第 54 卷第 1 期　　硅 酸 盐 学 报　　Vol. 54，No. 1
2026 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2026
http://jccsoc.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250489

硅灰对天然水硬性石灰物理力学和微结构发展的影响

张大江[1,2]，董文博[1,2]，王栋民[3]，黄　文[4]，章文明[5]，王剑锋[1,2]，王亚丽[1,2]，路　易[6]，崔素萍[1,2]

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院，北京 100124；2. 北京工业大学材料循环低碳再生全国重点实验室，北京 100124；
3. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院，北京 100083；4. 中国建筑材料科学研究总院有限公司，北京 100024；
5. 凌源市富源矿业有限责任公司，辽宁 凌源 122500；6. 山西省古建筑与彩塑壁画保护研究院，太原 030012)

摘　要：硅灰可以显著提高水泥混凝土力学强度和耐久性，但其对天然水硬性石灰(NHL)早期物理力学性能和水化硬化进程的作用机理尚不明确。通过工作性、变形行为和力学强度研究了掺加硅灰的 NHL 物理力学性能发展过程，采用热重法、X 射线衍射、扫描电子显微镜和压汞测试探究了硅灰对 NHL 水化过程物相组成和微结构演变的影响。结果表明：硅灰能够显著加速 NHL 的早期水化进程，缩短凝结周期，大幅度提高砂浆的抗压和抗折强度，并抑制其早龄期(<5 d)变形行为，但会对流动性有明显负面效应。硅灰除了作为成核位点促进 C_2S 水化外，也会与 NHL 中的 $Ca(OH)_2$ 发生火山灰反应生成 C-S-H，而与 C_2S 水化生成的 $Ca(OH)_2$ 发生二次水化会进一步提升 C-S-H 生成量，此外掺加硅灰会间接影响 NS 体系的整体碳化程度。硅灰的颗粒填充效应以及 C-S-H 和 $CaCO_3$ 的生成有效细化了孔隙结构，使平均孔径降低 1 个数量级(由 285.42 nm 降至 20.70 nm)，总孔隙率明显降低，在以上多重效应作用下，NHL 的力学性能得以显著提高。

关键词：天然水硬性石灰；硅灰；火山灰反应；力学性能；孔隙结构
中图分类号：TU528　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2026)01–0258–13
网络出版时间：2025–12–18

人类创造和利用建筑材料已有很长的历史，大量的历史遗迹和研究记录表明，石灰作为主要的胶凝材料在古代建筑中被广泛使用，是一种古老的建筑胶凝材料[1–2]。然而，传统气硬性石灰强度低、耐水性差，无法满足现代文物古建筑修缮工程需求[3]。硅酸盐水泥是现代建筑工程中使用最多的胶凝材料，也曾在砖石古建筑修缮工程中被应用，但由于其力学强度高、渗透性差，使先前进入墙体的水分及硅酸盐水泥中的可溶性盐在古建筑基体大量聚集，由此在基体材料中引起的冻融破坏及盐结晶膨胀会对古建筑结构产生应力作用，从而形成古建筑结构劣化、失效等严重破坏[4–5]。区别于传统气硬性石灰和硅酸盐水泥，天然水硬性石灰(Natural hydraulic lime，NHL)作为一种兼具水硬性和气硬性的无机胶凝材料，主要矿物组成为硅酸二钙、氢氧化钙和碳酸钙，具有适中的力学强度、较好的耐水性、良好的透气性以及可溶性盐含量低等优点[6–7]，自身所具有的胶凝特性对文物古建筑的修护效果显著优于传统石灰和硅酸盐水泥。

近些年，国内外关于火山灰材料与气硬性石灰复合制备水硬性石灰及其性能发展开展了广泛研究。通过粉煤灰[8]、矿渣粉[9]、偏高岭土[10–12]、硅藻土[13]、沸石[12]等具有潜在水硬活性的火山灰质材料与气硬性石灰复合制备的水硬性石灰虽然具有较好的力学性能，但由于体系中含铝水化产物，其在硫酸盐侵蚀环境中易形成钙矾石等膨胀性产物，使其耐久性不能得以保证[9–10]。

当前 NHL 大规模应用于古建筑修缮中仍存在较大的挑战，不同古建筑修缮工程对于 NHL 的性能要求也会有所不同。NHL 的水化硬化进程较慢，主要水硬相硅酸二钙发生水化反应生成 C-S-H 和 $Ca(OH)_2$，伴随着水化的持续发生，体系中的 $Ca(OH)_2$ 也会逐渐发生碳化反应生成碳酸钙[14–15]，其水化硬化过程可表示为反应式(1)~式(2)：

$$C_2S+H_2O\longrightarrow C\text{-}S\text{-}H+Ca(OH)_2 \quad (1)$$

$$Ca(OH)_2+CO_2+nH_2O\longrightarrow CaCO_3+(n+1)H_2O \quad (2)$$

收稿日期：2025–06–20。　修订日期：2025–08–12。
基金项目：国家自然科学基金(52572020，52202016，U24A2047)。
第一作者：张大江(1992—)，男，博士，副研究员。
通信作者：崔素萍(1964—)，女，博士，教授。

Received date: 2025–06–20.　**Revised date:** 2025–08–12.
First author: ZHANG Dajiang (1992–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: zhangdaj2021@bjut.edu.cn
Correspondent author: CUI Suping (1964–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: cuisuping@bjut.edu.cn

在 NHL 的水化碳化进程中，水灰比、养护环境等基本条件对 C-S-H 的生成速率、凝胶结构以及 $Ca(OH)_2$ 的碳化速率都会造成显著影响[16–19]。

目前研究人员主要围绕矿渣粉[20–22]、硅灰[22–24]、偏高岭土[25–27]、减水剂[28]、纤维素[29]和硅烷偶联剂[30–31]等无机和有机组分，通过单/复掺方式[15–17]探究对 NHL 典型性能(如工作性、早期力学强度和耐久性等方面)的影响。作者前期通过矿渣粉和硅灰对 NHL 的改性研究中发现，以上两者均能够显著提升力学强度，改善抗硫酸盐侵蚀性能，且硅灰的改性效果明显优于矿渣粉，这是由于硅灰中极少存在铝相矿物，因而不易在硫酸盐侵蚀过程中产生钙矾石等膨胀性物质对 NHL 材料造成破坏[22]。Baltazar 指出硅灰虽然可以增加 NHL 砂浆的力学强度，但会对砂浆的流变性能产生不利影响，综合考虑施工性能和力学强度，建议硅灰掺量不用过高，且需配合减水剂使用[18, 32]。此外，通过硅灰和三乙氧基(异丁基)硅烷复合调控 NHL，能够降低其孔隙率，从而提高力学强度和耐久性能[30]。相较于硅酸盐水泥中复杂的水化特性以及硅灰在硅酸盐水泥中的作用机制，硅灰通过晶核效应和火山灰反应等作用促进 NHL 水化硬化过程的同时不会引入铝相矿物，这保证了 NHL 具有可靠的典型耐久性。当 NHL 中发生火山灰反应时，是否会影响 NHL 的碳化过程，目前并没有系统研究。此外，不同于硅酸盐水泥，硅灰在 NHL 中的火山灰反应首先是其与 NHL 中固有的氢氧化钙反应，随着水化的进行龄期延长，其会进一步与硅酸二钙水化生成的氢氧化钙发生反应，但此进程的发展目前也没有相应的探究。

因此，本研究提出一种颗粒尺度为微纳级硅灰调控 NHL 水化硬化进程的方式，通过研究硅灰改性 NHL 的工作性、干燥收缩和力学强度等物理力学性能发展，探究其物相组成和微孔结构的演变规律，从而揭示了硅灰在 NHL 体系性能形成和发展过程中的作用机理，为硅灰改性 NHL 的技术路径及其作为修复材料在古建筑修缮中的应用提供了理论依据。

1　实验

1.1　原材料

采用德国 Hessler Kalkwerke 公司生产的 NHL，标号为 NHL2 等级，其主要矿物相组成为硅酸二钙、氢氧化钙和碳酸钙，如图 1 所示。NHL2 的中值粒径大小为 5.40 μm，如图 2 所示。采用热重法计算 NHL 中氢氧化钙和碳酸钙的含量分别为 32.11%和 26.33% (基于质量损失换算的质量分数)。采用埃肯有机硅(上海)有限公司生产的硅灰(silica fume，SF)，其矿物组成为微纳米级非晶二氧化硅球状颗粒，中值粒径大小为 1.41 μm (图 3)，硅灰的基本性能指标符合国家标准 GB/T 27690—2023《砂浆于混凝土用硅灰》中的要求。NHL 和 SF 的化学成分见表 1。实验中使用减水剂为聚羧酸高效减水剂，固含量为 39%。

1.2　试样制备

硅灰取代 NHL 的质量分数分别为 5%、10%和 15%，目的是探究较高掺量 SF 对 NHL 早期水化碳化的影响机制，设定水胶比为 0.55，胶砂比为 1:3，减水剂掺量为胶凝材料(包括 NHL 和 SF)总质量的 0.4%，共配制 1 种 NHL 和 3 种不同 SF 掺量的 NHL 复合材料，具体配合比如表 2 所示。

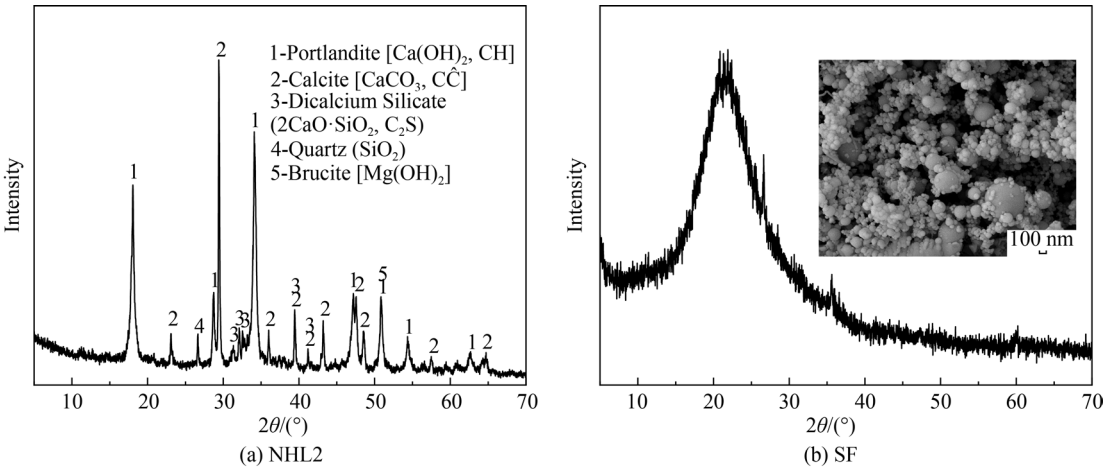


图 1　NHL2 和 SF 的矿物相组成

Fig. 1　Mineral phase composition of NHL2 and SF

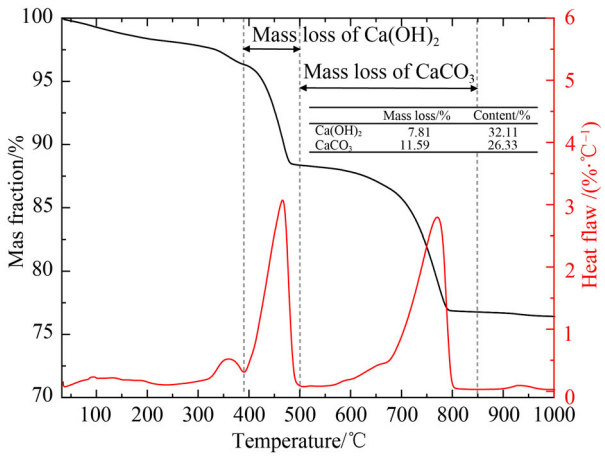


图 2 NHL 的热重曲线

Fig. 2 DT-DTG curves of NHL

首先将 NHL 和 SF 装入混料机进行混合 10 min，混合均匀后取出。将实验拌合水倒入高速搅拌机，随后将混合均匀的胶凝材料一并倒入净浆/砂浆搅拌机，加入聚羧酸减水剂后开始搅拌，具体搅拌程序如下：低速搅拌 30 s 后，在第二个 30 s 开始的同时自动加砂，随后高速再搅拌 30 s，停止搅拌 90 s，在高速下继续搅拌 60 s 后停止搅拌。将搅拌好的砂浆装入 40 mm×40 mm×160 mm 的砂浆试模进行成型，成型后在试模表面覆盖隔离膜，在标准养护箱内养护 72 h 后脱模。脱模后在温度为(20±2) ℃、湿度为(65%±5%)的条件下养护到规定龄期(7、14 d 和 28 d)进行测试。

1.3 实验方法

参照欧洲标准 BS EN 459-2: 2021, Building lime-part 2: test methods 和国家标准 GB/T 1346—2024《水泥标准稠度用水量、凝结时间与安定性检验方法》对凝结时间进行测试，具体测试过程如下：将搅拌好的 NHL 新拌浆体装入锥模、平整表面并刮去多余净浆，放入温度为(20±1)℃和湿度不低于 90%的养护箱中，将胶凝材料加入水中的时间作为起始时间。分别通过初、终凝试针测定新拌浆体初、终凝时间，当浆体达到初、终凝状态时，应立即重复测 1 次，2 次结果都达到初、终凝状态时即为初、

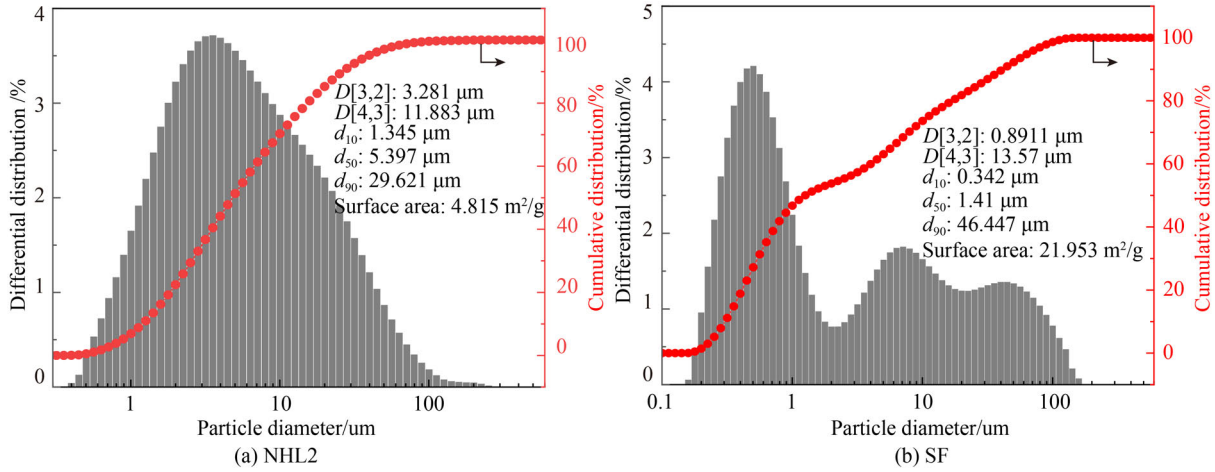


图 3 NHL2 和硅灰的粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of NHL2 and SF

表 1 NHL2 与 SF 的化学组成

Table 1 Chemical composition of the NHL2 and SF used Mass fraction *w*/%

Materials	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	LOI
NHL2	9.85	2.94	1.16	0.13	57.03	4.51	0.54	0.72	0.12	0.07	23.74
SF	94.37	0.29	0.09	0.02	0.52	0.63	0.20	0.67	0.29	0.18	2.95

表 2 不同硅灰掺量 NHL 净浆和砂浆的配合比

Table 2 Mix Proportions of NHL paste and mortar with different SF dosages

Sample	*w*(NHL)/%	*w*(SF)/%	*w*(Polycarboxylate superplasticizer)/%	water-to-binder ratio	binder-to-sand ratio
N	100	0	0.4	0.55	1∶3
NS5	95	5	0.4	0.55	1∶3
NS10	90	10	0.4	0.55	1∶3
NS15	85	15	0.4	0.55	1∶3

终凝时间。砂浆流动度参照国家标准 GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》进行。参照国家标准 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》和欧洲标准 BS EN1015-11: 2019，Methods of test for mortar for masonry，对 NHL 砂浆的抗压强度和抗折强度进行测试，加载速率分别为 200 N/s 和 50 N/s，3 块试样为 1 组，结果取其平均值。参照行业标准 JGJ/T 70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》对各砂浆试样干燥收缩进行测试。

采用日本 Rigaku 公司的 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)，使用 Cu K_α (40 kV/40 mA)辐射来检测物相组成，扫描速率为 8 (°)/min，步长 0.02°，测试范围为 5°~60°。采用德国 NETZSCH 公司的 STA 449 F3 型同步热分析仪(TG-DTG)对物相组成进行半定量分析，升温范围为室温至 1000 ℃，升温速率为 10 ℃/min，在 N_2 气氛下保护。采用日本电子株式会社的 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对试样的微观形貌进行测试，采用美国 Micromeritics 公司的 Autopore 500 压汞仪(MIP)对硬化浆体的孔结构进行测试，测试孔径范围为 3.6 nm~360 μm。测试前需要对待测样品通过异丙醇进行中止水化处理，然后在 40 ℃真空干燥箱中烘至质量恒定。其中，XRD 和 TG-DTG 测试样品粉磨后需要过 200 目(74 μm)筛，SEM 测试样品应处理为约 5 mm×5 mm 的薄片，MIP 测试样品应处理为规则立方体块。

2　结果与讨论

2.1　SF 对 NHL 新拌浆体工作性的影响

不同 SF 掺量对 NHL 新拌浆体凝结时间和流动性变化规律的影响如图 4 所示。SF 对 NHL 浆体具有明显的促凝作用，NHL 浆体初、终凝时间分别为 18.16 h 和 21.03 h，其早期凝结硬化主要由 C_2S 水化生成水化硅酸钙(C-S-H)的过程决定，但 NHL 中 C_2S 含量较低且其水化速率较慢，造成凝结硬化周期较长。随着 SF 掺量增加，NHL 浆体的初、终凝时间均受到一定程度的影响，其中 NS15 浆体的初、终凝时间分别缩短了 0.96 h 和 0.60 h。

随着 SF 掺量增加，NS 净浆/砂浆的流动性显著降低。由于 SF 的高比表面积，使其在与水拌合过程中存在明显的吸附作用，颗粒相互聚集形成团聚体，部分拌合水被包裹在团聚体中，使浆体中可用于参与自由流动和润滑作用的水分减少，进而导致新拌浆体黏度增大，从而造成浆体/砂浆工作性的显著降低，NS15 新拌浆体和砂浆的流动度分别降低了 48.3%和 68.1%。

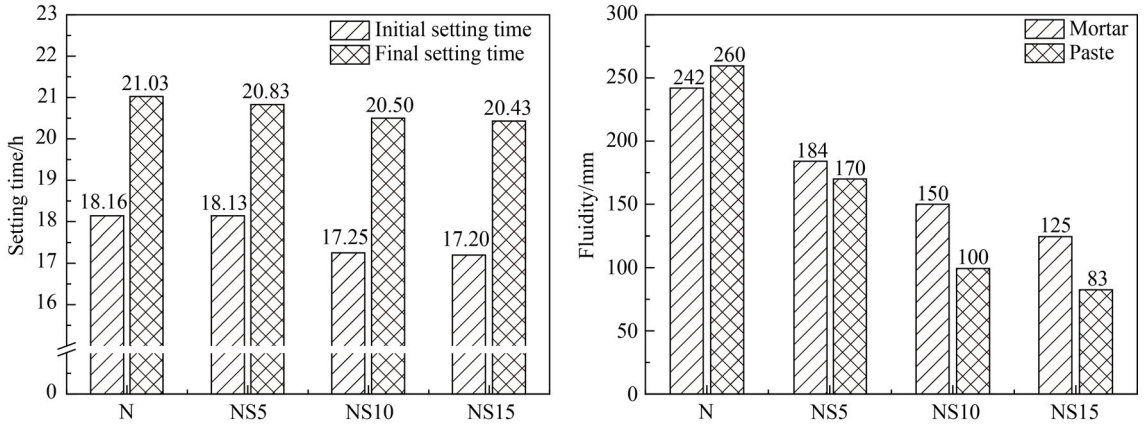


图 4　SF 掺量对 NHL 新拌浆体工作性能的影响

Fig. 4　Effects of SF dosage on the workability of NHL paste

2.2　SF 对 NHL 砂浆力学强度的影响

图 5 为 SF 对不同养护龄期下 NHL 砂浆抗折强度和抗压强度的影响。NHL 砂浆 28 d 龄期的抗压强度和抗折强度分别为 2.75 MPa 和 1.04 MPa，符合欧洲标准 BS EN459-1 中的 NHL2 的力学性能发展。对于掺加 SF 的 NS 砂浆，其抗压/抗折强度均随着养护龄期和 SF 掺量的增加而增大，其中 NS5、NS10 和 NS15 砂浆 28 d 龄期的抗压强度分别达到 4.39、8.51 MPa 和 10.92 MPa，相比于 NHL 砂浆均显著增大，抗折强度的发展规律也基本一致。总体来说，掺加 SF 对于 NHL 砂浆力学性能具有显著提升效应，当 SF 掺量在 5%~10%时，其力学性能达到甚至高于标准中对于 NHL5 的要求，这主要是由于 SF 中含有大量高活性的无定形硅相，其与 NHL 中的氢氧化钙发生火山灰反应以及二次水化反应[26]，生成大量的水化硅酸钙。

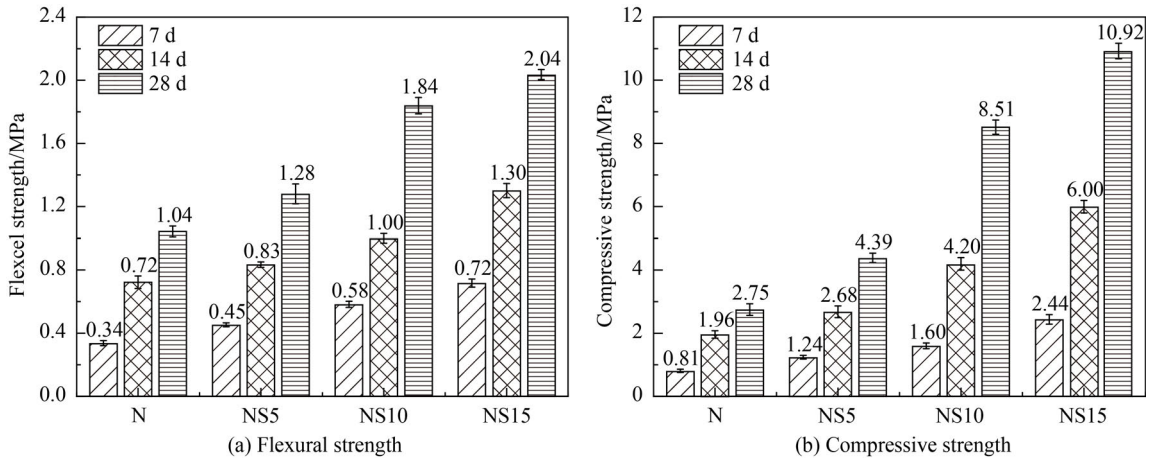


图 5　SF 对 NHL 砂浆力学性能的影响

Fig. 5　Effects of SF on the mechanical properties of NHL mortar

2.3　NHL 砂浆的变形行为

SF 掺量对 NHL 砂浆干燥收缩率和质量损失率的影响如图 6 所示。NHL 砂浆的干燥收缩率和质量损失率在初始阶段(<5 d)均最快，不同 SF 掺量的 NHL 砂浆则相对较小。5d 龄期时 N、NS5、NS10 和 NS15 砂浆的干燥收缩率分别为 645.5、591.2、449.15 μm/m 和 387.1 μm/m。随着养护龄期的延长，掺加 SF 的 NS 砂浆的干燥收缩率和质量损失率逐渐增大，收缩量在 7 d 之后逐渐超过 NHL 砂浆，28 d 时干燥收缩率达约 1400 μm/m，显著大于 NHL 砂浆的(约 1000 μm/m)，SF 的加入会显著影响 NHL 砂浆的体积变化，这可能是通过 SF 颗粒的填充效应优化孔隙结构，抑制了早期的水分蒸发作用。需要注意的是，干燥收缩过程中同时伴随着体系中由于水化反应形成的化学收缩，因此，对于 NS 干燥收缩率大于 NHL 砂浆的现象，可能原因是受到 SF 与 NHL 体系中的火山灰反应以及水分迁移作用的影响。有研究认为当熟料矿物水化时，部分 $Ca(OH)_2$ 分布于 C-S-H 凝胶空隙，对 C-S-H 凝胶收缩起到限制作用，当 SF 与 $Ca(OH)_2$ 发生火山灰反应，浆体内 $Ca(OH)_2$ 的消耗，即消除了其对 C-S-H 凝胶收缩的限制，引起 NS 硬化浆体收缩增加[33]。

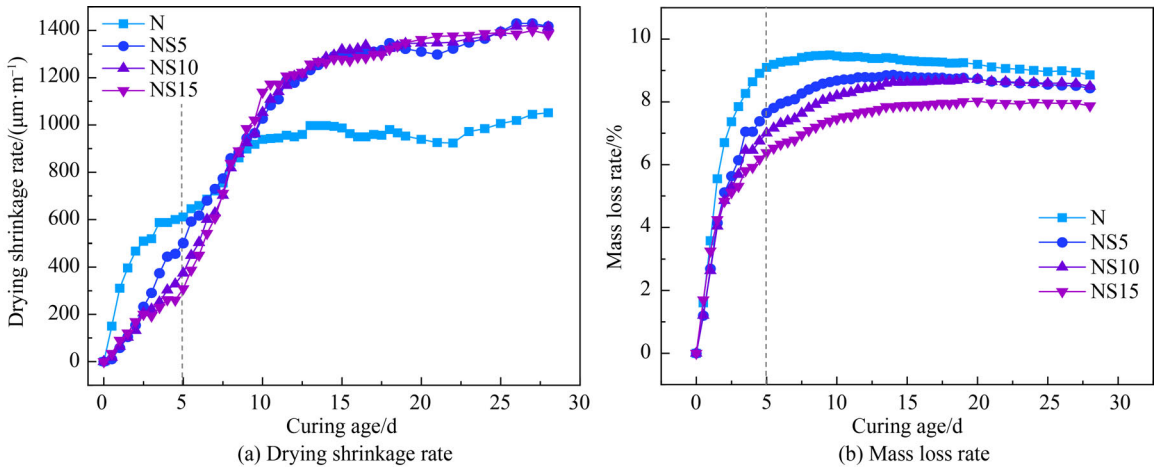


图 6　SF 对 N 砂浆干燥收缩率和质量损失率的影响

Fig. 6　Effects of SF on drying shrinkage rate and mass loss rate of NHL mortar

5 d 龄期时 N、NS5、NS10 和 NS15 砂浆的质量损失分别为 9.10%、7.64%、7.00%和 6.38%，当养护龄期逐渐延长，NS 砂浆的质量逐渐由降低转变为增长的趋势，考虑到当硬化浆体内部湿度逐渐降低到养护湿度时，自由水蒸发基本停止，砂浆质量的变化主要受碳化的影响。NS 体系中火山灰反应的进行使部分孔隙自由水转变为凝胶结合水，随着孔隙自由水大量蒸发，可用于气体传输的孔道逐渐增多，外界 CO_2 向内扩散，促进体系内部氢氧化钙的碳化，从而造成 NS 砂浆的质量增大。

2.4　SF 对 NS 浆体物相组成的影响

为了深入研究 SF 对 NHL 砂浆早期力学强度的增强作用，采用 TG 和 XRD 表征不同养护龄期下 NS 样品的物相组成。NS 硬化浆体的 TG-DTG 曲线如图 7

所示，总体上 DTG 曲线有 4 个不同温度范围内的吸热峰，即硬化浆体经历了 4 次明显的质量损失(mass loss，ML)过程。其中，初始温度至 105 ℃之间的质量损失为吸附水的脱除，105~330 ℃范围内的质量损失主要来源于 C-S-H 化学结合水脱除[31]；330~400 ℃范围内的质量损失为氢氧化镁的脱水分解；400~500 ℃范围内的质量损失为氢氧化钙的脱水分解；500~850 ℃范围内的质量损失归结于碳酸钙的分解[21,34–35]。

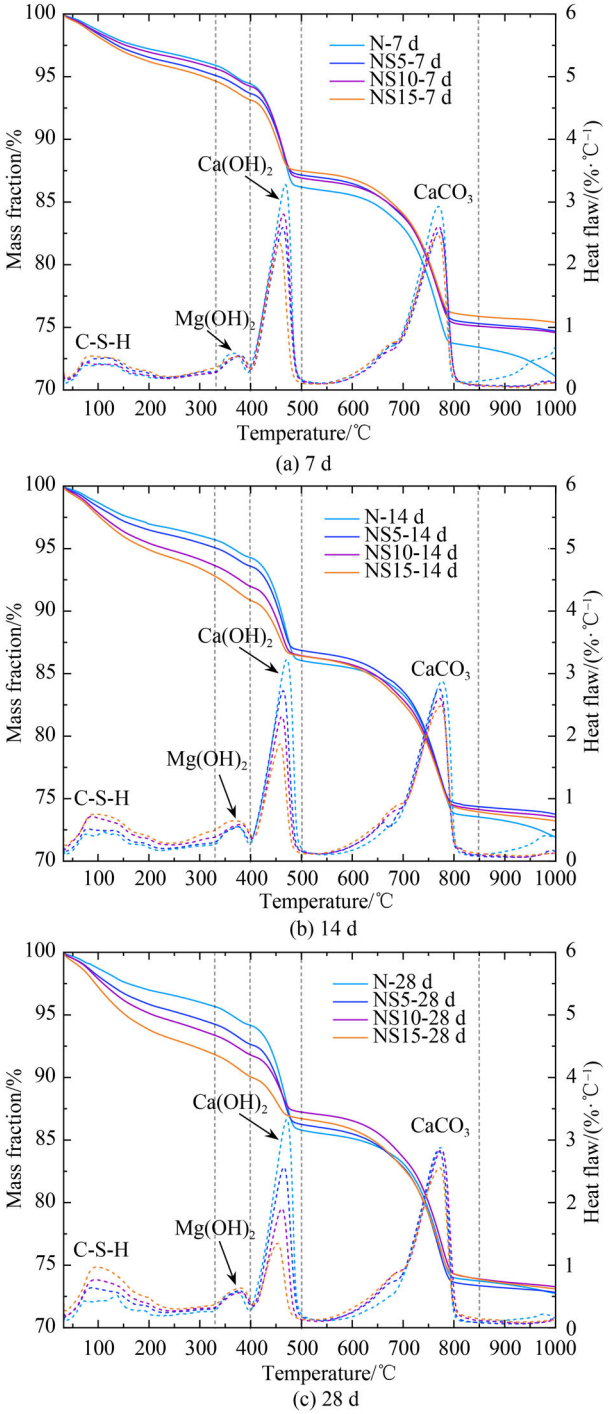


图 7　不同养护龄期下 NS 硬化浆体的 TG-DTG 曲线

Fig. 7　TG-DTG curves of NS hardened paste at different curing ages

$$m(\mathrm{CBW_{C\text{-}S\text{-}H}})=m_{\mathrm{L(105\sim330\ ℃)}}-m_{\mathrm{L(105\sim330\ ℃)\text{-}rm}} \quad (3)$$

$$m(\mathrm{CH_R})=m_{\mathrm{L(400\sim500\ ℃)}}\times k_1 \quad (4)$$

$$m(\mathrm{C\hat{C}_{carb}})=m_{\mathrm{L(500\sim850\ ℃)}}\times k_2-m(\mathrm{C\hat{C}_{rm}}) \quad (5)$$

式中：$m(\mathrm{CBW_{C\text{-}S\text{-}H}})$为不同养护龄期下 C-S-H 化学结合水的含量；$m_{\mathrm{L(105\sim330℃)\text{-}rm}}$ 为原材料中此温度段的质量损失；$m(\mathrm{CH_R})$为不同养护龄期下试样中氢氧化钙的含量；$m(\mathrm{C\hat{C}_{carb}})$为不同养护龄期下试样中碳化生成碳酸钙的含量；$m(\mathrm{C\hat{C}_{rm}})$为 NHL 原材料中的碳酸钙含量；$k_1$ 为 $Ca(OH)_2$ 和 H_2O 的相对分子质量之比，即 74/18；k_2 为 $CaCO_3$ 和 CO_2 的相对分子质量之比，即 100/44。

根据式(3)~式(5)，计算不同养护龄期下 NS 体系中 C-S-H 化学结合水含量、氢氧化钙含量以及由碳化生成的碳酸钙含量(图 8)。在未掺加 SF 的 NHL 浆体中，硅酸二钙持续水化生成 C-S-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$，可以看到两者均随着养护龄期延长而逐渐增多，如图 8b 所示。相比于对照组，NS 中的 C-S-H 凝胶含量大幅增加，而 $Ca(OH)_2$ 含量呈显著降低趋势，且降幅随着 SF 掺量增加而增大，这主要是由于 NS 中 SF 引起的火山灰反应，其与 NHL 体系中 $Ca(OH)_2$ 发生反应生成大量 C-S-H 凝胶。SF 具有较高的比表面积，也可能作为成核位点促进 C_2S 的水化，使 NS 中生成更多的 C-S-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$。随着 C_2S 水化的进行，SF 会进一步与水化产物 $Ca(OH)_2$ 发生“二次水化反应”生成 C-S-H 凝胶，以上反应过程共同使体系中 C-S-H 凝胶生成量显著增多。图 8c 为碳化生成 $CaCO_3$ 含量的变化规律，NHL 在早龄期也发生了一定程度的碳化，这可能是由于拌合过程中外界空气中的 CO_2 被溶解于新拌浆体中，从而在早期引起碳化。随着 SF 掺量增加，NS 中由碳化生成的碳酸钙显著增多，同时碳化也消耗了体系中大量的氢氧化钙。

不同养护龄期下 NS 硬化浆体的物相组成如图 9 所示。掺加 SF 的 NS 硬化浆体中并未出现新的水化产物，仅在典型物相的衍射峰强度上表现出明显差异。未掺加 SF 时，N 硬化浆体中 $Ca(OH)_2$ 的衍射峰(2θ=18.1°)随着养护龄期延长而显著增强，$CaCO_3$ 的特征衍射峰(2θ=29.4°)则呈现为小幅增强趋势。随着 SF 的掺加，NS 中火山灰反应以及碳化反应的发生显著消耗体系中的氢氧化钙，其衍射峰强逐渐降低。NS15 中 $Ca(OH)_2$ 衍射峰强度已相对较低，且随养护龄期延长而减弱，同时碳酸钙特征衍射峰(2θ=29.4°)的峰强明显增大。整体上，当未掺加 SF 时，NHL 中仅存在硅酸二钙水化生成 C-S-H 的反应过程，当 SF 掺量为 5%时，NS5 受火山灰反应的影响，体系中氢氧化钙被消耗，生成更多的 C-S-H，随着 SF 掺量的增加，NS 中火山灰反应持续增大。

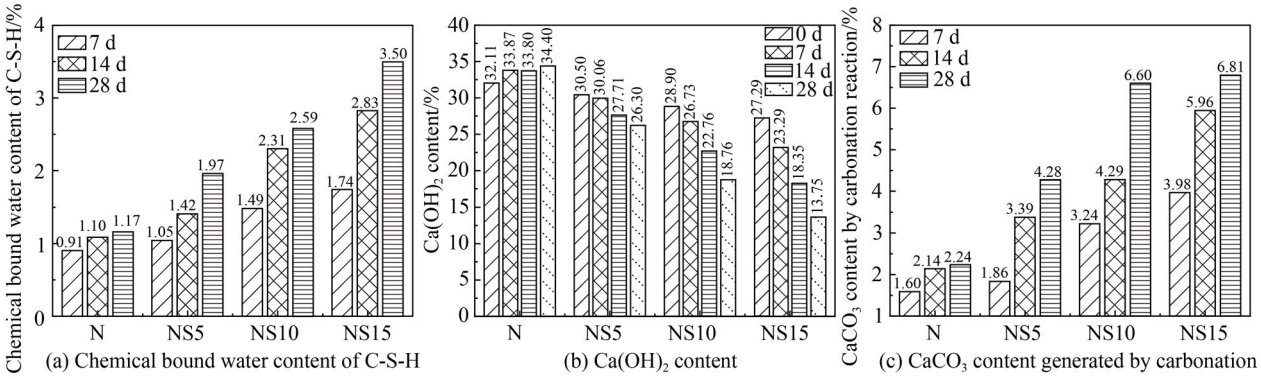


图 8 不同养护龄期下 NS 硬化浆体的物相演变规律

Fig. 8 Phase evolution of NS hardened paste at different curing ages

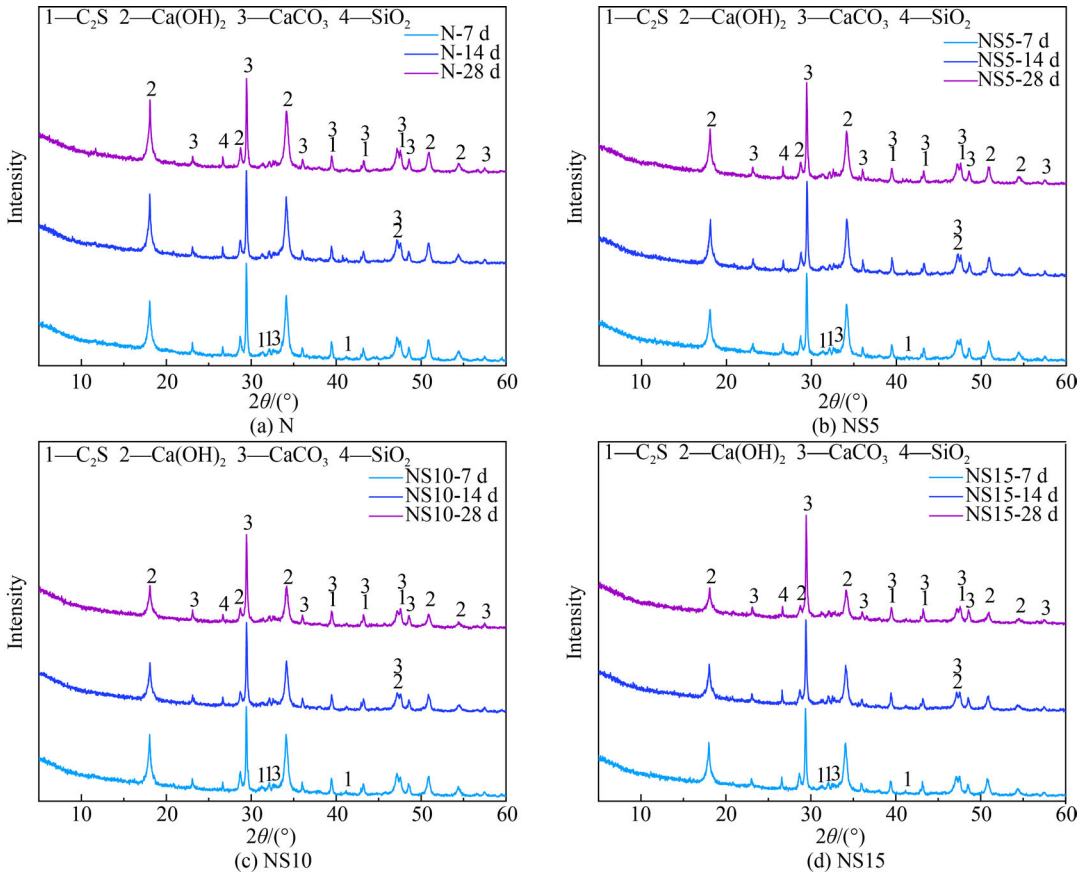


图 9 不同养护龄期下 NS 硬化浆体的物相组成

Fig. 9 Phase composition of NS hardened paste at different curing ages

2.5 NS 硬化浆体的微观形貌组成

14 d 养护龄期时 N 和 NS10 硬化浆体典型微观形貌的 SEM 照片如图 10 所示。在对照组 NHL 中可以观察到，微结构以 C_2S 颗粒表面形成的无规则网络状 C-S-H 凝胶为主。掺加 SF 的 NS10 硬化浆体微观形貌表现出显著差异，除了 C_2S 水化生成的 C-S-H 凝胶外，$Ca(OH)_2$ 颗粒表面呈现明显沟壑状，此时硅灰与体系中的碱性 $Ca(OH)_2$ 发生火山灰反应，由于 SF 颗粒尺寸相对很小，当其反应完成后会在 $Ca(OH)_2$ 表面形成“蚀坑”。此外，部分 SF 会与 C_2S 水化生成的 $Ca(OH)_2$ 进一步发生二次水化，生成 C-S-H 凝胶。SF 的掺加改变了 NHL 水化过程，生成了更多的水化产物 C-S-H，其在早龄期与未反应的 SF 以及硅酸二钙、氢氧化钙和碳酸钙等物相相互穿插、包覆形成较为致密的网络结构。

2.6 NS 硬化浆体的孔隙结构变化

不同养护龄期下 NS 硬化浆体的孔隙结构如图 11 所示。NS 硬化浆体中的孔隙结构根据孔径大小可分成凝胶孔(<10 nm)、过渡孔(10~50 nm)、毛细孔(50~1000 nm)和宏观孔(>1000 nm)[17, 21]，NHL 基硬化浆体中的总孔隙率、每类孔隙分布占比和孔隙特征参数如图 12 所示。

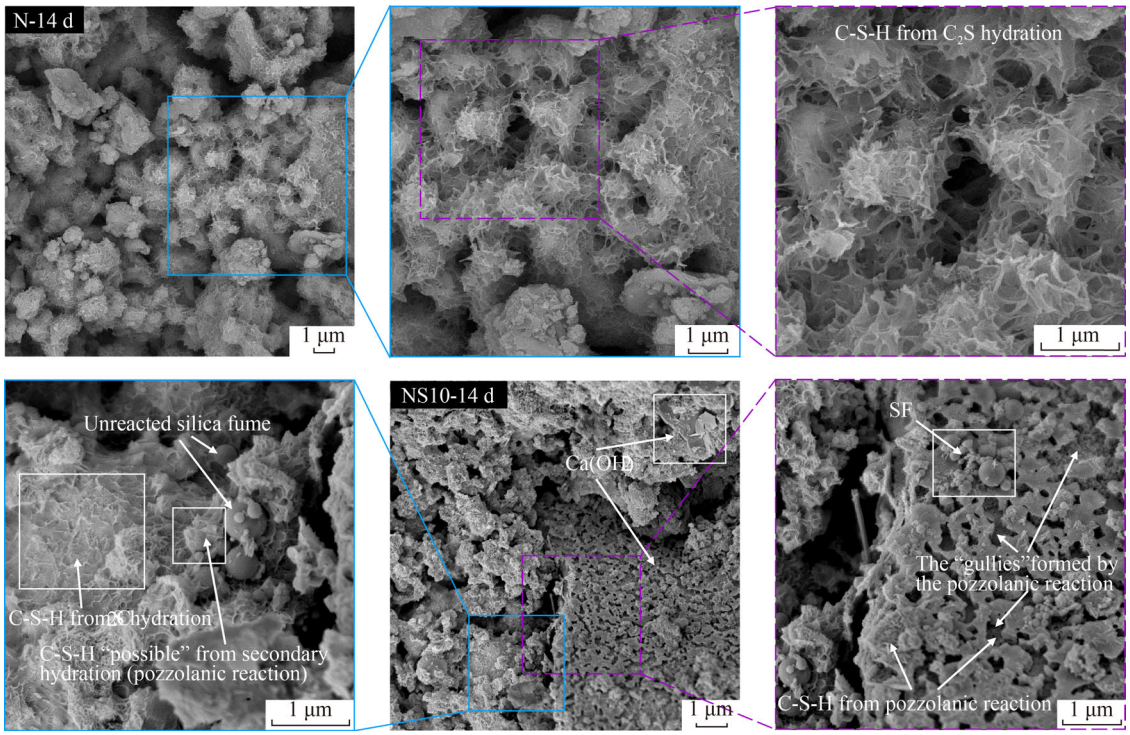


图 10　14 d 养护龄期时 NS10 硬化浆体的微观形貌

Fig. 10　Microscopic morphology of NS10 hardened paste at 14 d

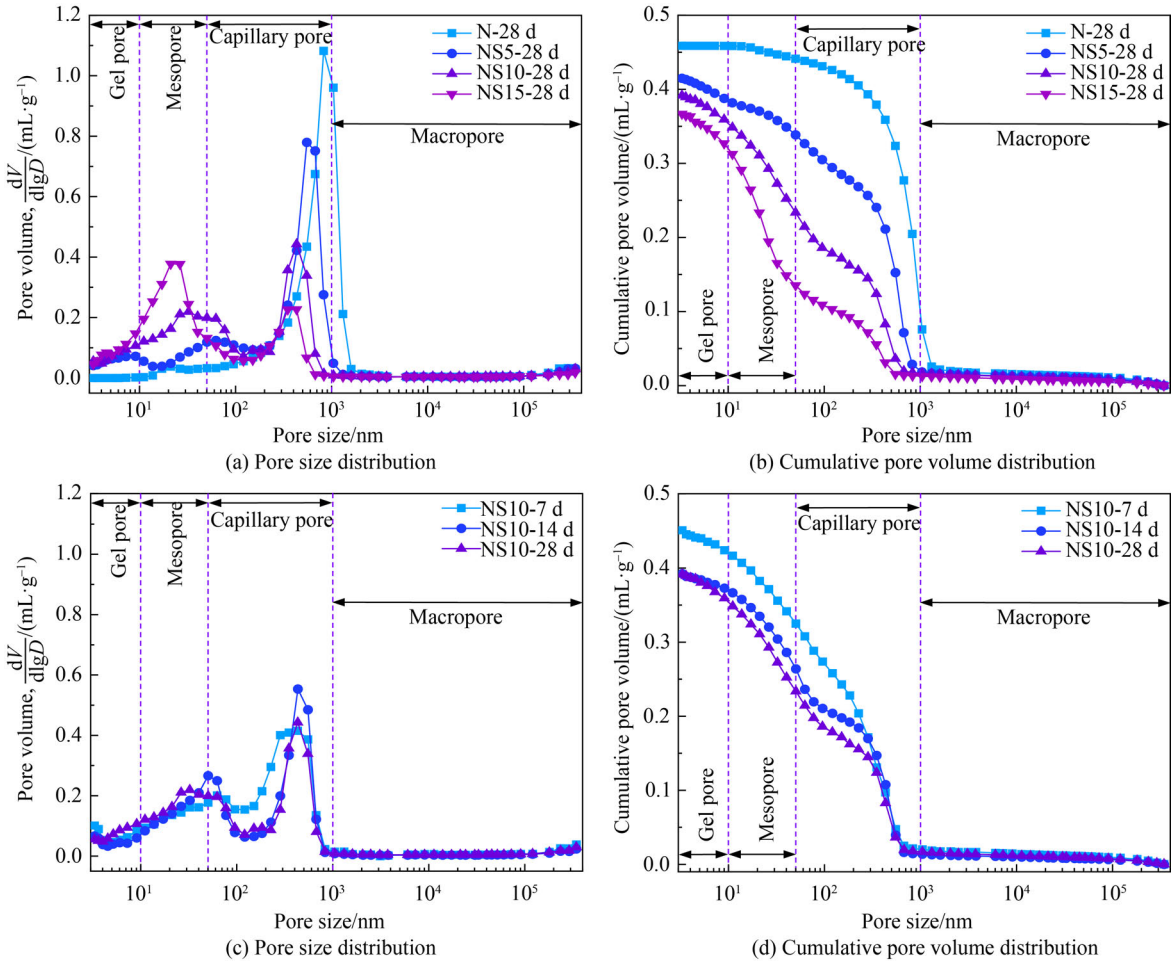
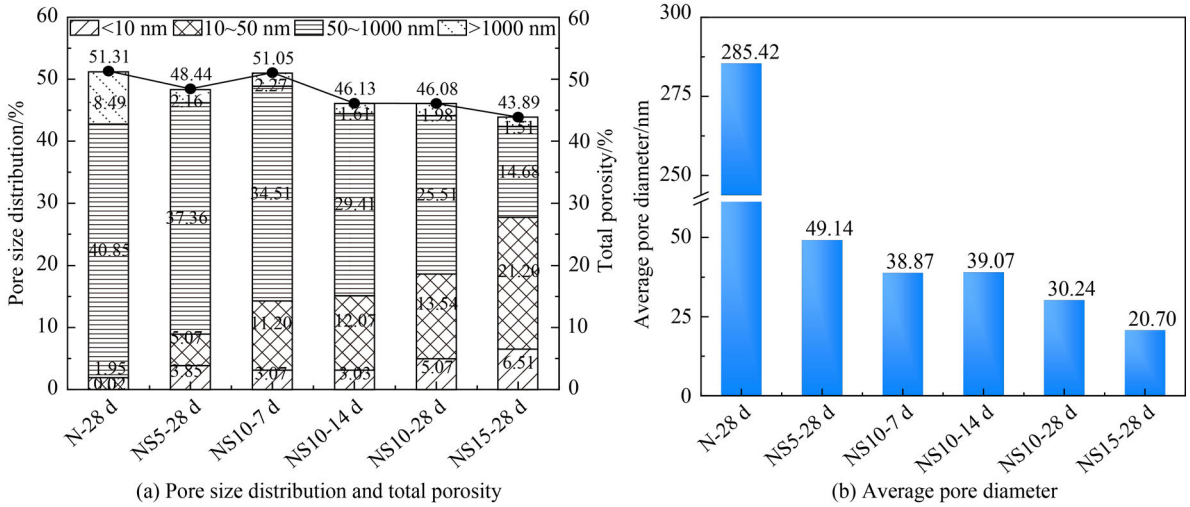


图 11　不同养护龄期下 NS 硬化浆体孔隙结构

Fig. 11　Pore structure of NS hardened paste at different curing ages

28 d 时 N 试样的孔隙以毛细孔为主，同时存在较多的宏观孔，此时总孔隙率为 51.31%。随着 SF 的掺加，28 d 养护龄期时 NS 硬化浆体中凝胶孔和过渡孔的孔径占比均明显增加，且随 SF 掺量增加，其增幅越大；而毛细孔和宏观孔的孔径占比则明显降低，最可几孔径也随着 SF 掺量的增加而明显向小孔径偏移，此时 NS5、NS10 和 NS15 的 28 d 的总孔隙率分别为 48.44%、46.08%和 43.89%，显著低于 N 试样。掺加 SF 对 NHL 硬化浆体孔隙结构的作用可总结为细化孔径和提高微结构致密度，由于 SF 与氢氧化钙的火山灰反应产生额外的 C-S-H 凝胶，孔隙中的自由水转变为凝胶结合水，降低了由于水分蒸发造成孔隙形成的可能性，同时产生的 C-S-H 凝胶可填充孔隙结构。对于 NS10 硬化浆体，可以看出其总孔隙率随龄期延长则逐渐降低，其中总孔隙率在 7~14 d 的阶段显著降低，28 d 的总孔隙率降低不多，但凝胶孔和过渡孔大幅增多，说明 14 d 后火山灰反应仍持续发生。此外，平均孔径随着养护龄期和 SF 掺量均呈现规律性降低趋势，其由 285.42 nm 大幅降低至 20.70 nm，表现出显著的孔径细化作用。



(a) Pore size distribution and total porosity　(b) Average pore diameter

图 12　NS 硬化浆体的孔结构参数

Fig. 12　Pore structure parameters of NS hardened paste

2.7　SF 在 NS 体系中的作用机理

样品 NS 的抗压强度与水化产物 C-S-H 和总孔隙率之间的相关性如图 13 所示，抗压强度与 C-S-H 表现为明显正相关性，而与总孔隙率则呈负相关性。

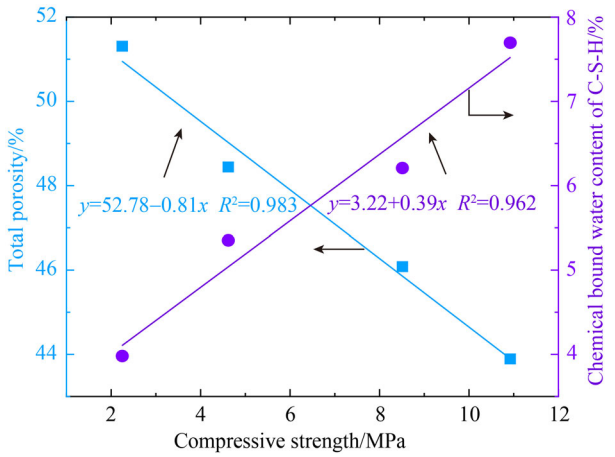


图 13　样品 NS 抗压强度与水化产物 C-S-H 和总孔隙率之间的相关性

Fig. 13　Correlation between the compressive strength of NS sample and the hydration product C-S-H and the total porosity

以上研究结果表明在 NHL 中掺入 SF 能够显著提高其早期强度，SF 的增强作用主要来源于 2 方面：1) SF 的成核效应促进 NHL 中硅相的水化反应程度，同时火山灰效应和二次水化作用可以进一步促进水化产物 C-S-H 的生成[36]，细化 NS 硬化浆体孔隙结构，显著减少毛细孔和宏观孔数量，降低其总孔隙率，从而提高 NS 的力学强度；2) NS 中由 SF 引起的火山灰反应消耗了孔隙中的自由水，同时伴随着自由水的蒸发，孔隙结构中形成了更多的非饱和孔道，这有利于外界空气向内扩散，提高 CO_2 向内扩散和溶解反应的速率，从而促进碳化反应的发生，碳酸钙的形成能够进一步改善胶凝结构组成并起到填充孔隙的作用。

SF 对于 NHL 水化硬化过程的作用机理如图 14 所示。SF 对 NHL 的改性促进了其早期凝结硬化过程，火山灰反应生成更多的 C-S-H 可实现胶凝网络更紧密的搭接，对碳化反应的促进作用能够进一步优化微孔结构组成，可提高 NHL 砂浆的力学性能。同时 NHL 孔结构致密化可以抑制外界液相介质向

孔隙内部渗透的过程，从而提升其耐水性、抗硫酸盐侵蚀性等典型耐久性能。此外，SF 掺量对 NHL 的改性效果会形成明显的差异，SF 掺量越高，则体系中火山灰反应程度越高，会消耗体系中更多的氢氧化钙，但这会造成长龄期下可用于碳化的氢氧化钙不足，而氢氧化钙的碳化是 NHL 长期性能发展的关键，同时高掺量 SF 也会显著影响新拌浆体的工作性。由 NS 体系水化碳化物相变化结合力学强度和工作性发展规律，当 SF 掺量在 5%~10%范围内，对 NHL 的改性效果可以达到最佳状态。

针对不同古建筑修缮工程应用，如砖石古建筑中 NHL 砌筑灰浆、壁画地仗层中 NHL 灌浆料以及土遗址中土-NHL 复合修复材料等，除了以上力学和工作性外，还需要基于 NHL 基修复材料的水化硬化过程，重点考虑长龄期下的黏结性、抗侵蚀和抗冻融等典型性能需求，通过对 SF 掺量、水胶比和减水剂等外加剂及其用量等配比调整，针对性地设计出更合理的性能改性技术，从而满足修缮工程的要求。

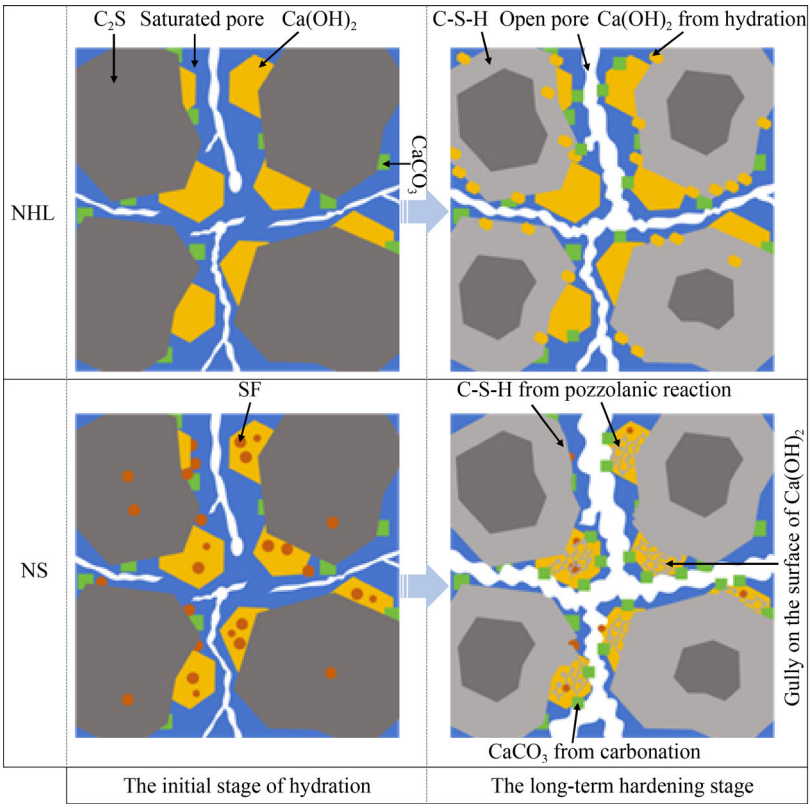


图 14　SF 对 NHL 浆体水化硬化过程的作用机理

Fig. 14　Effect of SF on the hydration and hardening process in NHL paste

3　结论

1) SF 能够明显缩短 NHL 浆体的凝结硬化周期，但会造成其流动性显著降低。掺加 SF 的 NS 砂浆抗压强度均显著增大，其中 NS15 砂浆 28 d 抗压强度达 10.92 MPa，相比于 NHL 砂浆提高 3.97 倍。SF 对 NHL 砂浆干燥收缩变化表现出先抑制后促进的变化规律，NS 砂浆 28 d 干燥收缩微应变约为 1400 μm/m。

2) C_2S 水化生成 C-S-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$ 是 NHL 体系基本水化过程，SF 会显著促进 NHL 早期水化进程，SF 作为成核位点促进 C_2S 的水化、SF 与 NHL 中 $Ca(OH)_2$ 的火山灰反应，以及 SF 与 C_2S 水化生成 $Ca(OH)_2$ 的二次水化，这些共同作用造成 NS 中水化产物 C-S-H 大幅增多。NS 中由碳化生成的 $CaCO_3$ 随 SF 掺量增加而显著增多，掺加 SF 能够间接促进 NHL 碳化进程。

3) SF 的填充效应及其对 NHL 水化碳化过程的促进作用能够显著细化孔径并使孔隙结构致密化。N 的孔隙结构中以毛细孔和宏观孔为主，NS 中凝胶孔和过渡孔占比则显著增多，且随 SF 掺量增加，平均孔径由 285.42 nm 大幅降低至 20.70 nm，其中 28 d 时 NS15 的孔隙率为 43.89%，降幅达 14.46%。基于 NS 中物相组成、孔结构分布、力学强度和工作性发展规律，当 SF 掺量在 5%~10%范围内，其对 NHL 改性可达到最佳效果。

参考文献:

[1] DAI S B. Building limes for cultural heritage conservation in China[J]. Herit Sci, 2013, 1: 25.

[2] MOROPOULOU A, BAKOLAS A, BISBIKOU K. Investigation of the technology of historic mortars[J]. J Cult Herit, 2000, 1(1): 45–58.

[3] ELSEN J, VAN BALEN K, MERTENS G. Hydraulicity in historic lime mortars: A review[M]//Historic Mortars. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012: 125–139.

[4] ISEBAERT A, VAN PARYS L, CNUDDE V. Composition and compatibility requirements of mineral repair mortars for stone–A review[J]. Constr Build Mater, 2014, 59: 39–50.

[5] FOURMENTIN M, FAURE P, GAUFFINET S, et al. Porous structure and mechanical strength of cement-lime pastes during setting[J]. Cem Concr Res, 2015, 77: 1–8.

[6] 周霄, 胡源, 王金华, 等. 水硬石灰在花山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. Sci Conserv Archaeol, 2011, 23(2): 1–7.

[7] 徐树强, 马清林. 文物建筑修复用天然水硬性石灰基砂浆的研究进展[J]. 石窟与土遗址保护研究, 2022(2): 81–92.
XU Shuqiang, MA Qinglin. Res Conserv Cave Temples Earthen Sites, 2022(2): 81–92.

[8] DVOŘÁK K, KULÍSEK K, GAZDIČ D. The FBC ash as a hydraulic ingredient of hydraulic lime[J]. Procedia Eng, 2017, 172: 264–269.

[9] ZHANG D J, ZHAO J H, WANG D M, et al. Comparative study on the properties of three hydraulic lime mortar systems: Natural hydraulic lime mortar, cement-aerial lime-based mortar and slag-aerial lime-based mortar[J]. Constr Build Mater, 2018, 186: 42–52.

[10] ZHANG D J, FANG K Z, XU D, et al. Evaluation of the environmental medium erosion resistance of natural hydraulic lime and metakaolin-air lime mortars[J]. Case Stud Constr Mater, 2023, 18: e02044.

[11] AGGELAKOPOULOU E, BAKOLAS A, MOROPOULOU A. Properties of lime–metakolin mortars for the restoration of historic masonries[J]. Appl Clay Sci, 2011, 53(1): 15–19.

[12] PAVLÍK V, UŽÁKOVÁ M. Effect of curing conditions on the properties of lime, lime–metakaolin and lime–zeolite mortars[J]. Constr Build Mater, 2016, 102: 14–25.

[13] LOGANINA V I, SIMONOV E E, JEZIERSKI W, et al. Application of activated diatomite for dry lime mixes[J]. Constr Build Mater, 2014, 65: 29–37.

[14] BANFILL P F G, BANFILL P F G, SANZ M P, et al. Natural hydraulic limes for masonry repair: Hydration and workability[C]//34th Annual Cement and Concrete Science Conference, 2014.

[15] PARRA-FERNÁNDEZ C, ARIZZI A. Impact of the slaking method on the mineralogy of natural hydraulic limes and its effects on mortar mechanical properties[J]. Cem Concr Res, 2025, 196: 107941.

[16] XU S Q, WANG J L, SUN Y Z. Effect of water binder ratio on the early hydration of natural hydraulic lime[J]. Mater Struct, 2015, 48(10): 3431–3441.

[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 Shuqiang, WANG Lele, MA Qinglin, et al. Sci Conserv Archaeol, 2017, 29(4): 1–8.

[18] BALTAZAR L G, HENRIQUES F M A, JORNE F, et al. Combined effect of superplasticizer, silica fume and temperature in the performance of natural hydraulic lime grouts[J]. Constr Build Mater, 2014, 50: 584–597.

[19] BRAS A, HENRIQUES F M A, CIDADE M T. Effect of environmental temperature and fly ash addition in hydraulic lime grout behaviour[J]. Constr Build Mater, 2010, 24(8): 1511–1517.

[20] SHANG H S, XIAO Z H, WANG X L, et al. Study on modification of natural hydraulic lime historical building repair mortar[J]. J Build Eng, 2024, 97: 110583.

[21] XU D, ZHANG D J, WANG D M, et al. Effects of GGBFS on hydration and carbonation process, microstructure, and mechanical properties of NHL-based materials[J]. J Build Eng, 2022, 60: 105149.

[22] ZHANG D J, ZHAO J H, WANG D M, et al. Influence of pozzolanic materials on the properties of natural hydraulic lime based mortars[J]. Constr Build Mater, 2020, 244: 118360.

[23] 朱绘美, 徐德龙, 刘文欢. 古建筑修复用熟石灰性能优化及机理研究[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(6): 902–908.
ZHU Huimei, XU Delong, LIU Wenhuan. J Build Mater, 2017, 20(6): 902–908.

[24] XU S Q, MA Q L, WANG J L, et al. Grouting performance improvement for natural hydraulic lime-based grout *via* incorporating silica fume and silicon-acrylic latex[J]. Constr Build Mater, 2018, 186: 652–659.

[25] ZHANG D J, WANG Y L, XU D, et al. Effect of natural carbonation on the phase composition and microstructure of natural hydraulic lime-based materials modified by metakaolin[J]. J Therm Anal Calorim, 2024, 149(21): 11619–11642.

[26] GRILO J, SANTOS SILVA A, FARIA P, et al. Mechanical and mineralogical properties of natural hydraulic lime-metakaolin mortars in different curing conditions[J]. Constr Build Mater, 2014, 51: 287–294.

[27] VAVRIČUK A, BOKAN-BOSILJKOV V, KRAMAR S. The influence of metakaolin on the properties of natural hydraulic lime-based grouts for historic masonry repair[J]. Constr Build Mater, 2018, 172: 706–716.

[28] ZHU J F, HUI J, LUO H J, et al. Effects of polycarboxylate superplasticizer on rheological properties and early hydration of natural hydraulic lime[J]. Cem Concr Compos, 2021, 122: 104052.

[29] SANTARELLI M L, SBARDELLA F, ZUENA M, et al. Basalt fiber reinforced natural hydraulic lime mortars: A potential bio-based material for restoration[J]. Mater Des, 2014, 63: 398–406.

[30] XU S Q, MA Q L, WANG J L. Combined effect of isobutyltriethoxysilane and silica fume on the performance of natural hydraulic lime-based mortars[J]. Constr Build Mater, 2018, 162: 181–191.

[31] XU S Q, WANG J L, MA Q L, et al. Effect and mechanism of two different types of waterproof admixtures and silica fume on the hydration and mechanical properties of natural hydraulic lime[J]. Case Stud Constr Mater, 2023, 18: e01925.

[32] BALTAZAR L G, HENRIQUES F M A, JORNE F. Optimisation of flow behaviour and stability of superplasticized fresh hydraulic lime grouts through design of experiments[J]. Constr Build Mater, 2012, 35: 838–845.

[33] 沈洋. 硅灰对硬化水泥浆体早期收缩的影响[J]. 建筑材料学报, 2002, 5(4): 375–378.
SHEN Yang. J Build Mater, 2002, 5(4): 375–378.

[34] LILKOV V, PETROV O, TZVETANOVA Y, et al. Mössbauer, DTA and XRD study of Portland cement blended with fly ash and silica fume[J]. Constr Build Mater, 2012, 29: 33–41.

[35] ZHANG D J, XU D, WANG Y L, et al. Study on the fluid-solid transition mechanism of natural hydraulic lime pastes: Consider the

water to binder ratio and polycarboxylate superplasticizer[J]. Constr Build Mater, 2024, 453: 139119.

[36] LUO K, LI J, LU Z Y, et al. Effect of nano-SiO_2 on early hydration of natural hydraulic lime[J]. Constr Build Mater, 2019, 216: 119–127.

Influence of Silica Fume on the Physical-Mechanical Properties and Microstructure Development of Natural Hydraulic Lime

ZHANG Dajiang[1,2], *DONG Wenbo*[1,2], *WANG Dongmin*[3], *HUANG Wen*[4], *ZHANG Wenming*[5], *WANG Jianfeng*[1.2], *WANG Yali*[1.2], *LU Yi*[6], *CUI Suping* [1,2]

(1. Collage of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. State Key Laboratory of Materials Low-Carbon Recycling, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 4. China Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100024, China; 5. Lingyuan Fuyuan Mining Industry Co., Ltd., Lingyuan 122500, Liaoning, China; 6. Shanxi Academy of Ancient Building and Painted Sculpture＆Fresco Preservation, Taiyuan 030012, China)

Extended Abstract

Introduction Natural hydraulic lime **(**NHL**)**, as an inorganic cementitious material with both hydraulic and air-hardening properties, mainly consists of dicalcium silicate, calcium hydroxide and calcium carbonate. It has moderate strength, good breathability and low soluble salt content, and its inherent cementitious properties are significantly superior to traditional lime in the restoration of cultural relics and ancient buildings. However, there are still considerable challenges in the large-scale application of NHL in the restoration of ancient buildings, and the performance requirements for NHL in different restoration projects of ancient buildings may also vary. Due to the typical phase composition of NHL, the pozzolanic effect of silica fume can significantly affect the hydration process in NHL. However, the mechanism of silica fume action around typical performance development is not clear, which is obviously insufficient to explain the relationship between the physical and mechanical properties of NHL under the action of silica fume and the phase composition and microstructure evolution, as well as the macro and micro development influence mechanism. In this work, the physical–mechanical properties of NHL under the action of silica fume and its phase composition and microstructure were studied, and the corresponding relationship between phase composition, pore structure and performance was explored.

Methods The experiment utilized NHL (NHL2 level), whose main mineral composition was dicalcium silicate (β-C_2S), calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$) and calcium carbonate ($CaCO_3$). Silica fume (SF) was used, which was composed of micro-nano amorphous silica spherical particles. The designed water-binder ratio was 0.55, and the binder-sand ratio was 1:3. The dosage of polycarboxylate superplasticizer was 0.4% (in mass, the same below). SF was used to replace 0%, 5%, 10% and 15% of the NHL mass respectively to prepare paste and mortar specimens. The specimens were covered with isolation film to prevent excessive evaporation of free water and were cured in a standard curing chamber for 72 h before demolding. After that, the specimens were cured under conditions of (20±2) ℃ and RH of 65%±5% for 7, 14 and 28 days.

The setting time, fluidity, compressive and flexural strength, drying shrinkage and mass change were tested in accordance with relevant standards. The phase composition was analyzed by XRD (Ultima IV, Rigaku) and thermogravimetry (STA 449 F3, NETZSCH). The microstructure and pore structure were analyzed by SEM (JSM-6700F) and MIP (Autopore 500) respectively. Before testing, the samples need to be treated with isopropanol to interrupt hydration, and then dried to a constant mass in a vacuum drying oven at 40 ℃.

Results and discussion SF has a significant promoting effect on the setting of NHL paste, the initial and final setting times of NS15 paste were shortened by 0.96 h and 0.60 h respectively, while the fluidity of its slurry and mortar decreased by 48.3% and 68.1% respectively. The mechanical strength of NS mortar with SF was significantly increased compared to NHL mortar. The compressive strength of NS5, NS10 and NS15 mortar at 28 days reached 4.62, 8.51 MPa and 10.92 MPa respectively. The drying shrinkage rate and mass loss rate of NS mortar with SF gradually increased, and the shrinkage amount exceeded that of NHL mortar after 7 days. At 28 days, the drying shrinkage reached about 1400 $\mu m \cdot m^{-1}$, which was significantly greater than that of NHL mortar. The pozzolanic reaction caused free water to transform into chemical bound water, and the evaporation of free water in pores increased the number of pores available for the transmission of external CO_2 into the interior, promoting the occurrence of carbonation in the system and resulting in an increase in mass.

SF has a high specific surface area and may act as a nucleation site to promote the hydration of C_2S and the formation of C-S-H gel and $Ca(OH)_2$ in NS. The pozzolanic reaction caused by SF in NS promotes the generation of a large amount of C-S-H gel while consuming $Ca(OH)_2$. SF will further react with the $Ca(OH)_2$ generated by hydration through “secondary hydration (pozzolanic reaction)” to form C-S-H gel. In addition, SF has a significant promoting effect on the carbonation of NS system. These effects significantly influence the pore structure composition in the hardened NS slurry. SF can refine the pore size and increase the pore density, thereby promoting a significant increase in mechanical strength.

Conclusions SF can significantly shorten the setting period of NHL paste, but it will cause a significant decrease in its fluidity. The compressive strength of NS mortar with SF addition is significantly increased, and the 28-day compressive strength of NS15 mortar reaches 10.92 MPa, which is 3.97 times higher than that of NHL mortar. SF shows a change pattern of first inhibiting and then promoting the drying shrinkage of NHL mortar. The hydration of C_2S to form C-S-H gel and $Ca(OH)_2$ is the basic hydration process in NHL. The combined effects of SF acting as a nucleation site to promote the hydration of C_2S, the pozzolanic reaction between SF and $Ca(OH)_2$ in NHL, and the secondary hydration of SF and $Ca(OH)_2$ formed by the C_2S hydration, and result in a significant increase in the C-S-H and a significant decrease in the content of $Ca(OH)_2$ in NS system. The content of $CaCO_3$ generated by carbonation in NS with SF addition increases significantly. Pore structure of NHL is mainly composed of capillary pores and macro pores, with a total porosity of 51.31% at 28 days. The proportion of gel pores and transition pores in NS significantly increases, and with the increase of SF dosage, the most probable pore diameter shifts towards smaller pores, and the average pore diameter also decreases significantly. The filling effect of SF and the generation of more C-S-H and $CaCO_3$ due to the hydration and carbonation of NHL can significantly refine the pore size and densify the pore structure.

Keywords natural hydraulic lime; silica fume; pozzolanic reaction; mechanical properties; pore structure