

文章编号:1005-1538(2018)06-0111-05

瓷器传统修复材料变色成因分析

张 慧¹, 张金鼎²

(1. 南京博物院, 江苏南京 210016; 2. 南京艺术学院, 江苏南京 210013)

摘要: 瓷器文物修复需要经过多道工序方可完成, 修复后的瓷器经过1~3年不等的时间均会出现修复部位不同程度的变色。为不影响瓷器文物的展陈效果, 往往进行再次修复, 多次修复对瓷器文物带来一定的损伤。为此, 本研究以传统瓷器修复材料为研究对象, 开展瓷器修复材料变色成因分析研究, 以期为提高瓷器修复材料耐久性的研究提供一定的研究思路。本研究通过模拟瓷器修复工艺处理市售白色瓷板, 然后进行干热、湿热和氙灯老化, 利用色差仪和光泽度仪表征了老化前后各模拟样品的色差和光泽度。结果表明: 作色处理色差变化最大, 而且引起变色的环境因素主要是光和温度, 故瓷器在修复后需避光和低温保存。

关键词: 瓷器修复; 变色; 成因分析

中图分类号: K876.3 **文献标识码:** A

0 引言

瓷器文物修复的一般步骤包括粘接、补配、作色和仿釉处理, 粘接步骤所用的粘接材料有环氧树脂、三甲树脂、虫胶、502 粘合剂、快干胶等, 其中的环氧树脂是目前使用最多的, 使用时需与固化剂按照一定的比例配合应用才能达到预期的效果。环氧树脂的固化剂大多数使用的是胺类材料, 包括乙二胺、羟基乙基乙二胺、二乙烯三胺或者聚酰胺树脂等。补配工艺中使用环氧树脂做填补材料时, 还需加入一定量的填充材料, 如石英粉、滑石粉、硫酸钡、高岭土、白炭黑和碳酸钙等。作色工艺就是将硝基清漆配以一定量的矿物颜料后, 利用毛笔或者喷枪均匀地涂布于已补配处, 反复多次, 直至达到预期目的。仿釉处理是瓷器修复中的最后一步, 即利用毛笔或者喷枪将光油均匀地涂刷或喷涂于作旧处理后的地方, 直至达到预期目的。由此可见, 瓷器修复中的每一步所用材料均有别, 而且每一步中均使用了有机材料。众所周知, 有机材料存在耐久性差、易于变色等缺点, 为了搞清楚按照上述步骤修复后的瓷器易于变色的主要原因, 需分解瓷器修复中的各个步骤进行模拟实验, 再经过各种人工加速老化方法, 利用光泽度仪、色差仪分析手段, 评价各步骤中材料老化变色问题, 方可为

缓解瓷器修复材料的变色问题提供思路。据文献检索可知, 瓷器修复方面的研究主要集中在瓷器修复技术^[1-2], 对瓷器修复材料的研究甚少, 偶有报道^[3-4]。

1 材料和仪器设备

市售 8cm × 8cm 瓷板, 油画刀, 毛笔, 喷枪, 合众 AAA 超能胶 (浙江黄岩光华胶粘剂厂), 滑石粉, 金装全效超值装硝基清面漆 (半哑) (紫荆花涂料 (上海) 有限公司), 硝基稀释剂 (紫荆花涂料 (上海) 有限公司), 碳酸钙 (西陇化工股份有限公司), 哑光油 (广州保赐力化工有限公司), 光油 (广州保赐力化工有限公司)。

Q-SUN-Xe1 氙灯老化设备 (翁开尔上海国际贸易有限公司), DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱 (上海申贤恒温设备厂), RXZ 型智能人工气候箱 (宁波江南仪器厂制造), HPG-2136 便携式色差仪 (上海汉谱光电科技有限公司生产), MG 268PLUS 三角度光泽度计 (KONICA MINOLTA 公司生产)。

2 实验过程

1) 粘结步骤模拟样品的准备。按照 1:1 的比例配置 AAA 超能胶, A 胶 (主剂) 与 B 胶 (固化剂) 的用量与瓷板的大小有关, 8cm × 8cm 瓷板需分别

收稿日期: 2018-07-21; 修回日期: 2018-08-24

基金项目: 江苏省科技厅立项课题资助 (BE2016781)

作者简介: 张 慧 (1979—), 女, 2008 年毕业于陕西师范大学材料学专业, 博士。研究方向为文化遗产科技保护。E-mail: uniquehui@126.com

称量 1.0g A 胶和 1.0g B 胶,均置于白瓷板上,用油画刀快速充分搅拌均匀,并抹平至瓷板表面均匀无抹痕,无气泡,自然放置约 24h 直至 AAA 超能胶彻底固化。平行制作 9 个样品,备用。

2) 补缺步骤模拟样品的准备。补缺步骤所需的材料有 AAA 超能胶和滑石粉,AAA 超能胶起粘结作用,滑石粉起到填料作用,目的是为减少 AAA 超能胶固化收缩率,增加 AAA 超能胶的耐磨性能^[5]。滑石粉加入量的多少与实际操作有关,加入的量太少,树脂流淌性好,不易于塑形操作;加入的量太多,难以搅拌均匀,过于干燥也不易于塑形。经初步试验并结合瓷器修复经验,1.0g 的 A 胶和 1.0g B 胶混合后,需加入 0.14g 的滑石粉时易于操作,方可达到补缺修复要求。此处需注意的是,建议先将 A 胶和 B 胶充分混合均匀后,再加入滑石粉进行搅拌混合,否则补缺材料难以搅拌均匀,老化后黄变不均匀。搅拌均匀后,用油画刀抹平,需保证样品平整均一,室温下放置约 24h 直至样品表面彻底固化。平行制作 9 个样品,备用。

3) 作色处理模拟样品的准备。按照传统工艺作色步骤需要的材料有硝基清漆和颜料,硝基清漆起到粘结剂的作用,颜料起到作色作用。为了便于实验时变色观察,此处选用白色碳酸钙作为颜料使用。所需材料用量的多少,主要取决于作色后的效果,再结合修复经验得出。分别称取 4.0g 硝基清漆用 6.0g 稀释剂混合均匀后,再加入 0.8g 的碳酸钙,继续搅拌,直至碳酸钙分散均匀。用干净的毛笔蘸取上述分散液于白瓷板上,均匀涂刷 3 遍,需保证样品表面均一无刷痕无气泡,将处理好的样品放置于干净无尘的通风橱中自然干燥固化。平行制作 9 个样品,备用。

4) 仿釉处理模拟样品的准备。将常用仿釉材料光油和哑光油分别用喷枪均匀的喷在白色瓷板上,自然放置。分别平行制作 9 个样品,备用。

3 加速老化方法

1) 干热老化。在 $100.0 \pm 2^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中进行连续老化 72h 后,取出,室温下放置 24h 后备用。

2) 湿热老化。将样品放置于温、湿度分别为 50°C 、80% 的智能人工气候箱中连续老化 184h 后取出,室温下放置 24h 后备用。

3) 氙灯老化。光照、黑暗 1h 交替模式,光照时温度设定为 63°C ,黑暗时温度设定为 37°C ,连续老化 1000h,取出,室温下放置 24h 后备用,所选用波

长 532nm 光源。

4 表征手段

1) 色度。对材料进行质量控制和检验的重要一项指标是对材料色度指标值的测定。物质的颜色是指可见光被物体选择性反射或投射后的颜色,表面色是指不透明物体表面的颜色。一般用色调、色彩度和明度这三种尺度来表示物体的颜色。此外,还用色差来表示物体颜色知觉的定量差异,通常以色差值(用 ΔE 表示)来衡量文物保护材料颜色改变的程度。 ΔE 的数学表达式为: $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$,通过测量老化前后样品的 L 、 a 、 b 值,按照上述公式可计算出色差 ΔE 。

利用仪器内部的标准光源照明来测量透射色或反射色的一种常用的光电积分仪器——色差计,常用 3 个探测器将光信号转变为电信号进行输出,从而得出 a 、 b 、 L 值;测试中需要的两个物体色的 ΔE 可由与仪器相连的计算机给出。

每次测试需保证测试同一点,测试方法如图 1 所示:

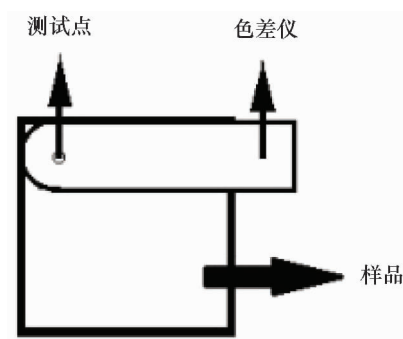


图1 色差仪测试示意图

Fig.1 Schematic diagram of a chroma test

2) 光泽度。光泽度是用数字表示的物体表面接近镜面的程度。光泽度的评价可采用多种方法(或仪器)。它主要取决于光源照明和观察的角度,仪器测量通常采用 20° 、 45° 、 60° 或 85° 角度照明和检出信号。不同行业往往采用不同角度测量的仪器,本实验选用了 20° 、 60° 和 85° 角度照明和检出信号,本研究主要考察 60° 角度(人眼观察物体的角度)照明时的测试值,分别测试老化前后各样品的光泽度值。

每次测试需保证测试同一区域,测试方法如图 2 所示。

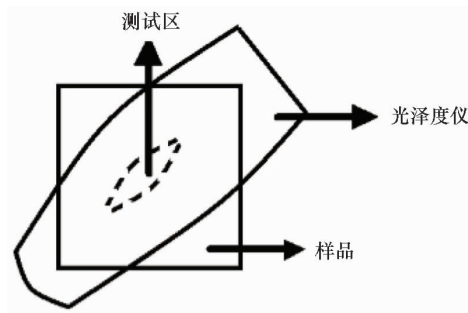


图2 光泽度仪测试示意图
Fig.2 Schematic diagram of a glossiness test

5 结 果

1) 材料自身性质的影响。据资料表明^[6]:红外光谱分析可知 AAA 超能胶中 A 组分主要为双酚 A 环氧树脂,B 组分主要是脂肪胺/酰胺类固化剂。众所周知,胺类固化剂稳定性差,易于发黄,是由于胺或不饱和脂肪链的氧化造成的。由此可知,AAA 超能胶的发黄问题主要是因为 B 组分固化剂稳定性差导致的。

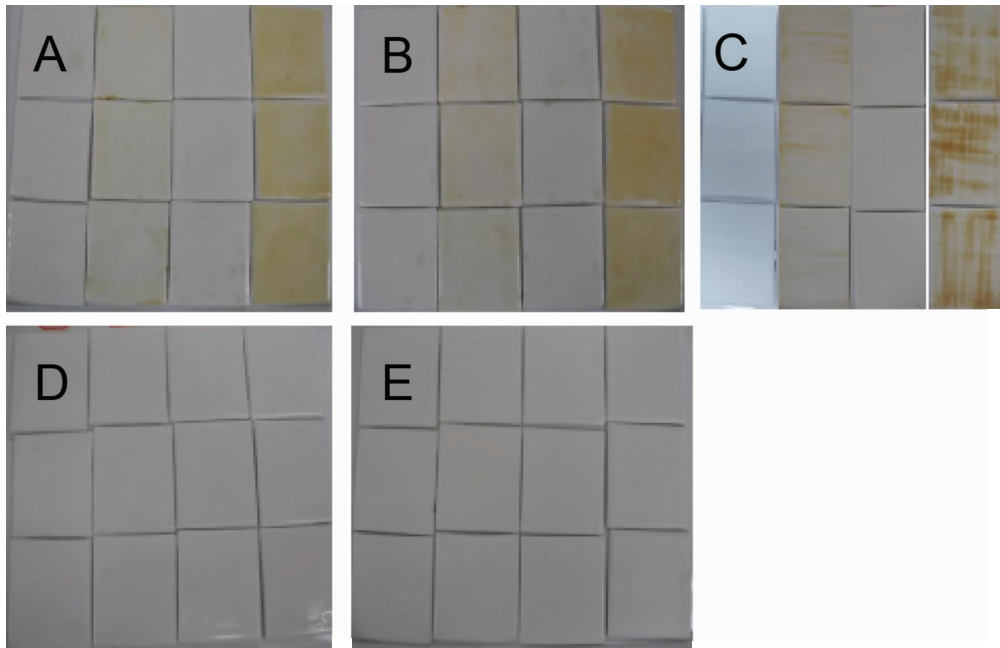
瓷器文物修复作色用的粘结材料硝基清漆,硝基清漆^[7]一般由固体分与挥发分两部分组成,固体分中包括成膜物质、辅助材料(增塑剂)等,硝基清漆的主要成膜物质是硝化棉,它是由棉花与硝酸反应生成的硝酸纤维素酯,易溶于酯酮类有机溶剂中。

为改善硝化棉成膜的光泽、附着力及其他性能,还会添加其他一些合成树脂,如甘油松香、顺丁烯二酸酐松香甘油酯(简称顺酐树脂)、醇酸树脂等;挥发分主要是一些有机溶剂,如醋酸丁酯、醋酸乙酯、甲基异丁基酮、丁醇、乙醇和甲苯。挥发分最终已挥发,只有固体分起到作旧粘结的作用,由此可知,硝基清漆中易于黄变的成分主要是硝化棉和其他一些添加的合成树脂。

仿釉材料使用的是保赐利自动喷漆光油和哑光油,该光油的主要成分是热塑性丙烯酸树脂漆,具有较好的物理机械性能,耐候性、耐化学品性及耐水性优异,保光、保色性高。

由此可见,材料自身的性质成为决定其耐久性的关键,保赐利自动喷漆光油和哑光油的耐老化性能比较好,而 AAA 超能胶和硝基清漆的耐老化性能就差一些。

2) 环境因素的影响。将粘结、补缺、作色和仿釉处理后的瓷板样品分别置于干热、湿热和氙灯老化设备中,老化后的效果见图 3,由图 3 可知,粘结处理、补缺处理和作色处理处理的样品老化后颜色发黄,尤其是氙灯老化后黄变最为严重;其次是干热老化后,湿热老化后其颜色变化不大;仿釉处理后的瓷板各种老化后,其颜色基本没有变化,耐久性较好。



A: 粘结处理;B: 补缺处理;C: 作色处理;D: 仿釉处理(光油);E: 仿釉处理(哑光油)
A ~ E 从左至右依次为未老化、干热老化、湿热老化、氙灯老化

图3 各样品老化前后的照片
Fig.3 Photos of the samples before and after aging treatments

除了拍照记录各处理步骤处理后瓷板样品老化前后的效果外,还利用色差仪和光泽度对其老化前后的色差及光泽度进行了测试,以进一步说明各处理步骤所用材料抵抗环境因素的能力。具体数据见图 4 和表 1。

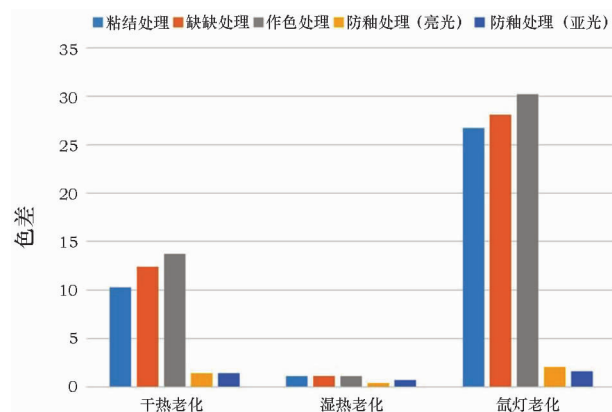


图 4 不同老化条件下各模拟样品的色差比较

Fig. 4 Comparison of the colour difference of the samples after different aging treatments

由图 4 可知:氙灯老化导致各样品的色差值最大,其次是干热老化,最后是湿热老化。由此可见,色差测试结果与前述拍照分析结果一致,氙灯即太阳光的照射和温度是导致瓷器传统修复材料变色的主要环境因素,湿度对瓷器修复材料的影响较小,其色差变化均小于 3,用肉眼看不出其颜色有变化;对于干热老化来说,色差变化最大的是作色处理的样品,其次是补缺处理样品,然后是粘结处理的样品,最后是仿釉处理的样品;氙灯老化与干热老化后样品色差变化一致。由此可知:瓷器传统修复材料中,最容易变色的是作色处理步骤所用的硝基清漆材料,其次是补缺和粘结用的 AAA 超能胶,这一研究结论对耐久瓷器修复材料的研究至关重要。同理,对于采用传统修复材料修复好的瓷器,建议避光和低温保存。

各样品老化前后光泽度变化值见表 1。

表 1 各样品老化前后 60° 角度光泽度变化值
Table 1 Glossiness before and after aging treatments

项目		干热老化	湿热老化	氙灯老化
粘结处理		-5.3	-3.2	-6.2
补缺处理		-6.5	0	5.1
作色处理		-0.8	0.8	-1.7
仿釉处理	亮光	5.4	-2.2	3.1
	亚光	7.9	-1.1	2.1

由表 1 可知:老化后与老化前比较,各样品的光

泽度变化均不是很大,最大都没有超过 10,说明各材料在老化过程中对光泽度的影响均比较小,主要的变化仍然是色差的变化。

6 结 论

1) 分解传统瓷器修复工艺为四步,通过不同的老化方式可知在作色这一步最易出现黄变现象,说明在这一步传统工艺所选取的有机修复材料比较活泼,容易发生反应产生巨大的色差。应选取更为合适的材料进行这一步骤的修复。

2) 修复每一步骤均通过三种不同的老化方式进行老化,其中氙灯老化色差变化最为明显,干热老化次之,湿热老化一般没有剧烈的黄变产生。这说明高温和紫外线均会对有机材料黄变产生影响,其中氙灯老化中高温与紫外线协同作用,黄变现在最为明显。高温和紫外线究竟哪种因素处于主导地位还需下一步实验继续验证。

3) 通过上述实验可知经过修复的瓷器应该在低温避光的环境下保存,避免阳光直射,避免长期处于高温环境中。

参考文献:

- [1] 吴启昌. “南海 I 号”两件出水瓷器文物的保护与修复[J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28(1): 93-100.
WU Qi - chang. Protection and restoration of two pieces of porcelain from the Submerged “South China Sea I”[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2016, 28(1): 93-100.
- [2] 徐圆圆. 浅谈古陶瓷精准修复技法运用与鉴赏[J]. 文物天地, 2017(3): 81-85.
XU Yuan - yuan. A brief discussion on the application and appreciation of the techniques for the accurate restoration of ancient ceramics [J]. Culutral Relics World, 2017(3): 81-85.
- [3] 张 慧, 徐 飞, 张思敏. 瓷器文物修复中环保作旧材料性能比较研究[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(1): 81-85.
ZHANG Hui, XU Fei, ZHANG Si - min. Research on the characteristics of adhesive materials in porcelain repair[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2018, 30(1): 81-85.
- [4] 蒋道银, 罗曦芸, 刘 伟. 古陶瓷修复仿釉涂料的研究[J]. 文物保护与考古科学, 2002, 14(增刊): 92-100.
JIANG Dao - yin, LUO Xi - yun, LIU Wei. Glazed coation for old pottery mending[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2002, 14(Suppl): 92-99.
- [5] 惠学军. 瓷器补配工艺[J]. 博物馆研究, 2015(4): 93-96.
HUI Xue - jun. Research on the technology of potteries restoration [J]. Museum Research, 2015(4): 93-96.
- [6] 余英丰, 杨植震, 余 惠. 固化温度及填料对文物环氧胶粘剂性能的影响[J]. 粘接, 2009(2): 79-80.
YU Ying - feng, YANG Zhi - zhen, YU Hui. Effects of curing

- temperature and filler content on the performance of epoxy adhesive for restoration of cultural relic[J]. *Adhesion*, 2009(2):79-80.
- [7] 张光仁,王瑞杰,胡 云. 硝基漆膜耐温变性的初步研究[J]. 木材工业, 1992, 6(4):13-16.
- ZHANG Guang-ren, WANG Rui-jie, HU Yun. A preliminary study on the resistance to temperature fluctuation of lacquer[J]. *Timber industry*, 1992, 6(4):13-16.

Analysis of the discoloration of restoration materials for porcelains

ZHANG Hui¹, ZHANG Jin-ding²

(1. *Nanjing Museum, Nanjing 210016, China*; 2. *Nanjing University of the Arts, Nanjing 210013, China*)

Abstract: The restoration of porcelain relics can only be completed through multiple processes. The parts restored may show different degrees of surface discoloration in just 1 ~ 3 years. In order not to affect exhibitions, discolored porcelain relics often have to be restored again. However, multiple restorations may cause some damage to porcelain relics. Using some traditional restoration materials for porcelains as study objects, we conducted analyses on material discoloration for the purpose of improving their durability. In our study, white porcelain plates were treated with traditional porcelain restoration methods and then subjected to various ageing treatments with: dry heat, wet heat and exposure to xenon lamp light. The samples were then characterized by color difference and glossiness. The results show that 1) tinted samples show the biggest color change and 2) the environmental factors causing discoloration are light and temperature. Therefore, restored porcelains should be kept at lower temperatures and away from light.

Key words: Porcelain restoration; Discoloration; Analysis of causes

(责任编辑 潘小伦)