

文章编号: 1005-1538(2012)02-0084-06

• 工作简报 •

# 浙江瓯海出土一件西周青铜器腐蚀成因研究

马菁毓<sup>1,2</sup>, 梁宏刚<sup>1</sup>, 王菊琳<sup>2</sup>

(1. 中国文化遗产研究院保护科学技术研究所, 北京 100029; 2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 为研究浙江温州瓯海 M24 墓出土的一件青铜器的腐蚀成因, 采用扫描电镜 (SEM)、X-射线荧光光谱仪 (XRF)、X-射线衍射仪 (XRD)、离子色谱分析仪 (HPIC) 等, 对青铜剑腐蚀产物及其埋藏土壤进行了分析。结果表明, 青铜剑已严重腐蚀, 铜元素大量流失形成以锡元素为主的腐蚀产物。通过测量模拟瓯海土壤环境下的自腐蚀电位并参照 Cu-H<sub>2</sub>O 体系的电位-pH 图, 推导出了浙江瓯海出土一件西周青铜器腐蚀反应历程。研究结果对类似出土文物有参考价值。

**关键词:** 青铜器; 酸性潮湿环境; 吸氧反应; 铜流失

**中图分类号:** K876.41 **文献标识码:** A

## 0 引言

2003年9月, 在浙江省温州市瓯海区发现了一座西周晚期土墩墓, 出土了钺、簠、鼎各1件和矛、

戈、剑、铍等一批青铜兵器<sup>[1]</sup>。腐蚀严重的剑及矢铍等在考古现场采取了整体带土提取的方法, 文物的具体腐蚀状况见图1。

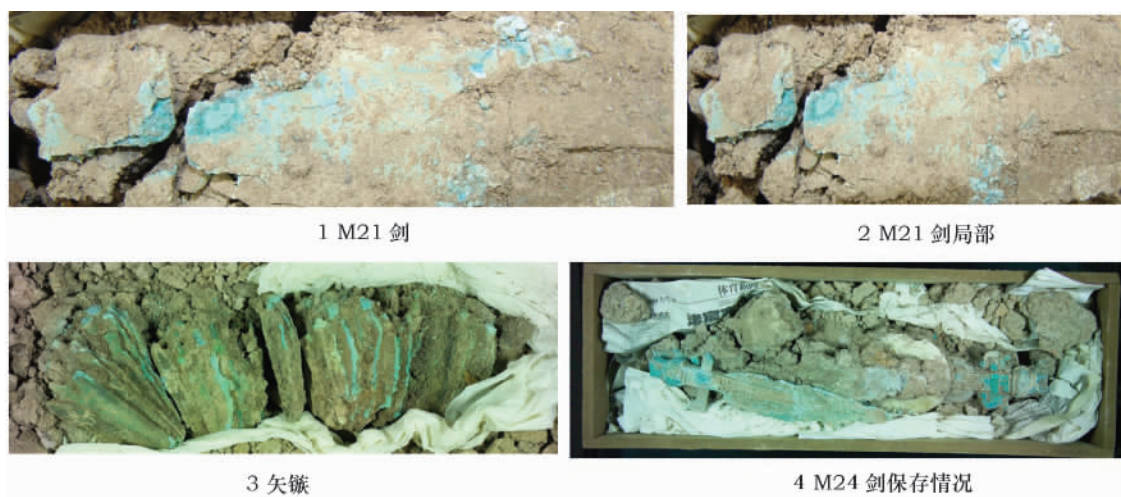


图1 出土青铜兵器保存状况

Fig.1 The bronze cultural relic from zhejiang province

从表面观察瓯海出土的青铜器外观平整, 保存状况较好, 但在移动时稍有磕碰就会破碎, 一旦贸然

放入液体溶液中清洗, 就可能发生溶胀和崩解现象, 使文物受到巨大损害。此类锈蚀状况研究成果报道

收稿日期: 2010-09-14; 修回日期: 2011-11-24

作者简介: 马菁毓 (1970 年—), 女, 2001 年毕业于北京化工大学, 获工程硕士学位, 金属腐蚀与防护专业, 副研究员, E-mail: majingyv7@hotmail.com

较少。

Scott D. A 通过分析青铜断面层的组织形态, 绘制出铜合金不同的腐蚀层形貌<sup>[2]</sup>。赤铜矿和孔雀石铜锈上分布着坑状或泡状物, 原始表面受到破坏; 薄层赤铜矿上生长了孔雀石和蓝铜矿, 但保持了原始表面。L. Robbiola 通过对典型青铜锈蚀物的断面形貌检测及主成分分析, 认为青铜的腐蚀结构分为基体层、中间层和过渡层三层, 分别是合金组成层、致密腐蚀产物层、含有土壤成分的腐蚀产物层。根据腐蚀层表面形态把表面分成两类, 一类是平整表面, 指表面平整紧密, 由于在土壤电位下铜发生选择性溶解, 锡原位沉积, 锈蚀物的增长受控于阳离子迁移, 因此这种锈蚀物对青铜文物进一步腐蚀有阻碍作用。二是粗糙表面, 指原始表面出现严重损害, 由于合金溶解及铜沉积, 氯等阴离子扩散而后形成了铜离子多孔层, 出现高低不平或瘤状起伏<sup>[3]</sup>。Chase<sup>[2]</sup>用离子迁移概念考察了中国青铜的腐蚀结果, 认为  $\alpha$  相已经溶失, 留下未腐蚀的岛状  $\alpha + \delta$  相, 器物表面形成富锡氧化物的光滑水锈层, 对应于阳离子控制的腐蚀过程。孙淑云等<sup>[4]</sup>采用扫描电镜、X-光电子能谱和 X-射线衍射仪, 推断黑漆古铜镜的形成是经过了氧化-络合-水化-水解-凝胶析出等一系列变化, 铜由于腐殖酸络合而流失, 锡不发生络合富集于表面, 最后形成以二氧化锡细晶为主的表面层。刘煜等<sup>[5]</sup>对天马曲村周代晋国墓地出土的具有豆绿色珥琅质光泽的青铜进行了检测, 发现这种青铜保存状况较好, 表面富锡, 选择性腐蚀使表面层中  $\alpha$  相优先腐蚀, 而保留较多的  $\alpha + \delta$  相。

本工作主要研究瓯海出土的表面平整青铜器的腐蚀产物特征和形成原因, 揭示腐蚀形貌及腐蚀产物成分与腐蚀环境间的关系。

1 实验方法

1.1 样品制备

取 M24 青铜剑的碎渣剔除泥土后, 研磨成粉末样品, 编号 OZ-B-1。M24 青铜剑上无法复原的残块经过镶嵌、打磨抛光后, 金相观察截面, 编号 OZ-B-2。取少量 M24 青铜剑下的土壤, 编号为 OZ-T-1。

1.2 pH 值测定

Phs-3C 精密 pH 计, 玻璃电极法, 见 GB 6920-86。

1.3 离子色谱分析

仪器型号为 ICS-90 的离子色谱仪。阴离子测试条件: 见 GB/T14642-1993, 柱子型号 AS14A, 淋洗液流速 1.0mL/min, 柱压 12.4MPa。阳离子测试条件: 见 GB/T15454-1995。柱子型号 CS12 A, 淋洗液流速 1.0mL/min, 柱压 8.5MPa。

1.4 X-射线荧光光谱(XRF)

仪器型号: EDX-800HS(日本岛津公司制造)。测量条件: 铑靶(Rh); 电压: Ti-U 50kV; Na-Sc 15kV; 测量环境: 真空; 测量时间: 200s。

1.5 X-射线衍射分析(XRD)

仪器型号: MSAL, 测量条件: 铜靶; 狭缝: DS = SS = 1°, RS = 0.30mm; 电压: 40kV; 电流: 100mA

1.6 金相组织观察

Leica DM4000M 材料显微镜, 目镜放大倍数为 10 倍。样品经过镶样、磨光、抛光, 观察金相组织并拍照。

1.7 扫描电镜(SEM)分析

日立公司 S-3600N 型扫描电镜(SEM), 加速电压 20kV, 用导电胶把样品直接粘在样品台上喷碳后观察; EDAX 公司 DX-100 型 X 射线能量色散谱仪(EDS), 工作电压 15kV。

2 实验结果

2.1 土壤分析结果

测得土壤 pH 值为 5.06, 呈弱酸性。土壤中所含离子成分及含量, 见表 1。可见  $\text{HCO}_3^-$  含量较高, 并含有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  等。

表 1 OZ-T-1 离子色谱分析结果  
Table 1 IC analysis of the soil (mg · L<sup>-1</sup>)

离子	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NH <sup>4+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
浓度	5.66	8.97	3.70	1.79	9.95	0.14	7.97	7.65	0.07	37.17

2.2 显微镜观察

青铜器残渣样品 OZ-B-1 在体视显微镜下, 为淡蓝绿色粉末, 见图 2。青铜残块 OZ-B-2 样品在金相显微镜下腐蚀产物呈浅蓝色, 表面存在龟裂、孔洞和

白色角状物, 亮白色角状结构与常见的( $\alpha + \delta$ )相组织相似, 见图 3。虽然腐蚀严重, 但腐蚀形貌似乎保持了原铸造组织中的结构。

2.3 XRF 分析结果

OZ-B-1 样品的 XRF 测试结果见表 2,从表可见,腐蚀产物的主要元素是 Sn 和 Cu,还有少量 Ca、

As、Pb 和 P。腐蚀产物中 Cu: Sn 为 0.38,Sn 含量非常高。

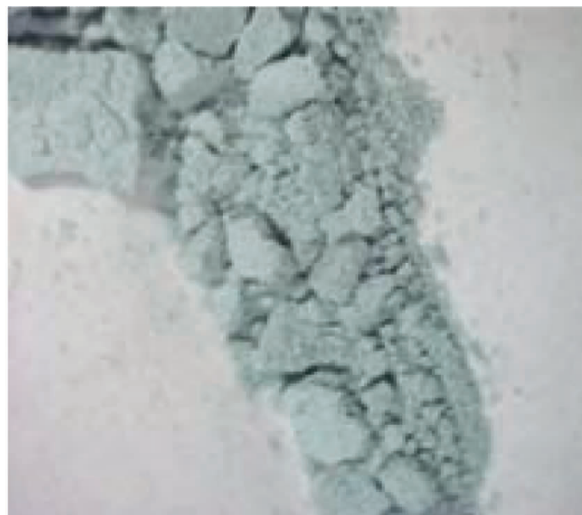


图 2 体视显微镜观察

Fig. 2 Observing of stereo-microscope of sample

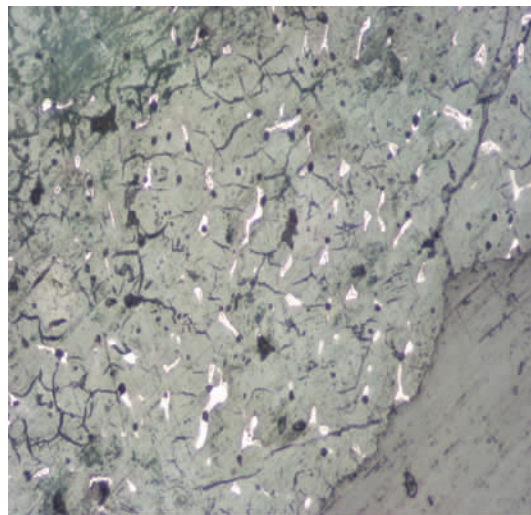


图 3 金相组织观察

Fig. 3 optical photo of sample

表 2 X 射线荧光光谱分析结果

Table 2 XRF spectrum analysis of the corrosion product

( wt% )

成分	Sn	Cu	Ca	As	Si	Pb	P	Cu: Sn
OZ-B-1	65.74	24.66	4.23	1.77	1.63	0.93	0.91	0.38

## 2.4 XRD 分析结果

OZ-B-1 样品的 XRD 测试结果见图 4,经分析可知主要为  $\text{SnO}_2$ ,并有少量  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2$  主要以非晶态形式存在。

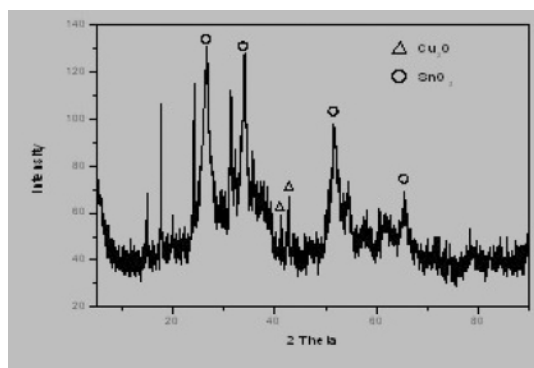


图 4 样品 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD spectrum of the corrosion product

## 2.5 SEM 和 EDAX 分析结果

样品 OZ-B-2 从外部到内部,以及内部局部放大后的 SEM 和 EDAX 测试结果,见图 5 表 3。

图 5a 是样品边缘的组织形态,锡含量高达 80%,

而铜含量仅 15% 左右,即 Cu: Sn 约为 0.2,这与原始青铜配比有很大不同,因为青铜的室温组织主要为  $\alpha$  相和  $\delta$  相, $\alpha$  固溶体中锡的最大溶解度理论值为 15.8%,即 Cu: Sn 为 5.3。而  $\delta$  相,以电子化合物  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$  为基的固溶体,Cu: Sn 为 2.07,因此图 a 由于铜绝大部分腐蚀后铜离子迁移出去而留下锡的腐蚀产物。另外测得的少量 P 和 Si 应该是来自土壤。

图 5b 为样品内部的完全腐蚀区域, $\alpha + \delta$  相“痕迹”<sup>[6]</sup>清晰可辨,从表 3 看,腐蚀产物中 Cu: Sn 为 0.195,与图 a 很接近,表明内、外部完全腐蚀区域的腐蚀物成分比较均匀。

图 5c 是未完全腐蚀的  $\alpha + \delta$  相,其中的  $\alpha$  相腐蚀严重,腐蚀产物组成 Cu: Sn 为 0.126 和 0.164,接近完全腐蚀区域的元素比例。表 3 中的 3、5 位置 Cu: Sn 为 2 左右,与  $\delta$  相的 Cu: Sn 几乎一致。因此  $\delta$  相未腐蚀。结合金相观察可见越靠近金属芯部,未腐蚀的  $\delta$  相分布越多。

图 5d 是未完全腐蚀的  $\alpha$  “痕迹”相,Cu: Sn 高于图 5a 中的 Cu: Sn。

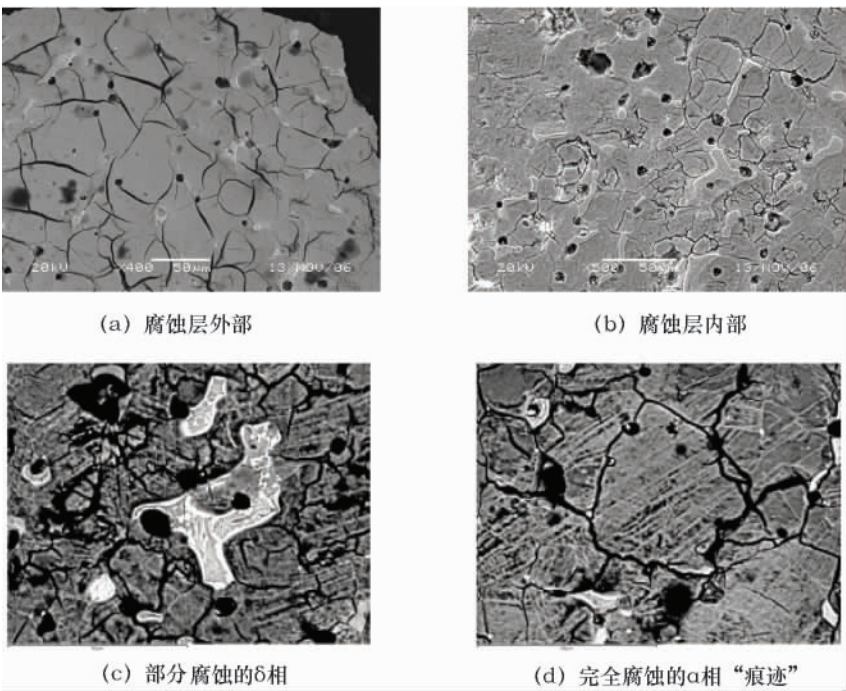


图 5 M24 剑( OZ-B-2) SEM 图

Fig. 5 SEM second electron image of the corrosion products on sample OZ-B-02

表 3 M24 剑( OZ-B-2) EDAX 分析结果

Table 3 Element composition of the corrosion product on sample OZ-B-2 ( % )

分析位置		元素成分				
		Cu	Sn	P	Si	Cu: Sn
a 腐蚀层外部	1	15. 78	80. 53	1. 64	2. 04	0. 196
b 完全腐蚀层中的 $\alpha + \delta$ 痕迹相	2	15. 92	81. 55	/	2. 52	0. 195
c 未完全腐蚀的 $\alpha + \delta$ 相	3	67. 02	32. 98	/	/	2. 03
	4	11. 16	88. 84	/	/	0. 126
	5	66. 40	33. 60	/	/	1. 976
	6	14. 07	85. 73	/	/	0. 164
d 未完全腐蚀的 $\alpha$ “痕迹”	7	49. 84	50. 16	/	/	0. 3
	8	16. 83	77. 69	/	/	0. 217

3 讨 论

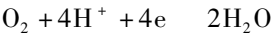
浙江瓯海出土青铜的腐蚀环境具有如下特征: 土壤比重是 2. 72 ,一般的土粒比重范围为 2. 45 至 2. 85 ,比重较大 ,密实、孔隙率较小 ,造成透水性和透氧性比较差。pH 值为 5. 06 ,显示埋藏环境呈弱酸性。离子色谱分析显示土壤中  $\text{NH}_4^+$  , $\text{HCO}_3^-$  含量高 ,还有一定量  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

M24 剑已发生严重腐蚀 ,剑体表面  $\alpha$  相和  $\alpha + \delta$  相几乎完全腐蚀 ,越靠近金属芯部位 ,留存的未完全腐蚀的  $\alpha$  相及没有腐蚀的  $\delta$  相越多 , $\alpha$  相完全腐蚀后保留原晶粒形状及未腐蚀的  $\delta$  相形貌清晰可辨 ,因此可以推断  $\alpha$  相比  $\delta$  相优先腐蚀。腐蚀后大量的铜离子迁移出去 ,因此腐蚀区外层的腐蚀产物以

锡的氧化物为主。

3. 1 青铜腐蚀过程的铜反应

在  $\text{Cu-H}_2\text{O}$  体系的电位 - pH 图中<sup>[6]</sup> ,pH 值低于 7 时存在酸性腐蚀区 ,pH 值高于 7 时存在碱性腐蚀区 ,pH 值 7-11 时 ,可能发生钝化反应 ,不同的区域由于反应历程不同而形成不同的反应产物。另由图 6 可见 ,在相同 pH 值时 ,Cu 的电极反应线在氢电极反应线上 ,因此 ,Cu 的腐蚀不是析氢腐蚀而是吸氧腐蚀。结合测试结果可知腐蚀产物是含氧的  $\text{SnO}_2$  ,少量  $\text{Cu}_2\text{O}$  及少量氯铜矿 ,因此腐蚀的阴极过程为氧去极化过程:



通过测试青铜模拟试样( 5% 锡 2% 铅) 在模



拟瓯海土壤溶液中的自腐蚀电位见图 7。从图 7 可见,自腐蚀电位稳定在  $-0.02\text{V}$  (相对饱和甘汞电极),换算成标准氢电极电位为  $0.221\text{V}$ 。参考

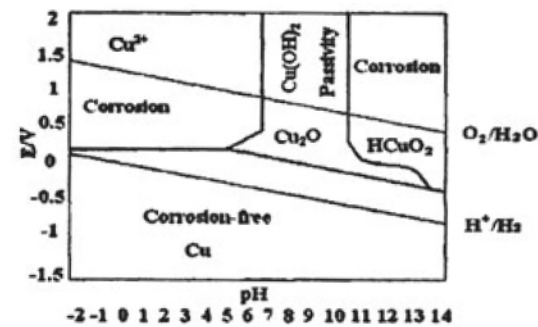
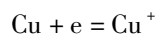


图 6 Cu-H<sub>2</sub>O 体系的电位 - pH 图

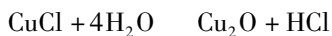
Fig. 6 Potential - pH of Cu-H<sub>2</sub>O system

阳极铜氧化不是简单的一步反应后直接形成  $\text{Cu}^{2+}$ ,而是铜原子由晶格中脱出,先变成吸附态的铜原子;吸附态的铜金属原子失去一个电子变成金属离子,再失去一个电子变成二价离子。铜腐蚀的氧化过程分成两步,即:

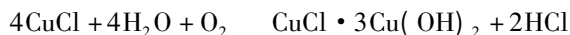


当系统处于电化学平衡状态时,存在  $\text{Cu}$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ,由于瓯海土壤中存在一定量氯离子,氯离子与  $\text{Cu}^{2+}$  结合形成  $\text{CuCl}_2$ , $\text{CuCl}_2$  易溶于水,因此可能通过这个途径, $\text{Cu}^{2+}$  逐渐流失并扩散到周围环境。

氯离子与  $\text{Cu}^+$  可以生成  $\text{CuCl}$ 。 $\text{CuCl}$  不稳定,继续发生如下反应:



在氧气存在的情况下发生如下反应:



因此青铜腐蚀产物中检测出了少量  $\text{Cu}_2\text{O}$  及少量  $\text{CuCl} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

### 3.2 青铜腐蚀过程的锡反应

金属铜为面心立方晶格。 $\alpha$  相即 Sn 在铜中的置换固溶体,青铜  $\alpha$  相的原子结构与铜的一致,其性能与金属铜类似<sup>[9]</sup>,溶解在铜晶格中的锡反应后生成锡的腐蚀物。二氧化锡的标准吉布斯自由能  $-519\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,锡的 +2 价化合物比 +4 价的稳定性小,因此锡直接氧化生成二氧化锡。二氧化锡不溶于水及酸等物质而沉积下来。二氧化锡对金属基体具有保护作用。 $\delta$  相中的锡含量较高,因此  $\delta$  相具

Cu-H<sub>2</sub>O 体系 的电位 - pH 图,青铜腐蚀过程中由以下电极反应组成,

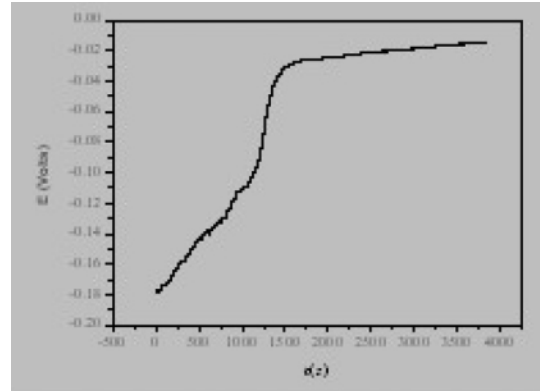
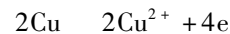


图 7 自腐蚀电位测量图

Fig. 7 Corrosion potential

有较好的耐蚀性。

## 4 结 论

1) 瓯海出土青铜由于埋藏环境的作用,腐蚀产物主要为非晶型的  $\text{SnO}_2$  及少量  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

2) 瓯海出土青铜  $\alpha$  相优先腐蚀,留下了少量  $\delta$  相未被腐蚀。

3) 腐蚀严重的以  $\text{SnO}_2$  为主要腐蚀产物的瓯海青铜器虽然保持了原有外观形状,但具有易碎,遇到溶液易溶胀和崩解的特点。

## 参考文献:

- [1] 吴学功,李永嘉,陈元甫,等.浙江瓯海杨府山西周土墩墓发掘简报[J].文物,2007(11):25-36.  
WU Xue-gong, LI Yong-jia, CHEN Yuan-fu, et al. Zhejiang Ou-hai Yangfushan Western Zhou tomb mound Excavation [J]. Cult Relics, 2007 (11): 25-36.
- [2] David A S. Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation [M]. Los Angeles: Getty Wnservation Institute, 2002.
- [3] Robbiola L, Blengino J M, Fiaud C. Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys [J]. Corr Sci. 1998, 40(12):2083-2111.
- [4] 孙淑云,马肇曾,金莲姬,等.土壤中腐殖酸对铜镜表面“黑漆古”形成的影响[J].文物,1992(12):79-89.  
SUN Shu-yun, MA Zhao-zeng, JIN Lian-ji, et al. The effect of corrosion on “hei-qi-gu” mirror in Humic acid soil [J]. Cult Relics, 1992 (12): 79-89.
- [5] 刘煜,原思训,张晓梅.天马-曲村周代晋国墓地出土青铜器锈蚀研究[J].文物保护与考古科学,2000,12(2):11-18.  
LIU Yu, YUAN Si-xun, ZHANG Xiao-mei. Research on the corrosion of bronze wares excavated from Tianma-Qucun site of Jin state in Zhou Dynasty [J]. Sci Conserv Archaeol, 2000, 12(2):

- 11-18.
- [6] 孙淑云, 周忠福, 李前懋, 等. 铜镜表面“黑漆古”中“痕像”的研究[J]. 自然科学史研究, 1996, 15(2): 179-188.
- SUN Shu-yun, ZHOU Zhong-fu, LI Qian-mao, *et al.* Study of mineralized ghost pseudomorphic microstructure in the surface of a “hei-qi-gu” mirror[J]. Stud Hist Nat Sci, 1996, 15(2): 179-188.
- [7] 中华人民共和国水利部, SL237-1999 中国标准书号[S]. 北京: 中华人民共和国水利水电出版社, 1999: 5.
- The ministry of water resources of the people's republic of China, SL237-1999[S]. Beijing: The People's Republic of China Water Conservancy and Hydropower Press, 1999: 5.
- [8] 杨熙珍, 杨武. 金属腐蚀电化学热力学: 电位 - PH 图及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 31.
- YANG Xi-hen, YANG Wu. Metal corrosion electrochemical thermodynamics potential - PH graph and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1987: 31.
- [9] 宋维锡. 金属学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- SONG Wei-xi. Metallography [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988.

## The formation of corrosion products on the bronze of Western Zhou Dynasty , excavated from Ouhai , Zhejiang province

MA Jing-yu<sup>1,2</sup>, LIANG Hong-gang<sup>1</sup>, WANG Ju-lin<sup>2</sup>

( 1. Chinese Academy of Cultural Heritage, Beijing 100029, China ; 2. Beijing University of Chemical, Beijing 100029, China)

**Abstract:** To understand the formation of corrosion on a Western Zhou Dynasty bronze excavated from tomb M24 in Ouhai, Zhejiang province, scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffraction (XRD), high performance ion chromatography (HPIC) and other instruments were used to analyze the corrosion products of the bronze sword and the soil around its burial site. The results show that the bronze sword is severely corroded. Copper has been lost and the major corrosion products are Sn compounds. By measuring corrosion potential and determining the potential - pH of the Cu-H<sub>2</sub>O system the progress of corrosion of this bronze can be deduced. These results will provide useful information for similar relics.

**Key words:** Bronze; Acidic moist environment; Oxygenation reaction; Decuprification

(责任编辑 谢燕)