

秦俑新出土陶俑修复粘接研究*

兰德省 张尚欣 王东峰 黄建华 付倩丽 王 婷

(陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地, 秦始皇兵马俑博物馆, 西安 710600)

摘要: 秦兵马俑一号坑新出土的陶质彩绘文物病害多, 残断特别严重(残断最多者为168片), 保护修复难度大。为了尽快恢复其功能和结构, 粘接材料最为关键, 尤其是黏结剂的选择和应用。本文从粘接材料出发, 分析秦俑陶胎的理化性能和黏结剂的物化性能, 初步筛选出几种适合于秦俑修复的黏结剂。

关键词: 秦俑 修复 粘接研究

1. 前 言

在漫长的历史长河里, 各族人民创造了辉煌灿烂的民族文化, 留下了无数珍贵的文物古迹, 这些珍贵的文物是我国的政治、经济、军事、文化和社会历史发展进程的见证, 具有极其重要的价值。陶质彩绘文物也不例外, 它是人类创造的一个新物质, 是了解和认识各个时期社会文化现象的重要实物资料之一, 也是世界文明史上最最重要的标志之一, 虽然其用途不同, 但都反映了古代社会的时代性、社会性和文化性。秦兵马俑就是秦代陶质彩绘文物的代表, 体现了秦始皇生前建立统一封建王朝的政治缩影和军事蓝图。如何保护和修复好这些珍贵的文化遗产, 恢复其原有的功能和结构, 消除隐患, 延长寿命, 是我们保护修复工作者义不容辞的任务。由于秦俑个大、体重、彩绘残留较多, 烧成温度比较低且不均匀, 一般烧成温度在750~1000℃, 有的部位经过二次复烧, 黏土中各种成分的耐热缩变性能不同, 烧成后秦俑的孔隙率大, 为14.6%~20%, 结构不致密, 胎体较松, 吸水性较强, 再加上秦俑坑经过洪水浸泡, 长期埋藏在地下环境中受地下水的不断浸蚀和盐的结晶与溶解的交替变化, 出土后打破了原有的温湿度平衡关系, 彩绘脱落、起翘、酥粉、龟裂, 陶胎残断、变形、剥落, 从目前出土的陶俑中, 残断块较少的为22片, 残断块较多的为150多片, 为尽快地恢复个体残俑的结构, 研究和展示彩绘秦俑的历史价值、艺术价值、科学价值, 粘接是秦俑修复的重要步骤之一, 如何更牢固地使残断的秦俑粘接在一起, 粘接材料最为关键。

秦俑修复黏结剂的选择是在前人修复秦俑30多年来总结经验的基础上, 不断完善和改进, 由于现代科学技术不断提高, 黏结剂的种类越来越多, 门类齐全, 专业性强, 从众多的黏结剂中筛选出适合于大型陶质文物的黏结剂, 首先要了解秦俑的理化性能(烧成温度、吸水率、体积密度和硬

* 本研究是陕西省文物局科研项目(课题编号: 2011-K-002)成果。

度)，其次是掌握黏结剂的渗透性、黏度、粘接强度、固化时间及粘接效果等。

2. 秦俑陶片的理化性能

在保护修复中，通过对秦俑残片的理化性能测试和分析，为黏结剂的选择提供了物理参数。

2.1 样品描述

样品描述见表1。

表1 样品描述

编号	样品来源	颜色	尺寸/cm
1 [#]	陶马	青灰	4×3×1
2 [#]	陶马	青灰	4×3×0.7
3 [#]	陶俑	陶红	3.5×3×1.2
4 [#]	陶俑	青灰	3×2.5×0.6
5 [#]	陶俑	青灰	2.3×2×0.6
6 [#]	陶俑	陶红	2.2×1×1
7 [#]	陶俑	灰色	3×1.5×0.6

2.2 X射线衍射分析

采用日本D/max 2550V X射线衍射仪对7个样品进行物相分析（图1）。

由图1可以看出，样品的主要晶相为 α -石英、微斜长石、钠长石，少量伊利石、白云母等。

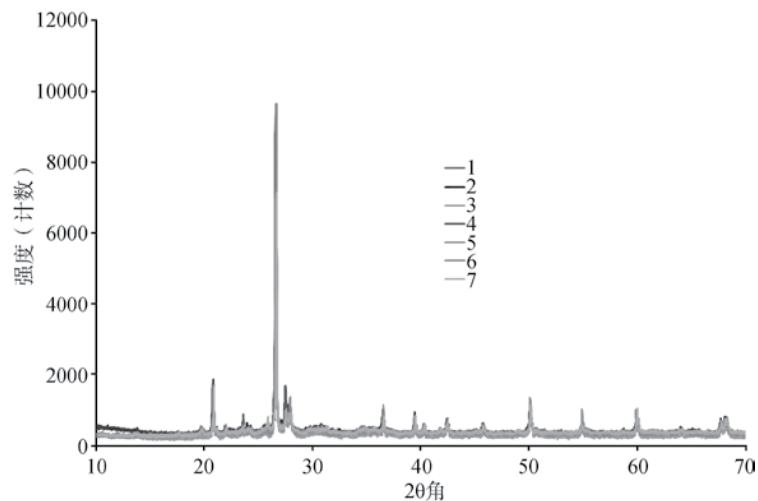


图1 样品的XRD测试图谱

2.3 物理性能分析

采用德国NETZSCH 402E热膨胀分析仪测试样品的烧成温度；根据国标“GBT3810陶瓷砖试验

方法”测试部分样品的体积密度、吸水率和显气孔率；采用德国Instron-5592万能材料试验机测试样品的抗压强度，结果见表2。

表2 文物样品的物理性能及抗压强度测试

编号	烧成温度±20/℃	体积密度/(g/cm ³)	吸水率/%	显气孔率/%	抗压强度/MPa
1 [#]	755	1.81	17.3	32	69.9
2 [#]	990	1.86	17.1	32	43.6
3 [#]	790	1.91	14.6	28	76.3
4 [#]	985	1.81	18.0	33	64.1
6 [#]	990	1.79	17.2	31	67.2
7 [#]	976	1.82	17.8	32	26.6

2.4 硬度测量

采用Wilson-2000洛氏硬度计，以HR15W（1/8in的钢球作为压头、15kg压力）标准测试样品硬度，样品尺寸10m×10m×10mm，每一样品分别测试5次，测试结果见表3。

表3 样品的洛氏硬度值

编号	1次	2次	3次	4次	5次	平均值
1 [#]	53.7	63.8	67.6	64.5	57.6	61.4
2 [#]	58.0	30.1	49.0	49.0	40.6	45.3
3 [#]	56.0	53.5	67.9	58.4	67.2	60.6

从所采样品的分析结果可以看出秦俑陶胎的主要成分为有硅、铝、钙、铁、钾、钠等元素；烧成温度为755~990℃，平均为914℃；体积密度平均为1.83%；吸水率平均为17%；显气孔率平均为31.3%；抗压强度平均为57.95MPa；洛氏硬度平均值为55.76^①。

通过以上的科学检测分析结果，为下一步保护修复提供科学理论依据。

3. 秦俑常用的黏结剂

3.1 环氧树脂胶黏剂（epoxy）

环氧树脂胶黏剂的主要成分是环氧树脂、固化剂、除此外还有稀释剂、增韧剂、填料及其他用于改善环氧树脂胶黏剂性能的添加剂。

环氧树脂黏结剂是目前用量最大、使用最为广泛的一种合成有机胶黏剂，它无味、具有粘接强度高、耐化学介质性好、耐碱和大部分溶液、耐热性、绝缘性能优良、胶层收缩率小、易于改性、施工工艺简单等优点而广泛应用于现代工业中，从20世纪60年代起，环氧树脂作为粘接和加固材料在石质文物保护修复中广泛应用^[1]。随着环氧胶应用领域的不断深入，20世纪70年代中期开始在秦俑修复中使用。现在是陶质文物保护修复中最常用的黏结剂。尤其是一些新型的改性

① 由中国科学院上海硅酸盐研究所分析检测。

环氧树脂胶^[2] (表4)。

表4 黏结剂用双酚A型环氧树脂的主要性能

型号	外观	环氧值	有机氯值	无机氯值	软化点	挥发分
		/(mol/100g)	/(mol/100g)	/(mol/100g)	/℃	/%
E-42 (634 [#])	淡黄色透明液体	0.38 ~ 0.45	≤0.02	≤0.001	21 ~ 27	≤1
E-44 (6101 [#])	淡黄色透明液体	0.41 ~ 0.47	≤0.02	≤0.001	12 ~ 20	≤1
PY-AAA	无色透明	无毒、无刺激性, 使用方便安全, 具有优良的防震、防潮、耐老化、耐油、耐酸碱和绝缘性能				

3.1.1 环氧树脂胶黏剂的组成

环氧树脂胶粘接的主要成分是环氧树脂、固化剂, 除此外还有稀释剂、增韧剂、填料及其他用于改善环氧树脂胶黏剂性能的添加剂。

固化剂: 环氧树脂本身为热塑性线性结构的化合物, 不能直接作为胶黏剂使用, 必须加入固化剂并在一定条件下进行固化交联反应, 生成不溶的体型网状结构后, 才具有实用价值, 因此, 固化剂是环氧树脂胶黏剂不可缺少的部分。

固化剂的用量对环氧树脂胶黏剂的性能也有很大的影响。用量太少影响交联密度, 使胶黏剂的物理机械性能降低。但如果用量过大, 游离的低分子固化剂残留在胶层中, 影响粘接强度和耐热性, 并对耐水性等其他性能有极其不利的影响^[2]。

3.1.2 常用固化剂的用量、固化条件和性能

常用固化剂的用量、固化条件和性能见表5。

表5 常用固化剂的用量、固化条件和性能

分类	名称	用量/%	固化条件	特性
胺类	二亚乙基三胺	10 ~ 11	20℃/4天或 20℃/2h+100℃/30min	常温固化, 适用期短, 毒性略低, 性能略好
	三亚乙基三胺	10 ~ 11	20℃/4天或 20℃/2h+100℃/30min	常温固化, 适用期短, 与乙二胺比较, 毒性略低, 性能略好
	苯二甲胺	16 ~ 18	常温/1天+70℃/1h	可常温固化, 比二亚乙基三胺耐热性、耐溶剂性好, 毒性低
低分子聚酰胺	650 [#] 651 [#] 300 [#] 500 [#] 等	40 ~ 100	室温30℃/12h	用量不严格, 适用期长, 毒性小, 对陶瓷、金属、玻璃等多种材料有良好的粘接性能, 固化物收缩小、抗冲、抗弯、耐热冲击、电性能好, 但耐热、耐溶剂性能差

3.1.3 环氧树脂胶黏剂的配方

环氧树脂胶黏剂由环氧树脂、固化剂、增韧剂、促进剂、稀释剂以及填料等配制而成。配方的依据是根据被粘接的材料性质和所要求的粘接性能, 首先选定环氧树脂的牌号, 再确定应加入的添

加剂组分及其配比,即首先根据设定的粘接强度和耐温性能选择环氧树脂的牌号;其次根据性能要求和应用工艺选择固化剂;再根据需要进行选择促进剂、稀释剂、增韧剂、填料、偶联剂阻燃剂以及着色剂等^[2]。

秦俑修复用黏结剂选用“凤凰”牌环氧树脂E-44(1kg,兰州蓝星树脂有限责任公司)作为黏结剂,选用聚酰胺树脂低分子650(无锡树脂厂)作为固化剂。再根据茬口具体情况选择促进剂、稀释剂、增韧剂、填料。

3.2 丙烯酸树脂类

丙烯酸树脂是由丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类及其他烯属单体共聚制成的树脂,通过选用不同的树脂结构、不同的配方、生产工艺及溶剂组成,可合成不同类型、不同性能和不同应用场合的丙烯酸树脂,它广泛应用于多孔文物加固保护的树脂材料。

分子式: $(C_3H_4O_2)_n$

分子量: 72.06

密度: 1.07 (30% aq.), 2.17 (solid)

沸点: 126 °C

丙烯酸树脂在成膜过程中不发生进一步交联,因此它的相对分子质量较大,具有良好的保光保色性、耐水耐化学性,且干燥快、施工方便。

Paraloid B72是文物保护修复中应用最多的一种丙烯酸树脂,它是一种白色的玻璃状结构,能溶解在多种有机溶剂中,是溶剂挥发后成膜而起到粘接加固的代表^[3]。在秦俑保护修复中用3%~5%的B72作为可再处理层使用;25%~30%的B72作为黏结剂粘接小残片。

4. 粘接机理和粘接面的处理

陶瓷黏结剂的种类很多、性能不一。在黏结剂产品中通常只注明黏结剂可用范围。在具体修复中,粘接部位往往包括受力情况、工作温度、工作环境等,应根据具体条件选用合适的黏结剂。502胶可快速粘接(考古现场常用),但接头韧性差,不耐碱和水;高强度胶韧性好,但固化温度稍高、需时间长。

4.1 粘接机理

由于物体间的分子、原子之间存在作用力,种类不同的两种材料,当它们紧密靠在一起时,可以产生粘合或粘附作用,这种粘合作用可分为本征粘合和机械粘合两种作用。本征粘合表现为黏合剂与被粘陶片表面间分子的吸引力;机械粘合则表现为黏合剂渗入被粘陶片表面孔隙内,黏合剂固化后被机械地镶嵌在孔隙中,从而实现被粘陶片的连接。粘接的质量与粘合面的表面处理紧密相关。

4.2 粘接面的处理

通常粘接面由于各种原因,不可避免地存在着表面杂质、氧化物、水分等污染物质,粘接前文物茬口表面处理是获得牢固连接的关键之一。任何高性能黏结剂,只有在合适的表面才能形成良好的粘接层。

5. 秦俑陶片的粘接试验

选用吸水率与秦俑陶片吸水率相近（15%~18%）的青砖（红砖）进行对比粘接试验（图2），用改性的环氧树脂（E-44）、3A胶和25%Mowital B30黏结剂对粘接面进行粘接，实践证明，改性环氧树脂（E-44）胶对承重力大的部位粘接效果好，3A胶和25%Mowital B30黏结剂对承重力小的部位粘接方便。25%Mowital B30黏结剂本身具有可再处理性，如图3所示。

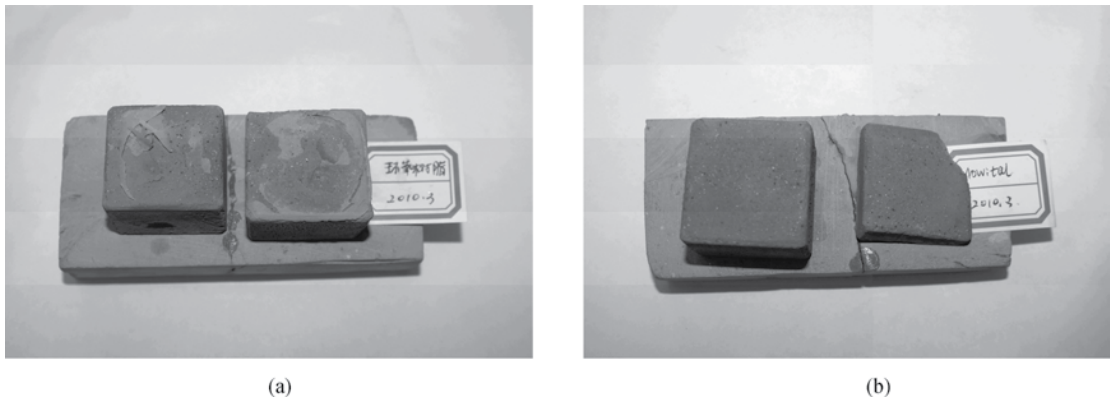


图2 粘接实验

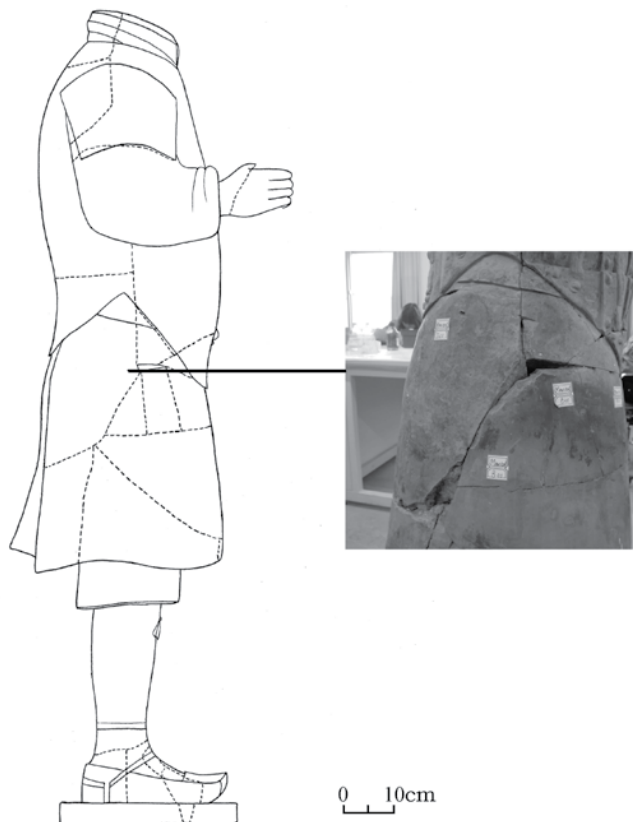


图3 秦俑后袍部分粘接

6. 小 结

(1) 秦俑修复黏结剂的筛选研究正在进行各种对比实验,从目前已经应用的环氧树脂胶来看,改性的环氧树脂粘接性能好,选用适合的固化剂和辅料来增加韧性。

(2) 秦俑体重个高,选用环氧树脂具有很强的内聚力,分子结构致密,所以它的力学性能高于酚醛树脂和不饱和聚酯等通用型热固性树脂;附着力强,环氧树脂固化体系中含有活性极大的环氧基、羟基以及醚键、酰胺键、酯键等极性基团,赋予环氧固化物对陶质文物以优良的附着力;固化收缩率小,一般为1%~2%,是热固性树脂中固化收缩率最小的品种之一;稳定性好,抗化学药品性优良。

(3) 秦俑修复黏结剂要综合考虑粘接的环境、温度、老化性能和力学强度。

(4) 秦俑修复黏结剂的选用要方便后续的新材料、新技术的应用。

参 考 文 献

- [1] Busse E. The maintoba north cannon stabilization project. Metal 95. Proceedings of the international conference on metals conservation. London: Janesand Jawes Ltd, 1997: 263.
- [2] 管蓉, 鲁德平, 杨世芳. 玻璃与陶瓷用胶黏剂及粘接技术. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 和玲, 梁国正. 聚合物在文物保护中的应用进展. 文博, 2003.