

古代青铜器的锈蚀与保护

娄珀瑜 冉 鸣 彭蜀晋

(四川师范大学化学与材料科学学院 成都 610066)

摘要 考古发掘出的青铜器在外部条件及内部结构因素影响下,会出现不同程度的锈蚀现象。通过对古代青铜器的组成以及锈蚀产物的分析,对青铜器锈蚀的反应机理进行了探讨,并介绍了最新研究的保护方法。

关键词 青铜器 机理 锈蚀 保护

人类历史上经历了一个以青铜制造器具、工具和武器为特征的人类物质文明发展的漫长时代,青铜文化在中国历史发展的进程中占有极其重要的地位。保存下来的种类繁多、造型别致、结构复杂、铭文内容丰富的青铜器,是研究这一时代政治、经济、文化、科技、艺术的珍贵实物资料,是祖先给我们留下的珍贵的遗产。

古青铜器历经千年沧桑,现存的青铜器大都出现了不同程度的锈蚀现象。自然锈蚀是一个极为复杂的过程,几乎很难完满地用一个简单的化学模型推测其锈蚀结构及机理。但是,看来形态各异的锈蚀产物成分的一致性显示了外表上千差万别的青铜器锈蚀过程的共同性。在前人研究的基础上,我们知道青铜器的锈蚀程度与锈蚀产物主要取决于青铜器的组成、内部结构、锈蚀介质与埋藏环境等多种因素,但目前学术界对青铜器的锈蚀机理和过程并无定论,争论有之。因此,本文通过研究青铜器的锈蚀产物分析了青铜器的锈蚀过程,在了解其锈蚀机理的基础上,找到合理保护古代青铜器的方法。

1 古青铜器的成分与锈蚀产物

古代的青铜器虽然外表形态各异,但它们的成分大体相同,都是由铜、锡、铅等按一定比例熔炼而成的。根据资料可知^[1],自商中期以后,古青铜器的化学组分趋向为锡铅比在2~3之间或铅锡比在0.7~2之间的铜、铅、锡三元合金体。同时,由于冶炼技术的限制和原料的地域性,古青铜器有时含有极少量的铁、钙、镁、铝等杂质,但这些杂质的渗入不具有普遍性。

早期人们认为青铜器的铜锈就是碱式碳酸铜,粉状锈就是碱式氯化铜^[2]。但是,现在发现这种观点过于简单,需要继续对其进行研究。近来研究表明古青铜器的锈蚀产物是复杂的,有氧化亚铜、蓝铜矿、孔雀石、副氯铜矿、氯铜矿、氧化铅和二氯化锡等^[3]。

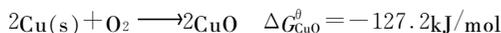
通过将1974年出土于河北省蒿城台村的商代青铜戈进行X衍射分析^[4],得知铜戈上的蓝绿色锈主要成分是蓝铜矿($\text{Cu}_3[(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$)、孔雀石($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$)和氧化亚铜(Cu_2O),这两者虽都是碱式碳酸铜,但却是性质、组成、结构都完全不同的2种物质。另外还有氧化铅、金属锡等混合物。粉状锈不只是通常笼统说的碱式氯化铜,而是分子式完全相同(均为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$),晶体结构不同的同分异构体,即副氯铜矿和氯铜矿。从锈蚀产物的颜色、光泽、晶体形状,特别是X衍射图谱分析,可以看出上面粉状锈的主要成分是副氯铜矿,同样含有少数的氯铜矿、氧化铅、金属锡等混合物。

2 古青铜器锈蚀过程的反应机理

由这些对青铜器锈蚀成分的分析可知:古代青铜器本身的化学组成是不均匀的。这种三元合金体表面除a-固溶体和(a+d)-共析体外,周围还分布着少量游离的金属铅。它们中每一个微区都存在着不同的电位,可以组成许多种微电池。因此这种不均匀性是青铜器发生锈蚀的内在因素。

青铜器一旦处于有一定腐蚀能力的环境中,便开始了复杂的化学与电化学腐蚀。这就需要对其腐蚀的具体过程做出推理。

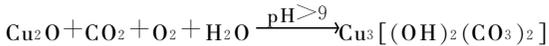
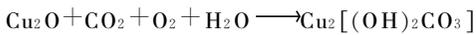
从微观上来看,在青铜器表面的每个微区由于其电位的差异,在一定的湿度下,发生着许多电池反应,即电化学腐蚀。但由于铜、铅金属极易氧化,其反应条件很容易满足,故在不含氯的情况下,青铜器表面的主要反应为一系列氧化反应,即化学腐蚀。铜在空气中首先生成氧化亚铜:



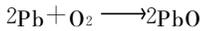
从生成吉布斯自由能来看,生成 Cu_2O 的可能性更大一些。

铜在干燥的空气中生成的 Cu_2O 可以防止铜继续氧化。但如果有水蒸气和二氧化碳存在,在不

氯的条件下,表面上可以产生一层蓝绿色铜锈,即蓝铜矿($\text{Cu}_3[(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$)和孔雀石($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$)。其生成的化学反应式为:



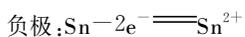
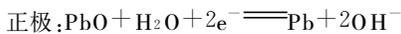
铅在空气中则生成氧化铅,化学反应式如下:



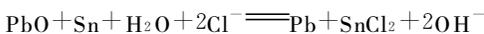
由于锡金属在一般条件下不易氧化,因此,在不含氯的条件下,青铜器表面生成一层蓝绿色铜锈,即蓝铜矿 $\text{Cu}_3[(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$ 、孔雀石 $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ 、氧化亚铜、氧化铅、金属锡等混合物,这些混合物便形成了一层膜,称为表面膜。

上述已经产生的蓝绿色铜锈若处于潮湿、含氯离子的环境中,便具备进一步腐蚀的条件。

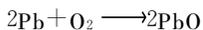
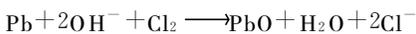
表面膜及其所覆盖的合金表面,是许多金属氧化物与金属所组成的混合相。它们在此环境中可组成许多微电池而进行电化学腐蚀。其中以 $\text{PbO}-\text{Pb}$ 正电极与 $\text{Sn}-\text{Sn}^{2+}$ 负电极所组成,电极反应为:



电池反应为:



反应中,氧化铅附近的金属锡(主要是共析组织中的锡)转化为二氯化锡,而消耗的氧化铅、水、氯离子等可由反应产物氢氧根离子、铅(包括附近的金属铅)及吸附的氯气、氧气进一步反应得到补充:



于是,在锡附近重新生成的氧化铅和氯离子、水又可与新的金属锡(多为共析组织中的锡)形成电池反应。

这种循环性的电池反应,其结果是在氧化铅膜附近的锡渐渐转化成二氯化锡,氯离子浓度在此点增大,并与二氯化锡形成可溶性的络合阴离子,将锡盐带入蚀点,裂隙因此增大,表面膜破裂,点蚀从而在此点形成。

点蚀产生后,锈蚀便沿着共析组织中锡的分布不断循环着氧化铅与锡的电池反应而深入。同时,由于氯离子浓度的增加,氧化膜下的铜金属也开始了腐蚀反应,使腐蚀在延伸的同时向四周扩展。

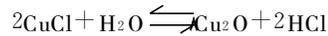
环境中的 Cl^- 在氧化膜中的氧化亚铜处与氧化亚铜直接作用,生成副氯铜矿和少量与其组成相同而晶胞参数完全不同的氯铜矿,这是一个较为缓慢的过程: $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。

当青铜器埋藏后有氯化物存在时,氯离子与铜

反应,生成一层氯化亚铜层。



氯化亚铜层又与水形成平衡反应体系。



从而又相对地形成了一层氧化亚铜层。氧化亚铜层靠近点蚀孔,遇氧气,加上水、盐酸可慢慢转化为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (即副氯铜矿和氯铜矿)。



随着 Cu_2O 层的转化, CuCl 层也在转化与扩展。这是由于一方面 CuCl 沿平衡反应方向转化为 Cu_2O ,并渐渐转化为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$;另一方面,作为平衡反应产物的盐酸还可进一步扩展 CuCl 层。同时,若 HCl 遇到共析组织或铅,仍可延伸点蚀方向。这种氧化的过程是一个迅速的过程,故由点蚀扩展是粉状锈形成的主要途径。

锈体形成后,沿着晶间的腐蚀沟槽膨胀而出,使青铜器表面疏松、变绿,此时外界的 Cl^- 及溶解氧更容易沿晶间进一步深入基体,使青铜器的腐蚀不断深入、扩展,腐蚀产物不断增加,形成另一个恶性循环,直到器物锈烂、穿孔。因此说粉状锈是有害锈,必须清除和防止。

3 古青铜器的保护

在对古青铜器的锈蚀机理作了详细的分析后,针对已经得出的结论可以做出相应的保护。

在青铜器出土后,由于所处空气中的灰尘吸收水分和化学杂质后,在文物表面形成一层相对湿度较高的带有酸碱性的灰尘层,使得氯等有害物质得以侵入。因此,尽管有时器物所处的埋藏环境并不具有很大腐蚀性的土壤和很高的湿度,当出土后的青铜器处于湿度很大、温度较高、含尘量大的环境中时,隐蔽性的有害锈仍会迅速显露出来。因此,在青铜器的保护工作中,保存环境的条件是至关重要的一环。

由于青铜器的锈蚀主要是氧的侵蚀生成金属的氧化物,且锈蚀必须有湿气参与,并在氯的作用下生成有害的粉状锈,因此,保护青铜器应该防氧、防潮、防氯。

4 小结

古青铜器的锈蚀是一个极为复杂的过程,它既与青铜器自身的合金成分、铸造工艺及后期热处理形成的金相组织等原因有关,又受到外界环境的影响。这里的环境既包括器物的埋藏环境,也包括单个器物周围的微环境及出土后的保存环境。

(下转第 7 页)

3 服装中有害物的危害及防护

3.1 常见危害表现

通过服装对人体的危害主要以接触后引发的局部损害为常见,严重也可有全身症状,局部损害则以接触性皮炎为主。(1)刺激性接触性皮炎,皮损仅在接触部位可见,界限明显。急性皮炎可见红斑、水肿、丘疹或在水肿性红斑基础上密布丘疹、水疱或大疱,并可有糜烂、渗液、结痂、瘙痒等症状。慢性者则有不同程度的浸润、脱屑或皲裂。(2)变应性接触性皮炎,皮损表现与接触性皮炎相似,但以湿疹常见,自觉瘙痒。慢性患者的皮肤可有增厚或苔癣样改变。另外,由于萘酚类物质阻断了红细胞的氧化还原过程,致使一些重要物质不能生成,使红细胞膜的完整性受到影响,就会引起急性溶血性贫血,多见于小儿。如果新生儿的肝功能不够健全,接触到某些物质(如萘酚)进入机体就可夺取葡萄糖醛酸,影响间接胆红素向直接胆红素正常转化而滞留在血液中。血液中间接胆红素的浓度升高后就会出现黄疸,严重者可发生脑核黄疸病,引起死亡。

3.2 防护措施

对日常服装内可能含有的化学物质有所了解,尽量使用天然纺织品,避免使用或接触有害物质,加强防护意识。

家庭使用的防霉、防菌、防虫剂应放在小孩拿不到的地方,避免小孩把这类物质放入口中;用防虫剂等化学物质处理过的服装使用前应在阳光下充分晾

(上接第2页)

青铜器的自身因素、埋藏环境的因素我们无法控制,但我们完全可以在青铜器出土后对其保存环境进行控制,那就是防氧、防潮、防氯。由此基本原理,再根据具体情况,可以制订出很多不同的青铜器保护方法。

参 考 文 献

Corrosion and Protection of Ancient Bronze Wares

LOU Poyu RAN Ming PENG Shujin

(College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

Abstract The bronze wares will be corroded in varying degrees, under the influence of external and internal factors. This paper discusses the reaction mechanism of the bronze ware corrosion, through the analyses of the bronze ware composition and corrosion products. The current protection methods are also reviewed.

Keywords bronze ware, mechanism, corrosion, protection

晒。

如果发生问题不要惊慌,及时去医院治疗。只要治疗及时,一般不会造成严重后果。

4 服装的收藏

不同质地的服装有不同的收藏方法。

4.1 棉布服装

由于棉布上残留的氯(漂白)及染料(硫化色布)的缘故,棉布服装存放时间过长,会影响牢度,甚至变脆。应清洗晾干再收藏。

4.2 丝绸服装

丝绸服装与其他服装混放时,应用白布包好。柞丝绸因用硫磺熏过,可使桑丝绸及白色或浅色衣服发黄,应避免混放。

4.3 合成纤维服装

因耐霉、抗蛀性能较强,不需放樟脑丸,以免影响牢度。如与棉、毛织品混放,可放包好的防蛀剂。

4.4 毛料服装

洗净晾干,单放,放包好的防蛀剂。新毛衣一定要晾透后再收藏,切不可直接放入衣箱内。

参 考 文 献

- [1] 戴立益. 我们周围的化学. 上海: 华东师范大学出版社, 2002: 149-161
- [2] 甘卉芳, 栗建林等. 化妆品、洗涤用品、消毒剂和服饰中有害物质及其防护. 北京: 化学工业出版社, 2004: 189-200
- [3] 浙江大学普通化学教研组. 普通化学. 第5版, 北京: 高等教育出版社, 2004: 336-337

- [1] 刘成等. 古代青铜器锈蚀机理研究. 科技考古论丛. 合肥: 中国科技大学出版社, 1991: 176-179
- [2] 程德润, 赵明仁, 刘成等. 西北大学学报(自然科学版), 1989, (1): 30-37
- [3] 祝鸿范, 周浩. 青铜病机理探讨. 第五届全国考古与文物保护化学学术会议论文集, 1998: 55-59
- [4] 王蕙贞, 魏国锋, 朱虹等. 考古与文物, 2001, (3): 93-96