中 国 科 学 (B 辑)
第 24 卷 第 1 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1994 年 1 月

黑漆古青铜镜的结构成分剖析及表面层形成过程的探讨*

范崇正[①] 铃木稔[②] 井上嘉[③] 村上雄[③]
浅贺喜与志[③] 安部忠广[④] 吴佑实[⑤] 李志超[①]

([①]中国科学技术大学结构与成分分析开放实验室，近代化学系，合肥 230026; [②]日本帝京大学山梨文化财研究所; [③]日本西东京科学大学; [④]日本川崎铁业株式会社物理化学检测中心; [⑤]安徽机电学院，芜湖 241000)

摘 要

本文采用了扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(IR)、电子探针微量分析(EPMA)、微区X射线衍射(Micro-XRD)、原子力显微镜(AFM)等现代仪器分析手段对几块黑漆古铜镜残片进行了结构成分分析，发现黑镜表面曾经过特殊处理，表面层中的铜被大部除去，而过量锡及一定量硅富集于表面，形成的氧化物层以超微细多晶颗粒存在，因此极耐腐蚀，而且成功地保护了青铜合金基体. 实验着重剖析了表面层和过渡层，获得一些重要信息，并对古代制做黑漆古铜镜的工艺过程进行了较深入的探索和讨论，对古为今用保护合金有一定参考价值.

关键词 黑漆古、表面层、原子力显微镜、耐腐蚀、非晶 SiO_2

在发掘出土的古青铜镜中，有一类表面为黑色，质地坚硬，光亮可鉴. 其突出特点是耐腐蚀，在地下埋藏千年而不生锈，性能明显优于其他铜镜，被称为“黑漆古”.

黑漆古的特殊价值已引起一些专家学者的关注[1,2]. 为进一步揭开黑漆古之谜，本工作采用SEM, IR, EPMA, Micro-XRD, AFM等现代仪器分析手段对几块黑漆古铜镜残片进行成分及结构分析，发现其从表面至合金基体的变化；依据实验结果，探索其表面层的特殊形成过程及其耐腐蚀机理. 此项工作对青铜文物保护及合金耐腐蚀处理有一定借鉴作用，是科技考古及古为今用的一次尝试.

1 实验及结果

三块黑漆古青铜镜残片分别出土于不同地点，其合金基体组成及铸造年代如表1所示.

1.1 扫描电子显微镜(SEM)及电子探针微量分析(EPMA)

黑漆古铜镜正表面质地坚硬，光亮可鉴，颜色纯黑(有些样品表面颜色不很均匀). 正表面

1992-09-07 收稿，1993-06-15 收修改稿.
*国家自然科学基金资助课题，中国科技大学与日本帝京大学合作项目.

表 1 黑漆古铜镜残片基本情况

编 号	铸造年代	出土地点	Cu:Sn:Pb(wt%)	分析方法
1	东汉	安徽	73.5:24.0:2.3	EPMA
2	西汉	湖北	76.4:22.5:1.0	AAS
3	六朝	江西	72.3:25.4:2.1	EPMA

形貌以样品 1 为例，如图版 I-1 所示 (×500) (仪器: JEOL JXA-840 FCS/AP Electron Probe Microanalyzer). 由图可见，表面有被腐蚀痕迹，有黑色孔洞及白色突起颗粒，亦有划痕. 定量分析表明，表面上组成 Cu:Sn:Pb=19.2:54.1:2.7 wt%, 另有元素 O 占 18.0 wt%(仪器: Shimadzu Electron Probe Microanalyzer EPMA-8705). 此外，样品表面尚有 Si(5.4%) 及 Al, Ca 等元素存在. 点分析表明在黑色孔洞中，Si 元素含量极丰；白色突起颗粒中以 Si 为主，亦有部分元素 Al 和少量 Ca 及 O.

三个样品靠近正表面处的剖面形貌分别见图版 I-2—4. 由图可见，在表面下厚度约为 70—100 μm 的一层中有明显被腐蚀痕迹而区别于基体. 样品 1 从表面到合金基体的元素线分析如图 1 所示. 图 1 表明，在表面层与合金基体之间有一较薄过渡层，厚约 25—30μm. 在过渡层中各元素含量都有较大变化 (Pb 含量变化较小).

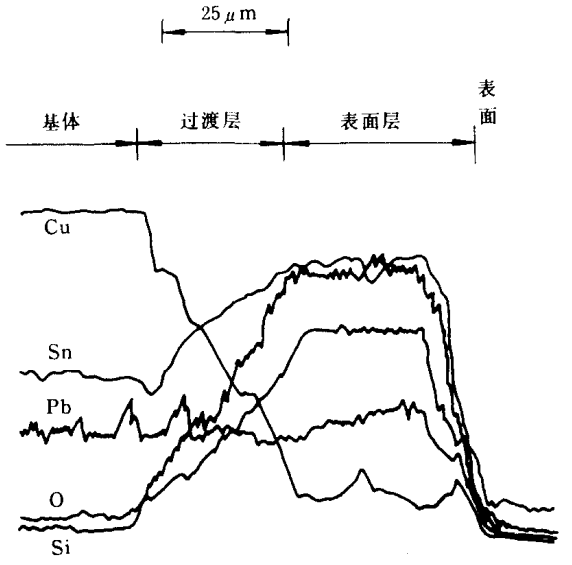


图 1 样品 1 从表面(右)到合金基体(左)的各元素线分析

1.2 原子力显微镜(AFM)对表面的观测

原子力显微镜是近年来发展起来的一种新型电子显微镜(仪器: NanoScope AFM), 它可以在各微观量级上观测绝缘体表面的凸凹程度，直至观察到原子或分子在固体表面上的排布，并用计算机绘出彩色图象. 本工作在三个不同量级上检测了样品 1 表面的凸凹程度 (即表面粗糙度) 如图版 II-1—4 所示. 图版 II-1 的左下图是边长为 100μm 的正方形表面形貌，其中有孔洞及划痕；上图为左下图中沿白色横线的剖面形貌. 图中表明左方两个孔洞深约 400nm, 而右方划痕深度仅约 80 nm. 整个表面是比较平整的. 图版 II-2 是在边长为 10 μm 正方形表面上凸凹程度的三坐标立体图象. 由图可知，表面上分布着粒度细小而又比较均匀的近似半圆形颗粒 (平均粒径约为 20—30nm). 图版 II-3 的左下图是边长为 10μm 正方形表面形貌；上图为左下图中沿白色横线的剖面形貌，由图可知，该表面上最高点仅高出周围平面约 60 nm. 图版 II-4 的左下图为边长 1μm 正方形表面的形貌；上图为左下图沿白色直线的剖面形貌. 图版 II-1—4 总体表明，黑漆古铜镜表面除个别部分有孔洞或划痕外，整体是十分平整的，表面并布满纳米级 (nm) 微细颗粒. 这是对黑漆古铜镜表面进行原位观测的首次发现.

1.3 X 射线衍射(XRD)及微区 X 射线衍射(Micro-XRD)

样品 1 正表面经薄膜 XRD 检测(仪器分别为 Rigaku Rotaflax, JEOL JDX-8030 及 JEOL JDX-3500)，主要为青铜合金的 δ 相结构(Cu_{41}、Sn_{11})；另有 2—3%(wt) 的 SnO_2 宽化弥散小峰如图 2 所示.

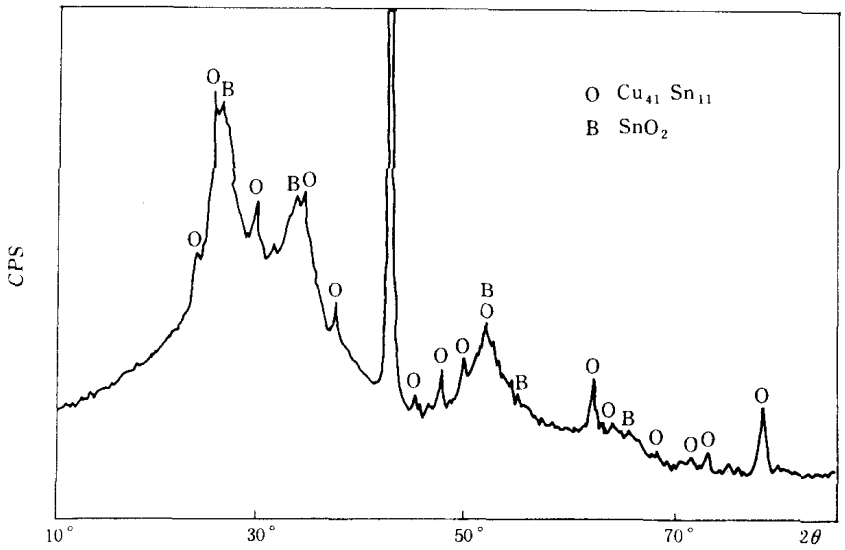


图 2　样品 1 表面层薄膜 XRD 检测图谱

值得注意的是，图 2 中基线在 $2\theta \doteq 26°$($d \doteq 3.40$) 处明显上升，这很可能表明在表面层中有非晶 SiO_2 存在.

在样品 1 剖面的合金基体部分，Micro-XRD 的检测结果表明，δ 相信号强度比表面层高约 1 倍，同时出现 α 铜-锡合金相及纯金属 Pb 的衍射峰. 在过渡层，相结构介于表面层及合金基体之间.

1.4 红外反射光谱分析(IR-REF)

利用铜镜良好的反光性能，在红外光谱仪(仪器: Nicolet Analytical Instruments-170 SX FT-IR[美])上测定样品 1 的红外反射光谱，其结果如图 3 所示. 在波数为 1100 cm^{-1} 及 790 cm^{-1} 处有两个较大吸收峰，这是非晶 SiO_2 的典型吸收峰[3]. 这一结果进一步肯定了 XRD 的分析推测，证明黑漆古铜镜表面附着的微细 nm 量级颗粒中，除 SnO_2 外还有 SiO_2. 表面层中的非晶 SiO_2 不仅仅起到保护合金基体的作用，而且其高分散性尤如一层釉质使铜镜表面更加光亮可鉴.

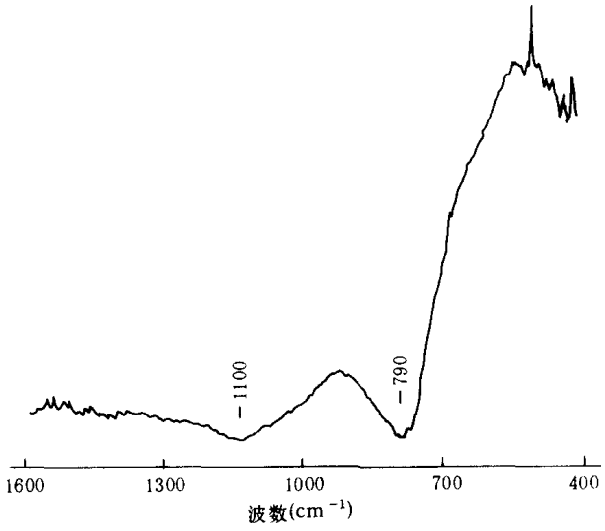


图 3　样品 1 的红外反射光谱谱图

2 讨 论

(1)EPMA分析表明,在黑漆古铜镜表面层, Sn, Si, O元素富集,而Cu元素比基体内部锐减. 晶相分析指出,表面层内以铜锡合金δ相结构为主,SnO_2锡石结构为辅,而且SnO_2是以超微晶颗粒存在,平均粒度仅20—30nm,如图版II-2所示. SnO_2的生成自由能为$\Delta_f G^{\ominus}_{298} = -524\ kJ \cdot mol^{-1}$[4],所以十分稳定. 而近代科学对纳米级$SnO_2$材料的研究表明,这种粒度的$SnO_2$其化学性质又特殊稳定[5]. SiO_2亦非常稳定,$\Delta_f G^{\ominus}_{298} = -805\ kJ \cdot mol^{-1}$. XRD及IR的分析结果均证明在黑镜表面存在非晶态的SiO_2(玻璃体)(图2及图3). 常温下Cu_2O($\Delta_f G^{\ominus}_{298} = -146\ kJ \cdot mol^{-1}$), PbO($\Delta_f G^{\ominus}_{298} = -192\ kJ \cdot mol^{-1}$)亦较稳定. 因此由上述元素氧化物构成的表面层是稳定,耐腐蚀的. XRD未发现Cu的氧化物结构是因为相当一部分Cu原子占据了SnO_2中Sn原子的位置而呈锡石结构[6];而Pb含量很低,故XRD方法灵敏度不足以检出.

黑漆古铜镜呈现的黑颜色应主要来源于二价铜的氧化物. 由于表面层与过渡层的总厚度在70—150μm不等,所以同一块铜镜表面的黑色程度有时并不一致.

(2)在过渡层,含Cu原子的SnO_2相与铜锡合金δ相的相界面上存在重合位置点阵结构(CSL),而这种结构使得界面上的铜原子能量极大降低,因此抵抗生锈的能力增强[6].

上述表面层和过渡层的稳定、耐腐蚀性有效地保护了青铜合金基体免受外界生锈元素如Cl, C, P等的浸蚀,使得这类铜镜能保存数千年而完整如新,光亮可鉴.

(3)从Cu-Sn平衡相图中δ相的组成范围[7]及XRD标准δ相晶相结构数据均表明[8],在δ相中元素Cu与Sn质量之比为

$$Cu:Sn \doteq 2:1\ (wt) \tag{1}$$

但黑漆古铜镜表面层含Cu 19.2 wt%,含Sn 54.1 wt%

$$Cu:Sn \doteq 1:2.8\ (wt) \tag{2}$$

由此可以认为,黑漆古铜镜在铸造后,表面是经过了特殊处理的. 从SEM剖面照片(图版I)及其他实验如XPS均可证明,黑镜表面层存在许多孔洞,或称腐蚀沟迴. 这些腐蚀沟迴是经一种特殊方法处理而除去合金中Cu元素的结果.

图版I-2左下部靠近表面的一条裂纹及周围的被腐蚀情况可证明上述推测. 样品4的剖面照片及元素线分析更是可靠的佐证,如图版I-5—8所示. 样品4亦为一块黑漆古青铜镜,图版I-5显示其剖面形貌,表面层与过渡层总厚度平均约为100μm. 此样品的独特之处在于其上部镜缘处原有一裂缝,裂缝宽度约为10μm,如图版I-6所示. 值得注意的是:(1)在裂缝两端部分的周围,亦有宽度约为100μm的被腐蚀痕迹;(2)裂缝的中间部分有填充物将裂缝连接,且此部分两侧的被腐蚀层稍薄. 图版I-7, 8表明,在此填充物及其两侧腐蚀层元素含量有极大差别,填充物中基本全部是Cu,而被腐蚀层中含Cu量不仅比合金基体中少,而且越是靠近填充物处Cu含量越少. Sn含量的情况则正好相反,在被腐蚀层比基体中多,而且越靠近填充物处含量越高,而在填充物中却基本上不含Sn.

所以黑漆古表面加工的工艺过程很可能是:在加热条件下将铜镜置于某种腐蚀液中. 加热的主要目的是使青铜发生反合金作用而析出Cu元素[9],然后腐蚀液将Cu溶解变成离子状态而去除.

推测表面的加工伴随加热过程是基于下述考虑:(1)加热有助于反合金作用的发生;(2)只

有 Cu 的二价氧化物才呈现黑颜色．常温下 Cu 元素主要生成 Cu_2O, 其呈红色; 只有 $t>80$°C Cu 元素才主要生成 CuO, 这是热力学计算的结果．

图版 II-5 为样品 1 剖面的彩色照片 (×1000)．由图可知，靠近左侧表面的部分的颜色呈现黑色．这可以作为表面加工伴随着加热过程的一个佐证．另一个证据由图 1 Si 元素在表面层的富集但 XRD 又未检测出 SiO_2 晶相可推测，SiO_2 只有在较高温度下又分布较弥散时才呈现非晶玻璃体．当然釉状玻璃体的出现须在更高的温度下形成 (<570°C), 因此可以设想，当铜镜从腐蚀液中取出后又经过在细砂中更高温度的处理，这样可以使表面富锡层进一步氧化，且形成 SiO_2 釉．

(4) 制造铜镜的原来目的当然是为了照出清晰的影像，而黑色镜显然不如白色镜优越．因此有理由认为，在古代制做铜镜时，表面氧化深度比腐蚀深度浅得多，所以刚刚做好的铜镜表面颜色有些变暗，但并不是纯黑．而现代人所看到的漆黑颜色是随着时间的推移，经历了一、二千年，腐蚀层内氧化深度不断增加的结果．

本工作曾做了如下实验: 在自行浇铸的青铜合金 (Cu:Sn:Pb=70:25:5 wt%) 表面用一种溶液浸渍一段时间后取出，发现表面颜色变暗，而且经 XRD 检测，原合金相结构发生了变化，少了一些晶相信号．这一模拟实验可以作为上述推测的旁证．

(5) 表面层中 Si 元素的渗入可能是在熔融青铜浇铸时使用的是砂模．如图版 II-1 上图左部的两个深度约为 400 nm 的孔洞中 Si 元素分布极为集中 (EPMA 点分析结果)，就可能是浇铸时砂模中较大砂粒混入合金的结果．

Si 元素的渗入也有可能是在表面经腐蚀后继续在较高温度下氧化时，铜镜是插入热砂中进行的．此处也并不排除镜面曾被含 Si 溶液处理过．

(6) 青铜生锈有化学生锈和电化学生锈两种形式，对合金破坏更为严重的是后者[10,11]．在本文中讨论部分的 (1) 和 (2) 主要阐明了黑漆古表面层和过渡层对化学生锈的防护．由于黑漆古铜镜在腐蚀处理过程中 Cu 元素从表面层及过渡层的流失，使 α 相合金不复存在 (XRD 结果)，因此发生电化学生锈的原电池由于缺少了 α 相电极而不能组成，所以这种处理结果同样有效地防止了电化学生锈．

(7) 铜镜表面在腐蚀处理后是否采取了某些措施在表面覆盖锡呢？本文作者认为不排除这种可能性．但如果是涂搽 Sn-Hg 合金，则表面层中会留下残余 Hg, 而本实验 EPMA 方法未检测到; 如果是表面热蘸锡，则表面层厚度及锡含量都要高得多[12]．从样品 4 的分析中得到结果表明，裂缝周围 Sn 的增加幅度与外表层基本相同．因此我们更倾向于认为，在铜镜表面经腐蚀处理后并未另加锡覆盖层．

上述分析仅就实验结果进行推测，至于表面层的形成完全是人工所为，还是纯自然形成，或部分是人工所为部分是自然形成，还有待于进一步考证．

3　结　　论

(1) 黑漆古青铜镜靠近表面有厚度约 70—100 μm 的被腐蚀层，该层内的组成和结构与合金基体明显不同．按组成成分和结构的变化，可以把该腐蚀层人为地划分为表面层和过渡层．

(2) 表面层内元素 Sn 含量极丰，约为基体的 2.3 倍，亦含一定量 Si; O 含量丰富，但 Cu 含

量仅为基体的约 1/4.

(3) 表面层中的 SnO_2 和 SiO_2 十分稳定，耐腐蚀；而表面上纳米量级的 SnO_2 微细颗粒更使其化学性质特殊稳定，非晶 SiO_2 釉层更增加了表面光亮度.

(4) 过渡层中由于 SnO_2 与 δ 相界面上存在重合位置点阵结构，使界面上的 Cu 原子能量降低，其抵抗化学生锈的能力增强.

(5) 由于腐蚀层中 Cu 元素的大量去除，青铜合金中 α 相基本消失，发生电化学生锈的原电池不能形成，所以电化学生锈亦被有效阻止.

因此黑漆古铜镜具备优良的耐腐蚀性能.

(6) 黑漆古铜镜很有可能在浇铸成型后，表面曾经过特殊腐蚀溶液的处理，然后表面再经氧化. Cu 的二价氧化物的生成使镜面颜色变暗. 而当今所见到的漆黑颜色则与铜镜的年代久远，腐蚀层内的持续氧化有关.

致谢 此项工作得到华觉明、周贵恩等先生的启示和帮助，谨此致谢.

参 考 文 献

[1] Chase, W. T. *et al.*, *ARS Orientalis*, 1979, 11.
[2] 王昌燧等，考古，1989, (5): 476.
[3] 彭文世等，矿物红外光谱图集，科学出版社，北京，1982, 113.
[4] Weast, R. C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 62ed., CRC Press Inc., 1982.
[5] Schaefer, H. E. *et al.*, *J. Mat. Sci. Forum.*, 1987, (15—18): 955.
[6] 吴佑实等，物理学报，1992, **41**(1): 170.
[7] Smithells, C. J., *Metals Reference Book*, 5th ed., Butterrworths, London, 1976, 593.
[8] ASTM C300511, JCPDS, 1980.
[9] 万家宝，文物保护与考古科学，1989, **2**(1): 32.
[10] 范崇正等，中国科学，B 辑，1991, (3): 239.
[11] 范崇正等，化学物理学报，1992, **5**(6): 479.
[12] 范崇正等，文物保护与考古科学，1993, **5**(1): 1—8.