

# 天然水硬性石灰的历史及其 在文物和历史建筑保护中的应用研究

戴仕炳<sup>1)</sup> 王金华<sup>2)</sup> 胡源<sup>2)</sup> 周霄<sup>2)</sup> 张德兵<sup>3)</sup>

1) 同济大学, 200092, 上海市四平路 1239 号

2) 中国文化遗产研究院, 100029 北京市朝阳区北四环东路高原街 2 号

3) 上海德赛堡建筑材料有限公司, 201705 上海青浦区华新镇中二路

**摘 要** 天然水硬性石灰(Natural Hydraulic Lime, 缩写为 NHL), 是采用不纯的含杂质的石灰石经过烧制(温度 900~1100℃)、粉碎、消解而成, 具有水泥的水硬性石灰的柔软性双重优点, 但是水溶盐含量低。在德国、美国等有大量的研究, 欧洲有 10 余个天然水硬性石灰生产厂, 2002 年欧洲标准 EN459-1 对石灰及水硬性石灰按强度及生产过程进行分类并制定技术标准。从 2006 年开始, 我们引进德国天然水硬性石灰在文物保护中进行了有益的尝试, 取得重要进展。呼吁政府及社会支持, 寻求与石灰生产企业的合作, 以填补我国在天然水硬性石灰研究、开发、生产领域的空白。

## 1 何为天然水硬性石灰

天然水硬性石灰(Natural Hydraulic Lime, 缩写为 NHL), 是采用不纯的含杂质的石灰石经过烧制(温度 900~1100℃)、粉碎、消解而成, 是一类有别于传统石灰材料与水泥材料的一种天然无机材料(见图 1)。与水泥不同的是, 在消解过程中, 不添加石膏等任何外来的材料。

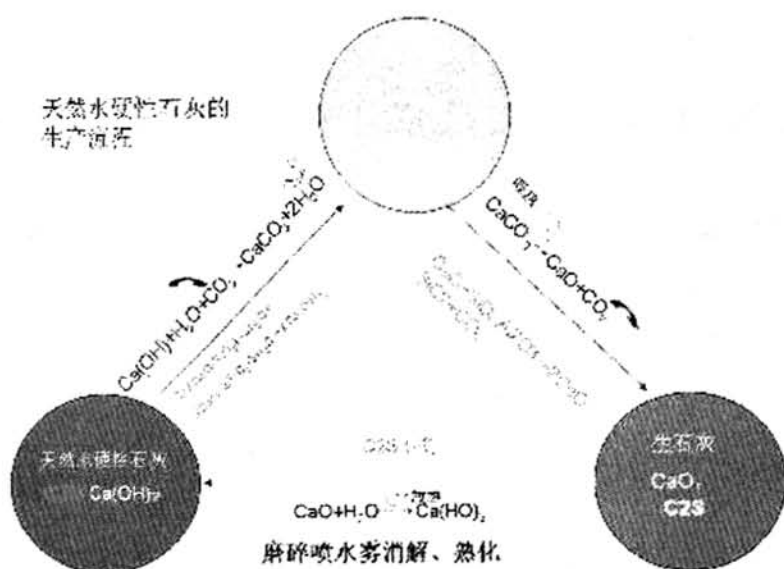


图 1 天然水硬性石灰的原材料及生产流程

天然水硬性石灰成分主要由二钙硅石 ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , 简写成  $\text{C}_2\text{S}$ )、消石灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、部分生石灰  $\text{CaO}$ 、部分没有烧透的石灰石  $\text{CaCO}_3$  及少量粘土矿物、石英等组成, 兼有石灰与水泥的优点, 低收缩、耐盐、适中的抗压与抗折强度, 但是, 由于其生产过程中无任何外来添加物, 其水溶盐含量很低。

天然水硬性石灰材料是在水泥被发明之前就广泛在欧洲包括在中国应用的传统材料, 只不过对这种材料的优越性直到 20 世纪 70 年代才得到广泛研究及认可。随着对文物及历史建筑保护修复的要求越来越高, 对生活质量的要求提高, 这一传统材料从 20 世纪 80 年代开始越来越多的得到重视。

20 世纪 70 年代开始, 欧洲成立了 Eurolime(欧洲石灰)协会, 宗旨是研发、生产用于文物保护的石灰材料, 每年发表论文, 定期召开年会。在 1991~1995 年, 德国联邦环保基金会资助了“文物保护中的水硬性钙质凝

结材料研究”，对天然水硬性石灰材料（Natural Hydraulic Lime, NHL, Highly Hydraulic Lime, HHL）、人工合成的水硬性石灰火山灰材料（Hydraulic Lime, HL）及普通石灰（White Lime, WL）进行了广泛的研究。同时，开发出了以水硬性石灰为原料的专用于砖石建筑修缮的各类材料，包括修复剂、填缝剂、注浆粘结剂等。

2002年在欧洲对水硬性石灰进行科学规范，制定了标准 EN459-1/2002（见表1），同时规定了测试方法及质量参数（见表2）。

表1 2002年欧洲标准 EN459-1 对石灰及水硬性石灰按强度及生产过程进行的分类

石灰类型		代号	28天抗压强度 (MPa)
气硬性石灰	钙质石灰	CL90	-
		CL80	-
		CL70	-
	镁质石灰	DL85	-
		DL80	-
水硬性石灰	水硬性石灰（如火山灰石灰）	HL2	2~7
	天然水硬性石灰	NHL2	
	水硬性石灰（如火山灰石灰）	HL3.5	3.5~10
	天然水硬性石灰	NHL3.5	
	水硬性石灰（如火山灰石灰）	HL5	5~15
	天然水硬性石灰	NHL5	

表 2 天然水硬性石灰 NHL2 的技术质量标准 (EN459-1, 2)

技术参数	单位	EN459-1 要求	德国 Hessler 公司 NHL2 检测结果	备注
CaO	%	-	63.3	
MgO	%	-	2.7	
SO <sub>3</sub>	%	≦ 3	0.98	
自由钙	%	≧ 8	25.3	
CO <sub>2</sub>	%	-	1.9	
自由水	%	≦ 2	1.0	
结晶水	%	-	12.1	
烧失率(1000±25C)	%	-	13.8	
细度 0.09mm	%	≦ 15	0	
细度 0.2mm	%	≦ 5	0	
容积密度	kg/dm <sup>3</sup>	-	0.72	
需水量	g	-	280	
针入深度	mm	10-50	24	
延展量	mm	182-188	184	
空气含量	v%	≦ 20	3	
抗压强度	MPa	2.0-7.0	3.2	
初凝开始时间	Min	≧ 60	420	
形体稳定性	Mm	≦ 2	0.1	

所有生产企业需每隔 6 个月送检，以保证质量满足要求。

## 2 中国水硬性石灰的历史

我国采用石灰粘结砖石土等无机材料具有悠久的历史。如在传统干摆砖墙体砌筑时，需要采用灌浆工艺，把摆在一起的砖与砖粘结起来，这里采用的浆为桃花浆或生石灰调成的白灰浆（杜仙洲等，中国古建筑修缮技术，1983年，第99页）。最新的研究说明（Struebel等，1998年），生石灰块中除含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、生石灰 $\text{CaO}$ 外，还含有水硬性的二钙硅石，水硬性的二钙硅石对早期强度的增加有意义，而生石灰 $\text{CaO}$ 具有降低收缩的功能， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以与砖中的活性组分反应，增加砖与石灰之间的粘结性能，这是灌浆工艺可以加固干摆砖墙的原因。

大地湾潮遗址料礓石在 $900^\circ\text{C}$ 烧成材料含有 $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )、 $\text{CaSiO}_3$  ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )等水硬性组分。这种材料成功用于潮湿环境下壁画地仗加固保护。

在上海，我们还发现20世纪20年代采用石灰粘结的石材等（上海德赛堡建筑材料有限公司：上海市黄浦区174街坊保护保留建筑外墙面主要材料检测报告，2009年4月）。这些采用石灰粘结的大理石除局部有脱落外，总体强度很高，可以与水泥砂浆相比，粘结性很好。在平遥，我们也发现了水硬性石灰及其反应产物。



图2 上海北京东路中实大厦采用石灰粘结的大理石（1920年前后）



图3 强度可以与水泥砂浆相比的石灰砂浆粘结剂  
(上海中实大厦,1920年前后)



图4 固化后强度很高的生石灰块及周围的钙扩散,石灰与粘土  
中水硬性组分发生的固化反应(平遥东城墙顶部防渗层)

但是，我国目前缺乏对石灰材料的水硬性组分的系统研究，缺乏对石灰固化的物理化学机理、适用的条件等的科学阐述，很多传统的石灰工艺也面临失传。

### 3 天然水硬性石灰在文物保护应用国际研究成果

过去 15 年，国际上对石灰及水硬性石灰进行了广泛且深入的研究，天然水硬性石灰不仅在大量的民用工程使用外，在文物及历史建筑加固修缮等领域也进行了有益尝试，部分成果如下：

德国石质文物研究所 IFS 报告：1994 年~2007 年共 13 年的成果，有超过 10 年的石质文物、历史建筑修缮加固的工程案例，使用的材料类型包括注浆加固材料、修复剂等。

美国 AIC 保护技术研究所 2005 年、Getty 研究所及宾西法利亚大学建筑系 2006 年的研究成果。

#### 3.1 德国研究成果

德国石质文物研究所 IFS 研究证明，不同类型天然水硬石灰只在初凝强度上有区别，不同天然水硬石灰的最终强度几乎相同。

纯天然水硬石灰的固化需要 1 年左右的时间，最终强度与水泥相当，超过 16~20MPa。先干燥，使水硬石灰中的水分扩散出去，然后干湿交替的环境有利于天然水硬石灰强度的正常增长。完全干燥的环境或完全潮湿的（相对湿度保持在 95%以上）环境不利于天然水硬石灰强度增加。环境温度对天然水硬石灰强度的增加影响不明显。天然水硬性石灰硬化慢，避免了水泥快速固化导致的应力，使其具备良好的韧性。增加水泥可以增加初凝强度，但是添加量在 25%时，可导致终凝强度过高。如果确实需要，水泥添加量以小于 15%为佳。

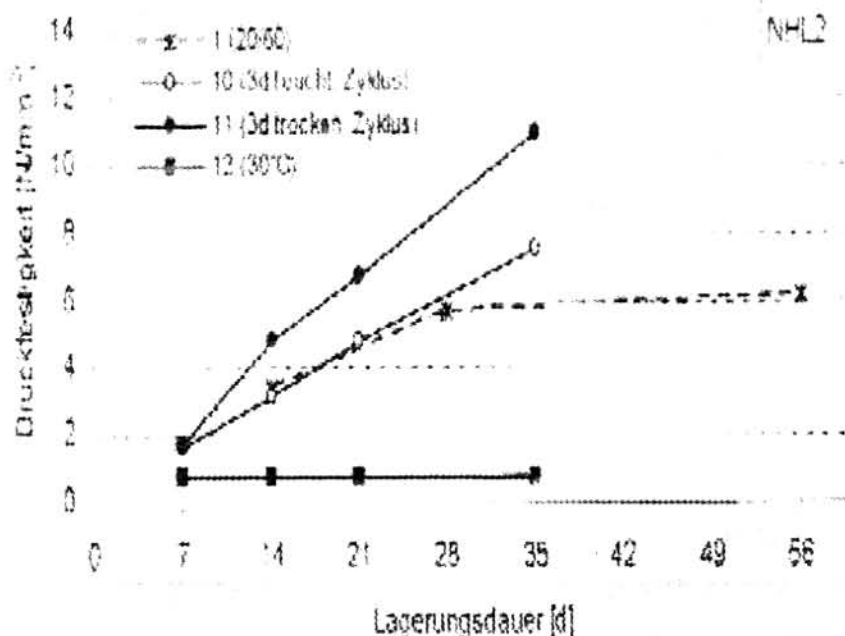


Abb. 12. Druckfestigkeiten von NHL2 (Serien 1, 10-12)

1=先3天湿20温度/90湿度,后标准20/60

10=先3天湿20温度/90湿度,后6h20/90,18h30

11=先3天干热30C,后6h20/90,18h30

12=干热30C

图 5 德国 IFS 对天然水硬性石灰的固化过程的研究

德国 IFS 还从 2006 年开始采用水硬性石灰注浆加固料,以加固文物建筑的石砌体,开发出的不同配比的石灰注浆料的性能,详见表 3。

从表 3 可以清晰地看出,不添加水泥或火山灰的天然水硬性石灰注浆粘结材料具有较低的抗压强度,但是有出色的粘结强度,石材基面的拉拔强度达到 0.35MPa,石材基面的拉拔强度(MPa)与 28 天抗压强度的比值达到 29%,是特别适合如花山开裂本体加固粘结的材料。



表 3 德国开发使用过的石灰类注浆粘结料的性能 (Egloffstein 等 2007)

性 能	配 比				
	NHL* (Hessler 公司)	NHL2+3.8%水泥 (32.5) (Otterbein)	火山灰石 灰注浆料 (tubag)	火山灰石灰注 浆料 (Maerker)	火山灰石灰 注浆料 (rajasil)
28 天抗压强度 (MPa)	1.2	1.7	5.8	10.8	17.2
360 天抗压强度 (MPa)	2.4	4.5	10.2	24.8	15.1
28 天抗折强度 (MPa)	0.5	0.9	1.6	3.0	4.1
28 天抗折强度 (MPa)	1.0	1.5	3.6	4.8	4.4
石材基面的拉拔强度 (MPa)	0.35	0.11	0.17	0.48	0.33
毛细吸水系数 ( $\text{kg}/\text{m}^2/\sqrt{\text{h}}$ )	3.7	3.2	2.6	3.2	2.9

### 3.2 美国研究进展

美国从 2000 年开始, 尝试将石灰及天然水硬性石灰应用到大理石及石灰岩质的文物保护中 (Miller 等, 2005)。典型案例为宾州州政府前的大理石雕刻裂缝的粘结加固。

一年后发现, 采用纯的分散石灰注射粘结裂缝又重新开裂了。



图 6 美国宾州州政府前的大理石雕刻, 碳酸盐大理石开裂为主要病害, 2000 年开始采用石灰类材料粘结加固



图7 注射粘结大理石裂缝实验  
(左手下的黄色为2000年前采用环氧树脂粘结加固)



图8 纯石灰的粘结性能及耐久性达不到要求

但是采用天然水硬性石灰封口粘结，再采用分散石灰注射经过2年观测，具有很好的粘结效果及耐候性。

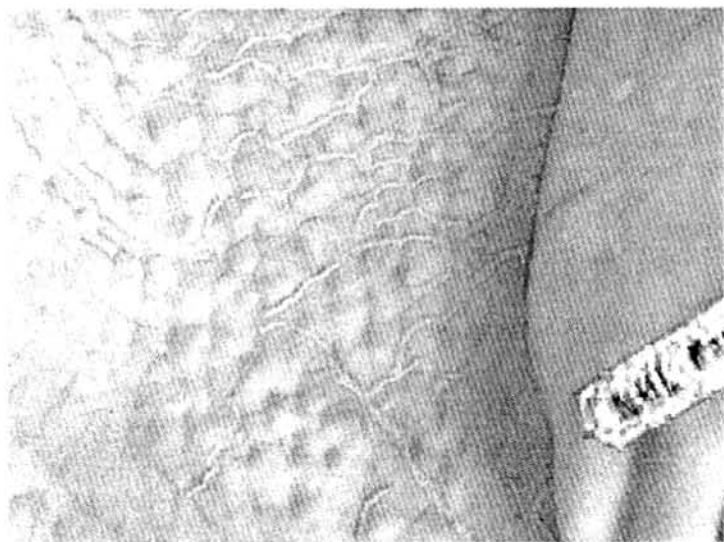


图9 采用天然水硬性石灰(NHL)封口粘结的裂缝，在流水的大理石雕塑表面一年自然老化后仍然完整

美国AIC的Miller等人采用的封口粘结的配方中采用天然水硬性石灰，添加汉白玉粉和分散石灰。



图10 美国盖蒂保护所研究项目(2004): Injection Grouts for the Conservation of Architectural Surfaces: Research and Evaluation(水硬性石灰注浆料应用到历史建筑表层保护-研究与评估)

从2000年开始，美国AIC采用石灰、天然水硬性石灰加固的大理石、石灰岩的文物还包括：Mexican War Monument（2002~2004年施工）等。

美国宾大(2006年)及美国盖蒂保护所研究项目(2004年)均开展了天然水硬性石灰的研究(见图10)。

#### 4 天然水硬性石灰国内研究开发展望

在欧美，天然水硬性石灰替代水泥，用于彩色装饰干粉砂浆、清水混凝土等。如用于砌清水墙，有足够的强度，同时避免泛碱。日本从2002年开始引进欧洲的天然水硬性石灰，主要应用到民用工程中。在文物建筑保护方面，欧美及澳洲大量应用天然水硬性石灰。

从2006年开始，我们从德国引进天然水硬性石灰，开发出来用于文物加固、修复的材料，应用到广西花山岩画、平遥古城加固以及历史建筑的修缮加固等(见图11、图12、图13)。但是，我国在这一领域特别是原材料生产方面是空白，中国还没有一个厂家能够生产高质量的天然水硬性石灰，如果大量使用需要进口。

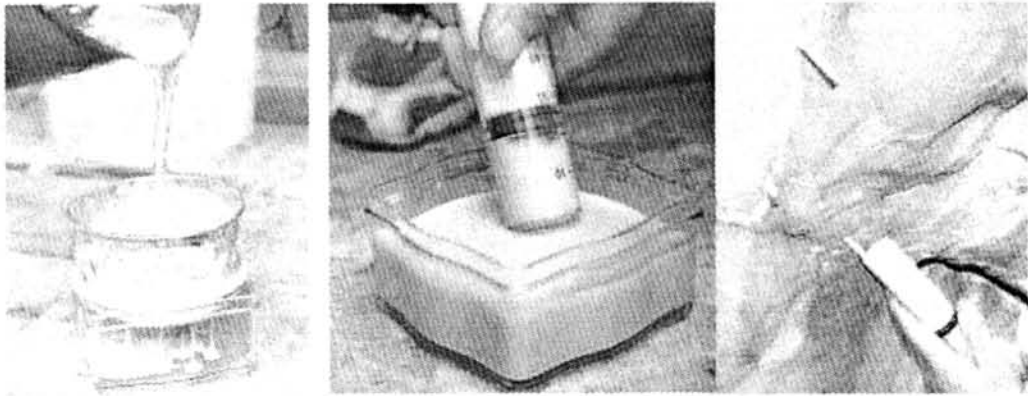


图11 广西花山岩画加固修复采用天然水硬性石灰注射过程

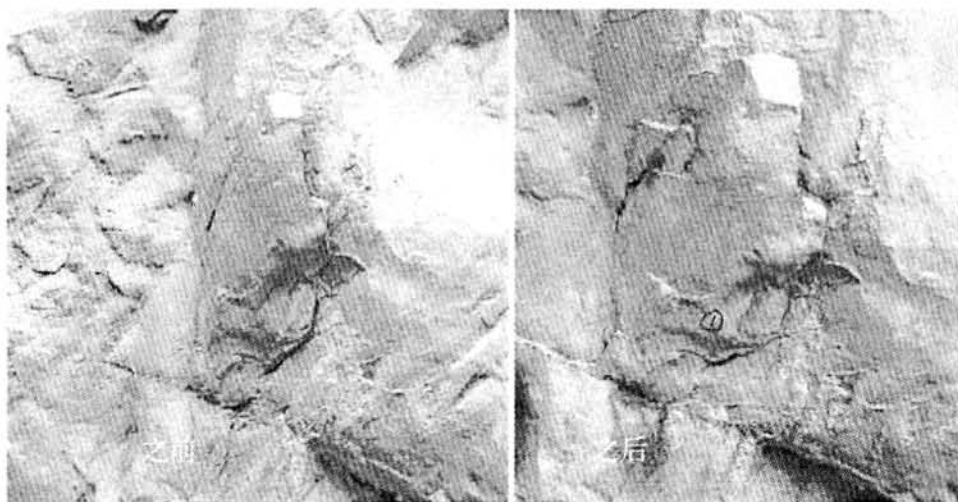


图 12 广西花山岩画加固现场试验 135 天后的效果对比



图 13 采用天然水硬性石灰修复的水刷石石库门  
(杭州九星里 1 号修复前后)

因此，我们呼吁政府及社会支持，寻求合作的石灰生产企业，以填补我国在天然水硬性石灰研究、开发和生产领域的空白。

### 参考文献

- 1 戴仕炳，李宏松，王金华：城墙保护维修工程中石灰的研究[A]。城墙科学保护论坛论文集[C]，凤凰出版社，2008。
- 2 DAI, Sh. u. STRÜBEL, G. (1998): Untersuchungen zur Restaurierung der Yungang-Grotten in der Provinz Shanxi/China--Lehm-Kalk-Putz und Zementmörtel, in Venzmer(Hrsg.): Putzinstandsetzung“, Verlag für Bauwesen, Berlin, S. 137-149 戴仕炳等：云冈石窟维修中的古水泥、石灰砂浆研究，1998

- 3 德国石质文物研究所研究报告 1 号/IFS-Bericht Nr. 1: Hydraulische Kalke fuer die Denkmalpflege (文物保护中的水硬性石灰研究), 1998 年
- 4 德国石质文物研究所研究报告 26 号/IFS-Bericht Nr. 26: Neue Erkenntnisse zu den Eigenschaften von NHL-gebundenen Moerteln (天然水硬性石灰修复保护材料研究最新进展), 2007
- 5 杜仙洲等, 中国古建筑修缮技术, 1983 年, 第 99 页, 中国建筑工业出版社
- 6 Egloffstein, P, Simon, Walter & Oezer, Fatima (2007) Sind Injektionsmoertel auf der Basis von natuerlichem hydraulischem Kalk fuer die Instandsetzung von historischem Bauwerk geeignet? IFS Bericht 28/2007
- 7 国际 WTA 技术规程 3-11-97/D: Natursteinrestaurierung nach WTA III: Steinerergänzung mit Restauriermörteln /Steinersatzstoffen 石材修复剂技术规范, 1997
- 8 国际 WTA 技术规程 3-12-99/D: Natursteinrestaurierung nach WTA IV: Fugen 石材立面的灰缝技术规范, 1999 年
- 9 Knoefel, D & Schubert, P: (1993): Handbuch Moertel und Ergaenzungsstoffe in der Denkmalpflege(文物保护中的砂浆与加固修复材料技术手册), Verlag Ernst & Sohn, Berlin
- 10 P. Miller, M. Rabinowitz & J. Sembrat THE USE AND EFFECTIVENESS OF DISPERSED HYDRATED LIME IN CONSERVATION OF MONUMENTS AND HISTORIC STRUCTURES International Building Lime Symposium 2005 Orlando, Florida, March 9 -11, 2005
- 11 Reul, Horst: 2007: Handbuch Bautenschutz und Bausanierung: Schadensursachen, Diagnoseverfahren, Sanierungsmoeglichkeiten, 5. Auflage, by Verlag Rudolf Mueller Koeln
- 12 上海德赛堡建筑材料有限公司: 上海市黄浦区 174 街坊保护保留建筑外墙面主要材料检测报告, 2009 年 4 月
- 13 G. Struebel, K. Kraus, O. Kuhl & T. Dettmering, Hydraulische Kalke fuer die Denkmalpflege, IFS Bericht Nr. 1-1998 (文物保护中的天然水硬性石灰, 1992 年第一版, 1998 年第二版)
- 14 Stuermer, Sylvia (2006): Kalkputze und Lehmputze historisch bewaehrt und zeitgemaess, WTA\_Almanach Building Restoration and Building-Physics
- 15 Victoria I. Pingarr' on Alvarez: Performance Analysis of Hydraulic Lime Grouts for Masonry Repair, University of Pennsylvania Year 2006
- 16 培铭: 商品砂浆[M]. 北京:化学工业出版社, 2007

## 研究

作者: [戴仕炳](#), [王金华](#), [胡源](#), [周霄](#), [张德兵](#)

作者单位: [戴仕炳\(同济大学, 200092, 上海市四平路1239号\)](#), [王金华, 胡源, 周霄\(中国文化遗产研究院, 100029 北京市朝阳区北四环东路高原街2号\)](#), [张德兵\(上海德赛堡建筑材料有限公司, 201705 上海青浦区华新镇中二路\)](#)

### 本文读者也读过(6条)

1. [彭反三](#) [天然水硬性石灰](#)[会议论文]-2009
2. [戴仕炳](#), [黄继忠](#) [云岗石窟石雕的风化--自然与环境因素](#)[会议论文]-1998
3. [戴仕炳](#), [王金华](#), [胡源](#), [周霄](#), [张德兵](#) [石质文化遗产表层开裂加固材料试验研究以广西花山岩画开裂本体加固为例](#)[会议论文]-2009
4. [高洪](#), [方云](#), [王金华](#), [胡源](#), [GAO Hong](#), [FANG Yun](#), [WANG Jin-hua](#), [HU Yuan](#) [岩体锚固及安全保护试验研究--以库木吐拉千佛洞为例](#)[期刊论文]-[安全与环境工程](#)2005, 12(2)
5. [初建民](#), [刘俊光](#) [关于促进我国石灰工业发展的几个问题](#)[会议论文]-2008
6. [戴仕炳](#) [古建筑保护涂料研究展望](#)[会议论文]-2006

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference\\_7213026.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7213026.aspx)