

青铜文物锈蚀机理及有害锈转化剂研究^{*}

廖原

(西北大学文博学院文物保护实验室 西安 710069)

摘要 为保护好出土青铜文物,防止“青铜病”蔓延,必须除去有害锈,为此作了青铜器锈蚀机理的模拟性验证实验。依据电化学原理,经6次配方筛选和多次工艺条件试验,研制出能将青铜器中有害锈转化为无害锈的转化剂,它可将有害锈中的 Cl^- 转化成 Cl_2 , Cu^+ 转化为 Cu^{2+} 和 Cu ,从而制止“青铜病”的蔓延。用此方法对青铜文物进行保护,在大气中存放7年,至今保护完好,无锈点。

关键词 青铜器, 锈蚀, 有害锈转化剂

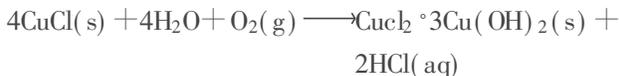
中图分类号 G264.3, O611.4 文献标识码 A

1 前言

中国古代青铜器有很高的艺术价值和历史价值。出土的青铜器由于经几千年的埋藏,受到土壤、水、氯化物等的侵蚀,锈蚀十分严重。

青铜器的锈蚀有许多产物,通常可分为无害锈和有害锈两种。无害锈是指在正常环境(常温、常湿)中,锈蚀产物不再深入青铜本体,如: CuO 、 Cu_2O 、 CuS 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 等属稳定的无害锈,有美丽的古斑,此类锈既有审美价值,又可作历史悠久的见证,在保护时一般不必除去。

有害锈则是在正常环境中仍可深入青铜本体,使“青铜病”蔓延,有害锈主要有: CuCl 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。当青铜器长期与土壤或大气中氯化物接触时,会起化学反应形成 CuCl 的有害锈,它是潜伏于青铜器上的主要隐患。潮湿环境中的 H_2O 和 O_2 与 CuCl 反应,生成白绿色粉状锈 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$,反应式为:



白绿色的 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 俗称“青铜病”,又叫“粉状锈”,其危害最大,能象瘟疫一样的传染和蔓延,发展起来会使青铜器溃烂和穿孔,甚至彻底瓦解,因此不可掉以轻心,必须及时处理。

国内外学者对青铜器文物保护方法作了大量的研究工作。去锈蚀方法有:(1)机械去锈法,包括金属工具去锈和用玻璃球敲击等方法,去锈时间较长。

(2)电解还原去锈法,适于全面去锈。(3)化学药剂去锈法,用作去除铜锈的化学药剂种类很多,如柠檬酸、氨水、碱性甘油、碱性酒石酸钾钠、硫酸和重铬酸、六偏磷酸钠、EDTA(乙二胺四乙酸二钠)等,各有优缺点。

消除氯化物方法有:(1)倍半碳酸钠浸泡法,缺点是时间长,有的器物处理过程可长达数年。(2)乙腈—乙醇浸泡法,此法对清除 CuCl 有效,但对清除 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 粉状锈效果差,(3)连二亚硫酸钠法,此法效果较好,缺点是具有强烈刺激气味,处理必须在密封容器中进行,同时带来环境污染问题。

防锈保护措施一般采用4种方法。(1)氧化银局部封闭法:不适用于大面积“青铜病”的处理。(2)苯并三氮唑等缓蚀剂保护法:它们可以与铜离子配位,形成稳定的配位化合物保护膜,但其缺点是必须在减压、加热条件下进行。近年研究表明,苯并三氮唑有致癌作用。(3)高分子材料封护法:有人试验了以下几种封护剂,微晶石蜡、硝化纤维素、丙烯酸树脂、聚乙烯醇缩丁醛等,各有其优缺点。(4)辉光放电法:此法是金属文物保护和修复的新方法,现已在国外开始应用。它是利用在氢气、甲烷和氩气混合物中产生辉光放电的方法以还原覆盖于新出土金属文物上的块状锈、除去腐蚀层中氯离子。该方法优点很多,但设备昂贵。

2 青铜器锈蚀机理模拟实验

2.1 样品

^{*} 陕西省文物事业管理局科技攻关项目(9204)

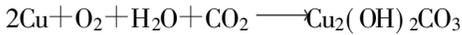
作者信息:廖原,女,1968年生,1996年毕业于西北大学考古专业,硕士, E-mail: liaoyuan688@163.com

收稿日期:2002-02-25,修回日期:2002-04-30

仿制青铜狮、仿制青铜镜、仿制青铜块。仿制青铜样品成分为铜 77%, 锡 14%, 锌 6%, 铅 3%。

2.2 样品的锈蚀模拟实验

2.2.1 CO₂ 和 H₂O 对青铜的锈蚀实验 将青铜片和黄铜片放在含有 CO₂ 的潮湿空气中, 结果铜表面出现了蓝绿色碱式碳酸铜。



2.2.2 硫化物对青铜的腐蚀实验 将青铜块和黄铜片放在玻璃干燥器的隔篋上, 干燥器底部放入 50mL 饱和 H₂S 溶液, 密封干燥器, 仅 2h 青铜块和黄铜片表面变成铁灰色, 4h 变成黑色的 CuS。

上述 CuS、Cu₂(OH)₂CO₃ 属稳定的无害锈, 此类锈既有审美价值, 又可作历史悠久的见证, 一般不必除去。

2.2.3 氯化物对青铜的腐蚀实验 共进行三种实验。

[实验 1] 6mol/dm³HCl 气相强腐蚀实验: 强腐蚀 40h, 青铜表面出现灰白色 CuCl 有害锈; 70h 出现大片的白绿色、疏松的 CuCl₂·3Cu(OH)₂ 粉状有害锈。

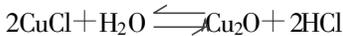
[实验 2] 2mol/dm³HCl 浸泡腐蚀: 3h 青铜表面出现灰白色 CuCl 有害锈; 12h 出现大片的白绿色的 CuCl₂·3Cu(OH)₂ 粉状有害锈, 溶液由无色变成亮绿色。

[实验 3] 饱和 NH₄Cl 腐蚀实验: 将饱和 NH₄Cl 溶液滴在青铜表面, 仅 10min, 液珠呈蓝绿色, 青铜表面出现白绿色锈点; 48h 表面出现大片亮绿、疏松的粉状锈 CuCl₂·3Cu(OH)₂、黑色锈 CuO、黑红色锈 Cu₂O。

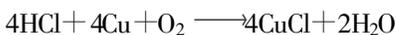
氯化物对青铜腐蚀的化学反应式如下:



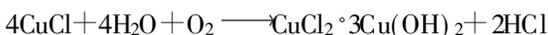
CuCl 是一层灰白色蜡状有害锈, 在潮湿的环境下与水反应:



当所生成的盐酸接触到铜本体时, 在氧的作用下又发生化学反应:



使铜体进一步受到腐蚀, 形成新的有害锈 CuCl, 它与空气中的氧和水分反应生成白绿色、疏松的碱式氯化铜有害锈(俗称“青铜病”)。反应式为:



生成的盐酸又进一步对铜腐蚀, 发展下去会使青铜器溃烂和穿孔。

综上所述, 氯化物对青铜器的腐蚀严重, 生成了 CuCl 和 CuCl₂·3Cu(OH)₂ 有害锈, 这两类锈必须及时

清除, 否则会使“青铜病”蔓延, 铜器遭到严重腐蚀。

2.3 湿度对青铜锈蚀的影响

[实验 1] 在仿制青铜片表面撒一层 NH₄Cl, 并设未放 NH₄Cl 的青铜片作对照。在 20±5℃, 不同湿度(相对湿度为 90%、85%、70%、65%、58%、47%、35%)放置 30 天, 得到如下结果:

(1) 相对湿度大于 65% 时, 有 NH₄Cl 的青铜片表面很快形成白黄色锈点(SnCl₂)、灰白色锈点(CuCl), 它们逐渐扩大, 形成白绿色、疏松的 CuCl₂·3Cu(OH)₂。相对湿度越大, 这种白绿色粉状锈就越多。

(2) 相对湿度在 58% 以下, 有 NH₄Cl 的青铜片表面无绿色锈生成。

(3) 未放 NH₄Cl 的对照青铜片, 在以上各种湿度下均未发现锈蚀产物生成。

实验 1 表明, 氯化物是青铜器生成有害锈的根源, 潮湿的外部环境使粉状锈蔓延扩大。Cl⁻ 存在对青铜器锈蚀影响大, 是产生粉状锈、使青铜器遭到毁坏的主要原因。

[实验 2] 仿制青铜片 6 片浸泡在 2mol/dm³HCl 中, 3h 表面均出现了灰白色的 CuCl 锈点。取出分成两组, 甲组吹干放在干燥器内; 乙组浸泡在盛水的烧杯内, 观察 120 天, 结果如下:

(1) 在干燥条件下的甲组, 锈点未扩大, 无绿色物生成。

(2) 浸泡在水中的乙组, 整个表面形成了白绿色的 CuCl₂·3Cu(OH)₂ 粉状锈。

实验 2 表明, 在干燥状态下 Cu⁺ 化合物稳定, 而在潮湿状态下, Cu²⁺ 化合物稳定。

其理由是: ①从离子价电子结构来看, Cu⁺ 是 3d¹⁰, 比 Cu²⁺ 的 3d⁹ 结构稳定, 同时铜的第一电离能为 745kJ·mol⁻¹(低), 第二电离能为 1960kJ·mol⁻¹(高)。可见铜失去第二个电子相当困难, 因此在干燥状态时 Cu⁺ 化合物比 Cu²⁺ 化合物稳定。②因为 Cu²⁺ 有较高的水合能, 在水溶液中 Cu⁺ 容易被氧化成 Cu²⁺, 所以水溶液中 Cu²⁺ 化合物稳定。

综上所述, 氯化物是诱发青铜器有害锈的根源, 潮湿的外部环境使粉状锈蔓延扩大。因而, 青铜器的保护首先应从去除氯化物着手, 其次再作防水保护处理。

3 有害锈转化剂研究

青铜器中有害锈为 CuCl 和 CuCl₂·3Cu(OH)₂, 实验表明, Cl⁻ 的存在对青铜器锈蚀影响最大, 是产生粉状锈、使青铜器遭到毁坏的主要原因。因此, 如何

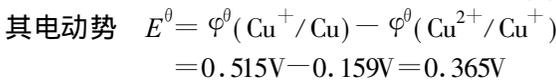
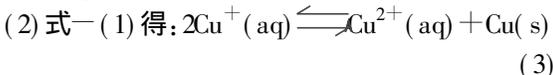
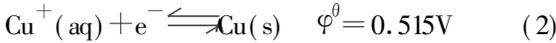
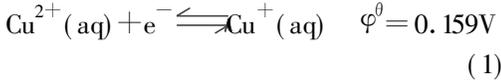
去除 Cl^- 是保护青铜文物的关键。清除青铜锈蚀的主要隐患 CuCl 也是相当重要的。

3.1 转化有害锈的原理

从电化学原理上看,在酸性溶液中,铜元素的电势图 φ^θ/V 为:

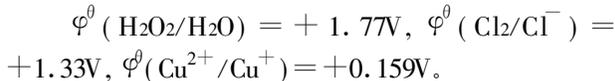


铜的电势图所对应的半反应为:

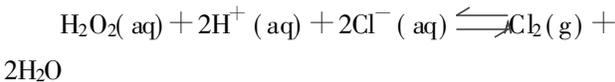


$E^\theta > 0$, 反应(3)可以从左向右进行,说明 Cu^+ 在酸性溶液中不稳定,能发生歧化反应。

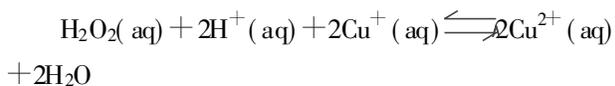
因为氧化还原反应是争夺电子的反应,反应总是在得电子能力强的氧化剂与失电子能力强的还原剂之间发生。查出以下电对的标准电极电势:



所以 H_2O_2 可以将有害锈中的 Cl^- 氧化成 Cl_2 放出,反应式为:



H_2O_2 也可将 Cu^+ 氧化成 Cu^{2+} :



依据上述电化学原理^[1],经过6次配方筛选和多次工艺条件试验,确定了以 H_2O_2 为主要成分并加入硫脲等复合缓蚀剂组分的转化剂配方及其工艺条件,将青铜器中的有害锈转化为无害锈。

3.2 实验样品

取仿制青铜片、仿制青铜狮、仿制青铜镜、仿制青铜块,其成分为铜 77%,锡 14%,锌 6%,铅 3%。

3.3 有害锈的转化实验

将实验样品分别浸泡在 $2\text{mol}/\text{dm}^3\text{HCl}$ 中,12h 后,表面已生成灰白色 CuCl 和白绿色粉状的 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 有害锈。在上述样品的有害锈区域覆盖浸有转化剂的脱脂药棉,10min 后去除药棉,灰白色 CuCl 和白绿色粉状的 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 有害锈已全部转化为兰黑色的无害锈(夹杂有铜亮点),经检验 Cl^- 已基本除去。

实验证明,转化剂能将青铜器有害锈中的 Cl^-

转化成 Cl_2 放出,能将有害锈中的 Cu^+ 转化为 Cu^{2+} 和 Cu 。

为预防改变文物原貌,使用转化剂时应注意如下事项:①浸有转化剂的脱脂药棉只能覆盖在有害锈区,时间只能在 5 - 10min,时间不能过长,以防变成黑色 CuO 。②若无害锈上面有皮壳时,可用毛笔蘸转化剂涂缝隙处,让其渗入内部转化有害锈。

4 青铜文物有害锈的转化与保护

在上述实验的基础上,对一些青铜文物残片和器物作了有害锈的转化与保护。保护剂采用我们研制的“XD₅ 青铜器保护剂”^[2],1992 年已通过鉴定。

1) 对 3.3 节中的仿制青铜镜涂 XD₅ 青铜器保护剂,仿制青铜块不涂保护剂作对照。将上述样品埋入户外的土中,经 555 日雨林、微生物侵蚀,长期与土壤或大气中氯化物接触,结果仿制青铜块(对照样)出现了绿色、黑色锈斑(图 1 右),而涂 XD₅ 青铜器保护剂的仿制青铜镜未出现锈蚀,保存完好(见图 1 左)(见彩版插页 3)。证明 XD₅ 青铜器保护剂对铜合金有良好的保护性能。

2) 对周代铜鼎残片、周代铜戈残片、汉代五铢钱、汉代铜镜残片、汉代铜弩机残片、唐代鎏金铜佛像背光残片等文物在其有害锈区覆盖浸有害锈转化剂的脱脂药棉,10min 后去除药棉,灰白色 CuCl 和白绿色的 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 有害锈全部转化为兰黑色无害锈,水洗,晾干。再涂刷 XD₅ 青铜器保护剂后,放在环境恶劣的无机化学实验室,历时 1460 天,无腐蚀现象。

3) 明代贴金大势至菩萨铜像一尊,菩萨右手及手中银瓶已成为灰黑色,经处理,呈银白色。菩萨面部、身部、莲花座等部位金箔多处已脱落,暴露出的铜基体已呈黑色,局部有有害锈。在其有害锈区覆盖浸有害锈转化剂的脱脂药棉,10min 后去除药棉,灰白色 CuCl 和白绿色的 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 有害锈全部转化为兰黑色无害锈,水洗,晾干。再涂刷 XD₅ 青铜器保护剂后,放在室内,历时 1460 天,银质未晦,铜体无腐蚀现象,保护完好。

4) 对 49 枚西汉五铢钱的保护,刷去五铢钱表面的泥土,用浸有害锈转化剂的药棉分别包好,10min 后去除药棉,有害锈已全部转化为无害锈,分别用线穿好,在青铜器保护剂中蘸一下,挂起晾干。

保护后的五铢钱在大气中存放 7 年,至今保护完好,无锈点。

5) 对西周铜壶和隋代铜镜的保护,对西安碑林博物馆从广东省蛇口撤展、受粉状锈腐蚀的西周铜

壶和隋代铜镜在其有害锈区域覆盖浸有有害锈转化剂的脱脂药棉, 10min 后去除药棉, 灰白色 CuCl 和白绿色 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 有害锈已全部转化为兰黑色无害锈(夹有铜亮点)。洗净, 晾干, 然后刷涂青铜保护剂, 晾干。

保护后的西周铜壶和隋代铜镜均存放在西安碑林博物馆的普通库房内, 经该馆保管人员的认真检查, 至今保护完好, 无锈点。该馆在使用证明中写道:“……保护后的西周铜壶和隋代铜镜, 至今已达四年之久, 尚未发现锈点, 保护效果良好, 此方法简单易行, 不损坏文物原貌, 保护效果好, 拟予推广。其社会效益十分显著, 经济效益难以估量。”

5 结语

陕西省文物事业管理局组织有关专家审查, 通过了对该成果的鉴定。其鉴定结论第 2 条写道:“研制的青铜器有害锈转化剂和青铜器保护剂, 配方科学合理, 工艺简单, 经多次强化实验证明, 该青铜保护剂具有抗氯化物、硫化物及酸、碱的腐蚀性能, 是

一种铜及其合金的保护剂。该转化剂在分析有害锈的转化机理上较前人有了进一步的发展, 该项成果处于国内先进水平。”鉴定书号: 陕文物科鉴字 9204 号。

经有害锈生成机理模拟实验和转化机理的理论研究分析、有害锈转化实验及对多件青铜文物有害锈的转化与保护, 证明该转化剂能将青铜文物有害锈转化为无害锈, 免去了传统的机械等去锈工艺, 不损坏文物原貌, 该方法无需特殊设备, 简单、快速、易行、价廉, 对环境无污染。

参 考 文 献

- 1 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 204-242
Teaching and Researching Section of Inorganic Chemistry of Dalian Science and Engineering University. Inorganic chemistry [M]. Beijing: High Education Press, 1990. 204-242
- 2 任彩元, 廖原. 铜合金文物保护 [J]. 文博, 1992, (5): 72-76
REN Caiyuan, LIAO Yuan. Protection of alloy bronze relics. Relics Museum, 1992, (5): 72-76

Research on erosion mechanism of bronze cultural relics and transform agent on harmful rust

LIAO Yuan

(College of History and Misology, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract

The bronze cultural relics had been badly corroded by soil, water and chloride after lying underground for thousands of years and the bronze corrosion its easily spreading. Study on the phenomenon showing that, the bronze corrosion can be divided into two kinds, one is caused by oxygen or sulfur, which is steady and colorful. The other is caused by chloride, which is corrosion - spreading and entering deeply into the bronze body. This is called harmful rust and should be got rid of. Protection agent for harmful erosion conversion is studied and produced. It can convert the harmful rust to harmless, and then the relics can be preserved by coated with a protecting film. This method had been used on the Western Zhou bottle and Sui Dynasty mirror, which were exhibited on Guangzhou Shekou Museum. At the beginning, they were badly corroded and in a powdery state. After the protection process and stored in ordinary warehouse for 4 years, they are in good state, free of rust spot. This method also used on 49 Western Han Wuzhu Coins, which were powdery corroded, after 7 years in the air, the coins are good and free of rust spots. Reversibility test, acid resistant test, alkali resistant test, salt resistant test and harmful rust remove test are also made, showing the effectiveness of this agent.

The agent consists of composite corrosion inhibitor, coupler and adhesive. It can combine with Cu^+ to form stable coordinated compound. When removing the harmful rust, it did not change the appearance of the protected objects. So the rust is removed and relics be protected simultaneously. The traditional techniques of mechanics and chemistry no longer needed.

Key words Bronze, Erosion, Harmful rust transform agent

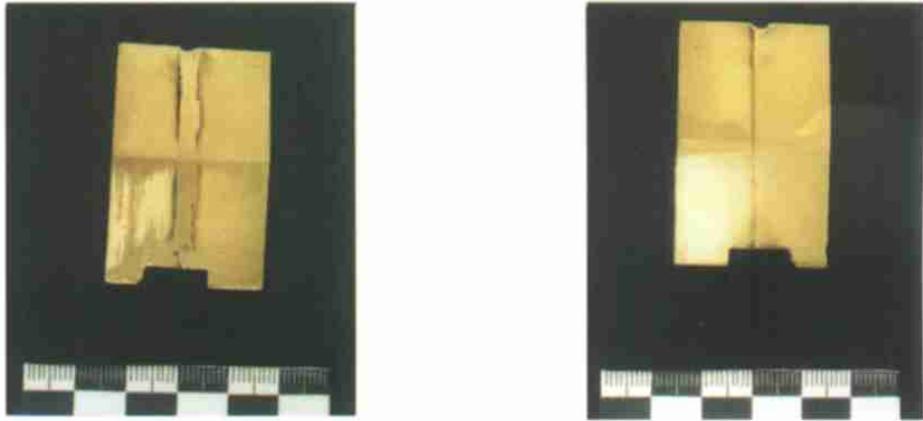


图 2 不同焊接方法焊接的青铜剑试样
 (c) 热传导焊的青铜剑
 Fig.2 Bronze sword sample with different welding way
 (c) Bronze sword with thermal conduction welding

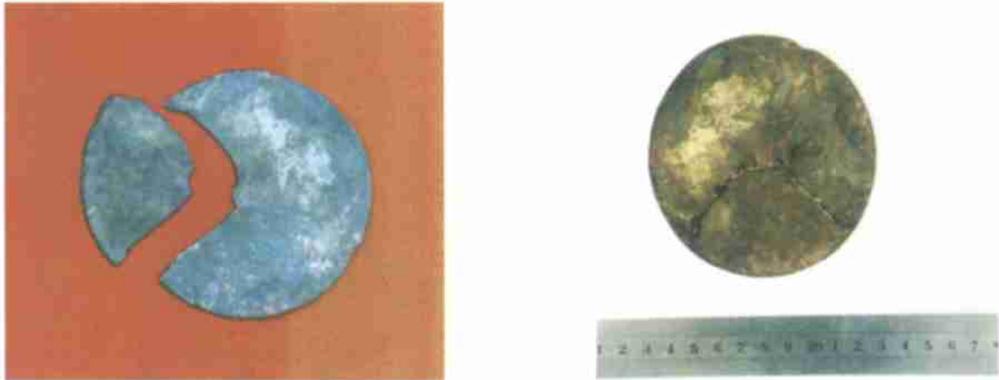


图 3 焊接修复前 (a) 后 (b) 的青铜镜
 Fig.3 Bronze mirror before (a) or after (b) laser welding



图 1 用 XD_s 青铜器保护剂处理青铜器的效果
 左. 无锈蚀现象, 右. 锈斑十分严重
 Fig.1 The result of bronze treated by XD_s harmful rust transform agent
 Left. Without erosion. Right. Erosion