

不同砖雕加固剂的修复效果

曾翔超¹, 余红发²

(1. 长江师范学院土木建筑工程学院, 重庆 408100; 2. 南京航空航天大学机场与土木工程系, 南京 210016)

摘 要: 砖雕文物具有独特的文化属性, 故对其进行原位修复的技术和材料有更高要求。针对砖雕修复过程中补砖和原位保护古灰浆的需要, 首先采用碱式硫酸镁水泥基(镁基)、钙基水硬性石灰、硅基硅溶胶加固剂制作仿制砖, 对 3 种仿制砖与古材的相容性、晶相组成、抗压强度、孔隙度特性、毛细吸水性能和耐腐蚀性等进行测试, 发现镁砖性能最优; 然后用黏结性和渗透加固性等指标来评价 3 种加固剂应用于砖雕文物修复的有效性, 发现碱式硫酸镁水泥基加固剂含量为 30%、含水量为 44%~50% 的渗透溶液加固效果最佳、体积稳定性好。本文能对碱式硫酸镁水泥基修复材料在砖石文化遗产修复领域的应用提供参考。

关键词: 砖雕; 碱式硫酸镁水泥基加固剂; 水硬性石灰; 硅溶胶; 仿制砖; 黏结性

中图分类号: TU378.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)08-2301-07

网络出版时间: 2025-05-29



砖雕是指在青砖上雕出山水、花卉、人物等图案^[1-2]。在中国, 砖雕在民间艺术中应用广泛, 具有独特的历史和地区属性, 是宝贵的文化资源^[3]。砖雕年久易导致碱风化、脆粉及局部砖缺失等问题^[4-5]。砖雕精致的技术、独特的主题和复杂的图案, 对其原位修复的技术和材料要求很高, 既要保留砖雕的原始特征, 又要修复其微结构^[6-7]。

风化砖雕修复包含 3 个修复阶段: 1) 用模仿原设计的新砖替代风化砖雕中脱落遗失的部分; 2) 风化后的古灰浆和松散砖雕的渗透加固; 3) 将仿制砖和所加固的基体粘接在一起, 完成修复工作。因此, 加固剂应具有与砖雕的相容性、黏结性, 还应具有对古材的渗透加固性以及古材的匹配强度、耐水溶盐腐蚀和体积稳定性等性能^[8]。

石膏、蜡等传统加固剂易变色变质, 有机加固剂修复后易发生材料性能退化, 均不满足上述要求。无机加固剂被认为是修复历史材料内聚强度的最优选择^[9-10], 其中钙基加固剂^[11-12]和硅基加固剂^[13-14]常用于砖石文物加固^[15]。钙基加固剂-水硬性石灰因防水透气特性应用广泛, 但价格昂贵^[16]; 硅基加固剂-硅溶胶具有良好的渗透性, 但

在湿度变化的环境中稳定性差^[17]; 碱式硫酸镁水泥具有高抗拉强度、强耐候性、高黏性、早强、成本低等优点^[18-19], 制备的灌浆料用于加固文物风化砂岩效果好^[20-21]。目前尚缺乏上述无机加固剂在砖雕修复方面的研究。

为了探讨碱式硫酸镁水泥基、水硬性石灰基、硅溶胶基加固剂在砖雕文物修复中的有效性, 实施仿制砖制备、对古材的渗透加固和黏结 3 个步骤: 首先选用青砖粉末作为仿制砖的主要材料, 将 3 种加固剂分别与砖粉混合形成仿制砖, 研究 3 种仿制砖的强度、孔隙率和耐腐蚀性等; 然后对 3 种加固剂的黏结性和渗透加固等性能进行对比分析; 最后进行实际工程验证。该研究能为砖雕修复提供一种修复效果好、成本低的最佳配比的加固剂, 为碱式硫酸镁水泥基材料在青砖文物裂缝修复等类似场景下的应用提供参考。

1 实验

1.1 材料

600 年古青砖、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98%, 上海麦克林化学试剂有限公司), 纳米 MgO (50 nm, 60% 活性,

收稿日期: 2024-12-09。 修订日期: 2025-01-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51678304); 重庆市教育委员会科学技术研究计划重点项目资助项目(KJZD-K202201406)。

第一作者: 曾翔超(1977—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 余红发(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-09. Revised date: 2025-01-14.

First author: ZENG Xiangchao (1977—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: zxcgzz@sina.com

Correspondent author: YU Hongfa (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuhongfa@nuaa.edu.cn

上海麦克林化学试剂有限公司)、水杨酸(99.0%, 阿拉丁试剂上海有限公司)、酒石酸(阿拉丁试剂上海有限公司)、水硬性石灰(德国赫斯勒公司)、丙烯酸树脂(AC33, 上海麦克林化学试剂有限公司)、碱性硅溶胶(麦克林化学试剂上海有限公司)、高取代羟丙基纤维素(阿拉丁试剂上海有限公司)、 Na_2SO_4 和去离子水(阿拉丁试剂上海有限公司)。

1.2 仿制砖的制备

1) 加固剂配制

水硬性石灰、硅溶胶和碱式硫酸镁水泥选作加固剂, 制备仿制砖时向水硬性石灰中加入 5% 的丙烯酸树脂溶液, 以改善材料的收缩并防止开裂^[16]。硅溶胶的固体含量为 30%, 制备仿制砖时添加 5% 羟丙基纤维素(H-HPC)作为减水剂。碱式硫酸镁水泥中 MgO 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O 的摩尔比为 5:1:16, 该摩尔比已被证明适合文物保护, 且具有最佳综合性能^[22]; 添加 2% 水泥重量的酒石酸促进剩余 MgO 的反应, 以大量生成 5·1·7 强度相, 提高碱式硫酸镁水泥的强度、耐久性和黏结性^[23]。

2) 仿制砖的制备

①采用振动筛机(8411)进行砖粉筛分, 样品称重采用分析天平(FA1004)。将质量比为 $m(20\sim40\text{目}):m(40\sim200\text{目}):m(200\sim300\text{目})=2:11:7$ 的过筛砖粉末充分混合;

②将加固剂(基于固体含量)与砖粉末以 1:2.5 质量比混合, 加入适量水(按砂浆稠度仪法控制);

③将混合物转移到 $240\text{ mm} \times 115\text{ mm} \times 53\text{ mm}$ 模具中(用于砖砌体抗弯试验), 3 种类型仿制砖分别为 Mg 砖、 Ca 砖和 Si 砖。自然环境中固化 28 d 后, 部分砖切成 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 尺寸, 用于抗压强度和表面硬度等试验。

1.3 方法

1) 相组成

使用配备有 Cu 靶和 K_α 辐射的 X 射线粉末衍射仪(XRD, Max-2550pc)测定砖样品的相组成, 管电压设置为 40 kV, 管电流为 250 mA, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 扫描间隔(2θ)范围为 5° 至 80° , 定量分析软件为 Topas 5。

2) 强度和孔隙率特性

依据现行材料规范, 使用真空烘箱(防止碳化)、固体密度测试仪和真空吸尘器等测量仿制砖的干密度(ρ)、表观密度等; 烘干、饱和吸水后分别称重, 计算砖的吸水率(W); 根据其表观密度和密度计算砖

表面孔隙率(Φ)。采用万能试验机(CTM2500)以 1 mm/min 的压缩速度测定砖的单轴抗压强度(UCS); 砖表面用砂纸打磨平整, 使用数字肖氏硬度计测试砖的表面硬度(SH)。

3) 毛细吸水能力

参考《石质文物保护工程勘察规范》(WW/T 0063—2015)测试试样的毛细吸水能力。使用采用连续拍摄法的 AFES 水滴接触角仪器(FCA2000A), 记录样品表面与去离子水之间的接触角, 取 5 次测量平均值以确定接触角。毛细吸水率按照 EN 15801—2001 标准进行评估。

4) 耐腐蚀性

将 3 种仿制砖浸泡于饱和 MgCl_2 溶液中 180 d 模拟水溶盐损伤, 进行物相分析。

1.4 加固剂黏结性测试

根据 1.2 节中提供的配方制备加固剂, 添加 5% 质量分数的砖粉作为着色剂。在自然环境中固化 28 d 的 Ca 砖、 Si 砖和 Mg 砖用去离子水完全润湿。使用相应的加固剂将砖粘合成砌体, 每组砌体错缝砌筑 4 层, 共 38 块砖, 置于养护室($19\sim23^\circ\text{C}$)和 75% 相对湿度下养护 28 d, 按照《砌体基本力学性能试验方法标准》(GB/T50129—2011)进行砌体结构抗弯加载试验, 跨距 $L=1.0\text{ m}$ 。

1.5 加固剂渗透加固有效性研究

水硬性石灰流动性、分散性差, 不考虑其渗透加固, 硅溶胶制备的仿制砖在黏结力测试中力学强度较差, 因此仅对碱式硫酸镁水泥基材料的优选及其渗透加固性能进行研究。

称量 30~40 目青砖粉末用于模拟风化的砖雕碎片。碱式硫酸镁水泥基渗透增强材料的摩尔比 $n(\text{MgO}):n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=5:1:14/16/18/20/22$ 。将粒度 50 nm MgO 分散在乙醇溶液中以提高渗透深度, 得到质量比为 20%、30%和 40%的碱式硫酸镁水泥基加固剂。提取等重量但不同质量比的渗透溶液依次滴入尺寸为 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 模具内的砖粉中, 用竖向和水平向刻度尺控制溶液滴入高度和位置一致。将固化的砖粉末试块取出并称重, 并使用卡尺测量砖粉末块的高度, 用 JZ-300 型通用色差计测试色差, 静置于养护室($19\sim23^\circ\text{C}$)和 75% 相对湿度下 28 d 后进行抗压强度测试。

采用日本电子光学公司(JEOL)的 JSM-5610LV 低真空扫描电子显微镜(SEM)观测优选碱式硫酸镁水泥基加固剂水化产物的微观形貌, 分辨率 3.5 nm, 加速电压 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 仿制砖的表征

1) 相组成

图 1 表明碱式硫酸镁水泥基加固剂加入砖粉形成仿制砖后仍继续水化, 其不同水化时间的主要水化产物相同, 主要为 5·1·7 强度相和未反应的 $\text{MgO}^{[24]}$ 。但 Ca 砖和 Si 砖粉末 XRD 的衍射峰与青砖粉末的衍射峰一致, 说明 Ca 基和 Si 基加固剂仅起到黏附砖粉的作用。

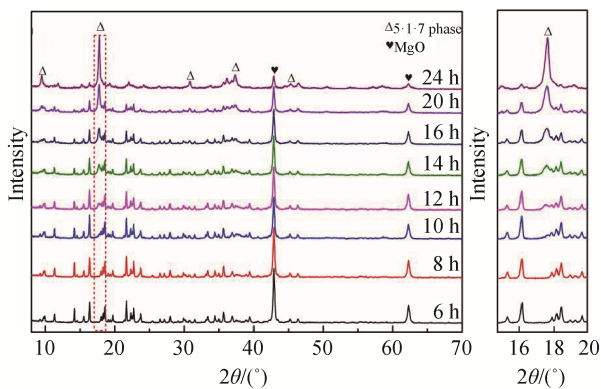


图 1 镁砖在不同水化时间内主要水化产物的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of main hydration products of Mg-brick at different hydration time

2) 强度和孔隙率特性

表 1 中以青砖样品和偏岩古镇的全风化遗弃砖(简称古砖)为参照组, 发现 3 种仿制砖的密度、表面硬度和单轴抗压强度介于青砖和古砖之间。Mg 砖的吸水率 W 低于青砖, 而 Ca 砖的表面孔隙率高于古砖。即 Mg 砖的物理性能更接近青砖, Ca 砖和 Si 砖更接近古砖; 与古砖相比, 3 种仿制砖在单轴抗压强度 UCS、表面硬度 SH(抗压入能力)、密度 ρ 和吸水率 W 方面表现出更好的性能。因此, 这 3 种修复材料都显示了在砖制品修复中的应用潜力, 其中 Mg 砖的物理性能尤为突出。

表 1 仿制砖的基本物理性能

Table 1 Basic physical properties of artificial bricks

Types of brick	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$W/\%$	$\Phi/\%$	SH/HB	UCS/MPa
Blue brick	1.83 ± 0.013	15.53 ± 0.15	38.84 ± 0.48	70.73 ± 2.56	14.96 ± 1.33
Ancient brick	1.36 ± 0.034	34.52 ± 0.71	47.04 ± 1.08	51.50 ± 4.10	
Ca-brick	1.51 ± 0.025	26.34 ± 0.31	49.68 ± 0.65	56.82 ± 2.40	3.42 ± 0.99
Si-brick	1.40 ± 0.043	32.17 ± 0.42	53.64 ± 0.90	54.42 ± 3.11	4.32 ± 1.32
Mg-brick	1.70 ± 0.025	14.51 ± 0.15	43.52 ± 0.73	66.18 ± 3.23	13.71 ± 1.30

SH is surface hardness. UCS is uniaxial compressive strength.

3) 毛细吸水能力

3 种砖的吸水性能参数如表 2 所示, 硅砖的毛细吸水系数最高, 毛细吸水能力最强; 硅砖的水滴接触角为零, 表明它具有高亲水性和最高的吸水率。Ca 砖的毛细管吸收系数较低, 水滴接触角较大, 在砖表面表现出疏水性, 但其吸水率仅次于 Si 砖。Mg 砖的毛细吸收系数和吸水率与青砖样品相似, 但水滴接触角高于 90° , 表明具有轻微的疏水性。

表 2 砖毛细吸水率(AC)、水滴接触角(θ)和吸水率(W)

Table 2 Capillary water absorption (AC), contact angle (θ), and water absorption (W) of replica bricks

Types of bricks	AC/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-0.5}$)	$\theta/^\circ$	$W/\%$
Blue brick	0.239	0.00	15.53
Ca-brick	0.015	136.38	26.34
Si-brick	0.293	0.00	32.17
Mg-brick	0.100	104.87	14.51

4) 耐腐蚀性

已有研究^[25]表明碱式硫酸镁水泥基材料耐硫酸盐腐蚀。Mg 砖浸水 180 d 后软化系数仍高达 0.75, 具有优良的耐水性。由图 2 可见, Mg 砖浸泡在饱和氯化镁溶液 180 d 后, 其水化产物并没有出现任何新结晶相; 5·1·7 相(碱式硫酸镁的强度相)增加且晶粒尺寸明显增大, 说明 5·1·7 相在氯化镁溶液中能继续结晶生长, 体现了 Mg 砖在氯盐环境中的抗腐蚀性能, 因而能制出适用于氯盐和硫酸盐腐蚀区的镁质加固剂^[26]。相比之下, 另两种砖浸泡在 MgCl_2 溶液中 90 d 内基本溶解。

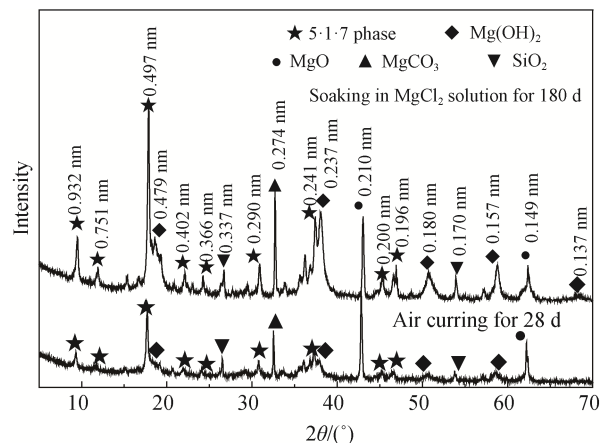


图 2 镁砖浸泡 MgCl_2 溶液 180 d 及大气养护 28 d XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of Mg-brick after soaking in MgCl_2 solution for 180 d and air curing for 28 d

2.2 加固剂的黏结性

表 3 表明, 除水硬性石灰组外, 其他 2 组在固

化 28 d 后表现出一定的黏结强度。水硬性石灰组中缺乏黏附性可能归因于 Ca 砖表面的疏水性，强疏水性使水硬性石灰浆难以渗透到黏结砖中，两者间难以形成黏结体。硅溶胶组显示出 0.2 MPa 的弯曲强度，以物理黏结为主；碱式硫酸镁水泥组黏结砖砌体的弯曲强度是硅溶胶组的 10 倍，即 3 种加固剂中碱式硫酸镁水泥基加固剂黏结性最强。

表 3 3 种无机加固剂黏结砖砌体的抗弯强度

Table 3 Flexural strength of bricks with three inorganic binders

Binder	Hydraulic lime	Silica sol	Basic magnesium sulfate cement
Bending strength of brick masonry/MPa	0.001	0.203	2.044

2.3 加固剂的渗透加固及其材料优选

为了使加固材料不附着在古材表面形成材料间的界面应力集中，引起古材表面鳞片状的剥落，要求加固剂的渗透深度越大越好。根据研究[27]可知，较高的加固剂含量和较低的含水量使渗透更难，导致一些加固剂残留在表面上，未能产生渗透增强效果。根据本研究结果，只有碱式硫酸镁水泥基加固剂具有较好的渗透加固效果；在不同碱式硫酸镁水泥基加固剂含量中(见表 4)，当渗透液中加固剂含量为 20% 和 30% 时，渗透深度较深且固结质量较大，当加固剂的含量为 20% 时，5 : 1 : 18、5 : 1 : 20 和 5 : 1 : 22 的比例的固结质量相对较大，超过 10 g；当加固剂含量为 30% 时，这 3 种比例固结质量均超过 8 g。此外，渗透深度与固结体大小成正比。

色度计测试渗透加固前后的样品色度变化。根据文物保护“修旧如旧”的原则，加固前后色差要求应小于 5。根据表 5 中用于渗透加固的碱式硫酸镁水泥基材料，只有 5 : 1 : 18、5 : 1 : 20 和 5 : 1 : 22 比例分别为 20% 和 30% 的实验组满足要求。综合考虑固结质量、渗透深度和颜色变化，确定 5 : 1 : 18、5 : 1 : 20 和 5 : 1 : 22 优选比例分别为 20% 和 30%。

固结体的抗压强度是渗透加固评价的重要指标。根据表 5 中加固体置于养护室(19~23 °C)和 75% 的相对湿度下养护 28 d 抗压强度的提高幅度，在相同的实验条件下，5 : 1 : 18、5 : 1 : 20 和 5 : 1 : 22 比例渗透液中 30% 含量组的抗压强度提高最明显。

总之，碱式硫酸镁水泥基加固材料优选比例： $n(\text{MgO}) : n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 5 : 1 : 18$ 的 30%、5 : 1 : 20 的 30% 和 5 : 1 : 22 的 30%，水质量占加固剂总质量的 44%~50%。

表 4 碱式硫酸镁水泥基加固剂的渗透加固性能

Table 4 Properties of penetration reinforcement of basic magnesium sulfate cement-based strengthening agent

$n(\text{MgO}) :$ $n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) :$ $n(\text{H}_2\text{O})$	Mass fraction/%	Quality of solidification/g	Depth of penetration/mm
5 : 1 : 14	20	9.200	16.84
	30	5.006	9.54
	40	3.298	10.42
5 : 1 : 16	20	6.912	10.25
	30	4.539	11.28
	40	4.087	10.75
5 : 1 : 18	20	10.753	15.48
	30	8.321	12.52
	40	6.623	12.75
5 : 1 : 20	20	10.074	18.78
	30	8.747	15.13
	40	5.854	15.34
5 : 1 : 22	20	10.218	15.62
	30	8.264	19.14
	40	7.268	16.98

表 5 渗透加固后的固结体性能

Table 5 Properties of solid after penetration reinforcement

$n(\text{MgO}) :$ $n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) :$ $n(\text{H}_2\text{O})$	Concentration/%	Color difference	Increase in compressive strength/%
5 : 1 : 14	20	>10	35.62
	30	>>10	55.43
	40	>>10	12.25
5 : 1 : 16	20	>5	57.65
	30	>>10	72.88
	40	>>10	45.83
5 : 1 : 18	20	1.68	36.83
	30	2.64	75.33
	40	>>10	67.66
5 : 1 : 20	20	4.19	60.28
	30	4.69	64.88
	40	>>10	81.93
5 : 1 : 22	20	3.61	40.51
	30	2.68	68.74
	40	>5	73.57

2.4 优选碱式硫酸镁水泥基加固剂的水化产物

图 3 可见优选碱式硫酸镁水泥基加固剂水化产物仍为针棒状 5·1·7 晶体，交错生长，中间有少量 MgO 颗粒镶嵌；5·1·7 晶体发育完善且结晶度高，因此该种加固剂具有较好的力学性能和耐久性。



图 3 优选碱式硫酸镁水泥基加固剂水化产物微观形貌

Fig. 3 SEM of hydration products of preferred basic magnesium sulfate cement-based reinforcement agent

2.5 加固体的体积稳定性

采用 SBT-AS 200 型水泥砂浆、净浆自收缩测试仪进行加固体体积稳定性测试, 测试量程为 4 mm; 分辨率为 0.5 μm , 数据采集频率范围为 1 min~6 h。之前研究^[27]表明, 随着 MgO/MgSO_4 摩尔比增加, 碱式硫酸镁水泥的自收缩变形率逐渐变小; 随着水灰比增大, 其自收缩变形率逐渐降低。加固体在碱式硫酸镁水泥水化早期(持续 8 h)即出现微膨胀, 其

原因是碱式硫酸镁水泥水化生成了少量膨胀性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 之后的 5 h 持续收缩, 然后进入收缩稳定期, 从 1 d 到第 3 d 加固体干燥收缩变形率仅为 0.007%, 随后, 收缩变形率开始逐渐增大, 当水化进行至第 6 d, 加固体干燥收缩变形率增大至 0.053%。综上, 优选碱式硫酸镁水泥基加固后的样品体积稳定性满足要求。

此外, 3 种加固剂形成的加固体在大气中暴露 6 个月后, 滴定酚酞试剂显示, 只有碱式硫酸镁水泥基加固剂无碳化, 因此具有较好抗老化性。

3 实际工程验证

由于实验室可控环境与文物所处复杂环境不同, 故使用碱式硫酸镁水泥基加固剂对偏岩古镇(600 年历史)实际工程的砖雕风化部分进行修复, 现场检验碱式硫酸镁水泥基加固剂的可操作性, 超声波检验其渗透加固性能。两年后观察修复处形态(与古材粘接处的耐候性、相容性与色度变化等), 发现修复效果良好(见图 4), 满足《全国重点文物保护单位文物保护工程检查管理办法》。



图 4 修复后照壁上的砖雕

Fig. 4 Brick carvings on the screen wall after repair

4 结论

1) 3 种加固剂制备的仿制砖(Ca 砖、Si 砖和 Mg 砖)的物理性能分别接近青砖和中等风化砖, 其中镁砖物理性能最优异(与青砖相似), 不易碳化且表现出更好的耐腐蚀性。

2) 硅溶胶和水硬性石灰与古材间存在较弱的物理黏结, 而碱式硫酸镁水泥基加固剂与古材间还存在化学连接, 因而表现出优异的黏合性能, 错缝砌筑 Mg 砖砌体的弯曲强度高达 2 MPa。

3) 碱式硫酸镁水泥基加固剂含量为 30%、含水量为 44%~50%的渗透溶液加固效果最佳、体积稳定性好。

参考文献:

- [1] 孙帅杰. 21 世纪以来宋代砖雕壁画墓的研究回顾[J]. 河南理工大学学报(社会科学版), 2024, 25(1): 76-83.
SUN Shuaijie. J Henan Polytech Univ Soc Sci, 2024, 25(1): 76-83.
- [2] WHITRAP-Suzhou, 戴仕炳. 石灰与文化遗产保护[M]. 同济大学出版社, 2021.
- [3] LI X M, WU D, YIN S, et al. Natural hydraulic lime versus lime-metakaolin modified silt in earthen heritages[J]. Mater Struct,

- 2022, 55(7): 197.
- [4] ZHU J M, DING J H, LI Y K, et al. Realizing nanolime aqueous dispersion *via* ionic liquid surface modification to consolidate stone relics[J]. *Langmuir*, 2023, 39(28): 9903–9911.
- [5] MA Haiyan, ZENG Xiangchao. Performance of BMSC column with large eccentricity under natural exposure conditions[J]. *Struct Eng Mech* 2020, 76(4): 222–224.
- [6] RAVI R, THIRUMALINI S. Effect of natural polymers from *cissus glauca* roxb on the mechanical and durability properties of hydraulic lime mortar[J]. *Int J Archit Herit*, 2019, 13(2): 229–243.
- [7] FRIGIONE M, LETTIERI M. Novel Attribute of organic-inorganic hybrid coatings for protection and preservation of materials (stone and wood) belonging to cultural heritage[J]. *Coatings*, 2018, 8(9):319.
- [8] RONG Y, YANG J L, HUANG S P, et al. Barium hydroxide nanoparticle–phosphoric acid system for desalination and consolidation of tomb murals[J]. *Crystals*, 2022, 12(8): 1171.
- [9] ZENG X C. Progress in the research of carbonation resistance of RAC[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 230: 116976.
- [10] TONIOLO L, COLOMBO C, REALINI M, et al. Evaluation of barium hydroxide treatment efficacy on a dolomitic marble[J]. *Ann Chim*, 2001, 91(11/12): 813–821.
- [11] STUCCHI N M E, TESSER E, ZACCARIELLO G, et al. Evaluating two nanosilica dimensional range for the consolidation of degraded silicate stones[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 329: 127191.
- [12] ZHU J M, JIA C, LI Y K, et al. Polydopamine-modified nanolime with high kinetic stability in water for the consolidation of stone relics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(11): 13622–13630.
- [13] MARAVELAKI-KALAITZAKI P, BAKOLAS A, KARATASIOS I, et al. Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(8): 1577–1586.
- [14] ZHU J M, DING J H, ZHANG P Y, et al. *In-situ* growth synthesis of nanolime/Kaolin nanocomposite for strongly consolidating highly porous dinosaur fossil[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 300: 124312.
- [15] ZENG Xiangchao, YU Hongfa. Research on technology of performance improvement of basic magnesium sulfate cement-BMS [J]. *Struct Concr*, 2021(6): 100–108.
- [16] WALLING S A, PROVIS J L. Magnesia-based cements: A journey of 150 years, and cements for the future?[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(7): 4170–4204.
- [17] BADAGLIACCO D, MEGNA B, VALENZA A. Induced modification of flexural toughness of natural hydraulic lime based mortars by addition of giant reed fibers[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2020, 13: e00425.
- [18] 曾翔超. 碱式硫酸镁水泥的早期水化行为和力学性能的试验研究—电阻率测定法[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2024, 45(7):1415–1420. ZENG Xiangchao. *J Harbin Eng Univ*, 2024, 45(7):1415–1420.
- [19] ZENG X C, YU H F, WU C Y. An overview of study on basic magnesium sulfate cement and concrete in China (2012–2019)[J]. *KSCE J Civ Eng*, 2019, 23(10): 4445–4453.
- [20] 曾翔超. 碱式硫酸镁水泥混凝土梁和柱构件力学性能及设计方法的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018. ZENG Xiangchao. Study on mechanical properties and design method of basic magnesium sulfate cement concrete beams and columns[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018.
- [21] ZENG X C, YU H F. Review of studies on structural performance of basic magnesium sulfate cement concrete in China (2014–2019)[J]. *KSCE J Civ Eng*, 2020, 24(5): 1524–1530.
- [22] 曾翔超, 余红发. 超声回弹综合法研究碱式硫酸镁混凝土抗压强度[J]. *材料导报*, 2023, 37(S2): 231–234. ZENG Xiangchao, YU Hongfa. *Mater Rep*, 2023, 37(S2): 231–234.
- [23] 曾翔超, 余红发, 麻海燕, 等. 泵送碱式硫酸镁水泥混凝土的制备和性能[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2024, 45(2): 270–276. ZENG Xiangchao, YU Hongfa, MA Haiyan, et al. *J Harbin Eng Univ*, 2024, 45(2): 270–276.
- [24] 杨三强, 麻海燕, 余红发, 等. 碱式硫酸镁水泥混凝土力学性能试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(8): 2548–2555. YANG Sanqiang, MA Haiyan, YU Hongfa, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2016, 35(8): 2548–2555.
- [25] 吴成友. 碱式硫酸镁水泥的基本理论及其在土木工程中的应用技术研究[D]. 新疆: 中国科学院研究生院(青海盐湖研究所), 2014: 147–151. WU Chengyou. Basic theory of basic magnesium sulfate cement and its application technology in civil engineering [D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, 2014: 147–151.
- [26] HAQUE M A, CHEN B. Research progresses on magnesium phosphate cement: A review[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 211: 885–898.
- [27] TAN Y S, LIU S C, ACHINTHA M, et al. Is it possible to make magnesia-based cement environmentally friendly?[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12(46): 16869–16883.

Repair Effect of Different Strengthening Agent on Restoration of Brick Carving

ZENG Xiangchao¹, YU Hongfa²

(1. Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China; 2. Department of airport and Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautic and Astronautic, Nanjing 20016, China)

Extended Abstract

Introduction The brick-carved cultural relics is a precious cultural resource. The uniqueness of brick carving causes a high requirement for the technique and materials of *in-situ* repair. The difficulty is to preserve the original features of brick carving while restoring its microstructure. The inorganic reinforcing agents are beneficial for maintaining the physical properties of the historical material and have been considered the optimal choice for restoring the cohesive strength of the historical material in recent years. The restoration material prepared by basic magnesium sulfate cement (BMSC) has the advantages of high tensile strength, high resistance to weather, high viscosity, early strength, and low cost. It has a good effect in reinforcing the weathered sandstone of the cultural relics. The hydraulic lime is widely used due to its waterproof and breathable properties. But it is very expensive. The Silicon-based

repair material has good permeability. But it has poor stability in the environment with the changing humidity. Three types of strengthening agents are selected as the alternative options for the restoration of brick carving based on the need for the brick repair and *in-situ* protection of the ancient mortar during the process of the restoration of brick carving.

Methods Three strengthening agents are Ca-based hydraulic lime, Si-based silica sol, and Mg-based BMSC. Three steps are implemented in order to select the most effective strengthening agent in the restoration of the cultural relics of brick carving. That is the preparation and research of performances of three kinds of imitation bricks, infiltration reinforcement of the ancient material, and the verification of practical engineering. The powder of green bricks is used as the main material for replica bricks. The hydraulic lime, silica sol, and BMSC-based reinforcing agent are firstly mixed with the powder of green brick to form replica bricks, which are the Ca-bricks, Si-bricks and Mg-bricks. The multiple experiments were conducted to investigate the compatibility of replica bricks. The studied properties include the composition of crystal phase, compressive strength, porosity characteristics, and the hydraulic performance of the replica bricks, and so on. WW/T 0065—2015 “Code for Investigation of Stone Cultural Relics Protection Engineering” is referenced. Secondly, the adhesive properties and infiltration reinforcement of the strengthening agents were taken into consideration to evaluate the feasibility of application of these material to the restoration of the brick-carving cultural relics. Finally, the verification of the referred BMSC-based strengthening agent used in actual engineering was conducted because the laboratory environment is different from the complex environment where the cultural relics are located.

Results and discussion Ca-based and Si-based reinforcing agents only serve to adhere the powder of green brick. The BMSC-based reinforcement agent continues to hydrate after being added to the powder of green brick to form the replica bricks. The main hydration product is the 5·1·7 strength phase. So the BMSC-based reinforcing agent has the strongest adhesion among three types of reinforcing agents. The Mg-brick has the best performance among three kinds of replica bricks, which is similar to the green brick. But Mg-brick has the slight hydrophobicity. The properties of Ca-bricks and Si-bricks are close to the ancient bricks. The bending strength of the masonry of bonded Mg-bricks is 10 times that of the Si-bricks. Only the BMSC-based strengthening agent has no carbonization and has good aging resistance. The infiltration solution with a content of 30% BMSC-based reinforcement agent and a moisture content of 44%–50% has the best effect of reinforcement, maintaining the original physical properties of brick-carved cultural relics while restoring the original cohesion. The referred BMSC - based reinforcing agent can penetrate and bond the slag of brick carving of 9.5 times the mass of agent.

Conclusions The BMSC-based reinforcing agent demonstrates higher penetration enhancement ability than reinforcing agents based on hydraulic lime or silica sol. The volume stability of the referred BMSC-based strengthening agent meets the requirements. It also can be found that the repair effect of the referred BMSC-based strengthening agent is good after two years. In summary, the optimal ratio of BMSC - based reinforcing agent shows good repair effect at low cost. The Mg-brick and BMSC - based reinforcing agent can be used for the restoration of brick carving.

Keywords brick carving; basic magnesium sulfate cement strengthening agent; hydraulic lime; silica sol; solreplica brick; adhesive property