文章编号:1007-9629(2013)06-1097-06

低场单边核磁对砖石材料加固效果的评价

周 $\mathfrak{L}^{1,2}$, 李英亮³, 高 \mathfrak{l}^4 , 孙岩忠⁴, 郭葆鑫⁵, 王昌燧²

(1. 北京联合大学应用文理学院 历史文博系,北京 100191; 2. 中国科学院 古脊椎动物与古人类研究所, 北京 100044; 3. 北京科技大学 冶金与材料史研究所,北京 100083; 4. 中国文化遗产研究院,

北京 100029; 5. Institute of Technical and Macromolecular Chemistry,

RWTH Aachen University, D-52056 Aachen, Germany)

摘要:采用3种材料(第1种以有机硅为主要成分并引入氟碳化合物;第2种是质量分数分别为 30%和70%的 Remmers300和酒精;第3种是质量分数分别为30%和70%的硅烷单体和酒精)来 加固石质文物样品,然后用单边核磁技术探测样品0,3,5 mm 深度剖面的孔隙率、孔径分布.结果 发现:经过加固处理的样品孔隙率有所减小,同时具有较小的含水率;用第1种和第3种材料加固 的样品其渗透加固效果较好,但通过三维形貌仪分析发现,第3种加固材料使样品表面形貌及颜色 改变较大.综合比较后得出,第1种加固材料较为理想.

Evaluation of Consolidation of the Brick Materials by Mobile Single-Side NMR

ZHOU Hua^{1,2}, LI Ying-liang³, GAO Feng⁴, SUN Yan-zhong⁴, GUO Bao-xin⁵, WANG Chang-sui²

(1. History and Archaeology Department, College of Applied Arts and Science of Beijing Union University, Beijing 100191, China;
 2. Institute of Vertebrate Paleontology and Paleoanthropology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044, China;

Institute of Historical Metallurgy and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
 Chinese Academe of Cultural Heritage, Beijing 100029, China;

5. Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, RWTH Aachen University, D-52056 Aachen, Germany)

Abstract: Three kinds of materials (organic silicon as the main component and the introduction of fluorocarbon compounds; mixture of 30% Remmers300 and 70% alcohol, the mixture of 30% silane monomer and 70% alcohol) were used to consolidate the stone samples, and then use mobile single-sided NMR(nuclear magnetic resonance) technology to detect porosity, pore size distribution of samples at depth profiles of 0, 3, 5 mm. The results show that the porosity of samples and the water content were reduced after consolidation, the first and the third kind of consolidation materials penetrate better than the second. Through three-dimensional morphology analysis, the third kind of consolidation material changes color and surface topography of the sample changes significantly. Comprehensive comparison shows that the first kind of consolidation material is more desirable.

Key words: mobile single-sided NMR(nuclear magnetic resonance); consolidation; penetrated depth; pore size distribution; surface moisture content; three-dimensional morphology; roughness

基金项目:"十一五"国家科技支撑计划项目(2009BAK53B01)

第一作者:周 华(1984—),男,湖北京山人,北京联合大学应用文理学院讲师,博士.研究方向为石质文物保护,文物无损检测. E-mail: zhouhua204@126.com

收稿日期:2012-07-24; 修订日期:2013-01-22

根据"最少人为干预"和"不改变文物原状"的保 护原则^[1],控制和改善文物保存环境往往是文物保 护措施的首选.然而对于室外露天砖石文物而言,对 其进行保护的难度极大.尤其是针对严重劣化的露 天室外文物,更为重要的是对其表面进行加固和封 护.国内外目前应用的主要加固材料是有机和无机 材料,无机材料主要有氢氧化钙、氢氧化钡,水玻璃 (PS)等;有机材料主要有丙烯酸脂、有机硅树脂、环 氧树脂等^[2].

石质文物的加固目的是处理和填充风化砖石材 料,使得加固材料向砖石文物深处渗透,从而改善石 材矿物颗粒间的胶结程度,达到增加岩石表面强度 和表层抗破坏能力的效果.由于许多物理化学过程 都与表面孔隙及岩石内部的孔隙有关,故而加固结 果必然要使砖石文物的孔隙率降低;同时成功的加 固处理是要使加固材料均匀地从表面渗透到石材内 部,达到理想的渗透深度.

根据砂岩质地文物防风化材料保护效果评估标 准^[3],在评价加固效果好坏时,加固材料的渗透深 度、加固材料对孔隙的填充情况及加固材料疏水性 能是衡量加固效果的重要指标.

目前关于加固材料渗透深度的研究只能在实验 室进行^[3],但低场单边核磁(mobile single-sided NMR)技术的发明使得文物现场原位分析成为可 能.至今,单边核磁技术已经成功应用于石质文 物[4]、壁画[5]、古代纸张[6-7]、木头[8]、油画[9]及木乃 伊^[10]的研究,并受到历史学家、艺术家及广大文物 保护者的青睐,事实上,对于核磁共振横向弛豫时间 T₂分布与孔隙结构的关联分析指出,核磁共振分析 同样可获取岩石的孔隙结构信息. Yakov 等^[11]提出 了横向驰豫时间与毛细管压力之间的转换关系,并 把该转换关系曲线与注汞实测的毛细管压力曲线进 行了对比研究,认为利用 T_2 分布可以构造出可靠 的毛细管压力曲线. Sharma 等^[12]证实了核磁共振 所测历史建筑材料的孔隙半径分布符合镜像分析的 结果;Bowers 等^[13]明确指出,核磁共振横向弛豫时 间 T₂ 的平均值与镜像分析所得的孔隙半径成线性 关系,进一步证明了 NMR 应用于岩石孔隙半径分 布分析方面的可靠性和可行性. Bortolotti 等^[14]运 用单边核磁和核磁成像对一种高孔隙率的 Lecce 砂 岩在毛细管水上升过程及加固材料 Paraloid PB72 的处理过程进行了测试和观察,发现样品表层含水 量的横向弛豫时间和图像数据的测试结果与称重法 测量的含水量结果具有很好的一致性.更为特别的 是,核磁成像数据可以直观显示加固样品和未处理 样品毛细管水的位置,而单边核磁测试所获得的孔隙结构信息有利于对毛细管水迁移机理进行进一步解释,且单边核磁的非接触性测试方法可在不扰动样品情况下进行多次重复测量. 文献表明单边核磁在防水和加固处理原位非接触效果评估方面具有强大作用.

由岩石中流体核磁弛豫机理可知:

 $(1/T_2)_{total} = (1/T_2)_s + (1/T_2)_D + (1/T_2)_B$ (1) 式中: $(1/T_2)_s$ 是来自岩石颗粒表面的弛豫贡献: $(1/T_2)_B$ 是来自流体本身的弛豫贡献; $(1/T_2)_D$ 是来自分子扩散的弛豫贡献.

当岩石孔隙中只有 1 种流体,且岩石孔隙均属 于受限扩散特性时,孔隙内自旋系统呈单指数衰减, $(T_2)_B$ 的数值通常为 2~3 s,要比 $(T_2)_{total}$ 大得多,即 $(T_2)_B \ge (T_2)_{total}$,因此式(1)中右边第 3 项可忽略. 当磁场很均匀时,式(1)右边的第 2 项也可忽略.在 这种情况下,核磁共振横向弛豫时间与孔隙的比表 面 S/V直接相关,可以表示为:

 $(1/T_2)_{total} = (1/T_2)_s = \rho_2(S/V)$ (2) 上式中的 ρ_2 为孔隙表面弛豫率,是岩石弛豫的特性 参数.

由式(2)可以看出,观测的横向弛豫时间 T_2 与 孔隙空间大小及形状有关.对相同孔隙空间,孔隙结 构越复杂,比表面越大,表面相互作用的影响越强 烈, T_2 就越短.比表面与孔隙结构有关,对可以简化 成球状孔隙、柱状管道的孔隙结构,其比表面与孔径 成线性关系,则有:

$$1/T_2 \approx \rho_2 (F_s/r_c) \tag{3}$$

式中: r_c 为平均孔径; F_s 为孔隙形状因子,对球形孔隙, F_s =3;对柱状孔隙, F_s =2.显然, r_c 与 T_2 值成正比,而且这两者是一一对应的.因此,可利用 T_2 分布来评价孔隙大小及孔径分布.

单边核磁可对多孔建筑材料的孔隙结构进行分析,而多孔材料经过渗透加固后,其孔隙结构及渗透 深度是有差异的,因此本文拟通过对水饱和的渗透 加固材料不同剖面的孔隙结构分布及孔隙大小进行 分析,来获取不同加固材料的加固深度及加固效果.

1 遗址及砖石材料介绍

试验所用的砖石材料来自哈尔滨市圣·索菲亚 教堂.圣·索菲亚教堂是远东地区最大的东正教教 堂,始建于1907年,1932年修建时建成如今的清水 红砖结构.教堂通高53.35m,占地面积721.00m², 用红砖约200万块^[15].由于教堂长期受风雨侵蚀影 响,加之漫长冬季的冻融破坏作用,使得教堂外墙砖 体风化严重,损毁破坏现象十分普遍,并有局部因风 化而产生酥松剥落、泛盐及表面溶蚀等病害^[16].由 于圣·索菲亚教堂外墙砖体材料的严重劣化,导致 整体建筑的稳定性受到影响.为此,本文对圣·索菲 亚教堂外墙砖体样品进行保护加固处理,并采用单 边核磁技术对加固前后样品的孔径分布、渗透深度、 防水性能进行对比分析,以探索适合圣·索菲亚教 堂砖体加固的保护材料,为下一步的保护处理提 供依据.

2 样品处理及测试条件

2.1 样品处理

(1)样品编号:编号 Cko 为未做处理的原砖(空 白样品);以有机硅为主要成分并引入氟碳化合物作 为加固材料所加固的样品,编号为 S1b;以质量分数 分别为 30%,70%的 Remmers300 和酒精作为加固 材料所加固的样品,编号为 S2b;以质量分数分别为 30%,70%的硅烷单体和酒精作为加固材料所加固 的样品,编号为 S3b.

(2)样品制作:将现场获得的教堂墙体原砖样分别切割成6块5 cm×5 cm×5 cm,4块5 cm×5 cm×5 cm
×1.5 cm 的样品,然后用砂纸打磨表面并编号.

(3)加固过程:采用吊瓶滴注法,在室温(25℃) 下分别将3种加固材料缓慢滴入教堂墙体原砖样上 表面对其渗透加固,至加固剂从样品底端溢出为止. 该加固过程分3次进行,每次间隔2d,加固后经 30d自然固化.

2.2 试验仪器及测试条件

德国 BRUKER 公司研制的第 5 代台式核磁共 振谱仪——MinispecTD-NMR 仪是一种用以测量 氢、氟或其他磁性的台式核磁共振谱仪,它具有快 速、非侵入及可重复等优点.测试时利用 CPMG 脉 冲序列测量样品的自旋-自旋弛豫时间 (T_2) ,测试增 益为 118,回波间隔为 0.045 ms,等待时间为 0.01 s (再次极化的等待时间).利用 T_2 反演软件对所测 CPMG 回波串进行反演,得出 T_2 分布谱,其中采样 点数设置为 2 000.测试前,将经过加固处理的砖体 文物样品在烧杯中加热煮沸 2 h,达到水饱和,然后 用湿棉球擦拭样品表面聚集的液态水,采用探测深 度为 0,3,5 mm 探头对样品进行 0~2,2~4, 4~6 mm深度剖面处的孔隙率、孔径分布测试.

3 测试结果及讨论

样品均为红色,质地均匀,且遭受一定程度的风化.采用真密度计测得砖样真密度为 2.7 g/cm³,并

计算出其开型孔隙率为 34.45%(开型孔隙率指砖 材中与外界相通的孔隙体积占样品总体积的百 分比).

3.1 加固前后孔径分布研究

图 1 为几种样品在不同深度剖面处的孔径分布 信息.由图 1 可见,在 $0 \sim 2 \text{ mm}$ 深度处,空白样品有 2 类孔隙,加固样品均只有1类孔隙;依据弛豫时间 和孔径大小的线性关系可以得知,空白样品具有较 大的平均孔径,加固样品中 S2b 的平均孔径最大, S3b 的平均孔径最小.由于样品体积相同,而弛豫时 间谱积分面积大小可以表示孔隙大小,故而可以得 知,样品 S2b,S1b,S3b 的孔隙率依次减小,而空白 样品孔隙率最大. 在 $2 \sim 4 \text{ mm}$ 深度处,空白样品同 样具有较大孔隙率,同时其孔径分布较大;样品 S2b 具有和空白样品相似的孔径分布,其孔隙率相对较 小;样品 S1b 具有较小的孔径分布,同时其孔隙率较 S2b小;样品S3b具有最小的孔径分布和孔隙率.通 过比较可以发现,样品 S2b 的加固深度不会超过 4 mm,而样品 S1b 和 S3b 在 $2 \sim 4 \text{ mm}$ 内的孔隙可 被加固剂有效填充,其中 S3b 的效果最好.在 $4\sim$ 6 mm 深度处,空白样品及样品 S2b 具有较大的孔径 分布和孔隙率,样品 S1b 和 S3b 具有较小的孔径分 布和孔隙率,其中又以 S3b 的孔隙率最小.

综上所述可知,砖体经加固后,在不同深度处的 孔径均有所减小,孔隙率也大大降低,其中又以样品 S3b 的加固效果最好.

3.2 加固深度研究

分析图 1(a)还可发现,空白样品从外向内,其 孔径变小,孔隙率变小,尤其是在大孔径处变化明 显,说明它有一定程度的风化.由图 1(b)可以发 现,在样品 S1b 的 $0\sim 2 \text{ mm}$ 深度剖面,弛豫时间在 10 ms以上的孔径大大减少,表明 S1b 的加固材料 对大孔隙具有较好的填充作用;在 $2 \sim 4 \text{ mm}$ 深度 剖面,其总的孔隙率降低;在 $4 \sim 6 \text{ mm}$ 深度剖面, 其孔隙变化不明显,可能是加固材料未渗透到此 深度的原因. 由图 1(c) 可以看到, 在距样品 S2b 表 及谱面积变化不大,表明 S2b 的加固材料对其孔 隙并未进行有效填充.由图 1(d) 可知,在距样品 S3b 表层 $0 \sim 2 \text{ mm}$ 深度剖面,其孔隙率降低明显, 2~4 mm 深度剖面的大孔隙降低非常明显,而小孔 隙处基本没有变化;在 $4 \sim 6 \text{ mm}$ 深度处的孔隙率 仍有所减少,可见 S3b 的加固深度超过了4 mm.

总体而言,样品 S1b 和 S3b 的加固材料降低了 其孔径分布和孔隙率,具有较好的加固效果.





3.3 体积含水率研究

核磁共振的信号强度即幅度值表征的是样品中 氢核信号的强度,而对于水饱和砖石文物而言,氢核 信号主要由孔隙中填充的水信号产生.利用单边核 磁技术对文物样品进行测试时,氢核信号强度与磁 体探头有关,磁体探头的测试面积为 4.5 cm× 2.0 cm,每次测试深度为 2 mm,因此在进行检测时, 测试体积是相同的,则可以通过比较核磁信号强度 来表征样品孔隙中填充水信号的强度.体积含水率 指的是在样品单位体积内的含水量. 以每次核磁测 量体积为单位体积,则可获得样品在不同深度处的 体积含水率.图2为各样品在不同测试深度处的氢 信号幅度比较. 从图 2 可知, 样品 S1b, S2b 在 $0 \sim$ 2 mm 深度内的核磁信号强度相对较高,S3b 核磁信 号强度较低,说明样品 S1b,S2b 在 0~2 mm 深度内 具有较高的含水率,而S3b含水率相对较低.同理可 知,在 $2\sim4$ mm 深度处,样品 S2b 与空白样具有相 近的含水率和孔隙度,S1b和 S3b 的孔隙率和含水 率均较低.在 $4 \sim 6 \text{ mm}$ 深度处,样品 S1b 和 S3b 仍





具有较低的孔隙率和含水率.

综合可知,由于样品 S2b 在 2~4,4~6 mm 深度 处具有与空白样品相近的孔隙度和含水率,说明 S2b 的加固剂渗透深度不会超过 4 mm,同时该加固材料 不具疏水性,而样品 S3b 与 S1b 的加固材料则具有较 好的渗透深度和疏水性.

4 讨论

4.1 三维形貌分析

TRACEiT®是世界上第 1 台非接触式便携式 光学形貌仪,能够准确测量材料表面的三维形貌、算 术平均粗糙度 R_a ,均方根粗糙度 R_q ,平均峰谷深度 R_z 和有效接触面积,并同时记录材料表面的视觉图 像. 各样品的显微视觉照片见图 3.



Fig. 3 Three-dimensional morphology photos of different samples

通过图 3 中三维显微视觉照片比对,可发现样 品 S1b,S2b 颜色变化较小,S3b 颜色变化较大.在拍 照的同时,也进行了三维数据地形计算和光学灰度 高度图生成.所显示的显微三维形貌图及地形、表面 粗糙度等参数,有效地提供了被测区域表面的视觉 信息和地形信息.表面粗糙度由算术平均粗糙度 R_a ,均方根粗糙度 R_q 和平均峰谷深度 R_z 反映,总的 表面粗糙度变化 ΔE_{ab} 由公式 $\Delta E_{ab} = [(R_{a1} - R_{a2})^2 + (R_{q1} - R_{q2})^2 + (R_{z1} - R_{z2})^2]^{1/2}$ 计算获得,其中 R_{a1} , R_{q1} , R_{z1} , R_{a2} , R_{q2} , R_{z2} 分别为加固前后的相应粗 糙度值.

対加固前后样品的表面粗糙度变化计算得到: ΔE_{ab} (S1b) = 1.969 $< \Delta E_{ab}$ (S2b) = 3.531 $< \Delta E_{ab}$ (S3b) = 6.444.

数据表明,加固样品 S2b 和 S3b 的表面粗糙度 均变化较大,且样品 S3b 的表面粗糙度变化最为明 显,而样品 S1b 的表面粗糙度变化最小.根据"不改 变文物原状"原则可知,样品 S1b 的加固材料对样品 形貌变化的影响最小.

4.2 讨论

利用单边核磁共振技术对不同深度水饱和加固 样品进行氢核密度无损测试,得出样品加固后的吸 水性能及孔隙变化情况,使得加固样品内部结构变 化情况被探明;通过三维形貌照片对加固样品和空 白样品的形貌变化进行比较,得出样品的显微形态 及表面粗糙度数据,从而对文物的"最少人为干预" 和"不改变文物原状"原则的评价给予了支持.结合 加固材料本身的性能优劣及对文物保护原则的影 响,最终得出适合于文物保护要求的加固渗透材料. 本文样品分析表明,样品 S1b 的加固材料在渗透深 度及孔隙填充效率方面适合于砖体材料的加固.

然而要应用核磁共振技术得到样品的孔径分布 数据,还需要采用砖石文物的压汞数据对核磁弛豫 时间进行刻度^[17],才能对砖石文物进行无损的孔径 分布分析^[12,17-18].

5 结论

采用 0,3,5 mm 探头对经过加固处理的石质文 物水饱和样品进行不同深度剖面孔隙度和孔径分布 测试,发现这些样品的孔隙率有所减小,同时具有较 小的吸水性;渗透深度分析结果表明,样品 S1b 和 S3b 的加固材料渗透加固效果较好,但 S3b 所用的 加固材料会使砖体表面形貌及颜色改变较大.综合 得出,样品 S1b 所用的加固材料是较为理想的加固 渗透材料.

单边核磁技术可对空白样品与加固样品的内部 结构进行分析,进而对加固渗透材料的加固性能进 行比较;三维形貌仪得出样品的显微形态及表面粗 糙度数据,对文物"原状"保护给予了量化支撑.由于 单边核磁与三维形貌仪的便携和无损性,可为文物 现场原位加固保护评价提供新的方法.

参考文献:

[1] 全国人民代表大会.中华人民共和国文物保护法[M].北京: 中国民主法制出版社,2002:7.

> National People's Congress. Cultural relics protection law of the People's Republic of China [M]. Beijing: Democracy and Legal Publishing House of China,2002:7. (in Chinese)

- [2] 周双林,杨颖亮,原思训.潮湿土遗址加固保护材料的初步筛 选[J].文物科技研究,2004(S):64-69.
 ZHOU Shuang-lin, YANG Yin-liang, YUAN Si-xun. Initial screening of moist soil sites reinforced protection materials[J].
 Heritage Technology Research,2004(S):64-69. (in Chinese)
- [3] WW/T 0028—2010 砂岩质文物防风化材料保护效果评估

1102

方法[S].

WW/T 0028—2010 The criteria for the evaluation of antideterioration materials using for the conservation of the historic sandstone objects[S]. (in Chinese)

- [4] BRAI M, CAMAITI M, CASIERI C. Nuclear magnetic resonance for cultural heritage[J]. Magnetic Resonance Imaging, 2007,25(4):461-465.
- [5] PROIETTI N, CAPITANI D, LAMANNA R. Fresco paintings studied by unilateral NMR[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2005, 177(1):111-117.
- [6] VIOLA I, BUBICI S, CASIER C, et al. The codex major of the collection altaempsiana: A non-invasive NMR study of paper [J]. Journal of Cultural Heritage, 2004, 5(3):257-261.
- [7] PROIETTI N, CAPITANI D, PEDEMONTE E, et al. Monitoring degradation in paper. Non-invasive analysis by unilateral NMR(Part II)[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2004, 170(1):113-120.
- [8] VIEL S, CAPITANI D, PROIETTI N, et al. NMR spectroscopy applied to cultural heritage: A preliminary study on ancient wood characterization[J]. Applied Physics A, 2004, 79 (2): 357-361.
- [9] CASANOVA F, PERLO J, BLUMICH B. Depth profiling by single-sided NMR [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2006: 107-123.
- [10] NI Qing-wen, KING J D, WANG X. The characterization of human compact bone structure changes by low-field nuclear magnetic resonance[J]. Meas Sci Technol, 2004, 15(1):58-66.
- [11] YAKOV V, WIN L S. A practical approach to obtain primary drainage capillary pressure curves from NMR core and log data[J]. Petrophysics, 2001, 42(4): 334-343.
- SHARMA S,CASANOVA F, WACHE W, et al. Analysis of historical porous building materials by the NMR-MOUSE(R)
 [J]. Magnetic Resonance Imaging,2003,21(3-4):249-255.

- [13] BOWERS M, EHRLICH R, HOWARD T J, et al. Determination of porosity types from NMR data and their relationship to porosity types derived from thin section[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1995, 13(1):1-14.
- [14] BORTOLOTTI V, CAMAITI M, CASIERI C, et al. Water absorption kinetics in different wettability conditions studied at pore and sample scales in porous media by NMR with portable single-sided and laboratory imaging devices[J]. Magn Reson,2006(181):287-295.
- [15] 常怀生,李健红. 圣·索菲亚教堂——哈尔滨建筑艺术馆[J].
 建筑学报,1998(3):37-39.
 CHANG Huai-sheng, LI Jian-hong. St · Sophia Church— Harbin architectural museum of art[J]. Journal of Architecture,1998(3):37-39. (in Chinese)
- 【16】 张路峰,赵天宇. 哈尔滨市圣·索菲亚教堂环境整治设计[J].
 哈尔滨建筑大学学报,2000(4):80-82.
 ZHANG Lu-feng,ZHAO Tian-yu. Environmental remediation design of Saint Sophia Church of Harbin city[J]. Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture,2000 (4):80-82. (in Chinese)
- [17] 何雨丹,毛志强,肖立志,等.核磁共振 T₂分布评价岩石孔径 分布的改进方法[J].地球物理学报,2005,48(2):373-378.
 HE Yu-dan, MAO Zhi-qiang, XIAO Li-zhi, et al. An improved method of using NMR T₂ distribution to evaluate pore size distribution[J]. Chinese J Geophys, 2005, 48(2): 373-378. (in Chinese)
- [18] 李海波,朱巨义,郭和坤.核磁共振 T₂ 谱换算孔隙半径分布方 法研究[J]. 波普学杂志,2008,25(2):273-280.
 LI Hai-bo,ZHU Ju-yi,GUO He-shen. Methods for calculating pore radius distribution in rock from NMR T₂ spectra[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2008, 25(2): 273-280.
 (in Chinese)