

天津大学

硕士学位论文

“泥人张”泥塑快速硬化成型研究

姓名：王莹

申请学位级别：硕士

专业：材料学

指导教师：崔振铎

20090101

摘要

本文针对传统“泥人张”生产中存在着胶泥干燥硬化时间较长、开裂、收缩率大等问题。结合 MPC 水泥固化机理，本着不添加新元素的原则，向“泥人张”原始泥料中加入凝胶成分磷酸二氢铵（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）和氧化镁（ MgO ）。分析比较不同含量 MPC 成份对胶泥在自然条件下干燥失水时间、可捏制时间、收缩率、密度等物理性质，以及外部形貌和力学性能等方面的影响。结果表明：

加入 MPC 成分后，能够缩短胶泥在自然条件下的干燥硬化时间。随着 MPC 成分含量的增加，胶泥的干燥失水时间、可捏制时间、收缩率、密度、抗折强度均呈减小趋势，颜色逐渐变浅。气孔和裂纹在 MPC 成分超过 5% 后明显增加。其主要原因是由于 MPC 成分的水化反应本身是一个放热反应，有利于加快胶泥内部水分蒸发。其产物 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 不断长大并相互交联，既能够起到凝水的作用，又能够填充原始胶泥内部较大的孔隙，经烧制失水后仍能对胶泥空隙起到填充和胶链作用。但是当 MPC 成分超过 5% 时，反应产生过多的 NH_3 逸出胶泥表面，反而增多了胶泥表面的孔隙和裂纹。

MPC 成分在 5% 以下的胶泥，自然条件下干燥失水时间比原始胶泥降低明显，可捏制时间变化不大，密度均匀下降，能够保持均匀细密，无明显的凝胶成份颗粒和裂纹。其中 MPC 成分为 1% 和 2% 时，收缩率变化不大，而 MPC 成分为 3% 到 5% 时，收缩率明显减小。MPC 成分为 1% 的胶泥经烧制后，抗折强度与原始胶泥相差很小，而 MPC 成分在 2% 以上时，其抗折强度急剧下降 30% 以上。

综上所述，向原始泥料中添加 1% MPC 成分，其自然条件下的干燥失水时间减少了 8%，可捏制时间、表面粗糙度、抗折强度等性质均无明显变化。密度减小，但收缩率没有明显下降。是最为优化的成分配比。

关键词：泥人张，塑泥，MPC，干燥，变形

ABSTRACT

In this paper, some major issues are studied in the producing process of the traditional “clay figurine zhang”, such as long drying time, surface cracks, large shrinkage, and so on. With curing mechanism of MPC cement, ammonium dihydrogen phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) and magnesium oxide (MgO) are added to the original mud gel material without other new elements. Analysis of different components of the MPC under natural conditions, drying time, the kneading time, shrinkage rate, density and other physical properties, as well as the external appearance and mechanical properties of the impact such areas. The results showed that:

After adding, the drying time is shortened under natural condition. As the MPC ingredients increases, the drying time, the kneading time, shrinkage rate, density, flexural strength showed a decreasing trend, so as to the color. Pores and cracks are increasing significantly after the MPC ingredients above 5%. The main reason is due to components of hydration MPC itself is an exothermic reaction, and is conducive to speeding up the internal clay evaporation. Its product, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, constantly grow and mutual cross-linked, both can play the role of condensate water and clay to fill the original internal larger pores by water loss on clay after the gap can still play a filler and plastic chain role. However, when the MPC composition of content more than 5%, the reaction of NH_3 escaped too much from clay surface, it increases pores and cracks in the surface. When the MPC ingredients is below 5%, under natural conditions, drying time reduced significantly than the original clay, kneading fitness can be changed little, uniform density decline, the gel particles and cracks is rare. the shrinkage rate changed little when MPC composition is 1% or 2%, but it reduces significantly when the ratio reach 3% to 5%. MPC ingredients for 1% of clay, after sintering, the bending strength appears a very small difference between the original one. The bending strength would be in sharp decline in more than 30% when the ratio is more than 2%.

Above all, when adding 1% of MPC to the original clay, their natural Drying time has been reduced by 8 percent. The kneading time, surface roughness, flexural strength hardly change. Density decreased, but there was no significant drop in

shrinkage. So it is the most optimized composition ratio.

KEY WORDS: “Clay Figure Zhang”, Plastic clay, MPC, Dry, Deformation

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： 王莹

签字日期： 2009 年 5 月 30 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： 王莹

导师签名：

程波

签字日期： 2009 年 5 月 30 日

签字日期： 2009 年 5 月 30 日

第一章 文献综述

1.1 引言

天津彩塑“泥人张”是一项民族文化产业，其发展有着重要的文化和经济意义。然而，传统的“泥人张”生产中存在着泥料干燥硬化时间较长、开裂、收缩率高等问题，影响了其生产效率和产品质量。其中最突出的问题是泥料干燥硬化需要较长时间，从而严重影响了生产周期和产量。因此，这一民族产业要想在激烈的竞争中得到发展，就需要改进泥塑传统工艺降低生产成本，增强“泥人张”产品的市场竞争力^[1]。

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^[2]。“泥人张”彩塑属于室内陈列性雕塑，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^[2]。彩塑艺术是一个涉及面极广，运用于各种环境装饰理论的艺术形式，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^[1]。

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的“熟泥”，其特点是粘合性强。辅助材料还有木材、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。一件完整的作品一般需要 30 天左右^[1]。

随着我国旅游市场的开放，来津游客日益增多，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，泥塑不能快速干燥，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、变形的问题。胶泥收缩率可达 10%左右, 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。

1.1.2 磷酸盐水泥的发展简史

磷酸盐水泥是新型水泥材料的一种, 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项目, 并且已经达到商业化水平。磷酸盐水泥的发展可分为两个阶段, 早期是以磷酸镁水泥 (MPC) 为主^[3], 后期磷酸钙水泥业得以发展。

1.2 磷酸盐水泥的发展状况

1.2.1 磷酸盐的种类及活性

MPC 体系中作为酸性组分的磷酸盐主要有: 碱金属和镁的酸式磷酸盐, 特别是磷酸二氢盐、正磷酸盐、焦磷酸盐及聚磷酸盐的混合溶液; 磷酸二氢铝及磷酸等。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。研究结果显示, 以磷酸二氢镁作为酸性组分, 体系凝结时间短, 抗压强度达 69.9MPa, 满足快凝、高早强的要求; 而以磷酸二氢铝作为酸性组分, 体系凝结时间长, 抗压强度很低。与之相反, Tomic^[7]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。

1.2.2 磷酸盐水泥的制程

从原材料的角度出发, 绝大部分无机原材料的获得, 是来自于矿物开采, 之后再依照所需目的纯化出产物。而大自然中, 磷灰石是磷酸盐矿物的总称, 化学

通式为 $X_3[PO_4]_3(F,Cl,OH)$ ，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，直接制程磷酸盐水泥。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^[8]：

- 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。

1.2.3 磷酸盐碱酸组分的配比

MPC 体系中氧化镁 (MgO) 相对 $NH_4H_2PO_4$ 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，导致放热温峰过高，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^[9]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：

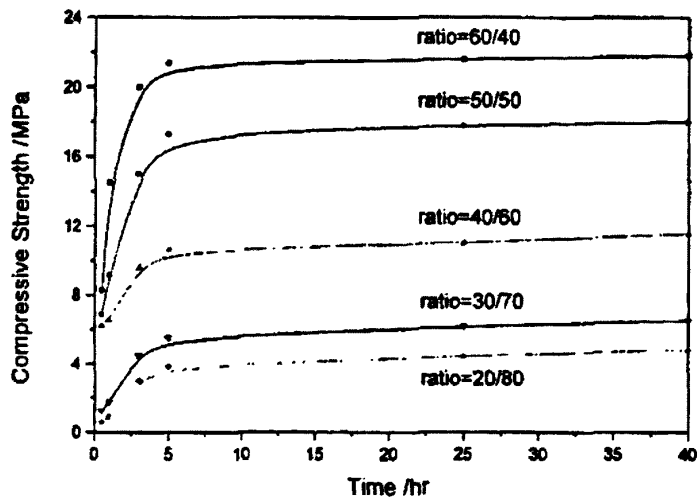


图 1-1 碱酸比(ratio)对 MPC 抗压强度的影响

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

由图 1-1 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 等^[6]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。

1.3 磷酸镁水泥发展历史及状况

1.3.1 磷酸镁水泥的发展简史

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。它们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^[10]。MPC 水泥是一种人造石材, 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。在 80 年代初, Sugama 和 Kukacka^[5]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 和 Sharp^[6]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。

MPC 是由 MgO、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 是由菱镁矿(MgCO_3)经 1700℃ 左右高温煅烧而成。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 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ^[11]。此外, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 及正磷酸铵等其它磷酸盐也可以用于配制 MPC, 但有关的研究报道较少。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 的性能。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^[12]。

1.3.2 磷酸镁水泥的水化机理

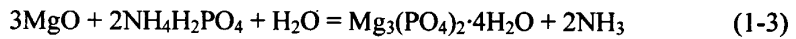
MPC 的水化反应实质上是一个以酸碱中和反应为基础的放热反应。MPC 的水化反应机理有局部化学反应机理(topochemical mechanism)和溶液-扩散机理

(through-solution mechanism)两种解释^[13-15]。目前,大多数学者赞同 MPC 是通过溶液扩散机理而进行的。按此机理, MPC 水化反应过程可概括为:

MPC 与水混合后,硼砂与磷酸盐的阴、阳离子迅速溶解于水,相比之下, MgO 的溶解要慢得多。由缓凝剂硼砂溶解生成的 $B_4O_7^{2-}$ 离子迅速吸附到 MgO 颗粒表面,形成一层以 $B_4O_7^{2-}$ 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,达到缓凝目的。

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。

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,从而使 MPC 达到硬化。水化机理可用公式(1-1) (1-2) (1-3)表示:



如果 MPC 中没有硼砂等缓凝剂的存在, Mg^{2+} 和 $NH_4H_2PO_4$ 溶解产生的 NH_4^+ 、 $H_2PO_4^-$ 和 PO_4^{3-} 就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^[16,17]。

1.3.3 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 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (俗称鸟粪石), 另外还含有少量的 $MgNH_4H_2PO_4 \cdot H_2O$ 和 $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 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 $Na(NH_4)HPO_4 \cdot H_2O$ ^[18]。Sugama, Kukacka 等^[9,19]认为水化产物还有 $Mg(OH)_2$, 但 Abdelrazig^[20], Sharp^[21]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, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, 也没有 $Mg(OH)_2$ 水化产物。总之, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 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, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 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。

1.4.1 氧化镁对磷酸镁水泥凝结的影响

1.4.1.1 氧化镁的活性

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^[22]。

1.4.1.2 氧化镁的活性对磷酸镁水泥凝结的影响

MPC 材料的固化是基于 MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 之间的酸碱反应。其中 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 能在水中迅速溶解并产生 PO_4^{3-} 、 H^+ 和 NH_4^+ , 而 MgO 在受到水和 H^+ 的进攻后, 颗粒表面溶解产生 Mg^{2+} , 两者相互作用, 生成不溶于水的产物。随着水化反应的进行, 产物不断长大并相互交联, 最终形成具有一定强度的固化体。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, MPC 的凝结时间越短, 早期强度越高^[23]。由于 MgO 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 之间的水化反应是一个放热反应, MgO 活性越高水化速度越快, 单位时间内反应放热量越多, 放出的热量又进一步加速水化反应的进行, 从而使单位时间内反应放热量进一步增加。

MPC 所使用 MgO 一般是碳酸镁经 1000℃ 以上的高温(通常是 1700℃)煅烧后磨细而成, 其活性要比 1000℃ 以下煅烧生成的 MgO 活性低许多, 起到了降低水化反应速度的作用, 同时也降低了反应热^[22]。如表 1-1 所示: 不同活性重烧 MgO 粉配制的 MPC 材料的凝结时间、30min 抗压强度以及放热所达到的最高温度。从表 1-1 的测试结果可以看出, 由动力学分析法表征的 MgO 的活性与 MPC 材料的凝结时间、水化温升及早期强度的变化规律可以很好地吻合, 说明用动力

学分析法表征重烧 MgO 的活性是可靠的, 它为控制生产重烧 MgO 的工艺条件、调整 MPC 材料的工艺性能提供了依据^[23]。

表1-1 重烧MgO的活性与MPC的性能

Table 1-1 The activity of reheated MgO and performance of MPC

Sample	V/mL	t/s	t _{5ar} /s	T/°C	Σ/MPa
A	10	1348	486	37	12
B	10	1104	445	44	21
C	10	1005	432	48	37
D	10	765	400	61	49
E	10	570	324	74	58
F	10	370	273	98	65

1.4.1.3 氧化镁比表面积对磷酸镁水泥凝结的影响

MPC 的水化反应速度还会随 MgO 比表面积의 增大而迅速加快。试验结果表明, 在其它条件都相同的情况下, MgO 比表面积为 $2340\text{cm}^2/\text{g}$ 时, MPC 的凝结时间约为 9min; 当 MgO 比表面积为 $3130\text{cm}^2/\text{g}$ 时, MPC 的凝结时间约为 3.5min, 当 MgO 比表面积为 $7380\text{cm}^2/\text{g}$ 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。同时, 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^[25]。

1.4.2 缓凝剂掺量对磷酸镁水泥凝结的影响

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 MgO 不同的比值(简写为 P: M)及缓凝剂(简写 N)不同的掺量对水泥净浆凝结时间的影响见表 1-2 和表 1-3。

表1-2 缓凝剂掺量(N/M)对凝结时间的影响

Table 1-2 The effect of the mass of retarding agent(N/M) on the condensation time

P: M	凝结时间/min		
	凝结剂掺量/%		
	2	5	10
1: 3	3.3	10.1	16.9
1: 4	3.4	10.2	16.6
1: 5	3.1	9.9	16.7

注: N/M 是缓凝剂与MgO的质量比; 所用MgO的比表面积为 $3520\text{cm}^2/\text{g}$

表1-3 缓凝剂掺量(N/P)对凝结时间的影响
Table 1-3 The effect of the mass of retarding agent(N/P) on condensation time

P: M	凝结时间/min		
	凝结剂掺量/%		
	10.0	20.0	30.0
1: 3	3.3	7.5	10.3
1: 4	2.0	5.1	6.0
1: 5	1.4	2.7	4.1

注: N/P是缓凝剂与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的质量比; 所用MgO的比表面积为 $3520\text{cm}^2/\text{g}$

从表 1-2 中可以得出, MPC 的凝结时间受缓凝剂加入量的影响, 缓凝剂的掺量越多, 达到终凝时间越长。而不同的 P: M 值, 在相同缓凝剂掺量的前提下, 终凝时间几乎没有太大区别。

从表 1-3 中可知, MPC 的凝结时间随着 N/P 的增加而延长, 但对于不同的 P/M 值, 相同的 N/P 值, 凝结时间却有较大差异。

因此可以得出以下结论: 缓凝剂在 MPC 的缓凝作用只对 MgO 起作用, 阻碍了 MgO 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的反应。而对 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的作用很小^[26]。

1.4.3 环境温度及试件大小对磷酸镁水泥凝结的影响

由于 MPC 的水化反应是放热反应, 降低 MPC 的水化速度还可以通过降低反应温度, 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, 这主要是由于 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, 但到 7 天以后就基本上趋于稳定, 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^[27]。如图 1-2 所示:

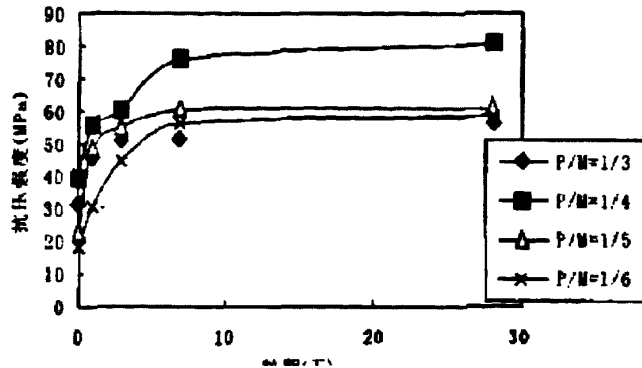


图1-2 P/M 比值对抗压强度的影响

Fig. 1-2 Effect of P/M ratio on antiflex 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的降低^[8]。

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。其实，MgO 的细度即为 MgO 的比表面积，同等质量的或物质的量的 MgO，其颗粒越小比表面积就越大。从表 1-4 中可以看出，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。这说明 MgO 颗粒越小，即比表面积越大，与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的接触面积越大，从而使 MPC 的水化反应能够快速进行，加速 MPC 浆体的凝结、硬化^[10]。

表1-4 MgO比表面积变化对MPC抗压强度的影响

Table 1-4 The resist compression strength of MPC influenced by the specific area of MgO

比表面积/ $\text{cm}^2\cdot\text{g}$	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 1-5 可知, MPC 的抗压强度在给定的条件下, w/c 为 0.1 时最大。按照理论, w/c 越小, MPC 试块孔隙率越小, 越密实, 强度越大。但在给定的条件下, w/c 小于 0.1 时, MPC 没有足够的流动性, 因而不易使 MPC 制品密实, 存在很多大的孔洞, 则强度始终不能提高^[10]。

表1-5 W/C变化对MPC抗压强度的影响

Table 1-5 The effect of W/C on the resist compressiom strength of MPC

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 1-6 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^[28]。

表1-6 粉煤灰掺量对MPC抗压强度的影响

Table 1-6 The effect of the mass of fly ash the resist compressiom strength of MPC

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 环境对磷酸镁水泥强度的影响

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。

1.6 磷酸镁水泥研究应用中亟需解决的问题

虽然 MPC 具有诸多优良的性能,但其广泛的应用,还需要进一步深入的研究。作为一种新型的胶凝材料,目前对其化学组成和力学性能还缺乏深入的理论研究,如有关材料的缓凝机理、水化机理及界面结构的研究还存在一定的争议;对材料的耐久性研究及与该材料相对应的施工技术、施工工艺研究还十分缺乏。

由于担心 MPC 材料长期与水接触时会发生强度倒缩,故现阶段该材料只是作为快速修补材料使用,还未见用于结构工程或诸如海港码头、海洋建筑等长期与水接触的工程。虽然有研究指出, MPC 材料长期泡水后强度倒缩并不严重,对于道路、机场跑道、高速公路、桥梁等结构的修补,由于不会长期浸泡在水中,使用 MPC 材料没有任何问题。但对于结构工程及长期与水接触的工程的应用还是要谨慎。因此,很有必要对 MPC 强度倒缩的机理及减少强度倒缩的措施进行详细系统的研究。

目前生产 MPC 所用的磷酸盐原料主要是 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 其在施工过程及水化过程中都会放出氨气^[29]。氨气的大量放出不仅会刺激人们的感官,还会对人体器官造成损害。因此,选择其它酸或磷酸盐替代 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 来生产 MPC,使其既能提供酸碱反应的酸性离子,在反应过程中又不会放出氨气,试验发现确实可以用其它磷酸盐替代 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 来生产 MPC,只是这些磷酸盐会造成 MPC 的早期强度降低及其它性能下降^[30]。

虽然同有机类修补材料(如环氧树脂)相比, MPC 修补材料的成本不算高,但同无机类修补材料(如快硬硫铝酸盐水泥)相比, MPC 修补材料的成本仍显偏高,这限制了其在国内的推广使用。对矿物掺合料及低品质、低成本磷酸盐在 MPC 中应用的研究也是一个重要方向^[31]。

1.7 水泥的快速干燥硬化

1.7.1 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形成与扩展，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^[32]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。

通过采用薄片时间使其在较短的时间内达到规定的温湿度平衡，从而得到不同环境条件下水泥混凝土结构的影响^[16]。

随着水灰比的降低，水泥石中孔隙率明显减小，因而水泥砂浆在各种干燥环境下的收缩率都明显减小。

硅灰的掺入使水泥石孔结构细化，孔隙率减小，因而明显减小了较高湿度下砂浆的干燥收缩；粉煤灰的掺入增加了水泥石总孔隙率和大孔含量，因而在整个100%~50%相对湿度范围内硬化水泥砂浆的干燥收缩都随粉煤灰掺量提高而有所增加。

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。

1.8 本文研究思路和内容安排

“泥人张”彩塑现存最主要的问题是泥料干燥硬化时间较长，影响生产效率的提高，而传统生产工艺中没有有效的解决办法。其表面裂纹、收缩率大等缺陷，也只能够通过干燥后修补这一方法弥补。因此，本文针对以上问题，结合 MPC 水泥硬化原理，尝试从改进胶泥原有成分配比入手，缩短泥料干燥硬化时间，并改善泥料表面裂纹、收缩率大的问题。

本文基于“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。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 MPC 凝胶成份对胶泥干燥时间、微观形貌及结构、力学性能的影响。以寻找出在不降低泥人力学强度的前提下，能够减少样泥在自然条件下干燥失水时间，并改善泥料表面裂纹、收缩率大等问题的最佳配比方案。

第二章 实验材料和实验设备

2.1 实验材料和试剂

2.1.1 原始泥料

实验选用原材料为：制作天津彩塑“泥人张”的原始湿泥材料。对原始泥料进行 X 射线衍射分析（XRD），如图 2-1。根据图中标定的衍射峰，确定成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 及其水合物，以及 Mg、Ca 的磷酸盐。

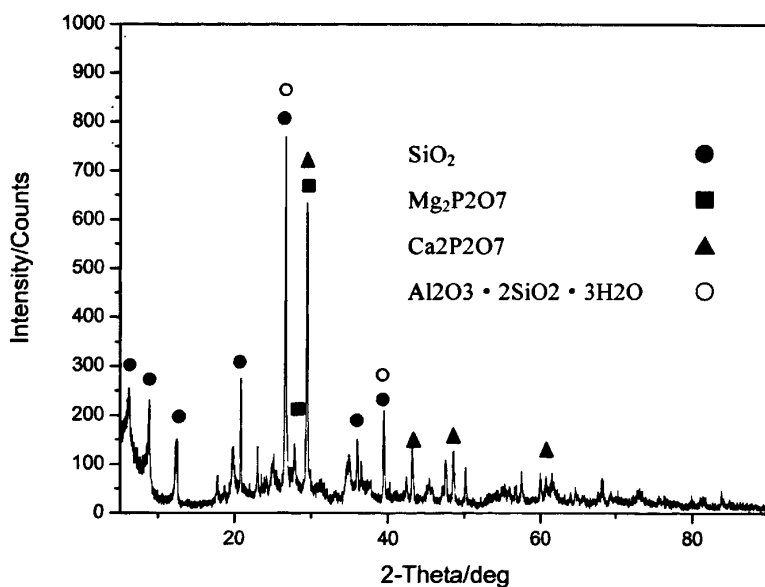


图 2-1 原始泥料 X 射线衍射分析图

Fig. 2-1 XRD pattern of the original cements

2.1.2 实验中选用的试剂和药品

实验中选用的试剂和药品为：纯度大于 99.5% 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ；纯度大于 97.0% 的 MgO 粉末。

2.2 实验设备及器具

①X 射线衍射仪

型号: RIGAKUD/MAX2500

工作参数: $\text{CuK}\alpha$, 40KV, 150mA

扫描角度范围: $2\theta=0\sim90^\circ$ 。

②多功能电动搅拌机

型号: WH8401-50 型

③箱式电阻炉

型号: SX-4-10M

③OLYMPUS 金相显微镜

型号: BX 51M

④万能材料试验机

型号: M350-20KN.cx

⑤样品制作模具

为了制作出较为统一的圆柱体泥塑试样, 专门制作不锈钢模型。如图 2-2 所示: 模型外廓为长方体, 内为内径为 22mm 的圆柱体, 模型从中间一分为二, 其间可用螺丝固定, 模型配有圆柱形盖, 用于压制成型使用。

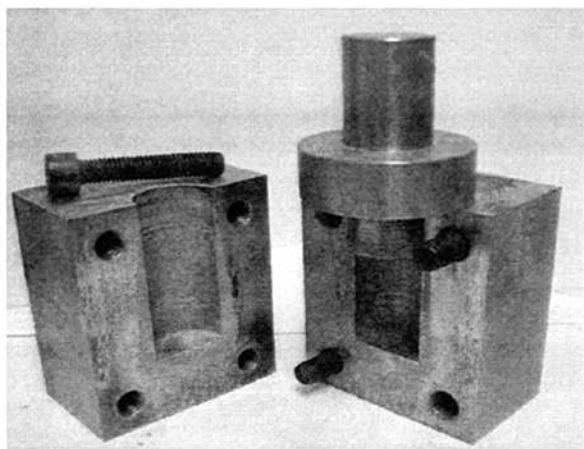


图 2-2 圆柱体泥塑试样不锈钢模具

Fig. 2-2 The model of the cylinder clay figure sample

为制作试条泥塑试样, 准备一长 81mm, 宽 10mm 的塑料长方体条状膜型, 如图 2-3 所示。

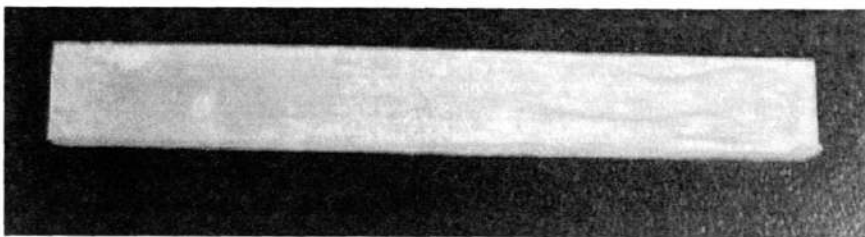


图 2-3 试条泥塑试样塑料膜型

Fig. 2-3 The plastic model of the banding clay figure sample

另外还需要高为 4.6mm 等高小铁块、表面平整的厚铁板。

⑥其他工具和器具

主要包括电子天平、计时器、游标卡尺、烧杯、玻璃棒、量筒、裁纸刀、小铁锤、保鲜膜、玻璃板等。

第三章 样泥成分研究和试样制备

3.1 不同配比样泥的研究和制备

3.1.1 样泥中加入药品及含量研究

MPC 材料的固化是基于 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 MgO 之间的酸碱反应。其中 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 能在水中迅速溶解并产生 PO_4^{3-} 、 H^+ 和 NH_4^+ ，而 MgO 在受到水和 H^+ 的进攻后，颗粒表面溶解产生 Mg^{2+} ，两者相互作用，生成不溶于水的产物。随着水化反应的进行，产物不断长大并相互交联，最终形成具有一定强度的固化体。 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，MPC 的凝结时间越短，早期强度越高^[23]。

由于 MgO 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 之间的水化反应是一个放热反应， MgO 活性越高，水化速度越快，单位时间内反应放热量越多，放出的热量又进一步加速水化反应的进行，从而使单位时间内反应放热量进一步增加。

基于 MPC 材料的固化机理，尝试在样泥中加入不同含量的凝胶成分，根据有关文献介绍^[6]， $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 MgO 的比值在 $1/4 \sim 1/5$ 之间时，MPC 的强度最高。

3.1.2 样泥的制备

将 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 MgO 、原始泥料粉末按照表 3-1 的配比，用精确到 0.1g 的电子天平进行称量。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 MgO 的质量配比始终按 1: 4 配置，样泥总质量控制在 80g。如表 3-1 所示。

表 3-1 原始泥料、MgO 粉末、NH₄H₂PO₄ 的混合比例
Table 3-1 Mixing ratio of the original cements, the power of MgO and NH₄H₂PO₄

编号	药品含量/%	NH ₄ H ₂ PO ₄ /g	MgO/g	原始泥料/g
Y1	0	0	0	80
Y2	1%	0.16	0.64	79.2
Y3	2%	0.32	1.28	78.4
Y4	3%	0.48	1.92	77.6
Y5	4%	0.64	2.56	76.8
Y6	5%	0.8	3.2	76
Y7	10%	1.6	6.4	72
Y8	20%	3.2	12.8	64

因原始泥料为硬块状，所以将每种样品所称量出的原始泥料分别放入玻璃烧杯中，加入 50~60mL 清水，浸泡约 20min，硬块状的泥料便可自行软化为稀泥。再将每种样品所称量出的 NH₄H₂PO₄ 与 MgO 粉末进行充分混合，将混合后的药品加入稀泥中，先用玻璃棒搅拌，后在电动搅拌机上搅拌约 30min，使原始泥料与药品充分混合。因混合搅拌后样品泥料较稀，不能够立即揉捏，因此先放在阴凉处晾置。

泥料晾置一段时间后，用手触摸泥料，当感到泥料可成型时，从烧杯中取出，在手中反复揉捏，使泥料更加均匀致密。

3.2 泥塑试样的制备

3.2.1 圆柱体泥塑试样的制备

由于“泥人张”彩塑属于室内陈列性雕塑，一般尺寸不大，高约 40 公分左右^[2]，因此制备高约为 50mm,直径约为 22mm 的圆柱体泥塑试样，用于测试泥料失水时间、可捏含水量，并观察其外部形貌、显微形貌等。

将圆柱体泥塑试样不锈钢模型的两部分装配好，用螺丝固定紧密。取样泥 Y1 约 25g，用手揉搓成粗泥条，放入圆柱体泥塑试样不锈钢模型内。压实后用不锈钢圆柱盖盖上，用小铁锤轻轻敲打。之后，将螺丝拧开，取出圆柱体泥塑试样，修整表面，编号为 Y1-1。以同样方法制作圆柱体泥塑试样 Y1-1'，用于烧结。

取泥料 Y2~Y8，按照同样方法制作圆柱体泥塑试样 Y2-1、Y2-1'、Y3-1、Y3-1'、Y4-1、Y4-1'、Y5-1、Y5-1'、Y6-1、Y6-1'、Y7-1、Y7-1'、Y8-1、Y8-1'。

3.2.2 试条泥塑试样的制备

用样泥制作试条泥塑试样，用于测试不同成分配比下试样收缩率和机械性能。

取样泥 Y1 适量，揉搓为圆条状，放置于一块平整的厚铁板上，在厚铁板两侧放置等高小铁块，用另一块平整的厚铁板压在泥料 M1 上，两块厚铁板与泥料 Y1 间用保鲜膜隔开。将上方的厚铁板用力下压，并用小铁锤砸实。此时，样泥 Y1 被压制为高为 4.5mm 的长条状泥饼。

将试条泥塑试样塑料膜型轻放在泥饼上，用裁纸刀按照塑料膜型的长、宽，延边将泥饼裁为长 81mm，宽 10mm 的试条泥塑试样。用以上方法制作试条泥塑试样 8 个。其中 4 个编号为 Y1-2；4 个编号为 Y1-2'，用于烧结。

取样泥 Y2~Y8，按照同样方法制作试条泥塑试样各 8 个，同样 4 个编号为 Y2-2 到 Y8-2，4 个编号为 Y2-2' 到 Y8-2'。如图 3-1 所示。

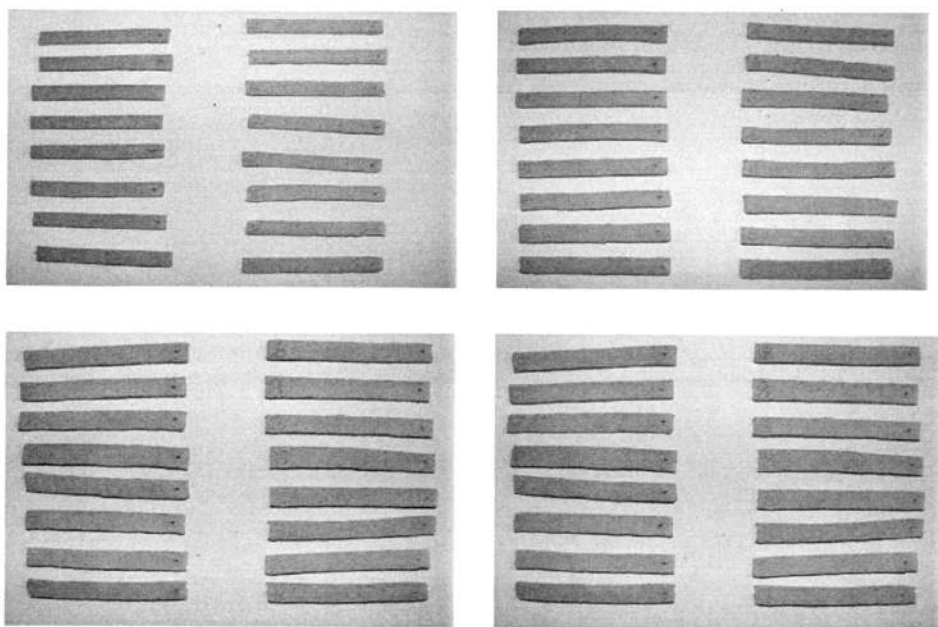


图 3-1 试条泥塑试样

Fig. 3-1 The banding clay figure sample

3.3 泥塑试样的烧结

在“泥人张”传统制作工艺中，“泥人”彻底干燥后要入窑烘烧，温度达到700℃左右^[2]。因此，按照该方法对部分泥塑试样进行烧结。

将在自然条件下干燥失水的圆柱体泥塑试样 Y1-1'到 Y8-1'和试条泥塑试样 Y1-2'到 Y8-2'放入箱式电阻炉炉箱内进行烧结。

为防止因升温过快泥塑出现裂纹，将炉温缓慢升高。当温度达到约150℃，保持恒温30 min，使试样完全失水。之后继续缓慢升温，根据“泥人张”原始烧结温度为700℃左右^[2]，将温度升高到约700℃，保温1h。最后停止加热，使试样随炉冷却致室温再取出。

3.4 本章小结

本章通过对 MPC 材料固化机理的讨论，将 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 MgO 的比值控制在1/4。按照 MPC 成分含量为1%、2%、3%、4%、5%、10%、20%的比例加入原始样泥。经充分混合、晾置、反复揉捏制成实验样泥 Y1—Y8。

将这些 MPC 成分含量不同的样泥分别制成圆柱体泥塑试样和试条泥塑试样，将其在自然条件下干燥硬化，并将一部分干燥硬化后的试样利用箱式电阻炉进行烧结。用于后续的观察与测试。

第四章 试样物理性能对比研究

4.1 失重法测定样泥在自然条件下的干燥失水时间

4.1.1 实验原理和方法

在试样制作完成时，立刻测量圆柱体泥塑试样 Y1-1、Y1-1'、Y2-1、Y2-1'、Y3-1、Y3-1'、Y4-1、Y4-1'、Y5-1、Y5-1'、Y6-1、Y6-1'、Y7-1、Y7-1'、Y8-1、Y8-1'的质量。由于水分的散发，试样的质量将会越来越小，因此每隔一段时间就分别测量试样的质量并记录间隔时间，开始时每 1h 测量 1 次，之后每 2h 测量一次，最后每 4h 左右测量一次，直到试样的质量不再发生变化，就表示试样已经在自然条件下干燥失水。每个试样总测量时间约为 60h。这时，我们认为从制成试样到试样质量稳定之间的间隔时间即为样品泥料干燥硬化所需的时间。

4.1.2 实验数据和结果

以 4.1.1 的实验方法测定 Y1-1 到 Y8-1' 在自然条件下干燥失水时间，具体数据如图 4-1 到图 4-8 所示。

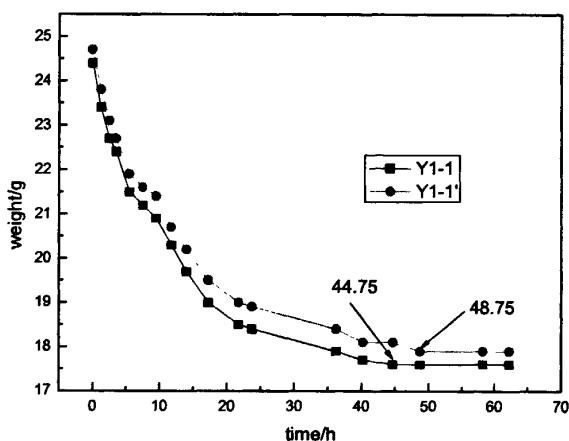


图4-1 圆柱体泥塑试样Y1-1和Y1-1'的时间-质量图

Fig. 4-1 The comparison of the time and weight of the cylinder clay figure sample Y1-1 and Y1-1'

由图 4-1 中的数据可以看到，在自然条件下，圆柱体泥塑试样 Y1-1 失水时间达到 44.75h，Y1-1' 达到 48.75h 时，质量在相当长的时间内不再变化，因此认为样泥 Y1 在自然条件下平均失水时间为 46.75h。

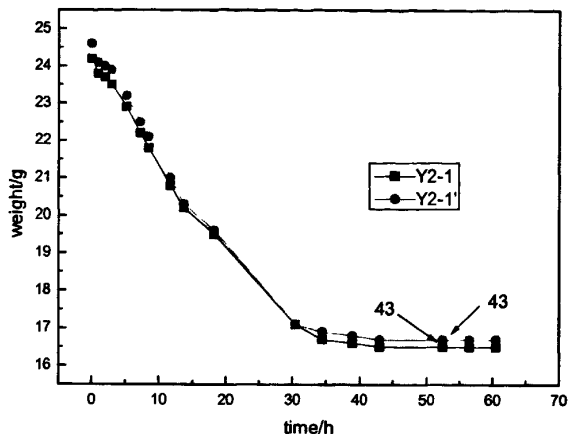


图 4-2 圆柱体泥塑试样 Y2-1 和 Y2-1' 的时间-质量图

Fig. 4-2 The comparison of the time and weight of the cylinder clay figure sample Y2-1 and Y2-1'

由图 4-2 中的数据可以看到，在自然条件下，圆柱体泥塑试样 Y2-1 失水时间达到 43h，Y2-1' 达到 43h 时，质量在相当长的时间内不再变化，因此认为样泥 Y2 在自然条件下平均失水时间为 43h。

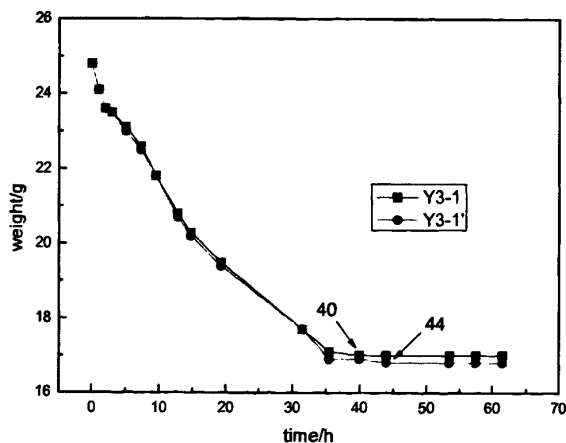


图4-3 圆柱体泥塑试样Y3-1和Y3-1'的时间-质量图

Fig. 4-3 The comparison of the time and weight of the cylinder clay figure sample Y3-1 and Y3-1'

由图 4-3 中的数据可以看到, 在自然条件下, 圆柱体泥塑试样 Y3-1 失水时间达到 44h, Y3-1' 达到 40h 时, 质量在相当长的时间内不再变化, 因此认为样泥 Y3 在自然条件下平均失水时间为 42h。

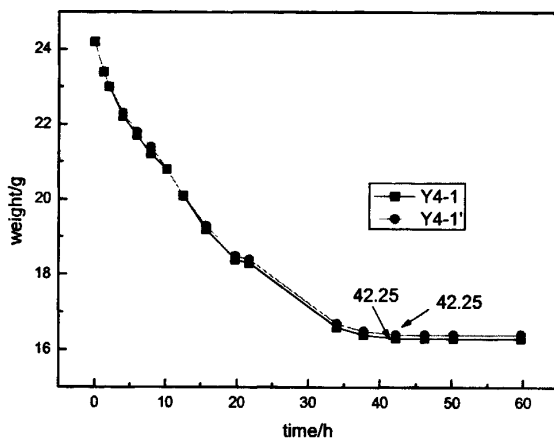


图 4-4 圆柱体泥塑试样 Y4-1 和 Y4-1' 的时间-质量图

Fig. 4-4 The comparison of the time and weight of the cylinder clay figure sample Y4-1 and Y4-1'

由图 4-4 中的数据可以看到, 在自然条件下, 圆柱体泥塑试样 Y4-1 失水时间达到 42.25h, Y4-1' 达到 42.25h 时, 质量在相当长的时间内不再变化, 因此认为样泥 Y4 在自然条件下平均失水时间为 42.25h。

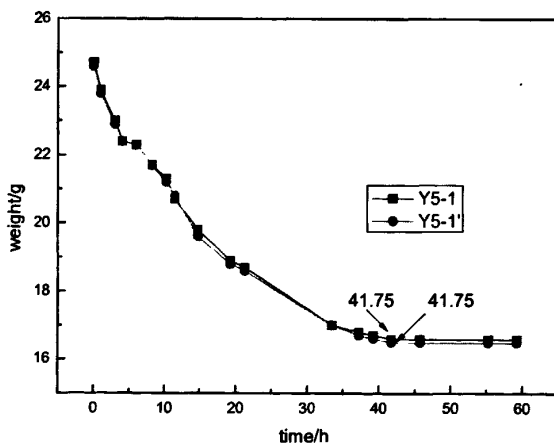


图 4-5 圆柱体泥塑试样 Y5-1 和 Y5-1' 的时间-质量图

Fig. 4-5 The comparison of the time and weight of the cylinder clay figure sample Y5-1 and Y5-1'

由图 4-5 中的数据可以看到，在自然条件下，圆柱体泥塑试样 Y5-1 失水时间达到 41.75h，Y5-1' 达到 41.75h 时，质量在相当长的时间内不再变化，因此认为样泥 Y5 在自然条件下平均失水时间为 41.75h。

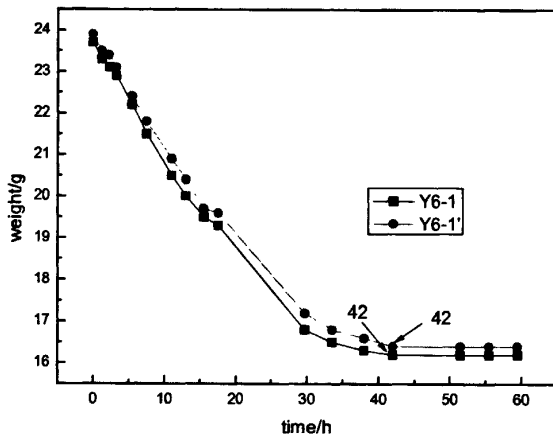


图 4-6 圆柱体泥塑试样 Y6-1 和 Y6-1' 的时间-质量图

Fig. 4-6 The comparison of the time and weight of the cylinder clay figure sample Y6-1 and Y6-1'

由图 4-6 中的数据可以看到，在自然条件下，圆柱体泥塑试样 Y6-1 失水时间达到 42h，Y6-1' 达到 42h 时，质量在相当长的时间内不再变化，因此认为样泥 Y6 在自然条件下平均失水时间为 42h。

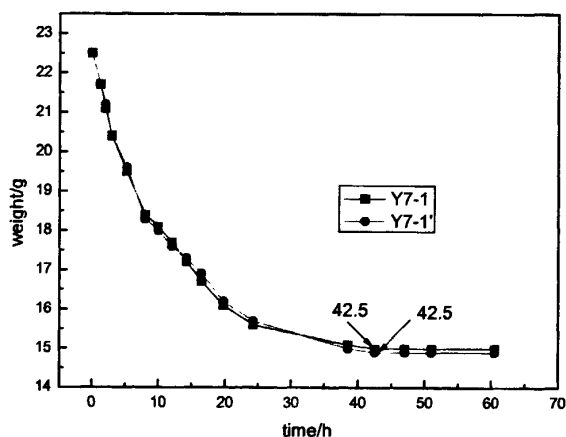


图 4-7 圆柱体泥塑试样 Y7-1 和 Y7-1' 的时间-质量图

Fig. 4-7 The comparison of the time and weight of the cylinder clay figure sample Y7-1 and Y7-1'

由图 4-7 中的数据可以看到，在自然条件下，圆柱体泥塑试样 Y7-1 失水时间达到 42.5h，Y7-1'达到 42.5h 时，质量在相当长的时间内不再变化，因此认为样泥 Y7 在自然条件下平均失水时间为 42.5h。

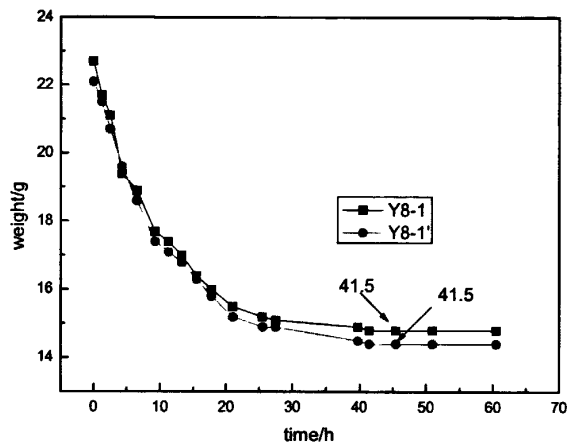


图4-8 圆柱体泥塑试样Y8-1和Y8-1'的时间-质量图

Fig. 4-8 The comparison of the time and weight of the cylinder clay figure sample Y8-1 and Y8-1'

由图 4-8 中的数据可以看到，在自然条件下，圆柱体泥塑试样 Y8-1 失水时间达到 41.5h，Y8-1'达到 41.5h 时，质量在相当长的时间内不再变化，因此认为样泥 Y8 在自然条件下平均失水时间为 41.5h。

4.1.3 实验结果对比分析

根据 4.1.2 实验数据，作图 4-9，对样泥 Y1 到 Y8 在自然条件下的干燥失水时间进行对比分析。

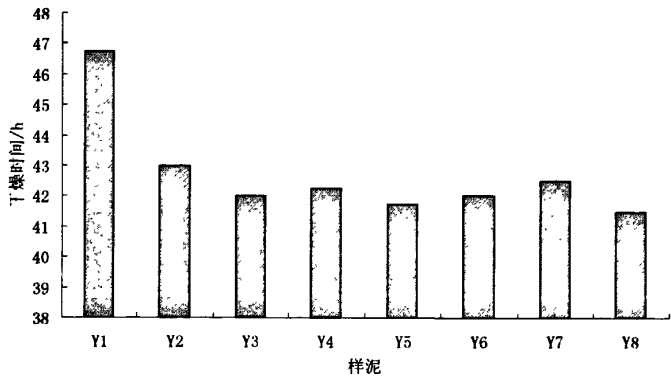


图4-9 样泥在自然条件下干燥失水时间对比图

Fig. 4-9 The comparison of the dehydration time of different cement samples

从图中可以看到, 在 Y1 到 Y8 中加入不同量 MPC 成分时, 干燥时间随着 MPC 成分含量的增高, 总趋势降低。其主要原因是由于 MPC 成分的加入能够迅速形成水化产物 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 产物不断长大并相互交联, 最终形成具有一定强度的固化体^[14]。同时, 由于 MgO 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 之间的水化反应是放热反应, 从而缩短了样泥的自然干燥失水时间。

其中, 样泥 Y2 在加入 1% 的 MPC 成分后, 干燥时间约为 43h 与原始样泥 Y1 干燥时间 46.75h 相比, 降低了 8% 以上。而 Y3、Y4、Y5、Y6 的干燥时间均集中在 42h 左右, 相对 Y2 的干燥时间, 减少量仅 1h 左右, 没有太明显的降低量。MPC 成分为 10% 的样泥 Y7 干燥时间约为 42.5h, 比 Y6 略有升高。MPC 成分为 20% 的 Y8 干燥时间约为 41.5h, 与 Y6 相比有所降低, 但与 Y2 相对于 Y1 的降低量相比, 也并不是非常明显。

由此, 我们认为在原始泥中加入 1% 的 MPC 成分后, 干燥失水时间与原始样泥相比下降了 8.02%。之后, 随着 MPC 成分含量的增多, 干燥失水时间在 43h 至 41.5h 之间分布, 考虑到测量误差, 总体上仍呈下降趋势, 但下降幅度维持在 2.5% 以内, 下降速度相对较慢。

4.2 样泥揉捏适应度和含水量的关系研究

4.2.1 实验原理和方法

因为“泥人张”泥人制作为手工捏制, 后经干燥失水、烧结、上色等。因此从泥浆到适宜控制的湿泥, 再到自然条件下干燥失水, 烧结后完全失水。整个过程中含水量随各个阶段的变化情况对成品质量有着重要影响。尤其是在捏制过程中, 若含水量过高会出现湿泥沾手、不易成形、干燥后变形收缩率过大等问题; 若含水量过低, 会出现揉捏困难、不易粘合、易产生裂纹等问题。因此, 在实验中可利用失重法测定样泥从泥浆到烧结完成各阶段中, 含水量的百分比, 从而确定样泥适于揉捏时, 水份的百分含量范围。

根据实际经验, 认为泥土在烧结后完全失水。这样, 首先测定出“泥人张”原始泥土的含水量 R_0 。测定方法为将一定量的原始泥土样品 N1、N2, 称量重量 M_N 并记录。然后将 N1、N2 以烧结泥塑试样的方法烧结后, 再次称量重量 M_N' 。由重量的减少可以计算出 R_0 , 从而计算出原始泥土的固体含量 Q_0 和原始泥土中的固体质量 M_0 。

在制备样泥和圆柱体泥塑试样时, 该实验可同时进行。在样泥加水配置前, 先称量出空置干燥烧杯的质量 M_2 , 加入样泥、药品和水, 充分搅拌。为了使原

始泥料和药品充分混合，一般加水较多，混合后的样泥为泥浆状，不能够进行捏制。这时，需要将样泥静置，等待其逐渐失水，并随时观察。待用手触摸样泥，感觉能够整团取出，适宜揉捏时，再次测量烧杯和样泥的总质量 M_3 。从而，计算出开始适宜捏制时，样泥的总质量 M_4 。由于 MPC 成分用量 M_1 较小且干燥，所以认为加入烧杯的固体混合物质量 M_5 一定且不变。最后可以计算出开始适宜捏制时样泥的含水质量 M_6 和含水量 R_1 。

在圆柱体泥塑试样制作过程中，样泥一般要经过反复揉捏后成形。因此，在圆柱体泥塑试样制作完成时，样泥的捏制手感已经较为致密，不粘手，并且已经显现出皴裂趋势。因此，我们可粗略认为这一时期是样泥适宜捏制的含水量下限。通过测量，可得到圆柱体泥塑试样制成时的质量 M_7 。同时，认为圆柱体泥塑试样 Y1-1' 到 Y8-1' 经烧结后已经完全失水，并称量其重量 M_9 。因此，可以通过计算，得出泥样适宜捏制阶段结束时的含水量 R_2 。同时，结合 4.1 失重法测定样品泥料在自然条件下的干燥失水时间实验中，试样在自然条件下干燥失水后的重量 M_8 ，还可以得到样泥在自然干燥失水状态下的含水量 R_3 。

4.2.2 实验数据和结果

测定“泥人张”原始泥土的平均含水量 $\overline{R_0}$ ，从而计算出原始泥土中的平均固体含量 $\overline{Q_0}$ ，如表 4-1 所示。

表4-1 “泥人张”原始泥土的平均含水量计算表

Table 4-1 Average moisture content calculation table of original cements of Clay Figurine Zhang

	M_N/g	M_N'/g	$R_0/\%$	$\overline{R_0}/\%$	$\overline{Q_0}/\%$
N1	21.5	18	16.3	16	84
N2	23.1	19.5	15.6		

利用原始泥土中的平均固体含量 Q_0 和 MPC 成分用量 M_1 ，计算出样泥 Y1 到 Y8 中的固体总质量 M_0 ；利用干燥烧杯质量 M_2 、开始适宜捏制时样泥和烧杯的总质量 M_3 ，计算出样泥总质量 M_4 ；结合固体泥料质量 M_5 ，计算不同配比时样泥 Y1~Y8 开始适宜捏制时的含水质量 M_6 ，从而计算出含水量 R_1 。如表 4-2 所示。

表4-2 泥样适宜捏制阶段开始时的含水量计算表

Table 4-2 Moisture content calculation table of the proper kneading stage of cements samples

	M ₀ /g	M ₁ /g	M ₅ /g	M ₃ /g	M ₂ /g	M ₄ /g	M ₆ /g	R ₁ /%
Y1	67.2	4	67.2	190.8	78.8	112	44.8	40
Y2	66.5	1.6	67.3	201.3	84.9	116.4	51.7	44.4
Y3	65.9	2.4	67.5	200.9	80.4	120.5	53	44
Y4	65.2	3.2	67.6	199.6	77.4	122.2	54.6	44.6
Y5	64.5	4	67.7	221	97.3	123.7	56	45.3
Y6	63.8	8	67.8	205.3	86.9	118.4	53.3	45
Y7	60.5	16	68.5	206.3	79.9	126.4	49.2	45.8
Y8	53.8	0.8	69.8	212.7	80.8	131.9	62.1	47.1

利用圆柱体泥塑试样制作完成时的质量 M_7 、在自然条件下干燥失水质量 M_8 和烧结后完全失水质量数据 M_9 ，计算出泥样适宜捏制阶段结束时和在自然干燥状态下的含水量。如表 4-3 所示。

表4-3 泥样在自然干燥失水状态下的含水量

Table 4-3 Moisture content of cements samples at the state of natural drying

	M ₇ /g	M ₈ /g	M ₉ /g	R ₂ /%	R ₃ /%
Y1	24.7	17.9	15.4	37.7	14
Y2	24.6	16.7	14.2	42.3	15
Y3	24.8	16.8	14.3	42.3	14.9
Y4	24.2	16.4	13.9	42.6	15.2
Y5	24.6	16.5	14.1	42.7	14.5
Y6	23.9	16.4	13.7	42.7	16.5
Y7	22.5	14.9	12.5	44.4	16.1
Y8	22.1	14.4	11.8	46.6	16

4.2.3 样泥揉捏适应度和含水量的关系分析

根据 4.2.2 实验数据和结果中表 4-1、4-2、4-3 的数据，制作表 4-4，从而反映出样泥从泥浆到适宜捏制，再到干燥失水，烧结后完全失水过程中，含水量 R 的变化。同时，可计算出样泥适宜捏制的含水量范围 R' 。如表 4-4 所示。

表4-4 样泥含水量变化表
Table 4-4 Moisture content altering table of cements samples

	R/%					R'/%
Y1	40	40~37.7	37.7	14	0	2.3
Y2	44.4	44.4~42.3	42.3	15	0	2.1
Y3	44	44~42.3	42.3	14.9	0	1.7
Y4	44.6	44.6~42.6	42.6	15.2	0	2
Y5	45.3	45.3~42.7	42.7	14.5	0	2.6
Y6	45	45~42.7	42.7	16.5	0	2.3
Y7	45.8	45.8~44.4	44.4	16.1	0	1.4
Y8	47.1	47.1~46.6	46.6	16	0	0.5
样泥揉捏适应度描述	样泥为泥浆状态，无法成形	适宜捏制成形，手感较为致密，不粘手	捏制较为困难，表面易出现裂纹	自然状态下干燥失水	烧结后完全失水	

由表 4-4 的数据，我们可以判断出不同配比的样泥，在不同含水量下的状态，从而判断出每种样泥的最佳捏制阶段。其中样泥 Y1 适宜捏制阶段开始时的含水量为 40%，随着 MPC 成分含量的增加，泥样在适宜捏制阶段开始时、适宜捏制阶段结束时和自然状态下干燥失水时三个阶段含水量均呈增长趋势，但增长幅度明显不同。

根据表 4-4 中样泥适宜捏制的含水量范围 R'，可知原始样泥 Y1 可捏制阶段含水量范围约为 2.3%，Y2、Y3、Y4、Y5、Y6MPC 成分含量以 1%的幅度增加到 5%，但可捏制阶段含水量范围变化并不明显。而相对于 MPC 成分为 10%的 Y7，可捏制阶段含水量范围已经降到 1.4%，MPC 成分为 20%的 Y8 更是迅速降到了 0.5%。因此，可以说 MPC 成分含量在 5%以上的样泥可捏制阶段含水量范围迅速下降，也就是说 MPC 成分在 5%以上的样泥较容易干燥皸裂，不能满足正常艺术创作需要。

配合 4.1 失重法测定样品泥料在自然条件下的干燥硬化时间的研究一节，随 MPC 成分含量增加，样泥干燥时间程缩短趋势的结论。我们推断，由于 MgO 和 NH₄H₂PO₄ 的加入，使样泥中迅速形成了一定的水化产物，从而缩短了干燥时间，增加了样泥在适宜捏制阶段结束时的含水量。

4.3 样泥收缩率研究

4.3.1 实验原理和方法

样泥在捏制成形后含有相当质量的水份，所以泥塑在自然条件下干燥失水后体积会有较大的收缩，经烧结完全失水后又会有一个较小的收缩，存在一定的收缩率。该收缩率的大小对“泥人张”泥塑的捏制以及干燥、烧结后的性能将产生一定的影响。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体积。从而计算出在不同配比下，泥样 Y1~Y8 的收缩率。

该实验可通过测定试条泥塑试样在三个时期体积的方法进行。在制造试条泥塑试样前先用游标卡尺分别测出试条泥塑试样塑料膜型的长和宽，以及等高小铁块的高。因为，所有的试条泥塑试样均与小铁块等高，再根据试条泥塑试样塑料膜型的长和宽切割而成，所以我们认为试条泥塑试样在制成时体积一定，并计算出该体积 V_0 。

试条泥塑试样在自然条件下干燥失水后，逐一对每种样泥的试条泥塑试样测量长、宽、高。之后，随机选取三组数据，计算出试条泥塑试样在自然条件下干燥失水后的平均体积 V_1 和体积收缩率 R_{V1} 。将部分试条泥塑试样烧结完成后，用同样方法测量和计算出试条泥塑试样烧结后的平均体积 V_2 和体积收缩率 R_{V2} 。

4.3.2 实验数据和结果

首先，通过测量试条泥塑试样塑料模型和等高小铁块的相关数据，计算出试条泥塑试样的初始平均体积。如表 4-5 所示。

表 4-5 试条泥塑试样初始数据
Table 4-5 The original data of the banding clay figure sample

	1	2	3	平均边长/m	V_0/mm^2
高/mm	4.48	4.68	4.66	4.6	
长/mm	81	81.23	80.9	81	3789.4
宽/mm	10.13	10.18	10.14	10.2	

测量并计算试条泥塑试样在自然条件下干燥失水后的平均体积 V_1 和体积收缩率 R_1 。如表 4-6 所示。

表 4-6 试条泥塑试样干燥失水后的数据

Table 4-6 The data of the banding clay figure sample after dehydrated

		1	2	3	平均边长/mm	V_1/mm^2	$R_1/\%$
Y1-2	高/mm	3.94	4.04	4.11	4.03	2672.76	29.5
	长/mm	74.99	73.87	74.78	74.5		
	宽/mm	8.8	9.14	8.75	8.9		
Y2-2	高/mm	4.24	3.89	4.18	4.1	2623.11	30.8
	长/mm	74.51	73.51	74.72	74.2		
	宽/mm	8.42	8.41	9	8.61		
Y3-2	高/mm	4.32	4.09	4.09	4.2	2677.89	29.3
	长/mm	73.95	74.03	73.13	73.7		
	宽/mm	8.91	8.8	8.45	8.72		
Y4-2	高/mm	4.38	4.17	4.24	4.26	2841.13	25.02
	长/mm	73.53	74.56	74.79	74.29		
	宽/mm	9.2	8.88	8.83	8.97		
Y5-2	高/mm	4.9	4.44	4.33	4.56	3038.71	19.8
	长/mm	74.45	74.65	74.1	74.4		
	宽/mm	8.78	9.04	9.07	8.96		
Y6-2	高/mm	4.39	4.59	4.37	4.45	3002.89	20.8
	长/mm	74.88	75.77	75.29	75.3		
	宽/mm	8.98	9.3	8.6	8.96		
Y7-2	高/mm	4.6	4.61	4.58	4.6	3349.52	11.6
	长/mm	75.92	75.82	76.37	76.04		
	宽/mm	9.76	9.52	9.47	9.58		
Y8-2	高/mm	4.68	4.67	4.53	4.63	3354.69	11.5
	长/mm	78.58	78.56	78.53	78.56		
	宽/mm	9.23	9.24	9.22	9.23		

测量并计算试条泥塑试样烧结后完全失水的平均体积 V_2 和体积收缩率 R_2 。如表 4-7 所示。

表 4-7 试条泥塑试样完全失水后的数据

Table 4-7 The datas of the banding clay figure sample after dehydrated completely

		1	2	3	平均边长/mm	V_2/mm^2	$R_2/\%$
Y1-2	高/mm	3.08	4.1	4.3	3.83	2669.83	29.5
	长/mm	75.6	74.2	75.1	74.97		
	宽/mm	9.5	9	9.42	9.31		
Y2-2	高/mm	4.38	4.28	3.83	4.16	2666.00	29.6
	长/mm	74.54	72.6	73.33	73.49		
	宽/mm	8.97	8.4	8.78	8.72		
Y3-2	高/mm	4.14	4.1	4.2	4.15	2659.41	29.8
	长/mm	73.76	74	73.9	73.89		
	宽/mm	8.36	8.86	8.82	8.68		
Y4-2	高/mm	4.1	4.22	4.22	4.18	2752.88	27.4
	长/mm	73.44	73.98	72.76	73.39		

	宽/mm	8.74	9	9.18	8.97		
	高/mm	4.2	4.18	4.24	4.21		
Y5-2	长/mm	75.06	75.9	74.66	75.21	2843.11	25.0
	宽/mm	9.1	9.1	8.76	8.99		
	高/mm	4.32	4.4	4.3	4.34		
Y6-2	长/mm	75.3	73.74	75.9	74.98	2889.67	23.7
	宽/mm	8.7	9.1	8.84	8.88		
	高/mm	4.52	4.5	4.34	4.45		
Y7-2	长/mm	75.4	75	76	75.47	3237.55	14.6
	宽/mm	8.8	10	10.1	9.63		
	高/mm	4.58	4.66	4.5	4.58		
Y8-2	长/mm	76.26	75.24	77.3	76.27	3257.82	14.0
	宽/mm	9.42	8.86	9.7	9.33		

如表 4-5、4-6、4-7，每种试样从制成到干燥失水，再到完全失水，体积呈收缩趋势。在干燥失水过程中体积收缩较大，而经烧结后体积收缩很小。

4.3.3 实验结果对比分析

根据表 4-5、4-6、4-7 试样在干燥失水和完全失水时的收缩率，做图 4-10 进行对比分析。

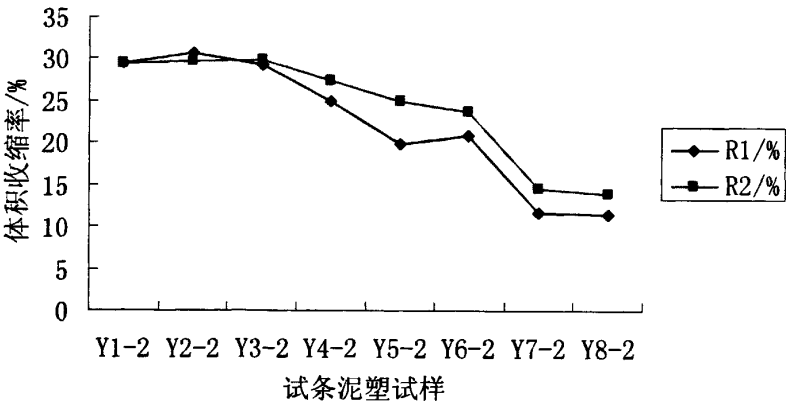


图 4-10 试样收缩率对比图

Fig. 4-10 Comparison between the rate of contrction of the samples

从图 4-10 中可以看到，随着 MPC 成分含量的增加，样泥的收缩率呈减小趋势。在 MPC 成分含量为 1%和 2%时，样泥 Y2-2 和 Y3-2 的收缩率基本与原始样泥 Y1-2 的收缩率差别不大。从 MPC 成分含量为 3%的 Y4-2 开始收缩率呈明显的下降趋势，到了 Y7-2 和 Y8-2 收缩率比较小，约为 14%。

4.4 样泥密度变化对比研究

4.4.1 实验原理和方法

密度是反映物体物理性质的一个重要参量,因此对自然条件下干燥失水的圆柱体泥塑试样 Y1-1 到 Y8-1 和经烧结的圆柱体泥塑试样 Y1-1'到 Y8-1'进行密度测试和对比。

测试方法为,用精确到 0.1g 的电子天平测量试样 Y1-1 的质量,再用排沙法测量该试样的体积,通过计算得到试样 Y1-1 的密度。用同样的方法依次测量和计算出 Y1-1 到 Y8-1 以及 Y1-1'到 Y8-1'的密度。

4.4.2 实验数据和结果

对自然条件下干燥失水的和经烧结的圆柱体泥塑试样进行测量,记录下每个试样的质量 M 和体积 V , 计算出密度 ρ 。如表 4-8 所示。

表 4-8 圆柱体泥塑试样密度表
Table 4-8 Density table of the cylinder clay figure sample

	M/g	V/cm ³	ρ /g/cm ³		M/g	V/cm ³	ρ /g/cm ³
Y1-1	17	9	1.89	Y1-1'	15.4	9	1.71
Y2-1	16.4	9.3	1.76	Y2-1'	14.2	9	1.58
Y3-1	16.6	10.2	1.63	Y3-1'	14.4	10	1.44
Y4-1	16.1	10	1.61	Y4-1'	14	10	1.39
Y5-1	16.4	10.6	1.55	Y5-1'	14.2	11	1.27
Y6-1	16.1	10.5	1.53	Y6-1'	13.7	11	1.21
Y7-1	14.8	10	1.48	Y7-1'	12.5	10	1.25
Y8-1	14.8	11	1.35	Y8-1'	11.9	11	1.08

由表4-8可知,泥塑试样经烧结后,密度与自然条件下干燥失水时相比,普遍有所下降。其中样泥Y1、Y2、Y3下降了约0.18 g/cm³左右,Y4到Y8下降量均在0.2g/cm³以上。

4.4.3 实验结果对比分析

对表 4-8 中自然条件下干燥失水的和经烧结的圆柱体泥塑试样分别进行比较。可以看出,在两种状态下,随着 MPC 成分含量的增多,泥塑试样的密度均呈现减小趋势。

结合表 4-4 样泥含水量变化表中的数据,随着 MPC 成分含量的增多,在样泥干燥、烧结的各个阶段含水量均有所增加的结论。我们可以推断,随着 MPC 成分含量的增多,样泥早期形成的水化产物增加,在干燥、烧结的过程中水化产物不断分解或发生化学变化,以水蒸气的形式排放出泥塑试样,从而造成了泥塑试样密度的下降。

4.5 本章小结

本章通过在泥人张原始样泥中添加不同含量 MPC 成分,将其在自然条件下干燥失水时间、可控制时间、收缩率、密度等物理性能与原始样泥进行对比分析。通过以上研究,我们发现随着 MPC 成分含量的增加,样泥的自然条件下干燥失水时间和可控制时间均呈下降趋势,收缩率降低,体积增大,密度减小。根据实际需要,干燥失水时间减少、收缩率降低是实验预期目的,而可控制时间减少、密度减小不利于泥人的制作和稳定性。

在失重法测定样泥在自然条件下的干燥失水时间实验中,添加了 1%MPC 成分的样泥干燥失水时间与原始样泥相比下降了 8.02%,而 MPC 成分按照 2%、3%、4%、5%、10%、20%的幅度增加,干燥失水时间缩短量与加入 1%MPC 成分的样泥相比降幅均在 2.5%以内,没有前者相对于原始样泥下降的明显。

在样泥揉捏适应度和含水量的关系研究中,MPC 成份含量在 5%以内的样泥,可控制含水量范围与原始样泥相比浮动较小,对胶泥的可制作时间影响不大。MPC 成分在 5%以上的样泥,可控制含水量范围与原始样泥相比浮动在 39%以上,较容易干燥破裂,不能满足正常艺术创作所需要的时间。

在样泥收缩率研究中,MPC 成份在 2%以内的样泥自然条件下干燥失水和经烧制完全失水的收缩率与原始样泥相比减小量分别在 4.4%和 0.7%以内,下降幅度较小。当 MPC 成份含量在 3%后,随着 MPC 成份含量的增加,样泥在自然条件下干燥失水和经烧制完全失水时,收缩率明显下降,有利于较少艺术创作误差。

在样泥密度研究中,随着 MPC 成份含量的增加,密度整体为下降趋势,且降幅较为均匀,由于样泥密度的降低主要因为样泥早期形成的水化产物,在干燥、

烧结的过程中以水蒸气的形式排放出泥塑试样，这样就很可能造成 MPC 成份含量越高，干燥、烧结后的样泥结构越松散。因此，密度降低不利于泥人的稳定性。

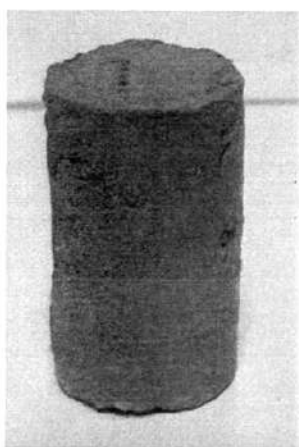
综上所述，当添加 MPC 成分在 5%以内时，自然条件下干燥失水时间比原始样泥降低明显，可控制时间变化不大，密度均匀下降，MPC 成分为 1%和 2%时收缩率与原始样泥相比变化不大，而 MPC 成分在 3%到 5%时收缩率减小明显。

第五章 试样形貌观察

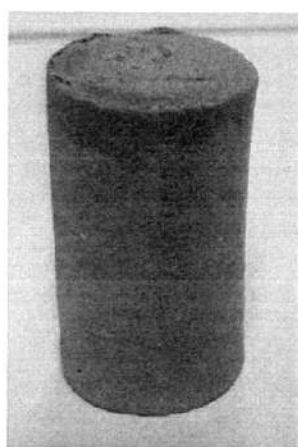
5.1 试样形貌观察

5.1.1 试样干燥失水后形貌观察

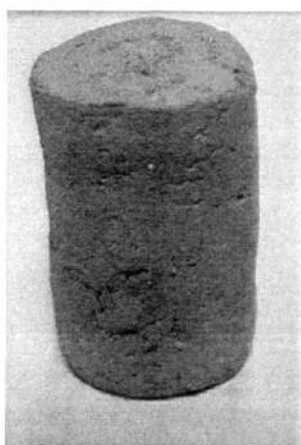
对在自然条件下干燥失水的圆柱体泥塑试样 Y1-1 到 Y8-1 从颜色、质地等方面进行观察。如图 5-1 所示。



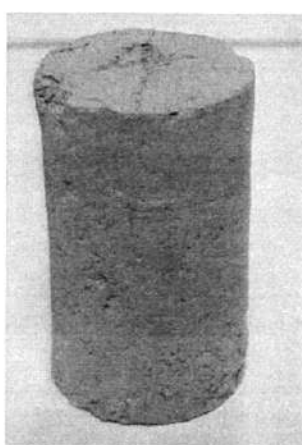
(a)



(b)



(c)



(d)

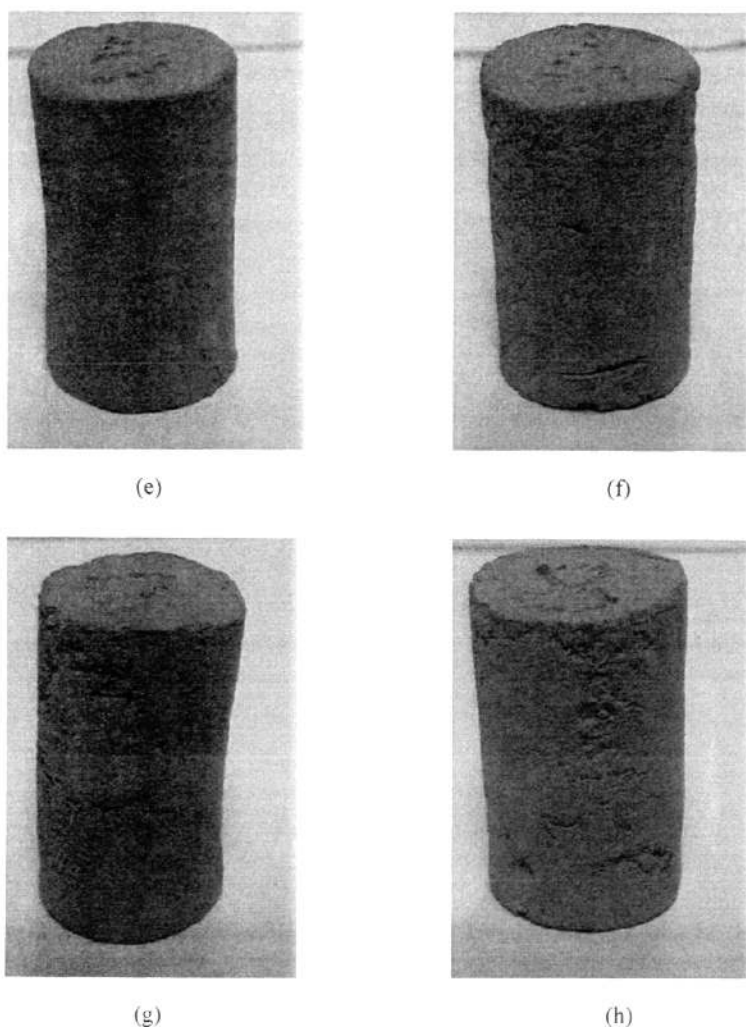


图 5-1 加入不同含量 MPC 凝胶成份在自然条件下干燥失水的圆柱体泥塑试样照片 (a) Y1-1: 0 (b) Y2-1: 1% (c) Y3-1: 2% (d) Y4-1: 3% (e) Y5-1: 4% (f) Y6-1: 5% (g) Y7-1: 10% (h) Y8-1: 20%

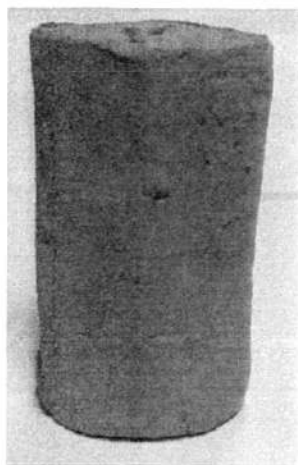
Fig. 5-1 Photos of different MPC ingredients cylinder clay figure sample dried in natural conditions (a) Y1-1: 0 (b) Y2-1: 1% (c) Y3-1: 2% (d) Y4-1: 3% (e) Y5-1: 4% (f) Y6-1: 5% (g) Y7-1: 10% (h) Y8-1: 20%

用肉眼观察试样 Y1-1 到 Y8-1 外部形貌, 可明显的感觉到随着 MPC 成分含量的增多, 试样颜色变浅发白。Y1-1 和 Y2-1 表面较为均匀细腻; Y3-1 到 Y6-1 表面可明显的看到分散的小白点, 且随着 MPC 成分含量的增高, 小白点数量呈

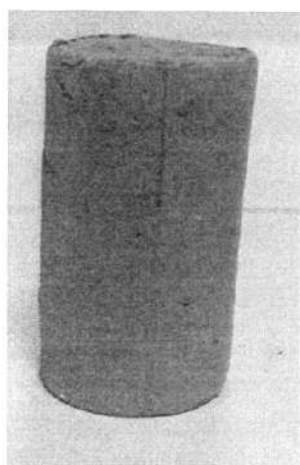
增加趋势，表面相对较为粗糙，开始出现裂纹；Y7-1 和 Y8-1 颜色与前 6 个试样相比明显发白，表面可看到大量的小白点和裂纹、缺陷，手感很粗糙。

5.1.2 试样烧结后形貌观察

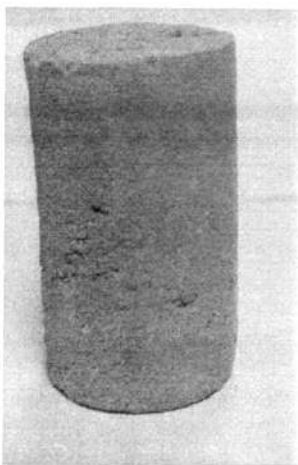
对经烧结的圆柱体泥塑试样 Y1-1'到 Y8-1'从颜色、质地等方面进行观察。如图 5-2 所示。



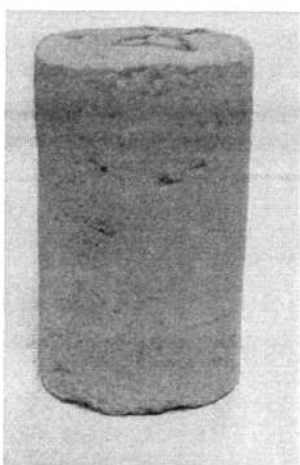
(a)



(b)



(c)



(d)

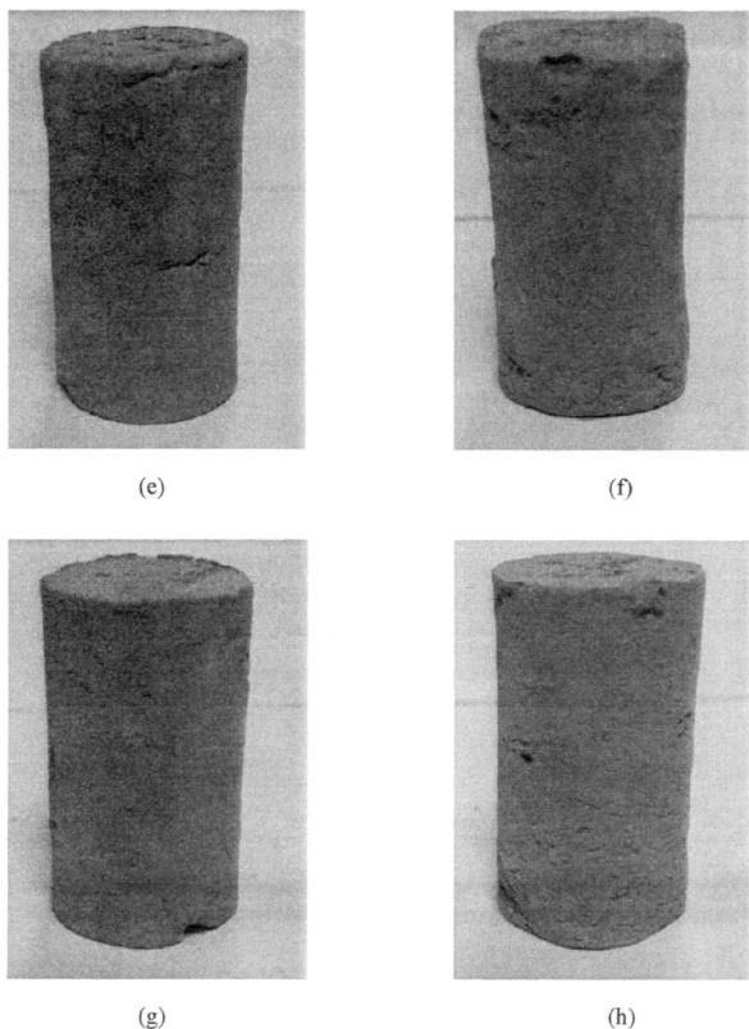


图 5-2 加入不同含量 MPC 凝胶成份经烧结的圆柱体泥塑试样照片 (a) Y1-1: 0 (b) Y2-1: 1% (c) Y3-1: 2% (d) Y4-1: 3% (e) Y5-1: 4% (f) Y6-1: 5% (g) Y7-1: 10% (h) Y8-1: 20%

Fig. 5-2 Photos of different MPC ingredients cylinder clay figure sample after Sintering (a) Y1-1: 0 (b) Y2-1: 1% (c) Y3-1: 2% (d) Y4-1: 3% (e) Y5-1: 4% (f) Y6-1: 5% (g) Y7-1: 10% (h) Y8-1: 20%

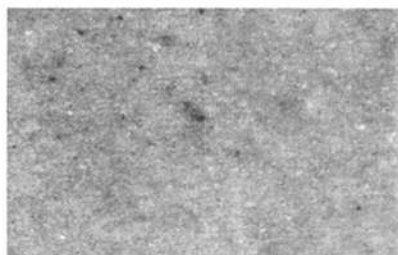
用肉眼观察试样 Y1-1'到 Y8-1'外部形貌, 烧结后的试样与自然条件下干燥失水的试样比较, 颜色变为砖红色。随着 MPC 成分含量的增加, 颜色逐渐变浅发白。手感普遍比烧结前均匀细腻。Y1-1'到 Y5-1'表面基本上看不到小白点,

Y6-1'可见少量小白点, Y7-1'和 Y8-1'表面出现较多的小白点, 能够看到明显的细小裂纹。

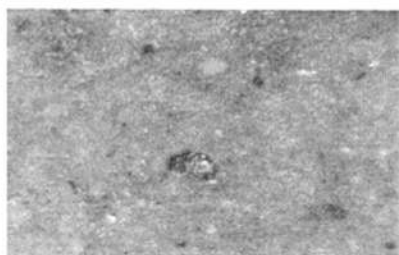
5.2 试样显微观察

5.2.1 试样干燥失水后显微观察

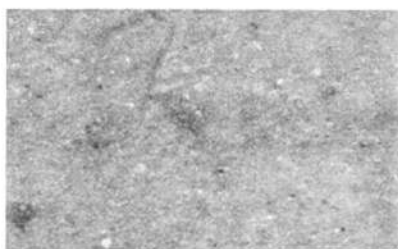
用显微镜对在自然条件下干燥失水的圆柱体泥塑试样Y1-1到Y8-1, 放大100倍进行表面观察。如图 5-3 所示。



(a)



(b)



(c)



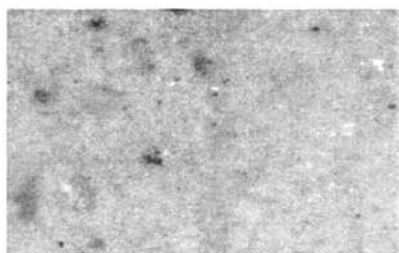
(d)



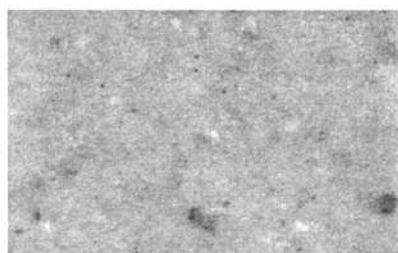
(e)



(f)



(g)



(h)

图 5-3 加入不同含量 MPC 凝胶成份在自然条件下干燥失水的圆柱体泥塑试样显微镜观察图
(a) Y1-1: 0 (b) Y2-1: 1% (c) Y3-1: 2% (d) Y4-1: 3% (e) Y5-1: 4% (f) Y6-1: 5% (g) Y7-1: 10% (h) Y8-1: 20% (100×)

Fig. 5-3 Micrographs of different MPC ingredients cylinder clay figure sample dried in natural conditions (a) Y1-1: 0 (b) Y2-1: 1% (c) Y3-1: 2% (d) Y4-1: 3% (e) Y5-1: 4% (f) Y6-1: 5% (g) Y7-1: 10% (h) Y8-1: 20% (100×)

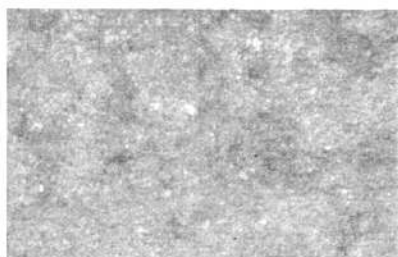
从图 5-3 中可以看到, 随着 MPC 成分含量的增加 Y1-1 到 Y8-1 放大 100 倍的显微照片中, 小白点明显增加。因加入 MPC 成分为白色粉末状, 认为图中小白点为凝胶成分颗粒, 这与试样中 MPC 成分含量增加的趋势相吻合。图中小黑点根据实际经验认为是气孔, 可以看到气孔数量也呈增加趋势, 而且气孔直径变大。另外, 在大范围观察中发现从 Y3-1 开始, 试样表面开始出现细小裂纹, 且呈增多、增长趋势。

5.2.2 试样烧结后的显微观察

用显微镜对烧结后的圆柱体泥塑试样 Y1-1' 到 Y8-1', 放大 100 倍进行表面观察。如图 5-4 所示。



(a)



(b)

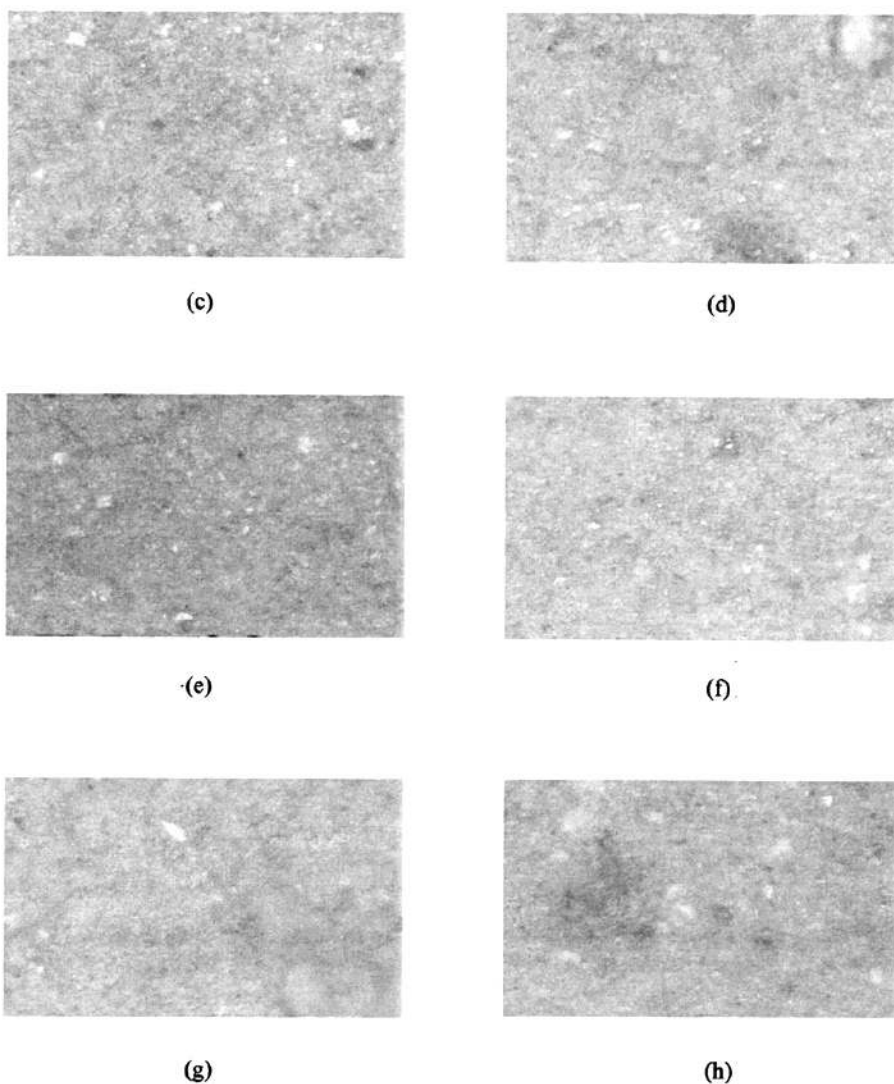


图 5-4 加入不同含量 MPC 凝胶成份经烧结的圆柱体泥塑试样显微镜观察图 (a) Y1-1: 0 (b) Y2-1: 1% (c) Y3-1: 2% (d) Y4-1: 3% (e) Y5-1: 4% (f) Y6-1: 5% (g) Y7-1: 10% (h) Y8-1: 20% (100×)

Fig. 5-4 Micrographs of different MPC ingredients cylinder clay figure sample after Sintering (a) Y1-1: 0 (b) Y2-1: 1% (c) Y3-1: 2% (d) Y4-1: 3% (e) Y5-1: 4% (f) Y6-1: 5% (g) Y7-1: 10% (h) Y8-1: 20% (100×)

从图 5-4 可以看到, 试样 Y1-1' 到 Y8-1' 较未烧结的试样表面更加致密。随着 MPC 成分含量的增加, 小白点含量仍呈增加趋势。气孔减小, 但分布更加广泛。从 Y7-1' 和 Y8-1' 显微观察图能够看到明显的细小裂纹。

5.3 本章小结

从以上实验中我们可以看到, 试样干燥失水后, MPC 成分含量为 1% 的样泥表面较为均匀细腻, 颜色比原始样泥稍浅。从 MPC 成分含量为 2% 的样泥开始, 表面可明显的看到分散的小白点, 且随着 MPC 成分含量的增高, 小白点数量呈增加趋势, 表面相对较为粗糙, 开始出现裂纹。

烧结后, MPC 成分含量在 5% 以下的样泥, 表面均较为均匀细腻, 随着 MPC 成份含量的增加, 颜色逐渐变浅发白, 但看不到明显的凝胶成份颗粒和裂纹。气孔普遍较未烧结时减小, 但分布更加广泛, 随着 MPC 成份含量的增加, 气孔增大、增多。而 MPC 成分含量为 10% 和 20% 的样泥表面出现较多的 MPC 成份颗粒, 能够看到明显的细小裂纹。

原始胶泥再生产过程中, 容易出现裂纹, 主要是由于干燥时内部和表面的水分散失速率不同, 使胶泥的内应力过大。而添加 MPC 成分后, MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合粉末遇水后发生水化反应, 其产物 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 既能够起到凝水的作用, 又能够填充原始胶泥内部较大的孔隙^[15]。但是当 MPC 成分掺量达到 10% 时, 产生过多的 NH_3 逸出胶泥表面^[29], 增多了胶泥表面的孔隙, 而其固水速度过快可能是造成样泥表面裂纹增多的主要原因。

因此, MPC 成分含量在 5% 以内时, 样泥能够保持均匀细密, 并缓解原始样泥表面容易出现裂纹的问题。

第六章 试样机械性能对比研究

6.1 实验原理和方法

“泥人张”彩塑属于室内陈列性雕塑^[2]，虽然不需要承重而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。因此利用简支梁法对试条泥塑试样 Y1-2 到 Y8-2'各两个的抗折强度进行测定，取平均值视为不同配比下每种试样的抗折强度。

实验设备采用万能材料试验机，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 6-1 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。

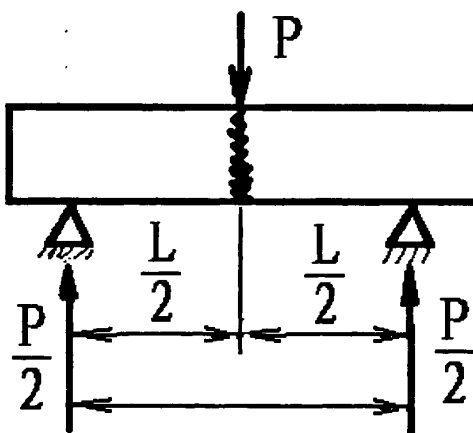


图 6-1 试样抗折受力示意图

Fig. 6-1 The figure of antiflex stressof the samples

6.2 实验数据和结果

将自然条件下干燥失水的试条泥塑试样 Y1-2~Y8-2 和烧结后的试条泥塑试样 Y1-2'~Y8-2'的抗折强度平均值进行记录，如表 6-1 所示。

表 6-1 试条泥塑试样抗折强度记录表

Table 6-1 Record of the antiflex strength of the banding clay figure sample

抗折强度/MPa		抗折强度/MPa	
Y1-2	6.75	Y1-2'	10.04
Y2-2	4.15	Y2-2'	10.78
Y3-2	2.80	Y3-2'	6.92
Y4-2	3.33	Y4-2'	5.32
Y5-2	2.08	Y5-2'	4.61
Y6-2	1.55	Y6-2'	2.90
Y7-2	1.25	Y7-2'	1.57
Y8-2	1.06	Y8-2'	1.11

从表 6-1 中可以看到试条泥塑试样经烧结后抗折强度均有所提高,其中 Y1-2' 比 Y1-2 提高了 3.28 MPa, 而 Y2-2' 比 Y2-2 提高了 6.63 MPa, 比前者增加了 1 倍多, Y3-2' 提高了 4.11 MPa, 也比较多。而从 Y4-2' 到 Y8-2' 抗折强度提高幅度下降很多, 最少的 Y8-2' 仅提高了 0.05 MPa。这说明从 MPC 成分含量为 3% 开始, 随着 MPC 成分含量的增加, 试条泥塑试样烧结后抗折强度增加量较小, 直到很小。

6.3 实验结果对比分析

根据表 6-1 做烧结前后试条泥塑试样的抗折强度对比图, 如图 6-2 所示。对不同 MPC 成分含量试条泥塑试样的抗折强度进行对比分析。

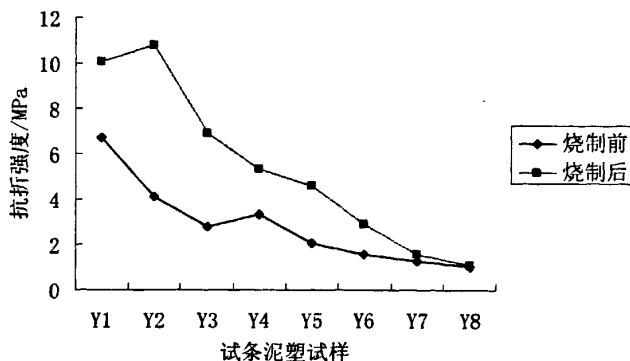


图 6-2 试条泥塑试样的抗折强度对比图

Fig. 6-2 Comparison between the antiflex strength of the banding clay figure sample

从图 6-2 中可以看出,随着 MPC 成分的加入量由 0%增加到 20%,在自然条件下干燥失水的试条泥塑试样 Y1-2 到 Y8-2 的抗折强度由 6.75MPa 急剧下降至 1.06MPa。经烧结后的试条泥塑试样抗折强度总体也呈下降趋势,由 Y1-2'、Y2-2' 的 10 MPa 以上下降到 Y8-2' 的 1.11MPa。可见加入 MPC 成分对于原材料的抗折强度起到一定的减弱作用。同时也与随着 MPC 成分的增加样泥的收缩率减小,密度减小的趋势相吻合。但烧结后, MPC 成分含量为 1%的试条泥塑试样 Y2-2' 抗折强度比原始样泥制作的试条泥塑试样 Y1-1' 提高了约 0.7 MPa,抗折强度稍有提高。这可能是由于 MgO 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的反应产物 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子相互靠近,形成网络结构,在胶泥的基体上继续长大并连结^[15],逐渐充满原始胶泥的组织孔隙,失水后仍对原始样泥的空隙起到了填充和胶链作用。

6.4 本章小结

从以上实验中可以看到, MPC 成分为 1%的样泥经烧结后,抗折强度与原始样泥相差很小,而 MPC 成分在 2%以上,随着 MPC 成份含量的增加,抗折强度急剧下降,直到很小,而不能够满足泥塑制品的结构需要。

第七章 全文总结

本文针对传统的“泥人张”生产中存在着泥料干燥硬化时间较长、开裂、收缩率大等问题。结合 MPC 水泥固化机理，从改进胶泥原有成分配比入手，缩短泥料干燥硬化时间，改善泥料表面裂纹、收缩率大的问题。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。

分析比较不同含量 MPC 凝胶成份对胶泥在自然条件下的干燥硬化时间、不同状态下的含水量、收缩率、密度等物理性质，以及外部形貌观察和力学性能等方面的影响。以寻找出在不降低泥塑力学强度的前提下，能够减少胶泥在自然条件下干燥失水时间，并改善胶泥表面裂纹、收缩率大等问题的最佳配比方案。主要结论如下：

在原始样泥中加入 MPC 成分后，在不添加新成分的前提下，能够缩短胶泥在自然条件下的干燥硬化时间。随着 MPC 成分含量的增加，胶泥的干燥失水时间、可捏制时间、收缩率、密度、抗折强度均呈减小趋势，颜色变浅，表面空隙增多。

将原始胶泥与加入 MPC 成分为 5%、10%、20%的胶泥比较，可以看出虽然加入 MPC 成分为 5%以上胶泥的自然干燥时间有较大缩短，收缩率也相应减小。但是由于其内部 MPC 成分含量过多，使得在很短的时间内形成水化产物，胶泥可捏制的时间很短。并且出现密度显著减小、表面粗糙、易出现裂纹、抗折强度减小明显等问题。因此可判断在原始泥料中加入 MPC 成分不应超过 5%。

MPC 成分在 5%以内时，自然条件下干燥失水时间比原始胶泥降低明显，可捏制时间变化不大，密度均匀下降。MPC 成分为 1%和 2%时收缩率与原始胶泥相比变化不大，而 MPC 成分在 3%到 5%时收缩率减小明显。表面能够保持均匀细密。然而 MPC 成分含量在 2%以上时，抗折强度与原始胶泥相比降低了 31%。

综上所述，MPC 成分为 1%的胶泥，与原始胶泥相比自然条件下的干燥失水时间减少了 8%，可捏制含水范围、收缩率、表面粗糙度等性质并无明显变化，但收缩率没有明显改善，密度有所降低。但其抗折强度并未受到密度降低的影响，变化不大，能够满足泥塑强度要求。

因此，在“泥人张”原始样泥中加入 1%MPC 凝胶成分，是最为优化的成分配比。

参考文献

- [1] 天津泥人张彩绘工作室官方网站, <http://www.nirenzhangwr.com/>
- [2] 司马宇, “泥人张”考, 中国防伪报道, 2006, 9: 8-19
- [3] 丁铸, 李宗津, 早强磷硅酸盐水泥的制备和性能[J].材料研究学报, 2006, 20(2): 141-147
- [4] Weill P, U S Pat 475676, 1986-12-07
- [5] Kukacka, Polymer concrete compsn. formed from crosslinkable organo-siloxane - with unsatd. monomer and sand and cement fillers, Patent Number(s): US4231917-A 1980
- [6] Abdelrazig B E I, Sharp H, A discussion of the papers on magnesia-phosphate by T Sugama and L E Kukarcka, Cement Concr. Res, 1985, 15: 921~922
- [7] Tomic E A, Phosphate cement and mortar, U. S. Pat 4394174, 1983
- [8] 龙安厚, 磷酸盐水泥的组成和性能[J]. 大庆石油学院学报, 1996, 20(1): 111-114.
- [9] Sugama T, Kukacka L E, Characteristic of magnesium polyphosphate cements derived from ammo-nium polyphosphate solutions. Cement Concrete Res, 1983,(13):499
- [10] 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
- [11] 邢福静, 磷酸盐的种类及其应用, 山西化工, 1989, 2: 71~72
- [12] 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
- [13] Abdelrazig B E I, Sharp J H, B. El-Jazairi, The chemical composition of mortars made from magnesia- phosphate cement, Cem. Concr. Res., 1988, 18(3): 415~425
- [14] Abdelrazig B E I, Sharp J H, B. El-Jazairi, The microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia – phosphate cement, Cem. Concr. Res., 1989, 19(2): 247~258
- [15] Neiman R, Sarma A C, Setting and thermal reactions of phosphate investments, J Dental Res, 1980, 59(9): 1478~1485
- [16] 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
- [17] 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
- [18] Stierli R F, Tarver C C, Magnesium phosphate concrete compositions, U. S. Pat. 3960580, 1976

- [19] Sugama T, Kukacka L E, Magnesium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions, *Cem. Concr. Res.*, 1983, 13(3): 407~416
- [20] bdelrazig B E I, Sharp H, A discussion of the papers on magnesia-phosphate by T Sugama and L E Kukarcka, *Cement Concr. Res.*, 1985, 15: 921~922
- [21] Sharp J H, Winhow H D, Magnesia Phosphate Cement, *Cements Research Progress*, 1989: 233~263
- [22] 陈冠荣, 化工百科全书, 北京: 化学工业出版社, 1998, 19: 5~72
- [23] Emmanudl Soudee, Jean Pera, Influence of magnesia surface on the seting time of magnesia-phosphate cement, *cement and concrete research*, 2002, 32: 153~157
- [24] 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
- [25] 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
- [26] Band El. Process for preparing activators for fast setting cements[J]. U. S. Pat. 4931097, 1990.
- [27] 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
- [28] Tomic E A, Phosphate cement and mortar, U. S. Pat 4394174, 1983
- [29] 汪宏涛, 钱觉时, 王建国. 磷酸镁水泥的研究进展[J]. *材料导报*, 2005, 19(12): 46
- [30] Brown W E and Chow L C., A new calcium phosphate, Water-setting cement[J]. In: Brown PW, ed. *Cements Research Progress*, Weaterville, Ohio: American ceramic society, 1986: 352-79.
- [31] 张冠伦. 混凝土外加剂[J]. 上海建材出版社, 105-109.
- [32] Kim J K, Lee C S, Prediction of Defferentail Drying Shrinkage Concrete, *Cement and Concrete Research*, 1998, 28(7): 985~994

致 谢

本论文的工作是在我的导师崔振铎教授的悉心指导下完成的,崔振铎教授严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。在此衷心感谢两年来崔振铎老师对我的关心和指导。

崔振铎教授悉心指导我们完成了实验室的科研工作,在学习上和生活上都给予了我很大的关心和帮助,在此向崔振铎老师表示衷心的感谢。

崔振铎教授对于我的科研工作和论文都提出了许多的宝贵意见,在此表示衷心的感谢。

在实验室工作及撰写论文期间,朱胜利、魏强、韩雅静、李景庆、王哲人等老师和李强、魏悦凡、周冰等同学对我论文中的研究工作给予了热情帮助,在此向他们表达我的感激之情。