文章编号:1007-9629(2023)03-0332-07

煅烧红土替代红土制备红灰的可行性研究

陈寅炜[1,2,3], 王菊琳[1,2,3,*]

(1.北京化工大学 材料科学与工程学院,北京 100029;
2.北京化工大学 材料电化学过程与技术北京市重点实验室,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:古建筑红灰存在强度低、耐冻融性较差等现象,为提高红灰的性能,将红土分别于600、800 ℃下进行煅烧,并用煅烧红土替代红土与石灰混合制备红灰,并研究了红灰试样的物理力学性能及耐冻融性.结果表明以煅烧红土为原料的试样性能皆优于以红土为原料的试样,其中耐冻融性显著提升.分析各试样的物相组成与微观形貌可知,煅烧红土与氢氧化钙发生了火山灰反应,且添加了煅烧红土的试样中骨料与基体结合更为紧密,这是其性能提升的重要原因.

关键词:古建筑;红灰;煅烧红土;火山灰反应
中图分类号:TU526 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1007-9629.2023.03.015

Feasibility Study on Preparation of Red Lime from Calcined Red Clay Instead of Red Clay

CHEN Yinwei[1,2,3], *WANG Julin*[1,2,3,*]

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, 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 using in ancient buildings had low strength and poor freeze-thaw resistance. In order to improve the performance of red lime, red clay was calcined at 600 ℃ and 800 ℃, respectively. The calcined red clay instead of red clay was mixed with lime to produce red lime. The physical and mechanical properties and freeze-thaw resistance of red lime samples were studied. The results show that the properties of samples using calcined red clay as raw material are better than those using red clay as raw material, and the freeze-thaw resistance is significantly improved. The phase composition and microstructure of each sample are analyzed and it can be seen that pozzolanic reaction occurs between calcined red clay and calcium hydroxide. The aggregates in the samples with calcined red clay are bound more strongly to the matrix, which is an important reason for its performance improvement.

Key words: ancient building; red lime; calcined red clay; pozzolanic reaction

传统建筑营造中,红灰被广泛用于黄色琉璃瓦的夹垄灰及红墙的抹灰等,主要起加固、防水的作用,其主要组成为气硬性石灰及红土.气硬性石灰在古建筑修缮领域具有独特的优势,但其具有硬化慢、干燥收缩性大、力学性能不佳等缺点,限制了其应用[1].当红灰用作夹垄灰时,在琉璃瓦的阻挡下,无法获得充足的CO_2进行碳化反应[2].红土的主要成分是高岭石等黏土矿物,含有少量的无定形硅、铝氧化物,可与石灰缓慢发生火山灰反应,该过程较为漫长[3],因此传统红灰中仍以碳化反应作为主要的强度

收稿日期:2022-01-09; 修订日期:2022-02-11
第一作者:陈寅炜(1996—),女,浙江湖州人,北京化工大学硕士生.E-mail:1316172404@qq.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

来源，当碳化不充分时其性能发展会受到限制.

红土中的主要成分高岭石在一定温度下煅烧后可形成富含大量无定形硅、铝氧化物的偏高岭石[4-5]. 偏高岭石具备高火山灰活性，与石灰反应可生成铝酸盐、硅酸盐等火山灰产物，可有效改善灰浆性能[6-7]. 为提高红灰的力学性能、耐久性能以增强其在古建筑修缮中的可用性，本研究将红土分别在600、800 ℃下煅烧2 h，制备了含有红土或煅烧红土的红灰试样，用物理力学性能及耐冻融性指标表征了红土及煅烧红土对红灰性能的影响，并综合物相组成及微观形貌变化探究了煅烧红土的作用机理.

1　试验部分

1.1　原材料

生石灰购自郑州恒诺滤材厂，其氧化钙含量1)不小于98%；红土(R)购自灵寿县恒川矿产品加工厂，其氧化物组成如表1所示；骨料为中国ISO标准砂，购自厦门艾思欧标准砂有限公司.将红土置于ZSLG-13-40型管式炉内分别于600、800 ℃煅烧2 h，得到600 ℃煅烧红土(CR600)及800 ℃煅烧红土(CR800).

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	TiO_2	K_2O	CaO	MnO	SrO	ZnO
47.02	40.52	10.69	0.67	0.55	0.40	0.09	0.04	0.02

1.2　试样制备

将适量添加物(红土、600 ℃煅烧红土、800 ℃煅烧红土)、标准砂与生石灰混合均匀，在混合物中加入适量去离子水使浆体流动度处于155～160 mm范围内，使用JJ-5型水泥胶砂搅拌机搅拌至浆体均匀.将浆料移入尺寸为160 mm×40 mm×40 mm的模具中，在YH-40B型养护箱中，在温度(20±5) ℃，相对湿度RH=(65±5)%条件下放置7 d后脱模，并继续在相同条件下养护至90 d.各试样配合比如表2所示.

表2　试样的配合比

Table 2　Mix proportion of samples

g

Sample	Lime	R	CR600	CR800	Sand	Water
Blank	500	0	0	0	1 500	870
LR	275	225	0	0	1 500	585
LCR600	275	0	225	0	1 500	585
LCR800	275	0	0	225	1 500	585

1)文中涉及的含量、组成等除特别说明外均为质量分数.

1.3　性能测试

以试样刚脱模时的质量作为初始质量m_0，分别称取试样养护至3、7、14、28、56、90 d时的质量m_1，并按照式(1)计算试样的质量损失率w_L.以标准试样的尺寸(160 mm×40 mm×40 mm)计算试样的初始体积V_0，测量试样养护至90 d时的尺寸并计算其体积V_1，按照式(2)计算试样的体积收缩率V_S.

$$w_L=\frac{m_0-m_1}{m_0}\times 100\% \tag{1}$$

$$V_S=\frac{V_0-V_1}{V_0}\times 100\% \tag{2}$$

采用ZBL-U510型超声波检测仪测试试样内部的密实度.参照GB/T 3810.3—2006《陶瓷砖试验方法 第3部分：吸水率、显气孔率、表观相对密度和容重的测定》，采用MDG型密度测定装置测试试样养护90 d时的吸水率和显气孔率.参照GB/T 50081—2019《混凝土物理力学性能试验方法标准》，使用WDW-100 kW型电子万能力学试验机对养护90 d的试样进行抗压强度和抗折强度测试.使用JCY型动态静态接触角仪，记录水滴在试样表面的渗入过程，每帧拍摄间隔时间为500 ms.参照JGB/T 70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》，先将试样在水中放置12 h，再在冰箱中于－18 ℃下放置12 h，此为1个冻融循环.待砂浆试样被破坏时，冻融循环结束.

1.4　组成及结构表征

使用DMAX 2000型X射线衍射仪(XRD)对反应前后试样的物相结构进行测试，工作电压和管电流分别为40 kV和40 mA，测试范围是5°～90°，扫描速度为10.0(°)/min；使用EDX-800HS型X射线荧光光谱仪(XRF)测试物质的元素组成，测试模式为easy-Vac-Oxide 5 mm；采用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5.0 kV.

2　结果与讨论

2.1　煅烧红土对试样质量及体积变化的影响

砂浆是一种多孔性材料，在其硬化过程中会产生自由水的蒸发，随之而来的干燥收缩会使砂浆内部产生裂纹，这会对力学性能造成不利影响.因此，本文探究了各试样在养护90 d内的质量变化过程以表征水分的流失速率，同时测试了养护90 d时试样的体积收缩率以表征其体积稳定性，结果分别见图1和表3.

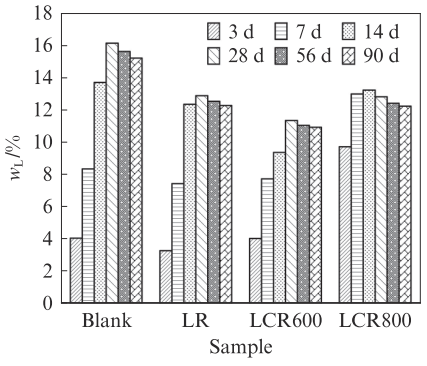


图1 煅烧红土对试样质量变化率的影响

Fig. 1 Influence of calcined red clay on mass change rate of samples

由图1可见：试样LR和LCR600的质量损失率变化趋势相似；试样LCR600在养护3 d时的质量损失率略大于试样LR，说明前者硬化速率相对更快；试样LR和LCR600的质量损失率皆在养护28 d时达到最大值，分别为12.85%、11.32%，28 d后试样的质量损失率开始下降，这是由于试样内部发生碳酸化反应继续生成$CaCO_3$[8]；养护90 d时，试样LR和LCR600的质量损失率分别为12.24%和10.90%；养护14 d后试样LCR600的水分流失速率减缓，这有利于后续火山灰反应及碳酸化反应的进一步进行；由于CR600减缓了水分的流失，因此相较于试样LR，试样LCR600的90 d体积收缩率有所下降，为2.87%（见表3）.

表3 煅烧红土对试样体积收缩率的影响

Table 3 Influence of calcined red clay on volume shrinkage rate of samples

V_S/%

Blank	LR	LCR600	LCR800
3.40	3.17	2.87	2.64

试样LCR800在养护3 d时的质量损失率是所有试样中最大的，养护前期水分快速流失为其早期硬化提供了条件，使其在初期已获得了一定强度；养护7 d后其质量损失率缓慢上升；14 d后其内部多余的水分排出，之后质量损失率便呈下降趋势.虽然试样LCR800在早期（3～14 d）时质量损失率较高，但是其最大质量损失率（13.19%）仍小于空白试样，略大于试样LR和LCR600.因此添加CR800加速了砂浆的硬化，缩短了水分流失的过程，有利于抑制干燥收缩.由表3可见，试样LCR800的90 d体积收缩率仅为2.64%，为所有试样中最小.

2.2 煅烧红土对试样致密性的影响

砂浆内部的密实度会对其物理力学性能及耐久性能产生影响，密实度高的砂浆往往物理力学性能及耐久性能更佳.本文以试样内部的超声波速来表征其密实度，超声波速越快，则试样密实度越高；反之，试样密实度越低.

煅烧红土对试样超声波速的影响如图2所示.由图2可见：随养护时间延长，各试样的超声波速逐渐增大；试样LCR600与LCR800的超声波速变化情况相似，在养护7 d时两者的超声波速皆明显高于空白试样和试样LR，在养护7～14 d期间两者超声波速明显增长，之后超声波速呈现缓慢增长的趋势，说明在养护14 d内试样内部密实度快速发展.产生这种情况的原因可能是在养护前期试样内部水分充足，主要发生的是火山灰反应，养护后期则以碳化反应为主.值得注意的是，在养护龄期内，试样LCR800的超声波速始终是最高的，即试样LCR800的密实度最高.

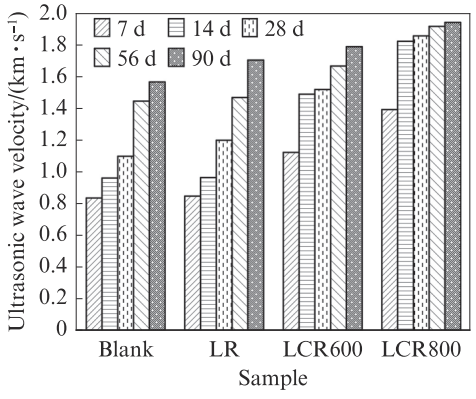


图2 煅烧红土对试样超声波速的影响

Fig. 2 Influence of calcined red clay on ultrasonic wave velocity of samples

2.3 煅烧红土对试样吸水率及显气孔率的影响

煅烧红土对试样吸水率及显气孔率的影响如表4所示.由表4可见：在白灰中添加红土，可明显降低试样的吸水率和显气孔率；相较于试样LR，试样LCR600和LCR800的吸水率及显气孔率略降低，说明添加煅烧红土更有利于试样结构的致密化，这与超声波速试验结果一致.

表4 煅烧红土对试样吸水率及显气孔率的影响

Table 4 Influence of calcined red clay on water absorption ratio and apparent porosity of samples

Sample	Water absorption ratio (by mass)/%	Apparent porosity(by volume)/%
Blank	20.20	34.05
LR	16.06	29.25
LCR600	15.73	28.65
LCR800	15.56	28.48

2.4 煅烧红土对试样力学性能的影响

煅烧红土对试样力学性能的影响如图3所示.由

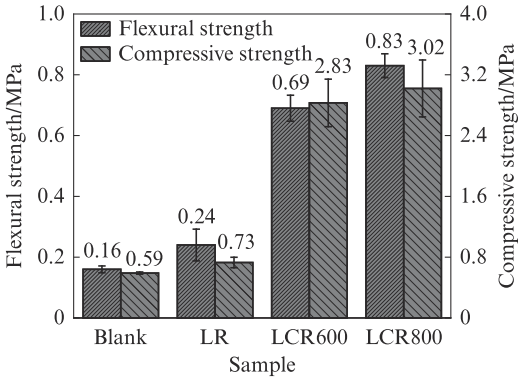


图3　煅烧红土对试样力学性能的影响

Fig. 3　Influence of calcined red clay on mechanical properties of samples

图3可见：养护90 d时，相较于空白试样，试样LR的抗折强度和抗压强度均有一定的提高，说明红土的添加有利于试样力学性能的提升；当试样中添加CR600和CR800时，试样的抗压强度和抗折强度显著提高；相较于试样LR，试样LCR600的抗压强度和抗折强度分别提高了287.67%、187.50%，试样LCR800的抗压强度和抗折强度分别提高了313.70%、245.83%.

其力学性能提高的原因为：首先，添加煅烧红土后，试样内部密实度提高，这有利于力学性能的提升；其次，添加煅烧红土后，试样的体积收缩率降低，这有利于抑制缝隙及缺陷的产生[9]；此外，由后文**3.1**中XRD结果可知，添加煅烧红土后，试样内部发生了火山灰反应，微观结构得到优化，因而力学性能改善.

2.5　煅烧红土对试样表面亲水性的影响

若砂浆表面的亲水性较强，则水容易进入试样内部并进一步引起冻融循环等破坏；若亲水性较弱，则水进入试样内部难度增大，可减弱由水引起的破坏作用.本文以水滴在试样表面的初始接触角及其渗入表面的时间来表征各试样的亲水性.

煅烧红土对试样疏水性的影响如表5所示.由表5可见：水滴在空白试样表面的初始接触角为35.72°，试样是完全亲水的；加入红土后，试样LR的接触角为99.98°，水滴完全渗透所需时间为413.5 s，说明此时试样LR表面具备了疏水的性质；添加CR600、CR800后，试样的接触角进一步增大，渗透时间显著延长，分别为830.5、1 540.0 s，这说明添加煅烧红土后水滴进入试样内部的难度变大，在实际工程中有利于防止雨水冲刷及其造成的进一步损害.

表5　煅烧红土对试样疏水性的影响

Table 5　Influence of calcined red clay on hydrophobicity of samples

Sample	Initial contact angle/(°)	Permeation time/s
Blank	35.72	12.5
LR	99.98	413.5
LCR600	102.84	830.5
LCR800	107.79	1 540.0

2.6　煅烧红土对试样耐冻融性的影响

各试样的冻融循环试验结果如图4所示.由图4可见：第2次冻融循环后，空白试样表面出现明显裂缝，试样LR表面有轻微缝隙及剥落；第3次冻融循环后，空白试样整体结构破坏，试样LR表面完全脱落，内部砂浆骨料外露；第4次冻融循环后，试样LR整体结构破坏.而试验中发现，在经历4次冻融循环后，试样LCR600和LCR800并没有出现损伤.

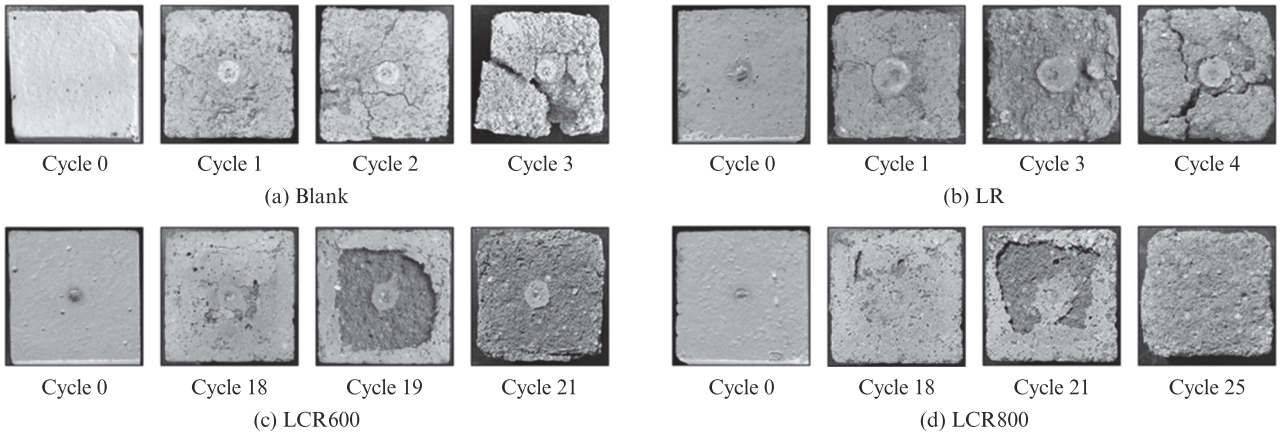


图4　各试样的冻融循环试验结果

Fig. 4　Freeze-thaw cycle test results of samples

试样LCR600和LCR800在第18次冻融循环后，表层外壳开始脱离本体；两者分别在第19、21次冻融循环后出现了平行于试样上表面的表皮脱落；两者分别在第21、25次冻融循环结束后，六面表皮壳层均脱

落.在后续冻融循环中,试样LCR600和LCR800砂浆本体缓慢溶于水中,体积不断变小,而非以出现大裂缝或结构破坏的形式破坏.比较各试样的冻融循环试验结果可知,添加煅烧红土后试样耐冻融性显著改善,这可能是因为试样内部密实度上升,水分不易进入.且由水滴渗透时间结果可知,水滴渗入试样LCR600和LCR800内部是一个十分漫长的过程,因此延缓了水在孔隙内部凝固、融化造成的伤害.

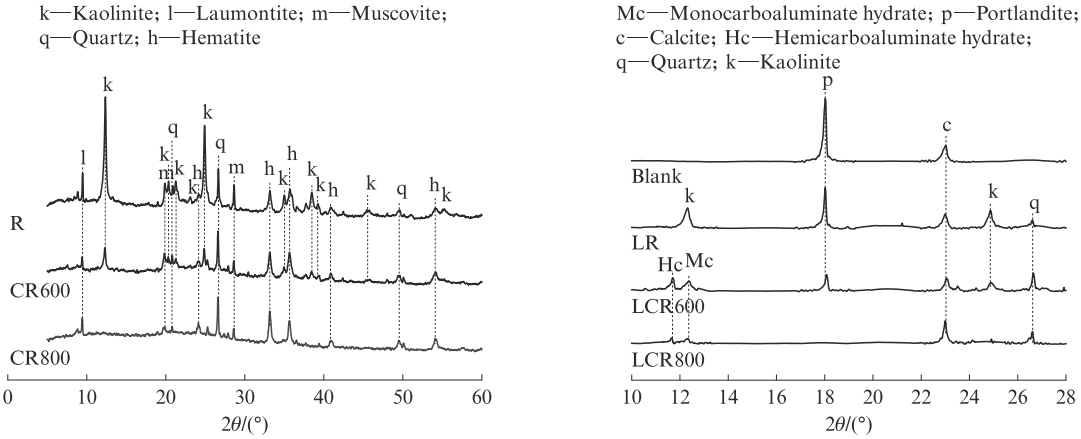
上述试验现象与Pavlik等[10]描述的情况一致.空白试样是典型的碳化试样,在冻融循环后其损伤形式以发展裂缝为主.试样LR则是以碳化反应为主,兼有弱火山灰反应,因此其在冻融循环过程中出现了均匀发展的裂缝以及表面脱落这2种破坏形式.而试样LCR600和LCR800是典型的火山灰反应试样,其在冻融循环后主要的损伤形式是表层脱落.发生这种现象的原因可能是:添加煅烧红土后,试样内部水分充足,为火山灰反应的发生提供了适宜的条件;而试样外层可以完全接触到空气,水分含量相对较低,火山灰反应停止得较早,之后优先发生碳化反应,因此强度相对本体要低.这使得外层与砂浆本体存在界面,因此在冻融循环后,损伤首先发生在较为薄弱的界面处,造成了试样表层的脱落.

3 作用机理探讨

3.1 煅烧红土对红灰物相组成的影响

为探究煅烧红土在红灰中的作用机制,分别对红土原料及试样进行物相组成测试,各试样取样位置均一致,结果见图5.

红土在不同温度下煅烧前后的物相组成变化如图5(a)所示.由图5(a)可知:红土原料的主要物相组成为高岭石(kaolinite)、浊沸石(laumontite)、白云母(muscovite)、石英(quartz)及赤铁矿(hematite);经过600 ℃煅烧后,CR600的主要物相组成与红土一致,但其高岭石的衍射峰强度明显降低,说明部分高岭石转变为非晶态的偏高岭石(metakaolin)[11];经过800 ℃煅烧后,高岭石的衍射峰全部消失,此时CR800的主要物相组成为浊沸石、白云母、石英、赤铁矿及偏高岭石.



(a) Raw material (b) Reaction production

图5 原料及反应产物的XRD图谱

Fig. 5 XRD spectra of raw materials and reaction products

由图5(b)可知:养护90 d时,空白试样主要成分为氢氧化钙与方解石,其氢氧化钙衍射峰在所有试样中强度最高、最为尖锐;试样LR中主要成分为氢氧化钙、方解石、石英及未反应的高岭石,其氢氧化钙的衍射峰强度相较于空白试样有所下降,红土中含有浊沸石,具备一定的火山灰活性,因此在一定程度上促进了氢氧化钙的消耗;试样LCR600及LCR800中均出现了新的衍射峰,分别对应半碳铝酸盐水合物(Hc)及单碳铝酸盐水合物(Mc),这是煅烧红土中的活性Al_2O_3与氢氧化钙发生火山灰反应生成的产物[10],这些产物可以填充在孔隙中,使试样内部结构更为致密[12].

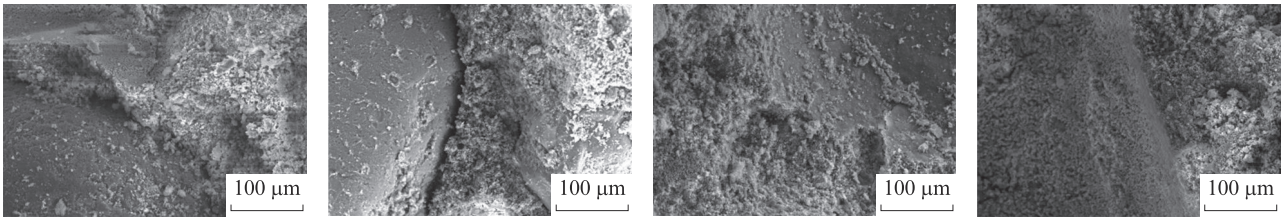
值得注意的是,试样LCR800中未见氢氧化钙的衍射峰,说明其火山灰反应已结束,但此时其Hc和Mc的衍射峰强度皆低于试样LCR600.比较方解石衍射峰强度可知,试样LCR800的方解石衍射峰强度高于试样LR和LCR600.火山灰反应与碳化反应相互竞争,即在火山灰反应程度最高的试样LCR800中出现了最高强度的方解石衍射峰,这并非因为在该试样内部同时发生了火山灰反应及碳化反应,而是因为Hc和Mc进一步碳化,转变成了方解石.

3.2 煅烧红土对红灰微观结构的影响

各试样中界面结合区的微观形貌如图6所示.

由图6(a)、(b)可知,空白试样及试样LR中骨料

与灰浆基体界面结合区存在明显缝隙，说明基体的黏结力不强，无法紧密连接骨料[13-14]. 当试样受到外力作用时，界面结合区可能会成为试样的薄弱环节，进一步加剧破坏. 由图6(c)、(d)可知，在试样LCR600和LCR800中，骨料与基体间结合紧密，未见缝隙存在，说明添加煅烧红土后，灰浆基体的黏结力得到改善，骨料与基体的紧密结合是试样力学性能和耐冻融性提升的重要原因.



(a) Blank　(b) LR　(c) LCR600　(d) LCR800

图6　各试样中界面结合区的微观形貌

Fig. 6　Microstructure of interfacial bonding zone of samples

4　结论

(1)相较于传统红灰(以红土及石灰为原料)，以煅烧红土(600 ℃煅烧红土、800 ℃煅烧红土)与石灰混合制得的红灰具备更低的体积收缩率、更高的密实度、更佳的力学性能以及更好的耐冻融性. 其中，以800 ℃煅烧红土与石灰混合制得的红灰各项性能改善效果最佳.

(2)红土中的高岭石经600 ℃煅烧后部分转变为偏高岭石，经800 ℃煅烧后完全转变为偏高岭石，偏高岭石与石灰混合后可发生火山灰反应，生成半碳铝酸盐水合物(Hc)及单碳铝酸盐水合物(Mc). 由X射线衍射结果可知，养护90 d时，添加800 ℃煅烧红土的红灰试样中氢氧化钙被完全消耗，即该试样内火山灰反应相对完全，说明800 ℃煅烧红土的火山灰反应活性最高.

(3)比较各试样的微观形貌可知，添加了煅烧红土的试样内部骨料与基体连接紧密，而在空白试样及添加红土的试样内部，骨料与基体之间存在明显缝隙. 基体与骨料之间界面状况的改善是添加煅烧红土后试样各项性能提升的重要原因.

参考文献：

[1] ARIZZI A, CULTRONE G. Aerial lime-based mortars blended with a pozzolanic additive and different admixtures a mineralogical, textural and physical-mechanical study [J]. Construction and Building Materials, 2012, 31:135-143.

[2] VELOSA A L, ROCHA F, VEIGA R. Influence of chemical and mineralogical composition of metakaolin on mortar characteristics[J]. Acta Geodynamic et Geomaterialia, 2009, 6(1):121-126.

[3] 杨华舒，魏海，杨宇璐，等. 碱性材料与红土坝料的互损劣化试验[J]. 岩土工程学报, 2012, 34(1):189-192.
YANG Huashu, WEI Hai, YANG Yulu, et al. Deterioration reaction between alkali materials and laterite dams[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, 34(1):189-192. (in Chinese)

[4] 诸华军，姚晓，张祖华. 高岭土煅烧活化温度的初选[J]. 建筑材料学报, 2008, 11(5):621-625.
ZHU Huajun, YAO Xiao, ZHANG Zuhua. Optimization of calcined temperature for kaolin activation[J]. Journal of Building Materials, 2008, 11(5):621-625. (in Chinese)

[5] KARATAS M, BENLI A, ARSLAN F. The effects of kaolin and calcined kaolin on the durability and mechanical properties of self-compacting mortars subjected to high temperatures [J]. Construction and Building Materials, 2020, 265:120300.

[6] 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)

[7] 杜渊博，葛勇. 偏高岭土、玻璃粉和石灰石粉对水泥石微观结构和性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(8):774-781.
DU Yuanbo, GE Yong. Effects of metakaolin, glass powder and limestone filler on microstructure and properties of cement paste [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(8):774-781. (in Chinese)

[8] NEZARKA 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 and Concrete Research, 2014, 64:17-29.

[9] POZO-ANTONIO J S. Evolution of mechanical properties and drying shrinkage in lime-based evolution of mechanical properties and drying shrinkage in lime-based and lime cement-based mortars with pure limestone aggregate [J]. Construction and Building Materials, 2015, 77:472-478.

[10] PAVLIK V, UZAKOVA M. Effect of curing conditions on the properties of lime, lime-metakaolin and lime-zoelite mortars[J].

Construction and Building Materials, 2016, 102:14-25.

[11] 彭军芝,桂苗苗,傅翠梨,等.煅烧制度对高岭土的结构特征及胶凝活性的影响[J].建筑材料学报, 2011, 14(4):482-485.
PENG Junzhi, GUI Miaomiao, FU Cuili, et al. Effect of calcination regime on microstructure and cementitious activity of kaolin[J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(4):482-485. (in Chinese)

[12] 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.

[13] 秦拥军,刘志刚,于江.分类再生细骨料对建筑砂浆性能影响的试验研究[J].混凝土, 2014(11):127-131.
QIN Yongjun, LIU Zhigang, YU Jiang. Classification recycled fine aggregate impact on the performance of building mortar experimental study[J]. Concrete, 2014(11): 127-131. (in Chinese)

[14] FANG Y, WANG J L, QIAN X, et al. Bio-inspired functionalization of very fine aggregates for better performance of cementitious materials[J]. Construction and Building Materials, 2020, 241:118104.