

# 福州开元寺铁佛的 XPS 分析

唐 电, 王 欣, 陈孔发

(福州大学材料科学与工程学院, 福建福州 350108)

**摘要:** 福州开元寺铁佛是国内外现存的最大古代铁佛像。应用X射线光电子能谱技术, 对该铁佛近表面和近心部区域样品Fe的2p和C的1s谱线进行分峰拟合, 确定了铁佛表面存在的 $\alpha$ -Fe、Fe<sub>3</sub>C、石墨、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiC的摩尔含量。鉴定了铁佛表面的腐蚀产物为 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 确认了其近表面和近心部区域分属白口组织和麻口组织, 其中的SiC来自抛光剂, 并计算获得了渗碳体的石墨转化率 $R$ , 分别为5.45 mol%和21.7 mol%。分析了铁佛的金相组织特点与成因, 讨论其显著抗腐蚀的原因, 阐述了XPS用于铸铁(特别是铁器文物)研究的优势, 企望本文的分析方法可资参考。

**关键词:** 福州开元寺; 铁佛; XPS; 腐蚀产物; 组织结构

X射线光电子能谱(XPS)是Siegbahn教授开发的材料测试技术, 于1981年荣获诺贝尔奖。此后, 人们利用其优异的分析手段, 进行物相结构、化学价态以及定量的分析<sup>[1-2]</sup>, 在高技术和表、界面领域中被广泛应用, 相对而言, 在传统材料中的应用却较少报道。关于铸铁, 我们初步检索, 查到两篇论文, 一是针对我国明代铁炮的研究<sup>[3]</sup>, 另一是有关延性铸铁高温腐蚀的研究<sup>[4]</sup>, 这两篇文章仅根据XPS谱线轮廓进行物相的鉴定, 而未采用分峰拟合以及定量分析的方法。

福州开元寺供奉着一尊唐宋年代铸造的大铁佛, 该铁佛(以下简称开元铁佛)是世界上现存的最大古代铁佛像<sup>[5]</sup>。中央电视台曾制作了《铁佛之谜》的专题节目。习近平总书记指出<sup>[6]</sup>, “大铁佛是我们的先人掌握高超的冶铸技术的证明。”福州大学应邀组织团队, 主持对该铁佛的全面研究<sup>[7]</sup>。本团队尝试采用XPS的定量分析手段, 确定这一重要文物的腐蚀产物、物相种类及其成分, 进而分析其金相组织特点与成因, 并讨论其显著抗腐蚀的原因。鉴于国内外有关铸铁的XPS研究十分有限, 期望本研究的分析方法可为铸铁(特别是铁器文物)的研究提供参考。

## 1 试验方法

### 1.1 取样

图1为开元铁佛的背视及剖面示意图。本团队通过铁佛后背中心处开启的一个小孔, 在后背门洞右侧分别切取两个生铁样品, 一个接近铁佛外壁表面, 见图1放大区中的标记S, 即在粘土层下方的生铁表面处; 另一个靠近铁佛的心部, 见图1放大区中的标记C, 即大约离外壁表面3 cm处。两个生铁样品(分别简称近心部样品和近表层样品)采用胶木粉热压镶嵌固定, 露出原表面。将镶嵌的样品去除生铁表面锈蚀层后, 经砂

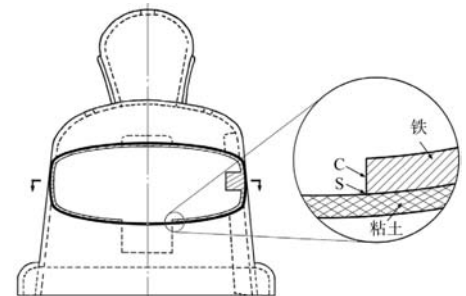


图1 开元铁佛的背视及剖面示意图, S和C分别为近表层和近心部的位置

Fig. 1 Schematic diagram of back view with a section of the Kaiyuan iron Buddha, S and C indicating the regions near surface and near core, respectively

作者简介:

唐电(1955-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事材料学、热加工及技术史的研究工作。E-mail: tangdian@fzu.edu.cn

中图分类号: TG113.1;  
K876.4

文献标识码: A  
文章编号: 1001-4977(2023)  
05-0529-07

收稿日期:

2022-06-13 收到初稿,  
2022-07-21 收到修订稿。

轮和砂纸磨削约0.2 mm，最后加以抛光，制成XPS试样。

## 1.2 测试方法

样品的XPS分析设备是Thermo Scientific公司型号为K-Alpha+的XPS光电子能谱仪。采用Al K $\alpha$  X射线发射源（1486.6 eV），功率100 W，全谱通过能150 eV，窄扫描通过能50 eV，测试真空度 $<10^{-8}$  mbar。为降低铁锈层和表面污染物的影响，每次测试前均用Ar $^{+}$ 溅射60 s，Ar $^{+}$ 溅射速度约为30 nm/min，以Ta $_2$ O $_5$ 参考标准进行刻蚀。样品经全谱扫描后，对Fe、C、P、Mn、Si、S等元素进行窄区扫描，获得了XPS高分辨图谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 近表层样品的分析

#### 2.1.1 含Fe物质

图2为近表层样品的XPS Fe 2p谱线及其分峰拟合的曲线。经拟合发现，在Fe元素的701~741 eV区间共存在20个峰（图3a），归属于Fe 2p $_{3/2}$ 和Fe 2p $_{1/2}$ 各有10个峰。通过将Fe 2p $_{3/2}$ 主要峰位与标准图谱<sup>[8]</sup>对比，大致可以判断样品表面主要由金属态的Fe和氧化态的Fe $_3$ C和

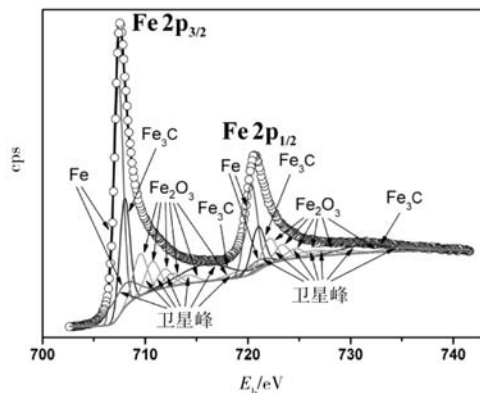


图2 福州开元寺铁佛近表面样品的Fe 2p的XPS谱图  
Fig. 2 The XPS Fe 2p spectra for the region near surface of the Kaiyuan iron Buddha

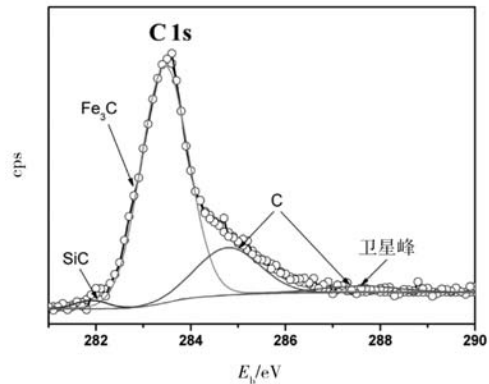


图3 福州开元寺铁佛近表层样品的C 1s的XPS谱图  
Fig. 3 The XPS C 1s spectra for the region near surface of the Kaiyuan iron Buddha

$\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ 所组成。将所拟合的电子结合能数据与参考文献进行比对（见表1），可知Fe主峰的测试值（707.0 eV），与手册的参考数据（706.8 eV）<sup>[8]</sup>相接近。Fe $_3$ C主峰的测试值（708.1 eV），与参考数据（708.1 eV）相同。 $\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ 主峰的测试值（709.8 eV），也与参考数据（709.8 eV）相同，从而确认该三种物质鉴定的正确性。

图2显示Fe 2p谱线中存在许多伴峰，也称为卫星峰，它们是各种振激峰的组合。由表1可见，Fe卫星峰的测试值（707.8 eV），与Fe的卫星峰的参考数据<sup>[9]</sup>（707.6 eV）接近。对 $\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ 而言，Grosvenor团队<sup>[10]</sup>最先发现其存在4个卫星峰，以后他们<sup>[11]</sup>更新了自己的成果，认为其应有5个卫星峰。本研究表明，用5个卫星峰来拟合可以获得更好的效果。表1可见，这5个卫星峰数据与文献[11]均非常接近。对于图2的715.8 eV的位置处的拟合峰，我们搜寻了Fe-C-O三元系中可能物质的特征峰<sup>[9-12]</sup>，却未查到可以对应的物质，所以它应该也是卫星峰。研究表明<sup>[13]</sup>，Fe及其氧化物大多具有卫星峰，是由于Fe及其化合物特殊的电子结构所赋予的。除却Fe和 $\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ ，该卫星峰只可能属于Fe $_3$ C。从主/伴峰的强度比看，该峰作为Fe $_3$ C的卫星峰也是符合的。

表1 近表层样品相关物质的Fe 2p $_{3/2}$ 和Fe 2p $_{1/2}$ 的结合能  
Table 1 The binding energy of the relevant Fe 2p $_{3/2}$  and Fe 2p $_{1/2}$  spectra for the region near surface eV

物质	拟合值				物质	参考值		
	2p $_{3/2}$	卫星峰	2p $_{1/2}$	卫星峰		2p $_{3/2}$	卫星峰	2p $_{1/2}$
Fe	707.0	707.8	720.2	720.8	Fe	706.8 <sup>[8]</sup>	707.6 <sup>[9]</sup>	720.1 <sup>[9]</sup>
Fe $_3$ C	708.1	715.8	721.0	731.1	Fe $_3$ C	708.1 <sup>[8]</sup>	-	-
		710.7		722.3			710.8 <sup>[11]</sup>	
		711.8		723.8			711.6 <sup>[11]</sup>	
		713.7		727.6			713.7 <sup>[11]</sup>	
		719.4		734.4			719.3 <sup>[11]</sup>	
$\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$	709.8	712.4	721.2	724.6	$\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$	709.8 <sup>[11]</sup>	712.7 <sup>[11]</sup>	-

对于大多数第四周期元素的XPS谱线,只需针对 $2p_{3/2}$ 的峰位进行分析。鉴于手册中存在Fe  $2p_{1/2}$ 主峰的数据<sup>[8]</sup>,所以本文也对Fe  $2p_{1/2}$ 的主峰加以拟合。实际上,由于Fe  $2p_{3/2}$ 存在着与Fe  $2p_{1/2}$ 主峰交叉的卫星峰,见图2,它们影响了各物相成分的计算,所以我们不得不对Fe  $2p_{1/2}$ 的所有的主/伴峰都加以拟合。最终拟合的Fe  $2p_{1/2}$ 、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $2p_{1/2}$ 和Fe<sub>3</sub>C  $2p_{1/2}$ 的10个主/伴峰峰位的数据均列于表1中。从表1可见,Fe  $2p_{1/2}$ 的主峰的数据与文献[8]的数据也非常接近。

### 2.1.2 含C物质

在近表层样品的C 1s的XPS谱线中(图3),谱线上出现四个峰。经与手册图谱以及结合能的参考数据<sup>[8]</sup>比对,认为主要存在三种含C物质,它们分别是共价态的Fe<sub>3</sub>C、单质C和共价态的SiC。Fe<sub>3</sub>C的测试值(283.5 eV),与其数据(283.9 eV)接近。众所周知,在生铁中的单质C应包含石墨和固溶碳两种存在形式,可是,两者的XPS谱线并不能分开(见图3)。在结合能手册和XPS数据库中,单质C的参考数据<sup>[8-9]</sup>在284.3~284.8 eV之间,相对分散,表2中,本文单质C的测试值(284.7 eV)处于其间。图3中处于287.6 eV的位置处存在很弱的峰,因其峰位与数据库<sup>[9]</sup>中C的卫星峰的数据(287.2 eV)相距不远,所以应是C的卫星峰。

表2 近表层样品相关物质的C 1s的结合能  
Table 2 The binding energy of the relevant C 1s spectra for the region near surface eV

物质	拟合值		物质	参考值	
	1s	卫星峰		1s	卫星峰
C	284.7	287.6	C	284.3 <sup>[8]</sup> , 284.5 <sup>[8]</sup> , 284.4 <sup>[9]</sup> , 284.8 <sup>[9]</sup>	287.2 <sup>[9]</sup>
Fe <sub>3</sub> C	283.5	-	Fe <sub>3</sub> C	283.9 <sup>[8]</sup>	-
SiC	281.8	-	SiC	282.4 <sup>[8]</sup>	-

### 2.1.3 物相成分

综合XPS Fe 2p和C 1s谱线分析可知,在近表层样品中存在Fe、Fe<sub>3</sub>C、C、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiC这五种物质。由于生铁中含单质Fe的物相是 $\alpha$ -Fe,而单质C则包含石墨和固溶碳这两种存在形式,所以可以确认,近表层样品中的物相有五种,即 $\alpha$ -Fe、Fe<sub>3</sub>C、石墨、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiC。由于生铁中 $\alpha$ -Fe的固溶碳大约为0.02%,因此可以从总碳量中分离出石墨和固溶碳的含量,最终计算确认了五种物相的相对摩尔含量,见表3。在铁佛的近表层区域中,如撇开样品表面的腐蚀附着物 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiC,样品由 $\alpha$ -Fe、Fe<sub>3</sub>C和石墨所构成。由表3可知,其中Fe<sub>3</sub>C为主要物相,而石墨相对很少,表明铁佛的近表层区域属于白口组织。

关于样品表面的腐蚀物和附着物,其中的氧化

表3 近表层样品表面物相的摩尔含量  
Table 3 The molar content of the surface phases for the region near surface 摩尔分数/%

$\alpha$ -Fe	Fe <sub>3</sub> C	石墨	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC
39.7	46.9	2.7	10.1	0.6

注: $\alpha$ -Fe取Fe-0.02% C

物,是我们在样品制备中刻意留下的,为的是要鉴定铁佛基体相邻处的腐蚀产物。上文谈及,制作XPS样品是经去除锈蚀层,磨削和抛光,似乎已去除大部分的表面氧化组织,仍然测出大约有10.1 mol %的 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,说明由于古佛放置千年,氧化腐蚀可达深层,样品表面仍然存留一定量氧化腐蚀坑。至于表面存在的附着物SiC,是因为抛光工序中我们采用了金刚砂抛光剂。金刚砂的主要成分是SiC,分析中发现0.6 mol % SiC,是由于存在微量的嵌入腐蚀坑的纳米SiC介质,在超声清洗后仍未被去除干净。XPS谱线的分峰拟合可以清晰分辨出SiC,所以它的存在并不影响相分析。

## 2.2 近心部样品的分析

### 2.2.1 含Fe物质

图4为近心部样品的XPS Fe 2p的谱线。在总轮廓上,近心部样品的两支曲线均与近表层样品的有显著差别。我们按上述同法予以分峰拟合,仍然获得较理想的拟合曲线。在Fe元素的700~741 eV区间也拟合了分别归属于Fe  $2p_{3/2}$ 和Fe  $2p_{1/2}$ 的各有10个峰(图4)。近心部区域显然也是由金属态的Fe和氧化态的Fe<sub>3</sub>C和 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>所组成的。表4列出了这三个不同价态的含Fe物质的结合能拟合数据,可知其各自的主/伴峰的拟合数据,与所查到的参考文献<sup>[8-9, 11]</sup>的相应数据对比,也无明显位移。同近表层样品的结合能测试值对比,上述三种物质主峰的测试值数据基本相同,进一步证

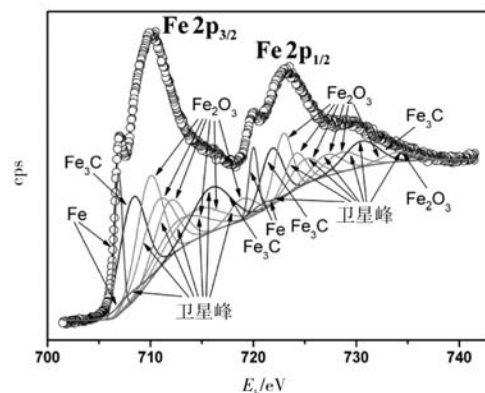


图4 开元铁佛近心部样品的Fe 2p的XPS谱图

Fig. 4 The XPS Fe 2p spectra for the region near core of the Kaiyuan iron Buddha

明三种物质认定的正确性。根据表4数据可知,谱线总轮廓的不同的主要原因是在样品表面测出了更多的 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,实际上这可以从抛光表面略显灰暗的色泽上予以推测。

### 2.2.2 含C物质

图5为近心部样品的XPS C 1s的谱线。该谱线在总轮廓上也与近表层样品有较大差别。在谱线上同样拟合出四个峰。经与手册图谱和结合能数据<sup>[8-9]</sup>对比,同近表层样品相同,可以确定样品表面也主要存在三种含C物质,它们分别是单质C、共价态的 $\text{Fe}_3\text{C}$ 和SiC。同近表层样品的结合能测试值对比,上述三种物质主峰

的测试值数据基本相同,均与参考数据十分接近,进一步证明这三种物质认定的正确性。上文已经说明了SiC的来源,对比两表3、表5的数据可知,表面上较多的附着物SiC是图3和图5两个谱线的总轮廓显著不同的主要原因。

### 2.2.3 物相成分

按上述方法,我们同样计算获得了近心部样品表面主要物相的摩尔含量。通过将表2与表6对比,可进一步得知,近表层样品与近心部样品谱线总轮廓差别巨大的原因所在。首先,是由于样品表面中石墨和 $\text{Fe}_3\text{C}$ 的摩尔含量的不同。对于近表层样品, $\text{Fe}_3\text{C}$ 在表面

表4 近心部样品相关物质的Fe 2p<sub>3/2</sub>和Fe2p<sub>1/2</sub>的结合能  
Table 4 The binding energy of the relevant Fe 2p<sub>3/2</sub> and Fe2p<sub>1/2</sub> spectra for the region near core eV

物质	拟合值				物质	参考值		
	2p <sub>3/2</sub>	卫星峰	2p <sub>1/2</sub>	卫星峰		2p <sub>3/2</sub>	卫星峰	2p <sub>1/2</sub>
Fe	7706.9	707.7	720.0	720.7	Fe	706.8 <sup>[8]</sup>	707.6 <sup>[9]</sup>	720.1 <sup>[9]</sup>
$\text{Fe}_3\text{C}$	708.3	716.0	721.8	730.8	$\text{Fe}_3\text{C}$	708.1 <sup>[8]</sup>	-	-
		710.8		722.9			710.8 <sup>[11]</sup>	
		711.6		724.1			711.6 <sup>[11]</sup>	
		713.7		727.3			713.7 <sup>[11]</sup>	
$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	709.8	712.7	721.3	725.0	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	709.8 <sup>[11]</sup>	-	-
		713.7		727.3			713.7 <sup>[11]</sup>	
		719.3		734.2			719.3 <sup>[11]</sup>	

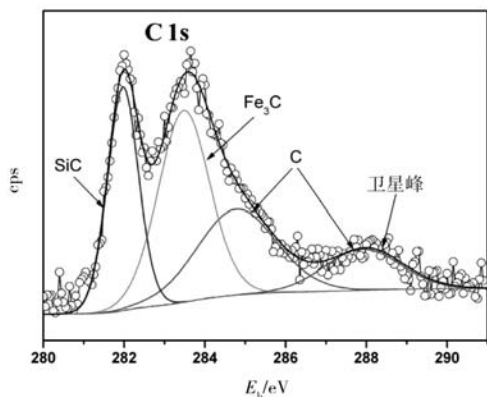


图5 开元铁佛近心部样品的C 1s的 XPS谱图

Fig. 5 The XPS Fe 2p spectra for the region near core of the Kaiyuan iron Buddha

表5 近心部样品相关物质的C 1s的结合能  
Table 5 The binding energy of the relevant C 1s spectr for the region near core eV

物质	拟合值		物质	参考值	
	1s	卫星峰		1s	卫星峰
C	284.7	287.9	C	284.3 <sup>[8]</sup> , 284.5 <sup>[8]</sup> , 284.4 <sup>[9]</sup> , 284.8 <sup>[9]</sup>	287.2 <sup>[9]</sup>
$\text{Fe}_3\text{C}$	283.5	-	$\text{Fe}_3\text{C}$	283.9 <sup>[8]</sup>	-
SiC	282.0	-	SiC	282.4 <sup>[9]</sup>	-

表6 近心部样品表面物相的摩尔含量  
Table 6 The molar content of the surface phases for the region near core 摩尔分数/%

物相	$\alpha$ -Fe	石墨	$\text{Fe}_3\text{C}$	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	SiC
成分	16.0	10.6	38.3	26.9	8.2

注:  $\alpha$ -Fe取Fe-0.02%C

上占比很高,而石墨量很少,是典型的白口铁;而近心部样品,其石墨的占比大幅度升高,说明该区域除了白口组织以外,还有十分可观的石墨数量,应属于麻口组织。其二,近表层样品中相对 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 较少,而在近心部样品中 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 占比大幅度提高,这是由于大量氧化物及其腐蚀的空洞所造成的。表2与表6对比可知, SiC的含量与样品表面存在的腐蚀空隙存在相关性。氧化物多,腐蚀空隙也多,当然嵌入的难以去除的SiC也更多。XPS谱线的分峰拟合分辨出了SiC以及测定出它的含量,对判断样品表面存在氧化导致的腐蚀空隙有辅助作用。

## 3 讨论

### 3.1 开元铁佛的表面腐蚀产物

文物表面的腐蚀产物是人们普遍关心的问题。上

述研究表明, XPS对表面腐蚀产物十分敏感。本文对可能的含氧化合物<sup>[8-11]</sup> (包括 $\text{FeCO}_3$ 、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 等)都进行了比对,最终通过主峰,加上5个卫星峰数据的佐证,确认在紧邻生铁表面上的物相只有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。这与我们在铁佛大部分表面上观察到的铁红色相吻合,因为铁红的主要成分就是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。因为排除了有害锈 $\beta\text{-FeOOH}$ 的存在,使我们对这一珍贵文物的保存状态有相当程度的放心。近表层样品中的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 较少,而近心部样品中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 较多,显示两处的腐蚀深度不同。上述也强调过,两处的腐蚀深度不同,也可以通过两个样品表面不同的SiC的含量加以佐证。这两个区域氧化腐蚀的深度不同,均只有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的存在,可见铁佛表面的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 有一定的厚度,这表明它的覆盖性和连续性都很好。研究认为<sup>[14]</sup>,在生铁的紧邻区域存在的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,是对铁器文物理想的无害锈,它致密稳定,覆盖于铁器表面,对腐蚀介质起隔绝作用,可有效减缓文物的进一步腐蚀。开元铁佛的不锈之谜,曾是第一届福建省开元铁佛研讨会上讨论的话题之一。XPS的分析可得出答案,即开元铁佛表面覆盖物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是重要的因素之一。

近表层区域比近心部区域更耐腐蚀,这明显与两者不同的组织特点有关。上述分析表明铁佛的表面区域存在白口层,因此含有大量的耐腐蚀的渗碳体,使得表层可以有效阻滞氧化腐蚀的进程。相对的,近心部区域的白口组织较少,耐腐蚀的渗碳体较少,使得其腐蚀坑较深,氧化腐蚀较明显。而开元铁佛的类似于近心部区域的组织仅出现在铁佛后背的门洞周围,而铁佛的大部分区域均存在耐腐蚀的白口层,这无疑成为了铁佛具有明显抗腐蚀性的另一因素。

### 3.2 开元铁佛的组织结构特点及成因

上述对开元铁佛的两个试样进行了XPS分析,确定铁佛基体组织由 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ 和石墨所构成,但这两个样品的相结构相差颇大。其表层区域属于白口组织,而心部区域应为麻口组织。我们认为,这一组织结构特点及其成因,可以通过铸件表层和心部的渗碳体石墨化的程度加以解释。如果引入参数 $R$ ,即渗碳体的石墨转化率,可以直观地了解渗碳体石墨化的进程,即:

$$R = \frac{N_{\text{graphite}}}{N_{\text{graphite}} + N_{\text{cementite}}} \times 100\% \quad (1)$$

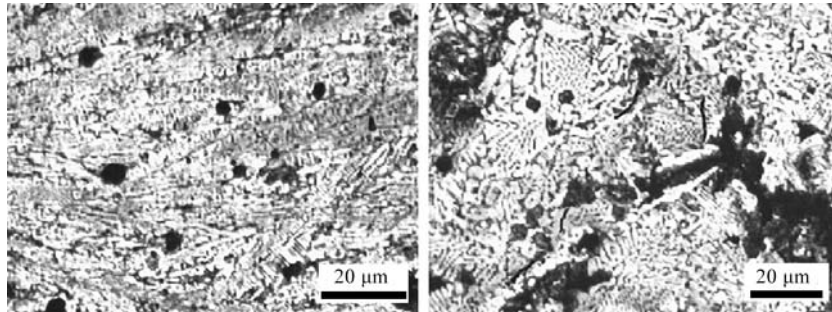
式中: $N_{\text{graphite}}$ 为石墨的摩尔数, $N_{\text{cementite}}$ 为渗碳体的摩尔数。

在前期研究中,本团队测定了开元铁佛的含碳量为4.20 wt%,接近共晶成分,与XPS分析相吻合。共晶成分的合金结晶温度低,浇注后模具吸走了大量

的热量,铁佛的表层迅速固化成共晶莱氏体。在温度降至室温后,渗碳体分解受到限制,根据上文获得的渗碳体和石墨的摩尔含量数值,进而利用式(1)计算可知, $R=5.45\%$ ,说明分解产生的石墨刚形核,但尚未长大。至于处于铁佛心部的区域,因铁佛壁厚总体较厚,又有内外模的包裹,浇注后散热差,温度下降慢,以至于产生类似于炉冷的退火效果,计算得到 $R=21.7\%$ ,说明该区域的石墨化程度已相当可观。根据相图可计算,如果Fe-4.20%C生铁中的二次渗碳体全部石墨化, $R$ 将达到53%。而 $R=21.7\%$ ,意味着已有大约2/5的二次渗碳体产生了石墨化,这是典型的麻口铁。这种具有白口层的生铁器物,可以有较好的耐腐蚀性能,在制作艺术类铸件有优势,在我国古代文物中应不在少数。除了开元铁佛以外,河南淮渎庙铁狮也具备这种混合型组织<sup>[15]</sup>。我们在对铁佛取样时还注意到,近表面区域难以切削,而近心部区域却相对柔韧,所以这种具有白口层的生铁器物,表面硬度较高,耐磨性较好,在农具或工具也有一定的优势,据报导<sup>[16]</sup>,渑池出土的铁铤和六角轴承,就有着类似的组织。

### 3.3 XPS 测定方法的优势

将XPS分析与金相显微分析结果进行对比,两者非常吻合。限于篇幅,有关金相的详细分析只能另文发表。为便于了解,此处仅简要地汇报比较结果。其一是表面氧化物,XPS分析表明两个样品表面 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔含量分别为10.1%和26.9%,相对应的是该两个区域的金相观察,它们分别为分散的氧化腐蚀坑和连续的氧化腐蚀带(见图6)。其二是石墨含量,XPS分析表明两个样品表面石墨摩尔含量分别为2.7%和10.6%,这与表层区域基本为未见石墨的白口组织,而心部区域已可观察到石墨片的麻口组织的情况相接近(见图6)。由此可见,XPS不仅可以实现金相显微分析的任务,其优势还体现在:第一,XPS擅长于物相结构和化学价态的分析,可以获得常规相分析较难获得的腐蚀产物和物相的认定;第二,XPS应用了有一定穿透力的X-射线辐射源<sup>[17]</sup>,可以获得比定量金相方法相对可靠的物相成分数据。尤其对于铸铁的分析,XPS可以提供渗碳体的石墨转化率 $R$ ,使人们可以更直观地了解渗碳体石墨化的进程。我国古代有许多国际领先的冶铁技术,拥有大量古代铸铁文物,除了像开元铁佛这样表层/心部组织不同的文物以外,还有大量的值得定量描述的白口铁、灰口铁和麻口铁<sup>[18]</sup>;还有一些通过热处理<sup>[19]</sup>制取的其石墨化程度亟待准确表征的脱碳铸铁和展性铸铁;另外,对于国内外一些新开发的石墨化技术<sup>[20-21]</sup>,利用这一参数,可以更直观地了解渗碳



(a) 近表层

(b) 近心部

图6 近表层与近心部区域的金相图像

Fig. 6 Metallographs from the region near surface and near core of the Kaiyuan iron Buddha

体石墨化的进程，因而能更清楚地展示相关技术的工艺效果。

## 4 结论

(1) 利用XPS的优势分析手段，确定了开元铁佛表面和心部区域均存在 $\alpha$ -Fe、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、石墨、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和SiC，测定出它们的摩尔含量，相成分结果显示出两个区域分属白口组织和麻口组织，进一步计算表明，表层区域的渗碳体石墨转化率 $R$ 为5.45%，而心部区域

的 $R$ 为21.7%左右。

(2) 开元铁佛表面存在白口层，以及与生铁紧邻区域覆盖着 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，这两大因素的叠加，对阻滞氧化腐蚀的进程起到关键作用，可以解答该铁佛历经千年未受到明显腐蚀的疑惑。

(3) 与常规的金相分析方法比较，XPS在铸铁（特别是铁器文物）的腐蚀产物和物相种类的认定，以及相成分数据的确定方面具有更加明显的优势。

### 参考文献:

- [1] BAER D R, ENGELHARD M H. XPS analysis of nanostructured materials and biological surfaces [J]. *J Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2010, 178-179: 415-432.
- [2] WAL R L V, BRYG V M, HAYS M D. XPS analysis of combustion aerosols for chemical composition, surface chemistry, and carbon chemical state [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83 (6): 1924-1930.
- [3] 郑巍巍, 庄子哲雄, 系藤春喜, 等. 明初期に铸造された洪武大炮の金属組織学的調査 [J]. *日本金属学会志*, 2016, 80 (3): 176-185.
- [4] THOLENCE F, NORRELL M. High temperature corrosion of cast alloys in exhaust environments I-ductile cast irons [J]. *Oxidation of Metals*, 2008, 69: 13-36.
- [5] 王福淳. 古代大铁佛像 [J]. *铸造设备研究*, 2006 (4): 40-45.
- [6] 曾意丹. 福州古厝 [M]. 福州: 福建人民出版社, 2019.
- [7] 唐电, 王欣, 魏喆良. 古代福建冶金瑰宝——大铁佛内部异常构造与丈六金身碑 [J]. *福建冶金*, 2020 (2): 37-39.
- [8] WAGNER C, RIGGS W M, DAVIS L E, et al. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* [M]. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [9] NAUMKIN A V, KRAUT-VASS A, GAARENSTROOM S W, et al. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database [DB]. Washington: Measurement Services Division of NIST, 2012.
- [10] GROSVENOR A P, KOBE B A, BIESINGER M C, et al. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds [J]. *Surface Interface Analysis*, 2004, 36: 1564-1574.
- [11] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257 (7): 2717-2730.
- [12] TANG Z, HONG S, XIAO W, et al. Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48 (2): 322-342.

- [13] BAGUS P S, NELIN C J, BRUNDLE C R, et al. Combined multiplet theory and experiment for the Fe 2p and 3p XPS of FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Journal of Chemical Physics, 2021, 154 (9): 094709.
- [14] 夏琦兴, 杜静楠, 杨欢, 等. 铁质文物的腐蚀机制及防护策略 [J]. 材料保护, 2020 (12): 101-105.
- [15] 华觉明. 中国古代金属技术 [M]. 郑州: 大象出版社, 1999.
- [16] 田长浒. 中国铸造技术史: 古代卷 [M]. 北京: 航空工业出版社, 1995.
- [17] YILMAZ E, TUGAY E, AKTAĞ A, et al. Surface morphology and depth profile study of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te alloy nanostructures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 545 (25): 90-98.
- [18] 邱亮辉. 河南汉代铁器的金相普查 [J]. 北京钢铁学院学报, 1980 (4): 132-143.
- [19] 唐电, 邱玉郎. 中国古代热处理——试论退火、淬火、正火与回火 [J]. 材料热处理学报, 2001, 22 (2): 51-55.
- [20] 李青青, 杨晓平, 李仁兴, 等. 脉冲电流对铸铁固态石墨化中碳原子扩散的影响 [J]. 铸造, 2012, 61 (4): 369-372.
- [21] BRYDSON I R, EDMONDS D C. Effect of starting microstructure upon the nucleation sites and distribution of graphite particles during a graphitising anneal of an experimental medium-carbon machining steel [J]. Materials Characterization, 2015, 106: 86-92.

---

## XPS Study of the Iron Buddha in Fuzhou Kaiyuan Temple

TANG Dian, WANG Xin, CHEN Kong-fa

(College of Materials Science and Engineering of Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China)

### Abstract:

The iron Buddha in Fuzhou Kaiyuan Temple (Kaiyuan iron Buddha) is one of the biggest ancient ones existing at home and abroad. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique was used to characterize the near surface and near core regions of the iron Buddha. The fitting analysis of the Fe 2p and C 1s spectra quantitatively identified the existence of  $\alpha$ -Fe, Fe<sub>3</sub>C, graphite,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC. The results showed that the corrosion product on the surface of the iron Buddha was  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the near surface and core regions of the iron Buddha exhibited the structures of white and mottled cast irons, respectively, and the SiC was brought from polishing agent. The respective graphite conversion rate  $R$ , of the cementite was obtained by calculation, being 5.45 mol% and 21.7 mol%, respectively. The authors discussed the characteristics and forming mechanism of the metallographic microstructure of the iron Buddha, unraveled the reason of the exceptional corrosion resistance, and summarized the advantages of quantitative analysis of the XPS on cast irons in particular the historical iron relic. The analysis approach in this paper is expected to be a useful reference in the research community.

### Key words:

Fuzhou Kaiyuan Temple; iron Buddha; XPS; corrosion product; microstructure