

新石器时代夹砂陶器综合处理

刘 博 王怡威 张金陵

摘要：沈阳市苏家屯老虎冲地区出土的一批新石器时代的夹砂陶器，经过 30 余年的保存，除个别部位留存着一些出土时就有的附着物，文物表层已开始出现不同程度的粉化脱落现象。在测得表面附着物成分、孔隙率、耐酸碱性能及抗压强度等性能的基础上，对这批陶器进行了附着物去除、脱盐处理，并通过与丙烯酸酯树脂的性能对比，及陶器残片加固前后的性能改变，我们选择浓度为 5% 的氟碳树脂 F300 作为夹砂陶器的加固剂。

关键词：陶器 脱盐 氟碳树脂 性能对比

一、前 言

距今 1 万年前后，中国进入新石器时代，开始发明并制作使用陶器，在相当长的时间内，陶器一直在人类生活的各个方面发挥着重要的作用，故而成为考古断代和研究的重要内容之一。出土的陶器不仅种类多样，如夹砂陶和泥质陶，而且颜色各异，如灰陶、红陶、彩陶、彩绘陶、黑陶和釉陶等。陶器大多在 700 ~ 1 000℃ 的温度下烧成，在此温度下烧制陶器所用黏土中的石英、氧化铝只是简单的熔融，因此其结构不致密、孔隙大。并且在烧制过程中气体的逸出、水分的排放等均会造成空隙，因此烧成器物的质地空隙度很大，一般为 15% ~ 35%，吸水率也很高。陶器长期埋藏于地下，大量的可溶性盐类及其他杂质深入器物内部并积聚起来，使得陶器变得疏松，易破碎。另外，土壤中的部分钙类、硅类化合物也牢固地吸附在器物表面，形成难溶的沉积膜^[1]。针对这些情况，国内外的文物保护工作者从实验室着手积极探索了一些保护的方法、技术及材料等，并将其运用到藏品的保护中去，取得了一定的成效。

二、出土陶器的风化状况及原因分析

我们利用 X 射线对陶器残片进行了分析，其主要成分为钙、铝硅酸盐类，表面附着的灰白色物质中包含有 SiO_2 、 CaCO_3 ，热差分析结果表明，其烧制温度在 1 000℃ 左右。在这批陶器文物中，保存较差的一件陶壶表面层已大面积脱落，石英砂粒外露，触摸即有砖红色陶土粉末脱落。形成这一现象的主要原因可以归纳为陶器本身结构不致密，多孔隙，易受水的作用而膨胀，而水中夹杂着可溶性盐分，水在迁移的过程中，盐分会发生溶解结晶再溶解的循环过程，结晶时盐就在陶器孔隙内和表面处沉积。盐在沉积结晶的过程中，对陶器表面或次表面产生不同的结晶力和水合力，打破了

陶体本身的结构。这种应力作用的不均,使得陶体表面及内部出现小裂缝,再加上气候的冷热循环及盐的反复结晶作用,裂缝不断扩大。这种循环过程也会造成陶体表面的不平整。另外土壤中的盐分也随水发生迁移,其中的盐分以稀溶液的形式被水带走,它可以在陶体内部穿过空隙或反复在空隙中循环。当外界湿度小于陶范内湿度时,陶体内的水分就会蒸发出来,促使内部的盐溶液达到饱和,盐就会沉积在陶范的表面或次表面,形成硬壳风化物。久而久之,硬壳风化物在陶器表面积聚,形成较厚的风化层,反复作用的结果使陶质酥松。出土后陶器在没有温湿度控制的环境中,继续受外界干湿因素的影响,导致变化继续发生。

三、陶器文物的预处理

根据该批陶器强度、完整度状况,我们将其分成保存较完整与表层酥松、强度低的两类。在制定处理预案时如选择脱盐方法和加固剂浓度时要区别对待,目的是清理表层的污垢,最大限度去除本体吸附的盐分,确保后续加固中高分子材料的有效浸透。

(一) 表层污垢的去除

(1) 用软毛刷结合洗耳球轻轻拭去表面的土垢、灰尘,孔隙中难以清理的土垢用棉签蘸 20% 乙醇溶液软化处理后去除,可反复多次以避免损伤文物。

(2) 对于质地坚硬的钙化物也使用上述溶液进行软化,并用竹制及手术刀片剔掉,为避免伤及文物,当钙化物附着力较强时,先用 EDTA 二钠盐和三聚磷酸钠液进行软化,并用脱脂棉签反复擦拭,最后用竹制及手术刀片剔除。

(二) 脱盐处理

器物出土时附带一定量的可溶性无机盐,不利于后续的加固和封闭处理^[2],因此,我们对该器物也进行了盐分的脱除,对于保存完整且强度高器物,我们使用电导率为 0.2MΩ 的去离子水并借助超声波直接清洗浸泡。而表层酥松、强度低的陶壶等器物,不直接用水浸泡,更不能使用超声波,改用吸附 10% 乙醇溶液的脱脂棉糊覆在器物表面,放置在密封的干燥器中留至 24h 以促进可溶液盐分的溶解,然后控制溶液干燥时间 2~3 天,再重新糊覆处理,每次处理过的脱脂棉放入 4L 蒸馏水中漂洗后测试电导率,累计数次至电导率值提升减缓并接近蒸馏水初始的电导率为止。

四、加固处理

选择性能好、适合的加固材料可以在一定期限内、一定程度上延缓陶质文物现状的改变,但随着时间的推移,新材料、新工艺还会产生,因此,要为文物的可再处理留有一定的余量。在众多的陶质文物加固材料中,包括有水溶性、溶剂型的,单组分、双组分等许多类别,但在实际工作中,具有一定可逆性能的材料使用起来才相对安全,而有些材料在固化后并没有再处理的办法,因此,当材料受自身或周围因素影响而老化时就会对文物产生破坏。目前,丙烯酸类树脂在这方面应用较为广泛,如 B72,而氟碳树脂也已有应用的报道^[3],由于氟碳键的稳定化学结构,使其具有优异的耐候性、耐腐蚀性、耐沾污性、耐化学药品性和绝缘性。我们使用三氟氯乙烯单体、丙烯酸单体及

乙烯基单体共聚的氟树脂 F300 和丙烯酸酯进行了性能比对, 结果显示, 前者的各方面性能均优于后者, 并且该材料可反复溶解于乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲乙酮, 具有可再处理性能, 适合陶器等多孔材质文物的加固应用。

(一) 加固前陶片性能的测试

为选择适合的加固材料及浓度, 在加固处理前取 5 组共 15 块陶片制成样块, 测定初始性能, 作为对比实验性能改善的依据, 测试指标有吸水率、孔隙率、抗压强度及耐酸碱性能^[4], 结果见表 1。其中, 抗压强度样块尺寸为 2cm × 2cm。

表 1 陶片初始性能测试

样块序号	第一组 吸水率/%	第二组 开口孔隙率/%	第三组 抗压强度/MPa	第四组 耐酸度/%	第五组 耐碱度/%
未经加固处理 1 [#]	11.2	22.0	22.5	96.54	97.86
未经加固处理 2 [#]	10.43	20.0	16.8	95.72	98.15
未经加固处理 3 [#]	10.34	17.6	21.4	95.11	97.80

1. 吸水率

取未经处理的试样 4 块, 放入烘箱中在 120℃ 温度下保持 1h 左右直至恒重 (重量变化 < 0.2mg), 取出并放入盛有蒸馏水的容器中煮沸 2h, 保持液面高于样块, 取出后用滤纸沾去表面附着的水并称量。

样块吸水率:

$$W = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\%$$

式中, W 为样块的吸水率 (%), M_0 为样块干重 (g), M_1 为样块饱水后的重量 (g)。

2. 孔隙率

$$\theta = \frac{V_p}{V_0} \times 100\% = \frac{V_p}{V_s + V_p} \times 100\%$$

θ ——多孔材料的孔率;

V_p ——多孔材料中孔隙的体积 (cm^3);

V_0 ——多孔材料的总体积 (cm^3);

V_s ——多孔材料中致密固体的体积 (cm^3)。

3. 抗压强度测试

使用济南产金测 WE-100KN 万能试验机, 制作尺寸为 2cm × 2cm 样块放入试验机中加压, 并记录数据。

4. 耐酸碱性能测试

取样块放入 50% 硫酸溶液中, 静置 240h, 取出后用蒸馏水冲洗至洗液用甲基橙指示剂检查呈中性。

耐酸度 = $\frac{G_1}{G_0} \times 100\%$ G_0 为样块原始重量, G_1 为酸腐蚀后样块重量。

取样块放入 2% 氢氧化钠溶液中, 静置 240h, 取出后用盐酸酸化的蒸馏水冲洗至洗液用 AgNO_3 检测不出氯离子。

耐碱度 = $\frac{G'_1}{G'_0} \times 100\%$ G'_0 为样块原始重量, G'_1 为碱腐蚀后样块重量。

(二) 加固材料的选择

我们选择氟碳树脂 F300 和丙烯酸树脂 B72 进行了附着力、硬度、抗冲击力的性能对比。

1. 涂膜性能

配制固化物含量为 15% 的 B72、F300 丙酮溶液, 成膜厚度 0.2 ~ 0.3mm, 分别涂在 5cm × 15cm 马口铁板上, 经 40W_x 紫外灯照射 240h 后与未经照射组采用十字划格法测试附着力、H 型及 B 型铅笔测试硬度、1kg 落锤法测试抗冲击力指标^[5], 结果见表 2。

仪器: 上海普申 HGQ 漆膜划格器、上海普申 BY 型铅笔硬度计、上海汇群 CJQ 漆膜冲击器。

表 2 涂膜性能

样块种类	附着力		硬度		抗冲击力	
	B72	F300	B72	F300	B72	F300
未经照射组	0 级	0 级	3H	4H	10cm 高出现 $\phi 1\text{cm}$ 起翘	40cm 无变化
紫外线照射组	2 级	0 级	H	3H	10cm 高出现 $\phi 1\text{cm}$ 环状裂纹	30cm 高出现 $\phi 1\text{cm}$ 环状裂纹

2. 陶片样块加固性能测试

不同出土地点及不同类型的陶器, 其强度和孔隙率都有所区别, 因此, 加固材料的浓度也应有所区别。低浓度的溶液渗透较深, 而浓度高的溶液渗透深度就因孔隙度大小而区别较大。在实际操作中, 不能对每件器物的性能指标进行测试, 所以在确定加固材料浓度时基本根据以往经验, 为便于操作, 我们配制了 5% 的 B72 和 F300 丙酮溶液, 采用滴灌加固的方式制作同一质地 2cm × 2cm 的陶块试样, 加固的次数以目测无色彩变化或产生眩光为依据。耐酸碱及抗压强度测试结果如表 3 所示。

表 3 样块加固性能对比

样块组别	抗压强度/MPa		耐酸度/%		耐碱度/%	
	B72	F300	B72	F300	B72	F300
第一组	27.4	29.3	98.82	98.79	99.79	99.84
第二组	24.1	32.1	98.54	98.78	99.42	99.35
第三组	30.9	38.3	98.72	98.93	99.29	99.71

五、结果分析及陶器处理

在相同含固物浓度下, F300 的硬度、附着力、抗冲击力、加固强度、耐老化性能均好于 B72,

尤其是抗紫外线方面 F300 在测试时段内无明显变化。虽然在没经老化处理条件下,两种材料的耐酸碱性能一致,但根据紫外线照射后附着力大大下降的结果推断:丙烯酸酯抗酸碱性能必然也明显低于 F300。该氟碳树脂外观呈淡黄色黏稠状,相同浓度下的黏度和成膜表观亮度与 B72 近似,这类材料加固浓度的确定,通常根据试验结果结合操作经验,我们在使用 15% 的溶液处理质地较为致密的灰陶样片时,颜色无明显加深,处理第二遍时,个别样片局部出现流痕,并有色彩改变。因此,为了便于操作,并且使色差改变范围缩小,我们配制 5% 的低浓度 F300 溶液反复加固,在密封体系内添加少量溶剂并控制干燥速度,根据目测结果来决定加固程度。实践证明,经加固的陶器触摸后没有粉末状陶土脱落,整体色彩基本没有改变。

六、结 论

含氟聚合物之所以具有不同于其他聚合物的特性,是因为引入的氟原子具有特殊核外电子结构和性能,由于其原子半径小,电负性大,形成的 F—C 键长短、键能大,因此不宜断裂。这一特性决定了含氟高聚物耐化学药品、耐腐蚀、热稳定性强等优异性能^[6],且氟的含量越高,这些性能就越突出。我们采用的 F300 含氟量为 8.2%,而在氟含量更高的氟碳树脂中,基本为双组分剂型,需使用固化剂引发,形成的固化物不具备可逆性能,难以溶解,作为加固材料使用,因材料老化后处理工作较难,不太适合文物保护领域应用。F300 具备丙烯酸酯的可逆性,同时,根据以上测试结果显示,F300 的各项测试指标均好于 B72,尤其是在抗紫外线方面更为优越。在使用该材料过程中,以往经验基本是根据加固对象酥松程度来确定加固浓度,以避免出现眩光或颜色加深现象,但操作起来并不简单,因此,在处理这批陶器时,我们采用 5% 的 F300 溶液进行滴灌加固,当其缓慢固化后依据颜色变化程度再决定是否继续操作。该材料适用于具有一定孔隙率的陶器、石器类的文物封护。

参 考 文 献

- [1] 清林. 陶质文物保护方法综述. 文物修复与研究, 1995
- [2] 传勋. PVA_o 和 PVB 改性硅溶胶加固保护陶质文物的研究. 文物保护与考古科学, 2003, 15 (1)
- [3] 和玲. 含氟聚合物用于陕西户县出土新石器彩陶的保护研究. 文物保护与考古科学, 2003, 15 (3)
- [4] 马小娥主编, 王海绢等编写. 材料实验与测试技术. 北京: 中国电力出版社, 2008
- [5] 叶扬祥, 潘肇基. 涂装技术实用手册. 北京: 机械工业出版社, 2003
- [6] 中国腐蚀与防护学会非金属材料专业委员会组织编写; 管从胜, 王威强编著. 氟树脂涂料及应用. 北京: 化学工业出版社工业装备与信息工程出版中心, 2004