

古陶瓷修复研究

杨植震 俞 蕙 陈 刚 等著

復旦大學出版社



复旦大学

古陶瓷修复技术发展三十年（代序）

杨植震 俞 蕙

俗话说“温故而知新”，笔者认为回顾古陶瓷修复技术发展的历史，对于今后该技术的发展有益。因此，笔者不顾个人一孔之见，力图归纳总结复旦大学近三十年来古陶瓷修复技术发展的历史，以便今后坚持对的，克服不足处，并为同行提供参考。

古陶瓷修复涉及的科技内容相当广泛，如修复材料方面有粘结剂、仿釉材料（含紫外吸收剂）、颜料、清洗剂、溶剂、打样材料、填料、打磨材料等；工艺方面有打样方法、作旧方法（如制作晕散效果、开片制作等）、提高仿釉层硬度等。同时，由于在修复材料和工艺的研究过程中，需要较多使用现代分析方法，因此现代分析方法在古陶瓷修复中的应用也是研究内容之一。为方便叙述，下文将分别回顾复旦大学有关上述修复材料和工艺的发展沿革。

一、粘结剂

1. 环氧树脂粘结剂的固化剂

1985年由于复旦大学文博专业需要开设《文物保护技术》课程（当时课程名称是《化学与文物保护》），我们开始接触古陶瓷修复的

粘结剂——环氧树脂粘结剂。在上海博物馆古陶瓷修复专家胡渐宜、蒋道银的传授下,我们初步掌握了环氧树脂粘结剂的技术,摒弃铜钉和虫胶等过时的工艺。

1986年在教授文物保护课程中,我们希望通过实验让学生对于拼接陶瓷碎片有所认识。我们使用的环氧树脂的固化剂是乙二胺,根据是有文物保护文献推荐乙二胺^[1]。由于当时知识的局限性,我们并不知道此固化剂的缺点是固化后的环氧树脂的材料很脆,因此在复旦大学古陶瓷修复工艺中,一段时间里主要采用的固化剂是乙二胺。直到1987年王丹华教授到复旦大学讲学时,提醒我们国际上已经开始使用韧性较好的多乙烯多胺代替乙二胺,此后复旦大学的古陶瓷修复才停止使用乙二胺,改用三乙烯四胺。1988年我们测量了固化后的环氧树脂粘结剂(618环氧树脂和三乙烯四胺作固化剂)样块的断裂拉伸率为2%左右,验证了多乙烯多胺有较好的韧性。

2008年我们在论述^[2]AAA超能胶时,一方面使用红外吸收光谱法,剖析红色管中的粘结剂是双酚A树脂,同样剖析蓝色管内的固化剂为胺类固化剂。故在AAA超能胶固化剂变黄后,我们有把握地推荐用三乙烯四胺代替失效的蓝管中的固化剂,这时我们已经使用三乙烯四胺有近十年的经验了。

2. 环氧树脂粘结剂的稀释剂和清洗剂

一般按照配方调制成的环氧树脂粘结剂的粘度偏大,在加固工艺中为降低粘结剂的粘度,需要使用稀释剂。修复文献建议使用丙

[1] 黑龙江省呼兰农业机械修理研究所:《环氧树脂粘结工艺》,农业出版社,1997年;刘最长、郭荣章、马仲全、王录林:《石门汉魏摩崖石刻的保护》,《文博》,1985年第1期,第79—82页。

[2] 杨植震、余英丰、俞蕙、杨鹏、詹国柱:《湿度变化对环氧粘结剂固化影响的研究》,广西壮族自治区博物馆编:《广西博物馆文集(第五辑)》,广西人民出版社,2008年,第197—199页。

酮来做稀释剂^[1]。考虑到乙醇和环氧树脂粘结剂同样具有明显的极性,且丙酮比乙醇具有更大的毒性,经过笔者实验室多年试用后,我们提出使用乙醇代替丙酮的建议。现在,这项改进防护的措施,已经为一些兄弟单位采用。同样,未固化的环氧树脂粘结剂(含固化剂),也可以使用乙醇清除,即乙醇可做该粘结剂的清洗剂。这些措施为减少有害的丙酮等有机溶剂的使用量以及改善修复实验室的环境作出贡献。

3. 拆分环氧树脂粘结剂拼接的碎片的方法

在拆分环氧树脂粘结剂拼接的碎片时,我们推荐两种方法^[2]:

(1) 在 150 ~ 200℃ 之间(多数情况下,约 160℃)加热,碎片可以施力拉开;(2) 甲酸作为溶胀剂浸泡需拆分的碎片,可用力拉开。因此,在没有二氯甲烷和 Nitromore 等进口溶胀剂的情况下,我们有可代替的方法,来拆分使用环氧树脂粘结剂拼接过的器物。

4. 测量环氧树脂粘结剂的线性热膨胀系数

1985 年我们使用热差分析(TMA)测定了环氧树脂粘结剂(618 环氧树脂:固化剂 651 聚酰胺=1:1)的线性热膨胀系数为 $6.4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$,此数据为陶胎的线性热膨胀系数的 10 倍以上。据此我们提出了新的工艺,即在填补大块陶瓷器缺失时,需使用有大量滑石粉(或石粉等填料)的环氧树脂腻子,而不是使用纯环氧树脂粘结剂^[3],以免胀破器物。

5. 快干胶

使用快干胶能够加快修复速度、改善拼接工艺的质量,故我们对

[1] Lesley Acton & Paul McAuley, *Repairing Pottery & Porcelain: A Practical Guide*, Second Edition, The Lyons Press, 2003, p.74.

[2] 俞蕙、杨植震:《古陶瓷修复基础》,复旦大学出版社,2012年,第95页。

[3] 同上。

此给予持久的关注。1999年发表论文^[1],报道在古陶瓷修复可采用快干胶——聚乙烯醇缩丁醛(PVB),为拼接提供了新的手段。近年来,我们进行了环氧树脂快干胶的研究,确定了树脂和固化剂的组分、固化时间和固化温度的关系等,为快速拼接瓷片提供了新的手段。

6. 将丙烯画颜料用于古陶器的上色工艺

丙烯画颜料实为聚丙烯酸酯乳液绘画颜料。2006年以前,笔者实验室对于陶器上色浆液,一般都选用白胶水和颜料调制而成,其中不便之处颇多,如时常因缺少某几种颜色的颜料以及某些颜料的颗粒度不适合等难以施工。笔者实验室实施古陶器上色时在国内率先使用丙烯画颜料。通过红外吸收光谱测试^[2],我们确定了颜料的粘结剂属聚丙烯酯类,明确该颜料的优点在于无光泽、无毒性、耐光性好和施工快。

应该强调,在短时间内我们能够在古陶瓷修复用环氧树脂粘结剂的研究方面取得进展,得益于笔者实验室和复旦大学高分子科学系师生的协作,在研究工作中大量使用了该系的牛顿拉力机、红外光谱仪、真空烘箱等仪器和设备,借助了材料系成功的科研经验,如制样和解谱等。实践证明,有时文物保护实验室不一定需要引进许多大型仪器,和兄弟院系合作,也能取到事半功倍的效果。

二、仿釉材料

仿釉是修复陶瓷器的重要工序之一,我们在这方面的研究包括:

1. 根据汉代绿釉陶器釉色较深,透明度差的特点,报道了用环氧

[1] 杨植震:《聚乙烯醇缩丁醛——古陶瓷修复的快速粘结剂》,郭景坤主编:《'99古陶瓷科学技术国际讨论会论文集4》,上海科学技术文献出版社,1999年,第586—589页。

[2] 俞蕙、杨植震、邓廷毅:《古陶器的上色材料与工艺》,《上海工艺美术》,2007年第1期(总第91期),第33页;杨植震、俞蕙、李一凡:《丙烯画颜料在古陶器修复中的应用》,2011年河南安阳举办“全国文物修复技术研讨会”交流材料。

树脂腻子进行釉陶仿釉,且在仿釉层上面制作开片^[1]。

2. 丙烯酸酯光油是目前国内外主要施釉材料,由于它硬度太小,以往施釉后需等待数周才能干固,影响修复质量和修复进度。我们报告了适当加热和改变施釉配方^[2]等方法,以提高该仿釉层的硬度,为改进仿釉工艺作出贡献。

3. 为改进仿釉层对于紫外线的过滤,延缓修复部位所用的环氧树脂变黄,我们开展了在仿釉层中加入紫外吸收剂的研究,具体包括:

(1) 利用紫外光谱仪测量市售的紫外吸收剂的吸收光谱,从中选出适合的紫外吸收剂,即透明的有机紫外吸收剂^[3]和不透明的无机紫外吸收剂^[4]。

(2) 使用自制的UVA紫外老化装置,测量试样在老化前后的色度,验证了紫外吸收剂防止环氧树脂样块变黄的效果。

三、上色颜料

1. 古瓷器中有许多采用描金工艺的器物,因此金色(或仿金色)颜料总是修复中不可或缺的材料。遗憾的是,以前的国内外修复文献中,并未找到市售仿金粉成分的报告。我们用XRF方法,测量了上

[1] 罗婧、杨植震:《汉代釉陶罐修复中的上色和开片制作》,广西博物馆编:《广西博物馆文集(第二辑)》,广西人民出版社,2005年,第198—200页。

[2] 杨植震、俞蕙、高正、吕迎吉:《关于提高丙烯酸仿釉层硬度的研究》,国家文物局博物馆与社会文物司、中国文物学会文物修复专业委员会编:《文物修复研究5》,民族出版社,2009年,第115—118页。

[3] 俞蕙、杨植震:《用于古陶瓷修复的丙烯酸涂料的研究》,郭景坤主编:《'05古陶瓷科学技术国际讨论会论文集6》,上海科学技术文献出版社,2005年,第543—551页。

[4] 孔达:《利用金红石型钛白粉延缓环氧树脂粘结剂泛黄——无机材料在文物修复中的应用》,复旦大学教务处编印:《复旦大学哲学学者论文集》,2010年,第56—68页。或参考本书第一章中的《防止环氧树脂粘结剂泛黄的新措施——无机紫外吸收剂的应用研究》。

海市售的国产和日本进口的某仿金粉的化学成分,确定其显色组分为金属铜^[1],为合理使用和保护仿金粉提供了依据。

2. 哈巴粉是主要用于建筑材料的红色颜料,和某些紫砂及红陶的颜色相近,多年来我国修复界在陶器修复中常使用哈巴粉。经反复测试,可确定它的化学组分(含结构分析)为混合物,其中含氧化铁和碳酸钙以及石英,当中显色成分应该是氧化铁。经过UVA紫外灯老化,色度变化测量数据表明,它的耐光性能和纯氧化铁(永久耐光颜料)相同,可以在古陶瓷修复中继续使用^[2]。

3. 文献多次报告要注意群青(含硫)和含铁颜料的混用,可能形成硫化铁的黑影,但是未见如何防止出现黑影的报道。笔者采用PIXE分析方法,对于三种市售的群青,分别测出其含硫量,从中遴选出含硫较少者,推荐使用^[3]。

四、其他

1. 沙堆放样

在中国古陶瓷修复工中,流传着一种沙堆放样的工艺,由于取材方便,可以配补较大面积缺失。经过复旦大学师生对于此方法的总结和提高,笔者报道了此方法的原理和实施步骤^[4]。

[1] 杨植震:《仿金颜料在古陶瓷修复中的应用》,广西博物馆编:《广西博物馆文集(第二辑)》,广西人民出版社,2006年,第306—307页。

[2] 杨植震、俞蕙、姜楠、陈刚:《铁红哈巴粉的化学分析和在古陶瓷修复中的应用》,中国文物保护技术协会、故宫博物院文保科技部编:《中国文物保护技术协会第五次学术年会论文集》,科学出版社,2008年,第320—325页。

[3] 杨植震、俞蕙:《现代分析方法在古陶瓷修复中的应用》,罗宏杰、郑欣淼等主编:《'09古陶瓷科学技术国际讨论会论文集7》,上海科学技术文献出版社,2009年,第790—796页。

[4] 俞蕙、杨植震:《浙江竹柄陶豆的修复及沙堆放样法的应用》,《'02古陶瓷科学技术国际讨论会论文集5》,上海科学技术文献出版社,2002年,第558—564页。

2. 蜡片打样

使用红外吸收光谱法,我们剖析了一种优质进口的红色打样膏,它的主要成分是蜂蜡^[1]。

回眸复旦大学过去三十年的古陶瓷修复研究工作,我们的心中并非一直充满成功的喜悦,我们也经历过不少困难、失败与焦虑。新的粘结剂和仿釉材料以及其他修复材料不断出现,筛选修复材料需用的各种现代方法,它们在日新月异地发展,其中的新内容层出不穷,合理采样和解谱都是需要面对的问题,而这些方法多数是我们欠缺之处,为此我们经历了较持续艰苦的学习。工艺试验中不乏曲折的经历,丙烯酸酯仿釉喷涂时色层翻底、修复器物按一般工艺无法拆分、拼接时怕对不准茬口而不思茶饭,正是这些失败与焦虑,使我们的经验更加全面。

如今,修复用溶剂毒性偏大、修复部分泛黄变色等问题仅稍有缓解,但并未解决。仿釉层偏软的缺陷依旧存在,环氧树脂粘结剂修复过的器物拆分有困难的情况仍然存在,颜料的精选以及相互影响的研究刚刚开始,器物探伤及已修复部分的检测亟须开展研究。展望未来,我们至今所做的一切,只不过是修复研究的一小部分,我们在很多方面还要向兄弟单位学习,更多的古陶瓷修复研究课题在呼唤我们以及后来人继续前进。

[1] 杨植震、俞蒨:《现代分析方法在古陶瓷修复中的应用》,罗宏杰、郑欣森等主编:《'09古陶瓷科学技术国际讨论会论文集7》,上海科学技术文献出版社,2009年,第790—796页。

目录

复旦大学古陶瓷修复技术发展三十年(代序) / 1

第一章 修复材料篇

聚乙烯醇缩丁醛

——古陶瓷修复的快速粘结剂 / 2

防止环氧树脂粘结剂泛黄的新措施

——FD-2 紫外吸收剂的应用研究 / 6

湿度变化对环氧粘结剂固化影响的研究 / 12

环氧树脂腻子古陶瓷修复中的应用 / 19

固化温度及填料对文物环氧胶粘剂性能的影响 / 29

古陶瓷修复用丙烯酸仿釉涂料的研究 / 33

关于提高丙烯酸光油仿釉层硬度的研究 / 46

丙烯画颜料在古陶器修复中的应用 / 51

仿金颜料在古陶瓷修复中的应用 / 57

古陶器修复的上色材料与工艺 / 61

铁红哈巴粉的化学分析和在古陶瓷修复中的应用 / 67

水性丙烯类绘画材料在古代瓷器修复中的应用 / 75

第二章 修复工艺篇

清初青花将军罐的修复纪实 / 88

清代中期釉陶“太平有象”尊的修复 / 93

汉代釉陶罐修复中的上色和开片制作 / 98

浙江竹柄陶豆的修复及沙堆放样法的应用 / 105

第三章 专题评论篇

现代分析方法在古陶瓷修复中的应用 / 116

论古陶瓷修复中上色颜料的选用 / 128

国外古陶瓷修复常用粘结剂概述 / 138

国外古陶瓷修复仿釉产品综述 / 147

试论在古陶瓷修复中有机溶剂的选择 / 157

《古陶瓷修复基础》作者评述 / 176

第四章 古陶瓷修复技术在修复其他文物中的应用

高山族腰刀的材质分析与修复 / 187

玉器修复工艺初探 / 189

古陶瓷修复技术在修复青铜文物中的应用 / 197

附录一：国内外相关文献汇总 / 202

附录二：图版 / 205

后 记 / 217

第一章



修复材料篇

聚乙烯醇缩丁醛

——古陶瓷修复的快速粘结剂

杨植震

由于古陶瓷器的易碎性,在出土和传世的器物中往往存在大量的破碎样品,为了满足撰写考古报告、研究器物以及艺术品市场的需要,古陶瓷修复都是必不可少的。古陶瓷修复的历史可以追溯到许多年以前,修复古陶瓷器具有以下特点:一是工作量大、修复的样品多;二是历来有长盛不衰之势。但是由于种种原因,古陶瓷修复的研究成果发表较少。

自20世纪60年代以来,环氧树脂粘结剂逐步取代古老的铜钉技术,成为应用最广的古陶瓷修复粘结剂^[1],这和该粘结剂的优良性能(强度大、耐老化等)有关,但是在使用环氧树脂粘结剂的过程中也暴露出其两个主要缺点:

(1) 固化时间长,致使修复工作常常变得旷日持久。

(2) 拼接时不易对位,即使使用热熔胶、沙堆固定等辅助手段,具体操作仍有相当困难,一旦发生碎片粘结错位,由于环氧树脂不溶

[1] 蒋道银、施加农:《唐代彩绘陶土俑的修复》,《收藏家》,1987年第24期;毛晓沪:《古陶瓷修复》,文物出版社,1993年;J. Larney, "Ceramic Restoration in the Victoria Albert Museum", *Studies in Conservation*, 1971, (16), pp.69-82。

于一般的溶剂,使得纠正粘结相当困难。

针对以上问题,我们成功地试用了新型古陶瓷修复粘结剂——聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的乙醇溶液进行了古陶瓷修复试验,其特点是快速和准确,现在就该粘结剂的有关试验情况报道于下。

一、试验

1. 试剂

(1) 聚乙烯醇缩丁醛——上海桃浦化工厂生产的中粘度PVB粉末(少量结块), $T_g=49^{\circ}\text{C}$, 从它的红外吸收光谱图(见图1)可见, 羟基明显存在, 其结构式如下:

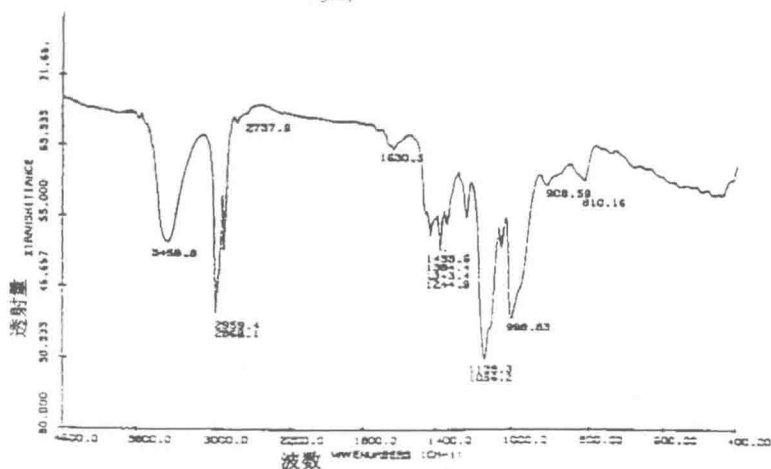
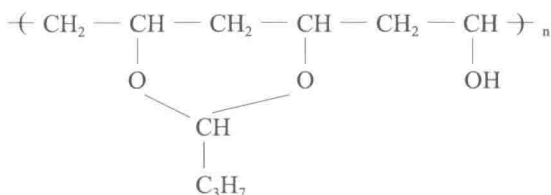


图1 聚乙烯醇缩丁醛的红外吸收光谱

(2) C.P.级的乙醇。

2. 溶液配制

(1) 乙醇液为30wt%。

(2) 配制工艺: 取适当的容量烧杯, 把称量好的PVB粉末投入其中, 再注入乙醇, 在加热和搅拌的条件下让PVB徐徐溶于乙醇, 配制成PVB在乙醇中的溶液(粘结剂)。

3. 粘结

用不锈钢铲刀把PVB粘结剂涂在碎片的粘结面上, 只需薄薄一层就够了, 拼接碎片时, 可用手指抚摸粘结线, 不硌手即为对准, 用电吹风加热, 双手挤压碎片, 约15分钟粘结可以完成, 如对粘结质量不满意, 想重新粘结, 可用蘸酒精的棉花反复清洗粘结处, 即可使其脱胶, 再用乙醇洗涤粘结面, 在碎片上不留PVB的痕迹, 在对位准确的前提下, 如果要加大粘结强度, 可以在粘结缝中再加入环氧树脂粘结剂, 实验证明PVB和环氧树脂粘结剂这样混合使用的效果较好。

4. 应用实例

复旦大学文物与博物馆学系在多年的修复实践中, 使用PVB已成功地修复了十几件博物馆藏品, 例如, 浙江奉化出土的一件晋代青瓷洗(直径35厘米, 高13厘米), 出土时器物碎为36块(见图2), 另外缺少局部口缘等处的碎片。在我

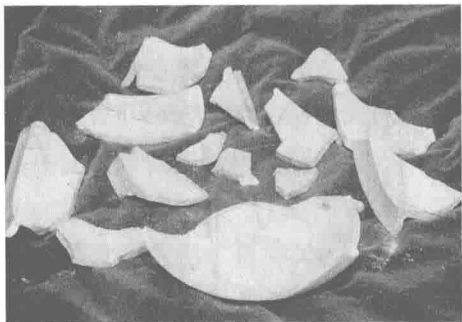


图2 青瓷晋代洗在修复之前

们之前, 已经有人用不恰当的粘结剂修复过, 但很快脱胶。图2为脱胶后拍的照片。经使用PVB局部和完全修复后器物的照片见图3、

图4。晋瓷的烧结温度在1 200℃以上,釉呈青灰色,色泽好、透明度高、硬度大,是重要的青瓷代表之一。另外该器物纹饰精美,尺寸大,其修复价值较大。



图3 青瓷晋代洗在修复之中



图4 青瓷晋代洗修复完毕

二、结论

在修复古陶瓷的过程中,对比环氧树脂粘结剂,PVB的明显优点是快速和准确,在必要的情况下,PVB能和环氧树脂粘结剂混用,保证必需的粘结强度,该粘结剂特别适用于器物的碎片数量较大的情况,又由于PVB在保护壁画的工艺中已经应用数十年,人们对此粘结剂的寿命已经有所了解。总之,推广PVB在古陶瓷的修复中应该具有较好的前景。

笔者注

1. 本文发表于郭景坤主编:《'99古陶瓷科学技术国际讨论会论文集4》,上海科学技术文献出版社,1999年,第586—589页。
2. 在复旦大学以后的修复实践中,聚乙烯醇缩丁醛成功用于加固脆弱的陶器,这是PVB在拼接以外的另一应用。

防止环氧树脂粘结剂泛黄的新措施

——FD-2紫外吸收剂的应用研究

杨植震 孔 达 俞 蕙

一、前言

环氧树脂粘结剂具有机械强度高、物化性能稳定等优点,目前广泛应用于古陶瓷修复的粘结、配补、打底等工序。但在光老化影响下,固化后的环氧树脂颜色容易发生泛黄,导致修复部位再次变得明显突出,这成为修复技术中的一个突出问题,在修复界引起广泛的重视^[1]。

根据文献可知,二氧化钛具有优良的紫外吸收能力。它也是古陶瓷修复上色工艺中经常使用的白色颜料。但是作为紫外吸收剂,关于其在古陶瓷修复中的应用目前尚缺乏深入全面的研究。因此,本文选用主要成分为二氧化钛的FD-2紫外吸收剂,通过实验分析以及修复实践,来研究其是否能够有效的避免古陶瓷修复中环氧树

[1] 贾文忠、贾树:《贾文忠谈古玩修复》,白花文艺出版社,2007年,第3页;俞蕙、杨植震:《古陶瓷修复用丙烯酸仿釉涂料的研究》,郭景坤主编:《'05古陶瓷科学技术国际讨论会论文集6》,上海科学技术文献出版社,2005年,第534—551页;杨璐、王丽琴等:《文物保护用环氧树脂的光稳定剂研究》,《文物保护与考古科学》,2007年第4期,第28—32页。

脂的泛黄。

二、实验结果与讨论

1. FD-2 紫外吸收剂的组分结构

二氧化钛一般分锐钛矿型 (Anatase) 和金红石型 (Rutile)。经过 X 射线荧光 (XRF) 与 X 射线衍射 XRD (见表 1、图 1) 的分析, 可确认 FD-2 紫外吸收剂的主要成分为金红石型二氧化钛。

表 1 FD-2 紫外吸收剂的 XRF 数据

Al	Si	Cl	Ti	Ba	Compton	Rayleigh
3.6 KCps	4.5 KCps	0.1 KCps	929.5 KCps	4.2 KCps		
0.142%	0.126%	0.003 24%	6.51%	0.002 80%	0.16	0.14

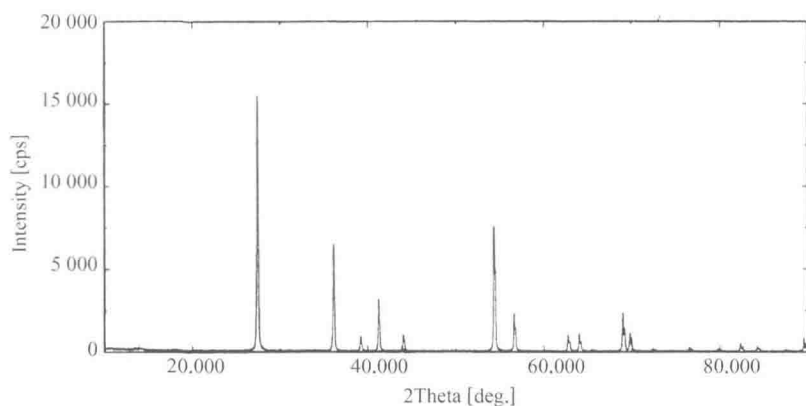


图 1 FD-2 紫外吸收剂的 XRD 图谱
(纵坐标为强度, 每秒的计数, 横坐标为衍射角)

2. FD-2 紫外吸收剂的紫外吸收性能

FD-2 紫外吸收剂为白色粉末, 将其添加入透明丙烯酸酯涂料中, 喷涂在石英片, 干燥后测量该涂层的紫外可见吸收光谱 (Gold