

中央研究院歷史語言研究所

專刊之六十

殷商青銅盃的金相學研究

萬家保著

中華民國五十九年十一月出版

中央研究院歷史語言研究所

專刊之六十

殷商青銅盃的金相學研究

萬家保著

中華民國五十九年十一月出版

中央研究院
歷史語言研究所專刊之六十
殷商青銅盃的金相學研究
全一冊

每冊定價新臺幣叁拾元

不 准 翻 印

著 者	萬 家 保
編 輯 著	中央研究院歷史語言研究所
發 行 者	中央研究院歷史語言研究所 臺 北 市 南 港 區
印 刷 者	興 台 印 刷 廠 臺北市安東街216號
代 售 處	臺 灣 商 務 印 書 館 臺北市重慶南路一段

中華民國五十九年十一月出版

目次

I	目的	1
II	材料的來源	1
III	試料的選取	1
IV	顯微鏡觀察的步驟	3
V	青銅的顯微鏡組織和機械性質	4
	1. 顯微鏡組織和金相學	4
	2. 青銅的顯微鏡組織	5
	3. 青銅的機械性質	7
	4. 六齊與青銅的機械性質	10
VI	實驗結果	13
	1. 未被浸蝕的顯微鏡組織	14
	2. 浸蝕後的顯微鏡組織	16
	3. 退火後加以浸蝕的顯微鏡組織	17
	4. 金屬介在物，雙晶，非金屬不純物和氣孔	18
	5. 機械性質	19
VII	結論	22
	參考文獻	29
	圖版	31

I 目的

本研究⁽¹⁾在明瞭安陽出土青銅器的金相組織，進而對殷商青銅器的主要化學成分，鑄造條件和機械性質加以認識⁽²⁾。中央研究院歷史語言研究所所藏安陽出土的青銅器中，有部份青銅盃碎片是經多次拼湊而不能復原的，因而便宜上以這些碎片做金相學的初步考察對象。

II 材料的來源

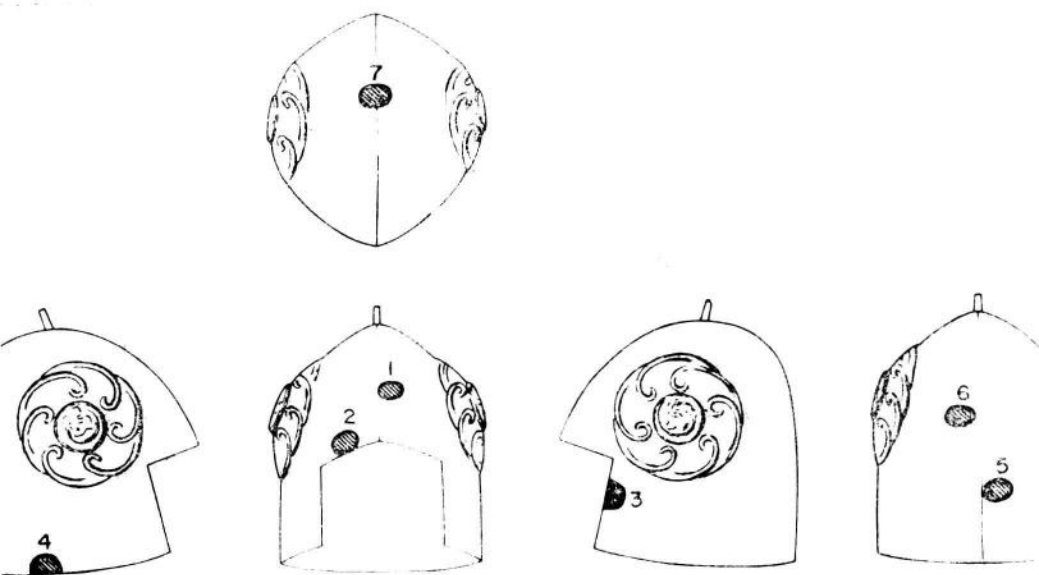
史語所於民國廿四年春季第十二次殷虛發掘時，在侯家莊西北岡1004大墓南墓道底層，發現有大量的銅盃，銅矛及銅戈⁽³⁾。其中銅盃如按其銜管之個數計算約共百餘件；只是沒有一件是全部完整的，後經復原得稍具形體的僅有二十餘件，本研究以不堪復原的碎片為試驗材料。

編號為18050及18090兩青銅盃皆為西北岡大墓HPKM 1004號出土業經復原後的例子。它們的形制和花紋見圖版壹及圖版貳。

III 試料的選取

本研究以觀察散亂的青銅盃碎片的顯微鏡組織為主。在青銅盃碎片的選樣時曾注意及試樣在盃上各部位之均勻分配。惟這些碎片是否有出自同一銅盃上者，則不得而知。

選取試料的方法是，首先取各部位的銅盃碎片七件編號由1至7，其大體的部位如插圖一，作初步的顯微鏡考察，藉以明瞭各部份組織的異同。遂後因發現其組織頗有不同之處，故作進一步的試驗，又依插圖一及表 1 所示選取試料二十二件做原始和退火後的顯微鏡檢查及硬度試驗。上二組試料都選取碎片表面保存尚好且銹蝕不重的（碎片見圖版叁）。



插圖一 試料在銅盃上的部位

表 1 安陽出土青銅盃顯微鏡組織試料的選取

選 取 部 位	試 料 編 號	試 料 數 量
前額	1	1
正面邊緣	2	1
顏右側邊緣	3	1
顏左側邊緣	4	1
腦後右下部	5	1
腦後左中部	6	1
頭頂	7	1
邊緣	8—14	7
耳部花紋	15—18	4
眼	19—25	7
鼻	26—29	4

IV 顯微鏡觀察的步驟

顯微鏡觀察分爲三個步驟進行。首先觀察未經浸蝕(etching)的組織，按碎片大多於出土時業已或多或少曾被銹蝕(corrosion)。銹蝕部份在顯微鏡下由原有的青銅色變爲灰色，灰綠色或黑褐色，因之可以顯明的看出組織中被銹蝕的情形。除銹蝕之部份外有時也可窺見金屬中之不純物。次觀察浸蝕後之組織，所用的浸蝕液(etchant)爲：氨水(ammonia) 50c.c. + 3%過氧化氫(hydrogen peroxide) 20—50c.c. 或氧化第二鐵(ferrous oxide) 5 gr + 濃鹽酸(concentrated hydrochloric acid) 50c.c. + 水 100c.c.

此項觀察不但可以看見被銹蝕的變色部份，未被銹蝕部份的組織也因

浸蝕而顯露。本研究主要之目的，即係以此未被銹蝕，而經人工浸蝕的部份之組織，來推測青銅之鑄造條件及測定其機械性質。最後觀察實施退火 (annealing) 後浸蝕的試料組織。在通常的鑄造條件下，青銅因發生偏析 (5) (segregation)，其組織甚難達到應有的平衡狀態。在偏析的不平衡狀態下之青銅鑄物，由其組織不易推知其主要的化學成分，即其所含銅與錫之比例。此一偏析現象可施以適當的退火處理使之消失，青銅鑄件因而達到近乎平衡狀態。本試驗所採用的退火條件是：試料置於電爐中加熱至 600°C 保持24小時，然後在爐中以每小時 25°C 的冷卻速率冷至常溫。

V 青銅的顯微鏡組織及機械性質⁽⁶⁾

1. 顯微鏡組織和金相學

純金屬的磨光面用酸的稀釋溶液浸蝕後；在100-200倍的顯微鏡下觀察即可看出如插圖二所示的許多不規則形狀的小稜粒，這種稜粒叫做晶粒 (crystal grain)。黑線部份表示此等晶粒的晶界 (grain boundary)。不但



插圖二 純金屬（純鐵）的顯微鏡組織，灰色塊狀為晶粒，黑線為晶界（ $\times 250$ ）

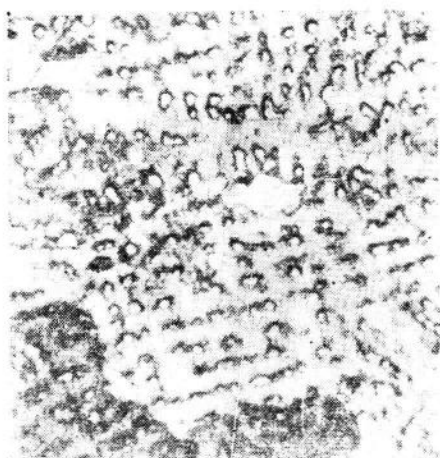
是純金屬，其他各種金屬材料也都是由晶粒所構成的，這種物質叫做多結晶體。普通金屬材料，大多數是由兩種以上的元素熔合而成的，即所謂合金(alloy)。合金是指「一種金屬和其他一種或一種以上的金屬或非金屬互相熔合，而具有金屬的各種性質」者而言。

合金因其化學成分及所受的處理不同，晶粒會有各種變異，即因晶粒的成分、粗細、形狀、方向及這四種因素的配合情形不同，可構成各種不同的組織(structure)。以金屬顯微鏡觀察所見的組織，叫做顯微鏡組織(microstructure)。研究金屬材料組織之學問叫做金相學(metallography)

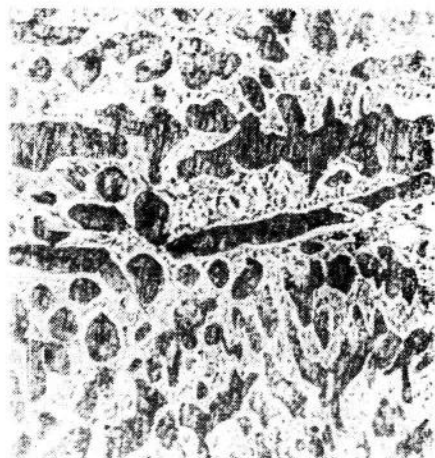
2. 青銅的顯微鏡組織

青銅是銅和錫的合金。影響青銅的性質(包括其鑄造性質與機械性質)的因素雖多，但其所含銅錫之比例為很重要的一項。換言之，青銅器之成分因使用目的和加工方法之不同而異。中國古代考工記一書即曾對特定青銅鑄件中所含之銅與錫之成分予以規定，名之曰六齊。其成分及機械性質將在本章第四節中有較詳細的敘述。

青銅的顯微鏡組織也因其含錫量，鑄造，加工及熱處理(heat treatment)等的條件不同而互異。Pl. IV, 1 為本研究試料 1 號，安陽出土青銅盃碎片的顯微鏡組織，其含錫約為15%。照片中顯示有兩種不同的晶粒，構成基地的是固溶體⁽⁸⁾或稱之謂 α 相。另一不規則有尖角的是 α 固溶體和銅與錫之化合物 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ ⁽⁹⁾(又稱作 δ 相)的混合晶粒。插圖三⁽¹⁰⁾所示含5%錫的青銅的鑄造組織，插圖四⁽¹¹⁾表示含15%錫的青銅鑄件冷卻後，再加溫至600°C後徐冷至常溫的組織，兩者都含有 $\alpha + \delta$ 相。從上例可知，常溫的青銅，因成分或其他處理條件不同，其組織例如 $\alpha + \delta$ 之粗細，量及分佈情形等變化萬端。因此在金相學的研究上，常依據平衡狀態圖(equilibri-



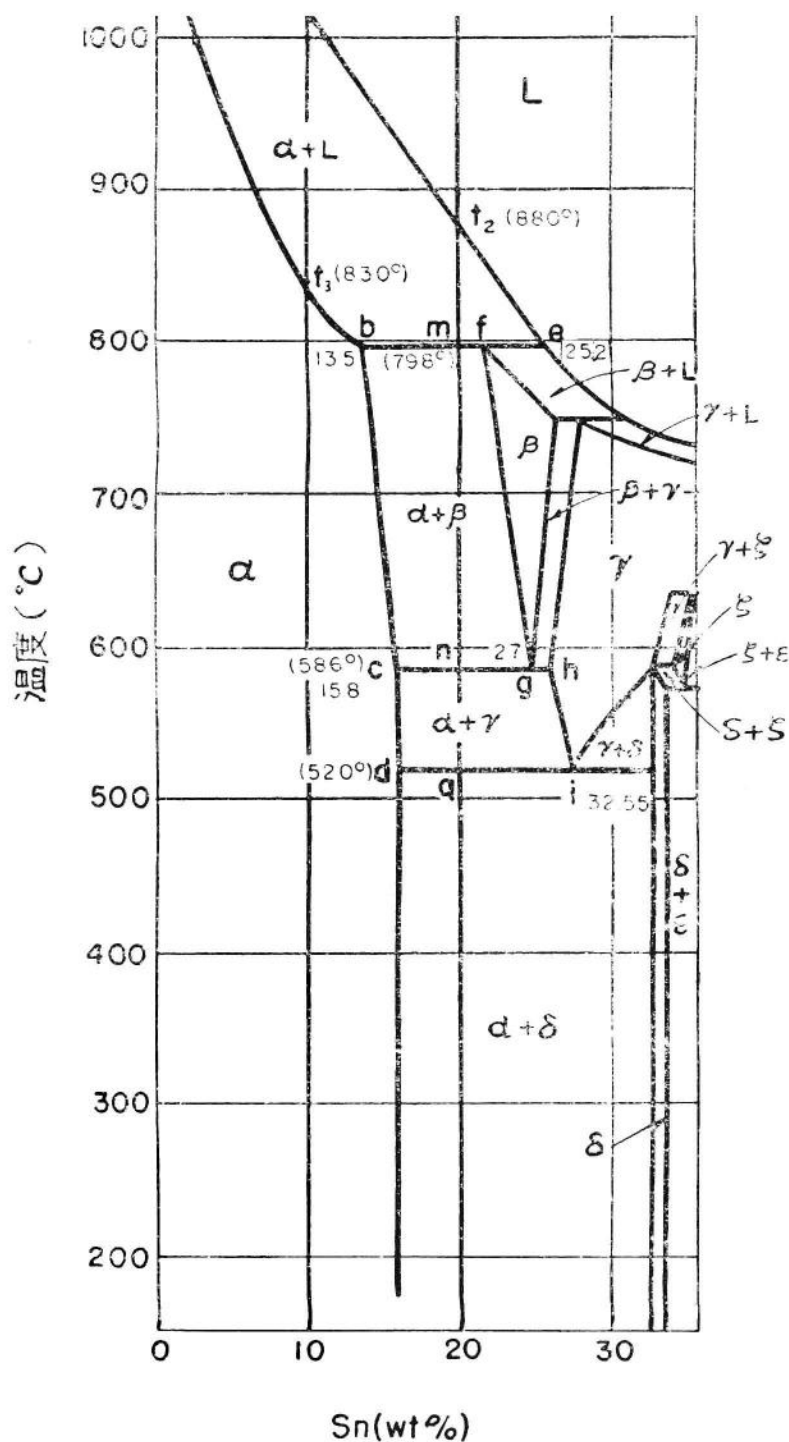
插圖三 含5%Sn 青銅的顯微鏡組織（鑄造狀態）。基地為 α ，白色小塊部份為 $(\alpha + \delta)$ X100



插圖四 含 15.8% Sn 青銅的顯微鏡組織（加熱至600°C後徐冷）。較黑部份為 $(\alpha + \delta)$ X100

um) ⁽¹²⁾ 來討論合金的平衡組織。所謂平衡組織是某一合金在某一溫度下最後能達到的最安定的組織。平衡狀態圖是表示某一合金，在任一成分比率及溫度下之相，成分及量之多寡的圖形。今就青銅平衡圖說明其意義。插圖五⁽¹³⁾ 表示錫含量在百分之三十五以下青銅的平衡狀態圖，因實用上青銅所含的錫量很少超過百分之三十的。以下就錫35%以下的青銅平衡狀態圖來說明青銅的化學成分及溫度對組織的關係。

Sn 10% 的青銅在溫度 t_1 （圖上所示約 1020°C），以上是液體，冷至 t_1 時，從液體內會產生固溶體的晶粒，這晶粒隨溫度下降而增加。溫度在 t_1-t_3 （圖上所示約 830°C）的範圍時，呈液體和固溶體相互存在的狀態。溫度 t_3 以下青銅完全變為 α 固溶體，直至常溫其組織不變。Sn 20% 的青銅在溫度 t_2 （圖上所示約 880°C）以上是液體，冷至 t_2 時從液體內會生成 α 固溶體晶粒。這 α 晶粒隨溫度下降而增加。冷至 798°C 時，青銅



插圖五 青銅平衡狀態圖 (Sn量在35%以下部份)

內有液體和 α 固溶體，這時液體中 Sn 含量約為 25.2%，固溶體內 Sn 含量約為 13.5%，其重量比為：液體： α 固溶體 = $\overline{mb}:\overline{me}$ 。在此溫度全部的液體和一部份的 α 固溶體發生反應，變為 β 固溶體 (22% Sn)。這種反應完成後青銅的組織變為 α 固溶體 (13.5% Sn) 和 β 固溶體的混合組織。其重量之比例為 $\alpha:\beta = \overline{mf}:\overline{mb}$ ，隨溫度下降 α 和 β 內的 Sn 量含各沿曲線 bc 及 fg 變化。溫度降至 586°C 時， α 的 Sn 量變為 15.8%， β 的 Sn 量變為 27%，其重量比為 $\alpha:\beta = \overline{ng}:\overline{nc}$ ，在此溫度 β 固溶體會變為 α 固溶體 (15.8% Sn) 和 γ 固溶體的混合物。原來的 α 固溶體則不變，即在此溫度青銅的組織變為 α 固溶體 (15.8% Sn) 和 $(\alpha+\gamma)$ 之混合物之混合組織，兩者的重量比為 $\alpha:(\alpha+\gamma) = \overline{ng}:\overline{nc}$ 。溫度再下降至 520°C 時，組織內的 α 的總量和 γ 之量比 = $\overline{qi}:\overline{qd}$ 。在此溫度 γ 固溶體會變為 α (15.8% Sn) + δ ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, 32.55% Sn) 之混合物，所以變化完成後，青銅的組織變為 α 固溶體 (15.8% Sn) 和 $(\alpha+\delta)$ 的混合組織，這組織冷至常溫不變。

上述的青銅組織，是將青銅從溶液狀態以極慢的冷速冷卻時所得者，但對通常的鑄件來講，因其冷卻速度較快，故通常得不到與上述相同的組織之砂模鑄件。如果錫有 7%，金屬模鑄件有錫 5%，則在高溫處會生成 β 固溶體，所以常溫的鑄件錫的含量低於 15.8% 時，亦常發生 $\alpha+\delta$ 的混合物，如插圖三所示。但這組織是不平衡的。假如在適當的溫度（例如 600°C）加上相當時間的熱， $\alpha+\delta$ 混合組織即消失，而變為平衡組織 α 。

3. 青銅的機械性質

從上項的說明可知，青銅所含的 Sn 量不同時，在常溫下顯微鏡組織亦不相同，因為組織內的 α 固溶體及 $\alpha+\delta$ 的混合物之形狀，粗細，分佈及方向等不同，其機械性質亦異，今將青銅平衡圖中所示的各固溶體及金屬間

化合物之機械性質總列如表 3，由表可知， α 質軟， δ 質脆硬，所以 $\alpha + \delta$

表 3 青銅組織內各種固溶體及金屬間化合物之機械性質

相	性 質
α	銅赤色或橙黃色，質軟富於延展性，強度低
β	橙黃色，強度大於 α ，但延展性較差
γ	在高溫時的強度大於 β
$\delta(\text{Cu}_{31}\text{Sn}_7)$	白色，硬脆
$\varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$	灰白色，脆性低於 δ

混合物的性質為 α 和 δ 的平均。如果在 $\alpha + \delta$ 的量多於 α ，則青銅的硬度及強度相當高，但質較脆。青銅組織內的 α 固溶體和 $\alpha + \delta$ 混合物之量比，因含 Sn 量而不同，所以其機械性質也隨含 Sn 量而變，插圖六表示退火狀態的青銅之含 Sn 量對機械性質之關係，由圖可知在 Sn 15% 以下，隨 Sn 增加其硬度也慢慢增加。Sn 大於 15% 時，組織內生成 $\alpha + \delta$ 混合物，硬度急劇增加。抗拉強度最初隨 Sn% 而增加，在 Sn 17-20% 變為最大，以後急減。伸長率在 Sn 2-3% 處最大，以後顯著減少。

4. 六齊和青銅的機械性質

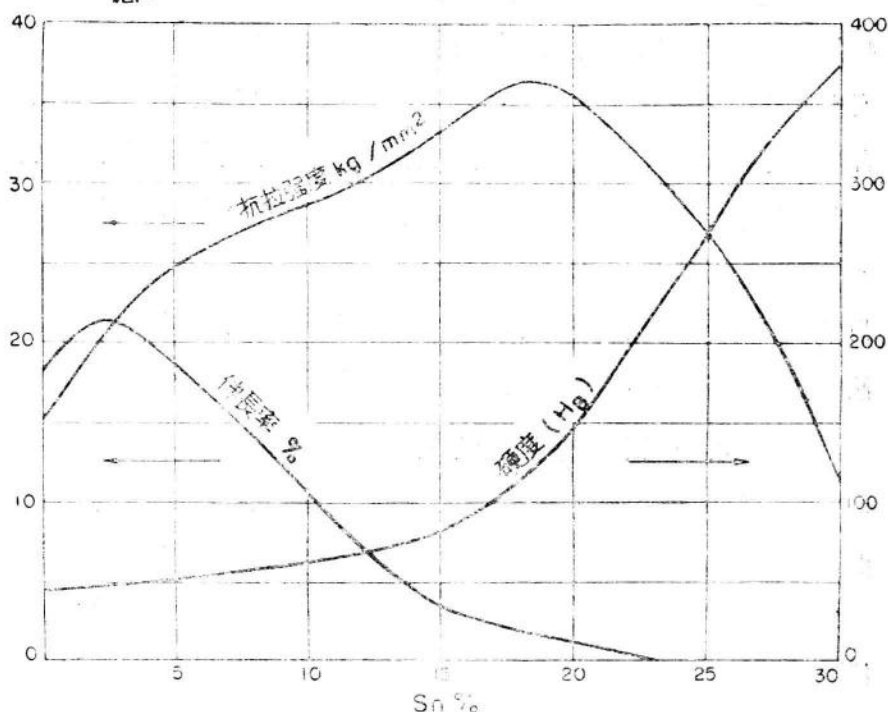
如果以青銅的機械性質與其組成的關係而言，六齊的規定非常可能是由長期鑄造經驗的累積所達到的中國古代最佳青銅成分的比例。

青銅所含銅與錫的比例與其機械性質的關係，已見插圖六的曲線及上節說明，插圖六所示青銅其含錫量由 0 到 30%，因為實用上青銅中錫的含量鮮有超過此一限度的。抗拉強度 (tensile stress) 在錫約為 18% 處最

高，約為 35Kg/mm^2 ，錫為 30% 時則約為 12Kg/mm^2 。次言其伸長率，伸長率以含錫量約為 2.5% 時最高約為 21% ，含錫量越多伸長率越小，至含量為 23% 時則降為 0 。青銅之硬度大致與錫之含量成正比，硬度由純銅之 $H_B 50$ ，到含錫量 30% 時約為 $H_B 375$ 。

茲任選六齊已規定成分之三項器物，鐘、戈及殺矢，並暫不考慮鑄造條件對鑄物之影響及鐘所特需之音響效果，做一所須機械條件之估計。然後再與以上已知的各種成分青銅之機械效應比較，以選擇適當的合金成分。鐘、戈及殺矢的機械性質可做如次的假定：

- a. 鐘鼎：須耐敲擊；具相當的硬度唯並非主要條件；伸長率不須考慮。



插圖六 青銅中的Sn量對機械性質的影響

- b. 戈戟：用以砍伐；有刃，硬度為重要條件之一；須耐衝擊，抗拉強度亦須相當高。
- c. 削，殺矢：主要的是利用它的鋒刃，受折斷及衝擊的力不大，故最重要的是硬度。

如果以上諸項的假定與實際的需要相差不遠，那麼依挿圖六所示青銅成分與抗拉強度，伸長率和硬度的關係，則鑄鐘的青銅錫的成分當在20%左右；殺矢可在30%以上；而戈的錫含量如在25%左右亦稱允當，因這一成分兼顧了硬度和抗拉強度。如將以上假定與六齊所規定這三種器物的成分作一比較，則可發現兩者甚為相似。

考工記⁽⁴⁴⁾曰：『金有六齊。六分其金而錫居一，謂之鐘鼎之齊。五分其金而錫居一，謂之斧斤之齊。四分其金而錫居一，謂之戈戟之齊。三分其金而錫居一，謂之大刃之齊。五分其金而錫居二，謂之削殺矢之齊。金錫半謂之鑿隧之齊』。上述六齊的成分如所謂鐘鼎之齊曰：『六分其金而錫居一』可以有兩種解釋：即銅六分而錫一分；或銅與錫共計六分而錫為一分。將兩種解釋換算為百分比可如表4所示。⁽⁴⁵⁾

茲將根據近代之青銅機械性質的知識，所得青銅之組成結果，與上述考工記六齊之組成作一比較可得如表5所示。兩者相差在百分之五左右。

表 4 考工記所述六齊的二種計算方法

考工記規定之六齊		原書載六齊之法	甲 種 計 算 法	乙 種 計 算 法
在 上 齊 者	1.鐘、鼎	六分其金而錫居一	銅83.33%錫16.66%(5:1)	銅85.71%錫14.29%(6:1)
	2.斧、斤	五分其金而錫居一	銅80.00%錫20.00%(4:1)	銅83.33%錫16.66%(5:1)
	3.戈、戟	四分其金而錫居一	銅75.00%錫25.33%(3:1)	銅80.00%錫20.00%(4:1)
在 下 齊 者	4.大刃	三分其金而錫居一	銅66.66%錫33.33%(2:1)	銅75.00%錫25.00%(3:1)
	5.削、殺矢	五分其金而錫居二	銅60.00%錫40.00%(3:2)	銅71.43%錫28.57%(5:2)
	6.鑿、燧	金錫半	銅50.00%錫50.00%(1:1)	銅50.00%錫50.00%(1:1)

表 5 六齊及根據六齊之機械性質所得的青銅中錫的成份對照表

合 金 名 稱	六 齊 之 法 %	根 據 青 銅 機 械 性 質 %
鐘 鼎 之 齊	14.29—16.66	20 左右
戈 戟 之 齊	20.00—25.33	25 左右
削 殺 矢 之 齊	28.57—40.00	30 左右

表 5 右方所列是根據青銅機械性質所估計者，為一大約之估計，進一步之研究當可得到較詳盡之結果。梁津氏曾廣泛的將周代青銅器作化學成分的分析，證明「凡確可審定之周器，其分析結果多與考工記頗為相合，其差恒不出百分之五的範圍」⁽⁴⁾。

六齊的形成在技術發展史上是一個很有意義的例子。在六齊形成之前，如在殷商時代，合金成份的規定就並不嚴格⁽⁴⁾。我認為周代末年所形成的六齊是累積了這之前鑄造青銅合金的經驗，所形成的合金成分與器物

的關係，綜合而得的結果。這一成分關係既然與近代科學所指引的成分相近（例如，具體的事實，近代日本鑄鐘其成分即為 Cu 80.8%，Sn 15.5%，Zn 0.7%）⁴⁸。證明了這是由長期的試探、失敗、改進所得的近於完善的成果。Leslie D. Hayes⁴⁹說得好：『促使現代的設計工作成為相當準確的科學，乃是仰賴於原理和定律的發現，在此之前，所有的設計都是實驗性質的。最初和猜測很少不同，但是由於經驗的累積，揚棄了那些不實用的，費錢費力的方法，而逐漸形成較為準確的法則』。如果六齊的形成也同樣有這一過程的話，中國古代青銅器的化學分析，無疑的，會在合金發展史上顯示其地位，換言之，即具有年代學的意義存在。當然六齊與古代青銅器合金成分的關係，所牽涉的範圍頗廣，比如當時原料的供給是否有限制，其是否為用器或禮器，以及地域的限制等等。不過六齊的發展無論如何應視為青銅鑄造史上的一支有效尺度。

本報告所檢查的試料為安陽出土殷代的青銅盃碎片，根據金相學分析的結果，其錫的含量約在15%到20%之間。六齊並未規定盃的化學成分，惟核以如上所述其成分與鐘鼎之齊相倣；或在鐘鼎之齊中屬含錫量較多之區域，因盃較之鐘鼎須要較大的硬度。

VI 實驗結果

盃片試料或多或少皆已銹蝕，外表縱屬未被銅銹覆蓋且顯金屬光澤的，在顯微鏡觀察下，得知銹蝕仍不可免。其中有數件試料外表呈鉛灰色，惟據顯微鏡觀察仍屬青銅。

青銅的銹蝕作用通常皆從 $\alpha + \delta$ 共析混合物開始，完全被銹蝕後，始擴展至 α 固溶體部份⁵⁰。PL. IV 1 示前額部份的試料 1 浸蝕後的銹蝕部份