

青铜器粉状锈生成机理研究*

范崇正 王昌燧 王胜君 张懋森

(中国科学技术大学近代化学系, 合肥 230026)

W. T. Chase

(美国史密森博物院研究院弗里尔 / 赛克勒博物馆)

韩自强

(中国安徽阜阳博物馆, 阜阳 236004)

摘 要

模拟自然界条件,在仿古青铜合金表面进行人工腐蚀,得到与古青铜器粉状锈类似的化学物质.对粉状锈的生成条件进行分析,认为氯化物、水份及氧化气氛是基本要素,而氯离子的存在是关键.

本工作始终保持对试样的结构及成分进行监测,有利于揭示事物的真象.

本文以实验及热力学计算结果为依据,对粉状锈形成的化学机理进行了探讨,认为粉状锈的延展迅速是由于两个恶性化学循环的结果.

关键词: 元素线分析, 晶间腐蚀沟槽, 恶性化学循环

粉状锈是一种恶性膨胀的铜锈.其发展之迅速,对古青铜器破坏之严重,列各类铜锈之首^[1].由于粉状锈的形成与延展,使许多珍贵青铜文物残破不堪,而且使已经出土的青铜制品仍在继续遭受侵害.因此研究粉状锈的生成机理对考古研究及文物保护均具有十分重要的意义^[2,3].

本工作在对古青铜器粉状锈进行仪器分析的基础上^[4],在仿古铜-锡-铅合金表面上模拟自然界的条件进行实验室腐蚀加工;选用X光衍射(XRD),扫描电子显微镜(SEM)、X光荧光光谱(XFS)及X光电子能谱(XPS)等手段对样品的成分、结构及价态进行检测,确证得到的一系列化学物质与古青铜器上粉状锈类似.然后改变实验条件,确定锈体生成的适宜环境及关键因素.与热力学计算结果对照,探索粉状锈生成的机理及其延展迅速的原因.

本文1990年1月23日收到,1990年5月26日收到修改稿.

*国家自然科学基金资助项目.

一、青铜合金上粉状锈的模拟制备

在仿古浇铸的铜-锡-铅合金(Cu:Sn:Pb = 70:25:5 Wt%)的洁净表面上,分别滴加不同液体试剂,所得结果如表1所示.

表1 青铜合金腐蚀实验条件及样品检测结果

实验及样品编号	试剂处理条件	样品存放条件	样品存放时间	XRD 检测结果
实验1得样品1	0.1N HCl 水溶液 3 滴	空气中静置 (28°C)	5 h 略干得暗草绿色固体粉末	主要为 CuCl 晶体;少许 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿结晶
实验2得样品2	4N H_2O_2 水溶液 3 滴 表面冒出细小气泡	空气中静置 (28°C)	18 h 干燥得棕红色粉末	Cu_2O 赤铜矿结晶;少许 SnO_2 锡石
实验3得样品3	0.1N HCl + 4N H_2O_2 混合水溶液 3 滴 出现鲜绿色沉淀	空气中静置 (28°C)	18 h 干燥	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿晶体
实验0得样品0	不加任何试剂处理	空气中静置 (28°C)	18 h	Cu-Sn 合金的 α, δ, β' 相结构; 少许金属 Pb 晶粒

样品1,2,3的表观形态,见图版I-1.图版I-2,3为样品1和样品3横剖面上的氯元素线分析.在放大1.5 k 倍的SEM照片上,两样品外表锈层(图版I-2,3的右部)氯的分布较多,并均有侵入基体的趋势.值得注意的是,在外表锈层与基体的接合部分,可见到合金被浸蚀成细小沟槽的清晰痕迹.而样品2则无此现象.

上述实验结果表明,粉状锈的生成需要三个基本条件:(1)氧化气氛;(2)潮湿环境;(3)可溶性氯化物.

进一步的实验及结果如表2及表3所示.

表2

实验及样品编号	试剂处理条件	样品存放条件	样品存放时间	XRD 检测结果
实验4得样品4	同实验1	空气及 28°C 饱和水蒸汽	18 h 后吹干 暗草绿色粉末 层边缘出现鲜绿色固体	CuCl 晶体及较多 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿结晶
实验5	分析纯 CuCl 粉末不加试剂处理	空气及 28°C 饱和水蒸汽	24 h	CuCl 晶体及少量 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿结晶

实验1,4,5表明,空气中的氧即足以将Cu-Sn合金中的Cu氧化生成CuCl,且可进一步生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

实验1,4,6,7,8表明,环境的湿度变化对粉状锈生成的影响十分明显.

实验9用盐酸及氢氧化钠调节NaCl饱和溶液,得到pH=1—14的一系列液体试剂.

表 3

实验及样品编号	试剂处理条件	样品存放条件	样品存放时间	XRD 检测结果
实验 6 得样品 6	0.1N HCl 水溶液 3 滴	空气及 28°C 饱和水蒸汽	7 天	表面主要为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿; 少量 CuCl 结晶
实验 7 得样品 7	同上	将 XRD 检测后的样品在空气及饱和水汽中再静置	7 天	氯铜矿特征峰高平均增高 24%; CuCl 衍射峰完全消失
实验 8 得样品 8	同上	将 XRD 检测后的样品在变色硅胶保干器中静置	7 天	氯铜矿特征峰高平均降低 20%; 少量 CuCl 结晶

分别用这些试剂滴加到仿古 Cu-Sn 合金的洁净表面上,并在空气及 28°C 饱和水蒸汽中保持湿润一周,得到一系列样品. 表观可见,经 $\text{pH} < 5$ 的试剂处理过的样品表面上有明显绿色沉积物;而经 $\text{pH} \geq 5$ 的试剂处理过的样品表面未见绿色固体生成. 经 XRD 检测,各样品上氯铜矿特征峰高与试剂 pH 值的关系如图 1 所示.

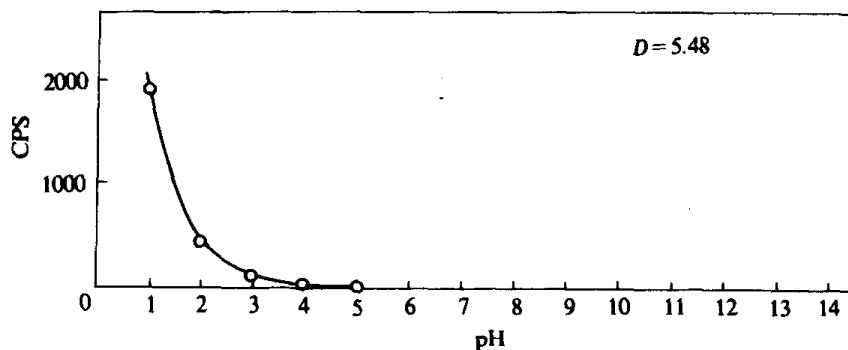
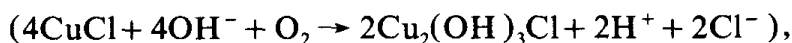


图 1 氯铜矿特征峰高与处理试剂 pH 值之关系

(样品滴加试剂后,在空气及 28°C 水蒸汽中静置 7 天进行测定)

上述实验表明, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 易在酸性环境中生成. 碱式氯化铜分子中含有碱性基团 OH^- . 可以推断: 一旦有 CuCl 生成,则在潮湿的氧化气氛中便有 $[\text{OH}^-]$ 迁移至固相锈体中生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,致使周围局部环境中的酸度提高, pH 值降低;同时 CuCl 中的部分 Cl^- 离子转移入环境中



而这一结果又为 CuCl 的进一步生成沉积提供了有利条件……. 因此,在青铜器生成粉状锈的过程中,存在着这样一个恶性循环. 在已发掘出土的一些青铜文物上染有粉状锈. 若在潮湿空气中放置一段时间,会发现仍有鲜绿色固体粉末自铜器表面膨胀而出. 这一现象可从上述分析中得到解释.

由前述实验结果还可推断,在我国酸性土壤分布较广而湿度又较大的南方地区出土的青铜文物受粉状锈破坏的程度会更为严重.

二、粉状锈生成机理之探讨

经 X 光电子能谱分析,青铜合金产生的粉状锈体中, Pb 氧化后主要以 PbO 形态存在; Sn

则主要以 SnO_2 形态存在. 二者都较稳定. 因此, 对粉状锈的研究, 主要集中于含量最高而存在形态又较复杂的铜元素的演变.

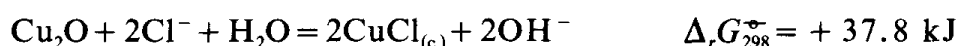
1. 关于铜的氧化途径

常温常压下, 金属铜在空气中即可氧化:



在铜的两种氧化物中, Cu_2O 比较稳定. 此与古青铜器上的锈体分析结果一致^[4].

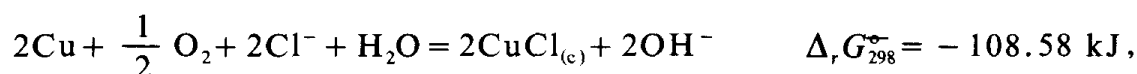
在古锈分析中未发现 CuCl 的存在. 热力学数据表明:



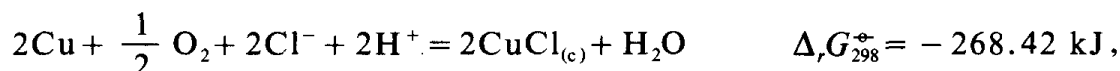
发生这一反应的趋势很小. 在分析纯 Cu_2O 粉末试剂上滴加 0.1 N HCl 并保持湿润一周, 表面仅出现少许氯铜矿粉末.

上述实验及热力学数据均说明, 如果铜元素先氧化为 Cu_2O , 则继续氧化为 CuO 或氯化为 CuCl 都较困难.

如果外界环境中除空气外, 同时还有 Cl^- 离子存在, 则铜元素的氧化途径将完全改变, 而首先直接生成 CuCl :



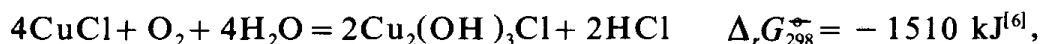
若此反应发生在酸性溶液中,



可见该反应具有极强的正向反应趋势.

样品 7 的 XRD 分层分析验证了上述计算结果. 样品 7 最表层为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的氯铜矿结晶; 剥离此鲜绿色表层出现浅黄褐色层, 鉴定为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的副氯铜矿结晶; 再下面一层为暗草绿色, 主要为 CuCl 结晶; 最底层则为 Cu-Sn 合金各相. 上述各层中均未发现 Cu_2O 或 CuO 结晶.

分层分析实验同时也证明了从 CuCl 氧化生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 十分容易. 根据 Organ 的计算, 反应



为进一步证实, 将分析纯 CuCl 粉末试剂取两份分别置于二容器中. 其一滴加 $4\text{NH}_2\text{O}_2$ 水溶液, 另一滴加蒸馏水. 其二样品在湿润的空气中保存三日后, 测定其晶相结构均已变为氯铜矿.

由上述实验及分析可见 Cl^- 离子在粉状锈生成过程中的关键性作用.

按上述分析, 古青铜器上的粉状锈体中, Cu_2O 与 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 两相共存的现象即可作如下解释: 当环境中仅有空气而无 Cl^- 存在时, 青铜中的 Cu 将氧化为 Cu_2O ; 当环境中同时有空气及 Cl^- 存在时, Cu 通过生成 CuCl 而最终变为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. 由于 Cu_2O 和

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 二者都比较稳定,故可长期共存. 古青铜器历经千年沧桑,环境数度变迁,完全可能几经 Cl^- 离子的“有”及“无”的变化,故 Cu_2O 与 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 层亦可交替出现在同一器皿上. 在安徽寿县蔡侯墓出土的青铜编钟残片上即可观察到此类现象^[4].

CuCl 转变为氯铜矿的动力学实验如下: 在上述样品 1 表面滴加 4N H_2O_2 水溶液,并用吹风机在定时内吹干,然后进行 XRD 检测. 由于该样品是固定在样品架上进行处理的,故每次 XRD 测定的位置基本相同. 图 2 给出了 H_2O_2 滴加时间与 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ($D=5.48$) 及 CuCl ($D=1.91$) 特征峰高度变化的关系图. 由图可知,在被 HCl 浸蚀过的青铜合金表面,随着 H_2O_2 氧化时间的延长, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的含量不断增加而 CuCl 则不断被消耗,而且这一反应进行得相当迅速,以致在 40min 内即可观察到各晶相含量的明显变化.

2. Cu-Sn 合金基体的腐蚀

该合金基体首先是沿着 α 相晶粒间的高锡相被浸蚀的.

图版 I-4 为一柄染有粉状锈的春秋时期青铜剑的横剖面形貌图. 在放大 300 倍的 SEM 照片的左部为锈体,右上角为未被浸蚀的 Cu-Sn 合金基体,中间的过渡部分可见到合金晶粒间被浸蚀的清晰痕迹. 图版 II 为该样品过渡层与基体结合部的元素线分析照片. 由图可知,在合金基体中颜色较暗的大晶粒中 Cu 含量较高而 Sn 含量较低,为 α 相. 晶粒间的树枝状浅色区域中, Sn 含量较高而 Cu 含量较低,为 $\delta+\alpha$ 相. Pb 在此两种结构中分布较均匀,只在 $\delta+\alpha$ 相中略多. Cl 元素的线分析表明 Cl 是从外界侵入的,而且在被浸蚀的 $\delta+\alpha$ 相中分布明显增多.

上述 Cl^- 对合金基体的浸蚀深入情况与图版 I-2,3 的实验结果相似. 若用纯度为 99.9% 的电解铜板做盐酸腐蚀实验,虽然表面亦有 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 生成,但横剖面上未见 Cl^- 的纵深浸蚀沟槽.

从化学键分析,由于金属铜的电极电位高于锡^[7],故在电解质溶液中比锡稳定,较难氧化. 但在 Cu-Sn 合金中的铜原子与纯铜金属中的原子所处状态不同. 由于 Sn 原子较易被氧化,从而破坏了与 Cu 原子的金属键,使 Cu 原子也较纯铜金属中的原子易被氧化. 因此 Cu-Sn 合金中的高锡相首先被浸蚀.

由铜-锡平衡相图可知^[8],高温下 Cu 与 Sn 的液相熔融物在降温过程中,首先析出富铜的 α 相固熔体颗粒,此时在剩余的液相中 Sn 含量相应增加. 如果 Sn 在原合金总组成中的含量低于 30wt% (此正是古青铜器的组成范围),则在温度继续降低至 798°C 开始析出固态 β 相. 此相出现在大量 α 相晶粒之间. 当温度继续降低至 755°C 以下时, Sn 含量更高的合金相开始析出. 理论上 β 相在温度低于 586°C 时是不稳定的,应转晶为 $\delta+\alpha$ 相(或 $\varepsilon+\alpha$ 相),但由于原子在固相中运动困难,使得在降温速度较快的过程中 β 相不能全部转变为其他相而以 β' 相的形式保留下来. β' 相本质上是热力学的非平衡态,在外界条件影响下极易受到破坏. 文献[9]指出,在含有 Cl^- 离子的酸性介质中, β' 相优先被腐蚀. 在我们对仿古 Cu-Sn 合金进行的腐蚀实验中,亦发现首先被浸蚀的是 β' 相.

当盐酸及溶解氧沿着首先被浸蚀的高锡相(β' 相及 δ 相)深入 Cu-Sn 合金基体的同时,粉状锈随即生成. 由于 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的密度($3.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)远低于原 Cu-Sn 合金的密度($>8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),因而锈体即沿着 α 晶粒间的空隙膨胀而出,沉积于铜器表面,使整个器具表面加厚,并呈疏松的绿色.

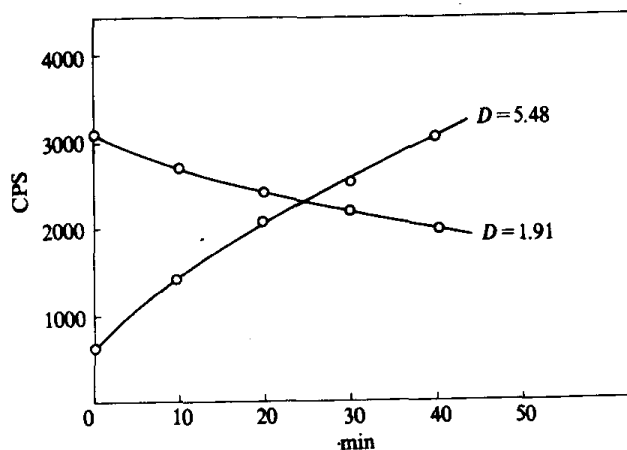


图 2 样品 1 上 H_2O_2 的滴加时间与 CuCl 及氯铜矿峰高变化之关系

也正由于锈质的疏松,使外界的 Cl^- 及溶解氧更易于沿高锡相继续深入基体内部而形成晶间腐蚀沟槽. 此即是被称为“晶间腐蚀”的现象^[10,11]. 如此浸蚀与生锈的恶性循环使 α 晶粒间的结合力不断削弱及至消失,从而动摇了青铜器的整体结构,最后全部瓦解变成不堪一击的锈块.

3. 二价铜化合物生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的可能性

在分析纯 CuO 的黑色粉末上滴加 0.1N HCl 水溶液,保持湿润一周,在边缘发现少许绿色粉末,经 XRD 鉴定为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

在分析纯 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 蓝色结晶粉末上滴加 0.1N NaOH 水溶液,保持湿润一周,在 $\text{pH} \geq 9$ 的中心区得到深蓝色 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀;但在 $\text{pH} \leq 5$ 的边缘区域出现鲜绿色固体,经鉴定为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

上述实验表明,在适当条件下,二价铜的化合物也可转化为粉状锈;同时也证明 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 更易在酸性环境中生成. 在碱性环境中生成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 静置后分解为黑色 CuO 固体.

古青铜器历经数千年沧桑变化,外界条件千差万别. 全面考虑生锈问题应看作是一个热力学综合平衡体系. 因此,在确定了粉状锈生成的主要途径的同时,也不能完全排除其他可能性. 例如,在较高温度下 ($> 80^\circ\text{C}$), Cu 直接氧化为 CuO ; 又例如,在酸性的氧化气氛中, Cu^+ 可发生歧化反应,变为二价铜盐和金属铜. 在一块东汉龙虎纹镜的绿色锈层中,曾发现一个完全不含 Sn 的 Cu_2O 条形区域,这就可能是 Cu^+ 歧化后生成的金属铜重新氧化并聚集的结果.

三、结 论

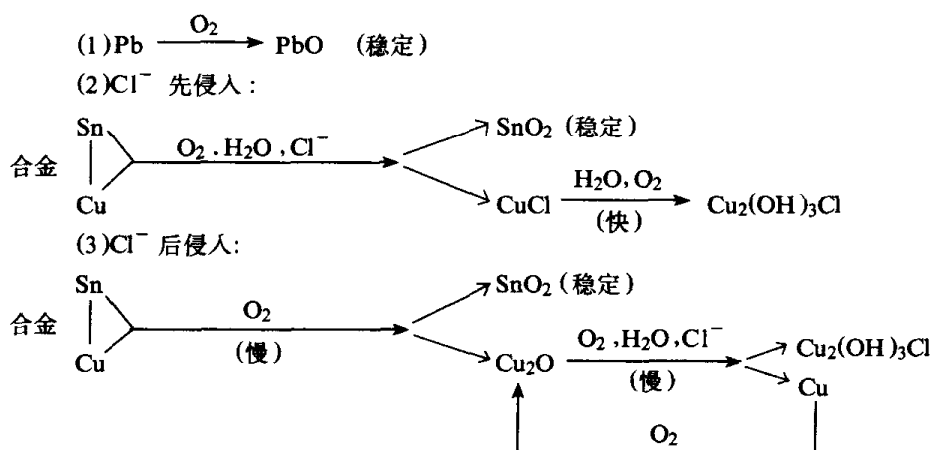
1. 青铜器上生成粉状锈需具备三个基本条件: (1) 氧化气氛; (2) 潮湿环境; (3) 水溶性氯化物.

2. 氯离子的存在是生成粉状锈的关键. 由于它的存在,改变了铜的氧化途径,大大增强了铜的氧化趋势,加快了反应速度. 此外,由于 Cl^- 优先对高锡相的浸蚀,使得青铜器优先沿着 α 相晶粒之间被腐蚀破坏并深入基体纵深,直至动摇 Cu-Sn 合金的整体结构.

3. 在 pH 值较低的环境中,粉状锈生成趋势较强,速度较快. 随着局部潮湿环境中碱性基团 $[\text{OH}^-]$ 的被消耗,锈化过程更易于进行,使粉状锈呈恶性循环发展.

4. 由于锈体的密度远小于原合金基体,因而锈体形成后,沿着晶间腐蚀沟槽膨胀而出,使铜器表面变绿,疏松. 此时外界的 Cl^- 及溶解氧更容易沿晶间进一步深入基体,形成另一个恶性循环.

5. 粉状锈的化学生成机理可认为按如下示意图进行:



途径(2)可认为是青铜器的“点蚀”机理,而途径(3)是“面蚀”机理. 与途径(3)相比较,途径(2)的反应趋势强,速度快,破坏性大,应是生成粉状锈的主要途径.

作者衷心感谢钱临照先生、杨承宗先生的指导与支持.

参 考 文 献

- [1] 高英, 中国历史博物馆馆刊, 1979, 1:121 — 134.
- [2] Sease, C., *Studies in Conservation*, 23(1978), 76 — 85.
- [3] 程德润等, 西北大学学报, 19(1989), 1:30 — 37.
- [4] 王昌燧等, 中国科学B 辑, 1990, 6:639 — 644.
- [5] Robert C. W., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 62, ed., CRC Press, Inc., 1982, D70.
- [6] Organ, R. M., *Studies in Conservation*, 8(1963), 1—9.
- [7] Robert, C. W., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 62, ed., CRC Press, Inc., 1982, D155.
- [8] Smithells, C. J., *Metals Reference Book*, 5th, ed., Butterworths, London, 1976, 593.
- [9] 金属图谱编写组, 金属图谱, 电力工业出版社, 1980, 300.
- [10] H. 克舍, 金属腐蚀, (吴荫顺译), 化学工业出版社, 1984, 393 — 404.
- [11] M. G. 方坦纳, N. D. 格林, 腐蚀工程 (左景伊译), 化学工业出版社, 1982, 63 — 64.