

氟硅、有机硅、氟碳封护涂料在户外铁质文物上的应用研究 ——以玉泉铁塔为例

刘雪刚¹ 吴磊² 周和荣² 丁山¹ 陈华¹ 赵光成³ 王明强³

(1. 荆州文物保护中心, 湖北荆州, 434020; 2. 武汉科技大学, 湖北武汉, 430081;
3. 当阳市文化和旅游局, 湖北当阳, 441000)

摘要 采用与玉泉铁塔金相组织和化学元素类似的铸铁片作为光、盐雾老化样板, 用于检测氟硅、有机硅、氟碳三种有机高分子封护涂料的耐候性与耐盐雾性。根据国标, 从形貌、变色、失光、粉化、开裂、起泡、长霉、剥落、生锈等方面评价涂料的老化性能, 同时, 结合傅里叶变换红外光谱图, 进一步从微观角度评价上述三种涂料的优劣性。借助X射线衍射方法, 结合相关文献, 分析并推演底漆下铁片锈蚀与涂膜黄变、气泡、开裂等病症出现的原因, 为优化涂料及其工艺, 顺利完成玉泉铁塔封护涂料的老化筛选实验提供科学基础。

关键词 玉泉铁塔 封护涂料 评价 优劣性 老化筛选实验

引言

“玉泉铁塔”是国务院公布的全国重点文物保护单位, 是我国古铁塔建筑中巨大精美之作, 亦是我国现存最高、最重、最完整的一座古铁塔, 对研究中国古代冶金铸造、金属防腐、营造法式、建筑力学、铸雕艺术以及佛教史具有十分重要的历史、艺术、科学和社会价值。

目前, 经现场勘察, “玉泉铁塔”的外壁成膜普遍出现起泡、皲裂、开裂、脱落等病害(图1)。由于封护涂膜的损伤, 其外表面呈现大面积不均匀腐蚀, 且锈蚀面积逐年增大(图2), 已严重威胁到其自身安全, 为保护人类珍贵的文化遗产, 对铁塔进行修缮已迫在眉睫, 而封护涂料则是防止其锈蚀, 保持其长期稳定的有力“铠甲”, 对这类“铠甲”的筛选意义重大。

微晶石蜡是一种在铁质文物表面应用较早、较为广泛的封护材料^[1], 其施工温度一般在110℃以上, 此时, 水分可以以水汽的形式蒸发出去^[2], 起到干燥和隔离水分的作用; 虫胶乙醇溶液可直接涂刷在铁质文物表面, 作为封护试剂使用^[3], 处理后的器物具有良好的耐水性和耐盐雾性能。溶解后的蜂蜡和棕榈蜡^[4]以及鱼油基材料^[5]可直接涂刷在铁质文物表面用于器物的封护, 可长期有效地防止铁质文物锈蚀且具有较好的可逆性。尽管有如此多优点, 但上述封护材料仅针对小

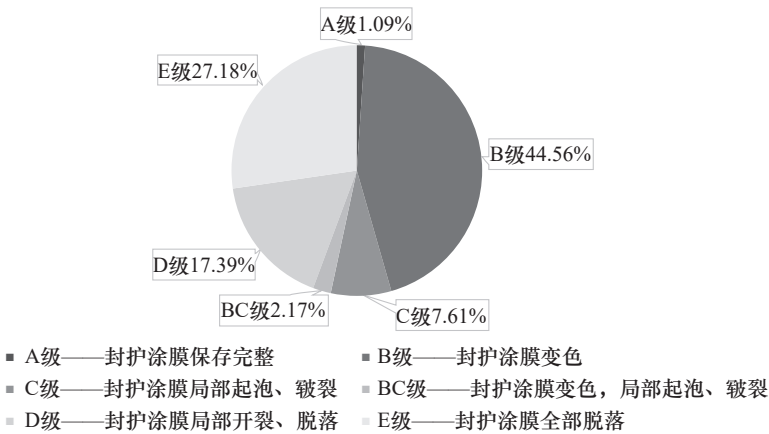


图1 原封护涂膜成膜病害现状勘察示意图

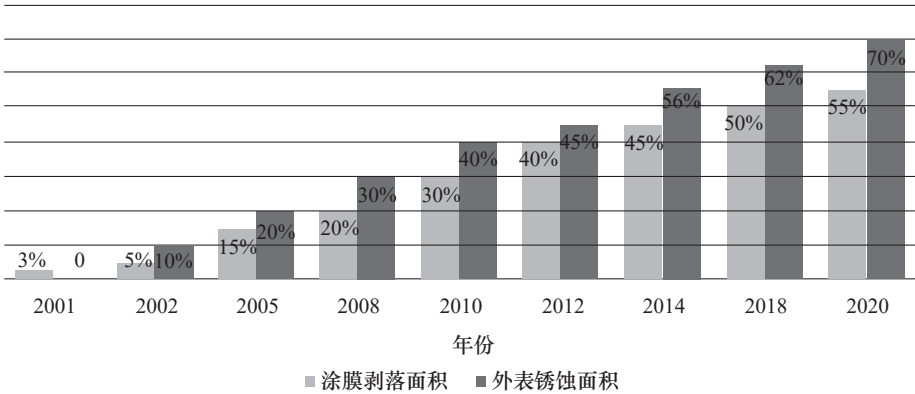


图2 涂膜剥落和外表锈蚀面积变化示意图

型或室内铁质文物，受限于高温操作工艺及封护表面炫光等问题，这类封护材料在大型户外铁质文物表面上的使用至今仍未普及。

针对大型户外铁质文物表面封护，合成有机高分子材料是个不错的选择。Paraloid B72是一种常用的铁质文物封护材料，其由甲基丙烯酸乙酯与丙烯酸甲酯共聚而成，而前一成分在成膜后会产生炫光，需进一步消光处理^[6]，同时研究表明该类材料老化后会产生酸性基团，加剧铁质文物的腐蚀^[7]，其封护作用存在一定争议。以富铝环氧磁漆或环氧富锌漆作为底漆，再涂上聚氨酯面漆，可以起到一定的防护作用^[8]，但其耐候性不足，户外使用后力学性能下降较快^[9]，在一定程度上限制了其使用。工业研究表明，聚氨酯在室外环境下的使用寿命最长可达15年，使用这类材料作为最外层涂层可增加封护层寿命^[8]，但其老化后会引起涂膜力学性能和光泽度下降^[10]，失光率和黄色指数上升，附着力降低^[11, 12]，涂层表面产生裂纹，空隙率增大^[13]，依然存在一定弊端。

氟碳涂料在传统丙烯酸树脂或聚氨酯聚合物中引入含氟单体或化合物，在杭州湾跨海大桥、国家体育场“鸟巢”钢结构以及青藏高原公路桥上使用，封护时效长达20年之久^[14-17]。氟硅聚合物^[18]，该类涂料可应用在航天、建筑粉饰，路标憎水、憎油、憎污等场合^[19-21]。上述材料为大型户外铁质文物的封护提供了新的选择。

基于上述综述，本文采用氟硅、有机硅、氟碳作为玉泉铁塔的备选材料，以筛选出最适合铁塔的封护涂层。对这三种涂料的进行光、盐雾老化，红外光谱检测老化前后涂料的基团变化，根据国

标^[22-25]评价涂料的耐候性，分析弊端产生的原因，同时提出涂料与施工工艺的优化改进措施。

1 玉泉铁塔封护涂料老化试验及评价

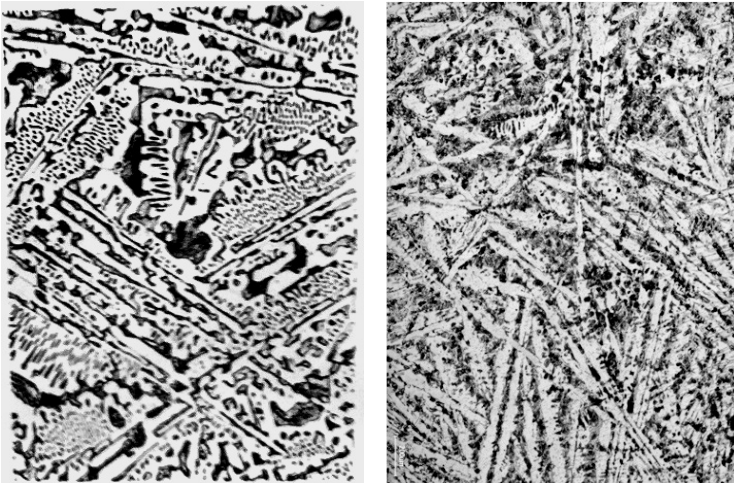
1.1 主要原料

本次试验的封护涂料及其面漆、底漆、施工工艺与膜厚见表1，其中聚硅氧烷和FD-8001分别表示有机硅与氟碳涂料。氟碳树脂采用L75作为固化剂，树脂与固化剂的调配比控制在10：1～15：1，表1中编号3面漆括号内容表示氟碳树脂成膜物质的主要成分。

表1 氟硅、有机硅、氟碳主要原料清单

编号	涂料	面漆	底漆	工艺	厚度/ μm
1	氟硅	氟硅	环氧树脂	喷涂	2000～3000
2	有机硅	聚硅氧烷	环氧树脂	喷涂	2000～3000
3	氟碳	FD-8001（氟碳）（100%德国进口溶剂型四氟树脂）	氟碳树脂	喷涂	80～100

铁基体不同，封护材料的选择也不尽相同，为此，选择与玉泉铁塔基体一致的试验铁片就尤为重要。1984年孙淑云发现玉泉铁塔的塔身主体主要为麻口生铸铁^[26]，10年后由于铁塔维修，对其进一步分析发现，塔身表面为典型的共晶白口铸铁，而其内部则为麻口生铸铁^[27]。考虑到封护涂料附着在铁器表面，选择与铁塔表面金相组织〔图3（a）〕一致的仿古铸铁片〔图3（b）〕则更为合适，此外，本次实验的铸铁片化学成分与铁塔基体类似（表2），由此所获得的试验结论更接近真实情况，更科学、准确、可靠。



（a）
（b）
图3 铁塔表面与铸铁片表面的金相组织
（a）铁塔；（b）仿古铸铁片

表2 仿古铸铁片与玉泉铁塔材料的主要化学成分

元素	碳/%	硅/%	锰/%	硫/%	磷/%
仿古铸铁片	3.66	0.05	0.05	0.022	0.29
玉泉铁塔样品	1.98～4.40	0.01～0.33	0.03～0.57	0.019～0.40	0.02～0.36

1.2 性能测试

氙灯试验采用美国翁开尔有限公司生产的Q-SUN Xe-3-HS型老化试验箱进行氙灯老化试验。老化试验方法按照国标^[22]中方法1（辐射源由一个或多个氙灯组成，他们产生的辐射经过滤光系统

过滤，使辐照度在样板架平面的相对光谱能量分布与太阳的紫外光和可见光辐射近似）进行。将涂有封护材料的铸铁片平整地放在氙灯老化箱的试板架上，老化箱采用黑板温度 $63^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，箱内的空气温度设置为 40°C ，湿度设置为60%。老化时间为720h（30天）。

紫外试验采用美国翁开尔有限公司生产的QUV型老化试验箱进行紫外老化试验。老化试验方法按照国标^[23]中方法A（含凝露的暴露，使黑板温度在辐照（干）过程中保持在 $60^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 下4h；使黑板温度在凝露过程中保持在 $50^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 下4h）进行。将涂有封护涂料的铸铁片放置在紫外老化箱的预制试板架上，老化箱将试验箱内的空气温度设置为 63°C ，湿度设置为60%。冷凝时间为42min，干燥时间为60min。老化时间为720h（30天）。

盐雾试验采用美国翁开尔有限公司生产的Q-FOG SSP600型老化试验箱进行盐雾老化试验。老化试验方法按照国标^[24]进行。喷雾溶液及浓度：NaCl溶液，5%（wt%，pH 7.0），温度： $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。老化时间为240h（10天）。

试验后涂层体系评价按国标^[25]进行分析，以0~5等级来评定破坏程度和数量，0表示无破坏，5表示严重破坏，1、2、3、4的4个等级使整个范围得到最佳分区，数字越大，损伤程度越高。本次分别从形貌、变色、失光、粉化、开裂、起泡、长霉、剥落、生锈等方面进行评价。

1.2.1 涂层形貌

氙灯老化30天，紫外老化30天，盐雾老化10天的时间，30天、30天、10天指的是涂装有氟硅、有机硅、氟碳涂层底板开始出现泛白、粉化、锈蚀等问题的初始时间。

从形貌上看（图4），氙灯老化30天后：氟硅涂层样板底漆黄变而面漆损伤较小（仅出现微小裂缝）；有机硅涂层样板面漆均泛白、粉化；氟碳树脂涂层样板除少量点锈外无其他损伤。30天后的紫外老化显示：氟硅涂层样板底漆黄变而面漆无损伤，有机硅涂层样板也是底漆黄变而面漆无损伤，氟碳树脂涂层样板无其他损伤。10天后的盐雾老化显示：氟硅、有机硅涂层样板均无明显锈蚀（除“×”形划痕外），而氟碳树脂涂层样板开始大量锈蚀。此外，盐雾老化相对于氙灯老化和紫外老化，其老化的破坏力更强，可在短时间内对防腐涂层造成侵蚀与破坏，因此，盐雾老化后的涂层底板在10天后便呈现锈蚀等问题，而氙灯与紫外老化属于耐候性评估，其涂装后的涂层底板（仅有机硅的氙灯老化）在30天后才开始出现泛白、粉化等问题。

考虑到盐雾试验后，氟碳树脂样板锈蚀严重，无法顺利完成除形貌外其他方面的评价分析，因此，结合红外光谱检测结果分析，本次试验仅对氟硅、有机硅、氟碳树脂涂料作氙灯、紫外老化前后变色、失光、粉化、开裂、起泡、长霉、剥落、生锈等方面的评价分析，以获得科学、准确的试验结果。

1.2.2 涂层综合性能等级分析

涂层老化后的综合分析等级评定依据国标^[25]进行。按老化试验过程中出现的单项等级分析漆膜老化的综合等级，分S0、S1、S2、S3、S4、S5六个等级，分别代表漆膜耐老化性能的优、良、中、可、差、劣，数字越小，等级越高。

由表3可知：氟硅涂层样板氙灯老化后其表面轻微变色、严重失光、少量开裂、气泡与剥落、轻微锈蚀。紫外老化后其表面锈蚀面积偏高，且色差也稍微偏高，其他单项指标等级较好。有机硅涂层氙灯老化后其表面轻微变色、完全失光、少量气泡与开裂、部分剥落、轻微锈蚀。紫外老化后

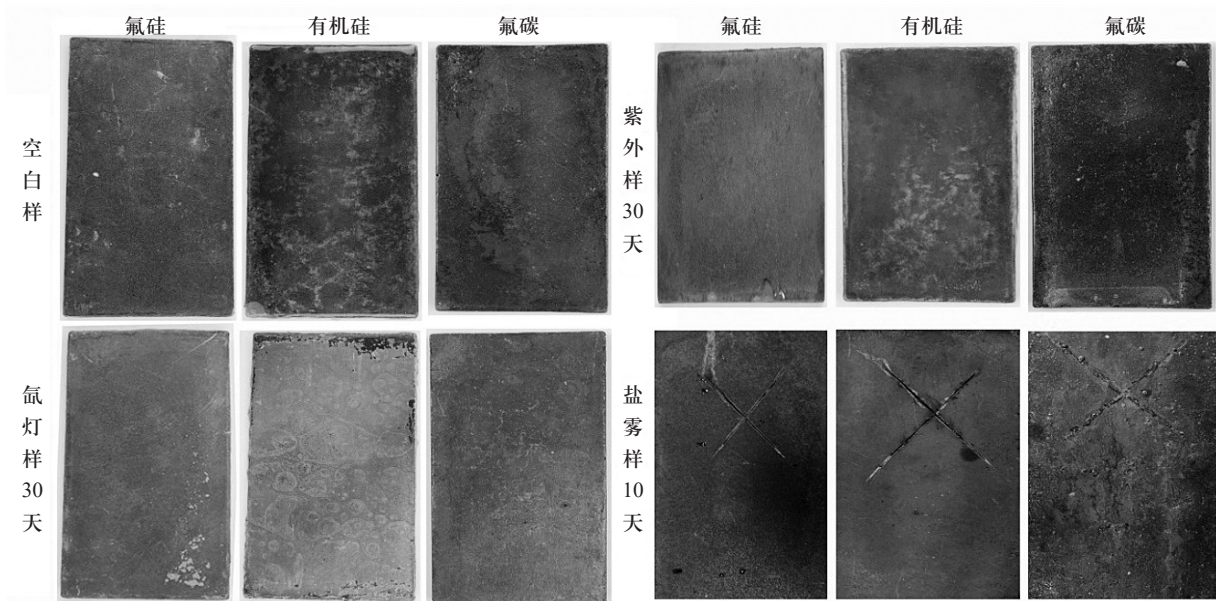


图4 氟硅、有机硅、氟碳封护涂料的氙灯、紫外、盐雾试验后的形貌

其表面色差等级偏高，表面轻微变色，其他单项指标等级较好。氟碳树脂涂层氙灯老化后其表面少量锈蚀，且失光率很高，其他单项指标等级较好；紫外老化后其表面少量锈蚀，且表面轻微变色，其他单项指标等级较好。

表3 涂层老化试验后综合性能等级分析结果

序号	试样	老化方式	综合等级	单项等级							
				变色	失光	粉化	开裂	起泡	长霉	剥落	生锈
1	氟硅	氙灯老化30天	S3	S2	S4	S1	2 (S3)	2 (S2)	0 (S0)	2 (S4)	0.05 (S1)
2	有机硅		S3	S2	S5	S1	1 (S2)	1 (S2)	0 (S0)	3 (S4)	0.05 (S1)
11	氟碳		S2	S0	S4	S1	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0.05 (S1)
1	氟硅	紫外老化30天	S2	S2	S0	S1	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0.5 (S2)
2	有机硅		S1	S2	S0	S1	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
11	氟碳		S1	S2	S0	S1	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0.05 (S1)

上述3种涂层的综合性能等级分析表明：氟碳树脂涂层材料的耐候性能最好，但其耐盐雾性还需进一步优化。氟硅涂层耐盐雾性最强，但在耐候性上存在严重失光，轻微变色、开裂、锈蚀等问题，初步猜测可能与工艺、厚度等因素有关。有机硅涂层的耐盐雾性与氟硅类似，但其耐候性较于前两者差，失光，开裂等最为严重。

1.2.3 涂层红外光谱分析

图5（a）中氟硅涂料氙灯老化后的红外图谱显示，在2900~3000cm⁻¹处—C—H吸收峰与1400~1000cm⁻¹处—C—F的伸缩振动多重吸收峰均明显减弱，原因可能是—C—F、—C—H被部分降解。有机硅涂料氙灯老化后的红外图谱显示，在1067cm⁻¹处—Si—O—，1259cm⁻¹和799cm⁻¹处—Si—CH₃，1730cm⁻¹处—C=O的特征吸收峰，以及2956cm⁻¹和2865cm⁻¹处—CH₃的伸缩振动吸收

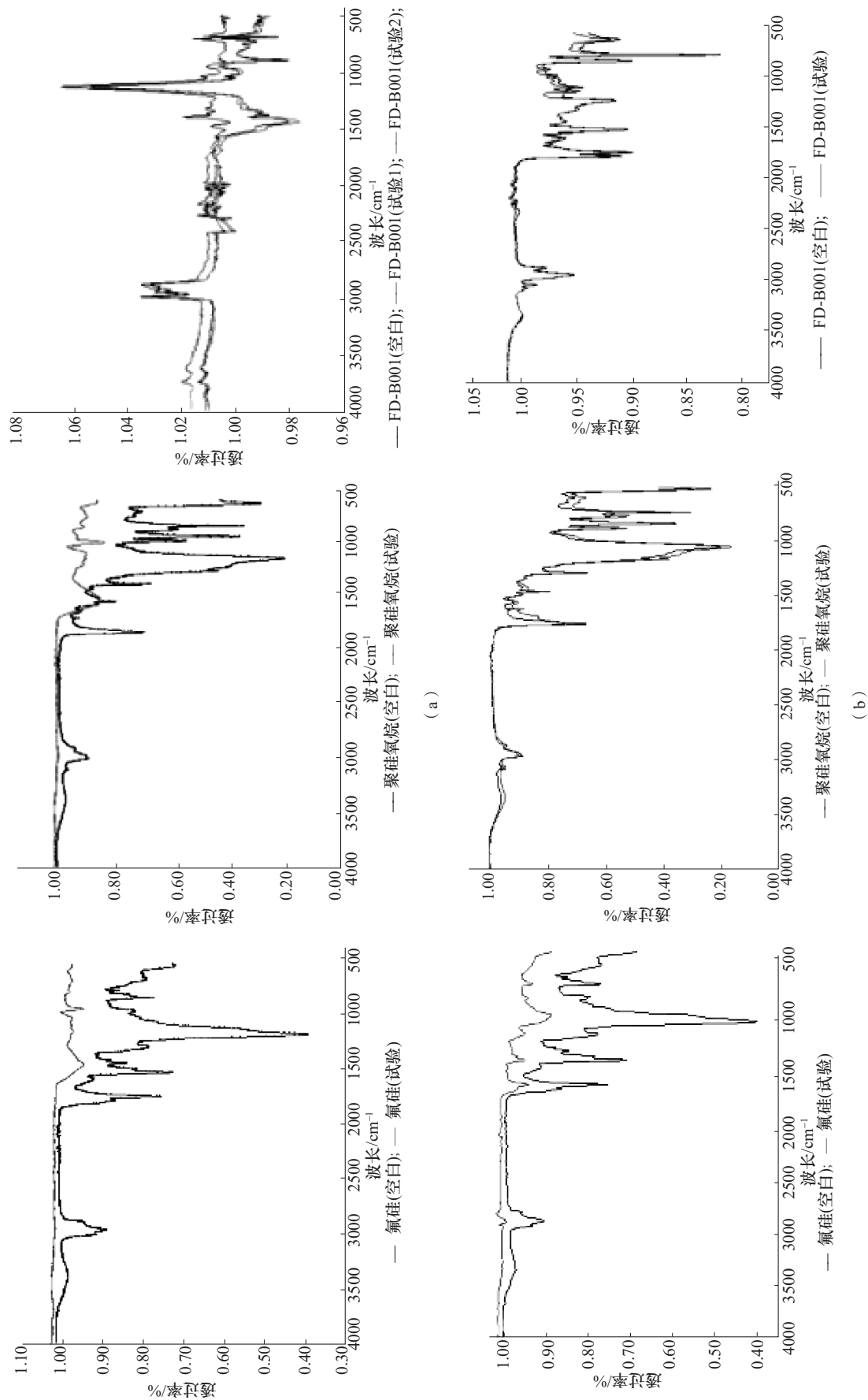


图5 氟硅、有机硅、氟碳密封涂料氙灯、紫外老化前后的傅里叶红外图谱
(a) 氙灯老化前后的傅里叶红外图谱; (b) 紫外老化前后的傅里叶红外图谱

峰都明显减弱，老化后这些基团被部分降解。氟碳树脂涂料氙灯老化后，其原子基团都没有发生明显变化。

图5（b）中氟硅涂料紫外老化后的红外图谱显示，在1100 cm^{-1} 处—Si—O的伸缩振动吸收峰，1600 cm^{-1} 和1490 cm^{-1} 处—CF₂—的不对称和对称的伸缩振动吸收峰，2900 cm^{-1} 处—CH₃的不对称伸缩振动吸收峰都发生明显变化，说明老化后涂层中的大部分基团发生了破坏。有机硅涂料紫外老化后的红外图谱显示，涂料中2950 cm^{-1} 处—CH₃的不对称伸缩振动吸收峰，1000 cm^{-1} 处Si—O的伸缩振动吸收峰均未发生明显变化，其主要原子基团没有发生破坏。氟碳树脂涂料紫外老化后，其原子基团都没有发生明显变化，说明老化后涂层中的大部分基团未被破坏。

2 玉泉铁塔封护涂料试验结果与讨论

表4列举了氟硅、有机硅、氟碳这三种封护涂料在氙灯、紫外老化30天后出现的症状及其原因。涂膜老化后病害的原因可能与涂料性能自身的衰减有关，其主要基团被部分降解。也可能与固化速率有关，固化过快会降低涂料的收缩应力，造成涂膜的空鼓与起皮；固化过慢会导致涂膜不够致密而达不到密封的效果。同时，还可能与样板的制备工艺有关，如：样板金属表面处理不足、涂膜不均匀、样板的四周两面未封闭等。

表4 氟硅、有机硅、氟碳封护涂料氙灯、紫外老化后出现症状及原因

老化	涂料	症状	可能原因
氙灯	氟硅	轻微变色、严重失光	氟硅材料老化后分子中—C—F、—C—H部分被降解所致
		少量气泡	涂层局部失去附着力，受泡内气体或液体的压力离开基体鼓起，使涂膜呈现似圆形的凸起变形，与涂层性能衰减或制备工艺有关
		少量开裂、少量剥落和轻微锈蚀	—C—F、—C—H部分被降解，或者与涂层制备有关
紫外	氟硅	轻微锈蚀和色差稍微偏高	—CH ₃ 、—CF ₂ —、—Si—O发生了破坏导致涂层损伤，使涂层保护能力降低，从而产生锈蚀；其色差产生的原因可能和各官能团的破坏有关
氙灯	有机硅	轻微变色、完全失光	聚硅氧烷涂层氙灯老化后分子中的—CH ₃ 、—C=O、—Si—CH ₃ 、—Si—O发生降解所致
		少量气泡	涂层局部失去附着力，受泡内气体或液体的压力离开基体鼓起，使涂膜呈现似圆形的凸起变形
		很少量开裂、部分剥落、轻微锈蚀	分子中—CH ₃ 、—C=O、—Si—CH ₃ 、—Si—O的降解导致涂层损伤，使涂层保护能力降低
紫外	有机硅	色差等级偏高	涂层存在轻微的老化但官能团并没有变化，或者涂层存在色差或表面受到污染
氙灯	氟碳	表面轻微锈蚀	跟涂层制备的工艺有关
		失光等级偏高	金属表面处理不好，涂面粗糙，或者对面漆吸收量大
紫外	氟碳	表面轻微锈蚀	跟涂层制备的工艺有关
		色差稍微偏高	涂膜不均匀或操作不当引起

Mailhot等^[28]发现环氧树脂的光降解产物来自双酚A的二缩水甘油醚部分链的断裂，产生了次甲基苯醌而发生黄变。Delor-Jestin F等^[29]发现光致黄变的原因是多烯结构的形成，并伴随有醌式结构或环状结构的共轭氮化合物。这些与表4中氟硅、有机硅的—CH₃、—C—H、—C=O等基团的

降解分析一致。本次试验选用环氧渗透底漆作为氟硅与有机硅涂料配套底漆，导致样板光老化后底漆层有一定程度的黄变，反之，氟碳则未出现黄变现象，故需修改底漆。

从表4可以发现，三种封护涂料均存在一定锈蚀，其原因首先在于封护涂料的老化损伤，其次还与制板工艺有关，本次样板只封一面和四周，而反面并未封护，铸铁由于工艺制作问题，存在侵入性气孔、析出性气孔、皮下气孔等，同时其还存在砂眼、渣孔、缩孔等缺陷^[30]。在进行光老化过程中，水分与空气由未封护面通过缺陷处穿透铸铁片进入涂料面，进而导致铸铁片锈蚀，其演变过程见图6。

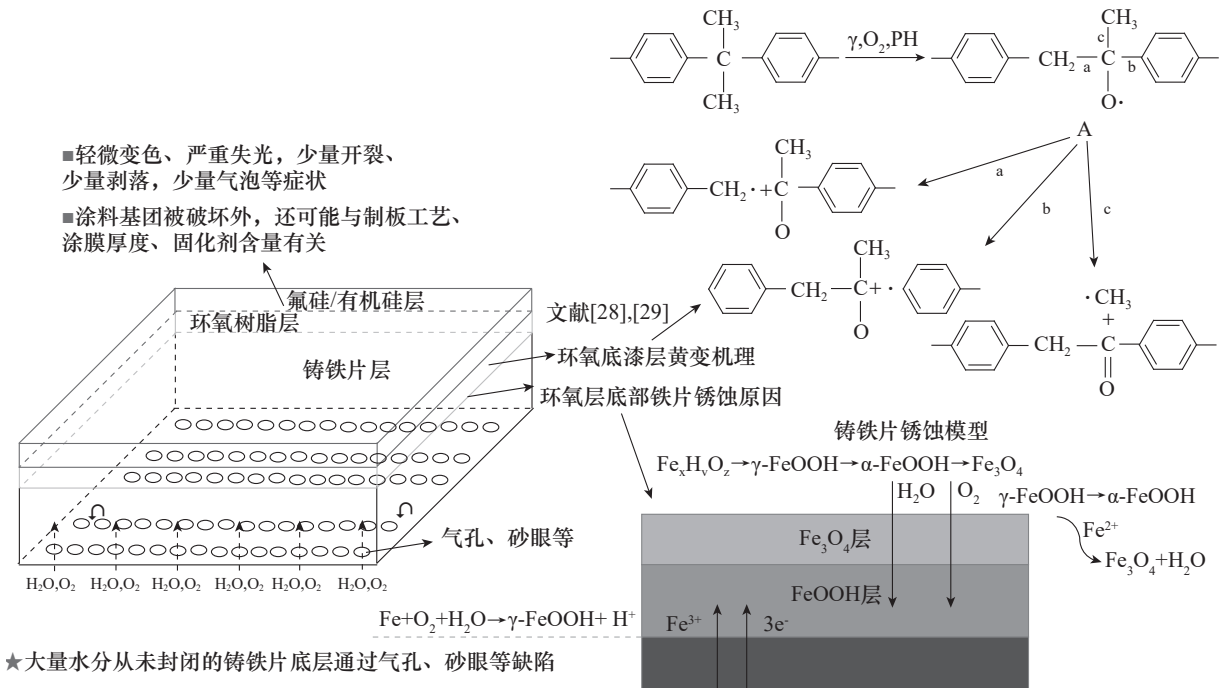


图6 氟硅、有机硅、氟碳封护涂料氙灯、紫外老化后锈蚀、黄变、起泡、开裂等病害剖析图

为确定涂膜层底部锈蚀产物成分，对锈蚀物进行XRD（图7）与拉曼光谱分析（图8）。由图7可知，铸铁片锈蚀层在14.1°、27.1°、36.4°等处出现了γ-FeOOH的特征峰；在21.2°、33.2°、41.1°等处

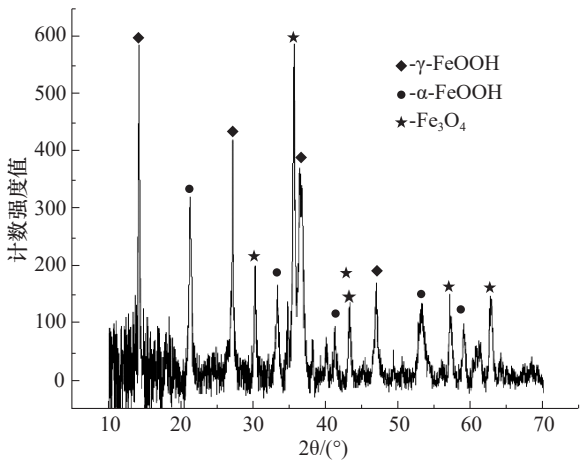


图7 铸铁片锈蚀层XRD图谱

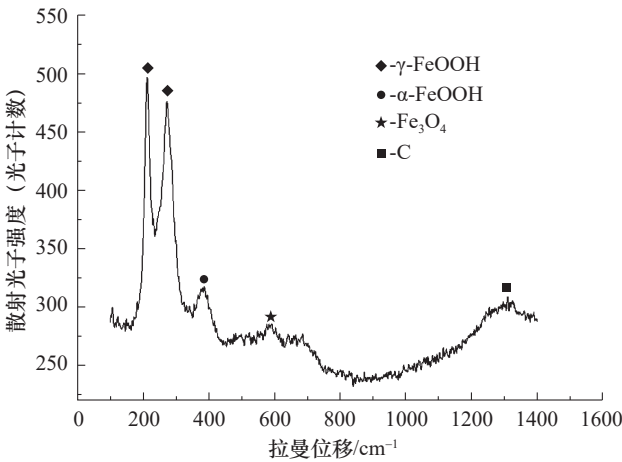


图8 铸铁片锈蚀层的拉曼图谱

出现了 α -FeOOH的特征峰；此外在 30.1° 、 35.5° 、 43.1° 、 57.0° 、 62.6° 等处发现了少量 Fe_3O_4 的特征峰。由图8可知铸铁片锈蚀层在 216.2cm^{-1} 、 250.4cm^{-1} 等处出现了 γ -FeOOH的特征峰；在 386.2cm^{-1} 处出现了 α -FeOOH的特征峰；此外在 546.5cm^{-1} 处发现了少量 Fe_3O_4 的特征峰；在 1320.1cm^{-1} 处发现了少量C元素的特征峰。锈蚀层主要含 γ -FeOOH、 α -FeOOH和 Fe_3O_4 。

3 封护涂料的优化改进措施

基于上述分析，从涂层制备，铁板基材前处理、除油除盐、封闭处理等方面来优化封护涂膜，并进行二次老化，避免因工艺等问题造成误判。

涂层制备优化：考虑到涂料自身原因，需要优化涂料中的有机树脂与其固化剂的固化效果。氟碳树脂失光率偏高归因于样板未加入消光粉，需在消光上进行优化改进。

基材前处理：除锈（基础处理），对基材进行除锈处理，打磨掉基材表面铁锈。生锈的样板打磨（除锈等级参考国标除锈等级Sa1和Sa2）。喷涂有机涂料厚度为 $180\mu\text{m}$ 对应工艺。

除油除盐：根据SSPC-SP1规范要求进行。

封闭处理：原有氟硅、有机硅样板是使用渗透型环氧底漆进行封闭处理，现需重新调整。

优化后的氟碳样板采用底漆与面漆均透明的清漆氟碳，且采用3层施工，底漆为附着漆，中间漆对底漆进行铺平，随后再喷面漆（表5），新设计的涂装体系进行二次老化试验检测。

表5 二次氟碳树脂涂装体系

涂装体系	氟碳树脂涂料产地			喷涂方式	施工道数/数	干膜厚度/ μm
底漆	德国	日本	美国	四周双面均喷涂	1	60
中间漆	德国	日本	美国	四周双面均喷涂	1	60
面漆	德国	日本	美国	四周双面均喷涂	1	60

对于有机硅聚硅氧烷，其结构特殊，具有很多优异的物理、化学性能：耐高低温性能、耐氧化性、耐候性和生理惰性等，是高分子材料中性能独特的品种。而低表面能聚硅氧烷除具有聚硅氧烷优异的防腐抗老化性能外，其涂层的水接触角可高达 162° ，滚动角低至 7° ，有极低的表面能，具有超疏水性。对酸碱盐的低浓度溶液具有抗渗透和抗润湿能力，涂层具备了极为优异的自洁和防沾污性能，这对于涂层在自然环境中抗腐蚀的应用具有重要的意义。

有机硅涂层在氙灯老化试验中样板面有少量气泡和剥落，但在紫外老化实验中未出现，说明在氙灯老化试验过程中的水分会造成气泡和剥落现象。这是由于基材本身为多孔铸铁，在氙灯老化试验中水分和空气会进入基材中。因此在老化试验中对试验结果有一定的影响，会造成样板在老化过程中出现轻微的气泡和剥落。

经综合各项推荐修复用涂层体系：氟硅渗透型封闭涂层底漆+氟硅渗透型中间涂层+低表面能聚硅氧烷面漆层，聚硅氧烷渗透型封闭涂层底漆+聚硅氧烷渗透型中间涂层+低表面能聚硅氧烷面漆层（表6），新设计的涂装体系进行二次老化试验检测，所有涂料均采用透明清漆。氟硅、聚硅氧烷与低表面能聚硅氧烷具有优良复涂兼容性，前者作为渗透型底漆对基材进行全覆盖封闭，后者作为面层以隔绝空气、水汽对涂层的渗透，低表面能聚硅氧烷优异的耐热性能、耐氧化性和自洁性能够有效防护自然环境对铁塔的侵蚀。

表6 二次氟硅、有机硅涂装体系					
涂装体系	氟硅、有机硅涂料		喷涂方式	施工道数	干膜厚度/ μm
封闭涂层	氟硅	聚硅氧烷	四周双面均喷涂	1	60
中间涂层	氟硅	聚硅氧烷	四周双面均喷涂	1	60
面涂层	低表面能聚硅氧烷	低表面能聚硅氧烷	四周双面均喷涂	1	60

结 语

- 1) 基于国内外铁质文物封护文献, 选择氟硅、有机硅、氟碳3种封护材料作为大型户外铁质文物玉泉铁塔封护备选材料; 选择与铁塔金相组织和化学元素类似的铸铁片为样板, 可获得较为准确的封护涂料老化试验结果。
- 2) 依据国标对三种封护涂料进行光、盐雾老化, 从形貌、变色、失光、粉化、开裂、起泡、长霉、剥落、生锈等方面评价发现, 氟碳耐盐雾性较差, 但耐候性最强; 氟硅与有机硅的耐盐雾性较强, 但耐候性较差, 有机硅耐候性最弱。
- 3) 采用傅里叶变换红外光谱对老化前后的涂膜进行检测发现, 氟碳光老化后基团未出现损伤, 而氟硅、有机硅均有基团部分降解, 而氙灯老化较紫外老化破坏较强, 推测与制板工艺有关。
- 4) 演示了样板底漆黄变与锈蚀的原因, 样板未全面封护, 导致水与空气通过铸铁缺陷孔进入涂膜面并积累, 最终在该膜底部发生铁的化学与电化学腐蚀。
- 5) 基于上述分析, 从涂层制备, 铁板基材前处理、除油除盐、封闭处理、控制膜厚等方面来优化封护涂膜, 并进行二次老化试验。

参 考 文 献

[1] Rodgers B A. The Archaeologist's Manual for Conservation [M]. Kluwer Academic/Plenum Publishers New York. 2004: 67-104.

[2] 康忠谔. 文物保护学基础 [M]. 成都: 四川大学出版社. 1995: 135.

[3] 梁慧, 郑申明, 袁金泉, 等. 自贡盐业铁工具的防锈保护 [J]. 文物保护与考古科学, 1996, 8 (1) : 35-42.

[4] Paul S Storch. The conservation of two cast iron bells at the Lac Qui Parle Mission Historic Site [R]. Minnesota Historical Society Project Report. 2006, 7: 1-5.

[5] North N A. 10-Conservation of metals [M]. Conservation of marine archaeological objects. 1987: 207-252.

[6] 王慧贞, 朱虹, 宋迪生, 等. 秦汉铁器锈蚀机理探讨及保护方法研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2003, 15 (1) : 7-11.

[7] 田金英. 室外金属文物表面保护材料的探讨 [J]. 文物保护与考古科学, 2000, 12 (2) : 26-30.

[8] 马清林, 沈大娟, 永昕群. 铁质文物保护技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2011: 154-157.

[9] 赵立杰, 刘军, 汪建新. 环氧树脂耐候性能的研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2010, 26 (3) : 54-56.

[10] 朱永华, 姚敬华, 林仲玉, 等. 聚氨酯面漆光老化机理的探讨 [J]. 涂料工业, 2005, 35 (6) : 44-47.

[11] 马磊, 郑文伟, 程海峰, 张朝阳, 等. 聚氨酯涂层老化机理的研究进展 [J]. 新技术新工艺, 2011 (9) : 109-112.

[12] 胡建文, 高瑾, 李晓刚, 等. 紫外光对丙烯酸聚氨酯清漆的老化影响规律研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29 (5) : 371-375.

[13] 姜才兴, 周福根. 氟碳涂料在杭州湾跨海大桥钢箱梁防腐工程中的应用 [J]. 全面腐蚀控制, 2008, 22 (1) : 25-28.

[14] 郑天亮, 张华, 王轩. 用EIS法研究丙烯酸聚氨酯涂层的光老化性能 [J]. 航空学报, 2007, 28 (3) : 714-718.

[15] 王军. 国家体育场“鸟巢”用氟碳涂料天然曝晒和人工加速老化试验 [J]. 化工生产与技术, 2007, 14 (5) : 10-13.

[16] 管从胜, 王威强. 氟树脂涂料及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1-7.

- [17] 涂料工艺编委会. 涂料工艺 (第三版) 上册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 871-872.
- [18] 孙道兴, 魏庆莉, 周晓东, 等. 有机硅改性丙烯酸乳液的合成及性能 [J]. 涂料技术与文摘, 2003 (4): 8-11.
- [19] 吴真洁, 徐国瑞. 我国建筑涂料技术发展趋势 [J]. 辽宁化工, 2003, 32 (2): 30-36.
- [20] 黄月文, 刘伟区, 罗广建. 有机硅、氟高分子表面活性剂在建材中的应用发展 [J]. 高分子通报, 2005 (3): 91-97.
- [21] 李瑞隼, 许忠斌, 佟立芳, 等. 有机硅氟表面活性剂在橡胶中的应用 [J]. 化工生产与技术, 2007, 14 (1): 10-12.
- [22] 中国石油和化学工业协会. GB/T 1865-2009 色漆和清漆 人工气候老化和人工辐射暴露 滤过的氙弧辐射 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [23] 中国石油和化学工业协会. GB/T 23987-2009 色漆和清漆 涂层的人工气候老化暴露 暴露于荧光紫外线和水 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [24] 中国钢铁工业协会. GB/T 10125-2021 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [25] 中国石油和化学工业协会. GB/T 1766-2008 色漆和清漆 涂层老化的评级方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [26] 孙淑云. 当阳铁塔铸造工艺的考察 [J]. 文物, 1984 (6): 86-89.
- [27] 武汉钢铁学院金相实验室. 玉泉铁塔金相检测报告 (附件五) [R]. 当阳: 玉泉铁塔修复档案, 1994.
- [28] Mailhot B, Morlat-Thérias S, Mélanie Ouahioune M, et al. Study of the degradation of an epoxy/amine resin. Part 1: Photo-and thermo-chemical mechanisms [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005, 206: 575-584.
- [29] Delor-Jestin F, Drouin D, Cheval P Y, et al. Thermal and photochemical ageing of epoxy resin-Influence of curing agents [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 1247-1255.
- [30] 蒋智慧, 韩振中. 铸铁件常见铸造缺陷的防止方法 [J]. 现代铸铁, 2005 (6): 59-63.