

doi:10.11835/j.issn.1000.582X.2024.10.002

多尺度纤维增强乐山大佛修复材料的性能研究

王奕^{1a}, 张宏斌^{1b}, 杨天宇², 王金华^{1a}

(1. 复旦大学 a. 文物与博物馆学系; b. 华古籍保护研究院, 上海 200433;

2. 乐山大佛石窟研究院, 四川 乐山 614099)

摘要: 混合捶灰是乐山大佛修缮中使用的一种兼具气硬性与水硬性的修复材料。为解决大佛头面部等多处的修复材料受赋存环境影响而出现的开裂、剥落等问题, 采用黄麻纤维(hemp fiber, HF)和碳酸钙晶须微纤维(carbonate whisker fiber, CWF)复掺的方式对其进行增强。结果表明, HF在提升材料抗折强度方面的表现优于CWF, 而CWF的掺入则有效提升了材料韧性和劈裂抗拉强度, 二者复掺能够取得综合性的增强效果。28 d时, 复掺试件的抗折强度较未掺杂时最大提升程度为35.73%, 劈裂抗拉强度最大提升程度为20.88%, 均高于对应掺量的单掺组试件。此外, 复掺组试件在耐水性和耐酸性测试中的表现优于对照组和单掺组, 这表明多尺度纤维复掺的方法有助于实现材料强度与耐候性的综合提升。

关键词: 修复材料; 多尺度纤维; 文物保护; 碳酸钙晶须

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2024)10-025-12

Properties of multi-scale fiber reinforced restoration materials for Leshan Giant Buddha

WANG Yi^{1a}, ZHANG Hongbin^{1b}, YANG Tianyu², WANG Jinhua^{1a}

(1a. Department of Cultural Relics and Museology; 1b. Chinese Academy of Ancient Books Protection and Research, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China; 2. Leshan Giant Buddha Scenic Area Grottoes

Research Institute, Leshan, Sichuan 614099, P. R. China)

Abstract: Mixed hammered ash, with both hydraulic and air hardening properties, was used in restoring Leshan Giant Buddha. To solve the problems of cracking and peeling in the Buddha's head and face caused by environmental factors, hemp fiber (HF) and calcium carbonate whisker fiber (CWF) were added to enhance the material. Results show that HF outperforms CWF in improving flexural strength, while adding CWF effectively enhances toughness and tensile strength. The combination of the two achieves a comprehensive strengthening effect. After 28 days of curing, composite specimens show a 35.73% increase in flexural strength and 20.88% in tensile strength, outperforming single-doped groups and showing better water and acid resistance. This multi-scale

收稿日期: 2023-12-29

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC1523400); 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(CSTB2022TIAD-KPX0095)。

Supported by the National Key R&D Program of China (2021YFC1523400) and the Special Key Project for Technological Innovation and Application Development in Chongqing(CSTB2022TIAD-KPX0095).

作者简介: 王奕(1998—), 女, 博士研究生, 主要从事石质文物保护材料方向的研究, (E-mail)ebanwang@163.com。

通信作者: 王金华, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事石窟寺与土遗址保护研究方向的研究, (E-mail)jinhua wang@fudan.edu.cn。

fiber composite method achieves a comprehensive improvement in material strength and weather resistance.

Keywords: repair materials; multiscale fibers; cultural relics protection; calcium carbonate whisker

乐山大佛倚坐于四川省乐山市凌云山临江崖壁,是当前世界上体量最大的一尊石刻弥勒造像,其保存受到山体地质条件与区域气候环境的多重影响。调查研究发现,大佛头部、胸腹部等处因大气降水和地下水渗流的作用而长期处在潮湿状态^[1-2],且乐山地区为亚热带季风气候,终年湿润多雨,多种不利环境因素对大佛修复材料提出了较高的耐候性要求。乐山大佛修复中采用的传统捶灰材料由炭灰和石灰组成,具有质轻柔韧的特点,但强度较低^[3]。本世纪初期开展的大佛修复工程中,曾通过添加少量水泥等方式对传统捶灰的性能进行增强,所得的混合捶灰是一种兼具气硬性与水硬性的调和灰浆材料^[3-5],其强度高于传统的气硬性捶灰,但也存在韧性不足,在长期潮湿环境中易开裂的问题。2018年,偏高岭土被用于捶灰类材料的改性研究,实验证明,采用偏高岭土来改性捶灰能提升材料的力学性能和体积稳定性,同时能减少材料中的离子含量,降低离子富集对岩石颗粒间胶结物的破坏作用^[6]。上述研究从不同视角探讨了优化修复材料性能的技术与方法,并在2019—2020年大佛抢救性修复工作中应用了部分研究成果。然而,当前大佛螺髻、面部、胸腹部及足部等处的修复材料又出现较为严重的空鼓、开裂、剥落病害,危及其安全保护和价值存续^[7-9],因此,亟需进行更加广泛的性能优化及增强研究,使修复材料更好地适应乐山大佛的赋存环境。

掺入纤维是提升材料韧性的有效技术手段,现有研究表明,聚乙烯醇纤维、玄武岩纤维等的掺入能提高混合捶灰材料的劈裂抗拉强度^[10]。在此基础上,多尺度纤维复掺通过不同纤维作用尺度的差异和作用效果的多元性,可以实现对材料性能的多方面提升^[11-14]。在混合纤维材料的设计中,常采用物理尺寸、强度、弹性模量等差异较大的纤维进行复配,以取得更好的正掺杂效果^[15]。Zhang等^[16]报道了钢纤维-聚乙烯醇纤维-碳酸钙晶须纤维对水泥基胶凝材料的三元复掺增强,结果表明复合材料中存在明显的正向纤维协同作用,且碳酸钙晶须的加入有望降低高性能混凝土的生产成本。Yang等^[17]则研究了含聚丙烯纤维和碳酸钙晶须纤维的超低重发泡水泥基复合材料的弯曲性能,表明二者复掺能发挥分级抗裂作用,达到协同补强的效果。

黄麻纤维(hemp fiber, HF)长度为厘米级,是中国传统建筑材料中常用的植物纤维,掺量合理时能够提升砂浆材料的力学强度,抑制材料的收缩和开裂^[18-19],但HF自身抗张强度仅0.3~0.6 GPa,弹性模量15~30 GPa^[18,20]。碳酸钙晶须(calcium carbonate whisker fiber, CWF)是单晶生长而成的短纤维,长度为微米级,难以容纳大晶体中常见的结构缺陷,其强度接近于完整晶体的理论值。相较于纳米碳酸钙等其他形貌的碳酸钙掺料,晶须因其独特的结构而具有优异的力学性能,CWF的抗张强度3~6 GPa,弹性模量410~710 GPa^[21],均远大于HF,在水泥、橡胶等诸多领域中被用于增强增韧^[22-24]。此外,CWF不含可溶盐成分,与岩石本体具有良好的相容性,也具备运用于石窟寺文物保护修复材料的潜质。因此,选用天然植物纤维HF和无机矿物微纤维CWF对乐山大佛历史修缮所用材料混合捶灰进行增强,研究不同纤维掺量对修复材料力学性能的影响,以及复掺试件的耐水性与耐酸性表现,为潮湿环境下石质文物保护修复材料的设计提供思路。

1 实验材料与实验方法

1.1 实验材料

实验原料中炭灰为草木灰,使用前经浸泡脱盐处理;石灰主要结晶相为氢氧化钙;水泥为标号P·O42.5R的普通硅酸盐水泥;实验用砂为ISO标准砂;在使用前,所有粉末原料均过20目方孔筛。扫描电子显微镜显示,晶须为形貌均一的棒状晶体,长约10 μm,EDS分析结果符合碳酸钙组成(见图1(a)),红色标记位置为其中的方解石型杂质。实验选用的黄麻纤维长2~3 cm,已经经过疏散处理,如图1(b₁)所示。碳酸钙晶须为白色粉末,如图1(b₂)所示,其物相为文石型,含少量方解石型碳酸钙。

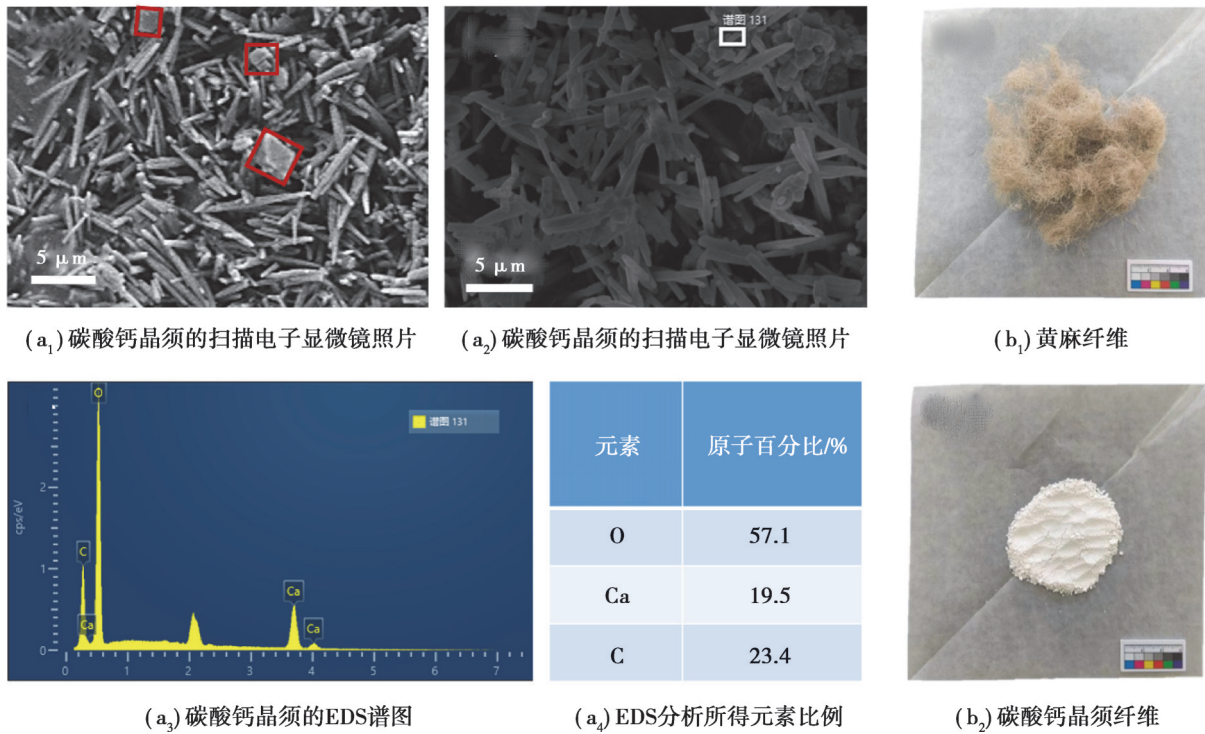


图 1 2 种不同尺度的纤维

Fig. 1 Two types of fibers with different scales

1.2 试件的成型和养护

按文献[3-4]确定试件配比,石灰:炭灰:水泥:砂:水的质量比为 2:3.6:1:2.4:4.6, HF 和 CWF 掺量的计算均采用内掺法,按质量百分比替代配比中的炭灰,不同组试件中纤维掺量的设计如表 1 所示。

表 1 不同组试件中的纤维掺量(质量百分比)

Table 1 Fiber content in different groups of specimens (mass percentage)

试件	w(HF)/%	w(CWF)/%
S0	0.00	0
S-H _{0.25}	0.25	0
S-H _{0.5}	0.50	0
S-W ₂	0.00	2
S-W ₄	0.00	4
S-H _{0.25} /W ₂	0.25	2
S-H _{0.25} /W ₄	0.25	4
S-H _{0.5} /W ₂	0.50	2
S-H _{0.5} /W ₄	0.50	4

将粉末原料混合后,低速干搅 30 s,加水后高速搅拌 1 min,并将石灰膏均匀地加入混合物中。石灰膏完全加入后,用手铲翻拌均匀,继续高速搅拌 1 min,并缓慢地将 HF 掺入混合物。搅拌结束后,参考乐山大佛捶灰材料的传统制备工艺^[3,6],采用机械捶捣与人工捶捣相结合的方式使拌和物顺滑黏稠、麻丝均匀分散。每组配比成型 40 mm×40 mm×160 mm 的棱柱状试件及 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 的立方体试件 2 种类型,在温度为 20 °C,相对湿度 95% 的标准养护箱中养护 3 d 后,置于室内通风处自然养护至所需龄期。

1.3 试件力学性能测试

试件抗折、抗压强度的测定参照《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—2021)进行;试件劈裂

抗拉强度的测定参照《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》(JTG 3420—2020)以及《混凝土物理力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2019)进行。

1.4 试件的显气孔率和软化系数测试

取养护龄期 60 d 的棱柱体试件,在 80 °C 烘箱中烘干至恒重,称其质量为 m_1 ;将试件完全浸入纯水中,48 h 后取出,用湿抹布擦去表面水,称其饱水质量为 m_2 ;采用 AR-1200PM 密度测定仪,测得试件在水中的重量为 m_3 。试件的显气孔率 $P(\%)$ 按式(1)计算。

$$P = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \times 100. \quad (1)$$

1.5 试件的耐候性测试

通过试件的软化系数评价其耐水性。取养护龄期 60 d 的棱柱体试件,在 80 °C 烘箱中烘干至恒重,测其抗压强度为 F ;将同龄期试件完全浸入纯水中,48 h 后取出,再次测其抗压强度为 f ,测试时始终用湿抹布盖住待测试件,维持其饱水状态;试件的软化系数 K 按式(2)计算。

$$K = f/F. \quad (2)$$

通过试件在酸处理前后的质量损失和强度变化评价其耐酸性。取养护龄期 80 d 的棱柱体试件,在 80 °C 烘箱中烘干至恒重,称其质量为 m_1 ;在 pH 为 4 的硫酸溶液中浸泡 48 h,烘干后称其质量为 m_2 ,以计算试件的质量损失率。同时,测试试件浸泡前后的抗压强度变化,计算酸处理前后试件抗压强度的比值。

1.6 碳化深度及反应物相检测

对劈裂抗拉实验破坏后的立方体试件,在新鲜断面上均匀地喷酚酞酒精溶液,观察其颜色分布情况。酚酞呈无色处表明其碱性较弱,碳化程度较高,呈玫红色处则表明其碱性较强,仍有大量未发生碳化反应的氢氧化钙。在变色和未变色区域分别取样,分别采用 Bruker-D2 X 射线多晶衍射仪和 Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪进行测试,以判断反应产物的物相。

2 结果与讨论

2.1 试件的抗折、抗压和劈裂抗拉强度

由图 2 可知, HF 与 CWF 的掺入均能提升试件的抗折强度,单掺时 HF 的作用更为显著,而复掺可以取得较对应单掺配比更大的抗折强度提升。养护 7 d 时,纤维掺入对试件抗折强度的提升程度较大,这是由于混合捶灰中碳化反应的发生速度十分缓慢,早龄期基体的强度较小,纤维的增强作用表现显著。此时, S-H_{0.5}/W₄ 组试件的抗折强度最高,相对于对照组提升程度达 49.72%。养护 28 d 时,复掺组试件的抗折强度均在 1.3 MPa 以上,且高于对应 HF 或 CWF 掺量的单掺试件。S-H_{0.25}/W₂ 和 S-H_{0.25}/W₄ 组试件的 28 d 抗折强度分别为 1.339 MPa 和 1.352 MPa,而同 HF 掺量 S-H_{0.25} 组试件的抗折强度为 1.297 MPa。特殊的是,在 HF 掺量相同的情况下, CWF 掺量较低的 S-H_{0.5}/W₂ 组试件抗折强度略高于 S-H_{0.5}/W₄ 组,分别为 1.421 MPa 和 1.417 MPa,相较于对照组分别提升了 26.42% 和 26.07%,二者均与 S-H_{0.5} 组的表现接近。由此可见,在 HF 掺量较低时,与 CWF 复掺的协同增强作用能够被很好地体现出来,而 HF 掺量较高时,复掺试件抗折强度的提升主要受大尺寸纤维 HF 掺量的影响。

由图 3(a)(b)可知,各组复掺试件相较于对照组抗压强度的提升均有一定提升,且在早龄期强度的提升程度较大,单掺时 HF 的增强表现优于 CWF。与抗折强度表现相似的,在 4 组复掺试件中,相同 HF 掺量试件的抗压强度较为接近,而 CWF 掺量对复掺试件抗压强度的影响弱于 HF。养护 28 d 时,仍以 S-H_{0.5}/W₂ 组试件的强度最高,为 3.669 MPa,较对照组提升 26.17%。不同复掺组试件的抗压强度均高于对应 HF、CWF 掺量的单掺组,这说明 HF、CWF 两种不同尺度的纤维能够取得正掺杂效应,进一步提高混合捶灰的力学性能。

压折比是反映材料韧性的重要参数之一,压折比越小,代表材料韧性越高。由图 3(c)可知, S-H 组试件的压折比略高于对照组,而 CWF 的掺入能够使得试件压折比有效降低。这表明厘米级的 HF 虽然在提升材料抗压、抗折强度方面表现优于微米级的 CWF,但过高的 HF 掺量会对材料韧性带来不利影响。二者复掺时, HF 掺量较低的 S-H_{0.25}/W₂ 和 S-H_{0.25}/W₄ 组试件压折比分别为 2.543 和 2.546,低于对照组和单掺组; HF 掺量较高的 S-H_{0.5}/W₂ 和 S-H_{0.5}/W₄ 组试件压折比虽然高于对应 CWF 掺量的单掺组,但仍低于对照组和 S-H_{0.5} 组,说明在复掺配比中 CWF 仍然发挥了增韧作用。

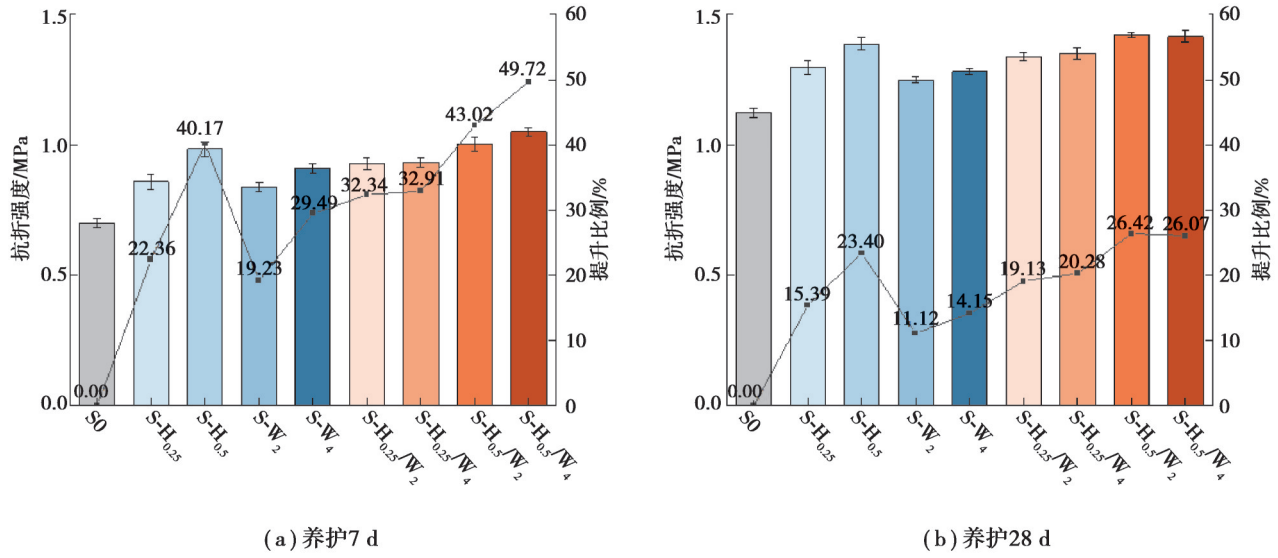


图 2 不同配比试件的抗折强度及相对于对照组的提升程度

Fig. 2 The flexural strength of specimens with different doping ratios and the degree of improvement relative to the control group

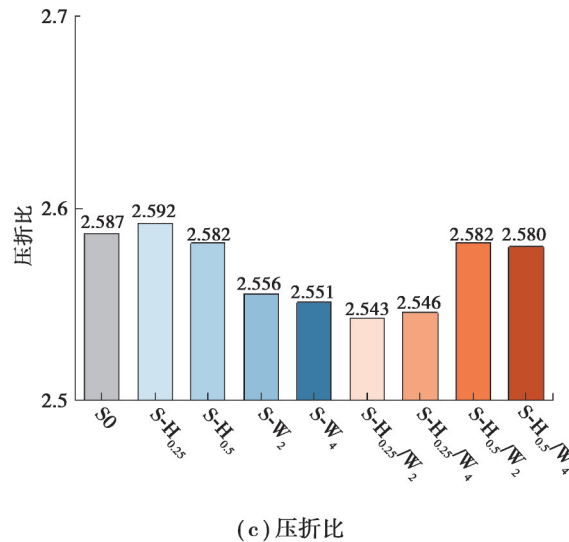
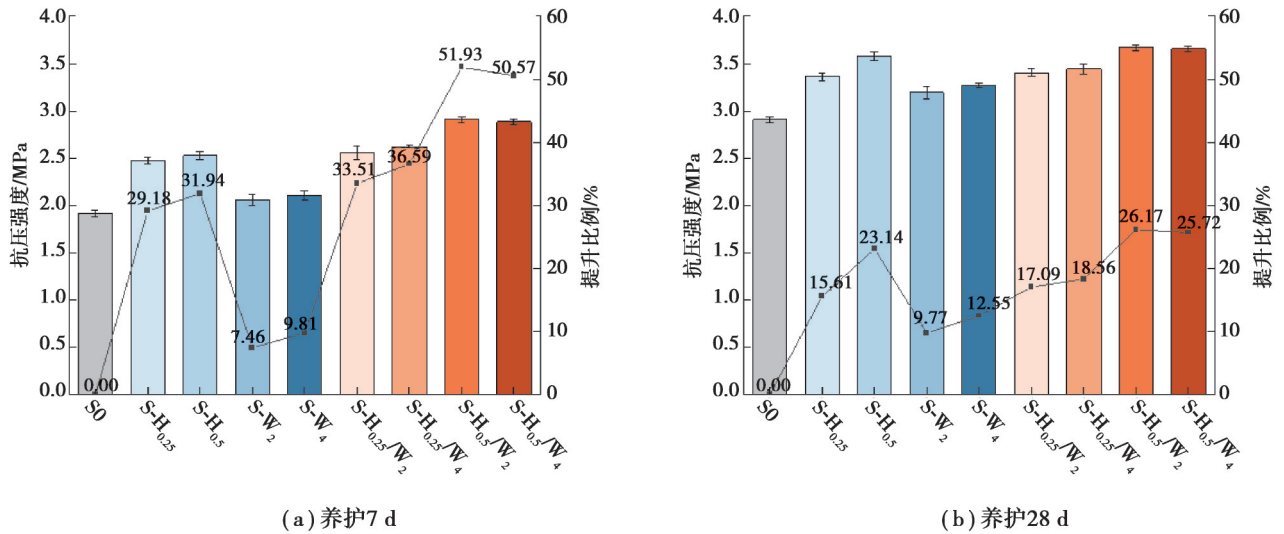


图 3 不同配比试件的抗压强度及相对于对照组的提升程度

Fig. 3 The compressive strength of specimens with different doping ratios and the degree of improvement relative to the control group

由劈裂抗拉强度的测试结果(见图4)可见,与抗折、抗压不同,CWF在单掺时的增强表现优于HF。养护7 d时HF对试件的劈裂抗拉强度仍有一定的提升作用,但养护28 d时S-H_{0.5}组的劈裂抗拉强度较对照组仅提升了1.20%,这与大尺寸HF的掺入可能在材料内部引入更多缺陷有关。养护28 d时,复掺组试件中劈裂抗拉强度最大的为高CWF掺量的S-H_{0.25}/W₄组,达0.301 MPa,较对照组提升20.88%。复掺组试件中,以HF掺量高而CWF掺量低的S-H_{0.5}/W₂组试件劈裂抗拉强度最低,为0.272 MPa。同时,高HF掺量的S-H_{0.5}/W₂组和S-H_{0.5}/W₄组试件劈裂抗拉强度分别低于对应CWF掺量的S-W₂组和S-W₄组,反映出此时试件的劈裂抗拉强度已经受到HF掺量过高的负面影响。上述结果说明,在复掺样品中,CWF能够继续发挥提升试件劈裂抗拉强度的作用,且在HF掺量较低时取得一定的协同增强效果;但当复掺的HF比例较大时,CWF带来的增强效果不能弥补HF造成的影响。

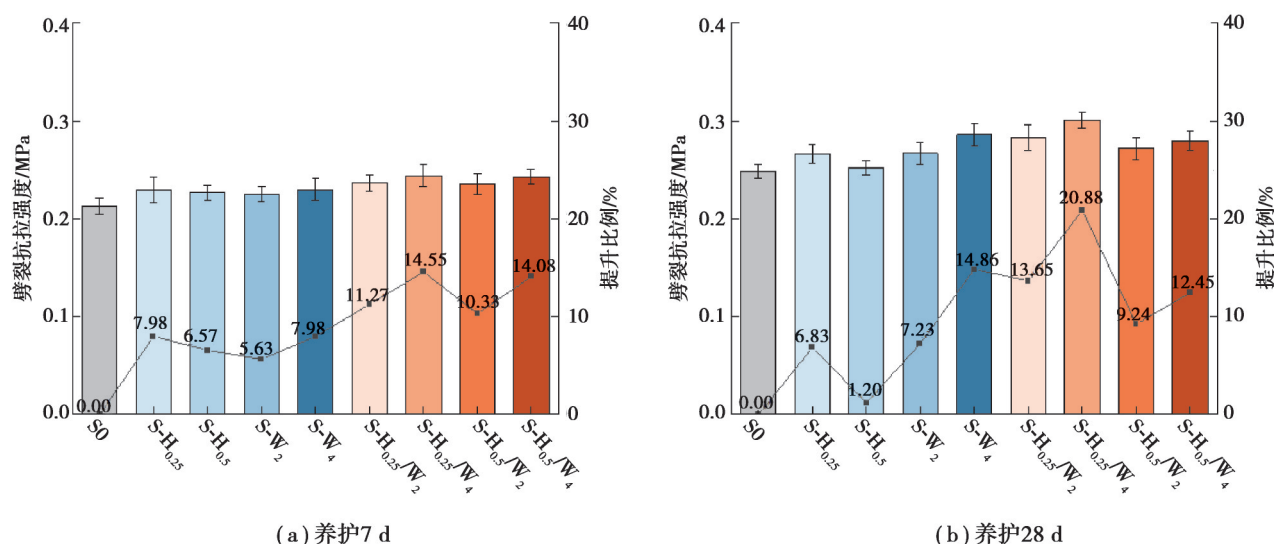


图4 不同配比试件的劈裂抗拉强度及相对于对照组的提升程度

Fig. 4 The splitting tensile strength of specimens with different doping ratios and the degree of improvement relative to the control group

2.2 试件的耐候性

材料的耐候性包括耐水性、耐酸性、耐日照、耐雨蚀、耐干湿循环等多个方面,据文献报道,乐山地区为雨热同季的亚热带季风气候,年平均湿度处于较高水平,且曾出现过较为严重的酸雨问题^[25-26],亦有研究认为大佛修复材料的劣化和本体砂岩的风化均与酸雨的作用有关^[27-28]。因此,考虑到潮湿环境及酸雨问题为乐山大佛赋存环境中存在的2个突出问题^[27],优先采用了耐水性和耐酸雨性来测试试件在乐山大佛赋存环境下的耐候性水平。软化系数测试是对材料耐水性的评估方式之一^[29],一般而言,软化系数低于0.75的材料不建议用于潮湿环境中。石灰基材料的碳化反应在自然条件下发生得较为缓慢,未反应的氢氧化钙遇水后不能保持强度,因而未添加有机组分的石灰类材料往往软化系数较低。图5(a)所示的实验结果符合石灰类材料耐水性差的特点,S0组的软化系数仅0.617,远低于在潮湿环境中使用的要求,而HF的添加虽然能够小幅提升试件的软化系数,但仍然不足0.75。相较而言,CWF的掺入能够使得试件的软化系数有效提升,S-W₂、S-W₄组试件的软化系数均在0.75以上。HF与CWF复掺时,混合捶灰材料的耐水性得到了进一步增强,但S-H_{0.25}/W₂、S-H_{0.25}/W₄两组HF掺量较小的试件软化系数高于HF掺量较大的S-H_{0.5}/W₂和S-H_{0.5}/W₄组。

图5(b)反映了不同配比试件在酸处理后的强度保留比例与质量损失率,可见未掺纤维的S0组在酸处理后强度下降较大,质量损失率达1.30%。掺纤维后,各组试件的强度保留率均有所上升,S-W₄组和S-H_{0.25}/W₄组的强度保留比例分别为0.965和0.964,较对照组提高了6.87%和6.76%,其质量损失率也有相应降低,可见CWF的掺入对材料耐酸性有较好的提升,结合显气孔率测试结果可知,这一提升作用与试件孔隙率的降低相关。复掺试件的强度保留比例高于S0组和单掺HF组,说明CWF能够提升材料在酸雨环境下的耐候性,

且在复掺中仍然发挥这一作用。

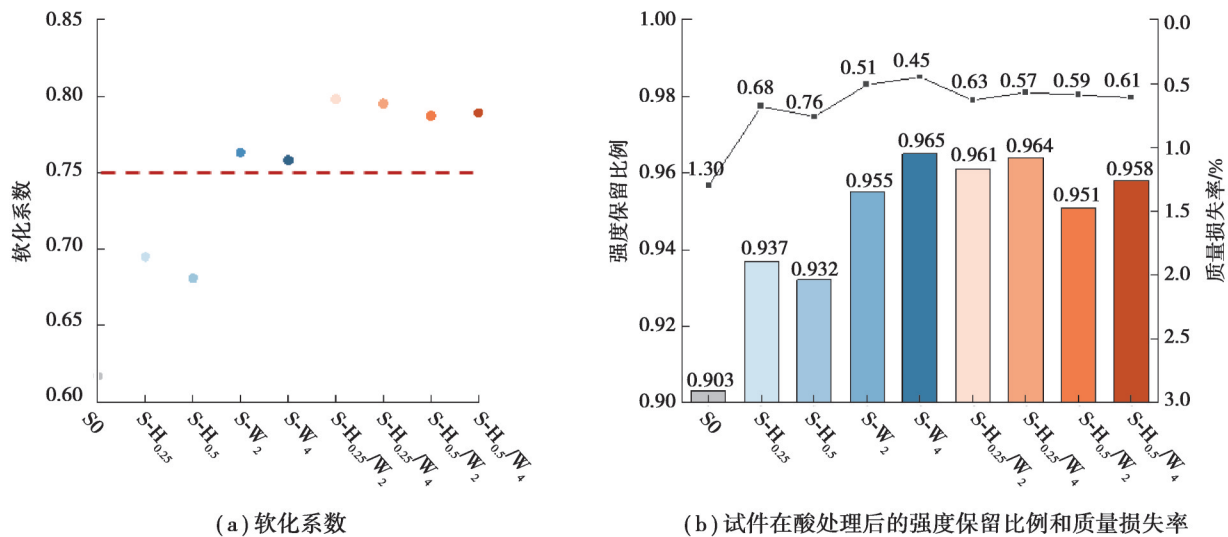


图 5 不同配比单掺和复掺试件的耐水性和耐酸性对比

Fig. 5 Comparison of water resistance and acid resistance between single and compound doped specimens with different ratios

2.3 多尺度纤维复掺的增强机理

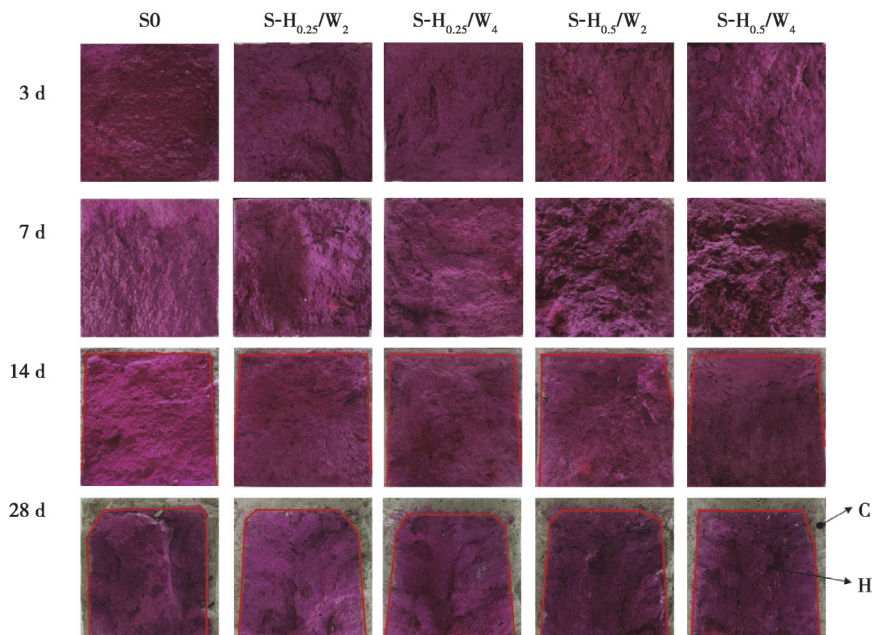
由图 6(a)碳化速度测试结果可见,试件中碳化反应的发生较为缓慢,28 d 时仍存在大量未反应的氢氧化钙,这是由于混合捶灰内部难以与空气接触,不能满足碳化反应发生的条件。现有研究表明,在明代传统灰浆材料中,可见仍未碳化的样品,中国传统建筑灰浆也因此具备一定的自修复功能^[30]。将碳化程度较高的未变色部分标记为 C(carbonized),碳化程度较低的变色区域标记为 H(hydrated),在养护 3 d 和 7 d 时,试件劈裂面均未出现易于分辨的 C 层。养护 14 d 时,试件顶部及侧面出现明显的 C/H 界线,用红色标识标出,顶部 C 层的平均深度约 2 mm。养护第 28 d 时,碳化深度增加至 6~7 mm。试件在不同龄期的碳化深度与对照组基本一致,图中未观察到 HF 和 CWF 的掺入对碳化向试件深部的发展速度带来显著影响。

养护第 28 d 时,在 C、H 部分分别取样,终止反应后进行 XRD 和 FT-IR 检测。XRD 结果显示(见图 6(b)),C 区的结晶相主要为方解石型碳酸钙,谱图中 $2\theta=34.2^\circ$ 、 47.2° 、 50.9° 、 54.4° 处未观察到氢氧化钙的特征峰,说明这一区域碳化反应已经较为充分。H 区谱图中氢氧化钙的特征峰明显,且在 $2\theta=29.5^\circ$ 、 36.0° 、 39.5° 、 43.2° 、 47.5° 、 48.6° 等处也出现方解石特征峰,与碳化层峰位置对应良好,证明该部分也有碳化反应的发生,但以二氧化硅在 $2\theta=26.7^\circ$ 处的特征峰峰高为参考,H 区中生成的方解石型碳酸钙明显少于 C 区,且存在较多未反应的氢氧化钙。红外光谱(见图 6(c))在 3760 cm^{-1} 处的一 OH 特征峰,也说明 H 区中存在大量未反应的氢氧化钙。 1400 cm^{-1} 、 870 cm^{-1} 和 710 cm^{-1} 3 处的峰分别对应 C—O 反对称伸缩振动、 CO_3^{2-} 面外变形振动和 O—C—O 面内变形振动,为碳酸钙的特征峰,谱图中这 3 处的峰高 C 层高于 H 层,表明 C 层有更多的碳化产物。同时, 1030 cm^{-1} 处的包峰是 C—S—H 中 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体 Si—O 键不对称伸缩振动的反映,这说明在 C、H 区均有水化产物 C—S—H 生成。

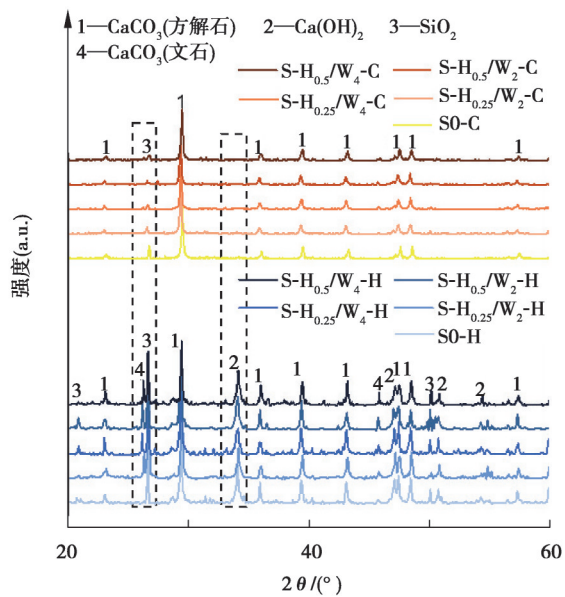
结合碳化深度的发展与物相检测结果,可见复掺并未对拌和物中的水化和碳化反应进程造成显著影响,养护不同龄期时复掺试件劈裂面的碳化程度发展状况与 S0 组基本一致。

收缩率和显气孔率的实验结果能够反映出纤维掺入对材料结构致密化发展过程的不同影响。图 7(a)展示了各配比试件在养护不同龄期时的收缩情况,各组试件收缩率随龄期增长的趋势相似,均在养护 3~7 d 时有较大增长,而后的增幅放缓。由养护 28 d 时的收缩率对比可见,未掺入纤维的 S0 组收缩率达 0.23%,掺入 HF 或 CWF 均能够使得试件的收缩率降低,且单掺时 CWF 的作用效果优于 HF。复掺组 S-H_{0.25}/W₂、S-H_{0.5}/W₂ 的收缩率分别为 0.11% 和 0.10%,略低于对应 S-W₂ 组的 0.12%,而 S-H_{0.25}/W₄、S-H_{0.5}/W₄ 的表现则与 S-W₄ 组更为

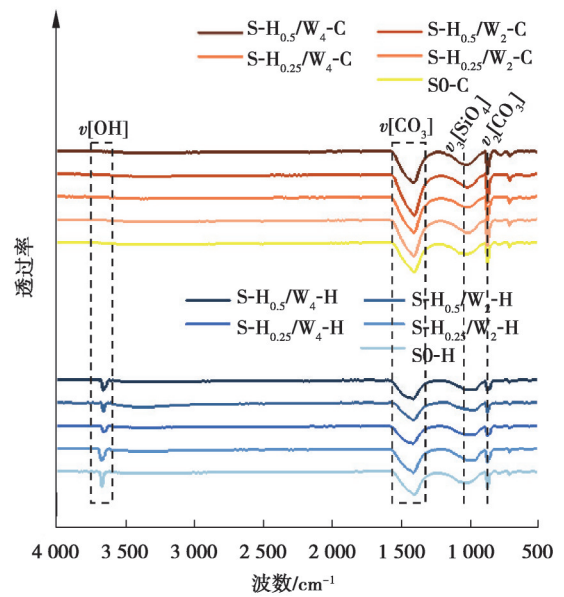
接近。相较而言,CWF对材料抗收缩性能的提升优于HF,这是由于CWF具有较大的自身强度,能够在胶凝体系中提供刚性支撑,且与材料基底有良好的结合,而HF作为一种弹性模量较低天然植物纤维,抵抗材料收缩的作用能力不及CWF。



(a) 各组试件在养护不同龄期的碳化深度图



(b) 各组试件养护28 d时样品的XRD图谱



(c) 各组试件养护28 d时样品的FT-IR图谱

图6 不同复掺配比试件的碳化规律及物相表征

Fig. 6 Carbonization law and phase characterization of specimens with different compound blending ratios

结合显气孔率测试结果可知(见图7(b)),虽然不同纤维的掺入都会使得试件显气孔率较对照组降低,但单掺HF试件的显气孔率要高于单掺CWF组,且低HF掺量的S-H_{0.25}/W₂、S-H_{0.25}/W₄组显气孔率与S-W₂、S-W₄组的值更为接近,分别为16.82%和16.87%,低于S-H_{0.5}/W₂的19.29%和S-H_{0.5}/W₄组的19.17%,后两者的值均受HF影响而高于对应掺量的CWF组。这说明过高的HF长纤维掺量会在材料内部带来更多的缺陷,而CWF微纤维则可以起到填充孔隙,增加致密程度的作用,从而解释了耐候性实验中HF掺量较小的复掺试件

软化系数更高、酸处理后强度保留比例更大的原因。

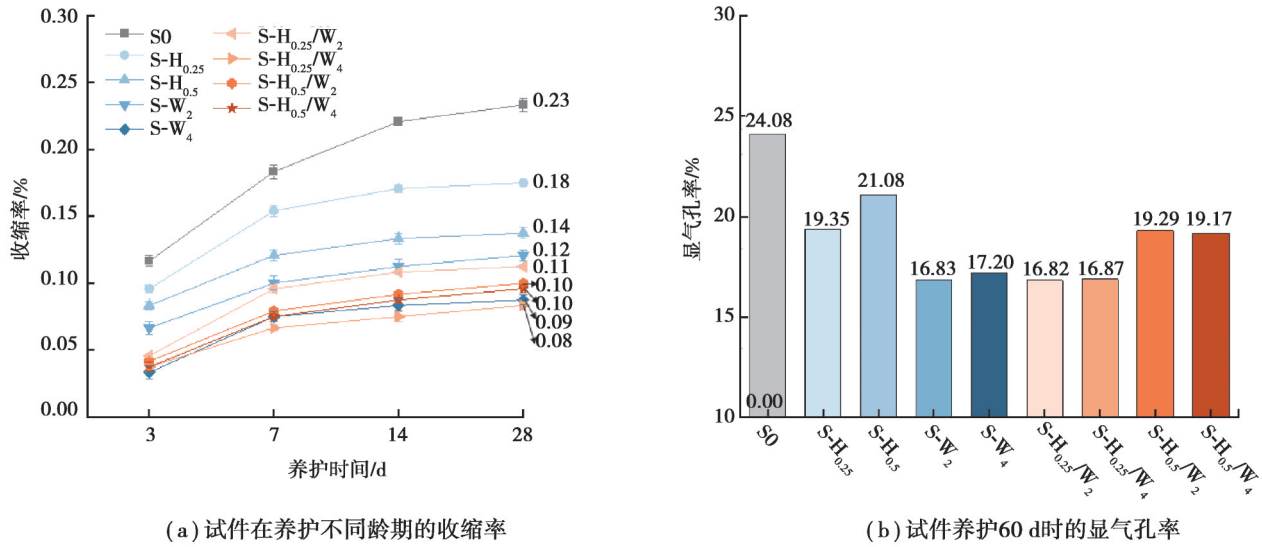


图 7 不同配比试件的收缩率和显气孔率对比

Fig. 7 Comparison of shrinkage rate and apparent porosity of specimens with different ratios

图 8 为试件中某一结构单元在受到拉应力作用后发生开裂的示意图。在材料的开裂面上,乱向分布的 HF 在外力作用下呈现出 2 种状况,即如扫描电子显微镜照片中红色标记所圈出的,部分纤维在拉力的作用下发生断裂,另有部分则从材料基体中脱出,同时带走纤维周围的基体成分,在开裂面上留下较大的孔隙。由此可见,在合理的掺量范围内, HF 能够通过自身的抗拉强度起到阻裂作用,同时由于其自然的粗糙表面和弯曲形态, HF 纤维拔出时与材料基体间的摩擦力较大,其纤维拔出过程能够消耗更多的能量,在宏观尺度上发挥厘米级纤维的增强作用。

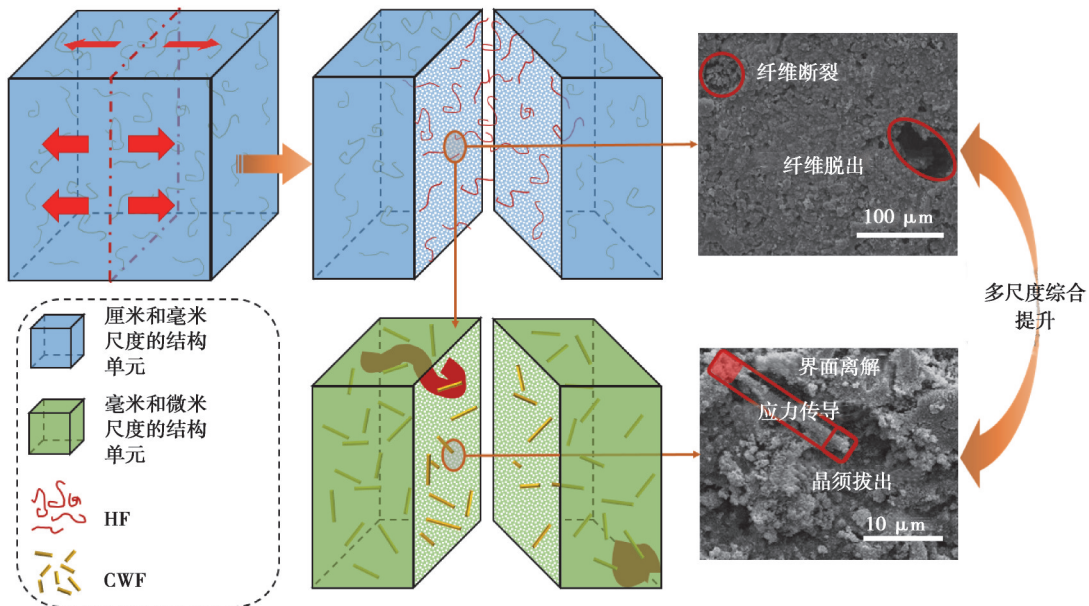


图 8 多尺度纤维复合增强材料抗裂性能示意图

Fig. 8 Schematic diagram of crack resistance performance of multi-scale fiber composite reinforcement materials

但在微纳米尺度上,现有文献及实验证据均证明, HF 的掺入会增加材料的微孔隙^[19, 31],从而引入更多的结构缺陷,因此,其掺量过高不利于材料抗开裂性能的提升。然而, CWF 微纤维能够很好地在这一尺度上发

挥作用。研究证明,CWF主要通过界面解离效应、应力传导作用及晶须拔出等途径实现对材料的增韧,且能够通过裂纹偏转的方式在微裂纹产生的初期抑制其产生和的扩展^[32-34]。结合CWF对结构致密化过程的贡献,可见其对材料微观尺度的性能改善具有区别于HF等长纤维的优势。

综上所述,HF和CWF这2种尺寸差异较大的纤维能在材料基体中发挥不同尺度的增强作用,有效弥补单一纤维在材料增强中的不足,在合理的复掺配比下,使材料获得更优的综合性能。

3 结束语

采用尺寸、强度和弹性模量存在较大差异的HF和CWF对乐山大佛修复材料混合捶灰进行复掺增强,研究不同纤维及其掺入比对修复材料力学强度、软化系数及耐酸性的影响。结果表明,HF在提升材料抗压抗折强度方面的表现优于CWF,而CWF能够使材料的劈裂抗拉强度和软化系数、耐酸性得到改善。在合理的复掺配比下,多尺度纤维的复掺能够分别发挥纤维在不同作用尺度上的优势,实现对材料性能的综合提升。

本文是对乐山大佛修复材料性能增强的探索性研究,也为南方潮湿地区砂岩质文物修复材料的研究提供了参考。此外,要解决乐山大佛修复材料存在的空鼓、开裂、剥落病害等迫切问题,还需考虑材料与砂岩基质的匹配性、界面作用及耐久性,以及砂岩基体的含水状态等因素,开展系统性工作,完善修复材料的综合性测试,形成规范性的评估方法,使修复材料更好地满足乐山大佛修复需求。

参考文献

- [1] 钟世航,黄克忠.用物探技术探查乐山大佛内部状况[J].工程地球物理学报,2004,1(3):226-230.
Zhong S H, Huang K Z. Using geophysical technology to explore great stone statue Buddha in Leshan[J]. Chinese Journal of Engineering Geophysics, 2004, 1(3): 226-230. (in Chinese)
- [2] 孙博,申喜旺,杨天宇,等.乐山大佛胸腹部修复材料劣化特征研究[J].中华建设,2019(11):120-125.
Sun B, Shen X W, Yang T Y, et al. Study on deterioration characteristics of chest and abdomen repair materials of Leshan Giant Buddha[J]. China Construction, 2019(11): 120-125. (in Chinese)
- [3] 四川省文物考古研究所,乐山大佛乌尤文物保护管理局.治理乐山大佛的前期研究[M].成都:四川科学技术出版社,2002.
Sichuan Provincial Research Institute of Archaeology and Cultural Relics, Wuyou Cultural Heritage Protection Bureau of Leshan Giant Buddha. Preliminary study on the governance of Leshan Giant Buddha[M]. Chengdu: Sichuan Scientific & Technical Publishers, 2002. (in Chinese)
- [4] 李黎,赵林毅,李最雄.中国古建筑中几种石灰类材料的物理力学特性研究[J].文物保护与考古科学,2014,26(3):74-84.
Li L, Zhao L Y, Li Z X. Study on the physical and mechanical properties of several lime materials in ancient Chinese architecture[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2014, 26(3): 74-84. (in Chinese)
- [5] 贺鹏,王芬,朱建锋,等.乐山大佛发髻修复材料失效机理分析[J].硅酸盐通报,2020,39(6):1868-1873.
He P, Wang F, Zhu J F, et al. Failure mechanism of hair curls repaired materials of the Leshan Giant Buddha[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(6): 1868-1873. (in Chinese)
- [6] 乔榛,孙博,王逢睿,等.偏高岭土改性乐山大佛修复材料龄期性能研究[J].硅酸盐通报,2020,39(2):543-551.
Qiao Z, Sun B, Wang F R, et al. Age performance of Leshan Giant Buddha restoration material by metakaolin modified[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(2): 543-551. (in Chinese)
- [7] 刘于源,杨天宇.乐山大佛胸部险情及治理方向探析[J].中共乐山市委党校学报,2017,19(6):79-83.
Liu Y Y, Yang T Y. Analysis on the chest danger of Leshan Giant Buddha and its treatment direction[J]. Journal of the Party School of Leshan Municipal Committee of CPC, 2017, 19(6): 79-83. (in Chinese)
- [8] 杨天宇,刘于源.乐山大佛保护现状及其综合保护规划[J].石窟寺研究,2018,8:384-389.
Yang T Y, Liu Y Y. The conservation status and comprehensive protection plan of Leshan Giant Buddha[J]. Cave Temple Studies, 2018, 8: 384-389. (in Chinese)
- [9] 申喜旺,孙博,王逢睿,等.乐山大佛胸腹部开裂残损区域病害特征及保护措施建议[J].工程勘察,2020,48(1):27-33.
Shen X W, Sun B, Wang F R, et al. Disease feature and advice for reinforcement measures in cracked and damaged areas of the

- chest and abdomen of Leshan Giant Buddha[J]. *Geotechnical Investigation & Surveying*, 2020, 48(1): 27-33. (in Chinese)
- [10] 乔榛,王捷,孙博,等.玄武岩纤维和聚乙烯醇纤维对传统砂岩文物修复材料性能的影响[J].*化工新型材料*, 2020, 48(11): 64-68.
Qiao Z, Wang J, Sun B, et al. Influence of BF/PVAF on traditional restorative material for sandstone cultural relic[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(11): 64-68. (in Chinese)
- [11] Xu X, Li Y J, Yu B, et al. A novelty method of multi-scale toughening cement-based materials: reactive powder concrete with endogenous whiskers[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 50: 104142.
- [12] Xing X Y, Pei J Z, Shen C C, et al. Performance and reinforcement mechanism of modified asphalt binders with nano-particles, whiskers, and fibers[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(15): 2995.
- [13] 张勤,巩稣稣,赵永胜,等.多尺度纤维复合增强水泥基材料的力学性能[J].*土木与环境工程学报(中英文)*, 2021, 43(2): 123-129.
Zhang Q, Gong S S, Zhao Y S, et al. Mechanical properties of multi-scale fiber compound reinforce cement-based materials[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2021, 43(2): 123-129. (in Chinese)
- [14] 韩世诚,张聪,华渊.混杂纤维增强应变硬化水泥基复合材料(HyFRSHCC)的力学性能[J].*硅酸盐通报*, 2019, 38(1): 77-82, 87.
Han S C, Zhang C, Hua Y. Mechanical properties of hybrid fiber reinforced strain hardening cementitious composites (HyFRSHCC)[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(1): 77-82, 87. (in Chinese)
- [15] 李黎.高温后多尺度纤维水泥基材料性能演化规律与微观机理[D].大连:大连理工大学, 2019.
Li L. Evolutionary and micro mechanisms of multi-scale fiber reinforced cementitious composites after high temperature exposure[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [16] Zhang C, Cao M L. Fiber synergy in multi-scale fiber-reinforced cementitious composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2014, 33(9): 862-874.
- [17] Yang Y Y, Zhou Q, Deng Y, et al. Reinforcement effects of multi-scale hybrid fiber on flexural and fracture behaviors of ultra-low-weight foamed cement-based composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 128: 104422.
- [18] 姚鑫.黄麻/PVA纤维水泥土力学及抗裂性能研究[D].太原:太原理工大学, 2021.
Yao X. Study on mechanical properties and desiccation cracking behavior of Jute/ PVA fiber reinforced cemented soil[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021. (in Chinese)
- [19] 刘德明.典型历史建筑砌体胶结材料力学性能及微观试验研究[D].西安:西安工程大学, 2021.
Liu D M. Mechanical properties and microscopic experimental study of masonry cementing materials for typical historical buildings[D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University, 2021. (in Chinese)
- [20] 巩亚琦.黄麻纤维高强混凝土性能试验研究[D].鞍山:辽宁科技大学, 2018.
Gong Y Q. Experimental study on performance of jute fiber high strength concrete[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2018. (in Chinese)
- [21] 冯嘉琪.新型混杂纤维水泥基复合材料拉伸性能研究[D].大连:大连理工大学, 2019.
Feng J Q. Tensile properties of new hybrid fiber reinforced cementitious composites(NHyFRCC)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [22] Cao M L, Khan M, Ahmed S. Effectiveness of calcium carbonate whisker in cementitious composites[J]. *Periodica Polytechnica Civil Engineering*, 2020, 64(1): 265-75.
- [23] 雷云霄,曹建新,王稚阳.碳酸钙晶须补强炭黑/天然橡胶/丁腈橡胶复合材料的性能研究[J].*橡胶工业*, 2018, 65(4): 389-393.
Lei Y X, Cao J X, Wang Z Y. Properties of calcium carbonate whisker reinforced carbon black/NR/NBR composites[J]. *China Rubber Industry*, 2018, 65(4): 389-393. (in Chinese)
- [24] Xie C P, Cao M L, Lv X J. Optimization of calcium carbonate whisker reinforced cement paste for rheology and fracture properties using response surface methodology[J]. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2021, 44(3): 859-875.
- [25] 舒代宁,邓雪锋.世界遗产乐山大佛景区酸沉降及防治对策研究[C]//2007中国可持续发展论坛暨中国可持续发展学术年会论文集.哈尔滨:黑龙江教育出版社, 2007.
Su D N, Deng X F. Study on acid deposition and its control countermeasures in world heritage Leshan Giant Buddha scenic

- area[C]//Proceedings of 2007 China Sustainable Development Forum and China Sustainable Development Academic Annual Conference. Harbin: Heilongjiang Education Press, 2007. (in Chinese)
- [26] 程远琼, 欧山. 乐山大佛景区酸雨污染趋势及成因分析[C]//2015年中国环境科学学会学术年会论文集. 深圳: 中国环境科学学会, 2015.
- Cheng Y Q, Ou S. Analysis of acid rain pollution trend and causes in Leshan Giant Buddha scenic area[C]//Proceedings of 2015 Annual Conference of Chinese Society for Environmental Sciences. Shenzhen: Chinese Society for Environmental Sciences, 2015. (in Chinese)
- [27] 周骏一. 乐山大佛基岩酸雨影响评价及防治对策[J]. 乐山师范学院学报, 2004, 19(2): 107-110.
- Zhou J Y. World cultural, natural heritage: the comment and countermeasures on the influence of acid rain on the basic rock of Grand Buddha[J]. Journal of Leshan Normal University, 2004, 19(2): 107-110. (in Chinese)
- [28] 周骏一, 李晓, 彭斌, 等. 模拟酸雨对乐山大佛基岩影响及其防治对策[J]. 地质灾害与环境保护, 2005, 16(1): 79-84.
- Zhou J Y, Li X, Peng B, et al. Impacts of the simulated acid rain on bedrock of the Leshan Great Buddha and its countermeasures of prevention[J]. Journal of Geological Hazards and Environment Preservation, 2005, 16(1): 79-84. (in Chinese)
- [29] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 混凝土砌块和砖试验方法: GB/T 4111—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for the concret block and brick: GB/T 4111—2013[S]. Beijing: Standars Press of China, 2013. (in Chinese)
- [30] 刘效彬, 崔彪, 张秉坚. 浙江古城墙传统灰浆材料的分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(1): 237-242.
- Liu X B, Cui B, Zhang B J. The analysis of traditional lime mortars from Zhejiang Province, China[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(1): 237-242. (in Chinese)
- [31] 于湖生. 黄麻纤维用于混凝土增强的研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- Yu H S. Study on concrete reinforced with jute fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2010. (in Chinese)
- [32] Chen E, Chen D. The development of whisker-reinforced polymer composites mechanisms[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006, 22(2): 20-24.
- [33] Li M, Yu J M, Zhang C, et al. Hybrid effect, mechanical properties and enhancement mechanism of oil-well cement stone with multiscale silicon carbide whisker[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2019, 33(9): 903-920.
- [34] Liu L, Yin N, Kang M Q, et al. Study on CaSO₄ whisker reinforcing and toughening mechanisms for polyurethane elastomer[J]. Acta Polymerica Sinica, 2001(2): 245-249.

(编辑 郑洁)