

## Studies on Corrosion Inhibitor in the Conservation of Iron Sword from the Suizhou Museum

# 随州博物馆藏西汉铁刀的缓蚀保护研究

胡东波 王寅娟 胡 钢 陈建立 黄建勋 Hu Dongbo et al

134

### 内容提要:

本文以A-3钢模拟铁刀,进行了一系列的缓蚀实验。对单宁酸、苯并三氮唑、钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠、苯甲酸、六次甲基四胺、硫酸锌等进行了筛选及复配实验,采用浸泡失重法、极化曲线法、扫描电镜表征等手段评价缓蚀效果。最终筛选出钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠三者质量浓度为1:1:1的复配缓蚀剂施用于铁刀上,并经历除锈、脱盐、缓蚀、封护等流程对铁刀进行了保护。

### 关键词:

西汉铁刀 铁质文物 缓蚀剂 复配

**Abstract:** This paper chooses A-3 steel as a simulator for an iron sword of the Western Han Dynasty from the Suizhou Museum. A series of corrosion inhibition experiments are performed and substances as tannin, Benzotriazole (BTA), sodium molybdate, sodium silicate, sodium phosphate, sodium benzoate, hexamethylene tetramine (urotropine), and zinc sulfate are selected and used in the proportioning experiments. The weight-loss immersion method, polarization curve method, and scanning electron microscope are used to evaluate the effect of corrosion inhibition experiments. Finally, the proportioning of sodium molybdate, sodium silicate, and sodium phosphate with mass concentration 1:1:1 stands out and is applied on the iron sword, after which the methods of derusting, desalting, corrosion inhibition, and surface protection are engaged to conserve the iron sword.

**Key Words:** Iron sword of Western Han Dynasty; iron object; corrosion inhibitor; proportioning

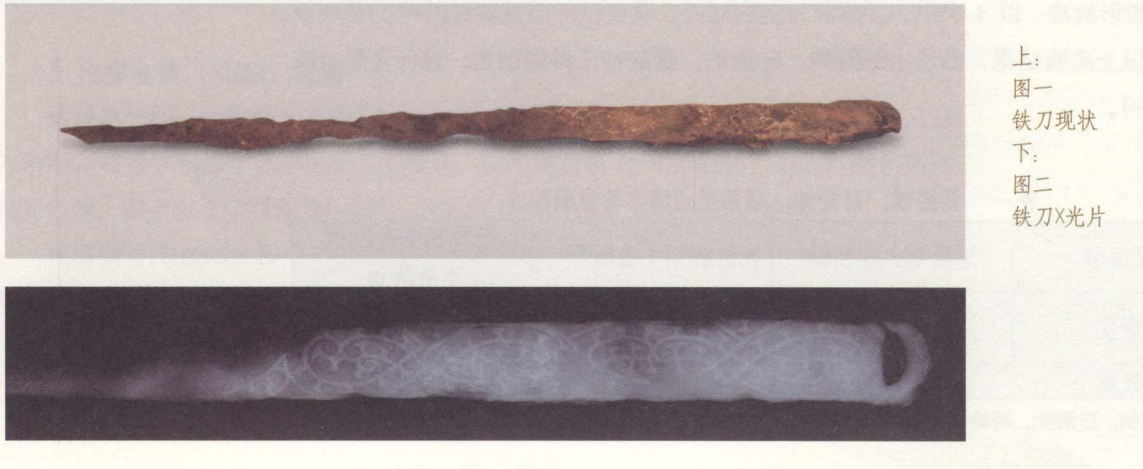
## 一 引 言

铁是一种化学性质十分活泼的金属,故铁质文物相对其它金属质文物更易发生锈蚀,保存难度更高。因此,为使铁质文物得以长久保存,通常需对其进行缓蚀保护处理。有机类缓蚀剂中,单宁酸作为传统使用的铁质文物缓蚀剂,效果明显且具安全性,但其表面形成蓝紫色络合物膜层,这对铁质文物的外观造成较大程度的改变。而苯并三氮唑(BTA)作为铜的有效缓蚀剂<sup>[1]</sup>,在钢铁材质的缓蚀应用上效果仍有待研究<sup>[2]</sup>。无机缓蚀剂主要成分为无机盐类,缓蚀机理为在钢铁表面形成致密膜层以阻止腐蚀进一步进行,由于其高效、无毒<sup>[3]</sup>的特性,已普遍应用于钢铁防护<sup>[4]</sup>、水样防蚀<sup>[5]</sup>等工业生产中,但在文物保护领域尚未广泛应用。本文将在前人研究的基础上,借鉴工业生产中常用的钼酸盐系缓蚀方法<sup>[6]</sup>,通过初选、复配及相应的表征实验,寻找一种可应用于铁质文物的安全、有效的缓蚀剂配方,以使铁质文物在尽量不改变外观的情况下,得到显著合理的缓蚀保护。

胡东波 王寅娟 胡 钢 陈建立 / 北京大学考古文博学院 北京 100871  
黄建勋 / 随州市博物馆·随州 441300

## 二 实验样品与分析方法

湖北随州博物馆藏有一件铁刀，全长 47 厘米，器形较完整，但通体被锈蚀和泥土包裹，腐蚀严重，无法断定其原始边界及金属基体（图一）。通过对其进行 X 射线探伤检测（图二），可见其柄部错金花纹精美，错金手柄长约 20 厘米，刀身被锈蚀包裹。该铁刀的  $^{14}\text{C}$  测年结果为距今  $2100 \pm 35$  年。根据铁刀的分析结果（金相组织观察、锈蚀结构分析等），本文选取 A-3 钢为铁刀模拟材质，拟通过模拟实验寻找一种安全有效的缓蚀剂，对铁刀进行保护修复处理。



上：  
图一  
铁刀现状  
下：  
图二  
铁刀X光片

### （一）铁刀分析

#### 1. X射线衍射

取少量铁刀锈蚀残片研为粉末，进行 X 射线衍射（XRD）分析。

仪器型号：Dmax-MSAL 12kw 高功率 X-射线粉末衍射仪。

测试条件：X 射线  $\text{CuK}\alpha$  (0.15418nm)，石墨弯晶单色器，管电压 40kV，管电流 100mA，扫描方式  $\theta/2\theta$ ，扫描速度  $8^\circ (2\theta) / \text{分}$ ，采数步宽  $0.02^\circ (2\theta)$ ，环境温度  $25 (\pm 2)^\circ \text{C}$ ，湿度  $50 (\pm 5) \%$ 。

#### 2. 金相显微镜观察

取少许铁刀金属样品，在金相显微镜下观察。

仪器型号：莱卡 DM4000M 金相显微镜。

### （二）缓蚀剂研究

以 A-3 钢作为铁刀模拟试样，尺寸为  $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ ，在中线距上端 3 - 4mm 处钻一直径 2mm 的小孔（用于挂片实验）。实验前依次用 150#、200#、300#、600#、800#、1500# 水砂纸打磨试样至表面光亮，并以去离子水清洗，无水乙醇除油脂，冷风吹干后置于干燥器中待用。

#### 1. 预膜实验

选择 BTA (3% 乙醇溶液)、单宁酸 (3% 水溶液)、钼酸钠 (0.2% 水溶液)、磷酸

钠(0.1%、0.2%、0.3%、0.4%水溶液),以预膜实验进行缓蚀剂初选。因文献报道硅酸钠<sup>[7]</sup>、苯甲酸钠<sup>[8]</sup>、六次甲基四胺(乌洛托品)<sup>[9]</sup>多用于缓蚀剂复配组分,故不对其进行单组分初选实验。

将试样悬挂并全浸于缓蚀剂溶液之中,以检验金属在缓蚀剂中表面成膜状况。待48h(磷酸钠溶液仅以65℃水浴加热0.5h<sup>[10]</sup>)后,将预膜完全的试样与空白样以相同悬挂方法浸于3.5%的NaCl溶液中24h,观察出现腐蚀的时间及现象。

## 2. 点滴实验

将钼酸钠分别与硅酸钠、磷酸钠、乌洛托品、苯甲酸钠、BTA复配(质量比1:1,总浓度0.4%)。参照文献<sup>[11]</sup>,将复配缓蚀剂溶于3.5%NaCl溶液中滴于试样表面,形成圆形液滴,以3.5%NaCl溶液为空白对照,观察试样出现腐蚀的时间及现象。

根据以上实验结果,筛选出钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠三种缓蚀剂,进行复配点滴实验(表一)。

表一 钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠点滴实验复配配方

| 复配组分 | 钼酸钠+硅酸钠         | 钼酸钠+磷酸钠             | 钼酸钠+硅酸钠+磷酸钠             |
|------|-----------------|---------------------|-------------------------|
| 质量比  | 1:1、1:2、1:3、1:4 | 1:3、1:2、1:1、2:1、3:1 | 1:1:1、1:2:1、1:3:1、1:4:1 |
| 总浓度  | 0.48%           | 0.48%               | 0.36%*                  |

\*钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠三者复配试验中,总浓度特指钼酸钠与硅酸钠的总浓度之和,下同。

## 3. 挂片失重实验

根据点滴实验的结果,选取两种复配缓蚀剂(表二)进行挂片实验。

将缓蚀剂溶于3.5%NaCl溶液中,将试样称重后悬挂并全浸于溶液内,采用3.5%NaCl溶液作为空白对照,实验时间为120h。实验结束后,取出试样,以滤纸拭干表面溶剂,浸于稀盐酸与乌洛托品的清洗液中三分钟后,迅速取出样片,依次用去离子水清洗、无水乙醇除油脂,冷风吹干,干燥称重。

表二 钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠挂片失重复配实验

| 复配组分 | 钼酸钠+硅酸钠         | 钼酸钠+硅酸钠+磷酸钠             |
|------|-----------------|-------------------------|
| 质量比  | 1:1、1:2、1:3、1:4 | 1:1:1、1:2:1、1:3:1、1:4:1 |
| 总浓度  | 0.48%           | 0.36%                   |

## 4. 电化学实验

对单组分缓蚀剂钼酸钠(0.036mol/L)、硅酸钠(0.036mol/L)、磷酸钠(0.036mol/L)、单宁酸(1%水溶液)及复配缓蚀剂(表三、表四)进行电化学实验以评价缓蚀效果。实验采用corrtest CS-300电化学系统,将缓蚀剂溶于3.5%NaCl溶液作为电解液,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。A-3钢作为工作电极,其截面直径为1cm,周边以环氧树脂封护,依次用150#、200#、300#、600#、800#、1500#水砂纸打磨至表面光亮,再以去离子清洗水、丙酮除油脂后使用。

测量过程中先以-0.1V(相对参比电极)开路电位除膜,待电极稳定后,采用动

电位扫描法测量极化曲线，扫描速率为 0.5mV/s，当电流超过 250 $\mu$ A 时停止数据采集。

表三 同浓度复配缓蚀剂电化学实验

| 复配组分     | 钼酸钠+硅酸钠            | 钼酸钠+硅酸钠+磷酸钠                |
|----------|--------------------|----------------------------|
| 质量比      | 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 | 1:1:1, 1:2:1, 1:3:1, 1:4:1 |
| 总浓度mol/L | 0.036              | 0.036                      |

表四 同质量比复配缓蚀剂电化学实验

| 复配组分     | 钼酸钠+硅酸钠                | 钼酸钠+硅酸钠+磷酸钠                |
|----------|------------------------|----------------------------|
| 质量比      | 1:1                    | 1:1:1                      |
| 总浓度mol/L | 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 | 0.015, 0.030, 0.045, 0.060 |

### 5. 扫描电镜 (SEM) 观察

选择单宁酸、钼酸钠 + 硅酸钠 (1:1, 0.48%)、钼酸钠 + 硅酸钠 + 磷酸钠 (1:1:1, 0.36%)，将缓蚀剂溶于 3.5%NaCl 溶液中，以热镶法将 A-3 钢制样，表面打磨光亮并抛光处理，置于溶液中浸泡 48 小时，以去离子水清洗后，通过 SEM 观察。

仪器型号:Hitachi S-3600N 扫描电子显微镜，测试条件为二次电子分辨率 3.0nm (25KV)、15nm (3KV)。

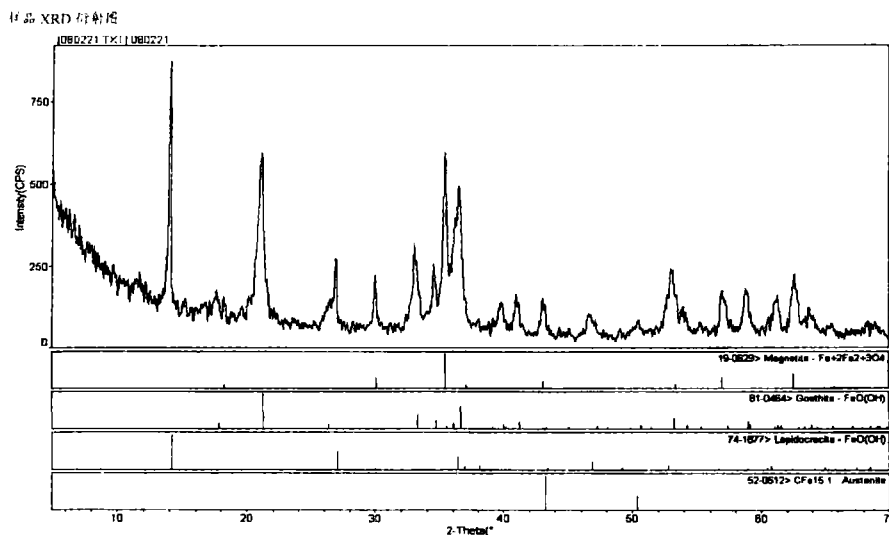
## 三 实验结果与讨论

### (一) 铁刀分析

#### 1. X射线衍射

XRD 分析结果 (图三) 为：磁铁矿 (Magnetite,  $Fe_3O_4$ )，针铁矿 [Goethite,  $FeO(OH)$ ]，纤铁矿 [Lepidocrocite,  $FeO(OH)$ ]，奥氏体 (Austenite,  $CFe_{15.1}$ )。

在铁刀的锈蚀成分中，磁铁矿 ( $Fe_3O_4$ ) 为稳定的无害锈蚀，可以起到保护金属基体的作用。羟基氧化铁由两部分组成，其中， $\alpha$ - $FeOOH$  (针铁矿) 为无害成分，六方晶格，相对稳定；而  $\gamma$ - $FeOOH$  (纤铁矿) 为有害成分，立方晶格，不能形成附着力强、稳定的保护膜。经分析，铁刀中存在有害锈纤铁矿，该种锈蚀结构疏松多孔，易吸附水分、酸性气体、无机盐类等，形成潮湿且具反应活性的环境 [12]，对锈蚀内层的金属基体造成进一步的腐蚀。因此，对该铁刀进行除

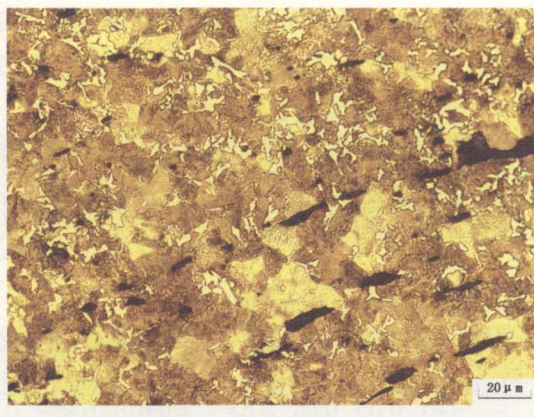


图三 X射线衍射谱图

锈、缓蚀等保护处理是十分必要的。

## 2. 金相显微镜照片

由铁刀的金相组织(图四), 可见明显的铁素体和珠光体, 少量马氏体组织, 单相硅酸盐夹杂物变形拉长。判定铁刀由炒钢锻打而成, 并经淬火处理。



图四

## (二) 缓蚀剂研究

### 1. 预膜实验结果

试样经过缓蚀剂预膜后, 表面附有具保护效果的薄膜层, 但因

$Cl^-$  有体积小、易穿透的特点, 因此在高浓度 NaCl 溶液中, 膜层会被加速破坏。而以光洁度较低、成膜不致密的边缘及钻孔处最易遭到腐蚀(表五)。

图四  
铁刀金相图

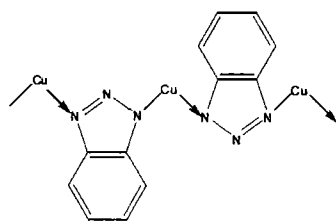
表五 缓蚀剂预膜现象

| 样品名称 | 现象                                                                                |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 空白   | 溶液中大量锈蚀产物, 试样呈均匀腐蚀, 表面亦附有锈蚀。                                                      |
| BTA  | 试样自溶液取出无明显变化, 待浸于NaCl溶液48小时后, 边缘及钻孔出现较多锈蚀, 并向试样中部蔓延, 腐蚀面积较广, 溶液中有较多锈蚀产物。          |
| 单宁酸  | 试样浸于单宁酸溶液中, 表面逐渐呈深蓝紫色, 待浸泡于NaCl溶液48小时后, 边缘及钻孔处均出现不严重点蚀现象, 试样中部有较好的缓蚀效果, 溶液锈蚀产物较少。 |
| 钼酸钠  | 预膜过程中已产生一定量的锈蚀产物, 且试样边缘及钻孔处有点蚀现象并向四周蔓延, 腐蚀情况比同条件下的空白试样严重。                         |
| 磷酸钠  | 置于NaCl溶液中7小时后出现锈蚀产物, 低浓度溶液中的试样与空白试样腐蚀程度接近, 高浓度溶液中的试样腐蚀程度较轻, 仅在边缘处有轻微点蚀倾向。         |

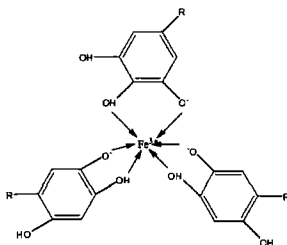
在 BTA 结构中, 五元环上的 N 与 Cu 配合, 可使 Cu 的 3d 轨道充满电子, 形成稳定的配合物(图五), 故 BTA 多作为铜的高效缓蚀剂应用。但 Fe 的电子排布不如 Cu 满, 与 BTA 难形成稳定的配合物, 故成膜缓蚀效果不佳。而  $Fe^{3+}$  呈  $sp^3d^2$  型杂化, 与单宁酸形成六配位八面体化合物(图六), 即深蓝紫色的单宁铁, 这层网状结构的膜层使金属与腐蚀介质相隔, 起到缓蚀作用。

钼酸盐是典型的阳极抑制型缓蚀剂, 如果用量不足, 会加速碳钢的腐蚀<sup>[13]</sup>, 造成严重的点蚀。溶液中的大量  $Cl^-$ , 阻碍了钝化膜的形成, 从而形成大阴极小阳极的现象<sup>[14]</sup>, 因此膜层局部的不完整, 反而加速了孔蚀的发生。

磷酸盐属于混合型抑制剂, 既可与  $Fe^{3+}$  反应生成表面保护层, 抑制阴极吸氧过程,



图五



图六

图五  
Cu-BTA 络合物的结构  
图六  
单宁铁的结构

也有研究<sup>[5]</sup>表明,可以使A-3钢的腐蚀电位正移,腐蚀电流减小,这正是阳极缓蚀剂的典型特征,可以考虑添加其他缓蚀剂以提高缓蚀效果。

综上所述,单一的缓蚀剂在NaCl溶液中的缓蚀效率都并不能够达到十分理想的程度,因此需将缓蚀剂进行复配,以改善缓蚀效果。

## 2. 点滴实验结果

点滴实验(表六)表明,钼酸钠与BTA、苯甲酸钠、乌洛托品的复配,缓蚀效果不理想。BTA与金属表面形成络合物而成膜,苯甲酸钠与金属表面形成钝化氧化物FeO膜层,乌洛托品主要通过物理作用在金属表面形成吸附膜<sup>[6]</sup>,以上成膜机制,在同钼酸钠进行复配之后,并未发生改变产生协同效应,因此,小体积的Cl<sup>-</sup>依旧可以轻易穿越复配膜层,与金属基体发生作用,造成腐蚀的发生。

表六 点滴复配实验结果之一

| 复配组分     | 质量比 | 总浓度  | 现象                     |
|----------|-----|------|------------------------|
| 空白       | —   | —    | 10min出现腐蚀现象            |
| 钼酸钠+硅酸钠  | 1:1 | 0.4% | 至溶剂水挥发干时,仍未出现腐蚀现象      |
| 钼酸钠+苯甲酸钠 | 1:1 | 0.4% | 27min出现腐蚀现象            |
| 钼酸钠+乌洛托品 | 1:1 | 0.4% | 16min出现腐蚀现象            |
| 钼酸钠+BTA  | 1:1 | 0.4% | 5min出现腐蚀现象,腐蚀速度快于空白样   |
| 钼酸钠+磷酸钠  | 1:1 | 0.4% | 100min出现腐蚀趋势,此时溶剂水挥发殆干 |

通过以上结果,筛选出钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠三者进行组合复配,由点滴实验结果(表七)可知,钼酸钠+硅酸钠、钼酸钠+硅酸钠+磷酸钠这两种复配缓蚀剂的缓蚀效果十分理想,因此,筛选这两种缓蚀剂进行进一步的挂片失重实验,以确定最佳使用比例。

表七 点滴复配实验结果之二

| 复配组分        | 质量比                        | 总浓度   | 现象                                                 |
|-------------|----------------------------|-------|----------------------------------------------------|
| 钼酸钠+硅酸钠     | 1:1, 1:2, 1:3, 1:4         | 0.48% | 至溶剂水挥发干时,仍未出现腐蚀现象。                                 |
| 钼酸钠+磷酸钠     | 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1    | 0.48% | 随磷酸钠比例升高,出现腐蚀时间缩短,至溶剂水挥发干时,均有不同程度的腐蚀现象,以1:1时腐蚀程度最轻 |
| 钼酸钠+硅酸钠+磷酸钠 | 1:1:1, 1:2:1, 1:3:1, 1:4:1 | 0.36% | 至溶剂水挥发干时,仍未出现腐蚀现象。                                 |

## 3. 挂片实验结果

挂片实验的失重数据为实验中两次质量之差扣除空白试样在清洗液中的背景值。

参照GB6384—86方法,腐蚀率及缓蚀率按以下公式计算:

$$\text{腐蚀率} = 87.6 \times 10^3 \times \frac{\Delta W}{s \cdot t \cdot \rho} \text{ (mm/a)}$$

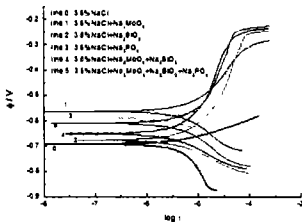
$$\text{缓蚀率} = \frac{V_0 - V_c}{V_0} \times 100\%$$

其中,  $\Delta W$  为试样的失重(g),  $s$  为试样的表面积( $\text{cm}^2$ ),  $t$  为试样的浸泡时间(h),  $\rho$  为试样材料的密度( $\text{g/cm}^3$ ), (这里取A-3钢的密度为 $7.85\text{g/cm}^3$ ),  $V_0$  为未加缓蚀剂的试样腐蚀率,  $V_c$  为给定缓蚀剂的试样腐蚀率。

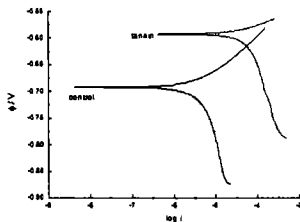
表八 钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠挂片失重实验结果

| 名称                  | 质量比   | 腐蚀率/<br>mm·a <sup>-1</sup> | 缓蚀率/% | 现象                                                                   |
|---------------------|-------|----------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------|
| 钼酸钠+<br>硅酸钠         | 1:1   | 0.0111                     | 81.94 | 实验120小时后,空白试样表面覆盖有一层锈蚀,溶液中存在大量锈蚀产物,而添加了缓蚀剂的溶液中几乎无锈蚀产物,只在试样边缘处出现少量点蚀。 |
|                     | 1:2   | 0.0120                     | 80.48 |                                                                      |
|                     | 1:3   | 0.0121                     | 80.24 |                                                                      |
|                     | 1:4   | 0.0180                     | 70.61 |                                                                      |
| 钼酸钠+<br>硅酸钠+<br>磷酸钠 | 1:1:1 | 0.00670                    | 90.14 | 除空白试样表面呈现均匀腐蚀外,其余试样几乎无明显腐蚀,仅在边缘处或钻孔处有不明显的腐蚀趋向,缓蚀效果明显。                |
|                     | 1:2:1 | 0.0186                     | 72.56 |                                                                      |
|                     | 1:3:1 | 0.0155                     | 77.22 |                                                                      |
|                     | 1:4:1 | 0.0189                     | 72.12 |                                                                      |

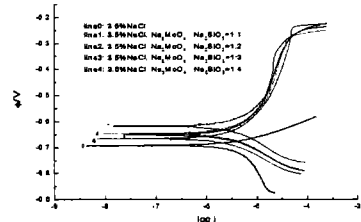
根据挂片实验结果(表八),复配效果均较为理想。硅酸盐在金属表面形成的沉淀膜,可以弥补钼酸盐钝化膜的缺陷,因此两者复配,使得金属表面的保护膜更加完整及致密。有研究认为,  $M_2O_4^{2-}$ ,  $Si_2O_3^{2-}$  与基体形成的膜层,内层可阻止  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  通过膜层向溶液迁移,外层具有较强的阳离子选择性<sup>[17]</sup>,在高浓度的  $Cl^-$  环境中,能有效阻止  $Cl^-$  通过膜层向金属表面的迁移,从而抑制腐蚀的发生。磷酸盐的加入,使得膜层因吸附了磷钼杂多酸根离子而带负电荷,其选择性由阴离子转为阳离子,阻止了点蚀的发展<sup>[18]</sup>,但可能是由于相比起硅酸盐-铁氧化物的沉淀膜,该膜层不足以弥补钼酸盐钝化膜的缺陷,因此使得膜层致密程度欠缺,造成了一定程度的腐蚀。钼酸钠、磷酸钠、硅酸钠三者进行复配,可使金属表面的保护膜更加致密完整,转化成的阳离子选择性膜能够有效抑制  $Cl^-$  的侵入,减缓腐蚀的速度。也有研究表明<sup>[19]</sup>,由于硅酸钠成膜很薄,单一的硅酸钠缓蚀作用不强,但在表面磷化之后再与硅酸钠复配,效果有很大改善。通过实验得到,钼酸钠:硅酸钠:磷酸钠=1:1:1时,保护状况最好,缓蚀率也超过90%。因此,将通过进一步的电化学实验,对适宜的浓度及比例做出判定。



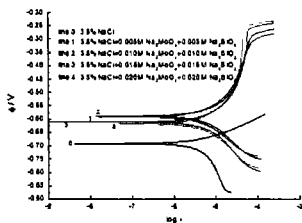
图七 单组缓蚀剂极化曲线



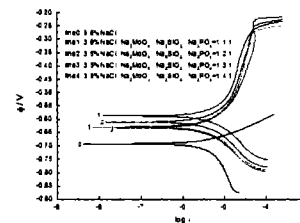
图八 单宁酸极化曲线



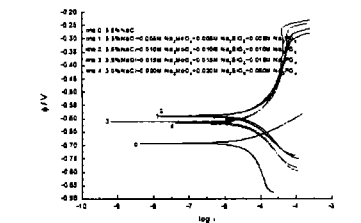
图九 不同比例的钼酸钠硅酸钠复配极化曲线



图一〇 不同总浓度的钼酸钠硅酸钠极化曲线



图一一 不同比例的钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠三者复配极化曲线



图一二 不同总浓度的钼酸钠硅酸钠磷酸钠三者复配极化曲线

#### 4. 电化学实验结果

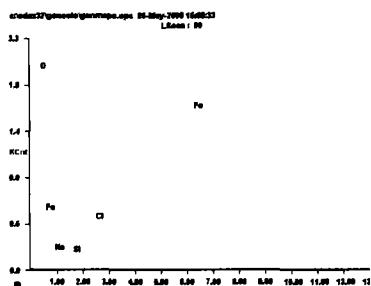
由极化曲线(图七—图一二)可见,添加缓蚀剂之后的极化曲线比起空白曲线在两方面有了明显改善,一是自腐蚀电位有不同程度的正移,二是腐蚀电流减小,阳极区的斜率显著增大,即当电位高于自腐蚀电位时,添加了缓蚀剂的腐蚀电流仍有一段缓慢增加的空间,而并非如空白组,一旦超过腐蚀电位,电流就快速增加。通过横轴对数坐标可知,相同腐蚀电位情况下,添加了缓蚀剂的腐蚀电流要低于空白曲线几个数量级,足以证明该复配缓蚀剂的阳极抑制效果十分明显。

通过对照单组分的极化曲线(图七)可以发现,相比空白曲线,单宁酸的缓蚀作用较为明显,但对于腐蚀电流的减小几乎没有贡献,可以认为是由于单宁酸分子较大,在溶液中移动较慢,因此与铁络合形成膜的过程也比较缓慢。钼酸钠对于复配配方的贡献主要在于自腐蚀电位的正移,而硅酸钠的贡献则在于阳极区 Tafel 斜率值的增大。磷酸钠在这两方面均有贡献,因此,三者复配之后,可以达到很好的缓蚀效果。

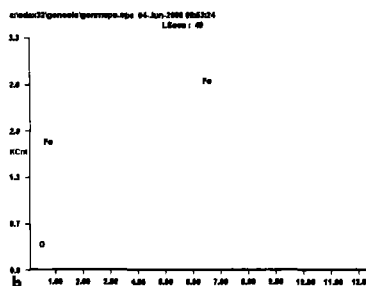
从电化学实验结果来看,钼酸钠、硅酸钠复配或者钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠三者复配,对于 A-3 钢的缓蚀效果都很好。其中,等当量复配,对于这两种缓蚀剂来说,都可使缓蚀效果达到最佳,这也与失重法所得的缓蚀率数据相一致。综合考虑自腐蚀电位及腐蚀电流,选择钼酸钠、磷酸钠、磷酸钠 1:1:1 的配比,总浓度选择 0.48%。

#### 5. SEM图像及EDS分析

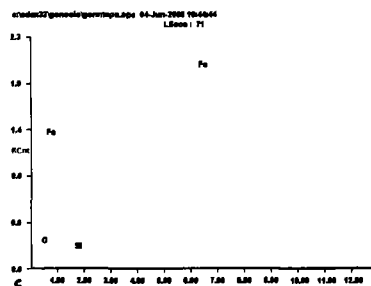
由 EDS 结果(图一三)可见,缓蚀剂作用过的样品比起空白样品,氧元素的含量大幅下降,即金属的腐蚀程度明显降低。其中,单宁酸作用过的表面形成一层络合物的薄膜,未发生明显锈蚀,作用于带锈文物表面该膜层更为明显(图一四),但厚度显



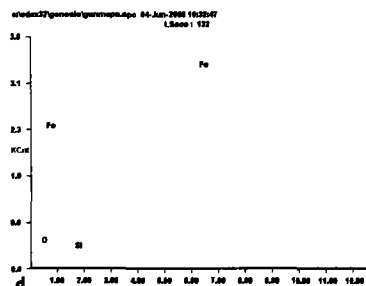
a. 空白试样表面元素谱



b. 施用单宁酸的试样表面元素谱



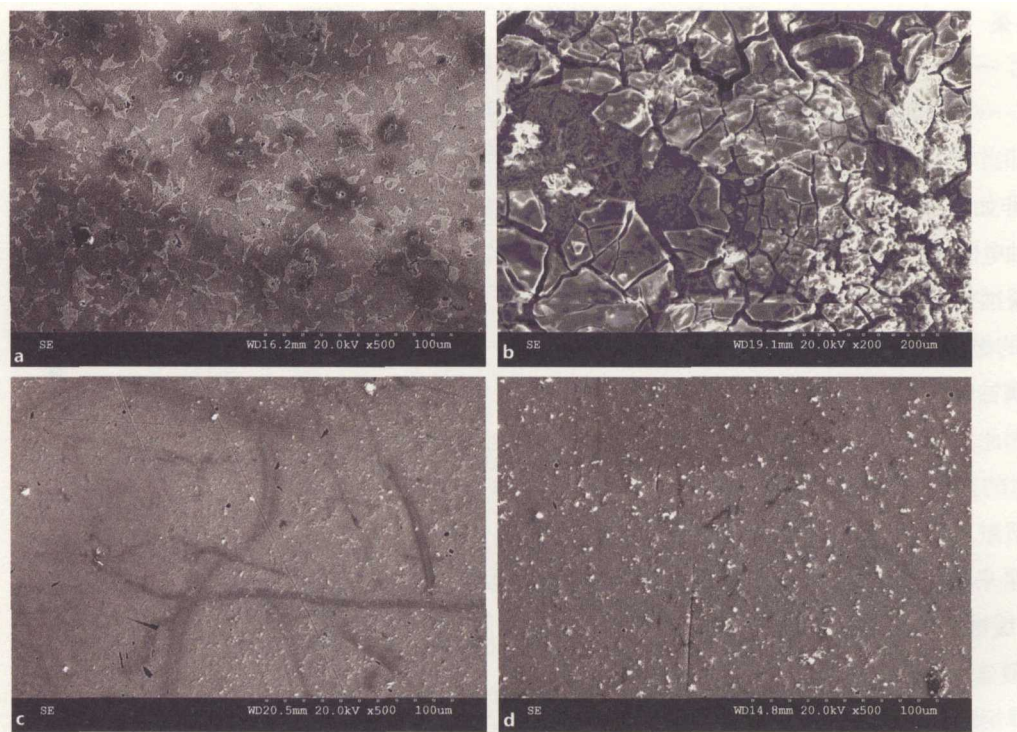
c. 施用复配缓蚀剂钼酸钠+硅酸钠的试样表面元素谱



d. 施用复配缓蚀剂钼酸钠+硅酸钠+磷酸钠的试样表面元素谱

图一三  
扫描电镜元素图谱





图一四 缓蚀剂作用效果电镜照片

- a. 施用单宁酸试样的二次电子像
- b. 施用单宁酸带锈样品的二次电子像
- c. 施用复配缓蚀剂钼酸钠+硅酸钠试样的二次电子像
- d. 施用复配缓蚀剂钼酸钠+硅酸钠+磷酸钠试样的二次电子像

著增加且稳定性差，完整度降低，易碎裂脱落，而无机缓蚀剂作用之后的表面并未发生锈蚀，少量 O 元素的存在，以及未检出明显的 Mo、P 等元素，均表明钼酸盐、硅酸盐及磷酸盐几乎没有参与外表面膜层的形成，外表面钝化膜层主要由金属氧化物组成，钼酸盐是金属形成钝化膜层的主要协助者，而硅酸盐及磷酸盐的存在可以协同钼酸盐排斥  $Cl^-$  的渗入，并且对于表面不完整的钝化膜，有修补的功能。

### (三) 铁刀的保护修复

通过以上研究，对铁刀进行保护处理如下：

#### 1. 铁刀的除锈

用手术刀轻轻剔除刀身上的积土，并用洁牙机清除刀身上的浮锈，使原先掩藏在铁锈及土中的金箔展现出来（图一五、图一六）。

图一五  
除锈前  
图一六  
除锈后



图一五



图一六

## 2. 铁刀的脱盐清洗

由于铁刀锈蚀严重，质地较脆，为降低对其的破坏程度，采用纸浆法脱盐——将宣纸制成纸浆，包裹铁刀刀身，以便铁刀锈蚀中的无机盐离子迁出。

## 3. 铁刀的缓蚀处理

实验证明，单宁酸作为一种传统缓蚀剂，成膜不够完整致密，且与铁反应生成深蓝紫色络合物，影响文物外观。钼酸钠与硅酸钠，以及钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠三者复配形成的缓蚀剂，对文物的外观几乎没有改变，能够使文物的有害锈蚀转化为无害锈蚀，且不会主动吸附，引入多余离子，适宜用于文物的缓蚀处理。综合以上考虑，采用钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠质量比为1:1:1的复配缓蚀剂（总浓度0.48%）作为铁刀缓蚀之用。

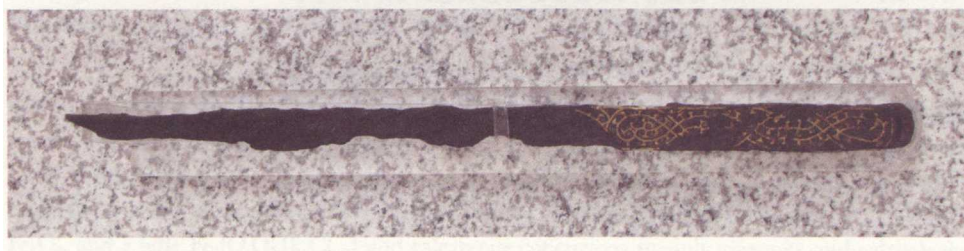
将铁刀浸泡在该复配缓蚀剂中120小时后，取出以冷风吹干，铁刀表面未有显著改变。

## 4. 铁刀的封护

以虫白蜡涂刷于铁刀表面，去眩光后自然干燥固化，封护前后铁刀表面无明显变化（图一七）。



上：  
图一七  
封护后铁刀形貌  
下：  
图一八  
铁刀现状



## 5. 效果评价

铁刀经缓蚀保护处理后，于随州博物馆展厅展出（图一八），至今已两年有余。保存现状良好，手柄错金处花纹清晰，未再发锈蚀，证明了钼酸钠、硅酸钠、磷酸钠复配缓蚀剂的保护效果。

## 四 结 论

通过对随州博物馆藏西汉铁刀的缓蚀研究，可以得出以下结论：

第一，单宁酸作为一种传统缓蚀剂，缓蚀效果明显，但其与铁反应生成深蓝紫色络合物单宁铁，影响文物外观，且成膜不够完整致密，膜层之间缝隙明显，易碎裂脱落，保护效果有局限性。

第二，等当量的钼酸钠、硅酸钠与磷酸钠复配具有良好的协同缓蚀效果，当总浓度高于0.48%时，缓蚀率可以达到90%。

第三，动电位扫描实验表明：钼酸钠、硅酸钠与磷酸钠复配所得缓蚀剂是一种阳

极抑制型缓蚀剂, 钼酸钠能够使铁的自腐蚀电位正移, 硅酸钠能够有效增大铁的阳极 tafel 斜率, 磷酸钠则能进一步提高材料的耐蚀性能。

第四, 缓蚀剂在光滑钢铁样品表面易协助金属基体形成保护膜层, 应用于生锈文物时, 需透过表层锈蚀渗透入内部金属基体与之作用。通过 SEM 观测证明, 钼酸钠、硅酸钠与磷酸钠复配所得缓蚀剂对于铁质文物金属基体有很好的缓蚀效果, 不会影响文物的外观形貌, 符合文物保护的原则。将其应用于文物之上, 可以保护金属基体, 与封护剂配合, 能够收到很好的保护效果。

第五, 本工作首先对铁刀进行科技检测, 如分析其材质、锈蚀、制作工艺、年代等, 然后根据古代铁器的材质开展模拟实验, 最后对铁器本体进行保护处理的工作流程。所有保护方法均经过评估, 所有过程均有详细的档案资料。

注释:

- [1] 祝鸿范:《BTA 缓蚀剂在文物保护中的应用》,《腐蚀科学与防护技术》1999 年第 4 期。
- [2] 李燕、陆柱、吴羨蓉:《钨酸盐与苯并三氮唑协同缓蚀机理的探讨》,《华东理工大学学报》2002 年第 2 期;曹佩、姚建林、顾仁敖、田中群:《苯并三唑对铜和铁缓蚀作用的拉曼光谱研究》,《光散射学报》1999 年第 1 期;任晓光、谢云峰、罗新举、王丹:《苯并三氮唑对碳钢的缓蚀性能》,《石油炼制与化工》2007 年第 2 期。
- [3] 许淳淳、于凯、李子丰:《铁质文物复合防蚀封护剂的研制及应用研究 II》,《腐蚀科学与防护技术》2004 年第 6 期。
- [4] 李玉明、刘静敏、马志超、匡云飞:《钼酸盐与磷酸盐硅酸盐复配缓蚀剂的研究》,《腐蚀与防护》2004 年第 6 期。
- [5] 高建明:《一种铂系缓蚀剂配方缓蚀性能研究》,《腐蚀与防护》2006 年第 3 期。
- [6] 杨文庆:《钼酸盐系缓蚀剂的进展》,《材料保护》1995 年第 8 期。
- [7] 李海华、吴家全、衣守志:《硅酸钠缓蚀剂的研究现状与展望》,《杭州化工》2007 年第 2 期。
- [8] 姜凌、杨牡丹、张文娟:《汽车防冻液中多金属缓蚀剂的研究》,《应用化工》2010 年第 6 期。
- [9] 郑慧敏:《苯并三氮唑、乌洛托品在酸洗中的缓蚀作用》,《太原科技》2001 年第 2 期。
- [10] 张天胜、张浩、高红等:《缓蚀剂》,化学工业出版社,2008 年,第 81—83 页。
- [11] 王秋景、唐耀胜:《弱碱性介质中钼酸盐系缓蚀剂的研制》,《电镀与精饰》2002 年第 6 期。
- [12] 张恒金、郭殿勇译:《出土铁器的结构、组成及劣化机理》,《内蒙古文物考古》1994 年第 1 期。
- [13] Lizlovs E. A. "Molybdates as corrosion-inhibitors in presence of chlorides". *Corrosion*, 1976, 7
- [14] 路长青:《钼酸盐的缓蚀机理》,《材料保护》1996 年第 10 期。
- [15] 张恒、陈学群、邓淑珍:《低合金钢在添加缓蚀剂的 NaCl 溶液中的腐蚀行为》,《腐蚀与防护》2006 年第 7 期。
- [16] 张天胜、张浩、高红等:《缓蚀学》,第 81—83 页。
- [17] 李玉明、刘静敏、马志超、匡云飞:《钼酸盐与磷酸盐硅酸盐复配缓蚀剂的研究》。
- [18] Tumurova, L. V., Kvashnina, E. V., Mokbosov, M. V. "Passivation of a corrosion-resisting chrome steel in the presence of a mixture of phosphates and molybdate ions". *Protection of Metals*, 1991, 3
- [19] Xu, Y. Y., Lin, B. L. "post-sealing and additives on corrosion resistance of phosphated galvanized steel". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 6.

(责任编辑 霍宏伟)