

doi: 10. 3969/j. issn. 1001-3849. 2017. 06. 009

# 一种优化的硅烷工艺在青铜器保护中的应用

孙从征<sup>1</sup>, 刘金平<sup>1</sup>, 高秀丽<sup>2</sup>

(1. 潍坊东方钢管有限公司, 山东 潍坊 261011; 2. 潍坊市寒亭区文物保管所, 山东 潍坊 261100)

**摘要:** 青铜器原有的硅烷保护工艺存在抗低温性能差的问题, 通过三种硅烷处理工艺的对比, 新开发了一种优化的氨基硅烷保护工艺, 配合合理的预处理工艺, 可有效解决低温环境中膜层开裂的问题, 延长保护寿命 2~4 倍, 可广泛适用于全国各地的气候环境。

**关键词:** 青铜器; 硅烷; 氨基硅烷; 文物保护; 金属表面处理

**中图分类号:** TG17      **文献标识码:** A

## Application of An Optimized Silane Treatment Technology in Bronze Wares Protection

SUN Congzheng<sup>1</sup>, LIU Jinping<sup>1</sup>, GAO Xiuli<sup>2</sup>

(1. Weifang East Steel Pipe Co. Ltd, Weifang 261011, China; 2. Hanting Relics Protecting and Admin-istrating Institute, Weifang 261100, China)

**Abstract:** The traditional silane protection technology of bronze wares has a poor performance in low-temperature resistance. Based on the comparison of three silane treatment processes, an optimized amino silane protection technology was developed. With reasonable pretreatment process, the optimized protection technology could effectively solve the problem of film cracking in low temperature environment and prolong the protection life of 2~4 times, and could be widely used in all the climate environment of our country.

**Keyword:** bronze wares; silane; amino silane; cultural relics protection; metal surface treatment

### 引言

2013年2月,山东省潍坊市寒亭区新发掘的一处古墓葬中,出土了一些青铜兵器,潍坊市寒亭区文物保护管理所组织了青铜器的发掘及保护工作,针对青铜器的保护,联合潍坊东方钢管有限公司,研制了一种新型的保护工艺,即硅烷处理工艺。经该工艺处理后,青铜器抗腐蚀性能显著优于苯并三氮唑(BTA)处理液、2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑(AMT)处理液等传统的防护工艺,尤其适应该地区

靠海、靠化工污染区的高氯、高湿和高污染的气候。但腐蚀试验显示,唯一的不足是抗高低温交变的能力较差,硅烷保护膜容易出现脆性开裂问题,导致防护能力下降,易出现条纹状锈蚀<sup>[1]</sup>。

2014年冬季,潍坊地区经历了几次较强的寒流,气温一度达到-22℃,为30年来最低气温纪录。虽然对馆藏文物采取了空调保温措施,但由于不够及时,在经历了夏季高湿高氯的海洋气候之后,至2016年初,部分青铜兵器的局部开始出现条纹状变化,虽然尚未形成锈蚀,但光泽已呈现下降

收稿日期: 2016-12-24

修回日期: 2017-01-22

迹象,必须采取措施防止文物进一步恶化。

由此认为,所采用的硅烷保护工艺仅适用于 $-15^{\circ}\text{C}$ (室内比户外高 $5^{\circ}\text{C}$ 左右)以上的环境。但文物保存是一项长期的工作,几十年甚至几百年,将来可能会有更恶劣的天气出现,因此必须对现有的硅烷工艺进行优化,解决低温下硅烷膜易开裂的问题,以适应更宽泛的气候环境。

东方钢管公司凭借30多年的金属腐蚀与防护技术开发经验,与寒亭文管所联合,对硅烷工艺进行了优化。通过分析,之前的硅烷工艺所形成的保护膜是一种吸附性膜,硅烷处理后不冲洗,残液干后成膜,膜较厚,再加上吸附膜与青铜器底材的结合力不强,在低温下较易开裂。经过4个月的反复试验、测试,开发了一种优化的硅烷工艺,很好地解决了膜层低温开裂的问题,且其他性能不受影响。但这种工艺必须对青铜器进行预处理,以提高硅烷膜与铜的结合力;还要进行硅烷处理后的冲洗,以降低硅烷膜的厚度及抗腐蚀能力。

## 1 实验方法

### 1.1 试片

采用济南众标公司提供的与青铜器成分接近的青铜试片,试片成分示于表1。

表1 青铜试片成分

元素	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Si
w/%	68.19	21.98	6.10	3.98	0.052	0.0042

### 1.2 硅烷处理工艺流程

#### 1) 原硅烷的工艺流程

240#砂纸打磨→蒸馏水冲洗→酒精脱脂→蒸馏水冲洗→(浸泡预处理液→甩净水分)→浸泡硅烷→吹风机吹干。

#### 2) 优化硅烷的工艺流程

240#砂纸打磨→蒸馏水冲洗→酒精脱脂→蒸馏水冲洗→(浸泡预处理液→甩净水分)→浸泡硅烷→蒸馏水洗→吹风机吹干。

#### 3) 试片分组

试片分两组,一组不浸泡预处理液,一组浸泡预处理液,分别在三种硅烷溶液中进行浸泡处理,连同空白试片共7个试片,编号依次为:1为空白试片,2为原硅烷,3为优化硅烷一,4为优化硅烷二,5

为预处理+原硅烷,6为预处理+优化硅烷一,7为预处理+优化硅烷二。

### 1.3 各处理液成分及工艺参数

#### 1) 预处理溶液组成及工艺参数

无机氨	15 g/L
有机氨	20 g/L
稳定剂(复合)	5 g/L
pH	12
$\theta$	$50 \sim 60^{\circ}\text{C}$
$t$	60 min

#### 2) 原硅烷溶液组成及工艺参数

乙烯基三甲氧基硅烷	30 g/L
无水乙醇	200 g/L
助剂(复合)	4.4 g/L
蒸馏水	余量
pH	9.5
$\theta$	常温
$t$	30 min

#### 3) 优化硅烷一溶液组成及工艺参数

氨基硅烷	20 g/L
氟硅酸	1 g/L
硝酸	2 g/L
分散剂	1.5 g/L
蒸馏水	余量
pH(氨水调节)	5
$\theta$	常温
$t$	20 min

#### 4) 优化硅烷二溶液组成及工艺参数

环氧基硅烷	20 g/L
氟硅酸	1 g/L
硝酸	0.5 g/L
分散剂	1.5 g/L
蒸馏水	余量
pH(氨水调节)	5
$\theta$	常温
$t$	20 min

所用化学试剂均为分析纯。

### 1.4 性能测试

#### 1) 极化曲线测试

采用美国PARM352电化学测试系统,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,扫描速度

为 20 mV/min, 试片为 40 mm × 40 mm, 溶液为 3.5% 的 NaCl 溶液。

2) 高低温交变-中性盐雾循环试验

为了更直观的对比抗腐蚀性能, 将试验方法进行改进, 高低温交变与中性盐雾进行联合, 更易观察膜层低温裂纹情况。

高低温交变采用高低温交变湿热试验箱(无锡苏瑞), 样片平放, 按如下程序进行试验: -40℃ 保持 6 h → 1 h 升温至 70℃、99% 湿度 → 70℃、99% 湿度保持 5 h, 此为高低温交变的一个周期。

中性盐雾采用安特稳公司盐雾箱, 按照 GB6458 标准进行, 5% NaCl 溶液, θ 为 (35 ± 2)℃, 样片与垂直方向成 20° 放置, 试验 t 为 12 h, 此为盐雾试验的一个周期。

上述两个试验交替进行, 交替一次为一个循环。试验循环反复, 直至样片上出现条纹状锈蚀, 记录出现锈蚀的时间。

2 实验结果与讨论

2.1 极化曲线

7 个试片分别进行极化曲线测试, 测试后的曲线进行叠加, 测试结果示于图 1。

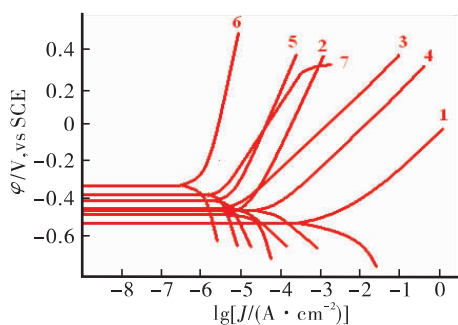


图 1 不同硅烷处理后的极化曲线

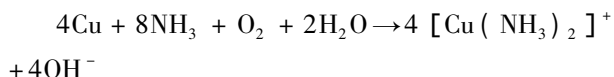
从图 1 可以看出, 1) 任何一种硅烷处理后, 腐蚀电位都出现了正移, 腐蚀电流减小, 说明都对青铜起到了防护作用。

2) 未浸泡预处理液的优化硅烷一虽然腐蚀电流较原硅烷小, 但随着电压增大, 腐蚀电流增加的速度超过了原硅烷; 优化硅烷二腐蚀电流明显大于原硅烷。说明不经预处理, 优化硅烷并没有表现出优于原硅烷的防护性能。

3) 浸泡预处理液后所有硅烷的防护性能均有改善。其中, 优化硅烷一防护性能改善最为显著,

优化硅烷二的防护性能也有改善, 但与原硅烷相比并不显著, 但优化硅烷二在扫描电压超过 290mV 时腐蚀电流突然增大, 此处硅烷膜可能出现了隧穿。采用预处理后抗蚀性能的改善程度, 反映了预处理与硅烷的兼容性效果。对比未经预处理的硅烷极化曲线, 认为是预处理与环氧基硅烷的兼容性不好。

经分析可以看出, 预处理对硅烷成膜具有促进作用, 对提升硅烷防护性能至关重要, 原因是预处理使青铜片表面产生了大量的铜氨离子:



铜氨离子在硅烷的弱酸性环境中转变成铜离子, 大量的铜离子与硅烷的 Si-OH 羟基端形成 Si-O-Cu 结构, 硅烷的另一端则形成 Si-O-Si 网状结构, 结构更为稳定<sup>[2]</sup>。

2.2 高低温交变-中性盐雾循环试验

7 个试片分别进行高低温交变-中性盐雾循环试验, 记录试片出现锈蚀的时间, 结果示于表 2。

表 2 不同硅烷处理后试片的锈蚀时间

试片	1	2	3	4	5	6	7
t/h	48	336	384	312	504	1152	552

从表 2 可以看出, 不同硅烷处理后的试片经循环加速腐蚀试验后, 出现锈蚀的时间差异较大, 但所反映出来的防护性能, 基本与极化曲线的规律相同。在经预处理的情况下, 氨基硅烷的保护效果显著, 保护时间为其他工艺的 2~4 倍。

其中, 原硅烷处理的两个试片 2、5 表面均为条状锈 + 点锈, 其余试片表面均为点锈。为了分析是热应力所致, 还是低温所致, 又进行了恒温恒热 (70℃、99% 湿度) -中性盐雾试验及低温 (-40℃) -中性盐雾试验对比。结果显示, 前者表面仅有点状锈蚀, 后者出现了条状 + 点状锈蚀, 但出现的时间比高低温交变-中性盐雾循环延长了近一倍。说明低温环境造成了原硅烷出现开裂, 高低温交变对开裂起了加速作用。两个优化的硅烷处理膜层均无低温开裂的问题, 达到了改善的目的。

3 青铜器保护实施

通过性能对比, 确定采用优化硅烷一工艺为最佳工艺, 即氨基硅烷保护工艺。

(下转第 43 页)

母与1配套使用;3为中部开孔的圆铜板,电镀时依靠其与外部常规滚镀零部件(常规滚镀零部件是区别于小尺寸零部件,为生产线正常加工的零部件)接触达到导电效果;4为PVC封盖,其端面中部开孔能够允许项1穿过,此外,端面开有若干小圆孔能够使溶液流通;5为筒壁,由两端开口的PVC圆管制成,筒壁开有若干圆孔,孔径 $d$ 为7mm、开孔率为13.2%。

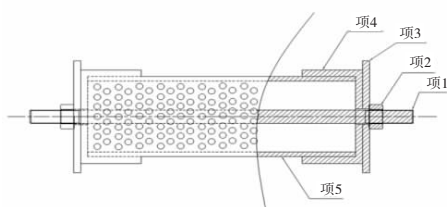


图4 改制滚筒结构示意图

2) 改制滚筒使用方法。使用步骤:电镀时将待滚镀加工的小尺寸零部件放入改制后的滚筒内,组装后将其放入常规滚筒内与常规滚镀零部件一同进行加工,小尺寸零件与常规滚镀零部件没有装筒比例的限制,两者的装载量之和只需满足滚筒的装载量要求即可。如图5所示。

特点:小尺寸零部件的镀层加工质量和效率显著提高,避免了其在加工过程中的损坏和丢失。小尺寸零部件在改制滚筒内,并通过改制小滚筒与常规滚镀件、导电铜棒间相互接触,导电良好。

(上接第40页)

对于采用原硅烷工艺进行保护的青铜器,进行了重新保护处理。重新保护处理的流程是:原硅烷膜退除(1%稀硝酸浸泡3min)→自来水冲洗→蒸馏水冲洗→浸泡预处理液→手工甩净水分→浸泡硅烷→蒸馏水洗→80℃烤箱烘干。处理完毕的青铜器按文物保护的规范化流程进行了入库封藏,同时配备了相关的配套措施,如抽湿、保温、密封等。

新的保护工艺实施后,至今已有8个月左右,文物外观良好,未见异常。

## 4 结论

1) 青铜器保护效果最佳的工艺为氨基硅烷,硅烷膜更薄,可有效抵抗超低温环境中膜层开裂的问

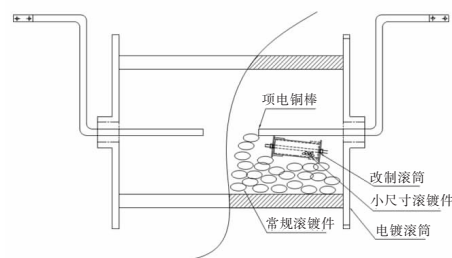


图5 改制滚筒使用示意图

## 3 结论

1) 将阴极导电装置由软连接改为硬连接,并将其位置下移,使硬度和导电性均得到提高,避免了滚筒在旋转过程中工件折断电缆及电缆热损污染溶液,提高了加工质量并改善了溶液中关键组分的消耗。

2) 改进后的滚筒孔径及开孔率分别为7mm、13.2%,减少滚镀时溶液带出损失,增大了阴阳极之间溶液流动通道,降低浓差极化,提高了生产效率。

3) 通过模拟滚筒结构,设计制作了一种改制小滚筒,解决了小尺寸零部件镀银加工易丢失损坏的问题,保障了小尺寸零部件的加工质量。

## 参考文献

- [1] 侯进. 滚镀的概念和优缺点[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(4): 15.

题,规避易出现条状锈蚀的风险,基本适合全国各地环境下的保护处理。

2) 预处理可增加青铜器表面的铜离子含量,能使氨基硅烷与铜之间形成更稳定的结构,是提高保护效果的关键。

3) 环氧基硅烷与预处理工艺的兼容性不好,与普通硅烷效果相近,可根据保护成本情况适当选择。

## 参考文献

- [1] 高秀丽,张立新,孙从征. 硅烷处理工艺在青铜器保护中的应用[J]. 中国文物科学研究, 2015, (2): 65-67.  
[2] 张明宗,管从胜,王威强. 有机硅烷偶联剂在金属表面处理中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(2): 96-100.