

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2021.02.013

古陶瓷修复用碱激发偏高岭土基胶凝聚合材料的制备及性能

李其江, 王宪旅, 袁 枫, 张茂林, 吴 隽

(景德镇陶瓷大学 古陶瓷研究中心, 江西 景德镇 333001)

摘 要: 以修复要求最高的白瓷胎体为修复目标, 选用超白高岭土为铝硅酸盐原料, 钠水玻璃及 NaOH 为复合激发剂, 制备出了可用于古陶瓷修复的碱激发偏高岭土基胶凝聚合材料, 探讨了高岭土煅烧温度、激发剂模数、激发剂用量及水用量对其抗弯强度与抗水解性能的影响。对最优样品的白度、透光度、粘结瓷胎强度及收缩率与石膏作了对比分析, 并采用采用场发射扫描电子显微镜、X 射线衍射分析了其结构特征。结果表明, 聚合反应生成的是纳米级小球状的硅铝胶凝聚合物, 没有晶体及类晶体生成; 制备出的最优样品抗弯强度可达 10.72 MPa, 抗水解性能最优, 对其制备影响最大的因素是高岭土的活化温度及水的用量; 最优样品粘结瓷质胎体和陶质胎体的强度分别是石膏的 31.71 倍和 5.29 倍; 白度和透光度与石膏相近, 但膨胀系数大于石膏。本研究工作拓宽了碱激发胶凝聚合材料的应用领域, 对于古陶瓷的修复研究具有重要的意义。

关键词: 古陶瓷; 修复; 碱激发; 无机胶凝材料; 高岭土

中图分类号: K876.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2021)02-0325-08

Preparation and Properties of Alkali-activated Gelling Polymer with Metakaolin for Ancient Ceramic Restoration

LI Qijiang, WANG Xianlv, YUAN Feng, ZHANG Maolin, WU Jun

(Research Center of Ancient Ceramic, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Abstract: Aiming at the highest repair requirements for white porcelain body, ultra white kaolin was selected as the raw material of aluminosilicate, while sodium silicate and NaOH were used as the composite activators, alkali-activated gelling polymer materials that can be used for the repair of ancient ceramics have been prepared. The effects of calcination temperature, activator modulus, dosage of activator and water consumption on flexural strength and hydrolysis resistance of the samples were studied and discussed. Whiteness, transmittance, flexural strength of the bonded white ceramic body and shrinkage of the optimized samples were compared with those of gypsum, with their structural characteristics to be analyzed by using SEM and XRD. It was demonstrated that the nano spherical silica alumina gel polymer was formed through polymerization, without the presence of crystal or quasi crystal. Specifically, the optimized sample reached a flexural strength of 10.72 MPa and the highest hydrolysis resistance. The activation temperature of kaolin and water consumption had the strongest influence on the performance of the materials. The strengths of the porcelain body and pottery were 31.71 times and 5.29 times of gypsum, respectively. The whiteness and light transmittance of the optimal samples were similar to those of gypsum, but their expansion coefficient was higher than that of gypsum. This work broadened the application field of alkali-activated gelled polymer, which is of great significance to the restoration of ancient ceramics.

Key words: ancient ceramic; restoration; alkali-activated; inorganic gelling materials; Kaolin

0 引 言

中国作为世界上唯一一个具有连续上万年陶

瓷生产历史的文明古国, 地上、地下出土和尚未出土的陶瓷文物数量更是不计其数, 其中, 残缺需要修复的占了相当高的比例。而当前我国古

收稿日期: 2020-12-16。

修订日期: 2021-01-15。

基金项目: 国家自然科学基金(51662021); 江西陶瓷文物遗存保护暨御窑研究协同创新中心招标项目(JXYY1806)

通信联系人: 李其江(1982-), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2020-12-16.

Revised date: 2021-01-15.

Correspondent author: LI Qijiang (1982-), Male, Ph.D., Associate researcher.

E-mail: liqijiang13@126.com

陶瓷的保护、修复、展示和利用的现状是不容乐观的。一方面是材质各异的巨量古陶瓷亟需修复；另一方面，修复材料研制方面十分落后。文物的保护与修复工作，是文物展示、文化遗产传承的重要内容，而影响古陶瓷修复质量的核心问题就是满足古陶瓷特性的修复材料的研制和应用。

目前，古陶瓷的修复工作主要步骤为清洗、拼接、黏结、补缺和作色。其中，补缺是最关键的一个环节，大致有三种方法：一是石膏补缺，简捷方便，成本低廉，是目前陶瓷类文物修复补缺的主要方法，但其缺点是结构疏松、强度差、吸水性强，缺少瓷器的质感；二是瓷粉或石粉加粘合剂成型补缺，但易老化变色；三是陶配陶、瓷配瓷补缺，即另行烧制一件与原器物相同的陶瓷片，切割打磨成型后补缺，难度极大，不易推广^[1-4]。

作为古陶瓷修复材料中的胎体补全材料不仅要求具有低温($\leq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)可固化^[5]，还需具备强度高、耐老化等性能。近年来新发展起来的碱激发胶凝聚合材料是一类新型无机非金属胶凝材料，多以天然铝硅酸盐矿物为主要原料，与适量碱激发剂溶液充分混合后，在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温条件下成型硬化。在成分上与粘土类似，以铝硅酸盐为主，具有如某些有机聚合物一样的胶粘性，同时在结构上具有与热固性有机聚合物相类似的网络结构^[6-8]。性能上兼具有高聚物、陶瓷、水泥等材料的优点，有望成为替代石膏、水泥及有机粘结剂的古陶瓷修复的新型无机胶凝材料。

碱激发胶凝材料应用广泛，但国内外的研究主要集中在使用粉煤灰、火山灰、矿渣等有颜色的高钙铝硅酸盐制备高性能的水泥混凝土、建筑保温材料领域，制备的材料早已商品化^[9-14]。上世纪 70 年代，法国科学家 Davidovits 等^[6, 15-17]以煅烧高岭土为原料，研究制备无钙及低钙碱激发胶凝聚合材料，取得了较多成果，研究主要为耐火材料、水泥混凝土、固化重金属等领域。在粘结及修补应用方面，Temuujin 等^[18]研究了碱激发偏高岭土基胶凝聚合材料与钢基体的粘结性能，当 $\text{Si}:\text{Al}=2.5$ 和 $\text{Na}:\text{Al}=1$ 时制备的材料对不锈钢和低

碳钢的粘附强度大于 3.5 MPa ，可以作为钢基体的涂层。Geraldies 等^[19]初步研究了碱激发胶凝聚合材料填充修复户外历史建筑中瓦当的配方、工艺条件等，但制备的材料粘结性较低。未见在修复古陶瓷器物方面的研究应用。因此，本文着重探讨用于古陶瓷修复的碱激发偏高岭土基胶凝聚合材料的制备及其性能。

1 实验内容

1.1 实验原料

本文实验中采用了德化高白度高岭土作为铝硅酸盐原料，其化学组成见表 1。采用钠水玻璃作为激发剂，由山东优索化工科技有限公司生产，其波美度为 $40\text{ }^{\circ}\text{Be}$ 、模数为 3.3、固相含量 34%。采用 NaOH 调节水玻璃的模数及 pH ，由天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产，其为分析纯，氢氧化钠含量大于 94%。

1.2 实验方法

1.2.1 实验工艺流程

本实验制备碱激发胶凝聚合材料，成型模具尺寸为 $40\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 13\text{ mm}$ 、 $50\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 13\text{ mm}$ 。

实验工艺流程：首先，将德化高岭土置于电炉中，在一定烧成制度下煅烧活化，保温 20 min 后冷却至室温时取出，以料:球:水=1:2:1 的比例，用行星球磨机以 500 rpm 转速球磨 30 min ，烘干后在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h ，再用高速粉碎机粉细备用，得到活化高岭土；然后，分别称取所需氢氧化钠和去离子水，加入到塑料烧杯中搅拌溶解，再加入所需用量的钠水玻璃充分搅拌，冷却获得激发剂；最后，将配制好的激发剂倒入混合固相料中，充分搅拌均匀，待其具有一定粘性和流动性后，注入模具中成型，在适当温度下养护固化，冷却脱模，获得合成碱激发胶凝聚合材料。

1.2.2 实验设计方法

实验选择正交实验方法及单因素实验方法优化配料量。研究高岭土活化程度、激发剂模数 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)、激发剂用量以及去离子水用量对制备的胶凝聚合材料的性能影响。

表 1 高岭土化学组成 (wt.%)
Tab. 1 Chemical composition of the kaolin clays (wt.%)

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Dehua Kaolin	56.43	40.69	0.16	0.06	0.15	0.47	0.52	1.51

正交实验选用 $L_9(3^4)$ 正交表。以煅烧高岭土的用量 100 g 为基础量,各因素的 3 个水平如表 2 所列。根据实验结果,对无拐点的因素再进行单因素实验。

本实验工艺因素参数为^[20-25]:养护温度为 60 ℃,养护时间为 12 h。煅烧高岭土以实验工艺流程中拟定方式球磨 30 min。

1.3 测试方法

根据碱激发胶凝聚合材料的特性,以制备材料养护完成 1 d 后样品的抗弯强度及抗水解性能作为正交实验的性能指标。抗水解性能是通过水浸出法进行定性评定,以溶液的 pH 衡量浸出液中 OH⁻ 的浓度。

采用德国布鲁克 D8-Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析制备样品的物相组成;采用日本 HITACHI 公司 SU-8010 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 分析制备样品的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 配料量正交基础实验

$L_9(3^4)$ 正交表实验、实验结果与计算结果列于表 3。表 3 中 k_{QD1} 和 K_{pH1} 分别为各因素取第 1 水平时相应的 3 个 1 d 抗弯强度和水解溶液 pH 试验结果之和, k_{QD2} 和 K_{pH2} 分别为各因素取第 2 水平时相应的 3 个 1 d 抗弯强度和水解溶液 pH 试验结果之和, k_{QD3} 和 K_{pH3} 分别为各因素取第 3 水平时相应的 3 个 1 d 抗弯强度和水解溶液 pH 试验结果之和。对应的 $\bar{k}_{QD1}$ 、 $\bar{k}_{QD2}$ 、 $\bar{k}_{QD3}$ 分别是 k_{QD1} 、 k_{QD2} 、 k_{QD3} 的平均值, $\bar{k}_{pH1}$ 、 $\bar{k}_{pH2}$ 、 $\bar{k}_{pH3}$ 分别是 k_{pH1} 、 k_{pH2} 、 k_{pH3} 的平均值。 R_{QD} 为 $\bar{k}_{QD1}$ 、 $\bar{k}_{QD2}$ 、 $\bar{k}_{QD3}$ 的极差, R_{pH} 为 $\bar{k}_{pH1}$ 、 $\bar{k}_{pH2}$ 、 $\bar{k}_{pH3}$ 的极差,即每个因素的各个水平的综合平均值中最大值减去最小值所得结果。为了直观观察,用因素的水平作为横坐标,1 d 抗弯强度及水溶液 pH 作为纵坐标,绘制指标与因素关系图,如图 1。

本实验对碱激发胶凝聚合材料样品抗弯强度

指标要求越大越好。极差 R 用以分析各因素对实验结果影响的主次顺序,由表 3 可知,考察的 4 个配料量因素对其样品的抗弯强度影响的主次关系为:高岭土煅烧温度>水用量>激发剂模数>激发剂用量。对制备的碱激发胶凝聚合材料抗弯强度影响最大的因素是偏高岭土活化性能,用工艺表示即为高岭土煅烧温度,其次是水的用量,再者是激发剂模数,最小者是激发剂的用量。由图 1 各影响因素对抗弯强度影响的趋势图可知,每一个因素对胶凝聚合材料的影响规律都不相同。高岭土煅烧温度为 700 ℃时制备样品的抗弯强度最高。水用量越少则样品抗弯强度越大,用量小于 20 g 后对抗弯强度的影响更明显。随着激发剂模数减小,制备的胶凝聚合材料样品抗弯强度不断增大,小于 1.25 以后图中斜率减小,样品抗弯强度增幅减小,实验中模数为 1.0 最优。激发剂用量越多,样品抗弯强度越大,但用量超过 105 g 之后,样品抗弯强度增加量极小。由图 1 各影响因素对抗弯强度影响的趋势图可知,最优水平组合为:激发剂模数为 1.0、激发剂用量为 115 g、水用量为 15 g、700 ℃煅烧高岭土。

本实验对样品水溶液 pH 指标要求越小越好。由表 3 极差 R_{pH} 可知,考察的 4 个配料量因素对其样品的水溶液 pH 影响的主次关系为:水用量>高岭土煅烧温度>激发剂用量>激发剂模数。即对样品水溶液 pH 影响最大的因素是水的用量,其次是高岭土煅烧温度,再者是激发剂的用量,最小者是激发剂模数。由图 2 各影响因素对样品水溶液 pH 影响的趋势图可知,水用量越少则样品水溶液 pH 越小,用量小于 20 g 后对样品水溶液 pH 变化幅度影响显著。不同煅烧温度高岭土制备样品的水溶液 pH 变化规律与抗弯强度变化规律一致,同样是 700 ℃煅烧高岭土性能最佳。激发剂用量越小,样品水溶液 pH 越小,但用量超过 105 g 之后,其 pH 减小幅度紧缩,这与激发剂对样品抗弯强度的影响相反。随着激发剂模数的增大,制备的胶凝聚合材料样品水溶液 pH 先减小后增大,存在最小值,即激发剂模数为 1.25 时 pH 最小。由图 1

表 2 因素水平表
Tab. 2 Factor level of the orthogonal experiments

Level	Activator modulus	Dosage of activator (g)	Water consumption (g)	Calcination temperature (℃)
1	1.00	95	15	700
2	1.25	105	20	800
3	1.50	115	25	900

各影响因素对样品水溶液 pH 影响的趋势图可知, 最优水平组合为: 激发剂模数为 1.25、激发剂用量为 95 g、水用量为 15 g, 700 °C 煅烧高岭土。

综上所述, 考察的 4 个配料量因素对其样品的抗弯强度及水溶液 pH 的影响规律不完全一致。水用量及高岭土煅烧温度是最重要的两个因素, 对抗弯强度及水溶液 pH 的影响只是主次顺序有别, 影响规律一致, 其最优水平水用量为 15 g, 高岭土煅烧温度为 700 °C。在实验过程中, 应保证偏高岭土的活化性能, 严格控制水的用量。影响相对次要的两个因素为激发剂模数及激发剂用量, 其对抗弯强度及水溶液 pH 的影响则不完全一致。激发剂模数对胶凝聚合材料水溶液

pH 的影响出现极小值, 即激发剂模数为 1.25 时 pH 最小, 相应地其抗弯强度虽非最大值, 亦是随激发剂模数减小其抗弯强度增速减缓的起始点, 因此, 激发剂模数最优水平应为 1.25。激发剂用量对胶凝聚合材料抗弯强度及其水溶液 pH 的影响则完全相反, 由于本实验研究的碱激发高岭土胶凝聚合材料主要用于修复陶瓷胎体, 材料的稳定性更为重要, 同时激发剂用量是對抗弯强度影响最小的因素, 因此, 激发剂用量最优水平为 95 g。

正交实验最优水平组合为: 激发剂模数为 1.25, 激发剂用量为 95 g, 水用量为 15 g, 700 °C 煅烧高岭土。

表 3 $L_9(3^4)$ 正交表实验
Tab. 3 Orthogonal experiments of $L_9(3^4)$

Test No.	Activator modulus	Dosage of activator (g)	Water consumption (g)	Calcination temperature (°C)	Bending strength at one day (MPa)	1 d pH
1	1(1.00)	1(95)	1(15)	1(700)	4.22	12.13
2	1	2(105)	2(20)	2(800)	1.81	12.55
3	1	3(115)	3(25)	3(900)	3.09	12.52
4	2(1.25)	1	2	3	2.36	12.23
5	2	2	1	1	3.54	12.20
6	2	3	3	2	2.28	12.34
7	3(1.50)	1	3	2	0.99	12.56
8	3	2	1	3	2.76	12.32
9	3	3	2	1	2.77	12.49
k_{QD1}	9.12	7.57	10.52	10.53	23.82	
k_{QD2}	8.18	8.11	6.94	5.08		
k_{QD3}	6.52	8.14	6.36	8.21		
$\bar{k}_{QD1}$	3.04	2.52	3.51	3.51		
$\bar{k}_{QD2}$	2.73	2.70	2.31	1.69		
$\bar{k}_{QD3}$	2.17	2.71	2.12	2.74		
R_{QD}	0.87	0.19	1.39	1.82		
k_{pH1}	37.2	36.92	36.65	36.82	111.34	
k_{pH2}	36.77	37.07	37.27	37.45		
k_{pH3}	37.37	37.35	37.42	37.07		
$\bar{k}_{pH1}$	12.40	12.31	12.22	12.27		
$\bar{k}_{pH2}$	12.26	12.36	12.42	12.48		
$\bar{k}_{pH3}$	12.46	12.45	12.47	12.36		
R_{pH}	0.06	0.14	0.25	0.21		

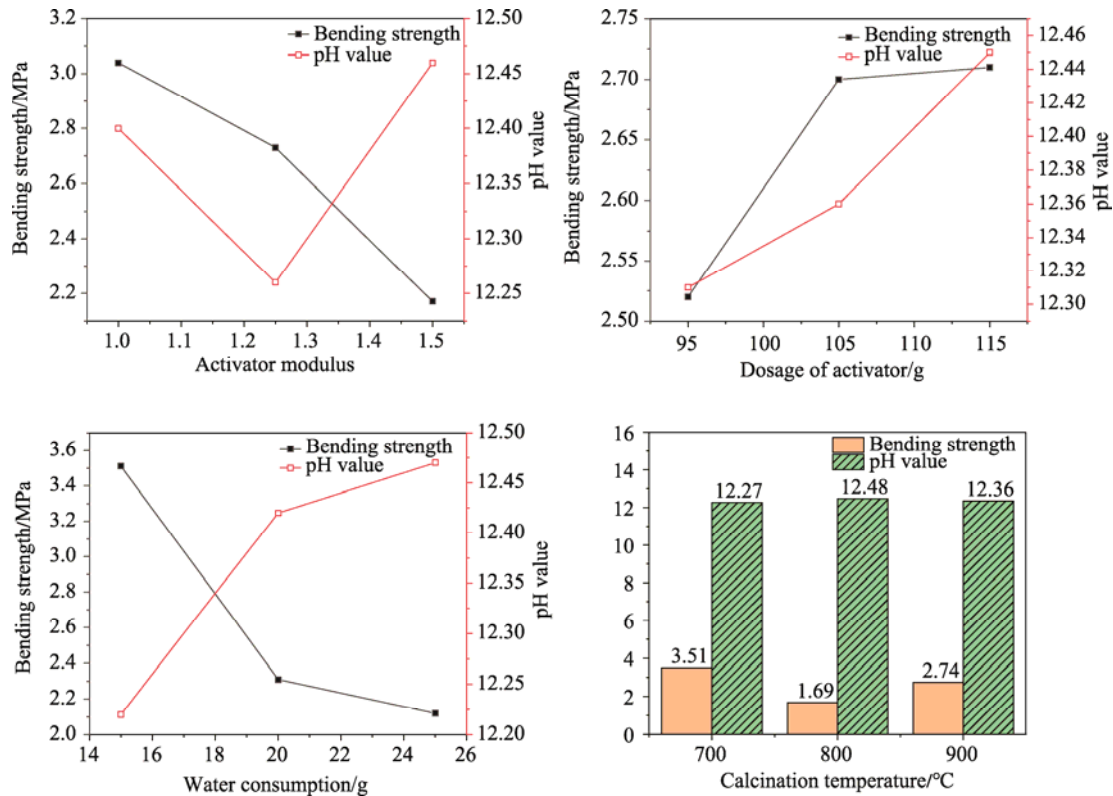


图 1 抗弯强度及水溶液 pH 趋势图

Fig. 1 Flexural strength and pH value of water solution soaked with samples

2.2 配料量正交验证及优化实验

最优水平组合配方与正交实验最佳配方(1 号)不一致, 需对最优水平组合配方进行验证实验, 所得样品抗压强度为 9.30 MPa, 水解溶液 pH 为 12.10。证明在养护温度为 60 ℃, 养护时间为 12 h, 煅烧高岭土球磨 30 min 的工艺条件下, 采用正交实验选出了本实验设定因素水平范围内的最优配料量条件。

根据对图 1 各影响因素对抗弯强度及水溶液 pH 影响的趋势图分析, 在正交实验中并没有涵盖水用量及激发剂用量两个因素的极限值, 因此, 在以上实验参数的基础上, 需再次优化水用量及激发剂用量两个因素对胶凝聚合材料性能的影响。

水用量优化实验结果见表 4。水用量为 5 g 时制备的胶凝材料抗弯强度最高, 其水解溶液 pH 最小, 其次是水用量为 10 g 的样品, 不加水的样品抗弯强度最低, 水解溶液 pH 最高。这是因为浆料中的水分作为聚合反应过程中粒子迁移的载体, 是铝硅酸盐聚合反应的决定条件之一, 水分的含量影响聚合反应的进行。水分过少, 影响粒子的迁移以及浆料的均匀度; 水分过多, 会降低激发剂溶液中碱的浓度, 同样影响聚合反应速率以及最终力学性能, 在养护过程中水过多还会降低胶

凝聚合材料样品的体积密度, 从而影响其理化性能。本组实验由于水用量的持续减少, 制备的胶凝聚合材料浆料粘稠度不断增加。不加水的胶凝聚合材料浆料难以搅拌均匀, 加水 5 g 的胶凝聚合材料浆料可以搅拌均匀, 虽然粘稠度大, 但综合实验中各项性能, 水用量仍选用 5 g。

表 4 水用量优化实验结果

Tab. 4 Single factor experimental results of water consumption

Sample number	Water consumption (g)	Bending strength at one day (MPa)	1 d pH
PS0	0	7.13	12.35
PS5	5	10.72	12.06
PS10	10	9.85	12.08

在水用量为 5 g 时, 激发剂用量优化实验结果见表 5。随着激发剂用量的减少制备的胶凝材料抗弯强度逐渐降低, 水解溶液 pH 逐渐增大。激发剂用量对抗弯强度的影响规律与正交实验规律一致, 对抗水解性能影响则相反, 因此, 激发剂用量为 95 g 时性能最佳。激发剂用量减少使其与偏高岭土中活性硅铝源的接触量减少, 减少了聚合

反应生成物质,逐步降低了制备胶凝材料的强度及稳定性。实验中,激发剂用量减少,制备的胶凝聚合材料浆料粘稠度同样是不断增加的,用量为 80 g 时是能够混合搅拌均匀浆料的极限。与用水量实验相比,不加水的 PS0 号实验激发剂液相量为 95 g, PJJ80 号实验 80 g 激发剂与 5 g 水组成的总液相量为 85 g,但 PS0 号实验中液相对偏高岭土的完全浸润却低于 PJJ80 号,说明液相对偏高岭土的基本浸润量,水的影响指数是高于激发剂的,用水量是影响激发剂性能的重要因素。

表 5 激发剂用量优化实验结果

Tab. 5 Single factor experimental results of activator dosage

Sample number	Water consumption (g)	Bending strength at one day (MPa)	1 d pH
PJJ80	80	7.99	12.16
PJJ85	85	9.08	12.11
PJJ90	90	9.20	12.10

3 制备样品性能表征

根据以上实验,最优配料量下制备出的 PS5 号碱激发偏高岭土基胶凝聚合材料 1 d 抗弯强度达到 10.72 MPa,已超过普通石膏强度以及白水泥强度。但是作为修复白瓷胎体的材料还要明确与瓷胎的粘结性能以及收缩率,其次需要明确其白度、透光度等。本实验以 PS5 样品进行以上性能表征以及 XRD 和 SEM 分析。

3.1 制备样品与瓷胎的粘结性能

陶瓷补配材料,需要和陶瓷之间有良好的粘接强度,否则补配修复后的部位由于粘接强度不高易脱落,进而不能起到很好的补配修复效果。本文实验选用抗弯强度来评判碱激发偏高岭土胶凝聚合材料的粘结强度。

首先是制备白瓷胎样条。使用景德镇白胎泥制备陶瓷样条,分别在 1300 °C 和 1150 °C 烧制成完全烧结的瓷质陶瓷样条和未烧结的陶质陶瓷样条,采用外力折断样条形成自然折断断面。其次,用 PS5 胶凝聚合材料粘结白瓷胎样条并养护,获得粘结后样条。最后测试其抗弯强度,同时做石膏粘结陶瓷样条的对比试验,实验结果见表 6。

由表 6 可知,PS5 胶凝聚合材料粘结性能均优于石膏。PS5 粘结的 1300 °C 陶瓷胎体是 1150 °C 陶瓷胎体的 2.9 倍,并且高于 PS5 材料样品自身强度。

表 6 陶瓷样条粘结后抗弯强度

Tab. 6 Flexural strength of the bonded white ceramic body

Material category	PS5 (MPa)	Gypsum (MPa)
Ceramic body at 1300 °C	13.00	0.41
Ceramic body at 1150 °C	4.50	0.85

1300 °C 陶瓷胎体中形成了 50 % 左右的玻璃相,这些玻璃相的主要组成为无定形的铝硅酸盐^[26]。陶瓷胎体玻璃相中的无定形铝硅酸盐属于活性铝硅酸盐,PS5 胶凝聚合材料中的激发剂能够与之在粘结面进行一定的解聚-聚合反应,因此提高了其粘结力。1150 °C 陶瓷胎体中未烧结,玻璃相含量低,胎体相对较疏松,PS5 胶凝聚合材料不能与之进行解聚-聚合反应,仅能与胎体断面的部分 Si-O、Al-O 断键进行微弱反应,但是 PS5 胶凝聚合物在水分子的作用下进入胎体断面空隙中紧密堆积,待水分挥发胶凝聚合反应完成后,胎体断面空隙内外的 PS5 胶凝聚合材料自成一體,从而形成了粘结,因此粘结力较低。

3.2 制备样品的白度、透光度、收缩率

陶瓷补配材料应有与陶瓷相近的色度、透光度以及较小的收缩率。表 7 为 PS5、石膏的白度、透光度以及收缩率等数据。由结果可知,PS5 的白度和透光度与石膏相近;收缩率为 0.34% 比石膏的略大。因此,石膏用于修复瓷胎的粘结力主要依靠石膏凝结时产生的微膨胀形成的挤压力;PS5 胶凝聚合材料用于修复的粘结力主要为上述瓷胎断面的粘结力抵消材料本身固化收缩产生的拉应力后的合力。

3.3 制备样品的 XRD 分析

图 2 为 700 °C 煅烧高岭土及 PS5 样品的 XRD 曲线。由图 2(a) 可知,700 °C 煅烧高岭土中高岭石特征已消失,仅残留有高岭石晶相(001)面衍射峰,石英晶相及钠长石晶相衍射峰没有变化,表明德化高岭土在煅烧到 700 °C 保温 20 min 时,即可破坏大部分高岭石晶体结构,使其呈非晶态的偏高

表 7 PS5、石膏以及景德镇白瓷泥的性能对比

Tab. 7 Performances of PS5, gypsum and Jingdezhen white porcelain clay

Material category	Whiteness (%)	Light transmittance (%)	Shrinkage (%)
PS5	75.9	3.8	0.34%
Gypsum	78.5	3.5	-0.02%

岭石而具备活化性能。图 2(b)表明,制备的最佳样品 PS5 中,只有石英及钠长石晶体衍射峰,残留高岭石晶体结构在碱激发过程中被进一步破坏而再次分解,使 XRD 图谱整体呈现弥散状。胶凝聚合反应中未生成新的晶体。

3.4 制备样品的 SEM 分析

图 3 为 700 °C 煅烧高岭土及 PS5 样品的 SEM 图。如图 3(a)所示高岭土煅烧至 700 °C 时,已偏高岭土化,高岭土的片状形貌变得不规则,板状碎片增多,但仍能保持层状结构特征。偏高岭土中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层有序度降低, $[\text{AlO}_6]$ 八面体层脱去结构水变成有序度很差的以多种铝氧结构并存的结构形式^[27]。图 3(b)表明胶凝聚合反应生成物均

为纳米级的小球状硅铝胶凝聚合物,没有晶体生成,未发现“类沸石”形貌颗粒。样品中有未反应完全的偏高岭土形貌颗粒,与胶凝聚合物复合能够增强样品的力学强度。

4 结 论

(1) 碱激发偏高岭土基胶凝聚合材料是适应于古陶瓷胎体补缺的一种具有广阔应用前景的高性能新型无机胶凝材料。

(2) 制备碱激发偏高岭土基胶凝聚合材料的配料量中,对其抗弯强度及抗水解性能影响最大的因素是高岭土的活化性能及水的用量。最佳配

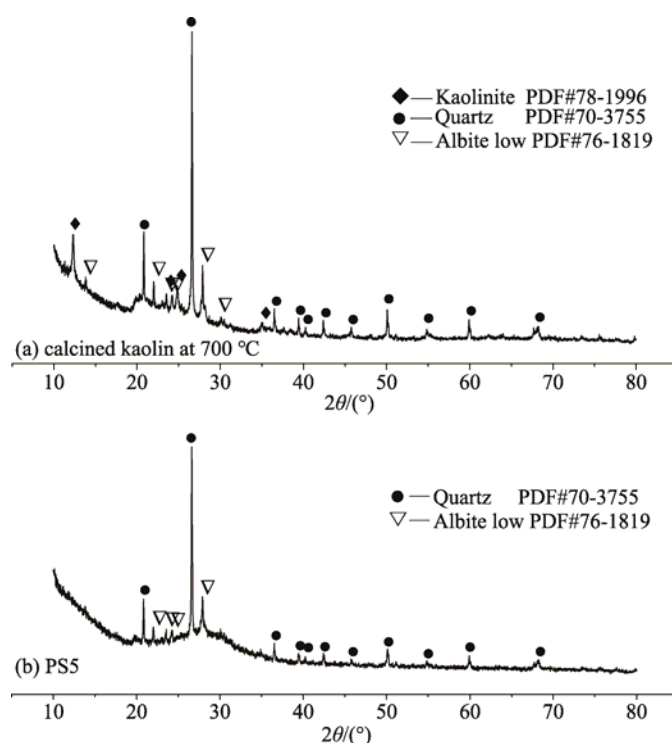


图 2 700 °C 煅烧高岭土(a)及 PS5 样品(b)的 XRD 曲线

Fig. 2 XRD patterns of the calcined kaolin at 700 °C (a) and PS5 (b)

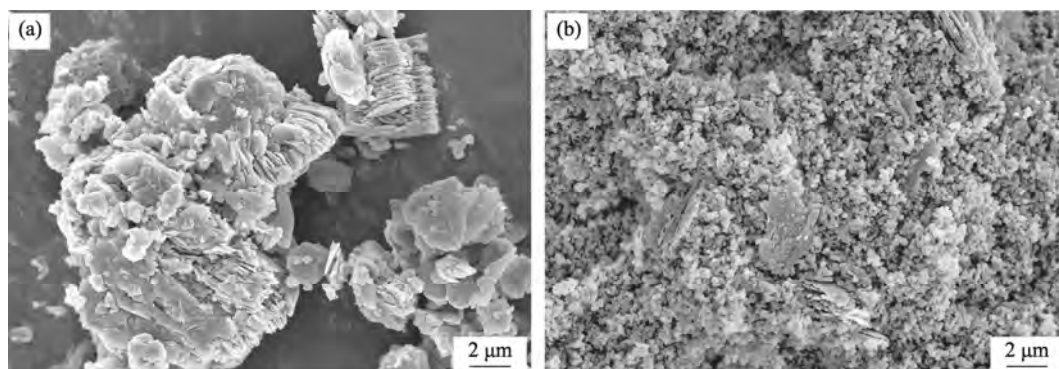


图 3 700 °C 煅烧高岭土(a)及 PS5 样品(b)的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the calcined kaolin at 700 °C (a) and PS5 (b)

料量为煅烧 700 °C 偏高岭土 100 g、激发剂模数 1.25、激发剂用量 90 g、水用量 5 g。

(3) PS5 样品具有较好的粘结性能, 白度为 75.9%, 透光度为 3.8%, 虽有 0.34% 的收缩, 但可以应用于修复陶器、瓷器胎体。PS5 样品综合性能均优于目前常用的陶瓷胎体补缺材料。

(4) 碱激发偏高岭土胶凝聚合反应中, 激发剂能破坏不完全偏高岭土化的高岭石结构, 聚合反应生成的是纳米级小球状的硅铝胶凝聚合物, 没有晶体及类晶体生成。

参考文献:

- [1] 蒋道银. 古陶瓷修复研究——兼谈良渚黑陶双鼻壶及明宣德青化扁瓶的修复[J]. 文物保护与考古科学, 2004, 16(2): 56-59.
JIANG D Y. Sciences of Conservation and Archaeology, 2004, 16(2): 56-59.
- [2] 谢明良. 陶瓷修补术的文化史[M]. 台北: 台湾大学出版社, 2018.
- [3] 卜卫民. 残损古陶瓷配缺修复方法的比较研究[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(2): 83-88.
BU W M. Sciences of Conservation and Archaeology, 2018, 30(2): 83-88.
- [4] 李佳佳, 张秉坚. 国际文物保护材料研究现状——基于 Web of Science 数据库 2000—2016 年期刊论文的定量分析[J]. 东南文化, 2017, (3): 6-15.
LI J J, ZHANG B J. Southeast Culture, 2017, (3): 6-15.
- [5] 王维达, 金嗣炤, 高钧成, 等. 中国热释光与电子自旋共振测定年代研究[M]. 北京: 中国计量出版社, 1997.
- [6] DAVIDOVITS J. Geopolymers and geopolymeric materials [J]. Thermal Analysis, 1989, 35(2): 429-441.
- [7] PROVIS J L. Modelling the formation of geopolymers [D]. The University of Melbourne, 2006.
- [8] 周健儿, 李其江, 包启富, 等. 工艺因素对地质胶凝聚合物力学性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2007, 43(7): 32-35.
ZHOU J E, LI Q J, BAO Q F, et al. China Ceramics, 2007, 43(7): 32-35.
- [9] SOMNA K, JATURAPITAKKUL C, KAJITVICHY-ANUKUL P, et al. NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature [J]. Fuel, 2011, 90(6): 2118-2124.
- [10] KONG D L Y, SANJAYAN J G. Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures [J]. Cement and Concrete Composites, 2008, 30(10): 986-991.
- [11] SWANEPOEL J C, STRYDOM C A. Utilisation of fly ash in a geopolymeric material [J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(8): 1143-1148.
- [12] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础(I)[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(2): 209-215.
YANG N R. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1996, 24(2): 209-215.
- [13] 蒲心诚, 甘昌成, 嵇亚俊, 等. 高强碱矿渣混凝土的结构与性能[J]. 混凝土与水泥制品, 1991, (6): 4-8.
PU X C, GAN C C, JI Y J. China Concrete and Cement Products, 1991, (6): 4-8.
- [14] 吕昌高, 李瑞华. 高性能 FKJ 混凝土[J]. 混凝土, 1994, (3): 19-25.
LV C G, LI R H. Concrete, 1994, (3): 19-25.
- [15] DAVIDOVITS J, COMRIE D C, PATERSON J H. Geopolymeric Concretes for Environmental Protection [J]. British Ceramic Transactions, 1990, 89(6): 195-202.
- [16] DAVIDOVITS J. Ceramic-ceramic composite materials and production method [P]. US Patent, No. 4888311, 1989-12-19.
- [17] DAVIDOVITS J. Mineral polymers and methods of making them [P]. US Patent. No. 4349386, 1982-9-14.
- [18] TEMUJIN J, MINJIGMAA A, RICKARD W, et al. Preparation of metakaolin based geopolymer coatings on metal substrates as thermal barriers [J]. Applied Clay Science. 2009, 46(3): 265-270.
- [19] GERALDES CFM, LIMA A M, DELGADO-RODRIGUES J, et al. Geopolymers as potential repair material in tiles conservation [J]. Applied Physics A, 2016, 122(3): 1-10.
- [20] 李其江. 地质胶凝聚合材料的制备及其性能研究[D]. 景德镇陶瓷学院, 2007.
- [21] HUA X, JANNIE S J, VAN DEVENTER. Geopolymerisation of multiple minerals [J]. Minerals Engineering, 2002, 15(12): 1131-1139.
- [22] MACKENZIE K.J.D, BREW D.R.M, FLETCHER R.A, et al. Formation of aluminosilicate geopolymers from 1: 1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(12): 4667-4674.
- [23] STEVENSON M, SAGOE-CRENTSIL K. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. Part I: metakaolin-derived inorganic polymers [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40: 2023-2036.
- [24] MOHSEN Q, MOSTAFA N Y. Investigating the possibility of utilising low kaolinitic clays in production of geopolymer bricks [J]. Ceramics-Silikaty, 2010, 54(2): 160-168.
- [25] PAVEL ROVNANÍK. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(7): 1176-1183.
- [26] 李家驹, 缪松兰, 马铁成, 等. 陶瓷工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006.
- [27] 王雪静, 张甲敏, 李晓波, 等. 高岭土和煅烧高岭土的微观结构研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007, (5): 18-20.
WANG X J, ZHANG J M, LI X B, et al. China Non-Metallic Minerals Industry, 2007, (5): 18-20.