

# XPS 和 AES 研究 ACN 复合剂 在青铜表面上形成的膜\*

朱一帆 李大刚 施兵兵 万俐 徐飞 陶保成

(南京化工大学材料科学与工程学院 南京 210009) (南京博物院文物保护研究所 南京 210016)

**摘要** 采用 XPS 和 AES 方法, 研究含 AMT 的复合物 ACN 处理青铜和含粉状锈青铜的形成膜中组成及成分, 结果表明膜中含有 N、S、C、O 和 Cu, 其中 Cu 元素以 +1 价存在, 且膜中无 Cl 元素。

**关键词** AMT XPS AES 青铜

**中图分类号** TG174.42 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2000)01-0024-03

## THE FILMS ON BRONZE SURFACE FORMED BY AMT COMPOSITE REAGENT THROUGH XPS AND AES METHODS

ZHU Yifan, LI Dagang, SHI Bingbing

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing, 210009)

WAN Li, XU Fei, TAO Baocheng

(Research Institute of Cultural Relics Conservation, Nanjing Museum, Nanjing, 210016)

**ABSTRACT** The powdery rust of bronze cultural relics can be removed by AMT and the light yellow protective films may be formed on its surface. But this colour can't meet the demands of cultural relics conservation. AMT composite reagent ACN can removed powdery rust effectively and rapidly, the protective performance of films formed by that is also superior to that of films formed by AMT alone. In the meantime, the colour can meet the needs of cultural relics conservation. In this paper, the films formed by AMT composite reagent ACN on bronze surface were studied by the methods of X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS) and Auger Electron Spectroscopy (AES). Results showed that the films formed by ACN on bronze surface, which was adhere to powdery rust or not, contained N、S、C、O and Cu elements, but didn't contain Cl element. The chemical combination valence of Cu was +1 valence in these films.

**KEY WORDS** 5-amino-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole (AMT), bronze, powdery rust

5-氨基-2-巯基-1,3,4-噻二唑 (AMT, 分子式为  $C_2H_3N_3S_2$ ) 既能去除青铜文物的有害锈, 系鲜绿色的具活性的能恶性膨胀的强侵蚀性的铜锈, 主要成分是  $Cu_2(OH)_3Cl$  统称为粉状锈; 又能在青铜表面上形成浅黄色的保护膜<sup>[1]</sup>, 但是这种表面颜色, 不符合我

国关于文物保护的古色古香、修旧如旧的要求。为此, 研制出在 AMT 中含有络合剂 C 和 N 等组分的复合物 ACN, 其去除粉状锈性能和保护膜性能均比单一 AMT 要好, 其膜的耐蚀性能优于 BTA<sup>[2]</sup>, 而 BTA 难以去除粉状锈。经 ACN 复合剂处理的青铜器文物达到我国文物保护要求。本文主要采用 XPS 和 AES 方法研究 ACN 复合剂在青铜表面上形成的膜。

### 1 实验方法

实验仪器为 PHI-550 型多功能电子能谱仪(美

\* 江苏省自然科学基金和金属腐蚀与防护国家重点实验室资助

收到初稿: 1999-04-15, 收到修改稿: 1999-06-01

作者简介: 朱一帆, 男, 1938 年出生, 教授

国). 试片为精密铸造的仿古代青铜, 其成分(质量分数, %)为 Cu 87.4, Sn 10.15, Pb 2.36, 经砂纸逐级打磨至 1000 目, 无水乙醇脱脂后, 待用.

青铜试片的 ACN 溶液处理: 将青铜试片浸于 60℃ 的 ACN 溶液中, 经 6 h 后取出, 用蒸馏水冲洗、干燥、待用.

含粉状锈青铜的 ACN 溶液的处理: 在青铜上按文献<sup>[3]</sup>制备成粉状锈后, 再同上法处理.

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜中元素分析

由青铜和含有粉状锈青铜经 ACN 处理后形成膜的 XPS 全谱图, 可知膜中均含有 C、S、N、O、和 Cu. 经 Ar<sup>+</sup> 束不断剥蚀同时用 AES 定量测定膜中组成元素的含量随深度的变化, 如图 1 所示. 可见, C、N、S、O 原子含量稳定, 而 Cu 原子含量随着剥蚀深度增加而增加, 实际经 40 min 剥蚀后表面仍含有一定量 C、N 和 S 元素, AMT 分子式为 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, 故可认为膜有一定厚度, 膜中 O 原子浓度较高, 可推测为 AMT 中加入络合剂的缘故.

### 2.2 膜中铜元素的化学态

采用 Ar<sup>+</sup> 离子束溅射结合高分辨 XPS 法, 测定表面膜中的 CuL<sub>3</sub>VV(即 Cu(A))和 Cu<sub>2</sub>P<sub>3/2</sub> 的高分辨谱图所得的 Cu<sub>2</sub>P<sub>3/2</sub> 的结合能和 CuL<sub>3</sub>VV 俄歇峰线峰值列于表 1 中, 并与 Cu<sub>2</sub>O 和铜的 PTR 膜比较, 可见溅射前表面膜中 CuL<sub>3</sub>VV 俄歇峰线峰位值与 Cu<sub>2</sub>O 一致, 溅射后表面膜中 Cu<sub>2</sub>P<sub>3/2</sub> 与 Cu<sup>+</sup> PTR 膜的结合能一致, 说明 ACN 在青铜上形成膜中铜的化合价为 +1.

由 ACN 处理青铜和含粉状锈青铜形成膜的

Cu<sub>2</sub>P<sub>3/2</sub> 的高分辨 XPS 谱图(见图 2 和图 3)与 CuO 的 XPS 高分辨谱图(图 4)<sup>[5]</sup> 比较, 可见图 2 和图 3 中 Cu<sub>2</sub>P<sub>3/2</sub> 峰位左边未出现卫星峰, 若出现卫星峰则是 CuO 的特征<sup>[6]</sup>, 故经 ACN 处理青铜和含粉状锈青铜形成膜中铜的化合价为 +1 价. 这与 AMT 在青铜表面上形成 Cu(I)AMT 的络合膜中铜的化合价一致<sup>[7]</sup>.

### 2.3 膜中 Cl 元素的测定

经 ACN 处理的含粉状锈青铜所形成膜的剥蚀前后的 AES 谱图(如图 5)与 Cl 的 AES 谱图<sup>[5]</sup> 比较, 可见剥蚀前后均未出现 Cl 峰位. 而 Cl 在光电子能谱中很易测定, 且俄歇峰位值很强, 故可断定膜中不存在 Cl, 这说明 ACN 复合剂可完全除去粉状锈, 同时在青铜表面上能形成稳定的保护膜, 但 BTA 难以除去青铜中粉状锈.

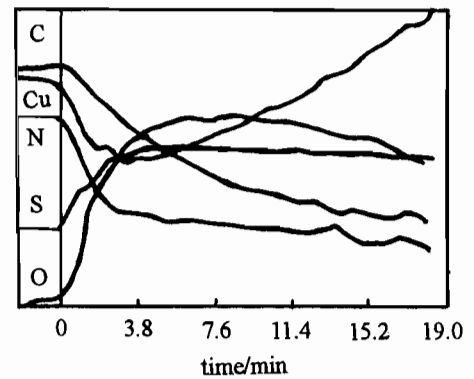


Fig. 1 The relation between element contents of films and sputtering time on bronze surface treated by CAN

Table 1 The binding energy for Cu<sub>2</sub>P<sub>3/2</sub> and Auger peak value for CuL<sub>3</sub>VV in films on bronze surface (eV)

specimen		CuL <sub>3</sub> VV	Cu <sub>2</sub> P <sub>3/2</sub>	judgment
bronze treated with ACN	before sputtering	337.0	931.6	Cu <sup>+</sup> AMT film
	after sputtering	336.4	932.2	
bronze containing powder rust treated with ACN	before sputtering	337.0	931.6	Cu <sup>+</sup> AMT film
	after sputtering	336.2	932	
Cu <sub>2</sub> O		337.0	932.4	
Cu <sup>+</sup> PTR* film <sup>[4]</sup>			932.3	Cu <sup>+</sup> PTR film
Cu <sup>2+</sup> PTR film <sup>[4]</sup>			935	Cu <sup>2+</sup> PTR film

\* PTR 为 3-phenyl-1, 2, 4-triazol-5-one

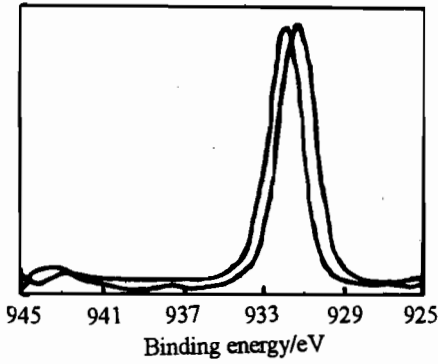


Fig.2 High resolution XPS spectrum of Cu(2P) in the films on bronze surface treated by ACN

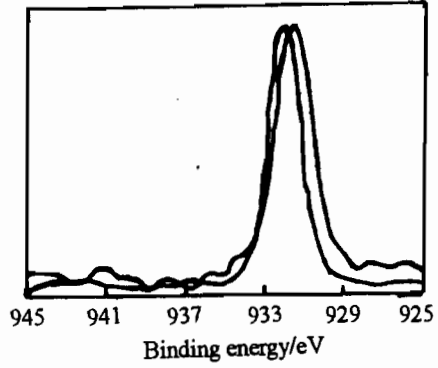


Fig.3 High resolution XPS spectrum of Cu(2P) in the films on bronze surface containing powdery rust treated by ACN

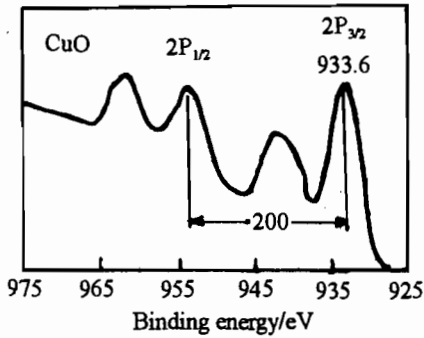


Fig.4 High resolution XPS spectrum of CuO

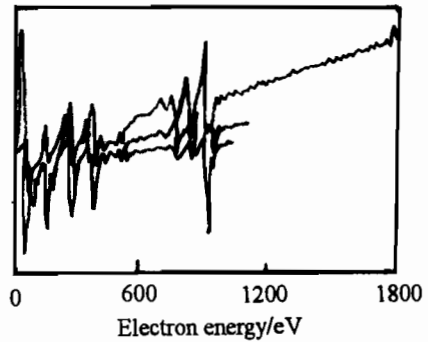


Fig.5 The AES spectra of films formed by ACN on bronze surface containing powdery rust before and after sputtering

### 3 结论

含由 AMT 的复合物 ACN 处理青铜和含粉状锈青铜所形成的表面保护膜中铜元素的化合价为 +1 价,膜中无 Cl 元素存在,故 ACN 复合物不仅能除去青铜中的粉状锈,而且能在青铜表面上形成保护膜.

#### 参考文献

[1] Genokar M C, Pandit Rao V, Gayathri P, et al. Stud. in Cons.,

1988, 33 (2):97

[2] 万俐, 徐飞, 陶保成, 等. 第十届全国缓蚀剂学术讨论会论文集, 海口, 1997, 420

[3] 范崇正, 王昌遂, 王胜君. 中国科学 B 辑, 1991, (3): 239

[4] Al-Kharati F M, AL-Hajjar F H, Katrib A. Corros. Sci., 1986, 26:257

[5] Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, PERKIN-ELMER Physical Electronics Division, Decimer, 1987, 63

[6] Larson P E. J. Electron Spect. Pel Phen., 1974, 4:213

[7] 朱一帆, 李大刚, 施兵兵, 等. 材料保护, 1998, 31(5):3