

试验研究

DOI: 10.11973/fsyfh-202201001

# 儿茶素对模拟古代铁质文物的稳定化保护

贾明浩, 胡沛, 胡钢

(北京大学考古文博学院, 北京 100871)

**摘要:** 为了有效选择古代铁质文物的天然缓蚀剂, 采用傅里叶变换红外光谱、X射线衍射、电化学阻抗谱、极化曲线和扫描电子显微镜研究了儿茶素在3.5 g/L NaCl溶液中对光滑表面和带锈表面上共晶白口铸铁的缓蚀保护效果。结果表明: 儿茶素属于抑制阳极反应为主的缓蚀剂; 儿茶素会与裸铸铁产生物理和化学复合吸附作用, 与 $\text{Fe}^{3+}$ 反应生成黑色非晶态的儿茶素铁, 从而在NaCl溶液起到有效抑制铸铁腐蚀的作用; 儿茶素与锈层中不稳定的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 反应, 生成黑色非晶态惰性物质并沉积在锈层内, 使原有锈层更加致密, 更有效阻滞铸铁与腐蚀溶液之间的电荷和离子转移, 提升对内部金属的保护效果。儿茶素可以作为一种天然的缓蚀稳定剂应用于古代铁质文物保护中, 且应用前景广泛。

**关键词:** 儿茶素; 铸铁; 缓蚀; 文物保护

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2022)01-0001-07

## Stabilization and Protection of Catechins on Simulated Archaeological Iron

JIA Minghao, HU Pei, HU Gang

(School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** To effectively select natural corrosion inhibitors for archaeological iron objects, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, electrochemical impedance spectroscopy, polarization curves and scanning electron microscopy were used to study the corrosion inhibition and protection effect of catechin in 3.5 g/L NaCl solution for naked and rusted hypereutectic white cast iron. The results show that catechin was a corrosion inhibitor that mainly inhibited anodic reaction. Catechin had both physical and chemical adsorption with the naked cast iron, and reacted with  $\text{Fe}^{3+}$  to form black amorphous ferric catechin which could effectively inhibit the corrosion in NaCl solution. Catechin reacted with the unstable  $\gamma\text{-FeOOH}$  in the rust layer, consuming and transforming into black amorphous product depositing in the rust layer. The product could make the original rust layer denser, with the ability to block the transfer of charges and ions more effectively between rusted cast iron and corrosive solution, and enhanced the protective effect of the internal metal. Catechin can be used as a natural corrosion inhibitor and stabilizer in the protection of ancient iron cultural heritage, and its application prospects will be broad.

**Key words:** catechin; cast iron; corrosion inhibition; heritage conservation

铁质文物是人类文化传承的重要载体, 也是古代工业发展与演变的实物见证。为了减缓铁器的继续腐蚀劣化, 保存其历史信息和科技研究价值, 合理地筛选和使用缓蚀稳定剂是控制铁器继续腐蚀的有效手段之一<sup>[1-2]</sup>。

文化遗产的保护理念是要最大化地保存文物的

原真性, 而铁质文物的锈层状态也能为后续研究提供多方面的历史信息, 所以对铁质文物锈层的稳定化保护是目前学界的研究重点<sup>[3-4]</sup>。目前, 国内外科研学者开展了茶类植物的提取物对钢铁等材料的保护效果研究, 结果表明, 多种茶叶提取物都具有良好的缓蚀性能<sup>[5-7]</sup>, 并且无环境污染的特点是天然酚类物质的应用优势。在接触过程中铁质文物表面锈层往往会发生不同程度的脱落, 暴露出的金属基体便继续加速腐蚀, 所以有必要探究缓蚀剂对金属无锈区域的保护效果。因此, 本工作以茶叶中的主要成分儿茶素作为铁质文物锈层稳定化保护的缓蚀剂,

收稿日期: 2021-08-17

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1522100)

通信作者: 胡钢(1971—), 副教授, 博士, 主要研究方向为文物保护科技, hugang@pku.edu.cn

采用傅里叶红外光谱、极化曲线、电化学阻抗谱和扫描电镜等手段评价和研究不同浓度的儿茶素分别对光滑和带锈表面铸铁的缓蚀原理和稳定化效果,为探索茶类成分缓蚀剂在铁质文物稳定化保护中的实际应用提供参考依据。

## 1 试验

### 1.1 试样

中国古代铸铁文物材质多为高碳低硅的白口铸铁,其以渗碳体为主要基体组织,性质脆硬<sup>[8-10]</sup>。为了更加贴近古代铁质文物,本次工作选用过共晶白口铸铁为试验材料,试样尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm,成分组成(质量分数)为 5.31% C, 0.11% Si, 0.15 Mn, 0.08% P, 0.05% S, 余量为 Fe。铸铁试样需预先嵌入环氧树脂中形成包埋状态,使用 SiC 金相砂纸逐级打磨以获得光滑的金属表面,再依次用丙酮和无水乙醇擦拭清洗。之后将金属试样分为两组。其中一组为表面光滑无锈的试样组(以下称裸铸铁)。另一组为通过中性盐雾腐蚀模拟铁质文物表面锈层的试样组(以下称带锈铸铁):将预磨后的铸铁置于中性盐雾箱中进行干湿循环喷雾加速腐蚀,盐雾为 3.5%(质量分数)NaCl 溶液,喷雾阶段相对湿度为 95%,时间为 8 h,干燥阶段相对湿度为 40%,时间为 16 h,干湿加速腐蚀循环 30 d。

### 1.2 电化学试验

使用 CorrTestTM CS-350 电化学工作站检测裸铸铁和带锈铸铁的极化曲线和电化学阻抗谱。测试采用三电极体系:工作电极为铸铁(工作面积为 1 cm<sup>2</sup>),参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极。电解质环境为室温状态下的 3.5 g/L NaCl 溶液,并向其中分别添加儿茶素,其浓度依次为 0(空白组)、1.0×10<sup>-3</sup>、2.5×10<sup>-3</sup>、4.0×10<sup>-3</sup>、12.0×10<sup>-3</sup> mol/L。在进行测试之前,将电极置于溶液中浸泡 30 min 以上,以稳定自腐蚀电位。

极化曲线测试的电位扫描范围在 -200 ~ 500 mV(相对开路电位),采用 Cview 软件对所得数据进行拟合后得到自腐蚀电位( $E_{corr}$ )、腐蚀电流密度( $J_{corr}$ )、极化电阻( $R_p$ )和腐蚀速率( $v_{corr}$ )等腐蚀动力学参数。

电化学阻抗谱的测试频率范围为 10 mHz ~ 100 kHz,激励信号为振幅 10 mV(相对开路电位)的正弦波。采用 Zview 软件对所得数据进行拟合后得到基于等效电路的拟合参数,通过电荷转移电阻

( $R_{ct}$ )计算得到对应的缓蚀效率  $\eta_e$ ,如式(1)所示。

$$\eta_e = [(R'_{ct} - R_{ct}) / R'_{ct}] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $R'_{ct}$  和  $R_{ct}$  分别代表加入和未添加儿茶素时的电荷转移电阻。

在添加不同浓度儿茶素的 NaCl 溶液中进行电化学测试后,两种表面状态的铸铁表面出现黑色物质附着(以下称茶素处理)。

### 1.3 表面形貌观察

使用 FEI Quanta 200F 扫描电子显微镜(SEM)在 10 kV 加速电压下观察儿茶素处理前后带锈铸铁的表面形貌。

### 1.4 化学结构分析

使用 PANalytical X' pert-3 Power X 射线衍射仪(XRD)检测儿茶素处理前后铸铁表面锈粉的结构和成分。测试时采用 Cu 靶射线管,电压为 40 kV,管电流为 40 mA,角度从 5° 到 80° 进行扫描。

使用 Bruker Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测儿茶素以及儿茶素处理前后的铸铁表面黑色生成物的结构信息。将 0.2 mg 粉末样品与 200 mg 干燥溴化钾混合压片,在 400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup> 以 4 cm<sup>-1</sup> 的分辨率进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 儿茶素的红外光谱

在图 1 所示儿茶素的红外光谱中,3 381 cm<sup>-1</sup> 处是 -OH 的伸缩振动吸收峰,说明分子上存在大量的羟基。波数 1 000 ~ 2 000 cm<sup>-1</sup> 内的多组峰表明该结构具有明显的芳香族特性:1 456、1 517、1 691 cm<sup>-1</sup> 处是芳香环 C=C 键结构的特征峰;1 317 cm<sup>-1</sup> 处可归属为酚类物质上与羟基相连 C—O 键的弯曲振动吸收峰;1 236 cm<sup>-1</sup> 处是 C—O 键的弯曲振动吸收峰;1 141 cm<sup>-1</sup> 和 1 033 cm<sup>-1</sup> 处是酚类 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰。823 cm<sup>-1</sup> 处则是苯环上的 =C—H 键面外弯曲振动吸收峰<sup>[11]</sup>。以上官能团通常是认定分子内存在酚类物质的基本参数。多酚类化合物分子上的酚羟基易与金属阳离子发生配位络合,形成稳定的沉积膜层结构并铺展于金属基体表面<sup>[12]</sup>。如文物保护中经常使用的单宁酸,其分子上带有大量的酚羟基基团,该基团便会在溶液中与铁质文物表面所提供的铁离子进行明显的络合反应,生成六配位八面体的单宁酸铁螯合物并沉积在文物表面,从而减弱铁质文物的腐蚀速度<sup>[13]</sup>。因此,可以合理推断儿茶素能发挥

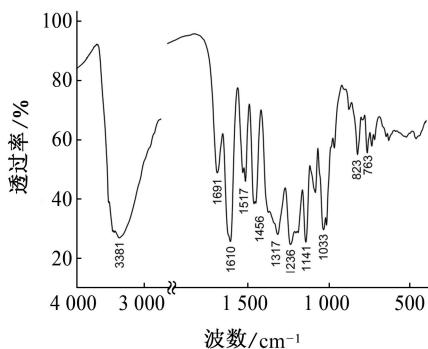


图 1 儿茶素的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of catechin

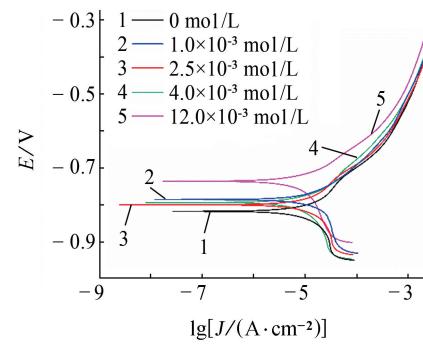
铸铁文物稳定化的效果与其是茶叶中有机多酚成分这一原因密不可分。

## 2.2 极化曲线

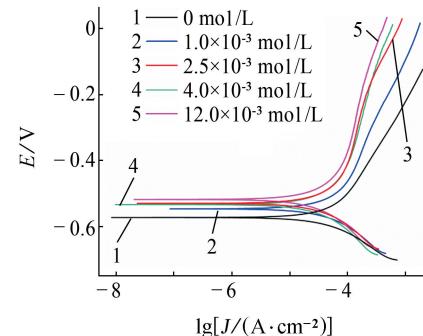
图 2 是裸铸铁和带锈铸铁在儿茶素含量不同的 NaCl 溶液中的极化曲线,对数据进行软件拟合后,得到的腐蚀电化学参数见表 1。由图 2 可知,儿茶素没有使两种表面状态铸铁的阳极和阴极 Tafel 曲线形状发生明显变化,各浓度下的极化曲线基本上与空白组样品的 Tafel 曲线保持平行。与此同时,在加入儿茶素后,阳极极化曲线均逐渐向低腐蚀电流方向移动,说明阳极反应受到抑制,且随着儿茶素浓度的增加,移动趋势更明显,腐蚀速率也随之减小。自腐蚀电位的变化并不大,裸铸铁自腐蚀电位的最大差值约为 63 mV,带锈铸铁自腐蚀电位的最大差值约为 53 mV。当儿茶素的浓度为  $12.0 \times 10^{-3}$  mol/L 时,腐蚀速率分别为 0.155 9 mm/a 和 0.301 9 mm/a,显示出较好的缓蚀保护特性。与空白组相比,两种表面状态铸铁的极化电阻  $R_p$  均有明显提升。综上可初步判断儿茶素是以抑制阳极反应为主的缓蚀剂,且在 NaCl 腐蚀溶液中对带锈铸铁仍有减缓腐蚀的保护作用。

## 2.3 电化学阻抗谱

图 3 是裸铸铁和带锈铸铁在含有不同浓度儿茶素的 NaCl 电解质溶液中的电化学阻抗谱,采用图 4 所示的等效电路对电化学阻抗谱进行拟合,得到的电化学参数列于表 2 中。其中,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_{ct}$  为电荷转移电阻,  $C_{dl}$  为双电层电容,  $R_r$  为锈层电阻,  $C_r$  为锈层电容,  $R_w$  为 Warburg 阻抗。由表 2 可知,随着儿茶素在 NaCl 溶液中的含量增加,裸铸铁的电荷转移电阻也随之提高,说明儿茶素的加入有效阻滞了铸铁表面与腐蚀溶液之间的电荷和离子转移,使得腐蚀阻力不断加大,缓蚀效率明显提升。



(a) 裸铸铁



(b) 带锈铸铁

图 2 裸铸铁和带锈铸铁在儿茶素含量不同的 NaCl 溶液中的极化曲线

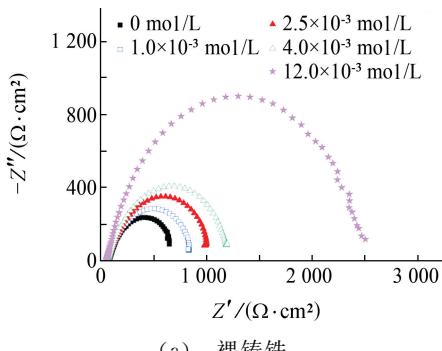
Fig. 2 Polarization curves of naked (a) and rusted (b) cast iron in NaCl solution with different concentrations of catechin

## 表 1 裸铸铁和带锈铸铁在儿茶素含量不同的 NaCl 溶液中极化曲线的电化学参数

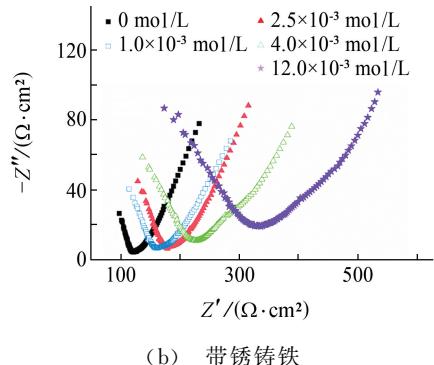
Tab. 1 Electrochemical parameters of polarization curves of naked and rusted cast iron in NaCl solution with different concentrations of catechin

试样	儿茶素浓度 /(mol · L <sup>-1</sup> )	$J_{corr}$ /(\mu A · cm <sup>-2</sup> )	$E_{corr}$ /mV	$R_p$ /(\Omega · cm <sup>-2</sup> )	$v_{corr}$ /(mm · a <sup>-1</sup> )
裸铸铁	0	76.667	-810.71	340.27	0.901 8
	$1.0 \times 10^{-3}$	73.152	-785.57	356.62	0.860 4
	$2.5 \times 10^{-3}$	52.246	-807.93	499.31	0.614 5
	$4.0 \times 10^{-3}$	27.155	-791.12	960.68	0.319 4
	$12.0 \times 10^{-3}$	13.258	-747.39	1967.7	0.155 9
带锈铸铁	0	45.512	-571.96	573.34	0.535 2
	$1.0 \times 10^{-3}$	40.748	-545.77	640.21	0.479 3
	$2.5 \times 10^{-3}$	32.341	-529.26	806.61	0.380 4
	$4.0 \times 10^{-3}$	28.198	-533.23	925.14	0.331 7
	$12.0 \times 10^{-3}$	25.664	-517.57	1016.5	0.301 9

另一方面,双电层电容随着儿茶素浓度的升高而逐渐下降,这一点可以认为是电极表面双电层厚度的



(a) 裸铸铁



(b) 带锈铸铁

图 3 裸铸铁和带锈铸铁在儿茶素含量不同的 NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 3 EIS of naked (a) and rusted (b) cast iron in NaCl solution with different concentrations of catechin

增加且电极局部介电常数降低导致的。同时,儿茶素浓度的提升并没有导致阻抗谱形状发生明显的改变,这表明儿茶素并没有完全改变腐蚀的反应机制,而只是吸附在金属形成薄层阻碍了金属和腐蚀溶液的接触<sup>[5,7]</sup>。

电化学阻抗谱显示,在带锈铸铁的高频区出现了一个不完整的半圆形容抗弧,在低频区出现一条近似直线的扩散弧。同时,随着儿茶素浓度的提高,

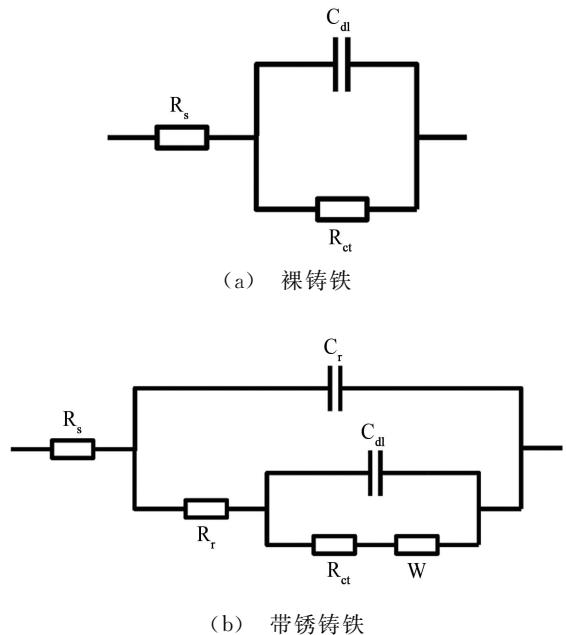


图 4 裸铸铁和带锈铸铁在儿茶素含量不同 NaCl 溶液中的等效电路

Fig. 4 Equivalent circuits of naked (a) and rusted (b) iron in NaCl solution with different concentrations of catechin

圆弧半径也随之增大,说明锈层的电阻会随着儿茶素的浓度增加而明显提高,当儿茶素浓度为  $12.0 \times 10^{-3}$  mol/L 时,锈层电阻是空白组锈层电阻的近 3 倍。与之对应的是,锈层电容和双电层电容随着儿茶素浓度的升高而逐渐下降,这是因为电极表面锈层与儿茶素反应生成新的化合物,使锈层厚度小幅增加。带锈铸铁的电荷转移电阻较低,这是由铸铁表面锈层较为疏松,孔隙分布不均匀导致的,当儿茶素浓度提升后,电荷转移电阻也随之出现了明显的升高,说明加入的儿茶素会与表面锈蚀产物

表 2 裸铸铁和带锈铸铁在儿茶素含量不同的 NaCl 溶液中电化学阻抗谱的拟合参数

Tab. 2 Fitted parameters of EIS of naked and rusted cast iron in NaCl solution with different concentrations of catechin

试样	儿茶素浓度 /(mol·L⁻¹)	$R_s$ /(\Omega·cm²)	$R_{ct}$ /(\Omega·cm²)	$C_{dl}$ /(\mu F·cm⁻²)	$R_r$ /(\Omega·cm⁻²)	$C_r$ /(\mu F·cm⁻²)	$R_w$ /(\Omega·cm²)	$\eta_c/\%$	$\theta$
裸铸铁	0	68.98	662.9	379.35	—	—	—	—	—
	$1.0 \times 10^{-3}$	65.36	810.2	351.75	—	—	—	18.18	0.181 8
	$2.5 \times 10^{-3}$	63.62	1 006.3	399.47	—	—	—	34.13	0.341 3
	$4.0 \times 10^{-3}$	64.68	1 250.0	376.34	—	—	—	46.97	0.469 7
	$12.0 \times 10^{-3}$	61.27	2 375.5	215.44	—	—	—	72.09	0.720 9
带锈铸铁	0	61.46	2.63	1.747	63.11	0.012 2	0.33	—	—
	$1.0 \times 10^{-3}$	64.22	4.03	0.935	85.41	0.011 9	0.26	34.77	—
	$2.5 \times 10^{-3}$	63.15	4.09	0.928	95.56	0.010 1	0.21	35.71	—
	$4.0 \times 10^{-3}$	64.66	6.37	0.310	121.90	0.008 1	0.14	58.71	—
	$12.0 \times 10^{-3}$	67.51	9.37	0.217	175.30	0.006 6	0.12	71.93	—

发生反应,而生成物会比原有锈层更加致密,更有效阻滞带锈铸铁与腐蚀溶液之间的电荷和离子转移,提升对内部金属的保护效果。

进一步对儿茶素在裸铸铁表面上的吸附特性进行分析可知,假设儿茶素对金属表面为单分子层的均匀吸附,则经过拟合参数计算证明,儿茶素在裸铸铁表面的吸附作用符合 Langmuir 吸附等温方程<sup>[7]</sup>,见式(2)。

$$\frac{c_i}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + c_i \quad (2)$$

式中: $c_i$  为儿茶素浓度;  $\theta$  为表面覆盖度,近似等于缓蚀效率; $K_{\text{ads}}$  为吸附平衡常数。

分别以上述电化学阻抗谱测试得到的  $c_i$  和  $c_i/\theta$  为横纵坐标作图,并进行线性回归,结果见图 5。由图 5 可以获得斜率约为 1 且线性相关系数  $R^2$  等于 0.998 6 的直线,这表明在本试验所选浓度范围内儿茶素在裸铸铁表面的吸附状态很好地满足 Langmuir 吸附等温方程。同时,由式(3)可计算得到对应的吸附自由能  $\Delta G_{\text{ads}}$ ,为 -23.29 kJ/mol,这表明儿茶素分子在裸铸铁表面存在自发吸附行为。一般认为,当吸附自由能大于或等于 -20 kJ/mol 时,该缓蚀剂在金属表面的吸附是物理吸附,当吸附自由能小于或等于 -40 kJ/mol 时,则是化学吸附<sup>[3,5]</sup>。由此可知,儿茶素在过共晶白口裸铸铁表面的吸附属于物理吸附与化学吸附复合行为。

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \cdot \ln(55.5K_{\text{ads}}) \quad (3)$$

式中: $R$  为理想气体常数,取 8.314 J/(mol·K);  $T$  为热力学温度,本试验取 298.15 K。

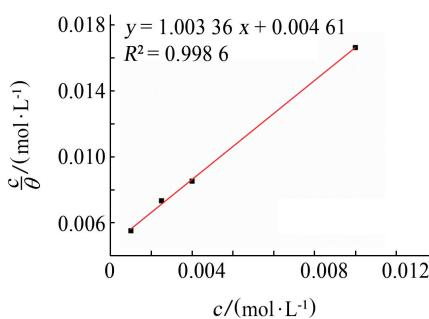


图 5 线性回归拟合图

Fig. 5 Graph of linear regression

## 2.4 表面生成物

由于裸铸铁在处理前无明显生成物,处理后表面出现黑色物质附着,对裸铸铁表面的黑色物质进行红外光谱分析,结果见图 6。由图 6 可见,在 1 384 cm<sup>-1</sup> 处出现了一个明显的强吸收峰,据推测,

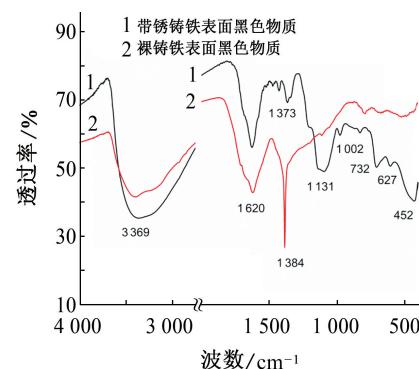


图 6 裸铸铁和带锈铸铁表面黑色物质的 FT-IR 谱

Fig. 6 FT-IR spectrums of black substance on surface of naked and rusted cast iron

这个峰位的出现是因为酚羟基和 Fe<sup>3+</sup> 产生螯合作用后,将原有的 1 317 cm<sup>-1</sup> 处 C—O 键伸缩振动峰移动到了 1 384 cm<sup>-1</sup> 处<sup>[14]</sup>。同时,图 7(a) 中 XRD 谱说明裸铸铁生成的黑色物质无明显衍射信号,属于非结晶性固体物质。由此可以证明,裸铸铁会在溶液中通过 Fe<sup>3+</sup> 与儿茶素的酚羟基反应生成黑色非结晶态固体沉积物。

对儿茶素处理前后带锈铸铁的锈蚀产物进行 XRD 检测,结果见图 7(b)。其中,儿茶素组是指使用  $12.0 \times 10^{-3}$  mol/L 儿茶素进行处理的试样,测试结果均与 PDF 标准卡片进行了对比。可以看出,原始锈层的主要成分为  $\gamma$ -FeOOH 和  $\alpha$ -FeOOH,加入儿茶素之后,锈层的主要成分转变成为了  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而原有的  $\gamma$ -FeOOH 和  $\alpha$ -FeOOH 的信号强度极低,几乎未被检测出来。与此同时,锈蚀产物也出现了由红棕色向黑色转化的现象,遂对变黑的锈层粉末进行红外光谱分析,结果见图 6。红外光谱分析结果表明,该黑色物质在 452 cm<sup>-1</sup>, 732 cm<sup>-1</sup>, 1 131 cm<sup>-1</sup> 处存在  $\gamma$ -FeOOH 的特征吸收峰,同时在 1 373 cm<sup>-1</sup> 处出现了一个归属于酚羟基发生螯合作用后的 C—O 键伸缩振动峰,这一峰位与裸铸铁上附着的黑色物质存在相似的特征吸收。另外,XRD 分析结果说明,带锈铸铁表面黑色物质只存在强度较弱的  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 信号,无其他物质的明显衍射信号,基本可以认为儿茶素与带锈铸铁表面的  $\gamma$ -FeOOH 发生了化学反应,将具有活性的  $\gamma$ -FeOOH 消耗转化生成了一种黑色非结晶态的固体物质并沉积在锈层内,而原有较为稳定的锈蚀产物氧化铁则未发生明显转换,仍然保留在锈层中。

## 2.5 锈层表面微观状态

采用扫描电镜对儿茶素处理前后铸铁表面锈层

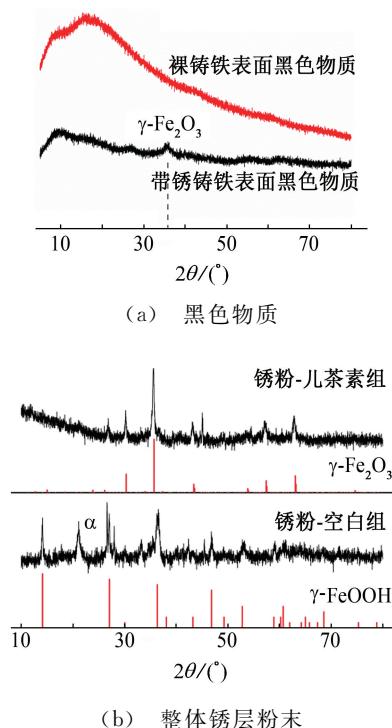


图 7 儿茶素处理前后铸铁表面生成的黑色物质和整体锈层粉末的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of black substance (a) and whole rust powder (b) on surface of cast iron before and after catechin treatment

的形貌进行对比,结果如图 8 和图 9 所示。原始锈层结构松散,腐蚀产物粒径差异很大,形成多处明显

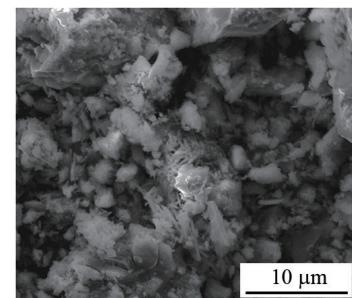


图 8 儿茶素处理前铸铁表面锈层的扫描电镜图

Fig. 8 SEM image of rust layer on cast iron surface before catechin treatment

孔隙。同时,锈层中存在大量密集分布且细长针状的腐蚀产物,参考文献[15]并结合图 7 中 XRD 谱可以认为该锈蚀物是  $\gamma\text{-FeOOH}$ 。

儿茶素会使锈蚀产物由小尺寸团块逐渐转变成为多层鳞片状结构,而鳞片状生成物的面积随着儿茶素含量提高也愈发扩展,相较于原始锈层变得更为致密。结合上述电化学测试结果可知:鳞片状致密锈层有利于隔离外界腐蚀介质对内部金属的进一步侵蚀;另一方面,儿茶素使得原有的细长针状的  $\gamma\text{-FeOOH}$  等具有转化活性的腐蚀产物转化成为了惰性物质,有效提升了锈层稳定性。

## 2.6 表面稳定化机理

儿茶素在 3.5 g/L NaCl 的腐蚀溶液中,对裸铸铁的保护作用是有机分子在金属表面物理和化学复

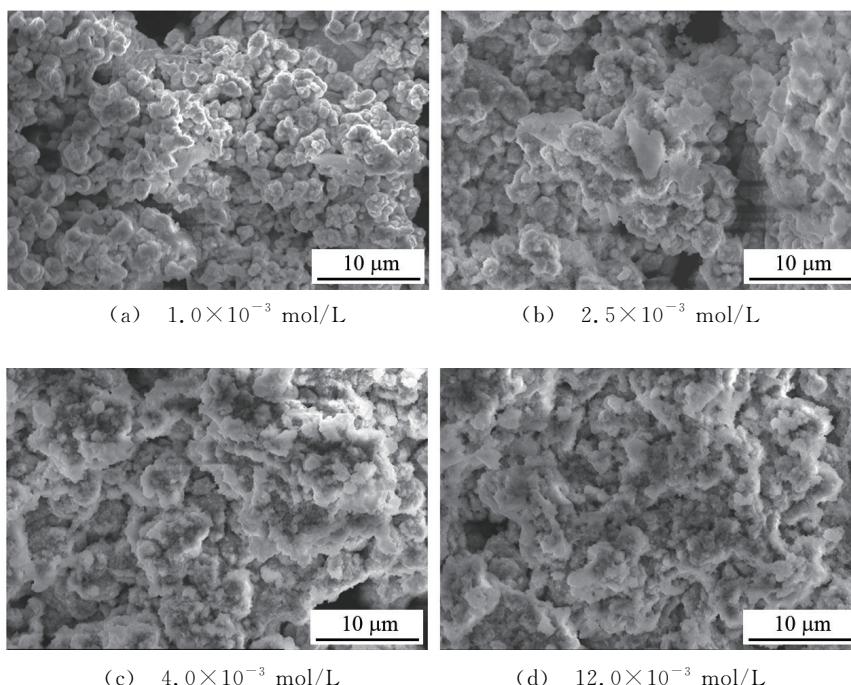


图 9 不同浓度儿茶素处理后铸铁表面锈层的扫描电镜图

Fig. 9 SEM images of rust layer on cast iron surface after catechin treatment by different concentrations of catechin

合吸附的结果。儿茶素分子通过取代水分子而竞争到金属表面的吸附位点,在腐蚀介质和金属基体界面上形成钝化隔离膜,降低腐蚀介质对金属的腐蚀速度。同时,儿茶素分子具有供电子性质的酚类极性基团,能够与铸铁表面的 $\text{Fe}^{3+}$ 反应形成无定形且惰性的化合物,通过化学吸附达到抑制腐蚀的作用。

对于带锈铸铁,原始锈层对金属基体并不具有保护能力。儿茶素会使具有转化活性的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 等锈蚀产物消耗转化生成了一种非结晶性黑色固体物质沉积在锈层内,并形成多层鳞片状致密结构保护层。有利于隔离外界腐蚀介质对内部金属的进一步侵蚀,更有效阻滞带锈铸铁与腐蚀溶液之间的电荷和离子转移,从而提高带锈铸铁的抗腐蚀能力。

### 3 结论

(1) 儿茶素属于以抑制阳极反应为主的缓蚀剂,对光滑表面和带锈表面的铸铁均表现出良好的保护性能,可以作为一种环境友好的古代铸铁文物保护材料,且具有良好的应用前景。

(2) 儿茶素会与铸铁的光滑表面产生物理和化学复合吸附作用,在腐蚀介质和金属基体界面上与 $\text{Fe}^{3+}$ 生成儿茶素铁这一类黑色非晶态惰性化合物,形成一层隔离保护层,降低了腐蚀介质对金属的直接接触和腐蚀效果,达到抑制腐蚀的作用。

(3) 儿茶素会与锈层中的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 等成分发生反应,转化生成黑色非晶态惰性物质沉积在锈层内,生成物会在原有锈层中形成鳞片状致密结构,在促使锈层发生稳定化转变的同时,更有效隔离外界腐蚀介质对内部金属的进一步侵蚀,提升对内部金属的保护效果。

### 参考文献:

- [1] 顾来沅. 缓蚀剂在金属文物保护中的应用研究进展[J]. 材料保护, 2016, 49(S1): 123-126.
- [2] 夏琦兴, 杜静楠, 杨欢, 等. 铁质文物的腐蚀机制及防护策略[J]. 材料保护, 2020, 53(12): 101-105.
- [3] 胡钢, 胡沛. 一种复合缓蚀剂对铸铁材料带锈缓蚀保  
护作用研究[J]. 广东化工, 2016, 43(13): 1-2, 19.
- [4] 滕飞, 胡钢. WB-1 复合气相缓蚀剂对清代带锈铁质钱币文物的保护研究[J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28(1): 18-23.
- [5] 陈松松, 林元华, SINGH Ambrish, 等. 苦丁茶提取物对 N80 钢的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(10): 800-805, 811.
- [6] 史妮, 梅其政. 茶籽壳提取物复配酸洗缓蚀剂的研制及电化学性能[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(24): 1710-1717.
- [7] ALSABAGH A M, MIGAHED M A, ABDELRAOUF M, et al. Utilization of green tea as environmentally friendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic media[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10(2): 1855-1872.
- [8] 王福淳. 我国古代大型铸铜和铸铁文物的发展与现况[J]. 铸造设备与工艺, 2016(1): 59-66.
- [9] 中国古代铸铁技术[J]. 西部资源, 2013(6): 80.
- [10] 王志豪, 王前进. 浅析中国古代冶铁技术[J]. 中国铸造装备与技术, 2018, 53(5): 11-14.
- [11] KALAI SELVI I, NAGARAJAN S. Separation of catechins from green tea (*Camellia sinensis L.*) by microwave assisted acetylation, evaluation of antioxidant potential of individual components and spectroscopic analysis[J]. LWT, 2018, 91: 391-397.
- [12] RAHIM M A, BJÖRNMALM M, BERTLEFF-ZIESCHANG N, et al. Rust-mediated continuous assembly of metal-phenolic networks[J]. Advanced Materials, 2017, 29(22): 1606717.
- [13] REITZER F, ALLAIS M, BALL V, et al. Polyphenols at interfaces[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, 257: 31-41.
- [14] ZHANG R N, LI L, LIU J X. Synthesis and characterization of ferric tannate as a novel porous adsorptive-catalyst for nitrogen removal from wastewater [J]. RSC Advances, 2015, 5(51): 40785-40791.
- [15] 刘晶. 金属离子在典型铁氧化物表面的吸附、氧化/还原及结晶生长研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2019.