

# 中子无损分析技术在西汉铜铁箭镞中的应用研究

报告人:赵凤燕

西安市文物保护考古研究院

Email: fyzhao717@163.com





## 目录

1. 介绍

2. 样品与实验

3. 结果与讨论

4. 结语



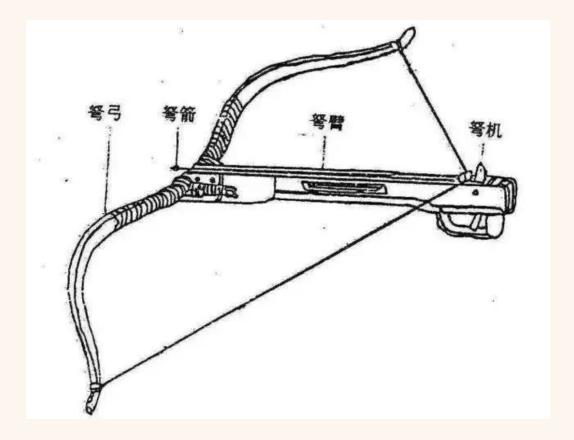
# 

# 介绍



◆ "国之大事,在祀与戎"。军事在国家形成和发展的过程中扮演着重要角色,而武器是一个国家军事实力的重要体现。考古发现,秦汉时期的进攻性武器主要有剑、刀、矛、戈、镞等。秦陵一号坑出土铜镞达38000多件,另有2件铁铤铜镞和1件铁镞。汉长安城武库遗址出土铜镞44件,铁铤铜镞153件,铁镞1131件。因镞的数量比较多,可将其作为考察秦汉时期军事实力的主要依据之一。





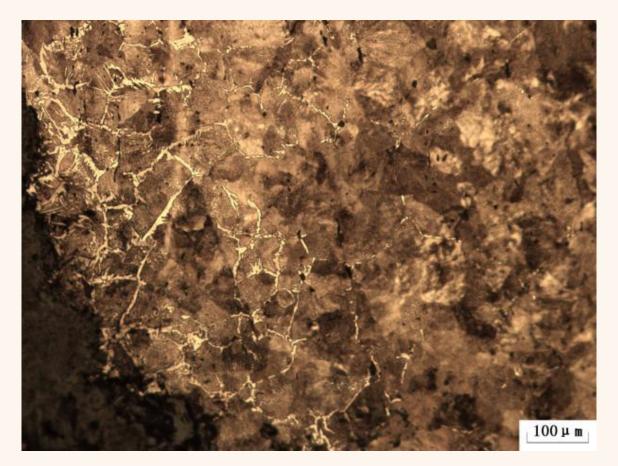
◆ 在几百上千年的埋藏环境中,铜铁质文物极易腐蚀。 对于复合金属 材料制成的铁铤铜镞尤其如此。 因此,考古出土的铜铁箭镞大多已 锈迹斑斑,需进行保护修复处理。

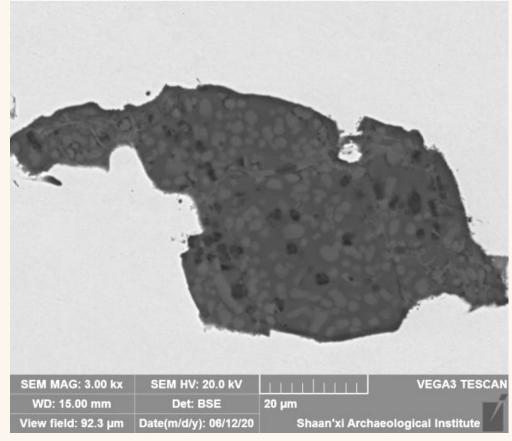






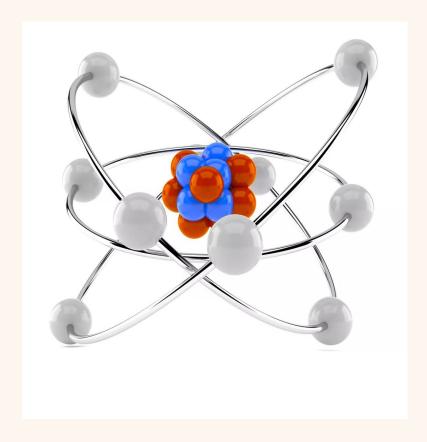
◆ 需进行制作工艺和腐蚀特征研究。传统方法主要是对文物进行取样,采用金相显微分析和SEM-EDS等方法,对样品截面进行金相组织和元素成分检测。采用X光探伤技术了解内部结构和腐蚀状况。采用XRD和Raman等技术对锈蚀产物进行分析。这些方法具有显著优势,但也存在局部分析、有损取样等局限性。







- ◆ 原子由原子核和带负电的电子构成,其中原子核包括带正电的质子和不带电的中子。中子与X射线相比,具有更高穿透性和更强的元素辨识力。
- ◆ 过去几十年,中子共振俘获分析(NRCA)、中子衍射(ND)和中子层析成像(NT)三种无损分析技术在国外特别是欧洲较多地应用于文化遗产领域。但是在中国文物领域的应用尚处起步阶段。





#### 1. Introduction

The earliest bimetallic artifacts found in Hebei province and Beijing are bronze Yues with meteoritic iron blades dating to the Middle Shang Period (14th century BC). Various bimetallic objects such as a bronze dagger with an iron blade, an iron Ben with a bronze hilt, an iron sword with a bronze hilt and an iron knife with a bronze hilt dated from Western Zhou Dynasty (11-8th century BC) to early Spring and Autumn period (770-476 BC) were found in Henan and Shaanxi province [1], from the central plain and surrounding area. Iron as a precious material was often used together with bronze tools and weapons before the advent of its mass production in the Late Bronze Age of ancient China Recently two typical iron-bronze bimetallic artifacts, iron-blade bronze chipping knife and iron-blade bronze dagger axe (Ge in Chinese), were found in Liangdaicun village, Han cheng city, Shanxi province, which are examined technically by metallography [2], the two bimetallic artifacts are dated to early Spring and Autumn period (770-476 BC).

There are two kinds of bimetallic artifact in Chinese archaeological finds, iron-bronze combined mechanically, and bronze with different tin contents on corresponding parts of a sword. During the This kind of bimetallic bronze sword was only found in South China, within the area of the Chu culture and its southward neighbours.

Some himetallic bronze swords excavated at liangxi. Zheijang Hunan and Guangdong were subjected to preliminarily alloy compositional analyses [3,4,5] showing higher tin contents for the blade as compared with the back. Four himetallic bronze sword fragments collected by the Shanghai Museum were examined using X-ray fluorescence: the tin content in the blade was found to be 22-24 wt%. while the back had 8-15 wt% tin [6.7]. Simulation experiments designed by the author were used to reconstruct the casting processes: the back of the blade is cast first followed by annealing the tenon slightly, and then the piece-mould of the blade with finished back inset is prepared for pouring. The back and blade would be integrated into a completed sword after the liquid metal solidification and shrinkage (see Fig. 1, the middle part is finished firstly and then inserting to the piece-mould with the blade hollow). Two bronze bimetallic swords dating to early Warring States Period (476-221BC) unearthed from Xintai city, Shandong province, were analyzed by X-ray, CT, XRF and metallography, which show the low and high tin bronze alloy are used respectively on spine and blade for every sword [8]

 第 32 毫 第 4 期
 文物保护与考古科学
 Vol.32, No. 4

 2020 年 8 月
 SCIENCES OF CONSERVATION AND ARCHAEOLOGY
 Aug. 2020

文章编号:1005-1538(2020)04-0117-08

#### 中子衍射和成像技术在文物领域中的应用进展

赵凤燕1,2,孙满利1,铁付德1

(1. 药北大学文化遗产学院,陕西药安 710069; 2. 西安市文物保护考古研究院,陕西药安 710068)

摘要:中子衍射和成像技术是利用中子来穿透性强,元素分辨率高等特点,对物体进行原住,无报和块扫档,实现 材料组成定性定量分析构构部结构可视化检测。在此通过介绍中于衍射和成像技术的基本原理和特点,思结其在 固内外文物领域的应用研究现状,显示中于衍射和成像技术在文物研究中的突出优势和广阔应用前景,为其在中 图化进序保护领域的应用研究提供参考。

天健河: 中于衍射; 中子成像; 文物; 无模检测 中国分类号: K854; 0439 文版标识码: A DOI:10.163349,cnki.cn31-1652/k.2020.04.016

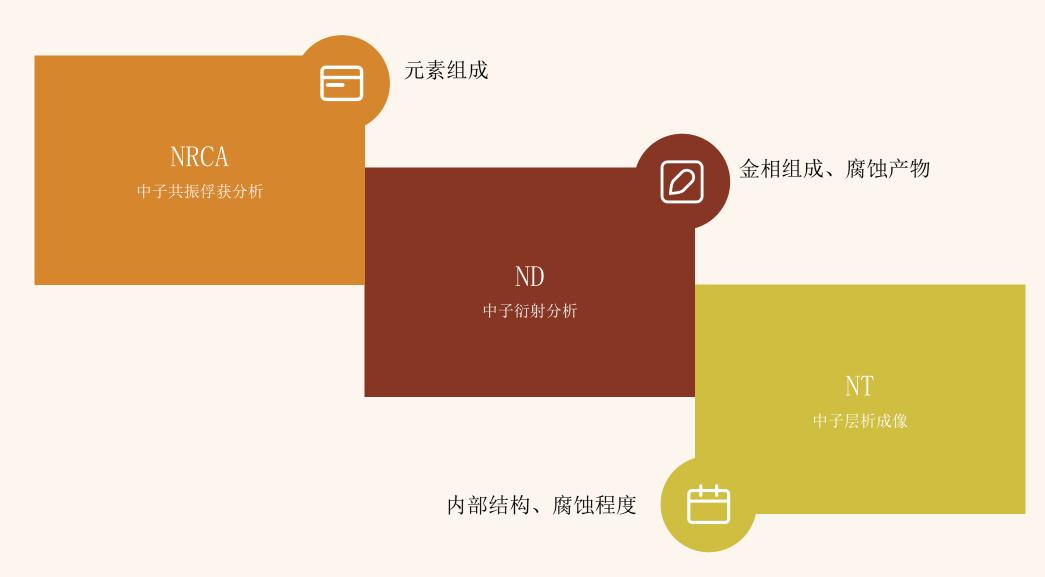
#### 0 引言

随着现代科学技术的发展,越来越多的分析检 测技术应用于文物领域。由于文物的不可再生性和 珍贵性,无损检测技术已成为文物研究人员优先考 虑的检测方式。目前在文物领域主要采用射线、超 声波、红外、拉曼光谱、太赫兹等无损检测技术,对文 物的内部结构、化学成分和物质结构等进行检测,以 达到认知文物材质、制作工艺、制作产地、劣化过程 和保存状况的目的。例如,在检测文物内部结构方 面,超声波 CT 技术可用于检测石质文物的风化程 度和内部裂隙发育情况[1-2]。在化学成分和物质结 构分析中: 近红外光谱为研究软玉类别提供可行 性[3];显微拉曼光谱可提供纸张表面的颜料成分和 老化信息[4]:太赫兹技术可用于陶瓷、石质、木质等 文物的物质成分分析和内部结构成像探测图。文 物领域中常用的射线无损检测技术主要是X射线 密度比较大的物质; 软 X 射线可透照瓷器、漆木器 和书画等小型文物 [X 射线荧光光谱可应用于了

中子衍射和中子成像。其中,在国际上中子体化技术从20世纪70年代开始应用于文物领域<sup>10</sup>。国内研究者则是从20世纪80年代开始应用于文物领域技术应用于文物标品的成分分析和产地测源研究<sup>10</sup>。通过该技术,各始皇陵兵马僑陶土,唐三彩胎、青白完胎等陶瓷文物样品得以分析研究<sup>100-10</sup>。与中于活化技术相比,中子衍射和中子成像技术在同户文物领域的应用却几乎为空白。贵推等<sup>101</sup> 学者曾采用中子衍射技术对3 枚宋代铁筏进行了相组成。合金成分和锈蚀产物成分无损分析,结果表明铁线为铸造而成,主要物和为核素体和渗碳体(含 Fe,P), 铸快产物以针铁矿为主<sup>101</sup>。另外,他们还采用相同方法分析了1个战国复合倾倒样品,发现基体组织包括α相(含两种不同锡含量的组织)。3 相和 8 相,平均含锡量为 166% ~ 18%,铅为 7% <sup>103</sup>。

本工作通过介绍中子衍射和中子成像技术的基本原理与特点, 執理这两种技术在国际文物领域的 应用研究现状,对它们在国内文物领域的应用前紧 进行展型,以期为国内文物领域的无损分析检测研 完提供补充与参考。







# 样品与实验

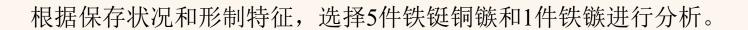


西安北郊雅荷中央广场 西汉中期墓葬M36



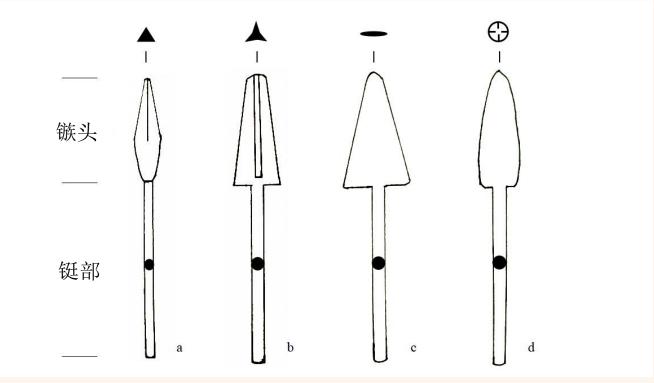


### 1. 样品



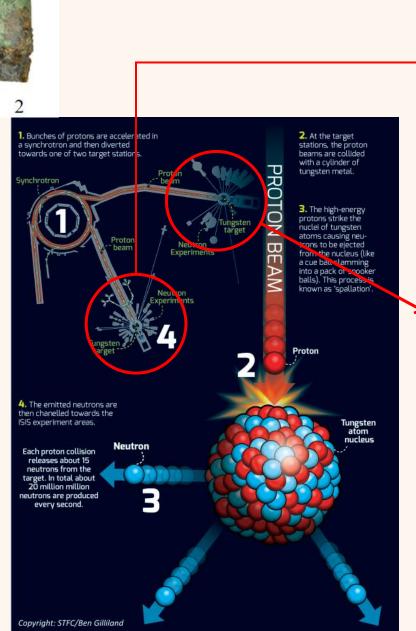






英国卢瑟福阿普尔顿实验室 ISIS散裂中子源







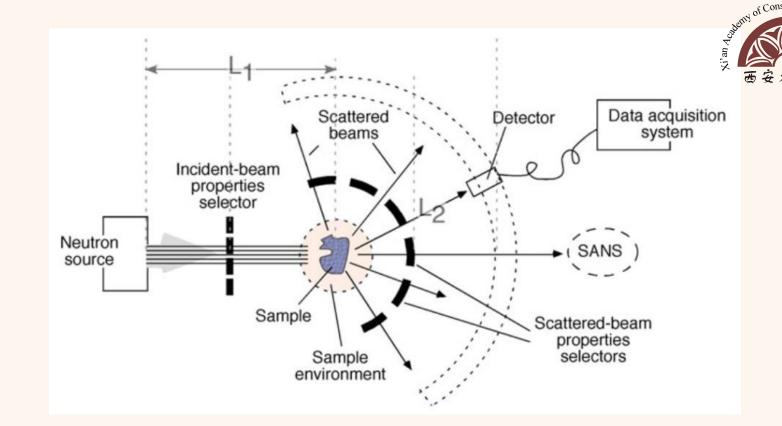
### INES: NRCA & ND





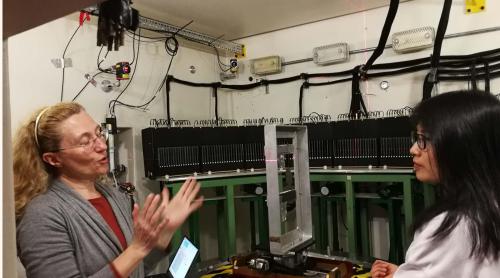
## **INES**

(Italian Neutron Experimental Station)





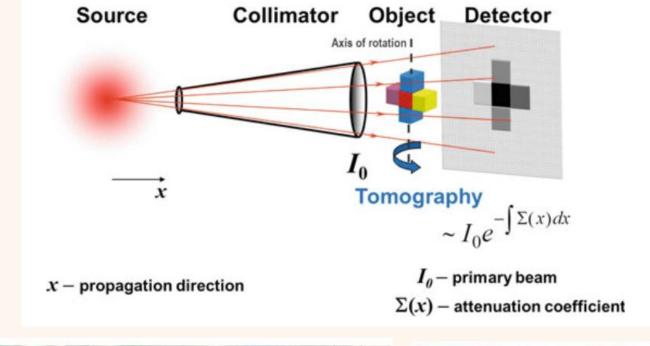


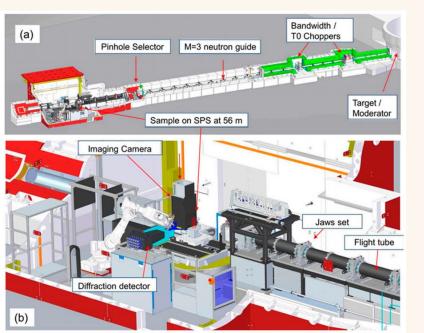


# of Conservation and Atomorphis A 安考古院

### **IMAT**

(Imagine and Materials Science and Engineering)









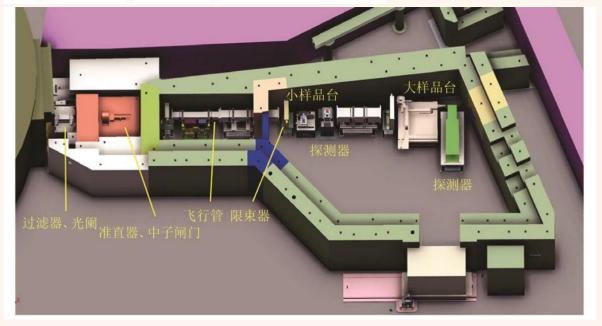
中国原子能科学研究院 中国先进研究堆*CARR* 







热中子成像装置



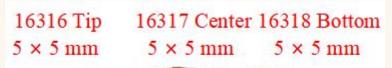


# 9

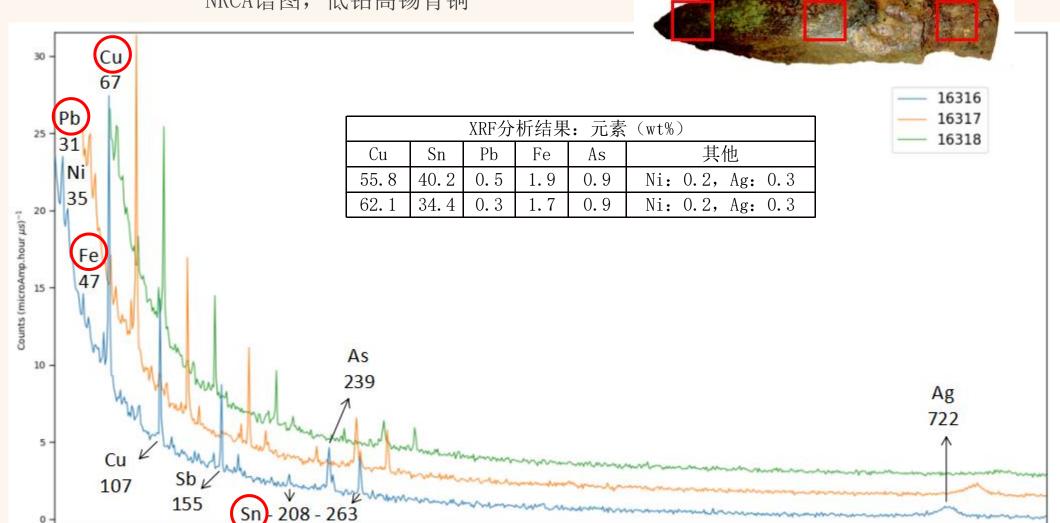
# 结果与讨论

### 1. 元素组成







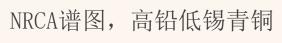


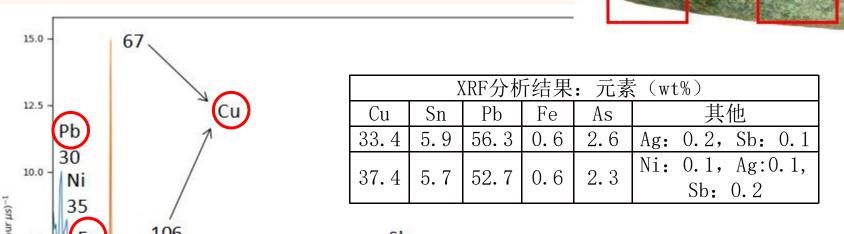
Time-of-flight (µs)

### 1. 元素组成

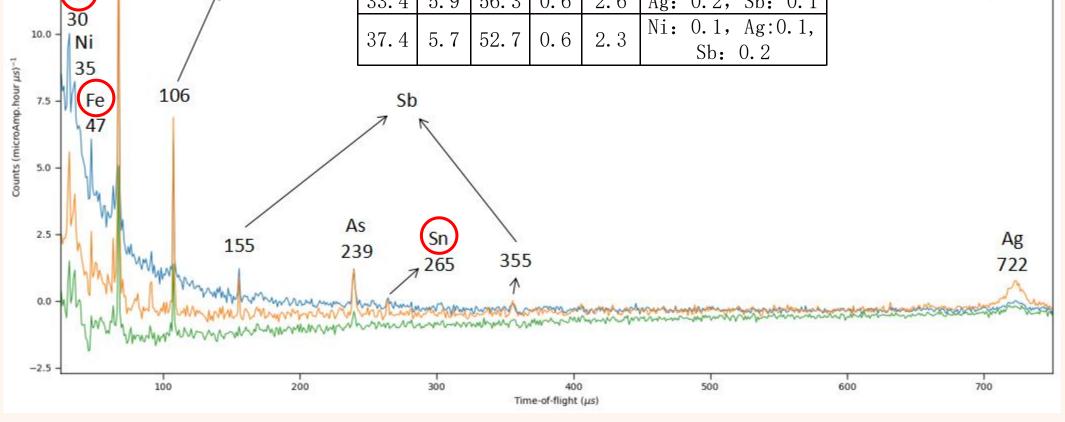
16309 Tip 10 × 10 mm 16308 Center 10 × 10 mm 16307 Bottom 5 × 5 mm







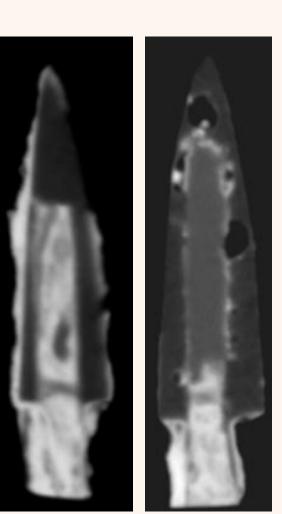


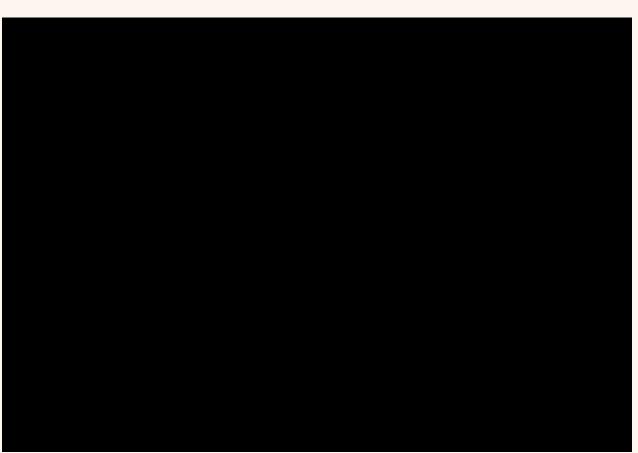


Conservation and Achieved the State of Conservation and Achieved the Conservation and Achieved the Conservation and Achieved the Conse

根据NT影像,铁铤铜镞中,铁铤一端被铜镞包裹。

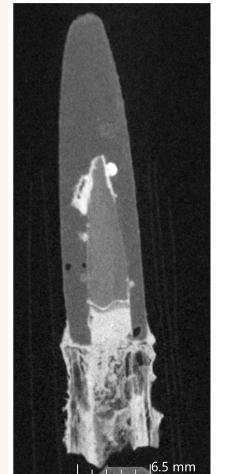


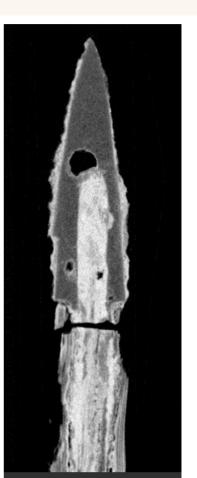




铁铤与铜镞为铸接相连。

5

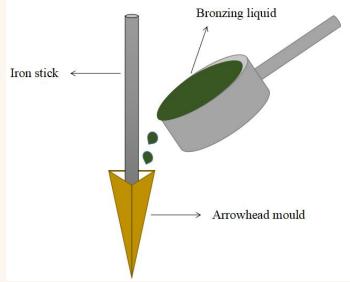






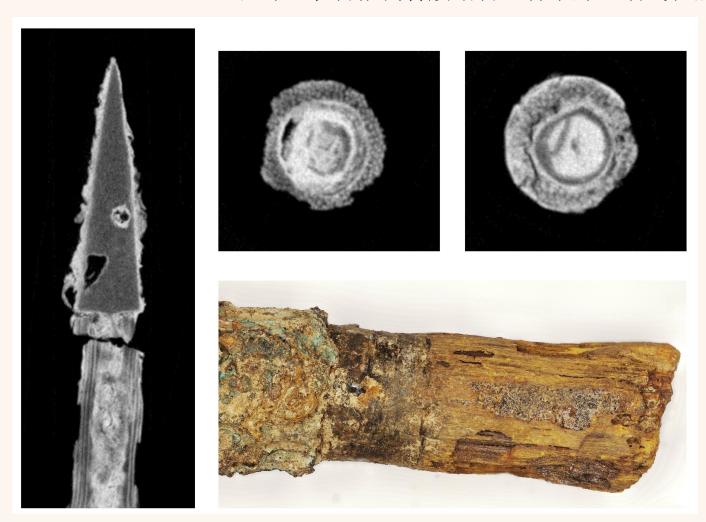
3D重建

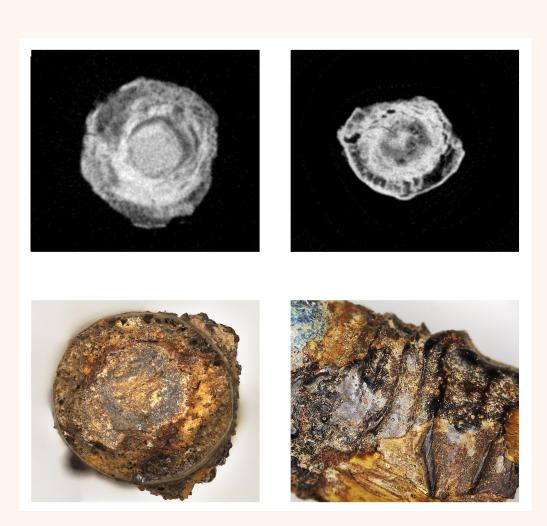






铤外包裹物推测含胶结物、竹木片、细线和黑漆。

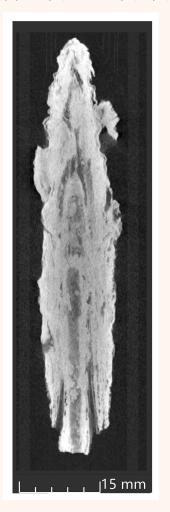


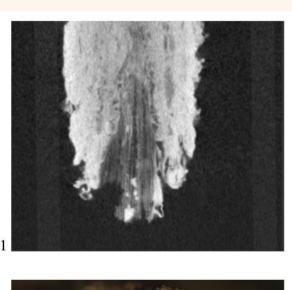




铁铤与铁镞为分铸后机械连接,连接部位以竹木材料填充。







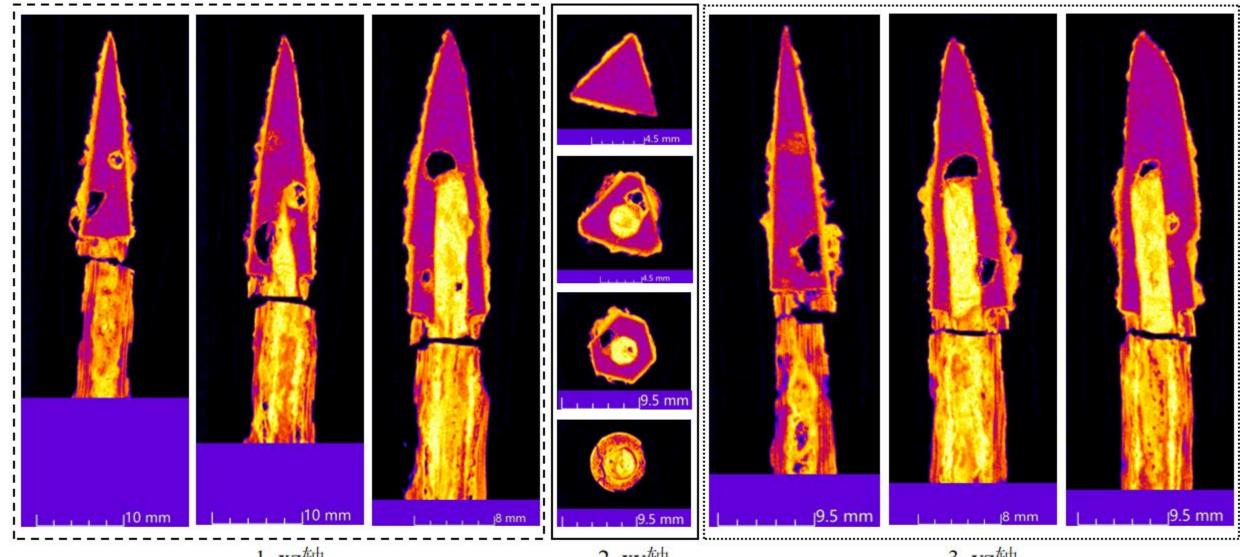






### 3. 腐蚀程度



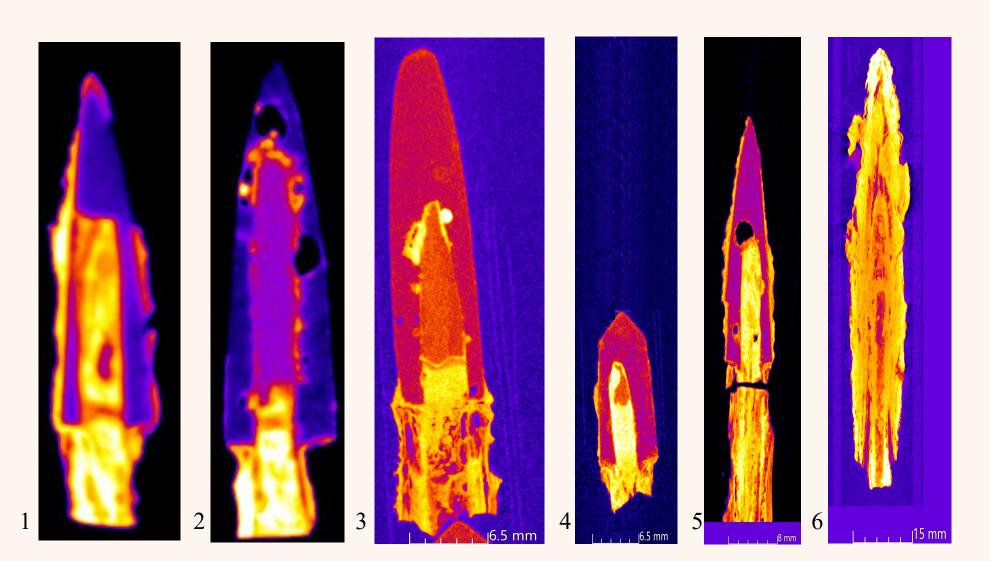


1. xz轴 2. xy轴 3. yz轴

### 3. 腐蚀程度

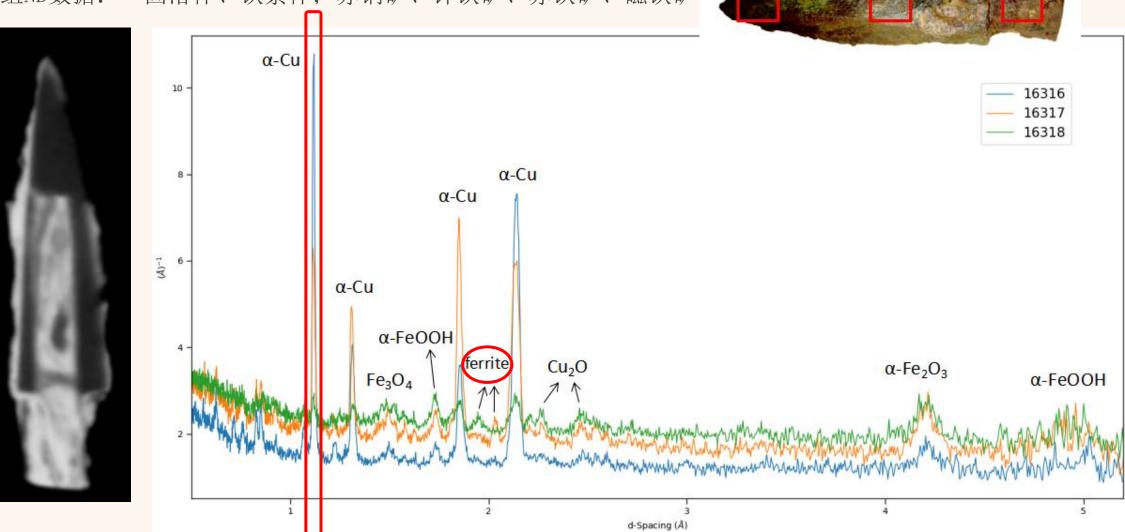


铁铤铜镞中,铁铤比铜镞腐蚀严重。1、4、5、6箭镞的铁铤和6号铁镞几乎已完全腐蚀,没有铁芯。



### 4. 金相组织与腐蚀产物

第8组ND数据: α固溶体、铁素体;赤铜矿、针铁矿、赤铁矿、磁铁矿



16316 Tip

 $5 \times 5 \text{ mm}$ 

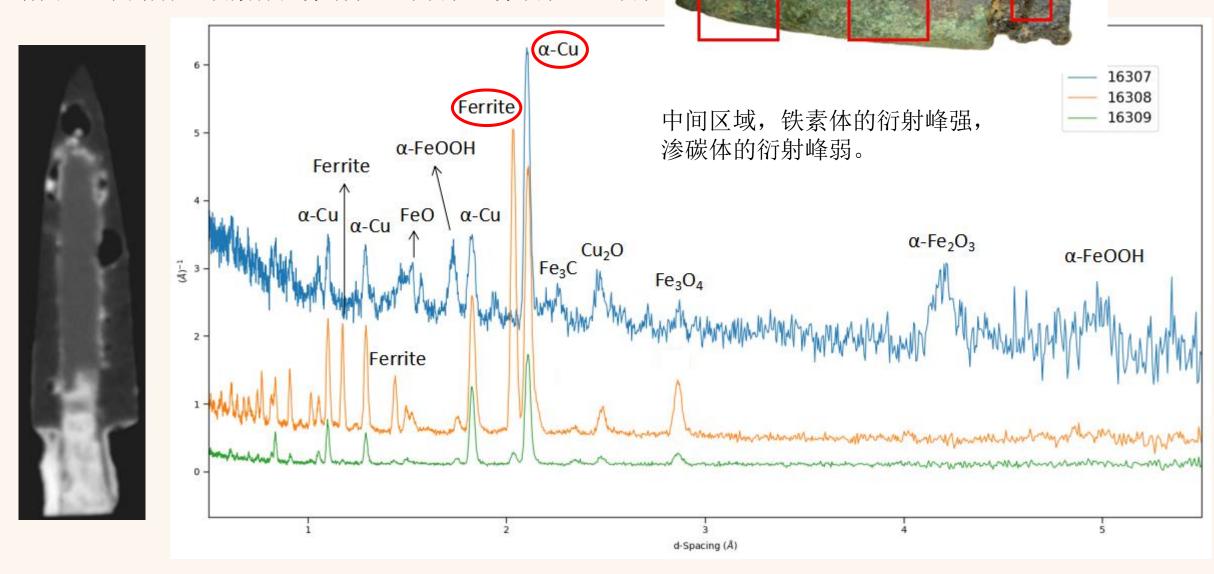
 $5 \times 5 \text{ mm}$ 

 $5 \times 5 \text{ mm}$ 



### 4. 金相组织与腐蚀产物

ND谱图: α 固溶体、铁素体; 赤铜矿、针铁矿、赤铁矿、磁铁矿



16309 Tip

 $10 \times 10 \text{ mm}$ 

16308 Center

 $10 \times 10 \text{ mm}$ 

16307 Bottom

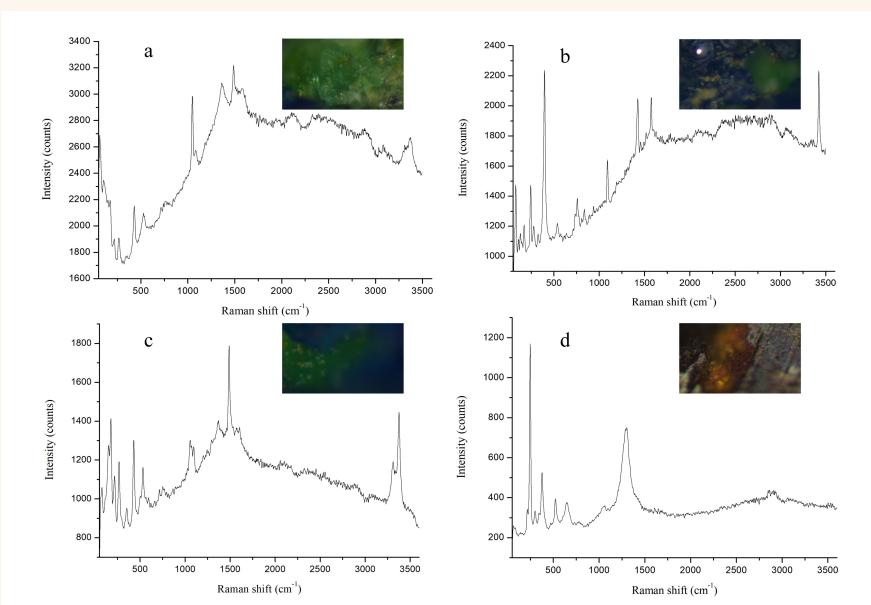
 $5 \times 5 \text{ mm}$ 

### 4. 金相组织与腐蚀产物



白铅矿

孔雀石



蓝铜矿

纤铁矿



# 

# 结语

### 结语





### 材质种类

▶ 铜镞为铅锡青铜合金,铁 铤可能为熟铁材质。



### 制作工艺

▶ 铁铤铜镞中,铤与镞为铸接 相连,铤外包裹物推测含胶 结物、竹木片、细线和黑漆。 铁镞中,铤与镞为分铸后机 械连接,连接部位以竹木材 料填充。



### 腐蚀程度

▶ 铜镞保存较好,铁镞与铁 铤均腐蚀严重,部分已无 铁芯。



### 腐蚀产物

▶ 腐蚀产物主要包括赤铜矿、 针铁矿、赤铁矿和磁铁矿。 另外还有少量白铅矿、蓝 铜矿、孔雀石和纤铁矿。

## 敬请各位专家批评指正!

- 本研究为国家社科基金项目"西安出土两汉铁器材质与制作技术研究"(编号22FKGB010)的阶段性成果。
- 《Revealing the manufacturing and corrosion characteristics of Chinese archaeological metal arrows by non-destructive neutron techniques》(F. Y. Zhao, M. L. Sun, P. X. Li, A. Scherillo, F. Grazzi, W. Kockelmann, F. Guo, C. Wu, Y. P. Wang)己发表于《Archaeological and Anthropological Sciences》(2024年3月,https://doi.org/10.1007/s12520-024-01957-y);
- 《西安汉墓出土铜铁箭镞的中子成像分析》(赵凤燕,王艳朋,武梅梅, 贺林峰)已发表于《文博》(2024年第2期)。



Designed by **iSHEJI**  $\circ \circ \circ \rightarrow$