

石灰-偏高岭土修复性砂浆的研究进展

宋彦军¹ 周振君^{*,1,2}

(1. 长安大学地球科学与资源学院, 西安 710000; 2. 长安大学材料科学与工程学院, 西安 710000)

摘要:随着人们对建筑遗址保护意识的提高,寻找并探索适宜的古建筑修复材料逐渐成为当前的研究热点。石灰-偏高岭土(L-MK)砂浆作为一种新型古建筑修复材料,不仅具有水泥砂浆的水硬性特征,而且同石灰砂浆一样与古建筑本体有良好的兼容性。本文详细介绍了L-MK修复性砂浆的发展及研究现状,阐述了L-MK修复性砂浆的固化反应机理、成分配比、养护条件以及性能改性等方面的国内外研究进展,最后对L-MK修复性砂浆研究存在的问题及今后的研究方向进行了探讨。

关键词:石灰-偏高岭土;制备;火山灰反应;研究进展

中图分类号:TU526 文献标识码:A doi:10.16507/j.issn.1006-6055.2017.02.004

Research Progress of Lime-metakaolin Restoration Mortars

SONG Yanjun¹ ZHOU Zhenjun^{*,1,2}

(1. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710000, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710000, China)

Abstract: With the improvement of historical architecture protective consciousness, preparation and experiment of a better restoration mortar applied in conservation for historic constructions has become a research focus at present. As a new kind of restoration mortar, L-MK mortar has the hydraulical property like cement as well as can compatible with historic masonries like traditional lime mortar. In this paper, the latest research progresses on L-MK restoration mortars were introduced; its cure reaction mechanism, proportion, curing conditions and modified property were discussed. In addition, the problems and development trends and application prospects of L-MK restoration mortars were also discussed.

Key words: lime-metakaolin; preparation; pozzolanic reaction; research progress

1 引言

目前,全世界范围内遗存有大量岩土质及砖石结构的古建筑遗址,如古城墙、壁画、桥梁、墓葬以及房屋等。对这类古建筑进行修护时使用的砂浆要求在外观和性质上能与建筑本体良好地匹配和兼容^[1,2]。现代建筑业中被广泛使用的水泥砂浆由于机械强度和粘结力过大,在修缮过程中无法与古建筑良好地兼容,反而会因其较大的机械力和所含的可溶性盐类对古建筑造成进一步的破坏^[3];石灰砂浆虽然与古代岩土质或砖石结构建筑兼容性良好^[4],但硬化速度慢,强度不足,同时因缺少水硬性而不适用于潮湿环境中^[5]。

石灰-偏高岭土(L-MK)砂浆是将熟石灰与偏高岭土作为主要胶凝材料按一定比例混合后制成的修复性砂浆。偏高岭土作为一种火山灰活性材料,其主要活性成分无水硅酸铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)在有水存

在的情况下能与熟石灰中的主要成分氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)发生火山灰反应,生成与水泥水化类似的产物^[6,7],使砂浆在获得水硬性的同时减小体积收缩^[8]、提升机械性能^[9-13]。因此L-MK砂浆既保留了石灰砂浆良好的兼容性,又具有水泥的水硬性,同时还具有适中的机械强度,这在古建筑修护的实际应用中具有不可忽略的优势。此外,生产熟石灰与偏高岭土的煅烧温度和 CO_2 排放量较低,硬化过程中还会吸收大气中的 CO_2 ,因而L-MK砂浆也是一种环境友好型材料。

目前,欧美发达国家已对L-MK修复性砂浆展开了广泛的实验研究并取得了大量成果。相比之下,国内对L-MK修复性砂浆的研究起步较晚、研究较少。为此,本文结合国内外研究现状,围绕L-MK修复性砂浆的固化机理、成分配比、养护条件以及性能改性等方面进行综述。

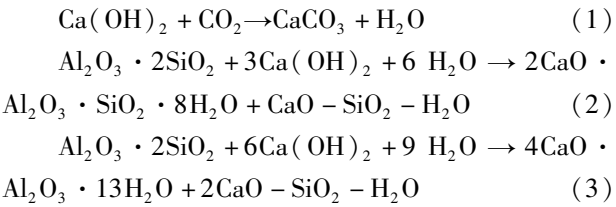
2 L-MK 修复性砂浆的固化反应机理

L-MK修复性砂浆的固化过程基于两个相互竞争的反应进程:碳化反应及火山灰反应^[14-17]。反应

2016-11-07 收稿,2016-12-07 接受,2017-02-09 网络发表

* 通讯作者, E-mail: zhenjunz@chd.edu.cn

方程式如式(1)~(3)所示,其中式(1)代表碳化反应,式(2)和(3)代表火山灰反应的主要进程。



碳化反应较为简单,为熟石灰中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与空气中及溶解在水中的 CO_2 反应生成硬质 CaCO_3 的过程,这与传统石灰砂浆的硬化过程相一致。相比之下,火山灰反应的进行则随着成分配比、养护条件以及添加剂的不同而有所区别。目前,已有诸多学者通过粉晶衍射、红外光谱、拉曼光谱以及热分析等手段研究发现^[18-26],L-MK 砂浆中的总体反应产物以非晶态的水化硅酸钙($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$,C-S-H)、晶态的水化硅铝酸钙($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, C_2ASH_8)和水化铝酸四钙($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, C_4AH_{13})为主,同时伴有少量单碳型碳铝酸钙($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{ACCH}_{11}$)和水化石榴石($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot (6-2x)\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{(6-2x)}$)形成。以上反应产物中,C-S-H、 C_2ASH_8 以及 CaCO_3 对砂浆的机械强度做主要贡献,水化石榴石的存在会降低砂浆的密实度,对机械强度产生负面影响^[27], C_4AH_{13} 和 $\text{C}_4\text{ACCH}_{11}$ 则会随着时间的推移不断消减或转化成其他水化产物^[24,28]。

3 L-MK 修复性砂浆的成分配比研究

目前,国内外有关 L-MK 修复性砂浆的成分配比研究主要围绕熟石灰与偏高岭土的配比、胶砂比以及原料控制等三个方面展开。

3.1 熟石灰与偏高岭土的配比

熟石灰与偏高岭土是 L-MK 修复性砂浆中火山灰反应的主要参与者,因此这两种成分的配比是影响砂浆性能的首要因素。Gameiro 等^[23]首先研究了熟石灰与偏高岭土质量比对火山灰反应的影响。结果表明:反应产物除 C-S-H 外,在偏高岭土含量较高时,主要结晶相为 C_2ASH_8 、 C_4AH_{13} 及 $\text{C}_4\text{ACCH}_{11}$,其中 C_2ASH_8 的含量随着偏高岭土含量的升高逐渐增多并在 180 天达到峰值, C_4AH_{13} 和 $\text{C}_4\text{ACCH}_{11}$ 则随着偏高岭土含量的不同在生成后逐渐消减并伴随另一物相 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 的生成。此外,在除熟石灰与偏高岭土质量比为 1:1 以外的其余样品中

均检测到了一种低硅水化石榴石-加藤石的存在;偏高岭土含量较低时,无 C_2ASH_8 及加藤石生成, C_4AH_{13} 在反应 14 天后逐渐消失并伴随 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 的生成, $\text{C}_4\text{ACCH}_{11}$ 则一直少量存在。总体来说偏高岭土含量的增加有利于火山灰反应的进行,并在熟石灰与偏高岭土质量比为 1:1 时进行的最为充分。之后该课题组研究了熟石灰与偏高岭土质量比对 L-MK 砂浆力学性能的影响^[28],结果表明较高的偏高岭土含量能使砂浆的抗压强度及抗弯强度获得显著提高,但过高的机械强度会使砂浆与古建筑兼容性下降,可能无法用于古建筑修护,因此使用过程中应结合实际选择合适的质量比。Silva 等^[27]通过研究熟石灰与偏高岭土质量比对火山灰反应的影响,得到的结论与 Gameiro 等相似。

Aggelakopoulou 等^[29]通过实验认为较高的偏高岭土含量可使 L-MK 砂浆具有更高的抗压强度以及早期(90 天)抗弯强度,但对后期抗弯强度的影响不大,除此以外,偏高岭土含量的增加会使 L-MK 砂浆的弹性模量变大,但仍能维持在较低水平,与古建筑本体的兼容性良好。Azeredo^[30]也认为较高的偏高岭土含量可以更早期地消耗掉 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,有利于砂浆早期强度的形成。

由于 L-MK 修复性砂浆固化过程中水化石榴石的形成会对 L-MK 砂浆的机械性能产生负面影响,因此诸多学者也对水化石榴石的成因进行了相关研究^[19,25,31],目前认为水化石榴石产生的原因主要有:由偏高岭土引入的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在体系中的含量过高进而参与反应形成;长时间的湿法养护形成; C_2ASH_8 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 这两种常温下不相容相的驱使。由此可见,在制备 L-MK 砂浆时应严格控制偏高岭土的掺入量,同时想办法提高反应速率,尽早消耗掉未反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

3.2 胶砂比

河砂是目前 L-MK 修复性砂浆制备中使用的主要集料,在体系中不参与反应但起骨架或填料的作用。Pavlik 等^[9]研究了两种不同胶砂比对 L-MK 砂浆性质的影响,结果表明较高的胶砂比可减少砂浆的需水量,并使得砂浆具有较高的开口孔隙率以及吸水性,但对硬化砂浆的抗压强度影响不大。

Gameiro 等^[28]的研究则认为较高的胶砂比会降低碳化反应速率,使更多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 参与到火山灰反应进程中,有利于 L-MK 砂浆获得较高的抗压及抗弯强度,低胶砂比有利于碳化反应的进行,机械强

度较低。但同时表示,高胶砂比的 L-MK 砂浆具有较高的收缩性因而易产生微裂纹,过高的机械强度也会导致砂浆与古建筑本体的力学不兼容性,因此,实际应用过程中胶砂比的确定还应根据具体使用环境而定。

3.3 原料控制

偏高岭土为高岭土煅烧所得,因而不同产地高岭土的矿物组成、结晶程度及生产厂家采取的煅烧温度及工艺不同均会使偏高岭土的质量及活性存在较大差别^[32-34],进而影响 L-MK 砂浆的性质,因此对原料的控制就显得尤为重要。Murat^[35]研究认为:原料高岭土的结晶度越好,煅烧活化后,其水化产物中 C-S-H 凝胶的含量就越高,其机械强度也就越高;Velosa 等^[36]报道了偏高岭土的纯度对 L-MK 砂浆性质的影响,结果表明:在相同配比条件下,添加高纯度偏高岭土的样品整体表现更好,但高纯度偏高岭土并非必须,通过合理的配比,添加不同纯度偏高岭土同样可以有优异的表现。

此外,Vejmelkova 等^[37]还试验了熟石灰的纯度对 L-MK 砂浆的影响,结果表明,高纯度的熟石灰使得砂浆具有更高的机械性能及抗冻性,但对防水性以及隔热性方面的影响不大。Andrejkovicova 等^[38]也认为即便是熟石灰与偏高岭土质量比相同,不同国家的不同厂家生产的熟石灰由于在生产、存储过程中发生的碳化程度不同,以及偏高岭土的煅烧程度和所含杂质的不同,对砂浆最终的性能也会产生一定影响。

4 L-MK 修复性砂浆的养护研究

与其它砂浆材料类似,养护条件的不同可对砂浆固化过程中的结构组成、性能发展以及整体均匀性产生影响,因此在使用前,必须对具体的养护条件进行考察,目前有关 L-MK 砂浆的养护条件的研究主要包括温度、湿度、环境 CO₂ 浓度以及养护时间等方面。

Pavlik 等^[9]对比了室温下 L-MK 砂浆在不同相对湿度及 CO₂ 浓度条件下养护后的性能,结果表明:高湿环境有利于火山灰反应的充分进行,并有利于保持砂浆材料体积和重量的稳定性;低湿环境不仅不利于火山灰反应的进行,还会使先前形成的反应产物(如 C-S-H)发生脱水或转化,使砂浆固化过程中出现相对明显的体系收缩和质量损失现象。在所测几种养护条件中,L-MK 修复性砂浆在相对湿

度 100% 且无 CO₂ 的养护环境下抗压强度表现最好,365 天时可达最高的 12 MPa,其余条件下的样品抗压强度在 7 ~ 10 MPa 之间;而前三个月相对湿度 100%、后九个月 65% 以及全过程 CO₂ 浓度 10% 这两种条件下养护的 L-MK 砂浆具有更高的抗冻性。

Azeredo 等^[30]研究发现养护湿度会对火山灰反应产物的晶体形态产生明显影响:高湿环境有利于形成晶棱明显、晶体形态易辨识的自形晶体,而干燥环境下易产生晶体形态不易辨识的他形晶体。

Martins 等^[39]测试了相对湿度 50%、65%、95% 以及相对湿度 65% 外加 5% CO₂ 含量的养护条件下 L-MK 砂浆的性能,认为砂浆在 65% 相对湿度外加 5% CO₂ 浓度的养护条件下具有更好的机械强度,但这与 Pavlik 等人的实验结论并不冲突,主要原因在于 Martins 所用砂浆中含有更多的 Ca(OH)₂,因此相对干燥及富含 CO₂ 的环境更适宜其硬化,这也从侧面说明了养护条件的选择还要结合具体的原料配比。

Morsy 等^[40]试验了 20℃ 和 60℃ 的养护温度对添加了 5% 微硅粉的 L-MK 砂浆的影响,结果表明较高的养护温度有利于加速火山灰反应的进行,从而使砂浆早期获得较高的抗压强度。

在养护时间方面,前文中 Gameiro 及 Silva 等的研究均表明,随着养护时间的推移,火山灰反应产物会存在削减或转化现象。此外,Pesce 等^[41]通过电化学阻抗频谱(EIS)及核磁共振(NMR)技术监测了 L-MK 净浆 50 小时内短期养护过程中导电性、相对介电常数、弛豫时间以及²⁷Al和²⁹Si核磁共振谱线的变化,证明了不同时间段 L-MK 体系内反应进展的不同,发现观测期内位于 56.8 和 27.4 ppm 附近的 4 次配位与 5 次配位 Al 峰强度明显减弱甚至消失,而 3.6 ppm 处的 6 次配位 Al 峰逐渐加强,并且产生了位于 71.5、84.8 和 89.6 ppm 附近的²⁹Si 峰,反映了随着养护时间的推移体系中火山灰反应产物的不断变化。

Andrejkovicova 等^[42]通过超声波对 1 ~ 3 个月养护期的 L-MK 砂浆进行检测发现,随着时间的延长,砂浆的声音传播速度越慢,这说明材料的孔隙度、微裂纹或不均匀度有增加的趋势。Aggelakopoulou 等^[29]测试发现 L-MK 砂浆的抗压与抗弯强度在 12 个月的养护期内有先升高然后降低的趋势,这与不稳定水化产物的分解或体积收缩产生的微裂纹有关。

5 外加剂对 L-MK 修复性砂浆的性能改性研究

为改善 L-MK 砂浆的工作和使用性能,目前主要通过添加防水剂、塑化剂以及矿物添加剂等外加剂来起到节省用水量、改善防水透气性、提升环境适应性及机械性能等方面的作用。

5.1 防水剂和塑化剂

砂浆固化后孔隙中水分的存在会使砂浆在冻融环境中遭受不同程度的损害^[43,44],可溶性盐类如硫化物、氯化物以及其它气态污染物也可溶解在水中进入砂浆并与古建筑接触,进而产生不利影响^[45,46],因此防水性是评价古建筑修复砂浆性能的重要指标。Vejmelkova 等^[47]研究发现:硬脂酸锌可以提升 L-MK 净浆的防水透气性,同时提升其隔热性,但会在一定程度上降低砂浆的机械性能。Nunes 等^[48]研究了亚麻油作为防水剂对 L-MK 砂浆性质的影响,研究表明:亚麻油可有效改善砂浆的防水性,促进火山灰反应的进行;亚麻油的添加还阻碍了砂浆固化过程中微裂隙的发展,提高了砂浆的抗弯与抗压强度,降低了弹性模量并强化了砂浆的抗冻性能。彭小芹等^[49]以桐油和硬脂酸钙作为防水剂加入到 L-MK 砂浆中,结果表明桐油和硬脂酸钙的添加会在砂浆中形成膜状物质,提高砂浆防水性,但同时膜状物质会阻碍砂浆中火山灰反应的进行,从而降低砂浆的机械性能;此外,桐油可细化反应产物颗粒,使结构更为致密,减轻砂浆的干燥收缩现象,而硬脂酸钙对收缩性影响不大,但会减弱颗粒间的连接作用,使结构较为疏松。

在水泥砂浆的应用中,塑化剂的加入能显著改善新拌砂浆的工作性能,并提高硬化砂浆的机械强度、防水性和抗冻融性等。Blanco 等^[50]将其引入到 L-MK 砂浆中,发现添加质量分数 2% 的砂浆塑化剂,在砂浆达到相同稠度时可节省一半左右的用水量,同时塑化剂的添加可减少砂浆固化后的孔隙率,其中直径在 1~10 μm 区间的微孔含量下降尤为明显,从而提升了硬化砂浆的抗压以及抗弯强度。此外,该学者在对 L-MK 砂浆中孔径分布和抗压强度的相关性作了研究后发现直径在 1~10 μm 的微孔对砂浆抗压强度的影响最大,随着其微孔含量的减小,抗压强度升高效果明显。

5.2 矿物添加剂

Andrejkovicova 等^[42,51]研究了坡缕石和海泡石

的添加对 L-MK 砂浆性能的影响,结果表明:坡缕石的加入起到了蓄水的作用,可以延长火山灰反应的时间,减轻微裂纹的产生,增加砂浆的密实度;海泡石的加入对砂浆的力学性质影响不大,但可以使砂浆获得更好的附着力以及防水性。

Ferraz 等^[52]将人工合成球状沸石添加到 L-MK 砂浆中,结果表明:球状沸石的加入在减缓了碳化反应的同时促进了火山灰反应的进行,从而提升了材料的抗压强度及抗弯强度,球状沸石的加入还降低了砂浆的弹性模量,可以更好地应用在古建筑保护修缮工作中。

Andrejkovicova 等^[38]综合对比了海泡石、沸石、蛭石及坡缕石的添加对 L-MK 砂浆性能的影响,结果表明四种矿物的加入均会影响砂浆的显微结构,使砂浆保持较低的弹性模量,有利于修复性施工的应用;此外,精磨海泡石、精磨沸石以及蛭石的加入能分别提升砂浆的抗弯强度及抗压强度;粗磨海泡石及粗磨沸石可提升砂浆的抗压强度,但对抗弯强度贡献不大;坡缕石对砂浆抗弯及抗压强度的影响均不大。该团队随后研究了膨润土的添加对石灰-偏高岭土砂浆性能的影响^[53],结果表明膨润土的添加对砂浆的机械性能影响不大,但可以显著降低砂浆的吸水性。

6 结束语

L-MK 修复性砂浆的研究发展是传统材料与先进科学思维相结合的案例,通过近十年的研究,目前人们已对 L-MK 修复性砂浆的性质性能有了系统的认识,但仍存在一些问题值得继续深入研究和探索,主要体现在:

- 1) 当前有关 L-MK 砂浆的研究大多是在实验室环境下通过制备标准试样进行分析测试而完成的,今后应结合古建筑修复工作中的复杂环境进行实地试验,对砂浆进行不断改进和完善。
- 2) 目前有关 L-MK 砂浆冲击力学性能的研究较少,但抗冲性能是体现砂浆柔韧性及影响系统稳定的重要指标,因此今后可加强砂浆冲击力学性能的实验和研究。
- 3) 近年来硅灰石及水镁石等天然矿物纤维^[54-58]在水泥及沥青性能改善方面的应用受到广泛的关注,但在 L-MK 砂浆上的研究报道则相对较少。硅灰石及水镁石纤维无毒害且价格低廉,在我国有着丰富的资源储量,今后可探究硅灰石及水镁

石纤维的添加对 L-MK 砂浆的影响,进而研究多元纤维的添加、分布及与基体界面的关系对砂浆性能的影响,结合不同的应用领域选择合适的掺杂方法,使 L-MK 砂浆获得更广泛的应用。

参考文献

[1] MARAVELAKI K P, BAKOLAS A, MOROPOULOU A. Physico-chemical Study of Cretan Ancient Mortars [J]. Cement & Concrete Research, 2003, 33(5): 651-661.

[2] PAPAYIANNI I. The Longevity of Old Mortars [J]. Applied Physics A, 2006, 83(4): 685-688.

[3] SILVA B A, PINTO A P, GOMES A. Natural Hydraulic Lime Versus Cement for Blended Lime Mortars for Restoration Works [J]. Construction & Building Materials, 2015, 94(18): 346-360.

[4] RODRIGUES P F, HENRIQUES F M. Current Mortars in Conservation: An Overview [J]. Restoration of Buildings & Monuments, 2004, 10(6): 609-622.

[5] SILVA B A, PINTO A P, GOMES A. Influence of Natural Hydraulic Lime Content on the Properties of Aerial Lime-based Mortars [J]. Construction & Building Materials, 2014, 72(72): 208-218.

[6] PESCE G. Optimization of The Thermal Activation of Kaolin Used as Hydraulic Additive for Air Lime Influence of Partial Pressure of Water on the Reactivity of Metakaolin [J]. Febs Letters, 1999, 450(1): 84-88.

[7] SABIR B B, WILD S, BAI J. Metakaolin and Calcined Clays as Pozzolans for Concrete: a Review [J]. Cement & Concrete Composites, 2001, 23(6): 441-454.

[8] NEZERKA V, SLIZKOVA Z, TESAREK P, et al. Comprehensive Study on Mechanical Properties of Lime-based Pastes with Additions of Metakaolin and Brick Dust [J]. Cement & Concrete Research, 2014, 64(10): 17-29.

[9] PAVLIK V, UZAKOVA M. Effect of Curing Conditions on the Properties of Lime, Lime-metakaolin and Lime-zeolite Mortars [J]. Construction & Building Materials, 2016, 102(1): 14-25.

[10] SHI C. Studies on Several Factors Affecting Hydration and Properties of Lime-Pozzolan Cements [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2001, 13(6): 441-445.

[11] PAPAYIANNI I, STEFANIDOU M. Strength-porosity Relationships in Lime-pozzolan Mortars [J]. Construction & Building Materials, 2006, 20(20): 700-705.

[12] MERTENS G, SNEELLINGS R, BALEN K V, et al. Pozzolanic Reactions of Common Natural Zeolites with Lime and Parameters Affecting their Reactivity [J]. Cement & Concrete Research, 2009, 39(3): 233-240.

[13] VEJMEJKOVA E, KEPPERT M, KERSNER Z, et al. Mechanical, Fracture-mechanical, Hydric, Thermal, and Durability Properties of Lime - metakaolin Plasters for Renovation of Historical Buildings [J]. Construction & Building Materials, 2012, 31(31): 22-28.

[14] CABRERA J, ROJAS M F. Mechanism of Hydration of the Metakaolin-lime-water System [J]. Biochemistry, 2008, 47(46): 12018-

12027.

[15] MARTINEZ R S, FRIAS M. Micro-Raman Study of Stable and Meta-stable Phases in Metakaolin/Ca(OH)₂ System Cured at 60 °C [J]. Applied Clay Science, 2011, 51(3): 283-286.

[16] FRIAS M, MARTINEZ R S, BLANCO V T, et al. Evolution of Mineralogical Phases by ²⁷Al and ²⁹Si NMR in MK-Ca(OH)₂ System Cured at 60°C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(7): 2306-2310.

[17] SERRY M A, TAHA A S, HEMALY A S, et al. Metakaolin-lime Hydration Products [J]. Thermochemical Acta, 1984, 79(79): 103-110.

[18] MURAT M. Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite [J]. Cement & Concrete Research, 1983, 13(2): 259-266.

[19] FRIAS M, CABRERA J. Influence of MK on the Reaction Kinetics in MK/lime and MK-blended Cement systems at 20°C [J]. Cement & Concrete Research, 2001, 31(4): 519-527.

[20] FORTES R C, MARTINEZ R S, BLANCO V T. Modelling of Slaked Lime-metakaolin Mortar Engineering Characteristics in terms of Process Variables [J]. Cement & Concrete Composites, 2006, 28(5): 458-467.

[21] FEMNDEZ R, NEBRED A B, VILLA R V, et al. Mineralogical and Chemical Evolution of Hydrated Phases in the Pozzolanic Reaction of Calcined Paper Sludge [J]. Cement & Concrete Composites, 2010, 32(10): 775-782.

[22] SEPULCRE A, HEMANDEZ O F. Assessment of Phase Formation in Lime-based Mortars with Added Metakaolin, Portland Cement and Sepiolite, for Grouting of Historic Masonry [J]. Cement & Concrete Research, 2010, 40(1): 66-76.

[23] GAMEIRO A, SILVA A S, VEIGA R, et al. Hydration Products of Lime-metakaolin Pastes at Ambient Temperature with Ageing [J]. Thermochemical Acta, 2012, 535(9): 36-41.

[24] SILVA P S, GLASSER F P. Phase Relations in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O Relevant to Metakaolin-calcium Hydroxide Hydration [J]. Cement & Concrete Research, 1993, 23(3): 627-639.

[25] CABRERA J, ROJAS M F. Mechanism of Hydration of the MK-Lime-Water System [J]. Cement & Concrete Research, 2001, 31(2): 177-182.

[26] ROJAS M F. Study of Hydrated Phases Present in a MK-lime System Cured at 60 °C and 60 Months of Reaction [J]. Cement & Concrete Research, 2006, 36(5): 827-831.

[27] SILVA A S, GAMEIRO A, GRILO J, et al. Long-Term Behavior of Lime-Metakaolin Pastes at Ambient Temperature and Humid Curing Condition [J]. Applied Clay Science, 2014, 88-89(3): 49-55.

[28] GAMEIRO A, SILVA A S, FARIA P. Physical and Chemical Assessment of Lime-metakaolin Mortars: Influence of Binder: Aggregate Ratio [J]. Cement & Concrete Composites, 2014, 45(45): 264-271.

[29] AGGELAKOPOULOU E, BAKOLAS A, MOROPOULOU A. Properties of Lime-metakaolin Mortars for the Restoration of Historic Masonries [J]. Applied Clay Science, 2011, 53(1): 15-19.

- [30] AZEREDO A F, STRUBLE L J, CAMEIRO A M. Microstructural Characteristics of Lime-pozzolan Pastes Made from Kaolin Production Wastes[J]. *Materials & Structures*, 2015, 48(7): 2123-2132.
- [31] DAMIDOT D, GLASSER F P. Investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System at 25°C by Thermodynamic Calculations [J]. *Cement & Concrete Research*, 1995, 25(1): 22-28.
- [32] WHITE C E, PROVIS J L, RILEY D P, et al. What is the Structure of Kaolinite? Reconciling Theory and Experiment [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(113): 6756-6765.
- [33] SHVARZMAN A, KOVLER K, GRADER G S, et al. The Effect of Dehydroxylation/Amorphization Degree on Pozzolanic Activity of Kaolinite [J]. *Cement & Concrete Research*, 2003, 33(3): 405-416.
- [34] KAKALI G, PERRAKI T, TSIVILIS S, et al. Thermal Treatment of Kaolin; the Effect of Mineralogy on the Pozzolanic Activity [J]. *Applied Clay Science*, 2001, 20(1-2): 73-80.
- [35] MURAT M. Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals. ; II. Influence of Mineralogical Properties of the Raw-kaolinite on the Reactivity of Metakaolinite [J]. *Cement & Concrete Research*, 1983, 13(4): 511-518.
- [36] VELOSA A, VEIGA R. Lime-metakaolin Mortars: Properties and Applications [C]. *Sustainable Building conference*, Lisbon: IOS Press, 2007: 38-43.
- [37] VEJMEJKOVA E, KEPPERT M, KERSNER Z, et al. Mechanical, Fracture-mechanical, Hydric, Thermal, and Durability Properties of Lime-metakaolin Plasters for Renovation of Historical Buildings [J]. *Construction & Building Materials*, 2012, 31(31): 22-28.
- [38] ANDREJKOVICOVA S, VELOSA A L, FERRAZ E, et al. Influence of Clay Minerals Addition on Mechanical Properties of Air Lime-metakaolin Mortars [J]. *Constructions & Building Materials*, 2014, 65(3): 132-139.
- [39] MARTINS A, FARIA P. Influence of Curing Conditions on Lime and Lime-metakaolin Mortars [C]. 9th International Conference on Durability of Building Materials and Components, Porto: [S. n.], 2011: 1-8.
- [40] MORSY M S. Effect of Temperature on Hydration Kinetics and Stability of Hydration Phases of Metakaolin-lime Sludge-silica Fume System [J]. *Ceramics Silikaty*, 2005, 49(4): 237-241.
- [41] PESCE G L, BOWEN C R, ROCHA J, et al. Monitoring Hydration In Lime-Metakaolin Composites Using Electrochemical Impedance Spectroscopy And Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy [J]. *Clay Minerals*, 2014, 284(2): 135-41.
- [42] ANDREJKOVICOVA S, VELOSA A L, ROCHA F. Air Lime-metakaolin-sepiolite Mortars for Earth Based Walls [J]. *Construction & Building Materials*, 2013, 44(3): 133-141.
- [43] KOCI J, MADERA J, ROVNANIKOVA R, et al. Hygrothermal Performance of Innovative Renovation Renders Used for Different Types of Historical Masonry [C]. 12th International Conference on Structural Repairs and Maintenance of Heritage Architecture, Chianciano Terme: Wessex Press, 2011: 683-693.
- [44] KOCI V, MADERA J, CERNY R. Exterior Thermal Insulation Systems for AAC Building Envelopes: Computational Analysis Aimed at Increasing Service Life [J]. *Energy & Buildings*, 2012, 47(3): 84-90.
- [45] PAVLIKOVA M, PAVLIK Z, KEPPERT M, et al. Salt Transport and Storage Parameters of Renovation Plasters and their Possible Effects on Restored Buildings' Walls [J]. *Construction & Building Materials*, 2011, 25(3): 1205-1212.
- [46] PARK S S, KWON S J, SANG H J, et al. Analysis Technique for Chloride Penetration in Cracked Concrete Using Equivalent Diffusion and Permeation [J]. *Construction & Building Materials*, 2012, 29(4): 183-192.
- [47] VEJMEJKOVA E, KONAKOVA D, CACHOVA M, et al. Effect of Hydrophobization on the Properties of lime-metakaolin Plasters [J]. *Construction & Building Materials*, 2012, 37(37): 556-561.
- [48] NUNES C, SLIZKOVA Z. Freezing and Thawing Resistance of Aerial Lime Mortar with Metakaolin and a Traditional Water-Repellent Admixture [J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 114(14): 896-905.
- [49] 彭小芹, 曹春鹏, 季晓丽, 等. 防水剂对石灰-偏高岭土修补砂浆性能的影响 [J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2016, 43(6): 83-88.
- [50] BLANCO V M, FORTES R C. Effect of Chemical Admixtures on Lime-metakaolin Mortars Characteristics [J]. *COALITION*, 2004, 7(1): 8-11.
- [51] ANDREJKOVICOVA S, VELOSA S, GAMEIRO A, et al. Palygorskite as an Admixture to Air Lime-metakaolin Mortars for Restoration Purposes. [J] *Applied Clay Science*, 2013, 83-84(10): 368-374.
- [52] FERRAZ E, ANDREJKOVICOVA S, VELOSA A L, et al. Synthetic Zeolite Pellets Incorporated to Air Lime-metakaolin Mortars: Mechanical properties [J]. *Construction & Building Materials*, 2014, 69(11): 243-252.
- [53] ANDREJKOVICOVA S, ALVES C, VELOSA A L, et al. Bentonite as a Natural Additive for Lime and Lime-metakaolin Mortars Used for Restoration of Adobe Buildings [J]. *Cement & Concrete Composites*, 2015, 60(4): 99-110.
- [54] LOW N M, BEAUDOIN J. Flexural Strength and Microstructure of Cement Binders Reinforced with Wollastonite Micro-fibres [J]. *Cement & Concrete Research*, 1993, 23(4): 905-916.
- [55] KALLA P, RANA A, CHAD Y B, et al. Durability Studies on Concrete Containing Wollastonite [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 87(15): 726-734.
- [56] SOLIMAN A M, NEHDI M L. Effects of Shrinkage Reducing Admixture and Wollastonite Microfiber on Early-age Behavior of Ultra-high Performance Concrete [J]. *Cement & Concrete Composites*, 2014, 46(4): 81-89.
- [57] XIONG Rui, FANG Jianhong, XU Anhua, et al. Laboratory Investigation on the Brucite Fiber Reinforced Asphalt Binder and Asphalt Concrete [J]. *Construction & Building Materials*, 2015, 83(5): 44-52.
- [58] 张艳, 刘开平, 关博文, 等. 水镁石短纤维对水泥基复合材料强度影响的研究 [J]. *应用化工*, 2009, 38(9): 1267-1269.