

铁器文物腐蚀与保护的几个问题

□ 李建丽

摘要：铁，作为一种生活中常见的元素被我们熟知，而且由于铁的化学性质相对于金、银、铜等金属更为活泼，化学稳定性差，因而更容易腐蚀生锈。古代铁制品是铁元素和碳元素形成的混合物或化合物，极容易受到环境影响而发生化学腐蚀、电化学腐蚀以及细菌腐蚀。如不及时地采取科学、有效的保护处理，铁质文物将会面临进一步的腐蚀，并且随着时间的延长，铁质文物会逐层脱落，直至锈蚀殆尽。本文就铁器文物腐蚀与保护的研究现状展开探讨，以期相关工作起到参考作用。

关键词：铁质文物 防腐蚀材料 缓蚀剂 封护剂

一、铁质文物腐蚀的根本原因

目前对于铁质文物腐蚀的影响因素方面的研究已十分系统、完整。在《文物保藏学原理》中，根据腐蚀环境的不同将腐蚀分为大气腐蚀、土壤腐蚀、海水腐蚀，并分别阐述了每一类腐蚀的影响因素，但未提到腐蚀的根本原因。还有学者将腐蚀反应的影响因素分为内因和外因，内因是文物本身的化学组成、内部与表面的结构等，由此决定它的特性；外因是指文物所在的环境中，如温度、湿度、光线、环境大气污染和地质污染等。但关于腐蚀的根本原因仍有待研究。有学者将氯离子、铁自身的结构性质等因素归为腐蚀发生的原因。文物的组成成分不均匀、氯离子等因素可能会影响腐蚀反应，生成不同种类的电化学腐蚀，但文物组织结构的差异、表面金相组织的不同等因素，绝不是引起电化学腐蚀的原因，这些铁质文物自身的结构性质，也不是造成腐蚀反应的内在因素。它们都是腐蚀反应加速的原因而非腐蚀反应的原因。如文物界的“谈氯色变”，氯离子的存在会加速铁质文物的腐蚀速率，但并不代表它是腐蚀发生的原因。简要推理可知，若文物储存于只有氯离子的环境中、或是文物只是表面或结构十分不均匀，文物的腐蚀反应也不能进行。上述各类影响因素会使铁质文物在腐蚀环境中形成微电池，尽管如此，若是腐蚀体系中，没有腐蚀反应的根本原因的存在，即使各种因素已使文物表面具有电化学不均匀性，其腐蚀过程仍无法进行。

二、腐蚀的严重性

依据金属腐蚀的电化学理论，铁质文物的腐蚀依然遵循金属腐蚀的电化学机理，只是，在出土之前已遭受到严重的腐蚀，出土并进入富氧的大气环境后，一个高效的铁腐蚀电池体系立刻开始启动并以极高的速度在腐蚀的第三阶段运行。这是金属文物区别于一般工业制品在腐蚀方面的最著的特点。从哲学上看，这就是所谓矛盾的特殊性问题，不了解矛盾的特殊性就无法认识具体的事物。基于同样的观点，铁质文物又与青铜器不同，从金属学讲，铜及其合金易钝化金属，通常条件下，在腐蚀过程中很容易再次钝化。与此相反，铁是活泼金属，不仅阳极过程的电流密度大，而且没有特殊的条件，是很难进入钝态的。也就是说，铁在全面腐蚀阶段，其腐蚀速度仅受阴极过程控制。大量的实验事实已证明，铁的腐蚀产物中，有许多成分是氧进行还原反应的良好电催化剂，即我们俗称有害锈，可极大地加速阴极过程，从而加速铁的腐蚀。因此必须充分认识到当前铁文物所面临的严重腐蚀问题。

三、铁质文物材料保护措施

1. 铁质文物的脱盐保护

20世纪90年代，国外曾有报道称，因长期埋藏于土壤中，铁质文物随着周围环境的变化而腐蚀加剧，其表面锈层很容易吸收环境中的可溶性盐类，其中，含氯的盐类对铁质文物的腐蚀有促进

作用。很多研究也表明,大部分出土的铁质文物均含有氯化物(电解质),其一旦出现在潮湿的空气中,即会发生一系列电化学反应,对其进行脱盐清洗是开展出土铁质文物保护的首要工作。脱盐的方法有很多种,主要包括蒸馏水浸泡脱盐法、碱性溶液浸泡脱盐法、去离子水浸泡法、碱性亚硫酸盐还原法、离子电泳法、电解法、等离子体化学法等,这些方法各有优缺点。研究表明,碱性亚硫酸盐溶液的脱盐效率最高,但对器物的外观颜色和锈蚀成分影响很大;去离子水浸泡法的脱盐效率最低,但对器物锈蚀成分的影响最小。脱盐完毕后,必须用蒸馏水漂洗文物。在以上传统脱盐技术的基础之上,可以融入现代科技手段(如XRD、ICP、IC、SEM、金相分析),以达到更好的保护效果。

2. 铁文物的封护

传统及合成有机高分子封护材料,目前常用的表面封护材料是丹宁、ParaloidB-72和石蜡等。这些材料各有优缺点,国内铁质文物保护领域使用频率最高的是丙烯酸树脂ParaloidB-72,封护操作后在文物表面会出现光亮;使用丹宁后,文物表面容易变黑;使用石蜡封护后的铁质文物极不稳定,且在文物表面会出现油腻感。铁质文物表面封护材料极易受表面处理效果和环境条件的影响,因此,确定合理有效的科学保护方法和材料尤为重要,同时,研究新的封护材料也非常必要。沈大炳等人的研究表明,将铁质文物进行脱水干燥后,放入加热熔融的石蜡中,可达到封护效果。但不适用于大型器物,只适用于处理较小的器物。很多天然的封护材料不断被发现使用,如虫白蜡、虫胶、棕榈蜡及蜂蜡等,它们的优点是可直接刷涂在铁质文物表面,比石蜡容易使用。整体而言,这些传统的有机封护材料还有很多不足之处。所以,很多合成有机高分子封护材料不断得到研究,如干燥快、坚硬耐磨的硝基清漆,黏度低、流动性好、易于渗透的丙烯酸类材料,较高透明性、耐寒性、耐冲击、耐紫外辐照的聚乙烯醇缩丁醛和适于铁质文物带锈保护的甲基三甲氧基硅烷低聚体等。

3. 关于磷化-封护处理

磷化作为钢铁材料的保护工艺在铁质文物的保护中已有报道,磷化作为涂装的前处理工序也已在工业中广泛应用。本文的盐水浸泡试验和中性盐雾腐蚀试验给出了磷化试片和磷化-封护试片的定量测试结果。在经36天浸泡后磷化-封护

腐蚀电流密度小于磷化的腐蚀电流密度,且磷化膜和封护膜结合形成的双膜层具有更好的保护效果。其原因可以这样分析:有机封护膜作为腐蚀电池的阴极,可对氧的还原产生较强的阻化作用,单独应用时易遭到初期腐蚀产物的破坏,因此防护作用不强。在没有磷化膜时,铁基体作为腐蚀电池的阳极,有机层腐蚀电池的阴极,腐蚀沿着铁基体与有机层之间发生缝隙腐蚀。腐蚀产物的堆积和体积膨胀会造成膜层的迅速破坏,这与我们平时所看到的漆膜脱落时,铁基体已严重腐蚀的现象是一致的。磷化膜不仅可有效地抑制铁腐蚀,而且与铁基体和有机膜层均具有良好的结合强度。磷化膜可较好地抑制早期腐蚀对涂装层的破坏,这是其一;从磷化的角度看,由于磷化膜具有一定的空隙,表现为铁的小孔腐蚀,磷化膜孔被有机封护剂封闭后,抗蚀作用会得到进一步的增强。因此,二者的协同效应进一步提高了膜层对铁基体的保护能力。

四、结束语

由于铁器文物的质地、冶炼、加工技术及埋藏环境等因素的影响,保存完好的铁器文物很少,出土后暴露在自然环境当中,由于各种环境因素的影响,会加速铁器文物的腐蚀,因此铁器文物的保护修复就显得极其重要。我们在保护修复铁器文物时,应遵循保持原状和最少干预等文物保护的基本原则,尽可能地保持文物的历史价值、艺术价值和科学价值,只有认真、细致、严格、规范地把各项工作做好,才能确保铁器文物藏品的安全,也才能充分发挥其在教育、研究、展示、宣传等方面的积极作用。

参考文献

1. 史秀芳《博物馆文物管理与改进》,2016年第4期,47页。
2. 贾文婷《遗址博物馆大气环境与文物病害的理化关联》,中国科学院研究生院(地球环境研究所),2015年。

(作者工作单位 山西省艺术博物馆)