

关于青铜文物深层有害锈形成与转化的分析研究

陈淑英 张 然 王 攀 柳 敏

(金属文物保护国家文物局重点科研基地,中国国家博物馆,北京 100006)

摘要: 为了长久保存馆藏青铜文物,有效转化深层有害锈氯化亚铜,以仿古青铜试样为对象,应用循环伏安法、恒电位极化法等电化学实验来研究青铜在模拟中性土壤介质溶液中的电化学行为,应用 X-射线衍射(XRD)、共聚焦激光 Raman 显微分析检测其腐蚀产物的主要物相。结果表明,氧化过程是生成有害锈氯化亚铜的反应,还原过程是氯化亚铜还原成铜的反应。运用扫描电子显微镜和能谱仪(SEM-EDS)进行形貌观察和微区腐蚀产物成分分析。对氯化亚铜在不同湿度环境下的变化进行了跟踪观察。由此,为除去青铜文物深层有害锈氯化亚铜所做的一系列探讨将在博物馆藏品保护方面具有一定应用价值。

关键词: 青铜文物;深层有害锈;氯化亚铜;形成与转化

中图分类号: K876.41 **文献标识码:** A

0 引言

随着文物保护理念的不断深入,将科技进步取得的成果同实践积累收获的经验相结合,成为文物保护科学与技术基础性研究的趋势,为实现文物成功保护提供充分必要条件。根据“全国馆藏文物腐蚀损失调查”课题组 2005 年度统计结果显示,我国拥有博物馆藏品 3018 万件(套),其中有 50.66% 的馆藏文物遭受不同程度的腐蚀,有 230 余万件为重度以上腐蚀,仅就馆藏金属类文物而言,存在中度腐蚀的占有 42.92%,达到重度以上腐蚀的占有 16.62%。故此,金属文物保护领域面临着严峻的腐蚀防护问题亟待解决。其中青铜文物构成馆藏金属类文物的主体,源于商周时期青铜技术高度发达,成为今天考古发掘和各大博物馆收藏重器^[1]。出土青铜器长期不稳定的主要原因是深层有害锈氯化亚铜引发的渐进性腐蚀所致。在青铜器腐蚀产物中存在两种有害锈,一是深藏在铜锈下方的氯化亚铜(CuCl),二是铜锈表层的碱式氯化铜 $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$,而氯化亚铜是在埋藏过程中累积形成的,它即使在博物馆保存条件下腐蚀仍将蔓延扩大。对此,厘清青铜文物深层有害锈氯化亚铜的形成机理和转化形式方是问题的节点,即为本项研究确立的切入点和落脚点。如何开展有害锈氯化亚铜的理论分析和实验探究,进一步寻找有效延缓和阻止青铜文物本体锈

蚀的重要渠道,将在文物保护界具有重要现实意义和应用价值。

国内外许多专家学者相继对青铜文物腐蚀特征与环境控制、机理分析和铸造工艺、研究现状及发展趋势等等^[2~7]展开多方面剖析。与青铜文物深层有害锈研究相关联的文献主要有:May R^[8]认为蚀孔底部铜阳极溶解形成白色氯化亚铜,其水解生成红色氧化亚铜覆盖于蚀孔表层,上面沉积碱式铜盐,最终呈现瘤状腐蚀产物特征;根据青铜腐蚀产物的结构,Lucey V E^[9]研究了点腐蚀中氯化亚铜结晶的生长过程;Tennent N H 和 Antonio K M^[10]提出,氯化亚铜放在潮湿滤纸上缓慢变化主要生成氯铜矿;Scott D A 和 O'Hanlon J^[11]有证据表明,氯化亚铜在相对湿度高于 45% 时,易形成氯铜矿;利用红外光声光谱(IR-PAS)监测 $\text{Cu} \rightarrow \text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的形成途径,用以测定化学键振动谱的方式确认中间产物氯化亚铜^[12];应用化学方法及电化学方法^[9,13~17]围绕青铜锈蚀状况进行研究。基于以上国内外专家学者的学术成果,对青铜有害锈氯化亚铜做更为深入探究,而展开系列实验及相关分析,为青铜文物的有效保护提供参考和借鉴。

1 实验样品与分析方法

1.1 样品预处理及实验试剂

1.1.1 样品预处理环节 采用仿古青铜试样作为

收稿日期:2013-10-18;修回日期:2014-01-17

作者简介:陈淑英(1959—),女,1983年毕业于北京师范学院化学系化学专业,副研究员,研究方向:金属文物保护与研究,E-mail:chens-huying@chnmuseum.cn

本项研究对象。试样表面经 320[#]、600[#]、800[#]、1000[#]、1200[#]砂纸逐级打磨、抛光,并用蘸有无水乙醇棉球擦拭后置于干燥器中备用。应用 Thermo NITON XL 3t 便携式 X-射线荧光分析仪检测样品所含主要元素组成及质量分数。

1.1.2 实验所用试剂 本项实验研究用到的化学试剂分别为:氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na₂SO₄)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、氯化亚铜(CuCl)、苯并三氮唑 BTA(C₆H₅N₃)、乙醇(C₂H₅OH)、2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑(AMT)(C₂H₃N₃S₂)、2-巯基苯并恶唑(MBO)(C₇H₅NOS)(以上试剂均为分析纯)、1g/L 氯离子标准溶液、2.5mol/L 硝酸钾水溶液(KNO₃ aq)、1×10⁻³mol/L 氯化钾水溶液(KCl aq)等。

1.2 分析方法与测试条件

1.2.1 电化学实验 仪器为美国 Gamry 电化学工作站,型号为 Interface 1000 多功能综合测试仪,主要应用于循环伏安测量(Cyclic Voltammetry)和恒电位极化(Set a Voltage)。

1.2.2 X-射线衍射仪(XRD) 分析仪器 Rigaku D/max 2200 型 X-射线衍射仪,工作管压 40kV,工作管流 40mA,铜靶。发散狭缝 1°,防散射狭缝 1°和接收狭缝 0.15mm。用手术刀刮取适量青铜腐蚀产物于玛瑙研钵中研成粉末状,置于样品池内压平待测。

1.2.3 扫描电子显微镜和 X-射线能谱分析仪(SEM-EDS) 分析仪器为 Hitachi S-3600 N 扫描电子显微镜,使用高真空环境模式,加速电压 20.0kV;用碳导电胶带把样品粘贴在样品台上直接进行二次电子像微观形貌观察。美国 EDAX 公司 Genesis 2000 XMS 型 X-射线能量色散谱仪,工作电压 20.0kV,进行微区元素面扫描,采集微区能谱谱图。

1.2.4 激光 Raman 光谱仪 分析仪器为美国 Thermo Nicolet 公司生产的 Almega 型共聚焦显微 Raman 光谱仪,配备 Olympus 显微镜,测试条件为:目镜 10X,物镜 50X,激发光波长 532nm 线,空间分辨率为 1~2μm,仪器分辨率为 1cm⁻¹,控制样品表面激光功率为 6.25~10mw 左右,光栅 672lines/mm,采集信号时间为 10s,扫描次数为 8 次,进行无损原位分析。选取青铜样品被腐蚀面的边缘灰白处及经循环伏安实验动电位扫描后的腐蚀产物作为检测部位,采集 Raman 光谱谱图。

2 实验结果与数据处理

2.1 电化学实验结果分析

青铜文物的腐蚀主要是电化学腐蚀,其固-液界面是进行物理-化学过程的场所,选做循环伏安测量

的电化学实验,正是利用线性电位扫描形式测定原位电化学谱的研究方法。循环伏安值用于判断电极表面微观反应进程。本实验应用三电极电解池体系装置进行测试,工作电极为青铜试样,主要元素含量为 Cu 83.43%、Sn 11.52%、Pb 4.43%;辅助电极为石墨电极;参比电极为饱和甘汞电极(SCE),扫描速率为 2mV/s。

采用模拟中性土壤介质水溶液作为电解液本体^[18],该电解液配制方法:称重 1.34 g NaHCO₃、1.42 g Na₂SO₄和 1.64 g NaCl 定容于 1 L 容量瓶中,测试该混合溶液 pH=7.5。控制实验参数:起始扫描电位(Initial E)为 -800mV、扫描电位限定条件 1(Scan Limit 1)为 +800mV、扫描电位限定条件 2(Scan Limit 2)为 -800mV、最终电位(Final E)为 -800mV;电位扫描速率(Scan Rate)为 2mV/s;电极表面积(Electrode Area)为 5.027cm²;数据点间距(Step Size)选 1mV;控制电流测量量程的最大电流(Max Current)为 10 mA;平衡稳定时间(Equilibration Time)为 5s;为了稳定开路电位,设置最初延迟时间(Initial Delay)为 10s;相对于参比电极而言,工作电极调节(Conditioning)为:去极化时间 180 s、施加 -1V 电压,用以除去氧化膜;采集青铜试样在通电时间内模拟中性土壤介质溶液中的循环伏安谱图(图 1)。

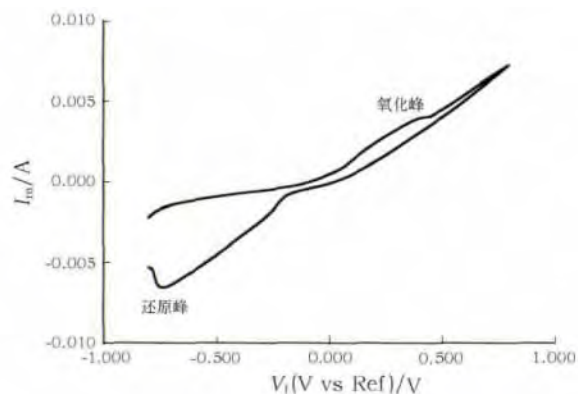


图 1 青铜试样在模拟中性土壤介质溶液中的循环伏安谱图
Fig.1 The cyclic voltammograms spectra of simulate bronze sample in neutral soil medium

电流-电压曲线包括两个分支,前半程是电位向阳极方向扫描,电活性物质在电极上氧化,产生氧化波,后半程则是电位向阴极方向扫描,氧化产物重新在电极上还原,产生还原波,完成氧化-还原过程的一个循环,为了确定青铜试样在模拟中性土壤介质溶液中氧化过程生成的化合物成分,观测氧化峰位置,选择有代表性的三个坐标点,即(X = -50.95mV, Y = 150.0μA)、(X = 404.1mV, Y = 3.930 mA)、(X = 751.3mV, Y = 6.677 mA),从而选取阳极过

程中 -50 、 400 、 750 mV 做恒电位极化各 1 小时, 累计 3 小时; 阴极体现在循环伏安谱图上还原峰坐标点 ($X = -733.8$ mV, $Y = -6.568$ mA); 应用 XRD 检测氧化产物和还原产物主要物相, 用以确认阳极发生铜氧化为氯化亚铜的反应, 阴极发生氯化亚铜还原为铜的反应。

经过电位扫描的周期性 (Periodic) 变化, 可以使阳极电流峰略升, 即可获得较为理想的氧化峰和还原峰的循环伏安谱图 (图 2)。

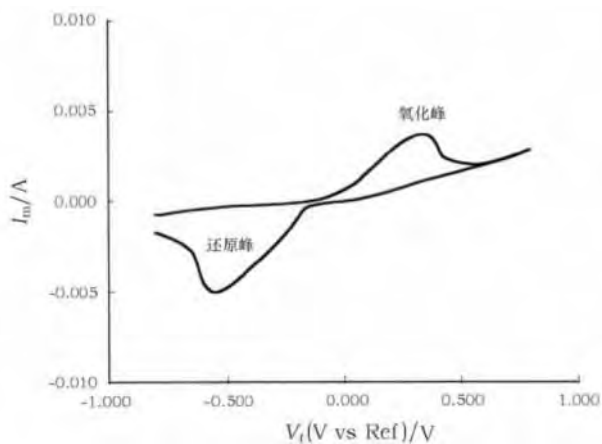


图2 连续电位扫描的循环伏安谱图

Fig. 2 Continuous potential scanning cyclic voltammetry spectrum by two cycle

2.2 X-射线衍射分析结果(XRD)

X-射线衍射仪是应用于文物保护中物相分析的手段。选择青铜试样 (Cu 84.611%, Sn 10.492%, Pb 4.391%) 在模拟中性土壤介质溶液中做恒电位 (-50 mV、 400 mV、 750 mV) 极化实验 (图 3), 历经氧化过程, 获得生成产物。借助中国文化遗产研究院配置的 Rigaku D/max 2200 型 X 射线衍射仪, 采集谱图 (图 4), 用以表征主要物相组成, 确定氧化产物的成分, 检测结果为氯化亚铜 (CuCl)。

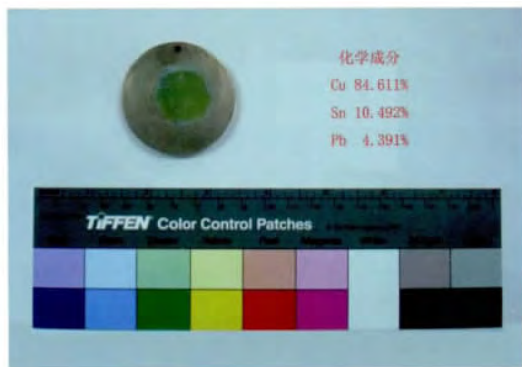


图3 青铜试样经恒电位极化后获得氯化亚铜

Fig. 3 Potentiostatic polarization Oxidation product of bronze sample-cuprous chloride (CuCl)

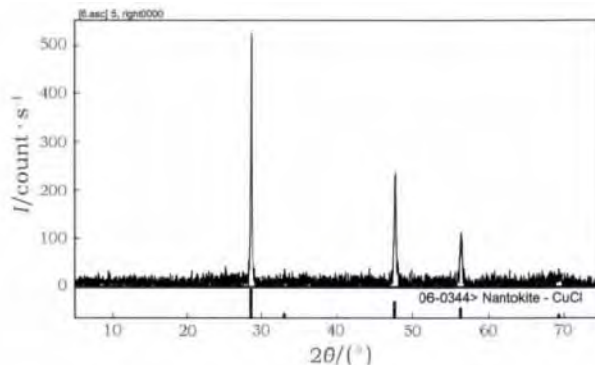


图4 恒电位极化后获得氧化产物氯化亚铜 (CuCl) 的 XRD 谱图

Fig. 4 The XRD spectrogram of cuprous chloride (CuCl), the potentiostatic polarization Oxidation product

应用仿古青铜试样 (Cu 73.965%, Sn 11.545%, Pb 4.115%) 在模拟中性土壤介质溶液中首先进行氧化过程 (400 mV、 750 mV) 然后经历还原过程 (-750 mV) 做恒电位极化实验, 采集 X-射线衍射谱图 (图 5), 用以表征主要物相组成, 确定极化产物, 检测结果为铜 (Cu)。

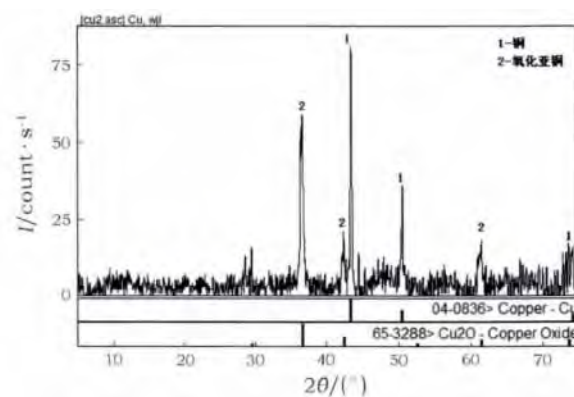


图5 经恒电位极化后得到还原产物铜 (Cu) 的 XRD 谱图

Fig. 5 The XRD spectrogram of copper (Cu), the potentiostatic polarization reduction product

2.3 扫描电子显微镜与能谱仪 (SEM-EDS) 分析结果

扫描电子显微镜能够进行文物本体的微观形貌观察, 再通过 X-射线能谱仪进行微区元素分析。本项研究利用中国文化遗产研究院配置的 Hitachi S-3600 N 型扫描电子显微镜与 EDAX Genesis 2000 XMS 型 X-射线能谱分析仪, 对青铜试样 (Cu 84.282%, Sn 11.046%, Pb 3.971%) 在模拟中性土壤介质溶液中做恒电位极化后的产物进行分析, 以期获得阳极极化产物氯化亚铜 (CuCl) 的形貌特征, 同时结合

能谱分析 ,对局部区域进行元素分布面扫描 ,了解其元素分布状况 ,采集微区能谱谱图 (图 6) ,能谱分析结果 (表 1) 。为青铜文物深层有害锈研究提供科学依据。

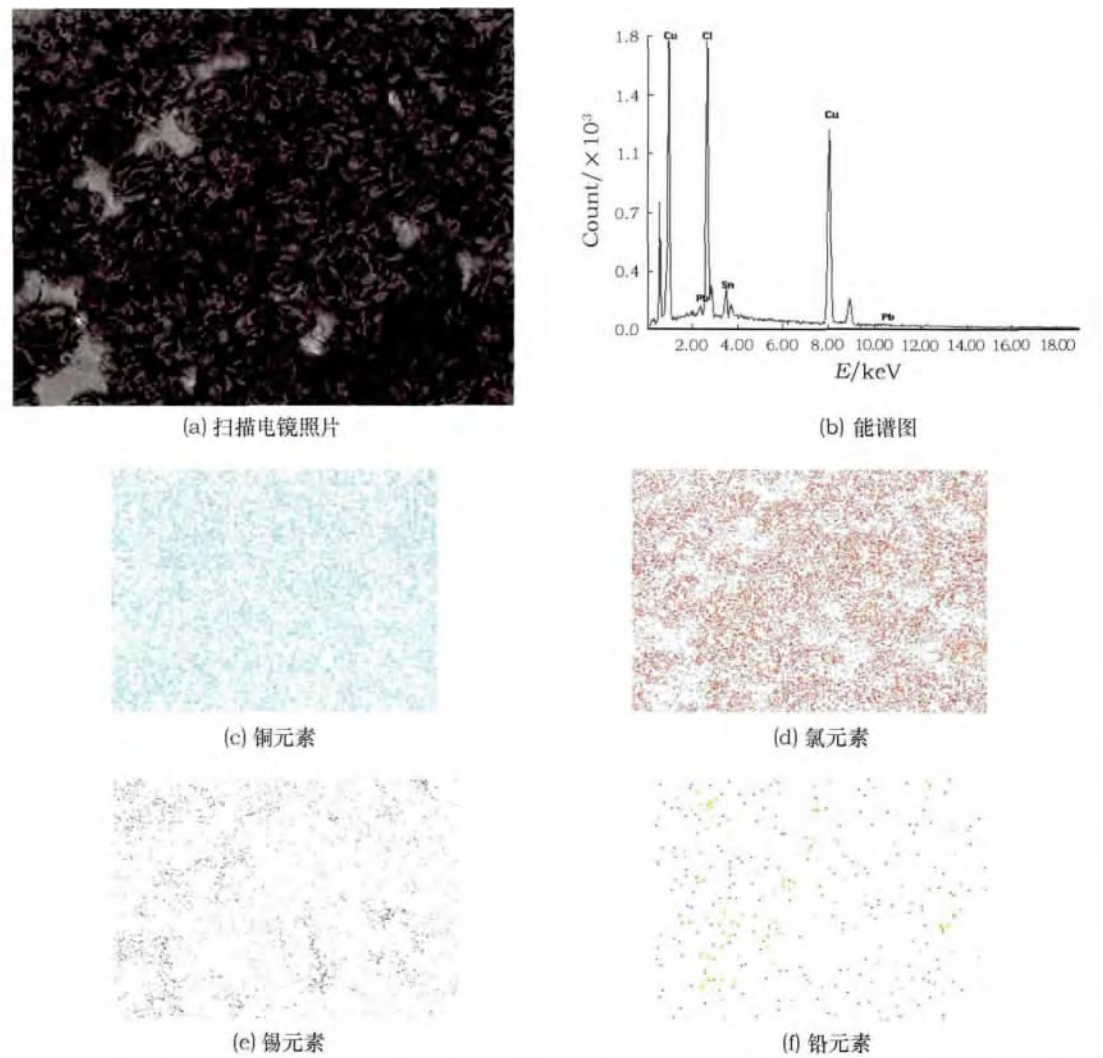


图 6 青铜经恒电位阳极极化后产物氯化亚铜的扫描电镜照片、能谱图及主要元素分布面扫描
Fig. 6 The scanning electron micrograph ,EDS micro-pattern and element distribution scanning of cuprous chloride generated after potentiostatic anodic polarization of Bronze

表 1 EDS 分析结果 I
Table 1 The EDS analysis results I

元素	质量分数 /%	原子分数 /%
Cl	20.39	32.71
Sn	4.92	2.36
Cu	71.59	64.08
Pb	3.11	0.85

采集青铜试样 (Cu 73.965% , Sn 11.545% , Pb 4.115%) 经阳极氧化为氯化亚铜 (CuCl) 再经还原析出纯铜晶粒的微区形貌特征、能谱谱图及元素分布面扫描 (图 7) 能谱分析结果 (见表 2)。

选择青铜试样一 (Cu 83.433% , Sn 11.517% , Pb 4.428%) 在模拟中性土壤介质溶液中 ,于氧化过程的 -50mV、400mV、750mV 进行恒电位极化腐

表 2 EDS 分析结果 II
Table 2 The EDS analysis results II

元素	质量分数 /%	原子分数 /%
Sn	25.17	15.68
Cu	71.42	83.10
Pb	3.41	1.22

蚀实验 ,获得阳极氧化产物氯化亚铜晶体 ,其扫描电子显微镜照片 (图 8a) 放大倍数 7000 倍 ;青铜试样二 (Cu 85.026% , Sn 9.957% , Pb 3.752%) 在模拟中性土壤介质溶液中经 400mV、750mV 阳极氧化 ,再经 -750mV 处阴极还原进行恒电位极化实验 ,析出纯铜晶粒 ,其电镜照片 (图 8b) ,放大倍数 7000 倍 ,微米级纯铜晶粒形状相似大小不一 ,排列无序。

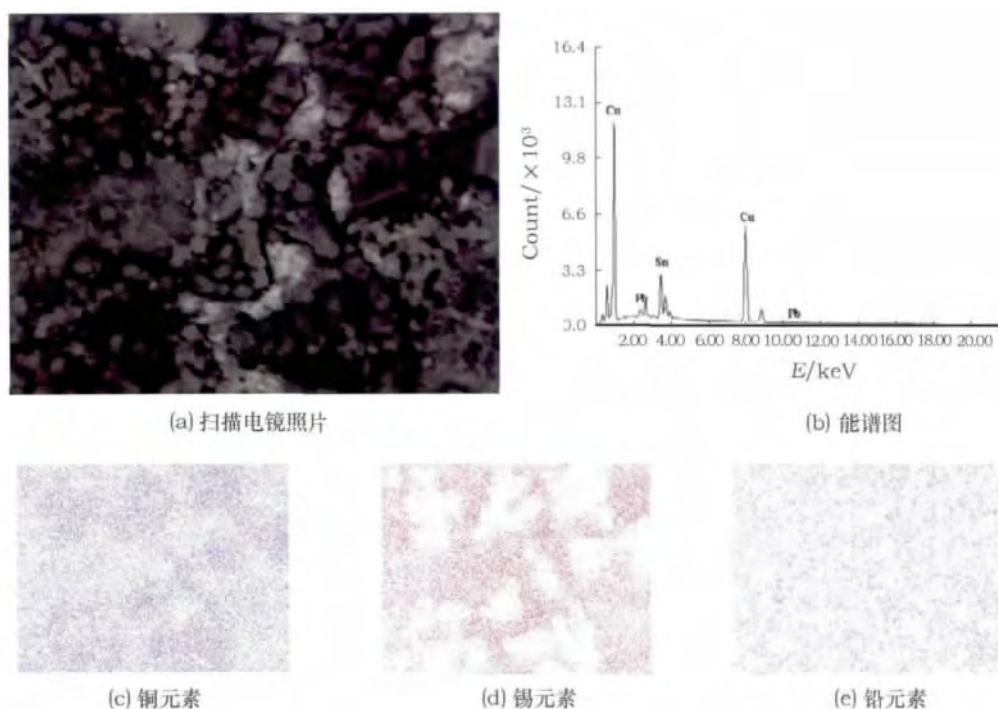


图 7 青铜经恒电位氧化极化再还原析出纯铜晶粒的扫描电镜照片、能谱图及元素分布面扫描
Fig. 7 The scanning electron micrograph, EDS micro-pattern and element distribution scanning of pure copper precipitation after oxidation by potentiostatic polarization and then reduction of bronze

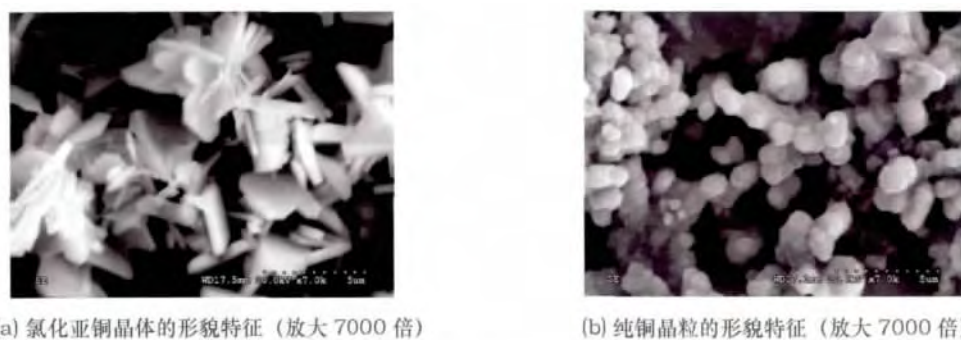


图 8 应用扫描电镜观察青铜经恒电位极化后获得氯化亚铜晶体、纯铜晶粒的形貌特征
Fig. 8 The morphology characteristics of Cuprous chloride crystal and pure copper gained by potentiostatic polarization using scanning electron microscope

2.4 共聚焦激光 Raman 显微分析结果

以青铜试样 1[#]~3[#]为研究对象,经循环伏安实验获得腐蚀产物进行激光 Raman 微区分析(表 3、图 9~11)。图 9 黄绿色腐蚀产物的 Micro-Raman 谱图特征峰值为 3383, 899, 861, 810, 485, 395, 326 cm^{-1} 与采集分析纯氯化亚铜的 Raman bands (wavenumbers): 3388, 905, 814, 486, 401, 332 cm^{-1} 相接近,又经 X-射线衍射分析结果佐证,确认该黄绿色腐蚀产物为氯化亚铜。图 10 蓝绿色腐蚀产物的 Micro-Raman 谱图特征峰: 3590, 3564, 3405, 3277, 1127, 1083, 978, 919, 738, 614, 519,

486, 454, 397, 323, 250, 175 cm^{-1} 与文献[19]中水胆矾的 Raman bands (wavenumbers): 3585, 3563, 3398, 1125, 1078, 974, 911, 730, 611, 483, 449, 389, 319, 243, 171 cm^{-1} 匹配度较高,因此可确定该蓝绿色腐蚀产物为水胆矾。图 11 浅绿色腐蚀产物的 Micro-Raman 特征峰: 3439, 3351, 979, 915, 825, 518, 358 cm^{-1} 与文献[19]中氯铜矿(碱式氯化铜)的 Raman bands (wavenumbers): 3433, 3349, 974, 911, 820, 512, 358 cm^{-1} 基本吻合,因此可确定该浅绿色腐蚀产物为氯铜矿。

表 3 共聚焦激光 Raman 显微分析结果
Table 3 Raman results

试样编号	主要元素含量			经电化学实验获得 腐蚀产物颜色	Raman 检测条件	Raman 检测结果
	Cu	Sn	Pb			
1 [#]	74.208	20.424	4.841	黄绿色	激光波长 532nm ,放大 倍数 50 × ,能量 30%	氯化亚铜 (CuprousChloride) [CuCl]
2 [#]	82.162	16.812	0.560	蓝绿色	激光波长 532nm ,放大 倍数 50 × ,能量 45%	水胆矾 ^[19] (brochantite) [Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆]
3 [#]	74.232	20.397	4.751	浅绿色	激光波长 532nm ,放大 倍数 50 × ,能量 25%	氯铜矿 ^[19] (Atacamite) [Cu ₂ (OH) ₃ Cl]

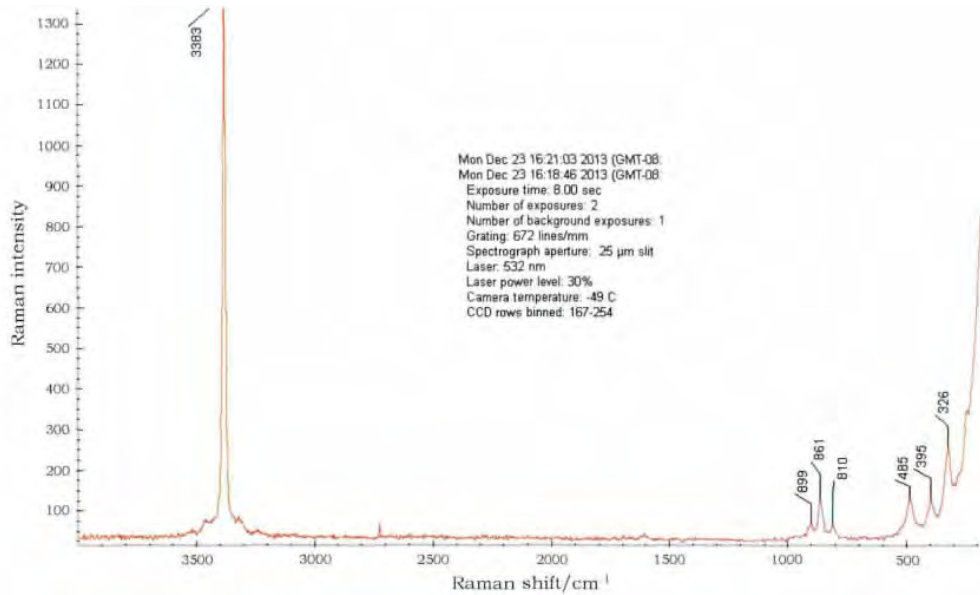


图 9 黄绿色腐蚀产物显微 Raman 光谱谱图
Fig. 9 Yellow green products' microscopic Raman spectra

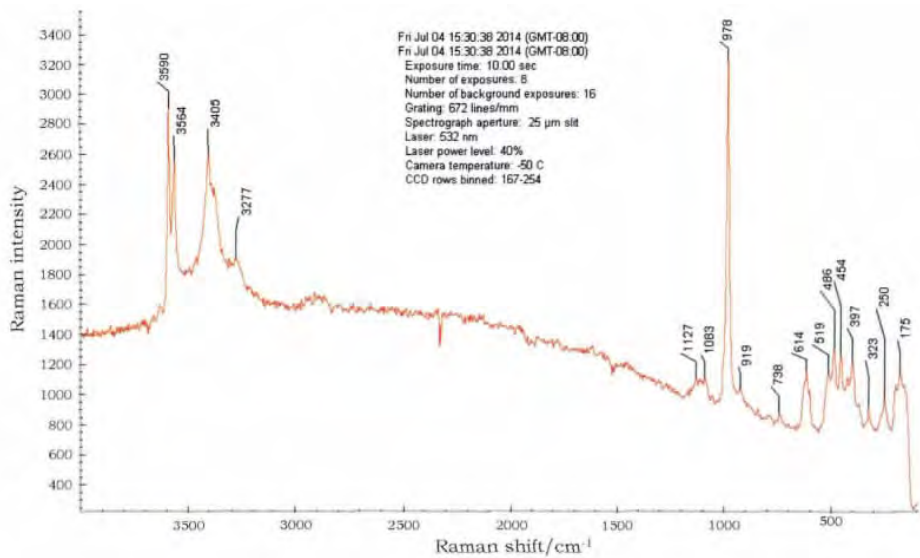


图 10 蓝绿色腐蚀产物显微 Raman 光谱谱图
Fig. 10 The blue-green product sample' smicroscopic Raman spectra

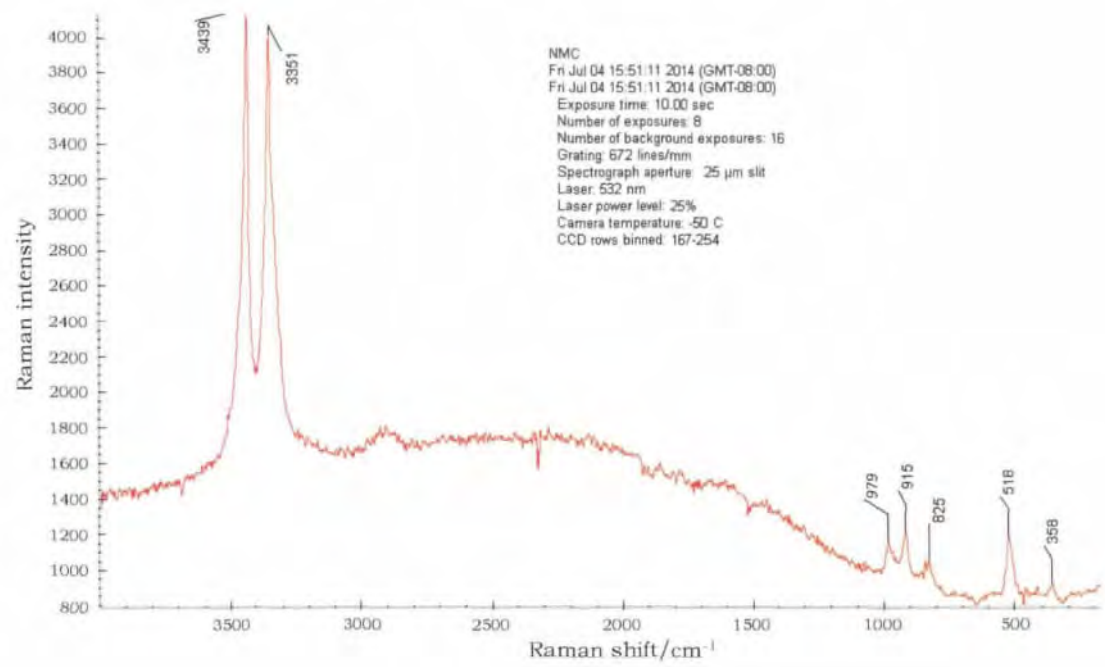


图 11 浅绿色腐蚀产物显微 Raman 光谱谱图
Fig. 11 Yellow green products' microstructure Raman spectra

为监测上述三种青铜腐蚀产物在不同温度、湿度环境条件下变化情况,在 500mL 甘油中,分别加入 25mL、50mL、500mL 水于干燥器中混合均匀,利用 S380-WS 型号温湿度记录仪实时跟踪,创设 35.8%、42.9% 和 78.7% 不同相对湿度环境,采样间隔 60 秒,记录间隔 600 秒,数显温度(Temperature)/相对湿度(Relative Humidity)基本信息,分别采集 558 个、456 个和 452 个记录组数(图 12),置于密闭干燥器中待观察的样品有两组,第一组是分析纯氯化亚铜(图 13),实验结果表明,氯化亚铜在 35.8% RH 和 42.9% RH 下放置 5 天变化不大(培养皿 1),而在 78.7% RH 下放置 4 个小时周围已变绿色(如培养皿 2),若持续放置 3 天

则呈现体积膨胀、颜色变为浅绿色(碱式氯化铜)(培养皿 3);第二组是经过 Raman 检测的三种物质,物质一,浅绿色腐蚀产物氯化亚铜 [CuCl],在干燥空气中放置 5 天逐渐变成绿色碱式氯化铜 [Cu₂(OH)₃Cl];在 RH 78.7% 下放置立即转化成氯铜矿 [Cu₂(OH)₃Cl];物质二,蓝色腐蚀产物水胆矾 [Cu₄SO₄(OH)₆] 在 RH35.8% 和 RH42.9% 条件下放置均变化不大,水胆矾是铜合金表面形成的最稳定的腐蚀产物,比有机涂层更能承受含有各种腐蚀因素的环境^[20],能起到保护青铜的作用;物质三,绿色腐蚀产物氯铜矿 [Cu₂(OH)₃Cl] 在 RH35.7% 和 RH42.9% 条件下放置均变化不大。

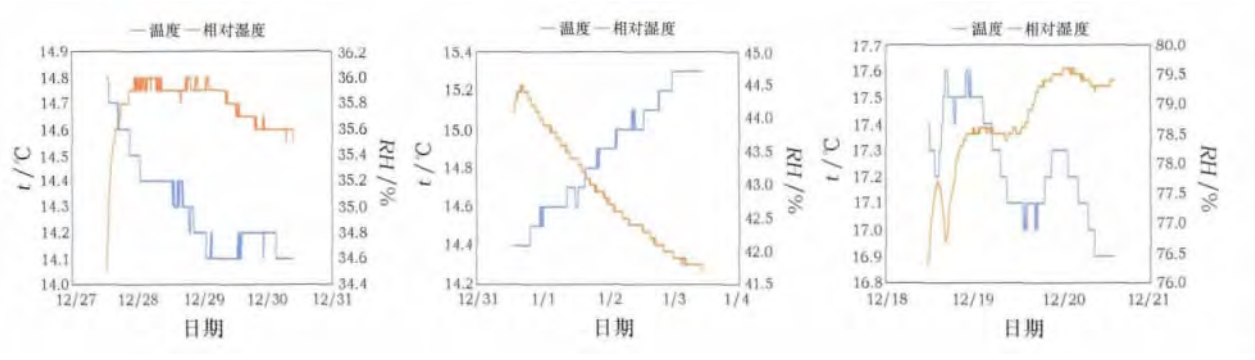


图 12 温湿度连续记录仪分析报告
Fig. 12 Temperature and relative humidity recorder analysis report

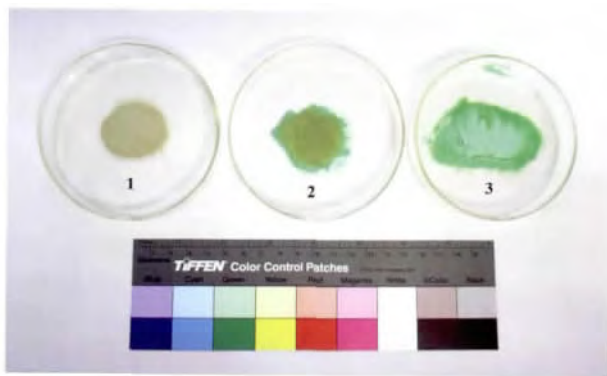


图 13 分析纯氯化亚铜在不同相对湿度环境下的变化

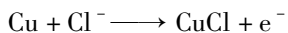
Fig. 13 Cuprous chloride (A. R.) changes under different relative humidity environment

从馆藏青铜文物保存环境视角考虑,温度在 $16 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 范围内^[21]、相对湿度在 45% 以下^[22],最好低于 $RH40\%$ ^[22] 为宜。这种温湿度控制也是金属文物长期保存与展览时的基本条件,针对金属质地文物的保存环境问题国外已设定明确要求^[23],而且许多国家就博物馆环境已具有系列标准^[24],这些量化数字为我国馆藏文物保存环境评估体系、调控技术路线建立奠定科学基础。

3 青铜文物深层有害锈形成的反应历程

当古代青铜器历经数千年缓慢作用,长期与土壤或大气中氯化物接触时,会起化学反应,形成灰白色立方晶体——氯化亚铜(图 14),青铜文物腐蚀的化学反应历程和发展分为氯化亚铜的形成阶段和延伸腐蚀阶段两部分。

形成阶段:铜的氯化物在孔洞中存在的数量取决于青铜器腐蚀的相对速度^[25]:



以及铜的氯化物的水解程度:

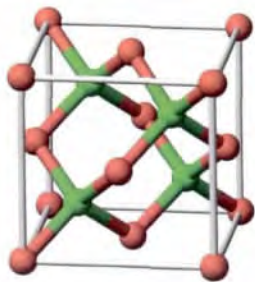
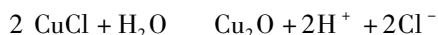
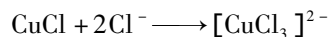
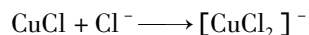


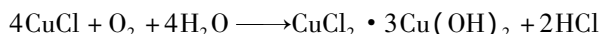
图 14 氯化亚铜(CuCl)立方晶格结构

Fig. 14 Cuprous chloride (CuCl) body centered cubic lattice structure

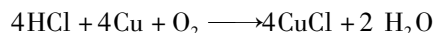
点蚀反应的进行与亚铜氯络合离子在蚀孔底部与 Cu_2O 表面隆起的腐蚀层之间的浓度梯度有关。 CuCl 存在的情况下,蚀孔内可形成 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 等可溶性的复合物, CuCl 直接被具有络合能力的氯离子 Cl^- 络合而溶解:



延伸腐蚀阶段:水和氧气(O_2)均有很强的穿透力,可进入青铜器物内部区域促进腐蚀,而不仅仅停留在表面层。遇潮湿环境产生绿色有害锈碱式氯化铜:



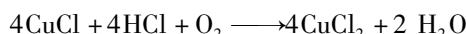
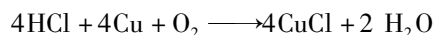
生成的盐酸可进一步腐蚀铜基体,在氧的作用下于铜体内部又生成新的氯化亚铜 CuCl :



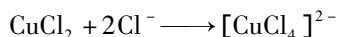
并与浸入的水溶液再度生成 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$,在青铜器上的有害锈与空气和水分相互作用的循环腐蚀过程中,青铜器渐进被粉化。氯化亚铜能够在外部腐蚀层分界面下生成:



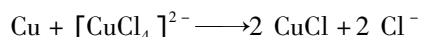
这证明了在腐蚀过程中氯离子与金属的相互作用力,氯离子是产生有害锈的源头,当它进入内部区域时便起到平衡铜离子溶解产生的电荷的作用,形成氯化亚铜。在蚀孔内酸性环境中,氯化亚铜氧化成氯化铜:



当有足够量的氯离子 Cl^- 存在时, CuCl_2 先形成铜氯络离子:



$[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 具有很强的氧化性,能使铜氧化溶解:



上述反应循环往复,使我们了解青铜器腐蚀化学的细节,真正的青铜病的特点就是在青铜内部或表面铜锈下面积累氯化亚铜,从而导致器物基体的不稳定^[20]。由于氯离子经常通过电化学反应而深入腐蚀表层内,因此,氯化物可能会与已经发展为腐蚀过程一部分的赤铜矿过度增长,这样青铜表面就常常覆盖一层碱式碳酸盐或氯化物。为此,采取杜绝氯化物对铜器的污染或者使铜器周围环境保持干燥的措施是必要的。

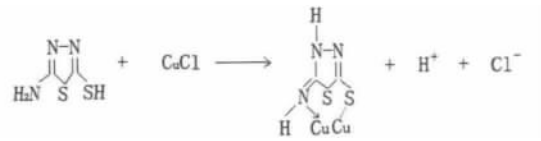
统而观之,氯化亚铜主要有三种存在状况,一是

活性氯化亚铜在青铜基体与赤铜矿(Cu₂O)分界面间生成且外扩;二是在孔雀石层[CuCO₃·Cu(OH)₂]下面形成鼓包,与靠近青铜表面的赤铜矿共存;三是点状腐蚀的蚀坑内部有白色氯化亚铜,并且存在赤铜矿与氯化亚铜的化学平衡。

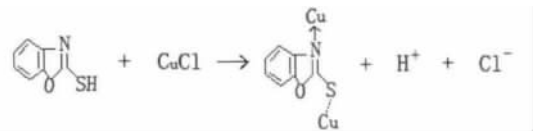
4 氯化亚铜转化实验及数据处理

随着相关研究的不断深入,巯基类有机物和含氮有机物被应用于氯化亚铜转化上,因为巯基上硫原子和含氮有机物中氮原子上均有孤对电子,铜具有空轨道,彼此可以形成配位键。为此,本项实验着重做了氯化亚铜与 AMT(2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑)反应^[26]、氯化亚铜与 MBO(2-巯基苯并恶唑)作用,并对反应后溶液中的氯离子含量进行检测。

CuCl 与 AMT 反应待测液配制方法:依次称取氯化亚铜质量 0.0302g、0.0501g、0.0704g、0.0930g、0.103g 于烧杯中,各加入 0.5% 25.00mL AMT 溶液充分反应,室温下静置 10min,用离心机离心 20min,离心后各取上层清液 2.5mL 分别于 50mL 容量瓶中定容,待测液 pH 为 6。经理论计算得知,与 0.124g AMT 相互反应的氯化亚铜用量分别取 0.0302g~0.0930g,则氯化亚铜为不足量;取 0.103g 氯化亚铜方可恰好与 0.124g AMT 完全反应。氯化亚铜与 AMT 相互作用的反应式为:



氯化亚铜与 MBO 反应待测液配制方法:分别称取氯化亚铜质量 0.0309g、0.0504g、0.0705g、0.0813g 于烧杯中,各加入 0.5% 25.00mL MBO 溶液充分反应,室温下静置 10min,用离心机离心 20min,离心后各取上层清液 2.5mL 于 50mL 容量瓶中定容,经理论计算得知,与 0.124g MBO 恰好完全反应的氯化亚铜用量为 0.0813g;若分别取 0.0309g~0.0705g 氯化亚铜与其作用,则氯化亚铜为不足量;待测液 pH 为 6。氯化亚铜与 MBO 彼此作用的反应式为:



针对 CuCl 与 AMT 作用以及 CuCl 与 MBO 反应后的原始溶液中氯离子浓度进行测定。数据处理过程如下:

仪器选用雷磁 PHS—3B 型数显 pH 计,借助雷磁 pCl—1 型氯离子选择性电极作为指示电极,雷磁 217 型双盐桥饱和甘汞电极为参比电极,用 78—1 型磁力加热搅拌器进行恒速搅拌,在酸度计上分别读取电位值。

配制不同氯离子浓度下标准工作溶液的过程:分别用相应量程移液管量取 1g/L 氯离子标准溶液 0、0.5、1、2、3.5、4、4.5、5、6、6.5、7.5 和 8mL 于小烧杯中,量取 0.5% AMT 溶液(或 MBO)0.5mL 分别置于上述各小烧杯中,加入适量蒸馏水溶解搅拌均匀转移至 50mL 容量瓶中,洗涤小烧杯三次,洗液一并转移至容量瓶中定容,即可配制成 0、10、20、40、70、80、90、100、120、130、150、160mg/L 的含 AMT(或 MBO)试剂的氯离子标准溶液,应用氯离子选择性电极检测其上述配制的两组系列溶液的标准电位值 E(mV)(见表 4)。

表 4 应用氯离子选择性电极对不同氯离子浓度标准溶液检测电位值一览表

Table 4 Electric potential of standard chloride ion solutions by using Cl⁻ selective electrode

氯离子浓度 /mg·L ⁻¹	含 AMT 的氯离子浓度标准溶液电位值 E/mV	含 MBO 的氯离子浓度标准溶液电位值 E/mV
0	178	178
10	157	149
20	153	142
40	145	133
70	140	121
80	138	117
90	136	115
100	133	114
120	130	112
130	128	111
150	125	109
160	124	107

将两组系列溶液标准电位值与氯离子浓度的负对数作图,以电位值 E 为纵坐标, pCl 为横坐标,分别绘制 AMT 溶液氯离子标准曲线(图 15)和 MBO 溶液氯离子标准曲线(图 16)。

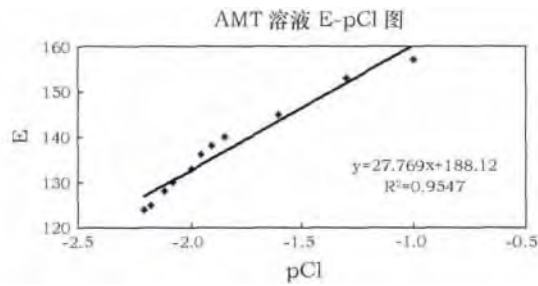


图 15 AMT 溶液氯离子标准曲线
Fig. 15 E-pCl diagram of The AMT solution

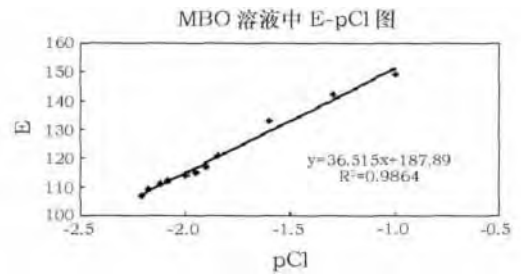


图 16 MBO 溶液氯离子标准曲线
Fig. 16 E-pCl diagram of The MBO solution

由图 15 ~ 16 可知 ,氯离子浓度在 0 ~ 160mg/L 范围内所呈现出的线性关系 ,AMT 标准曲线相关系数为 $R^2 = 0.9547$,一元线性回归方程为 : $y = 27.769x + 188.2$;MBO 标准曲线相关系数为 $R^2 = 0.9864$,一元线性回归方程为 : $y = 36.515x + 187.89$ 。

CuCl 与 AMT 相互反应 ,检测该系列实验电位值 (E) ,其结果分别为 : 153、149、144、142 和 140mV。折合为原初始反应液释放氯离子浓度依次为 368、513、776、916 和 1081mg/L。AMT 溶液提取出氯化亚铜中 69% ~ 85% 的氯离子。结果见表 5。

表 5 AMT 溶液与氯化亚铜作用提取氯离子含量分析

Table 5 Cl^- concentration in CuCl-AMT solution

氯化亚铜质量 /g	待测液电位 E /mV	原溶液氯离子浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	原溶液氯离子浓度理论最大值 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	氯离子浓度提取率 /%
0.0302	153	368	431	85.4
0.0501	149	513	715	71.7
0.0704	144	776	1005	77.2
0.0930	142	916	1327	69.0
0.103	140	1081	1470	73.5

同理 ,CuCl 与 MBO 反应 ,检测系列实验电位值 (E) 的结果分别为 : 143、140、130 和 127mV。折合为原初始反应液释放氯离子浓度

依次约为 339、495、770 和 930mg/L。MBO 溶液提取出氯化亚铜中 68% ~ 80% 的氯离子。结果见表 6。

表 6 MBO 溶液与氯化亚铜作用提取氯离子含量分析

Table 6 Cl^- concentration in CuCl-MBO solution

氯化亚铜质量 /g	待测液电位 E /mV	原溶液氯离子浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	原溶液氯离子浓度理论最大值 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	氯离子浓度提取率 /%
0.0309	143	339	441	76.9
0.0504	137	495	719	68.8
0.0705	130	770	1006	76.5
0.0813	127	930	1160	80.2

5 结 论

1) 利用扫描电子显微镜与能谱仪针对恒电位氧化极化后的青铜试样以及经先氧化再还原析出纯铜的样品分别进行微观形貌观察及元素面扫描 ,分析结果表明 :前者青铜腐蚀后生成灰白色氯化亚铜变黄绿色碱式氯化铜 ,通过面扫描得知铜元素、氯元素分布均匀、覆盖面广、特征明显 ;后者铜元素分布

密集的区域为微米级纯铜晶粒 ,大小不一 ,形状相似 ,无序地分布于青铜基体表面。

2) 运用 X-射线衍射仪 (XRD) 分析检测经恒电位阳极极化后得到氯化亚铜 ,结果说明在实验室条件下可以模拟出青铜文物深层有害锈 ,为后续有效去除氯化亚铜提供直观信息、理论支持和科学依据。

3) 应用数显温湿度连续记录仪跟踪观察实验

样品变化,其结果显示,分析纯氯化亚铜在相对湿度低于42.9%、温度15~17℃时,放置数天影响变化不大,在相对湿度高于42.9%时放置易形成氯铜矿。

4) 在氯离子选择性电极实验中,配制不同氯离子浓度下标准工作液的过程中加入少量AMT(或MBO)试液,目的是使标准溶液组分趋近于待测液,以便检测电位值更为准确。在CuCl与AMT(或MBO)反应液经充分离心再定容,以获得理想的检测结果。实验表明:当AMT或MBO溶液过量时,均能有效提取氯化亚铜中的氯离子,在本实验条件下提取率分别为69%~85%和68%~80%。

致谢:本项研究工作得到中国国家博物馆潘路研究员、姚青芳研究员及科技部实验室各位同仁的大力支持,受到中国文化遗产研究院马清林研究员的推荐,在X-射线衍射分析、扫描电镜及能谱分析方面得到中国文化遗产研究院沈大炳、吴娜、马菁毓的热忱帮助,谨致谢忱!

参考文献:

- [1] 谢燕,钱俊龙,熊樱菲,等.从九届“考古与文物保护化学学术研讨会”论文集文献计量分析看中国考古与文物保护化学的发展[M]//文物保护研究新论.北京:文物出版社,2008:407-411.
- [2] XIE Yan, QIAN Jun-long, XIONG Ying-fei *et al.* From the literature metrological analysis of archaeological and chemical conservation of cultural relics conference on the development of Chinese archaeology and chemistry protection [M]//Cultural Relic Conservation and Research. Beijing: Cultural Relic Press 2008:407-411.
- [3] 铁付德,陈卫,于鲁冀,等.古代青铜器的腐蚀及其控制研究[J].文物保护与考古科学,1997,9(2):9-15.
- [4] TIE Fu-de, CHEN Wei, YU Lu-ji *et al.* Study on corrosion and control of ancient bronze [J]. Sci Conserv Archaeol, 1997, 9(2): 9-15.
- [5] 祝鸿范,周浩.青铜器文物腐蚀受损原因的研究[J].电化学,1999,5(3):314-318.
- [6] ZHU Hong-fan, ZHOU Hao. A Study of the Corrosion on Bronze [J]. Electrochemistry. 1999, 5(3):314-318.
- [7] 傅丽英,陈中兴,蔡兰坤,等.溶液pH值与氯离子对青铜腐蚀的影响[J].腐蚀与防护,2000,21(7):294-296.
- [8] FU Li-ying, CHEN Zhong-xing, CAI Lan-kun *et al.* Effect of pH value of solution and chloride ions on the corrosion of bronze [J]. Corr Prote 2000, 21(7): 294-296.
- [9] 祝鸿范,周浩,蔡兰坤.青铜病的闭塞孔穴腐蚀特征的研究[J].文物保护与考古科学,2002,14(12):29-50.
- [10] ZHU Hong-fan, ZHOU Hao, CAI Lan-kun. Study on the occluded cavity corrosion characteristics of the bronze disease [J]. Sci Conserv Archaeol, 2002, 14(12):29-50.
- [11] 毕建洪,王宏亮,张悠金.青铜文物保护的研究现状及展望[J].安徽教育学院学报,2007,25(3):80-82.
- [12] BI Jian-hong, WANG Hong-liang, ZHANG You-jin. Current research and prospect of bronze relics protection [J]. J Anhui Inst Edu, 2007, 25(3):80-82.
- [13] 冯绍彬,冯丽婷,刘清.青铜器保护机理与工艺研究[J].腐蚀科学与防护技术,2006,18(1):66-68.
- [14] FENG Shao-bin, FENG Li-ting, LIU Qing. Research on mechanism and process of bronze protection [J]. Corr Sci Prot Technol, 2006, 18(1):66-68.
- [15] May R. Some observations on the mechanism of pitting corrosion [J]. J Inst Metals, 1953, 82:65-74.
- [16] Lucey V E. Developments leading to the present understanding of the mechanism of pitting corrosion of copper [J]. Brit Corr J, 1972, (7): 36-41.
- [17] Tennent N H, Antonio K M. Bronze disease: Synthesis and characterization of botallackite, paratacamite and atacamite by infrared spectroscopy [C]//ICOM Committee for Conservation 6th Triennial Meeting, Ottawa 21-25 September 1981, Preprints, vol. 4 81/23/3/1=11. Paris: ICOM Committee for Conservation.
- [18] Scott D A, Hanlon J O. The analysis of copper trihydroxychlorides and their occurrence as corrosion products on bronze antiquities [R]. Internal report, Department of Chemistry. 1987.
- [19] 范崇正,胡克良,邢锦云,等.青铜粉状锈生长过程的跟踪观测[J].文物保护与考古科学,1997,9(1):20-24.
- [20] FAN Chong-zheng, HU Ke-liang, XING Jin-yun *et al.* A follow observation on the developing process of the powder corrosion [J]. Sci Conserv Archaeol, 1997, 9(1):20-24.
- [21] 廖原.青铜文物锈蚀机理及有害锈转化剂研究[J].文物保护与考古科学,2003,15(2):20-23.
- [22] LIAO Yuan. Research on erosion mechanism of bronze cultural relics and transform agent on harmful rust [J]. Sci Conserv Archaeol 2003, 15(2):20-23.
- [23] Organ R M. Aspects of bronze patina and its treatment [J]. Stud Conserv, 1963, 8:1-9.
- [24] 王菊琳,许淳淳.腐蚀过程中青铜析出还原铜晶粒的机理[J].中国有色金属学报,2004,14(11):1869-1874.
- [25] WANG Ju-lin, XU Chun-chun. Mechanism of formation process of pure Cu crystals in bronze corrosion [J]. Chin J Nonferrous Metals 2004, 14(11):1869-1874.
- [26] 周浩,祝鸿范,蔡兰坤.青铜器锈蚀结构组成及形态的比较研究[J].文物保护与考古科学,2005,17(3):22-27.
- [27] ZHOU Hao, ZHU Hong-fan, CAI Lan-kun. Morphology and composition of the rust on bronze artifacts [J]. Sci Conserv Archaeol, 2005, 17(3):22-27.
- [28] 冯丽婷,刘清,包祥,等.青铜器加速腐蚀的多孔氧电极研究[J].中国腐蚀与防护学报,2006,26(3):184-187.
- [29] FENG Li-ting, LIU Qing, BAO Xiang *et al.* Investigation on Porous oxygen electrode of bronze ware accelerated corrosion [J]. J Chin Soc Corr Prot, 2006, 26(3):184-187.
- [30] Constantinides I, Adriaens A, Adams F. Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials [J]. Appl Surf Sci 2002, 189(1-2):90-101.
- [31] Bouchard M, Smith D C. Catalogue of 45 reference Raman spectra

- of minerals concerning research in art history or archaeology , especially on corroded metals and coloured glass [J]. Spectrochim Acta Part A 2003 **59**:2247-2266.
- [20] David A. Scott. 艺术品中的铜和青铜——腐蚀产物、颜料、保护 [M]. 马清林, 潘路. 北京: 科学出版社, 2009, 100-126.
- David A. Scott. Copper and Bronze in Art corrosion, colorants, conservation [M]. MA Qing-lin, PAN Lu, translate. Beijing: Science Press 2009, 100-109, 119-126.
- [21] 张晋平. 博物馆环境监测控制技术 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2013:125.
- ZHANG Jin-ping. Museum environmental monitoring and controlling techniques [M]. Beijing: China Environmental Press 2013: 125.
- [22] 吴来明, 徐方圆, 黄河. 博物馆环境监控及相关物联网技术应用需求分析 [J]. 文物保护与考古科学, 2011, **23** (3): 96-102.
- WU Lai-ming, XU Fang-yuan, HUANG He. The demand analysis of museum environment monitoring and the application of Internet of Things [J]. Sci Conserv Archaeol 2011 **23**(3):96-102.
- [23] ISO/DIS 11844-1. Corrosion of metals and alloys_classification of low corrosivity of indoor atmospheres_Part1:determination and estimation of indoor corrosivity [S]. 2006.
- [24] British Standards Institute, PAS 198. Specification for environmental conditions for cultural collections [S]. 2012.
- [25] Mario Micheli. 文物保护与修复的问题 [M]. 詹长法. 北京: 科学出版社, 2005: 76-90.
- Mario Micheli, ZHAN Chang-fa. Problemi di conservazione and restauro [M]. Beijing: Science Press, 2005: 76-90.
- [26] 万俐, 徐飞, 朱一帆, 等. AMT 复合剂与氯化亚铜 CuCl 的反应研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2005, **17** (3): 17-21.
- WAN Li, XU Fei, ZHU Yi-fan *et al.* On the reaction of AMT Composite reagent and CuCl [J]. Sci Conserv Archaeol 2005 **17**(3): 17-21.

Research on the formation and the mechanism of transformation in harmful, deeply rusted bronze relics

CHEN Shu-ying, ZHANG Ran, WANG Nian, LIU Min

(Key Scientific Research Base of Metal Conservation, National Museum of China, Beijing 100006, China)

Abstract: In order to preserve deeply rusted bronze cultural relics collection effectively in the long term, cuprous chloride needs to be transformed or removed. Using reproductions of antique bronzes as research objects, cycle electrochemical experiments technique, for example, the Cycle voltammetry (CV), potentiostatic polarization, etc., were used to study the electrochemical behavior of bronze in an electrolyte that simulates moist soil. X-ray diffraction (XRD) and micro confocal laser Raman spectroscopy were used to analyze the corrosion products. The results show that the oxidation process involves the formation of CuCl, which can be reduced back to pure Cu. The morphology of the corrosion and its product was analyzed using scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The changes in the cuprous chloride at different humidity levels were observed. Discussion of the removal of deeply harmful cuprous chloride rust from bronze relics will be of value in the conservation of bronze objects in museum collections.

Key words: Bronze artifacts; Deeply harmful rust; Cuprous chloride; Formation and transformation

(责任编辑 潘小伦)