

“黑漆古”耐腐蚀机理探讨*

吴 佑 实

安徽机电学院, 芜湖, 241000

王昌燧¹⁾ 范崇政 王胜君 李志超

中国科学技术大学, 合肥, 230026

1990 年 9 月 6 日收到

“黑漆古”铜镜的表面由非金属层和过渡层组成。价电子结构分析指出, 非金属层主要成分 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$, 具有与 SnO_2 相近的稳定性。而实验数据分析发现, 过渡层中, δ 相铜锡合金与 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ 的相界上存在着重合位置点阵 (CSL) 结构。这种结构降低了相界面上铜原子的能量, 使这部分 δ 相晶粒也十分稳定, 从而使整个“黑漆古”表面具有耐腐蚀性能。

PACC: 8160; 8160B; 6170N; 8130

引 言

起源于先秦的“黑漆古”铜镜是古铜镜中最珍贵的品种。其极为优良的耐腐蚀性能一直是文物界和科技界关注的课题。人们研究这一课题, 不仅为了揭示中国古代的科技成果, 而且还期望探明其耐腐蚀机理, 使之应用于现代的材料研究。长期以来, 有关“黑漆古”结构成分分析的工作虽时有报道^[1,2], 但对耐腐蚀机理的研究却进展甚微。本文在以往工作的基础上, 采用价电子结构分析方法, 对“黑漆古”耐腐蚀机理进行了较深入的探讨, 得到了一些有意义的结果。

“黑漆古”表面层结构简介

“黑漆古”铜镜由青铜合金基体和表面层组成。表面层分两部分: 最外层的厚约 $10\mu\text{m}$ 的非金属层和厚约 $100\mu\text{m}$ 的过渡层。非金属层由单一物相 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ 组成, 过渡层由 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ 和 δ 铜锡合金相构成。 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ 是一种具有锡石结构但其部分锡原子被铜原子取代了的物质。为方便起见, 有时用 $\bar{\text{SnO}}_2$ 表示。

非黑漆古类普通黑镜的非金属层和黑漆古铜镜相近, 只是 $\bar{\text{SnO}}_2$ 内铜原子的取代率高一些。至于过渡层, 普通黑镜中除 $\bar{\text{SnO}}_2$ 和 δ 铜锡合金相外, 常常含有 α 铜锡合金相、纯铜晶粒和其它杂相。

* 国家自然科学基金及中国科学技术大学结构分析开放研究实验室基金资助的课题。

1) 联系人, 中国科学技术大学结构分析中心, 合肥, 230026。

“黑漆古”价电子结构分析

利用余瑞璜先生创立的键距差 BLD 分析法^[1], 计算 $x = 0, 0.15, 0.16$ 和 0.17 时的 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ 的价电子结构, 所得结果列于表 1。需要指出的是, 锡石 SnO_2 是离子键晶体, 这里作为共价键晶体考虑, SnO_2 的情况也相同。根据量子力学能带理论, 当两个原

表 1 SnO_2 晶胞的价电子结构

		O	Sn	Cu
σ		2	6	丙-9
n_{oc}		2.0000	4.0000	5.6070
$R(1)(\text{\AA})$		0.7300	1.3990	1.1707

$\beta = 0.71$									
$D_{uv}(n_s)$	I_s	$x = 0$		$x = 0.15$		$x = 0.16$		$x = 0.17$	
		$D(n_s)(\text{\AA})$	n_s	$D(n_s)(\text{\AA})$	n_s	$D(n_s)(\text{\AA})$	n_s	$D(n_s)(\text{\AA})$	n_s
A	8	1.9463	1.6559	1.8987	1.6967	1.8955	1.6993	1.8923	1.7020
B	4	2.2335	0.6522	2.1789	0.6837	2.1752	0.6861	2.1716	0.6880
C	2	2.2335	0.0745	2.1789	0.6873	2.1752	0.0882	2.1716	0.0892
		$x = 0$	$x = 0.15$		$x = 0.16$		$x = 0.17$		$x = 0.25$
$(\text{Sn})\bar{U}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		2297	2230		2225		2221		2044
$(\text{O})\bar{U}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		1247	1214		1212		1209		1113

子在固体中相互接近时, 原子的能级逐步加宽为能带, 能带高度加宽到远超过某些激发态能级时, 原子态发生重迭, 即状态杂化。人们知道, SnO_2 的空间群为 $P4_2/mnm$, 氧原子的电子结构为 S^2P^4 , 这样, P 轨道在立方场 $O + D_3$ 作用下分裂为两个轨道, 利用群论中“杂化轨道的组合”理论可知, 氧原子有 2 个电子改变了原 S^2P^4 轨道, 锡原子有 4 个电子改变了轨道。这一结果与根据文献[3]所给的经验公式, 假定氧原子的 S^2P^4 态与 SP^5 态杂化而得到的第 2 杂化态 ($\sigma = 2$) 相一致。为简单起见, 这里采用文献[3]中的经验公式, 定义 SnO_2 晶胞中 Sn 与近邻氧原子键为 A 键, 其等效键数 $I_A = 2 \times 4 = 8$, 而 Sn 与次近邻氧原子键为 B 键, 等效键数 $I_B = 2 \times 2 = 4$, 氧与近邻氧键为 C 键, $I_C = 2$, 则各键键距 $D(n_s)$, 等效键数 I_s , a 键上共价电子对数 n_s , 键能 E_s 以及 Sn , O 的结合能 $\bar{U}$ 均可求出(参见表 1)。

δ 铜锡合金的晶胞含有 416 个原子, 其中锡原子 88 个, 铜原子 328 个。由于该晶胞结构复杂, 故按照文献[4]的约定, 将晶胞分为四个原子簇 A, B, C 和 D。每个原子簇的组成是: 内四面体顶角上 4 个原子(记作 IT), 外四面体顶角上 4 个原子(记作 OT), 再外面的八面体上 6 个顶角上的原子(记作 CH), 以及最外面的立方八面体上 12 条棱边中点位置上的原子(记作 CO)。原子间的键距 $D_{uv}(n_s)$ 和等效键数 I_s 由文献[5]给出或由几何关系直接求出。利用上面的方法同样可以算出 n_s , 其数据列于表 2。

表 2 δ 铜锡合金相的价电子结构

No.	键数	$D_{us}(n_s)$	n_s	No.	键数	$D_{us}(n_s)$	n_s
1	3	Cu(A,IT)-Cu(A,OH)	0.31578	2	3	Cu(A,IT)-Sn(A,OT)	0.45261
3	3	Cu(A,IT)-Cu(A,CO)	0.29595	4	3	Cu(A,IT)-Cu(A,IT)	0.11186
5	1	Cu(A,IT)-Cu(B,OT)	0.02436	6	3	Sn(A,OT)-Cu(D,CO)	0.56796
7	3	Sn(A,OT)-Cu(A,OH)	0.43816	8	3	Sn(A,OT)-Cu(A,CO)	0.76046
9	1	Sn(A,OT)-Cu(D,IT)	0.08114	10	1	Cu(A,OH)-Cu(C,OH)	0.25995
11	2	Cu(A,OH)-Cu(D,CO)	0.34804	12	2	Cu(A,OH)-Cu(A,IT)	0.31578
13	2	Cu(A,OH)-Sn(A,OT)	0.43816	14	2	Cu(A,OH)-Sn(B,CO)	0.31680
15	4	Cu(A,OH)-Cu(A,CO)	0.13589	16	1	Cu(A,CO)-Cu(A,IT)	0.29595
17	1	Cu(A,CO)-Sn(A,OT)	0.76046	18	1	Cu(A,CO)-Cu(B,OT)	0.25165
19	2	Cu(A,CO)-Cu(A,OH)	0.13589	20	1	Cu(A,CO)-Cu(B,OH)	0.30570
21	1	Cu(A,CO)-Sn(D,OH)	0.30670	22	2	Cu(A,CO)-Cu(A,CO)	0.01651
23	2	Cu(A,CO)-Sn(B,CO)	0.56794	24	2	Cu(A,CO)-Cu(D,CO)	0.20715
25	2	Cu(A,CO)-Cu(C,CO)	0.01015	26	3	Cu(B,IT)-Cu(B,IT)	0.33694
27	3	Cu(B,IT)-Sn(B,CO)	0.36068	28	3	Cu(B,IT)-Cu(B,OT)	0.33694
29	3	Cu(B,IT)-Cu(B,OH)	0.33694	30	1	Cu(B,IT)-Cu(C,OT)	0.01118
31	3	Cu(B,OT)-Cu(B,IT)	0.33694	32	3	Cu(B,OT)-Cu(B,OH)	0.23584
33	3	Cu(B,OT)-Sn(B,CO)	0.64662	34	3	Cu(B,OT)-Cu(A,CO)	0.25165
35	1	Cu(B,OT)-Cu(A,IT)	0.02436	36	2	Cu(B,OH)-Cu(B,IT)	0.33694
37	2	Cu(B,OH)-Cu(B,OT)	0.23584	38	1	Cu(B,OH)-Sn(D,OH)	0.68995
39	4	Cu(B,OH)-Sn(B,CO)	0.28743	40	2	Cu(B,OH)-Cu(A,CO)	0.30571
41	2	Cu(B,OH)-Cu(C,CO)	0.02960	42	1	Sn(B,CO)-Cu(B,IT)	0.36068
43	1	Sn(B,CO)-Cu(B,OT)	0.64662	44	1	Sn(B,CO)-Cu(C,OT)	0.54983
45	2	Sn(B,CO)-Cu(B,OH)	0.28743	46	1	Sn(B,CO)-Cu(C,OH)	0.89432
47	1	Sn(B,CO)-Cu(A,OH)	0.31679	48	2	Sn(B,CO)-Sn(B,CO)	0.07150
49	2	Sn(B,CO)-Cu(C,CO)	0.34918	50	2	Sn(B,CO)-Cu(A,CO)	0.56794
51	2	Sn(B,CO)-Cu(D,CO)	0.06680	52	3	Cu(C,IT)-Cu(C,OT)	0.35951
53	3	Cu(C,IT)-Cu(C,CO)	0.45113	54	3	Cu(C,IT)-Cu(C,IT)	0.34804
55	3	Cu(C,IT)-Cu(C,OH)	0.30569	56	1	Cu(C,IT)-Cu(D,OT)	0.01155
57	3	Cu(C,OT)-Cu(C,IT)	0.35951	58	3	Cu(C,OT)-Cu(C,OH)	0.22103
59	3	Cu(C,OT)-Cu(C,CO)	0.34803	60	3	Cu(C,OT)-Sn(B,CO)	0.54983
61	1	Cu(C,OT)-Cu(B,IT)	0.01118	62	2	Cu(C,OH)-Cu(C,IT)	0.30579
63	2	Cu(C,OH)-Cu(C,OT)	0.22103	64	2	Cu(C,OH)-Sn(B,CO)	0.89432
65	2	Cu(C,OH)-Cu(D,CO)	0.15981	66	1	Cu(C,OH)-Cu(A,OH)	0.25994
67	4	Cu(C,OH)-Cu(C,CO)	0.20054	68	1	Cu(C,CO)-Cu(C,OT)	0.34804
69	1	Cu(C,CO)-Cu(C,IT)	0.45113	70	1	Cu(C,CO)-Cu(D,OT)	0.37136
71	2	Cu(C,CO)-Cu(C,OH)	0.20053	72	1	Cu(C,CO)-Sn(D,OH)	0.45260
73	2	Cu(C,CO)-Sn(B,CO)	0.34918	74	2	Cu(C,CO)-Cu(D,CO)	0.31577
75	2	Cu(C,CO)-Cu(C,CO)	0.07830	76	1	Cu(C,CO)-Cu(B,OH)	0.02960
77	2	Cu(C,CO)-Cu(A,CO)	0.01015	78	3	Cu(D,IT)-Cu(D,IT)	0.13155
79	3	Cu(D,IT)-Cu(D,OT)	0.29595	80	3	Cu(D,IT)-Sn(D,OH)	0.58666
81	3	Cu(D,IT)-Cu(D,CO)	0.20715	82	1	Cu(D,IT)-Sn(A,OT)	0.08114
83	3	Cu(D,OT)-Cu(D,IT)	0.29595	84	3	Cu(D,OT)-Sn(D,OH)	0.43816
85	3	Cu(D,OT)-Cu(D,CO)	0.32618	86	3	Cu(D,OT)-Cu(C,CO)	0.37136
87	1	Cu(D,OT)-Cu(C,IT)	0.01155	88	2	Sn(D,OH)-Cu(D,IT)	0.58666
89	2	Sn(D,OH)-Cu(D,OH)	0.43816	90	1	Sn(D,OH)-Cu(B,OH)	0.68995

续表 2

No.	键数	$D_{u_s}(n_s)$	n_s	No.	键数	$D_{u_s}(n_s)$	n_s
91	4	$\text{Sn}(D, OH)-\text{Cu}(D, CO)$	0.27826	92	2	$\text{Sn}(D, OH)-\text{Cu}(C, CO)$	0.45260
93	2	$\text{Sn}(D, OH)-\text{Cu}(A, CO)$	0.30670	94	1	$\text{Cu}(D, CO)-\text{Cu}(D, IT)$	0.20715
95	1	$\text{Cu}(D, CO)-\text{Cu}(D, OT)$	0.32618	96	1	$\text{Cu}(D, CO)-\text{Sn}(A, OT)$	0.56796
97	2	$\text{Cu}(D, CO)-\text{Sn}(D, OH)$	0.27826	98	1	$\text{Cu}(D, CO)-\text{Cu}(A, OH)$	0.34804
99	1	$\text{Cu}(D, CO)-\text{Cu}(C, OH)$	0.15981	100	2	$\text{Cu}(D, CO)-\text{Cu}(D, CO)$	0.00863
101	2	$\text{Cu}(D, CO)-\text{Cu}(A, CO)$	0.20715	102	2	$\text{Cu}(D, CO)-\text{Cu}(C, CO)$	0.31577
103	2	$\text{Cu}(D, CO)-\text{Sn}(B, CO)$	0.06680				

$$\beta = 0.7100$$

	$\text{Cu}(A, IT)$	$\text{Cu}(A, OH)$	$\text{Cu}(A, CO)$	$\text{Cu}(B, IT)$	$\text{Cu}(B, OT)$	$\text{Cu}(B, OH)$
σ	丙-14	丙-14	丙-15	丙-15	丙-16	丙-14
n_c	6.77012	6.77012	6.8788	6.8788	6.9870	6.77012
$R(1)(\text{\AA})$	1.14344	1.14344	1.14085	1.14085	1.13831	1.14344
$U(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	682.51	696.35	707.09	804.52	852.76	691.20
	$\text{Cu}(C, IT)$	$\text{Cu}(C, OT)$	$\text{Cu}(C, OH)$	$\text{Cu}(C, CO)$	$\text{Cu}(D, IT)$	$\text{Cu}(D, OT)$
σ	丙-16	丙-15	丙-15	丙-14	丙-14	丙-15
n_c	6.98696	6.8788	6.8788	6.77012	6.77012	6.8788
$R(1)(\text{\AA})$	1.13831	1.14085	1.14085	1.14344	1.14344	1.14085
$U(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	887.41	855.14	868.48	688.99	709.14	835.25
	$\text{Cu}(D, CO)$	$\text{Sn}(A, OT)$	$\text{Sn}(B, CO)$	$\text{Sn}(D, OH)$	所有 Cu 的 $\bar{U}$	所有 Sn 的 $\bar{U}$
σ	丙-14	6	6	6		
n_c	6.77012	4	4	4		
$R(1)(\text{\AA})$	1.14344	1.3990	1.3990	1.3990		
$U(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	646.41	1191.51	964.33	949.71	740.42	1001.67

表中所有共价键键距差 ΔD 均小于 $0.04 \text{\AA}$ 。

分析与讨论

以上计算的结果表明,在 $\bar{\text{SnO}}_2$ 中,随着铜原子含量 x 的减少, A, B 键上价电子对数也呈下降趋势,而键能值小的 Cu-O 键数也相应减少,两者的影响效果是相反的,因此,总能找到某一 x 值,其相应的体系能量具有极小值。这方面的工作,正在进一步探讨。然而,就表 1 而言,对于不同的 x 值, $\bar{\text{SnO}}_2$ 的 $\bar{\text{Sn}}$ 原子结合能的绝对值都很大,体系能量都很低,因此,尽管“黑漆古”表面非金属层的 $\bar{\text{SnO}}_2$ 的铜含量还不十分清楚,铜原子取代锡原子的情况也不十分明了,但这一层具有良好的耐腐蚀性能则是确定无疑的。

扫描电子显微镜观察发现^[6],古铜镜表面有许多龟裂纹。这些龟裂纹的存在,使环境中的氯离子、氧气和水分子等很容易通过非金属层而进入过渡层。显然,“黑漆古”的耐腐蚀性能主要取决于过渡层。如前所述,黑漆古的过渡层由 $\bar{\text{SnO}}_2$ 和 δ 相铜锡合金组成,这样的结构可与青铜合金基体牢固地结合成一体。这一问题,将另外探讨。

根据研究和电化学原理可知^[7-9],青铜合金中, δ 相比 α 相容易被腐蚀。为什么黑漆

古过渡层的情况截然不同呢? 也就是说, 不耐腐蚀的 δ 相铜锡合金为什么能成为黑漆古耐腐蚀层的组成部分? 考虑到腐蚀总是从晶界开始的, 故有必要认真分析 SnO_2 和 δ 铜锡合金相的相界情况。

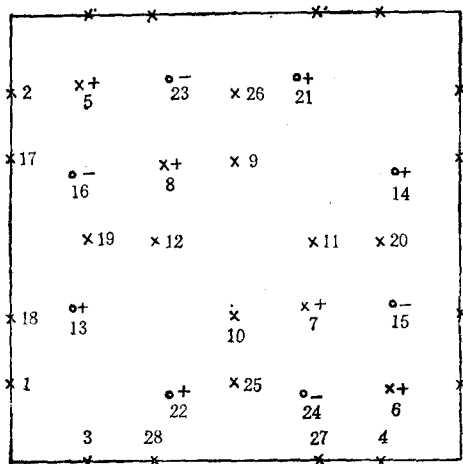


图1 δ 相铜锡合金(%)晶面的原子位置示意图

原子的坐标和 δ 相晶胞参数, 可求得这些原子间的距离。计算的结果表明, 上述 16 个原子分别占据着四个大小相同的正方形的顶点位置, 正方形的边长为 $4.48 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 。幸运的是, 这一边长和 SnO_2 的晶胞参数 a 非常接近, 因此, 这部分原子有可能为 SnO_2 和 δ 铜锡合金所共享。然而, 考虑到晶体中原子周期性排列的要求, 上述 16 个原子需分为两组, 即原子 1—4, 9—12 为一组, 其余 8 个原子为另一组。当前一组原子为 SnO_2 和 δ 铜锡合金共享时, 另一组原子则不能共享, 反之亦然。据此可知, δ 铜锡合金相(010)晶面与 SnO_2 (001) 晶面构成的相界上阵点(这里为原子)的重合位置密度为 $1/2$, 其 $\Sigma = 2$ 。这就是说, δ 相在界面上形成了 2×1 超晶格结构^[11,12]。“晶界上包含的重合位置越多, 晶界上原子排列的畸变程度越小, 晶界能则越低^[13]。”对大角度晶界是如此, 对这里的相界情况也是如此。

利用价电子结构分析方法直接估算晶界能, 可进一步证明上述观点的正确性。设原子 1—4, 9—12 由两相共享, 则原子 17—20, 25—28 不能为两相共享。大家知道, 晶界能是由表面能 E_s 与弹性能 E_r 组成的, 其数值等于晶界上原子的结合能与晶体内相应原子的结合能之差。而弹性能与原子的位移有关。根据鲍林公式^[14]可得到各键 a 的共价电子对数 n_a^* 与坐标 (X, Y, Z) 的变化关系:

$$\begin{aligned} D_{uv}(n_a) &= D_{uv}^a(X, Y, Z), \\ \lg r_a^u(X, Y, Z) &= \{D(n_{A_0}) - D[n_a^*(X, Y, Z)] \\ &\quad + R_a^u(1) + R_a^v(1) - R_a^u(1) - R_a^v(1)\}/\beta, \\ n_a^*(X, Y, Z) &= n_{A_0} \gamma^u(X, Y, Z), \end{aligned} \quad (1)$$

式中 $D(n_{A_0})$, n_{A_0} 分别为原 SnO_2 中 A 键的键距与共价电子对数。利用(1)式可求出 u 原子 A 键键力在三个坐标轴上的分量 f_{ai}^u ($i = X, Y, Z$), 对这些键力分量求和, 即可得到 u 原子于某一坐标轴方向所受的合力:

$$F_i^u = \sum_a f_{ai}^u. \quad (2)$$

令 $F_i^* = 0$, 便可求出 u 原子沿 i 坐标轴方向的位移, 由此可求出位移后 u 原子的表面张力和弹性形变能 E_i^* .

对于原子 9—12, 计算的结果表明, 它们都沿着 Y 轴向 $\bar{S}nO_2$ 方向移动了 $0.04 \text{ \AA}$, 每个原子的结合能皆为 $1437 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 $\bar{S}nO_2$ 晶体内的 $\bar{S}n$ 降低了 $607 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这部分即为其晶界能. 在原子 9—12 组成的正方形内还有两个氧原子, 它们也同原子 9—12 一样沿相同方向移动 $0.04 \text{ \AA}$. 由于这一位置的氧原子在 $\bar{S}nO_2(x = 0.25)$ 晶体内部时的结合能为 $1190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而位于晶粒自由表面时, 其结合能为 $1166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由此可知它们的晶界能为 $24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 显然, 原子 1—4 的情况与原子 9—12 相近, 其结合能为 $1407 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

原子 17—20 和 25—28 的情况与上述原子不同, 它们未处于重合位置, 因而计算得到的结合能为 $681.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这一数值与其最近邻的氧原子的结合能相差悬殊, 从而产生较强的排斥作用, 结果将原子 17—20, 25—28 赶走, 使该处成为空穴. 至于氧原子, 它们与相邻的在重合位置的铜原子组成新键, 仍然占据在相界面上.

图 1 还标出另外 12 个原子的位置, 它们分别为原子 5—8, 13—16 以及 21—24. 这些原子位于 δ 相铜锡合金晶胞(010)面的两侧, “+”号表示在晶胞外, “-”号表示在晶胞内. 其中, 原子 5—8 与(010)晶面的距离为 $0.34 \text{ \AA}$, 其余原子的偏离为 $0.50 \text{ \AA}$. 根据与原子 17 等相同的理由, 可以得知原子 5—8 的位置, 也应变为空穴.

根据(1)和(2)式, 可计算得到原子 15, 16, 23, 24 与相界面的距离由原来的 $-0.50 \text{ \AA}$ 增至 $-0.158 \text{ \AA}$, 而原子 13, 14, 21, 22 则由原来的 $0.50 \text{ \AA}$ 减为 $0.166 \text{ \AA}$. 将这些原子近似地作为界面原子处理, 同样可求得原子 15, 16, 23, 24 的晶界能为 $647 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而原子 13, 14, 21, 22 的晶界能为 $571 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 将处于重合位置和近似处于重合位置的 16 个铜原子的结合能求平均值, 得 $1436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这一数值虽比 $\bar{S}nO_2$ 晶体内的 $\bar{S}n$ 原子结合能低 $608 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 但比处于 $\bar{S}nO_2$ 晶粒表面的 $\bar{S}n$ 原子的结合能要增高 $246 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这就是说, δ 铜锡合金相和 $\bar{S}nO_2$ 相界上存在的重合位置点阵结构, 使相界上的铜原子能量变得远低于 δ 相晶粒内部相应原子的能量, 甚至明显低于无重合位置点阵结构的 $\bar{S}nO_2$ 晶界上的 $\bar{S}n$ 原子能量. 这表明具有重合位置点阵结构的相界上的铜原子具有良好的稳定性, 是难于腐蚀的. 同样, δ 铜锡合金相(110)晶面与 $\bar{S}nO_2(001)$ 晶面组成的相界面上也存在重合位置点阵, 表明这一相界面上 $\bar{S}n$ 原子的平均结合能也是较大的. 因腐蚀必从晶界或相界始, 相界上的原子难以被腐蚀, 那么受相界保护的晶粒内部的原子自然就安然无恙了.

不难理解, 普通黑镜表面层存在的一定量的 α 相铜锡合金、纯铜相和其它杂相, 无法与 $\bar{S}nO_2$ 在相界上形成重合位置点阵, 因此, 这些物相将首先被腐蚀掉. 这样, 普通黑镜的耐腐蚀性能自然要逊于“黑漆古”.

结 论

通过上述分析讨论, 可得如下结论:

1. “黑漆古”铜镜表面层内的主要成分 $\bar{S}nO_2$ 具有良好的耐腐蚀性能.

2. δ 相铜锡合金晶粒的表面由 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 晶面组成。
3. “黑漆古”铜镜过渡层内, δ 铜锡合金相与 SnO_2 相界面上存在着重合位置点阵结构。
这种结构使得相界面上的铜原子能量极大降低, 从而起到了保护 δ 相晶粒不被腐蚀的作用。

衷心感谢钱临照教授对本工作的关心和帮助。

- [1] 王昌燧等, 考古, 5(1989), 476.
- [2] W. T. Chase *et al.*, ARS Orientalis, 11(1979).
- [3] 余瑞璜, 科学通报, 23(1978), 217.
- [4] M. H. Booth *et al.*, Acta Cryst., B33(1977), 30.
- [5] J. E. Huheey, Inorganic Chemistry, 2nd ed., (1978).
- [6] 徐力、王昌燧等, 电子显微学报, 6(1987), 29.
- [7] 王昌燧、范崇政等, 中国科学 B 辑, (6)(1990), 639.
- [8] 陈旭俊、黄惠金、蔡亚汉编著, 金属腐蚀与保护基本教程, 第一章, 机械工业出版社, 北京, (1988).
- [9] 范崇政、王昌燧等, 中国科学 B 辑, (3)(1991), 239.
- [10] Я. С. 乌曼斯基, Ю. А. 斯卡科夫著, 赵坚、蔡淑卿译, 金属物理, 第六章, 冶金工业出版社, (1985).
- [11] M. Okada, H. Tochihara and Y. Murata, Phys. Rev., B43(1991), 1411.
- [12] K. H. Schulz and D. F. Cox, Phys. Rev., B43(1991), 1610.
- [13] 李超主编, 金属学原理, 哈工大出版社, (1989).
- [14] L. Pauling, Loc. Cit., (1960), p. 420.

A STUDY ON CORROSION-RESISTING MECHANISM OF THE ANCIENT MIRROR “HEI QI GU”

WU YOU-SHI

Anhui Institute of Machinery and Electrical Engineering, Wuhu, 241000

WANG CHANG-SUI FAN CHONG-ZHENG WANG SHENG-JUN LI ZHI-CHAO

University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 6 September 1990)

ABSTRACT

The surface layer of the bronze mirror “Hei Qi Gu” is composed of non-metal layer and transition layer. The valent electron structure analysis points out that the main phase of transition $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ is similar to SnO_2 in stability. It was found from study of experimental data that there is the coincidence site lattice structure at the phase boundary between the δ -phase Cu-Sn alloy and $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ in the transition layer. This structure reduces the energy of Cu atoms at the phase boundary and makes the δ -phase Cu-Sn alloy stable, which is the main reason for corrosion resistant of the “Hei Qi Gu”.

PACC: 8160; 8160B; 6170N; 8130