图4 无侧限抗压强度与劈裂抗拉强度破坏模式

Fig. 4 Failure modes for unconfined compressive strength and splitting tensile strength

2.3 色差分析

作为一种土遗址修复材料,其修复后与原遗址土样是否存在颜色差异,是评价修复材料适用性的重要参数^[1,19].针对不同干湿循环次数下L-MK和NHL改性土试样,测试其 L^* 、 a^* 和 b^* 值,并按CIE $L^*a^*b^*$ 颜色空间法(式(5))来计算其与原样遗址土($L^*=64.32$ 、 $a^*=6.88$ 、 $b^*=17.11$)的色差值 ΔE .

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (5)$$

式中: ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 分别为被测试样与遗址土亮度值差值、红色饱和度值差值及黄色饱和度值差值.

表3为部分试样的颜色空间值.由表3可见:随着干湿循环次数的增加,白色沉积物逐渐形成且增多,L-MK及NHL改性土试样的 L^* 值增大,即亮度升高;在循环前期L-MK试样的 b^* 值接近遗址土原样,但随着循环次数的增加,试样黄色饱和度值减弱且在 $n=15$ 次时达到最低值,而当完成20次循环后其

黄色饱和度值恢复,接近遗址土原样;对于NHL试样, b^* 值整体呈逐步下降趋势,表明干湿循环后试样表层颜色向蓝色调偏移,而黄色调减弱,颜色逐步偏离原样遗址土.

L-MK及NHL改性土经历20次干湿循环后与原样遗址土的色差值见表4.由表4可见:因偏高岭土为红色粉末状材料,故随其含量增大,L-MK试样红色饱和度提升显著,改性土试样颜色接近于原样遗址土; b^* 值先增加后减小,在8%偏高岭土掺量时达最高值.为综合评判颜色差异,计算 ΔE 值发现,随着偏高岭土掺量的增加, ΔE 呈先减小后增加趋势,在8%偏高岭土掺量时达到最低值,根据人眼颜色察觉敏感度^[19](ΔE 值0~0.5为痕迹、0.5~1.5轻微、1.5~3.0可察觉、3.0~6.0可识别、6.0~12.0易识别)判断,颜色差异为可察觉-可识别阶段;而NHL改性土颜色偏移较大, ΔE 值达5.06和6.88,颜色差异达到人眼可识别-易识别阶段.

表3 L-MK及NHL改性土试样的颜色空间值
Table 3 Color space values of L-MK and NHL modified soils

Sample	n=0 times			n=5 times			n=10 times			n=15 times			n=20 times		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
6%L+8%MK	57.88	10.42	15.64	67.34	7.71	11.61	64.90	8.79	12.88	64.99	8.23	7.91	65.20	7.95	15.26
8%L+8%MK	61.48	10.74	15.19	67.44	8.65	12.01	67.49	8.36	11.53	68.68	7.44	9.84	66.64	8.16	15.15
8%NHL	54.04	8.09	16.14	66.48	6.03	11.83	63.54	6.79	12.64	65.19	6.01	10.94	64.30	5.77	12.17
10%NHL	46.59	8.73	17.43	61.91	6.27	13.17	67.37	4.90	10.08	66.83	5.21	9.76	66.98	4.84	11.10

表4 L-MK及NHL改性土经历20次干湿循环后与原样遗址土的色差值

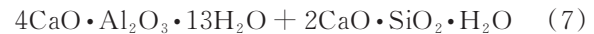
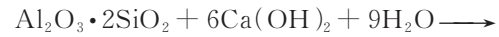
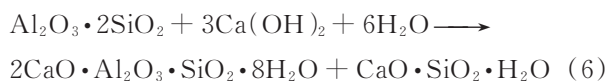
Table 4 Color difference between L-MK and NHL modified soils and site soil after 20 dry-wet cycles

Sample	L*	a*	b*	ΔE
6%L+0%MK	69.23	4.97	8.82	9.82
6%L+4%MK	63.85	7.54	14.06	3.12
6%L+8%MK	65.20	7.95	15.26	2.31
6%L+12%MK	65.61	9.13	13.62	4.35
8%L+0%MK	64.39	5.14	11.26	6.10
8%L+4%MK	64.86	7.22	13.14	4.02
8%L+8%MK	66.64	8.16	15.15	3.29
8%L+12%MK	66.63	8.89	11.21	6.64
8%NHL	64.30	5.77	12.17	5.06
10%NHL	66.98	4.84	11.10	6.88

3 微观机理

3.1 XRD分析

图5为试样8%L+8%MK和8%NHL经历0、10、20次干湿循环后的XRD图谱。由图5可知,试样8%L+8%MK中除了石英及石灰熟化形成的Ca(OH)₂外,内部发生水化反应生成了与NHL改性土相似的水化产物,主要为非结晶态的水化硅酸钙CSH和水化铝酸钙CAH等。化学反应式见式(6)~(7)。



随着干湿循环作用持续进行,试样8%L+8%MK和8%NHL中CSH等水化产物相应衍射峰强度出现波动。试样8%L+8%MK在10次干湿循环时的衍射峰较循环前更显著,而试样8%NHL则呈现减弱趋势。同时,试样8%L+8%MK和8%NHL因酸性环境的侵蚀,导致Ca(OH)₂等结晶相大量减少,生成大量膨胀性物质CaSO₄·2H₂O;当循环次数增加至20次时,膨胀性物质生成量达到最高值。即酸性环境下试样强度变化规律主要是由于Si-Al体系和Ca²⁺水硬性石灰体系下水化产物CSH等的稳定性(或化学稳定性)差异导致^[11-12]。

3.2 扫描电镜分析

采用扫描电镜对经历0、10、20次干湿循环后的试样8%L+8%MK和8%NHL进行微观结构扫描,结果见图6。由图6可以看出:在经历10次干湿循环后,与循环前相比,试样8%L+8%MK中仍可见CSH等絮凝状水化产物,但同时存在少量片状膨胀物;当完成20次干湿循环后,试样8%L+8%MK内部整体性破坏,CSH和CAH水化产物含量减小,颗粒间孔隙填充物消失,逐步转变成大量立方状晶体和不规则片状膨胀物,试样内部呈片状膨胀剥离破坏形式;而对于NHL改性土,当完成10次干湿循环时,试样8%NHL内部由于CaSO₄·2H₂O等物质的生成而出现大量片状剥离损坏现象,试样整体性较

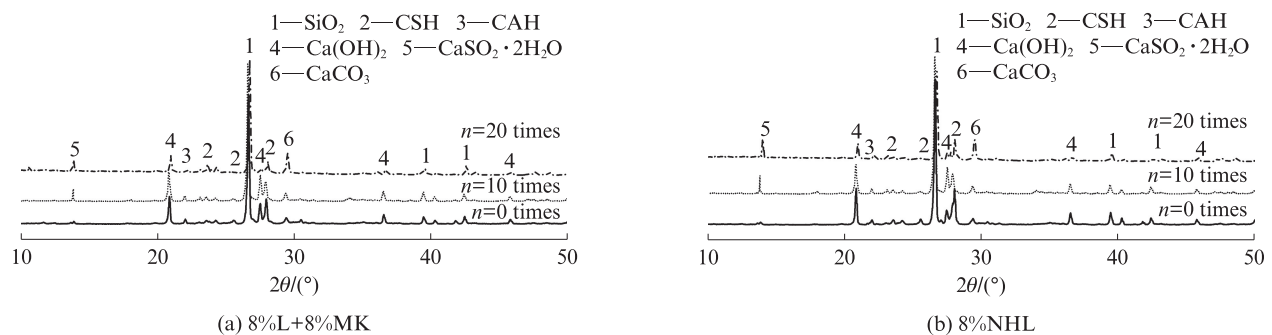


图5 试样8%L+8%MK和8%NHL经历0、10、20次干湿循环后的XRD图谱
Fig. 5 XRD patterns of sample 8%L+8%MK and 8%NHL after 0, 10, 20 dry-wet cycles

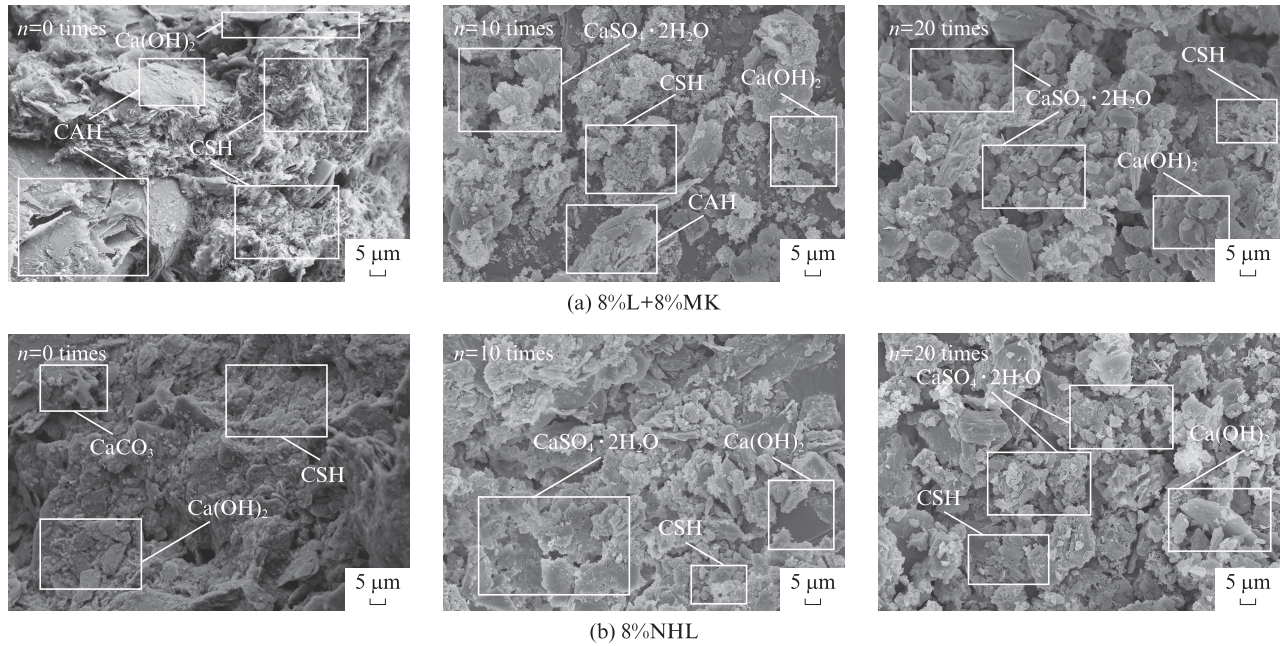


图6 试样8%L+8%MK和8%NHL的SEM图片
Fig. 6 SEM images of sample 8%L+8%MK and 8%NHL

未经历循环前大幅度衰减,且随着循环次数的增加水化产物裹覆面积进一步衰减,土体颗粒大面积剥离^[11,15],进而使试样强度大幅衰减,这与前文所述宏观性能的结论一致。

3.3 热重分析

图7为试样8%L+8%MK和8%NHL的TG曲线。由图7可见,TG曲线反映出L-MK和NHL改性土质量随温度升高而不断减小,整体失重可分为3个阶段,分别为0~300、300~650、650~800℃。第1阶段失重主要是由试样内部以自由水、孔隙水和弱结合水形式存在的水分子因温度升高而脱去所致。第2

阶段失重率在变化前期以CAH失重为主,而后期以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱羟基作用为主^[20],此阶段整体较平缓,若以失重率来反应物质含量则可以看出,在经历干湿循环后,L-MK改性土失重率低于NHL改性土,这可能是由于部分CAH分解为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 所致^[21]。第3阶段的失重主要由 CaCO_3 分解及CSH层状结构在高温下解体所致,而试样失重率的改变主要体现在经历干湿循环后的试样,并随循环次数增加呈现递增趋势。试样8%NHL在完成10、20次循环后,相较于试样8%L+8%MK,其失重率达到了5.20%和3.33%,与XRD分析结果相符。

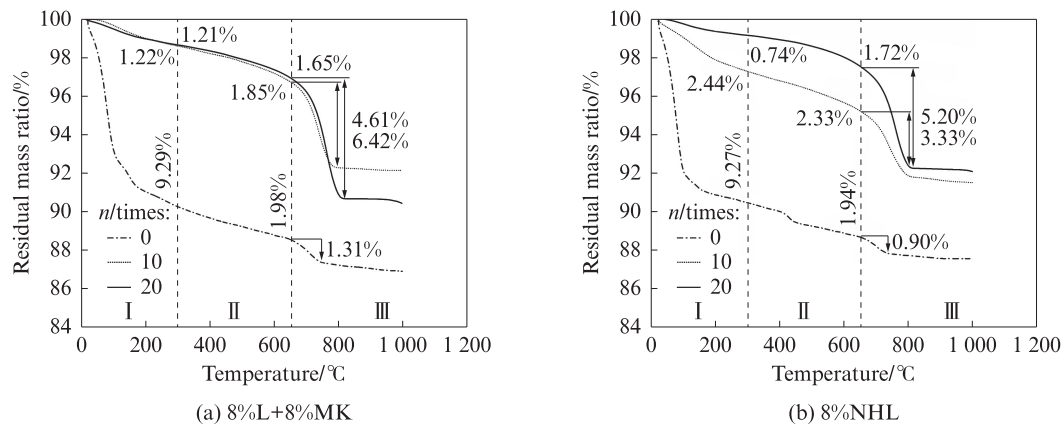


图7 试样8%L+8%MK和8%NHL的TG曲线
Fig. 7 TG curves of sample 8%L+8%MK and 8%NHL

4 结论

(1)随着酸环境下干湿循环次数的增加,L-MK

改性遗址土的无侧限抗压强度和劈裂抗拉强度均呈现先增加后减小的变化规律,NHL改性遗址土的强度则单调减小。经过20次干湿循环后,L-MK改性遗

址土的强度仍显著高于 NHL 改性遗址土, L-MK 改性遗址土的抗酸侵蚀特性优于 NHL 改性遗址土。

(2) 与原样遗址土相比, L-MK 改性遗址土在经历 20 次干湿循环后色差值 ΔE 随着偏高岭土掺量的增加而先减后增, 当 MK 掺量为 8% 时达到最低值, 色差在可察觉-可识别阶段; 而 NHL 改性遗址土试样向蓝色调偏移, 黄色调减弱, 颜色逐步偏离原样遗址土, 色差已达到人眼可识别-易识别阶段。

(3) 在 SO_4^{2-} 和 H^+ 等共同作用下, L-MK 及 NHL 改性遗址土中水化产物均溶蚀形成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等膨胀性物质, 而相较于 NHL 改性遗址土中高 Ca^{2+} 含量的水化产物, L-MK 改性遗址土中 Si-Al 体系的水化产物 C-S-H 等具有更好的抗酸侵蚀特性。

(4) 基于酸环境下的干湿循环耐久性, 综合考虑试样力学强度、色差及微观机理等, 采用 L-MK 替代 NHL 应用于土遗址修复领域是可行的。

参考文献:

- [1] 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 material in Chinese ancient buildings [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2011, 30(10): 2120-2127. (in Chinese)
- [2] LANAS J, BERNAL J L P, BELLO M A, et al. Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(12): 2191-2201.
- [3] 李新明, 路广远, 张浩扬, 等. 石灰偏高岭土改良粉砂土强度特性与微观机理[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(3): 648-655.
LI Xinming, LU Guangyuan, ZHANG Haoyang, et al. Strength characteristics and micro-mechanism of lime-metakaolin modified silty soil[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(3): 648-655. (in Chinese)
- [4] 董晓强, 苏楠楠, 黄新恩, 等. 污水浸泡对水泥土强度和电阻率特性影响的试验研究[J]. 岩土力学, 2014, 35(7): 1855-1862, 1870.
DONG Xiaoqiang, SU Nannan, HUANG Xin'en, et al. Effect of sewage on electrical resistivity and strength of cemented soil [J]. Rock and Soil Mechanics, 2014, 35(7): 1855-1862, 1870. (in Chinese)
- [5] BAKHSHIPOUR Z, ASADI A, HUAT B B K, et al. Effect of acid rain on geotechnical properties of residual soils[J]. Soils and Foundations, 2016, 56(6): 1008-1020.
- [6] ACHARYA P K, PATRO S K. Acid resistance, sulphate resistance and strength properties of concrete containing ferrochrome ash (FA) and lime[J]. Construction and Building Materials, 2016, 120: 241-250.
- [7] 黄伟, 汪时机, 程明书, 等. 水泥改性膨胀土在侵蚀环境下的干湿循环效应研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(2): 649-659.
HUANG Wei, WANG Shiji, CHENG Mingshu, et al. Effect of dry wet cycle on cement modified expansive soil under erosion environment [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(2): 649-659. (in Chinese)
- [8] 赵宇, 崔鹏, 胡良博. 黏土抗剪强度演化与酸雨引发滑坡的关系—以三峡库区滑坡为例[J]. 岩石力学与工程学报, 2009, 28(3): 576-582.
ZHAO Yu, CUI Peng, HU Liangbo. Relation between evolution of clay shear strength and landslide induced by acid rain-taking landslides in three gorges reservoir area for example [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2009, 28(3): 576-582. (in Chinese)
- [9] 常锦, 杨和平, 肖杰, 等. 酸雨干湿循环作用下百色膨胀土裂隙发育规律及其微观机制[J]. 中国公路学报, 2021, 34(1): 47-56.
CHANG Jin, YANG Heping, XIAO Jie, et al. Fissure development law and micro-mechanism of Baise expansive soil under wet-dry cycle of acid rain [J]. Chinese Journal of Highway and Transport, 2021, 34(1): 47-56. (in Chinese)
- [10] YE W J, WU Y T, BAI Y. Study of macro- and mesodamage of remolded loess under alternating dry and wet conditions in an acid rain environment [J]. Advance in Materials Science and Engineering, 2021: 5158150.
- [11] SATA V, SATHONSAOWAPHAK A, CHINDAPRASIRT P. Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack [J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34(5): 700-708.
- [12] 李迎春, 石亮, 黄安永, 等. 酸-硫酸盐耦合侵蚀环境下水泥基材料耐久性提升技术作用效果分析[J]. 混凝土, 2016(6): 73-76.
LI Yingchun, SHI Liang, HUANG Anyong, et al. Effect of durability improvement technical for cement-based materials under acid-sulfate coupled erosion conditions [J]. Concrete, 2016(6): 73-76. (in Chinese)
- [13] CHEN X, SHAN X R, SHI Z J, et al. Analysis of the Spatio-temporal changes in acid rain and their causes in China (1998-2018) [J]. Journal of Resources and Ecology, 2021, 12(5): 593-599.
- [14] 任克彬. 古城寨遗址粉土力学性状的干湿循环效应与城墙响应特征[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
REN Kebin. Effects of dry-wet cycle on silt mechanical properties of Guchengzhai and response characteristics of the wall [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019. (in Chinese)
- [15] DUAN P, YAN C J, ZHOU W. Influence of partial replacement of fly ash by metakaolin on mechanical properties and microstructure of fly ash geopolymer paste exposed to sulfate attack [J]. Ceramics International, 2016, 42(2): 3504-3517.
- [16] CHEN M C, WANG K, XIE L. Deterioration mechanism of cementitious materials under acid rain attack [J]. Engineering Failure Analysis, 2013, 27(1): 272-285.
- [17] ALCAMAND H A, BORGES P H R, SILVA F A, et al. The effect of matrix composition and calcium content on the sulfate durability of metakaolin and metakaolin/slag alkali-activated

- mortars[J]. *Ceramics International*, 2017, 44(5):5037-5044.
- [18] 周永祥, 阎培渝. 固化盐渍土经干湿循环后力学性能变化的机理[J]. *建筑材料学报*, 2006, 9(6):735-741.
ZHOU Yongxiang, YAN Peiyu. Mechanism of alteration in mechanical property of solidified saline soil affected by wetting-drying cycles[J]. *Journal of Building Materials*, 2006, 9(6):735-741. (in Chinese)
- [19] 张金凤. 土遗址化学加固保护中色差的评定问题[J]. *中国文物科学研究*, 2016(4):51-57.
ZHANG Jinfeng. Discussion on color difference by chemical consolidation on earthen sites [J]. *China Cultural Heritage Scientific Research*, 2016(4):51-57. (in Chinese)
- [20] 徐菲, 韦华, 钱文勋, 等. 水泥土组成矿物的热重-热力学模拟联用分析[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(4):424-433.
XU Fei, WEI Hua, QIAN Wenxun, et al. Compositional minerals of cemented soil by combined thermogravimetry and thermodynamic modelling [J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(4):424-433. (in Chinese)
- [21] GAMEIRO A, SANTOS SILVA A, VEIGA R, et al. Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 535: 36-41.