

# 铜器文物用气相缓蚀剂的研究

丁艳梅 许淳淳\* 王菊琳

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 采用气相甄别法和封闭空间挥发减量法研究了多种气相缓蚀剂(VCI)对铜器文物的缓蚀效果,以此为基础,研制出了缓蚀性能优异的复合气相缓蚀剂,其缓蚀率达到 94.5%。用扫描电子显微镜(SEM)研究了该缓蚀剂吸附在铜器文物上形成的自组装缓蚀膜的形貌,对其缓蚀机理进行了初步探讨。

**关键词:** 铜器文物; 气相缓蚀剂(VCI); 气相甄别法; 缓蚀率; 自组装

**中图分类号:** TG174.4

## 引言

中国是一个有着悠久、灿烂历史的国家,古代中国有着较强的生产能力,尤其在铸造业方面,因此留给我们后人许多精美别致的铜器。铜器是指包括红铜、黄铜、砷铜和青铜在内的各种铜制品<sup>[1]</sup>。在环境的作用下,铜器文物会遭受到不同程度的腐蚀,产生各种各样的腐蚀产物,其中有相当多的腐蚀产物古色古香,具有一定的美学价值,且对铜器无害,通常称为无害锈,在不影响铭文的情况下对这类腐蚀产物予以保留。腐蚀产物中还有一种被称为有害锈,它是一种能够恶性发展的铜锈,能使铜器文物的腐蚀蔓延扩大,穿洞鼓包,对铜器危害极大<sup>[2-3]</sup>。

目前,对铜器文物的保护方法主要有<sup>[4-6]</sup>:机械除锈法,超声波清洗法,锌粉转化法,倍半碳酸钠浸泡法,苯并三氮唑(BTA)乙醇溶液浸泡法,Paraloid B-72 封护法等,较常用的是 BTA 对铜及铜合金文物进行的稳定处理。

本文从四种气相缓蚀剂中,通过气相甄别实验和封闭空间挥发减量实验,筛选出缓蚀效率高的气相缓蚀剂,并对其进行复配。将复配后的气相缓蚀剂对纯铜试样和真实铜器文物进行缓蚀性能实验,用 SEM 观察复合气相缓蚀剂与不同锈蚀表面的铜器形成的自组装膜的形貌。此种复合气相缓蚀剂为

粉末,可直接用于博物馆内封闭或半封闭橱柜里的铜器文物的保护。同时也可将这种复合气相缓蚀剂进一步加工成包装纸和包装膜,用于文物出土时的保护和运输过程。

## 1 实验部分

### 1.1 试样制备和原料

实验选用的试样为纯铜试样,加工成  $\phi 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  的试样,用于缓蚀效果实验。各种试样先用水砂纸自 150<sup>#</sup> 逐级打磨至 1000<sup>#</sup>,使表面光滑如镜面,无明显的孔隙和划痕,然后用去离子水冲洗干净,丙酮除油,干燥后称重,放在干燥器中待用。

真实文物采用宋代的铜币。

苯并三氮唑,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$  (BTA), 北京化学试剂厂; 2-巯基苯并噻唑,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NOS}$  (MBO), 美国新泽西 Hotel Vivaldi 公司; 苯并三氮杂茂,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ , 无锡科技二厂; 酚类 W,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ , 上海五联化工厂。

### 1.2 缓蚀性能实验

**1.2.1 气相甄别实验** 实验在配有橡皮塞的 250 mL 锥形瓶中进行,瓶内悬挂一片  $\phi 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  的试样,距试片下端约 10 ~ 15 mm 处悬挂一纱布袋,内装气相缓蚀剂 1 g。

将装有气相缓蚀剂的锥形瓶在 50<sup>°</sup> 的恒温水浴中恒温 2 h 后,取出锥形瓶,将处理好的试样挂入锥形瓶中,同时在锥形瓶中加入 15 mL 的蒸馏水,盖上橡皮塞。将此瓶置于恒温水浴中加热 50<sup>°</sup>,每天恒温 8 h,停止加热 16 h,每 24 h 为一周期,记录锈蚀最早出现的时间,实验时间共 7 d(即 7 个周期)。实验结束后,观察腐蚀形貌,用 100 mL 的 10% 盐酸溶液去除腐蚀产物。清洗,干燥,称重,计算缓蚀率。

收稿日期: 2005-09-15

基金项目: 国家“十五”科技攻关计划(2001BA805AB01)

第一作者: 女,1975 年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: chunchunxu @263.net

用相同的方法做未加气相缓蚀剂的空白实验。

缓蚀率的计算根据公式：

$$R = (G_0 - G_1) / G_0 \times 100 \%$$

式中，*R* 为缓蚀率（%）；*G*<sub>0</sub> 为未加气相缓蚀剂的铜试样实验前、后质量之差（g）；*G*<sub>1</sub> 为加气相缓蚀剂的试样实验前、后质量之差（g）。

1.2.2 封闭空间挥发减量实验<sup>[8]</sup> 气相缓蚀剂挥发减量实验大多使用密闭空间或半密闭空间，并保持一定的饱和蒸汽压，以确保在给定温度条件下该空间含有一定浓度的气相缓蚀剂，使缓蚀剂能够在金属表面产生吸附作用。

实验方法：称取 0.5 g 气相缓蚀剂置于表面皿中均匀铺开，于烘箱中加热 50 ℃ 恒温 72 h，每 24 h 称量一次，计算气相缓蚀剂的失重率。

1.2.3 气相缓蚀剂复配实验 将筛选好的单组份气相缓蚀剂进行复配，每两种单组份缓蚀剂复配的质量比为 1∶1，复配后分别做封闭空间挥发减量实验，计算气相缓蚀剂的失重率；同时进行复配气相缓蚀剂的气相甄别实验，肉眼观察腐蚀形貌，计算缓蚀率。用 Sony DSC-F717 相机照腐蚀形貌图。

1.2.4 气相缓蚀剂缓蚀形貌 采用 Cambridge-S250 扫描电子显微镜进行 SEM 测试，观察试样表面腐蚀形貌和试样与缓蚀剂的结合形貌，并探讨气相缓蚀剂的缓蚀机理。

2 结果与讨论

2.1 气相甄别实验

对目前铜器文物保护中常用到的 4 种气相缓蚀剂进行气相甄别实验，结果如表 1 所示。

表 1 气相甄别实验结果

Table 1 Result of volatile corrosion inhibition sieve test

气相缓蚀剂名称	锈蚀出现时间/h	缓蚀率/%
BTA	160	82.3
MBO	146	72.7
苯并三氮杂茂	60	50.3
酚类 W	140	70.1

由表 1 可见，BTA 缓蚀剂的缓蚀率最高，到实验结束时未见明显的锈蚀。

2.2 气相缓蚀剂失重率

由气相缓蚀剂在封闭空间的挥发减量实验所得的失重率主要与气相缓蚀剂的蒸汽压相对应。一般来说，蒸汽压大的气相缓蚀剂能够快速挥发吸附到

金属表面而抑制先期腐蚀过程，蒸汽压小的气相缓蚀剂则具有持久的缓蚀效果。但通常气相缓蚀剂的蒸汽压很小（常温下 0.133~0.013 Pa）运用一般的仪器不易测量，且文献记载各不相同<sup>[9]</sup>。挥发减量实验通过比较气相缓蚀剂挥发失重率的大小而间接比较气相缓蚀剂蒸汽压的大小，可以避免用仪器测量的误差<sup>[10]</sup>。

实验中，所有气相缓蚀剂依次经过 24 h，48 h，72 h 挥发减量实验后的失重率测定结果见表 2。

表 2 封闭空间挥发减量实验结果

Table 2 Results of volatile weight-loss in closed space test

气相缓蚀剂 名称	气相缓蚀剂的失重率/%		
	24 h	48 h	72 h
BTA	1.66	2.72	5.9
MBO	1.1	2.3	2.5
苯并三氮杂茂	1.64	4.18	5.48
酚类 W	23.0	38.1	58.9

从表 2 中可以看出，酚类 W 的失重率最大，在较短的时间里就能大部分挥发，能满足短期快速的保护，但不能满足长期的防腐蚀要求。而 BTA 和 MBO 的失重率很低，可以用来进行长期的缓蚀保护。

2.3 气相缓蚀剂复配

综合上述实验结果，考虑对气相缓蚀剂进行复配，使其既具有缓蚀率较高，又具有失重率合适的性能，对文物既能满足缓蚀率高又能满足较长期有效的保护。依次用缓蚀率高的 BTA 与其它单组分的气相缓蚀剂复配，复配后的气相甄别实验测得的缓蚀率和经过 24，48，72 h 的封闭空间挥发减量实验后的失重率测定结果见表 3。

表 3 复配气相缓蚀剂的气相甄别和封闭空间挥发减量实验结果

Table 3 Results of volatile corrosion inhibition sieve and volatile weight-loss in closed space test

气相缓蚀剂名称	缓蚀率 /%	气相缓蚀剂的失重率/%		
		24 h	48 h	72 h
BTA + 酚类 W	94.5	5.1	30.1	45.2
BTA + MBO	72.1	1.0	7.7	12.0
MBO + 酚类 W	75.6	6.0	25.0	29.5

由表 3 可以看出：BTA 和酚类 W 复配后，其缓蚀率最高，达到 94.5%，由封闭空间挥发减量实验

可见 BTA 和酚类 W 失重率最高,72 h 后为 45.2 %。综合上述两个实验的数据可以看出,复配效果最好的气相缓蚀剂是 BTA + 酚类 W。用该气相缓蚀剂

分别对纯铜试样进行气相甄别实验后的缓蚀效果如图 1 所示。

从图 1(b) 可以看到加入复配气相缓蚀剂后,试

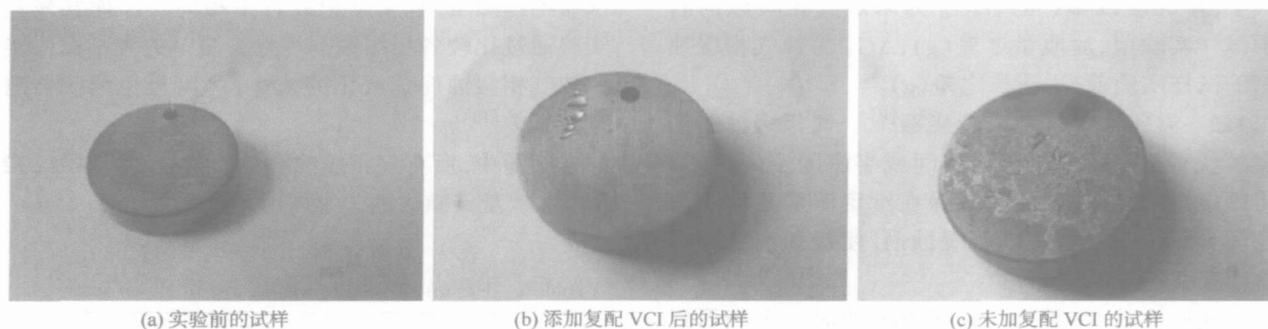


图 1 气相甄别实验后的缓蚀效果图

Fig. 1 Photos of samples used volatfile corrosion in hibition

样的表面经过 7 周期的气相甄别实验后,表面基本无锈蚀,有蒸汽黏附在表面且成水滴状,说明气相缓蚀剂与铜表面形成的膜有一定的拒水性,而且表面的膜无色透明,满足文物保护的要求,(c) 为未加气相缓蚀剂的试样表面形貌,锈蚀较重。

## 2.4 SEM 分析

用优选出的 BTA + 酚类 W 复配气相缓蚀剂对铜试样和真实铜器文物在恒温 40 °C 封闭的空间里进行预膜,预膜后,用扫描电镜进行形貌分析,如图 2 所示。

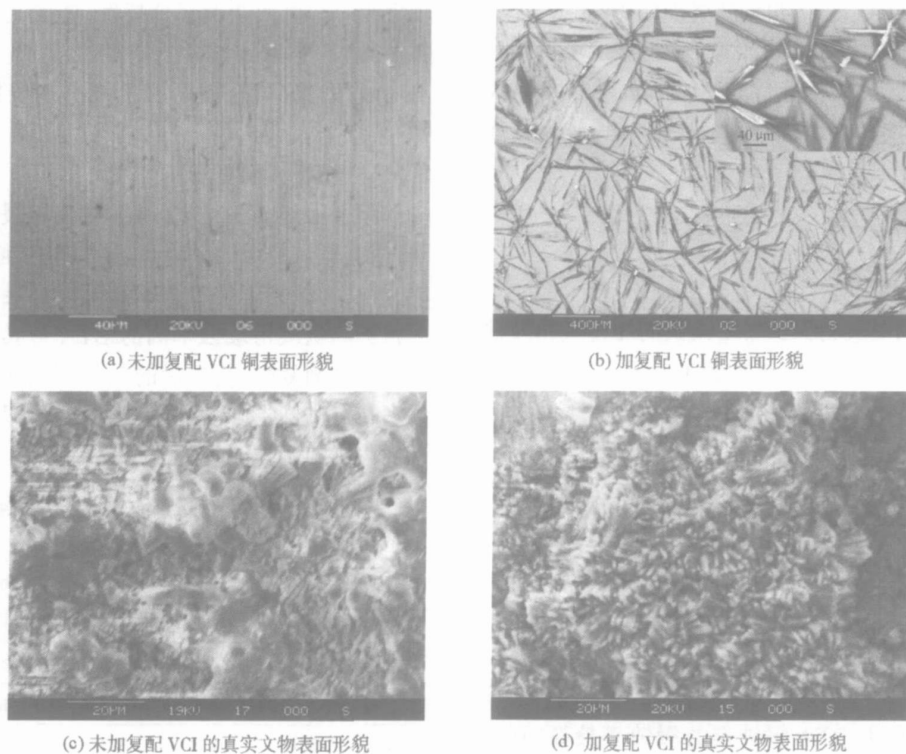


图 2 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs

从图 2(a) 可以看出,对于纯铜试样,表面能清晰的看到打磨的划痕,在加气相缓蚀剂 3 天后,见图

2(b),铜的表面被大量的枝状物质所覆盖,从图 2(b) 右上角的放大图中可见,此枝状物质是从铜表面

生长出来的。这是由于复合气相缓蚀剂吸附到铜基体上<sup>[11]</sup>, 气相缓蚀剂中含 N, O 的分子与基体上的 Cu 原子结合, 生成了一种自组装缓蚀膜<sup>[12]</sup>。对于真实文物, 可以看到, 未加气相缓蚀剂时如图 2(c) 所示, 真实文物表面的锈蚀产物疏松, 但用气相缓蚀剂预膜后, 见图 2(d), 可以看出真实文物表面的锈蚀状态发生了明显的变化, 锈层由疏松的状态变为簇状结构, 这可能是由于复合气相缓蚀剂与文物锈层发生了反应, 固结了疏松的文物表面锈层并使锈层致密, 从而提高了其缓蚀性能。

### 3 结论

(1) 四种气相缓蚀剂的缓蚀率由高到低的顺序为: BTA > MBO > 酚类 W > 苯并三氮杂茂。优选出了 BTA 和酚类 W(1:1) 组成的复合气相缓蚀剂, 其缓蚀率为 94.5%, 封闭空间挥发减量实验 72 h 后的失重率为 45.2%, 不仅能满足缓蚀率高, 且能满足长期有效的保护。

(2) 优选的复合气相缓蚀剂在纯铜表面形成了树枝状的自组装缓蚀膜, 它能固结疏松的锈蚀产物使锈层致密, 从而提高文物的耐腐蚀性能。

### 参 考 文 献

[1] 施茜, 李庆. 中国青铜冶铸技术的发展对其装饰艺术

的影响[J]. 苏州职业大学学报, 2004(2): 76 - 78.

- [2] 白云翔. 中国的早期铜器和青铜器的起源[J]. 考古学, 2002(7): 25 - 37.
- [3] 徐飞, 万俐, 陶保成. 一种检查粉状锈的简易方法[J]. 文物保护与考古科学, 2001, 13(2): 21 - 25.
- [4] 张晓峰, 韩雪峰. 苯并三氮唑在铜器文物缓蚀中的应用[J]. 北方文物, 2001(2): 98 - 100.
- [5] 韩玉民, 郝存江, 张泮源, 等. 青铜文物保护研究现状及发展趋势[J]. 殷都学刊, 2004(3): 22 - 25.
- [6] 王菊琳. 青铜文物腐蚀机理研究[D]. [博士学位论文] 北京: 北京化工大学, 2004.
- [7] 轻工业部. JB/T 6071 - 92. 气相防锈剂[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.
- [8] 高立新, 张大全, 路柱. 含吗啉单元的二元胺型的气相缓蚀的研究[J]. 材料保护, 2000(6): 39 - 41.
- [9] 曾兆明. 防锈[M]. 北京: 国防工业出版社, 1978.
- [10] 张大全, 俞路, 路柱. 苯甲酸吗啉盐气相缓蚀性能的研究[J]. 腐蚀与防护, 1998(12): 250 - 252.
- [11] 王月, 顾聪. 铜表面 BTA 薄膜在强酸中耐蚀性的电化学阻抗研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1994(10): 311 - 317.
- [12] 霍莉, 丁克强, 左卫霞. 自组装膜的研究应用新进展[J]. 河北师范大学学报, 2003(11): 608 - 612.

## Comparative study of volatile corrosion inhibitors (VCI) for bronze cultural relics

DING Yan-mei XU Chun-chun WANG Ju-lin

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

**Abstract:** Volatile rust proofing sieve and closed space volatile weight-loss methods were adopted to study the inhibition efficiency of four volatile corrosion inhibitors(VCI). The best VCI were then selected and a composite VCI was prepared; the inhibition efficiency of the composite was 94.5%. The results show that the composite VCI exhibits a good protective effect for bronze cultural relics; The formation of a self-assembled monolayer film between the VCI and bronze cultural relics was demonstrated by SEM. The inhibition mechanism of composite VCI was also studied.

**Key words:** bronze cultural relics; volatile corrosion inhibitor (VCI); volatile rust proofing sieve; inhibition efficiency; self-assembled