

青铜器文物腐蚀受损原因的研究

祝鸿范* 周 浩

(上海博物馆, 上海 200231)

摘要 以三千多年前商周时代为代表的青铜器是我国金属质地文物中的珍品。因腐蚀而造成青铜器表面铭文图案等考古信息破坏,致使文物价值受到严重损害,如一种常见的青铜器表面的粉状锈,又称青铜病,在大气环境下它常从某些古铜器锈皮底缝中冒出并蔓延,从而使青铜文物遭受破坏,这是腐蚀现象中的特殊类型。本文调查了青铜病的表现‘症状’,对青铜病形成的过程和原因,以小孔腐蚀原理研究了溶液的 pH 值和 Cl^- 浓度对青铜腐蚀的影响,进行了模拟闭塞电池内化学和电化学状态的研究,提出青铜病的产生机理并探求符合文物保护要求的青铜器保护处理方法。

关键词 小孔腐蚀,青铜病,闭塞电池,文物保护

在出土的青铜器上,青铜病的病灶大多发生在锈垢底层下,当未冒出粉状锈时,一般不容易被发现,在大气环境中,带有青铜病的文物青铜器常因表面铭文、图案等考古标记被腐蚀损坏而丧失价值。为了寻找青铜病的病灶分布规律,我们曾采用 BTA- H_2O_2 试液^[1,2]去鉴别何种类型的锈层底下最可能藏有这种病灶。因为有病灶的地方都会有氯化亚铜存在,它一接触到 BTA- H_2O_2 溶液就会立即、快速生成絮状物,无病灶的地方就没有这种反应。在这里 H_2O_2 与 Cu_2Cl_2 能产生激烈的氧化还原反应,而 BTA 起到防止铜表面变黑的缓蚀作用,若氧化作用过大,反应后的铜器表面即会呈现暗黑色状态,可用氨溶液局部处理,其表面的黑色便可恢复到原来的色泽。用这种方法普查表明,表面有瘤块状且起伏不平的锈层底下大多藏有这种病灶。病灶的分布区域有时很小,有时面积较大且呈片状分布。这些病灶都是通过 BTA- H_2O_2 溶液从这一类锈垢层的小孔处或隙缝间隔处以局部接触试验而得出的规律。对青铜器表面瘤状锈垢用小刀切开,发现其腐蚀产物的分布与典型的铜小孔腐蚀示意图完全一致。文物青铜器是否也具有这种小孔腐蚀的性质,我们做了以下的模拟试验。

1 实 验

实验方法:以青铜($\text{Cu}:\text{Sn}:\text{Pb}=85:14:1$)为试样,实验装置如图1。

玻璃槽中有一模拟小孔腐蚀的“闭塞区”,系用有机玻璃制成,有效容积为 50 ml,闭塞区一侧近底部有一短管,内径约 1.5 mm,长约 15 mm,管口用半透膜包裹,使内外溶液扩散困难,造成内部闭塞状态。闭塞区上端用硅橡胶塞塞紧,塞上有插试件的小孔,青铜试样由此插

本文 1998-12-25 收到,1999-04-02 收到修改稿; '98 首届海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会论文选登

* 通讯联系人

入闭塞区溶液内,试样外端接恒电位仪研究电极端,外试样接恒电位仪辅助电极端。内试件相当于蚀孔内部,外试件相当于蚀孔的外部表面。

当将“模拟孔”浸入 $\text{pH} = 7$ 的 3 % NaCl 溶液中,通以一定量的电流(恒流),观察闭塞区内 pH 值和 Cl^- 浓度随小孔腐蚀的变化,其结果如图 2 和图 3 所示。

图 2 是 pH 值随小孔腐蚀的时间变化曲线。可以看到闭塞区的 pH 值在约 30 小时以内迅速下降,之后随时间继续下降但缓慢;在相同时间内,通入的电流密度越甚, pH 值下降越大,当电流密度为 10 mA/cm^2 时,溶液 pH 值在 30 h 就下降到 4 左右。从我们的实验结果看,青铜合金在含氯离子溶液中,其闭塞区内 pH 值可到达 3 左右。

图 3 是闭塞区溶液内 Cl^- 浓度随小孔腐蚀的时间变化曲线,表明通过阳极电流后,阳极逐渐溶解,随着闭塞区内金属离子的增多,溶液的电正性增加,外部溶液中的负离子 Cl^- 随之迁移到闭塞区内。图 4 示出不同电流密度下 Cl^- 浓度倍数随时间的变化关系,电流密度越大,氯离子浓集程度也越大。电流密度为 0.5 mA/cm^2 时,156 h 后氯离子浓缩倍数为 1.5 倍;电流密度为 10 mA/cm^2 时,48 h 后氯离子浓缩倍数为 4.76 倍,156 h 后氯离子的浓缩倍数达到 11.2 倍。对每一特定电流密度,氯离子的浓缩倍数与时间基本上成直线关系。不同的电流密度,直线的斜率也不相同。根据我们的测试结果,可知 Cl^- 的浓集程度取决于电流密度和时间,因为 Cl^- 能加速金属离子的水解和增大酸度,所以它的增浓又会引起蚀孔电流密度增大,产生自动催化加速溶解作用。

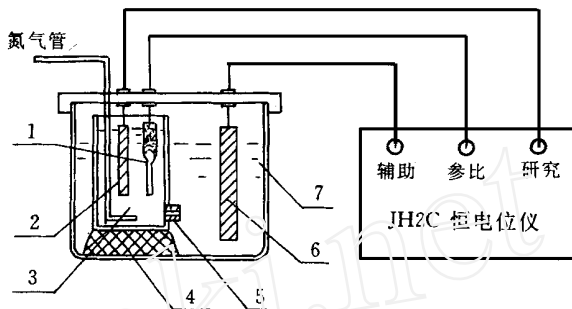


图 1 模拟小孔腐蚀实验示意图

Fig. 1 Schematic sketch of Simulated test of the pitting corrosion

- 1) saturated calomel electrode; 2) bronze specimen; 3) solution of occluded area; 4) polymethyl methacrylate tube; 5) pit; 6) bronze specimen; 7) NaCl solution

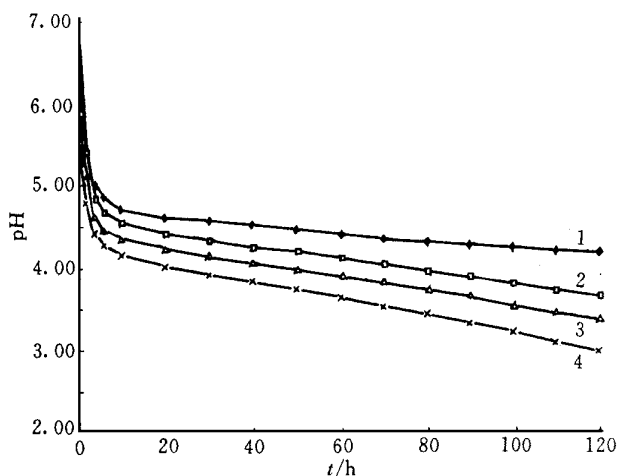


图 2 闭塞区溶液 pH 值随时间下降的曲线

Fig. 2 Curves of pH value of solution vary with time in occluded area

- Applied current $i / \text{mA cm}^{-2}$: 1) 0.2; 2) 1.0; 3) 2.0; 4) 3.0

2 结果与讨论

青铜病现象与铜的孔蚀示意图完全吻合,小孔腐蚀在铜和铜合金中是一种常见的腐蚀形式^[4]。带有青铜病的铜器外表部位通常都会长出一个腐蚀产物瘤,上有垢积的硬质腐蚀产物堆,蚀孔之间的表面上常复盖一层暗红色的氧化亚铜,蚀孔底部则是白色的氯化亚铜。May 提出了电偶腐蚀理论,并认为小孔内的铜阳极溶解形成了 Cu_2Cl_2 , 然后 Cu_2Cl_2 水解生成 Cu_2O , 最后形成腐蚀产物瘤。Pourbaix 等^[5]也认为铜孔蚀形成的基本因素是 Cu_2Cl_2 , 但又认为蚀孔内的 Cu_2Cl_2 因水解产生 HCl , 导致低的 pH 值才是最重要的。Lucky 根据蚀孔内腐蚀产物的排列和结构,提出了“膜电池”理论,认为阴、阳极过程分别在膜(通常是导电的 Cu_2O 膜)的外层和内层进行。膜的下表面起阳极作用,上表面起阴极作用。蚀孔内产生的 Cu_2Cl_2 在膜下表面氧化生成 Cu^{2+} 。膜上表面的阴极过程主要是由亚铜离子与水中溶解的氧反应,形成 Cu^{2+} 。而反应中的亚铜离子一部分是由蚀孔内通过膜上的孔洞扩散出来,另一部分则是由膜上表面阴极还原产生的。蚀孔上方的腐蚀产物堆含有碱式碳酸盐及碳酸钙。

图 4 为铜孔蚀的蚀孔及其腐蚀产物模式的示意图。如图所示,蚀孔的内壁几乎是被固体 Cu_2Cl_2 (白色)所覆盖,而横跨蚀孔口有一层带孔隙的 Cu_2O 隔膜,此隔膜被下面的由 Cu_2Cl_2 水解生成的 Cu_2O 粗晶(红色)支撑着,蚀孔上方于 Cu_2O 隔膜上盖着一个半球形的,含有不溶性的铜盐(主要是绿色的碱式碳酸铜和碳酸钙)。

青铜病的产生也可以根据

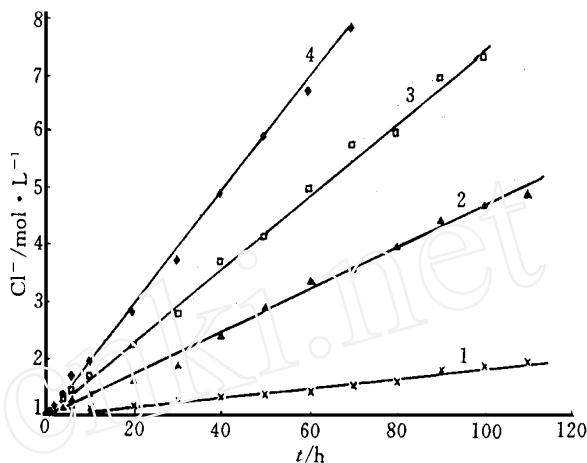


图 3 闭塞区溶液内 Cl^- 浓度随时间变化关系曲线

Fig. 3 Curves of Cl^- concentrations of solution vary with time in occluded area

Applied current $i/\text{mA cm}^{-2}$: 1) 0.2; 2) 1.0; 3) 2.0; 4) 3.0

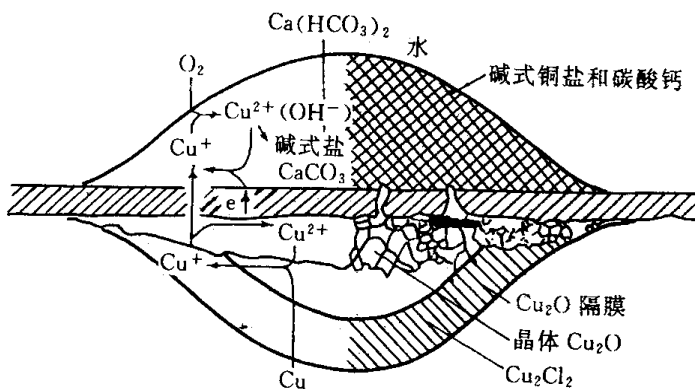
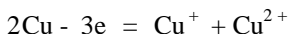


图 4 铜的孔蚀示意图

Fig. 4 Schematic sketch of the pitting corrosion of copper

这种理论来推断的出土以前的青铜器,由于介质中的各种离子在器物表面上吸附,吸附离子中如 HCO_3^- 能促进表面形成稳定的保护膜,但 Cl^- 在铜表面吸附将破坏膜的形成,造成膜的缺

陷。而青铜铸件本身的缺陷如小孔、缝隙等也更容易被 Cl^- 渗入,引发孔蚀,于是孔内的铜溶解而生成 Cu^+ 和 Cu^{2+} :



其中 Cu^+ 与 Cl^- 生成 CuCl , 即



由于在孔内溶液中有正电荷剩余,一方面铜离子(主要是 Cu^{2+})向孔外的主体溶液迁移和扩散,另一方面孔外面的 Cl^- 要向孔内迁移,以维持电中性,从而使孔内的 Cl^- 浓度升高。同时 CuCl 在中性介质中迅速水解成 CuO 和 HCl 。



结果于蚀孔内产生的 H^+ 和 Cl^- 又进一步促进了铜的溶解,从而形成了铜腐蚀的自催化作用。

阳极区的 Cu^{2+} 只存在于孔内的酸性环境,当扩散至孔口阴极区附近,就会与可能存在的离子(取决当时所处的地下环境),如 OH^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等离子结合,生成可能的腐蚀产物,如碱式氯化铜 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ 、碱式硫酸铜 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4]$ 、碱式碳酸铜 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 等化合物,在孔口沉积形成腐蚀产物堆,使蚀孔成为闭塞区,从而妨碍 Cl^- 和 H^+ 向孔外扩散,导致孔内环境的高侵蚀性,使孔蚀进一步扩展。孔内的环境达到一定酸度并有 Cl^- 富集后, CuCl 才能稳定存在。最终造成这样的一种孔蚀特征: CuCl 存在于蚀孔的底部,疏松的 CuO 晶体覆盖其上(由 CuCl 水解形成),孔口外面则是碱式铜盐一类的化合物沉积。有时还与环境中的硬水一起形成较厚的锈垢覆盖在蚀孔的顶部。

3 结 论

1) 青铜器保护中的青铜病问题至今未得到满意解决的原因。一是为了维护文物原貌并防止考古信息受到破坏的特殊要求,增加了解决这一问题的难度,二是我们把青铜病当作一般的金属表面腐蚀来研究,可能没有涉及到问题的本质,从而未能从根本上消除青铜病的困扰。

2) 通过对模拟试样小孔腐蚀的分析可在一定程度上解释青铜病的产生和发展的原因,如为什么此病总是在器件锈垢的隙缝或隐蔽的小孔处冒出粉状锈;青铜病是如何在锈垢层下面形成的等。由于青铜病具有小孔腐蚀的自催化作用特征,危害很大,我们认为针对青铜器的小孔腐蚀的研究可以从理论上和实践上提高对青铜病的认识,有利于找出更科学和更符合文物保护要求的青铜器的保护方法。目前我们正着手从事这一课题的进一步研究。

3) 由于小孔腐蚀的蚀孔非常小,储存的溶液甚微,要了解蚀孔内的各种电化学参数变化规律,测试研究工作有较大的难度,特别是选择适合文物保护要求的处理方法还有待进一步深入。

A Study of the Corrosion on Bronze

Zhu Hongfan * Zhou Hao

(Shanghai Museum , Shanghai 200231)

Abstract The bronze is the treasure in chinese metallic antique , which was typified by product in Shang-Zhou period (three thousands years ago) . Because of corrosion , archaeological messages , such as inscription and pattern on the surface of bronze , would be damaged then the value of bronze antique decreased. The bronze disease is a common disease which forms powdery rust on the surface of bronze in atmospheric environment , the powdery rust emerge from under incrustated rust , then spreads , and eventually leads to bronze damaged. This paper investigates the bronze disease. According to the chemical and electrochemical tests in simulated occluded cell , the variation in concentration of hydrogen and chlorid ions in the occluded cavity result in corrosion of bronze by the theory of pitting corrosion. This paper proposes the formation mechanism of bronze disease and seek the treatment methods according with the demands of conservation.

Key words Bronze disease , Occluded cell , Conservation , Pitting corrosion

References

- 1 祝鸿范等. 处理青铜器有害锈的一种新方法. 文物保护与考古科学, 1989, (1): 1 ~ 5
- 2 杨植震, 唐静娟等. 清洗剂对青铜中氯化亚铜和氯离子的清洗效果的探讨. 文物保护与考古科学, 1989, (1): 34 ~ 39
- 3 中国科学院吉林应用化学研究所金属腐蚀组. “闭塞”阳极模拟电池. 研究报告, 1977, 57 ~ 63
- 4 张其滨, 火时中等. 溶液组分对铜孔蚀倾向的影响. 化工腐蚀与防护, 1988, (4): 10 ~ 14
- 5 杨武编著. 金属腐蚀电化学热力学电位-pH图及其应用. 北京: 化学工业出版社. 1991, 144 ~ 145