

# 铁器文物保护中锈层化学稳定转化的研究\*

祝鸿范 周 浩 蔡兰坤

(上海博物馆, 上海 200231) (华东理工大学, 上海 200237)

**摘要** 出土铁器文物在脱盐清洗后, 运用化学稳定转化处理的方法将表面不稳定的铁锈转化成稳定、致密的锈层, 然后进行钝化封闭, 提高耐蚀性, 最后进行防锈封护和表面消光处理。通过各种腐蚀性能测试, 证明耐蚀性能有显著提高, 综合处理的结果达到了文物铁器的保护要求。

**关键词** 铁器文物 磷化 钝化 防腐保护 XRD SEM

在“出土铁器文物的脱盐清洗研究”一文中, 我们曾对铁器保护研究的部分内容作了探讨, 铁器锈层中的可溶性盐类和各种污染杂质对铁器腐蚀有促进作用。清洗排除这些物质十分必要, 但是处在敞开的大气环境中, 铁器锈层中的许多活泼锈体仍然容易诱发腐蚀反应的进行。本文通过对铁器表层锈体进行磷化、钝化等化学转化处理后, 使不稳定的活泼铁锈转化成稳定、致密的锈层, 结合防锈封护和表面消光等处理方法对铁器综合处理, 使之达到符合铁器文物保护的要求。

## 1. 磷化处理改善铁器表面的耐腐蚀性

磷化处理使铁器表面活泼的铁锈转化, 形成一层不溶于水的结晶型磷酸盐转化膜<sup>[1, 2]</sup>。磷化膜是由一系列大小不同的晶体组成, 与基体有极好的粘结力, 把金属铁包在里面, 阳极溶解下来的铁会扩散到这一磷酸盐层内, 并使之加强, 这一初始形成的无定形结构便成为生长完整结晶磷化膜的底层, 使钢铁表面的耐蚀性、吸附性、减磨性等性能得以改善, 从而加强了对铁器的保护。

为了寻找适合文物铁器的化学转化方法, 我们曾先后对 25 个配方做过筛选试验。筛选出对铁器原貌变化小, 而且抗蚀性能亦好的 HMP2 磷化液配方。带锈的模拟试样经该种配方的磷化液处理后进行各项腐蚀测试。

### 1.1 硫酸铜点滴试验<sup>[3]</sup>

将化学稳定转化处理后的模拟带锈样品表面滴一滴硫酸铜混合液(组成:  $0.25\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  中  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液 40ml + 10% NaCl 溶液 20ml +  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液 0.8ml), 记录下溶液由天蓝色变成土黄(或棕黄色)所需的时间, 一般大于 1min 即为合格。带锈模拟试样经 HMP<sub>2</sub> 转化液处理后, 抗硫酸铜点滴试验结果见表 1。

### 1.2 盐水浸渍试验<sup>[1]</sup>

\* 此项目获国家文物局科技进步一等奖

将不同带锈模拟试样经 HMP<sub>2</sub> 磷化转化液处理后, 放入 3%NaCl 溶液中浸泡, 观察试样上开始形成点蚀的时间, 试验结果见表 2。

表 1 3.5min 磷化处理后带锈试样 CuSO<sub>4</sub> 点滴试验结果

Table 1 Results of CuSO<sub>4</sub> Drop Tests of rust specimens treated by phosphated conversion

配方	试样编号	变色时间 / s	平均值 / s	配方	试样编号	变色时间 / s	平均值 / s
HMP <sub>2</sub>	10 <sup>#</sup> 钢 1	114	108.3	HMP <sub>2</sub>	45 <sup>#</sup> 钢 6	133	128.7
	10 <sup>#</sup> 钢 2	85	108.3		HT 铸铁 7	138	139.8
	10 <sup>#</sup> 钢 3	126	108.3		HT 铸铁 8	141	139.8
	45 <sup>#</sup> 钢 4	120	128.7		HT 铸铁 9	137	139.8
	45 <sup>#</sup> 钢 5	133	128.7		HT 铸铁 10	143	139.8

表 2 磷化转化处理后带锈试样盐水浸渍试验结果

Table 2 Results of Salt Solution Immersion Tests of rust specimens treated by phosphated conversion

配方	带锈样品材质	转化时间 / min	盐水浸泡无蚀点时间 / h	实验现象观察
HMP <sub>2</sub>	10 <sup>#</sup> 钢	35	>5	7h 后, 溶液泛黄
	45 <sup>#</sup> 钢	35	>5	7h 后, 溶液泛黄
	HT 铸铁	35	>5	7h 后, 溶液泛黄

结果表明, 采用 HMP<sub>2</sub> 转化液处理后形成的保护膜抗盐水腐蚀性能均已超过合格要求 (1h 无蚀点)。

### 1.3 附着力试验<sup>[4]</sup>

用 25mm×50mm 的模拟试片经 HMP<sub>2</sub> 转化液磷化处理并干燥以后, 水平方向放置在平坦的玻璃板上, 用锋利的钢针在试样表面分别划面积为 4mm<sup>2</sup> 的小方格若干, 将一条透明胶带贴在试样表面被划区, 在胶带上放一毡垫, 再施加 1kg 砝码, 1h 后撤去砝码和毡垫, 快速将透明胶带从试片上撤去, 只见试片边缘有少许的磷化膜脱落, 说明附着力良好。

### 1.4 耐温试验

将处理后的模拟试片放置在 150℃ 干燥箱中, 60min 内取出无磷化膜脱落。

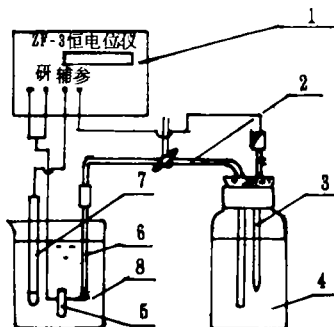
### 1.5 锈层磷化转化机理的电化学研究

采用电化学极化曲线测量模拟试样的阴、阳极化过程以及各参数的变化, 研究锈层转化过程中电极过程的行为变化, 判断表面转化层的电化学性质, 实验装置如图 1 所示。

我们运用腐蚀电化学电位法测定模拟样品在 HMP<sub>2</sub> 转化液配方中的极化曲线, 结果如图 2 所示。

极化曲线研究表明, 在 HMP<sub>2</sub> 转化液中, 锈层稳定转化的电化学本质是钝化过程。阳极极化曲线明显出现钝化过程, 该钝化过程的致钝电位与平衡电位的电位差较小, 钝化时阳极溶解电流密度较小, 且过钝电位 (击穿电位) 较高, 说明锈层稳定转化膜较稳定致密, 已将疏松多孔不稳定的铁氧化物转化为稳定有效的保护层。

从上述试验评定结果可见, 模拟文物铁器试样经磷化稳定转化处理后, 其耐腐蚀性能均有一定的提高, 达到了预期的要求。



1-ZF-3 恒电位仪；2-盐桥；3-饱和甘汞参比电极；4-饱和氯化钾溶液；  
5-研究电极；6-鲁金毛细管；7-铂电极（辅助电极）；8-化学转化液

图 1 恒电位仪测极化曲线装置图

Fig.1 The apparatus digram of polarization curves measurement with state potential system

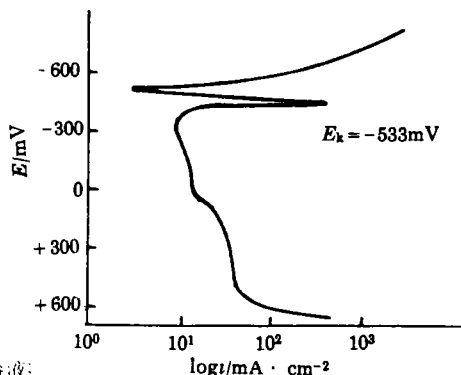


图 2 模拟文物样品在 HMP<sub>2</sub> 转化液中的极化曲线

Fig.2 The result of polarization curve measurement of iron specimen in HMP<sub>2</sub> conversion solution

## 2. 钝化封闭处理改进磷化膜的抗蚀性能

经磷化处理后形成的磷化膜是由一系列大小不同的晶体组成，在晶体的连结点上将会形成细小裂缝的多孔结构，在酸、碱和水蒸汽中仍容易引起局部腐蚀，所以必需对其进行封闭处理。我们采用铬酸盐为主的钝化封闭液。在 80-85℃，对经磷化处理后的模拟样品进行封闭处理，时间为 20min。以盐水浸渍试验、工业气候试验及电化学极化曲线法评定其耐蚀性能。

### 2.1 盐水浸渍试验

将带锈模拟文物样品经磷化稳定转化——钝化封闭处理后，浸入 3%NaCl 溶液中，观察样品表面状况，结果见表 3。

表 3 磷化转化—钝化封闭处理后带锈试样盐水浸渍试验结果

Table 3 The results of Salt Solution Immersion Tests of rust specimens treated by phosphated conversion and passivation

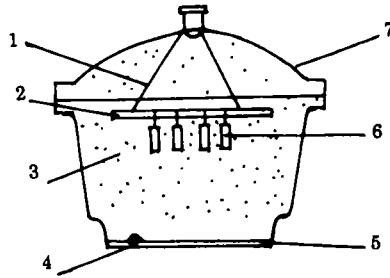
处理方式	带锈样品材质	转化时间 / min	钝化时间 / min	盐水浸泡无蚀点时间 / h	实验现象观察
HMP <sub>2</sub> 转化液	10 <sup>#</sup> 钢	35	20	>7	9h 后、溶液泛黄
化学转化—	45 <sup>#</sup> 钢	35	20	>7	9h 后、溶液泛黄
钝化封闭处理	HT 铸铁	35	20	>7	9h 后、溶液泛黄

从表 3 可见，经化学转化—钝化封闭处理后，试样抗盐水浸渍试验的时间比未经钝化封闭处理的延长 2h 左右，大大提高了稳定转化膜的耐蚀性能。

### 2.2 工业气候试验

参考英国国家标准 BS1244 的规定，将经化学稳定转化封闭处理的规格为 25mm × 50mm × 5mm 的 10<sup>#</sup>、45<sup>#</sup>碳钢及 HT 铸铁带锈试片各 4 片，在一密闭的容器中，温度为 25 ± ℃，相对湿度 >95%，SO<sub>2</sub> 含量为 0.5%-2% 的气氛条件下，试验 24h 后观察试样锈蚀情

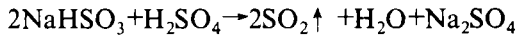
况。试验装置见图3所示，在酸性介质和加热条件下，亚硫酸钠静态分解，产生SO<sub>2</sub>气体。



1-尼龙细绳; 2-玻璃棒; 3-SO<sub>2</sub> 气体; 4-NaHSO<sub>3</sub>; 5-5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 6-试片; 7-干燥器

图3 工业气候试验装置图

Fig.3 The apparatus diagram of industrial atmosphere test



试验结果，除 10<sup>#</sup>碳钢模拟试样出现极少小蚀点外，其它均无锈蚀现象，达到英国工业气候试验标准 BS1244-1959。

### 2.3 极化曲线法

用恒电位仪测定带锈模拟试样经化学稳定转化，钝化封闭处理前后在酸性盐水中的稳态极化曲线，比较其抗腐蚀能力的优劣。实验介质为 3% NaCl 溶液，pH = 3.0 (用盐酸调整)。

极化曲线测试结果和各腐蚀参数变化见图 4、5、6 和表 4，经化学稳定转化—钝化封闭处理后，腐蚀电流明显下降，耐腐蚀性能有较大的提高。

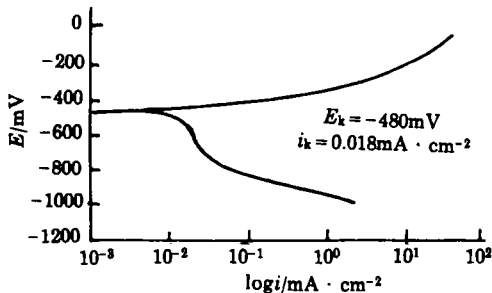


图4 带锈模拟试样在酸性盐水中的极化曲线

Fig.4 The measurement result of polarization curve of rust iron specimen in acid salt solution

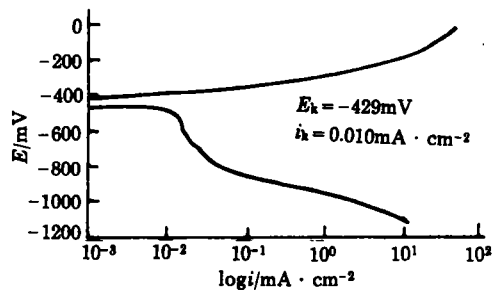


图5 带锈模拟试样经化学稳定转化处理后在酸性盐水中的极化曲线

Fig.5 the measurement result of polarization curve in acid salt solution of rust iron specimen treated by chemical stabilized conversion

盐水浸渍试验、工业气候试验、极化曲线测试评定结果表明，经磷化—钝化封闭处理后的试样表面保护膜比单独磷化转化处理后的抗腐蚀能力又有所提高，达到了这一处理步骤的设计要求。

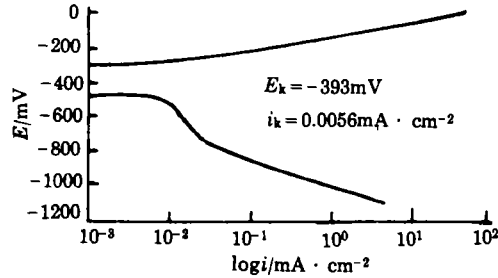


图6 带锈模拟试样经化学稳定转化—钝化封闭处理后在酸性盐水中的极化曲线

Fig.6 The measurement result of polarization curve in acid salt solution of rust iron specimen treated by chemical stabilized conversion and passivation

表4 带锈模拟试样化学稳定转化—钝化封闭处理前后的腐蚀参数比较

Table 4 Comparison of the changes of electrochemical corrosion parameters of rust specimens in chemical stabilized conversion and passivation treatments

处理方式	自腐蚀电位 / mA	腐蚀电流密度 / mA / cm <sup>2</sup>	腐蚀速度 / mm · a <sup>-1</sup>
未经处理	-480	0.05	0.585
化学转化成膜	-429	0.0023	0.270
钝化封闭处理	-393	0.0056	0.0655

### 3. 薄层防锈蜡封存处理

#### 3.1 盐水浸渍试验筛选薄层防锈蜡配方

按照封闭处理的要求,我们选择了四种不同配方的封存处理液(主要由多种油性缓蚀剂、防锈添加剂和有机溶剂组成),加热至80-100℃,对经化学转化—钝化封闭处理后的试样进行表面封存处理,然后浸入3%NaCl溶液中,比较其耐蚀性能的优劣。试验参照美国内燃机防锈油标准MIL-L-21260方法时行。依据规定,在22-28℃范围内,3%NaCl溶液中浸渍20h后取出,若锈蚀点<3个,每个直径不大于1mm即为合格,试验结果见表5。

试验结果表明,配方3的处理效果最佳,96h内无蚀点出现,耐盐水性比未经防锈蜡封闭处理的要提高10倍以上。因此我们选择配方3作为封存处理液对试样进行封存。

#### 3.2 工业气候试验评定防锈蜡封存后的耐蚀性能

试验标准与评定钝化封闭处理过程一致。只是试验时间共为9天,其间常添加NaHO<sub>3</sub>,试验结果列于表6。

试验结果表明,经薄层防锈蜡封护处理后,试样在高湿度的SO<sub>2</sub>环境中,直到第4天才有一块试片出现锈蚀,比钝化封闭处理后的抗腐蚀能力提高4倍。

#### 3.3 极化曲线评定防锈蜡封闭处理后的效果

将带锈模拟样品经化学稳定转化—钝化封闭—薄层防锈蜡封存处理后,测定其在3%NaCl(pH=3.0)酸性溶液介质中的稳态极化曲线,测试结果见图7。

表5 不同配方封存处理后的试样盐水浸渍试验结果

Table 5 The results of Salt Solution Immersion Test of iron specimen treated by different composite obturation agents

配方编号	盐水浸渍时间 / h	实验现象观察
1	24	试样表面无蚀点, 疏水性较强, 溶液清澈
	48	试样表面无蚀点, 疏水性较强, 溶液清澈
	72	试样表面无蚀点, 疏水性有限, 溶液无色
	96	开始出现蚀点, 疏水性较弱, 溶液出现泛黄
	120	蚀点增多, 表面铺展润湿, 溶液深黄
	144	溶液锈絮严重
2	24	试样表面无蚀点, 疏水性强, 溶液透明无色
	48	试样表面无蚀点, 有一定疏水性, 溶液清澈
	72	试样表面无蚀点, 疏水性有限, 溶液无色
	96	试样表面无蚀点, 疏水性弱, 溶液无色
	120	开始出现蚀点, 溶液泛黄
	144	溶液出现锈絮沉淀
3	24	试样表面无蚀点, 疏水性特别强, 溶液清澈
	48	试样表面无蚀点, 疏水性较强, 溶液清澈
	72	试样表面无蚀点, 疏水性有限, 溶液无色
	96	试样表面无蚀点, 疏水性弱, 溶液无色
	120	开始出现蚀点, 溶液微黄
	144	溶液深黄, 锈絮较少
4	24	试样表面无蚀点, 疏水性较强, 溶液清澈
	48	试样表面无蚀点, 疏水性有限, 溶液清澈
	72	开始出现蚀点, 溶液泛黄
	96	蚀点较多, 有少量锈絮
	120	腐蚀严重
	144	强烈腐蚀

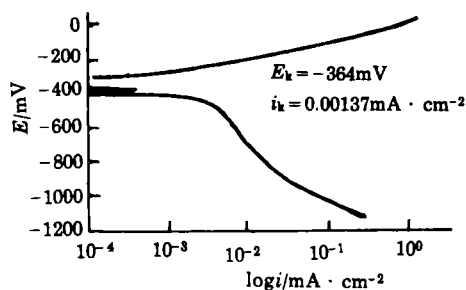


图7 模拟样品经化学转化—钝化封闭—封存处理后在酸性盐水中的极化曲线

Fig.7 The measurement result of polarization curve in acid salt solution of rust iron specimen treated by chemical stabilized conversion, passivation and boturation

表6 经化学转化—钝化封闭—封存处理后试样的工业气候试验结果

Table 6 The results of industrial atmosphere test of iron specimens treated by chemical conversion, passivation and obturation

实验时间 / 天	NaHSO <sub>3</sub> 添加量 / mg	实验现象
1	40.4	试样表面无任何变化
2	800	无明显锈蚀
3	200	无明显蚀点出现
4	400	四块试片中三块无明显蚀点, 一块有少量锈蚀
5	400	同上
6	400	同上
7	400	各试片开始出现小蚀点
8	400	各试片开始出现明显蚀点
9	400	中等程度锈蚀

图7表明, 样品经封存处理后的自腐蚀电位升高了, 达到了-364mV, 腐蚀电流密度为0.00137mA/cm<sup>2</sup>, 与未经封存处理的相比有明显下降, 表面防护层既抑制了阳极腐蚀溶解过程, 又成为氧扩散势垒, 阻滞阴极去极化过程。

### 3.4 盐雾试验评定封存处理后的耐蚀性能

按“防锈油脂防锈试片锈蚀评定方法”<sup>[5]</sup>规定进行评级。试验结果见表7、8。

表7 盐雾试验七周期后实现现象观察

Table 7 Experimental phenomenon observation after 7d's Nature Salt Spray test

处理方法	盐雾试验时间 / h	实验现象观察
HMP <sub>2</sub> 转化液化学转化—钝化封闭—薄层防锈蜡封存处理	24	试样表面无任何变化
	48	试样表面无任何变化
	72	试样表面无蚀点
	96	试样表面无蚀点
	120	试样表面无蚀点
	144	4 块试中, 3 块无蚀点, 1 块有小蚀点
168	试片边界处有微锈, 3 块无蚀点, 1 块有数点	

表8 盐雾试验结果评定分级

Table 8 The results of Nature Salt Spray Test

HMP <sub>2</sub> 转化液化学转化—钝化封闭—薄层防锈蜡封存处理		
试片号	蚀点数	锈蚀级数
1	0	零级
2	0	零级
3	0	零级
4	5	二级
总 评		零级

经 HMP<sub>2</sub> 转化液化学转化—钝化封闭—薄层防锈蜡封存处理后的试样, 盐雾试验七个周期(168h), 防锈效果仍较好, 锈蚀评级为零级。

### 3.5 接触角的测定评价封存处理后锈层表面的疏水性能

采用角度测量法测定模拟文物样品表面对水滴的润湿性质, 以判别经锈层稳定转化、钝化封闭及防锈蜡封存处理后, 表面疏水性能的改变。

运用 Young 润湿方程  $\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cdot \cos\theta$ , 通过测定接触角  $\theta$ (图8)判断水滴在金属表

面膜层上的润湿过程的类型，相对比较金属表面层形成水膜的难易程度，从而比较防护处理的效果<sup>[6]</sup>。

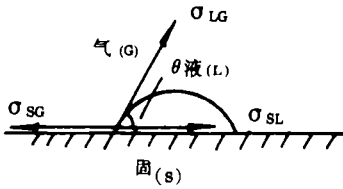


图 8 接触角

Fig.8 Contact angle

表 9 接触角与润湿过程

Table 9 Contact angle and wetting process

类型	能量判据式	接触角判据
粘附润湿	粘附功 $W_a = \sigma_{LG}(\cos\theta + 1) > 0$	$\theta < 180^\circ$
浸湿	粘附张力 $A = \sigma_{LG}\cos\theta > 0$	$\theta < 90^\circ$
铺展润湿	铺展系数 $S_{L-G} = \sigma_{LG}(\cos\theta - 1) > 0$	$\theta = 0^\circ$ 或不存在

从表 9 可知，接触角  $\theta$  愈小愈利于润湿， $\theta > 90^\circ$  不润湿， $\theta < 90^\circ$  为润湿， $\theta = 0^\circ$  或不存在时为铺展润湿。对于  $\theta > 90^\circ$  的憎液固体，大气腐蚀过程缓慢，而  $\theta < 90^\circ$  的亲液固体易于发生腐蚀。表 10 所示为处理过程中，水滴 / 铁金属接触角的测定结果。

表 10 水滴 / 铁金属接触角的测定

Table 10 The measurement results of contact angle in the interface of water drop / iron metal

处理方式	水滴接触角 $\theta / (^\circ)$	润湿过程判断
脱盐清洗处理	0	铺展润湿
化学转化处理	10	浸润
钝化封闭处理	23	浸润
封存处理	180	粘附润湿(不润湿)

测定结果表明，试样经封存处理后，对水滴呈不润湿行为，使表面水汽凝聚所需的饱和水蒸汽压大大提高了，难以形成电化学大气腐蚀所必需的水膜电子通道，有效地抑制了在大气环境中的腐蚀。

#### 4. 表面锈层的成分、结构、形貌研究和铁器表面的消光处理

##### 4.1 XRD 技术研究铁器保护处理过程中表面层的变化

为了更进一步了解锈层化学稳定转化过程中，锈层活性组分稳定化过程的机理，我们选用铁器残片分别进行清洗、化学转化液转化锈层、钝化液封闭转化膜、薄层防锈蜡封存处理。用 XRD 技术对处理过程中各阶段的试样表面进行结构分析<sup>[7]</sup>，根据各相应的 XRD 图谱对照标准谱图，判断处理过程中表面锈层结构的变化，结果见表 11。从表 11 分析结果可知，经不同处理阶段后的锈层组成变化的大致概况：清洗脱盐后，锈层还存在活性组分的  $\gamma\text{-FeOOH}$  等物质，经 HMP2 磷化转化后基本上将锈层中的活性物质转化为稳定的铁化合物，并掺入其它有防护作用的磷酸铁、锌铁磷酸盐等化合物，钝化封闭后，衍射峰明显减少，只增加了铬酸盐等成分，再经防锈蜡封存，主要是赋予表面憎水性能，防止水膜的形成。

##### 4.2 扫描电子显微镜观察铁器文物表面形貌变化

用扫描电子显微镜 (SEM) 观察不同处理阶段的铁器文物试样表面形貌。样品为铁器残片， $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 2\text{mm}$ ；分析表面层  $< 1\mu\text{m}$  深；钨丝电子枪的热电子流为  $20\text{keV}$ ；加



速电压为 1-30kV; 样品室真空度为  $133.3 \times 10^{-5}$  Pa。

表 11 各处理阶段铁器表面锈层结构组成的变化

Table 11 Structures and composition of iron surface rust layers in serial treatments

处理阶段	试样表面可能存在的晶体分子式
清洗之前	$\text{FeC}$ , $\gamma\text{-FeOOH}$ , $\alpha\text{-FeOOH}$ , $\text{FeSO}_4(\text{OH})$ , $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{II})$
清洗之后	$\text{Fe}(2\text{B})$ (基体), $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{FeC}$ , $(\text{Fe}_2\text{C}_3)_2\text{OH}$ , $\gamma\text{-FeOOH}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$
磷化转化	$\text{Fe}(2\text{B})$ , $\text{FePO}_4$ , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{ZnFe}(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
钝化封闭	$\text{Fe}(2\text{B})$ , $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$ , $\text{FeCr}_2\text{O}_4$
防锈蜡封护	$\text{Fe}(2\text{B})$ , $\text{FeC}_17\text{O}_4$ , $\text{Fe}_3\text{O}_3$ , $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

★试样根据西汉铁剑残片(河南)进行 XRD 表面分析

图 9 为锈层未处理前主要活性成分的形貌。

脱盐以后(图 10), 因存在  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等金属氧化物仍需要进一步处理, 但已较图 9 所示少了许多, 说明浮锈已除去了。

SEM 对锈层化学稳定转化处理后微区观察(如图 11 所示)几乎找不出典型的水合氧化物的晶体相同的形状, 说明已大都转化成稳定化合物。



图 9 锈层未处理前主要活性成分的形貌

(a) 混合晶型 (b) 鳞片状区域 ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) (c) 钟乳石状区域 ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )

Fig.9 (a)SEM photograph of mixed crystals on untreated rust layer (b)SEM photograph of  $\gamma\text{-FeOOH}$  scales crystals on untreated rust layer (c)SEM photograph of  $\alpha\text{-FeOOH}$  stalactite crystals on untreated rust layer

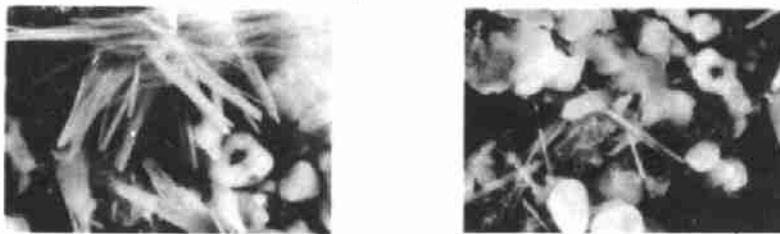


图 10 未处理锈层针状区域 ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) (a) 和 (b) 纺锤状区域 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Fig.10 (a) SEM photograph of  $\alpha\text{-FeOOH}$  crystals on untreated rust layer showing the "bundles of needles" structure (b) SEM of photograph of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  spindle crystals on untreated rust layer

钝化封闭液主要是封闭转化膜中存在的孔隙使之致密化, 提高其耐蚀性能。图 12 与图

11 相比可明显看出转化膜经钝化处理后颗粒细，膜层致密，孔隙相当小。



图 11 化学稳定转化处理后的锈层

Fig.11 SEM photograph of rust treated by chemical stabilized conversion



图 12 钝化处理后的膜层

Fig.12 SEM photograph of surface layer treated by chemical stabilized conversion and passivation

防锈蜡处理已将表面封存完全，加上蜡膜的光线反差，故看不到封护区域的形貌变化。

### 4.3 铁器表面消光处理

为了满足高性能的防锈，同时又符合铁器文物保护的特点及美学观赏要求，必需对封护处理后的铁器表面进行消光加工处理。采用固体粉状的缓蚀剂、防锈添加剂和防锈无机颜料混合成的研磨料加工铁器表面，既可以消除铁器表面的油腻感，又可以使防锈蜡在铁器表面分布均匀，致密牢固，处理好的铁器用手抚摸十分干净光洁，还能减少对灰尘的吸附，有利



图 13 未处理的铁器文物

Fig.13 Untreated archaeological iron



图 14 处理后的铁器文物

Fig.14 Treated archaeological iron

于表面耐蚀性能的提高。处理结果见图 13、14。

## 5. 结 论

经过以上五个步骤处理以后, 其综合效果有了较大的改善(见图 13、14)。清除了铁器文物表面的污垢和可溶性盐类等有害杂质, 使表面活泼疏松的锈转化成稳定的锈, 从而成为整洁、坚实又牢固的表面。通过各项腐蚀测试的要求, 证明抗蚀防锈的效果良好。

用本方法处理后的铁器不但保持了原文物基体的金相组织结构和成分, 而且还能保持古代铁器原有的形貌特色。

处理方法的可操作性较强, 所受的工艺技术条件限制不多, 因此操作时可以妥善地控制好对铁器文物上重要考古信息的保护措施, 掌握适当的条件, 恢复考古铁器的原来面貌。

本课题得到华东理工大学的合作, 于 1994 年 4 月通过国家文物局技术鉴定。

## 参 考 文 献

- 1 张安富. 材料保护, 1991; 24(2): 18
- 2 雷作诚等. 金属磷化处理. 北京: 机械工业出版社, 1992
- 3 范树清, 李荣俊, 黄济群. 金属防锈及其试验方法. 北京: 机械工业出版社, 1981
- 4 CN1049571A
- 5 SY2757-76S 石油工业部标准
- 6 吴树森, 章燕豪. 界面化学—原理与应用. 华东理工大学出版社, 1989
- 7 上海博物馆, 华东理工大学. 铁器文物表面锈层处理前后的成分、结构、形貌分析. 出土铁器文物脱盐缓蚀保护研究技术鉴定会资料之四

## Study on chemical stabilized conversion of rust layer in conservation of archaeological iron

Zhu Hongfan    Zhou Hao

Cai Lankun

(Shanghai Museum, Shanghai 200231) (East china university of science and technology, Shanghai 200237)

### Abstract

Unstable rust layer on the surface of desalinated archaeological iron was converted to form a stable and compact layer by the treatment of chemical conversion, its corrosion resistance was improved by passivation, and the iron was treated by anti-corrosive scaling wax and dulling agent. The results of corrosion tests showed that anti-corrosive properties of the treated archaeological iron were improved signally and the comprehensive treatments for the iron corresponded to the requires of conservation.

**Key words** Archaeological iron    Phosphating    Passivation    Corrosion protection  
XRD    SEM