

# 污染大气中浑仪, 简仪的带锈防护

谢 甦

(南京市化工研究设计院 南京 210006)

王金湖

(南京博物院, 南京 210016)

**摘要** 浑仪、简仪(以下简称两仪)在高 PH、大气污染和日晒雨淋环境中的腐蚀是一种动态加速腐蚀过程。采用合成的双唑胺铜缓蚀剂和有机硅改性的甲基丙烯酸树脂,并分别复配成协同缓蚀剂群和含有增效稳定剂的封护剂。采用这两种材料和脱水后再防护的工艺,使带锈防护后的浑仪、简仪的腐蚀低于无污染大气中的速率。用电化学方法评价了防护技术的可行性,根据腐蚀与人工老化试验结果讨论了防护材料性能与腐蚀环境和带锈防护的关系,采用 XPS 分析方法探索了双唑胺比 BTA 更适用于两仪防护的原因。

**关键词** 室外青铜器 大气腐蚀 带锈防护 缓蚀剂与封护剂

南京紫金山天文台露置的浑仪、简仪(以下简称两仪)是我国和世界上现存最大的室外古青铜天文仪器。它们不仅在世界天文发展史上具有十分重要的地位,其制作本身也代表着我国 500 余年前在天文、冶金铸造和工程力学等科学技术领域的最高水平。但是,1900 年侵华八国联军的掠夺,使它们两次受到严重的人为损坏。在这次修复以前,几乎濒临倒塌的危险。

两仪表面金相组织鉴定和扫描电镜(SEM)的分析表明,基体青铜电化学不均匀性、含硫物的夹杂等因素是导致腐蚀的内因。锈层的 X 射线光电子能谱(XPS)分析虽未检出氯元素,但表层中 Pb 与 Sn 的明显富集说明存在 Cu 和 Zn 的选择性腐蚀与流失。近年来随着南京地区大气中 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的增加、年均酸雨频率的上升与 pH 值的下降,仪器表面出现了光泽度下降和地面铜锈明显增加等现象。由此证明,大气污染是加速腐蚀的主要外因。

青铜在无污染大气中的腐蚀速度为 0.1mm/百年<sup>[1]</sup>,而两仪防护前则在 0.4mm/百年以上。如果腐蚀使装置的金属结构材料厚度减少 1%,则强度将下降 5—10%。可见两仪必须防护。

文物青铜器的防护中,广为使用的铜缓蚀剂是苯并三氮唑(BTA)<sup>[4,5,6]</sup>。人们发现,BTA 虽然对铜及其合金表现出良好的缓蚀性能,但也有不足之处,例如单独用 BTA 缓蚀的青铜,在中性的 NaCl 溶液中存在后期不稳定的现象<sup>[6]</sup>。近年来,人们为了改性,合成出许多性能优于 BTA 的 BTA 衍生物,例如本文中合成的 N,N-双(苯并三唑-亚甲基)丹桂胺(简称为 diBAA)<sup>[7]</sup>用于铜的缓蚀。

室外青铜像的防护,国外用的封护剂是含有 BTA 的 Incralac<sup>[4,5]</sup>。这是一种由英国国际铜研究学会(ICRA)研制的丙烯酸清漆。丙烯酸树脂是公认的耐候性优良的成膜材料,但也有人认为它能稍稍渗水<sup>[3]</sup>,并阻止已渗入的湿气被快速挥发掉,因此会加速青铜的腐蚀。

两仪处于高 RH、大气污染和日晒雨淋的环境中,因此我们研制的带锈保护方法,应使处理过的文物既能保持原始特征,又能有效地阻止腐蚀。

为此,笔者合成了 diBAA 和 SA 树脂并分别进行了复配,通过对两仪脱水后进行缓蚀和

封护的工艺实现了上述的目的。文中借助腐蚀和人工老化试验、电化学极化曲线、XPS 分析等方法,从腐蚀科学、能谱学、配位化学和高分子化学等学科的角度讨论了防护材料的性能和工艺与两仪带锈防护之间的关系。

## 1 两仪大气腐蚀过程的分析

金属的大气腐蚀是非常复杂的现象。在水的存在下,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  等腐蚀性气体、金属表面的潮解腐蚀产物和污物都是参与腐蚀的重要因素。其中,水起着主导作用。在通常情况下金属表面都吸附着一层水,其水膜的厚度与金属腐蚀的关系见图 1。在  $\text{RH} \geq 65\%$  时,由于潮解腐蚀产物和污物的存在,使金属表面的水膜厚度接近  $100\mu\text{m}$ 。此时,由于电解质,例如  $\text{Cu}^{2+}$  等氧化性离子的增加及污物的催化作用,使腐蚀引起金属重量的变化趋于明显。污染大气中金属表面上与  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  水溶物对应的腐蚀产物已为电子探针显微分析(EPMA)、XPS 和 AES 等方法所证实<sup>[3,4,8,9]</sup>。

近年来,南京地区年均  $\text{RH} = 77\%$ ,年均酸雨频率  $> 50\%$ ,酸雨的  $\text{pH} \leq 5.6$ ,大气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  含量的年平均值分别为  $0.4$  和  $0.15\text{mg}/\text{标 m}^3 \cdot \text{d}^*$ 。其中  $\text{NO}_x$  主要成分为  $\text{NO}^{[10]}$ 。当南京地区大气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  被水吸收达到平衡时,其溶液的  $\text{pH} \approx 5$ 。

因此,可以认为两仪表面通常都吸附着一层薄的酸性水层。它部分地溶解了锈层,例如其中的碱式盐,使锈层疏松而失去保护作用,而水膜中的大量电解质又加速了青铜的电化学腐蚀。无雨时,上述酸性水膜引起锈层和青铜有关的化学或电化学反应逐渐趋于平衡;降雨时,溶蚀物的流失破坏了这一平衡;雨后,两仪表面又形成了新的酸性水膜。如此反复形成了断续性的加速腐蚀过程。如果降酸雨,则是连续性的加速腐蚀过程。

## 2 实验材料和方法

**2.1 样品。**①铸造青铜 ZQSn6-6-3,规格:  $50 \times 50 \times 3\text{mm}$  和  $50 \times 25 \times 3\text{mm}$ 。该样品材料的合金组成与仪器主要构件的各元素平均含量大体相似。②带锈古钱(宋·崇宁通宝),成批出土,青铜,规格  $D \times \delta = 34 \times 2 \pm 0.1\text{mm}$ 。采用古钱为文物模品,是因为无法获得与两仪器完全等等的残片试样,且古钱之间材质基本相同,表面性状相似,规格近于规范。

**2.2 处理方法。**①清理:青铜以金相砂纸磨光;古钱去污用蒸馏水洗涤、丙酮脱脂,无水乙醇脱水。②缓蚀:室温,用无水乙醇溶液浸 15min,取出吹干;再浸 5min 取出吹干,共 2 次。缓蚀剂浓度: diBAA  $0.05\text{mol/L}$ ,其余品种  $0.15\text{mol/L}$ 。③封护:室温,浸入 3%(W)封护剂溶液 15min 取出吹干;再浸 2min 取出吹干,共 2 次。

**2.3 主要实验材料。**①缓蚀剂: 巯基苯并噻唑(MBT)和 BTA,工业品; diBAA,自制。②封护

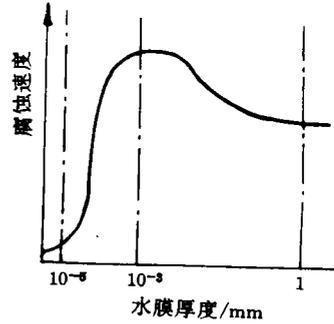


图1 金属表面吸附水膜的厚度与腐蚀速度的关系

\* 南京地区环境监测报告

剂:2<sup>#</sup>丙烯酸清漆、8605 有机硅清漆和 116 防金属变色剂,均为市售品;SA 树脂,自制。③腐蚀材料:NaCl、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 和 HNO<sub>3</sub>,均为试剂。

2.4 实验项目。①盐水浸渍、盐雾、湿热和 SO<sub>2</sub> 气氛等四种腐蚀试验。试验方法与表面评级均按有关标准进行。设备仪器:HK—RS 盐雾试验箱、SY—25 型防锈湿热试验箱、GFV—201 型双光束原子吸收光谱仪。②人工气候老化试验,40±2℃、RH=60-70%、日晒/降雨=60min/5min。设备:LFY—7 型日晒及气候牢度试验箱。③恒电位极化曲线测定,19—20℃,模拟酸溶液。测试电极:带锈古钱;参比电极:饱和甘汞电极。仪器:DHX—Ⅰ型恒电位仪。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 主缓蚀剂的选择与协同缓蚀剂群的组成

根据仪器的合金材质、构件较大、带锈防护和高 RH、污染大气与日晒雨淋的环境特点,缓蚀剂应符合以下要求:抑制 Cu 和 Zn 的选择性腐蚀、常温缓蚀、气相缓蚀剂、酸性溶液的适应性、光热稳定性、耐水抽提和软溶剂中的可溶性。铜缓蚀剂是仪器防护的主缓蚀剂,可能适用的品种有 BTA、MBT 和自制的 diBAA。经它们缓蚀的铸造青铜样品的腐蚀试验结果列于表 1 和表 2。

表 1 盐水浸渍试验中液相 Cu<sup>2+</sup>含量 ug · g<sup>-1</sup>

编号	缓蚀剂	时间/h			
		20	145	480	720
1	无	0.16	0.17	21.0	40.8
2	BTA	0.15	0.18	60.0	86.3
3	MBT	0.10	0.16	/	9.3
4	di-BAA	0.06	0.06	0.63	0.92

表 2 各种腐蚀试验中试样表面的评级

编号	缓蚀剂	盐水浸渍	盐雾	湿热	SO <sub>2</sub> 气氛
1	无	4/480	5/24	4/460	4/120
2	BTA	5/480	3/48	3/460	3/120
3	MBT	2/480	/	4/580	1/120
4	di-BAA	0/720	0/72	1/580	1/120

注:表中分式的分子为腐蚀等级,0级为无腐蚀不变色和光泽不变;分母为腐蚀时间(h)。

在表 1、2 和后面的表 4 中,BTA 缓蚀的样品在中性 NaCl 溶液中表现出后期的不稳定性。文献<sup>[6]</sup>报道了这一现象的原因:由于 BTA 在青铜表面形成的膜在 NaCl 溶液中的溶解和破坏,使得 BTA 对青铜的缓蚀能力受到影响,即 Cu-BTA 膜在 NaCl 溶液中只有暂时的保护作用。还有人用 AES 观察到 Cu(I)-BTA 膜是不连续的,因而在某些环境中会发生局部腐蚀。Cu-BTA 膜的厚度又与缓蚀温度、介质中 BTA 的浓度有关<sup>[11]</sup>。因此,在无法对文物防护体系中增补缓蚀剂和因体积大而只能在常温下缓蚀的两仪器,不宜用 BTA 防护。

在四种腐蚀试验中,diBAA 的缓蚀效果最好。为了从化学结构上解释这一点,笔者对其缓蚀的青铜和紫铜的样品表面进行了 XPS 分析。图 2 为铸造的青铜样品表面 Cu2p 的谱图。从该图可以看出 diBAA 使 Cu 所处的化学环境较 BTA 复杂。紫铜表面元素的原子比为 Cu : N : C = 1 : 1.97 : 5.81。因而 Cu-diBAA 可能同时存在络合物〔I〕(虚线以上部份)和络合物〔II〕(包括虚线上下全部)的结构。

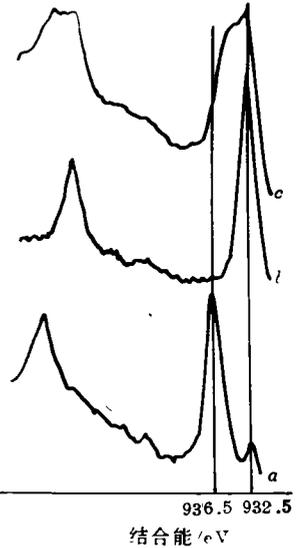
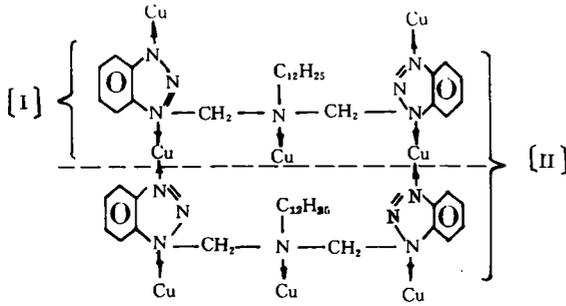


图 2 Cu2P 的 XPS 谱图

- a. 铸造青铜
- b. BTA-铸造青铜
- c. diBAA-铸造青铜

结构 [II] 是一种网状多核络合物, diBAA 在其中起着双齿桥联配体的作用。从配位化学的角度可以看出, 每个 diBAA 分子对铜的屏蔽面积远大于 BTA。此外, diBAA 的缓蚀性能也与其在水中的难溶性有关。因此, 气相铜缓蚀剂 diBAA 更适合作为两仪带锈防护的主缓蚀剂。

气相缓蚀剂的特点在于: 当常温下无法对金属表面直接涂覆缓蚀剂时, 它可以在密闭的环境中发挥良好的缓蚀效果。

为了满足两仪防护对缓蚀剂的综合要求, 只有根据协同效应选择多种缓蚀剂组成协同缓蚀剂群。有关 TAN 与 diBAA 复配效果和 UV-327 缓蚀性能的试验结果列于表 3 和表 4。

表 3 盐水浸渍 790h 后含锌青铜表面的腐蚀状况

防护措施	腐蚀等级	腐 蚀 状 况
未防护	5	深紫色, 大面积绿色锈斑, 盐水中含有蜡状物
diBAA 缓蚀	2	光泽略下降, 有少数锈蚀点
diBAA+TAN 缓蚀	1	微变色但仍有光泽

表 4 两种缓蚀剂和光稳定剂对铸造青铜缓蚀性能的比较

盐水浸渍时间	防 护 材 料									
	无		BTA		diBAA		UV-326		UV-327	
	盐水中金属离子累积量/μg/g									
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
264	14.5	0.54	18.0	0.44	0.32	0.1	6.8	0.37	1.56	0.35
716	56.5	/	87.9	/	1.56	/	/	/	3.53	/
1244	56.7	/	125.0	/	2.81	/	8.5	/	4.05	/

协同缓蚀剂群中其它成分的作用: ①TAN, 螯合型锌缓蚀剂, 与唑类联用可提高含锌铜合金在较高和较低温度时的缓蚀效果。②脂肪胺, 硫酸中通用的缓蚀剂, 与其它含氮化合物有协同作用。在常温下, 它对金属表面吸附的水有取代作用<sup>[12]</sup>。③UV-327, 唑类紫外线吸收剂, 缓蚀性能优于 BTA, 提高缓蚀剂群的光热稳定性。

### 3.2 封护成膜材料的性能及其增效稳定剂

封护剂在两仪带锈防护中的主要作用是屏蔽加速腐蚀的环境、防止缓蚀剂的流失、固定锈

层中的金属离子和加固锈层。因此,它必须具备优良的耐候性、抗蚀性、附着力,憎水又有一定的透水性、以化学键结合金属离子但又能抵制其对成膜树脂的催化老化作用。为了便于防护剂的更新,其溶解应是可逆的。

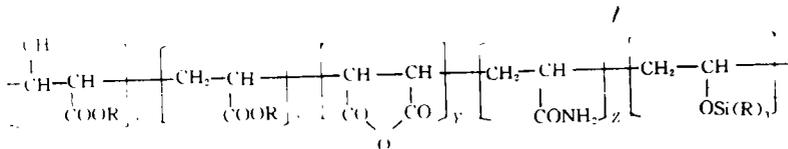
表5 带锈古钱在模拟酸溶液中的极化阻率

样品编号	表面防护材料	温度/°C	自腐蚀电位(VS,SCE)/V·cm <sup>-2</sup>	极化阻率/kΩ·cm <sup>2</sup>	缓蚀率/%
1	无防护	19~20	-50~-68	122.3	/
2	BTA	20	-60~-100	191	36
3	协同缓蚀剂群	19~20	-41~-59	238.3	48.7
4	协同缓蚀剂群,SA树脂	19~20	-35~-180	>50×10 <sup>4</sup>	99.7
5	SA树脂	19~20	-93~-99	648	81.1

从表5中3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>和5<sup>#</sup>样品缓蚀率的对比中可以明显地看出,封护剂在带锈防护中的重要作用。

丙烯酸树脂(ACR)和有机硅材料(OS)用于铜及其合金、轻金属和青铜文物的防护已有许多实例<sup>[4,5,6,8]</sup>,但用于两仪的防护却各有不足之处。ACR的防水抗蚀性能不如OS;OS的附着力不如ACR且对O<sub>2</sub>有选择性的通透能力,而O<sub>2</sub>是金属产生电化学腐蚀的前提条件之一。对于未交联的OS,氨、胺和酸性粘土等物质可以加速硅氧硅键的断裂<sup>[13]</sup>。

丙烯酸及其酯类是具有双官能团的单体,容易通过共聚的方法使聚合物的性能在一定范围内得到改进。自制的SA树脂就是用有机硅单体共聚改性的甲基丙烯酸树脂。它既保留了ACR的特性,又部分地兼有OS的优点,基本满足了两仪防护对封护成膜材料的要求,其结构式示意如下:



式中, $M > N > X > Y + Z$ , $-\text{OSi(R)}_3$ 提高了树脂的憎水性, $-\text{CONH}_2$ 和  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \end{array}$  赋予树脂固定金属离子和适当的透水性能力。

即使在室外条件下,ACR一般也无需加入耐候性助剂。但是,由于两仪表面防护膜层较薄,为了确保树脂的使用效果,有必要添加稳定剂。根据ACR对紫外线敏感的波长、稳定剂的作用机理和互补增效作用,选用紫外线吸收剂、猝灭剂、自由基捕捉剂和抗氧剂组成了增效稳定剂。其中,紫外线吸收剂不仅具有良好的缓蚀性能,而且也能抑制Cu<sup>+</sup>等离子对成膜树脂的热氧老化的催化作用。

SA树脂与常用的市售封护材料的人工气候老化试验及老化后试样的盐水浸渍试验结果列入表6。从表6中3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>两试样的对比可以看出,加入增效稳定剂的SA树脂(4<sup>#</sup>)比市售的ACR材料更耐气候老化。

人工气候老化与自然老化的时间之间没有明确的换算关系。根据人工老化试验单位对ACR对比试验数据的累积,人工老化36小时约相当于自然老化一年的时间。本文中人工老化试验没有做到材料全部破坏阶段,因此表中的老化时间不代表材料的极限使用寿命。含有BTA的Incralac在室外的使用寿命一般在5年以上<sup>[4,11]</sup>,不加光稳定剂的聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)可在室外使用10年左右<sup>[14]</sup>。

表6 人工气候老化后封护青铜试样表面的变化和浸渍盐水中Cu<sup>2+</sup>的含量

样品编号	老化时间/h	防护材料	老化后样品表面状态		盐水中Cu的腐蚀总量/mg		
			金属	防护层	104	187.5	235*
0	0	无	/	/	1.85	4.9	5.7
3-3	108	2"丙烯酸清漆	光亮	少数小气泡	0.4	1.29	1.41
3-4	180	SA树脂	光亮	透明,光亮	0.28	0.39	0.51
3-5	180	di-BAA和SA树脂	光亮	透明,光亮	0.05	0.17	0.28
3-6	180	116防金属变色剂	变色	无光泽	1.45	4.31	5.39
3-7	180	8605有机硅清漆	光亮	微雾状	0.4	1.21	1.40
5-3	180	同3-3	光亮	有气泡和凹点	0.93	/	1.87
5-4	180	同3-4	光亮	透明,光亮	0.28	0.52	0.63
5-5	180	同3-5	光亮	透明,光亮	0.20	0.30	0.40
5-6	180	同3-6	有绿斑	无光泽	1.75	4.21	5.27
5-7	180	同3-7	光亮	微雾状	0.5	1.29	1.39

\* 盐水累计浸渍时间

### 3.3 防护技术的可行性与实际防护效果

防护技术的可靠性以电化学方法进行评价,实验结果见表5和图3。图3和表5中的编号相同。实验介质为模拟酸溶液,其中H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>与HNO<sub>3</sub>的摩尔比为3:1。采用H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>是因为大气中SO<sub>2</sub>溶于水的初级产物是H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>;介质的pH=5,是因为它与仪器表面的吸附水和酸雨的pH相近。

从实验结果可以看出,以diBAA为主的协同缓蚀剂群与SA树脂组合的缓蚀与封护技术用于酸性介质中仪器的防护是可行的。

从3"和5"样品的缓蚀率对比可见,封护材料在带锈防护中起着重要的作用,可认为它对稳定锈层的贡献是主要的。

两仪防护前的与采用本文中的材料和施工工艺防护后的腐蚀速度列于表7。

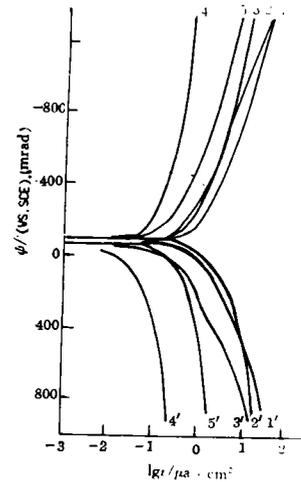


图3 不同表面处理的古钱在模拟酸溶液中的阴阳极极化曲线

表7 浑仪、简仪防护前后的腐蚀速度

取样位置	防护状态	取样时间 <sup>②</sup>	水样中Cu <sup>2+</sup> 含量/μg · g <sup>-1</sup>	腐蚀速度 <sup>③</sup> /mm · 百年 <sup>-1</sup>
浑仪简仪水准槽	未防护	防护前	36.0 <sup>①</sup>	0.4
浑仪简仪水准槽	预缓蚀	安装后	10.1 <sup>①</sup>	0.11
浑仪简仪水准槽	已防护	防护后25天	1.6 <sup>①</sup>	0.018
简仪水准槽	已防护	防护后9个月	1.7	0.019
浑仪水准槽	已防护	防护后9个月	1.6	0.018
浑仪附近青铜假山	无防护	防护后9个月	88	0.97

① 两仪器的混合样; ② 一般选中等降雨后2—3d取样; ③ 根据雨水样中Cu<sup>2+</sup>含量和南京近75年平均降水量的计算值。

## 4 结 论

浑仪、简仪所处的室外环境是一个有多种因素参与的加速腐蚀环境,其大气腐蚀是一个动

态腐蚀过程。在这一情况下,锈层的保留增加了两仪缓蚀与封护技术的复杂性。因此,只有根据由带锈文物青铜器与环境组成的腐蚀体系的特点来选择防护材料和施工工艺。这样,才能在多变的、加速腐蚀的大环境中为文物创造一个稳定的、延缓腐蚀的小环境。

研究表明,对处于高 pH、日晒雨淋和污染大气中的两仪进行带锈防护,仅仅采用单一的缓蚀剂或成膜树脂不可能达到有效的防护,青铜文物保护中广为使用的缓蚀剂 BTA 和市售的封护材料也不适用于两仪的防护。为此,笔者以 diBAA 为主缓蚀剂复配成了协同缓蚀剂群,以兼有丙烯酸树脂和有机硅主要特点的 SA 树脂为成膜材料复配成了封护剂。采用这两种材料和文物脱水后再防护的施工工艺,使防护后的两仪不仅其腐蚀低于无污染大气中青铜的正常腐蚀速度,而且外表也恢复了文物的原始特征。

### 参 考 文 献

- 1 于福洲. 金属材料的耐腐蚀性. 北京: 科学出版社, 1982: 325
- 2 黄魁元. 陕西化工, 1981; (1): 1
- 3 Kuhn H. Met Mater, 1987; 3(12): 722
- 4 Fry M. F. Str Eng, 1987; 65(A)(7): 265
- 5 中国文物保护技术协会. 亚洲地区文物保护技术讨论会论文集. 北京: 文物出版社, 1989
- 6 李兴福等. 考古, 1990; (10): 952
- 7 熊炯辉. 化学世界, 1983; (10): 313
- 8 周静好. 防锈技术, 北京: 化学工业出版社, 1985: 9
- 9 段自新. 陕西化工, 1983; (2): 29
- 10 邬白翔. 通用工程师手册. 南京: 江苏科技出版社, 1989: 1145
- 11 叶贤庆等. 腐蚀与防护, 1989; (1): 24-7
- 12 黄魁元. 陕西化工, 1981; (2): 75
- 13 杜作栋. 有机硅化学. 北京: 高等教育出版社, 1990: 229
- 14 化工部合成材料老化研究所. 高分子材料的老化与防老化. 北京: 化学工业出版社, 1983: 386

## Protection With Patina of Amillary Sphere and Abridged Amilla in Polluted Air

Xie Su

(Nanjing Research and Design Institute of Chemical Engineering, Nanjing 210006)

Wang Jinchao

(Nanjing Museum, Nanjing 210016)

### Abstract

The authors pointed out that in condition of high RH, pollution air and outdoor, the corrosion of Amillary sphere and Abridged Amilla is a dynamic accelerated corrosion. The complex environment and the remaining of the patina increase the complexity of protection technology. It is impossible to realize effective protection by using common materials and technologies. So, authors of this paper synthesized N,N-di (Benzotriazol-Methylene) Lauryl Amine to compound synergistic inhibitor cluster, and synthesized Methacrylate resin modified by organosilicon to compound seal agent with synergistic stabilizing agent. With these materials and the technology of protection after dehydration, the corrosion rate of the instruments protected with patina can reduce to lower than that of them in non-polluted air. In this paper, the authors estimate the practicability of the technology by electrochemical method, and discuss the relationship between material characters and corrosion environment, and the relationship between material characters and protection with patina according to the result of ageing test at artificial climate. The authors also research the reasons why N,N-di (Benzotriazol-Methylene) Lauryl Amine is more proper to be used in the protection of the instruments than BTA by XPS.

**Key words** Outdoor bronze, Air corrosion, Protection with patina, Inhibitor and seal agent

1992-04-25 收到

1992-07-09 修回