



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110054447 A

(43)申请公布日 2019.07.26

(21)申请号 201910377923.1

(22)申请日 2019.05.08

(71)申请人 敦煌研究院

地址 734600 甘肃省酒泉市敦煌莫高窟

申请人 敦煌研究院文物保护技术服务中心

(72)发明人 赵林毅 李志鹏 郭青林 李最雄

(74)专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司 62002

代理人 马正良

(51)Int.Cl.

C04B 28/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种改善岩土质文物加固用胶凝材料性能的方法

(57)摘要

本发明涉及一种改善岩土质文物加固用胶凝材料性能的方法,其方法是通过改善用于岩土质文物加固的无机胶凝材料改性料礓石的固化条件,在胶凝体与岩土质文物本体结合过程,小范围环境中控制二氧化碳浓度为3%,使CaCO<sub>3</sub>胶凝体生成速度加快,一方面提升加固体强度,同时增大加固体的孔隙率,使透气透水性大幅提升,提高加固后遗址在自然环境条件下的抗风蚀、雨蚀及水盐侵蚀能力,提升抗压强度,解决了无机加固胶凝材料强度提升较慢的问题,为保护岩土质文物做出贡献。

1. 一种改善岩土质文物加固用胶凝材料性能的方法,其步骤是:
  - a. 将31.83%CaO、18.92%SiO<sub>2</sub>、3.50% Ca(OH)<sub>2</sub>、30.63%B-C<sub>2</sub>S和15.12 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>的改性料礓石与石英砂1:1(质量比)混合均匀后,以水灰比0.27,制成浆液;
  - b. 分别将浆液快速装入40mm×40mm×160mm和70.7mm×70.7mm×70.7mm试模内,浆液在试模内凝固24小时后脱模;
  - c. 脱模后将试件置于水泥砂浆碳化箱中进行碳化试验,碳化箱内温度保持在室温,相对湿度控制在70%,分别进行0.03%和3%二氧化碳浓度的对比试验;
  - d. 测试3d、7d、14d、28d龄期内0.03%和3%两种二氧化碳浓度对结石体强度的影响。

## 一种改善岩土质文物加固用胶凝材料性能的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种改善胶凝材料性能的方法,具体说是一种改善土遗址、石窟寺等岩土质文物加固使用无机胶凝材料性能的方法,该材料是一种水气两硬性无机胶凝材料。

### 背景技术

[0002] 保存在我国西北丝绸之路沿线的土遗址、石窟寺和古代壁画等岩土质文物因长期遭受风蚀、雨蚀、冻融、水盐侵蚀等自然和人为诸多因素的影响,遗址本体出现表面风化剥落、裂隙、坍塌,壁画地仗空鼓、酥碱等病害,严重影响文物的长久保存。针对文物保存现状和保护的特殊需求,我国的文物保护工作者一直探索适宜岩土质文物不同类型病害的加固材料。上世纪六七十年代采用环氧树脂进行岩体裂隙注浆,八十年代采用小分子量的水性环氧树脂进行了岩体裂隙注浆,九十年代初采用PS-F对砂砾岩体进行危岩体锚固和裂隙注浆,九十年代初沿用至今的PS-C(+F)进行土遗址裂隙锚固注浆,这些材料和加固技术的应用对缓解和治理遗址病害起到了抢救性的保护作用。

[0003] 由于文物保护中做到不改变原状的基本原则,所采用的材料和工艺必须满足与遗址体最大兼容、最小干预的要求。近年来,敦煌研究院研发了具有水气两硬性的无机胶凝材料改性料礓石和改性阿嘎土,大量研究和实践应用已证明该材料具备了与岩土质文物材质兼容、性能匹配、耐候性好等特点,已应用于土遗址裂隙锚固注浆、悬空区夯补加固,壁画空鼓灌浆和边沿加固补强,砂岩石窟微小裂隙注浆等的保护中。该材料作为加固剂,胶凝作用是通过其中的气硬组分氧化钙吸收空气中的水气和二氧化碳形成碳酸钙胶凝体,硅酸钙和铝硅酸钙与水发生水化反应形成水合硅酸钙和水合铝硅酸钙胶凝体与文物本体结合达到一定的加固强度来实现的。在现场夯补加固中,水硬组分发生水合反应达到水硬的过程较短,为提高胶凝材料结石体的早期强度做贡献,后期强度则主要由气硬组分缓慢的碳化过程来实现。受环境中相对湿度和二氧化碳浓度的影响,存在气硬组分转化为碳酸钙的过程则较为缓慢,通常环境中很难满足快速碳化以提升强度的要求。

### 发明内容

[0004] 鉴于上述问题,本发明目的在于提供一种改善岩土质文物加固用胶凝材料性能的方法,以改善水气两硬性无机胶凝材料加固遗址体后快速碳化以提升强度不足的问题。

[0005] 本发明的目的是采用以下措施来达到:

- 1、一种改善岩土质文物加固用胶凝材料性能的方法,其步骤是:
  - a. 将31.83%CaO、18.92%SiO<sub>2</sub>、3.50% Ca(OH)<sub>2</sub>、30.63%β-C<sub>2</sub>S和15.12 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>的改性料礓石与石英砂1:1(质量比)混合均匀后,以水灰比0.27,制成浆液;
  - b. 分别将浆液快速装入40mm×40mm×160mm和70.7mm×70.7mm×70.7mm试模内,浆液在试模内凝固24小时后脱模;
  - c. 脱模后将试件置于水泥砂浆碳化箱中进行碳化试验,碳化箱内温度保持在室温,相对湿度控制在70%,分别进行0.03%和3%二氧化碳浓度的对比试验;

d. 测试3d、7d、14d、28d龄期内0.03%和3%两种二氧化碳浓度对结石体强度的影响。

[0006] 本发明的优点和产生的有益效是：

1、改性料礓石和改性阿嘎土中含有气硬组分CaO和水硬性胶凝材料 $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>和Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>,其重要特性是其中的气硬组分CaO先与水作用生成Ca(OH)<sub>2</sub>胶凝体,Ca(OH)<sub>2</sub>再与大气中的CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O作用逐渐生成孔隙率较大的CaCO<sub>3</sub>胶凝体。在环境相对湿度较高时,水硬组分 $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>和Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>快速水化产生的 $\beta$ -CSH<sub>n</sub>和C<sub>2</sub>ASH<sub>n</sub>提高结石体的早期强度。在二氧化碳浓度充分的条件下,提高了气硬组分碳化生成孔隙率较大的CaCO<sub>3</sub>胶凝体的效率,对胶凝体结石体强度贡献提高的同时与快速水化产生的 $\beta$ -CSH<sub>n</sub>和C<sub>2</sub>ASH<sub>n</sub>胶凝体强度互补,不但能完全满足文物修复的要求,结果显示:充足的二氧化碳加快了试样中气硬组分CaO发生化学反应生成CaCO<sub>3</sub>胶凝体的速度,提高了材料的强度。解决了气硬组分转化为碳酸钙的过程则较为缓慢及难以满足快速碳化以提升强度的要求。通过改善岩土质文物加固用胶凝材料性能,使胶凝体与被加固文物本体很好兼容,与土遗址、石窟寺和古代壁画等岩土质文物结合牢固而不会产生剥离。

[0007] 2、CaCO<sub>3</sub>胶凝体生成速度快速增长后,一方面可提升加固体强度,同时可增大加固体的孔隙率,大幅提升透气透水性,提高加固后遗址体在自然环境条件下的抗风蚀、雨蚀及水盐侵蚀能力,保护效果将显著提升。

[0008] 3、本方法操作简单,成本低,经济实用,对遗址保护实践有重要价值。

## 附图说明

[0009] 图1为编号A和编号为B龄期波速变化关系曲线图。

## 具体实施方式

[0010] 下面通过下述实施例再对本发明的方法作进一步描述：

一种改善岩土质文物加固用胶凝材料性能的方法,其步骤是：

1、试样制备:将改性料礓石与石英砂以1:1(质量比)(说明:改性料礓石的矿物组分中已经含有一定量的石英组分,在此基础上再与石英砂配和,则改性料礓石与石英砂质量比为1:1)混合均匀后,改性料礓石的XRD半定量分析结果见表1。

[0011] 表1 改性料礓石XRD半定量分析结果(%)

CaO	SiO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
31.83	18.92	3.50	30.63	15.12

按改性料礓石:石英砂为1:1配比置入胶砂搅拌机中,加水后按上述原料的顺序进行加料,水灰比为0.27,制成浆液,见表2。浆液在胶砂搅拌机中以200转/分钟快速搅拌1分钟,以50转/分钟慢速搅拌1分钟后,分别快速装入40mm×40mm×160mm和70.7mm×70.7mm×70.7mm试模内。浆液在试模内凝固24小时后脱模。

[0012] 表2灰浆配比、水灰比及试样数量

灰浆配比		试样数量/组	
改性料礓石: 石英 砂	水灰比	40mm×40mm×160mm	70.7mm×70.7mm×70.7mm
	1:1	0.27	10
			4

## (2) 制作试模

采用钢制试模制作试样。根据GB/T17671-1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》，规格为40mm×40mm×160mm的试样进行不同龄期(d)的抗折、抗压强度测试；根据JGJ/T70-2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》规格为40mm×40mm×160mm的试样进行不同龄期(d)的收缩率测试；根据GB/T50123-1999《土工试验方法标准》规格为70.7mm×70.7mm×70.7mm的试样进行不同龄期(d)的波速、含水率、密度及孔隙率测试。试验方法：浆液在试模40mm×40mm×160mm和70.7mm×70.7mm×70.7mm两种不同规格的试样内凝固脱模后，试模40mm×40mm×160mm按常规：温度20℃、湿度70%、二氧化碳浓度0.03%测试，编号为B；试模70.7mm×70.7mm×70.7mm按温度20℃、湿度70%、二氧化碳浓度3%测试，编号为A。脱模时先松开模具螺栓，轻轻抽出侧板，然后从模具底板上滑出试样，脱模时防止试样受到损伤。。

[0013] 试样在试模内凝固脱模后立即开始，开始龄期为0天。

[0014] 脱模后将试件置于水泥砂浆碳化箱中进行碳化试验，目的是为了改善改性料礓石的碳化条件，提高对岩土质文物的加固效果。碳化箱内温度保持在室温，相对湿度控制在70%，分别进行0.03%和3%二氧化碳浓度的对比试验；对脱模后的试样进行编号，之后立即进行不同条件的试验，见表3。

[0015] 表3灰浆试验条件

试样编号	试验条件		
	温度/℃	湿度/%	CO <sub>2</sub> 浓度/%
A	20	70	3
B	20	70	0.03

测试方法：按照(1)(2)所述，对波速、含水率、密度测试的试样每天同一时间从碳化箱中取出，测试完毕后再放入碳化箱。要进行龄期强度试验的试样，完成碳化试验后立即进行抗折、抗压强度试验。

[0016] (3) 试样的抗折、抗压强度的测试是这样完成的。

[0017] 抗折、抗压强度试验方法参照GB/T17671-1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》进行。试样脱模后立即放入碳化试验箱进行碳化试验，当试样到规定的龄期后从碳化箱中

取出,然后立即在万能试验机上以中心加荷法测定抗折强度,将试样(一组3块)的一个侧面放在试验机支撑圆柱上,试样长轴垂直于支撑圆柱,通过加荷圆柱以0.05mm/分钟的速率均匀地将荷载垂直地加在试样相对侧面上,直至破坏,试样的抗折强度取平均值。抗压强度是在抗折强度测试后的半截试样(6块)的侧面上进行,半截试样的中心与压力机压板受压中心差应在 $\pm 0.5\text{mm}$ 内,试样露在压板外的部分约有10mm,以0.05mm/分钟的速率均匀地将荷载垂直地加在试样相对侧面上,直至破坏,试样的抗压强度取平均值。

[0018] (4) 试样的波速、收缩率的测试是这样完成的。

[0019] 波速及收缩率试验方法参照JGJ/T70-2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》进行,波速测试的试样脱模后立即采用RSM声波仪测试试样的初始波速值,测试后将试样(一组3块)放入碳化试验箱进行碳化试验,然后每天同一时间从碳化箱中取出试样测试龄期波速,直至试验龄期,试样的龄期波速取其平均值,测试时注意发、收探头必须和试样耦合紧密,测试完毕立即将试体放入碳化箱继续碳化。收缩率测试的试样(一组3块)脱模前需进行编号,试样脱模后擦净试体两端的测头,采用ZL00261525收缩仪进行初始值测试,每次测试前用标准杆调整收缩仪的千分表零点,测试后将试样放入碳化试验箱进行碳化试验,然后每天同一时间从碳化箱中取出试样测试龄期收缩值,直至试验龄期结束,试样28天的收缩率取其平均值。注意每次测试时试样的方向和位置要固定一致,不得随意变动。

[0020] (5) 试样的含水率、密度和孔隙率的测试是这样完成的。

[0021] 含水率、密度、孔隙率试验方法参照GB/T50123-1999《土工试验方法标准》进行,含水率、密度、孔隙率测试使用同一组(3块)试样进行,试样脱模后用毛刷刷去周围多余的浆体,然后在电子天平上立即称取初始质量,质量精确到0.01克,然后每天同一时间从碳化箱中取出试样测试龄期质量。试验龄期结束后将试样在温度 $105^{\circ}\text{C}$ 的烘干箱中烘至恒重,然后在干燥器内放至室温称取的质量为试样的干燥值,用比重瓶法测试试样的比重,计算出含水率、密度、孔隙率取其平均值。

[0022] (6) 试验结果:改性料礓石灰浆28天龄期的基本物理性质见表4,40mm $\times$ 40mm $\times$ 160mm钢制试模脱模后,试样收缩率、抗折、抗压强度参数值见表4;

表4灰浆28天的基本物理性质

试样编号	收缩率/%	孔隙率/%	波速(m/s)	干密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
A	0.464	31.19	2081	1.82
B	0.311	33.48	1797	1.67

编号为A测试二氧化碳浓度为3%;编号为B为测试二氧化碳浓度为0.03%,从表4可以看出:A与B在碳化箱内温度 $20^{\circ}\text{C}$ 、湿度70%相同的条件下,灰浆龄期为28天,编号为A收缩率、波速、干密度都要好于编号B。

[0023] 抗折、抗压强度测试

同样,40mm $\times$ 40mm $\times$ 160mm钢制试模脱模后,测试不同龄期抗折、抗压强度见表5。

[0024] 表5不同试验条件灰浆的龄期抗折、抗压强度

试样编号		石英砂料礓石龄期强度 (Mpa)			
		3d	7d	14d	28d
A	抗折	1.225	2.285	2.518	2.584
	抗压	4.301	10.550	13.901	14.375
B	抗折	0.337	1.179	1.829	2.261
	抗压	1.540	5.000	6.912	7.475

在编号为A和编号为B测试二氧化碳浓度不同的条件下,编号为A测试二氧化碳浓度为3%;编号为B为测试二氧化碳浓度为0.03%,从表5可以看出:在温度20℃、湿度70%相同的条件下,灰浆龄期为3d、7d、14d、28天,编号为A龄期抗折、抗压强度都要好于编号为B。

[0025] 试样收缩率、抗折、抗压强度测试和龄期波速测试结果表明,两种碳化条件下试样在28d内的波速曲线均表现出先下降后上升的趋势(所述试样28d内龄期波速曲线如图1所示),这是由于灰浆24小时脱模时孔隙被水填充,使灰浆结石体具有较高的初始值,碳化初期结石体表面水分散失后孔隙打开,波速下降,而后期随着结石体水化反应及碳化反应的进行,结石体内部发生物理、化学变化,结石体逐渐致密,波速开始逐渐上升。其中A组试样的波速在龄期14天以前增长较快,7天时达到总波速的70%,14天时已到总波速的90%,28d的波速值为2081 m/s。B组试样的的波速在龄期28天内持续缓慢增长,7天时达到总波速的60%,14天时达到总波速的70%,28d的波速值为1797 m/s。两种碳化条件下试样在28d内的含水率由大变小。两种碳化条件下试样在28d内的收缩变形均集中在碳化前4天,占总收缩率的90%以上,随着龄期的增长,碳化6天时结石体收缩曲线转缓,碳化第14天后结石体的收缩变形基本保持稳定状态,28d时A组试样的收缩变形稍大于B组试样。

[0026] 由表4~表5可以看出,在相同温度和相对湿度条件下,编号为A比编号为B二氧化碳的浓度提高100倍后,初始强度和龄期末强度都有明显提高。结果显示:充足的二氧化碳加快了试样中气硬组分CaO发生化学反应生成CaCO<sub>3</sub>胶凝体的速度。使得28d龄期时抗折强度提高了14.3%,抗压强度提高了92.3%。

[0027] B组试样温度20℃、湿度70%、二氧化碳浓度0.03%,相当于自然环境条件,该条件下试样3d时的抗折强度只有0.337 MPa,抗压强度也只有1.540 MPa,较低的初始强度严重影响工程进度,容易产生微裂隙影响工程质量。

[0028] 在实际的土遗址裂隙锚固注浆加固补强施工过程中,采用A编号灰浆。编号A灰浆抗折、抗压强度高、收缩率快、波速快、干密度大,完全满足加固文物本体的要求,使灰浆与岩土质文物牢固结合,达到本发明的目的。

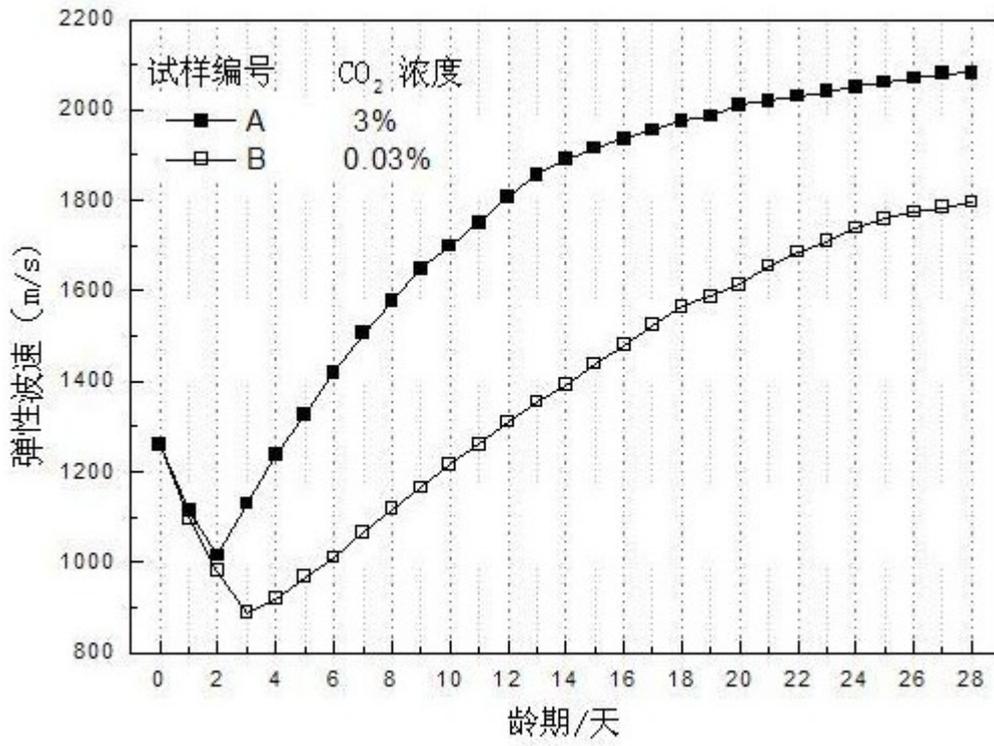


图1