

天津大学

硕士学位论文

“泥人张”泥塑快速无裂硬化成型研究

姓名：魏悦凡

申请学位级别：硕士

专业：材料学

指导教师：崔振铎

20080601

中文摘要

本文针对“泥人张”泥塑现有干燥过程中存在的干燥速度较慢、变形等问题，从改进胶泥成分配比和改善原有干燥流程两个方面研究胶泥快速无裂干燥的新技术，对“泥人张”泥塑原有干燥工艺进行优化。在不改变泥料成分的基础上，向胶泥中添加 MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 两种混合粉末(MPC)作为凝水成分，对添加MPC成分前后干燥时间、收缩率、组织形貌和抗弯强度等性能进行了对比研究。澄清了MPC成分加快胶泥硬化的作用机理。探讨了采用真空干燥对胶泥干燥时间和性能的影响。结果表明：

添加 MPC 成分能够加快胶泥的硬化，并且不添加新的成分。添加 1~2%MPC 胶泥的初凝时间较为适合泥塑的控制并且收缩率较低。添加 MPC 还可以有效的改善胶泥中的孔径分布，随着 MPC 掺量的增加总孔体积有降低的趋势。添加 1~2%MPC 的胶泥抗弯强度与原始胶泥相差不多，而当掺量大于 3%时，胶泥的抗弯强度降低了约 30%。

添加MPC后，在胶泥的基体上首先附着一定量的 MgO 颗粒，而后 MgO 水化形成 Mg^{2+} 离子及少量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ， Mg^{2+} 离子与周围的 H_2O 形成 Mg 的水合物，附着在胶泥的基体上，随后 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 电离出的 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 离子结合形成 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子。多个 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子相互靠近，通过氢键结合成网络结构，在胶泥的基体上继续长大并连结，逐渐充满原始胶泥的组织孔隙，固化了胶泥中的游离水，达到快速硬化的目的。

采用真空干燥使胶泥的干燥时间大大降低，而且不影响胶泥的控制过程。胶泥的抗弯强度比原始胶泥有了较大提高。同时细化胶泥的孔径大小，降低胶泥总孔体积。胶泥的收缩率随真空度的提高呈减小趋势。并且胶泥的各向收缩较为一致，翘曲现象不明显。

此外，根据胶泥的干燥特性，自行设计了一台仪器，用来快速测量胶泥的干燥时间。

关键词：“泥人张”泥塑，真空干燥，磷酸镁水泥，干燥时间

ABSTRACT

As for the problems existing in the drying process of clay sculptures of “Clay Figure Zhang”, a new technology of “Non-crack and quick hardening” was studied from two aspects, one was improving the proportion of composition, the other was optimizing original drying process. Without changing the main ingredients, gelling agent (mixed power-MPC contains of MgO and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) was added. It initiated hydration reaction which fixed the moisture, resulted in drying and hardening in short-time, and reducing the shrinkage ratio of volume at the same time. The influence of the ratio of gelling agent on drying time and effect of clay drying (shrinkage ratio, microstructure and flexural strength) was studied. The mechanism of rapid drying of clay added MPC was also clarified. Moreover, the influence of vacuum drying on drying-time and properties was discussed in this paper. The results showed that:

Without adding any new ingredients, MPC could accelerate the hardening of clay. Adding 1~2%MPC could result in a shorter primary setting time which was suitable for the kneading of clay sculptures and lower shrinkage ratio. Meantime, adding MPC could improve the pore size distribution effectively. The total volume of pore decreases with the increase of MPC content. The flexural strength changed little with MPC content 1~2%. However, the flexural strength decreased by 30% with MPC content over 3%.

As soon as water added to the mixed power of MPC and clay, MgO particles adhered to the matrix of clay at first. And then, MgO hydrated and formed Mg^{2+} ions and a small quantity of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Mg^{2+} with H_2O around formed hydration of Mg , and be absorbed on clay surface. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ could ionize out NH_4^+ , H^+ and PO_4^{3-} when it went into solution. Ions NH_4^+ and PO_4^{3-} and hydration of Mg complexed molecules of struvite, and these complexes developed a struvite network, connected by hydrogen bonds. The network developed and connected on the matrix of clay, and filled into the interspace of clay microstructure, which fixed the water and reached the purpose of quick drying.

Vacuum drying could reduce drying-time greatly without effecting the process of kneading. The flexural strength of clay increased than before. At the same time, the pore size was refined, the total pore volume decreased. The shrinkage ratio decreased

with the increase of vacuum. Every direction of shrinkage was relatively uniform; the phenomenon of warping deformation was not significant.

In addition, according to the drying property of clay, a new equipment was invented to measure drying-time, and proved to be usable.

KEY WORDS: “Clay Figure Zhang”, vacuum drying, magnesia-phosphate cement, drying-time

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得天津大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：魏悦凡 签字日期：2008 年 6 月 9 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

（保密的学位论文在解密后适用本授权说明）

学位论文作者签名：魏悦凡

导师签名：崔振锋

签字日期：2008 年 6 月 10 日

签字日期：2008 年 6 月 10 日

第一章 文献综述

1.1 引言

“泥人张”彩塑是我国民间艺术的瑰宝，具有非常重要的文化和经济价值^[1]。由于传统的“泥人张”工艺，泥料干燥硬化过程需要较长的时间，严重的影响了生产周期和产量，阻碍了“泥人张”作为民族文化产业的发展。随着市场经济的进一步发展，对提高生产效率的要求更加迫切。因此，为了在激烈的竞争中得到发展就必须不断的完善自己，“泥人张”快速干燥硬化的研究势在必行。而其中，改善配方，改进生产工艺是必经之路。

1.1.1 彩塑“泥人张”的发展简史及背景

天津“泥人张”彩塑是清朝道光年间发展起来的一种民间艺术，自张明山先生创始，经历四代流传，至今已有 180 年的历史。“泥人张”彩塑属于室内陈列雕塑，一般尺寸不大，高约 40 公分左右，可放置案头或架上，故又称“架上雕塑”。彩塑艺术是一个涉及面极广，运用于各种环境装饰的艺术形式，有着服务社会、美化环境的重要作用。“泥人张”彩塑具有鲜明的现实主义艺术特色，能真实地刻画出人物性格、体态，追求解剖结构，夸张合理，取舍得当，用色敷彩，匠心独特，形成了独立的体系。郭沫若、赵朴初、吴作人、徐悲鸿等大师都分别题词、著文予以颂扬。中央电视台、香港、台湾、美国、荷兰、日本、韩国等电视台都进行过专题报道。外国人早就以重金购买，“置诸博物馆中，供观赏”。在历届展览会上它都被认为是出类拔萃的作品。日本芦屋市的一座中国近代艺术馆为“天津泥人张彩塑”建立了陈列专室，展出彩塑作品 58 件。近年来“泥人张”彩塑积极地推动国际间文化艺术的友好交流，成为中外交往的桥梁。产品现实市场和潜在市场巨大。

天津“泥人张”彩塑艺术是近代民间发展起来的著名工艺美术流派，这支数代相传的艺术之花，扎根于古代泥塑艺术的传统土壤中，再经大胆创新，遂成为今日津门艺林一绝。在这样的一个信息时代、对于飞速发展的天津来说，“泥人张”这样传统的带有天津特色的手工艺品能够记录历史，让我们感受到天津除了是一个国际化的都市外，它同样也是一个已经有了 600 多年历史的古都。如果能将这种带有天津特色的传统手工艺发扬光大，必能加深世界各国的人们对天津的

认识。提高“泥人张”彩塑质量稳定性和生产效率，能达到出口创汇、增加收入的目的。

目前，“泥人张”泥塑所用材料是含沙量低且无杂质的纯净胶泥，经风化、打浆、过滤、脱水，加以棉絮反复杂糅而成“熟泥”，其特点是粘合性强。辅助材料还有本材、竹藤、铅丝、纸张绢花等。塑造好的作品应避免阳光直射或置于炉火周围，目前的晾干方法是自然风干。“泥人”彻底干燥后入窑烘烧，温度要达到 700℃ 左右，出窑后经打磨、整理即可着色。

1.1.2 彩塑“泥人张”的研究意义

随着我国旅游市场的开放，来津旅游的游客日益增多，甚至一些国内外商家提出了短期内定购大批量泥塑的订单，这使得传统的制作方法逐渐无法满足这一巨大的市场需求。首先，泥塑不能达到快速干燥的要求，一件完整的作品一般需要 30 天左右^[2]。因而不能满足大批量、交货时间短的订单要求。为缩减生产周期，采用加热快速干燥，则干燥过程中存在着产生爆裂、变形等情况。同时，泥塑最终要经过 600~700℃ 的烧结，消耗了较多的人力、物力、财力。特别是当生产数量较大时，生产成本较高，经济效益并不明显。另外，泥塑在干燥的过程中产生失水收缩、变形问题，胶泥收缩率较大严重损害到了工艺作品的艺术初衷，影响产品销售。

对传统工艺的改进将提高“泥人张”产品的质量，增强市场竞争力。生产效率的提高也将推动该产品更快的走向国际市场，会对中华民族传统文化在全世界范围内的宣传和保护起到积极作用，并给“泥人张”带来巨大的经济效益。因此，采取有效措施改进“泥人张”泥塑的生产工艺，降低生产成本，提高产品质量稳定性，无疑具有明显的经济效益和社会效益。

1.1.3 小结

为了提高“泥人张”泥塑的干燥速度，减少胶泥干燥过程中的收缩变形。在不改变泥料成分的基础上，本研究立足于改进胶泥成分配比和改善原有干燥流程两个方面研究胶泥快速无裂干燥的新技术，对“泥人张”泥塑原有干燥工艺进行优化。一方面为了找到能够起到快速凝水作用的物质固化胶泥中的游离水分，根据胶泥的物相分析结果决定向胶泥原始粉末中添加磷酸盐水泥成分。另一方面采用更加快速先进的干燥方法对胶泥进行干燥，加快其干燥速率。

1.2 磷酸盐水泥的发展概况

1.2.1 磷酸盐水泥的发展简史

磷酸盐水泥是一种新型水泥材料,发展约源于1950年,家族成员有磷酸镁、磷酸铝、磷酸锌与磷酸钙等,其中又以磷酸镁与磷酸铝为主要发展对象,并且已经商业化。起初通过铝、铬、镁及锆的氧化物与磷酸发生化学反应形成粘结材料^[3]。在这些阳离子中,镁和铝的氧化物更容易发生反应,因此,以后多用其与磷酸或磷酸盐反应制成。磷酸盐水泥的发展可分为两个方向,一是以磷酸钙水泥为主,磷酸镁水泥(MPC)为主,后期磷酸钙水泥业得以发展。

MPC体系中主要的组分有死烧氧化镁,但是作为酸性组分的部分却有很多,例如:碱金属、铝和镁的酸式磷酸盐,特别是磷酸二氢盐、正磷酸盐、焦磷酸盐及聚磷酸盐及磷酸等。Weill等^[4]认为磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)作为酸性组分有几个优点:① $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 在水溶液中能多步电离出氢离子,有利于 Mg^{2+} 的生成;②体系水化速率快,早期强度高;③浆体胶粘性好;④最终产物基本不溶解。Sugama和Kukacka^[5]指出用聚磷酸镁代替磷酸镁,可以显著提高MPC的早期强度。Popvics等^[6]分别以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 作为酸性组分制备MPC。Tomic认为要获得足够高的早期强度,酸性组分中应含有一定比例的三价金属离子,如 Al^{3+} ,因为它的存在能使产物形成交联的三维网状结构,有利于固化体强度的提高^[7]。

用磷酸铵类的化合物作为主要成分制备磷酸镁水泥,以其快速凝固和高强度的特性,已经被众多的专利和研究人員青睐^[18-20]。除此以外,磷酸氢铝同样被用来制备磷酸盐水泥^[21,22]。

1.2.2 磷酸盐水泥的制备

从原料的角度出发,绝大部分无机原料的取得,来自于矿物开采,之后再依照需要纯化出产物。而大自然中,磷灰石是磷酸盐矿物的总称,化学通式为 $\text{X}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$,是制造磷与磷肥的主要原料,为一种常见的天然矿物。由于磷灰石普遍而且容易取得、其化学通式接近磷酸盐类,所以一项合理而可行的方法是仿照传统水泥的制程方式,利用矿物烧结的方法,直接制成磷酸盐水泥。利用传统水泥的制程方式直接烧结磷酸盐水泥生料,再经由二次纯化的方式获得磷酸盐水泥,有下列几项优点:

- ①避免繁难的化学程式,降低制程成本;
- ②利用烧结方法,使大量生产成为可能;

③二次纯化的过程中,纯度较低的磷酸盐水泥可以应用于建筑工程方面,而高纯度的磷酸盐水泥可以应用于生物医疗方面。

从磷酸盐碱酸组分的配比角度来看,以MPC体系中碱性组分氧化镁(MgO)和酸性组分磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)为例。 MgO 相对 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 应是过量的,过量的 MgO 作为体系的骨架或堆积料而存在,对固化体强度的提高和稳定是有益的,但二者配比必须满足一定的要求。如果体系中 MgO 过量太少,材料固化后酸性组分未完全反应,固化体中就留有可溶性盐,材料强度衰减太快,不适合使用;相反, MgO 过量太多,反应速度太快,导致放热过高,也不适合使用。同时,反应速率快会导致凝结时间缩短,使操作区间太小,不利于使用,因此选择合适的碱酸配比是很重要的。Sugama和Kukacka^[5]研究了不同 MgO 、聚磷酸铵比例的MPC抗压强度的变化,抗压强度随时间发展如图 1-1:

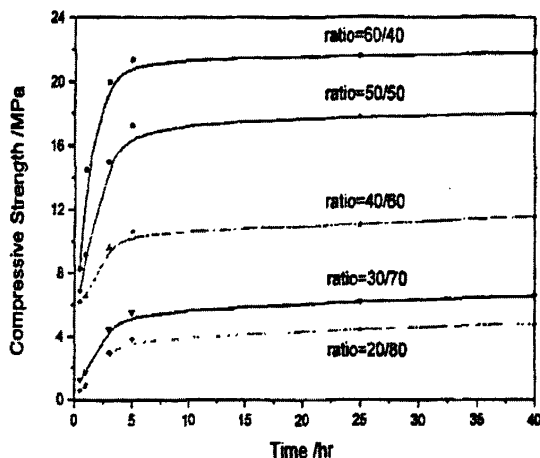


图 1-1 碱酸比 (ratio) 对 MPC 抗压强度的影响

Fig.1-1 Effect of pH value on resist compressiom strength of MPC

由上图可知,随碱酸比增大,反应速率加快,凝结时间变短,早期强度发展迅速,远期强度亦有所增加,约 5 小时后强度发展趋于平缓。研究同时发现,随碱酸比增大,放热变得更加明显,其中碱酸比为 60/40 的体系放热温峰最高。Abdelrazig^[6]等所开展的研究中采用 3.8/1 的碱酸配比时,凝结时间、早期强度以及反应放热等指标均能较好地满足要求。

1.2.3 磷酸盐骨水泥的发展简介

由于“泥人张”泥塑是纯手工艺制作，在捏制过程中艺术家的手指直接与胶泥原料接触，因此，向胶泥中添加的新成分要尽量做到对人体无毒副作用，不会对皮肤造成伤害。考虑到某些磷酸盐水泥被广泛的应用在制造临床医学中的人造骨中，因此选择生物相容性好、对人体无毒无害的磷酸盐水泥作为胶泥的添加材料成为选择依据之一。

临床上，治疗病变的骨质或修复缺陷的处理方法主要为自体骨骼移植以及异体骨骼移植。自体骨骼移植无排斥的问题，但需要进行移植手术，因此限制了此种骨骼移植的应用。异体移植，会产生排斥以及力学性质不匹配等问题，造成植入失败或中毒反应，给患者带来痛苦。因此，骨修复及替代材料应与自然骨具有相似的性能，既具有足够的强度，能够代替人体骨骼承受较大的应力，同时又具有良好的生物相容性，在人体复杂的生理环境中性质稳定。发展具有生物相容性并且能提供相当力学性质的材料，成为近年来生物医学领域的研究重心^[23]。

除了其水化产物具有与人体骨骼相同（或相似）的化学成分之外，磷酸盐水泥尚具有水泥质材料可以在一般室温下合成、塑形方便以及快速硬化等特点，故而可以弥补氢氧磷灰石陶瓷在植入工作方面的缺憾。以磷酸盐水泥注入活体（兔子）的动物试验研究证实，磷酸盐水泥展现出良好的生物相容性活体的周遭组织并未产生排斥现象；另外，牙医、骨科、整形外科等各种领域也已实现应用于人体。虽然磷酸盐水泥目前还面临较大的问题，相关学者也致力于克服这些困难。预料在相关问题有所突破后，磷酸盐水泥在生物医学领域方面的应用，将有更高的市场价值^[24]。

在骨修复的各种复合材料中，磷酸钙系列材料的化学成分与人体骨组织的主要成分极为相似，生物相容性良好，是基础材料之一。其中具有代表性的是羟基磷灰石（HA）和磷酸钙生物活性骨水泥（CPC）。而CPC是目前研究最多并被认为是最有发展前途的一种生物活性骨水泥。其固化后产物的化学成分与骨组织的无机成分相似，晶相结构亦与骨组织相近。并且，能在体内诱导骨的生长。这些特点在很大程度上符合临床骨缺损修复的要求，从而受到国内外生物材料研究者和外科医生的关注，有广阔的应用前景^[25]。

但单纯使用CPC材料作为骨水泥存在很大缺陷。其早期强度低，强度发展缓慢，因此有必要进一步改善CPC材料的性能^[26]。而磷酸镁骨水泥（MPC）具有快凝、高早强的特性。MPC的生物学固定强度比CPC大，并且MPC可以降解^[28]。MPC的水化过程放热速率可控制，固化时体积微膨胀^[27]，使其与骨更为牢固的镶嵌结台在一起，其水化产物为磷酸镁铵之类的生物矿物，具有较高的生物相容

性。除此之外磷酸镁水泥（MPC）还具有较好的塑性及胶粘性，诸多优良的特性使其在不稳定骨折治疗及人工关节假体粘结固定方面具有广泛的应用前景^[29]。

吴子征，张键等^[30]对磷酸镁骨水泥进行了体外实验。结果显示其黏合强度足以直接粘合骨折而不用内固定。并且已经过国家医药管理局医用高分子产品质量检测中心的初步生物安全评价。鉴定结果表明，细胞毒性、皮肤致敏、皮内刺激、急性全身毒性等几项毒性检测全部合格，证明材料无毒，可以安全地用于动物体内以开展动物实验。吴建国^[33]等将磷酸镁骨水泥及磷酸钙骨水泥植人家兔体内后研究两种骨水泥对其内脏的毒性反应，结果同样证明MPC与CPC一样，对家兔内脏无毒性作用。

1.3 磷酸镁水泥发展历史及概况

综上所述，磷酸镁水泥具有较为优越的生物相容性和较高的力学强度性能，又能起到加快凝固的作用，因此，磷酸镁水泥的配料成分成为“泥人张”胶泥的首选添加成分。

1.3.1 磷酸镁水泥的发展简史

磷酸镁水泥（MPC）是一种人造石材，在 80 年代美国等西方发达国家利用 MPC 快硬高强的特点，把它大量用于路面，即公路、桥面、飞机跑道及工业厂房地面等的快速修复上^[28]。在 80 年代初，Sugama和Kukacka^[15]对MPC的水化机理，显微结构，水化物性质及缓凝机理作了大量的研究工作。Abdelrazig^[12]和Sharp^[32]对MPC的强度，孔结构，水化产物及在水化磷酸镁相的结构等进行了大量的研究。

针对国防及民用抢修工程，我国先后开发了快硬硅酸盐水泥高铝水泥等无机胶结料，同时还利用了改性环氧树脂，聚合物水泥砂浆等有机、无机相结合的胶结材料，在国防和民用工程中发挥了重要作用。而对另一种胶结料MPC，国内尚未进行深入研究^[33,34]。自 20 世纪 90 年代以来我国也加大了对该材料的研究力度，目前MPC已形成了商业化生产与销售，MPC砂浆及混凝土也已成功应用于道路、码头等修补工程。同传统修补材料相比，MPC基修补材料具有强度发展更快、修补时间更短的优点，可使高速公路、机场跑道、桥梁和码头等混凝土工程得以快速恢复使用，减少因交通中断所造成的经济损失。MPC基水泥材料在国防工程中有着广阔的应用前景。

1.3.2 磷酸镁水泥的制备

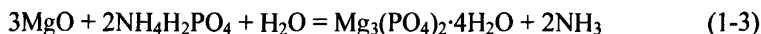
磷酸镁水泥（MPC）是由死烧MgO粉末、磷酸盐、缓凝剂及矿物掺合料按一定比例配制而成的。其中，作为主要原料之一的MgO粉末是由菱镁矿（ MgCO_3 ）经高温煅烧而成。磷酸盐是生产MPC的另一种重要原材料，主要为水化反应提供酸性环境和磷酸根离子，目前配制MPC多使用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ^[35]。此外，代替 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 采用正磷酸铵等其它磷酸盐也可以用于配制MPC，并且在反应过程中不会有氨气的释放，减少了对人体器官造成的损伤，但是这些磷酸盐会导致磷酸镁水泥的早期强度降低及其它性能的下降^[36]。由于磷酸镁水泥的水化过程非常迅速，因此为使MPC具有充分的施工操作时间，缓凝剂也是必不可少的组分之一。目前多使用硼酸盐（硼砂）作为MPC的缓凝剂。

粉煤灰价格低廉，来源广泛，作为MPC的矿物掺合料不仅可降低水泥成本，还可调整MPC的颜色及改善MPC的强度、干缩率等性能^[37,38]。未掺粉煤灰的MPC水化后颜色为褐黄色，与通常要修补的混凝土颜色相差较大，而加入粉煤灰后其颜色与普通混凝土路面颜色相近。

1.3.3 磷酸镁水泥的水化机理

MPC的水化反应实质上是一个以酸碱中和反应为基础的放热反应。MPC的水化反应机理有局部化学反应机理（topochemical mechanism）和溶液-扩散机理（through-solution mechanism）两种解释。目前，大多数学者赞同MPC是通过溶液扩散机理而进行的^[10,12,21,39]。按此机理，MPC水化反应过程可概括为：

MPC与水混合后，磷酸盐的阴、阳离子迅速溶解于水，相比之下，MgO的溶解要慢得多。在几分钟内就生成了硬化产物。在溶有磷酸二氢铵的酸性溶液中，在MgO的表面吸收了邻近的水分子，形成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 化合物，继而离开MgO表面，迅速离解成一个 Mg^{2+} 离子和两个 OH^- 离子。随后， Mg^{2+} 离子又与水形成相应的水合物，吸附在MgO表面，多个这样的水和分子，又与 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 通过H键结合形成水和分子。随着磷酸盐的离子逐渐渗入并透过阻碍层，与MgO颗粒表面接触，加快水化速率，形成越来越多的磷酸盐水化物。随着磷酸盐水化产物的不断形成，由于体积膨胀，使阻碍层胀破，导致大量磷酸盐离子与MgO颗粒接触，迅速形成大量的磷酸盐水化产物，最后随着磷酸盐水化产物的不断增多和向外生长，各个MgO颗粒及其它填料（如粉煤灰）表面包裹的水化产物互相结合成一个整体，形成网络结构，从而使MPC达到硬化。水化机理可以用下列公式表示：



由于 Mg^{2+} 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶解产生的 NH_4^+ 、 H_2PO_4^- 和 PO_4^{3-} 会迅速反应生成磷酸盐水化物, MPC则表现出凝结速度过快而不利于成型的特性^[40,41]。为了能够有效的控制MPC的凝结时间, 便于工程施工, 就需要向配料中加入缓凝剂, 如硼砂等。

关于加入缓凝剂硼砂的MPC的水化作用机理, 可能是因为硼砂缓凝剂溶解生成的 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 离子迅速吸附到 MgO 颗粒表面, 形成一层以 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 Mg^{2+} 为主的水化产物层, 阻碍了 MgO 的溶解以及 NH_4^+ 和 H_2PO_4^- 离子与 MgO 颗粒的接触, 减少了磷酸镁水化产物的形成, 减慢了水解过程。而水化产物表面吸附缓凝剂, 阻碍了水化凝胶形成, 从而达到凝目的。

1.3.4 磷酸镁水泥的水化产物

MPC水化产物的种类、特征以及与材料性能之间的关系一直是众多研究者所关注的问题。MPC水化产物主要是 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (俗称鸟粪石), 另外还含有少量的 $\text{MgNH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等水化产物。当体系以多聚磷酸钠(STPP)作为缓凝剂时, 还会生成一定量的 $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[42]。Sugama, Kukacka^[5,15]等认为水化产物还有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 但Abdelrazig^[6], Sharp^[32]却认为MPC水化产物没有也不会生成不含 (NH_4) 离子团的水化产物, 也没有 MgO 的水化产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为MPC的主要水化产物这一点似乎得到了众多研究者的一致认同, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为MPC水化产物含量最多且粘结性能最好的相, 其结构与性能的变化直接影响到MPC强度的高低及质量的好坏。

1.4 影响磷酸镁水泥凝结时间的因素

MPC的水化反应速度非常快, 特别适合于工程的快速修补。但是, 如果水泥水化速度过快, 不仅会造成成型不便, 而且还会影响到试件的最终强度及其它性能。因此, 对MPC缓凝措施的研究一直是研究者所关注的重点。影响MPC凝结速度的因素主要有: MgO , 缓凝剂, 环境温度及试件大小等等。

1.4.1 氧化镁活性对磷酸镁水泥凝结时间的影响

MgO的活性是指MgO参与化学或物理化学过程的能力。MgO活性的实质是雏晶表面价键的不饱和性，晶格的畸变和缺陷加剧了这种键的不饱和性。因此MgO的活性是MgO的一种本能属性，而活性的差异主要来源于MgO雏晶的大小及结构不完整等因素。若结构松弛、晶格畸变、缺陷较多，则表面吸附一定数量带有不同极性的基团。它是一种不饱和价键，易于进行物理化学反应，表现为MgO的活性高。反之，MgO晶粒较大、结构紧密、晶格完整，其活性较低。在目前情况下，MgO的活性很难用一个普遍的、绝对的指标来衡量，只能在相同条件下对其反应和变化的过程进行比较和对照^[43]。

对于MPC水泥来说，氧化镁的活性决定了 Mg^{2+} 溶解的速率^[44]。MgO的活性越高，它在水中的溶解速度越快，水化反应速度越快。而且， Mg^{2+} 的集中程度决定了水化速度，由此涉及到了表面润湿的过程，MgO表面形貌影响了其活性，相对于表面规则的MgO粉末来说，表面越不规则的MgO粉末，其润湿的速度越快，越利于 Mg^{2+} 的溶解。因此，MgO的煅烧限制了其活性。由 $MgCO_3$ 在 500-1000°C 煅烧而形成的MgO粉末，由于表面缺陷的存在，加快了MgO粉末的润湿，因此在一定程度上对水化过程起到了加速的作用。相反，由 $MgCO_3$ 在 1000~1250°C 或更高温度煅烧而形成的MgO粉末，在高温煅烧的过程中，产生了表面重组，限制了缺陷的产生，因此降低了MgO粉末的润湿速度，从而降低了MgO的活性，减慢了水化速度。

同时，MPC的水化反应速度会随MgO比表面积의增大而迅速加快^[45]。试验表明，在其它条件都相同的情况下，MgO比表面积为 2340cm²/g时，MPC的凝结时间约为 9min；当MgO比表面积为 3130cm²/g时，MPC的凝结时间约为 3.5min，当MgO比表面积为 7380cm²/g时，MPC因为凝结速度太快而无法成型。考虑到MgO的比表面积对固化速率的影响，研究发现，MgO比表面积越大，MPC固化速率越快，凝结时间越短，早期强度越高。但是MgO的比表面积并非越大越好，要保证必要的工作时间应使比表面积小一些，以提高材料的可操作性。

研究发现^[43]，提高煅烧温度，延长煅烧时间，使烧后的MgO粒子更为致密，比表面积减小，反应活性下降。由不同MgO制备的MPC理化性能差别很大，因此，选择合适的制备条件以获得活性适中的MgO对合成性能优异的MPC是至关重要的。

1.4.2 缓凝剂掺量对磷酸镁水泥凝结时间的影响

硼砂是一种非常有效的MPC缓凝剂，随着硼砂掺量的增加，MPC的凝结时

间会大大延长,施工可操作性明显提高^[45]。但是应当注意的是,硼砂和其它缓凝剂一样,其缓凝效果往往是以牺牲MPC早期强度为代价的。由波特兰水泥的主要缓凝理论推测出十水四硼酸钠的缓凝机理,提出了沉淀假说,认为十水四硼酸钠水解生成 $B_4O_7^{2-}$ 离子,作为二价镁离子的捕捉剂,它能与胶体相中MgO粒子电离出的二价镁离子快速反应,生成硼酸镁沉淀并呈薄膜状附着在MgO离子表面,该膜能强烈抑制MgO与 $NH_4H_2PO_4$ 之间的反应,延缓MPC的水化反应速度,直到 $B_4O_7^{2-}$ 被不断离解出的二价镁离子消耗完毕为止^[46]。

缓凝剂在MPC的缓凝作用中只对MgO起作用,即阻碍了MgO与 $NH_4H_2PO_4$ 的反应。而对 $NH_4H_2PO_4$ 的作用很小^[47]。

1.4.3 环境温度及试件大小对磷酸镁水泥凝结时间的影响

由于MPC的水化反应是放热反应,因此通过降低反应温度可以提高MPC的水化速度,如用冷水成型或在寒区施工来实现。在同样条件下,大试件的凝结硬化速度要比小试件的凝结硬化速度快,这同样是由于MPC的水化反应是放热反应,试件越大,放热量就越大,从而大大促进了MPC的水化速度。

1.5 影响磷酸镁水泥强度的因素

MPC的早期强度发展很快,且强度随龄期延长不断提高,但7天后基本趋于稳定,之后的强度发展得非常缓慢。影响MPC强度的因素主要包括以下几方面。

1.5.1 磷酸盐/氧化镁比值对磷酸镁水泥强度的影响

过大或过小的磷酸盐/MgO比值都会降低MPC的强度,P/M值在 $1/4 \sim 1/5$ 之间时,MPC的强度最高^[48-50]。如图1-2所示:

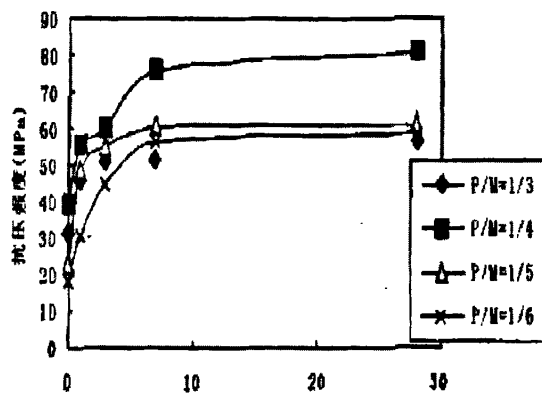


图1-2 P/M比值对抗压强度的影响

Fig.1-2 Effect of P/M ratio on compressive strength

1.5.2 缓凝剂掺量对磷酸镁水泥强度的影响

随着硼砂缓凝剂掺量的增加，MPC的强度尤其是早期强度会迅速降低^[46]。磷渣同样作为缓凝剂，可以减慢水泥的水化反应速度，但是同时使得含有磷渣的水泥浆体中的水化产物有所减少，不足以填充由于大孔增加而造成的孔隙。表现在宏观力学行为上，掺磷渣的水泥早期强度将会偏低^[51]。

1.5.3 氧化镁细度对磷酸镁水泥强度的影响

MgO细度主要对MPC的早期强度产生影响，随着细度的增加，早期强度增加，但细度对后期强度影响不大。其中，MgO的细度即为MgO的比表面积，同等质量或物质的量的MgO，其颗粒越小比表面积就越大。如表 1-1 所示，MgO比表面积越大，MPC强度增长越快，但到 3d以后，MgO比表面积的变化几乎对强度无影响^[48]。

表1-1 MgO比表面积变化对MPC抗压强度的影响

Table1-1 Effect of the mass of fly ash on compression strength of MPC

比表面积/cm ² ·g ⁻¹	抗压强度/MPa		养护龄期			
	3h	1d	3d	7d	28d	
1610	39.4	55.5	59.9	75.6	80.4	
3720	40.8	60.0	69.1	76.8	79.3	

1.5.4 水灰比(W/C)对磷酸镁水泥强度的影响

从表 1-2 可知，MPC的抗压强度在给定的条件下，W/C为 0.1 时最大。从理论上讲，水灰比（W/C）越小，MPC试块孔隙率越小，越密实强度越大。但是如果水灰比低于一定值的条件下，MPC没有足够的流动性，就会导致MPC制品不密实，存在很多大的孔洞，反而不能提高其强度^[48]。

表 1-2 W/C 变化对 MPC 抗压强度的影响
Table1-2 Effect of W/C on compression strength of MPC

水灰比 W/C	抗压强度/MPa		养护龄期				
	3h	1d	3d	7d	28d		
0.09	10.8	20.7	35.1	38.3	43.7		
0.10	39.4	55.5	59.9	75.6	80.4		
0.11	31.2	45.3	52.9	63.7	76.8		
0.12	30.9	42.2	53.1	62.1	73.3		

1.5.5 粉煤灰掺量对磷酸镁水泥强度的影响

由表 1-3 中的数据可知，粉煤灰的加入，使MPC的强度大幅度的降低。其原因可能是，粉煤灰吸收大量的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，影响了MPC的水化反应，水化产物减少，硬化体强度降低。粉煤灰虽然会造成早期强度降低，但合适的掺量对后期强度还有提高的效果^[52]。

表 1-3 粉煤灰掺量对 MPC 抗压强度的影响
Table1-3 Effect of the mass of fly ash on compression strength of MPC

灰固比 F/(M+ F)	抗压强度/MPa		养护龄期				
	3h	1d	3d	7d	28d		
0	39.5	55.5	59.9	75.6	80.4		
5	27.5	27.3	31.7	28.0	38.0		
10	29.5	30.5	32.4	30.1	39.0		
15	28.0	29.8	30.0	32.3	29.4		

1.5.6 钢纤维掺量对磷酸镁水泥强度的影响

对于修补材料而言,强度尤其是早期强度是非常重要的性能指标。磷酸镁水泥基材料属于脆性材料,高脆性是其本质性缺点之一。向磷酸镁水泥中增加钢纤维,能充分发挥其增强增韧的作用,用来提高磷酸镁水泥基材料的强度,改善其韧性^[53,54]。掺入钢纤维后,磷酸镁水泥材料在收到载荷作用时,会形成多点开裂,及基体开裂后由于乱向分布的钢纤维承担了因基体开裂而转移的载荷,并借助与界面的粘结力将载荷传递至基体中,使裂缝形成于基体各处。因此,钢纤维的阻裂强韧作用显著的提高了磷酸镁水泥的强度和韧性。

1.5.7 环境对磷酸镁水泥强度的影响

因为磷酸镁水泥的水化反应属于放热反应,因此,降低环境温度,有利于水化反应的进行,加速水化产物的生成,尽早硬化。

虽然温度的增加可提高MPC水泥的早期强度,但对后期强度影响不大,过高的温度反而不利于MPC强度的发展。另外,在干燥空气养护条件下的强度发展要比在水中养护条件下好^[34,36]。

1.6 环境、温湿度对水泥干燥收缩的影响

因空隙水蒸发或迁移而产生体积收缩变形是水泥基材料的一个基本特征。实际工程中,水泥混凝土的收缩因受约束而导致裂缝的行程与扩展,从而降低了整体结构物的耐久性和使用寿命。目前,国内外关于水泥混凝土收缩变形的研究取得大量成果,但绝大多数是在固定的温湿度环境下测量棱柱体或圆柱体试件中心轴向的变性情况。J.K.Kim^[55]前期研究表明:无论在早期还是后期,干燥环境下混凝土结构中存在着明显的非均匀温湿度场和收缩变形梯度,从而加速了混凝土表面裂缝的形成和扩展。因此,传统的混凝土体积变形只是测量出内部处于不同温湿度条件的试件整体变形,不能反映出不同温湿度下局部混凝土材料的真实体积变形,也就无法正确评价处于不同工作环境下混凝土结构中应力、应变分布梯度及其引起的危害。

随着相对湿度的降低,水泥砂浆的干燥收缩不断增长,但增长速率逐渐减慢。同一相对湿度条件下,水泥砂浆收缩随着环境温度的提高而增大,且相对湿度越低,这种趋势越明显。

1.7 真空干燥的研究进展

通常来讲,干燥水泥、胶泥类物质孔隙中水分的方法有四种^[56],包括:溶剂替换法,冻干法,烘干法和真空干燥法。其中,溶剂替换法多使用有机溶剂,此种方法的优点是对材料的压力小对其孔结构影响甚小,但是会造成溶剂排除不干净,对材料的成分造成影响,而且有的时候使用的有机液体会与材料发生反应。冻干法的缺点是剩余了大量的水分。烘干法容易造成裂纹密度增加,并且随着干燥温度的增加会在一定程度上破坏材料的组成。

真空干燥技术用途广泛,干燥产品质量优异,并且可以回收有毒有害物质。早年间,在食品、医药工业中的应用较为广泛。近年来,由于其优良的干燥特性又被较多的应用在高科技领域,为人类的生存、健康提供了有利的保障,为人类的进步也提供了相当广阔的发展前景。

1.7.1 真空干燥原理

真空干燥的原理是降低样品室中的压力,使样品表面的水能在较低温度下达到饱和蒸汽压,真空度越高,水分越易蒸发,样品干燥的越快。同时,提高真空度可以降低样品周围的环境压力,有利于样品微小毛细孔中的水分变成水蒸气快速扩散迁移排出而加快硬化干燥定型。同时,为了让样品中的水分较快排出,通常在提高真空度的同时提高温度,主要是为了提高样品的水分蒸汽分压,再含水量相同的情况下,温度越高,扩散效果越好,从而提高样品的干燥速度。

根据克劳修斯-克拉伯龙(Clausius-clapeyron)真空干燥理论公式:

$$P_s = 4.1868 \times \left(\frac{L}{V'' - V'} \right) \ln T + C \quad (1-4)$$

式中:

V'' , V' ——分别为气体和液体水的比容, m^3/kg ;

L ——汽化潜热, kJ/kg ;

P_s ——在温度 T 时的饱和蒸气压, MPa ;

T ——绝对温度, K ;

C ——固定常数。

由上式可知,水的沸点随压力的降低而降低,在压力很低的情况下,水可以在很低的温度下沸腾汽化;在压力 P_s 不变的情况下,对系统加热,为保持平衡,必须有更多的水分汽化,加快干燥速度;如果保持 T 不变,降低压力 P_s ,为保

持系统平衡，同样要有更多的水分汽化，加快干燥速度。

真空干燥法就是利用这一原理，在控制条件下不断地用真空泵从样品室中往外抽气，降低样品室中的压力直至达到样品室温度下水的饱和蒸汽压，此时残留在试样表面上的水沸腾而迅速汽化，汽化后的水蒸汽随后被真空泵抽出。如此循环，便达到真空干燥的目的。

1.7.2 真空干燥的特性

真空干燥可消除常压干燥情况下容易产生的表面硬化现象^[57]。常压热风干燥，在被干燥物料表面形成流体边界层，受热汽化的水蒸气通过流体边界层向空气中扩散，物料内部水分要向表面移动。如果其移动速度低于上边界层表面的蒸发速度，边界层水膜破裂，被干燥物料表面就会出现局部干裂现象，然后扩大到整个外表面，形成表面硬化。而真空干燥物料内部和表面压力差较大，在压力梯度作用下，水分很快移向表面，不会出现表面硬化。同时能提高干燥速率，缩短干燥时间。

在低压下干燥时氧含量低，能防止被干燥物料氧化变质，因此可用来干燥易燃易爆的危险品；可以在低温下使物料中的水分汽化，易于干燥热敏性物料；对于不容易干燥的样品，例如粉末或其他颗粒状样品，使用真空干燥法可以有效缩短干燥时间；对于快速干燥易开裂的样品，使用真空干燥可以大大降低样品开裂率；能回收被干燥物料中的贵重和有用的成分；能防止被干燥物料中有毒有害物质的排放，可成为环保类型的“绿色”干燥。

虽然真空干燥有许多优点，但是其需要配置的主要缺点是需要一套能抽水蒸汽的真空系统，这无疑使得设备投资费用大、运转费用高，造成干燥后的产品价格高。

1.7.3 真空干燥的过程

真空干燥过程可分为三个阶段：

①第一阶段：初始抽气、降压阶段

本阶段的目的是除去大部分残留在试样表面上的水蒸汽和样品室内的空气，降低样品室内压力。在此期间，样品室内压力迅速降至试样室内温度下水的饱和蒸汽压。

②第二阶段：蒸发阶段

本阶段是干燥的主要过程，耗时较长。在此过程中，随着样品室内压力达到饱和蒸汽压，残留在试样表面上的水分开始大量蒸发。由于真空泵仍在继续工作，

使样品室内压力不断降低,同时水分不断蒸发以弥补压力损失。若样品室恒温,样品室内压力可基本保持在饱和蒸汽压水平。由于试样表面的水分的蒸发,造成试样表面与内部存在水分梯度差,样品内部的水分不断向表面扩散。这一过程将持续到所有水分蒸发完为止。

③第三阶段:真空干燥阶段

在第二阶段,试样中的水分基本已全部蒸发,为了除去这些水蒸气,真空泵继续工作,压力开始再次降低,直至真空泵所能达到的最低压力。显然,样品室的密闭性能很高时才能完成此过程。由于几乎所有的空气已被抽出,而且试样中所有的液态水都已蒸发,所以样品室中的压力可看作是水的蒸汽压。

1.7.4 影响真空干燥时间的主要因素

①试样的含水量:试样中的水分越多,干燥时间越长。

②样品室的温度:样品室温度越高,水的饱和蒸汽压越高,相应使水沸腾汽化所需的真空度越小,干燥过程也就越易于进行,干燥时间越短。

③试样的几何尺寸:试样的比表面积越大,水分越容易蒸发,干燥时间越短。

1.8 本文研究思路和内容

1.8.1 研究思路

本文根据上述分析的研究热点及“泥人张”泥塑在干燥硬化过程中存在的问题,从改进胶泥原有成分配比和改善“泥人张”泥塑原有干燥流程两个方面研究胶泥快速、无裂硬化的新技术。

基于“泥人张”原始胶泥中主要含有 SiO_2 、 CaCO_3 及其水合物以及Mg、Ca、K等的磷酸盐或氧化物这一发现,本着不向胶泥中添加新元素的原则,向胶泥中添加 MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 两种混合粉末作为凝水成分,提高“泥人张”干燥硬化速率,减少胶泥干燥过程中的开裂现象。讨论在原始胶泥中添加凝胶成分对胶泥干燥时间、微观结构及表面形貌等的影响。

同时对“泥人张”泥塑的生产流程加以改善,通过改进胶泥原有干燥硬化工艺,采用真空干燥的方法对胶泥进行干燥,讨论真空干燥对胶泥干燥硬化时间,微观结构及表面形貌等的影响。

结合研究结果选出合适的“泥人张”快速干燥无裂纹的产业化工艺。

1.8.2 研究内容

本论文的主要研究内容如下：

①以“泥人张”提供的原始胶泥干燥胶泥粉末作为原料，向其中加入 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 MgO 两种混合粉末作为凝水材料，进行室温下的干燥硬化处理。通过凝胶成分的水化反应，固定胶泥中的游离态水分，以达到在较短时间内干燥硬化。分析比较不同含量 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 MgO 胶水组分对胶泥干燥时间、微观形貌及结构、力学性能，及孔隙率等的影响。

②通过跟踪测量添加凝胶成分的胶泥水化硬化过程中酸碱度的变化，镁离子浓度的变化，以及磷酸根离子浓度的变化深入研究胶泥的水化过程，较为全面的研究胶泥的结构、组成及其在水化过程中的微观变化机制，了解其加快硬化的反应机理及原因。

③改善“泥人张”传统的干燥工艺，采用真空干燥的方法，降低干燥过程中胶泥整体内外湿度差，使胶泥均匀失水，去除原始泥料中的大量水分，消除泥料干燥硬化过程中造成的变形及表面开裂现象。分析比较采用真空干燥与传统方式的干燥时间、表面形貌、力学性能及孔隙率等。

④综合上述研究，提出“泥人张”最终产业化方案，在不添加新成分的前提下，提高胶泥传统干燥工艺的干燥硬化速度，缩短传统生产流程的周期。

第二章 不同含量 MPC 凝胶组分对胶泥性能的影响

2.1 引言

根据“泥人张”生产过程中存在的问题，通过现场考察，查询相关文献资料，对泥塑在快速干燥中开裂变形的原因进行分析研究。结果表明，胶泥的水分排出较慢，干燥过程中失水不均匀是导致胶泥产生裂纹，变形的主要原因。

通过X射线衍射对原始胶泥进行物相分析，如图 2-1。根据图中标定的衍射峰确定原始胶泥的物相组成为 SiO_2 、 CaCO_3 以及白云母的混合物。在不添加新元素，不改变胶泥化学组成的原则下，选择能加快硬化的凝水剂——氧化镁 MgO 和磷酸二氢铵 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 粉末，利用其能迅速的固化水分，快速硬化，早期强度高的特性，使胶泥迅速干燥并且减少失水，从而达到小变形、少开裂的目的。

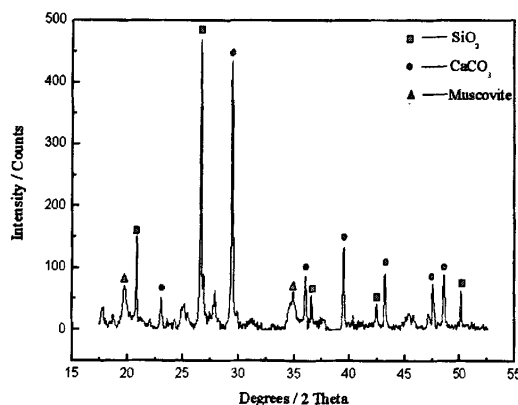


图 2-1 原始泥料 X 射线衍射分析图

Fig.2-1 XRD pattern of the original clay

本章研究内容为：以“泥人张”提供的原始胶泥粉末为原料，向其中加入 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 MgO 两种混合粉末，进行室温下的干燥硬化处理。通过凝水成分的水化反应，固定胶泥中的游离态水，达到较短时间内干燥。分析比较不同凝水剂含量对胶泥干燥时间、体积收缩率、力学性能，及孔隙率等的影响。综合各种指标，找到最为优化的成分配比。

2.2 试验材料及设备

2.2.1 试验原材料

原始胶泥粉末的来源：制作天津彩塑“泥人张”的原始湿泥材料。

胶泥粉末的制备：首先将天津彩塑“泥人张”的原始湿泥材料放在干燥通风的地方进行干燥失水，再将完全干燥的原始泥料砸成碎块，研磨成为粉末，通过孔径 0.45 毫米网目 40 目的检验标准筛筛选，制得原始泥料粉末。

磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)：纯度大于 99.5%。单位：天津市化学试剂六厂。

氧化镁 (MgO)：纯度大于 98.0%。单位：天津市赢达稀贵化学试剂厂。

2.2.2 试验设备及器具

试验所用的主要设备及器具如表 2-1 所示。

表 2-1 试验主要设备及器具			
Table2-1 Equipments used in the experiment			
设备名称	型号	主要参数	产地
电子天平	TD12001	频率 50Hz 功率 5VA	天津市天平仪器有限公司
		最大称量 1200g	
万能材料试验机	M350-20KN.cx	静载最大量程：200KN，	英国 Testometric 公司
		2.5kN，1kN 传感器	
环境扫描 电子显微镜	XL30ESEM	配有 ISIS300 型	荷兰 Philips 公司
		射线能谱仪	
比表面及孔隙度分析仪	NOVA-2000	孔隙度：3.5-2000	美国康塔公司
		比表面积 $\geq 0.01\text{m}^2/\text{g}$ 最小可分辨相对压力 (P/P_0): 2×10^{-5}	
玻璃仪器若干	—	—	—

其他工具：计时器、游标卡尺、刀、小铁锤、保鲜膜、玻璃板等。

2.3 研究方案

2.3.1 药品配合比及样品制备

① $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 MgO 比例的选择。

磷酸镁水泥（MPC）是由 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 MgO 按一定比例混合而成。根据有关文献介绍^[49,50]， $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 MgO 的比值在 1/4~1/5 之间时，MPC 的强度最高。

②水量的选择。

MPC 随水灰比的增加，强度会降低^[36]，一般在 0.08~0.18 的试验用水固比范围内（小于 0.08 不能满足成形，高于 0.18 水泥则会出现严重泌水）磷酸盐水泥的凝结时间变化不大^[45]。

但是考虑到胶泥的含水量直接影响“泥人张”实际操作中的捏制效果，实验前，先针对胶泥含水量进行了初步研究，从“泥人张”工作室取调制好的用来捏制的湿泥，称量其初始质量与完全干燥后的质量，根据质量差算出含水量为 45%~50%。

③MPC 混合粉末添加量的选择。

为了降低添加 MPC 后，由于 MPC 所固有的脆性给胶泥性能造成的消极影响，同时防止由于 MPC 成分所具有的快速硬化所造成的工艺操作困难，添加的 MPC 的含量不宜过多。

综上，确定试验的相关材料配比如表 2-2 所示。其中： $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 MgO 的质量配比始终按 1: 4 配制，样泥总质量控制在 50g，水固比为 1: 2。

表 2-2 原始泥料、 MgO 粉末、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的混合比例

Table2-2 Mixing ratio of original clay, power of MgO and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

编号	MPC 含量	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{g}$	MgO/g	原始泥料/g	$\text{H}_2\text{O}/\text{mL}$
N0	0%	0	0	50	25
N1	1%	0.1	0.4	49.5	25
N2	2%	0.2	0.8	49	25
N3	3%	0.3	1.2	48.5	25
N4	4%	0.4	1.6	48	25
N5	5%	0.5	2	47.5	25

按上述配料比称量出 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 MgO 和胶泥粉末，将每种样品进行充分混合，搅拌均匀，使其中不含大颗粒物质，边加入水边用玻璃棒搅拌，使原始泥料与药品充分混合。搅拌后将混合好的每种成分的胶泥制备成尺寸为：20mm×10mm×40mm试样，用于干燥速率的测量；制成尺寸为：20mm×20mm×20mm的试样，用于胶泥硬化时间的测量。放置空气中养护，室内温度约为 20℃，无阳光照射，通风良好。

2.3.2 干燥速度的测量

将配置好的胶泥制成 20mm×10mm×40mm 尺寸的样品后，立刻测量每个试样的初始质量。在常温常压，自然通风，避光的条件下，由于游离态水分的散发，试样的质量将会越来越小。因此，可以用失重法测量“泥人张”胶泥的干燥硬化速度。过程中，每隔一段时间就分别测量试样的质量并记录间隔时间。具体方案是：测量试样 N0-N5 的原始质量，并记录下时间。之后每隔 3 个小时就分别测量一次每个试样 N0-N5 的质量并记录时间，直到试样的质量不再发生变化，就表示试样已经完全干燥硬化。

用公式 2-1 近似计算某时刻胶泥的平均干燥速率。

$$V = \frac{M_0 - M'}{M_0 \times t} \quad (2-1)$$

其中：

M_0 为初始质量， M' 为某时刻的质量。

2.3.3 胶泥凝结时间的测量

①测量参数的选择（初凝时间、终凝时间和干燥时间的定义）。

胶泥混合粉末加水后搅拌成具有一定可塑状态的胶泥，由可塑状态转变到具有一定强度的固体状态的过程常常称为凝结。由水全部加入胶泥中至胶泥开始失去可塑性的时间叫初凝时间。因为泥人张为手工艺艺术品，手捏无法使试样发生形变时，就可以认为该时刻是试样的初凝时间；全部失去可塑性，并开始产生强度的时间叫终凝时间；胶泥的干燥时间以终凝时间和初凝时间的差得到。

②参数选择的意义

凝结时间是定量测量胶泥硬化时间的重要参数，胶泥凝结时间在“泥人张”手工艺品的制作过程具有重要意义：初凝时间不宜过早，是为了有足够多的时间对胶泥进行搅拌和捏制成型；终凝时间不宜过长是为了使胶泥能够尽快硬化，提

高工艺品的生产效率，从而缩短生产周期。

③测量仪器及方法

为了得到较为精确的胶泥凝结时间，自行设计了一台测量设备，以简易测量，如图 2-2 所示。制成试样 30min 后进行第一次测定。测量时，降低试针使其与胶泥表面接触。将质量为 200g 的砝码（重量近似为人收得捏制力量）置于针管上方，突然放松，试针垂直自由地沉入胶泥。观察试针停止下沉或释放试针 30s 时，从胶泥上表面到指针低端的距离。当试针只能沉入胶泥 5 ± 1 mm 时（近似为工艺品捏制时的变形量），胶泥达到初凝状态，从水全部加入胶泥搅拌均匀至胶泥初凝状态的时间为胶泥的初凝时间；当试针只能沉入胶泥 0.5mm 时，胶泥达到终凝状态，从水全部加入胶泥搅拌均匀至终凝状态的时间为胶泥的终凝时间。测试时，临近终凝，每隔 5min 测定一次。为保证测试的准确性，每次测定，试针不能落入已有的针孔。

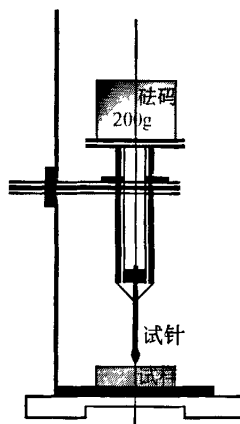


图 2-2 胶泥凝结时间的测量仪器

Fig.2-2 Equipment for measuring drying-time of clay

2.3.4 胶泥力学性能的测量

①测量意义。

“泥人张”彩塑属于室内陈列性雕塑，虽然不需要承重具有很优良的机械性能，但是泥塑需要具有一定的强度，以维持其稳定性。因此利用三点弯曲法对试样的抗弯曲强度进行测定。

②测量方法。

将混合好的不同 MPC 添加量的胶泥制备成大小为： $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 60\text{mm}$ 的长方体试样，置于实验室空气中（温度为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ）养护至 14 天，以测量其抗弯曲强度。（由于国标中未提及此类材料的弯曲强度测量方法，预先初步测量了胶泥的强度值约为 10MPa 左右，因此，选择了弯曲强度较为接近的多孔陶瓷的国家测量标准——多孔陶瓷抗弯强度试验方法 GB/T 1965-1996）。其抗弯曲强度采用三点弯曲试验，测量之前将试样表面用砂纸打磨光滑，取出毛刺和明显凹凸颗粒，用游标卡尺测量其尺寸后，由万能材料试验机完成测定。每组试件 10 个，结果取平均值。

③测量原理。

三点弯曲测量抗弯曲强度的原理为将试样放在两支点上，然后在两支点间的试样上施加集中载荷，试样将变形或断裂，如图 2-3 所示。因为胶泥属于脆性材料，随着载荷的增加，试样发生脆性断裂，数据由电脑自动记录。

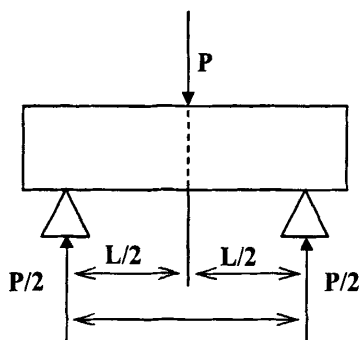


图 2-3 试样抗折受力示意图

Fig.2-3 Figure of antiflex stress of samples

2.3.5 胶泥体积收缩率的测量

①测量意义。

胶泥在捏制成形后含有相当质量的水分，所以在自然条件下干燥失水后体积会有较大的收缩，存在一定的收缩率。该收缩率的大小会对“泥人张”泥塑的捏制效果产生直接影响。因此在实验中可利用体积测量法，测定泥塑在捏制成形、自然条件下干燥失水和烧结后完全失水的尺寸变化。从而计算出在不同 MPC 凝胶添加下试样的收缩率。

②测量方法。

将胶泥制成尺寸为 10mm×10mm×60mm 的试块，用游标卡尺分别测出试块的原始长度 (L_0)、宽度 (B_0) 和高度 (H_0)。在空气中放置不同测试龄期后，测量其长度 (L_1)、宽度 (B_1) 和高度 (H_1)。每种配比的体积收缩率 (R_n) 取 5 块试样的平均值按公式 2-2 计算。

$$R_n = \frac{L_1 \times B_1 \times H_1 - L_0 \times B_0 \times H_0}{L_0 \times B_0 \times H_0} \times 100\% \quad (2-2)$$

式中：

L_1 , B_1 , H_1 分别为试样初始长度，宽度和高度值，单位：mm；

L_0 , B_0 , H_0 分别为试样初始长度，宽度和高度值，单位：mm；

R_n 为试样的体积收缩率。

2.3.6 孔结构分析

由于“泥人张”的胶泥属于多孔结构，因此其孔的结构和孔径分布情况会直接影响到其力学及物理学特性。通过比表面及孔隙度分析仪对干燥后的胶泥进行分析，可以对配方进行优化，研究其对胶泥性能的影响。

此分析仪器的原理是采用氮吸附法，利用氮的等温吸附特性，测定比表面积孔径分布。在液氮温度下，氮气分子在材料表面的物理吸附量取决于 N_2 的相对压力 P/P_0 ， P 为氮气压， P_0 为液氮温度时氮气的饱和蒸汽压。

当 $P/P_0=0.05\sim0.35$ 时，吸附量与 P/P_0 符合 BET 方程，以此为基础，成为比表面测量依据。

当 $P/P_0 \geq 0.4$ 时，由于产生了毛细凝聚现象，吸附量与表面微孔的尺寸相关，以此为基础成为测定孔径分布的依据。

2.3.7 添加 MPC 成分对胶泥成分的影响分析

将添加 MPC 成分前后的胶泥试样在配有 ISIS300 型射线能谱仪的 XL30ESEM 环境扫描电子显微镜进行面扫描，测定试样的元素成分。用以确定添加的成分是否改变原始泥料的元素组成。

2.4 试验结果及分析

2.4.1 添加 MPC 组分后的胶泥干燥速率的分析

图 2-4 是添加不同含量 MPC 凝胶成分的胶泥干燥速率曲线。由图中可以看出添加新组分的胶泥与原始胶泥干燥过程的总体趋势基本上是一致的。随着干燥时间的延长,两种胶泥的干燥速率都有所下降。在干燥的开始阶段(前 6 个小时内),添加与未添加 MPC 凝胶成分的胶泥的干燥速率下降的最快,此时应该是胶泥表面及其附近毛细孔的失水过程。在干燥中期(6 小时到 36 小时)添加与未添加 MPC 的胶泥干燥速率降低渐缓,是因为此时属于胶泥内部的失水过程,水分的排出需要克服一定的阻力。在干燥后期(36 小时到 50 小时)添加与未添加 MPC 成分的胶泥干燥速率趋于平缓,而且此时胶泥的质量基本恒定,可以认为胶泥已经在自然条件下干燥失水。

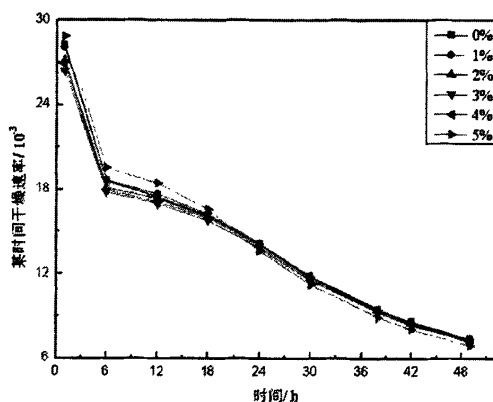


图 2-4 添加不同含量 MPC 凝胶成分胶泥干燥速率曲线

Fig.2-4 Curve of drying velocity with different content of MPC

图 2-5 是添加 MPC 凝胶成分前后胶泥干燥速率的比较图。如图所示: 在干燥过程的初期(24 小时内), 添加 MPC 成分的胶泥干燥速率快于原始胶泥, 也就是添加 MPC 成分的胶泥失重较快, 而在干燥后期, 原始胶泥干燥速度快于添加 MPC 成分的胶泥, 也就是原始胶泥的失重率比添加凝胶成分的胶泥大, 分析原因主要有: ①干燥初期: 添加的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 MgO 粉末遇到水发生了系列反应, 反应中会生成 NH_3 ^[36], 以气体形式逸出胶泥表面, 形成多孔结构, 从而改善了胶泥表面的形貌, 能够有利于胶泥表层水分的排出。②干燥后期: 添加的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 MgO

起到一定的固水作用，快速固化了胶泥中的水分，从而加快了硬化。

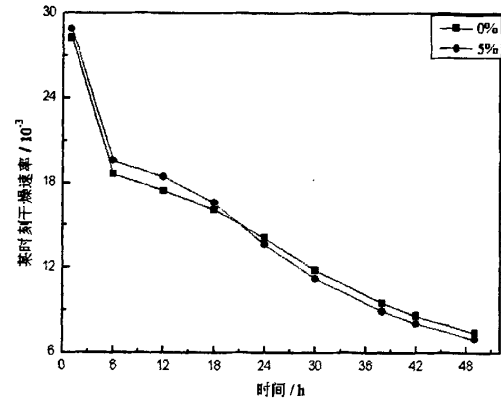


图 2-5 添加 MPC 凝胶成分前后胶泥干燥速率比较

Fig.2-5 Comparison of drying velocity between adding MPC and without MPC

2.4.2 胶泥凝结时间的比较

添加不同含量 MPC 凝胶成分的胶泥与原始胶泥在室温下的干燥时间见表 2-3。从表中可以看到，在原始胶泥中加入不同含量的 MPC 凝胶成分后，干燥时间随着凝胶成分含量的增高，总趋势降低。其中，N1 (1%) 干燥时间约为 574min 与原始胶泥样品 N0 干燥时间 635min 相比降低了约 10%。而 N2、N3 干燥时间均在 550min 左右，相对原始胶泥样品 N0，分别降低了约 11%和 14%，与添加 1%MPC 凝胶成分的胶泥相比没有明显的降低趋势。样品 N4 和 N5 的干燥时间与 N0 相比分别降低了 23%和 31%，与 N1 相比，干燥时间有了较大幅度的降低。

与原始胶泥的初凝时间相比，添加 MPC 成分的胶泥试样的初凝时间有所降低。添加 MPC 成分 1%、2%和 3%的胶泥的初凝时间相近，在 85~100min 范围之内，而且与原始胶泥相比约减少了 36%。添加 4%和 5%的胶泥试样的初凝时间约在 50~60min 范围内。一件工艺作品的制作过程大约要用一个多小时的时间，因此添加 1%~3%凝胶成分的胶泥在缩短干燥时间的同时，能够为工艺品的制作过程提供充足的时间。而添加了 4%~5%MPC 成分的胶泥虽然较大幅度降低了干燥时间，但是初凝时间较短（60 分钟左右），容易造成工艺品还来不及捏制成型就已经干燥，影响胶泥的捏制效果。

表 2-3 MPC 凝胶成分对胶泥干燥时间的影响

Table2-3 Effect on drying-time of clay with different content of MPC

编号	N0	N1	N2	N3	N4	N5
凝胶成分含量/%	0	1	2	3	4	5
干燥时间/min	635	574	565	536	484	437
初凝时间/min	141	99	86	85	62	50
终凝时间/min	776	673	651	621	546	487

2.4.3 添加 MPC 凝胶成分前后胶泥的力学性能

添加不同含量 MPC 成分对原始胶泥抗弯强度的影响如图 2-6 所示。由图可以看出,随着向胶泥中添加 MPC 的增多,胶泥的抗弯强度出现了下降的趋势。原始胶泥的抗弯强度大约在 6.7MPa 左右,添加 MPC 后,在一定掺量范围内 (<3%),胶泥的抗弯强度变化很小,当掺量 $\geq$ MPC2%时,胶泥的抗弯强度有了较大幅度的降低。当添加 3%MPC 时胶泥的抗弯强度约为 4.6MPa,比原始胶泥约降低了 30%左右。当添加 5%MPC 时胶泥的抗弯强度比原始胶泥降低了约 36%。

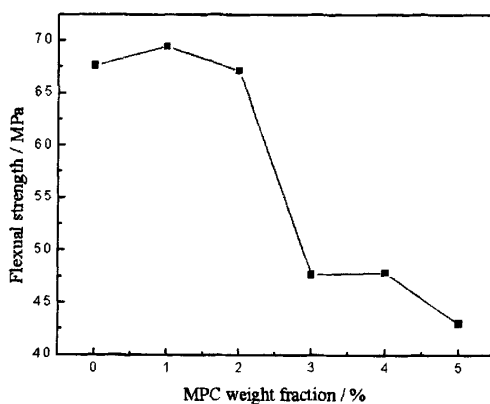


图 2-6 添加不同 MPC 掺量的胶泥抗弯强度

Fig.2-6 Compressive strength of clay with different content of MPC

2.4.4 添加 MPC 凝胶成分前后胶泥的体积收缩率

因为试样的制备过程是按照模具制成统一尺寸，所以可以将试样的原始尺寸计为：10mm×10mm×60mm。下表是试样干燥后用游标卡尺测量的尺寸数据。

表 2-4 添加 MPC 成分前后胶泥干燥后的尺寸数据

Table2-4 Dimension of clay samples with different content of MPC after drying								
MPC 含量/%	试样 编号	长/mm	宽/mm	高/mm	V1/mm ³	体积变化 /mm ³	体积收缩 率 Rn/%	体积收缩 率均值/%
0	1	52.56	9.1	9.08	4342.928	1657.072	27.62	29.00
	2	53.3	9.62	8.74	4481.4	1518.6	25.31	
	3	53.6	9.12	8.9	4350.605	1649.395	27.49	
	4	51.78	8.58	8.64	3838.514	2161.486	36.02	
	5	53.9	9.14	8.7	4286.02	1713.98	28.57	
1	1	54.06	9.9	9.56	5116.455	883.5454	14.73	18.06
	2	53.96	9.96	9.5	5105.695	894.3048	14.91	
	3	54.32	9.3	8.88	4485.963	1514.037	25.23	
	4	54.34	9.8	9.3	4952.548	1047.452	17.46	
	5	54.2	9.74	9.32	4920.103	1079.897	18.00	
2	1	52.96	9.42	9.36	4669.547	1330.453	22.17	22.49
	2	53.24	9.62	8.66	4435.382	1564.618	26.08	
	3	54.92	9.46	8.8	4571.98	1428.02	23.80	
	4	53.6	9.8	9.3	4885.104	1114.896	18.58	
	5	53.68	9.58	9.12	4690	1310	21.83	
3	1	53	9.1	9.02	4350.346	1649.654	27.49	25.28
	2	53.24	9.46	8.84	4452.27	1547.73	25.80	
	3	54.64	9.56	8.84	4617.648	1382.352	23.04	
	4	54.12	9.38	8.88	4507.893	1492.107	24.87	
	5	53.76	9.38	8.9	4487.992	1512.008	25.20	
4	1	54.42	9.34	9.18	4666.036	1333.964	22.23	21.47
	2	54.72	9.64	9.3	4905.757	1094.243	18.24	
	3	54.66	9.4	9.34	4798.929	1201.071	20.02	
	4	54.42	9.6	8.56	4472.018	1527.982	25.47	
	5	54.56	9.5	9.1	4716.712	1283.288	21.39	

	1	54.9	9.74	9.28	4962.257	1037.743	17.30	
	2	55.9	9.62	9.26	4979.639	1020.361	17.01	
5	3	53.84	9.28	9.22	4606.637	1393.363	23.22	19.01
	4	54.78	9.52	9.3	4850.002	1149.998	19.17	
	5	55.22	9.56	9.28	4898.942	1101.058	18.35	

从表 2-4 中可以看出, 添加了 MPC 成分的胶泥在室温下通风干燥后, 随着添加 MPC 掺量的不同均发生了不同程度的失水, 并伴随着体积收缩, 其范围大约在 18%~29%。

“泥人张”工艺作品对于体积稳定性的要求较高, 根据以上数据, 做 MPC 添加量和胶泥体积收缩率的曲线图进行对比分析。从图 2-7 中可以看出, 添加 1%MPC, 胶泥干燥后的体积收缩率与原始胶泥在室温下干燥的体积收缩率相比降低了约 39%。添加量在 3%之前, 随着 MPC 掺量的增加, 胶泥的体积收缩率逐渐增加。当添加 MPC3%时, 胶泥干燥后的体积收缩率比原始胶泥降低约 12.8%。添加量超过 3%以后, 随着 MPC 掺量的增加, 胶泥的体积收缩率逐渐降低。当添加 5%MPC 后, 胶泥的体积收缩率比原始胶泥降低了约 34.4%。

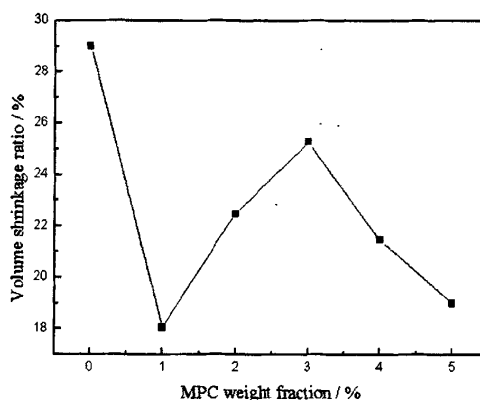


图 2-7 添加不同 MPC 成分胶泥干燥后的体积收缩率变化图

Fig.2-7 Variation of volume shrinkage ratio of clay with different content of MPC

受到尺寸的影响, 长方形样品的长度、宽度和高度方向的干燥收缩率均不相同。由于胶泥内部含水量是呈梯度分布的^[55], 因此干燥过程中各个方向的收缩率不一致, 容易导致胶泥干燥硬化过后发生翘曲变形的后果, 尤其是对于“泥人张”的手工艺作品, 对于形状方面的要求较高, 因此, 改善胶泥干燥收缩率的各向异性对实际的应用具有较高的意义。

通过观察胶泥干燥后的形状,可以看到 MPC 掺量为 3%, 4%和 5%的胶泥在试验参数条件下干燥后的形状变化并没有引起严重的翘曲现象,如图 2-8 所示。

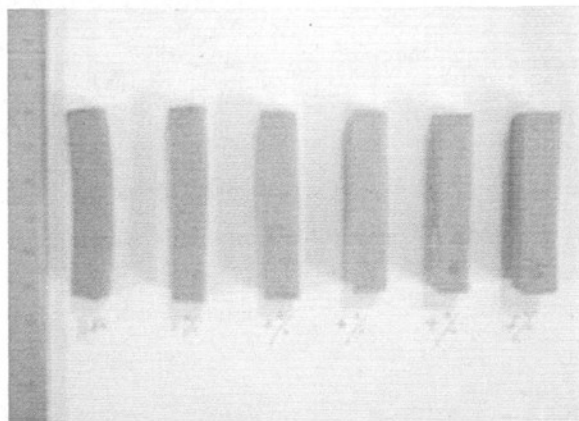


图 2-8 添加不同 MPC 成分胶泥的变形

Fig.2-8 Deformation of clay with different content of MPC

图 2-9 是添加 MPC 成分前后胶泥室温干燥后,各向尺寸收缩率变化图。从图中可以看到,不论添加的 MPC 含量多少,胶泥各个方向上的收缩率差距较大。其中长度和高度方向的尺寸收缩率较为接近,而宽度方向的尺寸收缩率与另外两个方向上的收缩率差异较大。添加 3%~5%MPC 组分的胶泥高度和宽度方向的收缩率较为接近,因此这两个方向的收缩较为一致。而且,添加 4%MPC 成分后,胶泥长度方向的干燥收缩率也较低,因此,添加 4%MPC 成分的样品在室温条件下干燥后,翘曲程度较为不明显,如图 2-8 所示。

分析添加 MPC 后胶泥各方向收缩率各异的原因,是因为胶泥中的水分成梯度分布,而且干燥时胶泥试样表面失水速度不均衡,暴露在空气中的部分失水较快,而试样底面由于通风受到影响,失水较慢。因此失水较快的地方先收缩,而且收缩量比失水慢的地方大,导致试样发生翘曲。而且失水不均匀还会在胶泥内部产生应力,使暴露在空气中的部分受到的拉应力较大于接触放置平面的部分。这也是导致胶泥微裂纹的原因。

向胶泥中添加 MPC 成分可以起到一定的固水作用,减少水分的散失,避免了由于水分干燥不均匀造成的翘曲。

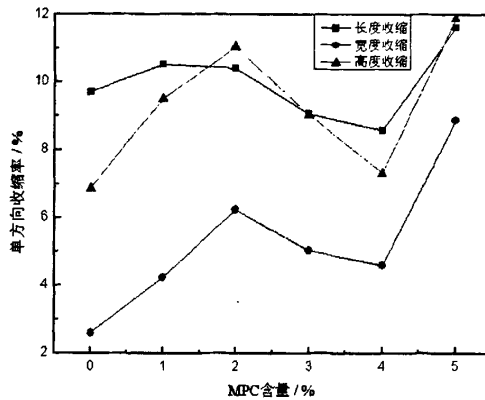


图 2-9 添加 MPC 成分前后胶泥单向尺寸收缩率

Fig.2-9 Single-dimension of shrinkage ratio of clay with different content of MPC

2.4.5 添加 MPC 凝胶成分前后胶泥的孔径及比表面分析

图 2-10 为原始胶泥 60°C 下的氮气等温吸附—脱附曲线。由曲线可以看出在相对压力 P/P_0 值大于 0.3~0.4 高相对压力区, 吸附、脱附等温线不沿同一路径进行, 脱附线在吸附线之上形成回环, 此为典型的中孔型固体的等温曲线^[58], 形成回环的原因是胶泥内部中孔范围内发生了吸附质的凝聚和解聚现象。吸附质在同一孔内的凝集和解聚现象发生于不同的相对压力, 因此证明胶泥为中孔材料。

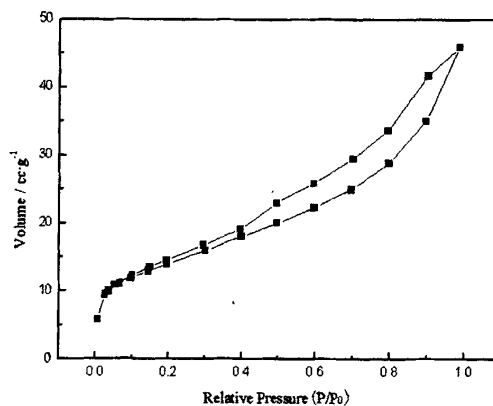


图 2-10 原始胶泥等温吸附—脱附曲线

Fig.2-10 Iso-temperature adsorption-desorption curve of original clay

采用 BJH 脱附分析方法对添加不同 MPC 含量胶泥干燥后的孔隙进行研究,得到胶泥室温干燥后的孔径分布如表 2-5 和表 2-6 所示。从表中可以看出:

①添加不同含量 MPC 成分的胶泥干燥后其孔隙主要集中在直径 20~160 Å 范围内。约占胶泥总孔体积的 80~90%左右。

②与未添加 MPC 成分的原始胶泥相比,添加 1%~5%MPC 成分的胶泥干燥后,孔径范围在 0~60Å 的孔隙有减少趋势,而在 60~160 Å 孔径范围内的孔隙数量增加。

③添加 MPC 成分以后,胶泥的总孔体积随添加的 MPC 掺量有所变化,当添加量低于 3%时,胶泥的总孔体积有所降低,当掺量等于 3%时,胶泥的总孔体积又有所增加,但是随着 MPC 的添加量继续增加,胶泥的总孔体积又呈现出了减少趋势,而这正好与胶泥体积收缩的测量结果相符合。

④对于添加 MPC 成分前后,胶泥的平均孔径的大小几乎没有什么变化。

添加 MPC 成分后的胶泥是由胶泥颗粒,水化产物及毛细孔隙组成,原始胶泥是一种多孔体系。其中的孔隙是未被胶泥颗粒及水化产物填满的空间,这部分空间越小,即胶泥总孔体积越小,胶泥的致密度越高。

通过比表面及孔隙度分析仪测试,发现掺加 MPC 成分的胶泥试样的总孔体积随着 MPC 掺量的增加有逐渐减低的趋势。分析原因主要是添加的 MPC 成分的水化产物能够填充胶泥的孔隙,减少了胶泥的总孔体积。

表 2-5 添加不同 MPC 含量胶泥干燥后的孔径分布表

孔径范围 / Å	0%MPC	1%MPC	2%MPC	3%MPC	4%MPC	5%MPC
0~20	6.88%	6.24%	2.23%	2.58%	0.64%	0.29%
20~60	47.21%	40.35%	35.26%	32.91%	28.73%	28.53%
60~160	36.04%	40.24%	55.85%	44.53%	47.93%	58.62%
160 以上	9.87%	13.17%	6.59%	19.97%	22.70%	12.56%

表 2-6 添加不同 MPC 含量胶泥干燥后总孔体积和平均孔径分析

	0%MPC	1%MPC	2%MPC	3%MPC	4%MPC	5%MPC
总孔体积 / $10^{-3} \cdot \text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$	70.23	60.81	67.95	70.89	70.71	62.96
平均孔直径 / Å	35.86	36.07	35.89	35.95	36.17	36.05

2.4.6 添加 MPC 成分前后对胶泥成分的影响分析

选取添加 MPC 成分前后的胶泥试样进行扫描电子显微镜面扫描, 比较添加新的组分前后胶泥的成分变化。能谱分析结果如表 2-7 所示, 从表中可以看出, 在添加 MPC 成分后并没有引入新的元素, 只有部分元素——如 Mg, P 和 O 含量的变化。充分证明了选取的添加剂氧化镁粉末和磷酸二氢铵符合课题要求。

表 2-7 添加 MPC 成分前后胶泥的元素含量

Table2-7 Element content between clay adding MPC and without MPC

元素	原始胶泥	添加 MPC 成分胶泥
	重量百分比 / %	重量百分比 / %
O	43.4	51.79
Mg	2.98	4.49
Al	8.86	8.05
Si	23.7	18.11
P	3.81	2.63
K	2.88	2.55
Ca	9.24	7.9
Fe	5.14	4.48
总量	100	100

2.5 本章小结

①干燥时间测量仪的设计

为标定胶泥干燥时间, 量化胶泥的可捏制程度, 自行设计了一台设备简便测量胶泥干燥时间、初凝、终凝时间。同时制定了一系列标准, 作为测量依据。

②胶泥干燥速率及干燥时间

添加 MPC 成分后, 胶泥干燥速率均随着干燥进行而降低。干燥初期, 添加 MPC 成分胶泥干燥速率要大于未添加 MPC 成分的胶泥; 干燥中后期, 原始胶泥的干燥速率要高于添加 MPC 成分的胶泥。

添加 MPC 成分后, 胶泥的干燥时间有所减少。添加 1~3%MPC 成分的胶泥干燥时间要比原始胶泥降低约 10%, 添加 4~5%MPC 成分的胶泥干燥时间要比原始胶泥降低约 20~30%。

添加 MPC 成分胶泥初凝时间有所降低。添加 1~3%MPC 的胶泥初凝时间在 85~100min 范围之间,比原始胶泥相约减少了 36%。添加 MPC 成分 4~5%的胶泥试样的初凝时间约在 50~60min 范围内。

③体积收缩率、孔隙度及抗弯强度

添加 1%MPC 成分胶泥干燥体积收缩率比原始胶泥室温下干燥的体积收缩率降低约 39%。添加量在 3%之前,随着 MPC 掺量的增加,胶泥的体积收缩率逐渐增加。添加量超过 3%,随着掺量增加,胶泥的体积收缩率逐渐降低。

总孔体积随着 MPC 掺量的增加有逐渐降低的趋势。添加 MPC 成分可以有效的改善胶泥中的孔径分布。

1~2%MPC 掺量的胶泥抗弯强度与原始胶泥相差不多,而当掺量大于 3%时,胶泥的抗弯强度降低了约 30%。

添加 MPC 成分后并没有向原始胶泥中添加新的元素。综合各种指标,找到较合适的成分配比为 1~2%。对于胶泥干燥后由于失水速度不一造成的单向收缩率各异的问题,除了严格控制胶泥的含水量以外,有必要将不利于通风的地方架空,有效地降低失水不均匀造成的收缩不均,从而减少胶泥的内应力,减少裂纹的产生。

第三章 添加 MPC 凝胶组分胶泥水化机理的研究

3.1 前言

MgO在水中的溶解速率适中,符合形成磷酸盐所需的动力学要求。而且,镁的磷酸盐比较稳定,在水中的溶解速率很低。因此,MgO非常适宜形成良好性能的磷酸镁胶凝材料。由MgO和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 在常温下反应生成的MPC凝胶材料是化学结合的磷酸盐胶凝材料^[59]。在室温下发生化学反应,随后凝结硬化,操作简单方便,最终的水化产物具有较高力学性能和良好的致密度和耐酸碱腐蚀的性能。

虽然对于MPC材料的应用国内外的研究较多,但是关于MPC水化硬化的机理,却由于专利和商业机密的原因,知之甚少,而且对其水化过程的分析一直存在分歧。对其机理存在两种解释:一种是局部化学反应机理(topochemical mechanism)另一种是溶液—扩散机理(through-solution mechanism)^[10,12,21,39]。后者认为:由溶液中溶解的离子形成的水合物分子聚集在某个形核点,在晶核周围形成胶质的水和颗粒。这些颗粒随后引发了凝胶反应,形成凝结现象。而E. Soudée和J. Péra等人提出了另一种水化机理解释^[18]:与水混合后,磷酸盐的阴、阳离子迅速溶解于水,在几分钟内就生成了硬化产物。在溶有磷酸二氢铵的酸性溶液中, Mg^{2+} 离子与水形成水合物,多个这样的水合分子,与 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 结合形成水合分子。随着磷酸盐水化产物不断形成,体积膨胀,使阻碍层胀破,导致大量磷酸盐离子与MgO颗粒接触,迅速形成大量的磷酸盐水化产物,最后随着磷酸盐水化产物的不断增多和向外生长,各个MgO颗粒及其它填料(如粉煤灰)表面包裹的水化产物互相结合成一个整体,形成鸟粪石网络结构,从而使MPC达到硬化。

本章旨在通过跟踪测量添加MgO和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 凝胶成分的胶泥水化硬化过程中酸碱度的变化,镁离子(Mg^{2+})浓度的变化,以及磷酸根离子(PO_4^{3-})浓度的变化深入研究胶泥的水化过程。通过X射线衍射对不同龄期胶泥水化产物的变化进行分析,了解其加快硬化的反应机理及原因。通过对干燥后胶泥的差热失重分析和扫描电镜观察对添加MPC前后胶泥的水化产物、水化程度、胶泥的组织形貌、结构及其在水化过程中的微观变化机制进行较为全面的研究。并且,进一步研究微观变化对胶泥性能的影响。

3.2 试验材料及设备

3.2.1 试验材料

胶泥粉末的制备：首先将天津彩塑“泥人张”的原始湿泥材料放在干燥通风的地方进行干燥失水，再将完全干燥的原始泥料砸成碎块，研磨成为粉末，通过孔径 0.45 毫米网目 40 目的检验标准筛筛选，制得原始泥料粉末。

磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)：纯度大于 99.5%。单位：天津市化学试剂六厂。

氧化镁 (MgO)：纯度大于 98.0%。单位：天津市赢达稀贵化学试剂厂。

3.2.2 试验设备及器具

表 3-1 试验主要设备及器具

Table3-1 Equipments used in the experiment			
设备名称	型号	主要参数	产地
电子天平	TD12001	频率 50Hz 功率 5VA 最大称量 1200g	天津市天平仪器 有限公司
台式微量 高速离心机	H1650-W	最高转速 16500r/min, 最大离心力 18360g	长沙湘仪离心机 仪器有限公司
环境扫描 电子显微镜	XL30ESEM	配有 ISIS300 型 射线能谱仪	荷兰 Philips 公司
离子色谱仪	DIONEX-600	操作压力: 35MPa	美国戴安公司
X 射线衍射仪	RIGAKU D/MAX 2500v/pc	18kW 转靶 X 射线发生 器, 最小步进 0.0001°, 角度范围 60-163°	日本理学
pH 测试仪	Seven Multi		瑞士 梅特勒-托利多
偏振塞曼原子吸收 光谱仪	180—80	波长范围: 190—90 光谱通带: 0.2—2.6	日本日立
热重—差热联用仪 (TG-DTA)	Pyris	测温范围: 室温~1500℃ 称重灵敏度: 0.2g; 升温 速率: 0.01~100 °C/min	美国 Perkin-Elmer 公司
玻璃仪器若干	—	—	—

3.3 研究方法

3.3.1 MgO和NH₄H₂PO₄的溶解 (Mg²⁺ , PO₄³⁻, pH)

为了进一步研究添加的凝胶成分对胶泥起到的固水作用及其水化过程机理，因此本实验的设想基于研究胶泥混合粉末遇水后Mg²⁺离子，PO₄³⁻离子浓度的变化，以及在水化过程中胶泥溶液pH值的变化。

按照表 3-2 的配比配置样品粉末，置于一定体积的蒸馏水（20mL）中浸泡溶解，用玻璃棒搅拌，将浸泡至不同时期的胶泥水溶液，用离心机（5000r/min）进行固液分离 1min，取上层澄清溶液置于小烧杯中，用玻璃棒搅拌均匀。用 pH 检测仪测量胶泥 pH 值随水化的变化过程。将离心之后的澄清溶液过滤后，取出 5mL 溶液，置于 250mL 容量瓶中稀释 50 倍，分别用离子色谱仪，原子吸收光谱测量胶泥溶液中的磷酸根离子浓度和镁离子浓度。

表 3-2 胶泥溶液配料表

Table3-2 Confect of clay solution		
	0%MPC	10%
原始胶泥/g	2	1.8
MgO/g	0	0.16
NH ₄ H ₂ PO ₄ /g	0	0.04
H ₂ O/mL	20	20

3.3.2 水化产物分析

分别对掺加 MPC 成分的胶泥试样进行不同龄期的养护，在大气中干燥硬化 3h，1d，3d，7d，28d 后进行 XRD 分析其物相变化。其中胶泥配置见表 3-3：

表 3-3 胶泥配料表

Table3-3 Proportion ratio of clay		
	0%MPC	10% MPC
原始胶泥/g	5	4.5
MgO/g	0	0.4
NH ₄ H ₂ PO ₄ /g	0	0.1
H ₂ O/mL	2.5	2.5

3.3.3 胶泥微观形貌

通过扫描电子显微镜对添加 MPC 凝胶成分前后的胶泥水化过后的表面形貌进行观察。通过能谱仪对添加 MPC 成分前后胶泥进行面扫描,分析添加的新组分对胶泥化学成分的影响。

3.3.4 热重—差热分析

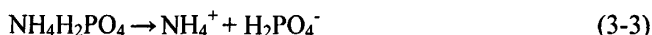
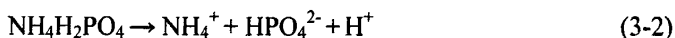
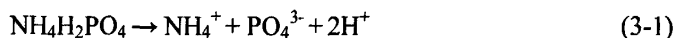
通过热重—差热仪(TG-DTA)对添加 MPC 凝胶成分的胶泥进行热力学的分析。研究添加 MPC 前后胶泥的水化产物、水化程度。温度变化范围为:20~700℃,升温速度为 10℃/min,气氛为大气条件。

3.4 试验结果及分析

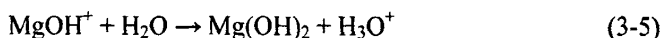
3.4.1 添加 MPC 凝胶成分前后胶泥酸碱度的变化

测得未添加 MPC 成分的胶泥水溶液的 pH 值较稳定,约为 8~9 之间。

将添加MPC凝胶成分后的胶泥溶于一定体积的水中,由于 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 是一种强酸的酸式盐,因此其粉末遇到水后会很快溶解,并迅速达到饱和,在溶液中电离出 H^+ , HPO_4^{2-} 及 H_2PO_4^- 离子,其电离的平衡方程如下所示:



添加MPC凝胶成分前后的胶泥pH值的变化如图 3-1 所示。从图中可以看出,添加MPC成分后胶泥浸泡液中的pH值随胶泥水化时间的增加而逐渐上升。在添加MPC的胶泥水化初期, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 不断溶解于水,电离出 H^+ ,相对于MgO来说, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的溶解速度更快一些,此时,溶液中主要以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的电离为主,MgO与水化合生成的 OH^- 的量远小于 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 电离的 H^+ ,溶液呈现中性偏酸性。随着水化的继续进行, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 不断被消耗,其溶解速度逐渐降低,大约到半个小时以后, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的溶解逐渐平衡。而此时,MgO继续溶解,但是MgO粉末在水中的溶解度是微溶的,其溶解速度较慢,并且其溶解速度和溶解量和温度、表面形态有关,MgO粉末与水化合的过程是分步进行的,其理论的溶解过程如下:



由上式可以看出,随着MgO粉末的溶解,逐渐产生OH⁻离子,因此胶泥溶液的pH值也就随之升高。同时,OH⁻离子与H⁺离子中和也会进一步加速平衡向右进行,加速反应。

因为NH₄H₂PO₄和MgO粉末的投料比为 1: 4, MgO过量,当NH₄H₂PO₄被完全消耗以后,溶液中的MgO继续溶解,因此,溶液pH值逐渐增加。当水化 30min 左右,溶液的pH值趋于稳定。

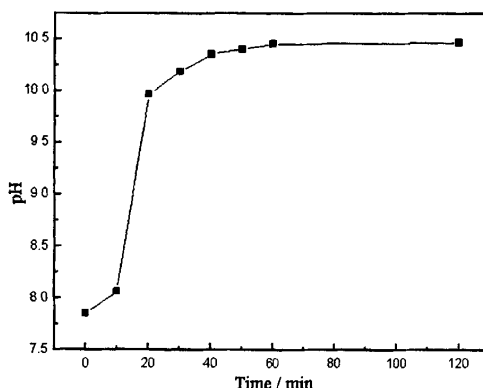


图 3-1 添加 MPC 成分的胶泥溶液 pH 值随水化时间的变化

Fig.3-1 Variation of pH with time of clay solution with MPC

3.4.2 添加MPC凝胶成分前后胶泥Mg²⁺离子浓度的变化

添加MPC凝胶成分的胶泥溶液中Mg²⁺离子浓度随水化时间的变化如下图所示。由图 3-2 可以看出,在胶泥水化的初始阶段——30min内,胶泥溶液中Mg²⁺离子浓度随时间的延长而不断降低,随着水化的继续进行,胶泥溶液中的Mg²⁺离子浓度随时间的延长而逐渐增加,最后趋于稳定。

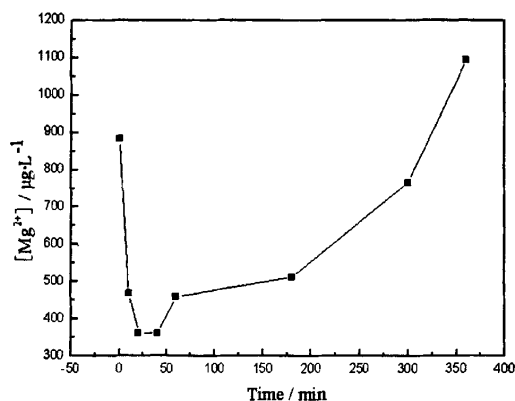
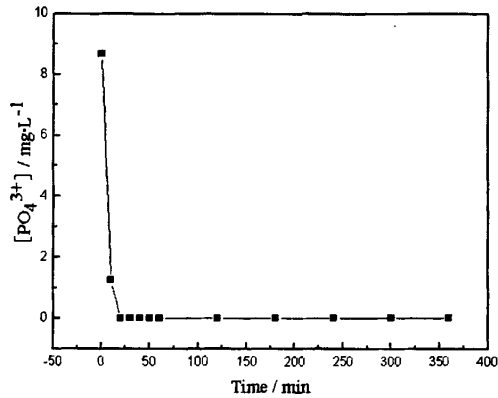
图 3-2 添加MPC成分的胶泥溶液Mg²⁺离子浓度随水化时间的变化

Fig.3-2 Variation of Mg ion concentration with time of clay solution with MPC

MgO粉末是微溶于水的物质，而且MgO在水中的溶解度还受到NH₄H₂PO₄的影响。NH₄H₂PO₄的浓度越高，MgO的溶解度越大^[18]。在水化反应的开始阶段，部分MgO溶于水，水解成Mg²⁺，随着水化反应的继续，Mg²⁺和其周围的H₂O分子结合，形成Mg的水合物Mg(H₂O)_n²⁺，并且与溶液中的PO₄³⁻和NH₄⁺通过氢键结合在一起，形成NH₄MgPO₄·6H₂O晶体，因为磷酸镁铵微溶于冷水^[60,61]，此时Mg²⁺离子浓度也就逐渐降低。NH₄MgPO₄·6H₂O晶体相互靠近逐渐就形成了(NH₄MgPO₄·6H₂O)_n网络结构，因为添加的MgO量要远远多于NH₄H₂PO₄的量，因此这一过程的持续时间受到NH₄H₂PO₄含量的制约，当NH₄H₂PO₄完全溶解并且与MgO形成新的结晶体之后，溶液中Mg²⁺离子的浓度达到一个最低值。之后，剩余的MgO则又继续溶解，Mg²⁺离子的浓度继续升高，直至MgO溶解达到饱和，如图 3-2 所示。

3.4.3 添加MPC凝胶成分前后胶泥PO₄³⁻离子浓度的变化

添加MPC凝胶成分的胶泥溶液中PO₄³⁻离子浓度随水化时间的变化如图 3-3 所示。NH₄H₂PO₄是强电解盐，遇水后会迅速溶解，发生多级电离，形成PO₄³⁻离子。由图中可以看出，当添加MPC成分的胶泥浸入水后的瞬间，溶液中PO₄³⁻离子的浓度最高，约为 8.67mg/L。在水化 20min内，随着NH₄MgPO₄·6H₂O晶体的不断生成，NH₄H₂PO₄溶解出的PO₄³⁻离子浓度不断降低，直到NH₄H₂PO₄完全消耗，此时PO₄³⁻离子浓度接近为 0 mg/L。

图 3-3 添加MPC成分的胶泥溶液 PO_4^{3-} 离子浓度随水化时间的变化Fig.3-3 Variation of PO_4^{3-} concentration with time of clay solution with MPC

3.4.4 添加 MPC 成分前后胶泥水化产物物相分析及结果

图 3-4 是胶泥在添加 10%的 MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合粉末前后的XRD图谱。如图(a)、(b)所示,在添加的MPC含量小于 10%时,胶泥的主要物相组成基本没有影响,胶泥的主要成分是结晶度较高的碳酸钙,二氧化硅和少量白云母。在添加MPC成分以后,胶泥的物相组成除了碳酸钙,二氧化硅和少量白云母以外还存在磷酸镁铵六水合物($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, struvite),但是由于MPC成分的添加量较少,而且加入的水量也较低,从其衍射峰的强度可以看出其水合物的含量较低。从(b)图中可以看出, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰较为尖锐,说明其结晶性较好。除此之外还有部分 MgO ,这是未反应的 MgO 粉末的衍射峰。

以上说明,在胶泥干燥的过程中,添加的 MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与胶泥中的水分发生了反应,生成了 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,并且随着水化时间的增加,水化产物逐渐发生晶化,转变为结晶度较好的 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 网状结构,起到了固水作用。

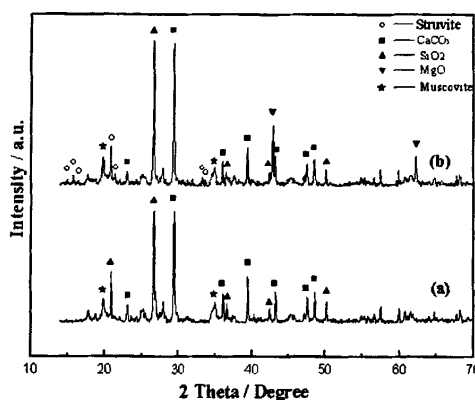


图 3-4 添加 MPC 成分前后胶泥的 XRD 图谱

(a: 不添加 MPC 成分的胶泥; b: 添加 MPC 成分的胶泥)

Fig.3-4 XRD pattern of original clay and clay with MPC

(a: without MPC; b: with MPC)

图 3-5 是添加 10% MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的混合粉末后的胶泥水化 3h, 1d, 3d, 7d, 28d 的 XRD 分析图谱, 试样的水固比为 1: 2。由 XRD 的分析可知, 添加 MPC 成分后的胶泥水化初期 3 小时内, 水化产物并不明显, 尚未出现水化产物的特征, 水化产物为非晶态。并且此时 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的特征峰已经消失, MgO 的特征峰出现偏移。

随着水化时间的延长, 水化产物的结晶性有了较为明显的提高。胶泥试样经过 1d 的水化后的 XRD 图谱中, 出现了 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的较为宽化的衍射峰, $15^\circ \sim 16^\circ$ 附近的三个强度很低, 而且有些宽化的峰分别对应于 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 (110) (020) 和 (011) 晶面, 21° 附近的两个峰对应 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 (111) 和 (021) 晶面, 33° 附近的两个强度很低的峰对应 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 (022) 和 (221) 晶面。

当胶泥干燥 3d~7d 后, 如图所示, 添加 MPC 胶泥的水化产物的衍射峰变得较为尖锐。当胶泥干燥 28d 后, 其 XRD 图谱如图所示, 可以看出, 胶泥中 $15^\circ \sim 16^\circ$ 的峰强度增加, 33° 左右的衍射峰尖锐化, 并且强度也有所增加。此外, 胶泥中还存在一定的 MgO 相, 说明添加的 MPC 凝胶成分中 MgO 没有完全参加反应, 有剩余。同时, 在图谱中还检测到了 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的其它特征峰。

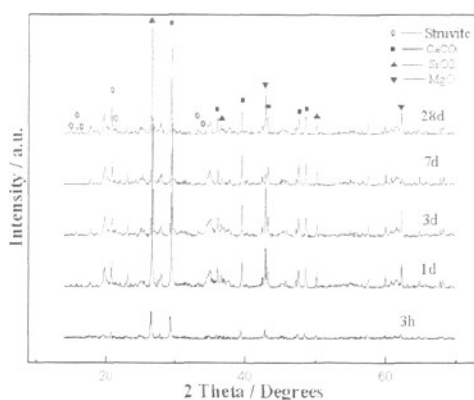


图 3-5 添加 10%MPC 凝胶成分胶泥水化产物的 XRD 图谱

Fig.3-5 XRD pattern of clay with 10% MPC at different period

3.4.5 胶泥形貌分析结果

图 3-6 是宏观观察试样外部形貌,可明显的感觉到随着凝胶成分含量的增多,试样颜色变浅。添加 MPC 成分 1%的试样表面均匀细腻;随着添加 MPC 成分的增多,胶泥表面可明显的看到分散的小白点,表面出现微小裂纹或气孔。

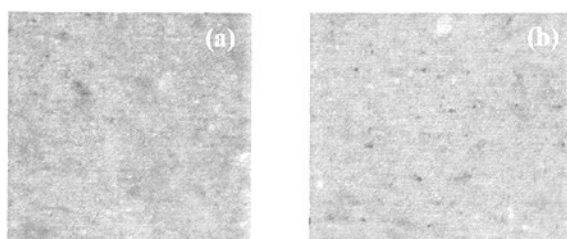


图 3-6 添加不同含量 MPC 胶泥宏观形貌

(a: 添加 1%MPC; b: 添加 5%MPC)

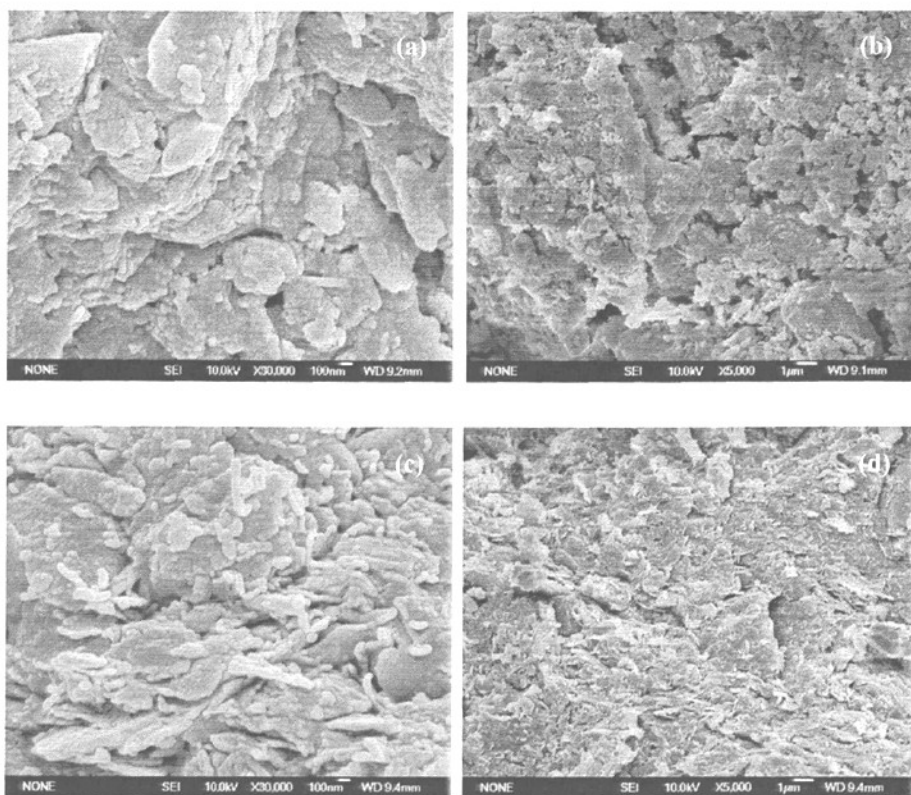
Fig.3-6 Macroscopic feature of clay with different content of MPC

(a: 1%MPC; b: 5%MPC)

图 3-7 是添加不同掺量的 MgO 和 $NH_4H_2PO_4$ 混合粉末后的胶泥干燥后的扫描电子显微镜的表面形貌照片。

从图 3-7 (a) 中可以看出未添加新组分的原始胶泥的表面形貌为层片状的组织,但是从图 3-7 (b) 中可以看出原始胶泥表面出现较为明显的缝隙。可能的因素有胶泥的内应力过大,干燥时内部和表面的水分散失速率不同,而胶泥外部

首先失水。添加MPC组分的目的在于，通过 MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合粉末遇水后发生水化反应，起到凝水的作用，弥补胶泥由于水分的散失过快所造成的表面缝隙较大的缺点。同时添加MPC成分以后生成的新物质，能够填充原始胶泥内部较大的孔隙，发挥MPC凝胶成分在胶泥中的增强作用。如图 3-7 (c,e,g) 所示，在原始胶泥中添加 MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合粉末后，在原来的层片状组织表面附着了大量细小的块状或者条棒状的物质，而且胶泥表面的孔隙减小。这可能是因为MPC组分的加入，使其在胶泥原有的片层状组织上落点生长了新的物质，并且在胶泥原先的孔隙中结晶生长，因此增加了原始胶泥的致密程度。并且 MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合粉末遇水发生反应后生成的物质具有早期强度较高的特点，这也必将有利于提高胶泥的强度。随着添加的MPC成分的含量逐渐增加，胶泥组织上附着的条块状物质逐渐增多。从图 3-7 (b,d,f) 中可以看出，当MPC成分掺量逐渐增加时，胶泥的致密程度有所提高。但是当MPC成分掺量达到 10%时，胶泥的致密程度与 5%掺量的胶泥相比提高不大。分析原因可能是因为 MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合粉末遇水后，会产生 NH_3 逸出胶泥表面，增多了胶泥表面的孔隙。图 3-7 (i) 是添加MPC后，胶泥表面形成的水化产物形貌。



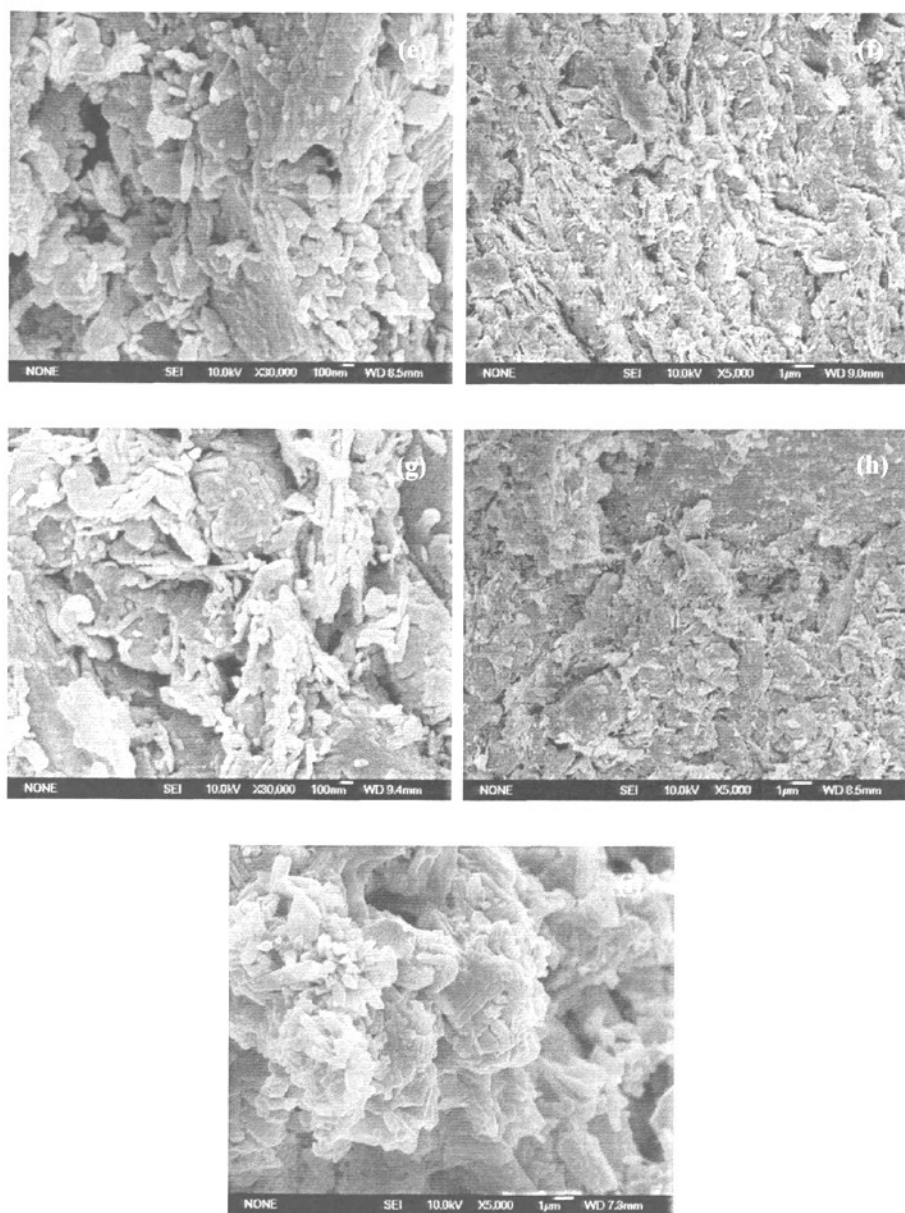


图 3-7 添加 MPC 成分前后胶泥的表面形貌

(a, b: 原始胶泥放大不同倍数; c, d: 添加 1%MPC 成分的胶泥放大不同倍数; e, f: 添加 5%MPC 成分的胶泥放大不同倍数; g, h: 添加 10%MPC 成分的胶泥放大不同倍数; i: 在原始胶泥内部形成的部分水化产物)

Fig.3-7 Micro-morphology of clay with different content of MPC

(a, b: original clay of different magnification; c, d: 1%MPC added, different magnification; e, f: 5%MPC added, different magnification; g, h: 10%MPC added, different magnification; i: part of hydration production in clay)

3.4.6 热分析

添加 MPC 成分前后胶泥干燥后的 TG-DTA 热重分析曲线如图 3-8 和图 3-9 所示。原始胶泥样品质量为 7.968mg，添加 20%MPC 胶凝剂组分胶泥的样品质量为 6.743mg。

从 TG 曲线上可以看出，掺入 MPC 凝胶材料的胶泥与原始胶泥在从 20~700℃ 的升温过程中，总的失重非常相近，添加 MPC 成分的胶泥失重约 20%，原始胶泥失重约 17%。原始胶泥大约有 60%的失重发生在 20~500℃ 范围内。而添加 MPC 成分的胶泥大约有 65%的失重发生在 20~500℃ 温度范围内。

从图中可以看出，在 50~200℃ 范围内，添加 MPC 成分的胶泥试样失重速率要明显大于原始胶泥试样的失重速率，分析原因可能是因为掺入 MPC 成分以后加快了胶泥的水化程度，使水化产物的量增多，因此在此升温范围内水合物脱水较多，造成胶泥失重较多。

当温度升至 300~350℃ 范围时，掺入 MPC 成分的试样的 DTA 曲线出现一个较小的吸热峰，并且在失重曲线上出现一个拐点。

升温到 650℃ 以后，两种胶泥试样的失重速率都有了明显的增加，在 650~700℃ 范围内的失重可能是结晶水的分离或者气体的释放。

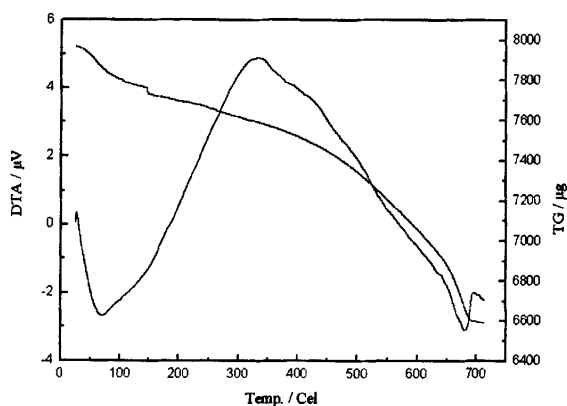


图 3-8 原始胶泥干燥后的 DTA-TG 分析

Fig.3-8 DTA-TG analysis of original clay after drying

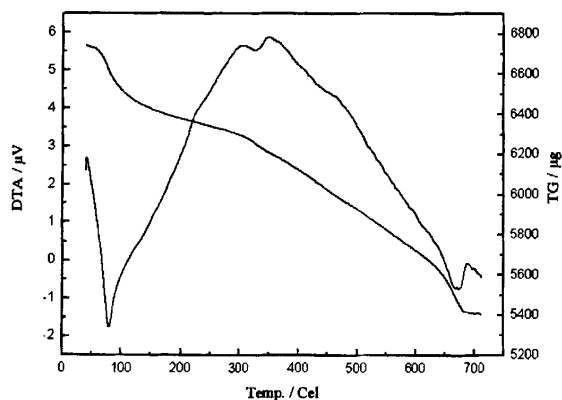


图 3-9 添加 MPC 成分后胶泥干燥后的 DTA-TG 分析

Fig.3-9 DTA-TG analysis of clay with MPC after drying

图 3-10 是添加 MPC 成分后胶泥经过 20~700℃ 烧结过程前后的 XRD 图谱分析, 根据其结果进一步分析胶泥烧结过程的失重原因。如图 (a) 所示, 烧结前胶泥中的主要物相组成为: 碳酸钙, 二氧化硅, 白云母 (氧化镁型), 氧化镁和磷酸镁铵的六水合物。烧结后, 如图 (b) 所示, 存在于胶泥中的物相组成主要是: 二氧化硅, 白云母, 和少量的氧化镁和少量的碳酸钙。

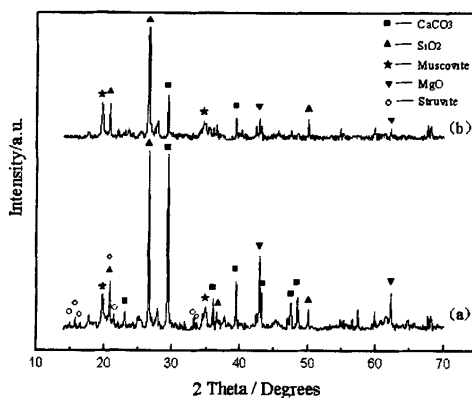


图 3-10 添加 MPC 成分后胶泥进行 700℃ 烧结前后的 XRD 图谱

(a: 烧结前的胶泥; b: 烧结后的胶泥)

Fig.3-10 XRD pattern of clay with 10% MPC after sinter at 700℃

(a: before sintered; b: after sintered)

综合差热失重曲线和烧结前后检测的 XRD 图谱分析添加 MPC 成分后胶泥经过 700℃ 烧结处理后造成失重的原因,主要有以下几个方面:

①50~200℃附近是磷酸镁铵($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)脱去 5 分子水的反应(磷酸镁铵在空气中加热到 100℃时,脱水成无水物);继续加热到 600℃,分解成焦磷酸镁 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[60-62]。

②105~115℃附近失重较多,此温度范围多是水分的流失。

③330~340℃附近是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热分解反应^[63,64]。DTA 曲线显示为吸热峰。但是通过峰的强度可以看出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的含量很少,而且从 XRD 图谱分析上也检测不到。

④580~710℃附近是碳酸钙(CaCO_3)热分解的反应^[65]。DTA 曲线显示为吸热峰。

⑤680~700℃是白云母的特征吸热谷^[66-68]。

综上所述,添加的 MPC 成分可以较为有效的提高原始胶泥粉末的固水能力,增加水化程度,达到快速硬化的目的。

3.4.7 微观变化对胶泥性能的影响

(1) 力学性能

当添加 MPC 较多时,加入胶泥粉末中的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 MgO 粉末遇水,发生化学反应,生成 NH_3 逸出胶泥,从而在胶泥体中形成气泡。当 MPC 的添加量不多时,产生的气泡较少,此时添加的 MgO 微粒掺入胶泥中,起到了一定的力学强化作用。而当胶泥中添加的 MPC 量较多时,产生的气泡较多,因此,当胶泥干燥后就会形成较为疏松多孔的结构,导致胶泥的抗弯强度降低。而且,添加的 MPC 混合粉末遇水生成磷酸镁铵六水合物较脆,导致胶泥抗弯性能降低。

(2) 体积收缩率

掺入 MPC 成分后胶泥体积收缩率比原始胶泥体积收缩率低,主要原因有:

①向原始胶泥中添加一定含量的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 MgO 混合粉末,过量的较细 MgO 颗粒会填充在胶泥基体中,细化了孔径的结构。

②加入的混合粉末胶泥中的游离水分发生水化反应,生成磷酸镁铵水合物,起到固水作用,减少了水分的散失量,降低了胶泥的体积收缩。

③掺入 MPC 后,原始胶泥的用量相对较少,使干燥收缩率降低。

造成添加 MPC 组分后胶泥体积收缩率先增加后降低的因素是:

掺加的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 MgO 混合粉末会在水化过程中放出氨气(NH_3)^[36],使胶泥内部出现气孔,又由于胶泥干燥时间较长,因此导致胶泥体积收缩不均匀。随着添加量的增加,胶泥中气孔的数量也逐渐增多,添加的组分固水作用相对较

小,因此胶泥体积收缩率增加。当添加量进一步增加时,掺加的MPC组分的固水作用占主导地位,因此胶泥的收缩率随着添加量的增加而减小。

(3) 孔隙率及孔径分布

添加MPC成分可以有效的改善胶泥中的孔径分布。这是因为添加的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 MgO 混合粉末与水生成的水化产物和过量的 MgO 颗粒填充在胶泥原有组织的孔隙之间,起到了很好的填充作用。而造成孔径在 $60\sim 160\text{ \AA}$ 范围内的分布有增加的趋势的因素,一方面是因为添加的MPC成分的水化产物的量较少,不能较多的填充原有胶泥的组织孔隙;另一方面,因为添加MPC成分以后,伴随着水化的进行,会有 NH_3 生成,反而不利于胶泥孔径的降低。

3.5 本章小结

添加 MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合粉末后的原始胶泥粉末加水后,发生放热反应,并且在较短的时间内就发生了硬化。通过对干燥过程各个阶段的胶泥试样进行物相分析和热重分析得到,添加MPC成分后的胶泥主要的水化产物为 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

通过跟踪测量离子浓度的变化,较为深入的研究了胶泥水化过程的反应机理。在胶泥的基体上首先附着一定量的 MgO 颗粒,而后 MgO 水化形成 Mg^{2+} 离子及少量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 化合物, Mg^{2+} 离子与周围的 H_2O 分子形成 Mg 的六合水离子($\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$),附着在胶泥的基体上。同时溶液中的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 也迅速发生一级和二级电离出 NH_4^+ 离子, H^+ 离子和 PO_4^{3-} 离子,与 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 结合形成 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子。多个 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子相互靠近,并且通过氢键结合成磷酸镁铵的网络结构,在胶泥基体上继续长大并连结,逐渐充满原始胶泥的组织孔隙,直到添加的凝胶成分水化结束,胶泥干燥。

通过对添加MPC凝胶成分前后胶泥的扫描电子显微镜观察,可以看到添加的新组分在胶泥基体上附着生长了条块状的物质,填充了胶泥本身的组织空隙,减少了胶泥表面的孔隙及裂纹。

第四章 真空干燥工艺对胶泥干燥时间及性能的影响

4.1 前言

由前一阶段的试验可以看到,向原始胶泥粉末中添加一定比例的凝胶成分 MPC 可以起到凝水快硬的效果,能够较为有效的提高“泥人张”泥塑的干燥硬化时间,但是会牺牲原始泥料本身的力学性能。在不过多降低力学性能的前提下,凝胶材料的添加量不能过多,否则会造成干燥过快,不易控制的不良后果。并且,较多量的掺加 MPC 凝胶材料会降低胶泥的力学性能,不利于提高“泥人张”泥塑的产品质量稳定性,甚至会降低泥塑的观赏效果。

真空干燥可以使样品表面的水在较低温度下达到饱和蒸汽压,提高真空度可以降低样品周围的环境压力,有利于样品微小毛细孔中的水分变成水蒸气快速扩散迁移排出而加快硬化干燥定型。同时,为了让样品中的水分较快排出,通常在提高真空度的同时提高温度,主要是为了提高样品的水分蒸汽分压,在含水量相同的情况下,温度越高,扩散效果越好,从而提高样品的干燥速度。

虽然升高温度有利于水分的蒸发,但是也要适度,否则会影响热量的传输。在本试验中,根据之前的差热失重分析发现在 50°C 之前都不会引起胶泥的成分变化,因为室温变化范围在 20~30°C 左右,因此选择 40°C 的干燥温度。这样可以在保证真空干燥散热的同时保证干燥效果更好。

本章的研究内容主要是:采用 40°C 下真空干燥的方法,降低干燥过程中胶泥整体内外的湿度差,使胶泥均匀失水,并且快速去除原始泥料中的大量水分,减少或消除泥料干燥硬化过程中造成的变形及表面开裂现象。分析比较采用较高温度下真空干燥与传统自然干燥的时间和速度。通过对泥料真空干燥后的表面形貌、力学性能及孔隙率的测量,比较改善干燥工艺后的泥料的干燥效果。

4.2 试验材料及设备

4.2.1 试验材料

原始胶泥粉末的制备:首先将天津彩塑“泥人张”的原始湿泥材料放在干燥通风的地方进行干燥失水,再将完全干燥的原始泥料砸成碎块,研磨成为粉末,通过孔径 0.45 毫米网目 40 目的检验标准筛筛选,制得原始泥料粉末。

4.2.2 试验设备及器具

表 4-1 试验主要设备及器具

Table 4-1 equipments used in the experiment			
设备名称	型号	主要参数	产地
电子天平	TD12001	频率 50Hz 功率 5VA 最大称量 1200g	天津市天平仪器 有限公司
电热恒温真空干燥箱	DZF-0B	220V, 50Hz 温度范围 50~20° C	上海跃进医疗器械厂
环境扫描 电子显微镜	XL30ESEM	配有 ISIS300 型 射线能谱仪	荷兰 Philips 公司
比表面及孔隙度分析 仪	NOVA-2000	孔隙度: 3.5-2000 比表面积 $\geq 0.01\text{m}^2/\text{g}$ 最小可分辨相对压力 (P/P0): 2×10^{-5}	美国康塔公司
旋片真空泵	2XZ-1	1400r/min, 0.25kW, 抽速: 1L/s	浙江黄岩求精 真空泵厂
万能材料试验机	M350-20KN.cx	静载最大量程: 200KN, 另配有 2500N, 1000N 传感器	英国 Testometric 公司
玻璃仪器若干	—	—	—

其他工具：游标卡尺、刀、保鲜膜、玻璃板等。

4.3 研究方法

4.3.1 湿胶泥试样的制备

原始胶泥粉末与水量的比为 2：1。将胶泥粉末与水充分混合均匀后，制成样品尺寸为 10mm×10mm×60mm 用来测量胶泥干燥后的三点弯曲强度，制成样品尺寸为 20mm×20mm×20mm 用来测量胶泥干燥时间。

4.3.2 不同真空度条件下胶泥干燥时间的测量

使用自行设计的测量设备测量胶泥干燥时间。将制好的尺寸为 $20 \times 20 \times 20\text{mm}$ 的试样后放入 40°C 样品室，打开真空泵，当真空度达到试验值时，关闭真空阀，保持 30 min 后进行第一次测定。测量时，降低试针使其与胶泥试样表面接触。取 200g 的砝码置于试针上方，突然放松，试针垂直自由地沉入胶泥。观察试针停止下沉或释放试针 30s 时，从胶泥上表面到指针低端的距离。当试针只能沉入胶泥 $5 \pm 1\text{mm}$ 时，胶泥达到初凝状态，从水全部加入胶泥搅拌均匀至胶泥初凝状态的时间为胶泥的初凝时间；当试针只能沉入胶泥 0.5mm 时，胶泥达到终凝状态；从水全部加入胶泥至终凝状态的时间为胶泥的终凝时间。测试时，临近终凝，每隔 15 min 测定一次。为保证测试的准确性，每次测定，试针不能落入已有的针孔。当达到终凝状态后，将试样继续放回样品室，在真空条件下保持 12 小时后取出。以此类推，保持温度不变，调整真空度，分别测量 40°C 下真空度为 0、0.02、0.04、0.06、0.08MPa 时样品的干燥时间。

4.3.3 不同真空度条件下胶泥弯曲强度的测量

利用三点弯曲法对试样的抗弯曲强度进行测定。将湿胶泥制备成大小为： $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 60\text{mm}$ 的长方体试样后，分别置于参数为 40°C 下真空度为 0、0.02、0.04、0.06、0.08MPa 的样品室中，在真空条件下保持 12 小时后取出，放置室温下养护 14 天后测量其抗弯曲强度。测量之前将试样表面用砂纸打磨光滑，除去毛刺和明显凹凸颗粒，用游标卡尺测量其尺寸后，由万能材料试验机完成测定。每组试件 5 个，结果取平均值。

4.3.4 不同真空度条件下胶泥孔隙率及孔径分布的测量

通过比表面及孔隙度分析仪对不同真空度条件下干燥后的胶泥进行分析，研究真空度对胶泥孔径分布的影响。

4.3.5 不同真空度条件下胶泥体积收缩率的测量

利用体积测量法，测定泥塑在捏制成形和真空干燥后完全失水的尺寸变化。从而计算出在不同真空度条件下，试样的收缩率。

将胶泥制成尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 60\text{mm}$ 的试块，用游标卡尺分别测出试块的原始长度 (L_0)、宽度 (B_0) 和高度 (H_0)。在空气中放置不同测试龄期后，测量其长度 (L_1)、宽度 (B_1) 和高度 (H_1)。每种配比的体积收缩率 (R_v) 取 5 块

试样的平均值按公式 4-1 计算。

$$Rn = \frac{L_1 \times B_1 \times H_1 - L_0 \times B_0 \times H_0}{L_0 \times B_0 \times H_0} \times 100\% \tag{4-1}$$

式中：

L_1 , B_1 , H_1 分别为试样初始长度，宽度和高度值；

L_0 , B_0 , H_0 分别为试样初始长度，宽度和高度值；

R_n 为试样的体积收缩率。

4.3.6 表面形貌分析

用环境扫描电子显微镜观察不同真空度条件下胶泥干燥后的微观形貌。

4.4 试验结果及分析

4.4.1 真空度对胶泥干燥时间的影响

在 40℃ 下，不同的真空度对胶泥干燥时间的影响见表 4-2：

表 4-2 40℃ 下真空度对胶泥干燥时间的影响

Table4-2 Effect of vacuum on drying-time of clay, 40℃

编号	1	2	3	4	5
真空度/MPa	0	0.02	0.04	0.06	0.08
初凝时间/min	80	65	56	45	30
终凝时间/min	505	455	382	344	262
干燥时间/min	425	390	326	299	232

从表中可以看出，原始胶泥的干燥时间受到真空度的影响，真空度越高，胶泥达到初凝的时间越短，达到终凝的时间就越快，干燥的就迅速。同时也能从中看出真空度对胶泥初凝时间的缩短并没有太大的作用，而对于胶泥干燥时间的影响却较为重要。

在试验中还发现：随着真空干燥的时间增加，胶泥中的含水量越来越低，如果维持真空泵抽速不变，则真空度会继续降低，干燥效率会逐渐降低。通过人为控制真空泵的开启时间来控制真空度有利于胶泥的干燥。其原因主要有：真空干燥时，首先将胶泥中靠近表面的毛细孔中的水分抽出，此时随着水分的排出，毛

细孔逐渐缩小,干燥速度减缓,而随着真空度的降低毛细孔又逐渐变得通畅。此时再提高真空度到某一点时,内层的水分又开始排出。如此反复控制真空泵的开启时间,能够尽快使胶泥中的水分较为完全的排出,提高干燥效率,缩短胶泥的干燥时间。而且,采用较高温度的真空干燥,胶泥水分汽化加快,内部压力增加,随着真空泵的抽气,胶泥内部的水分继续扩散,从而达到快速彻底干燥的目的。

因为“泥人张”手工艺作品的捏制过程需要一定时间。在胶泥试样放进真空干燥箱之前,胶泥一直放置在室温通风的环境中,因此为工艺品的制作过程提供充足的时间。在 50%水灰比的前提下,不但可以保证胶泥的捏制手感最佳,而且可以保证其具有相当的可捏制性,能够在一定的时间内完成手工艺品的制作。

4.4.2 真空度对胶泥弯曲强度的影响

不同真空度对原始胶泥抗弯强度的影响如图 4-1 所示。可以看出,随着真空度的增加,胶泥的抗弯强度出现了上升的趋势。原始胶泥的抗弯强度大约在 6.7MPa 左右,采用真空干燥后,胶泥的抗弯强度变化较大,比原始胶泥的抗弯强度提高了约 15~25%。当干燥真空度为 0.04 时,胶泥的抗弯强度最高约为 9MPa,比原始胶泥的抗弯强度提高了 25%。但是,真空度为 0.02MPa 时胶泥的抗弯强度约为 6.56MPa,与原始胶泥的抗弯强度接近。

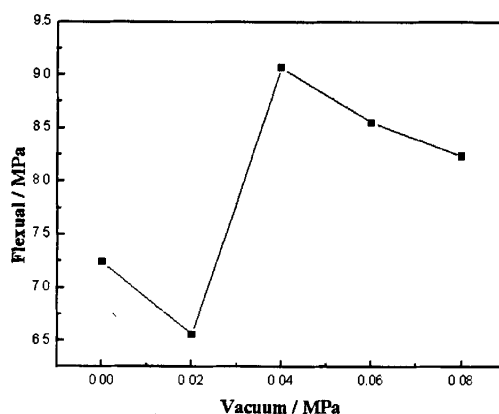


图 4-1 不同真空度对胶泥抗弯强度的影响

Fig.4-1 Effect of different vacuum on resist flexural strength

4.4.3 真空度对胶泥孔隙率及孔径分布的影响

采用 BJH 脱附分析方法对不同真空度下干燥后的胶泥孔隙进行研究,得到胶泥干燥后的孔径分布如表 4-3 所示。从表中可以看出:

①不同真空度条件下干燥的胶泥其孔隙直径的大小主要集中在 20~200 Å 范围内,约占胶泥总孔体积的 65%左右。

②与真空度为 0MPa 时干燥的胶泥相比,真空度为 0.02~0.08MPa 下干燥后的胶泥在 0~50 Å 孔径范围内的孔隙有增多趋势,而在 50~200 Å 孔径范围内的孔隙数量降低。说明真空干燥的过程有利于水分的快速排出,并且由于外界气压远远小于胶泥内部的压力,因此造成孔隙缩小。胶泥中的较大孔向较小孔转化,孔的结构趋于细化。

③对于 200 Å 以上的较大孔隙,提高干燥时的真空度并没有降低的趋势。

表 4-3 不同真空度干燥对胶泥孔径的影响

Table4-3 Effect of different drying vacuum on pore size distribution					
孔径范围 / Å	0MPa	0.02MPa	0.04MPa	0.06MPa	0.08MPa
0~20	8.23%	9.25%	9.61%	10.33%	10.04%
20~50	32.85%	35.16%	34.49%	35.20%	33.64%
50~100	32.12%	31.42%	32.11%	29.38%	30.53%
100~200	22.68%	18.81%	20.91%	15.01%	18.91%
200 以上	4.12%	5.36%	2.89%	10.08%	6.87%

图 4-2 反应的是不同真空度干燥后胶泥孔径与孔体积关系的玻尔兹曼拟合曲线。从图中可以看出,真空度为 0、0.02MPa 时干燥后的胶泥孔体积要大于真空度为 0.04、0.06、0.08MPa 下干燥的胶泥。而且,真空度为 0.04、0.06、0.08MPa 时干燥的胶泥总孔体积较小。因此可以看出,真空干燥可以改变胶泥内部的孔隙结构。并且这一实验结果与之前的胶泥抗弯强度的测量结果一致,胶泥的抗弯强度和胶泥的总孔体积呈对应关系。总孔体积越小,胶泥的抗弯强度越大。

综上所述,真空干燥后的胶泥内部孔隙发生了变化,随着真空度的增加胶泥的孔径有变小的趋势,而且胶泥内部总的孔体积有减少的趋势。比较真空度 0~0.08MPa 范围内的各个参数对胶泥内部孔隙的影响后得出:真空度在 0.04~0.08MPa 范围内可以缩小胶泥的孔径大小,并且降低胶泥内部的孔隙含量。

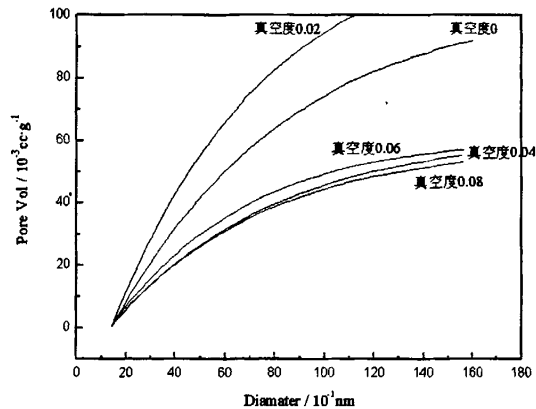


图 4-2 不同真空度下胶泥孔径与孔体积关系曲线

Fig.4-2 Curve of the relationship between pore size and volume of clay drying at different vacuum

4.4.4 真空度对胶泥体积收缩率的影响

因为试样的制备过程是按照模具制成统一尺寸，所以可以将试样的原始尺寸计为：10mm×10mm×60mm。表 4-4 是试样干燥后用游标卡尺测量的尺寸数据。

表 4-4 试样真空干燥后的尺寸数据

Table4-4 Dimension of samples after vacuum drying

试样								收缩率	
真空度/MPa	编号	长/mm	宽/mm	高/mm	V ₁ /mm ³	体积变化/mm ³	R _n /%	均值/%	
0	1	53.3	9.14	8.76	4267.539	1732.461	28.87		
	2	53.62	9.16	9.16	4499.018	1500.982	25.02		
	3	52.6	9.1	8.82	4221.781	1778.219	29.64	28.51	
	4	53.54	9.12	8.84	4316.438	1683.562	28.06		
	5	52.92	9	8.7	4143.636	1856.364	30.94		
0.02	1	53.92	9.35	9.1	4587.783	1412.217	23.54		
	2	54.02	9.36	9	4550.645	1449.355	24.16		
	3	53.4	9.4	9.16	4597.954	1402.046	23.37	22.46	
	4	54.84	9.4	9.3	4794.113	1205.887	20.10		
	5	54.7	9.3	9.3	4731.003	1268.997	21.15		

0.04	1	54.26	9.44	9.28	4753.35	1246.65	20.78	20.53
	2	54	9.44	9.36	4771.354	1228.646	20.48	
	3	54.06	9.38	9.2	4665.162	1334.838	22.25	
	4	54.06	9.42	9.46	4817.46	1182.54	19.71	
	5	54.6	9.42	9.4	4834.721	1165.279	19.42	
0.06	1	54.16	9.66	9.56	5125.919	874.081	14.57	18.42
	2	54.1	9.6	9.1	4775.407	1224.593	20.41	
	3	54.08	9.56	9.14	4844.054	1155.946	19.27	
	4	54.2	9.46	9.8	5056.643	943.3568	15.72	
	5	54.72	9.32	9.14	4671.315	1328.685	22.14	
0.08	1	54.8	9.9	9.8	5187.806	812.1936	13.54	16.54
	2	54.6	9.7	9.56	5010.97	989.0304	16.48	
	3	54.62	9.8	9.8	5117.239	882.7614	14.71	
	4	54.98	9.52	9.4	4889.042	1110.958	18.52	
	5	55.18	9.34	9.4	4834.209	1165.791	19.43	

从表 4-4 中可以看出，胶泥在真空的干燥环境中根据真空度的不同均发生了不同程度的失水，并伴随着体积收缩，其范围大约在 16.54%~28.51%。

根据以上数据，做真空度和胶泥体积收缩率的曲线图进行对比分析。如图 4-3 所示：随着胶泥干燥时真空度的增加，胶泥的收缩率呈减小趋势。胶泥在真空度 0.02MPa 下干燥的体积收缩率与在真空度 0MPa 下干燥的体积收缩率相比降低了约 21%。并且随着真空度的提高，胶泥的体积收缩率在一定范围内（真空度从 0.02~0.08MPa）呈现近似的直线关系。在真空度为 0.08MPa 条件下干燥的胶泥，其体积收缩率与真空度为 0MPa 的条件下干燥的胶泥降低了约 42%。

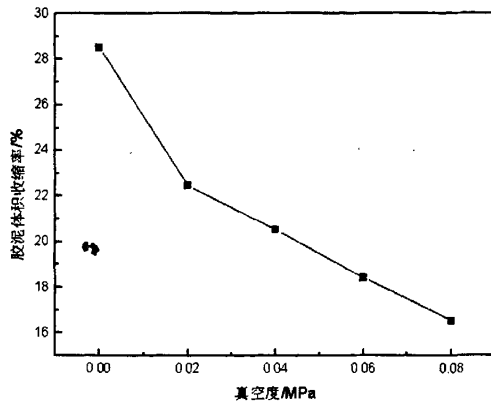


图 4-3 不同真空度胶泥干燥后体积收缩率变化图

Fig.4-3 Variation of volume shrinkage ratio after different vacuum drying

图 4-4 是不同真空度条件下干燥后胶泥各向尺寸收缩率。从图中可以看到，在真空度为 0.04MPa 和 0.08MPa 的条件下，胶泥的高度和宽度方向的收缩率较为接近，两个方向的收缩较为一致。且真空度为 0.08MPa 时，胶泥长度方向的收缩率也较低，因此样品在真空度为 0.08 条件下干燥后，翘曲程度不明显，如图 4-5 所示。同时，可以看到真空度 0.04、0.08MPa 试验参数下干燥的胶泥并没有引起严重的翘曲现象。分析原因主要是因为真空干燥脱水速度快，可以将胶泥中的水分迅速排出而定型，从而其收缩变形少。

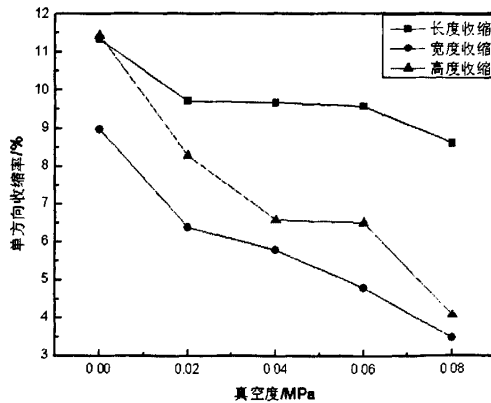


图 4-4 不同真空度下胶泥干燥后单向尺寸收缩率变化图

Fig.4-4 Variation of single-dimension shrinkage ratio of clay drying at different vacuum

4.4.5 表面形貌分析

观察真空干燥后试样的宏观形貌,如图 4-5 所示。40℃ 下不同真空度干燥后的胶泥与自然条件下干燥失水的试样比较,颜色并未有什么明显变化。但是随着真空度的提高,试样干燥后的表面显得更为均匀细腻,表面开裂现象也有所减少。分析真空干燥过后胶泥表面开裂现象减少的原因,主要有①各向收缩率差异有所降低,尤其是当尺寸较大方向上的收缩率与尺寸较短方向上的收缩率相协调的时候,胶泥表面开裂的现象就会减少②真空干燥过程是一个快速将胶泥表面和内部的水分汽化的过程,随着真空度的增加,胶泥内部和表面的压力差很大,压力梯度也很大,于是胶泥中的水分大量逸出,使胶泥表面和内部能够同时干燥,防止了通常在常温大气下干燥时容易产生的表面硬化现象。

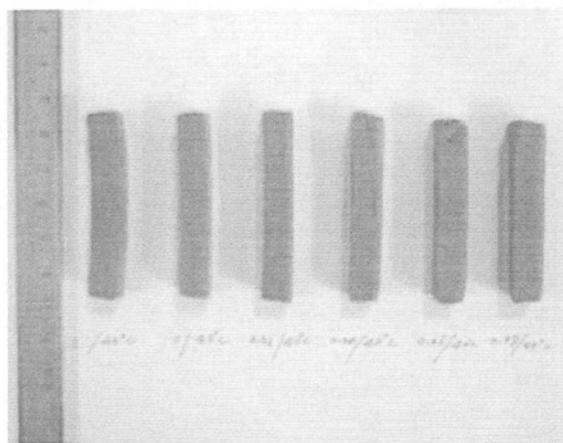
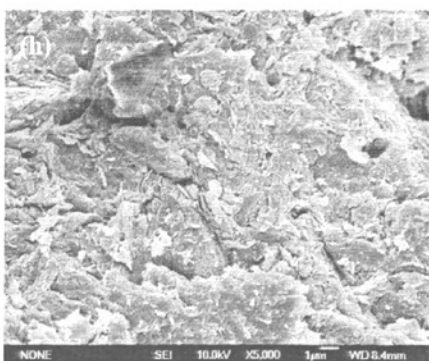
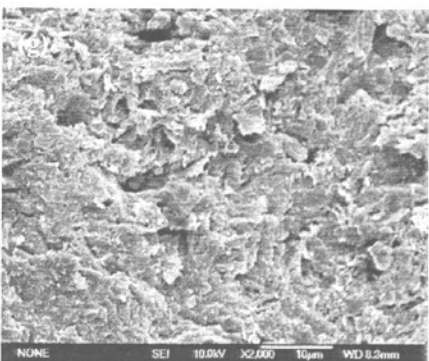
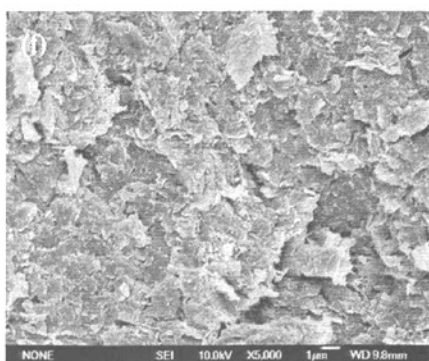
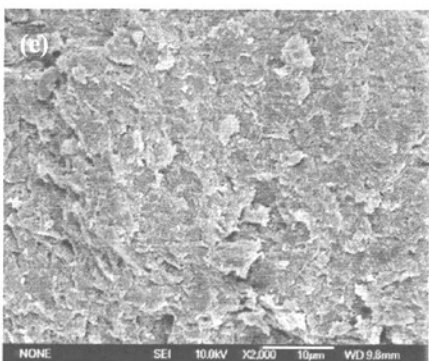
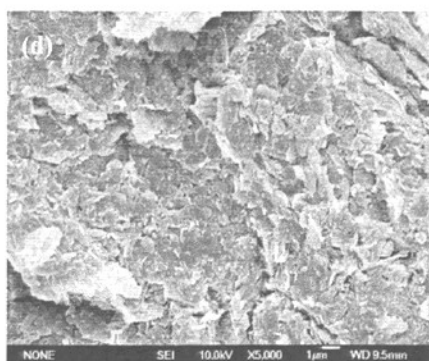
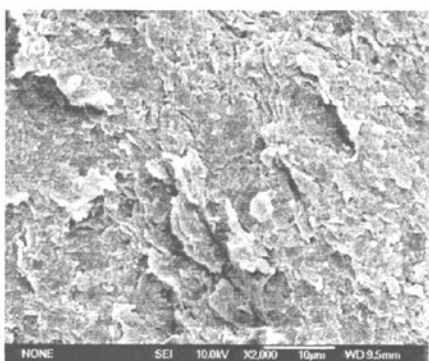
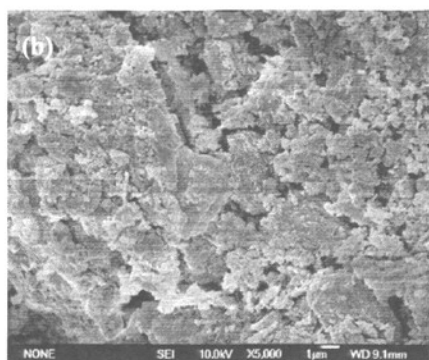
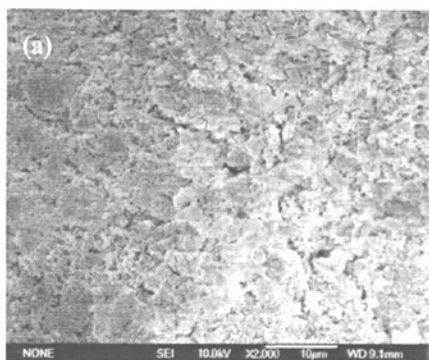


图 4-5 不同真空度胶泥干燥后的变形

Fig.4-5 Deformation of samples of different vacuum drying

不同真空度下干燥后胶泥微观形貌图像如图 4-6 所示。从图中可以看出,真空干燥后的胶泥比在室温条件下干燥的胶泥致密度有所提高,并且孔隙有所减少。在 40℃ 不同真空度条件干燥后,胶泥表面的致密度随着干燥时真空度的增加有所提高,而且胶泥表面的微孔数量也有所减少。这是因为真空干燥时,胶泥中靠近表面的毛细孔中的水分首先被抽出,而后随着水分的排出,胶泥外部压力较低,毛细孔逐渐收缩,因此从表面看到的孔洞数量降低。并且从图中可以看出,真空干燥对于胶泥组织的表面形貌并没有较大的影响,只是真空干燥时,胶泥所受到的吸力较大,呈现出层层排列的致密的鳞片状组织形态。随着真空度的进一步增高,胶泥中的水分排出速度也就越快,胶泥内部的毛细孔中的水分也随之快速排出胶泥表面,从而使胶泥组织变得致密。



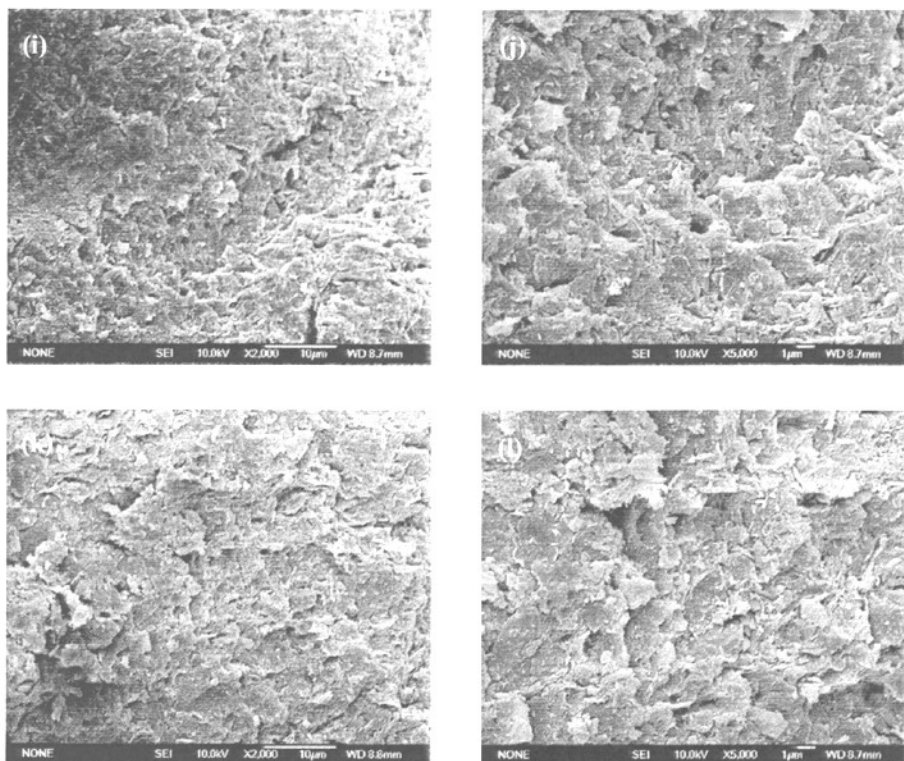


图 4-6 不同真空度下干燥的胶泥表面形貌

(a, b: 20°C 下室温干燥胶泥表面形貌放大不同倍数; c, d: 40°C 下真空度为 0 MPa 时干燥的胶泥表面形貌放大不同倍数; e, f: 40°C 下真空度为 0.02 MPa 时干燥的胶泥表面形貌放大不同倍数; g, h: 40°C 下真空度为 0.04 MPa 时干燥的胶泥表面形貌放大不同倍数; i, j: 40°C 下真空度为 0.06 MPa 时干燥的胶泥表面形貌放大不同倍数; k, l: 40°C 下真空度为 0.08 MPa 时干燥的胶泥表面形貌放大不同倍数)

Fig.4-6 Micro-morphology of clay drying at different vacuum

(a, b: 20°C, different magnification; c, d: 40°C, different magnification; e, f: 40°C, 0.02MPa vacuum, different magnification; g, h: 40°C, 0.04 MPa vacuum, different magnification; i, j: 40°C, 0.06 MPa vacuum, different magnification; k, l: 40°C, 0.08 MPa vacuum, different magnification)

4.4.6 真空干燥对胶泥成分的影响分析

选取不同真空度干燥条件下的试样进行扫描电子显微镜面扫描, 与原始胶泥试样进行比较。从表 4-5 可以看出, 真空干燥的过程并没有引入新的元素, 只有部分元素含量的变化。而且随着真空度的增加, 胶泥的含氧量有了逐渐减少的趋势, 这是因为在低压条件干燥时, 样品室内氧含量低, 阻碍了胶泥的氧化过程。

表 4-5 40℃ 下真空干燥后胶泥化学元素的组成分析（重量百分比）
Table4-5 40℃, Element composition of clay drying at different vacuum (weight

percentage)								
真空度	O / %	Mg / %	Al / %	Si / %	P / %	K / %	Ca / %	Fe / %
0	46.97	3.22	9.59	25.65	4.12	3.12	10	5.56
0.02	53.15	2.69	9.98	22.62	3.61	2.24	8.44	4.48
0.04	53.66	2.51	9.82	23.39	3.6	2.79	7.63	3.79
0.06	52.38	1.9	10.81	23.39	4.13	2.89	8.7	4.06
0.08	51.25	2.49	9.6	23.34	3.53	3	8.35	5.52

4.5 本章小结

- ①真空干燥可以明显降低胶泥的干燥时间，与采用原有的干燥工艺相比，真空干燥时间减少了 30~65%。随着真空度的降低，干燥时间呈现下降趋势。
- ②采用真空干燥胶泥试样的抗弯强度提高约 15~25%。真空度为 0.04MPa 时，胶泥的抗弯强度最高约为 9MPa。
- ③随着真空度增加胶泥的孔径有变小的趋势，且胶泥总孔体积有减少趋势。胶泥在真空环境中干燥后体积收缩率范围在 16.54%~28.51%。随着胶泥干燥时真空度的增加，胶泥的收缩率呈减小趋势。且由于胶泥干燥速度快，胶泥的各向收缩较为一致，在宏观上表现为没有明显的翘曲现象。
- ④从扫描电镜拍摄的胶泥干燥后的图片和胶泥孔隙分析可以看出，与原始干燥工艺后的胶泥表面形貌相比较，微观结构更为致密。
- ⑤能谱分析证明：真空干燥没有改变原始胶泥中的元素，只是元素含量的变化。
- 综上所述，真空干燥过程可以降低胶泥整体内外的湿度差，使胶泥均匀失水，并且快速去除原始泥料中的大量水分，减少或消除泥料干燥硬化过程中造成的变形及表面开裂现象。

第五章 全文总结

本文根据“泥人张”泥塑现有干燥硬化过程中存在的问题,从改进胶泥成分配比和改善干燥工艺两个方面研究胶泥快速、无裂硬化的新技术。本着不向胶泥中添加新的元素的原则,向胶泥中添加 MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 两种混合粉末作为凝水成分,通过对添加MPC成分前后胶泥干燥时间及各种性能的测量,对比分析了添加MPC成分对原有胶泥的影响,并着重分析了MPC成分加快胶泥硬化的作用机理。探讨了采用真空干燥对胶泥干燥时间和性能的影响。主要结论如下:

①添加 MPC 成分能够加快胶泥的硬化,并且不会添加新的成分。添加 1~3%MPC 胶泥的初凝时间较为适合泥塑的控制。添加 1~2%和 5%MPC 的胶泥收缩率较低。添加 MPC 成分可以有效的改善胶泥中的孔径分布,随着 MPC 掺量的增加总孔体积有逐渐降低的趋势。添加 1~2%MPC 的胶泥抗弯强度与原始胶泥相差不多,而当掺量大于 3%时,胶泥的抗弯强度降低了约 30%。综合以上各种指标,找到最为优化的成分配比为添加 1~2%MPC。

②添加MPC成分加快胶泥硬化的原因与其水化过程相关。添加的MPC遇水后,在胶泥的基体上首先附着一定量的 MgO 颗粒,而后 MgO 水化形成 Mg^{2+} 离子及少量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Mg^{2+} 与周围的 H_2O 形成 Mg 的水合物,随后与溶液中的 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 离子结合形成 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子。多个 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子相互靠近,通过氢键结合成网络结构,在胶泥的基体上继续长大并连结,逐渐充满原始胶泥的组织孔隙,固化了胶泥中的游离水,起到了快速硬化的作用。

③与原有的干燥工艺相比,在不影响胶泥控制的前提下,真空干燥时间缩短了 30~65%。胶泥的抗弯强度比原始胶泥提高了约 15~25%。尤其是当干燥真空度为 0.04MPa 时,胶泥的抗弯强度达到最大,约为 9MPa。

④真空干燥能够细化胶泥的孔径大小,并且降低胶泥内部的总孔体积。随着胶泥干燥时真空度的增加,胶泥的收缩率呈减小趋势。由于胶泥干燥速度很快,胶泥的各向收缩较为一致,翘曲现象不明显。从扫描电镜的图片可以看出,与原始干燥工艺处理后的胶泥表面形貌相比,真空干燥的胶泥微观结构更为致密。综合以上各项性能分析,当真空度为 0.04MPa 时,干燥的效果最佳。

⑤自行设计了一台能够测量胶泥干燥时间、初凝、终凝时间的简易设备,用来测定胶泥干燥时间,进而定性的描述胶泥的可捏制程度。同时制定了一系列标准,作为测量依据。

参考文献

- [1] 崔振铎, 泥人张泥塑无裂快速硬化成型研究, 天津市科技发展计划项目申请书, 2006-10-31
- [2] 天津泥人张彩绘工作室官方网站, <http://www.nirenzhangwr.com/>
- [3] Nora E. Hipedinger, Alberto N. Scian, etc, Magnesia-phosphate bond for cold-setting cordierite-based refractories, *Cement and Concrete Research*, 2002, 676 (32): 675~682
- [4] Weill P, U S Pat 475676, 1986-12-07
- [5] Sugama and Kukacka, Characteristics of magnesium polyphosphate cements derived from ammonium polyphosphate solutions, *Cement and Concrete Research*, 1983, 13(4): 499~506
- [6] Abdelrazig B E I, Sharp H, A discussion of the papers on magnesia-phosphate by T Sugama and L E Kukacka, *Cement Concr. Res.*, 1985, 15: 921~922
- [7] Tomic E A, Phosphate cement and mortar, U. S. Pat 4394174, 1983
- [8] S.S. Seehra, S. Gupta, S. Kumar, Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavements-characterization and durability aspects, *Cem. Concr. Res.*, 1993, 23(2): 254~266
- [9] B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp, P.A. Siddy, Chemical reactions in magnesia- phosphate cement, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 1984, 35: 141~154
- [10] B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp, B. El-Jazairi, The chemical composition of mortars made from magnesia- phosphate cement, *Cem. Concr. Res.*, 1988, 18(3): 415~425
- [11] B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp, Phase changes on heating ammonium magnesium phosphate hydrates, *Thermochim. Acta*, 1988, 129: 197~215
- [12] B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp, B. El-Jazairi, The microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia - phosphate cement, *Cem. Concr. Res.*, 1989, 19(2): 247~258
- [13] S. Popovics, N. Rajendran, M. Penko, Rapid hardening cements for repair of concrete, *ACI Mater. J.*, 1987, 84: 64~73
- [14] S. Popovics, N. Rajendran, Test methods for rapid-hardening magnesium phosphate-based cements, *Cem., Concr., Aggregates*, 1988, 10(1): 39~44
- [15] T. Sugama, L.E. Kukacka, Magnesium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions, *Cem. Concr. Res.*, 1983, 13(3): 407~416
- [16] Q. Yang, X. Wu, Factors influencing properties of phosphate cementbased binder for rapid repair of concrete, *Cem. Concr. Res.*, 1999, 29: 389~396
- [17] Q. Yang, B. Zhu, S. Zhang, X. Wu, Properties and applications of magnesia- phosphate cement mortar for rapid repair of concrete, *Cem. Concr. Res.*, 2000, 30(11): 1807~1813
- [18] E. Soude'e, J. Pe'ra, Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements, *Cem. Concr. Res.*, 2000, 30(2): 315~321
- [19] B. El-Jazairi, Rapid repair of concrete pavings, *Concrete*, 1982, 16(9): 12~15

- [20] D.A. Hall, R. Stevens, Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81(6): 1550~1556
- [21] T.Finch, J.H.Sharp, Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia- phosphate cements, *J. Mater. Sci.*, 1989, 24: 4379~4386
- [22] J. Ando, T. Shinada, G. Hiraoka, Reaction of monoaluminumphosphate with alumina and magnesia, *Yogyo Kyokai Shi*, 1974, 82: 644~649
- [23] 戴克戎, 骨水泥的应用原理和发展方向, *骨与关节损伤杂志*, 1995, 10(4): 210~212
- [24] 王善沉, 新型骨水泥, *化学世界*, 1985, 6: 211~212.
- [25] 刘爱红, 孙康宁, 赵萍. 磷酸钙骨水泥的研究进展, *材料导报*, 2005, 19(2): 17~30
- [26] Xu HH, Smith DT, Simon CG, Strong and bioactive composites containing nano-silica-fused whiskers for bone repair, *Biomaterials*, 2004, 25(19):4615~4626
- [27] 吴建国, 俞永林等, 磷酸镁骨黏合剂生物学固定强度及组织学的实验研究, *上海医学*, 2006, 29 (4): 230~232
- [28] Barnes P 等著, 吴兆琦等译, 水泥的结构和性能, 北京: 建筑工业出版社, 1991
- [29] 刘子胜, 刘昌胜, 无机骨粘固剂—磷酸镁骨水泥的研究进展, *材料导报*, 2000, 14 (5): 29~32
- [30] 吴子征, 张键等, 磷酸镁骨黏合剂粘接骨折的实验研究, *中国修复重建外科杂志*, 2006, 20 (19): 912~915
- [31] 吴建国, 两种无机骨水泥对家兔内脏毒性的比较研究, *复旦学报*, 2005, 32(6): 707~710
- [32] Sharp J H, Winhow H D, Magnesia Phosphate Cement, *Cements Research Progress*, 1989: 233~263
- [33] 姜洪义, 张联盟磷酸镁水泥的研究, *武汉理工大学学报*, 2001, 23 (4): 32~34
- [34] 汪宏涛, 曹巨辉, 军事工程用磷酸盐水泥材料研究, *后勤工程学院学报*, 2005, 1: 5~7
- [35] 邢福静, 磷酸盐的种类及其应用, *山西化工*, 1989, 2: 71~72
- [36] 汪洪涛等, 磷酸镁水泥的研究进展, *材料导报*, 2005, 19(12): 46~47
- [37] 汪洪涛, 吴传明等, 磨细粉煤灰对磷酸盐水泥基材料性能的影响, *粉煤灰综合利用*, 2005, 6: 38~39
- [38] 汪洪涛, 钱觉时等, 粉煤灰对磷酸盐水泥基修补材料性能的影响, *新型建筑材料*, 2005, 12: 41~43
- [39] R. Neiman, A.C. Sarma, Setting and thermal reactions of phosphate investments, *J Dental Res*, 1980, 59(9): 1478~1485
- [40] 谢慈仪, 混凝土外加剂作用机理及合成基础, 西南师范大学出版社, 1993: 190~193
- [41] 张冠伦, 混凝土外加剂原理与应用, 北京: 中国建筑工业出版社, 1996, 105~109
- [42] Stierli R F, Tarver C C. Magnesium phosphate concrete compositions, U. S. Pat. 3960580, 1976
- [43] 陈冠荣, 化工百科全书, 北京: 化学工业出版社, 1998, 19: 5~72
- [44] Emmanudl Soudee, Jean Pera, Influence of magnesia surface on the seting time of magnesia-phosphate cement, *cement and concrete research*, 2002, 32: 153~157
- [45] 汪洪涛, 曹巨辉, 磷酸盐水泥凝结时间研究, *后勤工程学院学报*, 2007, 23 (4): 84~87
- [46] 龙安厚等, 磷酸盐水泥的组成与性能, *大庆石油学院学报*, 1996, 20 (1): 111~114

- [47] Band El, Process for preparing activators for fast setting cements, U. S. Pat. 4931097, 1990.
- [48] 姜洪义, 张联盟, 磷酸镁水泥的研究, 武汉理工大学学报, 2001, 23 (4): 32~34
- [49] Quanbing Yang, Beirong Zhu, etc., Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete, Cement and Concrete Research 2000, 30: 1807~1813
- [50] Q. Yang, X. Wu, Factors influencing properties of phosphate cementbased binder for rapid repair of concrete, Cem Concr Res, 1999, 29: 389~396
- [51] 杨代六, 徐迅, 磷渣对硅酸盐水泥水化硬化的影响研究, 原材料及辅助物料, 2006, 12: 46~48
- [52] 傅鸣放, 利用粉煤灰烧制快凝快硬水泥及机理探讨, 粉煤灰综合利用, 1997: 15~17
- [53] 汪洪涛, 钱觉时等, 钢纤维增强磷酸酶水泥砂浆的性能与应用, 建筑技术, 2006, 37 (6): 462~464
- [54] Jean Pera, Jean Ambroise, Fiber-reinforced Magnesia-phosphate Cement Composites for Rapid Repair, Cement and Concrete Composites, 1998, 20: 31~39
- [55] J.K.Kim, C.S.Lee, Prediction of Defferentail Drying Shrinkage Concrete, Cement and Concrete Research, 1998, 28(7): 985~994
- [56] N.C.Collier, J.H.Sharp, N.B.Milestone, The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes, Cement and Concrete Research, 2008, 38: 737~744
- [57] 徐成海, 张世伟, 关奎之, 真空干燥, 北京: 化学工业出版社, 2004, 2~3
- [58] 陈诵英, 孙予罕等, 吸附与催化, 郑州: 河南科学出版社, 2001, 42~43
- [59] 杜磊, 严云, 化学结合磷酸镁胶凝材料的研究及应用现状, 水泥, 2007, 5: 23~25
- [60] 张罡, 何鸿斌等, 氯化镁废液制取磷酸镁铵, 盐业与化工, 2007, 36 (3): 7~10
- [61] 程芳琴, 贺春宝, 磷酸镁铵的性质、制备方法及应用, 磷肥与氮肥, 2004, 19 (4): 53~54
- [62] 苏伯松, 冷法提硝基础知识, 中国井矿盐, 1987, 3: 106~107
- [63] 董均, 无机氢氧化物阻燃剂的应用与发展趋势, 中国西部科技, 2004, 6: 16~18
- [64] Ahmet Akin Senera, Enver Demirhan, The investigation of using magnesium hydroxide as a flame retardant in the cable insulation material by cross-linked polyethylene, Materials and Design, 2008 (29): 1376~1379
- [65] 王国庆, 崔应德, 轻质碳酸钙生产工艺, 北京: 化学工业出版社, 1999, 3~7
- [66] 上海地矿珠宝网岩矿鉴定彩石类岩矿检测方法,
http://www.mygem.com.cn/yankuang/yankuang_001_3.htm
- [67] S. G. Barlow, D. A. C. Manning. Influence of time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica, British Ceramic Transactions, 1999, 98(3): 122~126
- [68] 刘福生, 彭东江, 几种矿物超细粉体的差热分析研究, 非金属矿, 1999, 22 增刊: 39~41

发表论文和科研情况说明

发表的论文：

MPC 水泥对“泥人张”泥塑快速干燥硬化的影响. 魏悦凡, 崔振铎, 傅长圣, 魏强, 朱胜利, 杨贤金.

参与的科研项目：

天津市科技支撑计划重点项目：泥人张泥塑无裂快速硬化成型研究（07ZCKFGX07000）。

致 谢

时光飞逝，硕士阶段的学习即将进入尾声，回顾两年来的学习生活，曾经得到了许多真诚的帮助，在此谨表达我个人最诚挚的感谢。

首先感谢导师崔振铎教授所给予的悉心指导和亲切关怀，导师渊博的学识、严谨的治学态度、求实的科研作风、开阔的视野和敏锐的思维，使我受益终生。导师严于律己，宽以待人的师长风范给我留下了难忘印象。从论文选题到实验方案制订实施以及论文撰写都倾注了老师的心血。在论文完成之时，谨对导师表示衷心的感谢和崇高的敬意！导师在繁忙的工作期间，对我的论文不时发来细致询问，并全力支持我每一项研究试验尤令我记忆深刻。感谢导师对于我成长付出的辛勤劳动，我也会谨记导师的教诲，认真走好将来的每一步。

在天大学习期间，杨贤金教授、杨新岐教授、王吉会教授给予了很多鼓励和关怀，在此表示衷心的感谢。魏强老师对我的课题研究提出了许多宝贵意见和良好的启迪，其不辞辛苦，勤勉认真的工作态度给我树立了很好的榜样，在此表示由衷的感谢。

感谢本课题研究期间曾提供便利条件和热情帮助的所有老师，包括：天津理工大学分析中心段老师，天津大学金属系韩雅静老师，分析中心的王慧老师、杜海燕老师，环境学院黄建军老师，高分子系李景庆老师，不仅为我提供了一个良好的实验氛围，还为我提供了很多的合理建议，在此致以诚挚的谢意。实验室是一个团结温暖的集体。感谢师兄周宇、李强教会了我很多实验技能，并把经验毫无保留的传授给我。同学文字、黄润民、欧珍艳、韩烨、胡浩，师妹梁砚琴、梁丽红，师弟桂嘉福在工作上都给予过鼎力之助。

感谢同学龚宝明、王胜、林祥宇曾及时伸出的援助之手，感谢马宗青同学在困难时给予的鼓励和支持。感谢吴耀瑛同学对我一直以来的细心关怀和照顾。

感谢两年中在生活和学习上给予我关心和帮助的老师 and 同学。

我深深地感激我的父亲、母亲，他们给予我的教育与无私奉献，是我一生的财富。正是他们在生活和学习上给了我大力的支持，才使我得以完成本文和学业。我只有不断努力，才能回报他们对我的关爱！

感谢所有关心和帮助过我的人们！