



论文

酥粉陶质文物含有可溶盐 NaCl 溶液的结晶分析

赵静^{①②③*}, 罗宏杰^{①②}, 王丽琴^③

① 中国科学院上海硅酸盐研究所古陶瓷研究中心, 上海 200050;

② 古陶瓷科学研究国家文物局重点科研基地, 上海 200050;

③ 西北大学文化遗产学院, 西安 710069

* E-mail: zhaojing@mail.sic.ac.cn

收稿日期: 2016-05-04; 接受日期: 2016-09-26; 网络出版日期: 2016-11-29

国家重点基础研究发展计划(编号: 2012CB720901)和国家自然科学基金青年基金(批准号: 51302302)资助项目

摘要 针对可溶盐溶液在陶质文物多孔孔隙中的运移与分布、结晶过程中的热力学变化以及引起陶质酥粉的破坏作用力等研究报道的空白, 本文利用红外热成像分析和超景深显微观察引起陶质文物酥粉最为典型的可溶盐 NaCl 溶液在结晶过程以及在不同毛细孔中所发生的温度、形态、运移和结晶速率等变化, 结果表明: 可溶盐晶核的形成和晶体生长主要处于低于环境温度的液相区域内进行, 之后处于潮解状态的盐晶体由于液相水分挥发的吸合作用变得更为紧密. 同时, 盐溶液在不同孔径毛细孔中结晶状态有所区别, 在毛细管中的运移和结晶主要以 3 个阶段为主; 采用自行设计的双层接触表面内压法以及超景深显微系统测试盐溶液结晶过程中对接触表面所产生的作用力, 发现除了水分子的范德华力和结晶过程中的结晶作用力外, 引起变化最为明显的是处于潮解状态的盐晶体在到完全失水干燥过程中水分挥发引起晶体的吸合作用, 这种作用对周围接触表面产生明显的收缩影响, 变化非常显著. 本文从微观角度研究可溶盐溶液的结晶变化以及作用力分析, 作为基础研究, 以期为进一步如何有效地防止可溶盐对多孔文物破坏采取的保护方案提供科学依据.

关键词 可溶盐, 吸合作用, 毛细孔, 热力学分析, 作用力

1 引言

中国是世界上最早制造陶器的国家之一, 现存出土陶质文物为研究古代文明提供大量实物资料, 是人类不可再生的物质文化遗产, 其以悠久的历史、丰富的遗存、广袤的传播范围, 为人类文明的产生及其进步写下了光辉的篇章^[1]. 但是在这数万年的历史长河中, 陶质文物也经历了时间的磨砺和岁月的摧

残, 其中最为典型的陕西陇县博物馆馆藏陶质文物发生的酥粉病变最为严重, 前期研究发现, 这些馆藏的酥粉釉陶、彩绘陶、红陶和灰陶等文物出土时状态良好, 保存在博物馆库房多年后发生了陶质表层以及胎体颗粒的酥粉脱落, 主要原因是由于来源于当时埋藏遗址中的 NaCl 和 NaNO₃ 等可溶盐, 出土后在陶质样品表面的反复结晶-解析造成了文物的酥粉破坏, 其中发生的酥粉化程度与陶质文物自身的性能、

引用格式: 赵静, 罗宏杰, 王丽琴. 酥粉陶质文物含有可溶盐 NaCl 溶液的结晶分析. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 1279–1286
Zhao J, Luo H J, Wang L Q. Process of salt crystallization in NaCl solution at efflorescence pottery (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 1279–1286, doi: 10.1360/N092016-00167

盐的类型和环境因素等密切相关, 陶质样品含盐量越高, 力学强度越低以及可溶盐结晶过饱和度越大、盐的结晶压越大, 结晶-解析变化频率和次数越高, 酥粉速度越快, 破坏越严重^[2,3].

关于可溶盐对陶质文物的酥粉破坏研究, 目前文献主要集中在文物性能、含有的可溶盐种类、可溶盐来源、以及引起酥粉破坏的环境因素等宏观论述^[4,5], 关于盐结晶生长规律等研究, 也主要侧重于晶体本身的微观结构、晶体化学定律、物理性质、以及环境对盐结晶生长的作用、结晶形成生长过程的控制、结晶动力学原理, 以及经典的晶体生长的输运过程、边界层理论、晶体生长界面的稳定性、界面结构理论模型、界面动力学等^[6~10], 这些大量研究主要集中在环境对可溶盐结晶的影响, 但是关于可溶盐溶液在多孔孔隙中的运移与分布、结晶过程中的热力学变化、以及引起陶质酥粉的破坏作用力类型和大小等研究鲜有报道.

考虑盐溶液在出土陶质文物中的运移主要与大气环境场有关, 本文根据陕西陇县酥粉陶质文物孔径分布范围, 通过实验室控制恒温恒湿条件, 利用超景深显微系统、红外热像仪、自行设计的双层接触表面内压法等技术手段原位实时在线监测可溶盐溶液以及在一系列不同孔径毛细孔中的形态、温度以及运移速率、结晶作用力等分析, 从微观角度研究可溶盐溶液结晶过程中对周围接触表面的作用分析, 作为基础研究, 为进一步如何有效地防止可溶盐对多孔文物破坏采取的保护方案提供科学依据.

2 实验

2.1 文物样品及实验材料

陕西陇县博物馆馆藏酥粉陶质文物, 可溶盐 NaCl(GR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 玻璃毛细管(孔径分别为 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 和 2.0 μm), 多孔树脂材料(密胺类, 孔径约为 100 μm).

2.2 测试方法

2.2.1 压汞分析

陶质孔体积可根据压汞法原理, 测量不同外压下进入孔中的汞含量, 其中孔填充顺序为先外部, 后内部, 先大孔, 后中孔, 再小孔. 根据国家标准《压汞

法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度》第 1 部分压汞法^[11], 采用美国 Quantachrome Poremaster GT-60 型自动压汞仪(MIP)测试陕西陇县陶质文物的孔径分布范围, 工作低压范围 1.5~350 kPa, 高压范围 140 kPa~420 MPa, 可测量直径为 0.0035~400 μm 范围内样品的孔容.

2.2.2 超景深三维显微分析

控制恒温恒湿条件, 采用日本基恩士 VHX-2000 超景深三维显微镜观察、并通过索尼(SONY)FDR-AXP55 4K 高清数码摄像机实时录像记录所观察的可溶盐在不同孔径毛细孔中的运移速率以及结晶状态变化等. 超景深三维显微系统具有超大的景深, 能够原位在线观察到清晰的更深层次的图像, 同时配备高感度相机, 轻松捕捉图像, 提高图像的分辨率; 同时, 由于仪器光源采用 12 V, 100 W 卤素灯, 测试样品表面的温度约为 40℃.

2.2.3 红外热像分析

美国 FLIR 的 T450sc 红外热像仪采用非制冷量热型焦平面探测器, 能够获取整个研究视野内面阵的温度分布, 观察盐溶液结晶变化过程中的形态和热力学变化, 红外分辨率为 320×240 像素, 波长范围为 7.5~14 μm , 测试温度范围分布在 -40~+650℃.

2.2.4 双层接触表面内压法

控制恒温恒湿条件, 采用自行设计的双层接触表面内压法(图 1)测试盐溶液在从非饱和状态到结晶过程中所产生的作用力变化, 该双层接触表面位置固定, 具体操作主要包括: 将待测溶液放置于图 1 装备的接触表面 1 进行称重后, 将接触表面 2 缓慢内压于溶液表面并控制好与接触表面 1 之间的距离, 采用梅特勒托利多 ML203T/02 电子天平在线质量监测双层接触表面内部的盐溶液从非饱和状态到结晶过程中所发生的质量变化. 由于接触表面 1 和 2 固定不变, 精密天平所记录的质量变化数据与溶液和接触表面 1 的相互作用有关, 即当天平中记录的数据负值变小时, 表示接触表面 1 与溶液之间的相互吸引作用变大, 而当精密天平记录的数据正值变大时, 表示接触表面 1 受到的膨胀作用力变大. 通过质量数据的变化进而可以确定从溶液到晶核形成、晶体生长、完全结晶等过程中所发生的作用力变化.

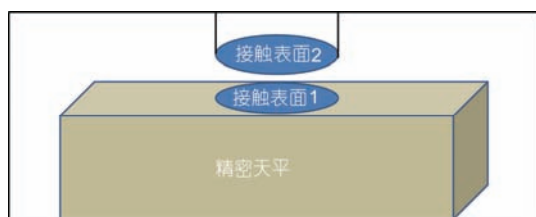


图1 (网络版彩图)自行设计的双层接触表面内压法测试盐溶液结晶过程中的作用力变化

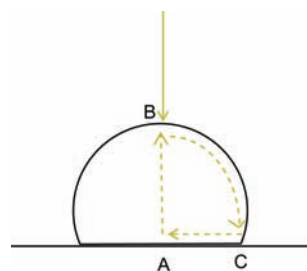


图2 (网络版彩图)盐溶液液滴分子运移示意图

3 结果与讨论

3.1 可溶盐溶液结晶过程中的形态和热力学变化

考虑盐溶液结晶过程中温度时刻发生变化, 采用红外热成像仪测试质量百分比浓度约为 26.6% 的饱和 NaCl 液滴在透明玻璃板上的晶核形成、结晶生长以及完全结晶过程中的形态变化和温度变化。图 2 为常温常压条件下盐溶液液滴的分子运移示意图, 推测最高点温度穿透无色透明溶液直射在液滴内部与固体相接触的表面, 形成 A 点温度较高的区域, 液滴内部形成对流而溶液各分子(或离子)遵从布朗运动从温度较高的 A 点逐渐运移至 B 点, 继而再次不断运移至 C 点形成涡流状运移方式; 在这种运移方式中, 随着液滴表面水分的不断挥发, 盐溶液会达到饱和会出现结晶晶核, 但是液相中的结晶晶核处于不稳定状态, 只有随着液流的运动在达到 C 点与固相相接触的表面时, 才能够形成与固相相接触的稳定晶核。

图 3 测试结果中也发现气液固界面处的溶液与环境相发生着热量交换并使得该处表面温度比内部高, 四周边界 H_2O 的挥发速度较快, 气/液/固边界相存在更低的成核能垒, 导致边缘首先析出晶核。温度的波动导致了溶液中溶质浓度分布的不均匀^[8], 四周边界区域单位体积溶液中溶质微粒由液滴的中心区域运移而来使得数目增多, 在温度较高的边界区域溶液浓度升高, 对水的吸引力变大, 在达到满足盐结晶所对应的饱和浓度时变形成了新相的盐结晶晶核(图 3(b)), 并放出结晶热; 放出来的结晶热借传导回到溶液中, 使得溶液中又一轮形成了新相的盐结晶晶核, 对于所形成的晶核, 当溶液中所含有的离子浓度较高时、按照离子结合的排列规律在所形成的晶核表面进行堆积生长而使得晶体不断长大。

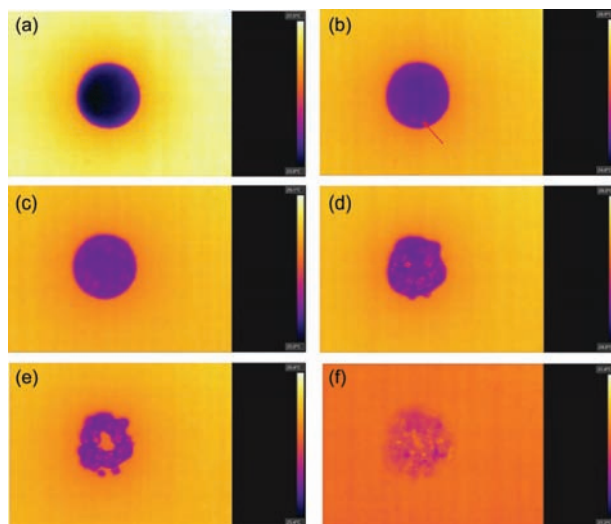


图3 (网络版彩图)采用红外热成像仪测试可溶盐液滴的形态和温度变化图

(a) 可溶盐液滴; (b) 晶核出现; (c) 晶体生长; (d) 液滴边缘失水; (e) 中心失水; (f) 趋于结晶完全

由于盐溶液浓度变化的不均匀, 可溶盐溶液中的晶核不断形成并在液相内不断生长, 距离较近晶体会在水膜的作用下连成一片, 晶体之间形成凹液面, 附加压力指向气体^[12], 因而产生的吸合作用迫使各个晶体结合变得紧密(图 3(d)); 同时, 这种作用使得与固相接触的溶液对中心区域水分子的吸引力不断变大, 液滴中心区域水分子不断向与固相接触的液滴四周进行运移(图 3(e)), 当水分完全蒸发后便形成了结晶体均处于液滴四周区域的堆积状态。分析整个结晶过程中溶液的温度变化速率, 以图 3(b)箭头处所指结晶体的温度变化为例(图 4)具体说明, 其中晶核的形成和晶体生长主要处于低于环境温度的液相区域内进行, 快速生长后结晶体逐渐失水干燥, 干燥后的结晶体温度与环境温度趋于平衡, 甚至部分结晶颗粒温度高于环境温度。

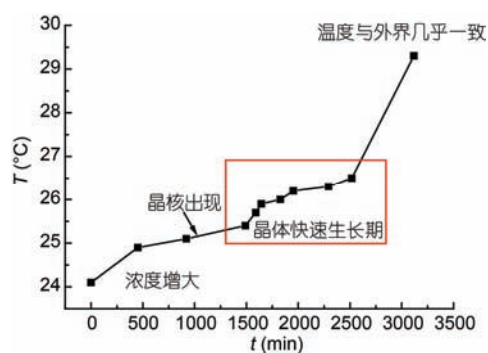


图4 (网络版彩图)过饱和 NaCl 溶液液滴变化过程中温度与时间的关系

3.2 可溶盐溶液在不同孔径毛细孔中的结晶形式以及运移速率

为了从微观角度分析盐溶液在陶质毛细孔中的运移和结晶情况, 首先采用压汞法分析陕西陇县酥粉陶质文物的孔径分布(图5), 最可几孔径为 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 之间。

为了避免盐溶液运移以及结晶过程中受重力作用等影响, 实验以最为典型的水平毛细管中盐溶液的变化为例具体说明。观察质量浓度 10% NaCl 溶液以及饱和 NaCl 盐溶液在 $0.1, 0.3, 0.5, 1.0$ 和 $2.0 \mu\text{m}$ 孔径中的结晶以及运移状况, 研究结果发现, 在毛细孔径 $< 1.0 \mu\text{m}$ 时, NaCl 溶液的结晶主要出现在毛细管口以及外壁, 而当毛细孔径 $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 时, 毛细孔内出现了大面积的盐结晶体, 本文将以盐溶液在毛细孔径为 0.1 和 $1.0 \mu\text{m}$ 中的变化为例具体说明。

图6是浓度 10% NaCl 盐溶液在孔径为 $0.1 \mu\text{m}$ 毛细管中的变化, 考虑盐溶液在毛细管中受到的作用力主要包括毛细驱动力、毛细管侧壁的黏性阻力以及大气压力等, 结合图6和7中 NaCl 盐溶液在毛细管的结晶和运移方式可以看出, 盐溶液在孔径较小的毛细孔中的运移与结晶方式主要分为 3 个阶段。(1) 第一阶段主要表现在: 当盐溶液在毛细管中的毛细驱动力大于毛细管侧壁的黏性阻力和大气压力总和时, 盐溶液沿着毛细管内壁通过毛细作用运移至管口并在与空气相接触的固相表面开始析晶, 形成的晶核被水膜包裹处于液相区, 同时由于固相即毛细管外壁所接触的大气表面积最多, 最容易满足盐溶液达到饱和状态而析晶的条件, 所以盐溶液不断沿着毛细管外壁进行运移并在所接触的表面形成晶核, 在成核过程中, 组成离子经历了从自由态到团簇、无

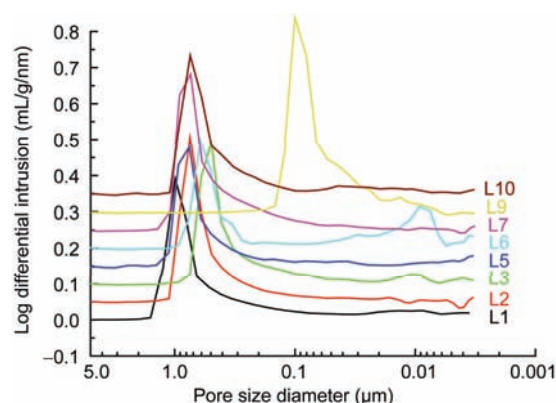


图5 (网络版彩图)陕西陇县典型酥粉陶质文物的孔径分布

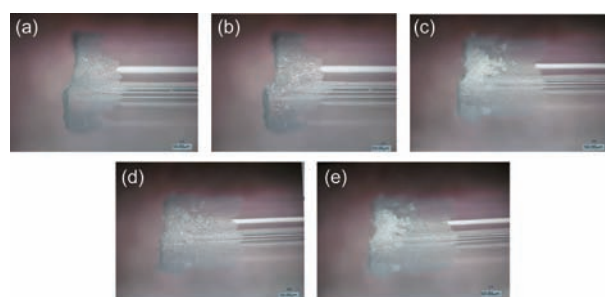


图6 (网络版彩图)NaCl 盐溶液在直径 $0.1 \mu\text{m}$ 毛细孔中的结晶过程

(a) 盐结晶体出现在毛细管外壁; (b) 结晶面积不断增加; (c) 结晶体干燥; (d) 结晶体潮解; (e) 结晶体原位干燥

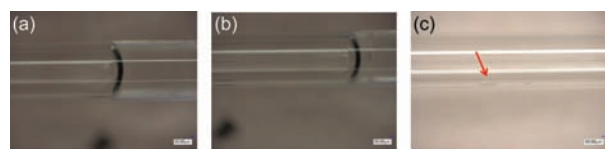


图7 (网络版彩图)NaCl 盐溶液在直径 $0.1 \mu\text{m}$ 毛细孔中的运移方式

(a) 毛细管中盐溶液的液面; (b) 盐溶液液面的变化; (c) 毛细管溶液的亚稳状态

定形聚集体、晶核等时空结构^[13,14]。随着 NaCl 晶核的形成, 结晶体系中产生固/液界面, NaCl 晶体进入生长阶段。根据能够用来揭示晶体生长过程的化学键合理论^[15], Na^+ 和 Cl^- 离子从溶液向扩散至过渡相区, 同时发生离子的团聚, 这些团簇进一步扩散至固/液生长界面, 受到晶相诱导作用发生结构重排, 形成于晶态 NaCl 结构相近似的团簇, 键合进入晶格, 外壁结晶面积不断增加(图6(a)和(b))。(2) 第二阶段主要表现在: 当毛细管中盐溶液所受到的毛细驱动力逐渐与毛细管侧壁黏性阻力和大气压力达到平衡时,

盐溶液在毛细孔中的运移出现了不连续状态, 盐溶液以液滴的形式缓慢运移至毛细管口, 结晶体的变化以原位的干燥(图 6(c))-潮解(图 6(d))-结晶(图 6(e))方式进行, 图 6(c)处于被水膜包围的结晶体逐渐干燥的过程, 但当毛细管中的盐溶液液滴运移至毛细管口后, 运移而来的液滴由于体积较大而使得整个结晶体表面潮解, 继而因为没有持续盐溶液的供给, 潮解后的结晶体又开始结晶干燥. (3) 第三阶段也就是最后一个阶段主要表现在: 当毛细管中的盐溶液所受到的毛细驱动力小于毛细管侧壁的黏性阻力和大气压力的总和时, 如图 7(c)中所示, 毛细驱动已经不足以使毛细管中的盐溶液进行运移, 在毛细管内出现了盐溶液液滴的亚稳状态.

区别于盐溶液在孔径较小毛细孔中主要在外壁进行结晶堆积的状态, 在孔径为 $1.0\ \mu\text{m}$ 盐溶液主要是在孔内进行结晶, 图 8 和 9 分别为浓度 10% NaCl 溶液以及饱和溶液中的变化, 其中含盐浓度(图 9)越高, 盐结晶出现在孔内的结晶体体积含量越多. 所以, 盐溶液的结晶位置不仅与孔径有关, 与盐溶液的浓度变化也密切相关.

分析不同时间条件下盐溶液的液面变化, 进一步对比盐溶液在不同孔径中的运移速率. 图 10 中饱和盐溶液的体积变化与时间的关系曲线中表明: 毛细管孔径越大, 盐溶液通过毛细作用运移的体积变化速率越高, 其中孔径大于 $1.0\ \mu\text{m}$ 后盐溶液的运移体积变化速率发生明显的升高.

3.3 可溶盐结晶过程中的作用力变化

为了能够实现有效的动态监测, 在分析盐溶液

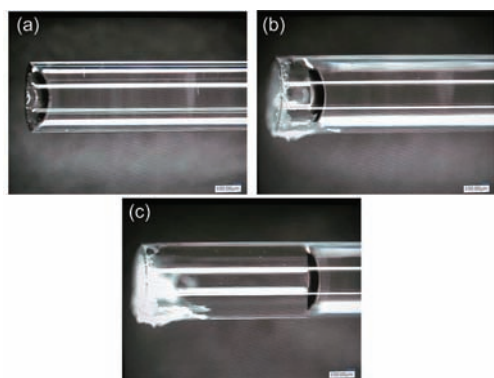


图 8 (网络版彩图)浓度 10% NaCl 溶液在孔径为 $1.0\ \mu\text{m}$ 毛细管中的运移结晶变化

(a) 含盐溶液; (b) 盐结晶在管口内壁; (c) 结晶体干燥

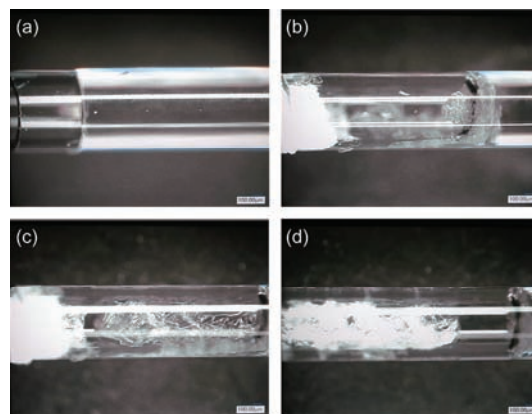


图 9 (网络版彩图)过饱和 NaCl 溶液在孔径为 $1.0\ \mu\text{m}$ 毛细管中的运移结晶变化

(a) 含盐溶液; (b) 盐结晶出现在管口内壁以及管内; (c) 管内结晶体体积增多; (d) 结晶体干燥

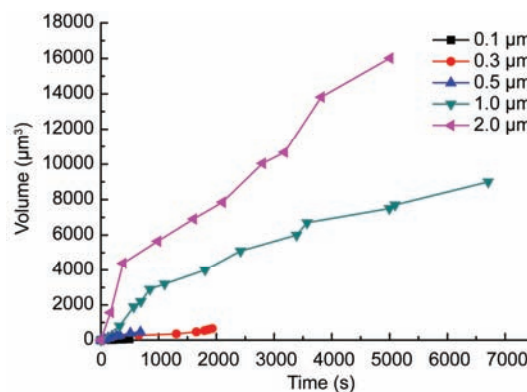


图 10 (网络版彩图)饱和盐溶液在不同孔径中的体积变化与时间的关系

在不同孔径毛细管中的运移、结晶变化之后, 实验进一步观察可溶盐溶液结晶过程中的作用力变化. 以模拟 NaCl 盐溶液在孔外壁结晶的变化过程为例具体说明, 同时采用纯水溶液的变化进行对比.

控制双层接触面之间的距离为 $2.0\ \text{mm}$, 称量水分 $1.0\ \text{g}$, 使接触表面完全与水溶液液面接触, 测试水分变化过程中所导致双层接触面的质量变化, 结果见图 11(a). 图 11(a)中 a 阶段为水分子对双层接触面所产生的范德华力, 该作用力随着水分的铺展而增加, 接触表面 1 受到溶液的收缩吸引力变大, 在达到最大稳定值后水分开始挥发, 对双层接触面所产生的作用力逐渐降低, 表现为质量曲线逐渐升高(b 阶段); 1200 min 后水溶液与双层接触表面之间的作用完全消失, 双层接触面之间无作用力.

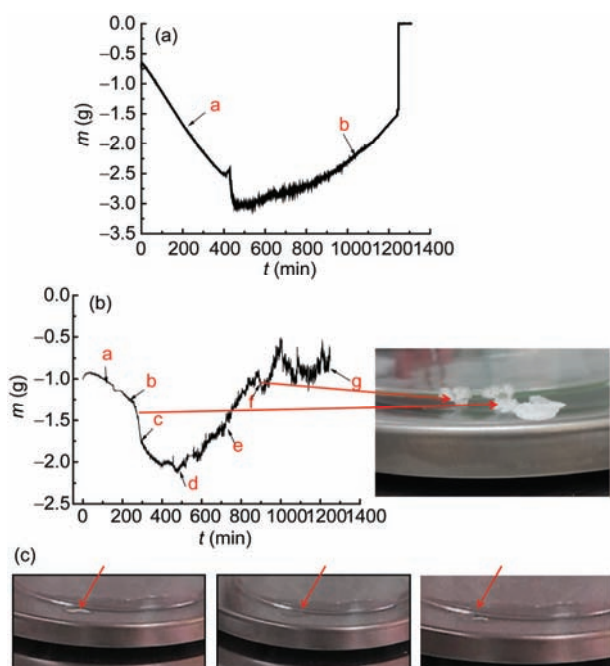


图 11 (网络版彩图)采用双层接触表面法测试水分(a)和盐溶液(b)结晶过程的质量变化以及阶段 f 过程中的结晶-潮解-再结晶变化(c)

称量过饱和 NaCl 盐溶液 1.2 g, 测试双层接触表面之间盐溶液结晶过程中的质量变化结果见图 11(b), 其中图 11(b)中 a 阶段与水分的变化相同, 为盐溶液中水分子对双层接触面所产生的范德华力, 该作用力随着溶液表面的铺展而增加; 随着 b 处在溶液中结晶晶核的产生与生长长大, 在 b~c 的过程中出现潮解结晶体的失水干燥, 使得双层接触表面之间的吸引力有所增加, 主要表现在使得处于水平方向的双层接触表面 2 出现向下的倾斜(图 11(b)); 在曲线 c 处后整个阶段曲线的质量处于不断降低、升高的反复变化过程中, 这是由于溶液中存在不断结晶-潮解-水分挥发结晶等的变化, 其中水分挥发表现在曲线中的质量升高, 潮解表现在曲线中的质量降低; d 处的结晶变化达到最大, 之后阶段 e 水分挥发占主导地位, 同时存在结晶、潮解、再结晶的变化(图 11(c)). 阶段 f 是又新出现的、使得双层接触表面再次紧密结合、急剧变化的结晶吸合作用力(图 11(b)箭头所示), 阶段 g 为逐渐失水、完全结晶的最后阶段, 之后处于结晶完全的相对稳定状态。

对比水分和盐溶液在双层接触面之间的质量变化过程可以看出: 水分子的范德华力对双层接触面

产生一定的作用力, 除此之外, 盐溶液的变化主要在于所析出盐晶体过程中对双层接触表面产生明显的吸合作用, 这种吸合作用并非稳定状态, 而是随着溶液的不断运移使得结晶体出现潮解、结晶、再次潮解等、接触表面所受到水分子的范德华力、结晶吸合作用力、水分子的范德华力等的反复变化中, 这种变化导致与之接触的接触表面处于不断地牵张变化过程。

为了更为直观地表述可溶盐结晶在孔中的作用力变化, 实验进一步采用超景深显微系统观察盐溶液结晶过程中对多孔树脂材料(密胺类)孔的作用, 由于仪器光源镜头照射在样品表面的温度约为 40°C , 高于所控制的环境条件 25°C , 盐溶液通过样品连通孔运移至温度较高的表面, 水分在逐渐挥发的过程中, 与空气接触面积较大的部分孔之间的距离增加(图 12(b)和(c)变化过程), 推测这是由于溶液水分在运移过程中的范德华力所引起的明显位移; 随着内部溶液的不断运移, 孔中的盐结晶体处于不稳定的结晶-潮解-再结晶的变化过程, 这一过程中盐结晶体生长状态不稳定、随着内部盐溶液在不同连通孔中的运移而出现结晶形态的变化与位置的移动; 变化最为明显的是, 当样品中的盐溶液运移至表面、结晶体处于潮解状态、并即将完全结晶的前一阶段(图 12(d)~(f)变化过程), 在潮解状态下、水膜作用下连成一片且距离较近的晶体之间产生的吸合作用迫使各个晶体结合变得紧密, 出现了样品四壁潮解结晶体向表面内部急剧收缩的状态, 这一收缩出现了孔的扭曲变动, 之后结晶完全、样品处于稳定状态。总的来说, 通过双层接触表面内压法和超景深显微观察,

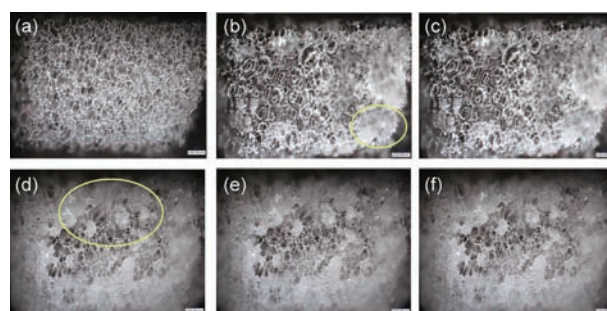


图 12 (网络版彩图)含盐后多孔树脂材料的变化 (a) 未处理; (b), (c) 盐溶液迁移至温度较高的表面, 与空气接触面积较大的部分孔之间的距离增加; (d)~(f) 潮解状态下盐结晶体的缓慢干燥过程

盐溶液结晶过程产生了使得孔形发生明显的扭曲变动, 这种变动主要体现在处于潮解状态的盐结晶到失水干燥过程中急剧的结晶吸合作用, 对周围孔壁产生了显著的影响.

4 结论

通过采用红外热成像分析、超景深显微观察以及双层接触表面内压法测试引起陶质文物酥粉最为典型的可溶盐 NaCl 溶液在结晶过程中所发生的温度、形态、运移和结晶速率以及所产生的作用力变化, 结果发现:

(1) 可溶盐晶核的形成和晶体生长主要处于低于环境温度的液相区域内进行, 快速生长后结晶体逐渐失水干燥并缓慢达到稳定状态, 在水膜作用下连成一片、潮解的状态下的晶体之间形成凹液面, 产生的吸合作用迫使各个晶体结合变得紧密.

(2) 综合分析 NaCl 盐溶液在毛细孔的结晶和运移方式, 提出盐溶液在毛细孔中运移与结晶的 3 个阶段; 同时发现, 毛细孔径 $< 1.0 \mu\text{m}$ 时盐结晶主要出现在毛细管口以及外壁, 而当毛细管孔径 $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 时,

结晶主要以孔内结晶为主; 毛细管孔径越大, 盐溶液通过毛细作用运移的体积变化速率越高, 其中孔径大于 $1.0 \mu\text{m}$ 后盐溶液的运移体积发生明显的升高.

(3) 模拟盐溶液在孔外壁结晶过程中对接触表面所产生的作用力发现, 盐溶液的变化主要在于所析出盐结晶体过程中不断对双层接触表面产生收缩吸合, 这种收缩吸引的作用力并非稳定状态, 而是随着溶液的不断运移使得结晶体出现潮解、结晶、再次潮解等, 接触表面所受到水分子的范德华力、结晶作用力、水分子的范德华力等的反复变化中, 其中引起变化最为明显的是处于潮解状态的盐结晶到失水干燥过程中吸合作用, 对周围孔壁产生了明显的收缩影响, 变化非常明显.

本研究初步分析探讨了典型 NaCl 可溶盐溶液结晶过程中所发生的温度、形态、作用力等变化, 提出相关的研究方法, 下一步将深入研究对比不同浓度 NaCl 溶液在不同孔径毛细孔中的结晶作用力区别, 以期寻找出影响文物酥粉破坏的最主要因素, 有望能够从微观角度研究可溶盐在毛细孔中的作用机制, 为进一步如何有效的防止可溶盐对多孔文物破坏采取的保护方案提供科学依据.

参考文献

- 容波, 周铁. 陶质文物科技保护研究现状. 文物保护与考古科学, 2011, 23: 81–83
- 赵静, 罗宏杰, 王丽琴, 等. 唐代彩绘陶质文物的酥粉研究. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 926–938
- 赵静, 罗宏杰, 李伟东, 等. 可溶盐 NaCl/NaNO₃ 对陶质样品的破坏作用分析. 自然杂志, 2015, 37: 317–324
- 李冬娟, 王翀, 王卫卫, 等. 汉阳陵文物表面硫酸盐形成原因微生物学证据. 微生物学通报, 2010, 37: 1272–1277
- 党小娟, 容波, 段萍, 等. 山东青州香山汉墓出土西汉彩绘陶器腐蚀病害及其机理分析. 文物保护与考古科学, 2012, 24: 61–67
- 德哈纳拉, 等. 晶体生长手册. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2013
- 玻恩, 黄昆. 晶格动力学理论. 北京: 北京大学出版社, 1989. 11
- 闵乃本. 晶体生长的物理基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1982. 5
- 姚连增. 晶体生长基础. 安徽: 中国科学技术大学出版社, 1995. 12
- Espinosa-Marzal R M, Scherer G W. Advances in understanding damage by salt crystallization. Accounts Chem Res, 2010, 43: 897–905
- 中华人民共和国国家标准. 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第 1 部分: 压汞法(GB/T 21650.1.). 北京: 中国标准出版社, 2008
- 高世桥, 刘海鹏. 毛细力学. 北京: 科学出版社出版, 2010
- Sun C T, Xue D F. IR Spectral study of mesoscale process during urea crystallization from aqueous solution. Cryst Growth Des, 2015, 15: 2567–2873
- Sun C T, Xue D F. In situ IR spectral identification of NH₄H₂PO₄ structural evolution during crystallization in water-ethanol mixed solvent. CrystEngComm, 2015, 17: 2728–2736
- Sun C T, Xue D F. Chemical bonding theory of single crystal growth and its application to crystal growth and design. CrystEngComm, 2016, 18: 1262–1272

Process of salt crystallization in NaCl solution at efflorescence pottery

ZHAO Jing^{1,2,3}, LUO HongJie^{1,2} & WANG LiQin³

¹ Ancient Ceramics Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

² Key Scientific Research Base of Ancient Ceramics State Administration for Cultural Heritage, Shanghai 200050, China;

³ College of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an 710069, China

As for the absence reports of the thermodynamic changes in salt solution, and the salt transport and distribution as well as the interaction forces in the pores of efflorescence pottery, the temperature changes, morphology, migration and the crystallization rate, and the force generated in crystallization process of NaCl solution were tested with the methods of infrared thermography, super depth of field microscopy, and the pressure method in the double contact surface. The results indicated the temperature for the salt nucleation and crystal growth in NaCl solution was lower than that in ambient temperature, after that the salt crystals attracted each other at the attractive force in the deliquescent state for the volatilization of water. Also the three stages in the salt crystalline and migration was included for the salt solutions in the pores, and the salt crystallization occurred mainly in the outer layer of the capillary at the pore diameter $<1.0\ \mu\text{m}$, and the salt crystallization appeared mainly in the inner layer of capillary at the pore diameter $>1.0\ \mu\text{m}$; besides the van der Waals force was generated by the water molecules and the unstable contractile force by the contact surface of the salt crystallization, especially the attractive force in the crystals from the deliquescence to the drying state was founded, which resulted in the stretch changes of pores. In this paper, the theoretical and scientific support for the research of efflorescence pottery were provided by the study of the change of soluble salts in the pores from the microscopic point of view.

soluble salt, force in attraction, pores, thermodynamic analysis, interaction force

doi: 10.1360/N092016-00167