

DOI:10.11973/fsyfh-202111001

铁质文物腐蚀产物 β -FeOOH 的产生及危害

张 然

(中国国家博物馆, 金属文物保护国家文物局重点科研基地(中国国家博物馆), 北京 100079)

摘 要: 综述了铁质文物腐蚀产物 β -FeOOH 的晶体结构、在铁质文物腐蚀中的生成过程以及对铁质文物的危害。 β -FeOOH 晶体具有隧道结构, 隧道中通常含有 Cl^- , 晶体表面也吸附 Cl^- 。它是 Cl^- 作用下铁质文物腐蚀的关键产物, 通常在铁质文物出土后由 FeCl_2 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 等产物氧化水解生成, 其生成过程是导致铁质文物迅速损坏的主要原因, 生成后又会进一步参与腐蚀过程。其表面吸附的 Cl^- 会直接引发新的腐蚀, 而隧道结构中的 Cl^- 则是铁质文物长期保存过程中的隐患。 β -FeOOH 是一种对铁质文物危害极大的腐蚀产物, 在铁质文物保护过程中应对其针对性的处理。

关键词: 铁质文物; 腐蚀产物; 腐蚀机理; 四方纤铁矿; 氯化物

中图分类号: K876.42 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-748X(2021)11-0001-11

Formation and Hazards of Corrosion Product β -FeOOH on Iron Cultural Relics

ZHANG Ran

(National Museum of China, Key Scientific Research Base of Conservation on Metal Cultural Relics (National Museum of China), National Cultural Heritage Administration, Beijing 100079, China)

Abstract: The crystal structure of β -FeOOH, one of corrosion products of iron cultural relics, as well as its formation process and hazards to iron cultural relics are introduced. β -FeOOH crystal has a tunnel structure, the tunnel usually contains Cl^- ions, and the crystal surface also adsorbs Cl^- ions. β -FeOOH is a key corrosion product of iron cultural relics affected by Cl^- ions, and commonly is formed through hydrolysis and oxidation of FeCl_2 or $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ after excavation. The formation process of β -FeOOH mainly causes rapid deterioration of iron cultural relics, and it will participate in the further corrosion process after formation. The Cl^- ions adsorbed on the surface of crystal will directly induce new corrosion, and the Cl^- ions in the tunnel structure are potential risks in long-term preservation of iron cultural relics. β -FeOOH is a harmful corrosion product to iron cultural relics and should be treated in a targeted manner during the conservation of iron cultural relics.

Key words: iron cultural relic; corrosion product; corrosion mechanism; akaganeite; chloride

氯化物是引发铁质文物腐蚀, 导致铁质文物不稳定的重要原因之一。确定氯化物的种类和性质, 进而选择有效的方法进行控制、脱氯或转化处理, 是铁质文物保护过程中的关键。四方纤铁矿 (β -FeOOH) 的晶体结构中可容纳氯离子, 是铁质文物腐蚀产物中最常见的含氯腐蚀产物。1977 年, 在意大利 Pianetto Forlì 的高卢墓葬出土的铁矛头、铁斧上发现 β -FeOOH, 这是文献记载的首次在铁质文

物上发现 β -FeOOH^[1]。该铁器上存在“活性腐蚀区域”, 在相对湿度较高的环境中该区域能不断产生新鲜的腐蚀产物。比较活性区域和非活性区域的腐蚀产物发现, 活性区域含有 β -FeOOH, 而非活性区域没有, 因此 β -FeOOH 能够促进铁质文物的腐蚀, 其晶体具有隧道结构, 隧道中含有 Cl^- , 被释放出来对铁质文物造成腐蚀。自此之后, 人们开始研究 β -FeOOH 在铁质文物腐蚀过程中的角色及其处理对策。大多数学者认为 β -FeOOH 是一种对铁质文物危害极大的腐蚀产物, 是活性腐蚀的主要特征之一^[1-3], 是铁器出土后迅速损坏的主要原因^[4-7], 其生成过程与青铜器上发生的“青铜病”极为类似^[8]。学者们称其为铁质文物的“有害锈”^[9]、腐蚀的“催化剂”^[10]、 Cl^- 的“储蓄器”^[5]等。但也有学者对此有不

收稿日期: 2019-12-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1522100); 国家文物局重点科研基地自筹经费科研项目(2020ZCK111)

通信作者: 张 然(1983—), 硕士, 副研究馆员, 主要研究方向金属文物保护, 010-87895689, zhangran@chnmuseum.cn

同认识。STÅHL 等^[11]认为 β -FeOOH 只是铁质文物在氯化物含量高的环境中的腐蚀特征,是腐蚀的结果而不是原因,其本身不会对铁质文物构成威胁。造成这种分歧的主要原因是不同方法、不同环境中产生的 β -FeOOH, Cl^- 含量差别很大,而 Cl^- 的存在形式也有明显区别。文献记载 β -FeOOH 中的 Cl^- 质量分数从 0.87%~17% 不等^[12]。 β -FeOOH 的晶体内部隧道结构中有 Cl^- ,而晶体表面通常也吸附 Cl^- ^[13]。近年来同步辐射分析技术的应用证明了这两种 Cl^- 的存在与区别^[14-15]。因此,要进一步了解 β -FeOOH 对铁质文物的危害,应当区分两种不同的 Cl^- ,分别研究其在腐蚀中的作用,进而提出相应的处理方法。

近年来,在沧州铁狮子^[16]等室外铁器,天津、厦门、蓬莱、绥中、黄骅、海南、宁波、华光礁 I 号沉船等地海洋出水铁器^[16-23]以及陕西、自贡、河南、深圳、济南、广西等地出土铁器^[24-30]的腐蚀产物中均发现了

β -FeOOH。因此,了解 β -FeOOH 的产生过程及其对铁质文物的危害,并进一步研究其腐蚀控制或转化处理的方法,对我国的铁质文物保护具有重要意义。

1 β -FeOOH 的结构、氯含量和存在形式

1.1 β -FeOOH 的晶体结构

图 1 是 β -FeOOH 的晶体结构^[31],它与锰钡矿 ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$) 的结构类似。早期的研究认为 β -FeOOH 和锰钡矿同属四方晶系^[32-34],而近期的结构测定结果则表明它应当属于单斜晶系, $I2/m$ 空间群^[11,35]。每个晶胞中都含有 8 个 FeOOH。 β -FeOOH 中的阴离子按照体心立方排列, Fe^{3+} 位于八面体中心,周围是 6 个 O^{2-} 或 OH^- 离子,八面体共用边形成双链,双链与相邻链之间共用角,从而形成了一个向 b 轴方向延伸的三维双排八面体隧道型空穴结构^[11,32-35]。

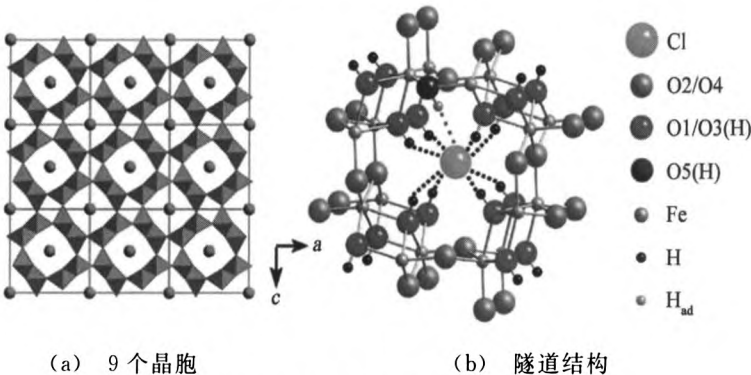


图 1 β -FeOOH 的晶体结构^[31]
Fig. 1 Crystal structure of β -FeOOH; (a) 9 unit cells; (b) tunnel structure

隧道中只能容纳一排阴离子(通常是 Cl^-)。很多人认为这是维持 β -FeOOH 结构的重要因素^[11,15,35-37]。根据估算,隧道的直径为 0.35 nm,而 Cl^- 的直径为 0.36 nm,二者几乎相同^[38]。 Cl^- 周围的 OH^- 指向 Cl^- ,形成 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 的弱氢键^[11,31,35]。尽管也有不含 Cl^- 的 β -FeOOH 存在^[39],但目前为止,在铁质文物锈蚀产物中发现的 β -FeOOH 几乎都含有 Cl^- 。

Cl^- 是阴离子,因此 β -FeOOH 中需要额外的阳离子来平衡电性。研究表明,这里的阳离子只能是 H^+ 。 H^+ 与部分 O^{2-} 结合为 OH^- 。 β -FeOOH 内存在两种铁氧八面体^[35,38],分别为 $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 和 $\text{FeO}_2(\text{OH})_4$,后者多出的 H^+ (图 1 中的 H_{ad} ^[31]) 就是为了平衡 Cl^- 电性的。在酸性溶液中, β -FeOOH 会吸收 HCl ,而在碱性溶液中则会释放 HCl 。 H^+

和 Cl^- 等量进出 β -FeOOH 结构,而其他阳离子如 Na^+ 则无法进入 β -FeOOH 结构^[31,40-41]。

1.2 β -FeOOH 的氯含量和存在形式

β -FeOOH 通常在 Cl^- 含量较高的环境中生成。除隧道结构中的 Cl^- 外,晶体表面通常也吸附 Cl^- 。REGUER 等^[14-15]使用 X 射线吸收光谱(XAS)和 X 射线衍射(XRD)证明了 Cl^- 的两种不同存在形式。

β -FeOOH 晶体有纺锤状和棒状两种基本形态,这两种形态都是细长的形状。 β -FeOOH 的晶体尺寸非常小^[11]:一般纺锤状 β -FeOOH 长度不超过 0.5 μm ,宽度不超过 0.1 μm ,比表面积为 20~60 m^2/g ;棒状 β -FeOOH 长度约 50 nm,宽度约 6 nm,比表面积为 100~150 m^2/g ^[42]。较大的比表面积可以吸附较多的 Cl^- 。

β -FeOOH 中 Cl^- 含量并不是固定的。合成的

β -FeOOH 中 Cl^- 质量分数为 0.87%~17.00%^[12], 而铁质文物锈蚀生成的 β -FeOOH 中 Cl^- 质量分数通常在 3.0%~14.8%^[43]。 Cl^- 含量与其形成过程、环境以及形成后的洗涤过程有关。CHAM-BAERE 等^[36]发现,由 0.06 mol/L FeCl_3 溶液制备的 β -FeOOH 中 Cl^- 含量明显低于由 0.1 mol/L FeCl_3 溶液制备的 β -FeOOH 中 Cl^- 含量。 β -FeOOH 表面吸附的 Cl^- 可以用水洗涤溶解掉。REGUER 等^[14-15]通过 FeCl_3 水解制备 β -FeOOH,经过不同次数的洗涤获得 Cl^- 质量分数在 4%~12% 的多个 β -FeOOH 样品。

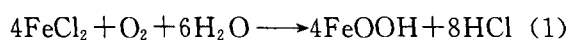
β -FeOOH 的每个晶胞中有容纳 2 个 Cl^- 的位置,因此理论上晶体内部 Cl^- 含量最大时,相应化学式可表示为 $\text{FeO}_{0.75}(\text{OH})_{1.25}\text{Cl}_{0.25}$ ^[44]。但 β -FeOOH 的隧道结构中相邻的两个 Cl^- 位置间距是 0.30 nm,小于 Cl^- 半径的两倍(0.36 nm)。因此, Cl^- 无法占据全部位置。近期的研究发现, β -FeOOH 的隧道结构中 Cl^- 通常占据隧道 2/3 的位置,而另外 1/3 则空着。 Cl^- 在晶胞中的位置由(0,0,0)偏移至(0,0.11,0),使得相邻两个 Cl^- 的距离为 0.37 nm^[11,35],相应的化学式可表示为 $\text{FeO}_{0.833}(\text{OH})_{1.167}\text{Cl}_{0.167}$ ^[11]。ELLIS 等^[37]推测隧道中 Cl^- 只能沿隧道方向进出,不能突破隧道壁,取代它的其他离子从隧道一端进入,而 Cl^- 从另一端脱出,且隧道内 Cl^- 含量无法降低到 2% 以下;CHILDS 等^[38]估算隧道狭窄处直径只有 0.27 nm,小于 Cl^- 直径,因此隧道中的 Cl^- 难以移动和脱除。

2 β -FeOOH 在铁质文物腐蚀中的生成过程

β -FeOOH 是海洋出水铁器的主要腐蚀产物之一,在出土铁器上也常有发现。它不是铁器最初的腐蚀产物,而是在铁器出土、出水接触空气后才大量生成的^[5,45]。铁器上能够转化成 β -FeOOH 的腐蚀产物有 FeCl_2 、 FeCl_3 、 FeOCl 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、绿锈等。

2.1 氯化亚铁(FeCl_2)水解氧化生成 β -FeOOH

1982 年,TURGOOSE^[7,8,46]提出了铁质文物的腐蚀模型。在埋藏环境中铁质文物的主要含氯腐蚀产物为 FeCl_2 ,它以酸性溶液的形式集中在铁基体与锈层中间,以及锈层的孔洞、缝隙中。当铁质文物出土后, FeCl_2 在空气中发生氧化和水解,生成 FeOOH ,如式(1)所示。



反应生成的 FeOOH 可能是 α - FeOOH 、

β - FeOOH 或 γ - FeOOH 。 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体或高含量 FeCl_2 溶液的氧化产物为纯 β - FeOOH ;而 Cl^- 或 Fe^{2+} 含量较低时,则有 α - FeOOH 、 γ - FeOOH 产生^[47-49]。

该反应的进行需要水的参与,因此在一定湿度下才会发生。TURGOOSE^[46]、WATKINSON 和 LEWIS^[50-52]、THICKETT^[6]等使用铁粉和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进行混合,研究了湿度对该反应的影响。结果表明:在 20℃,相对湿度(RH)低于 18% 时,氯化亚铁以 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式存在,不会发生氧化;当 RH 大于 20% 时,氯化亚铁以 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形式存在,并发生氧化生成 β - FeOOH ;随着 RH 的提高,反应速率增大。

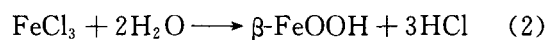
THICKETT 等^[6,43,53]还研究了各种因素对该反应的影响,发现空气污染物中的乙酸、甲酸、甲醛,土壤中的腐殖酸,锈层中的可溶性氯化物、 CuCl ,以及已生成的 β - FeOOH 都会对该反应有明显的促进作用, SO_2 、 NO_2 的促进作用很轻微,而锈蚀产物中的 α - FeOOH 则有抑制作用。

FeCl_2 的氧化是铁器中 β - FeOOH 的主要生成途径^[52],是铁器出土或出水后最关键的过程。铁粉和 FeCl_2 混合生成 β - FeOOH 的过程与文物上 β - FeOOH 的生成过程比较相似^[54],因此常用于模拟铁器上 β - FeOOH 的生成。当 RH 低于 FeCl_2 的潮解点(约 55%)时,氯化亚铁以 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体形式存在,氧化生成细长的 β - FeOOH 晶体;而 RH 高于 FeCl_2 的潮解点时, FeCl_2 潮解形成溶液,通常以小液滴形式出现在铁器表面。液滴表面氧化,产生壳状的 β - FeOOH ^[49,55]。

2004 年,在山西蒲津渡 4 号铁人的臂弯处发现盐晶以柱状透明的形式从孔洞中钻出,形如“豆芽”,如图 2(a)所示。经检测,该盐柱成分为 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在空气中氧化后,由半透明白色转变为草绿色,如图 2(b)所示,最终转变为棕褐色,如图 2(c)所示,氧化产物为 β - FeOOH ^[56]。THICKETT 等^[57-58]在新出土铁车轮框的腐蚀坑底部发现了 FeCl_2 晶体,接触空气后其氧化为 β - FeOOH 。这是铁器上 FeCl_2 氧化产生 β - FeOOH 的重要实例。在 FeCl_2 的氧化过程中可能产生中间产物 FeCl_3 、 FeOCl 。

2.2 三氯化铁(FeCl_3)水解生成 β -FeOOH

FeCl_3 水解产生 β - FeOOH ,这是实验室中制备 β - FeOOH 的主要方法^[59],反应式如式(2)所示。



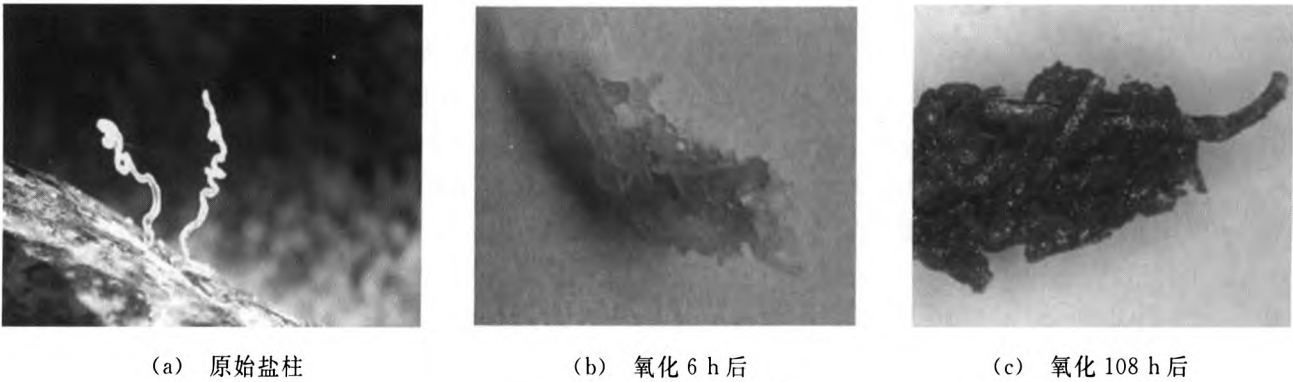


图 2 蒲津渡铁人上的盐柱

Fig. 2 Salt crystal pillars on iron man sculpture in Pujindu site;

(a) original salt crystal pillars; (b) after oxidation for 6 h; (c) after oxidation for 108 h

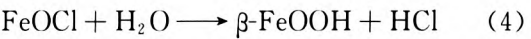
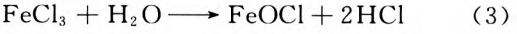
含有氯化物的出土或出水铁器在湿度较高的环境中,表面会出现黄色至褐色的液滴,这种现象被称为“weeping”或“sweating”^[2,4,10],在济南魏家庄出土铁釜^[28-29]、山东齐国故城遗址博物馆馆藏汉代铁戟^[60]、大英博物馆馆藏铁器^[55]上均发现了这种现象,而液滴表面固态产物是 β -FeOOH。早期人们认为液滴是 FeCl_3 溶液^[45,61],之后的研究表明溶液中 Fe^{2+} 、 Cl^- 、 H^+ 含量较高, Fe^{3+} 含量相对较低^[4,7,62]。溶液主要成分是 FeCl_2 ,部分氧化为 FeCl_3 ,且氧化和水解产生盐酸,使溶液具有很强的酸性。

TURGOOSE^[7-8]认为,在新出土铁器的孔洞、缝隙溶液中主要含有 FeCl_2 , FeCl_3 可忽略不计。出土后, FeCl_2 按(1)式所示发生氧化,不断产生 H^+ 使溶液酸性增强。当酸性达一定程度后,能使锈层中原有的腐蚀产物溶解,生成 FeCl_3 。他强调 FeCl_3 的出现是锈蚀的结果而不是原因。

THICKETT 等^[57-58]发现,铁器上的 FeCl_2 晶体在空气中暴露几天后会转变为 FeCl_3 ,随后转变为 β -FeOOH。他们将铁片埋于含有 NaCl 和 HCl 的沙土中进行了模拟试验,发现铁片表面有浅黄色晶体,晶体边缘为暗棕色。检测表明,晶体中心为 FeCl_2 ,其外侧为 FeCl_3 ,而棕色边缘为 β -FeOOH^[53]。GUGGENHEIMER^[63]也发现,在氧气含量较低的环境中,铁粉/ FeCl_2 混合物的氧化产物为 FeCl_3 和 β -FeOOH 的混合物。这些研究结果都表明 FeCl_2 先氧化生成 FeCl_3 ,随后水解为 β -FeOOH。

2.3 氧基氯化铁(FeOCl)水解生成 β -FeOOH

FeOCl 为 FeCl_3 初步水解的产物^[64-65],见式(3),进一步水解则生成 β -FeOOH^[65-66],见式(4)。



20 世纪 70 年代, FeOCl 被一度认为是海洋出水铁器的主要含氯腐蚀产物^[67],在盐矿等环境中的部分铁器上也检测出了 FeCl_2 、 FeCl_3 、 FeOCl 和 β -FeOOH 等多种含氯腐蚀产物^[68-69]。但在 20 世纪 80 年代,ARGO^[70]对铁器腐蚀产物分析后发现,样品中只有 β -FeOOH 而没有 FeOCl 。GILBERG 等^[45]指出,先前被认为是“ FeOCl ”的 XRD 谱峰实际上是 Fe_3O_4 、 β -FeOOH 或 Fe_3C 的 XRD 谱峰,不能证明 FeOCl 的存在。TURGOOSE^[7]也认为, FeOCl 的合成都是在 200 ℃ 以上高温中进行,在文物自然腐蚀过程中很难达到这么高的温度。但不排除 FeOCl 为腐蚀过程中间产物。WANG^[49]发现,在铁片/ FeCl_2 的腐蚀氧化过程中, FeOCl 作为中间产物生成,随后转化为 β -FeOOH。欧阳维真^[65]对铁片进行了模拟闭塞电池的恒电流试验,在腐蚀产物中检测出 FeOCl 和 β -FeOOH。在华光礁出水铁器腐蚀产物中也检测出 FeOCl ^[66]。

2.4 碱式氯化亚铁 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氧化生成 β -FeOOH

$\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 通常在含 Fe^{2+} 、 Cl^- 的弱酸性、中性溶液中产生^[71]。RÉMAZEILLES 等^[72]绘制了 Cl^- 活度为 0.35(模拟海水)时 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的 E -pH 图,见图 3(图中实线为 Cl^- 活度 0.35,虚线为 Cl^- 活度 1.0)。由图 3 可见,在缺氧、弱酸性到中性(pH 为 6.0~7.5)的溶液中,当 Fe^{2+} 活度达到 0.01 时 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 是稳定物相,会被溶解氧氧化成 β -FeOOH。

$\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氧化产生 β -FeOOH,见式(5)。从反应式上看, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的氧化不一定需要水参与,在干燥空气中也可以进行,这与 FeCl_2 的氧化有一定区别^[33,45,71]。 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氧化为

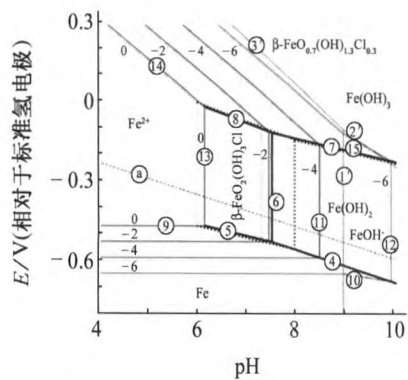
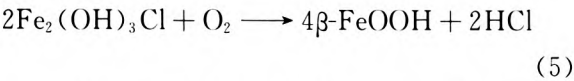


图3 氯化物溶液中 Fe-H₂O 体系的 E-pH 图(25 °C)^[72]
Fig. 3 E-pH diagram of Fe-H₂O system in chloride aqueous solution (25 °C)^[72]

β -FeOOH 的过程有两种方式:其一为快速氧化,无中间产物,适用固相重排机制;其二为溶液中的缓慢氧化, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 首先氧化生成绿锈 $\text{GR}(\text{Cl}^-)$,再进一步氧化生成 β -FeOOH,包含溶解-再结晶过程^[48,73-75]。



近年来,在法国的出土^[76-78]、出水^[72] 铁器及英国出水^[79] 铁器上均发现了 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,其通常位于锈层内层或孔洞中,紧邻铁基体,是出土出水时的主要含氯腐蚀产物,而外层则是其氧化产物 β -FeOOH,并未发现中间产物,因此推断 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的氧化过程为固相转化,主要发生于出土出水后干燥过程中^[74-75]。当铁器在空气中保存一段时间后, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 会全部氧化为 β -FeOOH^[80]。

2.5 绿锈氧化水解生成 β -FeOOH

绿锈 (GR) 是一系列既含有 Fe (II) 又含有 Fe (III) 化合物的统称,根据其所含的阴离子不同,可分为 $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ 、 $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ 等。它的生成方式包括溶液中 Fe^{2+} 氧化、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氧化、 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 混合溶液直接沉淀、金属铁的阴极极化等,在空气中绿锈会进一步氧化为 FeOOH,其中只有 $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ 氧化可能生成 β -FeOOH^[32,81-82]。

在含 Cl^- 的溶液中, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的氧化过程可分为三个阶段^[48,73,82]:第一阶段, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氧化为 $\text{GR}(\text{Cl}^-)$,化学组成为 $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_8\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$;第二阶段,当溶液中有额外的 Cl^- 时, $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ 进一步氧化并吸收 Cl^- ,记为 $\text{GR}(\text{Cl}^-)^*$,化学组成约为 $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$;第三阶段,

$\text{GR}(\text{Cl}^-)^*$ 氧化为最终产物 FeOOH。

在溶液中, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、 $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ 的生成和氧化与 Fe^{2+} 、 Cl^- 、 OH^- 含量有关。在不同含量 FeCl_2 和 NaOH 混合溶液中, OH^- 的起始浓度为 0.4 mol/L, Cl^- 和 Fe^{2+} 浓度比为 2 时,改变 R' 值,见式 (6),产生不同的中间产物及最终产物,见图 4^[83]。当 $R' \geq 1.40$ 时, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 生成; $R' \geq 1.10$ 时, $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ 生成;只有当 $R' > 1.75$ 时,最终产物中才有 β -FeOOH。随着 R' 增大,产物中 β -FeOOH 比例上升,当 $R' > 8$ 时最终产物为纯 β -FeOOH^[48,73,74,83-84]。

$$R' = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 2[\text{FeCl}_2]/[\text{NaOH}] \tag{6}$$

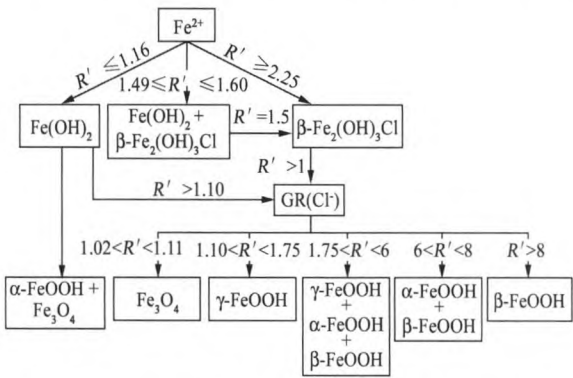


图4 在含 Cl^- 溶液中 Fe^{2+} 氧化过程及相形成^[83]
Fig. 4 Oxidation process and phase formation of ferrous ion in chloride medium^[83]

Fe^{2+} 含量同样对氧化产物有影响。当 Cl^- 浓度为 3.2 mol/L, OH^- 浓度为 0.4 mol/L 时,若 Fe^{2+} 浓度为 1.6 mol/L,则最终产物为纯 β -FeOOH;而当 Fe^{2+} 浓度为 0.3 mol/L 时,则产物为 α -FeOOH 和 γ -FeOOH。因此,溶液中高浓度的 Fe^{2+} 和 Cl^- 都是产生 β -FeOOH 的必要因素^[48]。

综上所述,在铁质文物腐蚀过程中, β -FeOOH 的生成途径见图 5。它可由 FeCl_2 水解氧化生成(过程中可能有中间产物 FeCl_3 、 FeOCl),也可由 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氧化生成(过程中可能有中间产物绿锈),其生成环境中需有较高含量的 Cl^- 和 Fe^{2+} ,因此通常在铁器点腐蚀、缝隙腐蚀区域生成。

3 β -FeOOH 对铁质文物的危害

Cl^- 是促进铁质文物腐蚀,导致其损坏的重要因素。作为铁质文物出土出水后的主要含氯腐蚀产物, β -FeOOH 通常被认为是一种对铁质文物危害极大的有害锈。其对铁质文物产生危害的主要原因在于 β -FeOOH 晶体的生长, β -FeOOH 作为反应物参与腐蚀过程,以及 β -FeOOH 中的 Cl^- 。 β -FeOOH

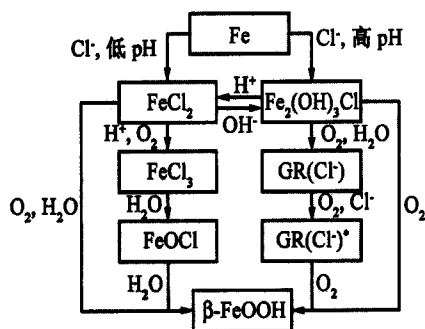


图5 β -FeOOH 在铁质文物腐蚀中的生成途径

Fig. 5 The formation pathway of β -FeOOH in corrosion of iron cultural relics

表面吸附的 Cl^- 和晶体隧道结构中的 Cl^- 在腐蚀中的作用有明显区别^[85], 因此有必要分开讨论。

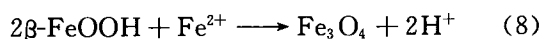
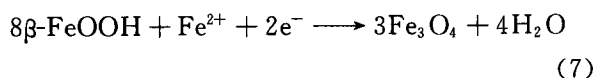
3.1 β -FeOOH 晶体的生长

β -FeOOH 晶体通常为细长针状结构, 密度较低。1 mol β -FeOOH 的体积约为 25 cm^3 , 这大约是 1 mol 金属铁的 3 倍^[86], 因此其生长过程也是体积剧烈膨胀的过程。出土铁器中的 FeCl_2 以溶液形式存在于锈层孔洞、缝隙中, 当接触空气后迅速氧化水解产生 β -FeOOH, 给锈层造成压力, 导致锈层出现层状剥离、裂缝甚至断裂。这是铁器出土后迅速损坏的主要原因^[4,7,8,46,87]。

THICKETT^[6] 调研了 284 件铁质文物的损坏原因, 发现其中 78% 的主要损坏原因是 β -FeOOH 生长; PINGITORE 等^[88] 对克罗托内国家考古博物馆 20 年前修复的一批铁质文物进行调研, 结果发现 β -FeOOH 往往在铁基体与锈层中间产生, 这导致了铁质文物在修复后仍然会快速损坏。

3.2 β -FeOOH 作为反应物参与腐蚀过程

在潮湿的大气环境中, β -FeOOH 在腐蚀过程中可以作为阴极去极化剂, 接受电子并和 Fe^{2+} 反应生成 Fe_3O_4 ^[65,89-91], 如式(7)所示。在缺氧环境中, β -FeOOH 也会直接与 Fe^{2+} 反应生成 Fe_3O_4 , 如式(8)所示。其反应机制为溶解-再结晶。在 α 、 β 、 γ 三种 FeOOH 中, β -FeOOH 溶解度最大, 发生此反应的转化率也最高, 经常在铁质文物腐蚀过程中发生, 这是含氯环境中 Fe_3O_4 在铁质文物的锈蚀产物中含量高的原因之一^[92]。



3.3 β -FeOOH 晶体表面吸附的 Cl^-

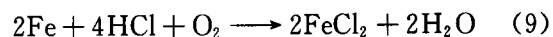
ZUCCHI 等^[1] 早在 1977 年首次在铁质文物上

发现 β -FeOOH 时就提出, β -FeOOH 释放出 Cl^- 是铁器加速腐蚀的原因, GILBERG 等^[45] 也持此观点, 但他们并没有区分 β -FeOOH 晶体表面吸附的 Cl^- 和隧道结构中的 Cl^- 。近年来的研究表明, 晶体表面吸附的 Cl^- 才是促进出土、出水铁质文物腐蚀的主要原因。

β -FeOOH 晶体表面除吸附 Cl^- 外, 也会吸附 H^+ , 从而使表面部分质子化^[93-94]。由式(1)~(5)可发现, β -FeOOH 的生成伴随着 HCl 的生成。HCl 部分进入 β -FeOOH 的隧道结构, 当隧道中的 HCl 达到饱和后, 多余的 HCl 吸附在 β -FeOOH 晶体表面^[95]。因此 β -FeOOH 表面吸附的 Cl^- 对铁质文物的危害主要有以下几点^[7,8,46]:

HCl 作为强酸, 可造成铁锈层的局部溶解, 使其强度下降, 裂缝增大, 且同等 pH 下, HCl 比其他酸更容易溶解铁锈。

HCl 会直接腐蚀铁基体, 如式(9)所示。将式(1)和式(9)相加, 得式(10)。由式(10)可以看出, Cl^- 在反应过程中实际起到催化剂的作用, HCl 不断消耗又不断重新生成, 因此这一过程被称为“酸再生循环”过程^[96]。这一过程也是铁质文物出土、出水后损坏的原因, 如果不对其进行干预, 可持续发生直至铁器损毁^[10]。



β -FeOOH 具有明显的吸湿性, 可降低腐蚀发生所需的相对湿度。水分子通过氢键和弱电荷转移作用吸附在晶体表面^[97]。WATKINSON 等^[50-52,98] 发现, β -FeOOH 的吸湿性与表面 Cl^- 有关, 未清洗的 β -FeOOH 即使在低湿度下也有明显的吸湿性, 使表面形成富含 HCl 的电解质溶液, 15% 的 RH 就可造成铁粉腐蚀, RH 在 20% 以上时则腐蚀明显加速, 且同等 RH 下, β -FeOOH 比 FeCl_2 对铁粉腐蚀的促进作用更明显。只有将 RH 降至 12% 以下, 腐蚀才不会发生。THICKETT 等^[6,43] 进一步研究发现, β -FeOOH 生成时湿度越高, 其对腐蚀的促进越明显。例如, β -FeOOH 在 RH 为 80% 条件下生成, 其与铁粉、 FeCl_2 混合后, 即使将 RH 降低至 13%, 铁粉依然会发生腐蚀。

HCl 具有挥发性, 可能会对附近的其他金属器造成腐蚀。WATKINSON 等^[52,98] 在试验时偶然发现, 和 β -FeOOH 样品处于同一密闭空间内但未与其接触的不锈钢药匙和铝箔均发生了腐蚀, 并生成

含氯产物,他们认为这是 β -FeOOH 表面 HCl 挥发造成的。

3.4 β -FeOOH 晶体隧道结构中的 Cl^-

相比晶体表面吸附的 Cl^- ,隧道结构中的 Cl^- 难以移动和释放。因此很多学者认为,它不会促进铁质文物的进一步腐蚀^[11,15,75]。随着 β -FeOOH 的生成,游离的 Cl^- 进入隧道结构,铁质文物的腐蚀速率下降,最终达到基本稳定,即腐蚀速率很低的状态^[46]。虽然,对铁质文物进行脱氯处理难以将 β -FeOOH 隧道结构中的 Cl^- 全部脱除,但残余 Cl^- 也不会造成危害^[99]。

WATKINSON 等^[52,98,100]发现,在 RH 为 80% 条件下,自制 β -FeOOH 使铁粉发生明显腐蚀;而将 β -FeOOH 用水清洗后,其成分仍为纯 β -FeOOH,且含有 2.0%~2.5% 的 Cl^- ,但其吸水性明显减弱,铁粉的腐蚀速率也明显降低,腐蚀接近停止。

如果 β -FeOOH 转化为其他晶型(如 α -FeOOH),则其隧道结构中的 Cl^- 会被释放,促进铁器腐蚀。GILBERG 等^[45]认为相对于 α -FeOOH, β -FeOOH 是亚稳定的,容易转化。COOK 等^[101]发现,在海洋大气环境中,短期暴露钢片表面有 β -FeOOH,长期暴露钢片表面却没有,这是因为在长期暴露过程中 β -FeOOH 发生了转化。但 WATKINSON 等^[50,52,98]经过试验发现,在密封玻璃瓶中保存 23 a 后,纯 β -FeOOH 样品的成分未发生变化。

环境中的酸性污染气体也会促进 β -FeOOH 的溶解^[9]。THICKETT 等^[6,43,53]通过调研和试验发现,合成的 β -FeOOH 和铁质文物样品上的 β -FeOOH 都会缓慢的转化为 α -FeOOH,湿度越高转化越快,而乙酸对转化有明显的促进作用。当 β -FeOOH 转化为 α -FeOOH 时, β -FeOOH 隧道结构中的 Cl^- 被释放出来,促进腐蚀,影响铁器的长期稳定性。

在高温下, β -FeOOH 会脱水转化为 α -Fe₂O₃,同时释放出 HCl。STÅHL 等^[11]认为该反应在 200 °C 以下不会发生。THICKETT^[6]在一个 38 a 前从铁器上取下的 β -FeOOH 样品上发现了 β -FeOOH 向 α -Fe₂O₃ 的转变,并认为常温下该反应也会发生,虽然反应缓慢,但不可忽略。

4 结论

β -FeOOH 是铁质文物腐蚀损坏过程中的关键腐蚀产物。它既是铁质文物在(局部)高含量氯化物

作用下的结果,又是造成铁质文物进一步持续腐蚀的原因。 β -FeOOH 往往在铁质文物出土、出水后由 FeCl₂、Fe₂(OH)₃Cl 等中间产物氧化水解生成,其过程与青铜器表面发生的“青铜病”类似,对铁质文物造成物理、化学两方面的损害。 β -FeOOH 的晶体表面和隧道结构中都有 Cl^- (HCl)。晶体表面吸附的 Cl^- 会直接促进铁质文物腐蚀,并使腐蚀循环发生;虽然隧道结构中的 Cl^- 相对稳定,不会直接参与腐蚀过程,但也难以脱除,在环境因素影响下 β -FeOOH 转变为其他物相而被释放,从而促进腐蚀,因此在铁质文物的长期保存过程中仍是隐患。

因此,对含有 β -FeOOH 的铁质文物进行有针对性的保护处理,是铁质文物保护中的关键步骤,也是铁质文物保护研究中的关键问题。目前主要有两种思路:一是预防性保护,即通过控制温度、相对湿度、氧气含量等环境因素阻止 β -FeOOH 的产生并阻止已生成的 β -FeOOH 对铁质文物的腐蚀;二是干预性保护,即脱除 β -FeOOH 中的氯离子甚至将其转化为其他物相,以消除其对铁质文物的威胁。近年来相关研究亦有大量成果,将另行撰文综述。

参考文献:

- [1] ZUCCHI F, MORIGI G, BERTOLASI V. Beta iron oxide hydroxide formation in localized active corrosion of iron artifacts[C]//BROWN B F, BURNETT H C, CHASE W T, et al. Corrosion and Metal Artifacts—A Dialogue Between Conservators and Archaeologists and Corrosion Scientists. Washington DC, USA: National Bureau of Standards, 1977:103-105.
- [2] SELWYN L. Overview of archaeological iron; the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge[C]//ASHTON J, HALLAM D. Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation. Canberra, Australia: National Museum of Australia, 2004:294-306.
- [3] JEGDIĆ B, POLIC-RADOVANOVIĆ S, RISTIĆ S, et al. Corrosion processes, nature and composition of corrosion products of iron artefacts of weaponry[J]. Scientific Technical Review, 2011, 61(2):50-56.
- [4] KNIGHT B. Why do some iron objects break up in store[C]//CLARKE R W, BLACKSHAW S M. Conservation of Iron. Greenwich, London: Trustees of the National Maritime Museum, 1982:50-51.
- [5] KNIGHT B. A review of the corrosion of iron from terrestrial sites and the problem of post-excavation

- corrosion[J]. *The Conservator*, 1990, 14(1): 37-43.
- [6] THICKETT D. Post excavation changes and preventive conservation of archaeological iron[D]. London: University of London, 2012: 291-294.
- [7] TURGOOSE S. The nature of surviving iron objects [C]//CLARKE R W, BLACKSHAW S M. Conservation of Iron. Greenwich, London: Trustees of the National Maritime Museum, 1982: 1-7.
- [8] TURGOOSE S. Structure, composition and deterioration of unearthened iron objects[C]//AOKI S. Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities. Tokyo: Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1993: 35-53.
- [9] WANG Z S, XU C C, CAO X, et al. The morphology, phase composition and effect of corrosion product on simulated archaeological iron[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, 15(3): 433-438.
- [10] SELWYN L S, SIROIS P J, ARGYROPOULOS V. The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganéite [J]. *Studies in Conservation*, 1999, 44(4): 217-232.
- [11] STÅHL K, NIELSEN K, JIANG J Z, et al. On the akaganéite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(11): 2563-2575.
- [12] AL-ZAHRANI A A. Chloride ion removal from archaeological iron and β -FeOOH[D]. Cardiff: University of Wales, 1999: 14.
- [13] GONZÁLEZ N, DE VIVIÉS P, DREWS M J, et al. Hunting free and bound chloride in the wrought iron rivets from the American Civil War submarine H. L. Hunley[J]. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2004, 43(2): 161-174.
- [14] REGUER S, DILLMANN P, MIRAMBET F, et al. Investigation of Cl corrosion products of iron archaeological artefacts using micro-focused synchrotron X-ray absorption spectroscopy[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2006, 83(2): 189-193.
- [15] REGUER S, MIRAMBET F, DOORYHEE E, et al. Structural evidence for the desalination of akaganéite in the preservation of iron archaeological objects, using synchrotron X-ray powder diffraction and absorption spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(12): 2795-2802.
- [16] 马清林, 沈大娟, 永昕群. 铁质文物保护技术[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 7-40.
- [17] 成小林, 梅建军, 陈淑英, 等. 不同保存环境下铁质文物中氯含量的分析[J]. *中国历史文物*, 2010(5): 25-31.
- [18] 成小林, 胥谓, 赵鹏. 山东蓬莱水城出土铁锚病害分析与保护处理[C]//中国文物保护技术协会第八次学术年会论文集. 北京: 科学出版社, 2014: 17-25.
- [19] 刘薇, 张治国, 李秀辉, 等. 海洋出水古代铁器表面凝结物的分析研究[M]//中国文化遗产研究院. 文物科技研究: 第七辑. 北京: 科学出版社, 2010: 132-147.
- [20] 包春磊. 华光礁 I 号出水铁器文物的腐蚀与保护措施[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(7): 614-617, 625.
- [21] 包春磊, 贾世杰, 符燕, 等. 海南省博物馆馆藏出水古铁炮腐蚀产物分析[J]. *腐蚀与防护*, 2014, 35(1): 83-86, 90.
- [22] 包春磊, 贾世杰, 李剑, 等. 热带海洋出水铁炮的保护研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2016, 28(2): 189-192.
- [23] 林浩. 宁波象山港古铁锚化学成分及腐蚀机理分析[J]. *东方博物*, 2006(3): 68-71.
- [24] 王蕙贞, 朱虹, 宋迪生, 等. 秦汉铁器锈蚀机理探讨及保护方法研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2003, 15(1): 7-11.
- [25] 陶宏. 盐业铁质文物锈蚀机理探讨[J]. *盐业史研究*, 2000(3): 31-37.
- [26] 戎岩. 申明铺遗址出土腐蚀铁器的微观分析[J]. *咸阳师范学院学报*, 2012, 27(4): 87-90.
- [27] 卢燕玲. 铁仔山古墓群出土铁器腐蚀病害与机理分析[J]. *中国文物科学研究*, 2011(3): 36-40.
- [28] 张红燕. 济南魏家庄遗址出土铁器腐蚀初步分析研究[M]//王浩天, 梁宏刚. 文物保护修复理论与实践——金石匠学之路. 北京: 科学出版社, 2014: 1-24.
- [29] 王浩天, 张红燕, 梁宏刚, 等. 高度腐蚀矿化出土铁器的保护修复——以济南魏家庄出土铁釜的保护修复为例[J]. *江汉考古*, 2017(5): 108-116.
- [30] 申桂云. 铁质文物锈蚀机理及广西出土、出水铁质文物保护研究[J]. *辽宁省博物馆馆刊*, 2009: 508-542.
- [31] SONG X W, BOIL J F. Variable hydrogen bond strength in akaganéite[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(3): 2303-2312.
- [32] BERNAL J D, DASGUPTA D R, MACKAY A L. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships[J]. *Clay Minerals*, 1959, 4(21): 15-30.
- [33] MACKAY A L. β -ferric oxyhydroxide[J]. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, 1960, 32(250): 545-557.
- [34] SZYTULA A, BAŁANDA M, DIMITRIJEVIĆ Ž. Neutron diffraction studies of β -FeOOH[J]. *Physica*

- Status Solidi (a), 1970, 3(4): 1033-1037.
- [35] POST J E, BUCHWALD V F. Crystal structure refinement of akaganéite[J]. American Mineralogist, 1991, 76(1/2): 272-277.
- [36] CHAMBAERE D G, DE GRAVE E. A study of the non-stoichiometrical halogen and water content of β -FeOOH[J]. Physica Status Solidi (a), 1984, 83(1): 93-102.
- [37] ELLIS J, GIOVANOLI R, STUMM W. Anion exchange properties of β -FeOOH[J]. Chimia, 1976, 30(3): 194-197.
- [38] CHILDS C W, GOODMAN B A, PATERSON E, et al. The nature of iron in akaganéite (β -FeOOH)[J]. Australian Journal of Chemistry, 1980, 33(1): 15-26.
- [39] BLAND P A, KELLEY S P, BERRY F J, et al. Artificial weathering of the ordinary chondrite Allegan: implications for the presence of Cl^- as a structural component in akaganéite[J]. American Mineralogist, 1997, 82(11/12): 1187-1197.
- [40] PATERSON R, RAHMAN H. The ion exchange properties of crystalline inorganic oxide-hydroxides: Part I. β -FeOOH: a variable capacity anion exchanger [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1983, 94(1): 60-69.
- [41] CAI J, LIU J, GAO Z, et al. Synthesis and anion exchange of tunnel structure akaganéite[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(12): 4595-4602.
- [42] CORNELL R M, SCHWERTMANN U. The Iron Oxides-Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses [M]. 2nd ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003: 104.
- [43] THICKETT D, ODLYHA M. The formation and transformation of akaganéite [C]//HYSLOP E, GONZALEZ V, TROALEN L, et al. Metal 2013: Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, Conference Proceedings. Edinburgh, Scotland; Historic Scotland, International Council of Museums, 2013: 107-113.
- [44] GALLAGHER K J, PHILLIPS D N. Hydrogen exchange studies and proton transfer in β iron(III) oxyhydroxide[J]. Chimia, 1969, 23(12): 465-470.
- [45] GILBERG M R, SEELEY N J. The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products: a critical review[J]. Studies in Conservation, 1981, 26(2): 50-56.
- [46] TURGOOSE S. Post-excavation changes in iron antiquities[J]. Studies in Conservation, 1982, 27(3): 97-101.
- [47] KIYAMA M, TAKADA T. Iron compounds formed by the aerial oxidation of ferrous salt solutions[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1972, 45(6): 1923-1924.
- [48] RÉMAZEILLES C, REFAIT P. On the formation of β -FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments[J]. Corrosion Science, 2007, 49(2): 844-857.
- [49] WANG Q Y. Effects of relative humidity on the corrosion of iron: an experimental view[J]. The British Museum Technical Research Bulletin, 2007, 1: 65-73.
- [50] WATKINSON D, LEWIS M. SS Great Britain iron hull: modelling corrosion to define storage relative humidity[C]//ASHTON J, HALLAM D. Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation. Canberra, Australia: National Museum of Australia, 2004: 88-102.
- [51] WATKINSON D, LEWIS M T. Desiccated storage of chloride-contaminated archaeological iron objects[J]. Studies in Conservation, 2005, 50(4): 241-252.
- [52] LEWIS M R T. The influence of atmospheric moisture on the corrosion of chloride-contaminated wrought iron[D]. Cardiff: Cardiff University, 2009: 196-206.
- [53] THICKETT D. Analysis of iron corrosion products with Fourier transform infra-red and Raman spectroscopies[C]//PICOLLO M. Proceedings of the Sixth Infrared and Raman Users Group Conference (IRUG6). Italy: Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara" IFAC-CNR, 2004: 86-93.
- [54] RIMMER M B. Investigating the treatment of chloride-infested archaeological iron objects[D]. Cardiff: Cardiff University, 2010: 39-40.
- [55] WANG Q Y. An investigation of deterioration of archaeological iron[J]. Studies in Conservation, 2007, 52(2): 125-134.
- [56] 张然, 马燕如. 蒲津渡铁人盐柱现象分析[C]//中国化学会应用化学委员会, 考古与文物保护化学科学委员会, 中国科学技术大学, 等. 文物保护研究成果集萃——全国第十三届考古与文物保护化学学术研讨会论文集. 合肥: 时代出版传媒股份有限公司, 2015: 203-209.
- [57] THICKETT D, LAMBARTH S, WYETH P. Determining the stability and durability of archaeological materials[C]//9th International Conference on NDT of Art. Jerusalem: [s. n.], 2008: 1-10.
- [58] THICKETT D, ODLYHA M. Assessment of dry storage microenvironments for archaeological iron

- [M]//WILLIAMS E, PEACHEY C. The Conservation of Archaeological Materials; Current trends and future directions. Oxford: Archaeopress, 2010; 187-199.
- [59] SCHWERTMANN U, CORNELL R M. Iron Oxides in the Laboratory; Preparation and Characterization [M]. 2nd ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000; 113-119.
- [60] 曲亮. 一件汉代铁戟的实验室分析与保护[C]//中国文物保护技术协会第七次学术年会论文集. 北京: 科学出版社, 2012; 42-49.
- [61] BROWN B F, BURNETT H C, CHASE W T, et al. Corrosion and metal artifacts a dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists [R]. Washington DC: National Bureau of Standards, 1977; 107-142.
- [62] NORTH N A. Corrosion products on marine iron [J]. Studies in Conservation, 1982, 27(2): 75-83.
- [63] GUGGENHEIMER S. Investigation into the potential of low-oxygen and dry/cold storage for freshly excavated iron artifacts[D]. Switzerland: University of Applied Sciences Western Switzerland, 2006; 82-87.
- [64] GRAEDEL T E, FRANKENTHAL R P. Corrosion mechanisms for iron and low alloy steels exposed to the atmosphere[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(8): 2385-2394.
- [65] 欧阳维真. 沉于海底的铁器文物腐蚀机理与脱氯技术的基础研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005; 29-31, 56-57.
- [66] 杨传森, 王菊琳, 张治国. 华光礁出水铁器腐蚀产物及脱盐研究[J]. 化工学报, 2011, 62(9): 2582-2587.
- [67] NORTH N, PEARSON C. Alkaline sulphite reduction treatment of marine iron[C]//ICOM Committee for Conservation 4th Triennial Meetings. Paris: International Council of Museums, 1975; 75/13/3-1-75/13/3-14.
- [68] NOSEK E M. Research and conservation of the iron objects currently displayed at the salt mine museum [C]//ORGAN R M, NOSEK E M, LEHMANN J. Conservation of Iron Objects Found in a Salty Environments. Warsaw: Ministry of Culture and Arts Chief Conservator Office Historical Monuments Documentation Centre, 1978; 9-20.
- [69] LEHMANN J, NOSEK E M. Research and conservation of iron objects discovered in a ship wreck lifted from Gdańsk-Gulf[C]//ORGAN R M, NOSEK E M, LEHMANN J. Conservation of Iron Objects Found in a Salty Environments. Warsaw: Ministry of Culture and Arts Chief Conservator Office Historical Monuments Documentation Centre, 1978; 50-64.
- [70] ARGO J. On the nature of 'ferrous' corrosion products on marine iron[J]. Studies in Conservation, 1981, 26(1): 42-44.
- [71] MISAWA T, KYUNO T, SUËTAKA W, et al. The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels [J]. Corrosion Science, 1971, 11(1): 35-48.
- [72] RÉMAZEILLES C, NEFF D, KERGOURLAY F, et al. Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater[J]. Corrosion Science, 2009, 51(12): 2932-2941.
- [73] REFAIT P, GÉNIN J M R. The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride β -Fe₂(OH)₃Cl in aqueous solution; The formation of akaganeite vs goethite[J]. Corrosion Science, 1997, 39(3): 539-553.
- [74] RÉMAZEILLES C, REFAIT P. Formation, fast oxidation and thermodynamic data of Fe(II) hydroxychlorides[J]. Corrosion Science, 2008, 50(3): 856-864.
- [75] KERGOURLAY F, RÉMAZEILLES C, NEFF D, et al. Mechanisms of the dechlorination of iron archaeological artefacts extracted from seawater[J]. Corrosion Science, 2011, 53(8): 2474-2483.
- [76] REGUER S, DILLMANN P, MIRAMBET F, et al. Local and structural characterisation of chlorinated phases formed on ferrous archaeological artefacts by μ XRD and μ XANES[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2005, 240(1/2): 500-504.
- [77] RÉGUER S, NEFF D, BELLOT-GURLET L, et al. Deterioration of iron archaeological artefacts: micro-Raman investigation on Cl-containing corrosion products[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38(4): 389-397.
- [78] RÉGUER S, DILLMANN P, MIRAMBET F. Buried iron archaeological artefacts; Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases[J]. Corrosion Science, 2007, 49(6): 2726-2744.
- [79] SIMON H, CIBIN G, ROBBINS P, et al. A synchrotron-based study of the Mary Rose iron cannonballs [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(25): 7390-7395.
- [80] KERGOURLAY F, GUILMINOT E, NEFF D, et al. Influence of corrosion products nature on dechlorina-

- tion treatment; case of wrought iron archaeological ingots stored 2 years in air before NaOH treatment[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2010, 45(5): 407-413.
- [81] MISAWA T, HASHIMOTO K, SHIMODAIRA S. The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature [J]. Corrosion Science, 1974, 14(2): 131-149.
- [82] REFAIT P, ABDELMOULA M, GÉNIN J M R. Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions [J]. Corrosion Science, 1998, 40(9): 1547-1560.
- [83] GROUSSET S, KERGOURLAY F, NEFF D, et al. In situ monitoring of corrosion processes by coupled micro-XRF/micro-XRD mapping to understand the degradation mechanisms of reinforcing bars in hydraulic binders from historic monuments [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(3): 721-729.
- [84] REFAIT P, GÉNIN J M R. The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and Pourbaix diagrams of green rust one [J]. Corrosion Science, 1993, 34(5): 797-819.
- [85] WATKINSON D. Measuring effectiveness of washing methods for corrosion control of archaeological iron: problems and challenges [J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2010, 45(5): 400-406.
- [86] WATKINSON D. Degree of mineralization: its significance for the stability and treatment of excavated ironwork [J]. Studies in Conservation, 1983, 28(2): 85.
- [87] LOEPER-ATTIA M A. A proposal to describe reactivated corrosion of archaeological iron objects [M]// Dillmann P, Béranger G, Piccardo P, et al. Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2007: 190-202.
- [88] PINGITORE G, CERCHIARA T, CHIDICHIMO G, et al. Structural characterization of corrosion product layers on archaeological iron artifacts from Vigna Nuova, Crotone (Italy) [J]. Journal of Cultural Heritage, 2015, 16(3): 372-376.
- [89] EVANS U R, TAYLOR C A J. Mechanism of atmospheric rusting [J]. Corrosion Science, 1972, 12(3): 227-246.
- [90] NISHIMURA T, KATAYAMA H, NODA K, et al. Electrochemical behavior of rust formed on carbon steel in a wet/dry environment containing chloride ions [J]. Corrosion, 2000, 56(9): 935-941.
- [91] LI Q X, WANG Z Y, HAN W, et al. Characterization of the corrosion products formed on carbon steel in Qinghai salt lake atmosphere [J]. Corrosion, 2007, 63(7): 640-647.
- [92] ISHIKAWA T, KONDO Y, YASUKAWA A, et al. Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides [J]. Corrosion Science, 1998, 40(7): 1239-1251.
- [93] PATERSON R, RAHMAN H. The ion exchange properties of crystalline inorganic oxide-hydroxides. Part II. Exclusion of perchlorate from β -FeOOH by an ion sieve mechanism [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1984, 97(2): 423-427.
- [94] KOZIN P A, BOILY J F. Proton binding and ion exchange at the akaganéite/water interface [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(12): 6409-6419.
- [95] LI S X, HIHARA L H. A micro-Raman spectroscopic study of marine atmospheric corrosion of carbon steel: the effect of akaganéite [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(9): C495-C502.
- [96] ASKEY A, LYON S B, THOMPSON G E, et al. The corrosion of iron and zinc by atmospheric hydrogen chloride [J]. Corrosion Science, 1993, 34(2): 233-247.
- [97] KANEKO K, INOUE K. Adsorption of water on FeOOH as studied by electrical conductivity measurements [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1979, 52(2): 315-320.
- [98] WATKINSON D, LEWIS M R T. The role of β -FeOOH in the corrosion of archaeological iron [C]// VANDIVER P B, MASS J L, MURRAY A. MRS Proceedings, 852 (Symposium OO-Materials Issues in Art and Archaeology VII). Warrendale: Materials Research Society, 2005: OO1. 6. 1-OO1. 6. 12.
- [99] RIMMER M, WANG Q Y. Assessing the effects of alkaline desalination treatments for archaeological iron using scanning electron microscopy [J]. The British Museum Technical Research Bulletin, 2010, 4: 79-86.
- [100] WATKINSON D E, EMMERSON N J. The impact of aqueous washing on the ability of β -FeOOH to corrode iron [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(3): 2138-2149.

3 结论

(1) 通过现场挂片长周期浸泡腐蚀试验可知,在工业稀硝酸环境中(温度 116 ℃,硝酸质量分数 2%~8 %),904L 不锈钢和 KY702 不锈钢的耐腐蚀性能优于另外三种材料(304L 不锈钢、254SMO 不锈钢和 825 镍基合金),904L 不锈钢和 KY702 不锈钢的全面腐蚀速率不超过 0.006 mm/a。

(2) 敏化会导致材合金料耐腐蚀性能下降,对 254SMO 不锈钢和 825 镍基合金的影响最为严重,在塔底液相环境中,敏化态 254SMO 不锈钢和敏化态 825 镍基合金的晶间腐蚀速率分别是其固溶态晶间腐蚀速率的 15 倍和 16 倍,而敏化态 254SMO 不锈钢和敏化态 825 镍基合金的全面腐蚀速率分别是其固溶态全面腐蚀速率的 33 倍和 53 倍。

参考文献:

[1] YUE H R,ZHAO Y J,MA X B,et al. Ethylene glycol:properties, synthesis, and applications[J]. Chemical Society Reviews,2012,41(11):4218-4244.

[2] 李金洲,赵霄鹏,张敏,等. 煤制乙二醇产业竞争力分析[J]. 煤炭技术,2019,38(3):170-172.

[3] 马祥林. 国内乙二醇生产技术的发展现状[J]. 炼油与化工,2019,30(4):6-7.

[4] 王建平,杨文书,吕建宁. 合成气经草酸酯制乙二醇技术进展[J]. 化工进展,2009,28(7):1216-1221.

[5] 中国石化有机原料科技情报中心站. 合成气制乙二醇装置迈向大型化[J]. 石油炼制与化工,2014,45(8):96.

[6] 周健飞,刘晓勤,刘定华. 草酸酯法由合成气制备乙二醇技术研究进展[J]. 化工进展,2009,28(1):47-50.

[7] FAUVET P,BALBAUD F,ROBIN R,et al. Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants[J]. Journal of Nuclear Materials,2008,375(1):52-64.

[8] BALBAUD F, SANCHEZ G, FAUVET P, et al. Mechanism of corrosion of AISI 304L stainless steel in the presence of nitric acid condensates[J]. Corrosion Science,2000,42(10):1685-1707.

[9] 王宁,刘希武,崔新安. 合成气制乙二醇装置的腐蚀介质及选材分析[J]. 石油化工腐蚀与防护,2016,33(1):35-38.

[10] KHAN S,KAIN V. Measurement and prediction of corrosion damage in stainless steels in nitric acid containing oxidizing ions[C]//NACE-International Corrosion Conference Series. Houston,TX:NACE international,2012:3937-3947.

[11] TAKEUCHI M,WHILLOCK G O H. Effect of NO_x gases on corrosion of stainless steel in hot nitric acid solutions[J]. British Corrosion Journal,2002,37(3):199-205.

[12] 徐一慧,孔令真,路伟,等. 304 不锈钢在硝酸环境中的腐蚀电化学行为[J]. 腐蚀与防护,2015,36(10):905-909.

[13] 赵小燕,刘希武,崔新安,等. 304L 不锈钢在稀硝酸环境下的腐蚀研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2018,38(5):455-462.

[14] 来东,程宝,马莹,等. 904L 超级奥氏体不锈钢中 σ 相析出的热力学研究[J]. 热加工工艺,2017,46(18):114-118.

[15] 张旭,陆善平. 含钨镍基焊缝金属在硝酸溶液中的腐蚀行为[J]. 材料研究学报,2019,33(6):401-408.

(上接第 11 页)

[101] COOK D C,VAN ORDEN A C,CARPIO J J,et al. Atmospheric corrosion in the gulf of méxico[J].

Hyperfine Interactions, 1998, 113 (1/2/3/4): 319-329.