

腐蚀青铜器的保护

陆寿麟 李化元

我国古代劳动人民在新石器时期，已经开始了红铜的使用，近年还发现有 4000 多年前的铜矿渣和青铜器，这证明了人们已经开始将作为铜器原料的金属铜从利用天然铜阶段进入到冶炼取铜阶段。到了殷商时代，青铜器种类之多，纹饰之美，铸工之精，都说明它有了高度的发展，青铜工艺是殷商奴隶主垄断手工业的表征之一。

我国历年来，发掘了大量的青铜器对研究古代社会阶段斗争和生产力的发展提供了重要的实物资料，也是今天对广大群众进行辩证唯物主义教育和历史唯物主义教育的重要实物材料，大量精美的青铜器，不但给广大群众以艺术享受，也可以作为今天发展科学技术的借鉴，保护好这些文物是我们文物工作者义不容辞的职责。

中国青铜器主要是商周、春秋战国时代的遗物，到秦汉以后就比较少了，所以绝大多数的青铜器都已经是几千年以前的东西了。这些器物不管是传世品、馆藏物，还是地下新发掘出来的，几乎都经历过漫长岁月的地下埋藏。由于受地下环境及出土后自然环境的影响，它们都遭受到了不同程度的腐蚀。由于各个青铜器所处的环境不同，经历的条件不同，所以腐蚀情况和程度也各不相同，可以形成各种类型的腐蚀产物，我们常见的青铜器上的“铜斑绿锈”有：氧化铜（黑色），氧化亚铜（红色），硫化铜（靛蓝），碱式碳酸铜（绿色，蓝色）碱式氯化铜（绿色）……在这些铜锈（铜的腐蚀产物）中，有一部分在铜器表面形成了一层相当稳定的蓝、绿色覆盖层，这是青铜器年代久远的象征，受到广大文物工作者和群众的喜爱。但是也有一些被称为“青铜病”的绿色粉状锈，它的存在，使青铜器的腐蚀不断地扩展、深入，甚至穿孔，并且还能沾染于其他铜器，人们习惯地把这类锈称为有害锈。当然从电化学腐蚀的角度来看，金属及其腐蚀产物之间存在着有机联系，并相互影响，所以所谓的有害锈和无害锈也是相对的。由于绿色粉状锈对铜器腐蚀有着重要的影响，也是影响青铜器保护的关键，所以我们要对粉状锈的发生、发展及其防止方法进行试验研究。

一、青铜器的腐蚀状况

（一）青铜器粉状锈的结构及成分

我们研究了许多件带有“青铜病”的器物，可以发现“青铜病”腐蚀区的腐蚀产物都有大致相似的结构和组成。截取一个包括未腐蚀金属本体、所有腐蚀产物及绿色粉状锈的横断面，可以发现它的大致结构，如图示：内层为青铜金属本体，依次往外有灰白色蜡状物、绿色矿物层、红色、棕色矿物层（有时夹杂有铜红色亮点）、绿色矿物层，最后一层是亮绿色粉状锈。虽然有的锈层达十好几层之多，但基本结构大致是如此。应用镜下鉴定，吹管分析，光谱分析及 X 射线分析法得到它们的成分（表 1）。

表 1 不同锈层的分析结果

灰白色蜡状物	氯化亚铜	CuCl
绿色矿物层	碱式氯化铜	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
	碱式碳酸铜	及 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
红色、棕色矿物	氧化亚铜	Cu_2O
层（夹杂亮点）	（夹杂铜）	（Cu）
绿色矿物层	碱式碳酸铜	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
	碱式氯化铜	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
绿色粉状物	碱式氯化铜	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$

（二）绿色粉状锈的形成及变化规律

1) 将不带“青铜病”的青铜器残片放入不同的温湿度条件下，将带有“青铜病”的青铜器残片除去绿色粉状锈后也分别放入不同的温度条件下，进行试验，可以发现：未带“青铜病”的青铜器残片，在试验过程中并没有发现什么明显现象变化，而原来带有“青铜病”的青铜器残片，在较高的温度条件下，表面上很快就可以发现明显的新生的绿色粉状锈，而在相对湿度很低的情况下，绿色粉状锈是不会出现的。

从表 2 可见，绿色粉状锈是可以由腐蚀产物内部组成部分在潮湿条件下产生的。

表 2 不同湿度的实验结果

试 验 条 件		发现新生绿色粉状锈时间
$T/^{\circ}\text{C}$	RH/%	
50℃	95% ~ 100%	2 小时
50℃	78% 左右	4 小时
50℃	58% 左右	24 小时
50℃	35% 左右	

2) 已知的青铜器腐蚀产物组成有：氯化亚铜、碱式碳酸铜、氧化亚铜等。

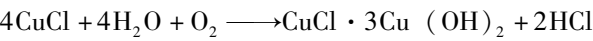
分别取出少量试剂 II 级的 CuCl 、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 Cu_2O 在温度 30℃、RH95% ~ 100% 条件下试验 12 小时。

不同腐蚀产物的实验结果见表 3。

表 3 不同腐蚀产物的实验结果

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	吸湿性很强，自身溶解
Cu_2O	没有变化
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	没有变化
CuCl	部分粉末由淡灰黄绿色转变为亮绿色
继续在 50℃，RH95% ~ 100% 的条件下试验 8 小时：	
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	全部溶解或蓝绿色溶液
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	没有变化
Cu_2O	没有变化
CuCl	全部转变为亮绿色粉末

由此可见， CuCl 是在青铜锈组分中产生绿色粉状锈的成分，其反应应以如下方式进行：



在地下埋藏并缺氧的情况下似应为：



这个结果可以从 CuCl 的外层覆盖有红棕色氧化亚铜层得到证明。

如上两种情况都产生 HCl ，而 HCl 是会对铜和铜锈产生作用的。

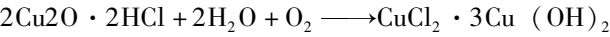
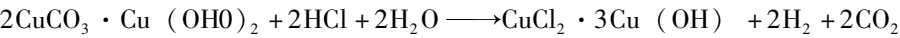
取 CuCl ， $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， Cu_2O 粉末滴入稀 HCl 。

不同腐蚀产物滴稀 HCL 实验结果见表 4。

表 4 不同腐蚀产物滴稀 HCL 实验结果

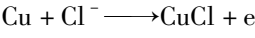
CuCl	由淡黄灰绿色转为白色
CuCO ₃ · Cu (OH) ₂	放出气体，绿色更鲜艳
CuCl ₂	溶解（易溶于水）
Cu ₂ O	溶解呈亮绿色

以上现象说明：CuCO₃ · Cu (OH)₂ 及 Cu₂O 都可能在稀 HCl 的作用下发生变化而形成绿色粉状锈。

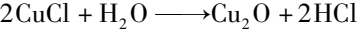


综上所述可得出如下推论：

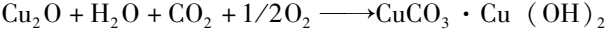
古代青铜器埋在地下接触到地下氯化物〔Cl⁻〕形成了氯化亚铜：



CuCl 遇到土壤中的水分形成氧化亚铜（Cu₂O）和盐酸（HCl）：



Cu₂O 在遇有 CO₂ 的水时可能形成碱式碳酸铜



一个铜盐是很容易发生歧化反应形成铜，夹杂在铜锈中的。

以上这些反应说明了 CuCl，Cu₂O，CuCO₃ · Cu (OH)₂ 都可能在一定条件下形成绿色粉状锈 CuCl₂ · 3Cu (OH)₂，这就是青铜器在地下埋藏形成“青铜病”的原因，也就是我们所见到的出土腐蚀青铜器“青铜病”的分层结构及组成的成因。

带有“青铜病”的青铜器在出土后受到空气中的 H₂O，CO₂，O₂ 的侵袭，正像实验所证明的那样，CuCl 可以转变为 CuCl₂ · 3Cu (OH)₂ 而放出 HCl，HCl 又进一步作用于 Cu，Cu₂O，CuCO₃ · Cu (OH)₂ 继续腐蚀铜器和产生 CuCl₂ · 3Cu (OH)₂，以至于最后腐蚀扩大穿孔，甚至于彻底破坏。

二、腐蚀青铜器的保护

（一）对古代青铜器的保护要求

古代青铜器一般都有几千年的历史，经过地下埋藏和收藏，一般表面都有一层美丽的青铜锈覆盖，它们不仅具有美丽的外观，而且也是年代久远的象征，受到文物工作者及广大群众的喜爱。所以在为了保存这些文物而做必要的化学处理时，一般应该设法将

它美丽的古斑外壳保存下来，但是，正像前面所介绍的那样，产生绿色粉状锈的“青铜病”，他们严重地威胁着青铜器的长期保存，所以必须予以“诊治”。通常的办法有两类：一是将产生“青铜病”根源——青铜器上存在 CuCl 完全转化为不含 Cl^- 的稳定产物，如 Cu_2O 或 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ；二是将 CuCl 用化学和物理方法封闭起来，隔绝大气中 O_2 和 H_2O 对它的作用，而使青铜器稳定下来，我们分别进行了试验研究。

对于第一种方法，可以采用倍半碳酸钠（ $\text{NaCO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）水溶液浸泡腐蚀青铜器，以溶液中的 CO_3^{2-} 来取代青铜器里的 Cl^- ，形成稳定的铜的碳酸盐，这方法从理论上讲是可行的，从实际上也证明 Cl^- 可以被置换出来，但是在实际应用中，所需时间太长，甚至于用一、二年的时间都不能把器物内所有的 Cl^- 都置换出来，所以还需要作进一步的研究，如果能找到快速的方法，还是比较有前途的。现在，经过研究认为比较切实可行的方法，还是属于第二类，对于 CuCl 采取封闭起来的办法。

（二）青铜器保护方法

（1） Ag_2O 保护法

以往处理“青铜病”的办法是先将表面绿色粉状锈以及其下的一切锈层全部用机械方法剔除，特别要将产生“青铜病”的根源—— CuCl 这个灰白色蜡状物清除干净，直到清出新鲜的铜质为止，而后用漆片酒精填充空穴。国外也介绍用树脂来封闭 CuCl ，阻止它接触空气而继续腐蚀金属。事实证明底层的 CuCl 是极难剔除干净，同时也很难用树脂固得住的。英国 R. M. Qrgan 曾介绍可以采用氧化银（ Ag_2O ）封闭来处理腐蚀铜器，利用 Ag_2O 接触到 CuCl 后在空气中湿气的作用下，形成角银膜的办法将 CuCl 封闭起来，使铜器趋于稳定。

我们对出现斑点状粉状锈的青铜样品进行了试验。

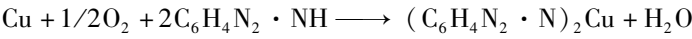
首先用机械方法剔除“青铜病”腐蚀区的表面锈，至露出灰白色蜡状 CuCl ，仔细地刷地锈蚀碎块及粉末，并以丙酮将腐蚀区擦干净。然后用以酒精调成糊状的精制 Ag_2O （试剂二级）仔细地擦在剔除部分表面上，尽量使它完全覆盖均结合牢固。最后放入潮湿环境中 24 小时，促使其充分作用。如果发现有新生的绿色粉状锈出现，再重复上述操作，一般按这样的操作重复三至四次就可以了。

试验证明：有 CuCl 存在的青铜器物，如果不经处理放入 RH 在 90%~100% 的潮湿，室温条件下，只要几小时就能明显地表现出“青铜器”的典型特征——产生绿色粉状锈，而经过 Ag_2O 保护法去处理的器物在 RH90%~100% 的室温条件下放置了一年以上还不能发现“青铜病”特征现象的产生。

用 Ag_2O 保护法处理的斑点，外观呈棕褐色，和铜器的其他铜锈也能和谐一致。

(2) 苯骈三唑保护法

我们从 1965 年开始试验用茶骈三唑来保护青铜器，苯骈三唑保护法是目前认为保护腐蚀青铜器中最简便和最有效的方法之一。苯骈三唑能与铜及其铜盐形成稳定络合物在铜与铜合金表面生成不溶性、透明保护膜，生成膜相当牢固，用简单的脱脂溶剂很难洗掉。



腐蚀铜器经过苯骈三氮唑保护处理，可以防止氧化物、卤素化合物和其他腐蚀性气体的侵袭，使青铜器的活泼的“青铜病”被抑制而稳定下来。经过苯骈三氮唑处理的腐蚀青铜器的表面质感不会发现什么明显的变化，与未处理样品对比时，颜色略有变深，所以能满足文物保护原状，不改变文物原貌的原则要求。

实验：将腐蚀青铜器用蒸馏水刷洗干净，而后用丙酮等有机溶剂除去表面残存油污。干燥后，可以将它浸泡入苯骈三唑的酒精或水溶液中进行自然浸渗或减压渗透处理，让苯骈三唑与铜盐的所有表面和空隙充分接触反应，形成完整的保护膜。

① 将潜伏有“青铜病”根源的 CuCl 的汉代青铜镜放在相对湿度近于 100% 的室温条件下，只要几小时就可以见到明显的湿润的绿色粉状锈产生，而经过 3% 的苯骈三唑酒精溶液和 3% 的 α-巯基苯骈噻唑浸渗处理的同一块汉代青铜镜在相对湿度近于 100% 的室温条件下，达一年之久，未发明现显的青铜病特征现象。（但是经 α-巯基苯骈噻唑处理后的青铜器表面色彩明显变黄、质感上不够理想。）

② 对于带有绿色粉状锈，“青铜病”严重的商代青铜样品，不除去表面任何腐蚀产物，直接经不同浓度的苯骈三唑的酒精溶液或水溶液浸渗三小时处理后，在相对湿度近于 100% ，温度为 25℃ 条件下进行加速腐蚀试验，试验结果见表 5。

表 5 不同浓度出现锈蚀时间

苯骈三氮唑浓度	0%	1%	3%	15%
出现第一个新生粉状锈点时间（平均值）	2 小时	14 小时	14 小时	>48 小时

然后在相对湿度为 100% 的室温条件下，经过四年试验，用 15% 的苯骈三唑的酒精溶液浸渗过的青铜样品，仍然没有新生粉状锈。

③ 将有严重“青铜病”的商代青铜样品经不同浓度的苯骈三唑酒精溶液或水溶液减压渗透处理后，放入 50 ± 1℃ ，RH 为 95% ~ 100% 的条件下进行加速腐蚀试验，结果见表 6。

表 6 不同浓度锈蚀时间

苯骈三氮唑浓度	0	1%	3%	15%
出现第一个新生粉状锈斑点时间（平均值）	1 小时	10 小时	19 小时	>190 小时

然后在室内大气条件下试验，经过四年，15% 的苯骈三唑酒精溶液处理的样品仍无变化。

实验证明：苯骈三唑对腐蚀青铜器有良好的保护作用，在一般腐蚀情况下，可以用 3% 的酒精溶液处理，而对于腐蚀严重而又不除去表面腐蚀产物的情况下应该以较高的浓度，如 15% 的酒精溶液来处理才能取得较满意的效果。

苯骈三唑有可知的蒸气压，受热容易升华，可逐渐地从被处理的青铜器表面挥发出去，所以它对于铜器的保护是暂时的。为了防止它的挥发，可以在表面再涂上一层，高分子化学材料的封护膜，以保证苯骈三唑可更长时间留存在金属表面，更长期地保护腐蚀青铜器免受周围环境影响而发展腐蚀。

表面封护剂的配方：

苯骈三唑	1g	
聚乙烯醇缩丁醛	5g	
蒸馏水	5g	或用 95% 的乙醇 100g
无水乙醇	95g	

（配方中添加了苯骈三唑，它既可作为防腐蚀的补充，同时也作为表面封护膜的防老剂）

（3）综合保护法

为了更有效地保护腐蚀青铜器，自 1971 年以来采用了以 Ag_2O 、苯骈三唑和表面封护综合保护法。

先将腐蚀青铜器用蒸馏水清洗干净，然后对“青铜病”腐蚀区以 Ag_2O 保护法先经处理抑制腐蚀后，再以 3% 的苯骈三唑酒精溶液作减压渗透处理，最后以带有苯骈三唑的聚乙烯醇缩丁醛酒精溶液作表面封护剂封护表面。

经此处理的商代腐蚀青铜样品在相对湿度接近 100% 的室温条件下放置四年未发现“青铜病”的再发生，又经湿度为 95% ~ 100%，温度为 50℃ 的腐蚀条件试验 200 小时以上仍未发生变化。

应用此法对“出国文展”中一批患有“青铜病”的商周、春秋战国时期青铜器处理后，已经渡洋去日本等国展出多年，一般都未发现新的腐蚀现象。

三、讨 论

1) 我国古代青铜器在地下和自然环境中经历了几千年，都遭到了不同程度的腐蚀破坏，特别是由于氯化物的推用，给青铜器带来了特别活跃的腐蚀因素。实验证明“青铜病”是由于青铜器内部形成了氯化亚铜（ CuCl ），它在湿气、 O_2 等自然界各种因素的

侵袭下，继续不断地、严重地破坏着青铜器。

2) 以苯骈三唑为主体的腐蚀青铜器的“综合保护法”是到目前为止还认为较为理想的保护方法之一，操作方法相当简便，又能在相当长的时期内有效地防止自然环境对患有“青铜病”的青铜器的进一步腐蚀破坏。

3) 以苯骈三唑为主体的腐蚀青铜器的保护处理方法、条件及其工艺措施还有待于进一步研究，需进一步选择较理想的溶剂、有效的浓度配方、有利的操作条件及工艺，特别是对于腐蚀特别严重的青铜器。例如像产生大面积腐烂的青铜器物的处理方法也需要进一步研究。

4) 苯骈三唑对人体伤害影响问题还不很清楚，现在意见不太一致，一般的认为是没有伤害的，还有待于进一步研究。

(原刊于《文物保护技术》辑刊 1982 年第二辑第 57 ~ 67 页)