

四种不同仿古铸铁在 3.5% NaCl 溶液中的 腐蚀行为研究

成小林^{1,2}, 陈淑英², 李秀辉¹, 张 然¹, 潘 路², 梅建军¹

1. 北京科技大学, 北京 100083; 2. 中国国家博物馆, 北京 100006

摘要: 采用全浸试验和动电位极化方法比较了四种不同的仿古铸铁在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为。结果表明, 仿古灰口铸铁的腐蚀速率较仿古白口铸铁高; 两种灰口铸铁中, 低硫试样较高硫试样的腐蚀速率高, 耐腐蚀性能差; 两种白口铸铁中, 低硫含量的试样与高硫含量的腐蚀速率和耐腐蚀性能均接近; X 射线衍射仪分析表明四种铸铁的腐蚀产物均含有纤铁矿、磁铁矿和针铁矿, 其中疏松不稳定的纤铁矿含量最多, 并未发现海水打捞铁器中常见的腐蚀产物 - 四方纤铁矿。

关键词: 仿古铸铁; 3.5% NaCl 溶液; 腐蚀行为

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6495(2011)05-0431-03

Corrosion Behavior of Four Imitated Ancient Cast Irons in 3.5% NaCl Solution

CHENG Xiao-lin^{1,2}, CHEN Shu-ying², LI Xiu-hui¹, ZHANG Ran¹, PAN Lu², MEI Jian-jun¹

1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;

2. National Museum of China, Beijing 100006

Abstract: The corrosion behavior of four kind of cast irons made according to the composition of several ancient cast irons in 3.5% NaCl solution were investigated by using immersion test and potentiodynamic polarization measurement. The results showed that the corrosion rate of the grey cast irons was higher than that of the white cast irons. The grey iron with low sulfur content showed a higher corrosion rate and poor corrosion resistance in comparison with that with high sulfur; but for the white irons, the sulfur content showed no significant effect on their corrosion properties. XRD spectra analysis indicated that lepidocrocite, magnetite and goethite existed in the corrosion products of all four cast irons, among which the loose, unstable lepidocrocite was predominant. Akaganeite, the most commonly seen corrosion product for ironwares excavated from the sea, however, had not been seen among the examined corrosion products.

Key words: imitated ancient cast irons; 3.5% NaCl solution; corrosion behavior

铁有“生”、“熟”之分, 生铁一般指含碳量为 2%~4.3% 的铁碳合金, 又称铸铁; 熟铁的含碳量在 0.02% 以下, 又叫锻铁, 采用块炼法直接还原而成, 或用生铁脱碳而成。虽然铁器在中国出现的时间略晚于西亚, 但中国最早发明生铁冶炼技术, 并在生铁冶炼的基础上发明了一系列生铁炼钢工艺。因此, 中国现

存的大量古代的铁质文物多以铸铁为主, 与古代西方国家差异较大^[1]。

根据金相组织的不同, 中国古代铸铁主要有以下几种类型: 白口铸铁、灰口铸铁、麻口铸铁以及铸铁脱碳钢等; 其中以白口铁和灰口铁居多。与现代铸铁不同, 古代生铁硅含量低, 一般为 0.1%~0.3%, 反映了当时冶炼条件及技术水平。而我国现今的国家标准规定, 普通铸铁硅含量为 1.25%~3.75%。由于冶铁燃料的不同, 古代铸铁的硫含量变化很大。汉魏以前, 我国冶铁使用的燃料为木炭, 生铁中的硫主要来自矿石, 其含量均小于 0.1%; 大约从宋代起, 煤开始取代

定稿日期: 2010-08-10

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2006BAK20B03) 资助

作者简介: 成小林 (1975-), 女, 博士生, 研究方向为铁质文物的脱氯保护

Tel: 010-87895636 E-mail: xiaoshanxs@sina.com

木炭用于炼铁, 由于煤中含有较多的硫化物, 从而导致较多的硫进入铁中, 使生铁中的硫含量显著增高.

海水中溶有大量以 NaCl 为主的盐类, 因此人们常把海水近似看作为 3% 或 3.5% NaCl 水溶液 [2]. 铁质文物在海水中的腐蚀极其复杂. 多年来, 国内外学者主要研究水下铁器腐蚀产物的分析及海水中氯化物对腐蚀影响作用. 如 Gilberg 等 [3] 针对水下铁器中的含氯腐蚀产物进行了讨论; 陈俊明等 [4,5] 利用 Mössbauer 内转换电子谱测定了海水腐蚀后两种不同耐蚀性低合金钢试样的阻挡铁锈的组成; Ouyang 等 [6] 采用模拟闭塞电池法对水下打捞铁器的腐蚀机理进行了实验室的模拟探讨. 目前尚未有研究者专门针对中国古代生铁开展研究. 本文即从中国古代铁器为生铁这一特点出发, 研究不同金相组织与化学组成的仿古铸铁在海水中的腐蚀行为差异, 为研究铁器在海水中的腐蚀机理及相关的文物保护提供一定的参考.

1 实验方法

采用四种仿古铸铁试样, 分别为低硅低硫灰口铸铁、低硅高硫灰口铸铁、低硅低硫白口铸铁和低硅高硫白口铸铁, 尺寸为 $\phi 44\text{ mm}\times 4\text{ mm}$, 化学成分组成及布氏硬度见表 1.

表 1 表明, 对于仿古灰口铸铁, 高硫试样的硫含量约是低硫试样的 16~20 倍; 对于仿古白口铸铁, 高硫试样的硫含量仅是低硫试样的 5 倍; 灰口铁的布氏硬度明显低于白口铁; 4 种仿古铸铁的硅含量均为 0.04%~0.1%, 明显低于现代铸铁; 图 1 中灰口铁的金相组织为片状石墨+珠光体, 白口铁的金相组织为珠光体+莱氏体.

试验介质采用 3.5% NaCl 溶液, 应用全浸试验和动电位扫描极化法评价材料的腐蚀性能, 并对腐蚀产物进行半定量分析. 根据相关标准 [7], 全浸试验过程

如下: 每种类型的铸铁选择三个平行试样, 分别用砂纸逐级打磨至表面光亮, 将试样浸泡于上述溶液中共 14 d, 其中第 7 d 时更换一次溶液; 动电位扫描极化法是采用美国 GAMRY PCI 4-750 多功能电化学综合测试仪, 应用三电极体系进行测试. 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为石墨, 铸铁为工作电极. 扫描速率为 20 mV/min, 扫描范围为开路电位 $E_{ocp}\pm 50\text{ mV}$, 扫描时间约 5 min, 应用 Dmax 粉末衍射仪对浸泡 14 d 后的铸铁试片表面的腐蚀产物进行分析.

2 结果与讨论

2.1 全浸试验的腐蚀速率

四种铸铁的腐蚀速率数据如图 2 所示. 由图可知, 在 3.5% NaCl 溶液中, 四种铸铁的腐蚀速率从低硫灰口铁、高硫灰口铁、高硫白口铁至低硫白口铁依次降低. 总体来说, 灰口铁的腐蚀速率较白口铁高约 16%; 对于灰口铸铁, 低硫试样较高硫试样腐蚀速率高约 15%; 而对于白口铸铁, 低硫试样与高硫试样腐蚀速率接近. 白口铁基体中无石墨碳, 较为致密 [8], 因此其腐蚀速率较含有疏松石墨组织的灰口铁低. 与金相组织为白口铁的试样相比, 灰口铁因高硫样品中硫含量较低硫试样明显高很多, 其平均腐蚀速率有一定的差异, 而这一差异在白口铁中并不明显.

2.2 动电位扫描极化曲线

试样的动电位扫描极化曲线、平均自腐蚀电位和腐蚀速率如图 3 和图 4 所示. 可知, 自腐蚀电位随着铸铁种类从低硫白口铁、高硫白口铁、高硫灰口铁

Table 1 Chemical and physical properties of four imitated cast irons			
Samples	No.	Composition, mass%	HB hardness N/mm ²
Low sulfur white iron	1#	C 3.5~4.0, Si 0.04~0.1, Mn 0.04~0.2, P 0.2~0.4, S 0.1, Fe bal.	419
High sulfur white iron	2#	C 3.5~4.0, Si 0.04~0.1, Mn 0.04~0.2, P 0.2~0.4, S 0.5, Fe bal.	370
High sulfur grey iron	3#	C 3.5~4.0, Si 0.04~0.1, Mn 0.04~0.2, P 0.2~0.4, S 0.5~0.8, Fe bal.	260
Low sulfur grey iron	4#	C 3.5~4.0, Si 0.04~0.1, Mn 0.04~0.2, P 0.2~0.4, S 0.03~0.04, Fe bal.	206

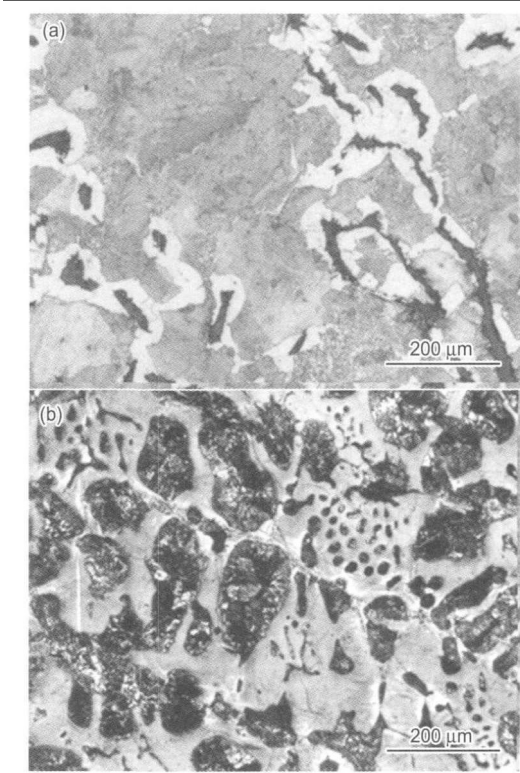


Fig.1 Microstructures of test samples: (a) imitated grey iron and (b) imitated white iron

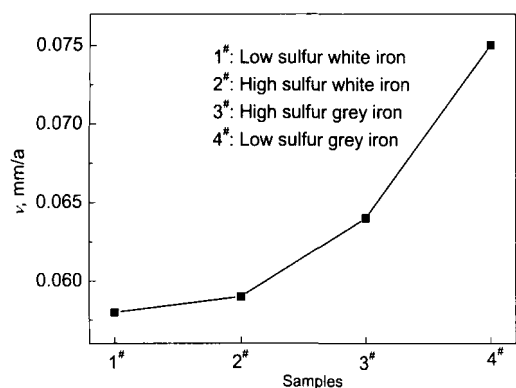


Fig.2 Corrosion rates of test samples by immersion test

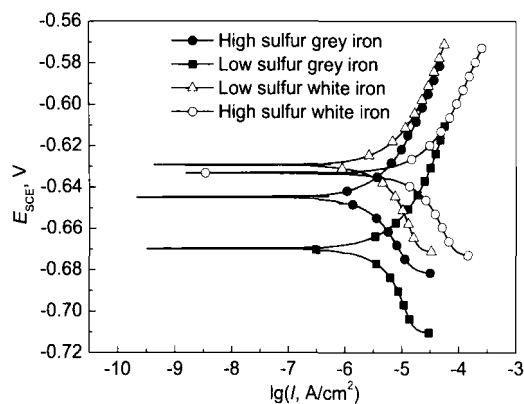


Fig.3 Polarization curves of test samples in 3.5% NaCl solution

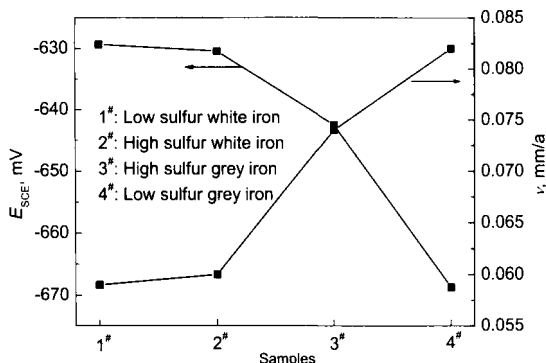


Fig.4 Free corrosion potential and corrosion rates of test samples

Table 2 Corrosion products of test samples (mass%)

Samples	Lepidocrocite	Magnetite	Goethite
	$\gamma\text{-FeOOH}$	Fe_3O_4	$\alpha\text{-FeOOH}$
Low sulfur grey iron	58%	38%	4%
High sulfur grey iron	59%	30%	11%
Low sulfur white iron	70%	15%	15%
High sulfur white iron	76%	17%	7%

至低硫灰口铁依次负移, 而腐蚀速率依次增加, 通过该方法获得的四种试样的腐蚀速率的趋势与全浸试验一致. 由自腐蚀电位和腐蚀速率可知, 白口铁的耐

蚀性能优于灰口铁; 对于灰口铸铁, 高硫试样较低硫试样耐腐蚀; 对于白口铸铁, 低硫试样与高硫试样耐腐蚀性能接近.

2.3 腐蚀产物分析

四种铸铁的腐蚀产物 XRD 分析结果见表 2. 结果表明四种仿古铸铁的腐蚀产物均有三种, 分别为纤铁矿、磁铁矿和针铁矿, 其中纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 在四种试样中含量都是最高, 并未发现海水中常见的腐蚀产物 - 四方纤铁矿 ($\beta\text{-FeOOH}$). 纤铁矿为橙黄色针状晶体, 活性很大, 不能形成附着力强的致密保护膜, 在铁质文物的保护中, 该类型的锈蚀物应进行稳定性处理或清除. 磁铁矿和针铁矿较为稳定, 同时可以阻挡外界大气环境中氧、水与金属发生反应, 降低铁器的腐蚀速率, 应予以保留. 研究表明, $\beta\text{-FeOOH}$ 并不是海水中铸铁的最初腐蚀产物, 只有当器物打捞出水后在空气中进一步氧化、干燥才能逐渐形成 [3]. 本试验中, 四种铸铁是在模拟的海水溶液中浸泡 14 d 后取样进行分析, 试样尚未在空气中进一步氧化, 因而此时 $\beta\text{-FeOOH}$ 还未形成.

3 结论

- (1) 灰口铁的平均腐蚀速率较白口铁高约 16%, 低硫灰口铁的平均腐蚀速率较高硫灰口铁高.
- (2) 灰口铁较白口铁不耐腐蚀, 低硫灰口铁较高硫灰口铁不耐腐蚀.
- (3) 四种铸铁的腐蚀产物均含有纤铁矿、磁铁矿和针铁矿, 其中纤铁矿含量最高, 未发现四方纤铁矿.

参考文献

[1] 华觉明, 中国古代钢铁技术的特色及其形成 [A]. 华觉明等著. 中国冶铸史论集 [C]. 北京: 文物出版社, 1986.

[2] 中国腐蚀与防护学会主编. 自然环境的腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.

[3] Gilbert M R, Seeley N J. The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products: a critical review[J]. Stud. Conserv., 1981, 26: 50.

[4] 陈俊明, 蔡振月, 王志杰等. 铁锈物理化学 (I) 穆斯堡尔内转换电子谱研究取自海水的低合金钢上的阻挡层铁锈 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1982, 2(2): 1.

[5] 陈俊明, 王志杰, 蔡振月等. 铁锈物理化学 II 穆斯堡尔内转换电子谱研究低合金钢在模拟海水中的阻挡层铁锈 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1982, 2(2): 10.

[6] Ouyang W Z, Xu C C. Studies on the localized corrosion and desalination treatment of simulated cast iron artifact[J]. Stud. Conserv., 2005, 50(2): 101.

[7] JB/T 7901-1999, 中华人民共和国机械行业标准《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》[S].

[8] 夏兰廷, 黄桂桥, 张三平等. 金属材料的海洋腐蚀与防护 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.