

文章编号:1674-2974(2016)06-0083-06

防水剂对石灰-偏高岭土修补砂浆性能的影响*

彭小芹[†], 曹春鹏, 季晓丽, 曾路

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要:以石灰和偏高岭土为主要材料,制备一种适用于岩土类建筑的修补砂浆.用桐油和硬脂酸钙两种防水剂来改善砂浆的耐水性,研究桐油和硬脂酸钙对砂浆强度、反应过程、吸水率和软化系数、干燥收缩的影响,并通过XRD和SEM对砂浆进行物相分析和微观形貌观测.结果表明:桐油和硬脂酸钙可以显著提高石灰-偏高岭土砂浆的耐水性,可使吸水率下降至2.5%以下;桐油和硬脂酸都会阻碍偏高岭土的火山灰反应,在一定程度上降低砂浆的强度,但28d的抗压强度仍在5MPa以上,达到天然水硬性石灰NHL5的强度等级;桐油和硬脂酸钙会影响石灰-偏高岭土砂浆的微观形态和结构,桐油使产物的颗粒更细小、更致密,硬脂酸钙则会使产物结构比较疏松.综合考虑砂浆强度、耐水性等因素,得出桐油和硬脂酸钙的最佳掺量分别为5%和1.5%.

关键词:石灰;偏高岭土;砂浆;桐油;硬脂酸钙;耐水性

中图分类号:TU57

文献标识码:A

Effect of Water-repellent Admixtures on Repair Mortars Made of Lime and Metakaolin

PENG Xiao-qin[†], CAO Chun-peng, JI Xiao-li, ZENG Lu

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing Univ, Chongqing 400045, China)

Abstract: A kind of repair mortar for geotechnical building was prepared with lime and metakaolin as major materials. Two kinds of water-repellent admixtures (tung oil and calcium stearate) were used to improve the water resistance of the mortars. Different properties of the mortars were evaluated, such as strength, the process of reaction, water absorption, softening coefficient and shrinkage. Phase and micro-structure analysis of the mortars were carried out through XRD and SEM. The results show that tung oil and calcium stearate can improve water resistance of the mortars significantly. Water absorption of the mortars with tung oil or calcium stearate can be below 2.5%. Tung oil and calcium stearate hinder the pozzolanic reaction of metakaolin, which as a result decrease the mortars' strength. But 28 d compressive strength of the mortars are all above 5 MPa. Also, tung oil and calcium stearate can regulate the growth of products and affect the micromorphology and structure of mortars. Tung oil make the particle size smaller and the structure more compact, while calcium stearate leads to a looser structure. Considering both the mortar strength and water resistance, the optimum dosage of tung oil and calcium stearate was 5% and 1.5% respectively.

* 收稿日期:2015-12-17

作者简介:彭小芹(1956-),女,四川岳池人,重庆大学教授,博士生导师

[†] 通讯联系人, E-mail: pxq01@cqu.edu.cn

Key words: lime; metakaolin; mortar; tung oil; calcium stearate; water resistance

在中国,遗存着大量种类丰富的岩土质文物建筑,如石窟寺、古城墙、古壁画^[1]、古陵墓和古城土建筑遗址等.这些承载着大量珍贵的历史文化信息的岩土质建筑,是极其脆弱的一类文物实体^[2].因为环境的长时间影响和人为的损坏,这些古建筑会遭受不同程度的破坏.如果只用水泥等现代的胶凝材料进行修复,则存在相容性不好的问题^[3].水泥的强度高、粘结力大,因其较大的机械力对基体将造成进一步的破坏^[4].而如果单是用现代的气硬性石灰,则会有凝结硬化慢、强度低、不耐水等问题^[5].欧美自20世纪70年代就开始将天然水硬性石灰(NHL)广泛应用于历史建筑物的修复中.在中国,这类材料在几千年前的古代房屋或寺院的修复中就已经使用,但对于此类修补材料的研究和应用与国外相比还相对滞后^[6],这方面的文献也比较少见.

Nežerka等^[7]研究发现,在石灰中加入偏高岭土能发生火山灰反应生成水化产物,并可以显著减小收缩,提高力学性能.Cristiana等^[8]的研究表明,亚麻籽油能降低纯石灰砂浆的抗压强度,使石灰-偏高岭土砂浆的抗压强度提高,从而提高两者的耐久性.Izaguirre等^[9]的研究结果是,硬脂酸钙能提高石灰砂浆28 d的抗压强度,而对其力学性能没有不利影响.Vejmelková等^[10]研究发现,硬脂酸锌能使石灰-偏高岭土砂浆的强度有轻微的降低.

桐油-石灰灰浆材料是中国古代广泛使用的一种有机/无机复合材料,因其具有良好的防水和粘结效果,在古代船舶防水密封、古建筑防潮、木结构防腐等方面都有应用^[11].硬脂酸钙是用于水泥、石灰类材料的一种常用防水外加剂.为了能够改善此类修补砂浆的性能,在以往国内外研究的基础上,本实验以熟石灰和偏高岭土2种比较常见的工业原料为主要胶凝材料,制备一种适用于岩土类建筑的修补砂浆,通过加入桐油和硬脂酸钙2种有机物来改善其耐水性,研究这些有机物对反应过程和砂浆物理力学性能的影响,并对其微观机理进行探讨.

1 实验

1.1 原材料

- 1) 熟石灰:广西桂林兴安银河粉体材料有限公司,纯度 $\geq 96\%$,白度 $\geq 90^\circ$,细度400目;
- 2) 偏高岭土:河南开封奇明耐火材料有限公

司,煅烧温度750℃,化学成分见表1;

- 3) 桐油:上海九洁实业有限公司,100%天然熟桐油;
- 4) 硬脂酸钙:成都市科龙化工试剂厂,分析纯;
- 5) 水泥:重庆富皇水泥有限公司,42.5R;
- 6) 砂:岳阳中砂,细度模数3.2.

表1 偏高岭土的化学组成(质量分数)
Tab.1 Chemical composition of metakaolinite %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
50.91	38.72	2.83	0.20	0.20	0.08	3.08

1.2 试件制备

根据文献资料^[12-13],确定砂浆的配合比如下:石灰和偏高岭土的质量比为3:2,内掺5%的水泥,胶砂比1:2,水胶比0.55,以此作为对照组(REF)的配合比.在此基础上,分别外掺1%,3%,5%的桐油(TO)和0.5%,1.5%,2.5%的硬脂酸钙(CS)作为实验组.

将料称好后,用胶砂搅拌机搅拌.拌合均匀的砂浆注入40 mm × 40 mm × 160 mm的试模,在振实台上振实,抹平成型.将试件置于室内1 d后脱模,将测试收缩的试件放置在收缩室(温度20 ± 2℃,湿度60% ± 5%);其余的试件放在室内自然养护,用于强度、重量变化和耐水性的测试.

1.3 测试方法

1) 强度:分别利用辰鑫DKZ-5000型电动抗折试验机和100 kN液压万能试验机WE-10测定试件7 d,14 d,28 d,56 d的抗折和抗压强度.

2) 重量变化:以成型试件3 d时的质量为初始质量 M_0 ,然后分别测定不同龄期的质量 M_t (t 为7 d,17 d,28 d,42 d,56 d).重量损失率 W_L 按式(1)计算:

$$W_L = \frac{M_0 - M_t}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

3) 吸水率^[14]:将28 d龄期的试件在105℃下烘干至恒重,测定质量 m_0 ,然后泡水至恒重,测定质量为 m_1 ,吸水率 W_a 按式(2)计算:

$$W_a = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

4) 软化系数:28 d试件吸水饱和后的抗压强度与试件干燥状态下的抗压强度之比.

5) 干燥收缩:参考JGJ/T 70-2009建筑砂浆基本性能试验方法标准中干燥收缩的测试方法,以

成型 3 d 的长度为初始长度,然后分别测定 7 d, 14 d, 28 d, 42 d, 56 d 的长度,计算收缩率. 收缩试件的养护条件为:温度 20 ± 2 °C, 湿度 $60\% \pm 5\%$.

6) 微观测试:从到龄期的砂浆试件中取块状样品, 60 °C 烘干, 样品制样, 用 TESCAN VEGA 3 LHM 型扫描电镜观测砂浆的微观形貌. 另取一部分样品在研钵中磨细, 过 200 目筛, 用 Empyrean 锐影 X 射线衍射仪进行物相分析, 扫描速度为 2 °/min, 扫描范围 $5^\circ \sim 75^\circ$, 靶材为铜靶.

2 实验结果与讨论

2.1 修补砂浆的强度

图 1 和图 2 分别为修补砂浆的抗折强度和抗压强度. 虽然砂浆 1 d 可以拆模, 但早期的强度较低, 无法测试 3 d 的强度, 所以砂浆的强度从 7 d 开始测试. 加入桐油和硬脂酸钙都会使砂浆各龄期的强度有所降低, 硬脂酸钙对强度的影响比桐油的大. TO 组砂浆试件 56 d 的抗压强度可以达到对照组的 70% 以上, 掺 5% 桐油的砂浆有强度回升的趋势. 赵鹏^[4]在对石灰的研究中提到, 随着碳化龄期的增长,

强度回升也可能是由于此原因. 而 CS 组砂浆 56 d 的抗压强度最低值只有对照组的 53%.

本实验中虽然桐油和硬脂酸钙使砂浆的强度降低, 但所有砂浆 28 d 的抗压强度都在 5 MPa 以上, 可以达到天然水硬性石灰 NHL5 的强度等级 ($5 \sim 15$ MPa). 强度降低的原因有以下两个方面: 一是桐油和硬脂酸钙作为憎水性物质会阻碍偏高岭土的火山灰反应; 二是桐油和硬脂酸钙本身的物理和化学性质对材料的微观结构和形态造成一定的影响. 这在下面的实验结果中会有进一步的验证.

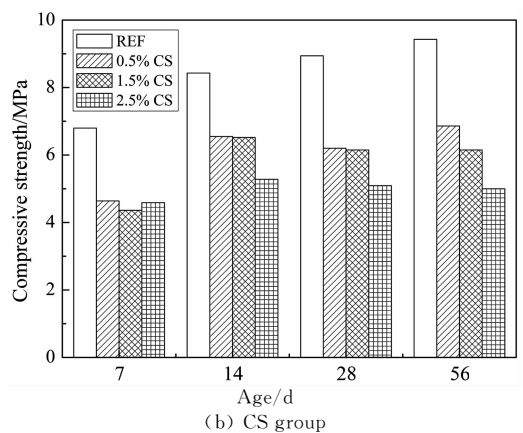
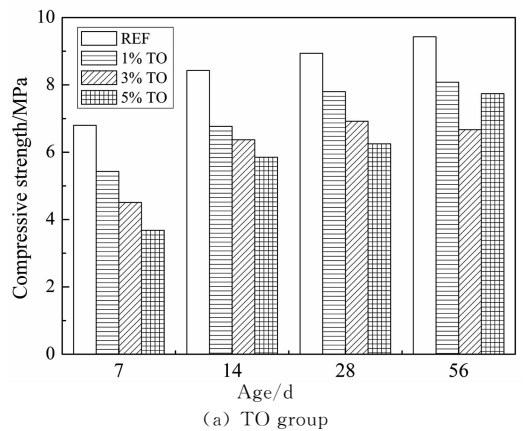
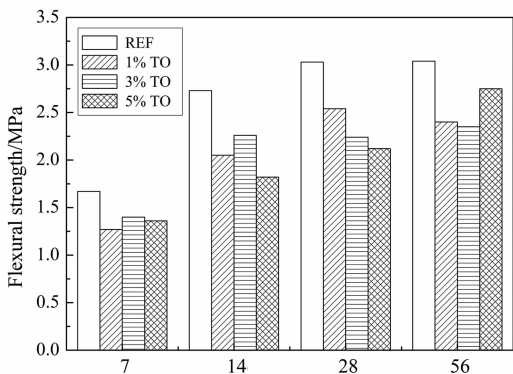


图 2 修补砂浆的抗压强度
Fig. 2 Compressive strength of repair mortars

2.2 修补砂浆的重量变化

试件的重量变化在一定程度上可以间接反映偏高岭土火山灰反应的程度, 因为反应需要结合一部分水^[7]. 图 3 为修补砂浆的重量损失率曲线图. 对比图 3 (a) 和图 3 (b) 可以看出, 加入桐油和硬脂酸钙都会使砂浆的重量损失率大于对照组, 说明桐油和硬脂酸钙的加入阻碍了水化反应. 但重量变化对反应进程只能是一个间接的反应, 因为砂浆的重量变化是水分蒸发和石灰碳化等综合作用的结果.



熟桐油可以促进氢氧化钙生成碳酸钙晶体, 此处的
(a) TO group

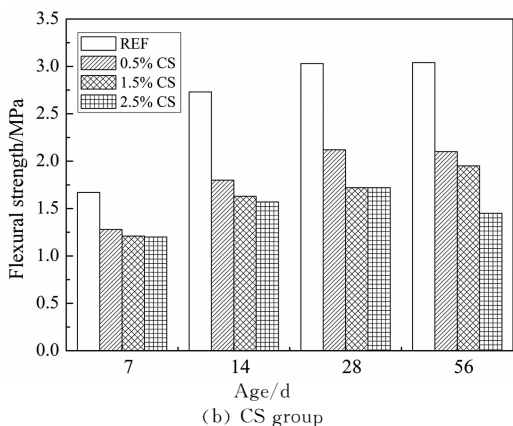


图 1 修补砂浆的抗折强度

Fig. 1 Flexural strength of repair mortars

但图3(b)与图3(a)的规律又有所不同. 早期(20 d以前), 加入硬脂酸钙的3组中, 随着硬脂酸钙掺量的增加, 重量损失率呈递减的趋势, 这可能是因为硬脂酸钙是一种表面活性剂, 会包覆在水的表面, 不仅阻碍了偏高岭土的火山灰反应, 也在一定程度上缓解了水分的蒸发, 掺量越大, 这种缓解效果就越大. 42 d以后, CS组砂浆的重量开始有所增加, 这是因为碳化的作用超过了水分蒸发的作用.

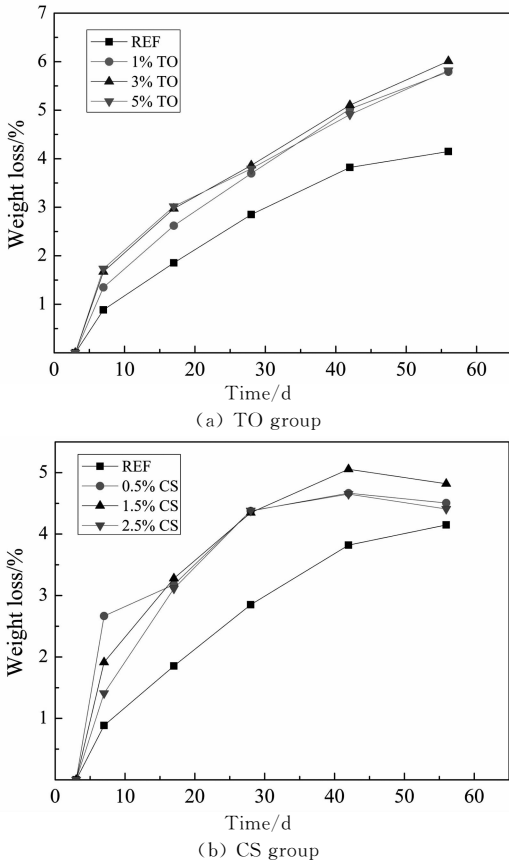


图3 修补砂浆的重量损失率

Fig. 3 Weight loss of repair mortars

2.3 修补砂浆的吸水率和软化系数

图4为2组修补砂浆的吸水率. 从图中可以看出, 随着桐油和硬脂酸钙掺量的增加, 砂浆的吸水率显著降低, 其中掺5%桐油的吸水率为2.1%, 掺2.5%硬脂酸钙的吸水率为1.6%.

表2为修补砂浆的软化系数, 除了对照组的为0.80, 其余的都大于0.85, 达到了耐水材料的要求. TO组和CS组都出现了软化系数大于1的情况, 是因为桐油和硬脂酸钙对水化有阻碍作用, 使砂浆中存留有未反应的偏高岭土, 泡水后提供了足够的水分使偏高岭土的火山灰反应又能够继续进行, 从而使强度进一步提高. 这与Grilo等人^[15]对于水硬性石灰(NHL)的研究结果一致, 即潮湿的养护环境有利于水硬性石灰(NHL)砂浆的火山灰反应和碳化.

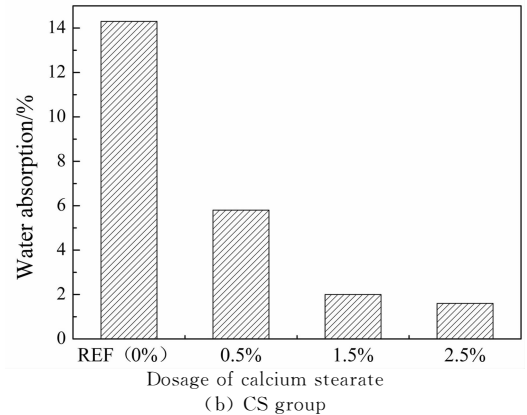
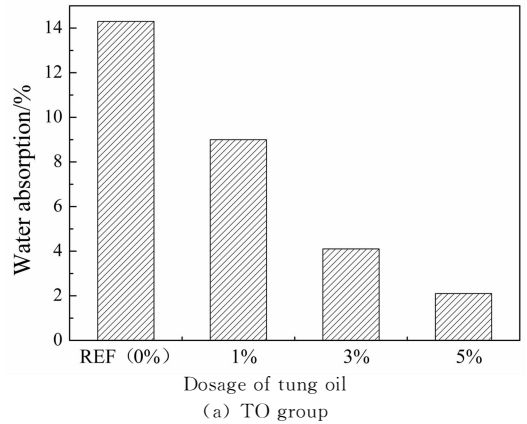


图4 修补砂浆的吸水率

Fig. 4 Water absorption of repair mortars

表2 修补砂浆的软化系数

Tab. 2 Softening coefficient of repair mortars

	REF	1% TO	3% TO	5% TO	0.5% CS	1.5% CS	2.5% CS
Softening coefficient	0.80	0.93	1.24	1.36	0.95	0.99	1.05

2.4 修补砂浆的干燥收缩

2组修补砂浆的干燥收缩如图5所示. 掺入桐油减小了砂浆的干燥收缩, 随桐油掺量的增大, 收缩值逐渐减小, 掺5%桐油56 d的收缩值比对照组减少14%, 收缩的减小对于修补材料来说是有利的. 硬脂酸钙对砂浆收缩的影响则没有那么明显.

2.5 微观分析

图6为对照组、掺5%桐油、掺2.5%硬脂酸钙的砂浆28 d龄期的X射线衍射谱. 可以看出, 3组中的产物基本一致, 都可以检测到未反应的Ca(OH)₂、碳化的CaCO₃和石英的存在, 石英可能是由骨料或偏高岭土引入.

图7为对照组、掺5%桐油、掺2.5%硬脂酸钙修补砂浆28 d的5000倍扫描电镜照片. 在对照组中可以看到片状的氢氧化钙晶体和一些类似于水化硅酸钙^[16]的不规则形态的物质. 掺桐油和掺硬脂酸

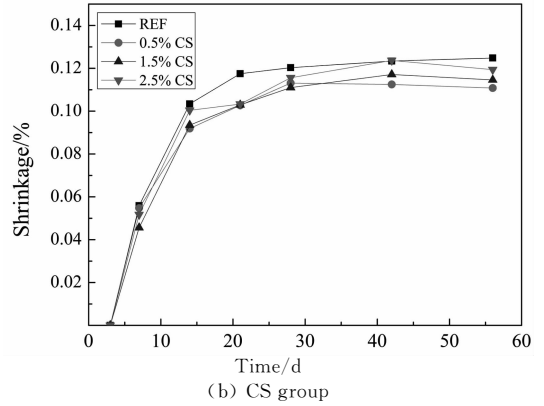
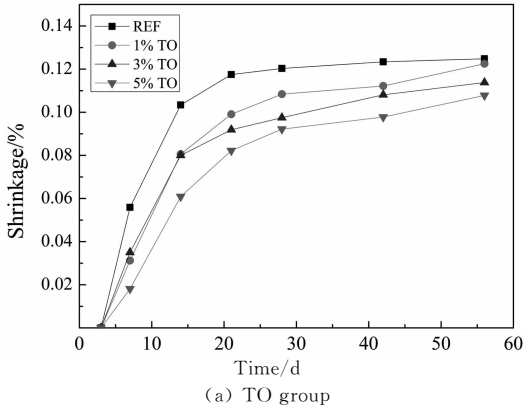


图 5 修补砂浆的干燥收缩
Fig. 5 Drying shrinkage of repair mortars

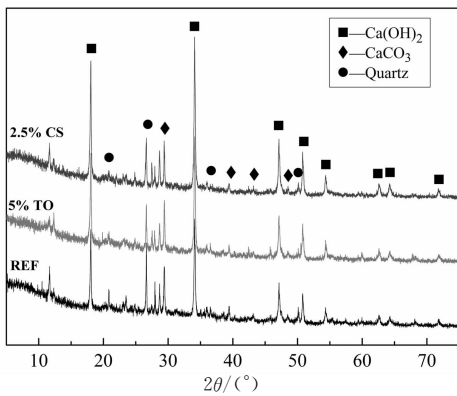


图 6 修补砂浆 28 d 的 XRD 谱
Fig. 6 XRD patterns of repair mortars at the age of 28 d

钙的砂浆中都可以看到膜状物质的存在,但两者又有不同. 桐油形成的膜更多的是包裹在颗粒的表面,几乎与颗粒融为一体;但硬脂酸钙的膜是在颗粒之间交叉包覆形成网状结构. 因为这些膜状物质的存在,在砂浆浸水时阻碍了水分的进入,使砂浆的吸水率下降,起到提高砂浆耐水性的作用. 同时,这些膜状物质也会在水和胶凝材料之间形成屏障作用,阻碍了水与胶凝材料之间的相互作用,从而阻碍了偏高岭土的火山灰反应. 因此在使用桐油和硬脂酸钙这两种防水剂来提高耐水性时,也需要考虑它们可能带来的阻碍水与胶凝材料之间的反应等负面效应.

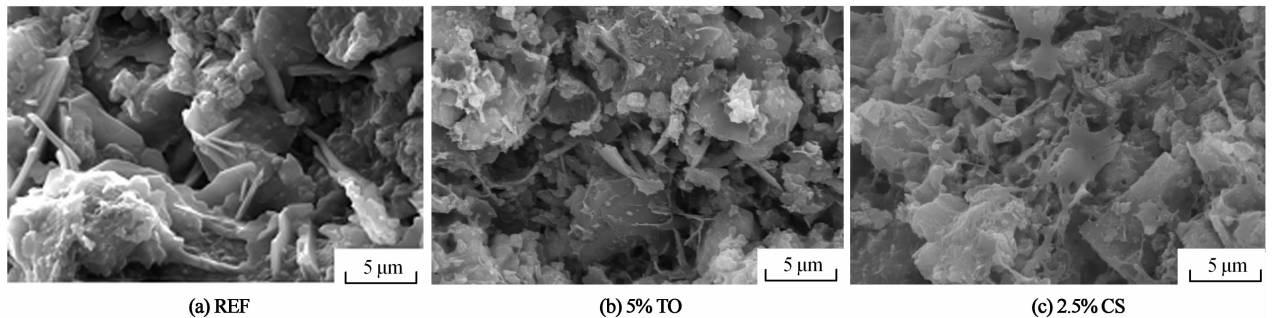


图 7 修补砂浆 28 d 的 SEM 照片(5 000×)
Fig. 7 SEM photograph of repair mortars at the age of 28 d (5 000×)

图 8 为对照组、掺 5% 桐油、掺 2.5% 硬脂酸钙修补砂浆 28 d 的 2 000 倍扫描电镜照片. 在该倍率下可以明显地看出掺桐油砂浆的颗粒更细小,结构更致密,说明桐油对反应产物的生长过程具有调控作用,与赵鹏^[4]对石灰的研究结果一致. 这可以解释为什么桐油对强度的影响比较小. 这是因为桐油对微观结构的密实作用,使砂浆的干燥收缩减小. 而硬脂酸钙因为其交叉包覆的作用,减弱了颗粒间的连

接作用从而使颗粒之间比较疏松,所以使强度下降较大. 但这种疏松的结构有利于气体的进入和流通,从而更利于砂浆的碳化,所以 CS 组的重量从 42 d 开始增加,而 TO 组的则没有. 但可能是由于硬脂酸钙的憎水作用,这种疏松的微观结构并没有对吸水率产生明显的负面影响,所以本试验中 CS 组的吸水率仍可达到 2% 以下.

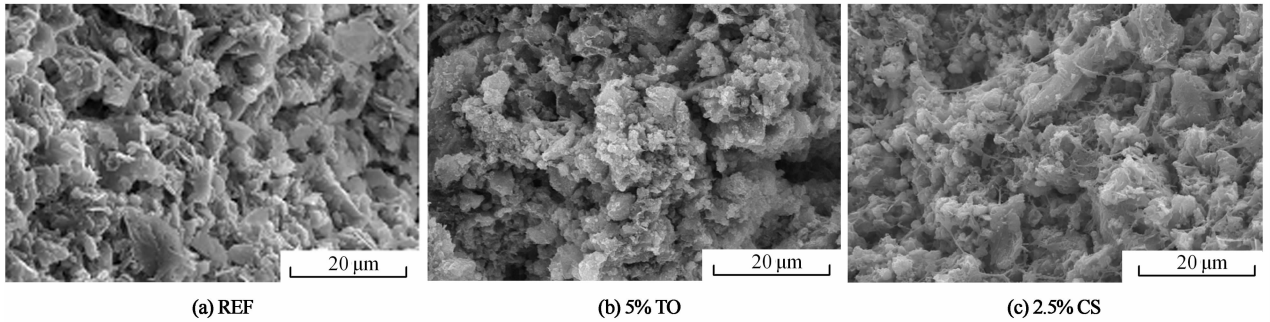


图8 修补砂浆 28 d 的 SEM 照片(2000×)
Fig. 8 SEM photograph of repair mortars at the age of 28 d (2000×)

3 结 论

1) 桐油和硬脂酸钙对石灰-偏高岭土砂浆的耐水性有明显的改善,都可以使吸水率达到 2.5% 以下,软化系数达到 0.85 以上,但桐油和硬脂酸钙都会阻碍偏高岭土的火山灰反应。

2) 桐油和硬脂酸钙都会降低砂浆的强度,硬脂酸钙比桐油对强度的影响更大。掺 5% 桐油和 2.5% 硬脂酸钙的砂浆 28 d 抗压强度都在 5~7 MPa 之间,能达到天然水硬性石灰 NHL5 的强度等级。

3) 桐油能减小石灰-偏高岭土砂浆的干燥收缩,掺 5% 桐油 56 d 的收缩值可比对照组减少 14%;硬脂酸钙对干燥收缩的影响不明显。

4) 桐油和硬脂酸钙能影响石灰-偏高岭土砂浆的微观形貌,在砂浆颗粒间形成膜状物质,提高砂浆的耐水性。桐油使反应产物的颗粒细小,结构致密;硬脂酸钙则会减弱颗粒间的连接作用,使结构比较疏松,从而利于砂浆的碳化。

5) 综合考虑砂浆强度、耐水性等因素,确定在本试验中桐油的最佳掺量为 5%,硬脂酸钙的最佳掺量为 1.5%。

参考文献

- [1] 汪万福,赵林毅,杨涛,等. 西藏古建筑空鼓病害壁画灌浆加固效果初步检测[J]. 岩石力学与工程学报, 2009, 28(S2): 3776-3780.
WANG Wan-fu, ZHAO Lin-yi, YANG Tao, *et al.* Preliminary detection of grouting effect on delaminated wall paintings in tibet architecture[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2009, 28(S2): 3776-3780. (In Chinese)
- [2] 赵林毅. 应用于岩土质文物保护加固的两种传统材料的改性研究[D]. 兰州: 兰州大学土木工程与力学学院, 2012; I-II.
ZHAO Lin-yi. The modification research of two kinds of traditional materials used on preservation of the stone and earthen cultural relics [D]. Lanzhou: School of Civil Engineering and Mechanics, Lanzhou University, 2012; I-II. (In Chinese)
- [3] SILVA B A, FERREIRA PINTO A P, GOMES A. Natural hydraulic lime versus cement for blended lime mortars for restoration works [J]. Construction and Building Materials, 2015, 94: 346-360.
- [4] 赵鹏,李广燕,张云升. 桐油-石灰传统灰浆的性能与作用机理[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8): 1105-1110.
ZHAO Peng, LI Guang-yan, ZHANG Yun-sheng. Properties and mechanism of tung oil-lime traditional mortar[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(8): 1105-1110. (In Chinese)
- [5] SILVA B A, FERREIRA PINTO A P, GOMES A. Influence of natural hydraulic lime content on the properties of aerial lime-based mortars[J]. Construction and Building Materials, 2014, 72: 208-218.
- [6] 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, 30(10): 2120-2127.
LI Li, ZHAO Lin-yi, WANG Jin-hua, *et al.* Research on physical and mechanical characteristics of two traditional silicate materials in chinese ancient buildings[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2011, 30(10): 2120-2127. (In Chinese)
- [7] NEŽERKA V, SLÍŽKOVÁ Z, TESÁREK 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.
- [8] CRISTIANA N, ZUZANA S. Hydrophobic lime based mortars with linseed oil: Characterization and durability assessment[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 61/62: 28-39.
- [9] IZAGUIRRE A, LANAS J, ÁLVAREZ J I. Effect of water-repellent admixtures on the behaviour of aerial lime-based mortars[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(11): 1095-1104.
- [10] VEJMEJKOVÁ Eva, KOŇÁKOVÁ Dana, ÁCHOVÁ Monika, *et al.* Effect of hydrophobization on the properties of lime-metakaolin plasters[J]. Construction and Building Materials, 2012, 37: 556-561.
- [11] FANG Shi-qiang, ZHANG Hui, ZHANG Bing-jian, *et al.* A study of tung-oil-lime putty—A traditional lime based mortar[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2014, 48: 224-230.
- [12] LANAS J, PEREZ BERNAL J L, BELLO M A, *et al.* Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(12): 2191-2201.
- [13] 魏国锋,方世强,李祖光,等. 桐油灰浆材料的物理性能与显微结构[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(3): 469-474.
WEI Guo-feng, FANG Shi-qiang, LI Zu-guang, *et al.* Physical properties and microscopic structure of tung oil-lime putty[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(3): 469-474. (In Chinese)
- [14] 彭小芹. 土木工程材料[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 2013; 8-9.
PENG Xiao-qin. Civil engineering materials [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 2013; 8-9. (In Chinese)
- [15] GRILLO J, SANTOS SILVA A, FARIA P, *et al.* Mechanical and mineralogical properties of natural hydraulic lime-metakaolin mortars in different curing conditions[J]. Construction and Building Materials, 2014, 51: 287-294.
- [16] 刘仍光,丁士东,阎培渝. 水泥-矿渣复合胶凝材料硬化浆体的微观结构[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(5): 610-618.
LIU Reng-guang, DING Shi-dong, YAN Pei-yu. Microstructure of hardened complex binder pastes blended with slag[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(5): 610-618. (In Chinese)