

苯并三唑的用量对青铜文物封护剂耐蚀性能的影响

于 森 许淳淳

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要: 采用缓蚀剂苯并三唑(BTA)等对丙烯酸酯聚合物乳液进行改性,研制成青铜文物防蚀封护剂。采用浸泡试验,盐雾试验,原子吸收分光光度法等试验方法,研究 BTA 用量对封护剂耐蚀性能的影响。结果表明,BTA 对防蚀封护剂的耐酸性、耐碱性、耐盐水性、耐水性、耐盐雾性等性能均有很大影响。

关键词: 青铜文物;苯并三唑;封护剂

中图分类号: TQ630.7

我国有许多珍贵的青铜器文物,但是由于腐蚀会使青铜器上的铭文、图案等考古信息失落,最终造成不可弥补的损失。涂层保护是文物保护过程中的关键环节,为了保持文物的本来面目,要求涂层无色、透明、无光^[1],并能有效保护文物不受酸、碱、盐、水等外界有害物质的侵蚀。目前青铜文物封护剂一般都采用溶剂型合成树脂,不利于环保,所以本研究选择丙烯酸酯聚合物乳液作为青铜文物防蚀封护剂的基料。由于种种原因,无论是溶剂型树脂形成的涂层或水性乳液形成的涂层都会存在着宏观和微观缺陷^[2],形成腐蚀介质的侵入路径,造成文物的加速腐蚀,所以本研究在丙烯酸酯聚合物乳液基料中添加缓蚀剂苯并三唑(BTA)等对其改性,研制出一种新型的青铜文物防蚀封护剂。

本文采用浸泡试验、盐雾试验、原子吸收分光光度计等试验方法研究了缓蚀剂 BTA 的用量对青铜文物防蚀封护剂耐蚀性能的影响。

1 试 验

1.1 实验材料

1.1.1 试件 实验采用自铸仿古青铜作试件材料,化学成分(质量分数)为 Cu 94.71%,Sn 5.12%,Pb 0.17%。丙烯酸酯聚合物乳液的物化参数:外观为乳白色液体,固态质量分数 48%,密度 1.06 kg/L,玻

璃化温度(T_g) 32,最低成膜温度 27。

1.1.2 封护剂的制备 用丙烯酸酯聚合物乳液、不同用量的 BTA 和其他助剂、适量的去离子水等制备成青铜文物防蚀封护剂,为了作对比实验,用丙烯酸酯聚合物乳液和适量的水制备成未改性的封护剂。

1.2 浸泡试验

实验前将青铜试件(尺寸为 40 mm × 50 mm × 1.5 mm)用水砂纸逐级打磨到 800#,并用丙酮去油。分别将所研制的含有不同质量分数 BTA 的青铜文物防蚀封护剂和未改性封护剂涂在试件上,室温固化制成厚约 10 μm 的涂膜,用石蜡和松香的混合物封边^[3]。分别将封护完毕的试件室温下浸泡在 0.1 mol/L NaOH 水溶液,0.05 mol/L H₂SO₄ 水溶液,质量分数为 3.5% NaCl 水溶液和蒸馏水中,定期观察试件表面有无生锈、变白、起泡等现象。

1.3 盐雾试验

实验采用青铜试件,试件尺寸为 70 mm × 150 mm × 1.5 mm。涂膜制备过程同上(1.2 浸泡试验)。采用 GB/T 1771-91 的方法用 FQ Y015 型盐雾腐蚀试验箱测定涂膜的耐盐雾性能。

1.4 带锈表面的封护及防蚀性能测试

文物表面大多是被腐蚀产物覆盖的带锈表面,为了正确模拟已锈蚀的青铜文物表面,需对青铜进行恒电位阳极极化加速腐蚀,在其表面生成混合锈,实验过程如下:青铜试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 4 mm,用水砂纸逐级打磨到 600#,将铜导线焊接在试样上,非工作面用环氧树脂封装,使暴露面积为 1 cm²。再用水砂纸逐级打磨到 1000#,水洗,丙酮除油,放在干燥器中待用。配制 0.01 mol/L Na₂SO₄ + 0.028 mol/L NaCl + 0.016 mol/L NaHCO₃ 溶液作为

收稿日期: 2003-10-22

基金项目: 国家“十五”重点科技项目(2001BA805B01)

第一作者: 女,1978 年生,硕士研究生

E-mail: yumiaolzhp@163.com

腐蚀溶液^[4]。以青铜试样为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极,以上所配溶液为工作溶液,在 HDC-7C 晶体管恒电位仪上进行恒电位极化:350 mV 极化 30 min 后再于 850 mV 下极化 10 min。极化完毕后,用蒸馏水冲洗,室温下晾干。青铜试样表面就生成了混合锈。

将未改性封护剂和用不同浓度的 BTA 改性后的青铜文物防蚀封护剂分别涂在极化后的带锈青铜试件上,室温固化制成涂膜,涂膜厚约 5 μm。将其浸泡在 3.5 % NaCl 水溶液中,一段时间后用 Z-8000 原子吸收分光光度计测定 NaCl 溶液中的铜元素的质量浓度,评价封护剂的保护效果和 BTA 用量对封护剂保护效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 BTA 用量对封护剂涂层耐酸性能的影响

未经 BTA 改性的封护剂涂层与含有不同质量分数 BTA 的青铜文物封护剂涂层耐 0.05 mol/L H₂SO₄ 溶液浸泡性能的结果见图 1 所示,图中纵坐标代表涂层破坏(生锈、变白或起泡)的时间。

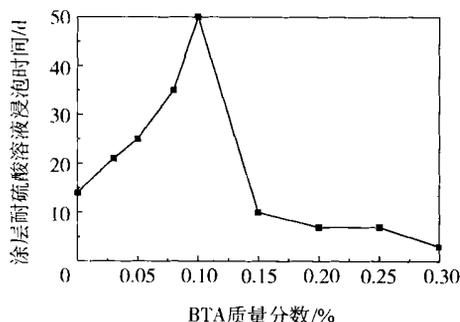


图 1 含有不同质量分数 BTA 的青铜文物封护剂涂层耐 0.05 mol/L H₂SO₄ 溶液浸泡性能结果

Fig. 1 Effect of content of BTA on acid proof of protective coatings over bronze culture heritage

从图 1 中可以看出,随着 BTA 用量在封护剂中的增加,涂层耐 H₂SO₄ 溶液浸泡性能先是逐渐增强,而后逐渐减弱。未改性封护剂涂层在 H₂SO₄ 溶液中浸泡 14 d 后,铜基体腐蚀,使用少量的 BTA 改性封护剂涂层,涂层耐酸性能增强,当 BTA 的质量分数为 0.1 % 时,涂层耐 H₂SO₄ 溶液浸泡时间最长,50 d 铜基体极轻微腐蚀,但继续增加 BTA 用量,涂层耐酸性能反而降低,不到 10 d 涂膜就有发白现象,但铜基体尚未腐蚀,说明 BTA 的存在会抑制铜的腐蚀,BTA 分子可吸附于铜表面,然后与铜表面络合,

形成 Cu-BTA 络合物,因为 Cu-BTA 络合物的形成,铜表面得以保护。在铜表面只需要吸附几层 BTA 分子,就能达到保护作用,所以当 BTA 过量时,过量的 BTA 分子游离在涂层中,影响涂膜的耐酸性能^[5-6]。可见 BTA 改性的封护剂涂层耐酸性能优良,但用量不宜过大,否则会降低涂膜的耐酸性能。

2.2 BTA 用量对封护剂涂层耐碱性能的影响

未经 BTA 改性的封护剂涂层与含有不同质量分数 BTA 的青铜文物封护剂涂层耐 0.1 mol/L NaOH 溶液浸泡性能的结果见图 2 所示,图中纵坐标代表涂层在 NaOH 溶液中浸泡的时间。

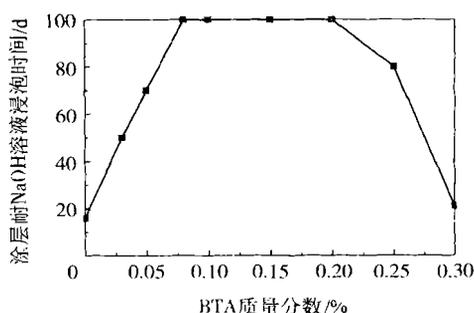


图 2 含有不同质量分数 BTA 的青铜文物封护剂涂层耐 0.1 mol/L NaOH 溶液浸泡性能结果

Fig. 2 Effect of content of BTA on alkali proof of protective coatings over bronze culture heritage

从图 2 中可以看出,未改性封护剂涂层在 NaOH 溶液中浸泡 16 d 后,铜基体发生轻微腐蚀,有少量锈点产生,使用少量的 BTA 改性之后,铜的耐蚀性能明显增大,浸泡 16 d 后涂层没有任何变化,BTA 的质量分数为 0.03 % 时,浸泡 50 d 后铜基体发生极轻微腐蚀,当 BTA 的质量分数为 0.08 % ~ 0.2 % 时,在 NaOH 溶液中浸泡 100 d 后铜基体仍然未发生腐蚀,涂膜完好。而当 BTA 的质量分数继续增加时,涂膜的保护性能又有所下降,BTA 的质量分数为 0.3 % 时,浸泡 21 d 后铜基体就发生了腐蚀。说明 BTA 的加入所形成的 Cu-BTA 络合物膜对铜基体起到良好的保护作用,可以明显改善封护剂涂层的耐碱侵蚀能力,提高涂层对金属基体的保护效果,但若加入量过多,会降低涂层的耐碱性能。

2.3 BTA 用量对封护剂涂层耐 NaCl 溶液浸泡性能的影响

未经 BTA 改性的封护剂涂层与含有不同浓度 BTA 的青铜文物封护剂涂层耐 3.5 % NaCl 溶液浸泡性能的结果见图 3 所示,图中纵坐标代表涂层在

NaCl 溶液中浸泡的时间。

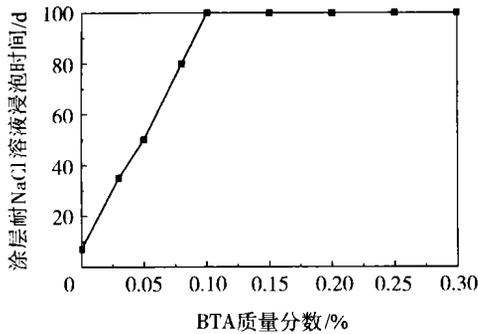


图 3 含有不同质量分数 BTA 的青铜文物封护剂涂层耐 3.5 % NaCl 溶液浸泡性能结果

Fig. 3 Effect of content of BTA on salt proof of protective coatings over bronze culture heritage

从图 3 中可以看出,未改性封护剂涂层覆盖的铜金属浸泡 7 d 后就出现了腐蚀现象,加入少量的 BTA 就能明显改善涂层对金属基体的保护性能,随着 BTA 用量的增大,涂层耐 3.5 % NaCl 溶液浸泡性能增加,当 BTA 质量分数为 0.03 % 时,浸泡 35 d 后铜基体发生极轻微腐蚀,而当 BTA 质量分数达到 0.1 % 后,浸泡 100 d 涂膜仍然完好如初,铜基体未发生腐蚀。说明 BTA 在铜表面络合形成的 Cu-BTA 络合物膜可以显著抑制 Cl^- 对铜的腐蚀,改善封护剂涂层的耐盐水浸泡能力,提高涂层对金属基体的保护作用。

2.4 BTA 用量对封护剂涂层耐水浸泡性能的影响

未经 BTA 改性的封护剂涂层与含有不同质量分数 BTA 的青铜文物封护剂涂层耐 H_2O 浸泡性能的结果见图 4 所示,图中纵坐标代表涂层破坏(生锈、变白或起泡)的时间。

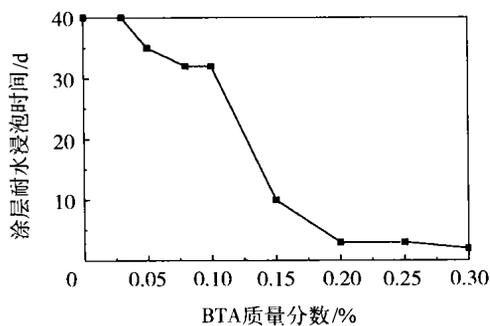


图 4 含有不同质量分数 BTA 的青铜文物封护剂涂层耐水浸泡性能结果

Fig. 4 Effect of content of BTA on water proof of protective coatings over bronze culture heritage

未改性封护剂涂层在水中浸泡 40 d 后涂膜变

白,加入少量 BTA 会使涂膜耐水性下降,但影响不大,当 BTA 的质量分数为 0.1 % 时,浸泡 32 d 后涂膜变白,但当 BTA 的质量分数继续增大时,涂膜耐水性下降比较明显,BTA 的质量分数为 0.15 % 时,涂膜浸泡 10 d 后就开始变白。涂膜变白现象是因为涂膜经受水等溶剂浸泡后,由于发生蜂窝状的溶胀,而使其表面呈现乳白色^[7]。加入过量的 BTA,会使涂膜在水中浸泡时易发生变白现象。

2.5 BTA 用量对封护剂涂层耐盐雾性能的影响

按照 GB/T 1771-91 的方法测试未改性封护剂涂层和用不同质量分数的 BTA 改性的封护剂涂层的耐盐雾性能,结果见图 5 所示。

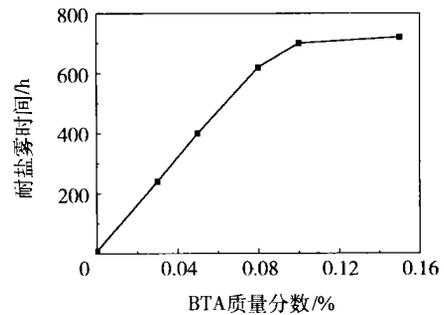


图 5 改性涂层耐盐雾性能与 BTA 含量关系曲线

Fig. 5 Property of resistance to salt fog of protective coatings modified by different contents of BTA

由图 5 可知,用缓蚀剂 BTA 改性的青铜文物防蚀封护剂的耐盐雾性能大大优于未改性封护剂涂层。随着 BTA 用量的增大,青铜文物防蚀封护剂耐盐雾性能提高,但当 BTA 的质量分数大于 0.08 % 时,耐盐雾时间与 BTA 含量关系曲线趋于平缓,如图 5 所示,说明当 BTA 达到某一浓度后,增加 BTA 用量,封护剂对金属基体保护效果增强不明显。

2.6 BTA 含量不同的防蚀封护剂对带锈青铜表面的保护效果

模拟青铜文物试样带锈表面,涂有未改性封护剂和用不同质量分数 BTA 改性后的封护剂的模拟青铜文物试样在 3.5 % NaCl 水溶液中分别浸泡 20, 40 d 后,用原子吸收分光光度法分析浸泡溶液中的 Cu 元素的质量浓度,结果见表 1 所示。

浸泡溶液中 Cu 元素的质量浓度越大,说明溶解到溶液中的腐蚀产物就多,封护剂涂层的防渗防蚀效果就差。由表 1 可知,没有涂层的青铜试样,腐蚀得最严重。涂有丙烯酸酯聚合物乳液的试样浸泡溶液中 Cu 元素的质量浓度有所减少,说明了涂层

表 1 封护的模拟青铜文物试样在 3.5% NaCl 水溶液中浸泡后浸泡溶液中的 Cu 元素的质量浓度

Table 1 Content of Cu in 3.5% NaCl analyzed by atomic absorption spectrophotometer during different immersion times

涂层	干膜厚 / μm	Cu 元素的质量浓度 /(mg/L)	
		浸泡 20 d	浸泡 40 d
无涂层	0	62.4	130.5
未改性涂层	5	12.5	26.0
改性涂层 ($w(\text{BTA}) = 0.06\%$)	5	1.57	2.48
改性涂层 ($w(\text{BTA}) = 0.08\%$)	5	0.08	0.14
改性涂层 ($w(\text{BTA}) = 0.12\%$)	5	0.04	0.07

的保护作用。涂有经过 BTA 改性后的封护剂的试样,其浸泡溶液中 Cu 元素的质量浓度很小,证实了经缓蚀剂改性后的封护剂涂层的保护效果明显优于未改性涂层,改性封护剂涂层的防渗防蚀效果很好,而且随着 BTA 用量的增大,腐蚀溶液中 Cu 元素的质量浓度减少,但减少量与 BTA 的质量分数的增加量并不呈线性关系。说明 BTA 改性的防蚀封护剂随着 BTA 用量的增加保护效果增强,但当 BTA 增加到某一浓度时缓蚀效果增强不明显。

3 结 论

(1) 青铜文物封护剂涂层的耐酸性、耐碱性随着 BTA 的质量分数的增大逐渐增强,但当 BTA 达到

一定浓度后,继续增加 BTA 用量,涂层耐蚀性减弱;封护剂涂层的耐盐水性、耐盐雾性能随着 BTA 的质量分数的增大逐渐增强,耐水性减弱。

(2) 随着 BTA 的质量分数的增大,青铜文物防蚀封护剂抑制 Cl^- 对带锈的模拟青铜文物试样的腐蚀能力明显增强。

参 考 文 献

- [1] 许淳淳,侯元雪,岑晏青. 室外文物涂料的研制与应用[J]. 腐蚀科学与防护技术,1996,8(4):324-326
- [2] 刘斌,李瑛,林海潮,等. 涂层缺陷对金属基体腐蚀行为的影响及研究方法[J]. 腐蚀科学与防护技术,2001,13(2):109-111
- [3] 北京油漆厂,甘肃油漆厂. GB 1763-79 漆膜耐化学试剂性测定法[S]. 北京:中国标准出版社,1979
- [4] Constantinides I, Adriaens A, Adams F. Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials[J]. Applied surface science,2002,189:90-101
- [5] Xu C C, He Z H. Investigation on the morphology of adsorbed benzotriazole film on copper surface by scanning tunneling microscopy[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2002:10(4):450-453
- [6] 刘鸣江,麦志全,许淳淳,等. 咪唑类缓蚀剂在生产电路板上的应用[J]. 电镀与涂饰,1997,16(4):11-14
- [7] 化工部涂料工业研究所. GB 5206.5-91 涂料及涂膜病态术语[S]. 北京:中国标准出版社,1991

Effect of benzotriazole content on anti-corrosion properties of protective coatings over bronze culture heritage

Yu Miao Xu Chun-chun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Protective coatings over bronze culture heritage were prepared using acrylic resin emulsion modified by corrosion inhibitor benzotriazole (BTA). Immersion, salt fog and atomic absorption spectrophotometry, etc. were employed to study the effect of BTA content on anti-corrosion properties of the protective coatings. Results show that BTA has great effect on properties of protective coatings, such as properties of acid proof, alkali-proof, waterproof and resistance to salt fog.

Key words: bronze antique; benzotriazole; protective coating

(责任编辑 朱晓群)