

文章编号: 1005-1538(2016)01-0018-06

WB-1 复合气相缓蚀剂对清代带锈铁质钱币文物的保护研究

滕飞, 胡钢

(北京大学考古文博学院, 北京 100871)

摘要: 气相缓蚀剂应用于带锈铁质文物保护是一种简单有效的方法。本研究通过对 WB-1 气相缓蚀剂处理前后带锈钱币的形貌检测, 并结合 XRD、XPS、SEM 等手段对该缓蚀剂在带锈钱币表面的成膜方式进行了分析研究。结果表明, WB-1 气相缓蚀剂能通过化学吸附作用在带锈铁质钱币表面形成一层保护膜, 阻挡有害离子向铸铁文物内部的渗透, 并促进带锈铁质钱币表面锈层组分向更为稳定的组成转变。WB-1 气相缓蚀剂对带锈铁质钱币具有良好的保护效果, 且不改变文物外观, 符合文物保护要求。

关键词: 复合气相缓蚀剂; 带锈铁质钱币; 缓蚀机理

中图分类号: TG 174.42 **文献标识码:** A

DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2016.01.003

0 引言

我国出土铁器文物众多, 由于铁化学性质较为活泼, 铁质文物在出土后会继续腐蚀, 使用缓蚀剂是目前铁质文物保护比较可行的方法, 尤其在出土后的保存过程中, 选择适合的缓蚀剂对铸铁文物进行缓蚀保护, 有利于这些珍贵的文物得以长久保存^[1]。但是目前常见的缓蚀剂均为工业上使用的缓蚀剂, 较少有专门用于铁器文物尤其是出土带锈铁器保护的缓蚀剂。此外, 缓蚀剂种类和使用形式繁多, 包括气相缓蚀剂、缓蚀纸、缓蚀液等, 其中气相缓蚀剂具有使用方便、缓蚀能力强、成本低、周期长等特点^[2-3]。由于文物保护对于材料选择有特殊要求, 因而研制出符合文物保护要求的、高效的气相缓蚀剂对于铁器文物尤其是带锈铸铁文物的长期保存有着重要的意义。本课题组研制出专门针对带锈铸铁文物的复合气相缓蚀剂(WB-1, 主要成分为碳酸环己胺和乌洛托品), 通过电化学等方法对缓蚀剂的基本性能进行了实验研究^[4]。本研究通过气相缓蚀性能实验与长期腐蚀实验检验其缓蚀效果, 并通过 XPS、XRD 和 SEM 等方法对其缓蚀机理进行了深入探讨。

1 实验方法

1.1 实验材料

所采用的实验样品为清代带锈铁质钱币, 将钱币用去离子水在超声波中反复清洗, 除去表面尘土浮锈, 并用丙酮清洗除去表面油污, 然后自然干燥待用。

缓蚀预膜的钱币悬挂在密闭广口瓶中, 广口瓶内放置 WB-1 复合气相缓蚀剂, 在 50℃ 下预膜 2 天。

1.2 气相缓蚀性能实验

将钱币悬挂于广口瓶瓶口处, 广口瓶内加入 30ml 质量浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液, 将广口瓶在 50℃ 的水浴中加热 8 小时, 冷却 16 小时为 1 个循环, 共循环 3 天。其中加入复合气相缓蚀剂组的广口瓶内放置总质量为 1g 的 WB-1 复合气相缓蚀剂。在实验前后拍照记录, 观测在高温高湿加速腐蚀的情况下, WB-1 复合气相缓蚀剂对于带锈铸铁钱币的缓蚀效果。

1.3 耐蚀性检测

取 2 个广口瓶, 分别加入 50ml 的 3.5% NaCl 溶液, 其中的一个广口瓶内放置 2 个装有 1g 复合气相缓蚀剂的 10ml 烧杯, 将清洗干燥后的钱币悬于瓶口处, 密闭常温放置 3 个月后取出观察, 实验前后照相记录, 以检测在常温条件下长期放置, WB-1 对于带锈铸铁钱币的缓蚀效果。

1.4 XRD 分析

对经过 WB-1 预膜前后以及经过气相缓蚀性能实验前后的钱币进行 XRD 分析, 以研究复合气相

收稿日期: 2014-04-01; 修回日期: 2015-07-20

基金项目: 教育部人文社会科学基金资助(09YJC780002)

作者简介: 滕飞(1989—), 男, 汉族, 北京大学考古文博学院硕士生, E-mail: tengfei3763106@126.com

通讯作者: 胡钢(1971—), 博士, 副教授, 研究方向为文物保护, E-mail: hugang@pku.edu.cn

缓蚀剂对于锈层成分的影响。所使用的为 DMAX-2400 型 X 射线衍射仪,射线源为 $\text{Cu K}\alpha$,工作电压为 40KV,扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$,步长 0.02° 。

1.5 XPS 和 SEM 分析

使用 XPS 和 SEM 对经复合气相缓蚀剂预膜前后的钱币进行测试,探讨 WB-1 复合气相缓蚀剂的缓蚀机理。通过 XPS 可以研究带锈钱币表面的化学环境以及缓蚀剂保护膜的吸附方式等,使用 Axis Ultra 型多功能成像电子能谱进行 XPS 检测,测定采用铝靶,X 射线源功率 225W。

SEM 观测使用 HITACHI-TM3030 型号扫描电子显微镜对铸铁试样表面进行观察,背散电子探测器成像,真空度为 3Pa,加速电压 5kV。

1.6 色差分析

检测 WB-1 复合气相缓蚀剂对铁质钱币缓蚀预膜后,钱币表面色差变化。所用仪器为 Avantes 光纤光谱仪进行色度检测,仪器型号为 2048 × 14-2,

D65 光源作为照明源,获取 Lab 色度空间的色度参数,并进行色差计算。

2 结果与讨论

2.1 气相缓蚀性能实验

图 1 为气相缓蚀性能实验前后钱币照片,a 未加缓蚀剂,b 加入缓蚀剂。可以发现,未加缓蚀剂的钱币表面有大量新生黄色锈蚀生成,而添加 WB-1 复合气相缓蚀剂的钱币朝向广口瓶的一面没有明显变化。此外在实验中发现,加入缓蚀剂的钱币背面有白色晶体析出,这是由于蒸发出的 NaCl 溶液遇冷凝结而析出的 NaCl,未加缓蚀剂的钱币没有此现象,可能是氯离子渗入到了钱币内部,这表明复合气相缓蚀剂在钱币表面形成了一层保护膜,阻止了氯离子向钱币内部渗透,抑制了腐蚀反应。此外,可以看出加入 WB-1 复合气相缓蚀剂的钱币实验前后外观没有明显变化。

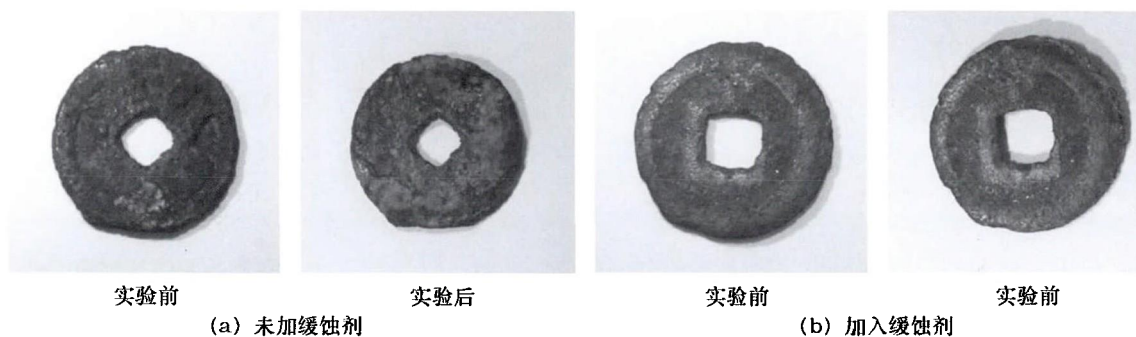


图 1 气相缓蚀性能实验前后钱币照片

Fig. 1 Pictures of coins before and after gas phase corrosion inhibition experiment

2.2 耐蚀性实验

图 2 为经过 3 个月耐蚀性实验前后钱币照片,a 未加缓蚀剂,b 加入 WB-1 复合气相缓蚀剂。观察发现,未加缓蚀剂的钱币有部分表面湿润,并出现新生的瘤状物锈蚀产物。而加入复合气相缓蚀剂的钱币表面干燥,未产生新鲜锈蚀,说明其具有良好的保护效果。这是因为 WB-1 复合气相缓蚀剂分子中

含有非极性基团的碳六元环,其能够在钱币表面形成疏水的覆盖层保护膜,增加表面憎水性,从而阻碍了腐蚀反应进行。另外可以看出,加入 WB-1 复合气相缓蚀剂的钱币在实验七内外观没有变化。可见,在 3 个月的研究周期内,WB-1 复合气相缓蚀剂的使用,不会改变钱币的外貌,符合文物保护要求的不改变原状原则。

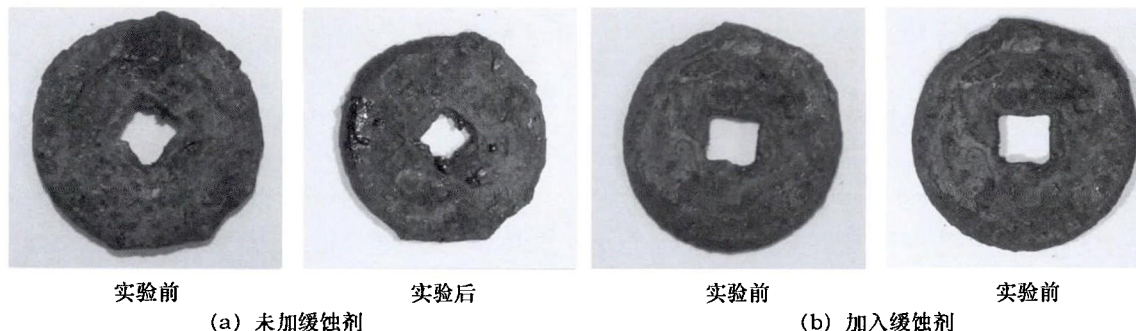


图 2 耐蚀性实验前后钱币照片

Fig. 2 Pictures of coins before and after corrosion resistance experiment

2.3 XRD 分析结果

运用 X 射线衍射方法分析了带锈铁质钱币经过 WB-1 复合气相缓蚀剂预膜前后表面锈层结构,结果如图 3 和图 4 中所示,其中图 3 为未预膜钱币锈蚀产物的 XRD 谱图,图 4 为预膜后钱币锈蚀产物的 XRD 谱图。相比可以看出,未经缓蚀预膜钱币锈蚀产物的成分主要为 Fe_2O_3 , $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$,经过复合气相缓蚀剂预膜后,钱币锈蚀产物中 $\gamma\text{-FeOOH}$ 含量相对减少,而 $\alpha\text{-FeOOH}$ 含量相对增加。 $\gamma\text{-FeOOH}$ 为活性铁锈,颗粒细且疏松,不

能形成附着力强、致密的保护膜,同时由于水分和氧气的进一步渗入,新的不稳定 $\gamma\text{-FeOOH}$ 会不断生成,铁锈层厚度会不断增加,使腐蚀进一步加剧^[5]。而 $\alpha\text{-FeOOH}$ 为六方晶格,能形成稳定的保护膜, $\gamma\text{-FeOOH}$ 在一定条件下可能被氧化为 $\alpha\text{-FeOOH}$,但是常温下这个转变过程极其缓慢^[6]。WB-1 复合气相缓蚀剂促进了钱币锈层的转变,使 $\gamma\text{-FeOOH}$ 转变为 $\alpha\text{-FeOOH}$,使锈层更加稳定,有利于带锈钱币的稳定保存。

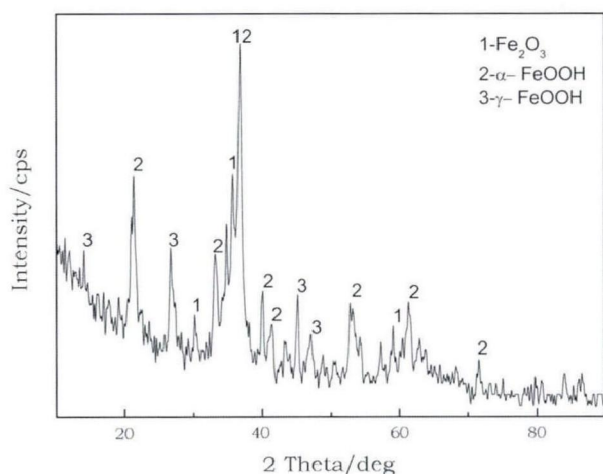


图 3 预膜前钱币锈蚀产物的 XRD 图

Fig. 3 XRD of the surface of coin before adding compound VCI

对于气相缓蚀性能实验前后钱币表面的锈层结构也通过 X 射线衍射进行了分析检测,结果如图 5 和图 6 中所示。其中,图 5 为未预膜钱币经气相缓

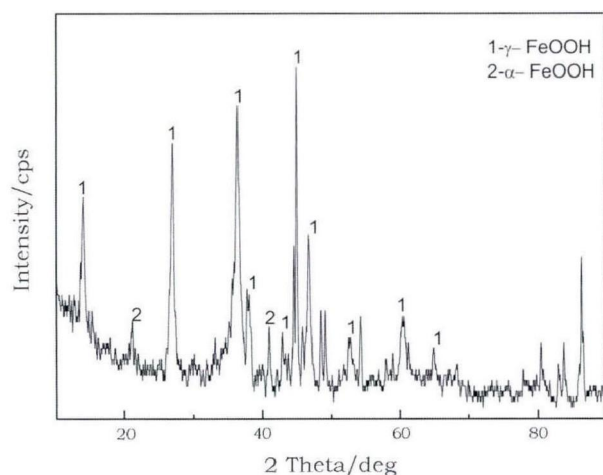


图 5 未预膜钱币实验后锈蚀产物的 XRD 图

Fig. 5 XRD of the surface of coin without compound VCI after gas phase corrosion inhibition experiment

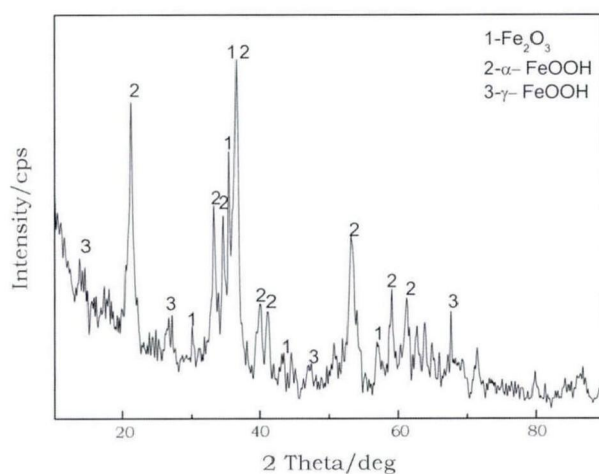


图 4 预膜后钱币锈蚀产物的 XRD 图

Fig. 4 XRD of the surface of coin after adding compound VCI

蚀实验后锈蚀产物的 XRD 谱图,图 6 为预膜后钱币经气相缓蚀实验后锈蚀产物的 XRD 谱图。可以看出,未经预膜的钱币经过气相缓蚀实验,其表面产生

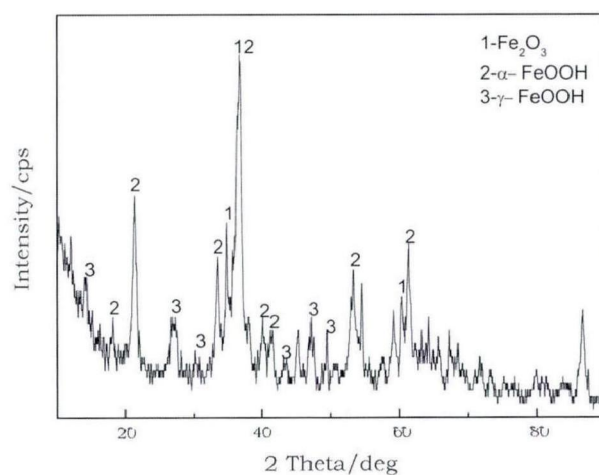
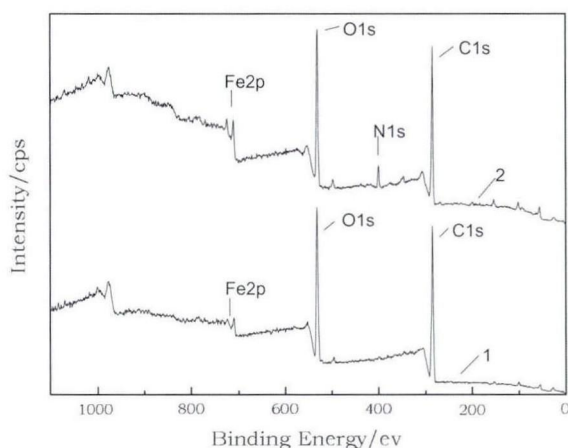


图 6 预膜后钱币经气相缓蚀实验后锈蚀产物的 XRD 图

Fig. 6 XRD of the surface of coin with compound VCI after gas phase corrosion inhibition experiment

大量新鲜的 γ -FeOOH, 而经过 WB-1 复合气相缓蚀剂预膜的钱币经过气相缓蚀实验后, 其锈蚀成分与实验前相比无明显变化, 表面没有大量新的 γ -FeOOH 生成。一是因为复合气相缓蚀剂促进 γ -FeOOH 转变为更稳定的 α -FeOOH, 另一方面是复合气相缓蚀剂在钱币表面形成了保护膜, 阻止了腐蚀反应。可见, 在加速腐蚀条件下, WB-1 复合气相缓蚀剂对带锈铁质钱币呈现出优良的耐蚀保护性能。

2.4 XPS 和 SEM 分析



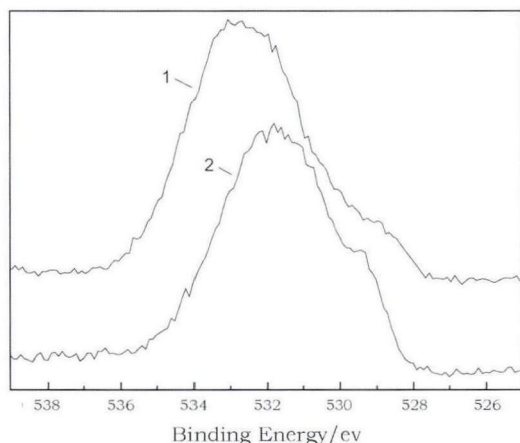
1 预膜前, 2 预膜后

图7 预膜前后钱币的 XPS 全谱

Fig.7 XPS spectra of the surfaces of two coins

图9为预膜前后钱币的O分谱, 经过WB-1预膜后, 氧的结合能明显降低, 这可能是WB-1中的C=O接收了Fe给出的电子^[7], 产生了强烈的化学吸附。

图10为带锈铸铁钱币的N分谱, 未经过预膜的钱币表面含N量极少, 无明显的N1s峰, 经过预



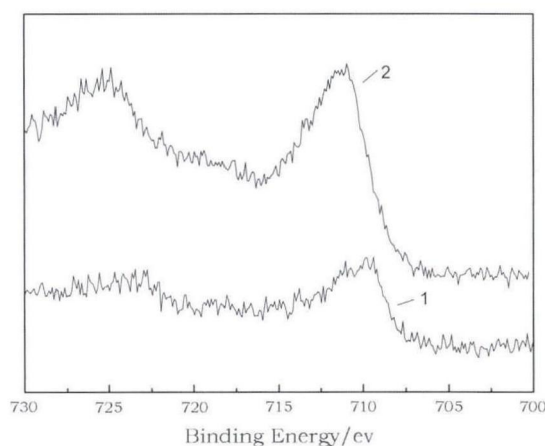
1 预膜前, 2 预膜后

图9 预膜前后钱币的 O 分谱

Fig.9 XPS spectra of oxygen element on two coins

图7为预膜前后钱币的XPS全谱, 相比较可以发现, 经过复合气相缓蚀剂WB-1预膜后, Fe2p峰强降低, 表明试样表面Fe含量减少, 有明显的N1s峰产生, 而N主要来自于缓蚀剂, 这说明WB-1吸附于铸铁试样表面, 在其表面形成了一层保护膜。

图8为预膜前后钱币的Fe分谱, 经过WB-1预膜后, Fe2p3/2峰由709.4eV变为711.0eV, Fe的结合能明显上升, 表明此时Fe为气相缓蚀剂分子提供了电子, 钱币与WB-1产生了明显的化学吸附。

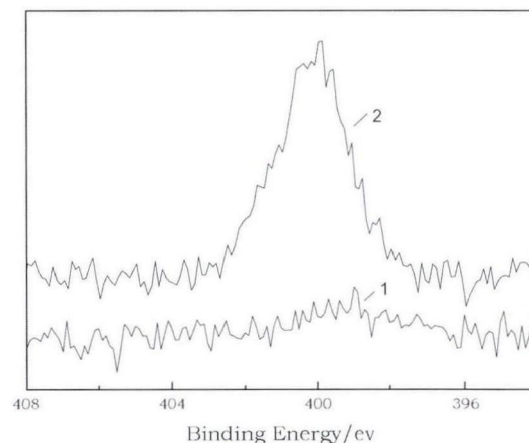


1 预膜前, 2 预膜后

图8 预膜前后钱币的 Fe 分谱

Fig.8 XPS spectra of iron element on two coins

膜后的钱币表面有明显的N1s峰, 而N来源于WB-1, 表明WB-1大量吸附于钱币表面, 其峰值在399.9eV, 而WB-1所含官能团-NH-CO-的N1s特征峰在399.7eV^[8], -NH2峰在398.7eV^[9], -C-N特征峰在399.6eV^[10], N原子的结合能发生明显改变, 这表明N原子与Fe相互作用, 发生了化学吸附。



1 预膜前, 2 预膜后

图10 预膜前后钱币的 N 分谱

Fig.10 XPS spectra of nitrogen element on two coins

使用 SEM 对预膜前后的带锈铸铁钱币进行形貌分析,结果如图 11,其中 a 是未预膜的带锈铸铁钱币,b 是预膜后带锈铸铁钱币,可以看出未预膜时,带锈钱币表面锈蚀松散,但经 WB-1 预膜后,带锈钱币的锈蚀层更为致密,这是因为 WB-1 的加入促进了锈层转变,使疏松的 γ -FeOOH 转变为致密

的 α -FeOOH,固结了疏松的表面锈层,从而提高了其耐腐蚀能力,这与 XRD 分析的结果是一致的。可见 WB-1 型复合气相缓蚀剂通过化学吸附方式在带锈铸铁表面成膜,膜与文物结合牢固,且有效改善了铸铁锈层的化学稳定性,从而起到良好的综合保护性能。

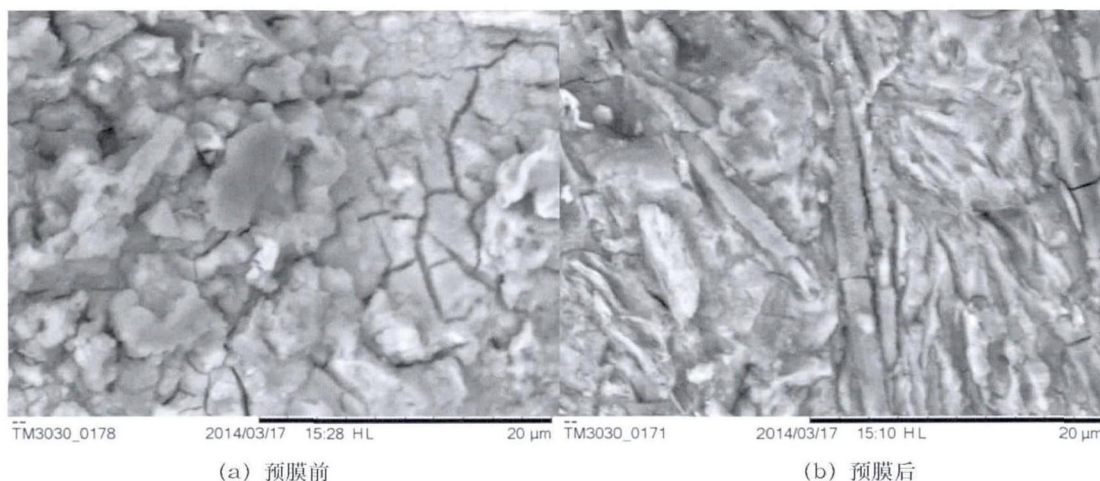


图 11 预膜前后带锈铸铁钱币的 SEM 照片

Fig. 11 SEM photos of two coins

2.5 色差分析

铁质钱币使用 WB-1 复合气相缓蚀剂缓蚀预膜前后的色度检测结果如图 12 中所示,图中预膜前钱币的颜色为 Reference 样品的色度值,L 为 36.98, a 值为 5.53, b 值为 8.15。经 WB-1 复合气相缓蚀剂缓蚀预膜后,钱币颜色为 Sample 样品色度值,L 为 35.77, a 值为 4.34, b 值为 8.05。钱币预膜前后色差变化值 ΔE 为 1.704。可见, WB-1 复合气相缓蚀剂对铁质钱币缓蚀处理,不会影响钱币色泽外观,符合文物保护要求。

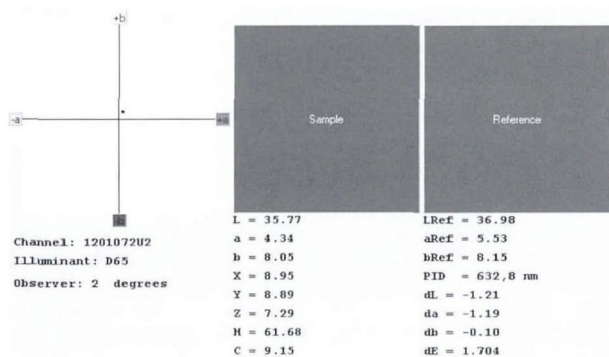


图 12 预膜前后钱币色差变化

Fig. 12 Color difference of coin before or after compound VCI treatment

3 结 论

1) 复合气相缓蚀剂 WB-1 对带锈铁质钱币具有良好的缓蚀保护效果,能防止新生锈蚀的产生,并且不改变文物色泽外观,复合文物保护的要求。

2) WB-1 型复合气相缓蚀剂通过 N 原子, C=O 双键等与 Fe 原子发生相互作用而产生化学吸附,在带锈铸铁文物表面形成一层结合牢固的保护膜,阻挡有害离子向铸铁文物内部的渗透。

3) WB-1 型复合气相缓蚀剂能够促进带锈铸铁文物锈层成分向更为稳定的方向转变,使疏松的 γ -FeOOH 转变为致密的 α -FeOOH,改善了铸铁锈层的化学稳定性,提高了文物的耐蚀性。

参考文献:

- [1] 丁艳梅,许淳淳,王菊琳. 铸铁文物用气相缓蚀剂研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(1): 1-6.
DING Yan-mei, XU Chun-chun, WANG Ju-lin. Volatile corrosion inhibitors (vci) for iron relics [J]. Corrosion & Protection, 2006, 27(1): 1-6.
- [2] 滕 飞,胡 钢. 气相缓蚀剂的研究与进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(4): 360-364.
TENG Fei, HU Gang. Research progress of volatile corrosion inhibitor [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(4): 360-364.

- [3] Zhang D Q, Gao L X, Zhou G D. Self-assembled urea-amine compound as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, **204**(9-10):1646.
- [4] 王惠贞, 朱 虹, 宋迪生, 等. 秦汉铁器锈蚀机理探讨及保护方法研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2003, **15**(1):7-11.
WANG Hui-zhen, ZHU Hong, SONG Di-sheng, *et al.* Study on the corrosion mechanism and the protection methods of iron objects in Qin and Han Dynasties[J]. *Sci Conserv Archaeol*, 2003, **15**(1):7-11.
- [5] Reafit P, Genin, J M R. The mechanism of oxidation of ferrous hydrochloride β -Fe₂(OH)3Cl in aqueous solution: the formation of Akaganeite goethite[J]. *Corrosion Science*, 1997, (39):539-553.
- [6] 庞雪辉, 冉祥滨, 解建东, 等. 氯化 2,3,5-三苯基-2H-4 唑及 2,4,6-三(2 吡啶基)-三嗪在 1 mol/LHCl 中对 Q235 碳钢的缓蚀作用及机理的研究(II)[J]. *化学学报*, 2009, **67**(20):2279-2284.
- PANG Xue-hui, RAN Xiang-bin, XIE Jian-dong, *et al.* Inhibition effect of 2,3,5-Triphenyl-2H-tetrazolium chloride and 2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine on the corrosion of mild steel in 1 mol/L HCl and mechanism study (II)[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, **67**(20):2279-2284.
- [7] Bureau C, Valin F, Lecayon G, *et al.* Study of ultrathin polyamide-6,6 films on clean copper and platinum[J]. *J Vac Sci. Technol. A*, 1997, **15**(2):353-364.
- [8] 项 民, 张 琦, 王 为. 20#钢在聚丙烯酰胺驱油溶液中的腐蚀行为[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2005, **17**(3):144-147.
XIANG Min, ZHANG Qi, WANG Wei. Corrosion behavior of 20# steel in polyacrylamide flooding solution[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2005, **17**(3):144-147.
- [9] Delpeux S, Beguin F, Benoit I, *et al.* Fullerene core star-like polymer-1. Preparation from fullerenes and monoazidopolyethers[J]. *European Polymer Journal*, 1998, **34**(7):905-915.

Performance of volatile compound WB-1 corrosion inhibitor on rusty iron coins of the Qing Dynasty

TENG Fei, HU Gang

(School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The use of corrosion inhibitors is now an effective way to protect iron coins. The volatile corrosion inhibitor, compound WB-1, was studied in terms of inhibition performance, and by X-ray powder diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy. This study showed that WB-1 can be adsorbed and form a film on the surface of rusty iron coins so as to prevent harmful ions from permeating into the coins. Moreover, it can accelerate the transformation of rusty scale and had good inhibition performance for rusty iron coins without changing the appearance of the relics, thus meeting conservation demands.

Key words: Compound volatile corrosion inhibitor; Rusty iron coins; Inhibition mechanism

(责任编辑 谢 燕)