

文章编号: 0253-2395(2004) 01-0044-04

出土青铜器的锈蚀因素及其防护研究

钟家让

(山西省博物馆,山西太原 030001)

摘要: 对出土后青铜器的腐蚀进行了分析和探讨,深入考察了青铜粉状锈(即青铜病)的生成条件和影响因素.通过实验验证了存放出土青铜器的周围环境、温度、和湿度与青铜病产生的关系,并指出存放温度的增加对青铜粉状锈的生成有促进作用.对于青铜病的防治,阐述了青铜器的除锈方法和保护措施,并介绍了有关清除青铜粉状锈的一些新方法,进而对出土青铜器的保护提出改进意见.

关键词: 青铜器;出土文物;青铜粉状锈;青铜保护

中图分类号: O646; K854 **文献标识码:** A

出土的古青铜器文物年代久远,锈蚀严重,其黝翠斑斓、美丽的古斑,更增加了古色古香的艺术效果.然而,这些艺术珍品出土以后,原有的相对稳定和平衡的环境被破坏,各种条件发生了变化.在新的环境下,空气的成分、温度、湿度、大气的污染、光的辐射,以及工业有害气体的腐蚀等,使其美丽的锈色改变或消失.更为严重的是,这些因素会使青铜器的基体锈蚀风化,发生化学反应形成一种有害锈而患上“青铜病”(青铜粉状锈),在很短时间内,一件完整的青铜器便会化为粉末而消失.这种“青铜病”极具有传染性,能象瘟疫一样传播,可使周围的青铜器迅速被传染,直至全部彻底土崩瓦解.因此,出土青铜器的保护是国内外文物工作者的一个重要研究课题.在上个世纪六十年代,英国科学家 Madson 和 Orgen 曾分别提出了有关清除青铜器粉状锈的方法^[1,2],已得到广泛的应用.我国在这方面也有较为先进和独特的保护方法^[3].本文根据作者多年来的工作经验和体会,从几个方面探讨了这个问题.

1 青铜器和青铜器粉状锈的主要成分

1.1 青铜器的主要成分

对古青铜兵器、青铜镜、青铜礼器和青铜杂器等进行分析的结果,其主要成分为铜锡合金,铜占大约 70%~95%,锡占大约 5%~30%,还有一些其它元素,如铅等.青铜作为合金与纯铜比,加入锡的合金铜器具有较低的熔点、较稳定的化学性能、较高的硬度和光泽.加铅于铜,使铜液在灌铸时流畅性好.青铜礼器中的含铅量比青铜兵器中的含铅量高,这是由于兵器要求有硬度,礼器要有易于加工纹饰的流畅性,在锡青铜中含有少量铅是商周青铜冶炼的一个特点^[4,5].

1.2 青铜锈的主要成分

青铜器有害锈的化学成分主要是氯化亚铜(CuCl)和碱式氯化铜 $[\text{CuCl} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$,碱式氯化铜是青铜病粉状锈的主要成分.对青铜器的锈蚀层截断面进行分析,结果表明:在青铜器主体表面第一层是灰白色的氯化亚铜,第二层是红色的氧化亚铜,第三层是绿色或蓝绿色的碱式碳酸铜.

青铜器无害锈的种类很多,化学成分如黑色的氧化铜(CuO),红色的氧化亚铜(Cu_2O),绿色或蓝绿色的

* 收稿日期: 2003-07-15;修回日期: 2003-10-30

作者简介:钟家让(1963-),男,山西临猗人,大学毕业,从事文物保护工作.

碱式碳酸铜 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2, 2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, 有时还混有黑色的硫化铜 (CuS), 白色的锡氧化物等. 这些都是青铜锈中稳定的、色彩丰富的、形成精美古斑的成分.

2 形成青铜病的主要因素

青铜器锈蚀层在相对适宜的条件, 如低温、低湿、无紫外光照射、无有害气体等情况下, 一般可以保持稳定.

若环境发生变化, 特别是温度、湿度的影响, 就很容易发生青铜粉状锈.

2.1 湿度对青铜器粉状锈的影响

有资料表明, 出土的青铜器在相对湿度 ($R. H$) $< 35\%$ 以下, 且具备其它优良的存放条件时, 可以保持相对稳定. 在 $R. H > 98\%$ 时, 青铜器表面上的 CuCl 只要 2 h 就可生成青铜粉状锈病. 当 $R. H > 78\%$ 时, 需要 4 h, $R. H > 58\%$ 时, 则要 24 h 生成青铜粉状锈. 由此可见, 湿度大小对青铜粉状锈的生成起着重要的作用, 控制相对湿度是防止青铜器粉状锈的重要途径之一.

2.2 青铜器粉状锈的产生原因和温度的促进作用

根据青铜病生成的实验结果, 如果仅有温度和湿度的改变, 是不可能引起青铜病的. 表 1 中列出了青铜器残片在 pH 值为 7 最大湿度的情况下, 不同温度 and 时间的实验结果.

表 1 不同温度和时间的青铜病生成实验结果

温度条件	其它条件	实验时间	结 果
室温	自来水中, 无其它盐类	3 d	没有明显变化
室温	自来水中, 无其它盐类	10 d	没有明显变化
室温	自来水中, 无其它盐类	30 d	没有明显变化
水浴温度 30°C	热水中, 无其它盐类	10 h	没有明显变化
水浴温度 60°C	热水中, 无其它盐类	24 h	未发现青铜病
水浴温度 60°C	热水中, 无其它盐类	72 h	未发现青铜病

可见, 如果仅靠温度和湿度, 并不完全具备青铜器粉状锈的生成条件. 通过实验可以证明, 青铜器粉状锈的生成和周围的化学环境有着密切的关系. 将一件新铸的青铜器放入加有 CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCO_3 , CuCl 等电解质的混合泥土中, 用一块铁板做阴极, 青铜器本身做阳极, 在不同条件下, 反应的结果列于表 2 中.

表 2 相同湿度下不同条件的青铜病实验结果

电压 V	电流 A	温度 $^\circ\text{C}$	时间 (d)	结 果
< 3	< 0.5	常温	6	染上青铜病
0	0	常温	60	无变化
4~5	< 0.1	60	0.5	染上青铜病
4~5	< 0.1	60	6	化为粉末

从实验中可以看出, 青铜病的产生不仅仅和湿度有关, 周围环境中能否形成电化学反应成分的条件也是很重要的影响因素, 而温度则是生成有害锈快慢的一个重要因素. 这三个因素是生成青铜器有害锈的必要条件. 这个结论也可以从刚出土的青铜器的情况加以论证. 我们知道, 我国南方较潮湿, 但湖南出土的青铜器多为孔雀石状的美丽的翠绿色, 染有青铜病的器物很少. 而北方虽干旱, 出土的青铜器染有青铜病的也不是没有. 无论在北方还是南方, 在地下几千年后出土的文物大都没有青铜病. 而在出土后, 由于环境的原因, 如大气中存在的 O_2 , CO_2 , SO_2 , SO_3 , H_2S , H_2O 等, 使能破坏稳定锈层的化学成分 (酸性成分) 增加. 再加上温度和湿度的影响, 使青铜器表面稳定锈层的成分发生变化, 最终破坏了表面的稳定锈层. 这样, 水分、氧气、和酸蒸气直接与青铜器表面的氯化亚铜接触, 在不同的水分和化学成分下, 形成强弱不同的电化学反应点: $4\text{CuCl} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$, 产生的氯化氢由三种方式继续反应: ① 继续和铜反应生成氯化亚铜, 再继续反应形成碱式氯化铜 $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, ② 和氧化亚铜反应形成碱式氯化铜: $2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow$

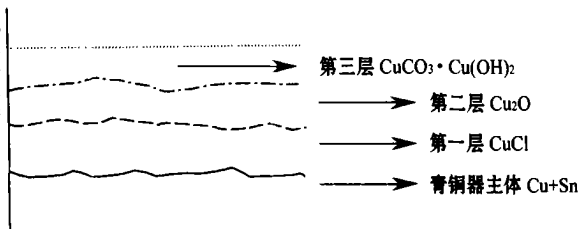


图 1 青铜器的锈蚀层截面示意图

$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ③ 与碱式碳酸铜反应生成碱式氯化铜: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2$. 一系列反应的结果使锈蚀连续不停地作用下去,直到青铜器全部变成粉末.

3 青铜病的防治和有害锈的处理

我们知道,墓葬是一个独特的封闭环境.在一个封闭环境中,任何腐蚀反应都不能无休止地进行下去.当反应到一定程度时,就形成一个动态平衡,即青铜器锈蚀成铜盐的速度与铜盐还原成铜的速度相等.这也就是几千年的文物在地下封闭环境中长期保存下来的原因.当青铜器出土后,原有的环境被坏了.在新的环境中,有的锈蚀会在一定条件下形成新的动态平衡,有的则在这个开放的环境中无法形成新的平衡.在这种情况下,如不加以保护,就会由于腐蚀严重而毁坏掉.

对于青铜病的防治,首先应该排除它受到破坏的因素,切断有害锈蚀生成的条件,使它处于一个相对稳定的环境中.要使保存的环境空气清洁,干燥,杜绝在电化学反应中需要的 O_2 , H_2O 及各种有害气体.储藏的湿度要尽可能低于 35%.其次,要控制温度,注意温度的变化往往伴随着湿度的变化,过高的温度和温差将加快锈蚀的进行.对于已生成的青铜粉状锈必须及时处理,控制腐蚀,清除病源,以防蔓延.也可以用转化和抑制的特殊技术来处理.处理青铜粉状锈的方法很多,分别有物理方法,化学方法等.

3.1 物理去锈法

3.1.1 机械去锈法

使用不锈钢器具,手工操作,剔挖和清除暴露在外的青铜器粉状锈,可以有重点地去去除点状锈.这是较为原始和传统的方法.

3.1.2 去离子水洗法

这也是较为传统的方法.使用去离子水和蒸馏水反复多次清洗,洗去 Cl^- 离子,不会改变青铜器的无害绿锈.但是不能够彻底去除 CuCl .

3.1.3 超声波去锈法

这是较先进的物理去锈法.超声波既能产生单向力的作用,又能产生空化作用.当被击物体的尺寸大小接近或等于超声波波长时,发生共振现象,从而产生一个高压,将附在青铜器表面的锈蚀物震掉.本方法具有操作简便,效率高,选择性强的特点.

3.1.4 激光去锈法

利用激光机发射的激光束瞬间产生的能量,将使青铜器表面温度迅速升高,产生的光热效应使锈化物熔离物体.这种方法尚不完全成熟,不适用于大面积粉状锈的清除.

3.2 化学去锈法

化学去锈的方法主要使用化学试剂清洗去锈,除去 Cl^- ,还原 Cu^+ ,稳定表面的无害锈层.

3.2.1 过氧化氢法

使用 5% ~ 10% 的过氧化氢水溶液清洗青铜器,达到去除氯化亚铜的目的.由于过量的过氧化氢遇热分解,因此,对青铜器的主体和表面没有损害.

3.2.2 乙腈法

5% 乙腈和 5% 乙醇的水溶液可与亚铜离子形成稳定的配合物,除去锈蚀深部的氯化亚铜.

3.2.3 连二亚硫酸钠法

利用连二亚硫酸钠的强还原性,使用 5% 的连二亚硫酸钠水溶液浸泡青铜器,具有还原亚铜的作用.但最终一定要用蒸馏水洗干净上面残留的化学物质.

3.2.4 碱溶浸泡法(倍半碳酸钠法)

配制倍半碳酸钠 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶液,将青铜器放入 5% 的倍半碳酸钠溶液中浸泡.最好在加热的状态下浸泡,将氯离子置换在浸液中,经常更换溶液,使 Cl^- 逐步被 CO_3^{2-} 置换,形成稳定的碳酸铜盐,最后用蒸馏水洗干净.此法比较经典,用的比较多.

3.2.5 苯并三氮唑(BTA)法

这是英国科学家 Madson 在 1967 年提出的保护方法.苯并三氮唑 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{NH}$) 是杂环化合物,可作为

铜的缓蚀剂.使用 1%的 BTA乙醇溶液可以与铜器的表面形成保护膜.这层膜比较稳定,牢固,不溶于水,对青铜器能起到很好的保护作用.缺点是 BTA对人体有害.

3.2.6 氧化银封闭法

对于点状的局部粉状锈,首先用机械法剔除灰白色的氯化亚铜,洗净.然后用乙醇将氧化银调成糊状,填充蚀坑.本法适用于点状锈的处理,做完后还可做随色处理.

3.2.7 锌粉置换法

锌粉与粉状锈反应形成 ZnO 或 $Zn(OH)_2$ 或碱式碳酸锌膜,这层膜牢固,稳定,不易溶解,可起到保护和封闭的作用.除去锈蚀后,用 90% 的乙醇将锌粉湿润涂于锈蚀部位,并压实.在以后的三天注意经常加水,每天要至少加水 10 次以上保持湿润.这样,处理部位就形成灰色的锌化合物.但是,由于锌化合物颜色难看,需要进行随色处理.

3.2.8 混合溶液法

利用酒石酸钾钠,柠檬酸,乙二胺四乙酸钠等混合溶液的络合、清洗作用去锈,置换 $CuCl_2$,也可以达到去除粉状锈的目的.

3.3 电化学反应还原法

电化学反应还原可以将青铜器还原到未腐蚀的状态.但如果掌握不当,会损害有特色的古斑.因此,采用电化学反应法应该注意掌握还原程度,最好只用于局部的处理.

采用几种方法综合治理的效果比较好.应当注意,无论采用任何方法进行除锈,都必须用蒸馏水把化学试剂洗干净,再干燥.对于有破损的地方还应进行修复处理和随色处理.

参考文献:

- [1] MADSON A. Preliminary note on the use of benzotriazole for stabilizing bronze objects [J]. *Studies in conservation*, 1967, **12**: 163.
- [2] ORGAN A. Aspects of bronze patine and its treatment [J]. *Studies in conservation*, 1970, **15**: 175.
- [3] 孙晓强.青铜器的腐蚀与保护探讨 [J]. *文物世界*, 2002, **53**(6): 56.
- [4] 陈坤龙.古代材料的 X 射线衍射分析及其应用 [J]. *中原文物*, 2003, **110**(92): 84.
- [5] 马承源.中国青铜器 [M].上海:上海古籍出版社,1998: 499-510.

Study on the Conservation of Bronzes and Influential of Powder Rust

ZHONG Jiarang

(Shanxi Museum, Taiyuan 030001, China)

Abstract Based on the Observation and research, the paper studied the formation of “ powder rusty of bronzes” on the mechanism and influence factors, such as humidity, temperature, air, water vapor, and so on. The effect of humidity and temperature was especially investigated by experiments on the formation powder rusty of bronzes. The conditions of preserving the bronzes and methods of streatment to prevent rusting were discussed.

Key words powder rusty of bronzes; unearththed cultural relics of bronzes; preserve the bronzes