

银质发簪黑色附着物电化学清洗与效果评估研究

Electrochemical Cleaning and Evaluation of Black Deposits on Silver Hairpins

贾明浩¹ 胡 钢² 刘百舸³

(1. 中国社会科学院科技考古与文化遗产保护重点实验室 北京 102488;
2. 北京大学考古文博学院 北京 100871; 3. 四川省文物考古研究院 成都 610041)

Jia Minghao¹ Hu Gang² Liu Baige³

(1. Key Laboratory of Archaeological Sciences and Cultural Heritage, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing 102488; 2. School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871;
3. Sichuan Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Chengdu 610041)

摘要 针对出土银质发簪表面黑色锈蚀附着物难以清除的问题, 为避免机械清洗损伤与化学试剂残留等弊端, 本文采用电化学恒电位阴极极化法对发簪杆中部实施微区定位清洗。实验结合无损检测扫描电镜—能谱分析、开路电位及电化学阻抗谱技术, 原位对比评估发簪杆尖部、杆中部(清洗后)、近头部三个区域的表面形貌、元素分布与腐蚀电化学特性。结果表明, 电化学清洗可高效去除银簪表面硫化物、氯化物及有机质黑色附着物, 杆中部在清洗后的新生惰性保护层电阻是原始区域的3倍以上, 基体快速建立腐蚀—钝化动态平衡, 耐蚀性大幅增强。该微区电化学清洗技术不会损伤银质基体, 还能有效提升文物自身耐蚀性, 可以为银质文物精准保护修复提供技术支撑。

关键词 银质文物; 文物保护; 电化学技术; 腐蚀评估

Abstract Aiming at the difficulty in removing black deposits on the surface of unearthed silver hairpins, and to avoid drawbacks including scratching damage and reagent residues, this paper adopts an electrochemical potentiostatic cathodic polarization method to perform micro-area targeted cleaning on the middle part of the hairpin stem. Combined with non-destructive testing techniques such as scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), open circuit potential (OCP), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), an in-situ comparative evaluation was conducted on the surface morphology, elemental distribution, and corrosion electrochemical properties of three regions: the tip of the hairpin stem, the middle part (after cleaning), and the area near the head. The results show that electrochemical cleaning can efficiently remove sulfides, chlorides, and organic black deposits on the surface of silver hairpins. After cleaning, the signal intensity and distribution uniformity of silver in the substrate are significantly improved. The resistance of the newly formed inert protective layer in the cleaned middle part is more than three times that of the original area. The substrate rapidly establishes a dynamic corrosion-passivation equilibrium, leading to a substantial enhancement in corrosion

resistance. This micro-area electrochemical cleaning technology does not damage the silver artifact substrate and can effectively improve its inherent corrosion resistance, providing technical support for the precise conservation and restoration of silver metal artifacts.

Keywords Silver metal artifacts; Heritage conservation; Electrochemical technology; Corrosion evaluation

引言

金属文物的清洗除锈基本上作为保护修复环节的重要操作之一^[1-2]。铁质文物或青铜文物的除锈阶段,不仅会去除金属基体表面覆盖的厚实锈蚀和土垢,也会对有害的锈蚀成分进行逐点清理,避免继续影响金属基体的稳定性^[3-4]。对于古代银器,在长时间的土壤埋藏或河流冲刷等自然缓慢腐蚀环境中,会逐渐被环境中的硫化物、氯化物和有机质等侵蚀、与之结合,在其表面生长覆盖一层黑褐色物质,与银器牢牢附着。因此,银器的保护修复更重要的是清除这层黑色附着物,尤其是清除覆盖在银器纹饰或铭文的锈蚀产物,以期进一步呈现文物的原始状态,避免锈层中的活性成分造成新生锈蚀^[5-6]。一般地,常用的除锈方式分为机械磨洗法、化学反应法和电化学还原法。评估这些方法的清洗效果差异,以及判断清洗除锈前后的银基体状态,基本上可以从微区形貌和成分分析的角度进行分析。另外,结合电化学角度的腐蚀测试,能够更精准地从电化学耐蚀性角度评估银质文物保护状态。本文采用前期工作研发的笔式电化学探头^[7]通过恒电位阴极极化的方式对一根银质发簪进行黑色附着物清洗,再使用该探头通过开路电位和电化学阻抗谱技术原位对原始状态和清洗后效果进行评估,实现对银质文物微区清洗与原位效果评估的科学研究,以期推广电化学定位除锈与效果验证的一体化保护模式,为金属文物保护提供可参考的工作思路。

一、样品描述

实验样品为来自江口沉银遗址的银质发簪,该器物发掘后经简单地去除表面附着的泥沙后便存放于库房中,未经后续保护处理。银簪整体呈四棱锥状,头部为装饰部分。依照图1中的文物照片,将待测试区域分为三个部分,即接近装饰头部的区域、簪杆中部和簪杆尖部,每个部分保证2.5毫米直径的圆形检测面积即可。



图1 银簪实物图和三个测试点位示意图

二、分析方法

为了更大程度地避免机械清洗造成的刮擦损伤，以及化学清洗造成的成分改变、色泽转变和试剂残留等问题，有效获得原始表面和清洗表面的对照验证，实验选择对这根银簪杆中部进行电化学还原除锈，保持杆尖部与近头部的原始锈蚀状态。

选用尖端尺寸直径为2.5毫米的笔式探头，预先使用胶头滴管对检测笔身进行测试电解质填充，清洗与检测溶液均选取质量分数为1%的硝酸钠水溶液。将装配好的笔式检测探头与银簪待测区域轻轻按压，保证笔头与文物表面稳定贴合，再利用电化学工作站的鳄鱼夹分别连接银簪（工作电极）、参比电极与辅助电极，从而直接快速构建三电极体系。

连接好电极体系后，使用武汉科思特电化学工作站CS-350即可对银簪进行恒电位阴极极化，选择相对开路电位-0.5伏的参数进行电化学还原除锈，操作时间选择为30分钟。除锈阶段完成后，即可继续对样品进行电化学阻抗谱分析。测试频率在100千赫兹至10毫赫兹的范围内，振幅为10毫伏的正弦扰动信号，不施加直流极化。测试后的电化学数据使用Zview软件获得拟合曲线和等效电路进行解析。

使用扫描电子显微镜FEI Quanta 200F和能谱Quattro ESEM在10千伏至15千伏的加速电压下观察样品表面的微区形态与元素分布变化。

三、结果与讨论

银簪整体为四棱锥状，为了保证实验的合理性，将三个区域的测试点位均选在同一棱锥面上。杆尖部在肉眼观察下整体呈现黑色，局部区域有斑驳黑色团块富集，黑色物质覆盖下隐约可见银色基体。在扫描电镜图中，银簪尖端表面整体平整度较好，上面不均匀分布黑色颗粒块，放大后进一步发现即使肉眼较为平整的表面，在微观下也覆盖有锈蚀产物的层状聚积，且锈蚀层较为致密，没有呈现明显的特征分布规律（图2）。图3呈现出EDS所检测出的所有有效元素，在EDS的元素分布下，发现基体银（Ag）元素的强度不均匀分布，并且硫（S）元素富集强度很高，基本上可以推断银簪尖端表面的黑色物质主要属于硫化银（ Ag_2S ）锈蚀产物，另外仍存在少量的氯化银（ AgCl ）锈蚀，碳（C）元素的分布比

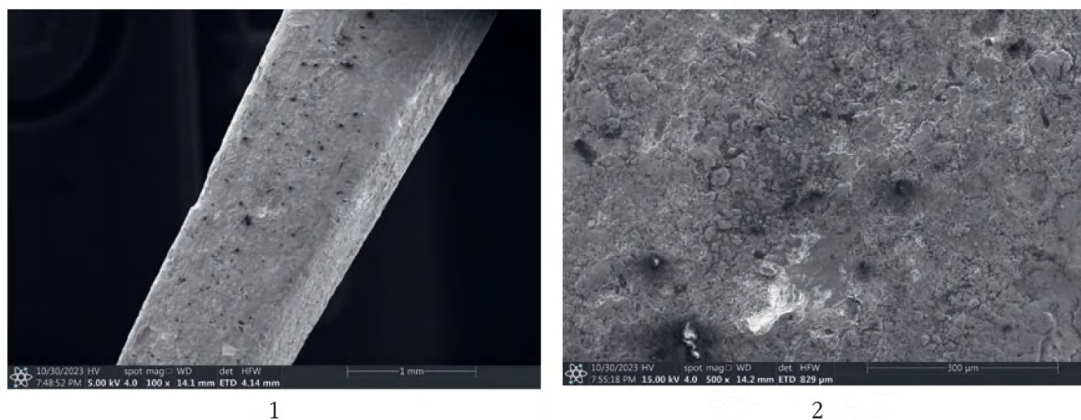


图2 银簪杆尖部扫描电子显微镜图

1. 放大100倍 2. 放大500倍

较独立，并且几乎不与银、硫等元素重叠，可以推测其应为长期河流浸泡环境下所结合的有机质组分。

银簪的杆中部在电化学清洗后，在肉眼观察下，整体的黑色部分明显变浅，基体银色逐渐显露出来，原有的局部黑色团块也几乎消失。在扫描电镜图中，银簪杆中部表面在清洗后整体仍保持平整状态，原有不均匀的黑色颗粒块数量减少，放大后发现原有覆盖的锈蚀产物聚积层，也几乎被清理干净，但因处理时间和周期较短，腐蚀凹坑中仍有少量锈蚀成分残留（图4）。但相较于原始的致密斑驳的锈蚀层而言，现有表面更为光洁。图5中呈现出EDS所检测出的所有有效元素，在EDS的元素分布下，发现同样测试时间范围内，基体银（Ag）元素的强度明显提升，分布均匀性也有提升，同时作为有机质附着物的代表性元素碳（C），其强度明显降低，分布变得更为零星散碎，更有理由证明碳（C）元素与有机质成分紧密相关。硫（S）元素和氯（Cl）元素在该区域的检测中并未有明显信号，说明电化学阴极极化有利于硫化银（ Ag_2S ）和氯化银（ AgCl ）等锈蚀产物的高效清除。在测试中，新出现了铜（Cu）元素的信号，推测铜（Cu）元素的出现应该是因为表层锈蚀的剥落暴露出腐蚀凹坑内的深层锈蚀产物，它和氧（O）元素的分布位置几乎重叠，与银（Ag）元素的分布位置不重叠，推断该成分为深陷在腐蚀凹坑中的氧化铜（ CuO ）黑色锈蚀产物。该组分在延长电化学清洗时间的操作下，是可以实现彻底清除的。

银簪的近头部在肉眼观察下，与银簪的杆中部和杆尖部的颜色有很大差异，近头部主要呈现出来的是黄白色，没有呈现出黑色附着，粗糙程度是三个点位中最大的，能看出明显的表面起伏。在扫描电镜图6中，银簪近头部表面存在很多微区腐蚀凹坑，表面粗糙度较大，与清洗后的杆中部有较明显差异。相较于杆尖部的锈蚀层堆积状态，近头部更多的是呈现出高低起伏、锈层斑驳附着的状态。图7中呈现出EDS所检测出的所有有效元素，在EDS的元素分布下，新出现的金（Au）元素与银（Ag）元素的存在位置几乎可以互补，初

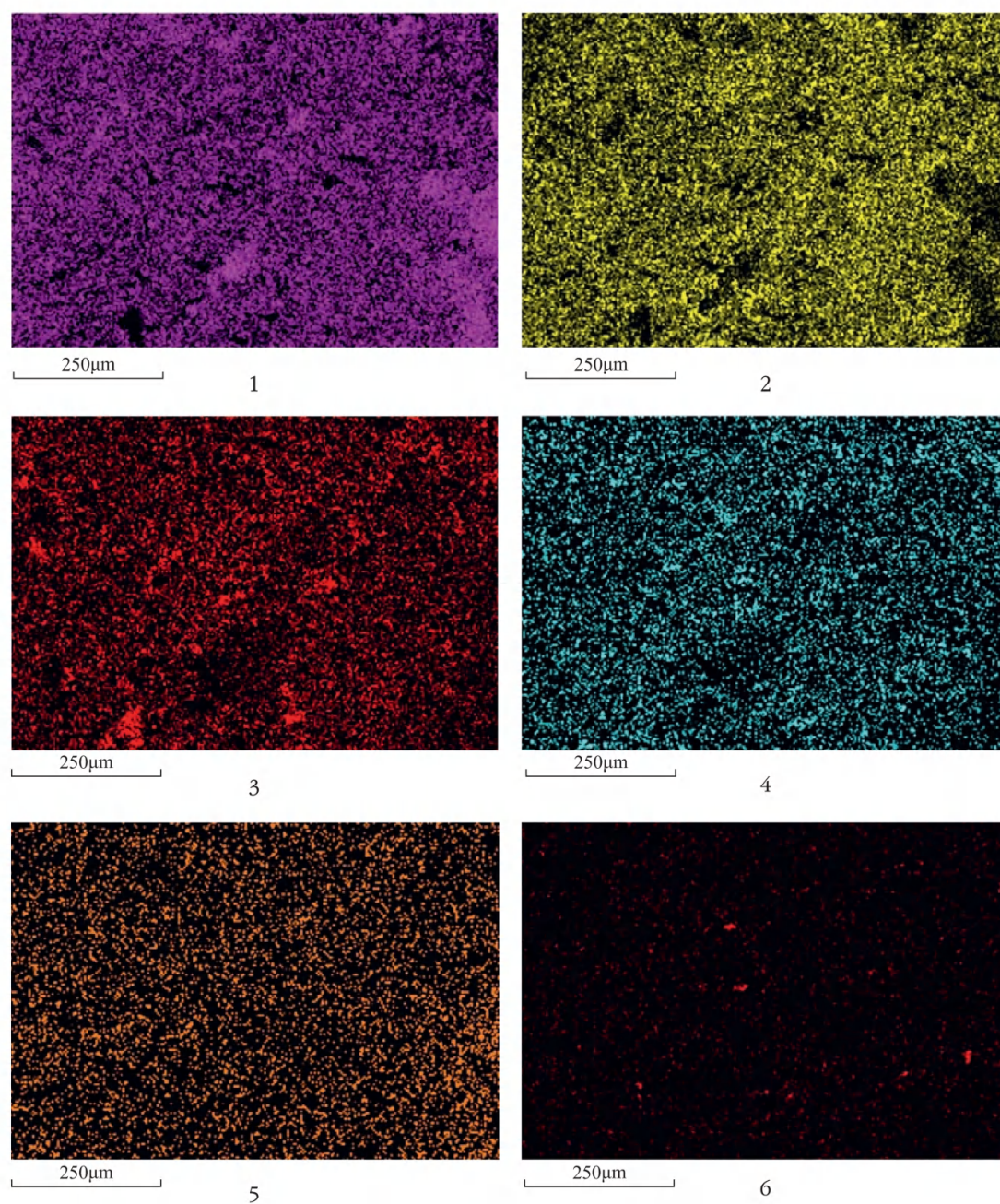


图3 银簪杆尖部元素分布图

1. 银 (Ag) 2. 硫 (S) 3. 碳 (C) 4. 氧 (O) 5. 氯 (Cl) 6. 硅 (Si)

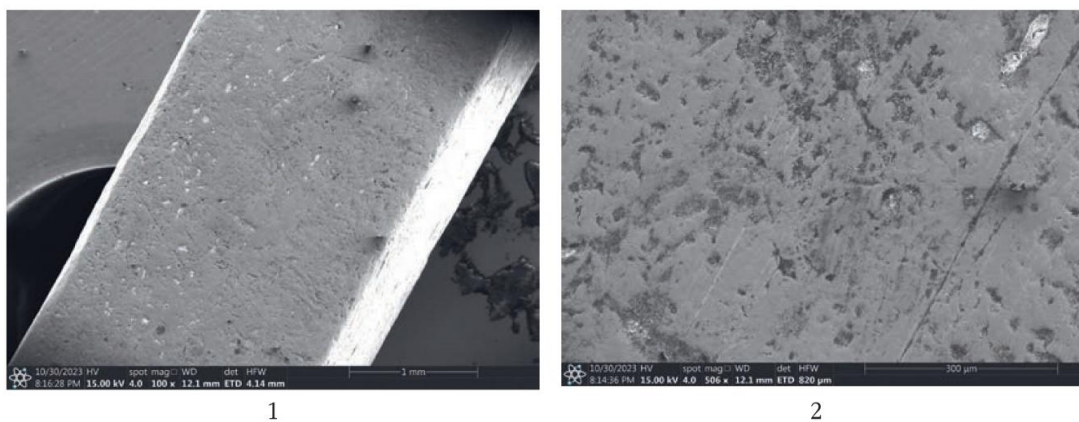


图4 银簪杆中部扫描电子显微镜图

1. 放大100倍 2. 放大500倍

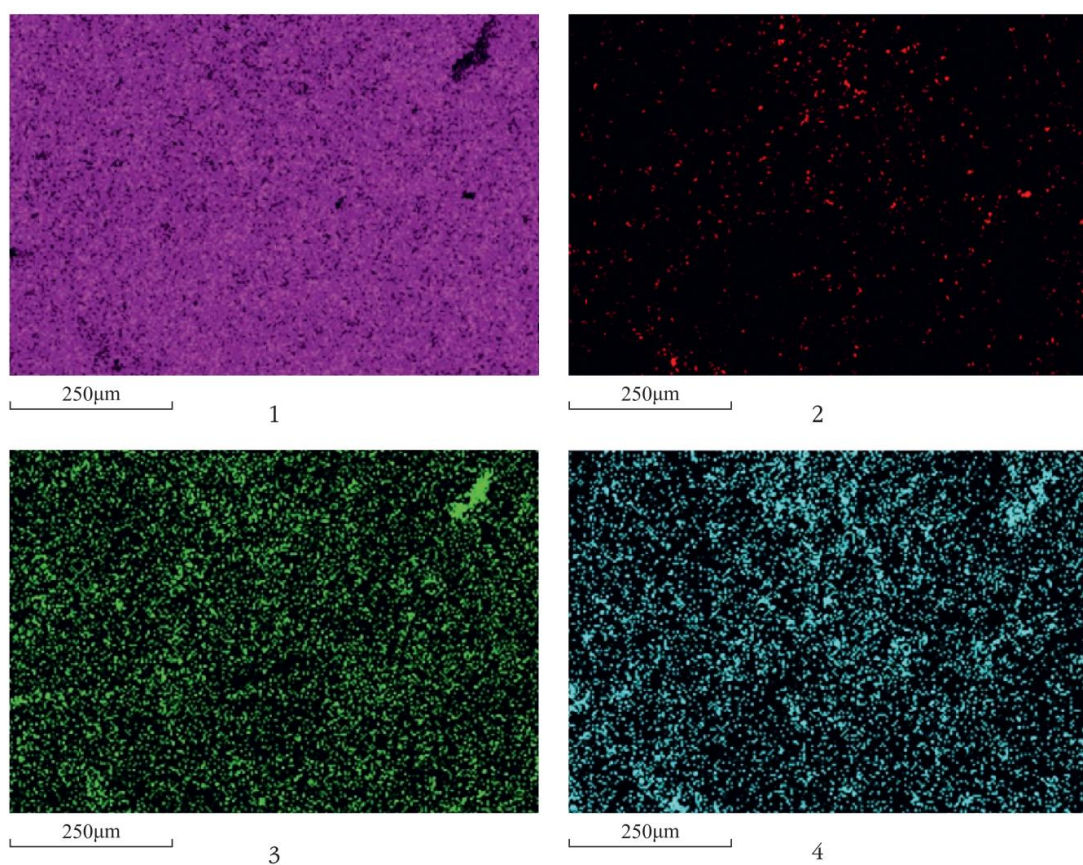


图5 银簪杆中部元素分布图

1. 银(Ag) 2. 碳(C) 3. 铜(Cu) 4. 氧(O)

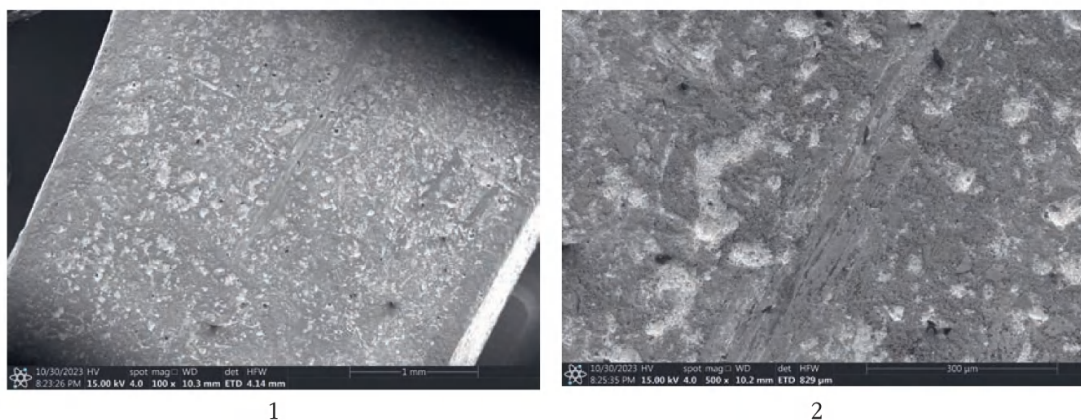


图6 银簪近头部扫描电子显微镜图

1. 放大100倍 2. 放大500倍

步推论是长期埋藏在河流泥沙中的其他含金的器物发生腐蚀，造成了金材质的脱落，吸附在银簪近头部形成富集，这才造成了近头部呈现淡黄色。另外，氯（Cl）元素几乎布满了全部测试区域，说明氯化银（AgCl）锈蚀产物也几乎均匀分布在测试表面，结合金材质的淡黄色，最终形成了黄白色状态。同时，作为有机质附着物的代表性元素碳（C），其强度几乎与杆尖部相似，分布均匀，说明有机质组分也附着在该区域。硅（Si）元素和部分氧（O）元素存在区域重叠，推测为无机砂粒覆盖在表面，使得近头部粗糙起伏状态更为明显。铜（Cu）元素的出现未呈现出与氧（O）元素的明确对应重叠，推测应该也是因为周边含铜的器物腐蚀造成的铜离子迁移附着，覆盖在银簪近头部形成局部铜质锈蚀产物。硫（S）元素未检测出来，推测是因为银簪表面优先被氯离子占据，后又存在有机质附着，能提供硫（S）离子的结合位点或附着概率都明显减少，所以硫（S）元素并未检测到。

对银簪的三个点位进行电化学开路电位测试。从图8中可以看出，在2400秒的测试范围内，杆尖部测试点位所呈现出来的开路电位几乎平行于横坐标（图8，1），虽然数据上曲线有轻微浮动，但数据趋势较为稳定，且电位值比较接近0伏，基本符合耐蚀金属的开路电位规律，这可以说明现有黑色锈蚀覆盖下的杆尖部较为稳定，锈蚀产物较薄且惰性。近头部的开路电位初始电位为正值，属于三点中最高电位，说明原有锈蚀层较厚，随着测试时间的延长，开路电位曲线保持平缓下降，最终电位落在-0.03伏，可以说明近头部的锈蚀产物虽然较为厚实，但仍然未能对内部银质基体起到足够的保护作用，内部银材质在测试环境下发生腐蚀反应的趋势会略大于杆尖部。杆中部经电化学清洗除去黑色附着物后，暴露出了银质基体，在电解质环境下的初始电位较低，会发生轻微腐蚀，但200秒后曲线并未继续下降，反而以较快的速率上升，并在1500秒左右开始稳定，电位值直接达到正值0.02伏左右，说明基体银材质在测试环境中快速形成稳定惰性保护层，使内部金属得以

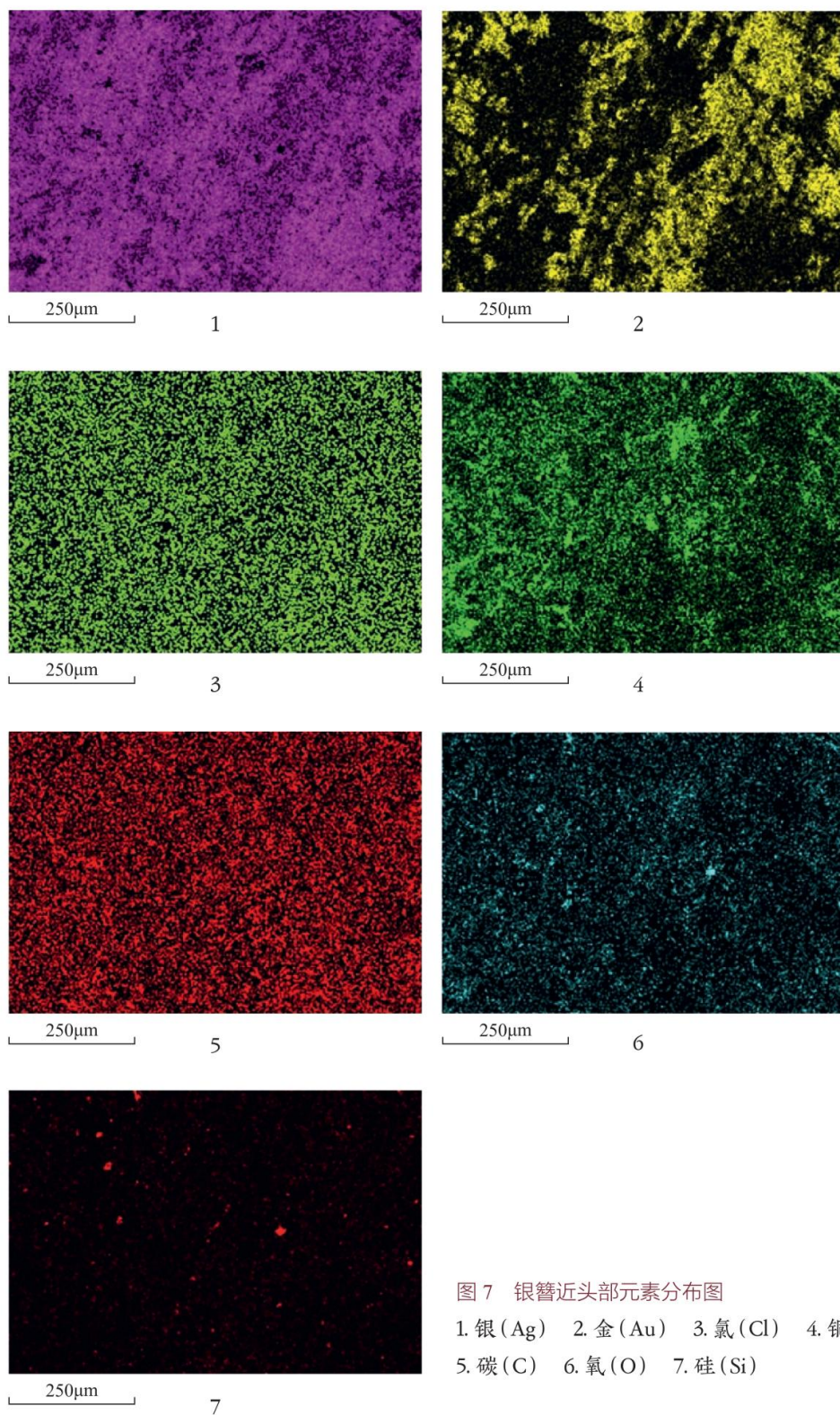


图7 银簪近头部元素分布图

1. 银 (Ag) 2. 金 (Au) 3. 氯 (Cl) 4. 铜 (Cu)
5. 碳 (C) 6. 氧 (O) 7. 硅 (Si)

稳定保存。在2200秒时的杆中部出现了轻微的电位回落，但又快速地反弹回升，说明内部银材质开始建立起腐蚀与新生保护层的动态平衡，一旦出现轻微腐蚀现象，会在测试环境中迅速生成保护层来稳定内部金属。开路电位的数据曲线基本可以证明采用电化学清洗的方法，去除银簪表面的黑色附着物不会对原有器物造成破坏，反而会更好地提升银质金属文物的自身保护能力。

对于银簪的三个测试点位奈奎斯特 (Nyquist) 呈现出的仅为近似于圆弧的三条曲线 (图8, 2)，并未展示出明确的界面关系，所以此时可以通过伯德 (Bode) 图来判断与银簪腐蚀相关的时间常数^[8]。由伯德 (Bode) 图8可以辨别出，银簪的三个测试点位应该是具有三个时间常数 (图8, 3—图8, 4)，也就可以判断电化学信号会在三个界面上出现反馈，根据银制器物的锈蚀结构和腐蚀状态来看，第一个是位于 10^5 — 10^4 赫兹高频信号区的锈蚀产物层界面，第二个是位于 10^1 — 10^{-1} 赫兹中低频区的基体和锈层之间的电荷转移层

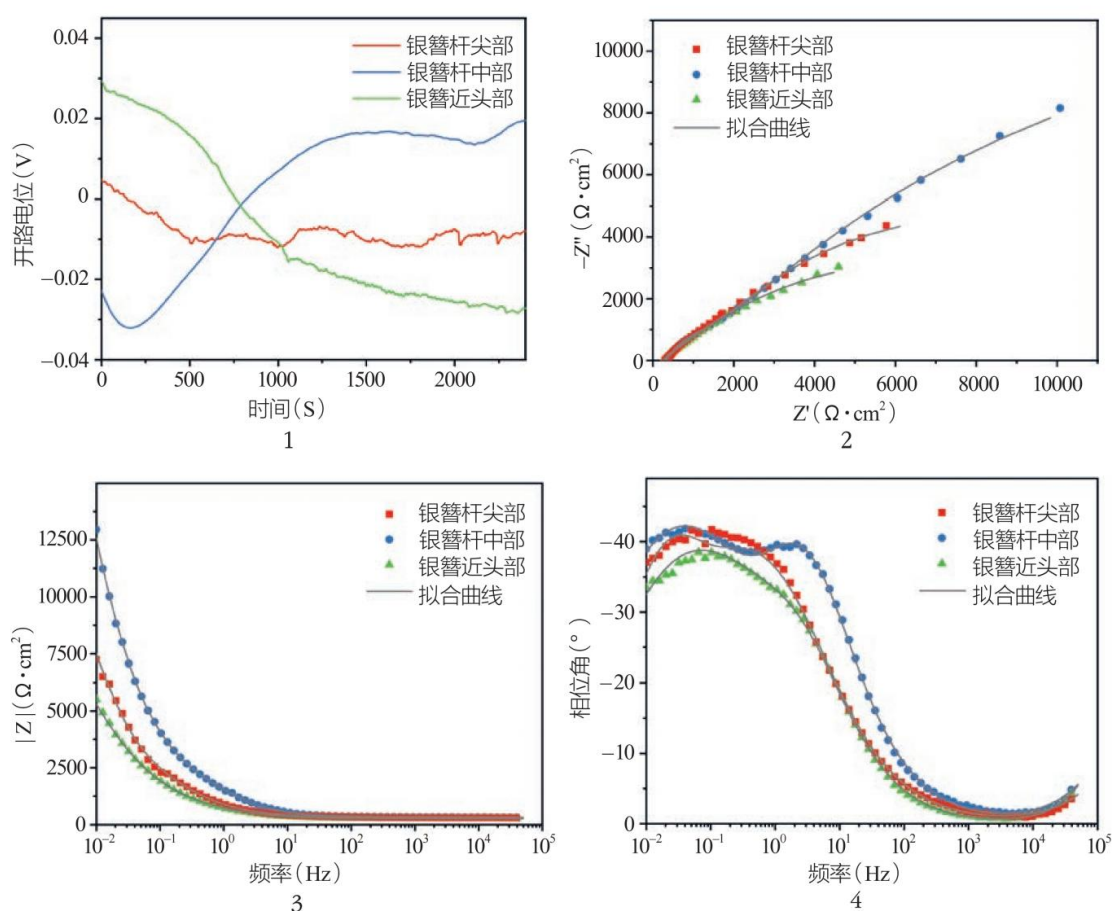


图8 银簪三个测试点位开路电位与电化学阻抗图

1. 开路电位 2. 奈奎斯特 (Nyquist) 图 3. 伯德 (Bode) —总阻抗值 4. 伯德 (Bode) —相位角

界面,第三个应该和银材质在测试环境下快速形成的惰性保护层界面,该界面基本上位于 10^{-1} — 10^{-2} 赫兹低频区域。电化学阻抗谱一般需要通过构建等效电路进行解析^[9-10]。由此,可以建立三个测试点位的拟合电路(图9),其中 R_s 为溶液与外层疏松锈蚀的混合电阻, R_r 为界面锈蚀层电阻, CPE_r 为界面锈蚀层电容, R_{ct} 为锈蚀层与银材质金属之间界面的电荷转移电阻, CPE_{dl} 为锈蚀层与银材质金属之间界面的双电层电容, R_{ox} 为在测试环境下快速形成的惰性保护层界面电阻, CPE_{ox} 为在测试环境下快速形成的惰性保护层界面电容。其中,经过电化学清洗后的杆中部采用串联的拟合电路,新生惰性保护层对应的部分采用串联的方式与电路连接,认为是在腐蚀过程中存在先后变化关系,并且该变化存在明显的相位变化效应,即银材质基体在清洗后显露出明显的金属界面,在测试环境初期暂未形成明显的新生保护层,而在测试进行中和低频交流电诱导下,银材质表面出现保护层的状态转变,此为存在腐蚀变化转变和新生界面导致的伯德(Bode)图中相位角出现中低频双峰状态。

同理,原始状态的杆尖部和近头部两个点位采用并联的拟合电路(图10),新生惰性保护层对应的部分采用并联的方式与电路连接,认为是在腐蚀过程中各界面的变化几乎同时发生,并且该变化存在不明显的相位变化效应,即银材质基体在原始状态下几乎被黑色或黄白色锈蚀层覆盖,内部基体在测试环境初期暂未形成明显的新生保护层,而在测试进行中和低频交流电诱导下,银材质界面处的锈蚀产物仍然占据大部分反应点位,仅有小部分基体出现阳极极化,并快速形成微区保护层,反应界面面积占比远小于杆中部的裸露银材质表面,所以伯德(Bode)图中相位角曲线仅出现峰值肩部的斜率不等的状态,未呈现中低频双峰分裂状态。

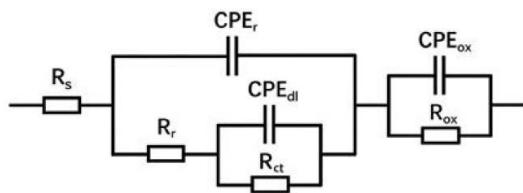


图9 银簪杆中部电化学阻抗等效电路图

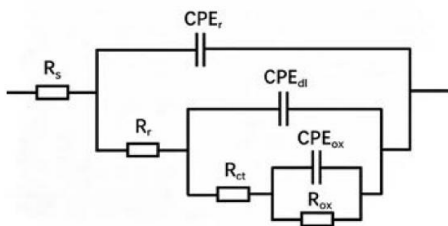


图10 银簪杆尖部和近头部电化学阻抗等效电路图

由表1可知,三个测试点的外层锈蚀产物电阻和电容几乎没有呈现出明显差异,结合扫描电镜图可以得知,杆尖部和近头部的锈蚀产物较薄且较疏松,对外界电解质几乎没有阻隔能力。近头部的电荷转移电阻略高,说明黄白色锈蚀产物覆盖下的银质基体相对的耐腐蚀性会更高一些,并且锈蚀产物覆盖金属界面程度较大,对离子扩散存在较为明显的阻碍。但也正是由于原有锈蚀层粗糙度的因素,新生锈蚀层附着在银质基体上后对金属基体保护效果没有形成杆尖部和杆中部的优势。杆中部在电化学清洗后,新生保护层的自身电阻是其他两个点位的3倍有余,证明电化学对银制器物的表面清洗处理,会诱导银材质在测试环境中迅速生成保护层来稳定内部金属。因此,可以结合开路电位的结论,认为去除银簪表面的黑色附着物并不会对原有器物造成破坏,反而会更好地提升银质金属文物的自身保护能力,在后续的研究过程中,可以适当应用电化学清洗技术对银质文物进行保护修复。

表1 银簪三个测试点位电化学阻抗等效电路拟合数据表

点位	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ox} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$CPE_r \times 10^{-8}$ ($\text{s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$CPE_{dl} \times 10^{-4}$ ($\text{s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$CPE_{ox} \times 10^{-4}$ ($\text{s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	χ^2
杆尖部	199.3	115.5	647.7	10324	1.66	4.2	6.93	0.001
杆中部	205.3	126.9	863.8	31031	1.34	2.41	3.96	0.003
近头部	211.1	100.7	977.1	9410	0.74	3.49	5.73	0.001

四、结 论

银簪的杆尖部、杆中部和近头部三个测试点的外层锈蚀产物电阻和电容几乎没有呈现出明显差异,杆尖部和近头部的锈蚀产物较薄且较疏松,对外界电解质几乎没有阻隔能力。近头部的电荷转移电阻略高,说明黄白色锈蚀产物覆盖下的银质基体相对的耐腐蚀性会更高一些,并且锈蚀产物覆盖金属界面程度较大,对离子扩散存在较为明显的阻碍。银簪杆中部在电化学清洗后,新生保护层的自身电阻是其他两个点位的3倍有余,证明电化学对银制器物的表面清洗处理,会诱导银材质在测试环境中迅速生成保护层来稳定内部金属。因此,通过恒电位阴极极化定位去除银簪表面的微区黑色附着物并不会对原有器物造成破坏,反而会更好地提升银质金属文物的自身保护能力。值得建议的是,可以适当应用电化学清洗技术对银质文物进行保护修复处理。

参考文献

- [1] 王艳玲. 西夏银洗除锈保护[J]. 文物修复与研究, 2016: 148-152.
- [2] 马清林, 张治国, 沈大娟. 金属类文物保护材料选择——以铁器、银器与鎏金银器为例[J]. 中国文物科学研究, 2014(2): 44-48.
- [3] 罗尧, 张悦. 青铜器文物除锈方法综述[J]. 东方收藏, 2023(12): 64-66.
- [4] 宋峰, 陈铭军, 陈晖, 等. 激光清洗研究综述(特邀)[J]. 红外与激光工程, 2023, 52(2): 28-49.
- [5] 杨颖东, 王宁. 四川邛崃一批出土银元的分析与除锈保护[J]. 文物保护与考古科学, 2010(3): 69-75.
- [6] 何秋菊, 王显国. 首都博物馆藏四件明代银器锈蚀产物分析及防护探讨[J]. 博物院, 2022(5): 6-14.
- [7] JIA M, HU P, HU G. An easy-to-assemble probe for in situ corrosion testing of archaeological metal[J]. Electrochemistry Communications, 2023, 147: 107427.
- [8] 张英蓉. 电化学交流阻抗(EIS)在金属文物表面保护涂层性能评价中的应用综述[J]. 文物保护与考古科学, 2015, 27(1): 103-108.
- [9] 李琛坤, 王帅, 黄俊. 电化学阻抗谱物理模型求解方法[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(3): 912-920.
- [10] 吴磊, 吕桃林, 陈启忠, 等. 电化学阻抗谱测量与应用研究综述[J]. 电源技术, 2021, 45(9): 1227-1230.