

一件汉代铁戟的实验室分析与保护

曲 亮

(故宫博物院, 北京 100009)

摘要: 本文通过对山东齐国故城遗址博物馆藏一件汉代铁戟材质、污染物、原保护遗留材料、腐蚀活泼性等实验室检测, 依据铁戟的保存现状与铁质文物保护基本的原则与方法, 制定了对汉代铁戟综合保护的技术方法与路线, 对此件汉代铁戟进行了除锈、脱盐、缓蚀和封护处理在内的保护处理, 基本恢复了文物的原貌, 去除了病因, 取得了较好的效果。

关键词: 汉代铁戟 鎏银 石蜡遗留 腐蚀活泼性 综合保护处理

1. 铁戟的保存现状

山东齐国故城遗址博物馆藏汉代铁戟, 西汉齐王墓出土文物, 于2010年送故宫博物院进行保护处理, 其主体为铁基材, 由于整体尺寸较小, 中心套管直径也小, 应该属于随葬的仪仗用品。保护处理前, 该器物铁基体锈蚀, 局部分层脱落, 中心套管最外层涂较厚蜡质, 蜡层下有很厚的红棕色结壳物质, 铁基体个别部位也残留蜡层。经保管人员回忆, 可能是在出土后立即采取了直接封蜡的保护措施引起的(图1)。

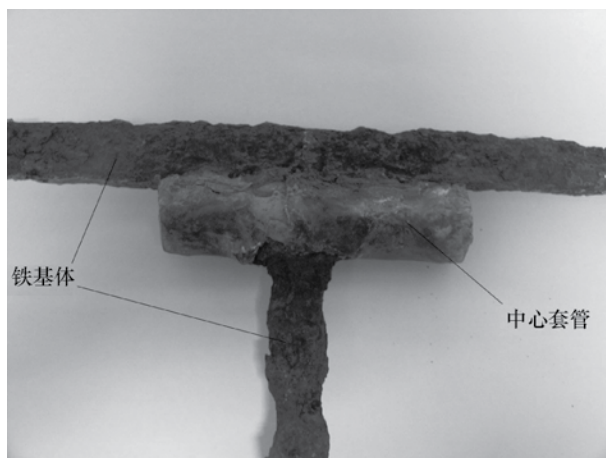


图1 铁戟保护前局部

2. 相关实验室检测分析

为了有的放矢地进行保护处理，选择合适的保护处理材料与工艺，需要对铁戟的材质、内部结构和病害成因进行分析，表1为采取的分析与观察手段。

表1 分析及观察方法

方法	目的
能谱分析	分析中心套管材质、锈蚀与污染物成分
显微红外光谱分析	套管表层蜡质的判定
X射线探伤	了解器物内部结构状况（为保护提供依据）
湿润室观察法	检测器物的腐蚀活性
硝酸银滴定法	简便检验铁器是否含可溶性Cl ⁻

2.1 中心套管的分析

由于中心套管被一层很厚的结壳物质和蜡层包裹，无法直观判断基体的材质，因此首先采用显微红外光谱分析（Micro-FTIR）方法对蜡层样品进行了分析，得到的结论为长链的直链烷烃，符合石蜡的结构定义（C₁₀~C₁₈的各种正构烷烃组成的混合物），由于我国地方博物馆曾大量使用过微晶石蜡蒸煮的封护方法，初步印证了保管人员关于曾做石蜡封护的回忆。

进而，对中心套管部位的原始表面以及清洁处理后（清除步骤见后文）的表面，进行了X射线能谱（ED-XRF）的成分半定量分析，取样点见图2，分析结果见表2。

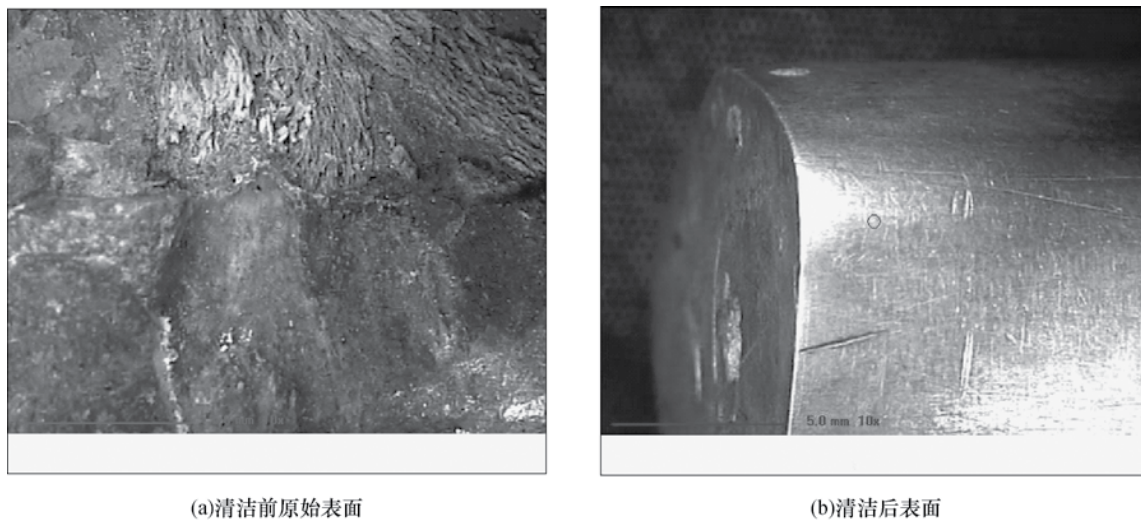


图2 中心套管X射线能谱分析点位

表2 中心套管表面的元素半定量组成

（单位：wt%）

项目	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Pb	Ag	Sn	Au	Hg
原始表面	0.5	0.8	0.2	26.1	4.4	1.8	2.1	64.0	—	—	—
清洁后表面	—	—	—	0.8	0.4	7.9	4.5	67.6	12.2	3.3	3.3

由表2可以看出,原始表面的铝(Al)、硅(Si)、硫(S)元素是黏土的典型元素,而钙(Ca)元素的含量很高,应是蜡层下方红棕色致密壳层的主要成分,推测可能因为墓葬内使用了大量石灰,使得器物在埋藏过程中形成坚硬的垢层。同时,铁(Fe)元素的出现说明在埋藏环境中,器物铁基体的腐蚀比较严重,污染了中心套管,久而久之形成了一层混有铁锈、土垢、石灰等的结壳物质。而器物出土发掘后,保护工作者并未将这层结壳物质去除,便用石蜡进行封护,才形成了中心套管现在表面的情况。这层结壳物质内部含有铁锈及土垢等不稳定的物质,既不利于器物的保护,也不利于展示器物的原貌,因此应该对其进行清除。

表2清洁后的套管表面,银(Ag)、锡(Sn)、铜(Cu)、铅(Pb)为最主要的元素构成,并含有金(Au)、汞(Hg)元素组分。透过这样复杂的金属元素组成方式,可以确定此套管应是铅锡青铜基材,而且由于含有不可忽略含量的汞元素,可以推测其表面应该使用了火法汞齐鍍银的处理技术。在铅锡青铜表面直接鍍银是比较困难的,有学者认为这是由于银与铅锡青铜合金之间没有很好的亲和性造成的,因此需要在鍍银前先在青铜表面进行鍍金^[1],这也从一个方面解释了分析数据中有一定金元素存在的原因(因为金也常与银伴生)。综上,中心套管应为铅锡青铜基材,表面进行了火法汞齐鍍银(或有鍍金)处理。

2.2 铁戟的X射线探伤

对一件脆弱的金属文物进行保护处理前,进行X射线探伤工作十分必要,不仅可以探明器物的腐蚀情况与脆弱部位,而且有助于发现隐藏在锈蚀下的细节,为保护修复提供指导。图3为该件铁戟的探伤照片,从图中可以看出,中心套管与铁基体对X射线的通过率明显不同,验证了其材质的差异;铁基体锈蚀比较严重,套管下方有一明显人工开凿的圆孔,下方铁戟右部有三个间距规律、尺寸相近的矩形孔洞,这些孔洞都覆盖在锈层以下,肉眼无法观察,而且存在于腐蚀十分严重的部位,使得铁基体更加脆弱,提醒在保护操作中需要格外小心。

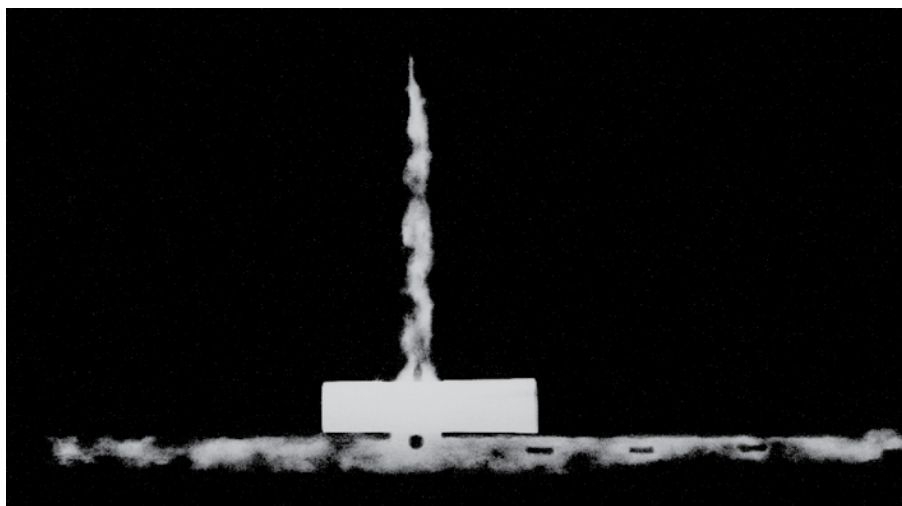


图3 铁戟的X射线探伤照片

实验条件为电压120kV,电流50mA,照射时间120s,照射距离70cm

2.3 铁戟腐蚀活泼型的湿润室观察和可溶性Cl⁻检测

出土铁器的腐蚀活泼性决定了器物是否可以在自然条件下稳定保存,如果器物的腐蚀活泼性很

高，随着温湿度的变化是很难长久保存的。为此配置了简单的“湿润室”（图4）将铁戟放入进行观察。干燥器底部的蒸馏水使得湿润室内保持湿度100%，一周后，器物的铁基体表面就出现了大量的棕色水珠（图5），这说明了这件出土铁器的腐蚀活泼性很高，如果不进行相关的保护措施，无法长久地保存。

出土铁器的腐蚀活泼性高一般是由于在埋藏环境中一些可溶性盐类进入铁器基体和锈层中造成的，特别是 Cl^- ，目前公认是造成铁器腐蚀的主要因素，因此有必要对铁戟进行 Cl^- 的检测。将铁戟浸泡在蒸馏水中并适当加温，使用经硝酸酸化的硫酸银溶液滴定浸泡铁戟的水，出现了白色乳浊，是不溶于水的氯化银的悬浮物，说明铁戟内部含有腐蚀因素 Cl^- ，需要进行脱盐处理。



图4 用于观察腐蚀活泼性的湿润室

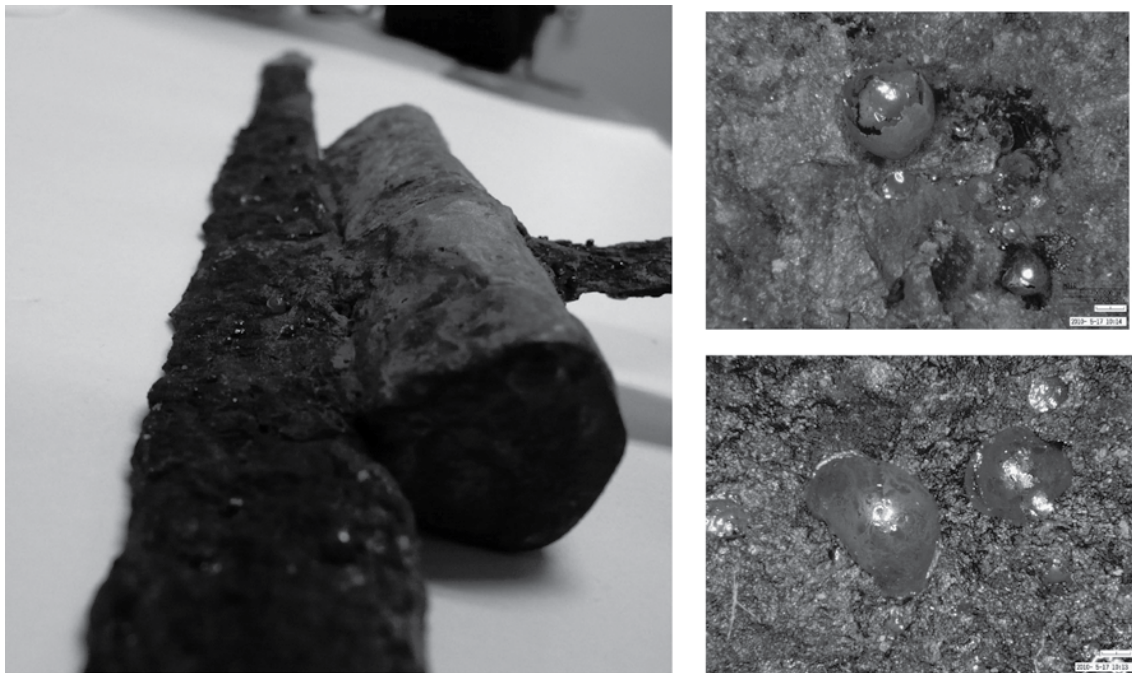


图5 铁戟表面的棕色水珠（右侧两张图片是使用三维视频显微镜观察的水珠照片50×）

3. 保护技术路线的制定与实施

3.1 保护技术路线的制定与保护材料的选择

目前国内常见的铁质文物保护技术路线基本为除锈、脱盐、表面处理（缓蚀）和封护，就本件铁戟来说，特殊点在于以前曾进行的保护处理造成了中心套管被结壳物质和蜡层包裹。根据前述分析结论，中心套管为表面镀银的青铜材料，这样就与铁戟其他的铁基材形成了双金属结构。根据金属腐蚀学的理论，两种活泼程度不同的金属在大气环境中可以构成原电池，发生原电池反应的腐蚀现象，此时作为比较不活泼金属的银构成了原电池的阴极得到了保护，而相对比较活泼的铁构成了原电池的阳极，不断被氧化成氧化物从而被腐蚀。因此，这种双金属结构的文物中的铁基材比单纯铁材质的铁质文物腐蚀程度要严重得多^[2]。

因此在选择本件铁戟的缓蚀材料时，选择对铁材质和银材质都较理想的气相缓蚀剂苯并三氮唑溶液^[3, 4]，这样可以尽量减少由于两种不同缓蚀材料并存造成的不稳定因素。封护材料选择了含有苯并三氮唑的聚乙烯醇缩丁醛溶液，这样既能防止气相缓蚀材料的挥发，又能隔绝环境气体对金属文物的侵蚀，同时封护材料中的缓蚀成分也是对缓蚀处理的有益补充，又提高了封护材料的耐老化性能。铁质文物是否需要脱盐处理，需要检验铁质文物是否含有容易造成腐蚀的可溶性盐类，尤其是Cl⁻来决定，本件铁戟由于是出土文物，其内部含盐较多，因此需要进行脱盐处理，尽可能地清除腐蚀的诱因。

3.2 除锈处理

铁器表面的铁锈内含有可以导致腐蚀活泼的吸湿盐类，形成铁器继续腐蚀的温床，导致铁器不断地进行腐蚀，而且锈层也影响了文物的美观，应该有选择地将浮锈和容易导致继续腐蚀的不稳定锈层清除。除锈的方法有物理与化学两种方法，由于此件铁戟的铁锈层比较稳定，采用了5%的EDTA二钠盐溶液进行浸泡，并用软毛刷在表面轻轻刷洗去除铁锈，EDTA二钠盐溶液可以与铁锈形成络合物，有较好的除锈效果，且酸性微小不会对铁器造成新的危害。

铁戟X射线探伤的照片显示，在锈层下面覆盖了一个规则圆孔和三个矩形孔（图3），推测中间的圆孔也许是挂装饰物的孔洞，而三个矩形孔位于中心套管开口的一侧，应该是将铁戟绑在支棍上使用的。在除锈过程中，考虑到由于铁戟本身的厚度较小，而且三个矩形孔洞所处的铁基材腐蚀比较严重，如果将三个矩形孔清理出来，可能会造成文物的损害，故只把比较稳定的中间部位的圆孔有限地清理了出来，恢复了文物的部分原貌。

另外，中心套管表面的结壳物质和蜡层也需要进行清除，由于蜡层较厚而且与下层结构结合比较松散，主要使用手术刀将大块蜡层小心剔除，其他不易剔除的蜡层和残留在铁基材表面的蜡层，使用棉签蘸四氯化碳慢慢擦除。中心套管的结壳物质由于是在埋藏环境中生成的，其中混有铁锈和石灰、黏土，已经形成了很坚硬的硬壳，使用机械方法较难去除。同样使用5%的EDTA二钠盐溶液进行浸泡，三天后硬壳逐渐变软并自行溶脱落，露出了银合金光亮的原貌（图6）。最后，除锈和清除结壳物质后的铁戟还应该使用乙醇等有机溶剂进行除油处理。

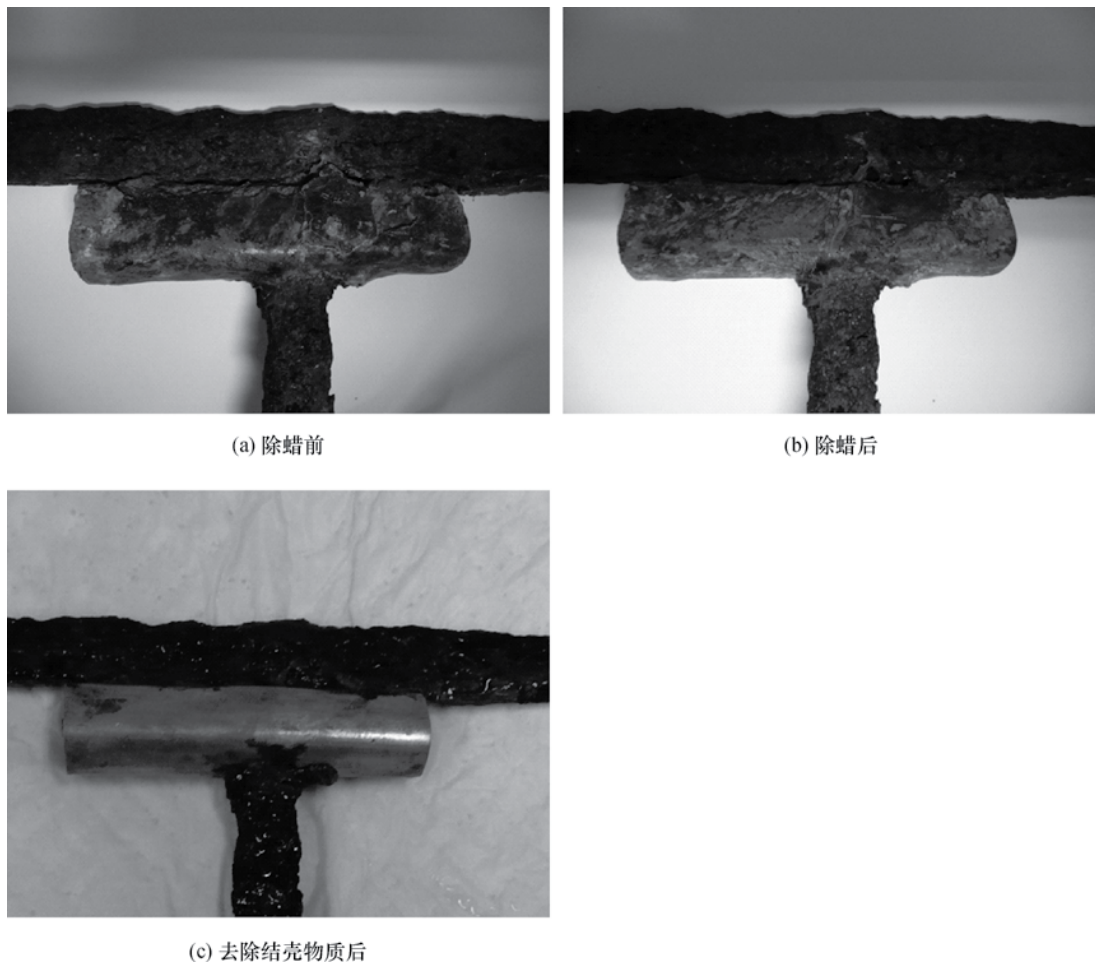
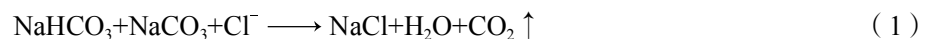


图6 中心套管清洁前后

3.3 脱盐处理

Cl⁻的存在是铁质文物不稳定的重要原因之一，出土铁器内部及锈层内含有大量的Cl⁻，如果不进行脱盐，即使对其进行缓蚀和封护，锈蚀也会在环境适合的情况下继续发生。将除锈完毕后的器物浸泡在倍半碳酸钠溶液中浸泡脱盐（反应式见式（1）），两天后更换一次溶液，两次后每周更换一次溶液，每次更换溶液时将器物清洗干净浸泡在蒸馏水中并适当加温，然后用酸化的硝酸银检测是否还有Cl⁻残存，直至无Cl⁻溶出为止。



铁器浸泡在蒸馏水中脱盐，难免又形成新的铁锈，使用倍半碳酸钠水溶液形成一个弱碱性的缓冲溶液体系，可以防止器物在脱盐过程中腐蚀生锈，一些可溶性盐类也易于除去。使用倍半碳酸钠溶液浸泡脱盐比较缓慢，需要耐心并认真检测是否脱盐干净。

3.4 表面处理（缓蚀处理）

金属文物的缓蚀剂种类很多，对金属文物表面进行缓蚀处理可以有效防止或延缓金属的腐蚀。由于本件铁戟的中心套管是银合金材质，组成了双金属结构，因此考虑选择一种对两种金属材料均

有较好缓蚀效果的缓蚀剂进行缓蚀，以减少不同缓蚀剂并存造成的新的不稳定因素。苯并三氮唑（BTA）是一种银器良好的缓蚀剂，而且对铁器也有较好的缓蚀作用，因此使用3%的BTA乙醇溶液用牙刷对铁戟表面进行涂刷，自然干燥。

3.5 封护处理

经过缓蚀处理的铁戟比较稳定，但缓蚀剂有挥发性，一段时间后会挥发散失逐渐失去其功能。因此在缓蚀处理后的铁戟表面涂覆一道封护材料既能防止缓蚀材料的挥发，又能防止环境中的水、酸性气体、粉尘中的可溶盐的有害物质对金属文物的侵蚀。选择常用的聚乙烯醇缩丁醛乙醇溶液，并适当加入少量苯并三氮唑对器物进行刷涂封护，自然干燥。并使用酒精擦除眩光和白霜，这样处理不仅达到了以上的两点要求，而且加入了缓蚀配方，对缓蚀处理进行了有益的补充。铁器的封护材料的主要要求是无色透明，无眩光、处理简便等，也可酌情选择B72的丙酮溶液或者有机硅材料进行封护处理。



(a) 保护前



(b) 保护后

图7 保护前后对比

4. 结 论

经过对汉代铁戟材质、污染物、原保护遗留材料、腐蚀活泼性的实验室检测，并依据文物的保存现状与文物保护原则与基本方法，对此件汉代铁戟进行了除锈、脱盐、缓蚀和封护处理，基本恢复了文物的原貌，去除了病因，取得了较好的效果（图7）。

致谢：感谢山东齐国故城遗址博物馆、故宫博物院文保科技部于子勇主任、金石修复工作室王友亮先生为研究、保护工作提供的机会。本文显微红外的分析由故宫博物院马越女士完成，X射线能谱分析工作由故宫博物院古陶瓷检测实验室李合先生完成，X射线探伤照相得益于故宫博物院实验室王方先生的帮助，陆寿麟研究员全程指导了本工作，在此一并致以感谢。

参 考 文 献

- [1] 马清林, Scott D A. 两件西汉时期鍍金与鍍银青铜器镀层中的金属化合物. 文物保护与考古科学, 2004, (05): 21-26.
- [2] 陆寿麟, 李化元, 郭兴宽. 从汉代金柄铁剑的技术处理谈出土铁器的保护. 故宫博物院院刊, 2000, (01): 86-89.
- [3] 杨植震, 白梁, 沈冰, 等. 铁器文物的缓释研究——苯并三氮唑对低碳钢的缓蚀作用. 复旦学报(自然科学版), 1994, (05): 584-590.
- [4] 沈勇, 张慧芳, 王黎明. 银器的变色和防护技术. 上海工程技术大学学报, 2005, (02): 129-132.