

蔡侯编钟的粉状锈研究

王昌燧 范崇正 王胜君 张懋森

(中国科学技术大学物质结构成分分析开放研究实验室, 合肥 230026)

张敬国

(安徽省文物考古研究所, 合肥 230061)

W. T. Chase

(美国史密森博物院弗里尔/赛克勒艺术馆, 华盛顿特区 20560)

摘 要

“粉状锈”被称为青铜文物的“癌症”，多少年来，国内外有关专家对于粉状锈的控制和根治始终未能取得明显的进展。本文详细介绍了用 XRD, SEM, TEM 以及 XRFA 等方法分析一块被粉状锈严重腐蚀的蔡侯编钟残片的结果，指出粉状锈的主要成分是氯铜矿 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)、赤铜矿 (Cu_2O) 以及结晶状况甚差的锡石 (SnO_2)。而编钟基体内存在的和粉状锈成分相同的腐蚀沟槽，则表明粉状锈腐蚀是一种晶间腐蚀过程。显然，这一发现对粉状锈的形成机理研究有着十分重要的意义。

关键词：编钟，粉状锈，晶间腐蚀

我国古代人民创造了光辉灿烂的青铜文化，制作了无数工艺精致、造形优美、种类繁多的青铜器^[1,2]。然而，二、三千年的自然侵蚀和社会变故，使它们中的大多数被湮没。侥幸传世和经考古发掘出土的只是一小部分^[3]。其中，1955 年安徽省寿县蔡侯墓出土的举世闻名的青铜器群，无疑属于少数精品之列^[4,5]。

遗憾的是，这批青铜器群中相当一部分，已经得了青铜病，即通常所谓的粉状锈。众所周知，粉状锈是青铜文物的大敌。青铜器一经染上粉状锈，其蔓延和发展将难以控制，等待着它的是彻底毁灭的厄运。因此，文物考古界形象地称之为青铜器的“癌症”^[6]。

为了控制或根治青铜文物的这一顽症，国内外学者进行了广泛的研究^[7,8]，但由于这项研究涉及的领域甚多，故对其形成机制及腐蚀机理至今仍没有一个令人信服的论证。

本文从蔡侯墓出土编钟粉状锈的结构成分分析着手，着重讨论了编钟基底内的腐蚀情况，明确指出晶间腐蚀是粉状锈病变的主要形式。

一、样品及其背景

蔡昭侯墓的墓坑正中放置着漆棺，坑的北部是礼器和乐器，其东面整齐地排列着两排甬

钟,坑的西南部放置着两组编钟和编铙。坑内许多青铜器腐蚀严重,不少已裂为碎片。本文分析的样品取自其中的一块编钟残片,图版 I-1 是它的外貌照片。残片面积约 $8 \times 6\text{cm}^2$,厚约 6mm;其外表面有枚,枚高约 3cm,枚顶直径 16mm 左右,底径 25mm 左右。整个外表面几乎布满粉状锈,其中枚的表面尤为严重。残片内表面除腐蚀形成的凹槽内布满粉状锈外,皆由土锈覆盖。利用立体显微镜放大 30 倍观察残片截面靠近外表面的某处(参见图版 I-2),发现最外层的是绿色的碱式氯化铜,第二层是棕红色的赤铜矿,这两层物质依次向内交替出现,有时多达十几层。而通常情况下,表面仅两层,即外表的碱式氯化铜层和与基体相连的氧化亚铜层。

蔡国于公元前 493 年迁都州来,46 年后灭于楚,因此,蔡侯墓出土的编钟等青铜文物的时代应属于春秋晚期。利用 X 射线荧光光谱仪对编钟残片的基体进行定量成分分析,得到铜、锡、铅 3 个元素的含量分别为: 80.19%, 18.17% 和 1.14%。这一数据和已报道的大多数春秋年代的钟鼎类青铜器的合金成分相比^[9],除锡略为偏高外,铜和铅的含量均在合理范围之内。

二、测试分析

1. XRD 分析^[10]

分析样品有 3 个,其中两个是粉状样品,即粉状锈的碱式氯化铜层和氧化亚铜层物质经研磨制得的样品;另一个是磨去腐蚀层的残片基体块状样品。测试是在日本理学公司生产的 D/max-r A 型转靶 X 射线衍射仪上进行的。对碱式氯化铜层样品的衍射数据作物相分析,不难发现,该样品的主要物相是氯铜矿,其分子式为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。认真检索,可确定样品中存在少量的副氯铜矿,它的分子式和氯铜矿相同,也称作碱式氯化铜,实际上是氯铜矿的一种同素异构体。此外,样品中还存在少量氧化亚铜和一定量的、结晶状态较差的锡石。

X 射线物相分析表明,粉状锈棕红色层的主要成分是具有赤铜矿结构的氧化亚铜,此外,尚有部分锡石结构的二氧化锡。比较起来,这一层的锡石含量比绿色层要低一些。

根据物相分析同样可以得知编钟基体是典型的青铜合金,其中 α 、 δ 及 β' 铜锡合金相都占一定比例。此外,除少量的含铅夹杂物外,没有发现明显的氯铜矿、赤铜矿及锡石等物相的衍射峰。

2. TEM 分析^[11]

从粉状锈的绿色层、棕红色层及基体上分别取一些粉末。考虑到这些样品皆含铜而不含钼,故将它们研碎后依次撒在 3 个钼网上,作为 TEM 的待测样品(编号分别为 T1, T2 和 T3)。测试仪器为日本日立公司生产的 H-800 分析型透射电子显微镜。实验条件为:加速电压 200kV,相机长度 $L = 0.8\text{m}$ 。该透射电子显微镜还配有扫描电子显微镜和 X 射线能谱装置,可同时观察样品的形貌并分析其元素成分。

首先分析测试样品 T1。显然,样品 T1 中含量最多的物质,其形貌似棉花状,其中隐约可见一些形状较规则的条形物。能谱分析指出,这部分物质的 Cu 和 Cl 元素的含量很高,两者的原子比接近于 2。参照 XRD 的分析结果并考虑到能谱仪无法测到原子序数低于钠的元素,认为这部分物质为碱式氯化铜,是有道理的。对这部分物质作电子衍射分析,发现它们的衍射斑点都分布在若干个 d 值不同的衍射环上,而这些衍射环的 d 值皆对应于氯铜矿的晶面间距,因而进一步证明了它们是多晶态的氯铜矿。

T1 样品中还有不少结晶状态很好的条形晶体, 在其边缘附着一些近于无定形的物质。能谱分析表明它们仅含有 Cu 和 Sn, 其中 Cu 的含量比 Sn 高。结合电子衍射分析, 不难发现, 这部分物质是由赤铜矿单晶体和多晶形锡石组成的。

T2 样品属粉状锈的 Cu_2O 层。样品中, 条形单晶晶粒比比皆是。利用能谱分析和电子衍射分析, 很容易确定它们是赤铜矿结构的氧化亚铜。另外, T2 样品中还有一些形貌似棉花状、成分以 Sn 为主, Cu 次之, 而电子衍射数据和锡石一致的物质, 显然, 这些物质就是锡石。这些锡石的结构和成分与“黑漆古”古铜镜表面层的具有锡石结构的二氧化锡相似, 说明它们是一种具有锡石结构、但部分 Sn 原子被 Cu 原子代替了二氧化锡^[12]。以上的分析表明, TEM 和 XRD 的实验结果吻合得很好。

T3 样品是编钟基体的粉末。XRD 分析指出, 基体是典型的青铜合金。然而 TEM 的分析表明, 基体除铜锡合金外, 还存在一定量的特殊颗粒。对这些特殊颗粒作能谱、形貌和电子衍射分析, 证实其中部分颗粒是氯铜矿, 部分颗粒是锡石, 还有部分颗粒是赤铜矿。显然, 它们和粉状锈绿色和棕红色两层的相成分是十分一致的。

3. SEM 分析^[13]

取一小块编钟残片, 将其截面磨平抛光, 采取日本日立公司生产的 X-650 型扫描电子显微镜, 观察其表面层及基体上不同区域的形貌, 并用电子探针测定各个区域的成分。实验条件是: 加速电压 25kV, 束流 10nA。

由于样品研磨前, 没有设法使其锈蚀层加固, 因此研磨后, 在电子显微镜中看到的表面层形貌很可能已有所不同。事实上, 肉眼和立体显微镜分辨得很清楚的绿色层和棕红色层, 在扫描电子显微镜中就未能观察到明确的界限。尽管如此, 锈蚀层内不同相的各自形貌总是能观察到的。

锈蚀层的形貌表明, 整个锈蚀层的形貌十分相似, 都存在着犬牙交错的黑白区域。对靠近外表面的某一位置作氯、铜、锡、硅四种元素的线分析, 而对锈蚀层中临近基体的某一区域作上述四种元素的面分析, 发现二者的规律是相同的, 即白区具有较高的氯和锡的含量和较低的铜含量。黑区情况恰好相反, 其铜含量较高, 氯和锡的含量较低。至于 Si 的分布, 几乎看不出明显的规律。参照 XRD 和 TEM 的分析测试结果, 可以确定, 白区为氯铜矿, 黑区为赤铜矿, 而锡石在黑白两区都存在。

令人感兴趣的是残片基体的 SEM 研究。图版 I-3, 4 和图版 II-1, 2 分别为编钟基体某一区域的锡、铜、氯、铅四种元素的线分析照片。根据金相分析可知, 其白色基体为 α 铜锡合金固溶体, 网状灰色区域为 $\alpha + \delta$ 共析体。需要指出的是, 整个残片基体的形貌基本一致, 都是由以上两部分组成。

线分析的结果表明, $\alpha + \delta$ 共析体内锡和氯的分布情况相近, 其分布线的起伏虽然较大, 但显然高于 α 固溶体内的含量。经定量测试发现, α 固溶体内不含氯。铜分布的情况正好相反, α 固溶体内铜的强度线既高又平, 而 $\alpha + \delta$ 共析体内铜的强度分布, 除个别点接近 α 固溶体内的强度外, 都明显地低得多。至于铅的分布, 总的看来较为平坦, 但 $\alpha + \delta$ 共析体内铅的强度略为高一点。由于检测表明, 基体中基本不含硅, 因此未作硅元素的线分布分析。

对基体各区域进行定量成分分析, 可进一步确定它们的相成分。如图版 II-3 所示, 选择 α 固溶体内某点为①区, $\alpha + \delta$ 共析区内的白区为②区, 灰区和黑区为③和④区。采用电子探

针, 分别定量测试上述各区内铜、锡、铅、氯四种元素的含量。测量数据及计算结果如表 1 所示。该结果表明, ①区的相成分与 α 固溶体一致, 这与金相分析的情况相符。参照 TEM, XRD 和金相分析数据, 可以确定②区内存在着氯铜矿, ③区和④区存在着 $\alpha + \delta$ 共析体。此外, 以上 3 个区内都可能还含有 $\alpha + \delta$ 共析体, 氯铜矿、赤铜矿和锡石。

表 1 样品基体上不同区域的成分分析

区域	元素特征线	测量计数	标准强度	K 值	归一	at%
①	Sn	5983	54180	0.11	0.12	6.8
	Cu	118658	148071	0.801	0.876	93
	Cl	—	—	—	—	—
	Pb	104	39750	0.003	0.003	1
②	Sn	13620	54180	0.251	0.356	20
	Cu	49610	148071	0.335	0.475	50
	Cl	996	88973	0.112	0.159	30
	Pb	313	39750	0.008	0.011	0.4
③	Sn	7286	54180	0.135	0.211	12.5
	Cu	72737	148071	0.491	0.766	84.5
	Cl	788	88973	0.009	0.014	2.7
	Pb	225	39750	0.006	0.009	0.3
④	Sn	8460	54180	0.156	0.327	20.7
	Cu	46714	148071	0.315	0.660	78.1
	Cl	188	88973	0.002	0.004	0.8
	Pb	165	39750	0.004	0.008	0.3

表 2 样品基体腐蚀后不同区域的成分分析

区域	元素特征线	测量计数	K 值	归一	at%
①	Sn	76953	0.79	0.88	81.7
	Cu	13957	0.094	0.10	17.3
	Pb	676	0.017	0.019	1
②	Sn	31789	0.326	0.359	23.2
	Cu	85421	0.577	0.635	76.6
	Pb	186	0.005	0.006	0.2
③	Sn	23675	0.243	0.257	15.7
	Cu	102926	0.695	0.735	84.0
	Pb	262	0.007	0.007	0.2
④	Sn	3056	0.031	0.035	1.9
	Cu	126160	0.852	0.965	98.1
	Pb	39	0	0	0
⑤	Sn	97039	0.935	0.932	89.4
	Cu	8160	0.055	0.055	9.9
	Pb	513	0.013	0.013	0.7

将样品用三氯化铁溶液腐蚀, 在 SEM 内拍摄形貌照片(图版 II-4)。和图版 II-3 比较, 不难发现原先的 α 固溶体已受到严重的腐蚀, 其与 $\alpha + \delta$ 共析体接触的边缘出现了一条鲜明

的白色棱边。此外, $\alpha + \delta$ 共析体内的形貌也发生了明显的变化。在腐蚀后的样品上选择5个测试区: ①区在原 α 固溶体内靠近白色棱边的地方; ②区选在原 $\alpha + \delta$ 共析体内的黑色条纹上, ②区附近的灰白区上选作③区; ④区位于被腐蚀了的 α 固溶体区域内, 而⑤区则选择在 α 固溶体的白色棱边上。和腐蚀前一样, 分别测定这5个区的铜、锡、铅含量(参见表2)。因样品经三氯化铁腐蚀, 故不再测氯的含量。研究这些数据可以确定: ①区基本为锡石和高锡相铜锡合金; ②区存在着 $\alpha + \delta$ 共析体, 并可能还有锡石、赤铜矿和氯铜矿; ③区和④区都以 α 固溶体为主; 而⑤区的成分与锡石的相成分一致, 但根据黑度信息分析, ⑤区内还应存在相当量的氯化物。

三、总结和讨论

1. 立体显微镜的观察表明, 粉状锈主要由绿色腐蚀层和棕红色腐蚀层组成。这两个交替排列的腐蚀层, 是铜锡合金不断遭到腐蚀的结果;

2. 绿色腐蚀层的组成主要有多晶形态的氯铜矿, 分子式为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, 少量赤铜矿晶体和结晶状态较差的锡石。其中部分锡石常与氯铜矿或赤铜矿混合在一起;

3. 棕红色腐蚀层以赤铜矿晶体为主, 另有少量与赤铜矿混合存在的锡石。上述两层中应该都有微量氧化亚铅 PbO 存在^[14];

4. 编钟基体主要为铜锡合金。其中 α , δ 和 β' 相铜锡合金都占一定比例。此外, 还有少量含铅夹杂物。

SEM 和 TEM 的分析指出, 基体中整个 $\alpha + \delta$ 共析体区域都有赤铜矿、氯铜矿晶体和结晶状态甚差的锡石等物质存在。这些粉状锈成分的产生, 使 $\alpha + \delta$ 共析体区域变成了腐蚀沟槽。 α 固溶体之间腐蚀沟槽的存生以及 α 固溶体边缘 Sn 含量的增高, 表明粉状锈对编钟的腐蚀, 属于晶间腐蚀类型^[15]。

由于粉状锈各成分的密度都低于铜锡合金的密度, 如赤铜矿的密度约为铜锡合金密度的 $3/4$, 而氯铜矿的密度竟小于铜锡合金密度的 $1/2$, 故一旦粉状锈生成, 其体积必然膨胀, 从而将一部分腐蚀产物挤到基体外面, 时间一长, 编钟基体表面上即逐渐生成疏松的粉状锈腐蚀层。与此同时, 环境中的氧分子和水分子, 特别是氯离子, 便顺利地通过疏松的腐蚀层和基体上的腐蚀沟槽, 沿着 $\alpha + \delta$ 共析体不断向深层腐蚀。这种恶性循环的腐蚀过程, 终将使基体内 α 固溶体晶粒之间的结合力丧失殆尽, 而使整件青铜文物彻底破碎。

显然, 探明粉状锈腐蚀属晶间腐蚀类型, 对粉状锈机理的研究, 是十分重要的。然而, 要想彻底揭开粉状锈之谜并据而采取切实有效措施以根治粉状锈或控制其发展, 还必须联合有关专家, 进行多学科协作, 方可奏效。

衷心感谢钱临照教授对本工作的关心和支持。

参 考 文 献

- [1] 华觉明等, 世界冶金发展史, 科学技术文献出版社, 成都, 1985, 463—473.
- [2] 田长济, 中国金属技术史, 四川科学技术出版社, 1988, 19—22.
- [3] Gettens, R. J., *The Freer Chinese Bronze*, Smithsonian Publication, Washington D. C., 1969, 172.
- [4] 安徽省文物管理委员会, 安徽省博物馆, 寿县蔡侯墓出土遗物, 科学出版社, 1956.

- [5] 陈梦家, 考古学报, 2(1956), 85—94.
- [6] 高英, 中国历史博物馆馆刊, 1(1979), 121—134.
- [7] Organ, R. M., *Studies in Conservation*, 8(1963), 1—9.
- [8] Sease, C., *ibid.*, 23(1978), 76—85.
- [9] 吴来明, 文物, 11(1986), 76—84.
- [10] Klug, H. P. & Alexander, L. E., *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, 1974, 505—531.
- [11] Peter Hirsch, M. A. et al., *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington, 1977, 355—394.
- [12] 王昌燧等, 考古, 5(1989), 476—480.
- [13] 陈梦谔编, 金属物理研究方法(第二分册), 冶金工业出版社, 1982, 181—223.
- [14] 无机化学编写组, 无机化学(下), 人民教育出版社, 1978, 200.
- [15] H. 克舍, 金属腐蚀(中译本), 化学工业出版社, 1984, 393—404.