

用辩证的观点研究和分析金属文物的腐蚀与保护

李振兴 齐迎萍 冯绍彬

(郑州博物馆, 河南郑州, 450007)

摘要 共性与个性的辩证统一是研究和认识事物的基本方法。采用加速腐蚀和电化学测试相结合的实验方法研究了金属腐蚀的全过程。用辩证的观点探讨了青铜器和铁质文物等的腐蚀问题, 提出了金属表面层及其腐蚀物可构成一个复杂的氧电极体系的想法, 给出了腐蚀产物中某些组分如青铜器表面的氯化亚铜、铁锈中的 δ -FeOOH等具有明显电催化活性的试验证据。金属文物表面的这一高效腐蚀体系, 进入大气的富氧环境后, 会立即被启动, 进入金属全面高速腐蚀阶段。同时比较了青铜器与铁器腐蚀的不同特点, 分析了铁器腐蚀更为严重的原因。还给出了保护青铜器的高效缓蚀剂和铁器的磷化-封护工艺防护性能的对比测试结果, 并从氧电极的观点进行了保护机理的探讨。文物腐蚀的研究又进一步丰富了人们对金属腐蚀一般理论的认识。

关键词 辩证研究 青铜器 铁器 腐蚀与保护

引言

现代自然科学的发展表明, 许多新的发现和新的成果都证明了辩证唯物主义的真理。同时, 马克思主义哲学对具体科学的一般世界观和方法论的指导作用也更为明显。因此, 每位从事各种专业科学技术的研究者, 都应当在自己的工作和实践中, 自觉地以唯物辩证的哲学原理和思维方法为指导, 进行相关的研究工作。结合近期的工作, 本文就金属文物的腐蚀与保护问题展开初步的探讨。

1 文物腐蚀的共性与个性

金属文物和现代金属制品, 从化学成分比较并无太大差别。首先讨论铜合金, 最常见的铜合金主要有青铜和黄铜两大类。在合金元素中一类以锌为主, 颜色明显发黄被称为黄铜, 另一类以锡为主, 颜色发青称为青铜, 又称锡青铜。青铜器以锡为主还含有少量的铅等元素, 应属铜合金中的青铜类。这类合金材料的突出特点是具有较低的熔点、较高的硬度、较好的铸造性能和耐蚀性能。这几点很重要, 在古代生产力不发达的情况下, 低的熔点更便于冶炼和铸造成型; 在铁器出现以前, 高的硬度适合做器具和武器; 高的耐蚀性使得其埋于地下几千年有的还能保存完好。青铜以含锡量的多少又可分为低锡、中锡和高锡。含锡量在40%左右属高锡青铜, 呈银白色, 抛光性能好, 又称

镜铜。古代的铜镜多属此类。含锡量在10%左右属低锡青铜，应用面较广，青铜器多采用低锡。我国在20世纪50~60年代，在电镀行业曾广泛采用低锡青铜合金镀层代镍用于提高镀层的防护性能。

铁器无论古代的还是现代的都是以铁碳为主并掺杂少量硅、锰、磷、硫等其他元素的铁合金。一般认为，含碳量高于1.7%的称为生铁，低于1.7%的称为钢。炼钢就是将生铁中过多的碳除去。现代冶炼技术可以通过在冶炼过程中吹入氧完成。古代需通过反复加热锤炼，于是才有了“百炼成钢”的成语。金属的腐蚀主要取决于化学成分，因此，从腐蚀的角度看，文物和现代金属制品并无本质区别（特殊类型的如现代的不锈钢系列除外）。这就是所谓的共性，不承认这一共性的存在，就否定了腐蚀这门科学本身，也无法进一步研究和认识具体的腐蚀问题。

另外，金属文物大多经历了一个在地下的埋藏腐蚀过程（即土壤腐蚀），进入大气后的腐蚀也必然与此相关，这就是矛盾的特殊性。关于矛盾的特殊性问题，伟人毛泽东曾有十分精辟的论述：对于物质的每一种运动形式，必须注意它和其他各种运动形式的共同点。但是，尤其重要的，成为我们认识事物的基础的东西，则是必须注意它的特殊点，就是说，注意它和其他运动形式的质的区别（《毛泽东选集》一卷第283页）。掌握好共性与个性的辩证关系是我们研究文物腐蚀问题的原则和方法。同样，青铜器和铁器之间在腐蚀问题上也有着共性与个性的类似问题。

2 关于青铜器

以上已介绍对金属文物腐蚀问题开展研究的一般原则和方法，即必须在现代金属腐蚀理论的指导下，针对文物的特点展开系统的工作。违背这一原则必然会走弯路。这里不妨举个青铜器的例子。青铜器出土之后，正面临着极严重的腐蚀问题。文物界称之为“青铜病”，又称青铜器的“癌症”，还认为这种粉状锈具有“传染性”等。其实，金属腐蚀理论中，并无类似生物学的“传染”概念。化学是一门以实验为基础建立起来的学科，认为粉状锈是最有害的实验证据是什么，粉状锈是腐蚀的结果还是引起腐蚀的原因，一直是有争论的。在这一系列问题尚未清楚之前，不少研究者便对粉状锈的物理化学性质乃至生成机理投入了大量的研究精力是有些欠妥的。

2.1 青铜器的腐蚀膏试验

一开始，我们对大家已成共识的问题并不怀疑，只是想找到证据^[1-5]。曾选几种铜盐作为铜的腐蚀产物涂于铜合金试片上进行高温高湿试验，用于考察各种腐蚀产物对青铜试片腐蚀的影响。18天的腐蚀膏失重数据见表1。

表1 腐蚀膏失重数据表

涂覆物	空白	高岭土	碱式氯化铜	碱式碳酸铜	氯化亚铜
失重/mg	2.9	3.4	5.9	8.3	209

应用理论电化学关于氧电极的概念，我们可以对表1的数据作出较好的解释：

（1）所有涂固相物的失重数据均高于空白试片，是固相涂覆物增加了氧电极表面“固、液、气”三相反应界面所造成的。

（2）所选取的三种铜盐与高岭土相比均有催化活性，且氯化亚铜活性最高，竟超出两个数量级，说明氯化亚铜才是加速腐蚀的最有害物，碱式氯化铜即粉状锈在此与其他二价铜盐（碱式碳酸

铜)并无太大的差别。

腐蚀膏试验说明了金属的腐蚀产物通过对氧电极性质和结构的改变影响金属在大气中的电化学反应。随后,还有多种测试结果得到与以上规律基本相同或相近的结论。

2.2 腐蚀试片的电化学测试

采用模拟青铜试片用化学腐蚀法可在试片上分别生成氧化亚铜、碱式氯化铜和氯化亚铜等,采用电化学工作站测出 Φ - $\log i$ 曲线,可从中得出腐蚀电流密度,数据如表2所示。

表2 不同腐蚀产物对应的腐蚀电流密度

试样	空白	氯化亚铜	碱式氯化铜	氧化亚铜
$i_{\text{corr}} / (\text{A}/\text{cm}^2)$	7.09×10^{-7}	4.13×10^{-6}	1.80×10^{-6}	2.21×10^{-7}

从表2的数据可看出,氧化亚铜试片腐蚀电流密度最小,且小于空白试片,说明铜上的氧化亚铜膜确实具有保护作用,这种保护作用应该来自氧化亚铜对氧电极的抑制作用。碱式氯化铜和氯化亚铜均比空白试片的腐蚀电流密度大,且仍是氯化亚铜的腐蚀电流密度最大。电催化作用最强,这与前文的腐蚀膏试验的结果基本一致。

我们由此否定了所谓“粉状锈”是引起腐蚀加剧的最主要原因的说法,提出了加速青铜器腐蚀的氯化亚铜氧电极催化机理。

2.3 缓蚀剂的研制

传统的保护方法有倍半碳酸钠法、氧化银转化法、苯并三氮唑(BTA)法等。这些方法多是基于钝化层对铜的阳极过程的抑制。氧电极催化机理表明我们还可从抑制氧的还原进行考虑。于是,在苯并三氮唑的基础上加入促进剂展开研究并选出苯并三氮唑+促进剂类型的高效缓蚀剂。

在以氯化亚铜为主要腐蚀产物的试片上,分别用苯并三氮唑法、倍半碳酸钠法和苯并三氮唑+促进剂法进行处理,然后用电化学工作站多次测定其腐蚀电流密度取其平均值。缓蚀电流密度测试结果如表3所示。

表3 各种保护方法的缓蚀电流密度测试结果

方法	空白	BTA	$1/2\text{NaHCO}_3+1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$	BTA+促进剂
$i_{\text{corr}} / (\text{A}/\text{cm}^2)$	1.49×10^{-6}	1.14×10^{-7}	9.59×10^{-7}	1.03×10^{-9}

由表3可知,苯并三氮唑+促进剂法能显著降低青铜腐蚀试片的腐蚀电流密度达两个数量级,思路的改变使我们较快地找到了较为理想的保护方法。

3 关于铁质文物腐蚀问题的研究

唯物辩证法认为,一个比较复杂的事物的发展一般要经历若干过程或阶段,区分这些不同过程或阶段的基础就是它们各自包含的矛盾的特殊性。因此要想认识铁质文物的腐蚀问题还必须对铁的腐蚀过程有一个全面的认识。

3.1 腐蚀过程的定量跟踪测试

我们仍然从钢铁材料腐蚀的一般现象和规律入手，不是重复别人的工作^[6-11]，采用现代电化学测试技术对常规的盐水浸泡加速腐蚀试验进行腐蚀电流的定量跟踪测试。并由 $R_c=|U|/I_{\text{corr}}$ ，计算出腐蚀电阻，找出随时间变化的规律。测试结果如表4所示。

表4 不同浸泡时间试样的腐蚀电阻测试 (单位: Ω)

试样	1h	4h	8h	20h	24h
空白	1.098×10^6	4.130×10^4	严重腐蚀	严重腐蚀	严重腐蚀
封护	5.300×10^6	2.489×10^5	1.007×10^5	2.646×10^4	严重腐蚀
磷化	6.531×10^6	6.840×10^5	1.815×10^5	7.962×10^4	5.655×10^4
磷化-封护	∞	∞	∞	∞	∞

表4给出了空白试样和几种常见的保护试样的结果，从中可以看到：

(1) 在1h时，前三种试样(空白样、封护样、磷化样)的腐蚀电阻数据均在 $10^6\Omega$ 左右，即腐蚀电流相近。这说明此时铁的三种表面层，即自然氧化层、涂装层和磷化层均有好的保护能力，铁的锈蚀物均极少。

(2) 浸泡时间空白样4h，封护样20h，磷化样24h时，腐蚀电阻均降至 $10^4\Omega$ 左右，说明试片此时的腐蚀状况也相近，即都接近严重腐蚀阶段。随着腐蚀产物的大量生成，腐蚀反应呈加速发展导致铁的严重腐蚀。腐蚀发展过程的三个阶段，即表面层保护期、保护层破坏失效期和基体全面腐蚀期，均能清晰分辨。特别是钢铁材料和制品在加工过程中，自然形成的表面层也具有一定的防护性能，是一个重要发现。

(3) 自然氧化层、涂装层、磷化层和磷化-封护层的保护能力各不相同，这与它们的结构和性质有关。其中磷化-封护层最好，测试结果保持无穷大。

对铁质文物而言，出土之后的腐蚀显然应处在铁全面腐蚀的最后阶段。

3.2 铁腐蚀产物活性的测定

前文已提到，铁质文物的一个重要特点是出土后已被腐蚀得相当严重，这些腐蚀物会对今后的腐蚀有什么影响已是人们关注的焦点。我们采用铂微电极法对粉状锈的腐蚀电流和电位进行比较和测定。我们采用文献报道的化学法制备出几种铁锈所得到的测试结果如表5所示。

表5 不同试样的腐蚀电流和腐蚀电位

试样	空白铂电极	Fe_2O_3	$\gamma\text{-FeOOH}$	$\delta\text{-FeOOH}$	$\beta\text{-FeOOH}$
腐蚀电流 I/A	1.80×10^{-9}	4.00×10^{-9}	5.70×10^{-9}	5.60×10^{-8}	5.50×10^{-9}
腐蚀电位 Φ/V	0.28	0.14	0.22	0.42	0.42

由表5可知，所有固相锈蚀物均比空白铂电极值高，其中 $\delta\text{-FeOOH}$ 高出其他近一个数量级。这说明，随着铁表面固相锈蚀物的生成和积累，不仅为氧的还原提供了三相反应界面，其中的 $\delta\text{-FeOOH}$ 有较高的催化活性，成为加速铁继续腐蚀的重要原因之一。

3.3 铁器与青铜器腐蚀问题的比较分析

铁器与青铜器的腐蚀都属于金属文物的腐蚀，有相似之处，都处在金属高速腐蚀的第三阶段，但是两者相比较，又有各自不同的特点，主要表现在腐蚀速度、类型和机理方面的差别。首先，铁的腐蚀速度大大高于青铜器，这可以从前面的腐蚀电流的数据看出。涂有氯化亚铜的电流密度是 $2.21 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ ，铁往往在 10^{-4}A/cm^2 以上，两者可相差三个数量级。这是因为，铁属活泼金属，不容易钝化，发生整体的全面腐蚀。铜合金耐蚀材料在空气中很容易钝化，仅发生局部的小孔腐蚀。氧电极仅分布在空口附近，阳极为小孔的底部，且在腐蚀过程中还会再次钝化。另外，腐蚀的形式也不同，铁的快速全面腐蚀可使文物变成一堆铁锈而很快消失。青铜器的腐蚀因集中于局部位置可使一件完整的器皿穿孔甚至破碎。因此，铁器和青铜器都需要进行相应的保护。

需要再次强调的是，依据金属腐蚀的电化学机理，铁属不易钝化的活泼金属，腐蚀阳极面积在不断扩大，阳极电流密度可维持很高值，铁的腐蚀速度完全由阴极过程控制。附着在金属表面的大量固相腐蚀产物不断积累，极大地提高了氧的还原反应速率，从而使铁的腐蚀以很高的速度发生。这一情况对铁质文物犹如沉睡的火山，进入富氧环境后，这一高效的腐蚀体系立即被启动，就像火山喷发一样直接进入全面高速腐蚀阶段。这要比通常的钢铁制品严重得多，这是铁质文物在腐蚀问题上的特殊之处，务必采取有效措施进行防护。这不仅属于技术常识，也应纳入制度要求。铁质文物出土之后，不加以清理和保护，存放是很危险的。不用多长时间，很珍贵的文物就会因快速的腐蚀而消失。阻止铁质文物的快速消失应是其保护的重中之重。

3.4 铁质文物的保护

表4已给出了常见的几种保护层在氯化钠溶液中的腐蚀数据。其中磷化-封护层最好，测试结果保持无穷大。而仅作封护处理的结果甚至还低于单纯的磷化处理。这就明确地告诉我们，对铁质文物的保护也应先进行磷化处理，再进行封护即有机膜涂装处理。这种工艺方法早已列为涂装工艺的规范施工方法。抗蚀原理可以这样解释：封护膜的防护能力并不理想，是因为有机膜层作为氧电极，腐蚀在铁基体与封护膜内侧的交界面处进行，属典型的缝隙腐蚀，不断生成的腐蚀产物由于体积膨胀的物理作用会引起有机膜层的胀裂，从而使有机层较快地失去保护作用。相反，有磷化膜保护的试片，腐蚀仅发生在磷化膜的孔隙处，有机层对磷化膜的封孔作用使得这一腐蚀被进一步抑制。所以磷化膜的存在不仅表现为本身的较好抗蚀能力，同时又可防止有机膜的早期破坏。磷化-封护膜在经48h和138h浸泡后腐蚀电阻比磷化膜均高出一个数量级，浸泡36天后，腐蚀电阻仍高出数倍，也进一步说明了这种叠加协同效应使得有机膜的氧电极阻化作用得到更好的发挥。

出于文物的珍贵性和特殊性，有人会担心磷化过程对铁的腐蚀。其实不然，第一，磷化液中的游离酸浓度很低，而磷化膜生成速度很快，磷化膜生成后即起到对金属的保护作用。第二，前期腐蚀反应的速率会随着磷化膜的生成而不断下降，到膜完全形成时几乎停止。由于磷化的这一特点，工业上常用于精密零件的表面处理，处理前后可做到尺寸基本保持不变，因此不会发生铁在酸中的过腐蚀问题。

4 结论与展望

从以上讨论可知,青铜器和铁质文物等和现代金属制品与材料,从化学成分看并无太大差别,因此具有一般金属材料腐蚀的共性。同时作为文物大多经历了在地下的埋藏腐蚀过程,表面往往已锈蚀严重,因而又具有自己的特点。金属的表面层及其腐蚀物(包括人工得到的保护层),从整体上可看成一个复杂的氧电极体系,特别是腐蚀产物中某些组分如青铜器表面的氯化亚铜、铁锈中的 δ -FeOOH等均具有明显的电催化活性。它们与金属电极可组成一个高效的氧电极腐蚀体系。进入大气的富氧环境后,这一高效的腐蚀体系立即被启动,并进入金属全面高速腐蚀阶段。特别是铁器往往比通常的钢铁制品严重得多,也更增加了保护的难度。这就是文物在腐蚀问题上的特殊之处。

共性与个性始终是辩证的统一。另外,对金属文物腐蚀问题的认识,也必然使金属腐蚀理论得到进一步的丰富和发展。氧电极及其电催化现象,都是理论电化学的基本概念,主要应用于燃料电池和空气电池关于负极材料即氧电极的研究。在金属腐蚀领域,仅仅是将金属表面的不活泼的杂质看成腐蚀电池的微阴极,通过组成原电池加速腐蚀。在考虑大气腐蚀时,因涉及发生在微阴极上的氧的去极化反应问题才提及氧电极,但长期以来并未引起足够的重视。

金属文物腐蚀的氧电极电催化问题的提出和研究,无疑是对金属大气腐蚀理论的更深层次的理解。同时,我们对青铜器缓蚀剂和铁的磷化-封护工艺的研究,在给出好的保护工艺的同时,也初步探讨了保护膜层与氧电极的关系。这些都是金属腐蚀与防护理论需要进一步探讨的新课题。总之,人们对于自然科学某一领域的认识过程(包括腐蚀)也是一个由一般到个别再到一般的往复循环的发展过程。

致谢:本研究得到国家自然科学基金连续资助项目(20376077、20576126)、河南省科技攻关项目(0524490018)、郑州市科技攻关项目(083SGYG23143-7)的经费资助。

参 考 文 献

- [1] 范崇正,王昌燧,王胜君,等. 青铜器粉状锈生成机理研究[J]. 中国科学B辑, 1991, (3): 239-245.
- [2] 周浩,祝鸿范,蔡兰坤. 青铜器锈蚀结构组成及形态的比较研究[J]. 文物保护与考古科学, 2005, 17(3): 22-26.
- [3] 王菊琳,许淳淳,于森. 已锈蚀青铜在大气环境中的腐蚀发展及其保护研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(5): 324-327.
- [4] 冯丽婷,刘清,包祥,等. 青铜器加速腐蚀的多孔氧电极研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(3): 184-188.
- [5] 冯丽婷,张巍,刘清,等. 应用电位活化理论研究青铜器的腐蚀与保护(二)——关于多孔氧电极的加速腐蚀机理研究[J]. 文物保护与考古科学, 2007, 19(2): 1-4.
- [6] 程蓓,何积铨. 有机-无机杂化物在铁质文物保护研究中的应用研究[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(3): 6-11.
- [7] 徐飞,万俐,陈步荣,等. 清代铁炮的磷化和封护研究[A]//中国文物保护技术协会第四次学术年会论文集[C]. 北京: 科学出版社, 2007: 47-56.
- [8] 祝鸿范,周浩,蔡兰坤. 铁器文物保护中锈层化学稳定转化的研究[J]. 文物保护与考古科学, 1995, 7(2): 1-11.
- [9] 潘郁生,黄槐武. 广西博物馆汉代铁器修复的保护研究[J]. 文物保护与考古科学, 2006, 18(3): 5-9.
- [10] 许淳淳,于凯,李子丰. 铁质文物复合防蚀封护剂的研制及应用研究II[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 406-407.
- [11] Fouladi M, Amadeh A. Effect of phosphating time and temperature on microstructure and corrosion behavior of magnesium phosphate coating [J]. Electrochimica Acta, 2013, 106: 1-12.