

文章编号: 1004-0609(2004)11-1869-06

腐蚀过程中青铜析出还原铜晶粒的机理^①

王菊琳, 许淳淳

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用循环伏安法(CV)研究了青铜在模拟土壤介质中的电化学行为。对循环伏安谱中氧化过程及还原峰电位下的腐蚀产物进行了 X 射线衍射检测。结果表明, 氧化过程为生成有害锈(CuCl)的反应, 还原过程为 CuCl 还原成纯铜的反应。用金相显微镜、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)研究了纯铜晶粒及腐蚀界面的形貌特征, 在实验室条件下模拟了纯铜晶粒在青铜文物表面的析出过程, 通过延长还原时间 CuCl 可全部被还原成纯铜, 其生成条件在土壤中也具备, 这为除去青铜文物上的有害锈(CuCl)提供了理论和实验依据。

关键词: 青铜; 有害锈; 纯铜; 局部腐蚀

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

Mechanism of formation process of pure Cu crystals in bronze corrosion

WANG Ju-lin, XU Chun-chun

(School of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The cycle voltammetry(CV) technique was used to study the electrochemical behaviour of bronze in simulated edaphic electrolyte. Analyzing the composition of corrosion products formatted during oxidation process and at reduction peak with XRD, the results show that the oxidation process is the formation process of harmful patina CuCl and the reduction process is the reaction of CuCl reduced or deoxidised to pure Cu. The metallographic microscopy, SEM and the atomic force microscopy(AFM) were used to observe the morphological characteristics of pure Cu crystals and the corrosion interface. The formation process of pure Cu on bronze archaeology is simulated in laboratory conditions, in which CuCl can be fully deoxidised to pure Cu for extended period of time. The same condition for the formation of pure Cu can also be provided in soil. This outcome forms the theoretical and experimental basis for restoring excavated bronze artefact from harmful patina CuCl.

Key words: bronze; harmful patina; pure Cu; localized corrosion

古青铜器表面析出纯铜晶粒的现象引起了人们的关注^[1-5], 对太原晋国赵卿墓出土青铜器的分析鉴定发现, 其中有 11 件古青铜器表面上有自由铜存在, 人们认为这是长期电化学腐蚀的结果^[6]。而另外有些学者对吴国青铜兵器出现的纯铜晶粒进行检测后, 认为纯铜晶粒的析出并非是简单的电解析出, 而是“矿化析出机理”, 这个过程相当漫长, 非

实验室条件所能模拟^[7]。青铜文物的腐蚀主要是电化学腐蚀, 其固-液界面是进行物理化学过程的重要场所, 而研究界面锈蚀层的微观结构对研究腐蚀的发生和发展非常关键。由于腐蚀最初往往是从原子或纳米结构的变化开始的, 利用原子力显微镜对青铜电极表面实时扫描成像, 获得真实而丰富的三维图像等信息, 为腐蚀产物 CuCl 和纯铜的晶粒结

① 基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2001BA805B01)

收稿日期: 2004-02-01; 修订日期: 2004-07-02

作者简介: 王菊琳(1966-), 女, 博士; 电话: 010-64445873; E-mail: julinwang@126.com

通讯作者: 许淳淳, 教授; 电话: 010-64445873; E-mail: chunchunxu@263.net

构、晶粒取向、表面形态及其变化的研究提供了十分有用的直观信息,使得从原子或纳米尺度研究青铜文物的腐蚀过程成为可能,为深入研究青铜文物的腐蚀机理和开发新的防腐蚀技术提供科学依据。

1 实验

1.1 循环伏安(CV)实验

为了探明青铜腐蚀过程的电化学行为,本试验用循环伏安法测定原位电化学谱。由于对古青铜器危害最大的腐蚀形态是局部腐蚀^[8, 9],本实验采用两种模拟闭塞溶液作为试验介质,一种是模拟中性土壤介质(0.028 mol/L NaCl+ 0.01 mol/L Na₂SO₄ + 0.016 mol/L NaHCO₃)的水溶液^[10](ASTM D1384),另一种是按照青铜试件在模拟中性土壤介质中通电(模拟闭塞电池实验中的闭塞区内外的模拟电偶电流密度是 1 mA/cm²) 8 h 后溶液的组成配成的溶液,即模拟闭塞区溶液^[11, 12](见表 1)。模拟中性土壤介质相当于青铜试件未通电时的模拟闭塞区溶液。

表 1 模拟中性土壤介质在不同通电时间的闭塞区溶液化学成分及 pH 值

Table 1 Chemical compositions and pH values of simulated occluded cell(O. C.) solutions (mmol·L⁻¹)

t/h	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Cu	Sn	pH
0	13.0	26.7	0	0	7.00
8	22.4	46.2	23.307 0	0.032 9	5.22

$J = 1 \text{ mA/cm}^2$

试验采用 Corrtest 腐蚀测试仪测循环伏安谱,数据的采集和处理均由计算机完成。测量装置为三电极体系,工作电极为仿古青铜试样,化学成分为 Cu 94.71, Sn 5.12, Pb 0.17 (质量分数, %),暴露面积约 10 mm × 10 mm,表面经 300[#] ~ 1200[#] 水砂纸逐级打磨平整,其余部分用环氧树脂封固。参比电极为 217 型甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。用适量的分析纯 NaCl、Na₂SO₄、NaHCO₃、CuCl₂、CuCl、SnCl₂ 和去离子水配制成表 1 所示的模拟闭塞区溶液,待其充分水解后调整 pH 值,在循环伏安实验前先通入 N₂ 气 15 min(模拟闭塞区内缺氧状态),然后将工作电极在 -1.0 V 下阴极极化 3 min,以除去在空气中形成的氧化膜,实验温度为室温。电位扫描范围为 -800 ~ +800 mV,从

-800 mV 正扫描至 +800 mV,然后以相同速率回扫至 -800 mV,扫描速率为 2 mV/s。

1.2 XRD 测试

为了研究在循环伏安谱中氧化还原反应过程的腐蚀产物成分,将青铜在除氧的模拟土壤介质及模拟闭塞区溶液中,于氧化过程的 -10 mV、+300 mV、+750 mV 电位处及还原峰电位 -400 mV 处分别进行恒电位极化。试验采用 Corrtest 腐蚀测试系统,及美国普林斯顿 flat cell 三电极体系,工作电极面积为 17 mm × 17 mm。试件取出后用蒸馏水洗净、干燥,刮下的腐蚀产物置于洁净的载玻片上,在充氮气的干燥器中保存,2 h 内进行测试。用日本理学转靶 X-射线衍射仪(型号为 DMAX)测定青铜表面腐蚀产物膜的微观结构,其扫描范围为 10° ~ 100°,扫描速率 10°/min,射线源为 Cu K_α。测试时,工作管压和工作管流分别为 50 kV 和 200 mA。

1.3 金相显微实验

为了研究纯 Cu 晶粒生长过程的金相形貌,将青铜试件在除氧的模拟 8 h 闭塞区溶液中进行循环伏安试验,扫描至还原电位 -400 mV 电位处,取出洗净干燥,立即用放大倍数为 450 倍的 4 × 1 彩色金相显微镜观察金相组织。为了进行对比研究,对未进行循环伏安实验的青铜空白试件,用 1:1:1 的硝酸、酒精、水溶液浸蚀 3 min 后,也进行金相显微镜观测。

1.4 扫描电镜实验

将青铜试件在除氧的模拟闭塞区溶液(通电 8 h)中进行循环伏安试验,扫描至还原电位 -400 mV 处,取出洗净干燥,立即用型号为 Cambridge-S250 扫描电子显微镜对青铜表面及析出的还原铜进行观察。

1.5 原子力显微镜实验(AFM)

为了观测青铜腐蚀过程的 nm 级微观结构,用 300[#] ~ 1200[#] 水砂纸将青铜试件逐级打磨平整,再机械抛光至镜面。将在模拟中性土壤介质中浸泡 10 min 的试件,以及在模拟中性土壤介质及模拟通电 8 h 的闭塞区溶液中循环伏安扫描到 -10 mV、+750 mV 及 -400 mV 电位处的试样,分别进行 AFM 测试。所用仪器是在大气和室温下工作的 Nanoscope III Digital Instrument, Inc. 系统,采用接触恒力模式工作方式,针尖材料为氮化硅。每幅图

像的扫描速率和区域根据设置的参数大小进行, 腐蚀层的表面高低在 AFM 图像中以不同的灰度等级表示, 浅色的为表面相对较高区域, 深色的为相对较低区域。

2 结果与讨论

2.1 纯铜晶粒生成过程的电化学行为及 X 射线衍射分析

图 1 所示为青铜在未通电模拟土壤介质和通电 8 h 的模拟闭塞区溶液中的 CV 曲线, 未通电的没有明显的阳极电流峰, 通电 8 h 在 +300 mV 处出现阳极峰。为了确定青铜在这两种溶液中氧化过程生成的化合物的成分, 把青铜在未通电和通电 8 h 的模拟闭塞区溶液中, 分别于阳极过程中 -10 mV、+300 mV 和 +750 mV 时恒电位极化 1 h, 其表面生成的灰白色产物经 XRD 测试为 CuCl (除青铜基体外), 结果见图 2。图 1 中所示的两条 CV 曲线各有一个还原峰, 为了确定在还原峰处的产物成分, 把青铜在未通电和通电 8 h 模拟闭塞区溶液中于 +300 mV 下阳极极化 10 min, 然后在 +750 mV 下阳极极化 10 min, 最后在还原峰电位 -400 mV 下阴极极化 10 min, 表面生成的紫红色产物经 XRD 测试均为纯铜和少量 CuCl (除青铜基体外)。其中, 8 h 模拟闭塞区溶液中的情况见图 3, 可见有部分 CuCl 未被还原, 但其延长还原时间, CuCl 可以完全还原为纯铜。

由图 1 可见, 反向扫描至 +15 mV 时, 电极进

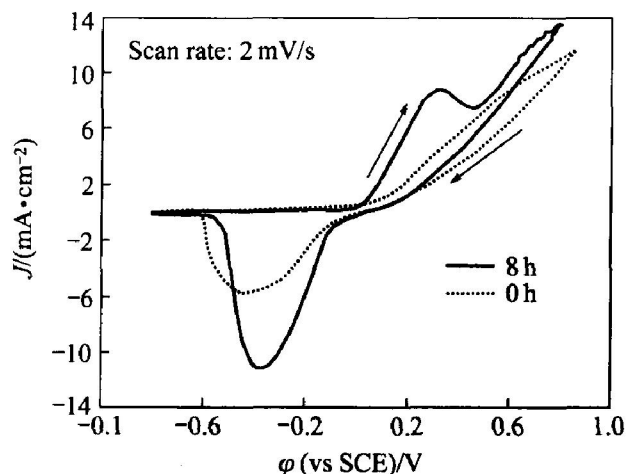


图 1 青铜在不同通电时间模拟闭塞区溶液中的循环伏安谱

Fig. 1 CV spectra of bronze in simulated O. C. solutions with different current passing intervals

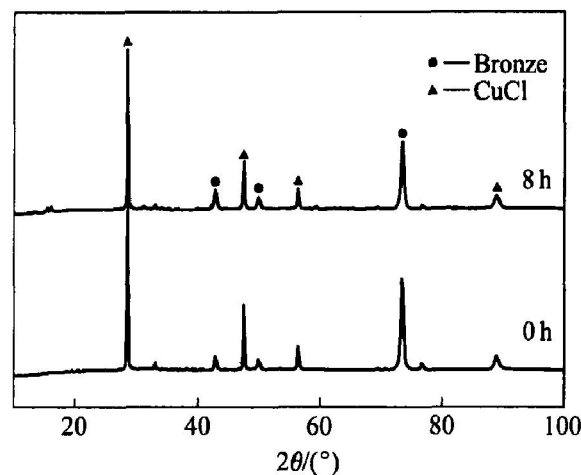


图 2 青铜在不同通电时间闭塞区溶液中氧化过程的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of bronze oxidation process in simulated O. C. solutions

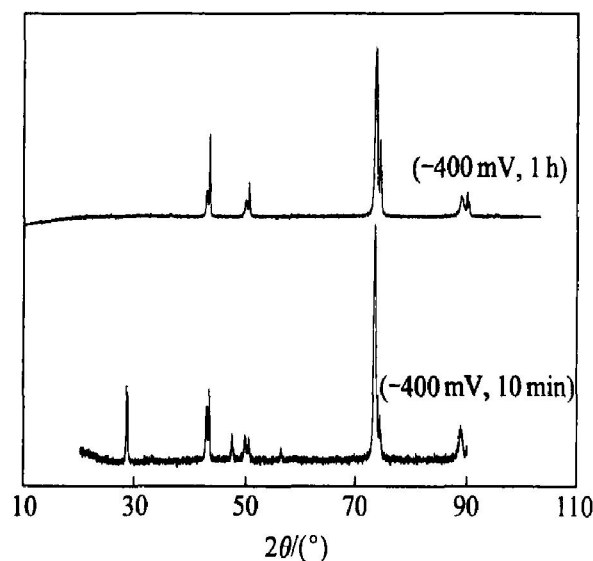


图 3 在通电 8 h 模拟闭塞区溶液中青铜还原产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of reduction production in simulated 8 h O. C. solution

行还原反应直至 -600 mV, 因此只要使表面生成了 CuCl 的试件的电位处于 -600 mV 至 +15 mV 范围内, 并且保持一定时间, 就可以使 CuCl 全部还原成纯铜, 即可全部清除掉腐蚀产物 CuCl, 由此可为出土青铜器清除有害锈 CuCl 提供理论和实验依据。由于土壤实际的氧化还原电位为 -50 mV ~ +250 mV (SCE), pH 值范围是 4.5 ~ 9.0^[13], 在此环境中, 当电极是裸金属时可进行氧化反应, 如 Cu 氧化成 CuCl; 当电极表面有腐蚀产物时可进行还原反应, 如 CuCl 还原成纯铜, 而通常的电极表面既有裸露部分又有腐蚀产物覆盖部分, 因此氧化和还原反应可同时进行, 由此可以解释发掘出土的青铜

器表面腐蚀产物与还原反应生成的纯铜晶粒共存现象^[6]。而在实验室条件下模拟出纯铜晶粒析出现象,对青铜腐蚀机理的深入研究是很有价值的,本研究结果表明,并非如有些学者认为的纯铜晶粒的生成是漫长过程,非实验室可模拟^[2]。

2.2 纯铜晶粒的微观形貌

2.2.1 金相观察

由于许多古青铜器经过了后期加工^[14, 15],本实验选用的仿古青铜为经过了热锻和退火处理的 α 固溶体合金,金相形貌见图 4(a),有再结晶晶粒及孪晶。图 4(b)所示为青铜在通电 8 h 模拟闭塞区溶液中还原电位下析出的纯铜晶粒的金相图。部分 CuCl 已还原成金属铜,从腐蚀表面不同部位的金相图可观察到自由铜的分布状态,有的集中分布于基体上,有的分布于腐蚀沟槽内,并使沟槽的宽度加大,有的星星点点分布于基体上。基体由于腐蚀

而产生的裂纹和孔洞清晰可见。

2.2.2 扫描电镜分析

图 5 所示为青铜在通电 8 h 模拟闭塞区溶液中还原电位下析出的纯铜晶粒的 SEM 图像,大小不一的还原铜晶粒无规则地分布于基体上,基体由于腐蚀出现许多裂纹和孔洞。

2.2.3 AFM 分析

为了从 nm 量级观察析出铜的最初形貌,对循环伏安实验扫描到还原电位-400 mV 时的青铜表面进行了 AFM 研究。为了进行对比研究,对未进行循环伏安实验的青铜空白试件,也进行 AFM 研究。其中图 6(a)是经抛磨未经腐蚀的青铜基体,可见晶粒均匀致密呈有序排列, α 固溶体中晶粒大小为高 16.19 nm,宽 97.66 nm。从图 6(b)可见,青铜表面沉积了许多大小不一形状相似的纳米级纯铜还原晶粒,其中小的晶粒高 80.06 nm,宽 203.13 nm。

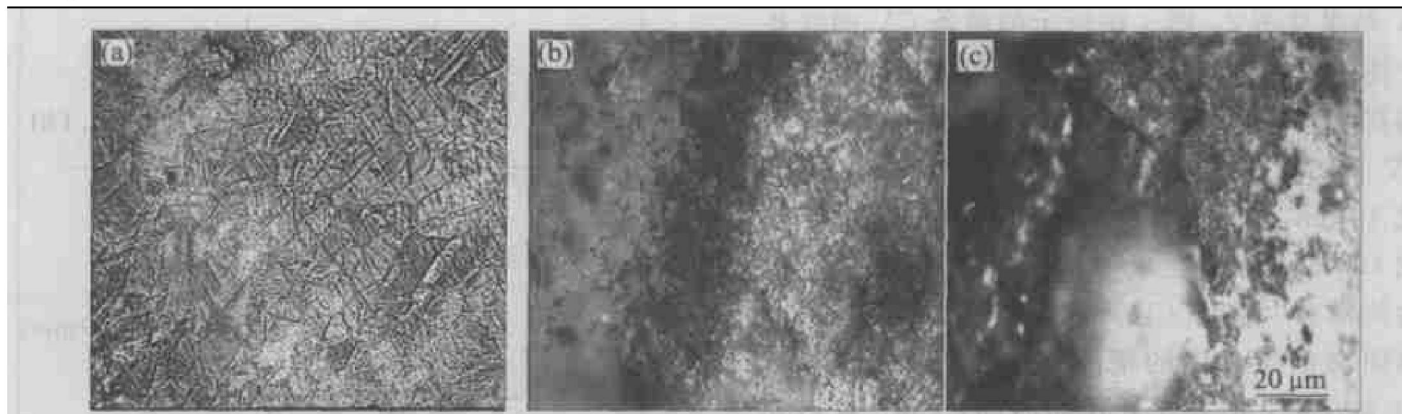


图 4 青铜在通电 8h 模拟闭塞区溶液中析出的纯铜金相图

Fig. 4 Metallographic photos of pure Cu separated out from bronze in 8 h simulated O. C. solution

(a) —Substrate; (b), (c) — -400 mV

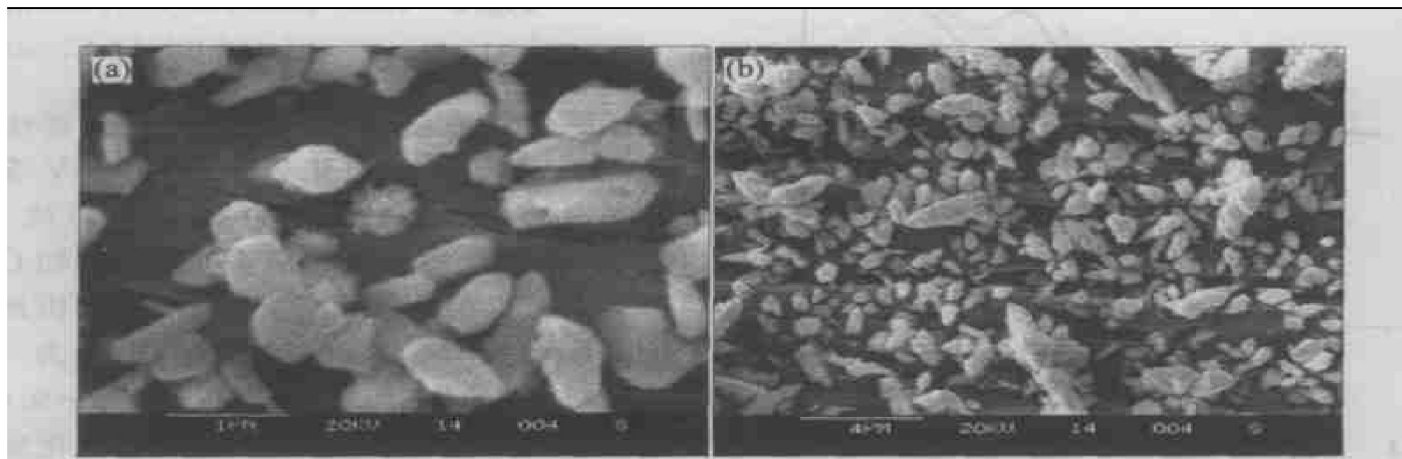


图 5 青铜在通电 8 h 模拟闭塞区溶液中析出纯铜的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of separated out pure Cu when bronze was in 8 h simulated O. C. solution

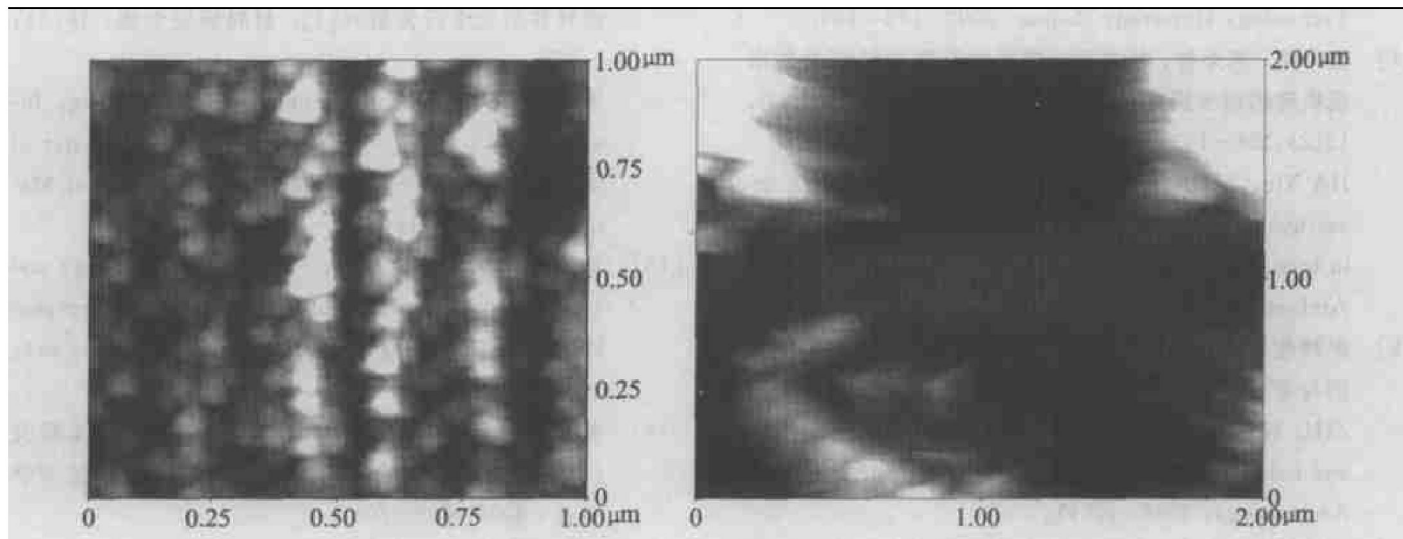


图 6 青铜在通电 8 h 模拟闭塞区溶液中析出纯铜的 AFM 像

Fig. 6 AFM images of pure Cu separated out from bronze in 8 h simulated O. C. solution
(a) —Bronze substrate; (b) — 400 mV

3 结论

1) 青铜在缺氧的模拟中性土壤介质中和该介质的模拟闭塞区溶液中, 在所研究的电位范围 $-800\text{ mV} \sim +800\text{ mV}$ 内, 氧化过程为生成 CuCl 的反应, 还原过程为 CuCl 还原成纯铜的反应。在实验室条件下模拟出了纯铜晶粒的生成过程, 其生成条件在土壤中也具备。

2) 延长还原时间, CuCl 可被全部还原成纯铜, 为除去青铜上的有害锈 CuCl 提供了理论和实验依据。

3) 还原铜晶粒杂乱地分布于基体表面上, 与青铜基体 α 固溶体晶粒均匀、有规则的排列有明显的差异。

4) 青铜基体由于氧化还原反应而腐蚀严重, 表面有许多裂纹和孔洞。

致谢

感谢国家“十五”科技攻关计划和金属腐蚀与防护国家重点实验室在研究经费上的资助。感谢有色金属研究总院提供的试样。感谢赵秀凤、方以坤协助进行的金相测试和 AFM 测试。

REFERENCES

[1] 孙淑云, 韩汝玢. 广西、云南、贵州古代铜鼓锈蚀的研究[J]. 南方民族考古, 1989(2): 109 - 120
SUN Shuyun, HAN Rurbin. The study of ancient bronze

drum in Guangxi, Yunnan, Guizhou province[J]. Archaeology of South Nation, 1989(2): 109 - 120.

[2] Dunne D P. Studies on the re-deposition of copper in corroded ancient bronzes[A]. Proceedings of The conference on ancient Chinese and southeast Asian bronzes cultures [C]. Australia: 1988. 124 - 129.

[3] 李秀辉, 韩汝玢. 永城梁孝王寝园及保安山二号墓出土金属器物的鉴定[A]. 中国冶金史论文集[C], 北京: 北京科技大学学报, 2002. 195 - 199.

LI Xirhui, HAN Rurbin. Identification to metals excavated from Yongcheng Liangxiaowang tomb and Baoan-shan tomb[A]. Proceedings of China metallurgy history [C], Beijing: Journal of Science and Technology University Beijing, 2002. 195 - 199.

[4] Evans U R. Corrosion of Metals[M]. London: Commercial Publishing Company, 1926, 32 - 43.

[5] 李秀辉, 韩汝玢, 孙建国. 虢国墓出土青铜器材质分析[A]. 中国冶金史论文集[C], 北京: 北京科技大学学报, 2002. 215 - 221.

LI Xirhui, HAN Rurbin, SUN Jianguo. Analysis of bronze texture excavated from Guoguo tomb[A]. Proceedings of China Metallurgy History[C], Beijing: Journal of Science and Technology University Beijing, 2002. 215 - 221.

[6] 孙淑云. 太原晋国赵卿墓出土青铜器的分析鉴定[A]. 中国冶金史论文集[C], 北京: 北京科技大学学报, 2002. 178 - 185.

SUN Shuyun. Identification of bronze excavated from Taiyuan Zhaoqin tomb[A]. Proceedings of China Metallurgy History[C], Beijing: Journal of Science and Technology University Beijing, 2002. 178 - 185.

- [7] 贾莹, 苏荣誉, 华觉明. 腐蚀青铜器中纯铜晶粒形成机理的初步研究[J]. 文物保护与考古科学, 2000, 12(2): 154 - 163.
- JIA Yin, SU Rong-yu, HUA Jue-ming. Primary investigation of pure copper crystal formation mechanism in bronze corrosion[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2000, 12(2): 154 - 163.
- [8] 祝鸿范. 青铜病的发生与小孔腐蚀的关系[J]. 文物保护与考古科学, 1998, 10(1): 7 - 14.
- ZHU Hong-fan. The relation between bronze diseases and hole corrosion[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 1998, 10(1): 7 - 14.
- [9] 许淳淳, 张玉忠. 模拟闭塞电池法研究青铜病的发展过程[J]. 北京化工大学学报, 2000, 27(4): 75 - 78.
- XU Chun-chun, ZHANG Yu-zhong. Investigation of bronze disease development process by occluded cell[J]. The Journal of Beijing Chemical University, 2000, 27(4): 75 - 78.
- [10] Constantinides I, Adriaens A, Adams F. Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials[J]. Applied Surface Science, 2002, 189: 90 - 101.
- [11] XU Chun-chun, WANG Ju-lin. Investigation of the chemical and electrochemical behaviour of mass transfer at an archaeological bronze/ soil interface[J]. Anti-corrosion Methods and Materials, 2003, 50(5): 326 - 333.
- [12] 王菊琳, 许淳淳, 吕国诚. 三元青铜/环境界面上物质转移的化学行为研究[J]. 材料研究学报, 18(3): 1 - 7.
- WANG Ju-lin, XU Chun-chun, LI Guo-cheng. Investigation on chemical behavior of mass transfer at the bronze/ environment interface[J]. Journal of Material Research, 18(3): 1 - 7.
- [13] Robbiola L, Blengino J, Fiaud C. Morphology and mechanism of formation of natural patinas of archaeological Cu-Sn alloys[J]. Corr Sci, 1998, 40(12): 2083 - 2094.
- [14] 孙淑云. 东灰山遗址四坝文化铜器的鉴定及研究[A]. 中国冶金史论文集[C], 北京: 北京科技大学学报, 2002. 203 - 208.
- SUN Shu-yun. Identification and investigation of Siba culture bronze in Donghuishan site[A]. Proceedings of China Metallurgy History[C], Beijing: Journal of Science and Technology University Beijing, 2002. 203 - 208.
- [15] 李秀辉, 韩汝玢. 朱开沟遗址出土铜器的金相学研究[A]. 中国冶金史论文集[C], 北京: 北京科技大学学报, 2002. 242 - 260.
- LI Xiuhui, HAN Rujin. Investigation of bronze metallography excavated from Zhukaigou site[A]. Proceedings of China Metallurgy History[C], Beijing: Journal of Science and Technology University Beijing, 2002. 242 - 260.

(编辑 龙怀中)