

山西博物院几件院藏青铜器的金相学研究

解 晋

(山西博物院, 山西太原, 030024)

摘要 运用光学金相显微镜对山西博物院院藏分水岭战国墓地出土部分青铜器的金相组织和制作工艺进行研究, 使用扫描电子显微镜和能谱仪对其进行形貌观察及化学成分分析, 来获取材质及夹杂物方面的信息, 进一步验证金相显微镜对组织的分析。结果表明, 几件青铜器样品材质都是三元铅锡青铜, 铜釜有锻打工艺, 其他均为青铜铸造组织。

关键词 青铜 显微 金相 成分

引 言

山西博物院院藏文物40余万件, 其中青铜器在藏品中占很大的比例, 特别是西周晋侯墓地、春秋赵卿墓地及长治分水岭战国墓地等处出土的晋式青铜器, 器形古朴淳厚。造型上以宗周青铜器为基础, 又汲取殷商和北方草原文化的成分, 形成了晋式青铜独特的风格。根据文物现状及科学保护、陈列展览的需要, 山西博物院对院藏部分残损青铜器进行抢救性修复, 在保护修复中对可取的青铜样品进行了检测分析, 开展院藏青铜器的科学保护和研究工作。

金相分析在中国古代铜器科技研究中占重要地位, 是了解合金本体微观结构的一种基本实验技术, 能够了解青铜合金冶炼、铸造和加工等技术提供重要的参考数据^[1], 也是进行后续研究的基础。现代金属学研究证明, 合金的机械性能与其合金成分、微观组织、加工方法及热处理工艺相关, 其中微观组织对金属性能的影响最为直接^[2]。因此, 可以通过对铜器微观组织的金相分析技术来预测和判断金属的晶体形状、结构, 以及合金性能与机械加工情况。青铜器金相组织也可以判别其腐蚀状态, 如通过研究合金本体的锈蚀层发展程度, 夹杂物的大小、数量、分布情况了解青铜器的腐蚀程度及腐蚀机理。

1 实验样品及方法

长治分水岭墓群位于山西省长治市城区的角沿村石子河畔, 地处上党盆地的中部^[3]。M12、M14为大型战国墓, 分别发掘于1954年和1955年, 随葬品以青铜器为主。M35发掘时间不详, 记录日期为1960年, 有盗洞, 出土器物较少, 主要有青铜器。根据已公布资料, M12和M14为战国早期

晚段。M35为战国晚期早段。此次分析检测的青铜器样品共5件，均为容器。器物残缺严重，无一完整器，从残片外观来看，锈蚀严重。样品取自残片边缘或脱落块。取样的具体情况详见表1。

本项研究工作采用取样分析的方法，首先将样品用酚醛树脂镶嵌，然后使用金相砂纸打磨和金相抛光机抛光，分别在奥林巴斯金相显微镜下观察未经侵蚀和经3%三氯化铁盐酸乙醇溶液侵蚀后的样品，观察金相组织并拍照记录。利用FEI-Quanta650扫描电镜和OXFORD-X-MaxN50能谱仪对样品进行微观组织观察及合金成分和夹杂物分析。

表1 分析样品统计表

序号	名称	文物号	时代	来源	取样部位
1	铜鼎	东1041	战国	长治分水岭M14	残块
2	铜鼎	东1227	战国	长治分水岭M12	残块
3	三鸟形钮盖铜鼎	南4640	战国	长治分水岭M35	残块
4	铜鉴	东1071	战国	长治分水岭M14	残块
5	铜鬲	东1053	战国	长治分水岭M14	残块

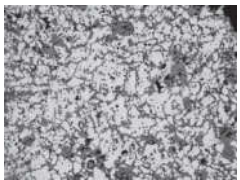
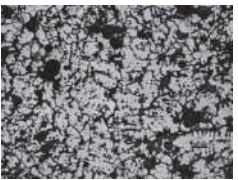
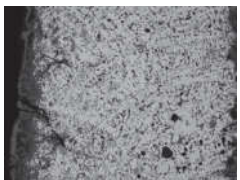
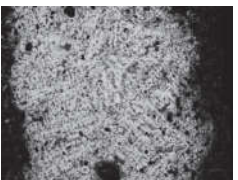
2 样品分析

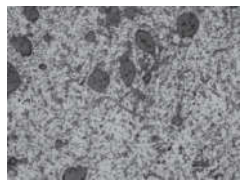
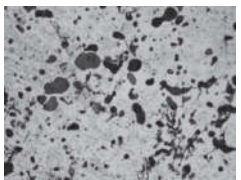
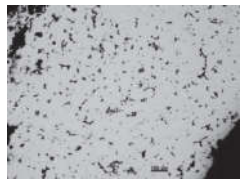
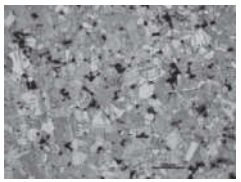
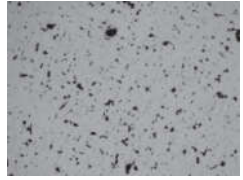
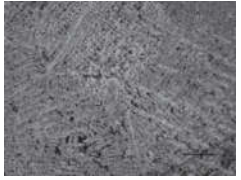
2.1 金相分析

利用金相显微镜对青铜样品金相组织、铅颗粒分布形态及腐蚀情况进行观察，结果详见表2。

金相组织的观察结果显示，5件铜器都是使用铅锡青铜铸造成型的， α 固溶体树枝晶偏析明显，2件铜器晶间大量 $(\alpha+\delta)$ 共析体连成网状，3件铜器可看到硫化物夹杂，1件铜器金相组织显示为 α 固溶体等轴晶和孪晶，晶内有滑移线，表明铜器热锻后有冷加工处理。

表2 样品的显微金相分析结果

序号	未侵蚀	侵蚀后	金相组织	组织形态
1			α 固溶体树枝晶偏析明显， $(\alpha+\delta)$ 共析体呈小型岛屿状分布在固溶体之间，有较小不规则形态的铅颗粒弥散分布。有较多纯铜颗粒，晶内偏析，金相组织腐蚀严重。侵蚀前可看到少量硫化物夹杂	铸造
2			α 固溶体树枝晶偏析明显，晶间大量 $(\alpha+\delta)$ 共析体连成网状，铅呈大球状和小颗粒状分布，铅的分布不均匀，有较多纯铜颗粒，晶内偏析，金相组织腐蚀较严重。腐蚀区残存共析体相	铸造

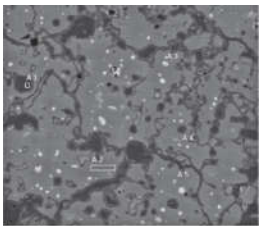
续表				
序号	未侵蚀	侵蚀后	金相组织	组织形态
3	 图5	 图6	α 固溶体树枝晶偏析明显, ($\alpha + \delta$) 共析体呈岛屿状分布, 分布有较大的铜颗粒。铅颗粒分布不均匀, 聚集在铜颗粒中和相界处, 腐蚀较严重	铸造
4	 图7	 图8	α 固溶体等轴晶和孪晶, 金属晶粒内部部分有滑移线, 硫化物夹杂和铅颗粒分布于晶界, 轻微腐蚀	热锻
5	 图9	 图10	α 固溶体树枝晶偏析明显, 晶间大量 ($\alpha + \delta$) 共析体连成网状, 铅颗粒弥散分布。轻微腐蚀	铸造

2.2 扫描电镜观察及能谱成分分析

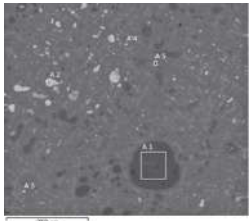
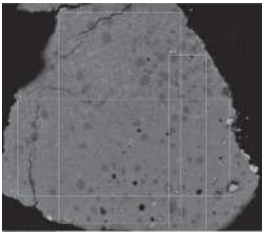
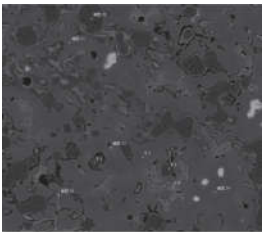
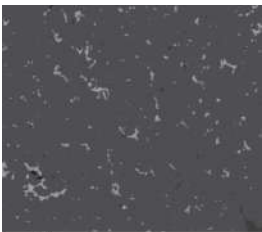
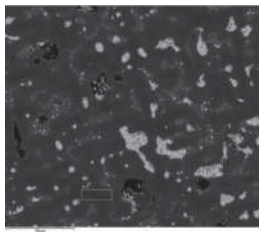
2.2.1 金相背散射电子图像

样品背散射电子图像及分析见表3。

表3 样品背散射电子图像及分析

序号	背散射电子图像	分析
1	 图11	样品已经发生明显矿化腐蚀, 有明显的腐蚀层, 基体内腐蚀主要发生在相界, 金相结构为 α 固溶体和 ($\alpha + \delta$) 共析体组织, 亮白色区为弥散分布的铅颗粒

续表

序号	背散射电子图像	分析
2	 <p>图12</p>	金相结构为 α 固溶体和($\alpha+\delta$)共析体组织,亮白色区为不均匀分布的铅颗粒。基体夹杂较多,大小不一,其中有黑色球状纯铜颗粒。纯铜晶粒大小不一,分布不均匀
3-1	 <p>图13</p>	腐蚀较严重,组织中有较多黑色球状不均匀分布夹杂,为纯铜颗粒
3-2	 <p>图14</p>	金相结构为 α 固溶体和岛屿状($\alpha+\delta$)共析体组织,亮白色铅颗粒有聚集在相界和纯铜颗粒中的趋势
4	 <p>图15</p>	亮白色的铅呈多角状分布
5	 <p>图16</p>	金相结构为 α 固溶体和($\alpha+\delta$)共析体组织,亮白色区为不均匀分布的铅颗粒。有铸造孔洞

2.2.2 能谱对样品成分分析结果

样品检测面不规则,对基体合金成分分析采用小倍数下区扫,使扫描面积尽可能大,对不同相和夹杂物选择微区和点扫分析模式,并选择面积较大的物相,避免激发周围基体成分,影响分析结果的准确度。结果见表4。

表4 样品能谱成分分析

样品	背散射电子像	分析部位	成分/% (质量分数)					其他(质量分数<2%只标元素符号)	组织结构
			铜(Cu)	锡(Sn)	铅(Pb)	氧(O)	硫(S)		
1	图11	— 基体	78.29	16.02	4.99	—	—	As	三元合金
		A1	89.94	0.56	—	9.28	—	—	铜及铜氧化物
		A2	90.69	9.31	—	—	—	—	α 固溶体
		A3	7.33	—	85.40	7.27	—	—	铅及铅的腐蚀产物
		A4	75.24	10.77	2.35	11.48	—	—	($\alpha + \delta$) 共析体
		A5	80.47	—	—	—	19.53	—	硫化物夹杂
2	图12	— 基体	76.85	17.02	6.13	—	—	—	三元合金
		A1	91.42	—	—	8.58	—	—	铜及铜氧化物
		A2	17.62	2.17	80.22	—	—	—	铅及铅的腐蚀产物
		A3	13.92	48.97	14.35	19.09	—	Cl、As、Ag	($\alpha + \delta$) 共析体
		A4	33.38	38.03	12.70	13.92	0.60	Cl	($\alpha + \delta$) 共析体
		A5	88.29	11.71	—	—	—	α 固溶体	
3	图13	— 基体	80.18	13.42	6.40	—	—	—	三元合金
		— 腐蚀层	—	—	68.9	15.0	—	C:16.1	铅的腐蚀产物
	图14	B1	90.79	—	—	9.21	—	—	铜及铜氧化物
		B2	6.66	—	92.01	1.33	—	—	铅及铅的腐蚀产物
		B3	77.63	14.07	1.99	5.68	—	Cl、As	α 固溶体相腐蚀
		B4	15.72	46.12	18.84	19.32	—	—	($\alpha + \delta$) 共析体
		B5	86.40	18.84	—	—	—	α 固溶体	
4	图15	— 基体	79.82	15.31	4.76	—	—	As	三元合金
		A1	5.51	2.28	92.21	—	—	—	铅及铅的腐蚀产物
		A2	79.24	0.44	—	—	18.76	Fe、Se	硫化物夹杂
		A3	88.96	11.04	—	—	—	—	富集铜相
		— 腐蚀区	24.01	—	—	38.65	3.18	C、Si、Fe	外层腐蚀物
5	图16	— 基体	80.72	12.7	6.58	—	—	—	三元合金
		S	59.58	13.54	18.62	3.23	4.12	Fe	硫化物夹杂
		A1	54.81	8.36	36.84	—	—	—	富集铅的共析体相

从合金成分来看,5件青铜器含锡量在12.7%~17.02%,研究合金配比锡含量大于6%时,有

($\alpha + \delta$) 共析体析出, 一般随含锡量增加, 共析体量会增多, 但样品5在5个样品中含锡量最低, 为12.7%, 但却有数量最多的共析体组织^[4]。这是由于铜器样品取自不同器物, 制作冷却速度控制不同, 所以显微组织显示共析体数量增多, 含锡量未见明显规律性。合金成分中均含有微量的砷, 应为矿料带入。基体合金中铅含量为4.76%~6.58%, 从金属学来看青铜的铅含量对器物的性能影响很大, 随着合金中铅含量的增加, 青铜合金硬度会下降, 同时对基体的割裂作用增大, 造成青铜合金抗拉强度和抗冲击能力下降, 故铅锡青铜铅含量小于10%较为理想^[5]。从此可以推断, 战国早期的工匠们较熟练掌握青铜器物中铅含量对本身性能影响的规律。从腐蚀状况来看, 5件青铜腐蚀较严重, 腐蚀物多以铜和铅的矿化产物为主, 部分腐蚀物含微量的氯元素, 应进一步检测是否含有有害锈, 在后期的保护修复中采取措施去除。

结 语

金相组织分析和合金成分分析结果表明, 铜器主要采用铸造工艺制成, 普遍含有硫化物夹杂。普遍含有纯铜晶粒, 应为青铜腐蚀和再沉积形成, 一方面与铜、锡、铅三种元素的配比和合金组织形态有关, 另一方面与特殊的外界环境相关。其中铜、锡、铅含量较稳定, 区间较小, 合金中铅的尺寸、形状和分布状态对器物性能也有影响, 根据Chase给出了Cu、Sn、Pb成分与布氏硬度、抗拉强度、屈服强度的关系, 可知青铜中含锡12%~13%加入6%的铅时, 总的力学性能较好^[6]。这也说明战国早期, 长治地区表现了较好的铜器制作水平, 冶铸业已达到一定的发展水平。

参 考 文 献

- [1] 杨菊. 赤峰地区青铜时代晚期铜器的科学分析研究. 北京: 北京科技大学, 2015.
- [2] 李增辉. 熔炼工艺对铸造铝青铜合金的微观组织与硬度的影响. 长春: 长春理工大学, 2012.
- [3] 秦秋红. 长治分水岭墓地初探. 长治学院学报, 2010, 1: 10-12.
- [4] 韩汝玢, 孙淑云, 李秀辉, 潜伟. 中国古代铜器的显微组织. 北京科技大学学报, 2002, 2: 219-230.
- [5] 黄龙. 中国青铜技术研究回顾与展望. 文物保护与考古科学, 1994, 6(1): 46-52.
- [6] 李丽辉. 辽西赤峰地区井沟子西区墓地出土青铜器研究. 北京: 北京科技大学, 2015.