

浅析馆藏青铜器文物的腐蚀与防护措施

王 成

摘 要: 青铜器以其极高的科学价值、艺术价值和历史价值成为馆藏文物中的重要收藏品之一。由于青铜器长期埋于地下,出土后受存贮条件等方面的限制,对腐蚀问题进行处理并采取防护措施是馆藏青铜器文物的基础。本文对青铜器腐蚀原因和机理进行了分析,并提出了防护青铜器文物腐蚀的具体措施。

关键词: 青铜器文物; 腐蚀; 机理; 防护; 措施

1. 前言

青铜器文物在出土前都已在地下埋藏数千年之久,一般都会存在不同程度的腐蚀和损坏现象,青铜病一直是其中危害比较大的特殊腐蚀现象,染上了青铜病的青铜器,其腐蚀的蔓延与发展常常难以控制,不仅可能造成青铜器的表面铭文与图案发生损坏,甚至还会使器物发生溃烂或穿孔,造成器物解体。故而,研究青铜器的腐蚀原理是保护青铜器文物的重要环节。

2. 青铜器的腐蚀原因

青铜是一种合金,主要的成分是铜、锡、铅,同时含有极少量的铁、镍、锌、锰、硅、砷、磷等,中国青铜时代的青铜器文物,其成分以锡青铜和铅青铜为主^[1]。青铜器的组成成分使青铜器会向低能位化合物态矿石转变,青铜器发生腐蚀是自然状态下的必然现象。

当环境发生变化以后,尤其是当温度和湿度改变以后,青铜器就容易出现青铜粉状锈,外界环境一般是青铜器发生腐蚀的主要因素。故而,当出土的青铜器文物从缺氧状态进入富氧状态时,腐蚀会很容易发生。

3. 青铜器腐蚀的机理

青铜器发生腐蚀的过程首先与外界环境相关,主要包括土壤酸度、水分、细菌、可溶性盐类的存在、以及大气中臭氧、氧气、一氧化碳的影响,甚至也包括近海盐雾、工业区有害气体如二氧化硫、硫化氢等的影响。其次,青铜器发生腐蚀还与本身集体组成相关,大多数青铜器是铅、铜、锡的合金,金相组织内存在共熔体与共析体,以及游离的、分布不均匀的铅,这使得每一微区内的电位不同,从而形成了多组微电池,当环境潮湿或盐碱性、富含氯离子时,很容易发生较为强烈的腐蚀。故而,即使青铜器文物的时代相同,但由于地区差别、青铜器内所含成分差别等原因,青铜器的锈蚀程度与锈蚀物颜色都会出现差异,这也为青铜器腐蚀研究增加了难度。

一般来说,金属腐蚀过程是由于介质内的粒子吸附于金属表面并与金属原子发生化合造成的。如果反应的产物不稳定,发生了挥发分解,那么金属就会不断发生腐蚀,直至穿孔溃烂。从腐蚀形态进行观察可以发现,青铜器文物主要存在小孔腐蚀与全面腐蚀两种形态。

3.1 青铜器文物的全面腐蚀

全面腐蚀指的是金属表面皆发生了腐蚀现象,腐蚀分布的均匀性不存在固定的规律,腐蚀类型基本属于微点池腐蚀。青铜器发生腐蚀后,首先出现的腐蚀产物是氧化亚铜—— Cu_2O ,反映机理如下,阳极: $\text{Cu} \rightarrow \text{e}^- + \text{Cu}^+$, 阴极: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ 。

当阳极和阴极的区域比较接近,铜离子和氢氧根离子就会发生化学反应,形成化合物氧化亚铜,覆盖在器物的表面。反应方程式如下: $2\text{OH}^- + 2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}$ 。随着阴离子和阳离子的扩散,氧化亚铜下方,铜离子和电子穿过氧化亚铜层向外流去,氧化物的表面,铜离子直接形成 CuO ,或可间接变为碱式碳酸盐,反应机理如下: $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$, $\text{Cu} \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Cu}^{2+}$, $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- + \text{Cu}^{2+} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。

3.2 青铜器文物的小孔腐蚀

小孔腐蚀指的是从青铜器表面上的某一点发生腐蚀,并集中向器物深处发展。一般发生青铜病的器物表面都会出现腐蚀产物瘤,堆积着硬质的腐蚀产物堆,蚀孔表面常有暗红色氧化亚铜层覆盖其上,蚀孔的底部则会出现白色氧化亚铜。小孔腐蚀的作用原理如下:

在青铜器的表面层,当某一部位存在过量的氧气和水进入氯化亚铜层时,会和氯化亚铜发生反应,生成碱式氯化铜,反应方程式为 $4\text{H}_2\text{O}$

$+ \text{O}_2 + 4\text{CuCl} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。此外,当铜和环境中的氯离子间产生电化学反应时,也会直接生成白色的氯化亚铜腐蚀物和盐酸,盐酸又与氯化亚铜发生反应,产物为碱式氯化铜,与碱式碳酸铜发生反应,产物也为碱式氯化铜。故而,器物的表面会出现粉状的锈蚀,为水与氧气的进入提供了进一步的便利条件,导致锈蚀不断深入扩展,直至将器物毁坏。当青铜器物表面在铸件中存在裂纹、缩孔、表面不均及小孔洞等缺陷时,都有可能致点状腐蚀的发生。且锈层或沉积物把阴阳两极间的电子通道封闭以后,这种腐蚀就可以在结痂层或锈蚀的掩盖下保持暂时稳定。

4. 馆藏青铜器文物的保护措施

采取预防性保护为主,对于青铜器文物的保护与现代器物的防腐不同,重点在于腐蚀的阻止及有害腐蚀物的去除^[2]。对馆藏青铜器文物表面锈蚀的处理要分情况进行,当表面的锈蚀有害时,可以采用除锈法等方式进行处理。主要包括物理除锈法和化学除锈法两类。

4.1 采用物理方法除锈

物理方法除锈不能将器物深部有害锈祛除,且需要严格把握工艺,不伤害到器物本体。主要包括机械法、超声波法和激光法。机械法主要是指使用凿子、刻刀及锤子等工具,将青铜器表面粉状锈与下面灰白色的氯化亚铜剔除出去,这种方法虽然不能对有害锈进行根除,但它是对腐蚀青铜器文物进行处理时不可缺少的步骤之一,要求除锈过程不可在器物表面造成刮痕。超声波去锈法则是指利用超声波的单向力与空化作用,通过共振的原理产生的高压力去掉青铜器表面的锈蚀物。激光除锈法则是利用激光机在发射激光束的瞬间释放的能量是青铜器的表面温度迅速升高,利用产生的光热效应除去器物表面的锈化物。

4.2 采用化学方法除锈

化学方法除锈主要是指利用化学试剂配制出除锈液,通过器物 and 除锈液的接触所发生的化学反应将有害锈物除去。一般是将锈蚀的祸根——氯化亚铜中的氯离子除去,转化为稳定性较高的产物,如碱式碳酸铜或是氧化铜等。这种反应比较平和,故而费时较长,同时,采取化学方法容易伤及文物本体,影响文物的外观。目前,采用化学手段除锈主要包括三种方法:水洗法、药物法和电化学还原法。水洗法是指将腐蚀的器物放在蒸馏水内浸洗,能够成功清除器物表面污垢,溶解腐蚀层中可溶性无机盐,冷热蒸馏水交替清洗,直到清洗液中不含氯离子。清洗后,应立刻对器物进行干燥处理。药物法包括倍半碳酸钠法、过氧化氢法及氧化银局部封闭法。电化学还原法的作用对象则为局部的腐蚀物,采用电化学还原法进行处理后,腐蚀层可以被全部出去,但是往往也会造成青铜器历史价值受到损害。这三种方式都是采用不同的化学物质替换或封闭锈蚀中的氯离子,从而阻止青铜器文物进一步腐蚀。此外,还可以采取缓蚀防护技术等等。

5. 结语

博物馆工作人员对锈蚀的青铜器文物进行处理时往往需要极大的耐心、审慎的态度、准确的判断和熟练的操作经验。掌握青铜器文物的腐蚀原理是做好青铜器文物收藏和保护的基础与前提。其次,博物馆库房环境因素是直接影响青铜器文物寿命的主要条件,故而,在对青铜器文物进行收藏时,应做到防潮、防干燥、防污染、防光辐射、防腐蚀等等技防工作。

青铜器具有千年辉煌历史的瑰宝,我们博物馆人应尽职责做好馆藏青铜器文物的收藏、防护、研究等工作。(作者单位:浙江省丽水市博物馆)

参考文献

- [1] 徐群杰,潘红涛等. 青铜器文物的腐蚀与防护研究进展[J]. 上海电力学院学报, 2010, 26(6): 567-571.
- [2] 郭灵舫. 青铜文物的化学保护[J]. 海峡科学, 2010, (8): 5-8.

作者简介: 王成(1966—)男,汉,浙江省龙泉市,文博馆员,主要从事博物馆馆藏文物工作。