Jun. 2023 Vol. 25, No. 3

文章编号:1673-1387(2023)03-0217-07

doi:10.11717/j.issn.1673 - 1387.2023.03.01

沈阳故宫绿釉琉璃瓦釉面变色 病害机理研究

吕海平1,吴佳峻1,刘巧辰2,孙晓巍3

(1. 沈阳建筑大学建筑与规划学院,辽宁 沈阳 110168;2. 沈阳故宫博物院古建部,辽宁 沈阳 110011; 3. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘 要:沈阳故宫的黄琉璃绿剪边琉璃瓦面大约每10年左右便要修缮、更换一次,这些琉璃瓦存在釉面变色、釉面脱落、胎体粉化等多种病害,其中,釉面变色是一种分布十分广泛的病害种类,主要发生在绿釉琉璃瓦上,病害表征与青砖反碱有相似之处,病害分布呈现出空间上的差异。以2014年更换的清宁宫琉璃瓦为研究样本,通过对样本的形貌观察和釉面构成要素的实验分析,根据物质守恒定律分析出病变物质的成分,剖析釉面变色病害产生的机理。

关键词:沈阳故宫;琉璃瓦;釉面病害;釉面变色

中图分类号:TU-87 文献标志码:A

沈阳故宫又称"盛京皇宫",始建于后金 天命十年(1625年),是清朝人关之前的皇 宫。现存建筑物、构筑物114座,琉璃屋面建 (构)筑物有56座,约占建筑总数的49%。 其中,采用独具特色的黄琉璃绿剪边琉璃屋 面做法的建(构)筑物共46座,约占全部琉璃屋面建(构)筑物的82%,其余为黑琉璃绿剪边屋面(文溯阁)、满堂黄屋面(太庙)、满堂绿屋面(水泥库)及青瓦屋面。

琉璃瓦是古建筑构件中替换较频繁的建筑材料之一,在沈阳故宫也不例外。这是由于琉璃瓦长期处在室外环境中,诸多因素的共同影响会造成琉璃瓦件釉面失去光泽甚至破损。为保持琉璃瓦的防水与装饰性能,便需要时常对其进行修缮或替换。根据沈阳故宫博物院古建部的档案记载,21世纪初,琉璃瓦面(不包括脊饰)大约每10年就有部分

替换或全部替换的需求。沈阳故宫的琉璃瓦都是在当代不同时期的瓦面保养工程中替换的,是当代采用传统工艺制造的建筑材料。

釉面变色是一种广泛分布于沈阳故宫琉璃瓦面的病害种类,它不仅影响古建筑的美观,而且会造成琉璃瓦面防水功能的减弱,甚至会造成屋面破损、室内漏雨,导致檐部大木构件受潮糟朽,严重危害古建筑室内梁架的安全。

一、沈阳故宫绿釉琉璃瓦的釉面变色病 害概况

1. 釉面变色病害的空间分布表征

釉面变色病害几乎在沈阳故宫每座琉璃 瓦面的建(构)筑物上均有分布。病害表现为 绿釉琉璃瓦部分釉面变色泛白,用肉眼仔细观 察可以发现釉面变色部位有白色物质存在,与 青砖反碱的病害表征类似(见图 1(a))。

笔者经现场勘察发现,该病害的空间分布有以下特点:首先,病害主要分布在屋面琉璃瓦件上,尤其是靠近屋脊及檐口等直接承受雨水冲刷部位的绿釉琉璃瓦上,如筒板瓦、勾头、滴水、脊筒等(见图1(b))。而墙身琉璃构件釉面变色的严重程度远不及屋面瓦

件,如琉璃墀头、琉璃博缝板上虽偶有分布,但仅表现为绿色雕饰部位颜色变浅,釉面并无明显的白色物质存在(见图 1(c))。其次,该病害的严重程度受琉璃瓦朝向的影响,呈现出南北向正房北侧瓦面病害比南侧严重,东西向厢房东侧瓦面病害比西侧严重的现象(见图 1(d)、(e))。



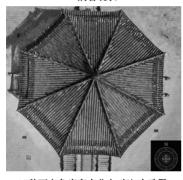
(a)2021年清宁宫瓦面保养工程前的 病害现状



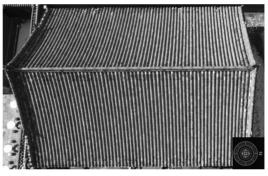
(b)釉面变色的瓦件



(c)琉璃墀头釉面变色部位



(d)釉面变色病害南北向对比(大政殿)



(e)釉面变色病害东西向对比(永福宫)

图1 釉面变色的琉璃瓦

2. 清宁宫琉璃瓦面概况

清宁宫是盛京皇宫的中宫,即清太宗皇太极与皇后博尔济吉特氏的寝宫和萨满祭祀场所。该建筑始建于后金天聪初年(1627年),位于沈阳故宫中路中轴线上高台最北侧(见图2),坐北朝南,是一座面阔五间前后出廊的硬山式建筑,与崇政殿共同形成了宫高殿低的满族皇宫布局。清宁宫的屋面为黄琉璃绿剪边作法,根据2021年的勘察实测,其琉璃筒瓦及勾头瓦尺寸为五样,板瓦及滴水瓦尺寸为七样。清宁宫的绿釉琉璃瓦釉面变色病害十分严重,鉴于病害的严重性,沈阳故宫博物院古建部于2021年7月对其实施了瓦面保养维护工程。

笔者于清宁宫瓦面保养维护工程施工之 际在现场采集到被替换下的绿釉琉璃瓦样本



图 2 清宁宫的位置

两块(样本1、样本2),借助光学显微镜

(Optical Microscope, OM)、扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)及X 射线 荧光光谱仪(X - ray Fluorescence Spectrometer, XRF) 等仪器对样本进行了实 验观察与分析。

二、针对绿釉琉璃瓦釉面变色病害的实 验及分析

1. 实验样本选取和技术路线

笔者通过查阅沈阳故宫博物院古建部施 工档案得知,绿釉琉璃瓦样本1和样本2均 为2014年瓦面保养工程中被换上的瓦件,该 瓦件的产品检测报告未查到。样本1为一整 块五样绿釉琉璃勾头,长约 350 mm,宽约 160 mm, 厚约 20 mm, 其 90% 的釉面均已变 色泛白,伴随釉面脱落病害,尤其在瓦顶穿洞 周围有大面积脱釉。样本2为对照组,是一 块釉面未变色、仅存在釉面脱落病害的绿釉 琉璃筒瓦残片,长约70 mm,宽约65 mm,厚 约20 mm(见图3)。





(a)样本1

(b)样本2

图3 实验样本1和样本2照片

借助光学显微镜对样本1和样本2的微 观形貌进行初步观察。为进一步观察变色釉 面与未变色釉面的釉层表面、釉层断面之间 的形貌差异,初步分析其自身致病因素,需要 使用扫描电子显微镜对样本进行观察分析。 在对样本进行形貌观察的基础上,为分析釉 面白色物质成分,需要使用 X 射线荧光光谱 仪对变色釉面及未变色釉面进行成分检测, 对比二者检测结果差异,分析白色物质成分 与病害机理(见图4)。

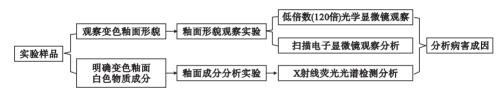
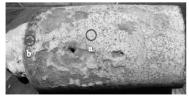


图 4 实验技术路线

2. 实验样本的光学显微镜观察

为观察样本1釉面病害部位与正常釉面 之间的形貌差异,首先用低倍数光学显微镜 对样本釉面进行观察。

为获取真实信息,将样本1擦拭干净去 除表面灰尘。在样本1的变色釉面与未变色 釉面分别选择一个观察点 a 与 b。首先,使 用光学显微镜对釉面泛白处的观察点 a 进行 120 倍放大观察,可以发现该部位有一个直 径约为200~500µm的凹坑,凹坑内部釉层 无光泽,呈粉末状。其次,使用光学显微镜对 釉面未变色处的观察点 b 进行 120 倍放大观 察,可见该部位釉面并无凹坑,仅存在正常的 釉面裂纹,光泽度较好(见图5)。



(a)观察点a与b的位置



(b)观察点a 120倍放大图像 (c)观察点b 120倍放大图像

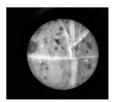


图 5 实验样本低倍数光学显微镜形貌观察

3. 实验样本的扫描电子显微镜观察与分析

为观察釉面变色琉璃瓦与正常釉色琉璃 瓦的釉层表面与断面的形貌差异,在样本1 的釉面变色部位敲下高度小于 15 mm、直径

小于30 mm的两块带釉样块(样块3、样块 4)。在对照组样本2的残存釉面敲下同样尺 寸要求的两块带釉样块(样块5、样块6)。 然后采用 HITACHI S - 4800 型冷场发射扫

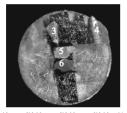
描电子显微镜对样块进行观察(见表1)。

将样块 3、样块 5 釉层断面朝上,样块 4、样块 6 釉层表面朝上,用导电胶将其粘在扫描电子显微镜的实验托盘上,对样块进行喷金镀膜导电处理后,将其置入扫描电子显微镜内进行拍摄(见图 6(a))。经扫描电子显微镜放大 100 倍观察,变色釉面样块 3 的釉层断面厚度约为 300 μm,釉层表面变色物质

厚约 30 μm, 并未渗透至整个釉层(见图 6(b))。变色釉面样块 4 的变色釉层表面疏松粗糙, 局部有张裂脱落趋势(见图 6(c))。正常釉面样块 5 的釉层断面较致密,其釉层厚度约为 320 μm(见图 6(d))。正常釉面样块 6 的釉层表面较光滑,未发现明显的釉面裂纹与釉层碎片(见图 6(e))。

表 1 样块 3、样块 4、样块 5、样块 6 微观形貌观察对照

样块编号	釉层现状	釉层厚度/μm	釉层形貌
样块3	变色釉面	300	釉层表面的变色物质厚约 30μm,并未渗透至整个釉层
样块4	变色釉面	_	釉层表面疏松粗糙,局部有张裂脱落趋势
样块5	正常釉面	320	釉层断面较致密
样块6	正常釉面	_	釉层表面较光滑,未发现明显的釉面裂纹与釉层碎片



(a)样块3、样块4、样块5、样块6的位置



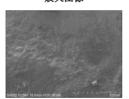
(b)样块3釉层断面100倍 放大图像



(c)样块4釉层表面100倍 放大图像



(d)样块5釉层断面100倍 放大图像



(e)样块6釉层表面100倍 放大图像

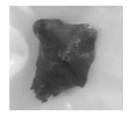
图 6 实验样本的扫描电子显微镜形貌观察图像 4. 实验样本的 X 射线荧光光谱检测与分析

为分析琉璃瓦件变色釉面与正常釉面釉层之间的成分差异,笔者从存在釉面变色病害的绿釉琉璃勾头即样本1的釉面变色部位敲下长约30 mm、宽约30 mm的一块带釉碎块作为样块7,在对照组样本2的残存釉面上敲下大小类似的一块正常釉色带釉碎块作为样块8(见图7),对样块7、样块8分别进行X射线荧光光谱分析检测实验,实验仪器

采用日本岛津 XRF - 1800 型 X 射线荧光光谱仪。



(4)样执7



(b)样块8

图 7 釉面成分检测实验样块制备

检测结果如表 2 所示。绿釉琉璃瓦釉层玻璃质的主要成分为 PbO(氧化铅)和 SiO₂ (二氧化硅), CuO(氧化铜)是绿釉的着色剂。样块 7 釉层中作为助熔剂的 PbO 与作为釉层着色剂的 CuO^[1]以及釉层玻璃质的主要成分 SiO₂ 含量均低于正常釉色的样块8,但样块 7 的 SO₃ (三氧化硫)和 Fe₂O₃ (氧化铁)含量却高于样块 8。

表 2 样块 7、样块 8 釉层的化学组成

 样块编号
 化学组成/%

 排析 7 0.13 8.90 0.01 78.88 3.46 2.50 3.05 0.04

 样块 8 61.49 24.66 2.36 0.50 0.73 0.04

检测结果显示,两个样块釉面的 PbO 含量存在较大差异。PbO 是琉璃釉料中的助熔剂,含量一般在 60% 左右^[2],这与正常釉色样块 8 中的 PbO 含量 61.49% 相符,而变色釉面样块 7 的 PbO 含量减少到 0.13%,根据

物质守恒定律,可推断 PbO 与其他元素反应 生成了其他物质,导致大部分铅元素不再以 PbO 的形式存在。同时,两个样块釉面的 SO₃ 含量也存在很大差异。正常釉色样块 8 的 SO₃ 含量检测结果只有 0.5%,而变色釉 面样块 7 的 SO₃ 含量增加到 78.88%,说明 多数 SO₃ 来自外界。

由此可推断沈阳故宫绿釉琉璃瓦釉面变色后形成的白色物质是釉层中的 PbO 与酸雨在釉面发生反应而生成的物质 PbSO₄(硫酸铅)。PbSO₄ 难溶于水,不易被雨水冲刷掉。该反应的化学方程式为

 $PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$

三、绿釉琉璃瓦釉面变色机理分析

由实验检测结果可以初步断定,沈阳故宫清宁宫绿釉琉璃瓦釉面变色部位的白色物质为 PbSO₄,该物质导致原本光滑致密的釉面出现变色甚至粉化现象。由于琉璃瓦面直接暴露在大气环境中,且较之墙身构件暴露面更大,其受多种自然因素的影响更加剧烈。

1. 琉璃瓦自身因素分析

琉璃瓦自身因素是造成其病害的首因,如釉面裂纹、为连接构件在瓦面钻孔等。琉璃瓦的釉面遍布着纵横交错的网状裂纹(见图 8),这是由于在琉璃瓦的烧制过程中,釉层与坯体热膨胀系数不匹配造成二者间应力不平衡,从而导致釉面出现网状裂纹^[3]。笔者通过使用扫描电子显微镜对琉璃瓦的釉层断面进行观察后发现,部分釉面裂纹贯穿釉层直达坯体,这些釉面裂纹的存在会影响釉层的防水性能,为酸雨、大气粉尘浸入琉璃瓦

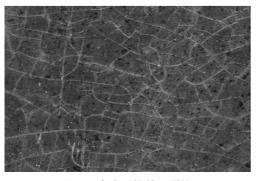


图 8 琉璃瓦的釉面裂纹

釉层提供了条件,也为琉璃瓦釉面变色病害 的形成埋下了隐患。

2. 自然环境因素分析

(1)酸雨的侵蚀作用

沈阳市是中国著名的重工业城市,20 世纪 40 年代便开始发展现代工业^[4],随着工业的发展,空气质量问题日益突出。这些问题导致沈阳市空气中的 PM 2.5 (细颗粒物)、SO₂ (二氧化硫)和 CO(一氧化碳)等污染物浓度较高,这就为酸雨的产生创造了条件。研究显示,沈阳市的酸雨类型为硫酸型^[5],2003—2012 年沈阳市的酸雨 pH 值最低为5.54^[6]。

酸雨是造成沈阳故宫绿釉琉璃瓦釉面变 色的直接原因。酸雨会使混凝土、砂浆等非 金属类建筑材料表面变质,甚至出现裂缝与 空洞,最终导致其强度降低[7]。因此,酸雨 势必也会对同为非金属建筑材料的琉璃瓦釉 层造成破坏,琉璃瓦釉面在与酸雨长期接触 后会在表面生成白色物质 PbSO, 致使原本 光滑致密的釉层变得疏松粗糙,进一步为釉 层中的氧化铅与酸雨在釉面发生化学反应创 造了条件。这一点在沈阳故宫绿釉琉璃瓦的 釉面变色病害分布情况及严重程度上得到了 验证,即遮挡物较少的琉璃瓦面尤其是靠近 屋脊及檐口等直接承受雨水冲刷部位的绿釉 琉璃瓦,如筒板瓦、勾头、滴水、脊筒等,其釉 面变色病害无论是分布范围还是严重程度均 远大于有屋檐遮挡的琉璃墀头、琉璃博缝板 等墙身琉璃构件。

(2) 冻融循环的作用

沈阳市处于严寒地区,冬冷夏热,夏季最高气温为38℃,冬季最低气温可达-35℃。昼夜温差较大,冬季最大昼夜温差可达20℃,降雪频繁,冻融循环作用持久且强烈。既有研究表明,冻融循环是造成琉璃瓦釉面破损、脱落的主要自然因素^[8]。这是由于琉璃瓦的釉面裂纹之间及坯体会吸附冰雪融水,经过再次降温,釉面裂纹之间及坯体中吸附的水由液态转化为固态,冰的膨胀作用造成釉面裂纹在原本的基础上加深、变宽,甚至

造成釉层脱落。如此一来,破损严重的釉面 便更容易吸收酸雨以及大气中的水分、粉尘、 有害气体,削弱了釉层防水性能的同时,加速 了釉面变色病害的形成。这一点同样在沈阳 故宫绿釉琉璃瓦釉面变色病害的严重程度差 异上得到了验证,即在南北向单体建筑上呈 现出北侧瓦面的釉面变色病害严重程度重于 南侧,在东西向单体建筑上呈现出东侧瓦面 的釉面变色病害严重程度重于西侧的现象。 初步分析造成这种现象的原因,可能是由于 沈阳冬季降雪频繁,瓦面会被积雪覆盖。笔 者通过在雪后一周对沈阳故宫进行现场勘察 发现,诸多建筑在瓦面积雪的融化速率上表 现出一定规律,即南侧瓦面的积雪融化速率 远快于北侧瓦面,西侧瓦面的积雪融化速率 略快于东侧瓦面。因此,在长时间的积雪覆 盖影响下,北侧瓦面与东侧瓦面的冻融循环 强度要大于南侧瓦面与西侧瓦面,这就导致 北侧瓦面的釉面变色病害严重程度重于南 侧.东侧瓦面的釉面变色病害严重程度重于 西侧。

(3)温湿度骤变的作用

温湿度骤变是间接造成沈阳故宫绿釉琉璃瓦釉面变色的另一自然因素。笔者通过对沈阳故宫古建筑琉璃瓦面进行现场测温发现,在夏季下午2点左右阳光直射琉璃瓦面时,琉璃瓦釉层温度最高可达45℃,但当外界温度急剧降低(例如降雨)时,釉层温度也会迅速降低。由于琉璃瓦釉层与坯体的热膨胀系数相差较大,温湿度骤变便会导致釉层与坯体之间应力不平衡,当这种不平衡应力超过坯釉结合层承受极限时,就会使釉面裂纹不断延展,最终导致釉层变得疏松,间接加速了釉面变色病害的产生。

四、绿釉琉璃瓦釉面变色病害的预防与 保护

沈阳故宫绿釉琉璃瓦釉面变色病害的预防与保护^[9]可以从3个方面入手:一是在使用过程中减少对琉璃瓦完整度的破坏;二是缩小琉璃瓦坯釉之间的热膨胀系数差距,从

源头降低釉面裂纹对釉面变色病害的诱发风险;三是增强琉璃瓦釉面的防水性,降低琉璃瓦的吸水率,避免雨水浸入釉层。

1. 减少对琉璃瓦完整度的破坏

由于部分琉璃瓦之间的连接以及在琉璃瓦上安装避雷、监测和照明等必要的功能性设备时外力造成的琉璃瓦完整度破坏,破损的琉璃和面甚至比琉璃瓦自身的釉面裂纹更容易遭到酸雨侵蚀,且吸附的雨量会更多,这是造成釉面变色病害的不可忽略的因素,所以应尽量避免在琉璃瓦上钻孔,以免为病害的产生创造条件。由此可见,研制琉璃瓦之间以及与其他设备间的无损安装方式尤为重要。

2. 调整琉璃瓦坯体与釉层的热膨胀系数

清代官式建筑琉璃瓦釉层的热膨胀系数 通常比坯体高,这是由于釉层中的助熔剂 PbO 具有较高的热膨胀系数所致,所以可以 通过减少釉料中 PbO 的含量来降低釉层的 热膨胀系数,使其与坯体的热膨胀系数更加 接近,进而减少釉面裂纹的产生。这样便能 从源头抑制釉面裂纹吸附酸雨,也就降低了 与酸雨发生化学反应的几率。但降低 PbO 含量的临界值究竟是多少才能既满足助熔性 又能使坯体与釉层热膨胀系数相近,或者采 用何种热膨胀系数较低的助熔剂来替代 PbO,有待进一步进行深入研究。

3. 降低琉璃瓦的吸水率

降低琉璃瓦的吸水率,可有效避免釉层及坯体吸附过多雨水,抑制釉层中的 PbO 与酸雨在釉面发生反应。与此同时,还能大大减轻冻融循环对琉璃构件的破坏作用。既有研究表明,以桥式硅氧烷与分析纯乙醇溶剂配制成 10%溶液,在常温条件下将琉璃瓦进行清洗和干燥后浸入该溶液,24 h 后取出,再将琉璃瓦干燥固化 2 周即可[10]。该溶液具有良好的渗透性,能够渗透进琉璃瓦并填充其内部孔隙,可以有效降低琉璃瓦的吸水率,提高琉璃瓦强度,预防釉面及坯体裂纹扩展。

琉璃瓦的保护措施需与琉璃瓦病害监测

工作相结合,以确定保护措施是否有效。

五、结语

本研究虽揭示了绿釉琉璃瓦釉面变色病害的机理,但每种病害并非单独存在,一种病害的产生必然受到其他多种病害的影响,因此,绿釉琉璃瓦釉面变色病害的研究还应与其他病害(如釉面脱落、胎体粉化等)研究联动开展。虽然研究需要投入经费和人力物力,但按古建筑、仿古建筑和古建筑形式的近代建筑屋面琉璃瓦每10年左右就更换一次来计算,研究的投入是必要的。

参考文献:

- [1] 孙凤,王若苏,许慧攀,等. 辽代绿琉璃瓦残块的分析研究[J]. 光谱学与光谱分析,2019,12 (39);3839-3843.
- [2] 李静,房小妹,郑贵元,等.故宫南薰殿琉璃瓦脱釉原因研究[J].科学技术与工程,2020,20 (21):8717-8723.

- [3] 马铁成,缪松兰,林绍贤,等.陶瓷工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,2011.
- [4] 于兆吉,李颖墨,印有鹏,等.工业化进程与技术创新发展思路:以沈阳工业技术发展为视角[J].科技与企业,2013(17):233-234.
- [5] 祖彪. 十二五期间辽宁省酸雨污染变化趋势 分析[J]. 气象科学,2018,38(13):149-151.
- [6] 石敏. 辽宁省近 10 年酸雨污染特征变化趋势 分析[J]. 农业与技术, 2012, 32(4): 166-
- [7] 于长毅. 酸雨的形成、危害及防治[J]. 环境保护与循环经济,2017(9):42-47.
- [8] 赵静,阿迪力,钱荣,等.故宫养心殿燕喜堂古建筑琉璃构件的釉面损毁研究[J].文物保护与考古科学,2020,32(2):1-12.
- [9] 刘巧辰,孙启仁. 沈阳故宫预防性保护技术初探[J]. 沈阳建筑大学学报(社会科学版), 2013,15(1):33-37.
- [10] 韩向娜, 黄晓, 罗宏杰. 用于紫禁城清代建筑 琉璃瓦保护的桥式硅氧烷的制备及性能研究 [J]. 无机材料学报, 2014, 6(6); 657-660.

Disease Mechanism Study of Color Fading Problem on Green Glazed Tiles in Shenyang Imperial Palace

Lü Haiping¹, WU Jiajun¹, LIU Qiaochen², SUN Xiaowei³

(1. School of Architecture and Urban Planning, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. Department of Ancient Buildings, Shengyang Palace Museum, Shengyang 110011, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: The yellow glazed tile with green roof in Shenyang Imperial Palace is repaired and replaced about every ten years. The green glazed tiles in Shenyang Imperial Palace have many diseases, such as glaze discoloration, glaze peeling, and matrix pulverization. Among them, glaze discoloration is a widely distributed disease type, which mainly occurs on the green glazed tiles. The disease characterization is similar to the anti-alkali of the green tiles, and the disease distribution also shows spatial differences. In this paper, the Qingninggong glazed tile replaced in 2014 was taken as the research sample. Through the observation of the sample morphology and the experimental analysis of the glaze components, the composition of the pathological compound was analyzed according to the law of conservation of matter, and the mechanism of discoloration disease was also analyzed.

Key words: Shenyang Imperial Palace; glazed tile; glaze disease; glaze discoloration

(责任编辑:高 旭 英文审校:林 昊)