

文章编号:1007-9629(2022)10-1055-06

红土含量对古建红灰性能的影响及作用机制

王 辉¹, 张 典¹, 陈寅炜^{2,3}, 王菊琳^{2,3,*}

(1. 故宫博物院, 北京 100029; 2. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029;
3. 文物保护领域科技评价研究国家文物局重点科研基地, 北京 100029)

摘要:制备了一定梯度红土含量的红灰样品,通过物理力学性能测试、冻融循环试验分析了红土含量对红灰性能的影响,并采用X射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)等技术探究了红土的作用机制.结果表明:添加红土后,红灰的防水性、力学性能与耐冻融性均得到改善;红灰中红土与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生了火山灰反应,生成的水化硅酸钙填充在红灰孔隙中,提高了其结构的致密性;随着红土掺量的增加,红灰的碳化速率加快,有利于其早期强度的提升.

关键词:古建筑;红灰;火山灰反应

中图分类号:TU526

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.10.009

Influence of Red Clay Content on the Performance of Red Lime Using in Ancient Buildings and Its Mechanism

WANG Hui¹, ZHANG Dian¹, CHEN Yinwei^{2,3}, WANG Julin^{2,3,*}

(1. The Palace Museum, Beijing 10029, China; 2. College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3. Key Research Base of State Administration of Cultural Heritage for Evaluation of Science and Technology Research in Cultural Relics Protection Field, Beijing 100029, China)

Abstract: Red lime samples with a certain gradient of red clay contents were prepared. The influence of red clay contents on the performance of the red limes was analyzed through physical and mechanical performance tests and freeze-thaw cycle tests. The mechanism of action of red clay was explored by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and other techniques. The results show that after adding red clay, the water resistance, mechanical properties and freeze-thaw resistance of the redlime are improved. In the red lime, the pozzolanic reaction occurs in the red clay and $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and the hydrated calcium silicate produced is filled in the pores of the red lime, with the result that the compactness of its structure is improved. With the increase of red clay content, the carbonation rate of red clay accelerates, resulting in the improvement of the early strength.

Key words: ancient building; red lime; pozzolanic reaction

中国现存大量珍贵的古建筑,其中世界文化遗产——北京故宫被称为世界五大宫之一,其古建筑的修缮及保护意义重大.在对故宫养心殿屋顶灰浆的研究中,发现红灰被大量应用于屋顶夹垄灰.红灰是在石灰中加入天然矿物红土,凝固后呈现红色,是

具有加固、防水等功能的一类材料.当红灰用作屋顶夹垄灰时,它的主要用途为给筒瓦夹垄、合瓦夹腮,其质量的好坏影响到屋顶是否漏雨.传统建筑制造中,夹垄灰的颜色因琉璃瓦的颜色而异,一般在黄色琉璃瓦上使用时,掺红土形成红色夹垄灰^[1-2].

收稿日期:2021-08-24; 修订日期:2021-11-09

基金项目:故宫博物院2019年度科研课题经费资助项目(KT2019-11)

第一作者:王 辉(1970—),男,河北保定人,故宫博物院工程师,学士.E-mail: 13901312788@139.com

通讯作者:王菊琳(1966—),女,江苏南京人,北京化工大学教授,博士生导师,博士.E-mail:julinwang@126.com

传统灰浆在古建筑修复领域具有独特的优势,其作用机制、改性方法等研究受到了人们的重视.传统灰浆的强度和性能受干燥过程、碳化速率及致密度等因素影响^[3-4].向灰浆内添加有机物、火山灰活性物质等皆可改善其性质^[5-6].目前对大量用于红墙及屋顶的传统建筑材料——红灰的性能、作用机制等研究十分匮乏.

本文在前期故宫养心殿夹垄灰剖析研究的基础上,为探究红土对夹垄灰性能的影响,制备了一定梯度红土含量的红灰样品,分析了红土含量对红灰性能的影响,并探究了红土在红灰中的作用机理,以达到科学揭示红土作用效果、作用机制为目的,从而为更好地保护古建筑奠定基础.

1 试验

1.1 原材料

工业生石灰购自郑州恒诺滤材,其氧化钙含量(质量分数,文中涉及的含量、掺量等除特殊说明外均为质量分数)不小于95%;红土由故宫提供,其氧化物组成见表1.

表1 红土的氧化物组成
Table 1 Oxide composition of red clay

$w/\%$							
Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	CaO	BaO	MnO
44.78	41.32	11.76	0.63	0.61	0.59	0.19	0.12

1.2 试样的制备

将适量红土和生石灰混合均匀,在混合物中加入适量去离子水,使浆体流动度处于155~160 mm,用JJ-5型水泥胶砂搅拌机搅拌至浆体均匀;将浆料移入160 mm×40 mm×40 mm的模具中,并在ZS-15型水泥胶砂振实台上振实,用刮刀抹平表面;在室内放置48 h后脱模,在YH-40B型养护箱中养护至90 d.设置红土掺量 $w_r=0\%$ 、20%、30%、40%、50%、60%,试样配方见表2(表中LR0为纯白灰试样,其他为红灰试样).

表2 试样配方
Table 2 Formula of samples

g			
Sample	Quick lime	Red clay	Water
LR0	400	0	640
LR20	320	80	600
LR30	280	120	568
LR40	240	160	544
LR50	200	200	520
LR60	160	240	500

1.3 试验方法

用DMAX 2000型X射线衍射仪(XRD)对反应前后试样的物相组成进行测试,工作电压、管电流分别为40 kV、40 mA,测试范围为 $5^\circ\sim 75^\circ$,扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$;用EDX-800HS型X射线荧光光谱仪(XRF)测试红土的氧化物组成,测试模式为Easy-Vac-Oxide 5 mm;用TENSOR II型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对反应前后试样的化学结构进行测试;用S-4700型扫描电子显微镜(SEM)进行显微结构测试,电子加速电压为5 kV.

根据GB/T 3810.3—2006《陶瓷砖试验方法》,用MDG型密度测定装置测试试样养护90 d时的吸水率、孔隙率(体积分数).根据GB/T 50081—2019《混凝土物理力学性能试验方法标准》,用WDW-100 kW型电子万能力学试验机进行抗压强度测试;以水滴在试样表面的渗透时间表征其防水性,用螺旋测微器旋钮将去离子水滴在样品表面,采用JCY型动态静态接触角仪记录水滴渗入过程,每帧拍摄间隔时间为200 ms;根据JGB/T 70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法》进行冻融循环试验,将试样在水中放置12 h,接着在 -18°C 冰箱放置12 h,此过程记为1个循环,即循环次数 $n=1$.

2 结果与讨论

2.1 红灰的性能

2.1.1 孔隙率及吸水性

红土掺量对试样吸水率、孔隙率的影响见图1.由图1可见:添加红土后,红灰试样的孔隙率和吸水率均比纯白灰试样低,且随着红土掺量的增加,试样孔隙率和吸水率均降低;当 $w_r=60\%$ 时,试样孔隙率和吸水率均最低,分别比纯白灰试样降低了19.68%、

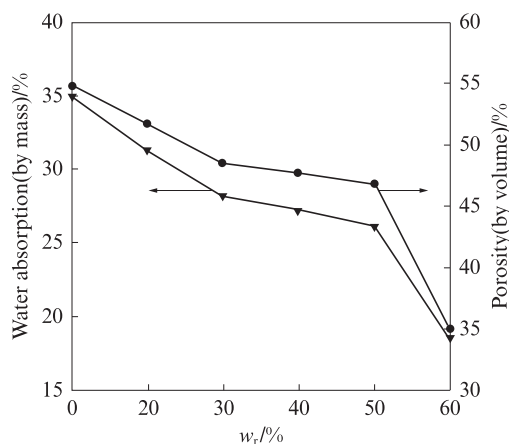


图1 红土掺量对试样吸水率、孔隙率的影响
Fig. 1 Effect of red clay contents on water absorption and porosity of samples

16.39%。试样吸水率的降低是由于孔隙率降低,水分进入试样内部的通道减少。

2.1.2 抗压强度

红土掺量对试样抗压强度的影响见图2。由图2可见,添加红土后,试样的抗压强度均高于纯白灰试样,且随着红土掺量的增加,试样的抗压强度升高,这与孔隙率规律相反,其原因为随着红土掺量的增加,试样孔隙率降低,结构致密度上升,其抗压强度随之升高。

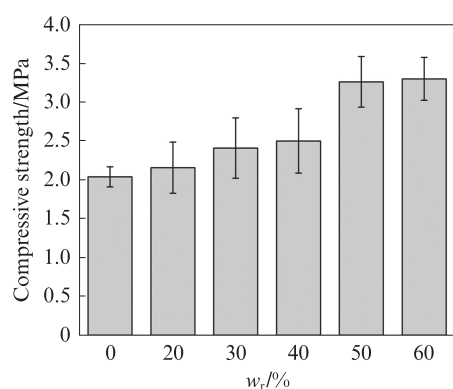


图2 红土掺量对试样抗压强度的影响

Fig. 2 Effect of red clay contents on compressive strength of samples

2.1.3 防水性

水滴在试样表面的渗透时间 t 及初始接触角 δ 见图3。由图3可见:添加红土后,水滴与试样表面的初始接触角明显增大,这说明在白灰中添加红土可以减弱试样的亲水性;当 $w_r=50\%$ 时,试样的初始接触角最大,表明此时试样的亲水性最弱;随着红土掺量的增加,水滴完全渗透试样所用的时间呈先增大后减少的趋势。水滴在纯白灰试样表面完全渗透仅需 15 s,在

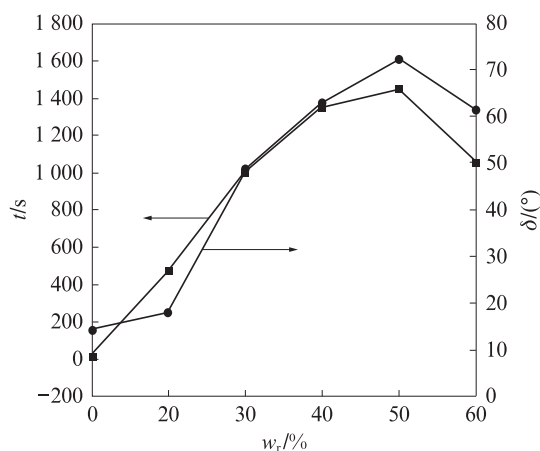


图3 水滴在试样表面的渗透时间及初始接触角

Fig. 3 Permeation time and initial contact angle of water droplets on the surface of samples

LR50 试样表面渗透所需时间最长,为 1 450 s。在实际工程中,水滴渗透时间长,可能雨水还未来得及渗入就已流走,这可以有效防止雨水入侵灰浆内部而对结构造成损坏。但是当 $w_r=60\%$ 时,水滴在试样表面渗透时间减少,这可能是因为此时试样表面未发生反应的红土过多,红土的主要成分为具有亲水性的高岭土,其表面的 $-OH$ 、 $Si-O$ 键易与水分子形成较强的氢键^[7],所以捕获水滴的速度加快。

2.1.4 耐冻融性能

根据 Izaguirre 等^[8]的研究,将试样破坏等级定义为:表面无变化,一级;表面有起皮、小裂缝,但是整体结构未破坏,二级;表面有明显裂缝,结构轻微破坏,三级;整体结构破坏,四级。

试样冻融循环试验结果见表3。由表3可见:与纯白灰试样相比,红灰试样的耐冻融性能有一定的提高;随着红土掺量的增加,红灰试样的冻融循环次数增多,这主要是因为它的致密度上升、孔隙率降低,使得水分在试样中输送难度上升,抗冻融破坏的性能增强。

表3 试样冻融循环试验结果

Table 3 Results of freeze-thaw cycle test of samples

Sample	n/cycle		
	1	2	3
LR0	Degree 4		
LR20	Degree 3	Degree 4	
LR30	Degree 2	Degree 4	
LR40	Degree 2	Degree 4	
LR50	Degree 1	Degree 2	Degree 4
LR60	Degree 2	Degree 2	Degree 4

2.2 红土作用机理探讨

2.2.1 物相组成分析

为了探究生石灰中加入红土后,两者是否发生了反应,选取红土及 LR0、LR20、LR40 试样进行 XRD 测试,结果见图4。由图4可见:红土的主要物相组成为高岭石(kaolinite)、赤铁矿(hematite)、浊沸石(laumontite)和石英(quartz);红灰试样的主要物相组成为氢氧化钙(portlandite)、方解石(calcite)、石英、高岭石;当生石灰中掺入红土后,红土中原有的浊沸石衍射峰消失,高岭石的衍射峰减弱,说明红土中的活性成分发生了反应。由于沸石具有良好的火山灰活性^[9],因此可能发生的反应是石灰与水反应生成了 $Ca(OH)_2$,在这种强碱性环境下,沸石中的活性 Al_2O_3 、 SiO_2 等成分溶出并与 $Ca(OH)_2$ 反应,生成水化硅酸钙(CSH)或水化铝酸钙(CAH),即发生了火山灰反应^[5]。

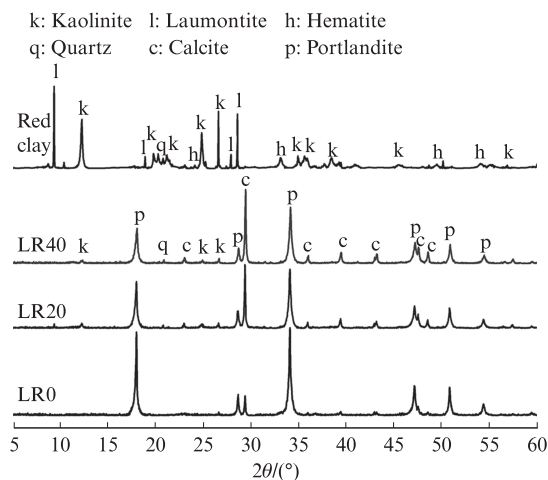


图4 红土及LR0、LR20、LR40试样的XRD图谱
Fig. 4 XRD patterns of red clay, LR0, LR20 and LR40 samples

比较各试样的方解石衍射峰可知:LR20、LR40试样的方解石衍射峰强度均明显高于LR0试样,且随着红土掺量的增加,方解石衍射峰强度增大, CaCO_3 结晶程度变高,这说明红土的存在促进了 CaCO_3 的结晶。

2.2.2 FTIR 分析

为了进一步证实红土与生石灰发生了火山灰反

应,对红土及LR20试样进行FTIR测试,结果见图5.由红土的FTIR谱图可见: $3\ 600\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为高岭石中内羟基及外羟基振动产生; $939, 914\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{Al}-\text{OH}$ 面内摆动产生; $795, 753\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 对称伸缩振动产生; 694 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 不对称伸缩振动产生; 541 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 弯曲振动产生; 472 cm^{-1} 处为氧化铁中 $\text{Fe}-\text{O}$ 伸缩振动产生^[10]; 432 cm^{-1} 处为 $\text{Al}-\text{O}$ 伸缩振动产生.由LR20的FTIR谱图可见: $3\ 644\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰; $1\ 431, 873\text{ cm}^{-1}$ 、 714 cm^{-1} 处为方解石型 CaCO_3 的红外吸收峰,说明试样发生了碳化反应.红土中原有的部分 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 等吸收峰强度出现明显降低甚至消失的现象, $983, 606\text{ cm}^{-1}$ 、 637 cm^{-1} 处出现新吸收峰,分别为CSH中 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动及 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键弯曲振动产生,说明在养护过程中发生了火山灰反应,并生成水化硅酸钙(见式(1)),这解释了XRD中浊沸石衍射峰的消失原因,并与XRD结果相互印证^[11].

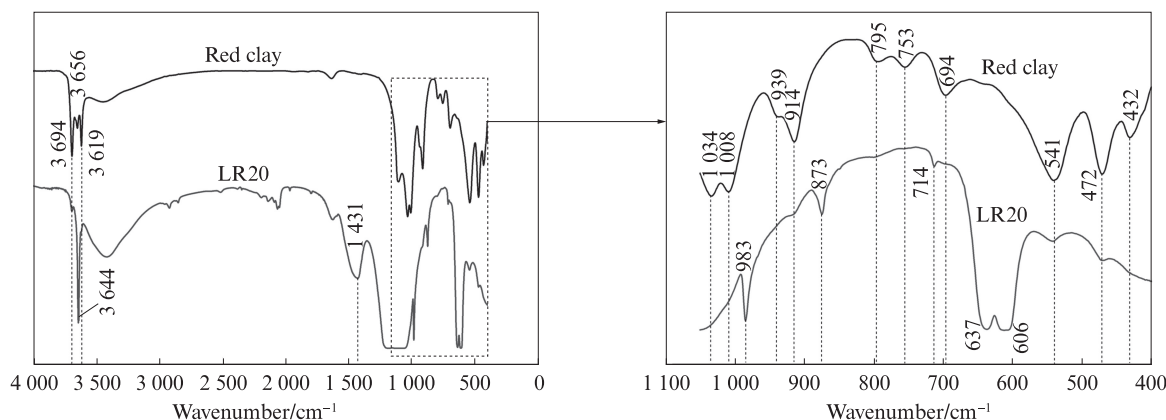


图5 红土及LR20试样的红外谱图
Fig. 5 FTIR spectra of red clay and LR20 samples

2.2.3 SEM 分析

为了从形貌上证明红土与生石灰发生了火山灰反应,LR0、LR20试样的SEM图见图6.由图6可见:LR0试样中分布着较多独立的细小颗粒,颗粒间连接不紧密,且试样内部含大量板状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和少量球状 CaCO_3 颗粒^[12],结构较疏松,未见针棒状物质;LR20试样中几乎没有独立存在的细小颗粒,颗粒间相互团聚形成较大的无规则块状体,颗粒间隙中存在大量针棒状物质,这些针棒状物质是红土粉中活性 Al_2O_3 、 SiO_2 成分与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成的水化产物

CSH,且CSH对基体颗粒起到了连接的作用.随着养护龄期的延长,CSH会进一步碳化,使体系内颗粒相互连接,堵塞内部的孔隙结构,提升内部结构致密度,这是加入红土后试样孔隙率降低、抗压强度升高的重要原因之一^[13].

2.2.4 碳化深度

为探究红土的存在对灰浆碳化过程的影响,在试样(养护90 d)截面滴加质量分数为1%的酚酞溶液,未碳化区域滴加酚酞后呈红色,碳化区域滴加酚酞后不变色.使用Image Pro Plus软件计算碳化区域

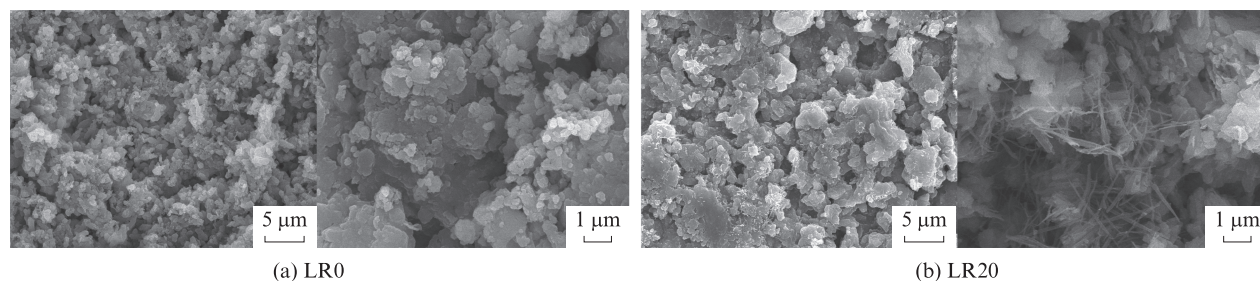


图6 LR0、LR20试样的SEM图

Fig. 6 SEM images of LR0 and LR20 samples

面积在试样截面面积的占比.碳化区域面积占比A越大,表明碳化深度越深,碳化速率越快.试样碳化区域面积占比见表4.由表4可见:滴加酚酞后,LR0的截面几乎全部变红,即试样内部碳化程度很低;红灰试样的碳化区域占比均大于纯白灰试样,且随着红土掺量的增加,试样碳化区域占比增大.结合酚酞显色试验结果与XRD结果可知,在生石灰中添加红土可以促进灰浆的碳化,且红土掺量增加会加快碳化速率.灰浆的碳化速率慢、早期强度低,限制了其在古建筑修复领域的应用,初始干燥过程中,强度的提升只能通过碳化来实现,因此促进灰浆的碳化利于其早期力学性能的发展^[14-15].

表4 试样碳化区域面积占比

Table 4 Carbonized area ratio of samples

Sample	LR0	LR20	LR30	LR40	LR50	LR60
A/%	0	5.70	8.88	23.45	24.93	26.48

3 结论

(1)添加红土可以改善灰浆的物理力学性能和耐久性能.在本文研究的红土掺量(0%~60%)范围内,随着红土掺量的增加,红灰的孔隙率减小、致密度增大、抗压强度增大,且耐冻融性得到改善.

(2)添加红土可以改善灰浆的防水性,当红土掺量为50%时,水滴在红灰表面的渗透时间为1 450 s,其防水性明显优于纯白灰和其他红灰.

(3)红土中的活性成分与Ca(OH)₂发生了火山灰反应,生成的针状水化产物水化硅酸钙可填充孔隙,增强颗粒间的连接并增加试样结构的致密度.

(4)添加红土可以明显加快灰浆的碳化速率,且随着红土掺量的增加,红灰的碳化速率加快,这有利于提升其早期力学性能.

参考文献:

[1] 刘大可.中国古建筑瓦石营法[M].北京:中国建筑工业出版社,

1993:29.

LIU Dake. Chinese ancient building tile stone camp method [M]. Beijing: China Building Industry Press, 1993: 29. (in Chinese)

[2] 张涛,吴玉清,王菊琳.北京宫殿、坛庙古建筑“宫墙红”的组成及色差[J].表面技术,2017,46(2):18-26.

ZHANG Tao, WU Yuqing, WANG Julin. Constituent and color difference of “red wall” at the Beijing ancient palace and temple buildings [J]. Surface Technology, 2017, 46(2): 18-26. (in Chinese)

[3] AZENHA M, LOURENCO P B, MENEGHINI A, et al. Experimental analysis of the carbonation and humidity diffusion processes in aerial lime mortar [J]. Construction and Building Materials, 2017, 148:38-48.

[4] KANG S H, KWON Y H, MOON J. Controlling the hydration and carbonation in lime-based material-advantage of slow carbonation in CO₂ curable construction materials [J]. Construction and Building Materials, 2020, 249:118749.

[5] DU H J, PANG S D. High-performance concrete incorporating calcined kaolin clay and limestone as cement substitute [J]. Construction and Building Materials, 2020, 264:120152.

[6] 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. Properties optimization of hydrated lime used in ancient building restoration and its mechanism [J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(6):902-908. (in Chinese)

[7] 韩永华,刘文礼,陈建华,等.羟基钙在高岭石两种(001)晶面的吸附机理[J].煤炭学报,2016,41(3):743-750.

HAN Yonghua, LIU Wenli, CHEN Jianhua, et al. Adsorption mechanism of hydroxyl calcium on two kaolinite (001) surface [J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(3):743-750. (in Chinese)

[8] IZAGUIRRE A, LANAS J, ALVAREZ J I. Characterization of aerial lime-based mortars modified by the addition of two different water-retaining agents [J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 33(2):309-318.

[9] 苗琛,沈振球,王小鹏,等.锰渣和沸石作为水泥混合材的研究[J].混凝土,2011,263(9):74-80.

MIAO Chen, SHEN Zhenqiu, WANG Xiaopeng, et al. Study on manganese slag and zeolite as cement admixtures [J]. Concrete, 2011, 263(9):74-80. (in Chinese)

[10] DURAN A, PEREZ-RODRIGUEZ J L. Revealing andalusian

- wall paintings from the 15th century by mainly using infrared spectroscopy and colorimetry [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2020, 111:103153.
- [11] 张建明. 铝掺杂的水化硅酸钙结构及微观形貌研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- ZHANG Jianming. Structure and morphology of aluminum substituted calcium silicate hydrate [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.(in Chinese)
- [12] 张云升, 王晓辉, 肖建强, 等. 古建水硬性石灰材料的制备与耐久性能[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(1):143-149.
- ZHANG Yunsheng, WANG Xiaohui, XIAO Jianqiang, et al. Preparation and durability of hydraulic lime used as repairing materials for architectural heritage [J]. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(1):143-149.(in Chinese)
- [13] 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)
- [14] LAWRENCE R M, MAYS T J, RIGBY S P, et al. Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars[J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(7): 1059-1069.
- [15] 董瑾, 刘效彬. EICP 技术改良传统三合土性能研究[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(7):853-859.
- DONG Jin, LIU Xiaobin. Performance of traditional tabia improved by enzyme induced calcite precipitation technology[J]. *Journal of Building Materials*, , 2022, 25(7): 853-859. (in Chinese)