

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2017.04.020



自制硅酸盐对传统糯米灰浆性能的影响

郑晓平¹, 魏国锋¹, 张秉坚²

(1. 安徽大学 历史系, 合肥 230039; 2. 浙江大学 文物与博物馆学系, 杭州 310027)

摘要:采用灰浆性能表征和扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)等技术手段,探讨了自制硅酸盐对糯米灰浆的影响及作用机理。结果表明:自制硅酸盐对糯米灰浆的表面硬度、抗压强度、耐冻融性和耐水性均有一定程度的改善。6%自制硅酸盐-糯米灰浆的综合性能最佳,其66 d抗压强度高达1.41 MPa,耐冻融性较之空白样品提高了133%,耐水性能提高了43.8%。改性糯米灰浆耐水性等性能的提高,可能与灰浆中水化硅酸钙的生成有关。

关键词:糯米灰浆;硅酸盐;性能;作用机理

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2017)04-0128-06

Influence of prepared silicate on properties of traditional sticky rice-lime mortar

Zheng Xiaoping¹, Wei Guofeng¹, Zhang Bingjian²

(1. Department of History, Anhui University, Hefei 230039, P. R. China;

2. Department of Cultural Relics and Museology, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

Abstract: The influence of prepared silicate on properties of traditional sticky rice-lime mortar and their scientific mechanism are discussed by means of SEM, XRD, and FTIR. Results indicate that silicate are effective to increase the hardness, compressive strength, freezing-thaw resistance and water resistance of sticky rice-lime mortar significantly. The sticky rice-lime mortar with prepared silicate, overall properties of the prepared silicate-sticky rice-lime mortar are very good. Compared with pure sticky rice-lime mortar, the 66 d compressive strength of prepared silicate-sticky rice-lime mortar is 1.45 MPa, and the freeze-thaw resistance and water resistance increase by 133.3% and 43.8% respectively. Formation of tobermorite is possible to account for the good mechanical property of sticky rice-lime mortar with silicate.

Keywords: sticky rice-lime mortar; silicate; property; mechanism

在中国,水硬性石灰作为传统的硅酸盐建筑材料^[1]在几千年前的古代房屋或寺院就已经使用,但近年来对其的研究和应用与国外相比还相对滞后。这些传统建筑材料是祖先千百年经验的积累和智慧

的结晶,值得人们继续去研究和传承^[2]。

自罗马时期开始,欧洲已通过在水硬性石灰灰浆中添加天然火山灰或具有火山灰性质的砖粉等材料^[3-5],对水硬性石灰灰浆进行改性,使其具有潜在

收稿日期:2016-12-25

基金项目:国家文化科技提升计划(文科技函【2013】718号);安徽大学“211”三期博士科研启动经费(32030039)。

作者简介:郑晓平(1991-),男,主要从事科技考古研究,(E-mail)zhengxp1613@163.com。

魏国锋(通信作者),男,副教授,(E-mail)weigf@mail.ustc.edu.cn。

Received: 2016-12-25

Foundation item: National Culture Technology Enhance Project of China (Text Technology Letter No. [2013]718); Anhui University "211" PhD Research Funding (No. 32030039).

Author brief: Zheng Xiaoping (1991-), main research interest: archaeometry, (E-mail) zhengxp1613@163.com.

Wei Guofeng (corresponding author), associate professor, (E-mail) weigf@mail.ustc.edu.cn.

的水硬性。而中国古代灰浆中很少添加火山灰(天然的或人工的)等具有水硬性的材料^[6],主要通过添加有机材料对气硬性石灰灰浆进行改进,其中最具有代表性的就是中国古代的糯米石灰浆^[7-8]。有机物的添加在一定程度上可以提高石灰的性能,但仍不能从根本上解决气硬性石灰灰浆存在早期机械强度较低、凝结速度较慢等问题^[9-10]。

糯米灰浆具有良好的耐久性、与砖石质文物本体的兼容性等优点,在中国古代墓葬^[11-12]、城建^[13-14]和水利工程等领域有着广泛的应用,是中国古代建筑史上的一项重要科技发明。但其作为一种气硬性材料,糯米灰浆的抗水性较差,在潮湿环境里易受侵蚀,从而使其在建筑类文化遗产保护中的应用受到了一定的限制。笔者尝试将自制硅酸盐添加到糯米灰浆中,探究其对糯米灰浆性能的影响和作用的机理。

1 实验材料与仪器

1.1 实验原材料

工业灰钙粉(氢氧化钙含量 $\geq 90\%$),河南省新乡市永强钙业有限公司;氧化钙、氟化钙和二氧化硅,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;香满园牌糯米,购自超市。

1.2 实验仪器

糯米灰浆的制备和性能的测定主要采用以下的仪器:LX-D型硬度计:乐清市爱德堡仪器有限公司制造;石灰土压力仪:北京路达兴业仪器有限公司;稠度仪:无锡市中科建材有限公司;XD-3型X射线衍射仪:北京普析通用仪器有限责任公司;S-4800型扫描电镜:日本日立公司生产;X-1700型马弗炉:北京中科科尔仪器有限公司。

2 糯米灰浆样品的制备

2.1 糯米浆的熬制

用研磨机将糯米磨成粉,按照 $m(\text{水}):m(\text{糯米})=19$ 称取一定量的去离子水和糯米粉,将二者充分搅拌后倒入电饭锅中加热熬制4 h。加热过程中记录糯米浆在电饭锅内的刻度并适时加水,保持糯米浆的浓度不变。

2.2 不含添加剂的空白糯米灰浆制备

称取一定质量的氢氧化钙置于搅拌桶内,加入氢氧化钙质量0.95倍上述的糯米浆,用机械搅拌器搅拌至稠度不变。所配制的糯米灰浆的水灰比为0.9, $m(\text{氢氧化钙})/m(\text{糯米})=21.1$ 。

2.3 硅酸盐的制备

称取336 g的CaO和120 g的SiO₂,再加入2.736 g的CaF₂混合均匀。将此反应物料放入坩埚内,置于X-1700型马弗炉内,在1450℃的温度下保存4 h,即可得到制备灰浆所需的硅酸盐。

2.4 自制硅酸盐-糯米灰浆的制备

称取氢氧化钙质量0.95倍的糯米浆,加入一定量的自制硅酸盐,将其搅拌均匀后,加入到所称取的氢氧化钙中搅拌至稠度不变。所配制的糯米灰浆的水灰比为0.9, $m(\text{氢氧化钙})/m(\text{糯米})=21.1$ 。

2.5 灰浆试块的制备

参照《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JGJ/T 70—2009),采用50.0 mm×50.0 mm×50.0 mm的立方体试模制作抗压强度、耐水性实验试块;采用40.0 mm×40.0 mm×160.0 mm的长方体试模制作收缩性实验试块;采用直径30.0 mm、高30.0 mm的圆柱体试模制作表面硬度和冻融循环测试的灰浆试块。

制备灰浆试块时,先在模具内均匀涂上脱模剂,将灰浆放入后要进行充分的捣实、震荡,将上部抹平,放置1 d后脱模,再转移至温度为20~25℃、相对湿度60%~80%的养护室内养护一段时间备用。养护过程中,定期对试块表面喷洒一定量的去离子水,以保证试块碳化过程顺利进行。

3 结果与讨论

3.1 改性糯米灰浆性能表征

3.1.1 抗压强度 抗压强度测试参照《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JGJ/T 70—2009)进行。将待测糯米灰浆样块置于石灰土压力仪的样品台上,调整仪器,使样品的上表面与压力竿充分接触,然后以0.02 MPa/s的加载速度加压,记录样品破坏时仪器的最高读数,即为抗压强度数值。

样品28、66 d的抗压强度见图1。结果显示:自制硅酸盐对糯米灰浆的抗压强度有明显改善。在养护时期内,自制硅酸盐-糯米灰浆的抗压强度随养护时间的增加而提高,其28 d和66 d抗压强度最大,分别提高了23.9%和48.4%。在所添加的含量范围内,灰浆抗压强度随着自制硅酸盐含量的增加而升高。

3.1.2 表面硬度 将制备好的内径30.0 mm、高30.0 mm的圆柱体试模,置于室内条件(温度20~25℃,相对湿度60%~80%)养护28 d,采用LX-D型硬度计进行硬度测试。

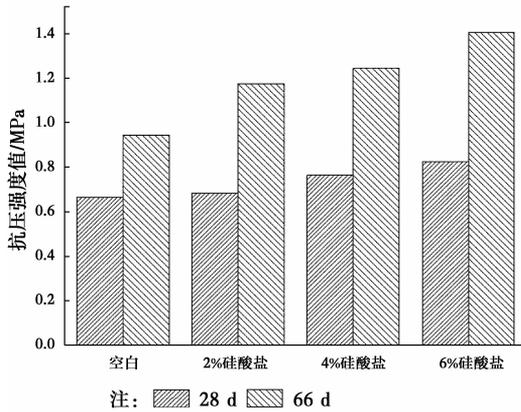


图 1 自制硅酸盐-糯米灰浆的抗压强度值
Fig. 1 Compressive strength values of silicate-sticky rice-lime mortar

表 1 自制硅酸盐-糯米灰浆的表面硬度
Table 1 Result of surface hardness of sticky rice-lime mortar with silicate

试验编号	添加剂		28 d 表面硬度		66 d 表面硬度	
	种类	含量/%	硬度值/HD	硬度增幅/%	硬度值/HD	硬度增幅/%
1	空白	0	33.1	0	46.2	0
2	硅酸盐	2	36.7	10.9	54	16.9
3	硅酸盐	4	42.3	27.8	55.8	20.8
4	硅酸盐	6	44.7	35	56	21.2

硬度。较之空白样品,6%自制硅酸盐-糯米灰浆的 28 d 和 66 d 表面硬度分别提高了 44.7% 和 56%。

3.1.3 收缩性实验 收缩性实验参照《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JGJ/T 70-2009)进行,结果如表 2 和图 3 所示。结果显示,自制硅酸盐的添加,对糯米灰浆的收缩性能有较为明显的改善;其中,当自制硅酸盐的添加量为 6% 时,糯米灰浆的 7 d 和 28 d 收缩率最低,分别为 1.75% 和 2.06%,效果最佳。此外,从图 3 可以看出,灰浆的收缩主要发生在养护的前 7 d,养护 7 d 之后,灰浆的收缩比较缓慢,收缩值趋于稳定。

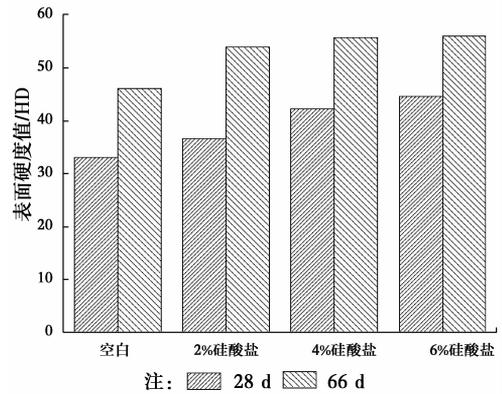


图 2 自制硅酸盐-糯米灰浆的表面硬度值
Fig. 2 Result of surface hardness of silicate-sticky rice-lime mortars

自制硅酸盐-糯米灰浆的表面硬度测试结果(图 2)显示,自制硅酸盐的添加提高了糯米灰浆的表面

表 2 自制硅酸盐-糯米灰浆的收缩性实验结果

Table 2 Results of shrinkage of sticky rice-lime mortar with silicate

实验编号	添加剂		起始长度/mm	3 d 长度/mm	5 d 长度/mm	7 d 长度/mm	14 d 长度/mm	28 d 长度/mm	7 d 收缩率/%	28 d 收缩率/%
1	空白	0	160.0	156.8	156.6	156.5	156.5	156.4	2.19	2.22
2	硅酸盐	2	160.0	157.6	156.2	155.8	155.7	155.7	2.62	2.69
3	硅酸盐	4	160.0	157.3	156.8	156.7	156.6	156.6	2.06	2.13
4	硅酸盐	6	160.0	158.6	157.6	157.2	156.7	156.7	1.75	2.06

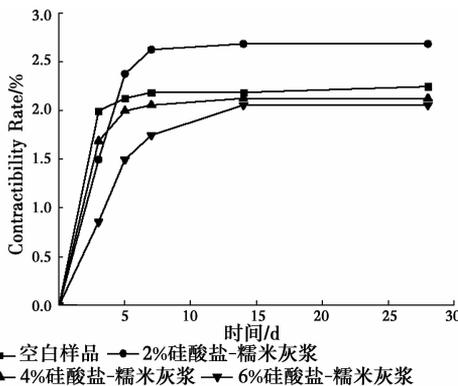


图 3 硅酸盐-糯米灰浆的收缩率曲线

Fig. 3 Curve of shrinkage of silicate-sticky rice-lime mortar

3.1.4 耐水浸泡性 糯米灰浆的耐水性能采用抗水软化系数进行表征^[15]。抗水软化系数 $K_p = f_0/f$, 式中 f_0 为养护 28 d 后的糯米灰浆在去离子水中浸泡 28 d 后所测的抗压强度, f 为糯米灰浆的 28 d 抗压强度。

自制硅酸盐-糯米灰浆的耐水浸泡性实验结果(如图 4)显示,自制硅酸盐的添加对糯米灰浆的耐水性有较大的提高。当自制硅酸盐的含量为 4%~6% 时,其灰浆的耐水性最佳,抗水软化系数为 0.69,较之空白样品提高了 43.8%。

3.1.5 耐冻融性 根据《建筑砂浆基本性能试验方

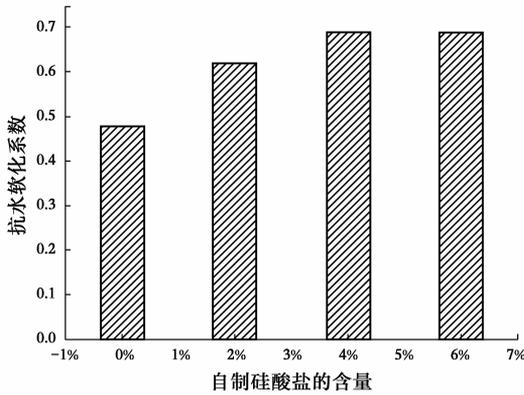


图4 自制硅酸盐-糯米灰浆的抗水软化系数

Fig. 4 Resistance to water softening coefficient of silicate-sticky rice-lime mortars

法标准》,进行冻融实验时,首先将养护 66 d 的直径 30.0 mm、高 30.0 mm 的圆柱状样品置于常温去离子水中浸泡 48 h,浸泡时水面应至少高出试样上表面 2.0 cm。将浸泡过的试样取出放入-30 ℃的冰箱中进行冷冻,12 h 后取出放入常温去离子水中进行融化。水中融化 12 h 后,观察并记录样品表面的变化情况,此为一个循环。按此方法循环冻融,以试样出现明显破坏(分层、裂开、贯通缝)时的循环次数确定为耐冻融次数。每个梯度选 5 个试块进行耐冻融循环,实验结果如图 5 所示。

从耐冻融性实验结果可以看出,不同含量的自制硅酸盐对糯米灰浆的耐冻融性均有明显的提高。6%自制硅酸盐,可使糯米灰浆的抗冻融循环达到 7 次以上,较之空白样品提升 133% 以上。冻坏后的自制硅酸盐样品表面裂缝较少,且颗粒呈大块状。

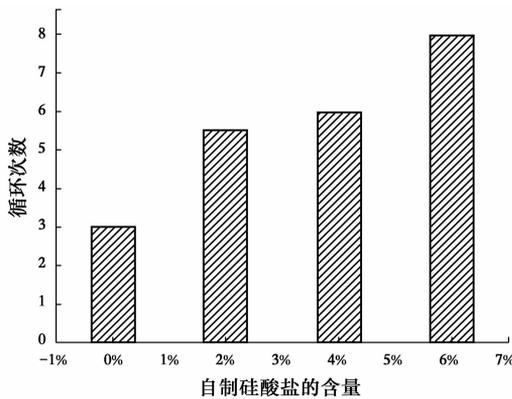


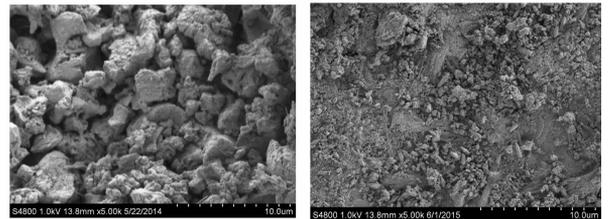
图5 自制硅酸盐-糯米灰浆耐冻融性

Fig. 5 Freeze and thaw resistance of sticky rice-lime mortars with silicate

3.2 微结构与成分分析

3.2.1 SEM 分析 选择空白糯米灰浆和自制硅酸

盐含量为 4% 的糯米灰浆样品,采用日立 S-4800 型扫描电镜进行微结构观察,结果如图 6 所示。SEM 观察结果显示,与空白糯米灰浆样品相比,添加硅酸盐的糯米灰浆,其微结构致密、紧凑。相关研究表明^[16-17]:多孔材料的孔隙度愈大、结构愈疏松,其抗压强度、表面硬度和耐冻融性等物理性能就愈差。自制硅酸盐-糯米灰浆的耐冻融性、表面硬度和抗压强度较好的原因即在于此。



(a) 空白样品

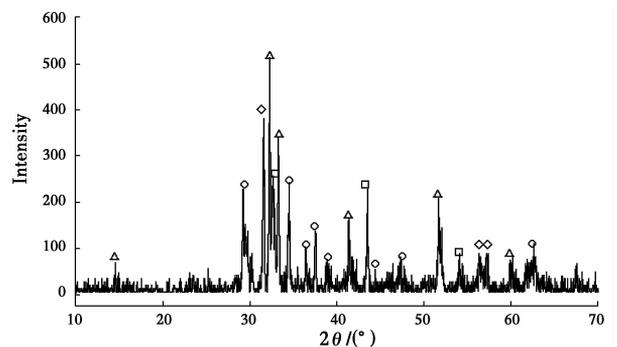
(b) 含4%自制硅酸盐的样品

图6 糯米灰浆的 SEM 照片

Fig. 6 SEM picture of sticky rice-lime mortars

3.2.2 XRD 和 FTIR 分析

1) 自制硅酸盐的 XRD 分析 为探讨自制硅酸盐对糯米灰浆性能的影响机理,对实验中所用的自制硅酸盐进行了 XRD 分析,结果如图 7 所示。



注: ◇ Calcite ○ Quartz △ Tricalcium silicate □ dicalcium silicate

图7 自制硅酸盐的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of the silicate

从自制硅酸盐的 XRD 图谱(图 7)可以看出,其物相成分主要为硅酸三钙、硅酸二钙及少量的方解石和二氧化硅。二氧化硅和方解石的存在表明反应不完全,方解石为反应原料氧化钙的碳化产物。硅酸三钙和硅酸二钙是现代水泥熟料的主要成分,具有很强的水硬性。因此,自制硅酸盐中的硅酸二钙和硅酸三钙在糯米灰浆中可能生成具有水硬性的水化硅酸钙。

2) 灰浆的 XRD 和 FTIR 分析 对养护 66 d 的灰浆试块进行 XRD 分析,结果显示其主要无机物相均为方解石晶型的 CaCO_3 和少量未碳化的

Ca(OH)₂,未检测到水化硅酸钙的存在。因水化硅酸钙为凝胶体,结晶度较差,采用 XRD 难以检测到其衍射峰。而水化硅酸钙是硅酸钙水泥的主要水化产物,对水泥砂浆和混凝土的性能至关重要^[18]。

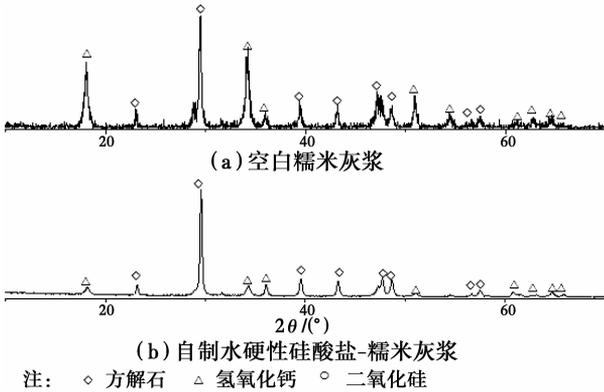


图 8 自制硅酸盐-糯米灰浆的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of sticky rice-lime mortar with silicate

灰浆试块(养护 66 d)的 FTIR 分析结果(图 9)可以看出,波数 1 000~1 100 cm⁻¹处为葡萄糖环上—CO 吸收峰,1 657 cm⁻¹处为—OH 的吸收峰,这应是灰浆中的糯米成分所致。波数 712、874、1 427、1 796 cm⁻¹以及 2 514 cm⁻¹处的吸收峰表明灰浆中存在较多的方解石,这是灰浆的碳化产物。波数 3 642 cm⁻¹处的峰为 Ca(OH)₂ 的羟基伸缩振动峰,表明灰浆中尚有较多的未碳化 Ca(OH)₂ 存在,与 XRD 的分析结果一致。Maravelaki-Kalaitzaki 等^[19]的研究结果显示,水化硅酸钙的特征吸收峰在波数 1 000~1 100 cm⁻¹处,与糯米淀粉的特征峰峰位重合。考虑到本工作中水化硅酸钙的掺量很小,FTIR 的分析结果不能排除灰浆中水化硅酸钙的存在,即自制硅酸盐-糯米灰浆中可能生成了少量的水化硅酸钙。

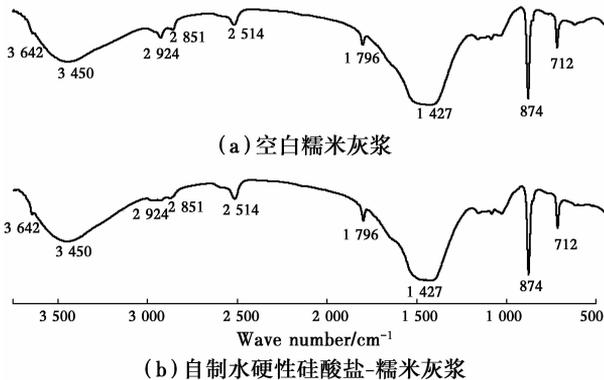


图 9 糯米灰浆的 FTIR 图谱

Fig. 9 FTIR patterns of the sticky rice-lime mortar with silicate

4 结论

自制硅酸钙盐的添加,对糯米灰浆的抗压强度、表面硬度、耐冻融性和耐水性均有一定程度的改善。改性糯米灰浆耐水性等性能的提高,可能与灰浆中水化硅酸钙的生成有关。其中,6%的自制硅酸盐糯米灰浆的 66 d 抗压强度高达 1.41 MPa,耐冻融性较之空白样品提高了 133%,耐水性能提高了 43.8%。

依据实验结果,在文化遗产保护实践中,建议选择 6%的自制硅酸盐-糯米灰浆对砖石质文物进行修复保护。实验范围内,掺量为 6%的自制硅酸盐-糯米灰浆的综合性能最佳。后期将会继续增加自制硅酸盐的掺量,探究其最佳掺量,为砖石质不可移动文物的保护奠定科学基础。

参考文献:

[1] 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. China's physical and mechanical properties of several kinds of lime in ancient building materials research [J]. Journal of Protection of Cultural Relics and Archaeological Science, 2014, 26 (3): 74-84. (in Chinese)

[2] 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(10): 2120-2127.

LI L, ZHAO L Y, WANG J H, et al. Chinese ancient architecture in the physical and mechanical properties of the two traditional silicate research [J]. Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2011 (10): 2120-2127. (in Chinese)

[3] INCE C, CARTER M A, WILSON M A. The water retaining characteristics of lime mortar [J]. Materials & Structures, 2013, 48(4): 1177-1185.

[4] KAROLINA R. The use of volcanic ash of mount sinabung eruption as the substitution of fine aggregate in making batako (mass-produced brick) [J]. Journal of Civil Engineering Research, 2014, 4(3): 178-186.

[5] SUJJAVANICH S, MEESAK T, CHAYASUWAN D. Effect of clay brick powder on ASR expansion control of rhyolite mortar bar [J]. Advanced Materials Research, 2014, 931/932: 441-445.

[6] 孙延忠. 水硬性石灰改性土修复加固材料性能研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2015, 27(Sup1): 27-30.

SUN Y Z. Hydraulic lime soil reinforcement material

- performance study [J]. *Journal of Protection of Cultural Relics and Archaeological Science*, 2015, 27 (Sup1): 27-30. (in Chinese)
- [7] 刘照军, 王文佳, 朱恪, 等. 中国古建筑石灰灰浆的光谱分析技术[J]. *光散射学报*, 2016(1): 45-50.
LIU Z J, WANG W J, ZHU K, et al. China's ancient lime mortar spectrum analysis technology [J]. *Journal of Light Scattering*, 2016(1): 45-50. (in Chinese)
- [8] 杨富巍, 张秉坚, 潘昌初, 等. 以糯米灰浆为代表的传统灰浆——中国古代的重大发明之一[J]. *中国科学*, 2009, 39(1): 1-7.
YANG F W, ZHANG B J, PAN C C, et al. Represented by glutinous rice mortar of traditional mortar—one of the major inventions of the ancient China [J]. *Science in China*, 2009, 39(1): 1-7. (in Chinese)
- [9] 崔源声. 天然水硬性石灰水泥发展报告[C]//2013 中国水泥技术年会暨第十五届全国水泥技术交流大会论文集, 2013: 11.
CUI Y S. Study on the development of natural hydraulic lime cement [C]// 2013 China Cement Technology Conference and the 15th National Cement Technology Exchange Conference Proceedings, 2013: 11. (in Chinese)
- [10] 李博, 宋燕, 马清林, 等. 中国传统灰土灰浆强度增强方法研究[J]. *中国文物科学研究*, 2012 (3): 92-95.
LI B, SONG Y, MA Q L, et al. Chinese traditional plaster mortar strength enhancement method research [J]. *Journal of China Cultural Heritage Research*, 2012 (3): 92-95. (in Chinese)
- [11] 杨根来. 从古代墓葬文化看遗体的防腐技术[J]. *长沙民政职业技术学院学报*, 2004 (4): 25-28.
YANG G L. Viewing the remains-antiseptic technique in the ancient grave custom [J]. *Journal of Changsha Social Work College*, 2004 (4): 25-28. (in Chinese)
- [12] 马健. 华东交大惊现王妃墓[J]. *南方文物*, 2003 (3): 116-117.
MA J. A surprising discovery of a princess tomb at East China Jiaotong University [J]. *Relics from South*, 2003 (3): 116-117. (in Chinese)
- [13] 郑琦. 台州的建筑特色与人文价值[J]. *华中建筑*, 2003 (2): 83-86.
ZHENG Q. On architectural features and humanistic values of the ancient pagodas in Taizhou [J]. *Huazhong Architecture*, 2003 (2): 83-86. (in Chinese)
- [14] 童丽萍, 张敏, 邬伟进, 等. 古建筑屋顶修缮用灰浆及其制备方法, CN104529351A[P]. 2015.
TONG L P, ZHANG M, WU W J, et al. Ancient building roof repair with mortar and its preparation method, CN104529351A [P]. 2015. (in Chinese)
- [15] 李祖光, 方世强, 魏国锋, 等. 无机添加剂对传统糯米灰浆性能影响及机理研究[J]. *建筑材料学报*, 2013 (3): 462-468.
LI Z G, FANG S Q, WEI G F, et al. Influence of inorganic admixture on performance of sticky rice-lime mortar and its mechanism [J]. *Journal of Building Materials*, 2013 (3): 462-468. (in Chinese)
- [16] MARTÍNEZ-MOLINA W, ALONSO-GUZMÁN E M, CHÁVEZ-GARCÍA H L, et al. Influence of the organic and mineral additions in the porosity of lime mortars [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 887/888: 830-837.
- [17] BOTAS S M D S, VEIGA M D R S, VELOSA A L. Adhesion of air lime-based mortars to old tiles: moisture and open porosity influence in tile/mortar interfaces [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2015, 27(5): 1-8.
- [18] ELSEN J, CIZER O, et al. Lessons from a lost technology: The secrets of Roman concrete [J]. *American Mineralogist*, 2013, 4(98): 1917-1918.
- [19] MARAVELAKI-KALAITZAKI P, BAKOLAS A, KARATASIOS I, et al. Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in crete [J]. *Cement & Concrete Research*, 2005, 35(8): 1577-1586.

(编辑 胡玲)