



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113526884 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 02

(21) 申请号 202110885483.8

C04B 7/38 (2006.01)

(22) 申请日 2021.08.03

C04B 7/42 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C04B 7/44 (2006.01)

申请公布号 CN 113526884 A

C04B 7/52 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.10.22

C04B 28/12 (2006.01)

C04B 111/72 (2006.01)

(73) 专利权人 敦煌研究院

审查员 周洋

地址 736206 甘肃省酒泉市敦煌市莫高窟

(72) 发明人 郭青林 张少昀 李志鹏 孙满利

赵林毅 杨善龙

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务

所(普通合伙) 11350

专利代理师 汤东风

(51) Int. Cl.

C04B 7/34 (2006.01)

C04B 7/36 (2006.01)

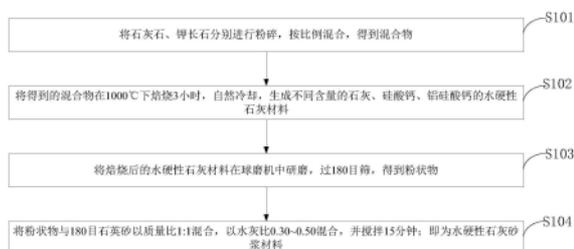
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种水硬性石灰材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明属于文物保护材料技术领域,公开了一种水硬性石灰材料、制备方法及其应用,水硬性石灰材料由石灰石与钾长石组成,石灰石与钾长石的质量比为:石灰石:钾长石=(70%~80%):(30%~20%)。将石灰石、钾长石分别进行粉碎,按质量比混合,得到混合物;将得到的混合物焙烧后,自然冷却,生成含量不同的石灰、硅酸钙、铝硅酸钙的水硬性石灰材料;将焙烧后的水硬性石灰材料在球磨机中研磨,过筛,得到粉状物;反应后得到的胶凝材料即为水硬性石灰材料。本发明提供的用于岩土文物保护加固的无机胶凝材料具有水硬性和气硬性的特征,同时具有兼容性好、低收缩、耐候性好、稳定性好、具有自愈功能等特点;能够延长文物的寿命。



1. 一种水硬性石灰材料,其特征在于,所述水硬性石灰材料由石灰石与钾长石组成;所述石灰石与钾长石的质量比为:石灰石:钾长石=(70%~80%):(30%~20%);所述石灰石由95.61%CaCO₃组成;所述钾长石包括:63.36%SiO₂、15.74%Al₂O₃、15.32%K₂O以及2.36%Na₂O。
2. 一种如权利要求1所述水硬性石灰材料的制备方法,其特征在于,所述水硬性石灰材料的制备方法包括:
 - 步骤一,将石灰石、钾长石分别进行粉碎,按比例混合,得到混合物;
 - 步骤二,将得到的混合物焙烧后,自然冷却,生成不同含量的石灰、硅酸钙、铝硅酸钙的水硬性石灰材料;
 - 步骤三,将焙烧后的水硬性石灰材料在球磨机中研磨,过筛,得到粉状物;
 - 步骤四,将得到的粉状物与石英砂混合,并加水搅拌;反应后得到的胶凝材料即为水硬性石灰材料。
3. 如权利要求2所述的水硬性石灰材料的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述将得到的混合物焙烧包括:在1000℃下焙烧3小时。
4. 如权利要求2所述的水硬性石灰材料的制备方法,其特征在于,步骤三中,所述过筛包括:过180目筛。
5. 如权利要求2所述的水硬性石灰材料的制备方法,其特征在于,所述粉状物与石英砂混合包括:将粉状物与石英砂以质量比1:1混合。
6. 如权利要求2所述的水硬性石灰材料的制备方法,其特征在于,所述石英砂为180目的石英砂。
7. 如权利要求2所述的水硬性石灰材料的制备方法,其特征在于,步骤四中,所述加水搅拌包括:以水灰比0.30~0.50混合,并搅拌15分钟;
 - 步骤四中,所述反应包括:
 - (1) 水化反应:

$$\text{CaSiO}_3 (\text{CS}) + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{CSH}_n)$$

$$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_2\text{AS}) + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{C}_2\text{ASH}_n)$$
 - (2) 石灰硬化:

$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{热量}$$

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}。$$
8. 一种岩土文物保护加固方法,其特征在于,所述岩土文物保护加固方法使用权利要求1所述的水硬性石灰材料。

一种水硬性石灰材料、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于文物保护材料技术领域,尤其涉及一种水硬性石灰材料、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 目前:据不完全统计,我国重点文物保护单位中,至少有40%属于岩土质文物,如石窟寺、石刻、古遗址、古墓葬等。这些遗址为研究我国古代的历史、宗教、艺术、民俗、建筑、社会政治等提供了珍贵的实物资料,同时这些遗址是中华文明重要象征。

[0003] 但是,在自然因素和人为作用的影响下,岩土质文物产生风化、剥落、坍塌等严重病害,这些病害对文物会造成很大的破坏,有些甚至是毁灭性的。目前,应用于岩土质文物的保护材料大多以有机高分子或者超细水泥等为主,有机高分子材料的耐候性较差,而水泥材料除强度大与岩土质文物兼容性差外会在保护后期产生严重盐害。

[0004] 通过上述分析,现有技术存在的问题及缺陷为:现有的文物保护材料耐候性较差,且在保护后期产生严重盐害。

[0005] 解决以上问题及缺陷的难度为:

[0006] 要制备出适合岩土文物保护加固的材料,在原材料的选择、成分的配比、制备工艺等方面均有一定难度。

[0007] 解决以上问题及缺陷的意义为:

[0008] 通过本发明,可以制备出具有水硬性和气硬性的水硬性石灰材料,为岩土文物的保护加固提供一种可靠的保护材料。

发明内容

[0009] 针对现有技术存在的问题,本发明提供了一种水硬性石灰材料、制备方法及其应用。

[0010] 本发明是这样实现的,一种水硬性石灰材料,所述水硬性石灰材料由石灰石与钾长石组成;

[0011] 所述石灰石与钾长石的质量比为:石灰石:钾长石=(70%~80%):(30%~20%)。

[0012] 当改变添加比例后,该材料依然具备水硬性和气硬性的特征,并由于产物的含量发生变化,其强度亦有所不同。因此,可以按照不同比例制备出具有不同力学性能的新材料;通过合适的配比,可以制备出气硬性组分和水硬性组分在一定范围内的水硬性石灰材料。

[0013] 进一步,所述石灰石由95.61%CaCO₃组成。

[0014] 进一步,所述钾长石包括:63.36%SiO₂、15.74%Al₂O₃、15.32%K₂O以及 2.36%Na₂O。

[0015] 本发明的另一目的在于提供一种所述水硬性石灰材料的水硬性石灰材料的制备

方法,所述水硬性石灰材料的制备方法包括:

[0016] 步骤一,将石灰石、钾长石分别进行粉碎,按比例混合,得到混合物;

[0017] 步骤二,将得到的混合物焙烧后,自然冷却,即生成不同含量的石灰、硅酸钙、铝硅酸钙的水硬性石灰材料;

[0018] 步骤三,将焙烧后的水硬性石灰材料在球磨机中研磨,过筛,得到粉状物;

[0019] 步骤四,将得到的粉状物与石英砂混合,并加水搅拌;即得到水硬性石灰砂浆材料。

[0020] 进一步,步骤二中,所述将得到的混合物焙烧包括:在1000℃下焙烧3小时。

[0021] 进一步,步骤三中,所述过筛包括:过180目筛。

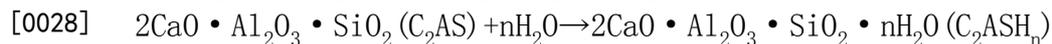
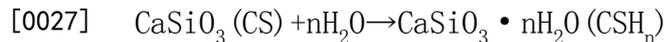
[0022] 进一步,所述粉状物与石英砂混合包括:将粉状物与石英砂以质量比1:1混合。

[0023] 进一步,所述石英砂为180目的石英砂。

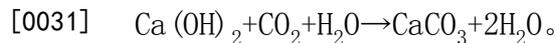
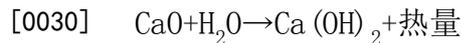
[0024] 进一步,步骤四中,所述加水搅拌包括:以水灰比0.30~0.50混合,并搅拌 15分钟。

[0025] 进一步,步骤四中,所述反应包括:

[0026] (1) 水化反应:



[0029] (2) 石灰硬化:



[0032] 本发明的另一目的在于提供一种岩土文物保护加固方法,所述岩土文物保护加固方法使用所述的水硬性石灰材料。

[0033] 结合上述的所有技术方案,本发明所具备的优点及积极效果为:本发明提供了一种适用于岩土文物保护加固的无机胶凝材料,具有水硬性和气硬性的特征,同时具有兼容性好、低收缩、耐候性好、稳定性好、具有自愈功能等特点。

[0034] 本发明将石灰石、钾长石混合焙烧,产生胶凝作用的有两种成分,一种是生石灰(CaO),另一种是硅酸钙(β -CaSiO₃)和铝硅酸钙(Ca₂Al₂SiO₇)。CaO是一种气硬性胶凝材料,它首先与水作用生成Ca(OH)₂胶凝体,Ca(OH)₂再与大气中的CO₂、H₂O作用,逐渐碳化生成孔隙率较大的CaCO₃胶凝体。由于空气中CO₂含量较少,因此气硬性胶凝材料CaO其早期强度增长较慢。 β -CaSiO₃和Ca₂Al₂SiO₇是水硬性胶凝材料,它与水较快地产生水化作用生成强度较高的CSH_n和C₂ASH_n结石体。因此,气硬组分缓慢的碳化过程逐渐形成孔隙率大、透水透气性好的CaCO₃胶凝体;水硬组分较快水化,使结石体早期强度很快增长。这样,气硬组分和水硬组分形成的混合胶凝体不但早期强度互补,满足文物修复的要求,同时形成的混合胶凝体孔隙率大、有很好的透气、透水性。之后,Ca(OH)₂胶凝体逐渐碳酸化使其与修复加固的文物本体很好兼容及牢固结合,产生很好的保护修复效果。

[0035] 本发明水硬性石灰砂浆在保护加固岩土文物上有很好的保护效果,同时保护材料和岩土均为成分相同的碳酸盐、硅酸盐类物质,两者兼容效果好。另外,作为无机保护材料,具有很好的耐久性。

[0036] 本发明通过改变石灰石和钾长石两者的质量比,可以制备出不同强度的水硬性石

灰,适用于不同类型的岩土文物。

附图说明

[0037] 图1是本发明实施例提供的水硬性石灰材料的制备方法流程图。

[0038] 图2是本发明实施例提供的粘结试验示意图。

具体实施方式

[0039] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0040] 针对现有技术存在的问题,本发明提供了一种水硬性石灰材料、制备方法及其应用,下面结合附图对本发明作详细的描述。

[0041] 本发明实施例提供的水硬性石灰材料由石灰石与钾长石组成;石灰石与钾长石的质量比为80:20。

[0042] 本发明实施例提供的石灰石由95.61%CaCO₃组成。

[0043] 本发明实施例提供的钾长石包括:63.36%SiO₂、15.74%Al₂O₃、15.32%K₂O 以及2.36%Na₂O。

[0044] 如图1所示,本发明实施例提供的水硬性石灰材料的制备方法包括:

[0045] S101,将石灰石、钾长石分别进行粉碎,按比例混合,得到混合物;

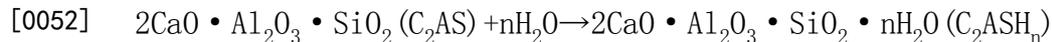
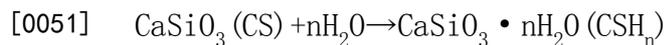
[0046] S102,将得到的混合物在1000℃下焙烧3小时,自然冷却,生成不同含量的石灰、硅酸钙、铝硅酸钙的水硬性石灰材料;

[0047] S103,将焙烧后的水硬性石灰材料在球磨机中研磨,过180目筛,得到粉状物;

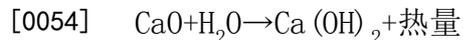
[0048] S104,将粉状物与180目石英砂以质量比1:1混合,以水灰比0.30~0.50混合,并搅拌15分钟;即为水硬性石灰砂浆材料。

[0049] 本发明实施例提供的反应包括:

[0050] (1) 水化反应:



[0053] (2) 石灰硬化:



[0056] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案做进一步说明。

[0057] 实施例1:

[0058] 本发明实施例提供的用于岩土文物加固的新材料制备方法,其步骤是:

[0059] 1. 将石灰石(95.61%CaCO₃)、钾长石(63.36%SiO₂、15.74%Al₂O₃、15.32%K₂O、2.36%Na₂O)粉碎后,以质量比80:20(石灰石80,钾长石20)混合;

[0060] 2. 将上述混合物在1000℃高温炉中焙烧3小时,自然冷却,会生成不同含量的石灰(CaO),硅酸钙(β-CaSiO₃),铝硅酸钙(Ca₂Al₂SiO₇)的水硬性石灰材料;

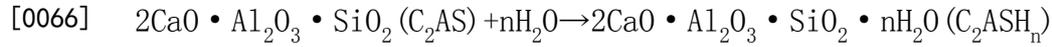
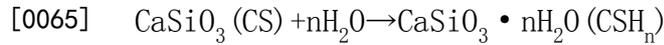
[0061] 3. 将2步骤焙烧后的水硬性石灰材料在球磨机中研磨,制成过180目筛粉状物后备

用；

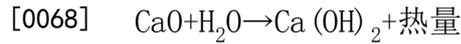
[0062] 4. 将3步骤所制成粉状物与180目石英砂以质量比1:1混合,再以水灰比 0.30~0.50搅拌15分钟后备用；

[0063] 会发生如下反应：

[0064] (1) 水化反应：



[0067] (2) 石灰硬化：



[0070] 实施例2：

[0071] (1) 将石灰石、钾长石在球磨机中研磨,制成180目粉状物；

[0072] (2) 将石灰石、钾长石粉碎后,以不同比例混合(见表1),加水,制成 10cm×10cm×1cm的试样,晾干；

[0073] (3) 将试样放入高温炉在1000℃下焙烧3小时,然后自然冷却；

[0074] (4) 将焙烧后的胶凝材料在空气中消解10~15天左右,然后在球磨机中研磨,制成过180目筛粉状物后备用；

[0075] (5) 将粉状物与180目石英砂以质量比1:1混合,再以水灰比0.30搅拌15 分钟后备用；

[0076] (6) 将制备好的胶凝材料制成试块,分别测试结石体28天龄期的孔隙率和收缩率以及各龄期抗压抗折强度。

[0077] 表1石灰石、长石质量比

质量比	石灰石：长石	
	8：2	
	7：3	

[0079] 表2 28天结石体孔隙率、收缩率

焙烧质量比	收缩率 (%)	孔隙率 (%)
石灰石：长石 8:2	0.57	44.31
石灰石：长石 7:3	0.34	47.62

[0082] 表3 28天结石体强度

焙烧质量比	抗折强度 (MPa)	抗压强度 (MPa)
石灰石：长石8:2	1.71	4.93
石灰石：长石7:3	1.43	4.10

[0084] 从表和图中可以看出,水硬性石灰材料具有较小的收缩率,较大的孔隙率,28天抗折强度、抗压强度与欧洲天然水硬性石灰NHL5相当。

[0085] 实施例2：

[0086] 按实施例1中比例配制浆液,将其涂抹于面积为5cm×5cm的砂岩试块上,涂抹两块,厚度约5mm,然后面对面粘结,砂岩另一面用胶粘在铁片上,用于之后的粘结试验,见图2。粘结后在恒温恒湿条件下养护28后测试其龄期的粘结强度。

[0087] 表4砂岩试验粘结强度测试结果

	抗拉强度 (MPa)	破坏状况	均值 (MPa)
[0088]	0.41	非粘接面受到破坏	0.41
	0.40	非粘接面受到破坏	
	0.43	非粘接面受到破坏	

[0089] 粘结试验的主要目的是测试浆液结石体与被修复岩土文物本体或岩体裂隙灌浆后浆液结石体与裂隙两壁的结合强度,即检测浆液结石体与被修复岩土质文物本体的兼容效果。粘结强度测试均值0.41MPa,3个试样均是非粘接面在拉拔过程中受到破坏,说明浆液对砂岩有着较好的粘接强度,岩体裂隙灌浆后浆液结石体可以有效的与岩体两壁结合,兼容性能好。同时,随着水化和气化反应的进行,结石体与岩土文物粘结会越来越紧密,最终起到较好地加固修复作用。

[0090] 实施例3

[0091] 提供一种水硬性石灰材料,所述水硬性石灰材料由石灰石与钾长石组成;

[0092] 所述石灰石与钾长石的质量比为:石灰石:钾长石=70%:30%。

[0093] 实施例4

[0094] 提供一种水硬性石灰材料,所述水硬性石灰材料由石灰石与钾长石组成;

[0095] 所述石灰石与钾长石的质量比为:石灰石:钾长石=80%:20%。

[0096] 实施例5

[0097] 提供一种水硬性石灰材料,所述水硬性石灰材料由石灰石与钾长石组成;

[0098] 所述石灰石与钾长石的质量比为:石灰石:钾长石=75%:25%。

[0099] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

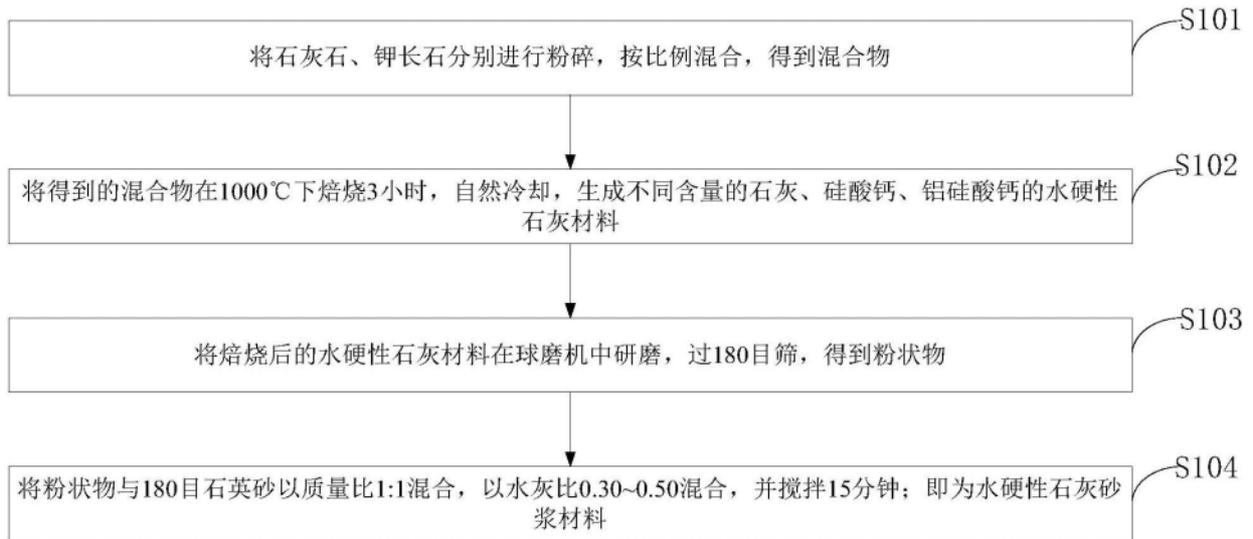


图1

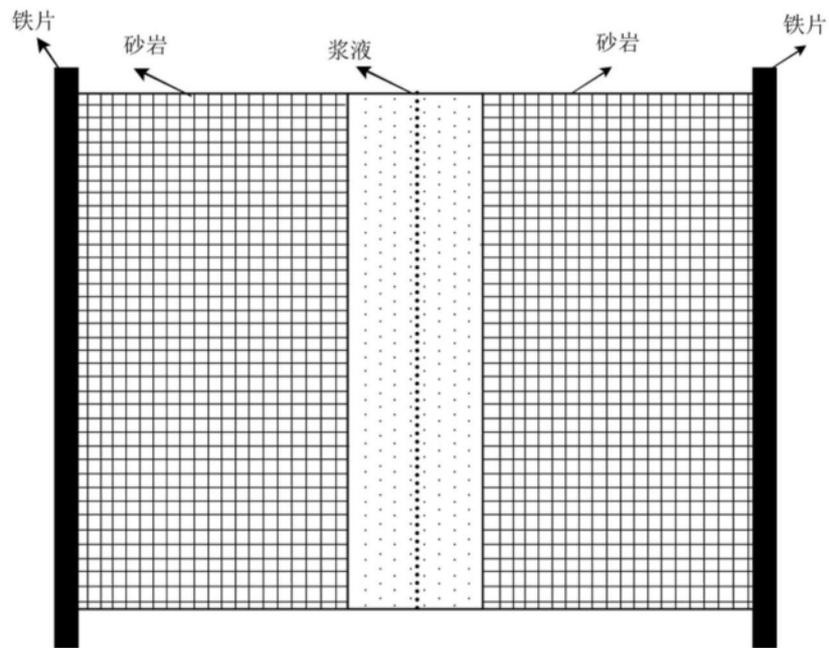


图2