

文章编号:1007-9629(2021)04-0851-07

基于仪器分析的古青砖表面品质影响因素

王炎松, 伍小敏, 吴光龙, 刘雪

(武汉大学 城市设计学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 分别采集了江西省抚州市和福建省邵武市两地的清代民居外墙青砖样本,采用X射线荧光光谱分析仪(XRF)、X射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)等分析手段,明确了两地青砖的化学元素、晶体组成和微观结构;验证了两地青砖的颜色与其铁元素含量和价态的关系;探明了两地青砖表面粗糙度和吸水率的差异主要是烧结温度和无定形硅酸铝含量的不同所致。

关键词: 传统民居; 外墙青砖; 表面品质; 仪器分析; 化学组分

中图分类号: TU522.1

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.04.024

Factors Influencing the Surface Quality of Ancient Blue Bricks Based on Instrument Analysis

WANG Yansong, WU Xiaomin, WU Guanglong, LIU Xue

(School of Urban Design, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Samples of blue bricks of external wall of Qing Dynasty residence in Fuzhou and Shaowu were collected and their chemical content, crystal composition and microstructure were determined by means of XRD, XRF and SEM. As a result, the relationship between the color of blue bricks and the content and valence state of iron element was verified. The differences of surface roughness and water absorption between different bricks were mainly caused by the differences of sintering temperature and amorphous aluminum silicate content.

Key words: traditional residence; external walls' blue brick; surface quality; instrument analysis; chemical composition

青砖作为一种十分重要的建筑材料,具有强度高、耐腐蚀性好、色泽素雅且不易褪色等一系列优点,在中国传统民居中被广泛使用^[1-2]。

抚州市位于江西省东部,邵武市地处福建省西北部,两地在地域上接壤,均属于亚热带季风气候区。抚州和邵武两地的传统民居形制相近,主要建筑类型均为“四水归堂”的天井式民居,建筑内部以木构架承重,外部以清水砖墙围护^[3]。通过对两地民居的现场调研,发现抚州民居的外墙大多呈均匀的青灰色调,且表面质感平整,给人以和谐宁静的审美感受;而邵武民居的外墙大部分色彩相对斑驳,青砖颜色均一度有所欠缺,表面质感不

甚理想(见图1)。

抚州和邵武两地地缘相接,气候条件一致,现存传统建筑也多为清代民居,青砖使用时长相近,而两地砖墙在外观品质方面却存在如此明显的差异,推测应为两地的烧砖工艺以及青砖原材料的差异所致。因此本文将以古青砖的表面品质作为切入点,通过对两地青砖进行一系列物理化学测试,探究古青砖的化学组分和微观结构对其表面品质的影响。

随着古建筑保护工作的进展,对于传统建筑材料的研究也逐渐引起学界关注,但国内对于古青砖的针对性研究依旧较少。在少有的古青砖相关研究

收稿日期:2020-05-21; 修订日期:2020-08-05

第一作者:王炎松(1969—),男,上海人,武汉大学教授,博士生导师,博士。E-mail:yansongw@sud.whu.edu.cn

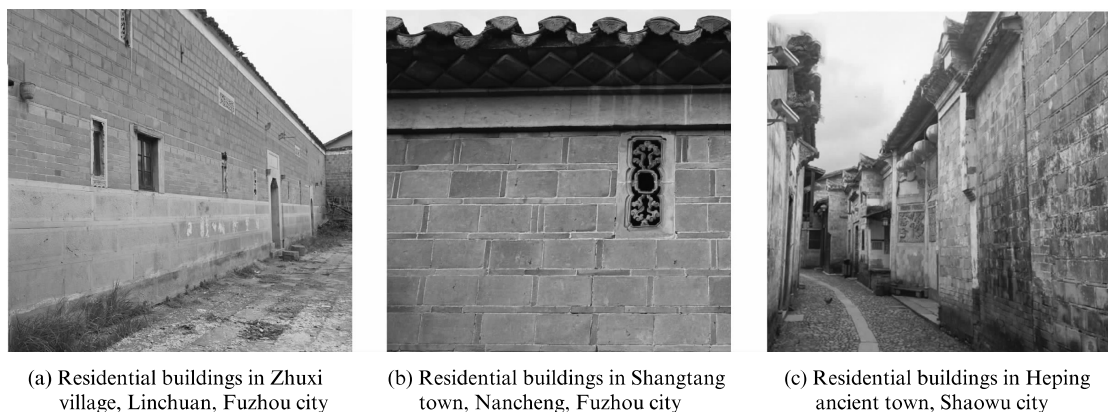


图1 抚州市和邵武市区位以及两地民居外墙概况
Fig. 1 Location of Fuzhou city and Shaowu city and the external walls of residential buildings in the two places

中,多关注于砖材的物理性能^[4-6],鲜有对古青砖表面品质深层影响因素的探究.国外有学者针对古代陶瓷材料的色彩与其烧制工艺的关系进行了一系列研究^[7-8],对本文具有一定的指导意义.因此,本文是对国内现有研究的一个补充,同时对于古建筑保护与修缮工作,以及仿古青砖的生产具有一定的借鉴意义.

1 样品选取与试验

1.1 样品选取与处理

在本次研究中,分别从江西省抚州市临川竹溪村、江西省抚州市南城上唐镇、福建省邵武市和平古

镇3个地区各选取了1块古青砖作为样品.为保证样品生产年代与用途的一致性,遵循单一变量原则,3块青砖均采集自当地清代民居的外墙部位.

在进行各项测试之前,将砖样全部洗净晾干备用,并按照产地区别,将3个样品分别标记为B-ZX(竹溪村青砖)、B-ST(上唐镇青砖)、B-HP(和平古镇青砖),各样品表面照片见图2.其中样品B-ZX和样品B-HP都是规则的方砖,B-ST为楔形砖,但拍照的一面均为暴露于空气中的外表面.在本次研究中,砖样的形状、尺寸不作为研究对象,因此砖样的尺寸和形状差异对试验结果的影响可忽略不计.

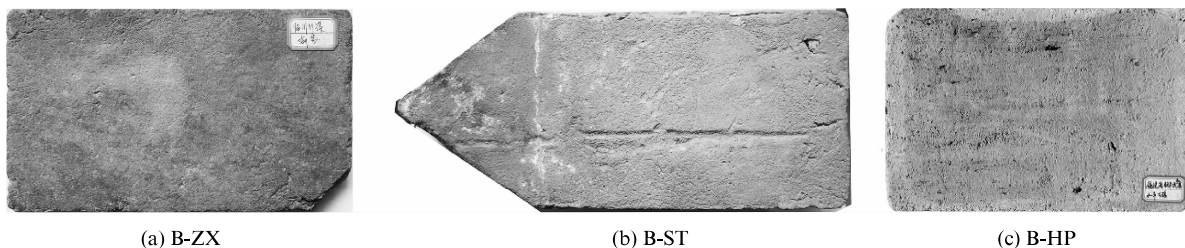


图2 砖样表面照片
Fig. 2 Photos of the brick samples surfaces

1.2 试验过程

1.2.1 机械性能测试

体积密度 ρ :用游标卡尺测量出样品尺寸,并计算其体积 V ;之后将样品放入真空烘箱中,温度设定为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,烘干至恒重后取出冷却至室温,用电子天平称量其质量 m ,则 $\rho=m/V$.

吸水率 W :将洁净的样品放入 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中,干燥至恒重后取出冷却至室温,用电子天平称量其干质量 m_0 ;将干燥的样品放入装满水的烧杯中,保证样品完全被水浸没,将烧杯密封置于室温下,

24 h之后取出样品,用湿毛巾拭去其表面多余水分,立刻称量其质量,此时称得的质量记为湿质量 m_1 . W 的计算式为:

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.2 微观形貌及化学组分测试

使用超景深三维显微镜(VHX-600ESO)对每个样品的不同微区进行放大观察并拍照,分别得到各样品表面、切面放大20倍和50倍的超景深三维显微照片.

另外,采用X射线荧光光谱分析仪(XRF)分别测定每个样品所含的化学元素种类及含量,并使用X射线衍射仪(XRD)对样品所含的晶体种类和结晶度进行分析;使用扫描电子显微镜(SEM,JFC-1600)对样品进行观察并拍照,得到每个样品分别放大1 200倍、2 400倍、5 000倍的扫描电镜照片。

2 试验结果分析与讨论

从各样品切面不同微区的超景深三维显微镜照

片中挑选出最具代表性的照片,如图3所示。由图3可见:样品B-ST的内部结构最为致密均一,断面平整度最高,且没有明显缺陷;样品B-ZX的断面形貌与样品B-ST相近,也呈现出比较均一的状态,但其内部结构较样品B-ST疏松,平整度较低,同时出现了几处较为明显的缺陷;在测试的3个样品中,样品B-HP的断面形貌最不理想,其内部晶粒尺寸差异最大,断面平整度最低,且能观测到很明显的孔隙和缺陷。

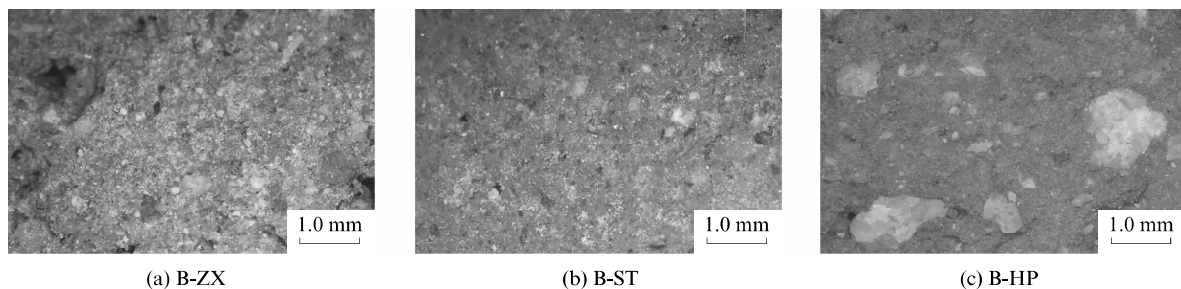


图3 砖样切面超景深三维显微镜照片

Fig. 3 Ultra-depth 3D microscope image of the brick samples section(50×)

图4为砖样放大1 200倍(左侧)和5 000倍(右侧)的扫描电镜照片。由图4可见,样品B-ZX与B-ST的微观形貌相似,比较致密,孔隙较少,且晶体多为片状。其中样品B-ZX的小尺寸晶粒较多,而样品B-ST的晶粒尺寸更大,结晶状态更好,且有轮廓十分清晰的圆柱状晶体出现。而样品B-HP呈现出疏松多孔的微观结构,晶体轮廓不够清晰,结晶度较差。

将显微照片(图4)与宏观尺度的表面照片(图2)进行比对分析,可以发现,样品B-HP的表面最为粗糙,样品B-ZX较好,样品B-ST的表面呈现比较平滑的状态,在三者中表现最好,说明砖样的微观结构与其表面平滑度存在一致性。

图5为所有样品的XRD分析图谱。图中1号衍射峰对应的晶体为石英(SiO_2 , PDF # 46-1045); 2号衍射峰对应的晶体为微斜长石($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, PDF # 84-0708); 3号衍射峰角度为 31.01° ,对应的晶体为白云石($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$)^[9]; 4号衍射峰角度为 28.0° ,对应的晶体为普通辉石($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$)^[6]; 5号衍射峰对应的晶体为 $((\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3)$, PDF # 36-0383); 6号衍射峰角度为 26.65° ,对应的晶体应为 TiO_2 ,同时相较于标准峰有一定的偏移,推测是其他金属离子掺杂所致^[10]; 7号峰应为石英的衍射峰向左偏移产生,推测是亚铁离子掺杂到石英中; 8号衍射峰角度为 66.52° ,对应

的晶体为 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[11]。

根据XRD分析结果,可知石英为3个样品中最主要的组分。煅烧过程中,在有 Al_2O_3 、 FeO 等矿化剂存在的条件下,当温度达到 $1\ 100\sim 1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 时石英便开始向方英石或鳞石英转化^[12],但在砖样中并未检测到 SiO_2 除石英以外的其他晶型,可以推测3块砖样的烧成温度应该不高于 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 。一般来说,晶体的结晶度越好,所对应的衍射峰越尖锐清晰。由图5可以看出,样品B-ZX的衍射峰在三者中最为尖锐清晰,说明样品B-ZX的结晶度最好,而样品B-HP的衍射峰相对较宽,且出现许多小峰,说明样品B-HP的结晶度最差。

3个样品中都检测到了微斜长石,其中样品B-ST的衍射峰最为明显,说明三者中该样品的微斜长石含量最高,而样品B-ZX的微斜长石含量最低,这一点也与XRF测定结果(见表1)中K元素的含量相吻合。微斜长石往往与石英矿伴生,在煅烧过程中主要是作为助熔剂(在 $800\ ^\circ\text{C}$ 时转化为正长石,在 $950\ ^\circ\text{C}$ 时又转化为透长石,若原材料中存在白云母,则在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时促进白云母和石英一起形成莫来石,莫来石具有很好的力学性能)促进相变,增强产品的力学强度^[13-14]。

3个样品中都含有少量的白云石,其中样品B-HP的白云石含量最低。白云石的化学式为 $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$,碳酸盐会在高温下分解,放出 CO_2 ,

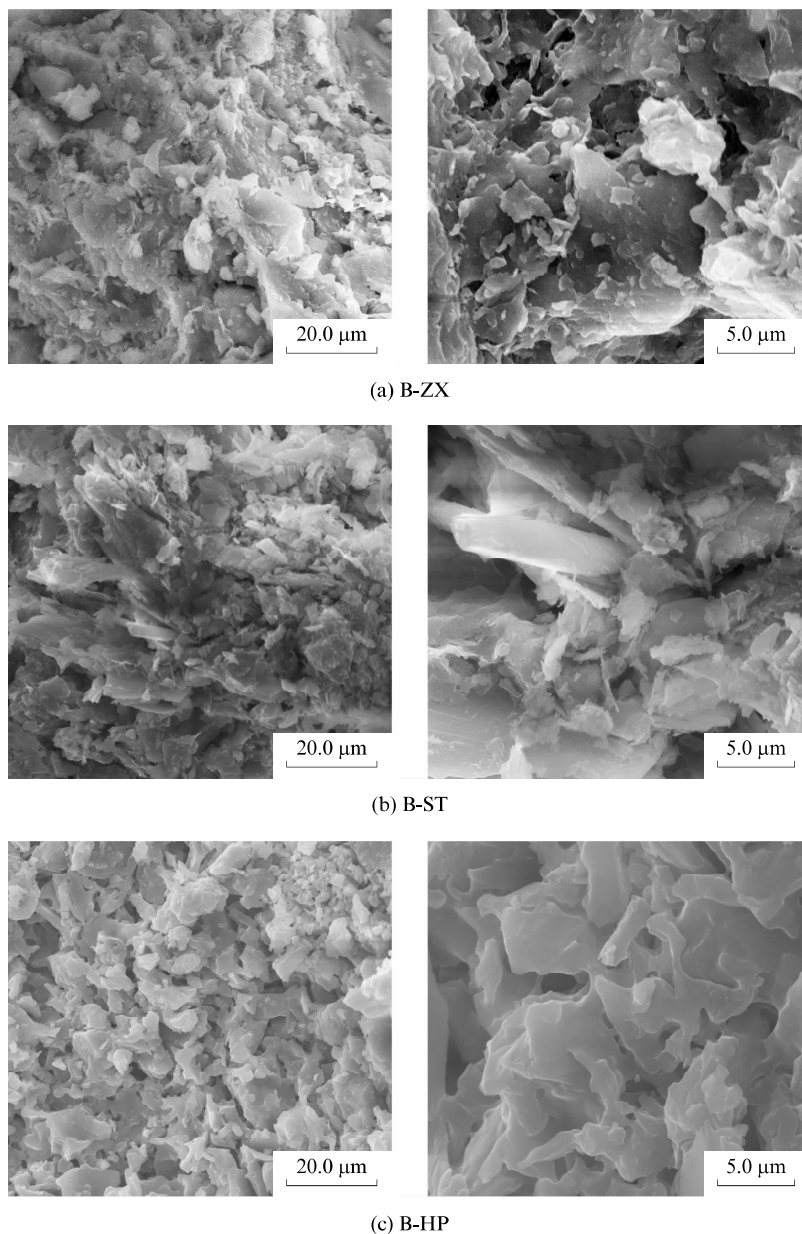


图4 砖样 SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of the brick samples

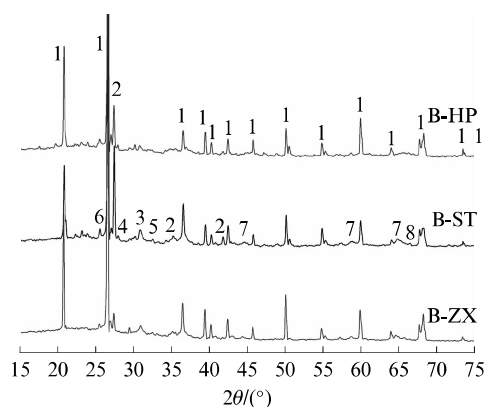


图5 砖样 XRD 分析图谱

Fig. 5 XRD patterns of the brick samples

因此在新烧成的砖中不应检测到白云石,推测样品中的白云石为其受多年外界侵蚀作用的结果.同时由于煅烧过程中有气体析出,原材料中碳酸盐的含量会影响烧成产品的孔隙率,碳酸盐含量越高其孔隙率越高^[13].

样品 B-ST 和 B-HP 中都含有少量普通辉石,但样品 B-ZX 中未检测到普通辉石.而样品 B-ZX 和 B-ST 中均含有少量的 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$ 和以掺杂形式出现的亚铁离子,样品 B-HP 中不含 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$,亚铁离子的衍射峰也十分微弱.

以上这 3 种晶体的含量与 XRF 测定结果中 Fe 元素的含量相契合.

另外,在 3 个样品中还检测到了少量的 TiO_2 和 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$,其中 TiO_2 的含量也符合 XRF 测定结果,而样品 B-ST 中 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量为三者中最高.但是将检测到的几种含有 Al 元素的晶体与 XRF 测定结果进行比对,发现还有一定量的 Al 元素未形成晶

体,推测砖样中均存在一定量的无定形硅酸铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$),且样品 B-HP 中无定形硅酸铝的含量远高于样品 B-ZX 和样品 B-ST.

砖样的 XRF 元素分析结果以氧化物的形式呈现,如表 1 所示.

表 1 砖样的主要化学元素及含量
Table 1 Main elements and content of the brick samples

Sample code	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	MgO	Na_2O	CaO	P_2O_5
B-ZX	69.070	20.925	5.735	2.095	0.940	0.566	0.173	0.120	0.086
B-ST	63.230	23.675	5.800	4.376	0.853	0.865	0.384	0.308	0.160
B-HP	61.985	27.630	5.036	3.180	0.774	0.438	0.196	0.240	0.080

产品中所含金属元素的种类及其价态是影响产品颜色的主要因素.在煅烧过程结束之后,青砖内的 Fe_2O_3 与窑内的还原性气体反应生成 FeO ,并在还原气氛下冷却至出窑,以保证 FeO 不会被二次氧化,还原得到的亚铁离子便使得青砖呈青灰色^[2].除此之外,对产品颜色具有较大影响的化合物还有 TiO_2 ,纯净的 TiO_2 呈白色,少量 TiO_2 的加入便会使得产品呈现饱和的浅色调^[15].由砖样表面照片(图 2)可以看出,样品 B-HP 在三者中颜色最浅,相比另 2 个样品更偏向于浅黄色;样品 B-ZX 和 B-ST 颜色较深,其中样品 B-ZX 偏绿色,样品 B-ST 呈现出均匀饱和的青灰色,色彩表现最为理想.根据 XRF 测定结果,3 个样品中 TiO_2 的含量差异细微,而样品 B-HP 中铁元素含量低于样品 B-ZX 和 B-ST,这应是其颜色较浅的主要原因,同时其中的氧化铁可能未被彻底还原.样品 B-ZX 和 B-ST 的铁元素含量几乎相同, TiO_2 含量也无较大差异,但样品 B-ZX 的色彩表现不如样品 B-ST 理想,推测可能是晶粒尺寸影响了其色彩表现^[16],具体原因尚待进一步研究.

表 2 为各个砖样的吸水率 W 和体积密度 ρ 的测定结果.由表 2 可见:样品 B-HP 的吸水率最高,达到 23.05%;样品 B-ZX 与样品 B-ST 的吸水率相近,且都低于 18%,呈现出较好的状态.样品的体积密度则呈现不同的变化趋势,其中样品 B-ST、B-HP 的体积密度相近且较大,而样品 B-ZX 的体积密度较小,仅为 1.386 g/cm^3 .

表 2 砖样机械性能
Table 2 Mechanical properties of the brick samples

Sample code	$W/\%$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
B-ZX	17.55	1.386
B-ST	17.48	1.876
B-HP	23.05	1.755

影响烧成产品体积密度的因素较为复杂,主要有烧结度、产品的矿物组成等.在检测到的几种矿物中,普通辉石的相对密度最大,为 $3.22 \sim 3.88$,其余几种矿物的相对密度均在 $2.5 \sim 3.0$ 之间.而样品 B-ZX 中不含普通辉石,这或许可以在一定程度上解释样品 B-ZX 的体积密度最小这一现象.

材料的吸水率主要受其内部孔隙情况影响,在孔径一定时,有效孔隙度是影响材料吸水率的主要因素,有效孔隙度越大则吸水率越高^[17-18].结合 SEM 分析结果,样品 B-HP 的孔隙度最大,样品 B-ZX、B-ST 微观结构较为致密,孔隙度较小,与样品的吸水率测定结果相符合.除此之外,无定形硅酸铝的含量也会影响样品的吸水率.无定形硅酸铝属于硅酸干凝胶,而硅酸干凝胶吸水率普遍较高^[19].根据 XRD 和 XRF 的综合分析结果,样品 B-HP 中的无定形硅酸铝含量应远高于样品 B-ZX、B-ST,这也是样品 B-HP 吸水率最高的另一大原因.

烧成产品的孔隙度主要与烧结温度和原材料成分有关^[18].但本文所研究的青砖经过了长时间的风化作用,影响其孔隙度的因素比较复杂,只能做推断性研究.如前所述,原材料中对孔隙度影响较大的成分是碳酸盐,综合 XRD 分析结果,样品 B-ST 中检测到的白云石含量最高,但样品 B-ST 的孔隙度在 3 个样品中最低,这也验证了本文猜想,即样品中的白云石是因为长时间的外界侵蚀作用而生成的.另外,在样品原材料成分相近的情况下,烧结温度越高,结晶度越高,晶粒尺寸越大,孔隙度越小^[20].砖样的 SEM 照片显示样品 B-HP 的孔隙度最大,结晶度最差,这与样品 XRD 图谱所显示的结晶度相一致,因此推测样品 B-HP 的烧结温度较另 2 个样品要低.

3 结论

(1) 抚州和邵武两地青砖所含的化学元素及主要矿物组成基本一致,但在含量上有差异。抚州青砖的铁元素含量高于邵武青砖,这是造成两地青砖颜色差异的主要原因;邵武地区的青砖青灰色较浅,整体色彩斑驳不均,应是窑内还原不充分造成的。

(2) 宏观尺度上,抚州青砖相较于邵武青砖具有更低的表面粗糙度和吸水率。原因是抚州青砖的烧成温度较邵武青砖更高,更高的煅烧温度使得抚州青砖结晶性更好,孔隙度更低,从而表现出更加平整均匀的表面质感和更低的吸水率;除此之外,邵武青砖中较高的无定形硅酸铝含量也是导致其吸水率较高的一大原因。

参考文献:

- [1] 徐国正.古青砖、青瓦烧制工艺浅析[J].砖瓦,2006(5):34-35.
XU Guozheng. Analysis of sintering process of ancient blue brick and tile[J]. Zhuanwa, 2006(5): 34-35. (in Chinese)
- [2] 占鸿鸣,李克生.关于青砖生产工艺的研究[J].砖瓦,2018(11):41-43.
ZHAN Hongming, LI Kesheng. Research on production process of blue brick[J]. Zhuanwa, 2018(11): 41-43. (in Chinese)
- [3] 庄裕光.中国古代建筑装饰图说:屋宇霓裳[M].北京:机械工业出版社,2013.
ZHUANG Yuguang. Pictorial handbook of ancient Chinese architectural decoration: Gorgeous finery of buildings [M]. Beijing: China Machine Press, 2013. (in Chinese)
- [4] 李永辉,谢华荣,王建国,等.苏州吴江近现代青砖等温吸湿性能实验研究[J].东南大学学报(自然科学版),2014,44(2):441-444.
LI Yonghui, XIE Huarong, WANG Jianguo, et al. Experimental research on isothermal sorption properties of early modern and modern gray bricks in Wujiang, Suzhou, China[J]. Journal of Southeast University (Natural Science), 2014, 44(2): 441-444. (in Chinese)
- [5] 李永辉,谢华荣,王建国,等.历史建筑中传统青砖等温吸湿性能比较研究[J].建筑材料学报,2014,17(6):1092-1095.
LI Yonghui, XIE Huarong, WANG Jianguo, et al. Comparative study of isothermal sorption properties of traditional blue bricks in historic building[J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(6): 1092-1095. (in Chinese)
- [6] 高衡,孙升,金普军.西安城墙明代“前衡”字砖材料成分、结构与性能研究[J].建筑材料学报,2020,23(1):122-127,155.
GAO Heng, SUN Sheng, JIN Pujun. Composition, structure and properties of the Ming dynasty bricks engraved with “Qianwei” used in Xi'an circumvallation[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1): 122-127, 155. (in Chinese)
- [7] MIRTIP. On the use of colour coordinates to evaluate firing temperatures of ancient pottery[J]. Archaeometry, 1998, 40: 45-57.
- [8] MIRTIP, DAVIT P. New developments in the study of ancient pottery by colour measurement[J]. Journal of Archaeological Science, 2004, 31: 741-751.
- [9] 王少阳,陈树江.一步煅烧法合成镁白云石砂[C]//2019年全国耐火原料学术交流会论文集.洛阳:中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司,2019:55-58.
WANG Shaoyang, CHEN Shujiang. Synthesis of magnesite dolomite sand by one step calcination[C]//Paper Collection of 2019 National Conference on Refractory Materials. Luoyang: Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research Co., Ltd. 2019: 55-58. (in Chinese)
- [10] RAGURAM T, RAJNI K S. Influence of boron doping on the structural, spectral, optical and morphological properties of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel technique for DSSC applications[J]. Materials Today: Proceedings (Special Issue), 2020, 33: 2110-2115.
- [11] 李波,邵玲玲.氧化铝、氢氧化铝的XRD鉴定[J].无机盐工业,2008,40(2):54-57.
LI Bo, SHAO Lingling. Appraisal of alumina and aluminum hydroxide by XRD[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40(2): 54-57. (in Chinese)
- [12] 刘景林.铁质矿化剂对硅质制品相形成过程及性能的影响[J].国外耐火材料,1997(4):57-60.
LIU Jinglin. Effect of iron mineralizer on phase formation and properties of siliceous products[J]. Foreign Refractories, 1997(4): 57-60. (in Chinese)
- [13] CULTRONE G, ROSA F J C. Growth of metastable phases during brick firing: Mineralogical and microtextural changes induced by the composition of the raw material and the presence of additives[J/OL]. Applied Clay Science, 2020, 185. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105419>.
- [14] ELIAS M L, CULTRONE G. On the use of sodium chloride and calcined diatomite sludge as additives to improve the engineering properties of bricks made with a clay earth from Jun (Granada, Spain) [J/OL]. Minerals, 2019, 9(1). <https://doi.org/10.3390/min9010064>.
- [15] 朱雅丽.砖表面颜色形成及影响因素[J].砖瓦,2005(5):117-119.
ZHU Yali. The formation of brick surface color and its influencing factors[J]. Zhuanwa, 2005(5): 117-119. (in Chinese)
- [16] RATHOSI C, PONTIKES Y. Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30: 1841-1851.
- [17] LUDWIG N, ROSINA E, SANSONETTI A. Evaluation and monitoring of water diffusion into stone porous materials by means of innovative IR thermography techniques[J]. Measurement, 2018, 118: 348-353.

- [18] CULTRONE G, SEBASTIAN E, ELERT K, et al. Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 547-564.
- [19] 贺杨堃, 杨继萍, 付悍巍, 等. 新型硅胶复合干燥剂的制备与性能研究 [J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(6): 1054-1059.
HE Yangkun, YANG Jiping, FU Hanwei, et al. Research on amodified silica gel-based desiccant [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2012, 26(6): 1054-1059. (in Chinese)
- [20] LEMONGNA P N, YLINIEMI J, ISMAILOV A, et al. Spodumene tailings for porcelain and structural materials: Effect of temperature (1 050-1 200 °C) on the sintering and properties [J/OL]. Minerals Engineering, 2019, 141. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105843>.