

故宫古建筑用铁钉基体、铁锈剖析及缓蚀保护

颌薇¹, 高峰¹, 王智慧^{2,3}, 王菊琳^{2,3}

(1.故宫博物院, 北京 100009; 2.北京化工大学 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 北京 100029; 3.文物保护领域科技评价研究国家文物局重点科研基地, 北京 100029)

摘要: **目的** 对故宫古建筑用铁钉进行检测并保护。**方法** 利用金相显微镜对铁钉基体进行金相组织分析, 采用体视显微镜对锈层表面进行观测, 借助扫描电镜、X-射线能谱仪 (SEM-EDX) 及 X 射线衍射仪 (XRD), 对锈蚀产物化学组成进行了成分测试。测定动电位极化曲线以研究硅酸盐复配缓蚀剂对铸铁电极预膜缓蚀后的电化学行为, 通过加入聚乙二醇 (PEG) 的方法对硅酸盐复配缓蚀剂进行改性。**结果** 故宫古建筑用铁钉基体组织为球墨铸铁, 表面锈蚀产物主要呈现红褐色及黑褐色, 经分析主要由 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 组成, 铁钉表面白色物的主要成分为 CaCO_3 。极化曲线法测得硅酸盐复配缓蚀剂预膜后的缓蚀效率为 20.53%, 改性后的缓蚀效率达到 81.20%。交流阻抗测试、耐盐雾测试及室外暴露测试都表明, 改性后缓蚀剂具有一定的缓蚀性能。**结论** 故宫古建筑用铁钉表面锈蚀严重, 需要通过系列保护手段减缓腐蚀速率。硅酸盐复配缓蚀剂预膜使用效果不佳, 改性后的缓蚀剂对模拟铁钉的铸铁试样起到一定的缓蚀效果, 且表面颜色变化小, 满足铁质文物保护需求。

关键词: 故宫; 古建筑用铁钉; 锈蚀产物; 缓蚀剂; 缓蚀性能测试

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)12-0288-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.12.034

Rust Analysis and Corrosion Protection of Iron Nail in the Palace Museum Buildings

XIE Wei¹, GAO Feng¹, WANG Zhi-hui^{2,3}, WANG Ju-lin^{2,3}

(1.The Palace Museum, Beijing 100009, China; 2.Laboratory of Metals Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3.Research on Scientific and Technological Evaluation in the Field of Cultural Relics Protection, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: The work aim to detect and protect the iron nails used in the Palace Museum buildings. Metallographic analysis of the iron nail matrix was performed with a metallographic microscope, and the surface of the rust layer was observed by a stereomicroscope. Scanning electron microscopy, X-ray spectroscopy (SEM-EDX), and X-ray diffraction (XRD) were used to test the chemical composition of the corrosion products. The kinetic potential polarization curve was measured to study the electrochemical behavior of silicate compound corrosion inhibitors on the pre-film corrosion inhibition of cast iron electrodes.

收稿日期: 2020-03-02; 修订日期: 2020-05-08

Received: 2020-03-02; Revised: 2020-05-08

作者简介: 颌薇 (1989—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为古建筑保护及修缮。

Biography: XIE Wei (1989—), Female, Master, Engineer, Research focus: protection and repair of ancient buildings.

通讯作者: 王菊琳 (1966—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为文物保护。邮箱: julinwang@126.com

Corresponding author: WANG Ju-lin (1966—), Female, Doctor, Professor, Research focus: cultural relics protection. E-mail: julinwang@126.com

引文格式: 颌薇, 高峰, 王智慧, 等. 故宫古建筑用铁钉基体、铁锈剖析及缓蚀保护[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 288-295.

XIE Wei, GAO Feng, WANG Zhi-hui, et al. Rust analysis and corrosion protection of iron nail in the palace museum buildings[J]. Surface technology, 2020, 49(12): 288-295.

Polyethylene glycol (PEG) was added to modify the silicate compound corrosion inhibitors. The structure of the iron nails matrix used for the Palace Museum buildings was nodular cast iron. The surface corrosion products were mainly reddish brown and dark brown. After analysis, the corrosion products were mainly composed of Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and $\alpha\text{-FeOOH}$. The main component of the white substance on the surface of the nails was CaCO_3 . The corrosion inhibition efficiency measured by the polarization curve method was 20.53% after pre-filming with silicate compounded inhibitor, and the corrosion inhibition efficiency reached 81.20% after modification. AC impedance test, salt spray resistance test and outdoor exposure test all showed that the modified corrosion inhibitor had certain corrosion inhibition performance. The surface of the iron nails used in the Palace Museum buildings was heavily rusted, and a series of protection measures are needed to slow the corrosion rate. The effect of silicate compound inhibitor after pre-filming is not good. The modified inhibitor has certain corrosion inhibition effect on the cast iron sample simulating iron nails, and the surface color changes slightly, which meets the protection requirements of iron cultural relics.

KEY WORDS: The Palace Museum; iron nails of ancient buildings; corrosion products; corrosion inhibitors; corrosion inhibition performance test

使用铁制器件作为加固构件在我国古建筑中较为常见, 包括用铁箍、铁片、铁钩和铁钉加固等^[1]。古建筑用铁钉主要包括角梁的穿钉, 固定山花板的蘑菇钉, 固定连檐、椽子的锒头钉, 用于墙板拼接的两头钉等^[2]。铁钉加固可大幅度提升古建筑的稳定性, 但铁件由于本身较容易发生锈蚀, 承受压力会变形, 由此造成铁件和其加固的木结构被破坏, 对古建筑造成损坏^[3]。所以需要对铁件的锈蚀状态进行研究, 并采取一定的缓蚀保护措施。

对于铁器表面锈蚀产物分析手段主要有偏光显微镜、X 射线荧光光谱分析、XRD、Raman 光谱、SEM-EDX、离子色谱分析等, 目前发现锈蚀产物中的主要元素为 Fe、C、O。器物上附着的表面硬结物中 Cl^- 含量较高, 阳离子以 Ca^+ 为主, 主要锈蚀产物有 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 CaCO_3 等^[4-9]。

金属缓蚀剂是一种添加到环境介质中可以有效降低金属腐蚀速度的物质^[10], 在工业及文物保护行业中均具有重要作用。目前, 大部分铁质文物缓蚀剂的筛选过程和评价方法是从工业上借鉴而来, 一种方法是将铁质样品抛光后浸入缓蚀剂和腐蚀介质的混合溶液中, 以此来评估缓蚀剂的作用^[11-15]。另一种方法称为预成膜处理, 将缓蚀剂溶解到乙醇或去离子水中, 而后用刷子把缓蚀剂溶液涂在铁表面上或将其浸入缓蚀剂溶液中以形成缓蚀膜, 然后将铁样品浸入腐蚀介质中, 以评估缓蚀剂的保护效果^[16-18]。

相关缓蚀工艺规范标准^[19]中推荐的操作工艺大致有涂刷、喷涂、涂敷等方法, 表明缓蚀剂发挥作用的方式是预先在铁质文物表面形成一层缓蚀膜。预成膜处理也比较符合铁质文物缓蚀剂的使用方式, 但是文献[20]中的工作表明, 多种缓蚀剂在裸露或生锈的铸铁上预成膜处理后, 均显示出较差的防护性, 其中有些甚至加速了腐蚀。这主要是因为预成膜处理形成的保护膜, 在加速腐蚀介质中评价防护性能时无法获

得补充, 所以其较容易被破坏而表现出较差的防护性, 实际文物所处的腐蚀环境远低于加速腐蚀介质的种类和浓度。目前关于铁质文物预成膜处理缓蚀剂的研究较少, 因此需要探索新的缓蚀剂来保护铁质文物。

硅酸盐发挥缓蚀作用主要是由于其可与 Fe^{3+} 生成沉淀, 并覆盖在铁件表面, 以阻隔外界腐蚀介质与铁接触, 但是硅酸盐不宜单独使用, 其形成的沉淀膜的保护效果较差, 一般可与其他缓蚀物质复配使用^[21]。文献[22]研制出一种缓蚀效果良好的硅酸盐复配缓蚀剂, 采用将缓蚀剂加入腐蚀溶液中的方法, 测得其对低硫低硅白口铁的缓蚀效率达到 89.46%。由于本文采用的检测方法是预膜法处理灰口铸铁样品, 检测方法和应用对象与文献不一致, 会使测得的缓蚀效率有一定程度的下降。本文对该缓蚀剂进行预成膜处理研究并对其改性, 使该缓蚀效果良好的缓蚀剂可在其他类型铁质文物上及预膜条件下发挥出较好的作用。

1 试验

1.1 材料

选取故宫南三所古建筑用铁钉中的三根, 分别命名为 1、2 和 3 号铁钉。电化学试验选取模拟铁钉的铸铁试样, 尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$, 试样其他面用环氧树脂封固, 仅留下 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的工作面。预膜处理前, 铸铁试样工作面均经 200#、400#、600#、800#、1000# 水砂纸逐级打磨, 用去离子水快速冲洗干净, 然后依次放入丙酮和无水乙醇中除油除水。

硅酸盐复配缓蚀剂配方为 2 g/L 硅酸钠+0.2 g/L 葡萄糖酸钠+0.1 g/L 硫酸锌+2 g/L 钨酸钠。预膜方式采用悬挂在含缓蚀剂的去离子水溶液中室温浸泡 6 h, 取出后冷风吹干。电化学测试中采用模拟大气溶液^[23-24]作为腐蚀介质, 具体配方为 0.028 mol/L NaCl +0.01 mol/L Na_2SO_4 +0.016 mol/L NaHCO_3 溶液。

1.2 性能测试及组织观察

1) 外观形貌。利用照相机及 3R Anyty 视频显微镜对铁钉表面的锈蚀产物进行形貌观察。

2) 金相组织分析。在铁钉上截取一块长约 1 cm 的铁钉块,用环氧树脂封样并露出横截面,采用 200#、400#、600#、800#、1000#和 2000#水砂纸逐级打磨,然后抛光,抛光后用 4%的硝酸酒精溶液刻蚀,在金相显微镜下观察铁钉基体的金相组织。

3) SEM-EDX 和 XRD 分析。在铁钉上截取一块长约 1 cm 的铁钉,对带锈表面采用 SEM-EDX 分析,刮取铁钉表面锈蚀产物进行 XRD 分析。

4) 预膜前后形貌。采用 3R Anyty 视频显微镜对预膜前后的铸铁试样表面进行观察。

5) 电化学测试

极化曲线法:动电位极化曲线法测试采用传统的三电极体系,其中工作电极为未预膜处理和经过缓蚀剂浸泡预膜 6 h 的铸铁试样,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,扫描范围为 $E_{\text{corr}} \pm 200 \text{ mV}$,扫描速率为 0.33 mV/s 。所得曲线进行拟合后,根据公式(1)求得缓蚀效率 η 。

$$\eta = \frac{J_{\text{corr}}^0 - J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: J_{corr}^0 为未经预膜试样的自然腐蚀电流密度, mA/cm^2 ; J_{corr} 为预膜后试样的自然腐蚀电流密度, mA/cm^2 。

交流阻抗法:试验装置及电解池组装与极化曲线法相同,频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$,激励信号为 10 mV ,对所得曲线进行拟合。

6) 改性缓蚀剂。文献[25]中提出,聚乙二醇

(PEG) 的加入可使一些缓蚀剂的成膜性能更加稳定,向上述硅酸盐复配缓蚀剂中加入 2.5 g/L 聚乙二醇并将浓度提升 5 倍进行预膜,检验其预膜和缓蚀效果。

7) 耐盐雾实验。耐盐雾试验在盐雾试验箱中进行,采用改性硅酸盐复配缓蚀剂对铸铁试样进行预膜,将未预膜和预膜铸铁试样以一定角度放入箱内试板架上,喷雾溶液采用上述模拟大气溶液,连续喷雾 5 h,取出后拍照观察表面锈蚀情况。

8) 室外暴露实验。采用改性硅酸盐复配缓蚀剂对铸铁试样进行预膜,将未预膜和预膜铸铁试样在模拟大气溶液中悬挂浸泡 1 h,取出后放置于室外自然环境中 7 d,拍照观察表面锈蚀情况。

9) 预膜前后色差。采用通用色差计对改性硅酸盐复配缓蚀剂预膜前后铸铁试样表面色度值进行测试,求得色差。

2 结果及分析

2.1 铁钉外观形貌

铁钉的宏观形貌见图 1,锈蚀产物的微观形貌见图 2。从图 1 和图 2 中可见,铁钉的锈蚀产物呈现出的主要颜色为红褐色、黄褐色和黑色,并且每个铁钉表面均有多种颜色的锈蚀产物共同存在。1 号铁钉表面存在部分白色沉积物,可能来自于古建筑用料中。后续对各锈蚀产物及白色沉积物进行成分分析。

2.2 金相组织

由图 3 可见,铁钉基体的金相组织中有大量的石墨结构,并以球状分布在铁素体基体中,判断铁钉基体为球墨铸铁。



图 1 铁钉表面照片

Fig.1 Photos of nail surface: (a) iron nail 1, (b) iron nail 2, (c) iron nail 3

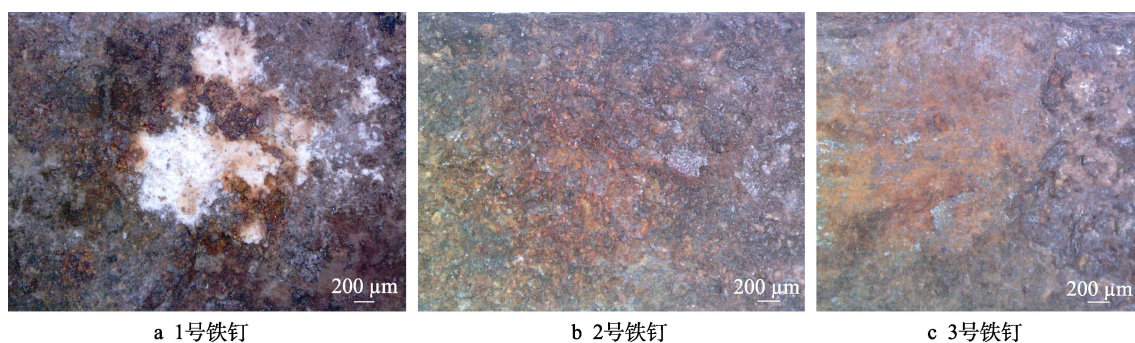


图 2 铁钉表面视频显微镜形貌 (50×)

Fig.2 Video microscope morphology of nail surface(50×): (a) iron nail 1, (b) iron nail 2, (c) iron nail 3

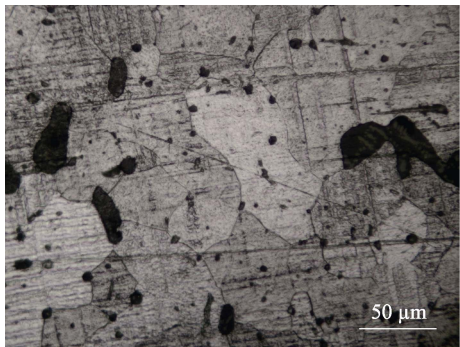


图 3 铁钉基体金相组织（400×）
Fig.3 Metallographic structure of iron nail matrix (400×)

2.3 铁锈的 SEM-EDS 分析结果

各铁钉表面锈蚀产物的 SEM 图像见图 4。从图 4

中可见，铁钉锈蚀产物的形貌有的呈现块状、多孔块状，这与铁的锈蚀产物中 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的形貌相似；有的呈现针棒状，这与铁的锈蚀产物中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的形貌相似。铁钉表面各形貌锈蚀产物主要组成元素的 EDS 分析结果见表 1。

从表 1 中可见，块状锈蚀产物的主要组成元素为 Fe 和 O，这与锈蚀产物 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的主要组成元素相同，结合形貌，初步判断块状锈蚀产物为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 。针棒状锈蚀产物的主要组成元素为 Fe 和 O，这与锈蚀产物 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的主要组成元素相同，结合形貌，初步判断针棒状锈蚀产物为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。1 号铁钉表面白色沉积物的主要组成元素为 Ca、O、Fe 和 C，初步判断为 CaCO_3 。检测到锈蚀产物的组成元素中还含有一定量的 C 和 Cl 元素，可能是铁基体受到外界环境中的含 Cl 等介质的腐蚀、石墨残留的缘故。

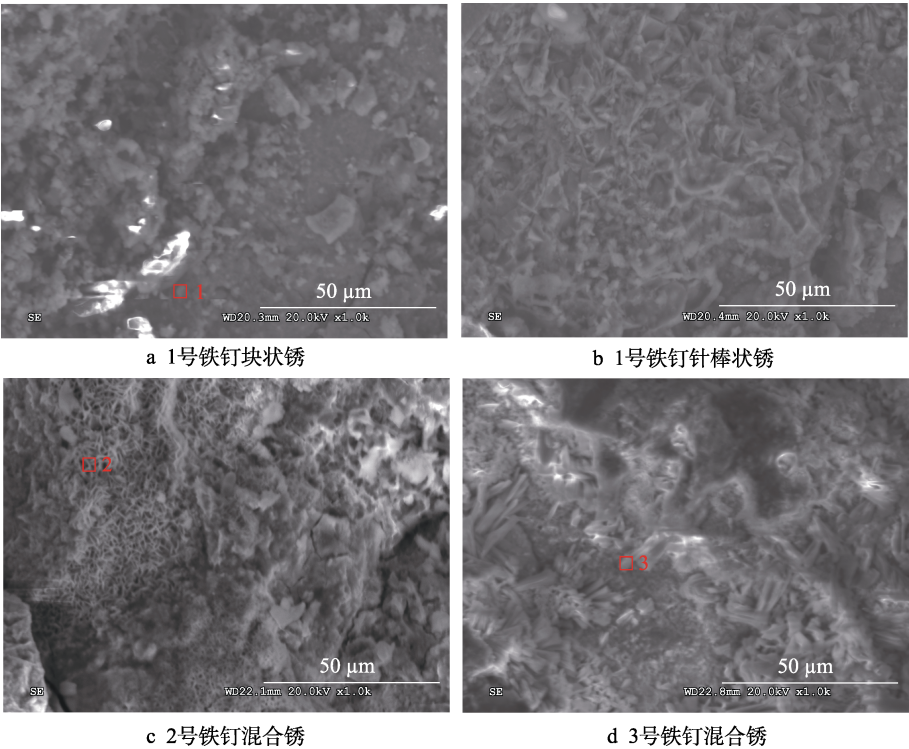


图 4 铁钉锈蚀产物形貌（1000×）

Fig.4 Morphologies of corrosion products on iron nails 1000×: (a) block rust of iron nail 1, (b) needle bar rust of iron nail 1, (c) mixed rust of iron nail 2, (d) mixed rust of iron nail 3

表 1 图 3 中各点 EDS 分析数据
Tab.1 EDS analysis data of each point in Fig.3

Test point		C K	O K	Na K	Mg K	Al K	Si K	Cl K	K K	Ca K	Fe K
1	wt%	21.23	20.90	0.87	3.90	3.39	9.89	1.49	1.06	29.58	4.28
	at%	38.01	28.09	0.81	3.45	2.70	7.57	0.91	0.58	15.87	1.65
2	wt%	4.63	9.97				0.34	0.70		0.74	83.61
	at%	15.09	24.38				0.48	0.77		0.72	58.56
3	wt%	4.00	4.00					2.88			77.91
	at%	12.08	12.08					2.94			50.55

2.4 XRD 分析结果

1号铁钉中白色沉积物的XRD分析结果见图5。1、2、3号铁钉锈蚀产物的XRD分析结果见图6。由图5、6可见,锈蚀产物的主要成分为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeOOH}$,且大多是三种锈蚀产物的混合锈,1号铁钉白色沉积物的主要成分为 CaCO_3 。

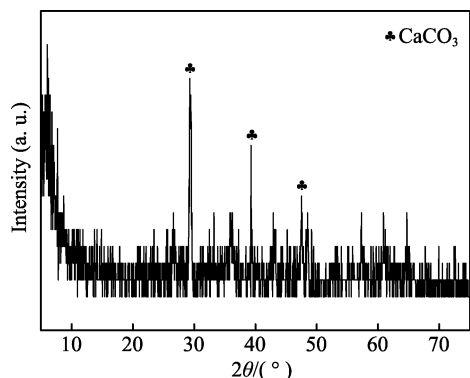


图5 铁钉表面白色物质的XRD分析结果
Fig.5 XRD analysis of white substance on iron nail 1

本次研究检测出故宫古建筑用铁钉表面锈蚀产物主要包括 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和方解石 CaCO_3 。其中, Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 为铁器腐蚀后留存的腐蚀产物,方解石 CaCO_3 可能来自于土壤或古建筑材料中。在锈蚀产物中检测出了Cl元素的存在,结合铁钉表面形貌,可见铁钉锈蚀情况较为

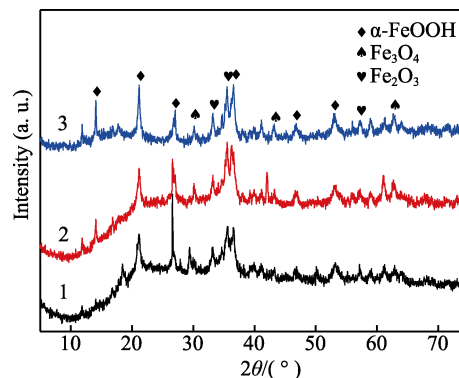


图6 铁钉锈蚀产物的XRD分析结果
Fig.6 XRD analysis of corrosion products on iron nails

严重,故需要研究缓蚀剂等对铁钉进行保护以减缓铁钉腐蚀进程,避免因铁钉加固构件的腐蚀导致古建筑严重损坏。

2.5 缓蚀剂应用

2.5.1 铁片预膜前后形貌

图7是经硅酸盐复配缓蚀剂和改性硅酸盐复配缓蚀剂预膜及未预膜的铸铁试样表面照片。由图7可见,缓蚀剂预膜后基本不改变铸铁原本颜色,未预膜铸铁表面可见因打磨过程产生的微小划痕,改性硅酸盐复配缓蚀剂预膜后表面划痕清晰度较空白组和硅酸盐复配缓蚀剂预膜组明显下降。这表明改性硅酸盐复配缓蚀剂预膜形成的缓蚀膜覆盖在铸铁试样表面,并且形成的缓蚀保护膜更完整。

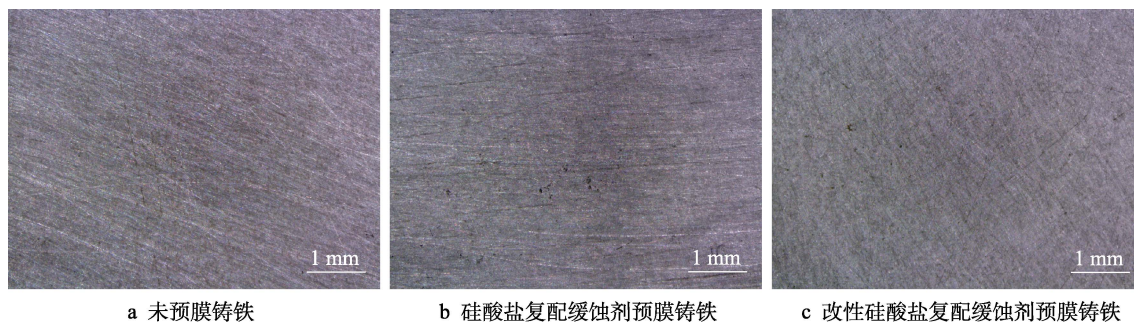


图7 铸铁试样预膜前后照片

Fig.7 Photographs of cast iron samples before and after pre-filming: (a) unpre-filmed cast iron, (b) cast iron pre-filmed with silicate compound corrosion inhibitor, (c) cast iron pre-filmed with modified silicate compound corrosion inhibitor

2.5.2 极化曲线测试结果

图8是经硅酸盐复配缓蚀剂和改性硅酸盐复配缓蚀剂预膜及空白组的铸铁电极在腐蚀介质中的动电位极化曲线图,拟合数据如表2所示。由图8和表2可见,硅酸盐复配缓蚀剂主要影响阴极反应过程,说明经缓蚀剂预膜后形成的缓蚀膜对铸铁的阴极反应起到一定的抑制作用,但是缓蚀效率仅有20.53%,主要是由于预膜法形成的缓蚀膜在腐蚀介质中遭到破坏后无法得到补充,使得缓蚀效率与原文献不一致。改性后的缓蚀剂对阴、阳极反应都有一定的影响,说明经改性缓蚀剂预膜后形成的缓蚀膜对铸铁的阴、

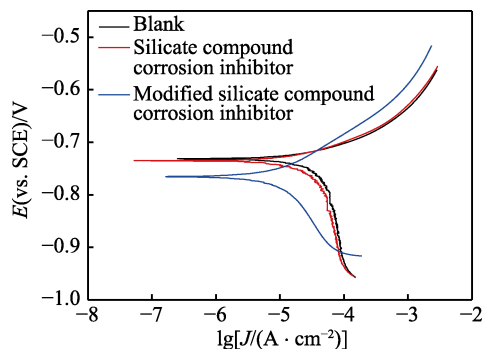


图8 铸铁试样在腐蚀介质中的极化曲线
Fig.8 Polarization curves of cast iron samples in corrosive medium

表 2 铸铁试样在腐蚀介质中极化曲线的拟合参数
Tab.2 Fitting parameters of polarization curves of cast iron samples in corrosive medium

Samples	β_a/mV	$-\beta_c/\text{mV}$	$J/(\times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E/V	$\text{CR}/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$	Inhibition efficiency/%
Blank	67.958	614.52	4.7349	-0.730 78	0.556 92	
Silicate compound corrosion inhibitor	66.962	493.31	3.7627	-0.733 88	0.442 57	20.53
Modified silicate compound corrosion inhibitor	75.126	159.87	0.890 19	-0.763 05	0.104 71	81.20

阳极反应均起到一定的抑制作用，并且由表 2 可见缓蚀效率达到 81.20%，可见聚乙二醇的加入使硅酸盐复配缓蚀剂形成的缓蚀膜更加稳定，预膜缓蚀效果得到了大幅度提升。

2.5.3 交流阻抗测试结果

图 9 是经硅酸盐复配缓蚀剂和改性硅酸盐复配缓蚀剂预膜及未预膜的铸铁电极在腐蚀介质中的交流阻抗图（包括 Nyquist 图及拟合等效电路图），拟合数据如表 3、表 4 所示。由图 9 可见，两种缓蚀剂阻抗谱图中呈现出两个时间常数容抗弧，未预膜铸铁和硅酸盐复配缓蚀剂预膜铸铁在低频区出现了由于溶液中的离子吸/脱附所引起的实部收缩现象。拟合等效电路图中， R_1 代表溶液电阻，CPE、CPE1 和 CPE2 是常相位角元件， R_0 代表电荷转移电阻， R_2 和 R_3 分

别代表缓蚀保护膜内层和外层的电阻， R_2+R_3 可近似看作电荷转移电阻。由拟合数据可知，硅酸盐复配缓蚀剂预膜电极电荷转移电阻约为 $429.9 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，相比未预膜电极电荷转移电阻稍大，证明其预膜缓蚀虽有一定的效果但不显著，改性硅酸盐复配缓蚀剂预膜电极电荷转移电阻约为 $951.4 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，提升至未预膜铸铁电荷转移电阻的 3 倍左右。这表明经过改性硅酸盐复配缓蚀剂预膜缓蚀后，电极的耐蚀性得到大幅度增强，其结果与极化曲线结果基本一致。

表 3 自腐蚀电位下未预膜铸铁试样的 EIS 等效电路参数
Tab.3 EIS equivalent circuit parameters of unpre-filmed cast iron at self-corrosion potential

$R_1/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_0/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}/(\times 10^{-4} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2})$
49.24	320.9	9.8

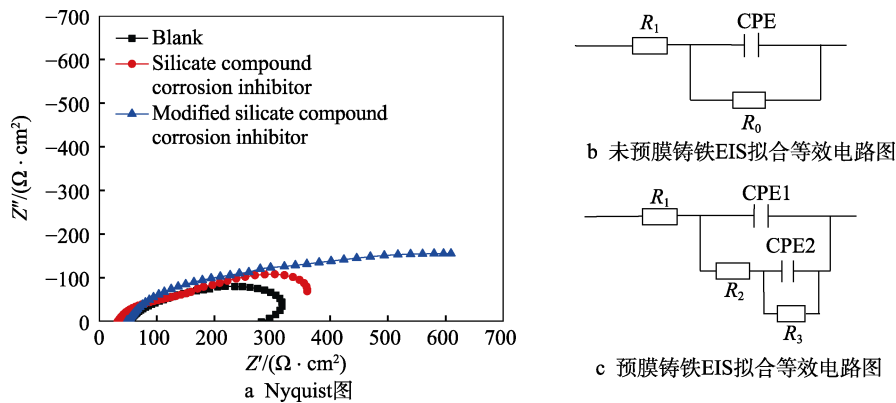


图 9 铸铁试样在腐蚀介质中的交流阻抗

Fig.9 AC impedances of cast iron samples in corrosive medium: (a) nyquist diagrams, (b) EIS fitting equivalent circuit diagram of unpre-filmed cast iron, (c) EIS fitting equivalent circuit diagram of pre-filmed cast iron

表 4 自腐蚀电位下预膜铸铁试样的 EIS 等效电路参数
Tab.4 EIS equivalent circuit parameters of pre-filmed cast iron at self-corrosion potential

Sample	$R_1/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_2/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE1}/(\times 10^{-4} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_3/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE2}/(\times 10^{-4} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2})$
Silicate compound corrosion inhibitor	32.52	113.8	2.4	316.1	56.4
Modified silicate compound corrosion inhibitor	50.97	207.2	2.3	744.2	129.2

2.5.4 耐盐雾实验

图 10 是经过 5 h 不间断盐雾试验后未预膜铸铁试样和经改性硅酸盐复配缓蚀剂预膜缓蚀试样的表

面照片。由图 10 可见，未预膜铸铁试样锈蚀严重，表面被锈蚀产物覆盖，而经过改性硅酸盐复配缓蚀剂预膜缓蚀的铸铁试样表面，依旧存在光亮区域且整体

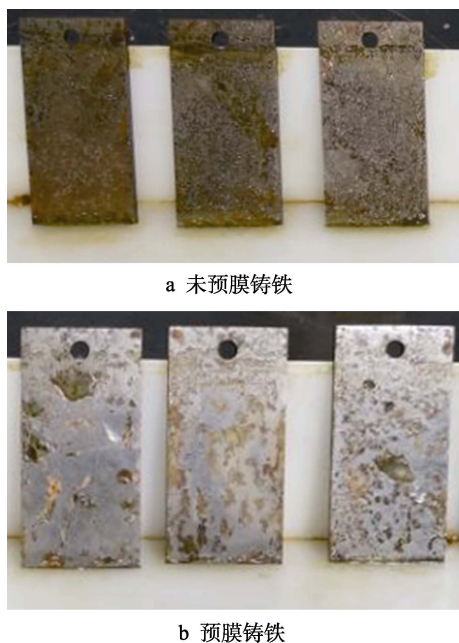


图 10 铸铁试样喷雾试验后照片

Fig.10 Photographs of cast iron samples after spray test: (a) unpre-filmed cast iron, (b) pre-filmed cast iron

锈蚀情况较轻,可见经过预膜后铸铁试样的耐盐雾腐蚀能力得到提升。

2.5.5 室外暴露实验

图 11 是室外暴露 7 d 后未预膜铸铁试样和经改性硅酸盐复配缓蚀剂预膜缓蚀试样的表面照片。由图 11 可见,未预膜铸铁试样锈蚀严重,表面全部被锈蚀产物覆盖,经过改性硅酸盐复配缓蚀剂预膜缓蚀的铸铁试样锈蚀较轻。可见经过预膜后铸铁试样的耐腐

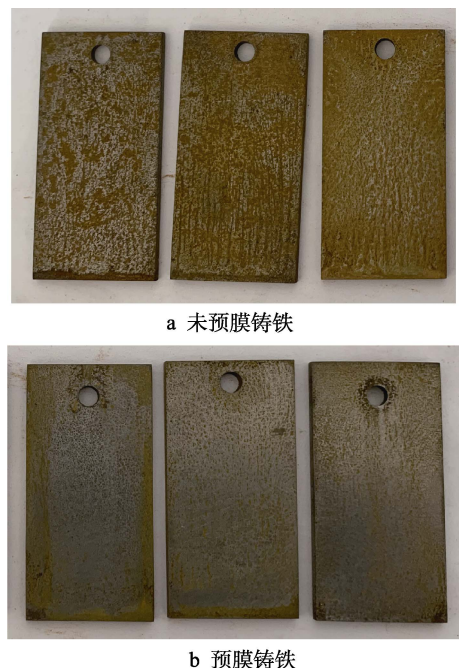


图 11 铸铁试样室外暴露试验后照片

Fig.11 Photographs of cast iron samples after outdoor exposure test: (a) unpre-filmed cast iron, (b) pre-filmed cast iron

蚀能力得到提升,也进一步验证了电化学实验和耐盐雾实验的结果,表明该缓蚀剂对于古建筑用铁钉有一定的保护效果。

2.5.6 预膜缓蚀前后色差

由表 5 可以看出,用改性硅酸盐复配缓蚀剂对铸铁试样预膜前后,铸铁试样表面的色度值变化不大,色差平均值为 0.65,转换为 NBS 色差为 0.598,根据 NBS 色差与颜色差别感受程度可知,该色差值处于“小色差,感觉轻微”,符合文物保护需要。

表 5 铸铁试样预膜前后色度值变化

Tab.5 Change of chromatic value of cast iron sample before and after pre-filming

Before pre-filming			After pre-filming			ΔE
L^*	a^*	b^*	L_1^*	a_1^*	b_1^*	
50.9	-1.0	1.3	51.2	-0.2	1.7	0.94
50.9	-1.0	2.0	51.1	-0.5	1.9	0.55
50.7	-1.2	2.8	50.8	-1.0	3.2	0.46

3 结论

1) 故宫铁钉基体为球墨铸铁。铁钉表面的锈蚀产物主要有赤铁矿 (Fe_2O_3)、磁铁矿 (Fe_3O_4) 及针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$),白色物为方解石 (CaCO_3)。

2) 用硅酸盐复配缓蚀剂预膜后,缓蚀效率较低,但对其进行改性后,缓蚀效果得到大幅度增加,可对铸铁文物起到良好的缓蚀作用,并且基本不改变文物原本的颜色,符合文物保护需求。

参考文献:

- [1] 周乾, 闫维明. 铁件加固技术在古建筑木结构中应用研究[J]. 水利与建筑工程学报, 2011, 9(1): 1-5.
ZHOU Qian, YAN Wei-ming. Application of iron-strengthening techniques in Chinese ancient buildings[J]. Journal of water resources and architectural engineering, 2011, 9(1): 1-5.
- [2] 白丽娟, 王景福. 古建清代木构造[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2007: 204-205.
BAI Li-juan, WANG Jing-fu. Wooden structures of ancient buildings in Qing Dynasty[M]. Beijing: China Building Materials Press, 2007: 204-205.
- [3] 王冠松. 故宫南三所建筑群布局及形制研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2018.
WANG Guan-song. Research on the layout and architectural form of South-Three Courts in the forbidden city [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2018.
- [4] 陈淑英. 铁质文物病害分析与保护研究[J]. 文物世界, 2012(4): 17-25.
CHEN Shu-ying. Analysis and protection of iron cultural relic diseases[J]. World of antiquity, 2012(4): 17-25.

- [5] 王浩天, 张红燕. 山东省济南市洛庄汉墓出土的两件错金银铁质马具保护修复研究[J]. 南方文物, 2019(2): 283-289.
WANG Hao-tian, ZHANG Hong-yan. Protection and restoration of two gold silver iron horses unearthed from the Han Tomb in Luozhuang, Jinan, Shandong Province [J]. Cultural relics in southern China, 2019(2): 283-289.
- [6] 杨传森, 王菊琳, 张治国. 华光礁出水铁器腐蚀产物及脱盐研究[J]. 化工学报, 2011, 62(9): 208-213.
YANG Chuan-sen, WANG Ju-lin, ZHANG Zhi-guo. Research on corrosion products and removal of salts in iron ware from Huaguang Reef I [J]. Journal of chemical industry and engineering (China), 2011, 62(9): 208-213.
- [7] 滕飞, 胡钢. WB-1 复合气相缓蚀剂对清代带锈铁质钱币文物的保护研究[J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28(1): 18-23.
TENG Fei, HU Gang. Performance of volatile compound WB-1 corrosion inhibitor on rusty iron coins of Qing Dynasty[J]. Sciences of conservation and archaeology, 2016, 28(1): 18-23.
- [8] 丁艳梅. 金属文物气相缓蚀剂的研制及应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005.
DING Yan-mei. Study on the composite volatile corrosion inhibitor (VCI) for metal relics[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005.
- [9] 周浩, 祝鸿范, 蔡兰坤. 铁器文物脱盐清洗溶液中硅酸盐缓蚀性能的研究[J]. 文物保护与考古科学, 2002, 14(S): 51-61.
ZHOU Hao, ZHU Hong-fan, CAI Lan-kun. Corrosion inhibition of silicate in the desalination cleansing solution for iron antiques[J]. Sciences of conservation and archaeology, 2002, 14(S): 51-61.
- [10] 任铁钢, 苏慧双, 刘月, 等. 金属缓蚀剂的研究进展[J]. 化学研究, 2018, 9(4): 331-342.
REN Tie-gang, SU Hui-shuang, LIU Yue, et al. Research progress of metal corrosion inhibitors[J]. Chemical research, 2018, 9(4): 331-342.
- [11] 胡钢, 胡沛. 一种复合缓蚀剂对铸铁材料带锈缓蚀保护作用研究[J]. 广东化工, 2016, 43(13): 1-2.
HU Gang, HU Pei. Inhibition effect of a complex inhibitor for rusty cast iron[J]. Guangdong chemical industry, 2016, 43(13): 1-2.
- [12] 张治国, 马清林. 单宁酸复配缓蚀剂在铁质文物上的应用研究[J]. 表面技术, 2017, 46(2): 27-32.
ZHANG Zhi-guo, MA Qing-Lin. Application of modified tannic inhibitor in the iron relics[J]. Surface technology, 2017, 46(2): 27-32.
- [13] 胡东波, 王寅娟, 胡钢, 等. 随州博物馆藏西汉铁刀的缓蚀保护研究[J]. 中国国家博物馆馆刊, 2011(2): 134-144.
HU Dong-bo, WANG Yin-juan, HU Gang, et al. Studies on corrosion inhibitor in the conservation of iron sword from the Suizhou museum[J]. Journal of National Museum of China, 2011(2): 134-144.
- [14] 王景勇, 贾森, 马菁毓, 等. 一种用于铁质文物保护的席夫碱缓蚀剂的制备及应用性能对比研究[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(1): 25-30.
WANG Jing-yong, JIA Miao, MA Jing-yu, et al. Preparation and mixing of a Schiff base corrosion inhibitor for iron relics and comparative study of its performance[J]. Sciences of conservation and archaeology, 2018, 30(1): 25-30.
- [15] 徐飞, 万俐, 周永璋, 等. 铁质文物高效缓蚀剂的实验室研究[C]//中国文物保护技术协会第四次学术年会论文集. 北京: 科学出版社, 2005: 80-87.
XU Fei, WAN Li, ZHOU Yong-zhang, et al. Laboratory study of high-efficiency corrosion inhibitor for iron relics [C]//The fourth annual conference of China Cultural Relics Protection Technology Association. Beijing: Science Press, 2005: 80-87.
- [16] 于凯, 许淳淳. 钼酸钠对铁质文物的缓蚀作用研究[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(4): 41-44.
YU Kai, XU Chun-chun. The inhibitive effect of sodium molybdate on iron relics[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2004, 31(4): 41-44.
- [17] 王菊琳, 栾莉, 李沫, 等. 月桂基咪唑啉对银的缓蚀性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2012, 39(5): 32-36.
WANG Ju-lin, LUAN Li, LI Mo, et al. Performance of lauryl imidazoline in the corrosion inhibition of silver[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (natural science), 2012, 39(5): 32-36.
- [18] 王天然. 环境友好型缓蚀剂对带锈青铜的保护[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
WANG Tian-ran. The protection of environmental friendly corrosion inhibitors patinated bronze[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [19] WW/T 0004—2017, 室外铁质文物缓蚀工艺规范[S].
WW/T 0004—2017, Specification of corrosion inhibiting treatment for outdoor iron cultural relics[S].
- [20] WANG J L, WUY Q, LIU J. Effectiveness of corrosion inhibitors on bronze and cast iron with prefilming treatment[J]. International journal of electrochemical science, 2013, 8: 4631-4640.
- [21] 沈大娟, 马清林. 硅酸盐缓蚀剂的研究及其在铁质文物保护中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(6): 568-570.
SHEN Da-wa, MA Qing-lin. Development and application of silicate corrosion inhibitors for conservation of iron relics[J]. Corrosion science and protection technology, 2009, 21(6): 568-570.
- [22] 马清林, 沈大娟, 永昕群. 铁质文物保护技术[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 134-140.
MA Qing-lin, SHEN Da-wa, YONG Xin-qun. Protection technology of iron relics[M]. Beijing: Science Press, 2011: 134-140.
- [23] BELDJOUDI T, BARDET F, LACOUDRE N, et al. Surface modification processes on European Union bronze reference materials for analytical studies of cultural artefacts[J]. Metallurgical research & technology, 2001, 98(9): 803-808.
- [24] 铁付德, 于鲁冀, 陈卫, 等. 古代青铜器的腐蚀及其控制研究[J]. 文物保护与考古科学, 1997, 9(2): 9-14.
TIE Fu-de, YU Lu-ji, CHEN Wei, et al. Research on corrosion and control of ancient bronze[J]. Sciences of conservation and archaeology, 1997, 9(2): 9-14.
- [25] BOUDELLOUAA H, HAMLAOUIB Y, TIFOUTI L, et al. Effects of polyethylene glycol (PEG) on the corrosion inhibition of mild steel by cerium nitrate in chloride solution[J]. Applied surface science, 2018, 473: 449-460.