



枣庄市徐楼村出土红铜铸镶青铜器腐蚀特征分析

胡 钢¹ 王丽华² 向桐葳¹ 张 夏¹

(1. 北京大学考古文博学院, 北京, 100871; 2. 枣庄市博物馆, 山东枣庄, 277100)

摘要 通过直接观察法、X射线成像、金相分析以及扫描电子显微分析等方法对枣庄市徐楼村出土的红铜铸镶青铜器的腐蚀特征进行了观察与检测。结果表明, 枣庄市徐楼村出土的红铜铸镶青铜器有透镶和半透镶两种类别, 经过漫长的历史岁月后, 红铜纹饰较青铜基体腐蚀严重, 大部分红铜纹饰已经矿化脱落, 仅残留极少量金属材质。而器物基体部分则保留相对较多的金属基体, 金属基体中铅锡含量较高, 腐蚀区间有较多的红铜颗粒析出。

关键词 青铜器 红铜 镶嵌 腐蚀特征

引 言

红铜铸镶青铜器是青铜工艺发展技术中的一类杰出代表, 因这类青铜器的独特工艺特征和材质结合方式, 对这类器物的腐蚀研究探讨尤为重要, 这是做好红铜铸镶青铜器保护修复的前提要求。红铜铸镶工艺作为春秋时期一种极具代表性的青铜制作技术, 其腐蚀特征分析不仅有助于解读红铜铸镶的工艺特征, 且为这类青铜器的保护修复提供科学依据。

枣庄市徐楼村在2009年5月出土了7件精美的红铜铸镶青铜器, 为春秋中晚期的器物, 它们是红铜铸镶工艺的杰出代表。本文通过一系列的宏观与微观观察, 通过直接观察法、X射线成像、金相分析、扫描电子显微分析等方法, 从宏观与微观角度对两种红铜纹饰与青铜基体结合方式的腐蚀特征进行了分析探讨。

1 腐蚀宏观形态

山东枣庄徐楼村出土的7件红铜铸镶青铜器中, 红铜部分镶嵌方式可分为两种, 第一种为透镶式, 即与青铜基体等壁厚的红铜纹饰, 如图1中的盘(M1:5)器物照片及其X线片; 第二种为半透镶式, 即与青铜基体非等壁厚的红铜纹饰, 如图2中敦(M1:6)器物照片及X线片。

图1中与青铜基体等壁厚的红铜纹饰的盘(M1:5)红铜纹饰为菱形纹, 菱形红铜纹基本被腐蚀矿化, 锈蚀产物或与泥土混合, 呈现棕红色, 或者部分红铜残片脱离青铜基体。从X线片可以看到, 纹饰的黑度明显比基体深, 一是由于红铜材质较青铜材质的平均原子序数低, 二是由于红铜纹



图1 盘 (M1:5) 器物照片 (a) 及X线片 (b)



图2 敦 (M1:6) 器物照片 (a) 及X线片 (b)

饰锈蚀矿化,才导致在X线片的黑度呈现明显的差别。

如图2显示了与青铜基体非等壁厚的红铜纹饰的敦 (M1:6) 腐蚀情况,其红铜纹饰为龙纹、“王”字纹等,红铜纹饰也基本腐蚀矿化完,部分锈蚀产物流失,留下了纹饰的凹槽。同样在X线片下,纹饰处的黑度明显比器物青铜基体部分深,这也是因为红铜纹饰材质差异和腐蚀矿化形成。

2 腐蚀微观形态

2.1 透镶式

与青铜基体等壁厚的红铜纹饰的盘 (M1:5) 红铜残片金相照片如图3所示。从图3中可见,红铜纹饰腐蚀十分严重,只留下很少量金属材质。金属部分可见少量不规则形状铅颗粒,大小不一,并存在少量灰色杂质。暗场下照片可以看出其腐蚀产物层次,从金属部分向外层依次为赤铜矿、孔雀石、蓝铜矿。

盘 (M1:5) 器物青铜基体的金相照片如图4所示,对比边界处明场 [图4 (a)] 与暗场 [图

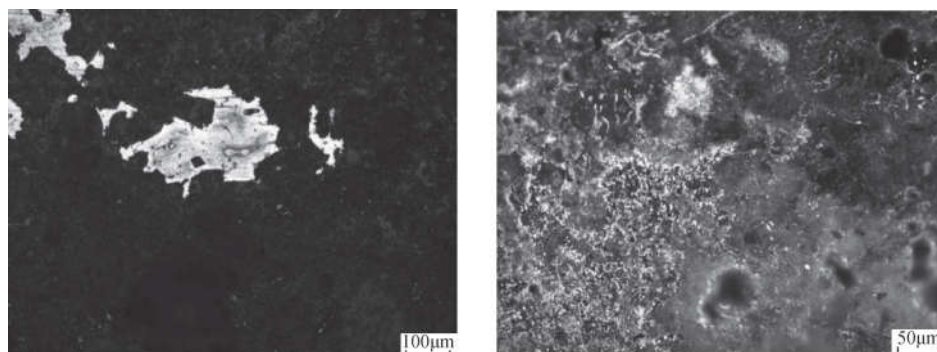


图3 盘 (M1 : 5) 红铜残片金相照片

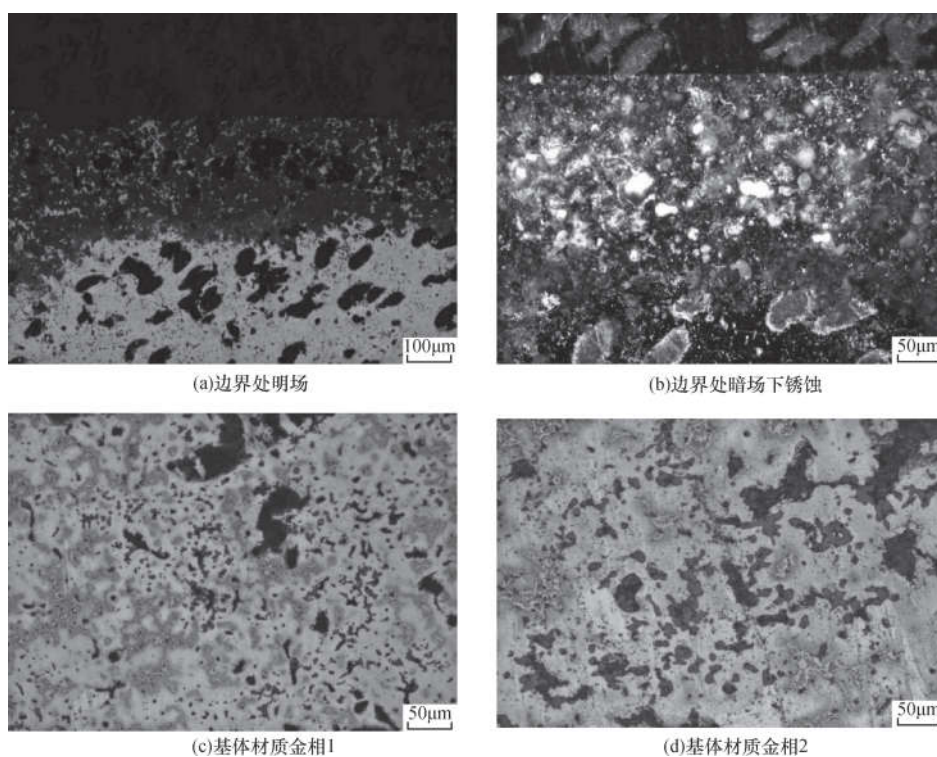


图4 盘 (M1 : 5) 青铜基体残片金相照片

4 (b)] , 其腐蚀特征为 α 相优先腐蚀, 留下岛屿状共析体相。靠近基体内部的腐蚀产物为赤铜矿, 边缘主要为孔雀石, 且基体边界处存在大量铅颗粒, 在暗场下也可看出存在少量白色锈蚀产物, 推测为析出的铅的氧化物。基体内部可清晰观察到 $\alpha + \delta$ 相共析体, 存在少量不规则铅颗粒、部分灰色杂质及较多孔洞。

2.2 半透镶式

半透镶式敦（M1：6）样品为青铜镶嵌红铜纹饰与基体连接处，样品残片包含红铜纹饰和青铜基体材质，如图5所示。这种腐蚀现象较为特殊，图5（a）和（b）显示了纹饰与基体连接部位不同显微区间的形貌，照片中上半部分橙色区域为红铜铸镶部分，下半部分为青铜基体部分。红铜纹饰金属材质锈蚀严重，红铜材质分散大量微小空洞，可能为腐蚀过程中的元素迁移造成。红铜与青铜材质交界处有一条明显的过渡带，成分接近于青铜基体。而在红铜材质边，有许多泡状的锈蚀形态，泡状内有大量的纯铜颗粒析出。

青铜部分共析体成网状结构，存在少量灰色杂质，并可以看出铅颗粒析出。青铜基体的腐蚀特征为 α 相优先腐蚀，留下岛屿状共析体相。边界处可清晰看出富铜相的腐蚀，共析体相保存较完整。红铜与青铜交界处可以看到，过渡带以下青铜部分有红铜颗粒的析出，在边界处呈泡状结构。红铜颗粒附近存在腐蚀产物。析出的交界处的红铜部分存在众多微小空隙，暗场下照片可看出其锈蚀产物主要为孔雀石。

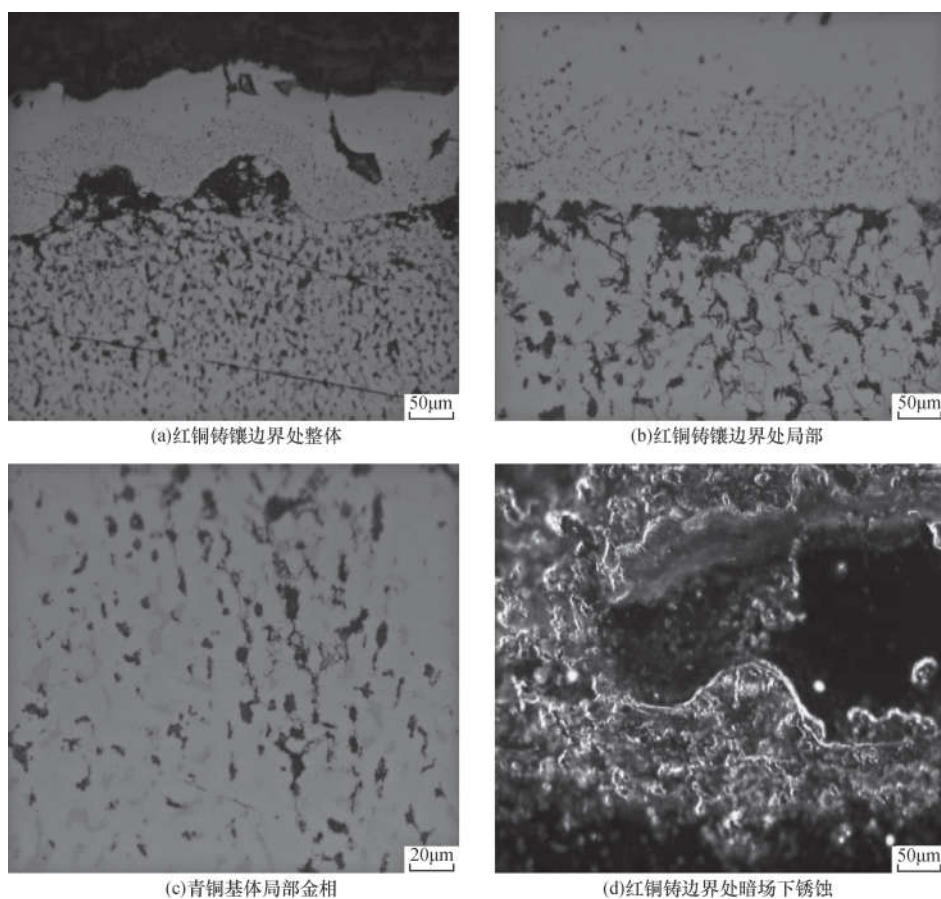


图5 敦（M1：6）金相照片

表1 样品红铜析出处EDS分析结果 (wt %)

元素成分	O K	Sn L	Cu K
圈1处	0.73		99.27
圈2处	0.94		99.06
圈3处	7.27		92.73
圈4处	1.55	11.64	86.81

在对敦 (M1 : 6) 样品进行金相分析时, 发现红铜与青铜过渡带处泡状物为红铜颗粒, 为进一步探明红铜纹饰与青铜材质泡状物的腐蚀成分状态, 选择代表性的泡状物形态进行了扫描电镜观察, 并对相应的成分区域进行了EDS成分分析, 结果如图6所示。分别针对红铜处 (圈1、圈2)、氧化物处 (圈3)、过渡带中青铜处 (圈4) 进行分析。EDS分析结果如表1所示。表1表明圈1、圈2区域Cu含量高达99.27%, 为析出的红铜颗粒, 圈3区域为铜的氧化物与红铜, 圈4区域为锡青铜。

总之, 从红铜铸镶青铜器的显微腐蚀形态可以看到, 徐楼村出土的红铜镶嵌青铜器青铜红铜相较青铜基体部分锈蚀严重。红铜相锈蚀后残留的金属基体较少, 大部分为铜化合物。青铜基体锈蚀 α 相优先腐蚀, 留下岛屿状共析体相。边界处可清晰看出富铜相的腐蚀, 共析体相保存较完整。一般而言, 青铜与红铜边界处通常存在铅颗粒析出情况, 内部均有大量铅颗粒以及部分灰色杂质。基体内部靠近共析体部分同样存在明显晶内偏析, 且红铜与青铜基体交界处通常有大量的纯铜颗粒析出, 这可能是由于红铜腐蚀后, 大量的铜的锈蚀产物使得铜电极电位正移, 容易发生阴极还原反应而重新析出纯铜晶粒。

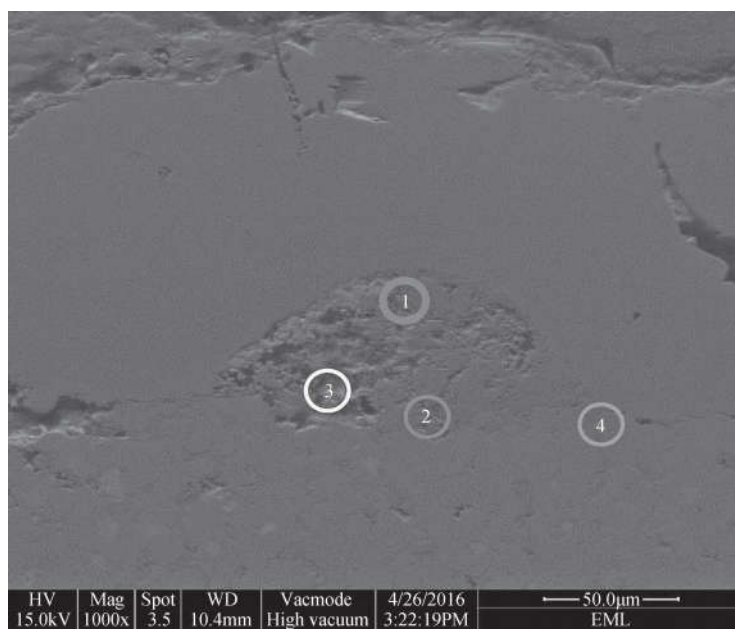
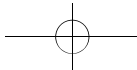


图6 敦 (M1 : 6) 样品SEM照片



结 语

(1) 枣庄市徐楼村出土的红铜铸镶青铜器有透镶和半透镶两种类别, 红铜镶铸青铜器腐蚀情况从宏观来看为红铜相优先腐蚀。

(2) 红铜纹饰锈蚀较青铜基体严重, 腐蚀过程中红铜材质上有的元素迁移形成弥散分布的腐蚀坑。青铜基体微观腐蚀形态为 α 相优先腐蚀, 留下岛屿状共析体相, 腐蚀过程中伴随铅颗粒的扩散现象。

(3) 半透镶红铜镶嵌器物红铜与青铜交界处存在一条明显的过渡带, 红铜材质边有泡状腐蚀坑存在, 且在這些腐蚀坑中有红铜颗粒的析出现象。