

古铜镜表面层内纯铜晶粒的形成机理*

王昌燧 吴佑实^① 范崇政 王胜君 华觉明^②

(中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026;

① 安徽机电学院, 芜湖 241000;

② 中国科学院自然科学史研究所, 北京 100010)

关键词 古代黑镜、纯铜晶粒、价电子结构分析

中国古代青铜器锈蚀层中经常有纯铜晶粒存在^[1,2]。一些学者认为古代铸造青铜器皿时, 由于炉温不高, 所添加的铜料未能完全熔化, 致使残余纯铜晶粒存在; 另一些学者认为纯铜晶粒来源于未被完全熔化的“垫片”; 还有一些学者则认为青铜组织中的富锡相被氧和氢氧根侵蚀后, 由于反合金作用, 沉淀出了纯铜晶粒。尽管纯铜晶粒的形成机理至今尚无定论, 然而由于这一问题与铸造工艺有着密切的联系, 因此一直受到冶金史界的关注。

我们研究古代铜镜的结构成分和铸造工艺数年, 曾发现一些铜镜和其它青铜器皿一样, 其表面层内也有纯铜晶粒^[3]。古铜镜表面层实质上是一种具有耐腐蚀性能的锈蚀层, 探讨该层内纯铜晶粒的形成过程, 显然有助于对铜镜表面层形成机理和其它各类青铜器锈蚀层内纯铜晶粒形成过程的研究。

1 实 验

中国古代黑镜分两类, 表面黑而发亮的称为“黑漆古”铜镜, 表面不亮的称为普通黑镜。采用X射线衍射和扫描电镜技术对23块古代铜镜残片的表面层进行测试分析, 发现两类黑镜表面层内都有 SnO_2 和 δ 相铜锡合金。其中, “黑漆古”铜镜表面层的 SnO_2 含量较高, 结晶状态较好, 而普通黑镜的 SnO_2 含量则较低, 结晶状态也甚差。需要说明的是, 这里所谓的 SnO_2 , 实际上是一种具有锡石结构但部分锡原子被铜原子取代了的物质, 因此在本文中, 常用 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ 或 SnO_2 表示。至于 δ 相铜锡合金, 普通黑镜表面层内的含量一般都高于“黑漆古”铜镜表面层内的含量。除此之外, 普通黑镜的表面层内通常还含有一定量的 α 相铜锡合金、纯铜相和一些未知杂相。

显然, 纯铜相的出现是有规律的, 它总是伴随着 α 铜锡合金相、较大量的 δ 铜锡合金相以及 SnO_2 而存在。黑镜表层内 α 铜锡合金相的较宽衍射峰, 表明这些 α 相晶粒的锡含量有一个较宽的分布。所有这些, 都使人联想到这里的纯铜相有可能是 α 铜锡合金相扩散相变的结果。

1992-05-20 收稿, 1992-11-10 收修改稿。

* 国家自然科学基金及中国科学技术大学结构分析开放实验室基金资助项目。

2 价电子结构分析

鲍林^[4]建立的双原子晶体结构中, 原子 u 和原子 v 的共价电子对数 n_{uv} 、原子间距 $D_{uv}(n_s)$ 以及原子单键半径 $R_u(1)$ 、 $R_v(1)$ 之间的关系为:

$$D_{uv}(n_s) = R_u(1) + R_v(1) - \beta \log n_s, \quad (1)$$

式中 β 为已知参量。余瑞璜先生将这一关系发展成为键距差分析法 (BLD)^[6], 利用这一方法, 可求出固体中各共价键上的共价电子对数 n_s 。

如上所述, 普通黑镜表面层总是含有 α 、 δ 铜锡合金相和 $\bar{\text{SnO}}_2$ 。按照 (BLD) 方法, 对 $X = 0, 0.15, 0.16$ 和 0.17 的 $\bar{\text{SnO}}_2$ 的价电子结构进行计算, 所得结果列于表 1^[6]。

表 1 $\bar{\text{SnO}}_2$ 晶胞的价电子结构

		O	Sn		Cu				
σ		2	6		A_s^*				
$n_{\sigma C}$		2.0000	4.0000		5.6070				
$R(1), \text{\AA}$		0.7300	1.3990		1.1707				
$\beta = 0.71$									
$D_{\sigma C}, n_s$	I_s	$X = 0$		$X = 0.15$		$X = 0.16$		$X = 0.17$	
		$D(n_s), \text{\AA}$	n_s	$D(n_s), \text{\AA}$	n_s	$D(n_s), \text{\AA}$	n_s	$D(n_s), \text{\AA}$	n_s
a	8	1.9463	1.6559	1.8987	1.6967	1.8955	1.6993	1.8923	1.7020
b	4	2.2335	0.6522	2.1789	0.6837	2.1752	0.6861	2.1716	0.6880
c	2	2.2335	0.0745	2.1789	0.0873	2.1752	0.0882	2.1716	0.0892
		$X = 0$	$X = 0.15$		$X = 0.16$		$X = 0.17$		$X = 0.25$
$(\bar{\text{Sn}})\bar{U}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		2297	2230		2225		2221		2044
$(\text{O})\bar{U}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		1247	1214		1212		1209		1113

α 铜锡合金相的晶体结构和纯铜相相同, 只是其晶胞中部分锡原子占据了铜原子的位置。当铜原子百分比为 X 时, α 相的价电子数 $n_{\sigma C}^{\text{II}}$ 与单键半距 $R^{\text{II}}(1)$ 的关系为

$$\begin{cases} n_{\sigma C}^{\text{II}} = (4X - 3)n_{\sigma C}^{\text{IICu}} + 4(1 - X)n_{\sigma C}^{\text{IISn}}, \\ R^{\text{II}}(1) = (4X - 3)R_{\text{Cu}}^{\text{II}}(1) + 4(1 - X)R_{\text{Sn}}^{\text{II}}(1), \end{cases} \quad (2)$$

这里假设锡原子占据的全是顶角位置, 即位置 II。根据文献 [5] 的约定, 有

$$\begin{aligned} \lg r_b &= \lg(n_b/n_s) = [D(n_s) - D(n_b) + R_u(1) - R_v(1)]/\beta, \\ \lg r_c &= \lg(n_c/n_s) = [D(n_s) - D(n_b) - R_u(1) - R_v(1)]/\beta, \\ n_s &= \Sigma n_{\sigma C} / \Sigma I_s r_s. \end{aligned} \quad (3)$$

式中 A, C 分别为顶角原子与近邻面心原子和近邻顶角原子, 而 B 为面心原子与近邻面心原子的共价键标记, I_s 为各键等效键数。根据杂化态理论和公式 (1), (2), (3), 可以求出各 n_s , 再引用键能 e_0 数据^[7], 即可求出 α 相内铜、锡原子的结合能。表 2 列出了 $X = 0.8125, 0.875, 0.9087, 0.9375, 0.9440, 0.9726$ 和 $X = 1$ 时的计算结果。

利用相同的方法, 可求得 δ 铜锡合金相中铜、锡原子的平均结合能, 有关数据列于表 3。表中 β 取 0.7100, 所有共价键键距差 ΔD 均小于 $0.04 \text{\AA}$ 。

表 2 α 铜锡合金相晶胞的价电子结构

		Cu ^I	Cu ^{II}	Sn ^{II}				
σ	A_{12}^*	A_{10}^*	6					
n_{ec}		6.0301	5.6814	4				
$R(1), \text{\AA}$		1.1608	1.1690	1.3990				
$\beta = 0.600$								
不同铜原子比X的价电子对数 n_s								
$D_{uv}(n_s)$	I_s	$X = 0.8125$	$X = 0.875$	$X = 0.9087$	$X = 0.9375$	$X = 0.9440$	$X = 0.9726$	$X = 1$
a, Cu ^I -Sn ^{II}	24	0.6220	0.5863	0.5650	0.5459	0.5415	0.5216	
b, Cu ^I -Cu ^I	24	0.3109	0.3654	0.3966	0.4242	0.4306	0.4588	0.4696
c, Sn ^{II} -Sn ^{II}	6	0.0202	0.0153	0.0131	0.0114	0.0110	0.0096	
$\Delta D, \text{\AA}$		<0.03	<0.028	<0.028	<0.028	<0.028	<0.028	<0.028
Cu ^I , $u^I, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		956.34	1032.50	1074.27	1110.25	1118.49	1154.19	1215
Sn ^{II} , $u^{II}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		1365.73	1330.62	1320.62	1292.01	1286.30	1255.32	
$\bar{u}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		1033.10	1069.77	1083.55	1121.67	1127.89	1156.96	1215
$e_a, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		182.9	189.15	192.49	195.33	195.96	198.76	201.48
$e_c, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		196.77	198.34	199.19	199.92	200.07	200.79	201.48
$e_b, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				201.48				

表 3 δ 铜锡合金相的价电子结构

	Cu(A,IT)	Cu(A,OH)	Cu(A,CO)	Cu(B,IT)	Cu(B,OT)	Cu(B,OH)
σ	A_{14}^*	A_{14}^*	A_{15}^*	A_{15}^*	A_{14}^*	A_{14}^*
n_c	6.77012	6.77012	6.8788	6.8788	6.9870	6.77012
$R(1), \text{\AA}$	1.14344	1.14344	1.14085	1.14085	1.13831	1.14344
$u, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	682.5	696.36	707.10	804.54	892.78	691.22
	Cu(C,IT)	Cu(C,OT)	Cu(C,OH)	Cu(C,CO)	Cu(D,IT)	Cu(D,OT)
σ	A_{14}^*	A_{15}^*	A_{15}^*	A_{14}^*	A_{14}^*	A_{15}^*
n_c	6.98696	6.8788	6.8788	6.77012	6.77012	6.8788
$R(1), \text{\AA}$	1.13831	1.14085	1.14085	1.14344	1.14344	1.14085
$u, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	887.43	855.16	868.5	689.0	709.15	835.26
	Cu(D,CO)	Sn(A,OT)	Sn(B,CO)	Sn(D,OH)	所有铜的 $\bar{u}$	所有锡的 $\bar{u}$
σ	A_{14}^*	6	6	6		
n_c	6.77012	4	4	4		
$R(1), \text{\AA}$	1.14344	1.3990	1.3990	1.3990		
$u, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	646.41	1191.53	964.35	949.71	740.42	1001.67

3 分析与讨论

价电子结构的数据表明,铜含量越高, α 铜锡合金相的体系能量则越低,体系也越稳定,因而纯铜相最稳定。 $\bar{\text{SnO}}_2$ 的情况与之相反,锡含量越高,其体系随着能量的降低而越来越稳定。按照能量最小原理,当两相共存时, α 铜锡合金相内的锡有向 $\bar{\text{SnO}}_2$ 扩散的趋势,而 $\bar{\text{SnO}}_2$ 内

的铜则有向 α 相扩散的倾向,这种扩散一旦发生,其结果必然导致纯铜晶粒和锡含量较低的 α 铜锡合金相产生。显然,上面叙述的实验数据与这里的分析是一致的。

扩散理论指出,物质的扩散迁移机理和速度决定于晶体缺陷,对于置换式固溶体,则决定于空位浓度^[8]。然而常温时, α 相铜锡合金内的空位浓度约 10^{-19} ,加之其结合能较高,故要在一千年左右产生一定量的纯铜晶粒是不太可能的。Booth 指出 δ 相铜锡合金 (A, 1T) 原子团的 16 个原子位置应有四个空位^[9],这表明其空位浓度约 10^{-2} ,而 δ 相内原子、特别是铜原子的结合能明显低于 α 相,故不难认识到,铜原子和锡原子在 δ 相内的扩散速度是较快的。于是,通过相界的扩散效应——其扩散速率比晶格内大几个数量级^[10], α 相内锡原子与 SnO_2 内的铜原子互相扩散,最终产生纯铜晶粒是可以在千年左右实现的。

4 结 论

对实验和价电子结构的分析和讨论,得到如下结论:(1) 纯铜晶粒是 α 相铜锡合金扩散相变的结果;(2) δ 相的存在,大大加快了 α 相扩散相变的速度。

致谢 衷心感谢钱临照教授的关心和指导。

参 考 文 献

- [1] 华觉明,中国冶铸史论集,文物出版社,北京,1986,186.
- [2] 万家保,文物保护与考古科学,1989,1(2): 32.
- [3] 王昌燧等,考古,1989,41(1): 476.
- [4] Pauling, L., *Loc. Cit.*, 1960, 420.
- [5] 余瑞璜,科学通报,1978,23(4): 217—224.
- [6] 吴佑实、王昌燧等,物理学报,1992,41(1): 170—176.
- [7] Huheey, J. E., *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Harper & Row Publishers, New York, 1978, 842—850.
- [8] Я. С. 乌曼斯基, Ю. А. 斯卡科夫著(赵坚、蔡淑卿译),金属物理,冶金工业出版社,北京,1985,121.
- [9] Booth, M. H. *et al.*, *Acta Cryst.*, 1977, B33(1): 30—36.
- [10] 徐祖耀、李鹏兴主编,材料科学导论,上海科学技术出版社,上海,1986,303.