

青铜器粉状锈生长过程的动力学研究 *

范崇正 吴佑实 ** 王昌燧 王胜君 胡克良 赵化章

(中国科学技术大学近代化学系, 合肥 230026)

摘 要

在 Cu-Sn-Pb 合金表面用盐酸腐蚀加工, 并采用红外反射光谱(IR-REF)、红外光声光谱(IR-PAS)、X 射线衍射(XRD)及分光光度(SPM)等分析方法研究粉状锈($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)的生长过程和发展速度. 结果表明, 在酸性环境中锈体生长迅速; 二价铜锈的生成需通过一价铜锈(CuCl)这一中间产物; 粉状锈有传染性; CuCl 在水中继续氧化生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的同时, 有 Cu^{2+} 离子伴随产生.

本文计算了锈体生长的反应级数、速度常数及表现活化能, 对反应机理及伴随现象进行了探讨.

关键词: 化学动力学, 胶体分散系, 粉状锈

粉状锈的恶性发展及其对珍贵青铜文物的严重破坏早已引起国内外有关专家的关注^[1-3]; 对其形成机理也曾有过一些报道^[4-6]. 粉状锈的生长速度之快是惊人的, 这不仅发生在古青铜器被发掘之前, 还特别表现在文物出土之后. 有些埋藏在地下数千年的青铜珍品出土后不长时间即因保管不善而坍塌为一堆齑粉. 因此, 研究青铜腐蚀过程的反应动力学, 测定锈体生长速率, 可为遏制其恶性发展提供依据, 对抢救及保护青铜文物具有重要意义. 但迄今尚未发现这方面的研究报道.

本工作在自制青铜合金表面用盐酸腐蚀加工, 运用红外反射光谱, 红外光声光谱, X 射线衍射, 分光光度等仪器分析手段, 配合扫描电镜、透射电镜及 pH 计等对粉状锈($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)的生长过程进行监测, 确定锈体的生成途径, 对锈化反应的速度常数、反应级数及表观活化能进行核算; 对反应的中间产物和伴随现象进行分析探讨.

实验尽可能在原位进行. 对于固体表面上化学反应的研究, 本工作所采用的实验手段及分析方法具有一定参考价值.

一、实验及结果

1. 红外光谱跟踪分析

将自制青铜合金块(Cu:Sn:Pb=70:25:5 wt%)表面磨平抛光, 固定在样品架上, 利用其

本文 1991 年 7 月 13 日收到, 1992 年 1 月 13 日收到修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目; 中国科学技术大学结构分析开放实验室课题.

** 安徽机电学院, 芜湖 241000.

良好的光反射性能在美国 Nicolet 170sx FT-IR 仪器上观察其红外反射谱(IR-REF), 反射光谱分辨率 4cm^{-1} , 扫描 400 次。

将上述试块一分为二, 其中样品 1 的表面滴加 $\text{pH}=1$ 的盐酸水溶液 3 滴, 样品 2 不作任何处理。将二样品置于同一培养皿中(不相互接触), 在 298K , 相对湿度 $75\pm 5\%$ 的空气中暴露放置。定期测定二样品的红外反射光谱发现, 锈体在样品 1 表面生长明显, 结晶发育逐渐变好。在低波数区($820-985\text{cm}^{-1}$ 和 $403-594\text{cm}^{-1}$)的两组吸收峰的成长尤为显著; 在高波数

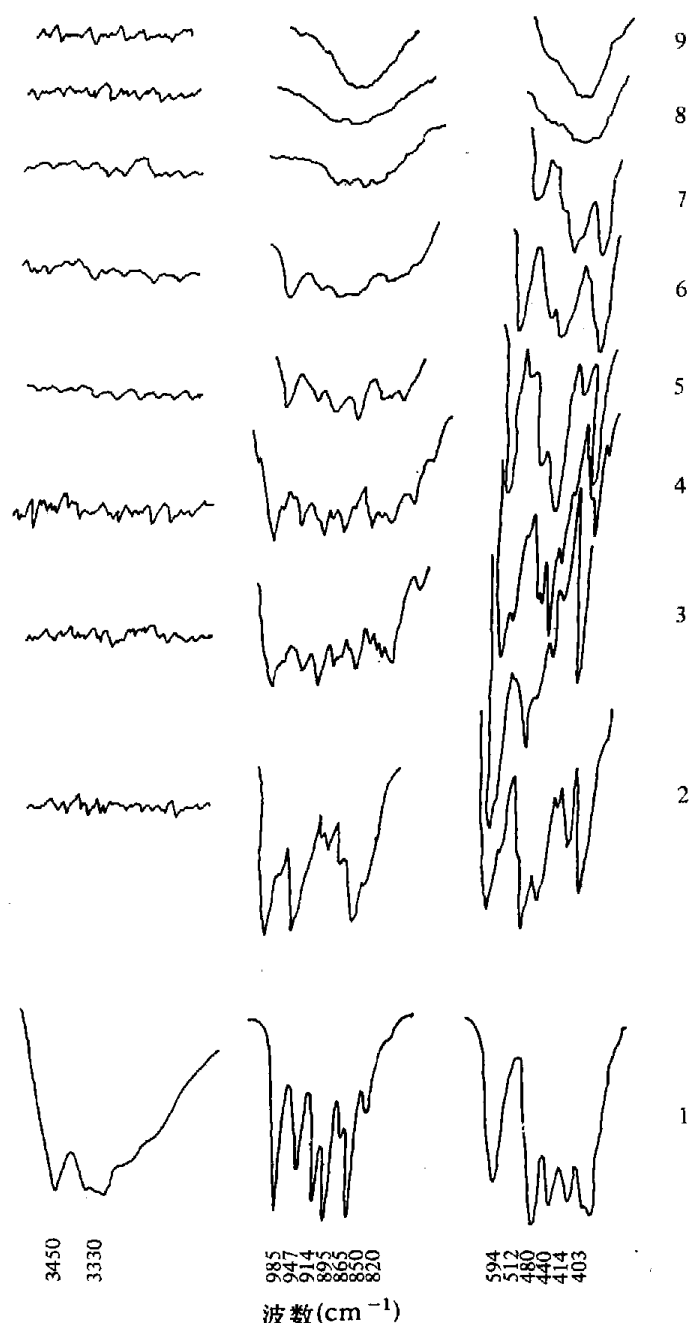


图1 被HCl腐蚀样品(样品1)的红外-反射谱图
(1—— $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ 氯铜矿的标准谱, 2——腐蚀 365 天, 3——腐蚀 282 天, 4——腐蚀 180 天, 5——腐蚀 145 天, 6——腐蚀 81 天, 7——腐蚀 15 天, 8——腐蚀 1 天, 9——腐蚀 1.5h)

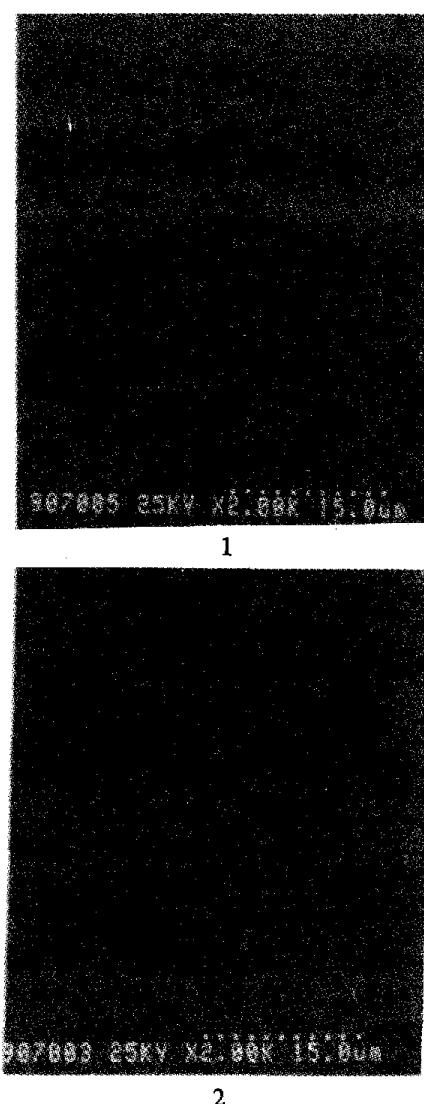


图2 样品 1 剖面的 SEM 照片及其 Cl 元素面扫描
(上图为浸蚀 4 个月, 下图为浸蚀 8 个月; 照片下方为被腐蚀表面)

区($3330-3450\text{cm}^{-1}$)则基本上看不出特征峰及其变化^[7](此范围内的反射率接近于零),如图1所示.

图2为样品1剖面的扫描电镜(SEM)照片及Cl元素面扫分析. 如图所示,随着样品放置时间的延长,Cl元素逐渐沿着合金基体中 α 相晶粒间的高锡相(β' 相及 $\delta+\alpha$ 相)深入体内,且浓度逐渐增加.

值得注意的是,经过一段时间之后(7天),样品2表面在波数 $3330-3450\text{cm}^{-1}$ 范围内亦出现了氯铜矿特征峰,且随放置时间的延长而发展(图3). 242天以后,此二峰又逐渐变小,反射率降低;与此同时,低波数段特征峰却依次出现并长大. 这表明在二样品之间存在锈体的“传染”.

为了提高检测灵敏度,测定腐蚀初期阶段产物的变化,本实验在该红外光谱仪上采用了光声光谱(PAS)方法. 光声池为吉林大学研制的JDV-1型光声探测器,分辨率为 8cm^{-1} ,扫描400次.

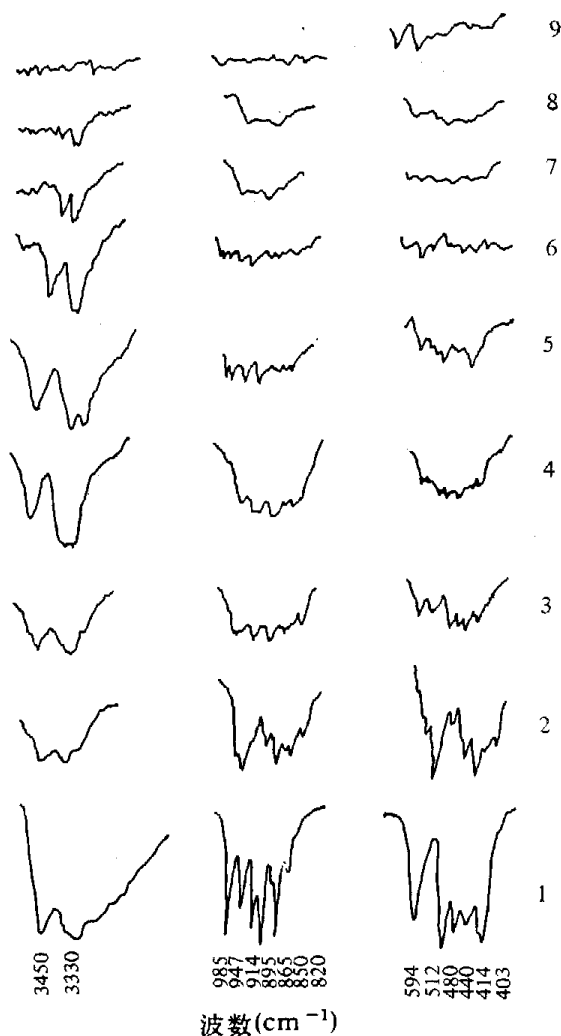


图3 未被HCl腐蚀样品(样品2)的红外-反射谱图
(1—— $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿的标准谱, 2——静置365天, 3——静置302天, 4——静置242天, 5——静置180天, 6——静置109天, 7——静置21天, 8——静置7天, 9——原青铜合金)

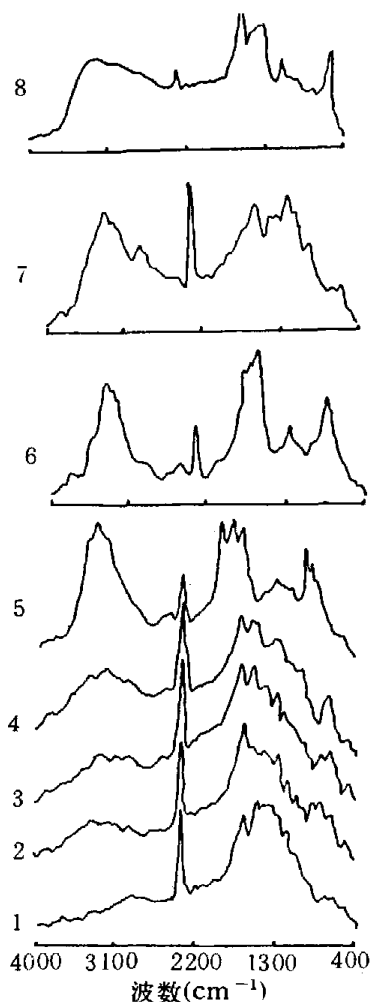


图4 青铜合金腐蚀过程的IR-PAS谱图
(1——原合金, 2——腐蚀10min, 3——腐蚀30min, 4——腐蚀50min, 5——腐蚀70min, 6—— CuCl (A. R.), 7—— $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (A. R.), 8—— Cu_2O (A. R.))

将磨平的青铜合金块(成分同上)置于光声池中,测得图谱 4-1. 取出样品,滴加 pH=1 的盐酸进行腐蚀,并定时吹干样品再行测定其光声光谱图. 腐蚀时间与谱图变化如图 4-2—5 所示. 图 4 中 6—8 分别为 CuCl , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 及 Cu_2O 的标准谱图. 图 4 表明,在青铜表面被腐蚀初期(70 min 以内),首先生成的是 CuCl ,而后逐渐出现 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿固体(结合图 1),即合金生锈过程中 Cu 元素是逐步被氧化的,而其中间产物为 CuCl (注:图 4 中波数为 2300 cm^{-1} 附近的尖峰为空气中的 CO_2 ;少数被腐蚀样品中的水未被赶净,故在 1600 cm^{-1} 附近可见到 H_2O 的宽化峰).

2. X 射线衍射(XRD)实验

在 Cu-Sn-Pb 合金块(成分同上)的洁净表面上,滴加 pH=1 的 HCl 水溶液 3 滴,在空气中静置 5h (301K),略干后表面得暗草绿色固体粉末层. 用日本理学 D/max-rA 仪器 XRD 检测结果表明,该层内主要为 CuCl 晶体,另有少许 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿结晶和少许 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶. 将该样品固定在样品架上并在表面滴加过量 H_2O_2 水溶液($2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),在定时间隔用吹风机将溶液吹干,再进行 XRD 检测. 图 5 示出 CuCl , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 及 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结晶特征峰高随时间变化的关系曲线. 如图所示,随着反应时间延长, CuCl 峰高($D=1.91$)迅速降低,而氯铜矿峰高($D=5.48$)急剧增长, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 峰高($D=1.82$)则无明显变化.

3. 分光光度法(SPM)测定反应动力学数据

将分析纯 CuCl 粉末置于定量蒸馏水中($\geq 1.0 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),用仪器 Beckman DU-8B 波数为 780 cm^{-1} 的单色光测定样品吸光度随时间的变化规律如图 6 中各折线所示(每次测定前离心掉液体中的固体粉末). 由于新生成的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 颗粒度极细小,故测得的吸光度应为 Cu^{2+} (吸收)及 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (散射)的综合结果.

若将 CuCl 粉末置于大量蒸馏水中($\leq 3.0 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)重复上述实验,并在每次离心前加 Na_2SO_4 溶液(20 wt%)将 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 胶体沉降,所得吸光度即仅为 Cu^{2+} 离子的效应,得图 7. 图 7 表明,大约 15min 之后溶液中 Cu^{2+} 离子的浓度即已基本不再增加.

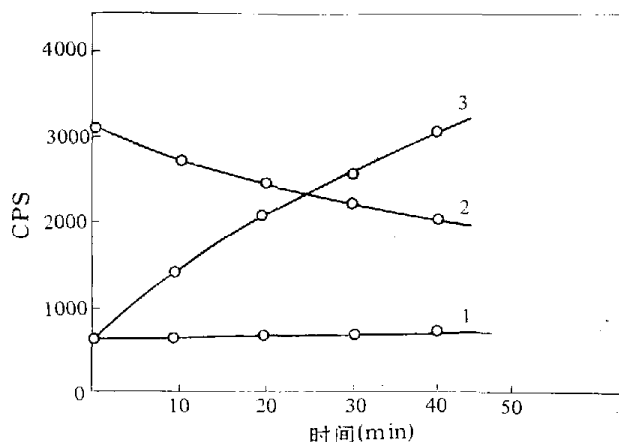


图 5 $\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 反应时间与各物质峰高变化之关系
(1—— $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c): $D=1.82$, 2—— CuCl (c): $D=1.91$,
3—— $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (c)(氯铜矿): $D=5.48$)

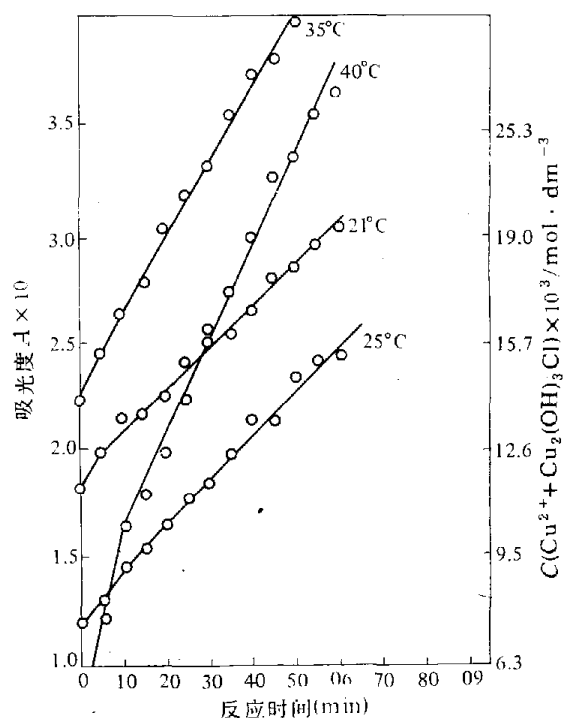


图 6 CuCl 在水中($\geq 1.0 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)的反应时间与吸光度之关系

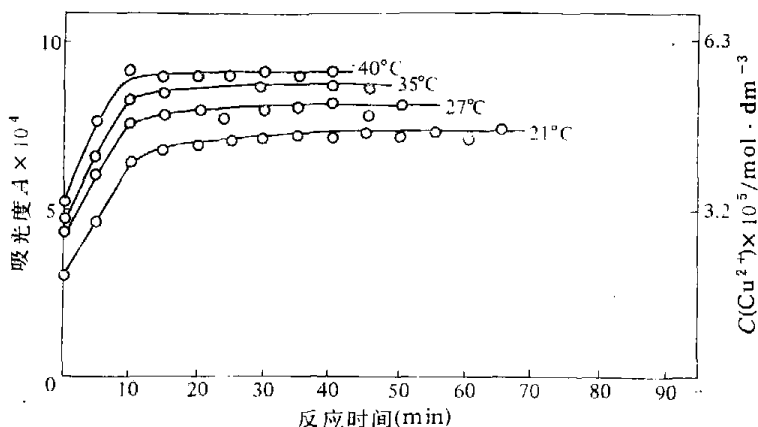


图7 CuCl 在大量水中 ($\leq 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的反应时间与SPM 吸光度之关系

改用波数 230 cm^{-1} 光重做上述实验, 结果相同.

二、讨 论

1. 实验表明, 青铜合金被HCl 腐蚀生成 +1 价及 +2 价铜锈的反应迅速. 因此在新的固相形成初期, 结晶度低, 颗粒度小, 首先形成胶体分散系. IR 及 SPM 实验均证实了这一点, 而透射电镜(TEM) 照片(图8) 直接观察到这一现象. 图8 为CuCl 粉末在水中反应30min 后的图像($\times 80k$), 图中大块黑体为CuCl, 其边缘细小颗粒组成的絮状物($\bar{d} = 30 - 40 \text{ nm}$) 为新生成的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 胶体系, 在絮状物中间可见少数结晶较完整、有一定透明度的氯铜矿结晶. 随反应时间的延长, CuCl 逐渐被消耗而 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿结晶逐渐增多和长大.

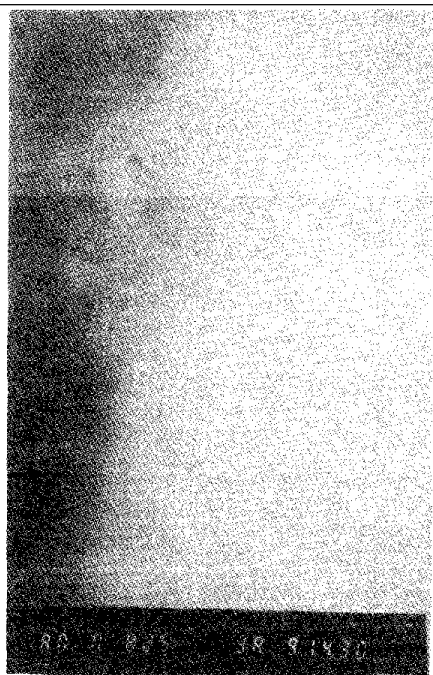


图8 $\text{CuCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反应 30 min 后的 TEM 照片 ($\times 80k$)

比较 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的成核速度 v_1 及晶粒生长速度 v_2 :

$$v_1 = k_1 \frac{C-L}{L}, \quad v_2 = k_2 D(C-L),$$

式中, L 为结晶的溶解度; C 为结晶前过饱和浓度; k_1 为晶核生成速度常数; k_2 为结晶成长速度常数; D 为分子的扩散系数. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 在水中的溶解度极低 ($K_{\text{sp}} < 10^{-40} \text{ mol/L}$) 由于锈蚀速度快, 故过饱和浓度 C 很大, $\frac{C-L}{L}$ 项则更大, 所以, $v_1 \gg v_2$, 这正是胶体分散

系形成的良好条件.

胶体颗粒对光线有较强的散射作用. 根据 Rayleigh 散射定律, 对于比光波长小的非导体质点, 其散射光强度 I 与入射光强度 I_0 之间存在下述定量关系:

$$I = \frac{24\pi^3 \gamma V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 I_0,$$

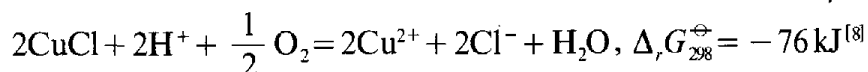
式中 n_1 , n_2 分别为分散相及分散介质的折射率; V 为质点体积; λ 为入射光波长; γ 为单位体积中的质点数.

上式表明, 散射光强与入射光波长的四次方成反比. 在 IR-REF 实验中, 样品 1 表面大量锈体微粒对高波数入射光散射极强, 以至图 1 中波数为 $3330-3450\text{cm}^{-1}$ 段内的反射光强度几近为零而检测不到特征峰所在; 而在低波数段特征峰却有较好显示. 由于样品 2 表面锈体颗粒数远少于样品 1 (即 γ 小), 散射弱, 故首先在高波数段出现特征峰.

样品 1 与样品 2 未直接接触, 但锈体却可借助空气进行“传染”. 其原因之一是在潮湿空气中样品 1 上残存的 HCl 气体分子漂流至样品 2 表面引起腐蚀; 另一原因在于锈体的微小粒子受重力制约很小, 可借助于空气的对流而传播, 尤如花粉的扩散传播一样. 许多博物馆藏的青铜文物都发生过类似情况, 即: 如果数件青铜器同置一室, 若不采用一定隔离措施, 铜锈即会从其中一件“传染”到其他无锈各件. 因此, 对青铜文物的保护应引起特别重视.

2. 在 XRD 和 SPM 实验中都发现, CuCl 在潮湿环境中氧化, 除生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 外, 还有 Cu^{2+} 离子伴随生成. 此结果还可通过 Cu^{2+} 的定性分析如生成铜氨络离子等实验验证.

Cu^{2+} 离子的伴随产生可以认为是 CuCl 在酸性环境中氧化所得:



也可看作 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 在酸性环境中的溶解.

将分析纯 CuCl 粉末置于大量蒸馏水中 ($\leq 3.0 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 测定其 pH 值随时间变化 (仪器: 国产 PHS-29A). 在不断搅拌下, 草绿色 CuCl 粉末首先变为棕红色 (298K 下, 约 15min 以内), 此阶段溶液 pH 值从开始的 4.0 降至 3.1, 溶液中出现 Cu^{2+} 离子 (棕红色粉末经 CRD 鉴定为 Cu_2O 赤铜矿晶体), 其后溶液中粉末颜色又逐渐变为淡绿色 (XRD 鉴定为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), 此阶段 pH 值又逐渐上升为 3.5; 而 Cu^{2+} 浓度却不再增加, 如图 7 所示.

事实上在该反应体系存在着氧化还原——酸碱综合平衡. 当反应

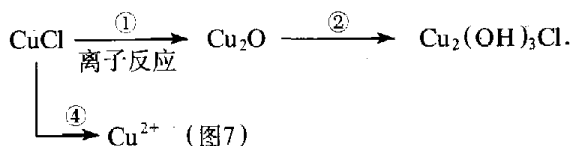


发生时, 溶液 pH 值降低. 这一结果有利于 CuCl 生成 Cu^{2+} , 而这一反应又使 pH 值升高……, 最后溶液中 Cu^{2+} 浓度及 pH 值均各自达到一平衡值. 计算表明, 在此平衡体系中 $\text{pH}=3.4$, Cu^{2+} 浓度为 $C=4.7 \times 10^{-3}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ (298K), 与实验值相近.

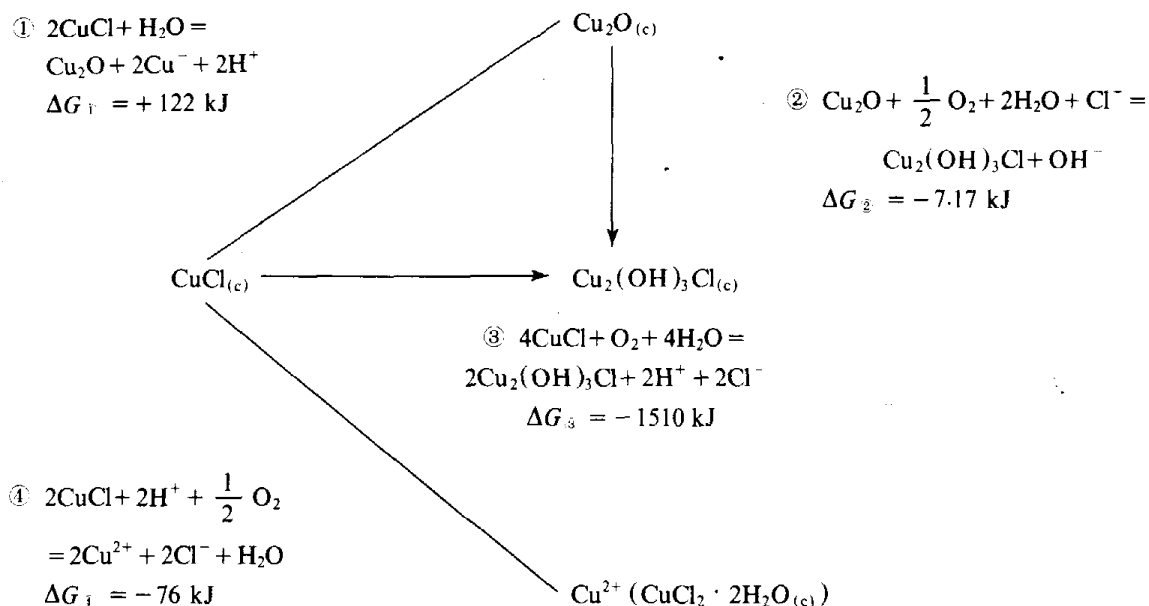
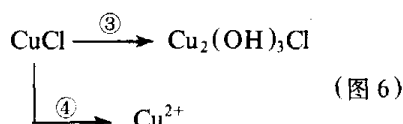
在古青铜粉状锈的分析中未发现过 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 存在. 这可能是文物经历了数千年的变迁, 由于地下水的浸泡、冲刷, Cu^{2+} 已被转移至土壤中所致.

3. 综上所述, CuCl 在潮湿空气中的氧化反应可通过下述示意图进行 (图 9).

虽然反应①的 $\Delta G_{\text{①}} \gg 0$, 但由于溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{CuCl}) = 1.2 \times 10^{-6[9]}$, 而 $K_{\text{sp}}(\text{Cu}_2\text{O}) < 10^{-20}$, 故在大量水中,



而在较少水中,

图9 $\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 反应示意图

在 SPM 实验条件下, CuCl 和 H_2O 均过量, 而 O_2 由空气供给. 此时反应速度仅受溶液与空气的接触面积大小所控制, 为表面反应, 故反应②, ③及④均表现为零级反应, 所以在图6中, 转折点(约10min左右)前后均为直线(转折点之前主要为反应④, 转折点之后主要为反应③). 图7中转折点之前为反应④, 亦为直线. 根据图6与图7的数据计算, 反应③和反应④在各温度下的速度常数及表观活化能值如表1所示. 由表1可知, 相同条件下反应③的速度常数比反应④较小, 但其反应活化能较高.

表1 反应③及反应④的速度常数与活化能*

反应③	$k_{294} = 1.23 \times 10^{-4}$	$k_{298} = 1.29 \times 10^{-4}$	$k_{308} = 1.70 \times 10^{-4}$	$k_{313} = 2.50 \times 10^{-4}$	$E_3 = 31.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
反应④	$k_{294} = 204 \times 10^{-4}$	$k_{300} = 2.24 \times 10^{-4}$	$k_{308} = 2.36 \times 10^{-4}$	$k_{313} = 2.71 \times 10^{-4}$	$E_4 = 8.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

* 反应速度常数 k 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$; 反应级数为对 O_2 的分级数.

对于 XRD 的实验结果(图5)作动力学处理时可近似假设:

- 1) 反应时 H_2O 及 H_2O_2 皆过量, 均视为常数;
- 2) 样品中 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量不变, 视为常数;
- 3) 每次实验中, X 射线穿透样品的深度相同;
- 4) 由于 $\text{CuCl}_{(c)}$ 及 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿的特征峰均很尖锐, 可用峰高表示样品中相应晶体的含量.

在上述条件下, 用微分法处理图5中的数据, 可得反应③对 CuCl 的分级数为一级反应.

三、结 论

1. 青铜合金粉状锈的生成由连续化学反应完成,即首先生成一价铜锈,然后继续氧化生成二价铜锈. 这两步反应都进行的十分迅速;
2. 粉状锈生成的初始阶段为胶体分散系,故可借助空气进行传染,具有极大的破坏性;
3. 在潮湿环境中, CuCl 氧化为两种产物: Cu^{2+} 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. 在此反应体系中存在氧化还原—酸碱综合平衡; 生成 Cu^{2+} 的反应速度常数比生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的速度常数大,但表观活化能较小;
4. 在水中 CuCl 的两个氧化反应对 O_2 均为零级反应; $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的生成反应对 CuCl 为一级反应;
5. 染有 Cl 元素的古青铜文物出土前由于缺氧,未完全氧化; 出土后在潮湿空气中会迅速继续锈化,因此及时对其进行防潮隔气处理至关重要.

参 考 文 献

- [1] Davy, T., *Philosophical Transaction of the Royal Society of London*, 116(1826), part 2, 55.
- [2] 高 英, 中国历史博物馆馆刊, 1979, 1: 121.
- [3] 王昌燧等, 中国科学 B 辑, 1990, 6: 639.
- [4] Organ, R. M., *Studies in Conservation*, 8(1963), 1.
- [5] 程德润等, 西北大学学报, 19(1989), 30.
- [6] 范崇正等, 中国科学 B 辑, 1991, 3: 239.
- [7] 彭文世、刘高魁, 矿物红外光谱图集, 科学出版社, 北京, 1982, 91—92.
- [8] Weast, R. C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 62nd ed., CRC Press Inc., 1982, D-70.
- [9] Weast, R. C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 62nd ed., CRC Press Inc., 1982, B-110.