

The Chemical Conversion Research of Corrosion Layer of Iron Relics Unearthed Based on Phosphoric and Tannic Acid Composite Inhibitor

Gang Hu, Pei Hu, Yuan Tao

Faculty of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing
Email: hugang@pku.edu.cn

Received: Aug. 29th, 2019; accepted: Sep. 11th, 2019; published: Sep. 18th, 2019

Abstract

According to the saved state of unearthed iron relics, phosphoric and tannic acid composite inhibitor has been used to protect them. The results show that the composite inhibitor converts the structure of corrosion layer to more stable state. The corrosion layer is quite complex which is combined with high valence mixture of rust such as α -FeOOH, γ -FeOOH, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and so on. Confecting phosphoric and tannic acid composite inhibitor solution with mass ratio of 7:1 to protect iron relics unearthed, using scanning electron microscopy and energy dispersive spectrum observe iron relics, the results show that surface of iron relics can form a quite stable inhibitor film which is consisted of the product of phosphoric acid, tannic acid and iron corrosion. Phosphoric acid accumulates on inhibitor layer and trends to spread to inner iron relics. Phosphoric and tannic composite inhibitor can convert active rust to stable rust and improve the corrosion resistance of iron relics without color difference.

Keywords

Phosphoric Acid, Tannic Acid, Inhibitor, Iron Relics

磷酸与单宁酸复合缓蚀剂对出土铁质文物锈层化学转化研究

胡 钢, 胡 沛, 陶 源

北京大学考古文博学院, 北京
Email: hugang@pku.edu.cn

收稿日期: 2019年8月29日; 录用日期: 2019年9月11日; 发布日期: 2019年9月18日

摘要

基于出土铁质文物材质状态, 使用磷酸和单宁酸复配出一种复合缓蚀剂, 可改善铁质文物锈层结构, 提高文物锈层耐蚀性。出土铁质文物一般锈蚀严重, 显微观察看见锈蚀产物具有明显的分层结构。结构复杂, 包括 α -FeOOH, γ -FeOOH, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃等。将磷酸和单宁酸按7:1的质量比复配成1%的水溶液, 处理出土带锈铁质文物后, 运用扫描电镜-能谱分析表明, 该复合缓蚀剂可在铁质文物表面形成一层化学转化的缓蚀膜, 缓蚀膜中C、P元素含量显著增高, 为磷酸、单宁酸与铁锈形成的产物。磷酸除了富集在缓蚀膜中之外, 磷酸还有向铁质文物内部扩散的趋势。磷酸、单宁酸复配型缓蚀剂存在使铁质文物表面不稳定的锈蚀转化为稳定锈蚀的趋势。从而提高铁质文物的耐蚀性能。同时该复合缓蚀剂处理的带锈铁质文物, 锈层颜色可基本维持原貌, 符合文物保护要求。

关键词

磷酸, 单宁酸, 缓蚀剂, 铁质文物

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铁质文物材料因其化学性质活泼, 在埋藏过程中已经遭到严重的腐蚀, 出土铁质文物保护一直是一项难点研究课题。由于铁质文物严重的锈蚀状态, 其保护往往需要进行带锈保护, 因此系统研究出土铁质文物的锈层结构和形态, 对做好这类文物的保护具有重要意义。而在铁质文物保护修复中, 缓蚀保护处理是一个极为重要的环节[1]。其中, 单宁酸处理铁质文物, 可在文物锈层表面形成单宁酸铁的络合物, 可提高铁器的耐蚀性[2]。但该络合物为黑色, 改变了铁质文物的外观, 许多研究希望能寻找更好的缓蚀方法来改善铁器锈层的化学稳定性。其中, 运用磷酸和单宁酸复合缓蚀剂处理铁锈, 形成的缓蚀膜具有良好的缓蚀保护效果[3][4][5][6]。

本课题组在前期的研究中, 筛选出磷酸和单宁酸按 7:1 的比例复合配制的缓蚀剂, 处理带锈铁器具有良好的耐蚀性能。本文是针对该复合缓蚀剂作用机理进行了探讨研究。

2. 实验部分

2.1. 试剂及样品

实验试剂均为分析纯试剂, 复合缓蚀剂由磷酸和单宁酸按 7:1 的质量比进行复配, 按总量 1%配制成水溶液, 复合缓蚀剂要求在缓蚀处理前临时配制。

实验样品为北京顺义出土的辽代铁刀小残块。缓蚀处理前, 样品用超声波清洗, 除去表层土垢与疏松的浮锈。

2.2. 缓蚀效果检测

将样品浸泡于缓蚀溶液中 30 分钟后取出, 自然放置干燥。缓蚀处理和未缓蚀处理的试样分别悬挂于

喷水雾、0.1% NaCl 溶液盐雾、和 0.1% HCl 溶液的酸雾的环境中，进行缓蚀效果检验。运用超声波雾化方式形成不同模拟检测环境，相对湿度控制在 70%左右，24 小时后取出试样，观察表面锈蚀情况来评估缓蚀效果。

2.3. 锈层结构分析

金相观察：运用 LEICA DM4000 M 金相显微镜观察样品截面组织形貌。

激光拉曼光谱分析：拉曼光谱仪为 ARAMIS 显微拉曼/荧光光谱仪，实验所用波长为 785 nm，光栅 600，曝光时间 10 秒，循环两次。

扫描电子显微镜分析：在 TM3030 扫描电子显微镜下对样品截面进行背散射成像观察，然后再使用 EDS 能谱仪进行化学成分测试，扫面电压为 15 kV，扫描时间通常控制在 60~70 秒。

2.4. 色度分析

利用 AvaSpec-DUAL 双通道型光纤光谱仪对缓蚀前后的试样进行色度检测，评估缓蚀处理前后，样品表面的色差变化。

3. 结果与讨论

3.1. 出土铁质文物锈层结构分析

分析出土铁质文物锈层结构一方面可评估该器物锈蚀程度，另外通过对试样缓蚀前后锈层结构变化情况来解读缓蚀剂的作用机理。图 1 为顺义出土辽代铁刀残片试样的断面金相显微镜观察的锈层形貌，可以看到该样品截面有明显的锈蚀分层现象，由内往外依次为基体外侧的灰色锈蚀层①，浅红色的锈蚀产物层②，深红褐色锈蚀产物层③和黄褐色土垢与锈蚀结合层④。

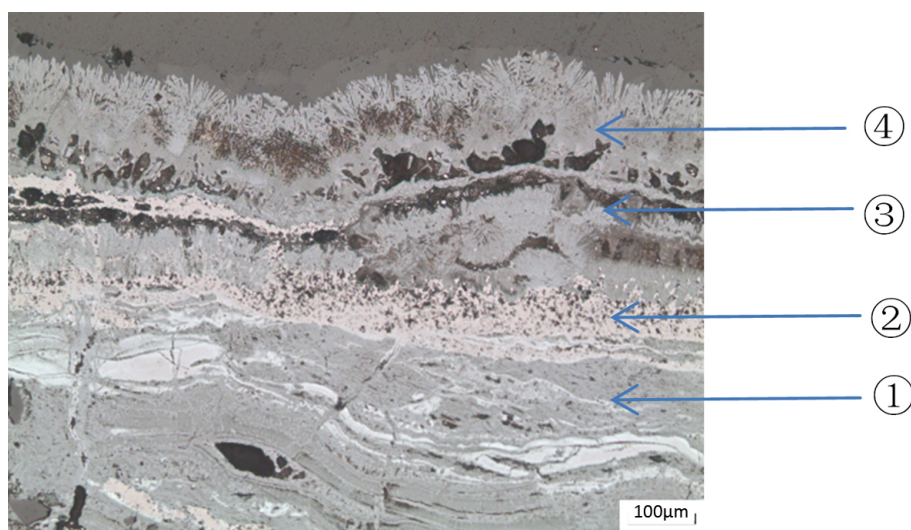


Figure 1. Morphology of rust layer under metallographic microscope

图 1. 金相显微镜下锈层形态

使用显微拉曼成像光谱仪对不同锈蚀层的化学结构进行分析，结果分别如图 2~图 5 中所示，并结合文献对拉曼光谱进行了解谱分析[7] [8]。从图中不同层次锈蚀产物的化学结构可以看出，出土铁器锈层结构复杂，包括 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等化合物，总体而言，锈层由内向外的化学态则存在由低价态向高价态变化的趋势。锈层结构较为疏松，尤其是外层的土垢层比较松散。

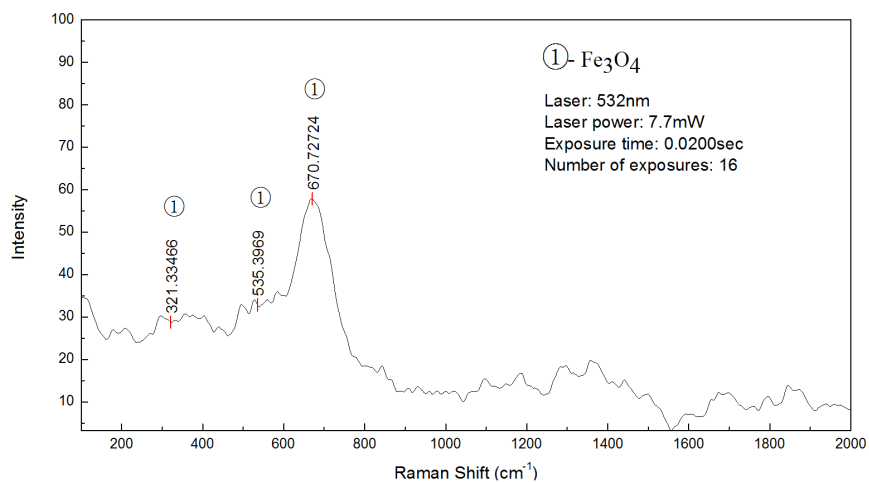


Figure 2. Raman spectroscopy of point ①

图 2. 点①处的拉曼光谱

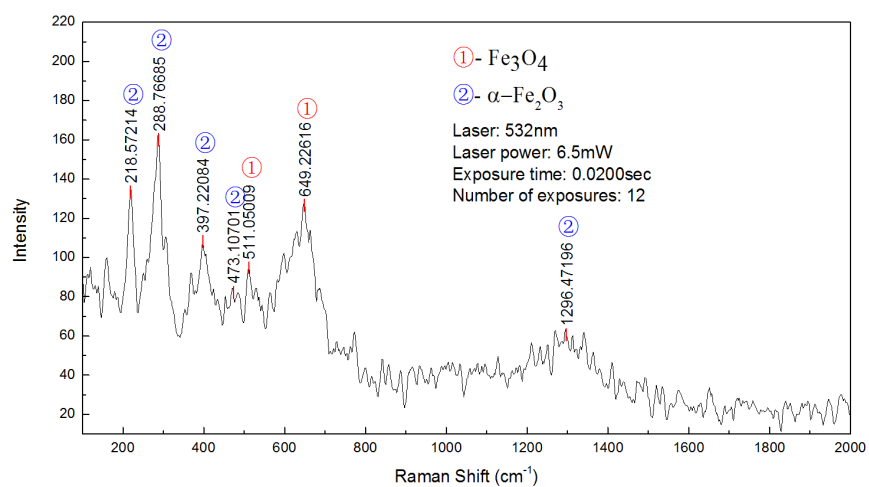


Figure 3. Raman spectroscopy of point ②

图 3. 点②处拉曼光谱

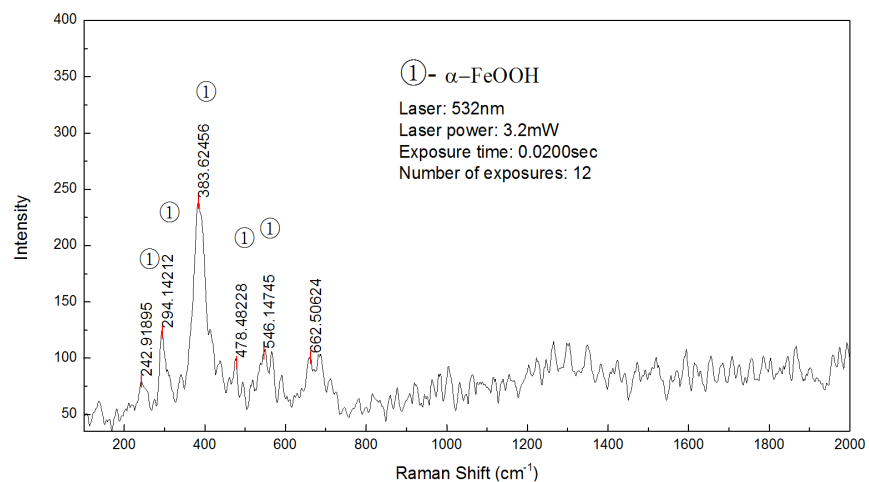


Figure 4. Raman spectroscopy of point ③

图 4. 点③处拉曼光谱

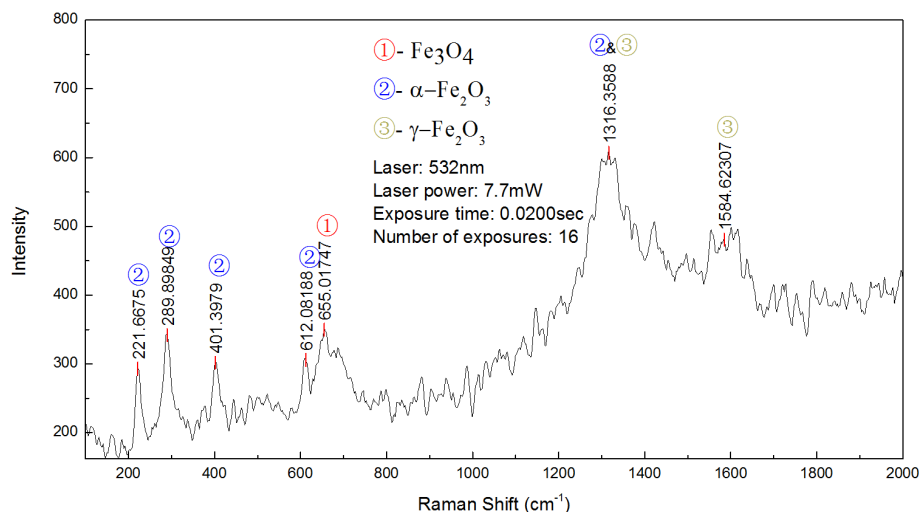


Figure 5. Raman spectroscopy of point ④
图 5. 点④处拉曼光谱







3.2. 缓蚀效果检测

表 1 为试样缓蚀处理前后耐蚀性能检测情况比较, 从表 1 中可以看到, 样品经过该复合缓蚀剂处理后, 耐蚀性能有了明显的提升, 能基本承受 70%相对湿度条件下的水雾和盐雾的侵蚀。虽耐酸雾性能检测时仍出现了两处小的锈斑, 但相对于未缓蚀处理的样品, 耐酸雾性能也有很大的提高。总体而言, 经过该磷酸和单宁酸复合缓蚀剂处理后, 样品锈层的耐蚀能力得到了很好的改善。

3.3. 缓蚀后锈层结构分析

通过 SEM-EDS 分析经过缓蚀处理后的试样截面形貌, 结果如图 6 所示。试样缓蚀前经过了超声波表面清洗后, 表层的疏松锈层和土垢已经清除。从图 6 中可以看到, 保留下来的锈层可分为两层结构, 其中贴近基体的锈层结构较为致密, 外层为块状的覆盖层。表 2 为对样品表面这两层锈层的元素能谱分析结果, 最外层的 P、C 元素含量显著高于内层锈层中 P、C 元素的含量。P 元素质量百分数为 8.84%,

Table 1. Corrosion resistance test before and after inhibition treatment
表 1. 缓蚀处理耐蚀性检测情况表

检测条件	水雾	0.1% NaCl 溶液盐雾	0.1% HCl 溶液的酸雾
未缓蚀	出现 3 处锈斑 	样品周边有较多新的锈蚀产物生成 	有较大面积锈斑出现, 在样品周边有新的锈蚀生成 
缓蚀后	未有明显变化 	未发现新的锈蚀现象 	在样品边缘有 2 处较小锈斑形成 

C 元素含量为 22.32%。可见, 锈蚀外层为磷酸与单宁酸复合缓蚀剂与铁锈反应生成的化学转化膜, 即具有耐蚀性能的缓蚀膜层。表 2 同时显示, P 元素除了在外层的缓蚀剂膜中存在, 内层铁锈层中也存在 P 元素。说明缓蚀剂在反应的过程中还扩散到了铁锈的深处, 对内层锈蚀也起到了一定的缓蚀效果。两层锈层结构的拉曼光谱分析结果分别如图 7 和图 8 种所示, 缓蚀后锈层主要为高价态的铁化合物 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。由于这些高价态的锈蚀产物结构致密, 尤其是外层的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 化学稳定性好, 具有良好的耐蚀保护性能。

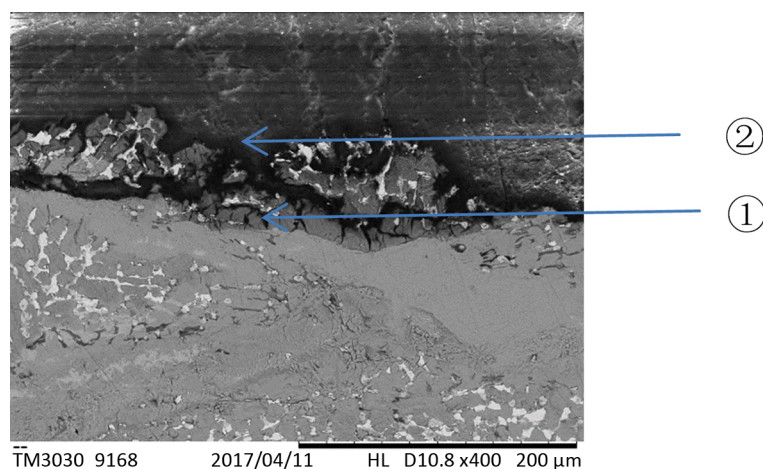


Figure 6. Morphology of rust layer after inhibition treatment
图 6. 缓蚀处理后的锈层形貌

Table 2. Composition of different rust layer after inhibition treatment (wt%)

表 2. 缓蚀处理后试样不同层次的化学成分(wt%)

成分	Fe	C	O	P
锈层内层①	46.09	14.04	39.59	0.28
锈层外层②	23.49	22.32	45.35	8.84

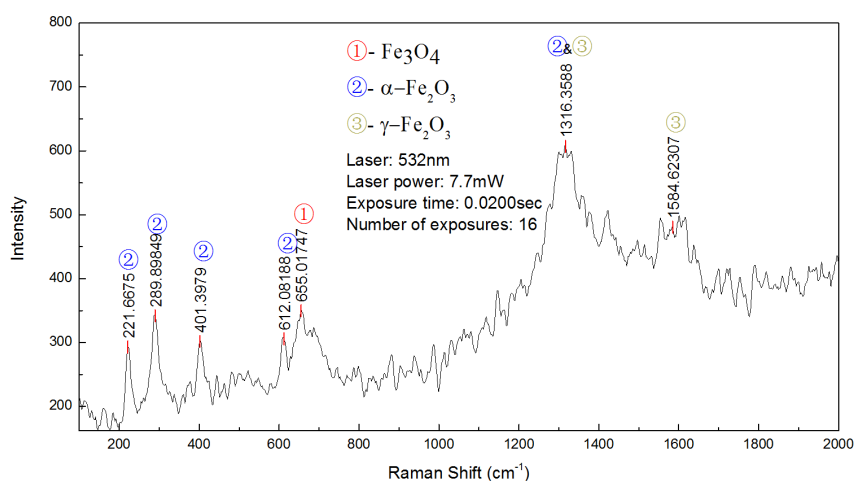


Figure 7. Raman spectroscopy of point ①
图 7. 锈层内层①处拉曼光谱

3.4. 缓蚀前后锈层色差检测

由于文物材料的特殊性, 对文物保护处理前后要尽可能不改变文物外观, 其中颜色的变化也是重要

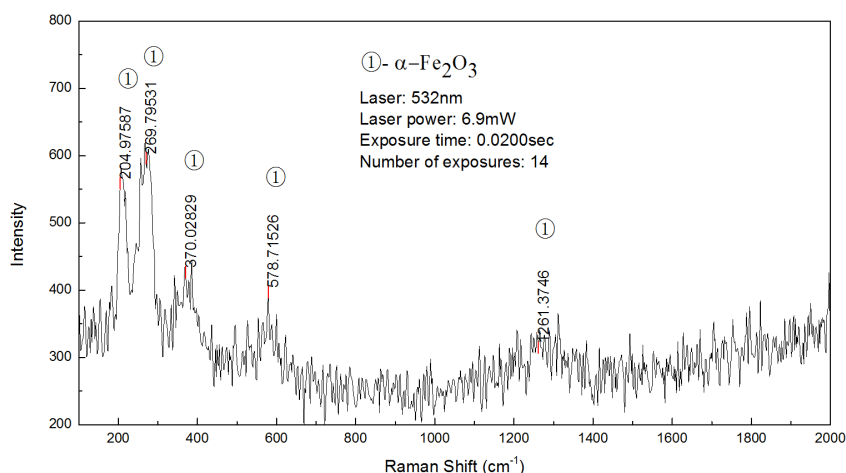


Figure 8. Raman spectroscopy of point ②

图 8. 锈层外层②处拉曼光谱

的考核指标。为此，使用光纤光谱仪对缓蚀前后的试样锈层的颜色色差进行了检测分析。色差检测结果表明，当磷酸与单宁酸复合缓蚀剂的配比为 7:1 时，铁锈缓蚀前后色差变化值 ΔE 为 2.991，铁币表面锈层颜色变化很小，能满足文物保护处理的原则要求。

综合以上研究结果，选择配比为 7:1 的磷酸与单宁酸的复合缓蚀剂处理带锈铁器，铁锈与缓蚀剂通过化学转化作用，形成了结构较为致密，且有良好耐蚀性能的化学转化膜层。该转化膜颜色变化小，符合文物保护原则要求，可应用与铁质文物的带锈缓蚀保护。

4. 结论

1) 出土铁质文物一般锈蚀严重，显微观察看见锈蚀产物具有明显的分层结构。靠近基体内部锈层有低价态的铁氧化物，而锈层外层基本为不同高价态的铁化合物混合而成。

2) 磷酸和单宁酸按 7:1 的质量比复配成 1% 的水溶液处理带锈铁器，可有效提高器物的耐蚀性能，且对锈层色泽外观没有明显影响，可符合文物保护要求。

3) 该复合缓蚀剂处理铁质文物，可在锈层表面形成一层磷化物的保护层，改变了锈层化学结构稳定性，同时改善了锈层化学结构，主要为化学稳定性强的铁化合物组成。

参考文献

- [1] 马清林. 铁质文物保护技术[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [2] 许淳淳, 何海平. 铁质文物的腐蚀与防护[C]//中国化学会. 文物保护与修复纪实——第八届全国考古与文物保护(化学)学术会议论文集. 广东: 岭南美术出版社, 2004: 176-186.
- [3] 易均辉. 磷酸铁和磷酸铁锂的制备、表征及电化学性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2010: 20-25.
- [4] Mei, L., Liao, L., Wang, Z., et al. (2015) Interactions between Phosphoric/Tannic Acid and Different Forms of FeOOH. *Advances in Materials Science & Engineering*, **2015**, Article ID: 250836. <https://doi.org/10.1155/2015/250836>
- [5] Jr., J.C.G., Simancas, J., Morcillo, M., et al. (2013) Effect of Treatment with Tannic, Gallic and Phosphoric Acids on the Electrochemical Behaviour of Rusted Steel. *Electrochimica Acta*, **37**, 1983-1985. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87112-D](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87112-D)
- [6] 屈中伟, 李欣, 杨鹏, 等. 带锈钢材表面单宁酸-磷酸复合转化膜的防腐蚀性[J]. 电镀与涂饰, 2015(1): 8-13.
- [7] 杨晓梅. 钢大气腐蚀锈层的红外、拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(12): 2247-2250.
- [8] Faria, D.L.A.D., Silva, S.V. and Oliveira, M.T.D. (1997) Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, 873-878. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11<873::AID-JRS177>3.3.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.3.CO;2-2)