

古代青铜器修复钎焊用钎剂与钎料的改性研究

张光敏, 张佩琛, 张 茗

周 浩

(上海博物馆文物修复研究室, 上海 200003)

(上海博物馆文物保护与考古科学实验室, 上海 200051)

吴鲁海, 薛小怀

(上海交通大学, 上海 200030)

摘要: 锡铅钎料和氯化锌钎剂的烙铁钎焊是传统的工艺方法。由于氯化锌钎剂中含有大量的氯离子, 对青铜文物的长期保存带来不利的影响。本工作通过对钎剂筛选和复配及钎料的选择, 研制了针对青铜文物修复钎焊用新型无氯钎剂和含银钎料匹配, 并在8种古青铜模拟试样上进行一系列性能测试, 结果表明新型无氯钎剂和含银钎料匹配有良好的工艺性、抗腐蚀性、可获得高强度的钎缝。新型无氯钎剂和含银钎料匹配在青铜文物修复中应用结果表明, 新型无氯钎剂和含银钎料有较好的钎焊工艺, 钎焊接头饱满光亮, 对于不同时期及不同合金的青铜文物具有很好的钎焊性, 钎焊后青铜文物存放半年, 钎焊接头依然保持光亮, 焊缝周围没有出现锈蚀物和氧化现象。用新型无氯钎剂替代传统氯化锌钎剂, 并且和含银钎料匹配进行古青铜的钎焊是可行的, 改良后的钎剂进行青铜文物修复过程符合文物保护原则, 避免了钎剂在钎焊过程中产生的气体对操作人员身体健康的影响。

关键词: 青铜器修复; 钎焊; 钎剂; 钎料; 性能测试

中图分类号: K876.41, G264.3, TG425⁺.1 **文献标识码:** A

1 引言

1.1 焊接引起青铜文物腐蚀的原因

出土青铜文物大多是变形、破碎、残缺不全。破损的青铜文物要复原, 焊接是青铜文物修复中不可缺少一个重要环节^[1]。目前使用的锡铅钎料和氯化锌钎剂的烙铁钎焊是传统的工艺方法。由于氯化锌钎剂中含有氯离子, 使青铜器在一定的温度和湿度下加速生成“粉状锈”, 导致青铜器腐蚀破坏的现象产生, 对青铜器的长期保存带来不利的影响。氯化锌钎剂在修复钎焊过程中产生的烟雾对操作人员的身体健康和环境污染带来极大的危害性^[2]。因此研究开发无氯低腐蚀钎剂溶液和性能优异的高强度钎料, 以保护好青铜文物和工作人员的健康是当前迫切要解决的问题。

1.2 青铜文物修复连接技术的现状

青铜文物修复过程中使用的钎焊技术原本是青铜文物作伪过程中的“变造”、“改镞”工艺^[3], 因需要把残片连接起来而从其他手工业工艺中引入的, 因

其在青铜文物修复过程中是一种把破碎片或补配件连接起来的必不可少的工艺, 所以, 得以继承和保存下来。

钎焊的方法有很多种, 青铜文物修复目前主要采用传统的烙铁钎焊方法。烙铁钎焊是依靠烙铁头部积聚热量熔化钎料, 并将它推进到焊件的缝隙, 同时加热金属钎焊处, 完成钎焊接头^[4]。但由于烙铁头的热容量有限, 这种钎焊的方法形成的接头强度比较低。据钎焊的特点可知^[5], 钎料和母材之间相互扩散而形成牢固的连接, 对扩散速度影响最大的因素是温度, 温度升高有利于扩散充分进行, 则连接较为牢固, 抗拉强度就较高, 温度降低则使扩散不充分, 就降低钎缝强度。若钎焊温度高于200℃, 会使青铜器表面高温氧化变色。因此青铜文物所需的钎焊温度与焊缝高强度, 成为一对较难解决的矛盾。青铜文物因为腐蚀、矿化等原因, 使得青铜器的铜质变差, 使钎焊的金属面积变小, 也是造成焊缝强度不高的原因。因此钎料对钎焊接头强度的影响就很重要。所以钎料对钎焊后的接头有良好的抗拉强度

收稿日期: 2003-12-30; 修回日期: 2004-02-26

基金项目: 国家文物局文物科研项目(200007)

作者简介: 张光敏(1957—), 男, 副研究员, 从事青铜文物修复研究

和抗腐蚀性能,是维持青铜器接头寿命的关键。烙铁钎焊通常是用于无线电或仪表等行业,主要是作为细丝、薄片等的钎焊。而作为青铜器文物的修复钎焊,也只是不得已的办法。

20 世纪 60 年代中期,高分子材料得到了很大的发展。国内外高分子材料也开始应用于青铜文物修复中^[6],这是对传统修复工艺的重大改进。实践证明,使用高分子材料的粘接技术的好处是不用锉焊缝和使用钎剂,从而避免了钎剂对青铜器的腐蚀,延长了青铜器的寿命,符合文物保护的原则,而且对氧化严重没有铜质的青铜器也能粘接。但它仍有不足之处,多数变形的青铜器焊接前要予以矫形处理,但仍有轻微的焊缝高低错位,需通过焊接撬压来纠正,合成树脂的凝固需要一定的时间,用粘接剂来撬压整形,就难以发挥其应有的作用。青铜器残片的连接要通过反复多次的焊接来恢复原状,高分子胶粘剂一般是不可逆向使用的,一经固定,如需要调整就难于处理;而采用钎焊工艺,如需要调整时,可以通过电烙铁熔化后进行处理。

激光焊接是 20 世纪 70 年代发展起来的焊接新技术^[7]。近几年来人们开始探索激光焊接技术应用于青铜文物修复中,已做了一些这方面的尝试和研究^[8]。激光焊接依靠金属自身熔化实现连接,故要求被焊件具有很好的金属性能,可是青铜文物大多都经过几千年的地下腐蚀,其金属性能已经发生很大的改变,某些金属已演变成化合物状态,通过激光照射使焊缝局部聚集相当大的高温,而产生气化形成空洞,使焊接失败。破碎的青铜残片形状是极不规则的,因此焊缝形状也是很不规则的,焊接时需要靠不断改变焊接部位,那么激光焊接就显得不是很方便。所以激光焊接要完全应用于青铜文物的修复上,还需做很多的工作。把现代的激光技术用于传统的青铜文物的修复,是一种突破性的理念,对提高青铜文物的修复技术有积极的推动意义。

现阶段在我国青铜文物修复工作中,烙铁钎焊技术仍处于无法替代的地位,因此,必须对古青铜修复中的钎焊技术加以继承和发展。本工作从青铜文物保护和修复工艺着手,对锡铅钎料和钎剂以及钎焊工艺方法进行深入的研究,力求研制出科学的、符合文物保护要求的钎焊工艺,使修复后的青铜器文物无论在强度和腐蚀性能方面都显著的提高。

2 古代青铜器修复钎焊技术研究

青铜文物所采用的焊接技术主要是软钎焊,也称低温钎焊。软钎焊技术主要是应用于航空、核能、

电子工业等领域。由于航空、核能、电子技术的飞速发展,对连接技术提出更高的要求^[9]。软钎焊技术因此受到更大的重视,特别是在微电子工业方面,软钎焊技术应用更为特出,已经有许多新的助焊剂和软钎料方面专利问世^[10]。但这些专利仅仅用于工业方面,而对用于传统的青铜文物修复焊接技术改进方面还没有人作过系统的科学研究。此次试验的主要目的是自主开发一种用于古青铜文物钎焊修复使用的新型无氯低腐蚀钎剂,并使其与常用的多种钎料具有良好的匹配性能,为我国的古青铜文物修复和文物保护上一个台阶提供技术保障。

此次试验的主要内容是:开发古青铜文物钎焊修复使用的新型无氯低腐蚀钎剂;通过试验来评定新型无氯低腐蚀钎剂的工艺性能;进行钎剂和钎料的铺展性试验,钎焊接头强度试验,钎焊接头的腐蚀试验;开发的钎剂与常用的含氯钎剂对比性试验;常用钎料的筛选试验。

2.1 本项目的核心技术关键

设计出一种低腐蚀无氯离子钎剂是本课题的核心关键技术,其包括钎剂的主成分和合适的配比。该钎剂还必须具有良好的焊接工艺性,和钎料匹配后钎焊的接头具有合适的强度。通过工艺优化试验来确定合适的钎料和焊接工艺为采用新的钎剂和合适的钎料用于古青铜器修复提供技术支撑。

2.2 钎剂成分的设计和钎料选择

2.2.1 钎剂成分的设计 软钎剂按其成分可分为无机软钎剂和有机软钎剂;按其残渣对钎焊接头的腐蚀作用可分为腐蚀性、弱腐蚀性和无腐蚀性的三类。无机软钎剂均系腐蚀性钎剂;有机软钎剂属于后二类。钎剂的研制的原则是钎焊时对青铜文物腐蚀性小,钎焊性能良好。因此在钎剂研制时避免选用无机钎剂和带有 Cl 离子的强酸。鉴于此,按照钎剂的三部分功能,通过筛选试验,不断调整钎剂成分,配制了新的有机复合物钎剂。钎剂的三部分功能如下:

(1) 覆盖剂(钎剂基体成分):钎剂熔化后形成均匀的液膜,覆盖在母材金属和钎料的表面,防止金属氧化。

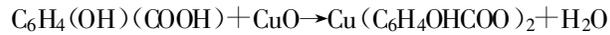
(2) 去膜剂:通过钎剂与金属表面间的相互作用,清除母材金属和钎料表面的氧化膜。

(3) 活化剂:用于加速母材和钎剂表面的去膜过程或产生活性金属液膜,促进液态钎料的铺展,几种常用的活化剂化学式和性能见表 1。

新研制的钎剂是以松香作为覆盖剂,有机酸和胺类作活性剂和去膜剂。试验编号为 1[#]钎剂和 2[#]钎剂。

有机酸的活化作用主要是依靠羧基的作用,以金

属皂的形式除去钎焊金属和钎料表面的氧化膜^[4]:



而三乙醇胺是重要的离子耦合剂, 可以作为配位体与多种金属离子相互作用生成相应的耦合物或

络合物, 以达到去膜的目的。三乙醇胺溶解金属氧化物的过程, 就是与氢氧化物争夺 R^{X+} 金属离子的过程^[4]:

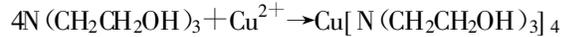


表 1 常用的几种活化剂的化学式和性能

Table 1 The chemical performance of several typical activators

活性剂	化学分子式	形态	熔点/°C	沸点/°C	溶剂
硬脂酸	$C_{17}H_{35}COOH$	带光泽的白色柔软小片	70~71	383	酒精, 乙醚
水杨酸	$HOOC_6H_4COOH$	白色针状或片状晶体	159	—	沸水, 酒精
乙二胺	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	无色粘稠液体, 有氨气味, 呈碱性	8.5	117.6	水, 酒精
二乙胺	$(CH_3CH_2)_2NH$	易挥发的无色液体, 有氨气味, 呈碱性	—	55.5	水, 酒精
三乙醇胺	$N(CH_2CH_2OH)_3$	无色粘稠液体, 有吸水性, 呈碱性	20~21	360	水, 酒精

2.2.2 钎料的选择 锡铅钎料是软钎焊中最常用的填充材料, 在当今电子工业领域中锡铅钎料也是广泛被采用, 由于锡铅钎料低熔点属易熔钎料, 可以

根据焊件所需的要求, 通过锡铅合金比例的重组来调整锡铅钎料熔化温度及钎焊性能。图 1 是锡铅二元合金的平衡相图。

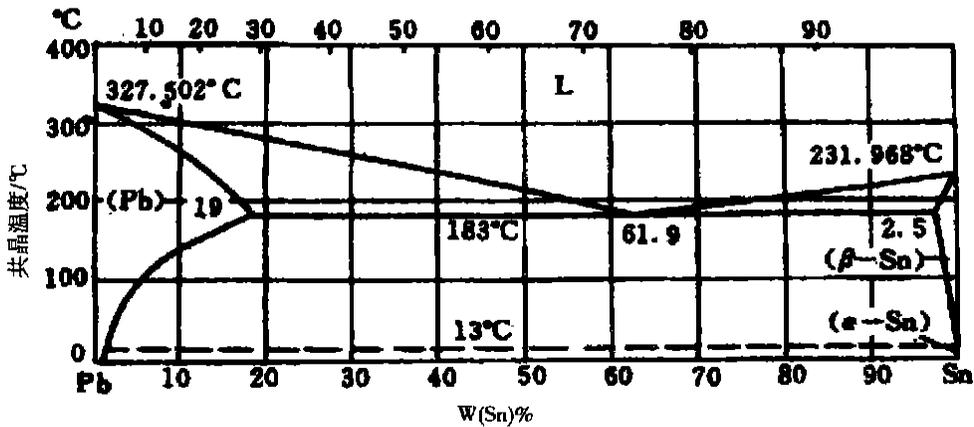


图 1 锡铅二元合金的平衡相图

Fig. 1 Sn - Pb alloy equilibrium state diagram

从图 1 中可以看出: 锡占 61.9%, 铅占 38.1%, 共晶温度为 183 °C, 是锡铅钎料中熔化温度最低的一类。这种特性的钎料, 对于青铜文物修复手工烙铁钎焊来说可以满足二方面的条件: 1. 熔点低, 易熔化, 钎焊温度在 200 °C 时就可以进行钎焊。2. 钎焊时钎料在常温下凝固快, 可以很快固定被焊件。因此这种共晶锡铅钎料符合青铜文物修复手工烙铁钎焊要求。本工作选择了 Sn - Pb, Sn - Pb - Sb 和 Sn - Pb - Ag 三种共晶钎料进行了铺展性试验和强度试

验, 拟从中选择最佳的钎料, 以获得连接可靠的钎焊接头。

2.3 古青铜模拟试样的制备

实验选用 8 种铜合金材料, 其编号和铜, 锡, 铅含量见表 2。该合金成分是参考[中国上古金属技术]化学成分^[11], 根据古青铜合金成分的类型, 以锡、铅含量的变化趋势, 取其高中低三段, 青铜试样采用铸造工艺, 其成分包括了古青铜合金成分的大部分种类。

表 2 古青铜样品的铜, 锡, 铅含量

Table 2 The composition of bronze samples

(wt. %)

样品编号	材料名称	铜	锡	铅
1 #	锡青铜	95	5	0
2 #		85	15	0
3 #		75	25	0

(续表 2)

样品编号	材料名称	铜	锡	铅
4 [#]	铅青铜	95	0	5
5 [#]		85	0	15
6 [#]		88	7	5
7 [#]	锡铅铜	73	17	10
8 [#]		68	25	7

2.4 钎剂和钎料的铺展性试验

2.4.1 试验设备^[12] SX-8-10 型箱式电阻炉, 额定功率 8kW, 温度 1000℃, 炉膛尺寸 400mm×250mm×160mm; KSW-30-16 型电炉温度控制器, 频率 50Hz, 最大输出电流 0~50A, 最大控制功率 30kW, 最大控制温度 1800℃; 试验称重采用光电天平, 精度 0.0001g。

2.4.2 钎剂铺展性试验^[12] 铺展性试验示意图如图 2 所示。

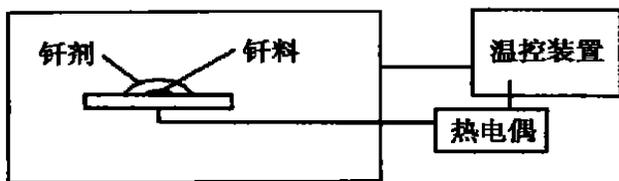


图 2 钎剂铺展性试验示意图

Fig. 2 Schematic diagram of spreadability test for soldering

试验用钎剂有 4 组, 其中 1[#] 和 2[#] 钎剂为研制的新型钎剂, 3[#] (免清洗型)、和 5[#] (无机氯离子型) 钎剂为传统常用钎剂, 钎料采用 Sn-Pb, 重 0.2 克。试验铜板一共 8 种, 编号为 1~8 号, 规格为 40mm×40mm×(1~3)mm。加热温度为 270℃, 钎料熔化后保温 6 分钟, 然后取出试样空冷。待钎料完全凝固后检查钎料铺展面积, 每种钎剂测试 3 个试样, 试验数据为 3 个数据的平均值。试验结果如表 3 所示。

从表 3 可知, 在钎料相同时, 所研制的两组新型钎剂铺展性能与免清洗型 3[#] 钎剂和传统的无机氯离子 5[#] 钎剂相比 (1 号板, 2 号板除外) 都要好, 其中 2[#] 钎剂的铺展性能最好。试验过程中还发现所研制的 2 种钎剂在钎焊后容易清洗去除; 3[#] 钎剂为免清洗型, 但是该钎剂的铺展性最差。

表 3 钎剂铺展性试验结果

Table 3 The results of spreadability test for soldering acid (mm²)

	钎剂 1 [#]	钎剂 2 [#]	钎剂 3 [#]	钎剂 5 [#]
1 号板	67.96	131.30	32.72	82.64
2 号板	75.51	84.32	35.24	90.61
3 号板	83.48	106.13	32.72	75.51
4 号板	151.44	203.46	32.30	79.70
5 号板	198.00	229.04	39.01	73.41
6 号板	143.05	219.40	39.43	86.84
7 号板	133.82	161.93	39.85	75.09
8 号板	113.26	151.02	35.24	56.63

2.4.3 钎料铺展性试验^[12] 试验铜板一共 8 种, 编号为 1~8 号, 规格为 40mm×40mm×(1~3)mm。钎料采用 Sn-Pb、Sn-Pb-Sb 和 Sn-Pb-Ag, 重 0.2 克, 钎剂为 2[#] 钎剂。加热温度为 270℃, 钎料熔化后保温 6 分钟, 然后取出试样空冷。待钎料完全凝固后检查钎料铺展面积, 每种钎料测试 3 个试样, 试验数据为 3 个值数据的平均值。试验结果如图 3 所示。

从图 3 可见, Sn-Pb 钎料的铺展面积在所有青铜试样上都是最大的, 其次分别是 Sn-Pb-Ag 和 Sn-Pb-Sb, 其中 Sn-Pb-Ag 的铺展面积和 Sn-Pb 钎料的比较接近, Sn-Pb-Sb 钎料的铺展面积最低。钎焊时, 熔融的液态钎料首先要润湿母材金属, 并能均匀地铺展, 才能填满接头间隙, 从而形成良好的钎焊接头。如果铺展性能不好, 钎料和母材在钎焊时润湿性不好, 熔融的钎料不易在接头的间隙中流动而出现虚焊, 使接头强度降低而不能满足要求。由上述可知, 三种钎料的铺展性能由好到差的顺序为 Sn-Pb、Sn-Pb-Ag、Sn-Pb-Sb。

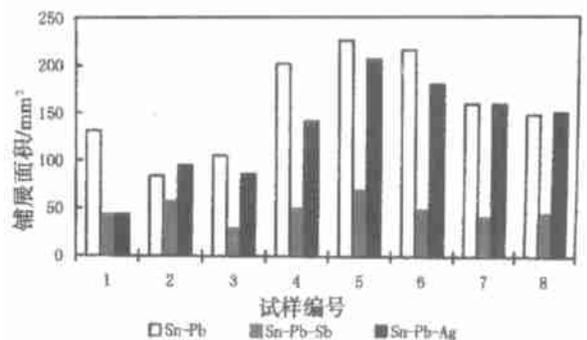


图 3 钎料铺展性试验结果

Fig. 3 The results of spreadability test for filler metal

2.5 钎剂腐蚀试验

根据腐蚀前后试样重量的变化来测定腐蚀速度, 并以此判断钎剂的抗腐蚀性能。本工作采用完全浸泡的方法进行, 将面积为 21.54cm² 的 3 组青铜试样 (1[#]~3[#] 青铜样品, 每组 3 片) 浸泡在 2[#] 和 5[#] 两种钎剂溶液中, 每 24 小时用电子分析天平测量试样的重量变化。试验结果见表 4。由表 4 可知其腐蚀量都在标准 ASTM B117 (美国) 允许的范围。

从浸泡过的试样外观上看: 在 2[#] 钎剂中浸泡时, 试样无明显腐蚀痕迹, 表面颜色无明显变化; 在 5[#] 钎剂中浸泡时, 试样无明显腐蚀孔隙, 但表面颜

色由黄铜颜色变为紫铜颜色, 颜色有明显变化, 如图 4(见彩版插页 1)所示。由此说明 2[#] 钎剂的对青铜试样表面无影响, 优于 5[#] 钎剂。

表 4 重量法腐蚀对比试验数据表

Table 4 Comparison of Corrosion test results

(g)

钎剂	材料编号	测量时间/h						
		24	48	72	96	120	144	168
无机氟离子钎剂 (5 [#] 钎剂)	1 [#]	0.006	0.008	0.011	0.012			
		4	0	3	0	0.0138	0.0138	0.0168
	2 [#]	0.004	0.007	0.010	0.011			
		5	5	1	4	0.0149	0.0120	0.0161
	3 [#]	0.006	0.009	0.011	0.013	0.0157	0.0139	0.0177
		6	3	5	2			
新型钎剂 (2 [#] 钎剂)	1 [#]	0.023	0.025	0.035	0.035			
		0	4	1	7	0.0377	0.0417	0.0417
	2 [#]	0.025	0.031	0.037	0.039			
		0	0	2	5	0.0402	0.0434	0.0473
	3 [#]	0.025	0.029	0.036	0.039	0.0400	0.0444	0.0437
		9	2	8	1			

2.6 挂片试验

取二片青铜试样分别在两种钎剂之一中浸湿后挂在大气中观察表面铜锈的生成情况, 其结果为: 5[#] 钎剂时 24 小时之内青铜表面有明显的铜绿产生; 2[#] 钎剂时 48 小时之内无铜绿产生(如图 5 所示, 见彩版插页 1)。说明 2[#] 钎剂的对青铜样品无腐蚀, 5[#] 钎剂对青铜样品有明显的腐蚀作用。

2.7 钎焊接头剪切强度试验¹³

试验材料采用符合标准厚度的铜板, 采用搭接接头方式进行, 钎剂为 2[#]和 5[#]钎剂, 钎料为 Sn - Pb、Sn - Pb - Ag。钎焊后的接头强度试验结果见表 5。

表 5 钎焊搭接接头剪切试验结果

Table 5 Shearing strength test results of soldering

组别及均值	面积/mm ²	最大力/kN	抗拉强度/MPa	
5 [#] 钎剂 Sn - Pb - Ag	1	245.14	2.56	10.43
	2	245.72	3.95	16.12
	3	248.04	5.10	20.57
	均值	246.30	3.87	15.71
2 [#] 钎剂 Sn - Pb - Ag	1	247.20	7.87	31.82
	2	221.08	6.55	29.62
	3	242.61	7.76	32.00
	均值	236.96	7.39	31.15
2 [#] 钎剂 Sn - Pb	1	239.72	9.68	40.39
	2	240.17	11.01	45.86
	3	240.40	8.44	35.09
	均值	240.09	9.71	40.45

由表 5 可知, 采用 Sn - Pb - Ag 钎料、Sn - Pb 钎料和 2[#] 钎剂匹配时的钎焊搭接接头剪切强度都比和 5[#] 钎剂匹配时的高。

2.8 有坡口对接接头试样强度试验

根据青铜文物钎焊修复时的实际情况, 设计了有坡口对接接头试样, 有坡口对接接头强度试验结果见表 6。

由表 6 可见, 采用 Sn - Pb - Ag 钎料匹配 2[#]和 5[#]钎剂时都能获得比较高的接头拉伸强度。采用 2[#]钎剂和 Sn - Pb - Ag 钎料进行钎焊时的铺展性比较好, 其接头拉伸性能自然应当高一些。但是随着试板的不同而略有差异。采用 Sn - Pb 钎料和两种钎剂进行钎焊时接头拉伸强度在所有的钎料和钎剂匹配中基本上是最底的。

2.9 钎焊接头中性盐雾试验

盐雾试验的主要目的之一就是考察 2[#] 钎剂是否可以代替传统的有腐蚀隐患的 5[#] 钎剂, 所以有必要对两种钎剂(2[#]、5[#]钎剂)在 2[#]、5[#]和 7[#]青铜样品上进行盐雾试验。经过 72 小时中性盐雾试验, 结果见表 7。表 7 表明钎焊焊缝均没有出现明显的腐蚀, 样品增重主要由铜基体的氧化产生。

2.9.1 盐雾试验前后焊接接头强度对比试验 为了进一步了解 2[#] 钎剂盐雾试验后对钎焊接头强度的影响, 对盐雾试验前后的强度试验结果作了比较。盐雾试验前后接头强度试验结果见表 8。由表 8 可知, 盐雾试验后, 钎焊接头有轻微腐蚀, 强度下降, 经盐雾

试验后使用 2[#] 钎剂的钎焊接头强度平均下降了 11.60%。由此可见腐蚀可以使钎焊接头强度下降。

表 6 钎焊接头拉伸强度试验结果

Table 6 Stretch strength test results of soldering

(MPa)

	2 [#] 钎剂 Sn - Pb	2 [#] 钎剂 Sn - Pb - Sb	2 [#] 钎剂 Sn - Pb - Ag	5 [#] 钎剂 Sn - Pb	5 [#] 钎剂 Sn - Pb - Sb	5 [#] 钎剂 Sn - Pb - Ag
1 号板	61.991	67.287	71.426	73.913	72.161	79.062
2 号板	69.352	71.254	78.052	66.44	70.008	71.659
3 号板	49.772	49.769	55.398	57.787	57.274	58.584
4 号板	45.406	52.424	48.707	48.328	38.449	45.791
5 号板	50.552	53.176	52.052	16.149	42.728	41.303
6 号板	72.215	68.768	75.998	51.542	59.661	73.435
7 号板	46.45	54.087	61.08	56.74	58.53	62.87

表 7 2[#]和 5[#]钎剂钎焊接头的盐雾试验结果

Table 7 The nature salt spray test results of soldering joint

(g)

样品名称	编号	始重	末重	增重	平均增重	备注
2 [#] 钎剂 2 [#] 样品铅锡银	1	41.6413	41.6525	0.0112	0.0166	样品焊缝处没有明显的腐蚀缺陷
	2	41.8032	41.8213	0.0181		
	3	41.6670	41.6838	0.0168		
	4	41.6551	41.6711	0.0160		
	5	41.4166	41.4376	0.0210		
2 [#] 钎剂 5 [#] 样品铅锡银	1	45.5048	45.5082	0.0034	0.0049	样品焊缝处没有明显的腐蚀缺陷
	2	45.4801	45.4878	0.0077		
	3	45.3882	45.3977	0.0095		
	4	45.4649	45.4667	0.0018		
	5	45.5721	45.5740	0.0019		
2 [#] 钎剂 7 [#] 样品铅锡银	1	42.2398	42.2458	0.0060	0.0100	样品焊缝处没有明显的腐蚀缺陷
	2	42.8676	42.8730	0.0054		
	3	41.4468	41.4603	0.0135		
	4	41.1789	42.1877	0.0088		
	5	41.1756	42.1920	0.0164		
5 [#] 钎剂 2 [#] 样品铅锡	1	44.6953	44.7015	0.0062	0.0044	样品焊缝处没有明显的腐蚀缺陷
	2	45.1529	45.1536	0.0007		
	3	44.8146	44.8200	0.0054		
	4	44.9423	44.9438	0.0015		
	5	45.4289	45.4370	0.0081		
5 [#] 钎剂 5 [#] 样品铅锡	1	41.7309	41.7549	0.0240	0.0259	样品焊缝处没有明显的腐蚀缺陷
	2	40.6013	40.6300	0.0287		
	3	40.8292	40.8494	0.0202		
	4	41.3977	41.4218	0.0241		
	5	40.6724	40.7051	0.0327		
5 [#] 钎剂 7 [#] 样品铅锡	1	44.5852	44.5902	0.0050	0.0066	样品焊缝处没有明显的腐蚀缺陷
	2	44.1553	44.1609	0.0056		
	3	44.0107	44.0149	0.0042		
	4	44.4517	44.4598	0.0081		
	5	44.0976	44.1075	0.0099		

表 8 2[#]钎剂盐雾试验前后钎焊接头强度对比

Table 8 Comparison of soldering joint strength after the nature salt spray test (MPa)

编号	样品名称	$\bar{\sigma}_b$ 前	$\bar{\sigma}_b$ 后
1	2 [#] 样品、2 [#] 钎剂、铅锡	69.352	61.193
2	2 [#] 样品、2 [#] 钎剂、铅锡银	78.052	69.185
3	5 [#] 样品、2 [#] 钎剂、铅锡	50.552	46.562
4	5 [#] 样品、2 [#] 钎剂、铅锡银	52.052	52.760
5	7 [#] 样品、2 [#] 钎剂、铅锡	60.529	44.399
6	7 [#] 样品、2 [#] 钎剂、铅锡银	67.506	60.978

2.9.2 钎焊接头寿命的间接评价 直接考察接头的寿命难度很大,所以采用间接评价的方法。取 3 种青铜试样,分别用两种钎料(Sn-Pb、Sn-Pb-Ag)匹配 2[#]钎剂考察其钎焊后经盐雾腐蚀接头的强度损失率,从而间接反映接头的寿命,其结果见表 9。

表 9 钎焊接头寿命的间接评价结果

Table 9 The indirect judgement results of soldering joint

编号	钎料	接头强度损失率(寿命)/%
2 [#]	Sn-Pb	17.77
	Sn-Pb-Ag	11.36
5 [#]	Sn-Pb	7.89
	Sn-Pb-Ag	0
7 [#]	Sn-Pb	26.65
	Sn-Pb-Ag	9.67

由表 9 可知,Sn-Pb 钎料接头经盐雾腐蚀后强度损失率都比 Sn-Pb-Ag 钎料的大,所以和 2[#]钎剂匹配时,Sn-Pb-Ag 钎料的接头比和 Sn-Pb 钎料匹配时具有高的寿命。

3 新型无氯钎剂和含银钎料在青铜文物修复中应用

通过工艺优化模拟试验数据证明无氯钎剂和锡铅银钎料匹配的钎焊工艺适用于青铜文物修复。但是毕竟模拟试片的金属性能与青铜文物存在着较大差异,因此,须在真实的环境中,确认其在青铜文物上钎焊性及腐蚀性。

3.1 青铜文物残片试验

3.1.1 烙铁钎焊性能对比 在上海博物馆所藏的青铜残片中挑选了一些比较典型的样品,编号:01[#]、02[#]、03[#],分别用传统的氯化锌钎剂和锡铅钎料与新型无氯钎剂和锡铅银钎料,使用原来烙铁钎焊修复方法在古青铜残片上进行钎焊性能对比。从

烙铁钎焊结果来看,新型无氯钎剂(2[#]钎剂)和传统氯化锌(5[#]钎剂)在焊接过程中,钎料的流动性都表现良好,操作手感及钎料凝固时间也没有明显的差异。但是 2[#]钎剂钎焊后钎料接头保持光亮,而传统 5[#]钎剂钎焊后钎料接头表面发暗(图 6,见彩版插页 2)。

3.1.2 烙铁钎焊后的交变加湿试验 钎焊后 03[#]样品参考 GB2423.4-81 交变湿热试验方法(40-25℃,相对湿度>95%,试验 24 小时后观察试验样品钎缝的表面状况,结果见图 7(见彩版插页 2)。从图 7 可见,采用传统氯化锌钎剂 03[#]样品(标签 5[#]钎剂)的焊缝周围生成了许多絮状物质。而采用新型无氯钎剂(标签 2[#]钎剂)的焊缝周围没有出现氧化和生成其它物质。

3.1.3 烙铁钎焊后扫描电镜及能谱分析 03[#]样品经扫描电镜及能谱分析结果见图 8-9。从图 8-9 可见,03[#]样品用新型无氯钎剂(2[#]钎剂)的焊缝与母材分解非常明显,交界处没有新生物质;而用氯化锌钎剂(5[#]钎剂)的焊缝则与母材交界不明显,而且交界处生成了许多絮状物质。



图 8 新型无氯钎剂与合金交界处 SME, 500X

Fig. 8 SEM photograph of soldering joint, 500X



图 9 氯化锌钎剂与合金交界处 SME, 100X

Fig. 9 SEM photograph of soldering joint (containing ZnCl₂ soldering acid), 100X

从表 10、11 可知,用新型无氯钎剂钎焊的焊缝与母材交接处无 Cl,但采用传统氯化锌钎剂有较高的 Cl 存在。至于 Cu、O、C 等元素则可能是钎料与母材作用而生成的少量 Cu 的化合物。在传统氯化锌钎剂与合金接合处这些化合物更多,基本上是 Cu、Sn 的化合物,还有少量的 Fe、Si、Al 的化合物。

表 10 采用新型无氯钎剂(2[#]钎剂)钎焊焊缝能谱化学结构分析

Table 10 The EDAX analysis results of soldering joint (%)

	Cu	Sn	Pb	O	C	Fe	Cl	Si	Al
焊缝与母材交界处	28.13	40.96	12.60	8.24	10.07				
合金基体	54.95	34.34	10.71						

表 11 采用传统氯化锌钎剂(5[#]钎剂)钎焊焊缝能谱化学结构分析

Table 11 The EDAX analysis results of soldering joint (containing ZnCl₂ soldering acid) (%)

	Cu	Sn	Pb	O	C	Fe	Cl	Si	Al
焊缝与母材交界处	34.15	22.18	9.39	12.91	18.90	1.57	0.89		
合金基体	43.68	26.10	5.75	10.20	14.27				

3.1.4 青铜文物残片浸渍挂片腐蚀对比试验 将一块青铜文物残片裁为三段,磨去表面氧化物,其中一块不涂钎剂,将其余两块分别涂上新型无氯钎剂(2[#]钎剂)和传统氯化锌钎剂(5[#]钎剂),然后放在常温下观察这些挂片的表面变化,结果见图 10、11(见彩版插页 2)。

图 10、11 表明,涂上氯化锌钎剂的挂片 24 小时后就出现明显的腐蚀现象,并随着时间的延长腐蚀日趋严重,而涂新型无氯钎剂的挂片和不涂钎剂的挂片都无任何明显变化。

3.2 新型无氯钎剂和含银钎料在青铜文物修复时的实例

分别挑选了几件比较典型的馆藏青铜文物,用传统的烙铁钎焊方法对新型无氯钎剂和含银钎料匹配进行钎焊性能考察。

1) 战国青铜镜钎焊。圆形,直径 14cm,重 185 克,中间薄,边缘约为 0.3cm 的素卷边,镜背置三弦钮,饰十条内向连弧纹。修复前该块铜镜碎为五块,从其断面上可以看出这面铜镜断口整齐,有着极佳的铜质。钎焊结果(图 12,见彩版插页 2):整体焊接时钎料的流动性很好,钎缝中的钎料光滑平整,无漫溢和堆积现象,焊缝两侧的钎剂也无任何飞溅和侵蚀。钎料经过反复熔化新型无氯钎剂还是保持较高的活性,具有良好的焊接工艺

性。至今铜镜焊缝仍光亮,焊缝两侧没有不良反应。

2) 西周晚期青铜甗钎焊。甗作为一件组合青铜器的上半部分和下半部分的高组成一种青铜炊蒸器——甗。甗虽然用于放置食物,但是其作为实用饪食器应用比较广泛。这件青铜甗通高 24.2cm,口径 32cm,束颈、立耳、敛腹、平底,上有十字及放射形孔算。颈饰龙纹,腹饰波曲纹。修复前该器破碎成十余块(图 13,见彩版插页 2),而且碎片普遍都变形,碎片经初步拼对,因其变形无法正常连接,焊接前要予以矫形处理,但仍有轻微的焊缝高低错位,再要通过钎焊撬压来纠正。在实际操作中钎料在烙铁和钎剂的引导下流动性很好且极易控制,钎焊在瞬间完成,钎焊后的钎料在凝固时能很快地把碎片连接固定,没有发生接头脱焊的现象。

钎焊后的青铜甗(图 14,见彩版插页 2)在室内常温下放置半年后,青铜甗钎焊接头无脱焊、无腐蚀,钎料的光亮度依然保持原状,由此可见钎焊接头有足够的强度和抗腐蚀能力。

4 结 论

(1) 烙铁钎焊工艺是目前青铜文物修复中一种有效的方法。

(2) 新型无氯钎剂和含银钎料匹配在 8 种青铜模拟试样进行铺展性试验、接头强度试验、腐蚀试验表明,用 2[#]钎剂代替 5[#]钎剂,并且和 Sn-Pb-Ag 钎料匹配进行古青铜器的钎焊是可行的。在青铜文物修复实际应用中表明新型无氯钎剂和含银钎料有较好的钎焊工艺,钎焊接头饱满光亮,对于不同时期及不同合金的青铜文物具有很好的钎焊性,尤其是新型钎剂不含氯化物,钎焊后青铜文物存放半年,钎焊接头依然保持光亮,焊缝周围没有出现锈蚀物和氧化现象。

(3) 改良后的钎剂进行青铜文物修复过程符合文物保护原则。此次开发的新型无氯钎剂因不含氯离子的腐蚀,能在不伤害文物的情况下有效、科学、合理地去除氧化膜,达到最终的修复目的,这完全符合文物保护原则。

(4) 避免了钎剂在焊接过程中产生的气体对操作人员的身体健康的影响。

致谢:衷心感谢上海博物馆李朝远研究员、周亚研究员、张岚副研究员对本工作的指导和帮助。上海交通大学博士生导师楼松年教授在实验过程中提供不少的合理化建议,上海博物馆实验室何文权博士、熊樱菲副研究员为实验样品成分测

试提供帮助, 谨在此表示诚挚的感谢。

参考文献:

- [1] 高英. 青铜器的传统修复技术[J]. 文物保护技术, 1991, (6): 60.
GAO Ying. The traditional restoration technology of bronze ancients[J]. Conserv Technol Cult Relics 1991, (6): 60.
- [2] 沈芸芝, 等. 车间空气中氯化锌(烟)卫生标准研究[J]. 工业卫生与职业病. 1995, (4): 209.
SHENG Yun-zhi, et al. Study on hygiene-standard of $ZnCl_2$ vapor in workshop[J]. Ind Hyg Occupat Dis 1995 (4): 209.
- [3] 莫鹏. 中国青铜文物修复传统工艺的继承和发展[J]. 中国自然博物馆, 1999, (3): 93.
MO Peng. The traditional restoration technology development of Chinese bronze ancients[J]. Chinese Natural Museum 1999 (3): 93.
- [4] 何德孚. 焊接与连接工程学导论[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1998. 234.
HE De-fu. An introduction of welding and connect engineering[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press 1998. 234.
- [5] 邹信. 钎焊[M]. 北京: 机械工业出版社, 1995. 8.
ZHOU Xi. Welding[M]. Beijing: Machine Industry Press, 1995. 8.
- [6] 王金潮. 美国 P. S. I 公司生产的速成胶在文物修复中的应用[J]. 东南文化, 1995, (4): 67.
WANG Jing-chao. The application in restoration of ancients produced by USA. P. S. I. Company[J]. East-south Culture, 1995, (4): 67.
- [7] 中国机械工程焊接学会. 焊接手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992 (34): 555, (18): 321.
Chinese Machine Engineering Welding Society. Welding handbook [M]. Beijing: Machine Industry Press, 1992(34): 555, (18): 321.
- [8] 叶心适. 可控激光束焊接薄壁青铜器工艺实验[J]. 文物保护与考古科学. 2003, 15 (2): 12.
YE Xin-shi. Controlled laser beam welding used in restoration of thin-wall ancients bronzes [J]. Sci Conserv Archaeol. 2003 15 (2): 10-13.
- [9] 魏尔枝, 等. 电子组装业钎接材料的发展[J]. 电子工艺技术. 1996, (4): 3.
WEI Er-zhi, et al. The development of soldering material in electron-assembly field[J]. Electron Technol, 1996, (4): 3.
- [10] 刘光春, 乔俊芳. 水溶性有机酸基钎剂的研制[J]. 焊接技术, 1997, (2): 26.
LIU Guang-chun QIAO Jun-fang. The study about water-soluble organic-acid soldering flux[J]. Weld Technol, 1997 (2): 26.
- [11] 苏荣誉, 等. 中国上古金属技术[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1995. 185.
SHU Rongyu, et al. The metal technology of early ancient China [M]. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 1995. 185.
- [12] 范富华, 钱乙余. 中国国家标准分类汇编[S]. 北京: 中国标准出版社, GB11364-89 1992. 182.
FAN Fu-hua, QIAN Yi-yu. National Standards of the People's Republic of China[S]. Beijing: China Standards Press. GB 11364-89, 1992. 182.
- [13] 范富华, 钱乙余. 中国国家标准分类汇编[S]. 北京: 中国标准出版社, GB11363-89 1992. 177.
FAN Fu-hua, QIAN Yi-yu. National Standards of the People's Republic of China[S]. Beijing: China Standards Press. GB11363-89, 1992. 177.

Study on the new type soldering acid and filler metal for restoration of ancient bronze

ZHANG Guang-min, ZHANG Pei-chen, ZHANG Ming

(The Restoration Department of Shanghai Museum, Shanghai 200003, China)

ZHOU Hao

(Research Laboratory for Conservation and Archaeology of Shanghai Museum, Shanghai 200050, China)

WU Lu-hai, XUE Xiao-huai

(Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Application of $ZnCl_2$ soldering acid and Sn-Pb filler metal is a traditional restoration method for bronze ancients. Because this soldering acid contains Cl^- , it is harmful to the conservation of ancient bronze. In this paper, a new type soldering acid and Sn-Pb-Ag filler metal for restoration of ancient bronze have been studied by screening and selection. A series of material performance test results have showed that the application of new soldering method has the most anti-corrosive characteristic and soldering weldability. Soldering joints remain bright and have an excellent connection for different ancient bronze. Bronze are kept for in half a year after soldering, corrosion phenomenon would not be found surrounding the solder joint. Applications of new type soldering acid and Sn-Pb-Ag filler metal have replaced traditional $ZnCl_2$ soldering acid and Sn-Pb filler metal in the restoration of ancient bronze, which conform with conservation principle of culture relics and have no effect on operator in soldering process.

Key words: The restoration of ancient bronze; Brage; Soldering acid; Filler metal; Performance test



图 1 西汉时期的鎏金与鍍银青铜马镳
Fig.1 Gold and silver gilded bronze horse harness.
Western Han Dynasty



图 2 鎏金青铜马与鍍金相照片(MAu X400)
典型的承齐鎏金青铜器 (打 6 折)
Fig.2 Cross-section of gold gilded bronze horse harness, X400
A typical gold gilded bronze materia

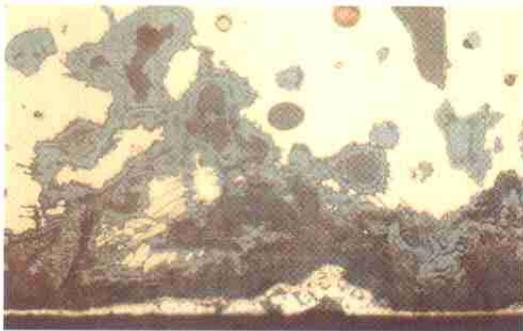


图 3 鍍银青铜马与鍍金相照片(MAg X400)
典型的承齐鍍银青铜器,鍍银层下面可见鍍金层存在 (打 6.5 折)
Fig.3 Silver gilded bronze horse harness. X400
A typical silver gilded bronze material. a gold gilded sub-layer is clearly shown under the silver gilded layer

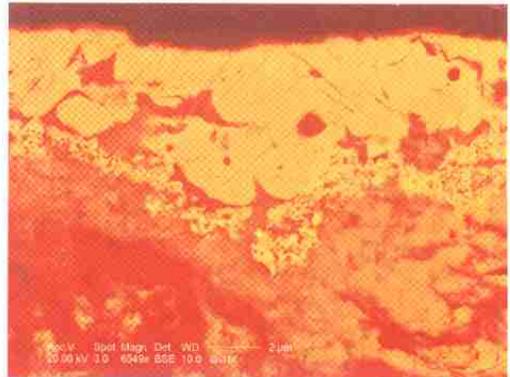


图 4 鍍银青铜马镳的环境扫描电子显微镜照片, X6549
可看出鍍金层下面有鍍银层 (打 6 折)
Fig.4 Cross-section of silver gilded bronze horse harness, X6549
A gold gilded sub-layer is under the silver gilded layer



图 4 青铜样品在 2% (左) 和 5% (右) 钎剂中腐蚀试验结果
Fig.4 The tarnishing test results of bronze samples
in different soldering acid

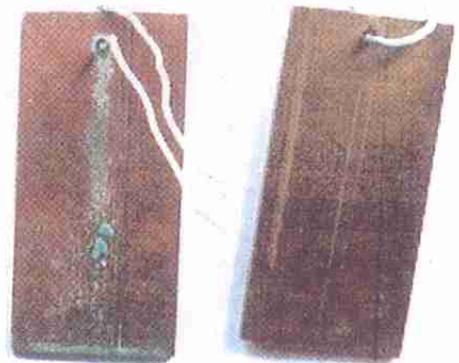


图 5 青铜样品在 2% (右) 和 5% (左) 钎剂中浸后的挂片试验结果
Fig.5 Comparison of coupon test results for
different soldering acid



01* 样品 左侧为 2# 钎剂钎焊接头, 右侧为 5# 钎剂钎焊接头



02* 样品 左侧为 5# 钎剂钎焊接头, 右侧为 2# 钎剂钎焊接头



03* 样品 左侧为 2# 钎剂钎焊接头, 右侧为 5# 钎剂钎焊接头

图 6 青铜文物残片钎焊后

Fig.6 The phenomenon of ancient bronzet after soldering



图 7 加湿试验后的 03* 样品钎缝状况
Fig.7 The soldering joint phenomenon of bronze sample after moist test



图 10 青铜文物残片挂片 24 小时
Fig.10 The tarnishing test results of bronze samples after 24h

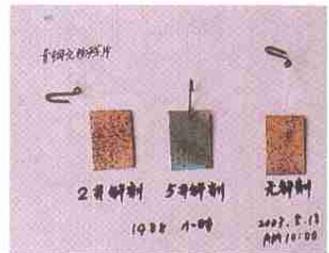


图 11 青铜文物残片挂片 1488 小时
Fig.11 The tarnishing test results of bronze samples after 1488h

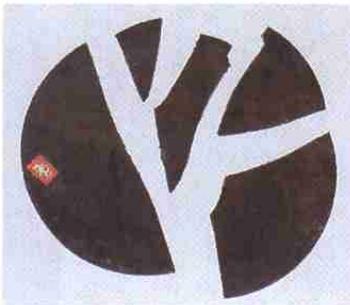


图 12 战国铜镜钎焊

修复钎焊前 (左), 修复钎焊后 (右)

Fig.12 Before restoration(left) and after restoration(right) photograph of bronze mirror (Warring states)



图 13 西周晚期青铜甬钎焊前
Fig.13 Bronze zeng before restoration
West-zhou Dynasty

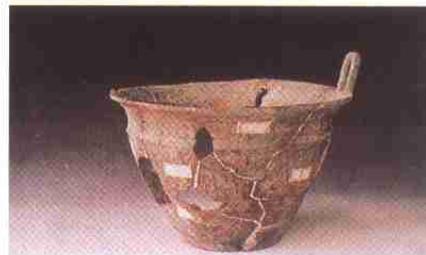


图 14 西周晚期青铜甬钎焊后
Fig.14 Bronze zeng before restoration
West-zhou Dynasty