

有机-无机杂化物在铁质文物保护中的应用研究

程 蓓¹, 何积铨²

(1. 北京科技大学冶金与材料史研究所, 北京 100083;

2. 北京科技大学材料科学与工程学院腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘要: 常用的铁质文物表面保护材料性能尚需完善, 其与材料科学发展的关系甚密。有机-无机杂化物是材料学领域的新兴产物, 它能将有机物和无机物的性能融为一体或赋予其新的性能。本工作根据溶胶-凝胶法的基本原理制备出一种有机-无机杂化物 MT, 经过盐雾加速腐蚀测试、电化学测试等大量模拟、对比实验, 证明该文物保护剂能够有效减缓铁质文物的腐蚀, 并解释了其封护保护原理。

关键词: 铁质文物; 溶胶-凝胶法; 有机-无机杂化物; 文物保护

中图分类号: K876.42 **文献标识码:** A

0 引言

针对铁质文物, 目前普遍认可的保护方法是清理、加固、去氯、除锈等。然而, 经过在允许的美学和文物保护标准范围内处理的铁器, 仍会不断地遭受来自大气中各种有害因素的侵蚀。虽然条件好的博物馆可以严格控制其存放温湿度和其他条件, 但是多数博物馆是没有这种保护环境的。尤其是室外露天文物, 由于环境有害因素的影响, 必然会加速锈蚀。

我国已经出台了相关政策法规以减缓工业、生产和交通等方面造成的环境污染, 但这不是短期就能被完全控制的, 而且除了产生有害因素的人为作用以外, 还有自然作用。因此, 对于铁质文物, 表面保护显得尤为重要。

在表面保护剂的选择上, 目前, 国内文物保护领域较多使用的是 B72。通过两种或多种材料的功能复合、性能互补和优化而制备出的复合材料, 具有广阔的应用前景, 预计将成为 21 世纪的主导材料^[1]。结合材料科学的新发展, 利用溶胶-凝胶法制备有机-无机杂化材料作为铁质文物的表面保护剂, 将是非常有意义的发展方向。

1 溶胶-凝胶法制备有机-无机杂化材料的基本原理

有机-无机杂化材料, 是由有机相和无机相构成的一种均匀的多相材料, 该材料中至少有一相的尺

寸或有一个维度的纳米数量级^[2]。由于无机相与有机相不是简单的加合关系, 它们之间存在较牢固化学键的结合, 能使杂化物达到分子级分散水平, 从而改善网络结构, 尤其是将有机-无机材料的不同性能融为一体或赋予其新的性能^[3]。有机-无机杂化物的制备方法有多种^[4], 其中溶胶-凝胶法具有工艺过程简单、反应易于控制等优点^[5], 具体是指无机盐或金属醇盐经溶液、溶胶、凝胶过程而固化, 再经热处理而制成的一种化合物^[6]。

2 合成工艺

该方法的基本工艺为: 前驱体溶于水或醇中发生水解缩聚反应先制得溶胶, 由于溶胶胶粒的粒径处于纳米级范围, 所以在前驱体形成的溶胶中可以很方便地加入有机单体或聚合物, 涂施于底材后, 溶胶逐渐变成凝胶, 烘干处理即可。制备工艺过程如图 1 所示^[7]。

本次实验以甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体, 采用正交设计法进行实验优化, 筛选出反应的主要影响因素, 通过多次制备工艺实验, 最终确定较优的配制工艺: 将 MTES 和 TEOS 按一定比例加入到反应器中, 搅拌均匀, 控制温度在 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 时, 加入计量水和催化剂进行水解缩聚, 反应结束后, 逐渐降温出料, 添加适量无水乙醇作溶剂即可。将制备出的杂化物溶液 (以下简称 MT) 涂施于基体 (载玻片、聚乙烯薄膜、铸铁试

收稿日期: 2007-07-02; 修回日期: 2007-09-10

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划资助项目——“文化遗产保护关键技术研究” (2006BAK20B03)

作者简介: 程 蓓 (1982—), 女, 文物保护方向硕士研究生, Email: chengbei32@sina.com

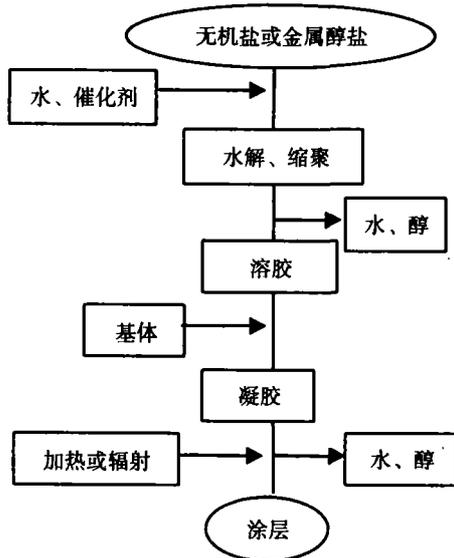


图1 溶胶-凝胶法制备有机-无机杂化物的基本工艺过程图
Fig.1 Flow chart showing the procedure for preparing of the inorganic-organic hybrids in sol-gel method

片和宋代铁钱)表面后,逐渐加温至100℃固化成膜。分别进行不同性能的实验测试,考察其作为铁质文物保护剂的可行性。

3 模拟铁质文物保护的综合作用研究

为保证实验平行,考虑被保护试样具有代表性,同时尽量减少对文物的损坏,模拟山西蒲津渡遗址出土的铁牛的组分、相组织等铸造加工了一批灰口铸铁试片,以备实验之用。

选今国内文物保护领域常用的表面封护剂 Paraloid B72 作为性能测试的对比对象,参照金属腐蚀学、电化学等相关理论,考察上述方法制备的有机-无机杂化物材料 MT 的相关性能及其对金属文物的保护效果。B72 常用浓度范围一般在 3% ~ 10% 左右,浓度过高易在文物表面产生眩光,浓度过低则保护效果不好。因此,选择以丙酮为溶剂配制的 5% B72 溶液浓度为性能测试的对比对象。

3.1 测试内容

3.1.1 憎水性测试 采用拍照测量角度法,分别测定涂施于载玻片上的两种被测保护剂表面水滴的接触角 θ ,并以此评价膜层的憎水性。测量结果见表 1。

表1 样品上水滴的接触角测量结果

Table 1 The data for drip contact angle of the samples

	空白试样	B72 试样	MT 试样
接触角 $\theta/^\circ$	58.32	76.05	80.54

从表 1 数据可以看出:B72 和 MT 保护剂均有

一定憎水性,而 MT 的憎水性略强于 B72。

3.1.2 附着力测试 按照 GB9286-1988 采用划痕法测定载玻片上 B72 和 MT 薄膜附着力^[8];用锋利的铝合金刀片在涂施过 MT 和 B72 的载玻片上刻划出 1mm × 1mm 的正方格子,压力要使刀尖一次划至基体,观察划口及交叉处,有无出现脱落或开裂现象。

测试结果表明,两种保护剂均无明显的脱落或开裂,说明 MT 和 B72 的附着力均良好。

3.1.3 透水性测试 在称量皿中注入一定量蒸馏水,并在皿口上用密封胶封盖一层涂施有所要测试保护材料的聚乙烯薄膜,皿口实验透湿面积 $A = 2.75 \times 10^{-3} \text{ m}^2$,用螺旋测径器测量薄膜厚度之后,放入有变色硅胶的干燥器内,以保持恒定的膜内外水汽压差,再把干燥器放在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温箱中,在测试时间 $t = 72\text{h}$ 后取出,并称量测试前后质量变化量 $\Delta m(\text{g})$,最后按照公式(1)计算出水蒸气透过率 $WVT(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ ^[9],结果见表 2、图 2。

$$WVT = \Delta m / (A \cdot t) \quad (1)$$

表2 膜的透水性测试结果

Table 2 The data for permeability to water vapor of the films

编号	膜厚 /mm	质量变化量 $\Delta m/\text{g}$	水蒸气透过率 $WVT/\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
空白试样	//	0.3272	1.6525
B72 试样	0.009	0.2221	1.1217
MT 试样	0.010	0.3105	1.5682

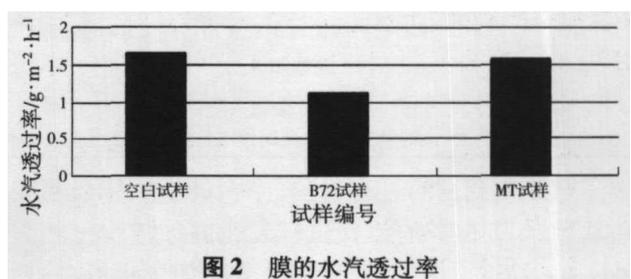


图2 膜的水汽透过率

Fig.2 The histogram for permeability to water vapor of the films

从以上数据中可以看出,经过 72 小时的恒温,虽然聚乙烯薄膜上所涂施的两种薄膜厚度基本接近,但杂化物 MT 膜的水汽透过率明显高于 B72 膜的水汽透过率,且基本接近空白试样的水汽透过率,这也说明,该杂化物 MT 膜对水汽的透过不会有较大阻碍。

3.1.4 耐腐蚀性能的电化学测试 利用本课题组合作研发的 PS-168 型腐蚀测量系统,分别测定用 MT 保护剂和 B72 溶液封护保护过的模拟唐代铁牛铸铁试样在蒸馏水中及模拟铁牛现场雨水溶液中的

阴、阳极极化过程。采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(本工作所用均为饱和甘汞电极/*vs.* SCE),辅助电极为碳棒。

模拟铁牛现场雨水溶液(pH = 5.9)按照蒲津渡遗址雨水的现场检测结果进行配制,如表 3^[10]。

表 3 模拟铁牛现场雨水溶液的离子浓度

Table 3 The data for ion concentration of simulating rainwater solution at iron bull scene

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
离子浓度/mg · L ⁻¹	20.8	2.6	9.3	2.8	1.2

从两张极化曲线图图 4、图 5(见彩版第 1 页图 2,3)可以看出:B72 和 MT 保护剂均有一定防腐保护效果。

图 4 中,空白铸铁试样的自然腐蚀电位(-554mV)较涂施 MT 保护剂铸铁试样的(-417mV)和涂施 B72 铸铁试样的(-376mV)负大约 150mV 左右;但是,涂施 MT 的铸铁腐蚀电流密度略小于涂施 B72 的,说明 MT 保护剂在蒸馏水中的防腐蚀性略强于 B72。

图 5 中,空白铸铁试样的自然腐蚀电位(-570mV)也较涂施 MT 保护剂铸铁试样的(-395mV)和涂施 B72 铸铁试样的(-427mV)负

大约 150mV 左右;但是,涂施 B72 的铸铁腐蚀电流密度明显比涂施 MT 的大,相差约有一个数量级(MT 试样的腐蚀电流密度约为 10⁻⁴ mA · cm⁻², B72 试样的腐蚀电流密度约为 10⁻³ mA · cm⁻²),说明 B72 在模拟雨水对金属基体的保护性弱于 MT 保护剂。这从实验过程中溶液的色泽变化情况中也可以佐证:B72 保护的铸铁试样在模拟雨水中的极化曲线测试结束后,溶液有轻微的变黄,说明铸铁上有锈蚀产物溶解于其中,而其他样品实验后的溶液颜色没有明显变化。因此,总体上讲 MT 保护剂对金属基体的防腐蚀性优于 B72。

3.1.5 盐雾加速腐蚀测试 将模拟铁牛铸铁的空白试样、涂施过 MT 保护剂和 B72 溶液的铸铁试样(试样表面积为 6.88 × 10⁻³ m²)放在国产 FQY025 型盐雾加速腐蚀测试箱中,按照《GB/T 10125 - 1997 人造气氛腐蚀实验——盐雾试验》进行测试,温度控制在(35 ± 1) °C,保持连续喷雾状态,保持试样的正面与水平面呈 60 ~ 75° 夹角,喷雾液体使用与极化曲线测试相同的模拟雨水溶液(参见 3.1.4),持续时间 504 小时,每 24 小时观察一次,记录表面情况,并依次调换试样的悬挂位置以求平均。

盐雾加速腐蚀测试的表观描述见表 4。

表 4 盐雾加速腐蚀测试的表观描述

Table 4 The description for the samples' appearance in the salt - mist accelerating corruption test

试样编号	表 观 描 述
空白试样	24 小时内出现了约占总面积 50% 的大面积均匀锈蚀点,并不断增多、扩大;大约在 96 小时之后,表面形成密集锈蚀层,几乎完全遮盖了基体。
B72 试样	48 小时内出现了 2、3 个针眼大小的锈蚀点,随后开始逐渐缓慢地增多、扩大;504 小时后在表面形成约占总面积 40% 的均匀锈蚀斑。
MT 试样	144 小时内出现了 1、2 个针眼大小的锈蚀点,但是没有明显的增多、扩散的迹象;384 小时后,新增加 3、4 个针眼大小的锈蚀点,并且锈蚀点的扩大速度缓慢。

从该项测试的过程看出,空白铸铁试样极易发生腐蚀;B72 保护的铸铁试样发生腐蚀的程度相对小一些,经过干燥后,发现铸铁表面的膜层泛白;而 MT 保护的铸铁试样有较明显的耐腐蚀性,不仅出现锈蚀点晚,而且总体锈蚀点少、腐蚀加重速度慢,干燥后表面没有明显变化。这从图 6(见彩版

第 1 页图 4)的实验前后对比照片上能明显看出(腐蚀前,深色花纹为铸铁试样的铸造纹理;腐蚀后,黄褐色为锈蚀产物)。

采用增重法按照公式(2)、(3)^[11]计算腐蚀速率,并利用计算式(4)考查保护剂对金属试样的增重影响,结果见表 5。

表 5 模拟铸铁的盐雾腐蚀速率测试结果

Table 5 The data for the corruption rates of the simulating cast iron cultural relics

数据记录	空白试样	B72 试样	MT 试样
涂膜增重质量/g	//	0.0653	0.0630
涂膜的单位面积增重 ΔW/g · m ⁻²	//	9.4913	9.1570
腐蚀增重质量/g	0.3511	0.0252	0.0189
腐蚀速率 V ⁺ /g · m ⁻² · h ⁻¹	0.1013	0.0073	0.0055
腐蚀抑制率 I/%	//	92.7937	94.5706

$$V^+ = (m_2 - m_1) / (s \cdot t) \quad (2)$$

$$I = (1 - V/V_0) \times 100\% \quad (3)$$

$$\Delta W = (m_1 - m_0) / s \quad (4)$$

式中, m_0 为未涂施保护剂的试样质量(g); m_1 为涂施保护剂固化后的质量(g); m_2 为盐雾腐蚀测试后经干燥至恒重的质量(g); V^+ 为金属腐蚀速率($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); 有保护的金属腐蚀速率 $V(\%)$; 无保护的金属腐蚀速率 $V_0(\%)$; I 为腐蚀抑制率($\%$); s 为试样表面积(m^2); t 为测试时间(h); ΔW 为涂膜的单位面积增重($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)。

3.1.6 耐紫外光老化性能的电化学测试 将用 MT 保护剂和 B72 溶液封护过的模拟铁牛铸铁试样放在 36W 的紫外灯下连续照射 3 周, 紫外光波长 365nm, 保持样品表面与灯管距离 3cm 左右。辐照完毕后, 测试其在蒸馏水中的极化曲线, 方法同 3.1.4 所述。

图 7(见彩版第 1 页图 5)中, 涂施有 MT 保护剂的铸铁试样经过 3 周紫外辐照后, 腐蚀电流密度与未经辐照的差异不大, 而自然腐蚀电位(-311mV)较未经辐照的(-417mV)有所正移, 可以说经过紫外光辐照后, MT 的保护性不仅没有下降而且还有一定增强。

图 8(见彩版第 1 页图 6)中, B72 经过 3 周紫外辐照后, 自然腐蚀电位(-384mV)与未经辐照的(-376mV)较接近, 但经过辐照的腐蚀电流密度略有增加, 证明 B72 经过辐照后对基体铸铁的保护性有一定减弱。这一点从实验过程中溶液的色泽变化情况中也能佐证: 经过紫外辐照的 B72 在蒸馏水中测试结束后, 铸铁试样表面上出现多处黄色锈点, 其它有保护的样品均没有这一现象。

图 9(见彩版第 2 页图 7)中, 两种保护剂经过辐照后, 仍然具有一定的保护性; 但是, 经过 3 周紫外辐照的 MT 的自然腐蚀电位(-311mV)较 B72 的(-384mV)正, 且 B72 的腐蚀电流密度较 MT 的大将近有一个数量级(MT 试样的腐蚀电流密度约为 $10^{-4} \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, B72 试样的腐蚀电流密度约为 $10^{-3.2} \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。由此证明经过 3 周紫外光连续辐照后, MT 的耐腐蚀性仍优于 B72, 从图 9 和图 4 两种保护剂在蒸馏水中的极化曲线图也能清楚的对比出辐照前后防腐蚀性的变化差异。

3.2 MT 保护剂对铁质文物的保护效果

从以上各相关性能的测试结果看出, 利用溶胶-凝胶法制备的该有机-无机杂化物 MT 基本符合文物保护的要求, 有用作铁质文物封护保护剂的可行性。现将其应用于宋代铁钱——政和通宝上, 采用气相环境的腐蚀加速实验——恒温恒湿盐雾实验对比评价其保护效果。

宋代铁钱的外层包裹着一层锈壳, 影响外观, 用专用工具去除后, 只做一些简单的清理: 先用去离子水反复冲洗铁钱表面, 再放入 50℃ 烘箱中强制干燥一段时间, 待铁钱冷却取出后, 用脱脂棉蘸取乙醇轻拭表面。涂膜分别使用洁净的软质毛笔蘸取适量的 B72 溶液和 MT 溶液, 均匀地涂施于铁钱表面 2 遍, 并固化。

把处理后的铁钱放入盐雾箱中接受连续喷雾加速腐蚀, 喷雾液体仍为模拟雨水(参见 3.1.4), 温度控制在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$, 每 24 小时观察一次样品状态。结果见表 6, 图 10(见彩版第 2 页图 8)。

表 6 铁钱的保护处理和结果

Table 6 The description for conservation to the iron cultural relic coins

编号	样品处理方法	腐蚀以前	状态描述
铁钱样品 1	经去锈、清理、脱脂后, 以 B72 溶液封护	颜色有所加深	腐蚀约 120 小时左右出现明显黄色锈迹
铁钱样品 2	经去锈、清理、脱脂后, 以 MT 保护剂封护	颜色有所加深	腐蚀 144 小时左右无明显变化

3.3 MT 保护剂的红外表征

采用美国 NICOLET 470 型傅立叶变换红外光谱(FTIR), 对 MT 保护剂、前驱体甲基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯及前驱体共混物分别进行化学结构分析与表征, 结果如图 11(见彩版第 2 页图 9)所示。

分析红外谱图, 根据文献[12~14]可知: 2980cm^{-1} 、 1390cm^{-1} 和 780cm^{-1} 处的吸收峰证实了 $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ 的存在, 1190cm^{-1} ~ 1140cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的骨架振动, 3423cm^{-1} 处的吸收峰为缔合-OH 的伸缩振动(包括 $\text{Si}-\text{OH}$), 位于

1275cm^{-1} 处的吸收峰表明有 $\text{Si}-\text{C}$ 键, 960cm^{-1} 处的吸收峰证明有 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键存在, 1101cm^{-1} 处和 797cm^{-1} 处的振动是 SiO_2 的特征吸收峰。特别说明: 位于 2350cm^{-1} 左右的吸收峰为仪器本身原因所致, 对实验结果没有明显影响, 仅需排除对其考虑。

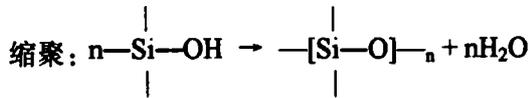
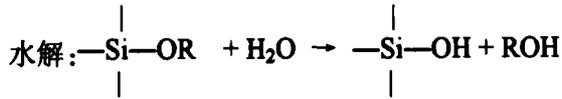
4 讨论

4.1 有机-无机杂化物 MT 的防腐蚀性能

实验样品选择的模拟唐代灰口铸铁, 组分中含有大量石墨条、铸造缺陷和杂质, 容易发生腐蚀, 这对两种保护剂来说是个考验。

极化曲线测试和恒温恒湿盐雾加速腐蚀实验的结果证明,MT 保护剂具有较好的防腐蚀性能,它在对基体单位面积增重相对于 B72 较小的情况下,有效减小了金属的腐蚀速率。

结合图 11 和相关文献^[12,15]分析,在制备反应中,作为原料的正硅酸乙酯和甲基三乙氧基硅烷可发生如下基本水解和缩聚反应:



正硅酸乙酯反应后将形成类似于石英玻璃的无机网络骨架结构;甲基三乙氧基硅烷的水解缩聚产物将以网络修饰体与网络形成体的形式与无机网络键合,最终形成有机-无机互穿网络结构(图 12)。这种杂化网络体的表面有一层面外的-CH₃,对极性水分子有排斥作用,产生疏水性,而疏水性会直接影响薄膜的耐腐蚀性。

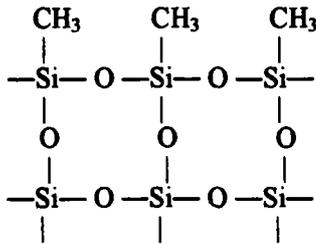


图 12 有机-无机杂化物 MT 网络结构示意图

Fig. 12 The net fabric diagram for the inorganic-organic hybrid MT

聚甲基丙烯酸酯类材料 B72 也具有一定的疏水性,但是有机物的柔韧性会使薄膜孔隙率增大,遇水溶胀,特别是暴露于大气中受水蒸气影响时,水分子可以进入涂层和基体之间的缝隙,使基体表面发生氧化,并不断扩大。然而,有机-无机杂化物 MT 膜既具有一定柔韧性,又具有一定机械强度^[16],由此能够阻碍电子和氧气在溶液与金属界面之间的自由扩散与迁移^[17],腐蚀反应的传输被有效地抑制了,因此腐蚀的过程将会减慢。

4.2 MT 保护剂的耐紫外光老化性能

耐紫外光老化性能测试结果说明:MT 保护剂在所经历的加速紫外光老化时间段内,防腐蚀性能不仅没有减弱,反而有所增强,但 B72 的防腐蚀性明显减弱了。对耐紫外光老化实验前后的 MT 保护剂进行红外光谱分析,结果见图 13(见彩版第 2 页图 10)。

从图 13 看出,除了 3423cm⁻¹-OH 的伸缩振动峰有一定减弱之外,MT 保护剂的其他吸收峰没有明显变化。结合文献[12]分析,MT 的固化温度低(最高 100℃左右),时间短,使得膜层中残留有水分和≡Si-OH 与≡Si-OEt 继续反应生成的醇,它们的存在多少都会影响膜层的防腐蚀性,而经过紫外光辐照后,醇和水分从硅氧骨架中逸出了,从而在一定程度上增强了防腐蚀性。

4.3 综合性能

在宋代铁钱的保护实验中发现,钱币在 B72 和 MT 保护后颜色均有所加深,但表面锈层明显没有开始时的疏松感了,根据文献推测^[11],在保护文物时 MT 主要是依靠网络结构上余留的-OH,与铁器表面的-OH 进一步反应,而形成的-Si-O-M 键,使 MT 以化学键的形式结合覆盖在器物表面。在没有-OH 的基体表面,这种材料也可以发生自聚合反应而形成保护层,从而起到一定加固作用,有效保护文物。

综合来看,MT 保护剂具有防腐蚀性、耐紫外光老化性、憎水性和附着力优良、原料价格较低,制备与使用简便以及固化温度易于达到等优点,相对于 B72 来说,它能为保存条件不完善的铁质文物提供更为充分的保护。同时,MT 保护剂优良的水蒸气透过性也为其应用于室外露天铁质文物保护提供了可能。

5 结论

通过在模拟铁质文物和宋代铁钱上的使用效果证明:利用溶胶-凝胶法制备出的有机-无机杂化物 MT 具有在铁质文物保护中应用的可行性。

致谢:在实验的研究和文章撰写过程中,得到了北京科技大学冶金与材料史研究所韩汝珍老师和孙淑云老师的指导与帮助,谨在此表示衷心感谢!

参考文献:

- [1] 裘小宁. 溶胶凝胶法制备无机有机杂化材料的研究进展[J]. 安徽工业大学学报, 2005, 22(1): 20-24.
QIU Xiao-ning. Progress on organic-inorganic hybrid materials by sol-gel progress [J]. J. Anhui Univ Technol, 2005, 22(1): 20-24.
- [2] 柯昌美, 汪厚植, 赵惠忠, 等. 聚合物基有机-无机杂化材料的制备研究[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2005, 28(3): 231-234.
KE Chang-mei, WANG Hou-zhi, ZHAO Hui-zhong, et al. Preparation of polymeric organic-inorganic hybrid materials [J]. J. Wuhan Univ Sci Technol (Nat. Sci, Edi), 2005, 28(3): 231-234.
- [3] 符连社, 张洪杰, 邵华, 等. 溶胶-凝胶法制备无机-有机杂化材料研究进展[J]. 材料科学与工程, 1999, 17(1): 84-88.

- FU Lian-she, ZHANG Hong-jie, SHAO Hua, *et al.* Progress on inorganic-organic hybrid prepared by the sol-gel process[J]. *Mat Sci Eng*, 1999, 17(1):84-88.
- [4] 张智强, 马琦, 张宝柱, 等. 有机-无机杂化材料的制备技术和应用前景[J]. *应用化工*, 2005, 34(7):389-393.
ZHANG Zhi-qiang, MA Qi, ZHANG Bao-zhu, *et al.* Preparation technology and applications on inorganic-organic hybrid materials[J]. *Appl Chem Ind*, 2005, 34(7):389-393.
- [5] 洪新华, 李保国. 溶胶-凝胶方法的原理与应用[J]. *天津师范大学学报(自然科学版)*, 2001, 21(1):5-8.
HONG Xin-hua, LI Bao-guo. Principle and application of sol-gel method[J]. *J Tianjin Normal Univ(Nat Sci Edi)*, 2001, 21(1):5-8.
- [6] 杨南如, 余桂郁. 溶胶-凝胶法的基本原理与过程[J]. *硅酸盐通报*, 1992, (2):56-63.
YANG Nan-ru, YU Gui-yu. The basic principle and process of the sol-gel process[J]. *Bull Chin Cer Soc*, 1992, (2):56-63.
- [7] Haas K H, Amberg-Schwab S, Rose K, *et al.* Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ormocers) and their combination with vapor deposited inorganic thin films[J]. *Surf Coat Technol*, 1999, (1):72-79.
- [8] 王禹慧, 赵景茂, 左禹. 铝合金耐蚀膜的制备及其性能研究[J]. *腐蚀与防护*, 2005, 26(10):432-435.
WANG Yu-hui, ZHAO Jing-mao, ZUO Yu. Preparation of corrosion resistant film of aluminium[J]. *Corr Prot*, 2005, 26(10):432-435.
- [9] 滕刚, 梁文涛, 李同信. 建立湿杯法测试涂膜水汽透过率[J]. *中国涂料*, 2004, (9):13-14.
TENG Gang, LIANG Wen-tao, LI Tong-xin. Establishment of up-right cup method for testing the Water vapor transmissibility on films[J]. *Chin Coat*, 2004, (9):13-14.
- [10] 杨小林. 蒲津渡遗址铁人现场保护录[M]//*文物保护与修复纪实*. 第11卷. 广州:岭南美术出版社, 2004:53-61.
YANG Xiao-lin. Report of conservation for the iron statues on the Pujin Site[M]//*Report on the conservation and preservation for cultural relics*. Vol. 11. Guangdong: Lingnan Art Press, 2004:53-61.
- [11] 杨璐, 黄建华, 等. 唐代铁佛残块及汉代铁剑的科学分析及有机硅在其保护中的应用[J]. *文物保护与考古科学*, 2004, 16:33-38.
YANG Lu, HUANG Jian-hua, *et al.* Analysis of iron cultural relic and the use of organic silica for conservation[J]. *Sci Conserv Archaeol*, 2004, 16:33-38.
- [12] 王华林, 余锡宾, 王长友, 等. PMTES/SiO₂ 有机-无机杂化材料的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15:92-94.
WANG Hua-lin, YU Xi-bin, WANG Chang-you, *et al.* Research on PMTES/SiO₂ organic-inorganic hybrid glass[J]. *Polym Mat Sci Eng*, 1999, 15:92-94.
- [13] 陈贻文, 李庆宏, 黄文亮. 有机仪器分析[M]. 长沙:湖南大学出版社, 1996:251-271.
CHEN Yi-wen, LI Qing-hong, HUANG Wen-liang, *et al.* Instrumental analysis of organic material[M]. Changsha: Hunan University Press, 1996:251-271.
- [14] Duan Liou, Angela B, Seddon. Near and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosils: vinyl and phenyl silicates[J]. *J Non-Crystall Soc*, 1997, 210(2):187-203.
- [15] 李西忠, 孔荣贵, 刘胜峰. 石刻保护有机硅涂料的研究[J]. *山东化工*, 1998:12-13.
LI Xi-zhong, KONG Rong-gui, LIU Sheng-feng. A study on organosilicone coating for protecting stone inscriptions[J]. *Shandong Chem Ind*, 1998:12-13.
- [16] 王秀华, 何建平, 王玲, 等. 多功能有机-无机杂化纳米涂层[J]. *涂料工业*, 2004, 34(11):37-39.
WANG Xiu-hua, HE Jian-ping, *et al.* Multifunctional organic-inorganic hybrid nanomaterials coatings[J]. *Paint Coat Ind*, 2004, 34(11):37-39.
- [17] 于兴文, 周瑞德, 尹钟大, 等. 2024 铝合金表面的三价稀土转化膜[J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(1):73-78.
YU Xing-wen, ZHOU Rui-de, YIN Zhong-da, *et al.* Rare earth metal conversion coating on aluminum 2024[J]. *Chin J Nonfer Met*, 1999, 9(1):73-78.

Research on application of inorganic-organic hybrids to the conservation of cultural iron relics

CHENG Bei¹, HE Ji-quan²

(1. Institute of Historical Metallurgy and Materials, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

(2. Centre of Corrosion and Protection, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Commonly used conservation materials for iron relics need to be improved, and development of such materials has very close relationship to the material sciences. inorganic-organic hybrids are new products of material science that mingle the properties of organic and inorganic materials, leading to new functions. In this article an inorganic-organic hybrid material PMTES/SiO₂ (or simply, MT) was prepared following basic rules for making sol-

gels. . . In comparison tests, for example using salt mist accelerating corrosion test and electrochemistry test, it has been shown that the hydrid is effective in lowering the corrosion rate of iron cultural relics. The preserving mechanism was explained.

Key words: Cultural iron relics; sol - gel process; Inorganic - organic hybrid; Conservation of cultural relics

· 通 讯 ·

《文物保护与考古科学》2008 年征订启事

《文物保护与考古科学》期刊自 2003 年起为季刊, 邮局发行, 邮发代号: 4 - 699; 全国各地邮局均可办理订阅手续(定价 8 元/期)。漏订者也可向编辑部联系邮购(地址: 上海市延安西路 1357 号(汇中商务楼一楼), 邮编: 200050)。

欢迎广大从事、关心和热爱文物与考古事业的单位、文物保护和修复科研人员、传统工艺研究人员、考古工作者、文物爱好者、科研人员、大专院校师生和科技管理人员等, 踊跃订阅。

邮购定价: 10 元/期(含平寄邮资)。

《文物保护与考古科学》编辑部

《文物保护与考古科学》1989—2008 年征订启事

《文物保护与考古科学》期刊创刊于 1989 年。1989 年至 2002 年为半年刊, 2003 年起改为季刊。共出版了 20 卷 52 期。另外, 2002 年增刊一册, 订价 50 元。

目前编辑部尚有少量《文物保护与考古科学》期刊 1989 - 2007 年的余刊, 可供整套或零散订阅。需订阅者请向编辑部联系邮购(地址: 上海市延安西路 1357 号一楼(汇中商务楼), 邮编: 200050)。

邮购定价: 10 元/期、另加增刊 50 元/册, 整套 570 元(含平寄邮资)。

《文物保护与考古科学》编辑部

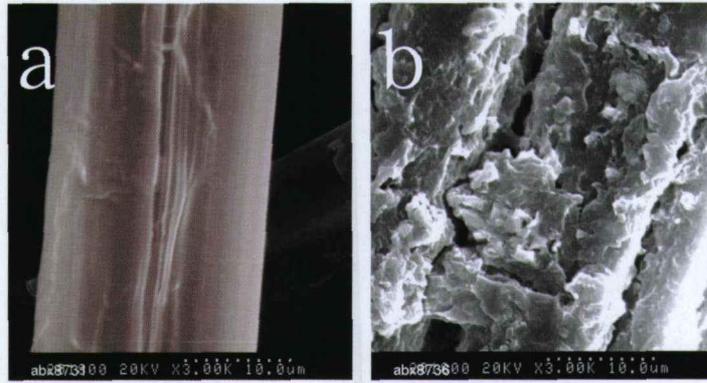


图1 新鲜丝绸和古代丝绸单丝的纵向扫描电镜形貌图

a)新鲜丝绸, b)古代丝绸

Fig.1 Longitudinal SEM images of single modern and ancient silk fabrics

a)Modern silk, b)Ancient silk

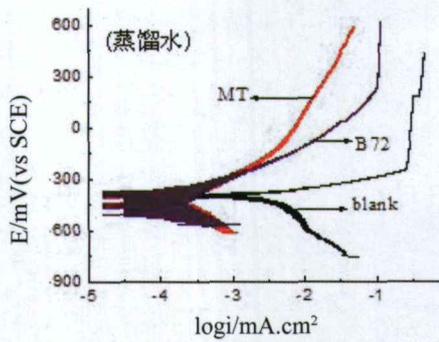


图2 空白试样、MT试样和B72试样在蒸馏水中的极化曲线合成图

Fig.2 The polarization curves of the blank, MT and B72 samples in distilled water solution

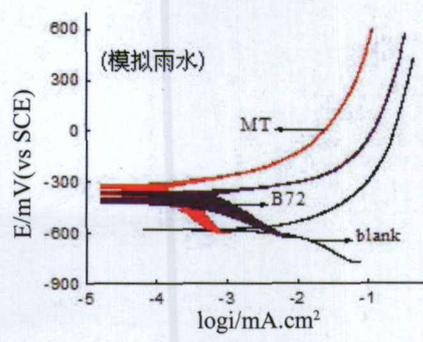


图3 空白试样、MT试样和B72试样在模拟雨水中的极化曲线合成图

Fig.3 The polarization curves of the blank, MT and B72 samples in simulation rainwater solution

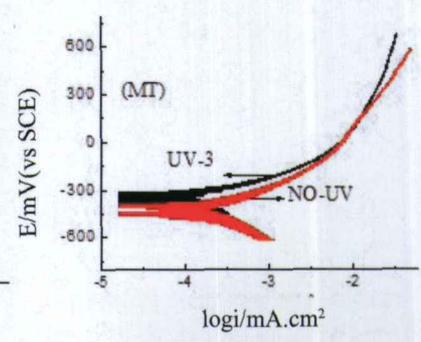


图5 MT试样经紫外线辐照3周(UV-3)和未经辐照(no-UV)极化曲线合成图

Fig.5 The polarization curves of MT sample under UV radiation for 3 weeks and no UV in distilled water solution



腐蚀前: 空白试样

B72 试样

MT 试样

Before corruption: blank sample

B72 sample

inorganic-organic hybrid sample



腐蚀后: 空白试样

B72 试样

MT 试样

After corruption: blank sample

B72 sample

inorganic-organic hybrid sample

图4 盐雾加速腐蚀测试前和加速腐蚀504小时后的对比例片

Fig.4 The pictures showing the samples before and after 504-hour salt-mist accelerating corruption test

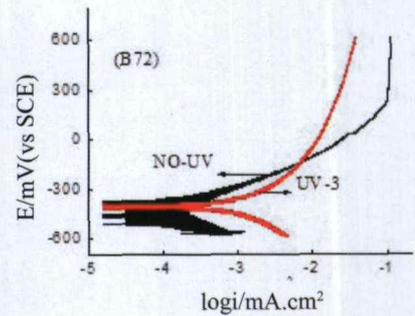


图6 B72试样经紫外线辐照3周(UV-3)和未经辐照(no-UV)的在蒸馏水中极化曲线合成图

Fig.6 The polarization curves of the B72 sample under UV radiation for 3 weeks and no UV in distilled water solution

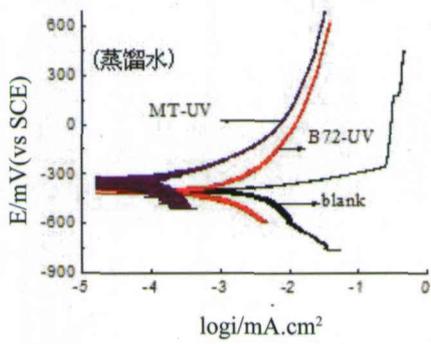


图7 空白、经紫外线辐照的MT和B72试样在蒸馏水中极化曲线合成图

Fig.7 The polarization curves of the blank,MT and B72 samples under water solution

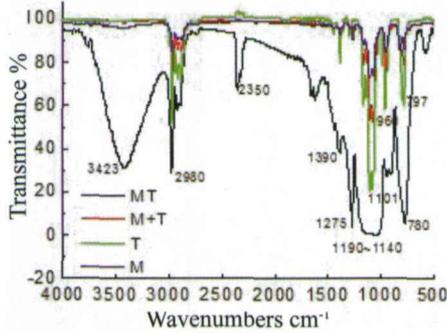


图9 MT保护剂(MT)、甲基三乙氧基硅烷(M)、正硅酸乙酯(T)和前驱体共混物(M+T)的红外光谱图

Fig.9 IR spectra of inorganic-organic hybrid MT(MT),MTES(M),TEOS(T),mixture of MTES

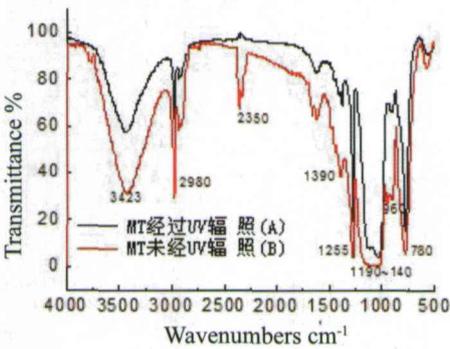


图10 MT保护剂在耐紫外光老化实验前后的红外谱图

Fig.10 IR spectra of inorganic-organic hybrid MT before(B) and after(A) the UV radiation



样品1 保护处理前

保护处理后

盐雾腐蚀后



样品2 保护处理前

保护处理后

盐雾腐蚀后

图8 宋代铁钱在保护处理前、保护处理和盐雾腐蚀后的对比照片

Fig.8 The pictures showing the iron coins before and after conservation,after corruption test

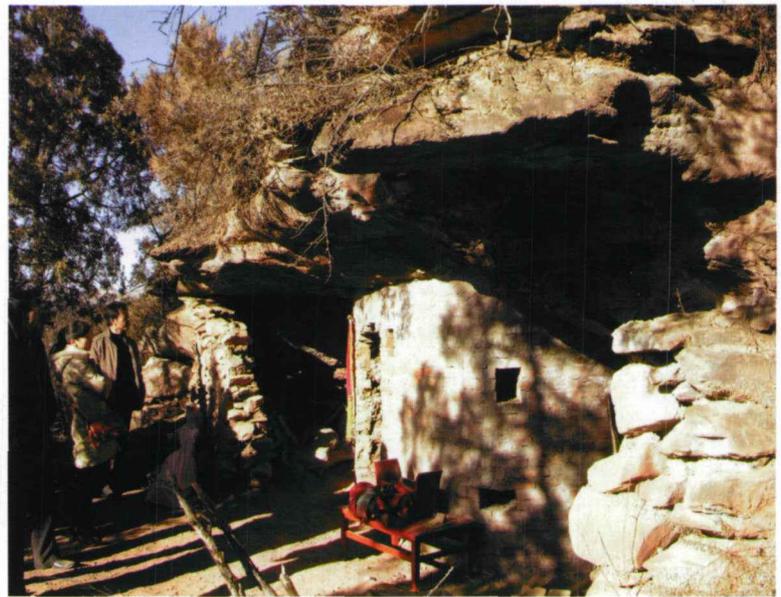


图12 崖窟外景

Fig.12 Grotto scene

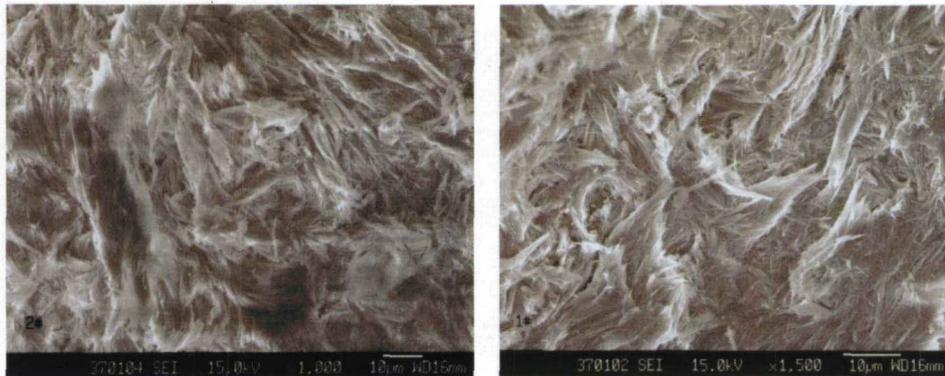


图11 样品No.7 (M328:4)的电子显微照片(左放大1000倍,右放大1500倍)

Fig.11 SEM photography of No.7(M328:4) sample (left:X1000,right:X1500)