

文章编号: 1005 - 1538(2006)03 - 0005 - 06

广西博物馆汉代铁器修复保护研究

潘郁生, 黄槐武

(广西壮族自治区博物馆, 广西南宁 530022)

摘要: 广西博物馆收藏有数量众多的一、二、三级汉代铁器文物, 这些铁器由于受到出土前的埋藏环境、文物入库前保护处理不当以及文物库房保存环境等因素影响, 产生了严重的腐蚀病害。为了延长这些汉代铁器文物的寿命, 减少其腐蚀损毁, 本工作采用金相及矿相显微分析、扫描电镜分析、电子探针表面微区分析以及 X 射线衍射分析和 X 射线荧光光谱分析等方法对部分铁器进行了综合分析。根据分析结果, 确定采用 7.5% 的 EDTA 二钠溶液清洗器物表面污垢和锈斑, 用 3.8% 和 2.4% 的倍半碳酸钠溶液浸泡以去除氯离子, 用铁粉 + AB 快速加固环氧胶 + 矿物颜料加固修复, 用 100g 乙醇 + 1g 苯并三氮唑 + 4g 聚乙烯醇缩丁醛作封护剂等方法进行修复保护。实验结果表明, 对汉代铁器的修复保护取得了良好效果。

关键词: 广西博物馆; 汉代铁器; 病害分析; 修复保护

中图分类号: K 876.42 **文献标识码:** A

1 引言

广西博物馆收藏有数量众多的一、二、三级汉代铁器文物, 这些铁器由于受到本身特有的性质、保存环境以及入库前保护处理不当等保护措施因素的影响, 产生了严重锈蚀。为了使这些文物得到有效保护, 国家文物局于 2002 年下拨了专款对汉代铁器文物进行修复保护。因保护经费有限, 按照“轻重缓急”原则, 目前只选择部分急需保护的器物进行保护。并且通过这些系统、科学的保护, 为今后同类保护项目提供借鉴。拟采用的方法是首先用金相及矿相显微分析、扫描电镜分析、电子探针表面微区分析以及 X 射线衍射分析和 X 射线荧光

光谱分析等方法对部分铁器进行了综合分析; 其次参考相关资料, 从简单、易行、有效的角度考虑选取多种修复保护材料对具有可比性的锈蚀铁片进行试验, 从中筛选出适合的修复保护材料和配方进行修复保护。现进行保护的铁器为: 1) 土 10883 铁利器, 西汉, 一级文物; 2) 土 1550 侈口圜底铁釜, 汉代, 二级文物; 3) 土 1226 双环耳铁釜, 汉代, 二级文物; 4) 土 1552 铁剪, 东汉, 二级文物; 5) 土 1551 铁三角架, 东汉, 二级文物; 6) 土 5530 铁罐, 西汉, 三级文物。

2 器物形态及病害特征

6 件器物的形态及病害特征见表 1 所示。

表 1 器物形态及病害特征
Table 1 Ironware appearance and disease characteristic

序号	藏品编号	器物名称	年代	文物级别	形态特征	病害特征
1	土 10883	铁利器	西汉	一级	该利器坚硬如钢铁, 呈长条形, 顶端为尖状, 手柄呈环形, 尾部交叉成十字状。铁利器全长 72cm, 厚度 1.4cm。	铁利器全身均有斑状锈蚀, 手柄处锈蚀最为严重。
2	土 1500	侈口圜底铁釜	汉代	二级文物	铁釜侈口、圜底、鼓腹, 高 15cm, 口径 20.8cm。	铁釜通体锈蚀。曾做过修补保护, 由于出土时没有及时采取适当的清洗、除锈等保护措施, 器物表面粘有大量泥垢, 现泥垢与锈块结合在一起, 产生开裂掉块。

收稿日期: 2005 - 10 - 20; 修回日期: 2006 - 03 - 02
基金项目: 国家文物局 2002 年资助保护项目(财政部、国家文物局财政[2001]276 号)
作者简介: 潘郁生(1951—), 男, 1975 年毕业于中山大学历史专业, 副研究馆员, E-mail: pan - Yusheng@163.com

(续表 1)

序号	藏品编号	器物名称	年代	文物级别	形态特征	病害特征
3	土 1226	双环耳铁釜	汉代	二级文物	铁釜侈口、圜底、鼓腹、腹部有一对附耳。铁釜高 15cm,口径 20.8cm。	铁釜通体遭到锈蚀,锈蚀严重部位出现块状剥落。在一附耳处,有四条裂缝,其中,最长者从口沿开裂至圜底,达 25cm
4	土 1552	铁剪	东汉	二级文物	铁剪全长 18.9cm。剪柄连接成一体,形似心形。	铁剪通体锈蚀严重,剪身有泥垢,局部锈块剥落。
5	土 1551	铁三角架	东汉	二级文物	铁三角架有三脚,架身为圆形,直径 25cm。铁架高 19cm。脚和架身交接处各有一条短状突出物,与脚成直角。	铁三角架通体遭到锈蚀,铁脚锈蚀最为严重,现已出现锈层剥离,如不及时保护,很快就会折断。
6	土 5530	铁罐	西汉	三级文物	铁罐为敛口广肩鼓腹平底式,残高 12.2cm,口径约 10cm,底径约 5cm。	铁罐通体严重锈蚀,铁锈成片层状剥落,鼓腹开裂。

3 器物样品分析方法和结果

为了了解这 6 件文物的病害形成原因,我们本着不损害文物的原则,选取了具有代表性的 4 件文物锈蚀样品委托北京科技大学冶金与材料史研究所进行金相及矿相显微分析、扫描电镜分析、电子探针表面微区分析以及 X 射线衍射分析和 X 射线荧光光谱分析。4 件样品编号分别是 1226(双耳环铁釜)、1550(侈口圜底铁釜)、1551(铁三角架)、5530(铁罐)。

3.1 金相及矿相分析

样品的金相组织结构观察,在 Carl Zeiss 公司生产的型号为 Axioskop 50 双目金相显微镜上进行。由于样品已经锈蚀,用金相显微镜主要观察其锈蚀形貌,并对其形貌进行照相记录,结果如图 1~4 所示(见彩版 1 页图 1~4)

从图 1-1 铁三角架(1551)的金相照片可观察到黑色铁锈上覆盖了一层红色铁锈和粘土矿物,铁锈分层现象比较明显,黑锈与红锈接触处表面凹凸不平;图 1-2 是 1551 号样品的局部放大图,由于锈蚀和外来粘土混合影响,可明显观察到表层红锈向黑锈内部侵入的趋势。图 2-1 为 1550 样品的金相照片,有珠光体锈蚀痕迹。图 2-2 为 1550 号样品的矿相分析照片,可观察到表面铁锈与粘土混合在一起,在较为平整的层状黑色锈层上分布有点状的土锈混合物,说明粘土是导致该件器物发生锈蚀的原因之一。因锈蚀严重,未见有金属颗粒。图 3-1 是 5530 号样品的金相显微照片,金相组织为铸铁,即莱氏体共晶白口铁以及锈蚀产物。基体中有团絮状石墨和珠光体痕迹。图 3-2 为 5530 号样品的锈蚀产物形貌图,可观察到表层铁锈疏松多孔,有经过脱碳处理的痕迹。图 4-1 是 1226 号样品的金相显微照片,有金属颗粒及夹杂物(灰色)。图 4-2 为 1226 号样品的锈蚀产物形态,因锈蚀太严重,原金属组织形貌无法判断。

3.2 扫描电子显微镜分析

分析仪器:Philips XL 20 型扫描电子显微镜。

分析条件:加速电压 20kV,用二次电子成像技术对 4 个样品的不同部位拍摄了二次电子图像,如图 5~13 所示(见彩版第 2~3 页图 5~13)。

图 5 为 1226 号样品的二次电子像(50×),锈蚀特征底层黑锈较为致密,夹杂有粘土颗粒;表层锈层夹杂的粘土颗粒较多,孔隙度较大;图 6 为 1226 号样品底层黑锈的局部放大图(200×),可以观察到锈蚀层中孔洞较多,并有灰色夹杂。图 7 为 1550 号样品的表层与底层锈蚀物结合状况的二次电子像(50×),可以发现表层与底层均为层状形态;在表层与里层锈之间夹杂有粘土层,底层较为致密,如图 8 所示;而表层较为疏松,并且多孔,如图 9 所示;同时,里层锈与表层锈结合处及表层锈层表面凹凸不平。图 10 为 1551 号锈蚀产物样品的二次电子像,表明在层状形态锈蚀产物中夹杂有较大的粘土颗粒,并且分布有许多大小不等的孔洞;图 11 为 1551 号样品的孔洞分布形貌图,较小的孔洞遍布锈层内,也有少量的因腐蚀而产生的大孔洞存在。图 12 为 5530 号锈蚀样品的二次电子像,可以观察到在表面的细小裂纹中充填有粘土颗粒,裂纹呈不规则形状将锈层切开;图 13 为 5530 号样品的底层锈蚀物的背散射电子像,显示底层锈蚀产物较为致密,夹杂有极少量粘土颗粒。

3.3 电子探针表面微区分析

电子探针表面微区分析是在配有能谱仪的 Philips XL 20 扫描电子显微镜进行的,样品成分分析用无标样定量分析法进行,其方法是在能谱仪显示的 X 射线能谱曲线上,扣除本底,把某元素特征 X 射线峰值面积与显示的所有元素特征 X 射线峰值面积和的比值,定为该元素的含量,然后归一化处理。由于 Philips XL 20 使用 Li 窗口,Si(Li)探测器只能检测到原子序数大于 11 的元素,所以,它不能检

测到轻元素,如氧、碳等。测量分析时的工作条件为 激发电压 20kV,扫描时间 50s,分析结果列于表 2。

表 2 电子探针表面微区成分分析结果

分析元素	样 品 号				
	1226	1550-2	1550-3	1551	5530
铁(Fe)	79.56	91.84	56.62	6.47	86.46
镍(Ni)	1.11	0.47	0.63	1.56	—
铝(Al)	6.82	2.14	9.62	6.53	2.41
钾(K)	0.34	0.26	1.15	—	—
硅(Si)	12.16	5.28	31.35	13.46	5.40
磷(P)	—	—	—	14.04	5.18
钙(Ca)	—	—	—	50.51	—
钛(Ti)	—	—	—	0.46	—
锰(Mn)	—	—	—	6.99	0.55

由表 2 数据可知,Fe、Ni、P、Ti、Mn 是铁器的主要元素成分,而 Al、Si、K、Ca 则是埋藏环境中的粘土成分或出土后空气中的漂尘降落在铁器表面形成的。其中 1550 号铁器底层锈蚀并不严重,表层锈蚀非常严重;1551 号铁器锈蚀也非常严重,锈层中含有大量的粘土矿物,应是埋藏环境中的粘土没有及

时清理所致。

3.4 样品矿物成分及化学成分分析

3.4.1 矿物成分分析 在 MXP21VAHF 型 X 射线衍射仪(XRD)上进行分析,分析条件为:管电压 40kV、管电流 300mA、DS1°、SS1°、RS 0.15mm,Cu 靶,扫描速度 8°/min。分析结果列于表 3。

表 3 铁锈矿物成分的 XRD 分析结果

样品编号	分析结果	备 注
1226-1	针铁矿、纤铁矿	块状样品形态与土块颜色相似
1226-2	针铁矿、纤铁矿、石英	红色锈蚀产物,磨成粉末后样品呈棕色
1226-3	针铁矿、纤铁矿、石英、白垩	黑色锈蚀产物,磨成粉末后样品呈棕红色
1550-1	针铁矿、纤铁矿、石英	黑色锈蚀产物
1550-2	针铁矿、纤铁矿、石英(含量较多)	粘土样品中混有少量铁锈
1551	针铁矿、纤铁矿、石英(含量较少)	黑色锈蚀产物中混有少量粘土
5530	针铁矿、纤铁矿、石英	黑色锈蚀产物表面有白色点状物

从表 3 数据说明,广西汉代铁器各种锈蚀产物矿物成分主要以针铁矿和纤铁矿为主,并夹杂有少量(1550-2 号样品除外)石英,这与样品的金相显微和扫描电镜分析结果一致。XRD 谱图说明,由于锈的形成时间不同,底层锈蚀产物的结晶度明显高于

表层。

3.4.2 锈蚀产物化学成分分析 在 DX-95 能量色散型 X 射线荧光谱仪上进行分析。采用无标样定量分析方法对全部样品进行了测定,分析结果列于表 4。

表 4 铁锈化学成分的 EDXRF 分析结果

化学成分	样 品 号						
	1226-1	1226-2	1226-3	1550-1	1550-2	1551	5530
Na ₂ O	—	5.0946	—	—	—	—	—
MgO	—	0.84906	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0.19514	0.94026	—	—	—	—	—
SiO ₂	0.80952	2.3679	1.889	1.5534	2.6149	4.1513	0.87268
P	0.43586	1.846	0.39137	0.29783	0.54873	0.70586	0.4396
S	1.1932	7.1544	1.3314	1.3801	1.2534	1.3846	1.2145

(续表 4)

化学成分	样 品 号						
	1226-1	1226-2	1226-3	1550-1	1550-2	1551	5530
Cl	痕量	痕量	痕量	0.1113	—	痕量	0.19926
K ₂ O	0.16245	0.58329	0.28693	0.16267	0.33877	0.3599	0.13288
CaO	0.31952	1.0183	0.21088	0.20701	0.20959	0.27918	0.26411
Cr ₂ O ₃	痕量	0.18929	0.20085	0.15693	0.16801	痕量	0.12288
MnO	0.24049	—	—	—	—	—	痕量
Fe ₂ O ₃	96.543	79.876	95.634	96.131	94.867	92.983	96.716

由表 4 数据可知,铁器锈蚀产物化学成分以铁元素为主,与 X 射线衍射分析结果一致。但铁锈样品中存在痕量的氯离子,氯离子对于铁器文物的保存使用是极为不利的,由于氯的离子半径小,钻透力强,在一定条件下,将形成铁器基体腐蚀的恶性循环。

由铁锈样品的 X 射线衍射分析和 X 射线荧光分析结果可知,铁锈的主要成分是针铁矿和纤铁矿。

此外,在 1226 号样品表面极小的白色点状锈蚀产物,因无法取样进行 X 射线衍射分析,不能判断这些锈蚀产物的矿物成分,但依据铁器锈蚀产物的形态特征及铁锈主要成分,它们应该是菱铁矿。

4 器物病因分析

综合研究以上各种分析数据,结合这 6 件铁器的埋藏环境、文物库房保存状况以及入库前的保护措施等因素,得出其产生锈蚀的原因有以下几个方面:

- 1) 铁是活泼性金属,易于氧化腐蚀。因此,这 6 件器物在地下埋藏时,就已经与土壤及地下水中的可溶盐、微生物、有机酸等发生反应产生锈蚀。形成的锈层因疏松多孔,孔中填充了粘土颗粒,为铁器继续生锈埋下隐患^[1]。
- 2) 铁器在入库房时,没有完全清洗干净,除锈不到位,加上库房有一定的湿度,致使空气中的水分可透过锈层孔隙在未锈的铁质部分凝结,导致土壤中的有害成分继续危害铁器。
- 3) 埋藏于土壤中形成的锈层与存放于库房中形成的锈层,它们的孔隙率及所含粘土量不同,新旧锈层的物理性质存在差异,对温湿度变化形成的热胀冷缩和湿胀干缩效应反应不同步,致使表面铁锈开裂^[2]。
- 4) 由于保存环境的高温高湿性,在空气中 CO₂ 的缓慢作用下,在铁器表面形成了白色菱铁矿锈蚀产物。
- 5) 有的器物虽然经过修复保护,但材料使用不

当导致器物的锈蚀病害更严重。

5 六件汉代铁器的保护方法

针对这 6 件器物的保存状况、样品分析以及病因分析结果,参考相关资料^[3,4,5],结合我国常采用的铁器保护方法,我们采取了以下保护措施。

5.1 清洗污垢和除锈

双环耳铁釜、侈口圜底铁釜、铁三角架、铁剪以及铁罐表面布满污垢及铁锈,从显微分析结果看到,铁器底层锈蚀物较为致密,但表层锈蚀比较疏松,而且孔隙多、机械强度低,泥土多集中于该锈层中。我们知道,金属的锈分为有害锈和无害锈。无害锈是指在器物表面形成的各种颜色的腐蚀膜,对金属本身并不进一步腐蚀破坏,保留这层锈还会使器物显得古香古色。有害锈是指那些不仅在器物表面形成锈斑、锈块(通常比较疏松),而且不断对金属本身进行腐蚀的锈,必须清除。当然,有时无害锈覆盖了器物原有的纹饰、镶嵌、铭文,掩盖了其重要的历史、艺术和科学价值,也应该给予清除。由于这些器物的泥土与多孔锈粘合在一起,因此清除泥土与除锈应同步进行。锈层以 Fe²⁺ 为主,应选用适当的络合剂与铁锈反应,以达到除锈目的。因此,我们选用了近年广泛用于金属文物保护中的乙二胺四乙酸(EDTA)和乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA 二钠盐)作为清除剂,为了保证这些器物表面污垢和锈斑符合文物清除要求,选用具有可比性的锈蚀铁片进行试验,试验结果证明:用 7.5% 的 EDTA 二钠溶液较为理想。经用 7.5% 的 EDTA 二钠溶液浸泡双环耳铁釜 22 小时后,大部分污垢和有害锈已被清除。侈口圜底铁釜、铁三角架、铁剪用以上相同的方法浸泡都取得成功。由于铁罐锈蚀十分严重,而且曾经用石膏修补过,如果用溶液浸泡的方法清除,铁罐极易松散破碎。因此,用脱脂棉浸泡 7.5% 的 EDTA 二钠溶液后,敷到铁罐表面,让其缓慢去除污垢和有害锈。铁利器虽然已经锈蚀,但其病害程度不及其他 5 件器物严重,浸泡时间相应减少至 4 小时。用络合剂清

除铁器的污垢和有害锈后,及时用蒸馏水清洗器物。对于使用化学方法还不能去除的污垢和锈斑,用牙科打磨机或超声波清洁器来机械去除。由于在锈蚀产物的化学成分分析中得出,这些器物多含氯离子,因此,经过 EDTA 二钠溶液和机械打磨去锈后的器物,分别用 3.8% 和 2.4% 的倍半碳酸钠溶液浸泡以去除氯离子,浸泡 20 天后,用硝酸银溶液检验无氯化银白色沉淀析出即可。

5.2 加固修复

为了保持器物的原貌、完整性以及防止器物开裂部分继续扩大,我们对器物采取了矫形和加固修复措施。虽然从除锈后的器物表面看,侈口圜底铁釜、铁三角架和铁罐都被修复保护过,具体年代没有记录,从修复材料推断应为距今 40 年以内,由于受当时保护知识和材料的局限性,保护效果不太理想,因此,有必要在除锈后,再进行矫形和加固修复保护。矫形主要是针对器物由于受到外力挤压或开裂引起的器形变化而采取的矫正措施,如双环耳铁釜、侈口圜底铁釜、铁三角架都采取了适当的矫正措施。除铁利器和铁剪之外的每件器物都采取了修复加固措施,加固修复的方法是铁粉 + AB 快速加固环氧胶 + 矿物颜料。另外,铁罐多处补有石膏,需要剔除,还以本来面目,为防止其在修补中变形破碎,采取分步挖补的修复方法,结果达到预期目的。经加固修复的器物,要用蒸馏水清洗干净,接着放进恒温干燥箱烘干。条件是在 60℃ 的恒温下,干燥 1.5 ~ 2 小时。经过烘干处理的器物没有发生颜色改变及干裂的现象。

5.3 缓蚀封护处理

为了减缓铁器的腐蚀速度,需要选择金属缓蚀剂,苯并三氮唑(BTA)是国内外常用的金属缓蚀剂,在我国文物界也常被使用。因此,我们用 1% 的苯并三氮唑溶液浸泡约 4 小时进行缓蚀处理。由于苯并三氮唑易挥发,所起作用难以持久,在藏品保存环境条件不太好的情况下,铁器在大气中还会有被腐蚀的可能,因此需要封护保护。根据有关资料,我们选择了乙醇、苯并三氮唑、聚乙烯醇缩丁醛、丙酮、B72 进行多种配方试验,最后决定采用 100g 乙醇 + 1g 苯并三氮唑 + 4g 聚乙烯醇缩丁醛作封护剂。器物被封护后,仍能保持文物历史原貌。6 件汉代铁

器修复保护前后形貌对比见图 14 所示(见彩版第 4 页图 14)

5.4 制作囊匣,放置保护修复后的铁器

这样做的目的一是避免灰尘等落在铁器上危害铁器;二是在囊匣中放入固体缓蚀剂,达到更好的缓蚀效果;三是在囊匣中放入干燥剂,以保持囊匣中的环境湿度相对低一些,以有利于铁器的保护。

6 结 论

1) 汉代铁器的主要病害原因是埋藏环境中的粘土矿物质及出土后降落在铁器表面的空气中的漂尘。

2) 清洗去污方法:用 7.5% 的 EDTA 二钠去除污垢和有害锈,再用 3.8% 和 2.4% 的倍半碳酸钠溶液浸泡以除去氯离子。

3) 加固修复方法:用铁粉 + AB 快速加固环氧胶 + 矿物颜料。

4) 封护剂:用 100g 乙醇 + 1g 苯并三氮唑 + 4g 聚乙烯醇缩丁醛。

5) 修复后的器物表面污垢和有害锈得到了有效清洗,原来开裂部位也能得到较好的修补复原,从而保护了文物的历史原状。

参考文献:

- [1] 郭 宏,黄槐武.文物保护中的“水害”问题[J].文物保护与考古科学,2002,14(1):56-62.
GUO Hong, HUANG Huai-wu. The problem of water harms in cultural relics' conservation[J]. Sci Conserv Archaeol, 2002, 14(1): 55-62.
- [2] 郭 宏.文物保存环境概略[M].北京:科学出版社,2001:55.
GUO Hong. An introduction to cultural object environmental conservation [M]. Beijing: Science Press, 2001: 55.
- [3] 宋迪生,等.文物与化学[M].成都:四川教育出版社,1992:8.
SONG Di-sheng, et al. Cultural relics and chemistry. Chengdu: Sichuan Education Publishing House, 1992: 8.
- [4] 王惠贞.文物保护材料学[M].西安:西北大学出版社,1995:8.
WANG Hui-zhen. Materials of science conservation [M]. Xian: Xibei University Publishing House. 1995: 8.
- [5] 陆寿麟,李化原,蔡学昌.中国文物和文物保护技术[M].济南:山东友谊出版社,2001:8.
LU Shou-lin, LI Hua-yuan, CAI Xue-cheng. China relics and relics' conservation technology [M]. Jinan: Shandong Youi Publishing House. 2001: 8

The reconstruction and conservation research on Han Dynasty ironware in Guangxi Museum

PAN Yu - sheng, HUANG Huai - wu

(*Guangxi Zhuang Autonomic Province Museum, Nanning 530022, China*)

Abstract: Guangxi Museum collects a number of Han Dynasty ironware cultural relics. Because of the influence of the environment before they unearthed, improperly protection before stored in warehouse and the warehouse environment etc, these ironware had suffered from the serious corrosion.

To prolong the life span of these Han Dynasty ironware cultural relics and reduce their corrosion, we adopted comprehensive analysis means to test some of the ironwares, which included the metallurgical and mineralogical microscope analysis, the scan electric mirror analysis, the electronics probe surface analysis, the X ray diffraction analysis and the X - ray fluorescence spectrometry etc.

According to the analysis results, we adopted 7.5% Na₂ - EDTA solution to clean dirt and rust on these objects, and used 3.8% and 2.4% Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O solution to soak them to get rid of chlorine ion. At the same time we used iron powder plus AB to quickly reinforce the wreath oxygen gum plus the mineral pigment to repair. Simltaneously, we used 100g alcohol plus one gram of C₆H₅N₃ plus 4 gram of PVB to seal for further protection. The results showed a good effect.

Key words: Guangxi Museum; Han Dynasty ironware; Corrosion; Repair and protection