

铁质文物腐蚀防护技术研究进展

王强^{1,2}, 张宏志³, 钱润玲¹, 牛文娟¹

(1.西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安 710055; 2.陕西省冶金工程技术研究中心, 西安 710055; 3.陕西省文化遗产研究院, 西安 710075)

摘要: 中国是有着五千年灿烂文化的文明古国和文化遗产大国。文物保护是中华儿女传承古老文明的历史责任。铁质文物在中国拥有漫长的历史, 但由于铁作为金属的活泼性较强, 易腐蚀, 现存的铁质文物面临保存现状差且防护难度大的严峻挑战, 因此如何对铁质文物进行系统性防护成为研究工作的重点。鉴于目前铁质文物腐蚀防护技术受到国内学者和文物界越来越多的关注, 基于大量的文献调研和长期对国内外腐蚀防护技术研究动态的跟踪, 对铁质文物腐蚀防护技术的研究进展进行了总结。首先, 结合铁质文物具体保护实例简介了铁质文物的腐蚀机理。其次, 讨论了铁质文物传统的腐蚀防护技术, 主要包括除锈技术、脱盐技术、缓蚀技术和封护技术。除锈技术主要分为物理除锈技术和化学除锈技术, 对比了两者的技术优势和劣势, 重点阐述了激光清洗的作用机理以及除锈效果; 脱盐技术的方法众多, 主要通过实例介绍了索氏提取法和碱性溶液浸泡法的脱盐机理; 缓蚀技术的核心为缓蚀剂, 阐述了多种缓蚀剂对不同铁质文物的缓蚀效果; 封护技术主要介绍了微晶石蜡、丙烯酸树脂和氟碳涂料 3 种材料在铁质文物上的应用。随着材料科学的发展, 在铁质文物表面制备防护性涂层可实现对基体的有效保护, 但由于金属涂层制备技术多以激光束、等离子束、电子束等高能密度束为热源, 导致涂层制备过程热输入过大, 对铁质文物基体的损伤较大。根据铁质文物的防护性要求——“不改变文物原状”与“最小干预”原则, 介绍了一种基于低温环境下将微米级金属粉末或复合粉末加速至超音速状态并沉积于基体材料表面形成涂层的新型表面防护技术——冷喷涂技术, 重点介绍了几种不同金属基材料在铁碳合金表面形成涂层的实际性能, 主要表现为显微组织均匀致密, 且与基体之间形成了较好的界面结合, 有望应用于铁质文物的修复与防护领域。最后, 指出了铁质文物腐蚀防护研究进展尚存的关键问题, 并对铁质文物腐蚀防护技术的发展前景进行了展望, 为文物保护工作者的研究实践提供新思路。

关键词: 铁质文物; 腐蚀机理; 防护技术; 激光清洗; 冷喷涂修复

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)06-0140-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.06.013

Research Progress of Corrosion Prevention Technologies for Iron Cultural Relics

WANG Qiang^{1,2}, ZHANG Hong-zhi³, QIAN Run-ling¹, NIU Wen-juan¹

收稿日期: 2022-01-05; 修订日期: 2022-04-15

Received: 2022-01-05; Revised: 2022-04-15

基金项目: 陕西省自然科学基金重点项目 (2017JZ012); 西安建筑科技大学交叉研究培育专项 (1960522179)

Fund: Supported by the Key Project of Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2017JZ012); Interdisciplinary and Innovate Research of Xi'an University of Architecture and Technology (1960522179)

作者简介: 王强 (1984—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面工程。

Biography: WANG Qiang (1984-), Male, Doctor, Professor, Research focus: materials surface engineering.

通讯作者: 张宏志 (1981—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为文物建筑保护。

Corresponding author: ZHANG Hong-zhi (1981-), Male, Master, Senior engineer, Research focus: conservation of heritage buildings.

引文格式: 王强, 张宏志, 钱润玲, 等. 铁质文物腐蚀防护技术研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(6): 140-152.

WANG Qiang, ZHANG Hong-zhi, QIAN Run-ling, et al. Research Progress of Corrosion Prevention Technologies for Iron Cultural Relics[J]. Surface Technology, 2023, 52(6): 140-152.

- (1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. Shaanxi Research Center of Metallurgical Engineering, Xi'an 710055, China;
3. Shaanxi Provincial Institute of Cultural Heritage, Xi'an 710075, China)

ABSTRACT: China has an ancient civilization with a historical culture of five thousand years and a huge wealth of cultural heritage. The protection of cultural relics is the historical responsibility of the whole nation to inherit the ancient civilization. Iron cultural relics have a long history in China. However, due to the strong activity of iron as a metal, it is prone to corrode. The existing iron cultural relics face severe challenges of poor preservation and difficulties in protection. Therefore, how to systematically protect iron cultural relics has become the focus of research work. At present, the corrosion protection technology of iron cultural relics has attracted more and more attention from domestic scholars and the society of cultural heritage. Based on a large number of literature research and long-term tracking of research trends of domestic and foreign corrosion protection technologies, the research progress of corrosion prevention technology of iron cultural relics was summarized. Firstly, combined with the specific protection cases of iron cultural relics, the corrosion mechanism of iron cultural relics was briefly introduced. Secondly, the traditional corrosion protection technologies of iron cultural relics were discussed, mainly including derusting technology, desalination technology, corrosion inhibition technology and sealing technology. Derusting technologies mainly included physical derusting and chemical derusting technologies. The advantages and disadvantages were compared, with emphasis on the reaction mechanism and derusting effect of advanced laser cleaning technology. The desalting mechanism of Soxhlet extraction method and alkaline solution immersion method was introduced through different cases. The inhibition effects of various corrosion inhibitors on different iron cultural relics were discussed. The sealing technology mainly involved the application of microcrystalline paraffin, acrylic resin and fluorocarbon coating on iron cultural relics. With the development of material science, the preparation of protective coatings on the surface of iron cultural relics could effectively protect the substrate. However, the current coating technologies generally required high energy sources, such as laser beam, plasma beam or electron beam, the associated heat input in coating preparation was extremely high and was likely to damage the iron cultural relics. According to the protective principles of iron cultural relics, "no change of the original state of iron cultural relics" and "minimum intervention", an innovative coating technology, cold spray, was introduced, which was based on accelerating micron metal powder or composite powder to supersonic state and forming coatings on the surface of matrix material in a low temperature environment. The resulting properties of several different kinds of metal based cold spray coatings on the surface of carbon steel substrates were described. Because of the solid consolidation of powder materials, the microstructure of cold sprayed coating was uniform and dense, and an intimate bonding was achieved between coatings and substrates. Therefore, as an advanced protection technology, cold spray was expected to realize the restoration and protection of iron cultural relics. Finally, the key issues existing in the research status of corrosion protection of iron cultural relics were summarized, and the research focus of applying innovative protection technologies of iron cultural relics was suggested. It will provide new ideas for research and practice of cultural relics protection.

KEY WORDS: iron cultural relics; corrosion mechanism; prevention technology; laser cleaning; cold spray repair

中国是历史悠久的文明古国,也是文物资源大国。铁器的发展使文明走向了另一个高度,作为优先使用铁器的国家之一,中国拥有漫长的铁器使用历史。据调查,我国现存大量的铁质文物,如山西蒲津渡铁牛、北京得胜门箭楼铁炮、陕西富平铁佛等,其在自然环境中已存在了成百上千年。由于铁的金属活泼顺序要高于铜、金、银等,因此铁质文物的锈蚀情况要严重于同期的其他金属类文物,是文保工作的难点之一。而且,由于我国不同地区的自然大气环境特点以及古代冶炼水平的限制,铁质文物腐蚀的严重程度差别很大,有的依据铁质文物本身特点已经进行了

抢救性保护和预防性保护。

铁质文物保护不同于一般的材料修复,应根据“不改变文物原状”与“最小干预”原则^[1],尽可能保证文物在较长时间内受到最小的环境干扰,且不能改变和损伤文物。因此,对于不同环境下出土的铁质文物,应根据具体的环境采用对应的防护方法对文物进行保护,其中,主要的防护步骤为除锈、脱盐、缓蚀和封护^[2]。

本文将结合铁质文物具体保护实例,从铁质文物腐蚀原因出发,对现有国内外铁质文物的防护工艺技术进行总结,并对铁质文物的防护技术进行展望。

1 铁质文物腐蚀机理

铁质文物通常面临较为复杂的腐蚀环境,按照环境介质的不同可以分为大气腐蚀、土壤腐蚀和海水腐蚀^[3]。李晓岑等^[4]研究了南诏铁柱在大气环境中的腐蚀状况,结果发现南诏铁柱经过长时间的大气腐蚀后表面生成了一层致密锈蚀层,其锈蚀层主要由 α -FeOOH、 Fe_3O_4 (磁铁矿)和 α - Fe_2O_3 (赤铁矿)组成(见图1)。王浩天等^[5]通过对山东魏家庄遗址出土

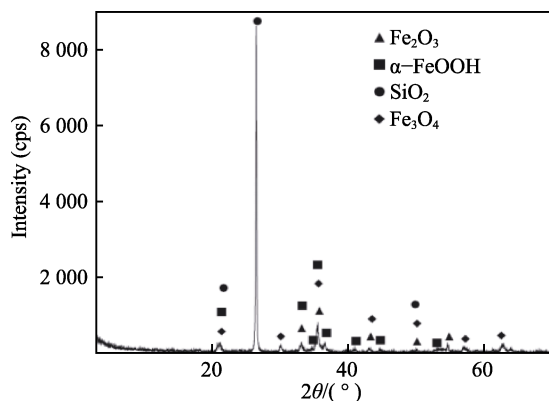
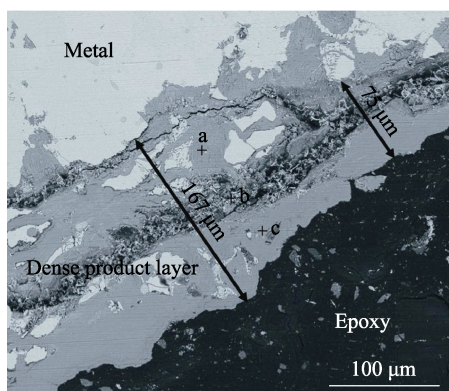
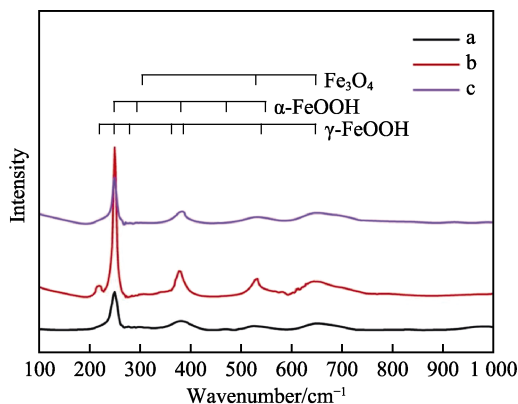


图1 南诏铁柱锈层 XRD 衍射图谱^[4]
Fig.1 XRD diffraction pattern of rust layer of Nanzhao iron column^[4]



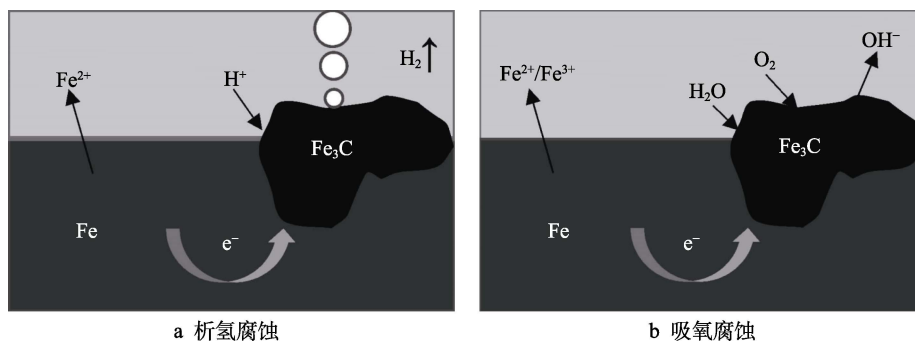
a 为腐蚀产物截面形貌



b 为激光拉曼光谱分析

图2 镇安寺铁牛^[6]

Fig.2 Iron bull in Zhen'an Temple: a) cross-sectional morphology of iron bull corrosion; b) laser Raman spectrum analysis^[6]



a 析氢腐蚀

b 吸氧腐蚀

图3 铁器表面的微电池腐蚀反应^[9]

Fig.3 Microbattery corrosion reaction on iron surface: a) hydrogen evolution corrosion; b) oxygen absorption corrosion^[9]

的一件腐蚀矿化且破碎非常严重的铁釜研究发现锈蚀物是由不同构相的 FeOOH 和 Fe_3O_4 组成。吴磊等^[6]研究了湖北省镇安寺铁牛表面的腐蚀产物及其腐蚀原因,结果表明铁牛锈蚀产物主要包括 α - FeOOH 、 γ - FeOOH 、 Fe_3O_4 和 α - Fe_2O_3 (见图2)。

铁质文物的本质为铁碳合金^[7],当其表面形成含氧的水膜,并存在一定数量的电解质离子(主要是 Cl^-)时,铁素体(α -Fe)与渗碳体(Fe_3C)会组成无数个微原电池,从而形成微电池腐蚀^[8]。图3为铁质文物微电池腐蚀示意图,其表面电解质水膜为外接电路,内部Fe作为阳极, Fe_3C 为阴极,发生电化学反应,极大地加快了铁器的腐蚀。

铁质文物发生微电池腐蚀的反应式见式(1)~(4)。

阳极反应:



阴极反应:



由于表面形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 薄膜不致密,电解液易渗入 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 膜层内引起基体金属进一步腐蚀,且 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物膜不稳定,随着腐蚀的进行, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 会发生反应,反应式见式(5)~(6)。

$$2\text{Fe}(\text{OH})_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} \quad (5)$$
$$2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (6)$$
另外, 在阴极反应区域发生还原反应:
$$6\text{FeOOH} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \quad (7)$$
因为 Fe_3O_4 结构致密阻碍了空气中 H_2O 和 O_2 侵入, 抑制了初期的电化学反应过程。但是, 干燥时锈层和金属基体的局部电池为开路, O_2 浸入会促进 Fe_3O_4 中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 生成 $\gamma\text{-FeOOH}$, 反应式为:
$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\gamma\text{-FeOOH} \quad (8)$$
张心宇等^[10]也通过研究纯铁腐蚀产物对纯铁腐蚀行为的影响, 发现了 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 对纯铁腐蚀的促进作用依次减弱, 进一步证实了腐蚀产物对铁质文物基体的影响。

2 铁质文物保护技术

目前铁质文物常用的保护流程为“除锈—脱盐—缓释—封护”4 个步骤, 下面分别进行阐述。

2.1 除锈技术

除锈是铁质文物处理保护的第一步, 通常指去除铁质文物表面的疏松锈层, 除锈程度将直接影响缓蚀剂和封护剂的使用效率。文物保护领域的除锈技术很多, 表 1 介绍了几种常用的除锈技术, 并根据不同技术的除锈机理以及自身的优缺点进行论述。

2.1.1 物理法除锈

物理法除锈是最基本的方法, 传统的物理除锈法

有手工法、机械法、喷砂法和超声波法等^[11]。手工法主要是工作人员利用榔头、小锤和铲刀等工具去除铁锈, 此方法目前在铁质文物保护中还普遍适用, 优点是工具简单, 易操作, 适用范围广。机械法是指利用物理摩擦接触原理, 采用电动工具清除文物表面的附着物及疏松锈蚀物。喷砂法是将具有较大粒径的金属或陶瓷粉末喷射至铁器待修复区域, 粉末可通过撞击材料表面实现除锈的目的, 喷砂过程通常需要在特制的喷砂仓内进行, 缺点是需要专业的喷砂设备, 且喷砂后的材料表面粗糙度较大, 还需进行二次处理。超声波法是利用超声波产生的微机械震荡波将附着在铁质文物表面的污垢振掉, 以达到较好的清洗效果, 有利于提高除锈效率^[12]。但是, 由于超声设备内部空间的限制, 此法仅适用于质地较好的小件铁质文物。传统物理法除锈作为一种常规的表面处理技术, 很难将铁质文物深层的有害锈去除, 而且该法的工艺不好把握, 很容易造成铁质文物本体的损坏。

由于材料和技术的进一步研发, 先进的除锈技术应运而生。激光法是将激光发生器产生的激光定位至材料表面, 通过激光的辐射作用将锈层去除^[13]。激光处理的示意图如图 4 所示, 主要由激光造成的气化和振动组成。图 4a 为激光作用于铁质文物表层的污染物时产生的气化过程^[14], 激光可产生高能量密度的热源, 当激光产生的能量照射至铁质文物表层锈层时, 会因为基体材料和锈层对激光的吸收率相差较大, 激

表 1 各种除锈技术的作用机理及优缺点
Tab.1 Action mechanism, advantages and disadvantages of various rust removal technologies

Protection technology	Technical mechanism	Advantages	Disadvantages
The manual method	Removal of rust with tools such as traditional hammers, small hammers and spatulas	Simple tools, easy to operate, wide range of applications	Low rust removal efficiency
Mechanical method	Remove rust with power tools	The equipment is simple, easy to operate, and has a wide range of applications	Higher experience requirements for engineers
Sand blasting method	Rust removal by hitting the material surface	High rust removal efficiency, no pollution to the environment	Professional sandblasting equipment is required, the cost is high, and secondary treatment is required
Ultrasonic method	Removal of rust by micromechanical shock waves generated by ultrasonic waves	Almost no damage to the substrate, easy to operate	There is a limit to the size of the material, and the noise is large
Laser cleaning	Removal of rust using laser-generated vaporization and vibration	High rust removal efficiency, no pollution to the environment, almost no damage to the substrate, no need for secondary treatment	The equipment and supporting devices are complex, high cost, inconvenient to carry, and prone to cleaning blind spots
Chemical rust removal	Removal of rust with chemical agents	Contaminants with specific components can be removed precisely, easy to operate, and suitable for a wide range of applications	Chemicals are corrosive, toxic, and may damage the substrate

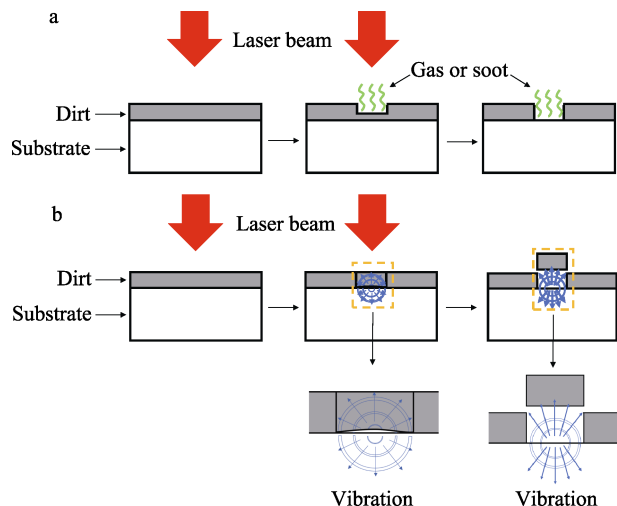
图4 激光处理的示意图^[14]

Fig.4 Schematic diagram of laser processing:
a) gasification process; b) vibration process^[14]

光能量主要集中于表层的锈层^[15]，随着能量的聚集，表面锈层的温度急速升高并在超过其气化点时挥发^[16]，基体材料达到被清洗的目的^[17]。图4b为激光作用于铁质文物表层的锈层时产生的振动过程^[14]，由于高频的脉冲激光进行作用时，激光所产生的部分能量将以声波传递至基体材料和锈层的界面处，在界面处产生能量爆炸冲击界面一侧的锈层，被冲击的锈层破碎并脱离基体材料表面。在实际试验过程中，通常2种作用一并发生，且相辅相成^[18]。由于激光清洗过程不需要直接接触材料本身，且对材料不产生额外作用力，相比于其他清洗技术，激光清洗的效率较高。1980年，阮国强^[19]采用一定功率密度的激光照射钢铁表面的锈蚀层，在不损伤基体材料的前提下取得了较好的除锈效果。2001年，研究人员首次报道使用脉冲CO₂和Nd激光器处理了出土铁器^[20]。近年来，激光除锈相关研究发展十分迅速，刘帅^[21]研究了纳秒脉冲激光与Q235钢和45钢表面锈蚀层的相互作用机理，结果表明锈蚀层去除的主要机制为激光灼烧，通过面扫描除锈后的基材在NaCl溶液中表现出的耐蚀性优于母材。然而，由于激光除锈技术需要激光器以及配套装置，例如需要对激光器进行冷却的水冷装置，接引光纤的光路系统以及控制位移的机器臂等装置，导致除锈成本较高。但随着激光清洗机理研究的不断深入以及各种设备的广泛应用，激光清洗技术在铁质文物的应用前景会更加广阔。

2.1.2 化学法除锈

化学法除锈是利用化学试剂与铁质文物表面的锈蚀层发生化学反应来达到除锈的目的。李小波等^[22]在对晋祠对越牌坊前的雄狮局部进行除锈时，用5%草酸水溶液+脱脂棉涂敷锈蚀部位，除锈效果良好（如图5所示）。潘郁生等^[23]采用7.5%的乙二胺四乙酸（EDTA）二钠溶液清洗铁质文物（铁釜、铁三角架、



a 除锈前

b 除锈后

图5 雄狮局部去锈前后对比^[22]

Fig.5 Comparison of the male lion before and after local derusting: a) before derusting; b) after derusting^[22]

铁剪）表面污垢和锈斑，大部分污垢和有害锈的去除效果良好。

相比于物理法，化学法的使用需要更加谨慎。由于化学试剂在腐蚀铁锈的同时也会对基体材料产生一定的腐蚀，可能会对铁质文物表面产生损伤。而且，部分化学试剂具有一定的毒性，使用过程中需要佩戴相关的防毒护具^[24]。因此，对于铁质文物的除锈过程需要物理法和化学法的搭配使用来获得最好的除锈效果。

2.2 脱盐技术

在工业生产中，为降低或消除溶液所含各种盐类、游离酸和碱的处理方法一般都统称为脱盐^[25]。由于海洋和土壤的复杂环境，其中出土的铁质文物含有一定的氯离子，需要进行脱盐处理。然而，在铁质文物脱盐前，应该充分了解器物矿化程度及有害盐含量，并根据文物自身的状况选择不同的脱盐方法。如果是完全矿化的铁器，因环境中不会发生进一步腐蚀，脱盐已无必要。

脱盐处理的方法有索氏提取法、碱性溶液浸泡法、煮沸法、蒸汽浴法、电解法、电化学还原、碱性亚硫酸盐还原处理方法、等离子体还原法和液态氨处理法等^[26-29]。目前最常用的是索氏提取法和碱性溶液浸泡法，表2介绍了2种技术的作用机理以及优缺点。

索氏提取法所采用的特定装置为热蒸馏水自动循环装置（如图6所示）。具体的脱盐过程如下：将器物置于如图所示的容器内，容器底部用玻璃棉衬垫。蒸馏瓶内装满蒸馏水，蒸馏水经加热后汽化，通过上部冷凝器回流进入提取器内，保证容器内的蒸馏水处于一种无氯状态。待容器内蒸馏水到达虹吸管高度时，水溶液将通过虹吸管进入蒸馏瓶内，开始下一个循环，一次循环大约需要3h。瓶内蒸馏水应多于容器内的蒸馏水，以保证蒸馏瓶内有足够的水来形成水蒸气。整个脱盐过程需要给蒸馏瓶内通入氮气来确保水溶液处于无氧状态，防止产生锈蚀。采用该方法可使脱盐处理的精度好于碱性溶液

表 2 两种脱盐技术的作用机理及优缺点
Tab.2 Action mechanism, advantages and disadvantages of two desalination technologies

Desalination technology	Technical mechanism	Advantages	Disadvantages
Soxhlet extraction	Desalination using solvent reflux and siphon principle	High desalination accuracy	High cost, requires professional desalination device, only suitable for small ferrous cultural relics
Alkaline solution soaking method	Desalination using alkaline solution as soaking agent	Low technical difficulty, easy operation, and the highest desalination efficiency	Low cost, low precision of desalination treatment, unlimited size of ferrous cultural relics

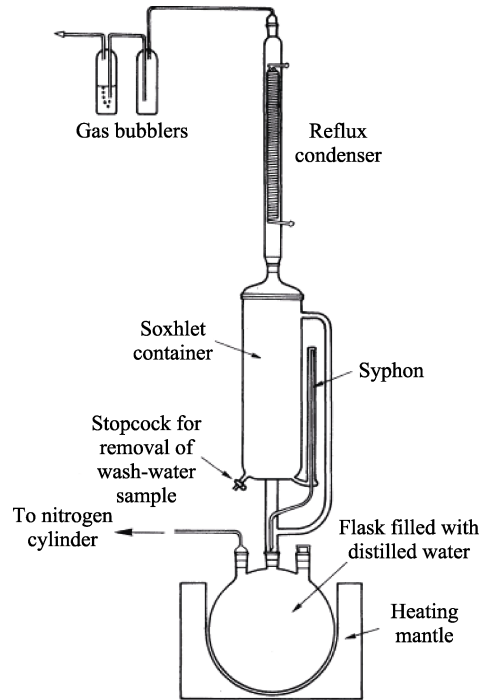


图 6 索氏提取法示意图^[26]

Fig.6 Schematic diagram of Soxhlet extraction method^[26]

浸泡法,但由于该装置的容量有限,仅适用于小件铁质文物的脱盐处理。

碱性溶液浸泡法是将待处理的铁质文物放置于充满碱性溶液的容器中进行长时间的浸泡处理。由于 NaOH 具有碱性高且容易制备的优点,常作为碱性浸泡剂。碱性溶液浸泡过程需要实时监测氯离子的浓度,待氯离子的浓度降至标准值下,即完成脱盐过程。碱性溶液浸泡法的操作难度较低,且对铁质文物的尺寸无限制,因此被广泛使用。

邵安丁等^[30]在对腐蚀程度相似的铁钉分别进行了碱性溶液浸泡法、索氏提取法和碱性亚硫酸盐还原法的脱盐处理,发现碱性溶液浸泡法的脱盐效率最高。王浩天等^[5]在研究济南魏家庄出土铁釜脱盐处理时,采用 0.005 mol/L 的 NaOH 溶液对铁釜进行 7 次浸泡后,硝酸银定性分析测得第 7 次浸泡液中的氯离子浓度小于 5 mg/L (氯离子浓度图见图 7),脱盐效果良好。吴耿烽等^[31]采用了浸泡脱盐的方法对清代“鹿港郊”铁钟进行了处理,浸泡液是以氢氧化钠、钼酸钠、硅酸钠及表面活性剂组成的复配碱性溶液,

经过 9 次 (共 102 d) 的浸泡,采用氯离子选择性电极分析检测到最后一次脱盐溶液中的氯离子浓度为 0.415 mol/L (氯离子浓度图见图 8),脱盐效果较好,而且在浸泡脱盐的全过程中没有发现铁钟表面有新的锈蚀物产生。

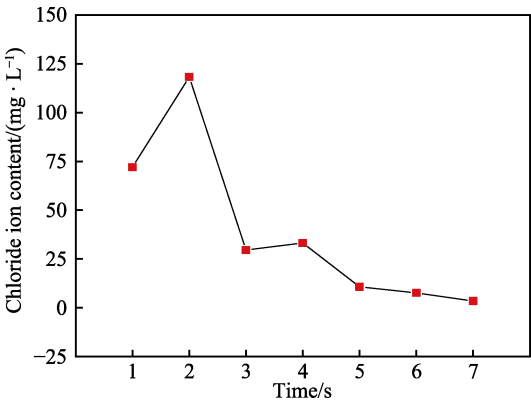


图 7 脱氯 7 次后溶液样品氯离子浓度变化示意图^[5]

Fig.7 Schematic diagram of chloride concentration changes in solution samples after seven times of dechlorination^[5]

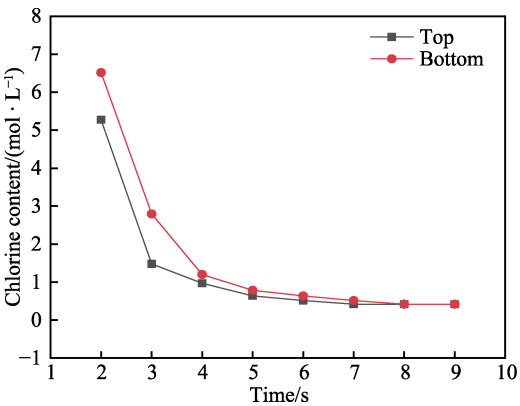


图 8 浸泡液顶部与底部含氯量的变化曲线图^[31]

Fig.8 Variation curve of chlorine content at the top and bottom of soaking solution^[31]

2.3 缓蚀技术

铁质文物若要保持长期且相对稳定的状态,应采取相应的缓蚀措施。国际标准化组织 (ISO) 对缓蚀剂的定义为:以适当浓度存在于腐蚀系统中,可以降低腐蚀速率,而不会显著改变腐蚀剂浓度的化学物质^[32]。在文物保护中,缓蚀剂是一种防止或延缓文物腐蚀的

化学物质或复合物^[33]。由于铁质文物本身的特殊性,不可能频繁开展维护,因此长效性是铁质文物缓蚀剂选择的重要指标。

周浩等^[34]采用硅酸盐作为缓蚀剂,研究了硅酸盐与铁表面氧化物的相互作用,并运用 XRD 技术分析研究了硅酸盐水溶液处理对钢铁表面氧化物的影响。结果表明,硅酸钠在铁表面吸附后与表面的羟基氧化物发生了化学反应,生成了部分 Fe_2O_3 、 Fe_2SiO_4 和 $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$,形成了一层保护膜(XRD 图谱见图 9)。这层保护膜可同时抑制钢铁的阴、阳极反应,有效阻止了钢铁的继续腐蚀。用添加了缓蚀剂(硅酸钠)的清洗溶液处理了 2 块铁质界碑文物,在整个过程中没有产生新的腐蚀,效果良好。张恒金等^[35]用 pH 为 3.5~4.0 的柠檬酸溶液清洗铁质文物时,加入了嗅代十六烷基三甲基铵、硫脲及二巯基

苯并噻唑作为缓蚀剂,降低了酸液对铁质文物基体的影响,防止了氢脆现象的产生。于凯等^[36]研究了钼酸钠对铁器文物的保护效果以及钼酸钠对铁器锈层表面的作用机理。结果表明,经过 Na_2MoO_4 溶液处理后,在铁器文物的表面生成了由 Fe_2O_3 、 MoO_3 和 FeMoO_4 组成的一层缓蚀膜,这层膜较致密,起到了隔离外界(水分和有害气体)的作用,从而防止了铁器文物基体的进一步腐蚀。张治国等^[37]用单宁酸和单宁酸复配缓蚀剂分别作用于铁质文物模拟样品,结果表明单宁酸复配缓蚀剂的缓蚀效果明显优于单宁酸的缓蚀效果(见图 10),主要原因是单宁酸复配缓蚀剂解决了单宁酸的酸性对铁质文物造成的潜在影响,克服了单宁酸成膜的不完整性和不牢固性,并且能同时抑制铁质文物基体的阳极和阴极反应,使得缓蚀性能得到了明显提高。

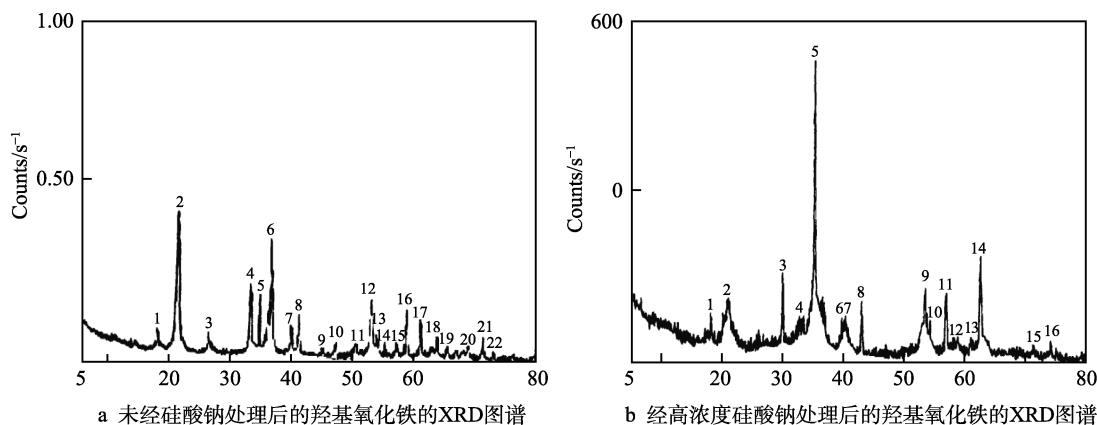


图 9 XRD 图谱^[34]

Fig.9 XRD patterns: a) XRD pattern of hydroxyl iron oxide without sodium silicate treatment; b) XRD pattern of hydroxyl iron oxide treated with high concentration sodium silicate^[34]

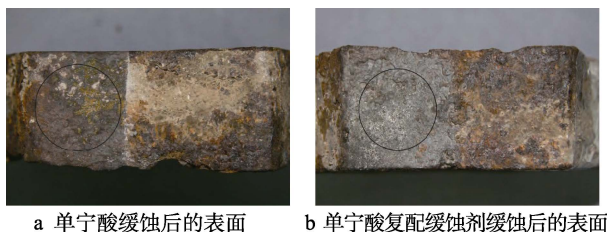


图 10 铁质六角轴套缓蚀后的照片^[37]

Fig.10 Photos of iron hexagonal bushing after corrosion inhibition: a) surface after corrosion inhibition by tannic acid; b) surface after corrosion inhibition by tannic acid compound inhibitor^[37]

直链饱和脂肪酸(盐)作为铁质文物的缓蚀剂成为了近年来铁质文物保护研究的热门话题。Mohammed 等^[38]研究了 HC_{12} 、 HC_{14} 、 HC_{16} 乙醇溶液对带锈铁片的缓蚀作用,发现同等浓度的 HC_{14} 溶液缓蚀效果最好,主要原因为其链长,比 HC_{12} 的疏水性好,但更长链的 HC_{16} 与铁氧化层间的范德华力弱,这是其效果弱于 HC_{14} 的原因之一。Hollner 等^[39]将 $\text{HC}_{10}+\text{H}_2\text{O}_2$ 的水-乙醇混合溶液应用于巴黎国家海事博物馆的铁船锚上,发现该缓蚀剂具有长时间的保护作用,适用于铁

质文物长期保存。Rocca 等^[40]研究了 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$ (NaC_{10}) 水溶液对钢铁的缓蚀作用,结果表明 NaC_{10} 具有良好的缓蚀效果。因为 Fe 在 NaC_{10} 水溶液中浸泡形成的 FeC_{10} (结构见图 11)层很薄,达到纳米级,肉眼几乎不可见,并且可增强保护效果。Rocca 等^[41]通过将 NaC_{10} 水溶液涂刷在法国巴黎工艺博物馆收藏的 TYPO 型打字机键盘上,键盘材质由镀镍钢构成,

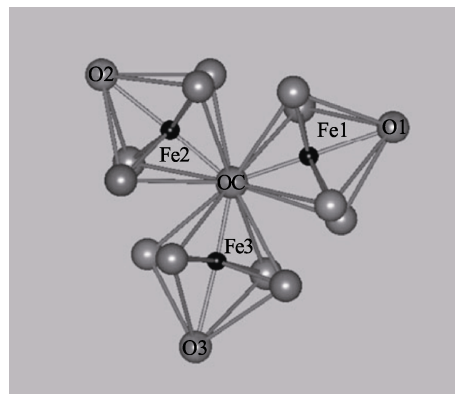


图 11 FeC_{10} 结构^[42]

Fig.11 Structure of FeC_{10} ^[42]

缓蚀效果令人满意。这类缓蚀剂对金属材料均有良好的缓蚀效应,可应用于铁质文物的缓蚀处理。然而,不同缓蚀剂的作用效果受物相组成、材料形貌、工艺参数等多种因素影响,相关缓蚀机理仍需进一步研究。

2.4 封护技术

表面封护作为铁质文物防护措施的最后道环节,也是最为关键的步骤。封护是指将经过缓蚀处理

的铁质文物进一步防护,旨在材料表面与大气环境间形成相应的防护层,排除和缓解大气环境中复杂因素对铁质文物产生的有害影响,尽可能提升铁质文物的寿命。国内外文物保护工作者在铁质文物封护材料选择方面作了许多尝试,从天然树脂到合成有机高分子材料,如微晶石蜡、虫蜡、丙烯酸类涂料、环氧树脂、有机硅涂料和氟碳涂料等。下面介绍目前常用的 3 种封护材料以及优缺点,并展示在表 3。

表 3 3 种封护材料的优缺点
Tab.3 Advantages and disadvantages of three sealing materials

Sealing material	Advantage	Disadvantage
Microcrystalline paraffin	Can be used as reinforcement material, natural material	Surface sealing treatment for smaller iron artifacts only
Acrylic	High weather resistance, excellent mechanical properties, wide application range	Poor stability, general corrosion resistance
Fluorocarbon coating	Good weather resistance, corrosion resistance, stain resistance, strong adhesion, low temperature resistance and heat resistance	The coating is rigid, does not have good elasticity, and contains a large amount of organic volatiles, which will pollute the environment

2.4.1 微晶石蜡

微晶石蜡在铁质文物保护中应用较早且较广泛,具有一定的封护作用,可以隔绝 H₂O 和空气,与铁质文物不会发生反应,还可以作为加固材料使用^[43]。在保护过程中,将微晶石蜡放在器皿内,加热熔化后将铁质文物放在器皿内,处理温度大约在 175 ℃,放置时间要足够长直至没有气泡产生,然后取出文物保存在适宜的环境中。沈大焜等^[44]的研究表明,利用微晶石蜡对铁质文物进行封护处理,可实现较好的封护效果。由于微晶石蜡封护工艺条件的限制,仅适用于较小铁质文物的表面封护处理。长期研究和实践表明,微晶石蜡能够在较大程度上满足文物保护需求^[45]。

2.4.2 丙烯酸树脂

丙烯酸树脂是丙烯酸、甲基丙烯酸及其酯或其衍生物的均聚物和共聚物的总称。陈淑英等^[46]使用 1%ParaloidB-72 聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸乙酯共聚物的丙酮溶液做封护剂涂刷在西汉中前期的铁剑和铁戈头上,封护效果良好。何海平等^[47]通过加入纳米 TiO₂ 和 SiO₂ 对聚酯型聚氨酯乳液进行改性作为铁质文物复合封护剂,不仅很好地解决了分散介质水对铁质文物基体的损伤,而且提高了封护剂膜的耐老化性能和耐腐蚀性能,是一种综合性能优异的铁质文物封护材料。Xu 等^[48]制备了紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯应用于铁质文物模拟样品中,结果表明制备的材料表面能低、机械性能良好,具有良好的保护性能,对铁质文物的保护有一定的贡献。然而,丙烯酸树脂也有其自身的缺点,例如稳定性较差、耐腐蚀性一般。

2.4.3 氟碳涂料

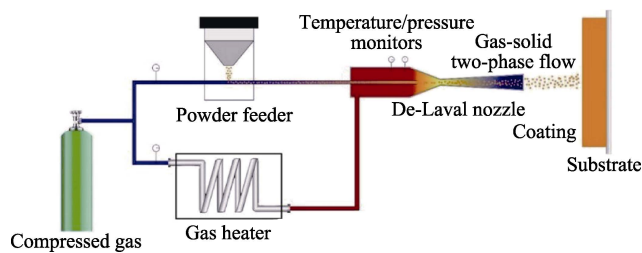
氟碳涂料具有良好的耐候性、耐腐蚀性、防污性、

强附着性、耐低温性和耐热性等优异性能,可应用于铁质文物的保护。马立治等^[49]通过对氟碳涂料在铁质文物保护中的实施工艺进行研究,结果发现氟碳(氟烯烃和烷基乙烯基醚共聚物)系列涂层对铁质文物有优异的封护效果,很好地满足了文物封护保护低光泽度和可再处理等特殊要求。而且在氟碳涂料中添加纳米 SiO₂ 能够显著提高涂层的热稳定性,可以有效地保护室外铁质文物。然而,氟碳涂料也有其自身的缺点,例如涂层刚性化,不具备好的弹性,含有大量的有机挥发物,对环境会有所污染。

3 先进防护技术

目前,大量的铁质出土文物存在严重腐蚀导致的大面积缺损,急需通过先进的技术手段对文物进行修复保护。在铁碳合金表面制备涂层的防护性技术包括激光熔覆^[50]、等离子喷涂^[51]、超音速火焰喷涂^[52]等。然而,由于基体材料为铁质文物,遵循对基体影响最小的原则,热输入过大的防护性技术难以应用于铁质文物。

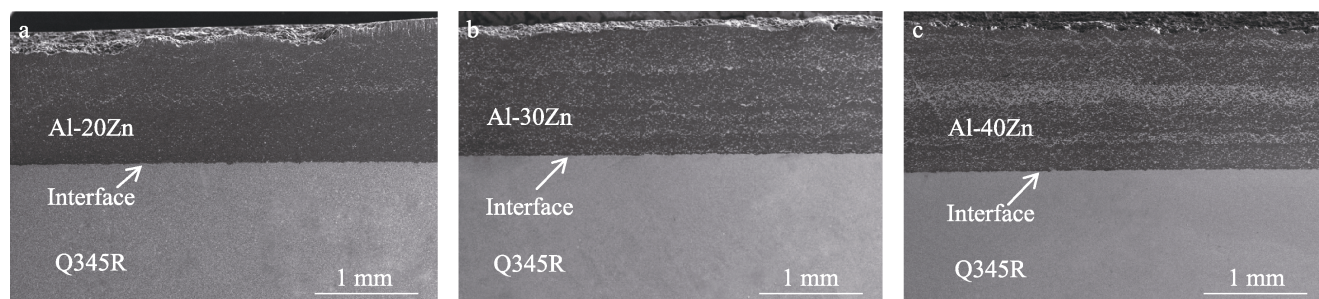
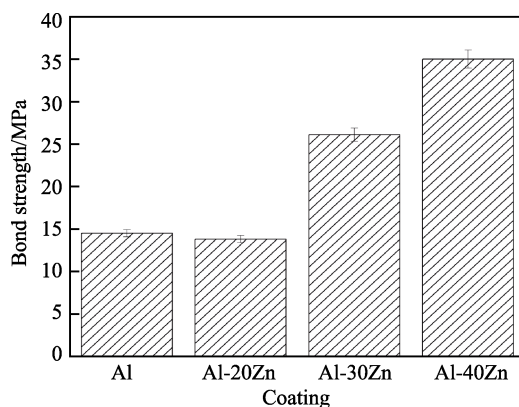
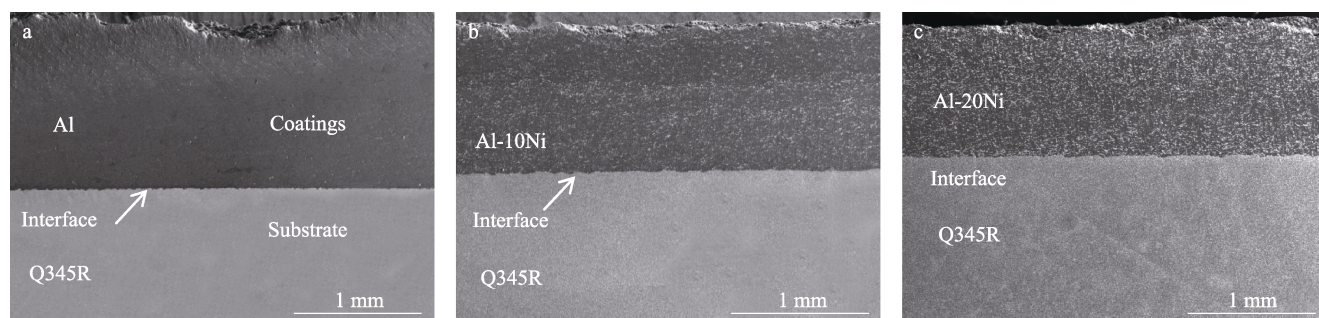
相比于传统的热处理技术,冷喷涂是一种基于低温环境下将金属或复合粉末加速至超音速并撞击基体材料形成涂层的先进防护技术^[53]。如图 12 所示,在冷喷涂过程中,由高压气体经过加热迅速膨胀,将携带的粉末颗粒通过 Laval 喷管进行加速,使粉末颗粒沉积于基体材料表面形成涂层^[54]。粉末颗粒的沉积温度远低于材料本身的熔点,不仅可避免由于高温导致的氧化、相变及热裂等不利影响^[55],而且对基体材料的损伤较小。冯力等^[56-57]利用冷喷涂技术在 45 号钢表面制备防护性涂层,结果表明冷喷涂层组织致密,耐磨、耐腐蚀性能优于基体材料,可对基体起到

图 12 冷喷涂系统示意图^[59]Fig.12 Schematics of cold spray system^[59]

保护作用。Chu 等^[58]研究了 316L 不锈钢和纯铁复合涂层的制备,发现涂层的微观组织以及冷喷涂性能与粉末的混合比例密切相关。

王强等^[60]实现了 Q345R 基体表面 Al-Zn 涂层的

制备,随着 Zn 含量从 20%增加至 40%,涂层的显微组织呈现出孔隙率降低的趋势(20%、30%和 40%Zn 涂层的显微组织如图 13 所示)。此外,相比于纯 Al 涂层,Al-40%Zn 涂层与基体间的结合强度提升了 153%(Al 涂层、20%、30%和 40%Zn 涂层的结合强度图如图 14 所示)。在 Al-Zn 涂层研究的基础上,王永刚等^[61]成功制备了不同 Ni 含量的 Al-Ni 涂层,由于 Ni 的添加增强了粉末间的塑性变形,涂层的孔隙率可降至 0.8%(纯 Al、10%和 20%Ni 涂层的显微组织如图 15 所示)。此外,电化学测试试验结果表明,3 种涂层的容抗弧半径均大于 Q345R 基材,可提供良好的保护,有效阻止腐蚀介质的渗入(涂层与基体在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 和 Bode 图如图 16 所示)。

图 13 20%、30%和 40%Zn 涂层的显微组织^[60]Fig.13 Microstructures of 20%, 30% and 40% Zn coatings^[60]图 14 纯 Al 和 Al-Zn 复合涂层的界面结合强度^[60]Fig.14 Interfacial bond strength of pure Al and Al-Zn composite coatings^[60]图 15 纯 Al、10%Ni 和 20%Ni 涂层的显微组织^[61]Fig.15 Microstructures of pure Al, 10%Ni and 20%Ni coatings^[61]

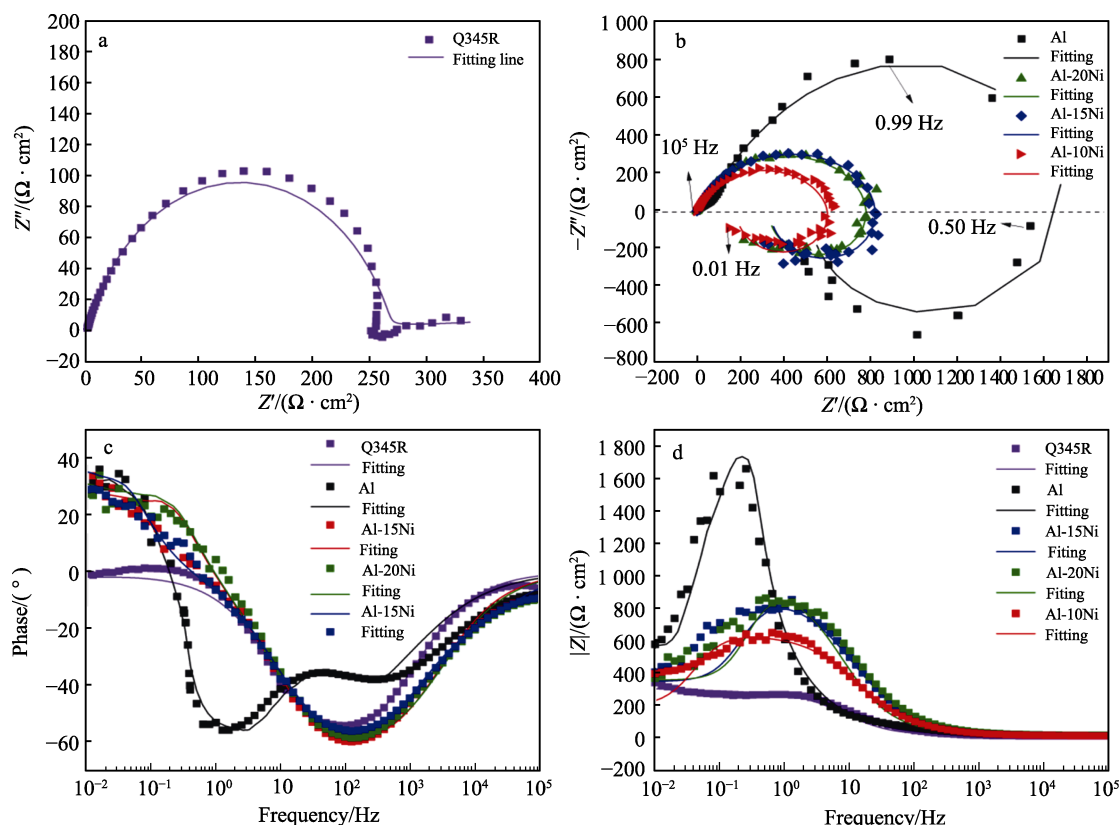


图 16 涂层与基体在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist (a, b) 和 Bode (c, d) [61]
Fig.16 Nyquist (a, b) and Bode (c,d) plots of coatings and substrate in 3.5%NaCl solution[61]

4 总结与展望

本文基于铁质文物的特性,对现有防护技术研究进行分析与总结,并对新型防护技术的原理、特点与实际效果进行了系统性的阐述。现有铁质文物防护手段面临的主要问题:(1)传统的清洗方法流程长、效率低,易对文物表面造成不可逆转的破坏,也会对环境造成污染;(2)传统的以高温为主的修复技术对文物的表面损伤较大,易导致变形、开裂等问题。

针对以上问题,后续的研究可从以下几个方面考虑:(1)针对不同铁质文物,利用现代分析检测手段准确判断文物表面腐蚀产物的状态和化学组成;(2)采用先进环保的激光清洗技术,进一步研究完善相关作用机理,建立完整的标准体系;(3)采用先进的低温涂层制备技术,根据文物的基体材质,设计合理的防护涂层材料体系,系统研究涂层在文物表面的成形机理、涂层与文物基体间的界面结合机理以及涂层的防腐蚀性能与机理,完善冷喷涂修复的工艺技术路线。

参考文献:

- [1] 龚德才, 于晨, 龚钰轩. 论最小干预原则的发展历程及内涵——兼议其在中国的应用与发展[J]. 东南文化, 2020(5): 6-12, 191.

GONG De-cai, YU Chen, GONG Yu-xuan. The Evolution and Connotation of the Minimum Intervention Principle: Its Practice and Development in China[J]. Southeast Culture, 2020(5): 6-12, 191.

- [2] HAMILTON D L. Basic Methods of Conserving Underwater Archaeological Material Culture[M]. Washington: Dept. of Defense, Legacy Resource Management Program, 1996.
- [3] 王光雍. 自然环境的腐蚀与防护: 大气·海水·土壤[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- WANG Guang-yong. Corrosion and Protection of Natural Environment: Atmospheric, Seawater and Soil[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997.
- [4] 李晓岑, 宋薇, 李庆华. 南诏铁柱的制作工艺和锈蚀机理研究[J]. 文物, 2017(4): 83-87.
- LI Xiao-cen, SONG Wei, LI Qing-hua. Study on Manufacturing Technology and Corrosion Mechanism of Nan-zhao Iron Column[J]. Cultural Relics, 2017(4): 83-87.
- [5] 王浩天, 张红燕, 梁宏刚, 等. 高度腐蚀矿化出土铁器的保护修复——以济南魏家庄出土铁釜的保护修复为例[J]. 江汉考古, 2017(5): 108-116.
- WANG Hao-tian, ZHANG Hong-yan, LIANG Hong-gang, et al. Conservation and Restoration of Unearthed Iron with Heavy Corrosion and Mineralization—A Case Study of the Conservation and Restoration of Iron Cauldron Unearthed from Weijiazhuang in Ji'nan[J]. Jiangnan Archaeology, 2017(5): 108-116.

- [6] 吴磊, 周和荣, 吕良兴, 等. 镇安寺铁牛腐蚀产物及腐蚀机制研究[J]. 文物保护与考古科学, 2021, 33(2): 84-91.
WU Lei, ZHOU He-rong, LYU Liang-xing, et al. Study of the Corrosion Products and Mechanism of Corrosion of a Zhen'an Temple Iron Bull[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2021, 33(2): 84-91.
- [7] 韩汝玢. 中国早期铁器(公元前 5 世纪以前)的金相学研究[J]. 文物, 1998(2): 87-96.
HAN Ru-fen. An Metallographic Study on Early Iron Objects of China[J]. Cultural Relics, 1998(2): 87-96.
- [8] 杨远航, 李晓琳, 刘文斌, 等. 316L 不锈钢焊缝腐蚀微电池的形成机理[J]. 材料保护, 2017, 50(4): 10-14.
YANG Yuan-hang, LI Xiao-lin, LIU Wen-bin, et al. Evolved Mechanism of Corrosion Micro-Cell at the Welding Seam of 316L Stainless Steel[J]. Materials Protection, 2017, 50(4): 10-14.
- [9] 夏琦兴, 杜静楠, 杨欢, 等. 铁质文物的腐蚀机制及防护策略[J]. 材料保护, 2020, 53(12): 101-105.
XIA Qi-xing, DU Jing-nan, YANG Huan, et al. Protection Strategy and Corrosion Mechanism of Iron Relics[J]. Materials Protection, 2020, 53(12): 101-105.
- [10] 张心宇, 王立达, 孙文, 等. 纯铁的腐蚀产物对纯铁腐蚀行为的影响及其机理研究[J]. 材料保护, 2021, 54(7): 30-36.
ZHANG Xin-yu, WANG Li-da, SUN Wen, et al. Effect of Corrosion Products of Pure Iron on the Corrosion Behavior of Pure Iron and Its Mechanism[J]. Materials Protection, 2021, 54(7): 30-36.
- [11] 李艳萍. 铁器文物除锈技术的现状及进展[C]//全国第十届考古与文物保护化学学术研讨会论文集. 北京: 中国化学会, 2008: 169-173.
LI Yan-ping. Current Status and Progress of Rust Removal Technology for Iron Cultural Relics[C]//Proceedings of the Tenth National Symposium on Archaeology and Cultural Relics Conservation Chemistry. Beijing: Chinese Chemical Society, 2008: 169-173.
- [12] 孙洪日, 林国辉. 超声波清洗原理与工艺分析[J]. 电子工艺技术, 2001, 22(2): 77-78.
SUN Hong-ri, LIN Guo-hui. Ultrasonic Wave Cleaning Principle and Process Analysis[J]. Electronics Process Technology, 2001, 22(2): 77-78.
- [13] 郭晓艳. 激光清洗原理及应用[J]. 科技资讯, 2009, 7(8): 1-2.
GUO Xiao-yan. Principle and Applied Research on Laser Cleaning[J]. Science & Technology Information, 2009, 7(8): 1-2.
- [14] 陈浩. 车体表面油漆激光清洗工艺基础研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
CHEN Hao. Process of Basic Research on Laser Cleaning Technology of Car Body Surface Paint[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [15] ORTIZ P, ANTÚNEZ V, ORTIZ R, et al. Comparative Study of Pulsed Laser Cleaning Applied to Weathered Marble Surfaces[J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 193-201.
- [16] 张光星, 华学明, 李芳, 等. 激光除锈、除漆的研究与应用现状[J]. 热加工工艺, 2019, 48(18): 1-4, 8.
ZHANG Guang-xing, HUA Xue-ming, LI Fang, et al. Research and Application Status of Laser De-Rusting and De-Painting[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(18): 1-4, 8.
- [17] 章恒, 刘伟崑, 董亚洲, 等. 低频 YAG 脉冲激光除漆机理和试验研究[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(12): 118-124.
ZHANG Heng, LIU Wei-wei, DONG Ya-zhou, et al. Experimental and Mechanism Research on Paint Removal with Low Frequency YAG Pulsed Laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(12): 118-124.
- [18] 邱骥, 蔡嘉辉. 新型除漆技术的应用现状[C]//2015 第二届海洋材料与腐蚀防护大会论文集. 北京: 腐蚀与防护, 2015: 107-110, 115.
QIU Ji, CAI Jia-hui. Application Status of New Paint Removal Technology[C]//Collected Paper of The 2nd Marine Materials and Corrosion Protection Conference. Beijing: Corrosion and Protection, 2015: 107-110, 115.
- [19] 阮国强. 激光除锈的研究与试验[J]. 激光, 1980, 7(11): 11-15.
RUAN Guo-qiang. Study and Test of Sweeping Away Rust by Laser[J]. Chinese Journal of Lasers, 1980, 7(11): 11-15.
- [20] 朱国栋, 王守仁, 成巍, 等. 激光清洗在金属表面处理中的应用研究进展[J]. 山东科学, 2019, 32(4): 38-45, 73.
ZHU Guo-dong, WANG Shou-ren, CHENG Wei, et al. Advances in the Application of Laser Cleaning to Metal Surface Treatment[J]. Shandong Science, 2019, 32(4): 38-45, 73.
- [21] 刘帅. 纳秒脉冲激光除锈机理与工艺试验研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
LIU Shuai. Study on Mechanism and Process of Nano-second Pulse Laser Derusting[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2018.
- [22] 李小波. 浅谈室外铁质文物的保护修复方法——以晋祠对越牌坊前雄狮保护修复为例[J]. 文物世界, 2016(3): 75-78.
LI Xiao-bo. Discussion on the Protection and Restoration of Outdoor Iron Cultural Relics—Taking Jinci as an Example to Protect and Restore the Lion in Front of Yuepai-fang[J]. World of Antiquity, 2016(3): 75-78.
- [23] 潘郁生, 黄槐武. 广西博物馆汉代铁器修复保护研究[J]. 文物保护与考古科学, 2006, 18(3): 5-10, 67.
PAN Yu-sheng, HUANG Huai-wu. The Reconstruction and Conservation Research on Han Dynasty Ironware in Guangxi Museum[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2006, 18(3): 5-10, 67.
- [24] 乌日罕. 简析铁质文物的除锈方法[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2016, 32(11): 54-56.

- WU Ri-han. Brief Analysis of Rust Removal Methods for Iron Cultural Relics[J]. Journal of Chifeng University (Natural Science Edition), 2016, 32(11): 54-56.
- [25] 赵纯, 丁雪松, 高晓楠, 等. 深度脱盐在超纯水制备中的现状及发展趋势[J]. 化学研究与应用, 2015, 27(12): 1783-1789.
- ZHAO Chun, DING Xue-song, GAO Xiao-nan, et al. Achievement and Trends of Advanced Desalination in Ultrapure Water Production[J]. Chemical Research and Application, 2015, 27(12): 1783-1789.
- [26] SCOTT D A. The Washing of Fragile Iron Artifacts[J]. Studies in Conservation, 1987, 32(2): 73-76.
- [27] NORTH N A. Conservation of Metals[M]//Conservation of Marine Archaeological Objects. Amsterdam: Elsevier, 1987: 207-252.
- [28] CARLIN W, KEITH D, RODRIGUEZ J. Less is More: Measure of Chloride Removal Rate from Wrought Iron Artifacts during Electrolysis[J]. Studies in Conservation, 2001, 46(1): 68.
- [29] DANIELS V D, HOLLAND L, PASCOE M W. Gas Plasma Reactions for the Conservation of Antiquities[J]. Studies in Conservation, 1979, 24(2): 85-92.
- [30] 邵安定. 三种铁质文物脱盐处理对表面锈层影响的对比研究[J]. 考古与文物, 2010(1): 99-102.
- SHAO An-ding. Comparative Studies on the Treatment Effects of Chloride Extraction from Archaeological Iron Objects[J]. Archaeology and Cultural Relics, 2010(1): 99-102.
- [31] 吴耿烽, 张敏, 费利华, 等. 清代“鹿港郊”铁钟脱盐保护处理[J]. 福建文博, 2018(2): 67-70.
- WU Geng-feng, ZHANG Min, FEI Li-hua, et al. Desalination Protection Treatment of Iron Bell in "Lugang Suburb" in Qing Dynasty[J]. Fujian Culture Museum, 2018(2): 67-70.
- [32] ISO 8044-2015, Corrosion of Metals and Alloys-Basic Terms and Definition[S].
- [33] 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, 29(4): 331-342.
- REN Tie-gang, SU Hui-shuang, LIU Yue, et al. Research Progress of Metal Corrosion Inhibitors[J]. Chemical Research, 2018, 29(4): 331-342.
- [34] 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(S1): 51-62.
- 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(S1): 51-62.
- [35] 张恒金, 张晓岚. 铁质文物的劣化机理与缓蚀保护研究[J]. 内蒙古文物考古, 2003(2): 90-92, 101.
- ZHANG Heng-jin, ZHANG Xiao-lan. Study on Deterioration Mechanism and Corrosion Inhibition Protection of Iron Cultural Relics[J]. Inner Mongolia Cultural Relics and Archaeology, 2003(2): 90-92, 101.
- [36] 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(自然科学版), 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.
- [37] 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.
- [38] MOHAMMED E A A, DE KEERSMAECKER M, ADRIAENS A. Inhibition of the Corrosion of Iron Heritage Objects after Treatment with Long-Chain Monocarboxylic Acids in Ethanol Solutions[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 101: 225-232.
- [39] HOLLNER S, MIRAMBET F, ROCCA E, et al. Evaluation of New Non-Toxic Corrosion Inhibitors for Conservation of Iron Artefacts[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2010, 45(5): 362-366.
- [40] ROCCA E, MIRAMBET F. Corrosion Inhibitors for Metallic Artefacts: Temporary Protection[M]//Corrosion of Metallic Heritage Artefacts. Amsterdam: Elsevier, 2007: 308-334.
- [41] ROCCA E, MIRAMBET F. The Electrochemical Techniques for the Diagnosis and Restoration Treatments of Technical and Industrial Heritage: Three Examples of Metallic Artefacts[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 14(3): 415-423.
- [42] MIRAMBET F, REGUER S, ROCCA E, et al. A Complementary Set of Electrochemical and X-Ray Synchrotron Techniques to Determine the Passivation Mechanism of Iron Treated in a New Corrosion Inhibitor Solution Specifically Developed for the Preservation of Metallic Artefacts[J]. Applied Physics A, 2010, 99(2): 341-349.
- [43] PEARSON C. The Preservation of Iron Cannon after 200 Years under the Sea[J]. Studies in Conservation, 1972, 17(3): 91-110.
- [44] 沈大娟, 马立治, 潘路, 等. 铁质文物保护的封护材料[J]. 涂料工业, 2009, 39(1): 17-19.
- SHEN Da-wa, MA Li-zhi, PAN Lu, et al. Coatings Materials Used for Conservation of Iron Relics[J]. Paint & Coatings Industry, 2009, 39(1): 17-19.
- [45] RODGERS B A. The Archaeologist's Manual for Conservation [J]. Springer Berlin, 2004.
- [46] 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 Relics Diseases[J]. World of Antiquity, 2012(4): 17-25.
- [47] 何海平, 许淳淳. 改性聚氨酯乳液在铁质文物保护中的应用[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2005, 32(2): 47-49, 54.
- HE Hai-ping, XU Chun-chun. Improvement of Preservation of Iron Relics with Polyurethane Emulsion by Adding Assistant[J]. Journal of Beijing University of Chemical

- Technology, 2005, 32(2): 47-49, 54.
- [48] XU Ji-cheng, RONG Xin-shan, CHI Tong-yao, et al. Preparation, Characterization of UV-Curable Waterborne Polyurethane-Acrylate and the Application in Metal Iron Surface Protection[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(5): 3142-3152.
- [49] 马立治, 沈大娟, 王永生, 等. 氟碳涂料在铁质文物封护中的应用研究[J]. 文物保护与考古科学, 2010, 22(2): 27-32.
- MA Li-zhi, SHEN Da-wa, WANG Yong-sheng, et al. Study of the Application of Fluorocarbon Coatings Used for Conservation of Iron Relics[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2010, 22(2): 27-32.
- [50] RIVEIRO A, MEJÍAS A, LUSQUÍÑOS F, et al. Laser Cladding of Aluminium on AISI 304 Stainless Steel with High-Power Diode Lasers[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 253: 214-220.
- [51] WANG Qiang, RUI Xing, WANG Qing-juan, et al. Bonding and Wear Behaviors of Supersonic Plasma Sprayed Fe-Based Coatings on Al-Si Alloy Substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 367: 288-301.
- [52] HU Wang-yu, LI Mei-heng, FUKUMOTO M. Preparation and Properties of HVOF NiAl Nanostructured Coatings[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 478(1-2): 1-8.
- [53] ITO K, ICHIKAWA Y. Microstructure Control of Cold-Sprayed Pure Iron Coatings Formed Using Mechanically Milled Powder[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 357: 129-139.
- [54] ASSADI H, KREYE H, GÄRTNER F, et al. Cold Spraying-a Materials Perspective[J]. Acta Materialia, 2016, 116: 382-407.
- [55] HUANG C J, YANG K, LI N, et al. Microstructures and Wear-Corrosion Performance of Vacuum Plasma Sprayed and Cold Gas Dynamic Sprayed Muntz Alloy Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 371: 172-184.
- [56] 冯力, 王军, 王贵平, 等. 冷喷涂辅助原位合成 $\text{FeCo}_x\text{CrAlCu}$ 高熵合金涂层组织性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(11): 3987-3994.
- FENG Li, WANG Jun, WANG Gui-ping, et al. Microstructure and Performance of Cold Spray-Assisted In-Situ Synthesized $\text{FeCo}_x\text{CrAlCu}$ High Entropy Alloy Coating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(11): 3987-3994.
- [57] 冯力, 王贵平, 李洞亭, 等. 冷喷涂辅助原位合成高铝青铜涂层的组织与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(5): 1720-1726.
- FENG Li, WANG Gui-ping, LI Dong-ting, et al. Microstructure and Performance of Cold Spray-Assisted In-Situ Synthesized High Aluminum Bronze Coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(5): 1720-1726.
- [58] CHU Xin, CHE Han-qing, TENG Chao-yi, et al. A Multiple Particle Arrangement Model to Understand Cold Spray Characteristics of Bimodal Size 316L/Fe Powder Mixtures[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 381: 125137.
- [59] Technology; Recent Findings from University of Dublin Has Provided New Information about Technology (Cold spray Additive Manufacturing and Repair: Fundamentals and Applications)[J]. Journal of Engineering, 2018.
- [60] 王强, 王永刚, 牛文娟, 等. Q345R 板材表面冷喷涂 Al-Zn 涂层的组织及性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 287-293.
- WANG Qiang, WANG Yong-gang, NIU Wen-juan, et al. Study on the Structure and Properties of Cold Sprayed Al-Zn Composite Coatings on Q345R Plate[J]. Surface Technology, 2021, 50(2): 287-293.
- [61] 王永刚, 刘鑫, 孙亮, 等. Al-Ni 复合涂层的结合强度及耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 176-185.
- WANG Yong-gang, LIU Xin, SUN Liang, et al. Bonding Strength and Corrosion Resistance of Al-Ni Composite Coatings[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 176-185.

责任编辑: 万长清