# 

# 华光礁出水铁器腐蚀产物及脱盐研究

### 杨传森1,王菊琳1,张治国2

(1北京化工大学材料科学与工程学院,北京100029;2中国文化遗产研究院保护科学技术研究所,北京100013)

**摘要**:首次研究了"华光礁 I号"出水铁器腐蚀产物及有害盐脱除,其中 HTQ6\*铁器锈蚀产物表面电阻率为 (3×10<sup>3</sup>)~(1×10<sup>8</sup>) Ω,已完全矿化且具有磁性,腐蚀产物主要为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、α-FeOOH、γ-FeOOH、FeOCI。为避 免有害锈 γ-FeOOH、FeOCI进一步转化并破坏文物原貌,探索采用 2.5% NaOH 溶液,电流密度为-0.5 mA・ cm<sup>-2</sup>的恒电流法对完全矿化铁器文物的脱盐过程进行研究,得出终点脱氯时间为 264 h,此时氯离子迁出率为 53.31%,略高于脉冲电流法脱除的氯离子比例,脱氯溶液中氯离子浓度为 6.1 mg·L<sup>-1</sup>,电效率为 1.95%,文 物基体内氯离子含量从 2.03%下降到 0.95%。所施加电位为-2.25~-1.61 V,最后稳定在-1.61 V。 关键词:华光礁 I号;铁器;有害盐脱除;完全矿化;电化学 DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2011.09.029 中图分类号:TG 174.72 文献标志码:A 文章编号:0438-1157 (2011) 09-2582-06

# Research on corrosion products and removal of salts in iron ware from Huaguang Reef I

#### YANG Chuansen<sup>1</sup>, WANG Julin<sup>1</sup>, ZHANG Zhiguo<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>School of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; <sup>2</sup>Institute of Protection Science and Technology, Chinese Academy of Cultural Heritage, Beijing 100013, China)

Abstract: Corrosion products on iron ware from "Huaguang Reef I" and the removal of harmful salts were investigated. The surface resistivity of the rust on one iron ware named HTQ6<sup>#</sup> was  $(3 \times 10^3) - (1 \times 10^8) \Omega$ , and the rust was completely mineralized. The rust including Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH and FeOCl was magnetic. In order to avoid the damage of the harmful rust including  $\gamma$ -FeOOH and FeOCl on the original appearance of the cultural relics, desalination process using constant current density of  $-0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  in 2.5% NaOH solution was studied. The results were shown as follows. The proportion of chloride ion removed was 53.31%, which was higher than that by using impulsive current, at the final time of desalination for 264 h. Meanwhile, the concentration of chloride ion in the solution was 6.1 mg  $\cdot \text{L}^{-1}$  and electrical efficiency was 1.95%. In this process, the amount of chloride ion in the iron matrix decreased from 2.03% to 0.95% at applied potential of -2.25--1.61 V with the potential stabilized at -1.61 V.

Key words: Huaguang Reef I; iron wares; desalination; completely mineralized; electrochemistry

引 言

海洋出水铁器表面一般都附着一层由各种腐蚀 产物、海洋盐类及生物残骸沉积而成的坚硬致密外 壳。海洋出水铁器腐蚀产物及凝结物主要为纤铁矿
 (γ-FeOOH)、针铁矿(α-FeOOH)、磁铁矿
 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、菱铁矿(FeCO<sub>3</sub>)、四方纤铁矿
 [Fe<sub>8</sub>(O, OH)<sub>16</sub>Cl<sub>1.3</sub>]、水合氯化铁(2FeCl<sub>3.7</sub>H<sub>2</sub>O)、

Received date: 2010-11-10.

Corresponding author: WANG Julin, Julinwang@126.com

Foundation item: supported by the National Public Welfare Fund.

<sup>2010-11-10</sup> 收到初稿, 2011-06-04 收到修改稿

**联系人**:王菊琳。第一作者:杨传森(1988--),男,硕士研 究生。

**基金项目**:中央级公益性科研院所专项资金项目。

正 方 针 铁 矿 (β-FeOOH)、碱 式 氯 化 铁 [Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl]、黄铁矿(FeS)和文石(CaCO<sub>3</sub>)<sup>[1-3]</sup>, 它们在缺氧条件下可保持长期稳定,出水后遇空气 最终转化为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、α-FeOOH 等较为 稳定的腐蚀产物<sup>[4]</sup>。γ-FeOOH 活性很大。 β-FeOOH中的氯离子主要存在于晶格和表层中, 前者在清洗时减少量一般不超过1%<sup>[5]</sup>,β-FeOOH 表层氯离子是危害所在<sup>[67]</sup>,这部分较容易通过脱 盐清洗迁出<sup>[5]</sup>。氯化氧铁(FeOCl)是一种不稳定 的腐蚀中间产物,North等<sup>[8-9]</sup>发现了此相,而 Argo<sup>[10]</sup>未能检测到其存在。在缺氧环境下可模拟 出 FeOCl 和 β-FeOOH<sup>[11]</sup>。

铁器从海底出水后继续腐蚀,其特征为<sup>[12]</sup>: 腐蚀层膨胀、疏松、广泛起鳞连同新生的腐蚀物粉 末剥落;大范围裂缝,在铁器表面形成明显的脓 疱、空鼓泡和铁锈疤<sup>[13-15]</sup>。

因此脱氯处理是阻止铁器继续腐蚀的重要保 障,即使氯离子不能完全去除,也能减缓腐蚀继续 发生的程度[16]。已证实电化学脱氯法比浸泡法大 大提高了清洗速率,影响脱氯效果的因素主要有文 物厚度、孔隙,腐蚀产物种类、疏松程度[17],清 洗介质种类、浓度,脱氯电位、电流密度大小,阳 极材料,通电时间等<sup>[18]</sup>。电化学脱氯清洗一般采 用恒电流法<sup>[19]</sup>。Carlin 等<sup>[20]</sup>研究了打捞出水熟铁 文物脱氯电流密度大小与氯离子脱除的效果,得出 较低电流密度-50 μA·cm<sup>-2</sup>(负值表示为阴极电 流密度,下同)比高电流密度-200 A·cm<sup>-2</sup>去除 得多。Dalard 等[21] 采用脉冲电流脱氯可使氯离子 提取率从恒电流模式的 17%提高到脉冲形式的 49%,并避免了氢气析出造成的副作用。北京化工 大学用 2.5% NaOH 溶液为电解液, 铂电极为辅 助电极分别研究了恒电流法、恒电位法、恒方波电 流法去除带锈铸铁试样中氯离子迁出率和电效率变 化规律,得出恒电流脱氯选择电流密度-0.5 mA·cm<sup>-2</sup>,恒电位脱氯选择电位-1.175 V,恒 方波电流脱氯时电流密度选择-0.5 mA · cm<sup>-2</sup>, 方波持续时间 60 s、停止时间 30 s, 脱氯综合效果 最好[11.22]。

西沙"华光礁 I 号"2008 年打捞出水了800 多年前的南宋沉船,发现的成批外销铁器中的铁镰 刀状器物锈蚀严重,保护好这些铁器,对揭示宋代 铁器制作工艺和外销铁器历史,对研究中国"海上 丝绸之路"历史具有十分重要的意义,脱氯处理是 这批文物保护的关键步骤并且十分紧迫。目前未见 将电化学法用于矿化程度较高或完全矿化海洋出水 铁质文物脱氯研究的报道,并且一般脱氯研究多关 注脱除的氯离子总量,较少关注残留氯离子含 量<sup>[20]</sup>,本文将恒电流脱氯技术应用到完全矿化铁 器脱氯,为完全矿化铁质文物电化学脱盐可行性、 脱盐规律研究提供了理论及实践依据。

1 实验过程与方法

## 1.1 腐蚀产物成分及电阻率检测

选择具有代表性出水镰刀状铁器(编号为 HTQ6<sup>\*</sup>)上不同颜色及部位的腐蚀产物,见图1, 用手术刀将其刮下,使用X射线衍射(XRD)分 析其成分。仪器为日本理学DMAX型X射线衍射 仪:辐射源为CuK<sub>a</sub>( $\lambda$ =0.154056 nm),管电流 200 mA,管电压 50 kV,扫描范围 3°~90°(2 $\theta$ ), 扫描速率 10(°)·min<sup>-1</sup>。



图 1 HTQ6<sup>\*</sup>器物取样部位 Fig. 1 Location of samples to be tested on iron ware HTQ6<sup>#</sup>

采用四探针电阻率测试法测试 HTQ6\*表面电 阻率,探针间距为1mm,测试部位涵盖了可能有 不同电阻率的所有部位,分别为白色凝结物,黄棕 色、黑色锈蚀产物,新鲜断面处(图1),各处检 测3次取平均值。

#### 1.2 恒电流脱氯

恒电流脱氯阴极为 HTQ6<sup>\*</sup> 铁器,体积约为 40 cm<sup>3</sup>,采用溶解-滴定法测得其平均氯离子含量为 2.03% (质量);辅助阳极为长方体笼状低碳钢网,内部容积为 450 cm<sup>3</sup>;脱氯溶液为 2.5% NaOH 溶液,pH 值为 12~13,体积为 2400 ml;脱氯电流 密度为-0.5 mA·cm<sup>-2[7]</sup>。电流控制和电位监测 由 Corrtest 300 型腐蚀测试系统完成。

在脱氯处理前 72 h,每隔 12 h更换一次溶液, 此后每隔 24 h更换一次溶液。每次更换溶液时, 取脱盐溶液 15 ml,用连续电位滴定法测定其中氯 离子浓度。当脱氯溶液中氯离子浓度低于 10 mg • L<sup>-1</sup>时,继续通电 72 h,若溶液中氯离子浓度仍低于 10 mg • L<sup>-1</sup>,则停止脱氯操作。

2 结果与讨论

## 2.1 腐蚀产物成分及形成原因

取样部位、腐蚀产物颜色及分析结果见图1和 表1。

表1 HTQ6<sup>#</sup>试样 XRD 分析结果

Table 1 XRD analysis of samples on HTQ6<sup>#</sup>

Sample	Character of	Result of	Surface
	sample	analysis	resistivity/ $\Omega$
A	black substance on	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(7×10 <sup>4</sup> )-
	surface		$(2 \times 10^{7})$
В	black substance on new	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , <sub>or</sub> FeOOH,	(3×10 <sup>3</sup> )—
	fracture surface	FeOCl	$(1 \times 10^5)$
с	brown substance on	α-FeOOH,	(3×10 <sup>7</sup> )-
	surface	γ-FeOOH	(1×10 <sup>8</sup> )
D	white and green substance	CaCO <sub>3</sub> ,	$> 2 \times 10^{8}$
	on surface	Mg <sub>x</sub> Ca <sub>y</sub> CO <sub>3</sub>	

由图 1 及表 1 可见,铁器表层白色凝结物为 CaCO<sub>3</sub>、Mg<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>CO<sub>3</sub>等,表层腐蚀产物主要为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、α-FeOOH、γ-FeOOH;新鲜断面上除了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、α-FeOOH外,还存在着以FeOCl为主的 含氯化合物。其他 5 件铁器锈蚀产物颜色、成分和 表面电阻率与 HTQ6<sup>#</sup> 类似。

这些铁锈都为含氧盐,说明海底铁质文物腐蚀 的阴极过程是氧去极化过程

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^-$$
(1)

阳极反应为铁的溶解[23]

$$e \longrightarrow Fe^{2+} + 2e \tag{2}$$

Fe<sup>2+</sup> + 2OH<sup>-</sup>→Fe(OH)<sub>2</sub> (3)
Fe(OH)<sub>2</sub> 为中间过渡产物,在一定条件下会转变,可生成γ-FeOOH

 $4Fe(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 4\gamma$ -FeOOH +  $2H_2O^{[10]}$  (4)  $\gamma$ -FeOOH 疏松多孔,不能形成致密且附着力强的 保护膜,在一定条件下,会向稳定的  $\alpha$ -FeOOH 或 经过较长时间转化为更稳定的  $Fe_3O_4$ ,而使锈蚀层 发生变化。

 $Fe^{2+} + 8FeOOH + 2e \longrightarrow 3Fe_3O_4 + 4H_2O \qquad (5)$ 

(2) Fe<sup>2+</sup>也会发生氧化反应,在海水中 Cl<sup>-</sup>存 在下发生如下反应

 $4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^-$  (6)

$$2Fe^{3+} + 6Cl^{-} + 2H_2O \longrightarrow 2FeOCl + 4HCl \quad (7)$$

海洋出水铁器中一部分氯为海水中的简单氯化物,可裹挟于铁锈或凝结物中;一部分存在于 FeOCl中,如不及时去除,它在空气中水膜存在下 会继续水解生成β-FeOOH和HCl,进一步腐蚀 铁器<sup>[11,24]</sup>。

2FeOCl + 2H<sub>2</sub>O→2β-FeOOH + 2HCl (8) 从表1出水铁器各处表面电阻率可知,6件铁 器由于矿化严重,已经属于半导体或绝缘体(表面 电阻率<10<sup>-5</sup>Ω,属于导体,表面电阻率>10<sup>7</sup>Ω 属于绝缘体,介于两者之间属于半导体),因此可 以判定该器物完全矿化,能吸引磁铁从而具有 磁性。

#### 2.2 铁器脱氯结果

(1)氯离子脱除量、脱除率、电效率 图 2、 图 3表明,恒电流脱氯过程中,在相同时间段内脱 除氯离子量随通电时间延长而减少,这是因为随着 氯离子含量减少,剩余氯离子越来越难以迁出。



Cl<sup>-</sup> and time during 0-72 h

目前还没有统一的脱氯清洗结束标准,有文 献<sup>[18]</sup>认为清洗一周后溶液中氯离子浓度小于 50 mg·L<sup>-1</sup>时即可结束,也有以电解液中氯离子浓度 6~10 mg·L<sup>-1</sup>为脱盐结束标准<sup>[20]</sup>。本研究脱盐 60 h时,溶液中氯离子浓度为 31 mg·L<sup>-1</sup>,低于 50 mg·L<sup>-1</sup>,但此时氯离子脱除率为 40.91%,残 留 59.09%的氯离子,占器物总量的 1.20%。因此 决定继续脱盐,在 0~312 h内脱盐率及脱盐电效 率见图 4、图 5,可知 216 h时溶液中氯离子浓度 即低于 10 mg·L<sup>-1</sup>,而且在 264 h后氯离子脱除



率均小于 0.5%, 说明此后残余氯很难脱除。

脱氯电效率是指脱除氯离子数(个)和通过铁器的电荷数(个)之比。图6表明,在脱氯开始阶段电效率较高,0~12h内电效率达到94.1%,其后逐渐下降,脱盐72h时电效率降为11.3%左右,264h后电效率均低于1.50%。

整个脱氯时间可以定为 264 h,此时氯离子迁 出率为 53.31%,高于 Dalard 等<sup>[21]</sup>用脉冲电流法 的 49%,脱除氯离子总量为 1406 mg,此时溶液中 氯离子浓度为 6.1 mg • L<sup>-1</sup>,在器物基体内残留有







46.69%的氯离子,占器物总量的 0.95%。综上所 述,可从脱盐溶液氯离子浓度、脱除率、残留氯离 子浓度、脱氯电效率判断是否需要继续通人阴极电 流或者停止脱氯操作。

(2) 脱氯过程电位变化 从图 7 可见,为了使 脱盐电流密度恒定在-0.5 mA·cm<sup>-2</sup>,需要恒流 源调整供给电位,从开始通电 2.25 V(绝对值) 到通电 60 h 下降到 1.61 V(绝对值),并且从通 电 24 h 开始电位就基本稳定在-1.61 V,说明随 着通电时间延长,脱盐介质逐渐渗透到器物内部,



and time during 0—60 h

降低了脱盐过程中的电阻,因此所需供给电位下降。有铁芯铸铁试样在相同介质、相同电流密度、 恒电流脱盐电位基本恒定在一1.1 V 左右<sup>[11]</sup>,可 以看出完全矿化铁器的电阻远高于有铁芯试样。虽 然脱盐电位都超过了析氢电位<sup>[25]</sup>(一1.094 V), 但只有很少量小气泡附着在器物上而不逸出,由于 铁器完全矿化,因此不会出现氢脆现象。

3 结 论

(1)海洋出水完全矿化铁器属于半导体到绝缘
 体范畴。腐蚀产物主要为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、α-FeOOH、γ FeOOH、FeOCl。

(2) 电化学脱盐法适用于完全矿化铁器文物, 最终脱氯时间为 264 h,此时氯离子迁出率为 53.31%,溶液中氯离子浓度为 6.1 mg · L<sup>1</sup>,电 效率 1.95%,器物内残留有 46.69%的氯,占器物 总量的 0.95%。

(3) 脱氯终点可从脱盐溶液氯离子浓度、脱除 率、残留氯离子浓度、脱氯电效率综合判断。

(4)完全矿化铁器恒电流脱盐过程中,所施加 的电位高于有铁芯器物,不产生氢脆现象,也不会 因氢气逸出而使腐蚀产物剥落。

#### References

 Ståhl Kenny, Nielsen Kurt, Jiang Jianzhong, Lebech Bente, Hanson Jonathan C, Norby Poul, Lanschot Jettie van. 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

- [2] Cronyn J M, Robinson W S. The Elements of Archaeological Conservation [M]. London, New York: Routledge, 1990: 181
- [3] Johnson Donald L, Wilson Brent M, Carr James D, et al. Corrosion of steel shipwrecks in the marine environment
   [J]. Materials Selection & Design, 2006, 45: 54-57
- [4] Bonin Pascale M L, Edral Wojciech J, Odziemkowski Marek S, Gillham Robert W. Electrochemical and Raman spectroscopic studies of the influence of chlorinated solvents on the corrosion behaviour of iron in borate buffer and in simulated groundwater [J]. Corrosion Science, 2000, 42 (11): 1921-1939
- [5] Reguer S, Mirambet F, Dooryhee E, Hodeau J L, Dillmann P, Lagarde P. Structural evidence for the desalination of akaganeite in the preservation of iron archaeological objects, using synchrotron X-ray powder diffraction and absorption spectroscopy [J]. Corrosion Science, 2009, 51 (12): 2795-2802
- [6] Tan Wei (谭伟), Xu Binshi (徐滨土), Han Wenzheng (韩文政). Analysis on rusts of carbon steel subjected to 20-30 years exposure in south-east coastal atmosphere [J]. Corrosion Science and Technology Protection, 2003, 15 (2): 113-116
- [7] Matsui T R. Application of ion chromatography of conservation of archaeological iron objects//International Ion Chromatography Symposium [C]. Japan: Ion Kuromatogurafi Toronkai Koen Yoshishu, 1998; 46-49
- [8] North N A, Pearson C. Alkaline sulfite reduction treatment of marine iron//ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting [C]. Venice; International Council of Museums, 1975; 1-14
- [9] North N A, Pearson C. Thermal decomposition of FeOCl and marine iron corrosion products [J]. Studies in Conservation, 1977, 22: 146-157
- [10] Argo J. On the nature of ferrous corrosion products on marine iron [J]. Studies in Conservation, 1981, 26, 42-44
- [11] Ouyang Weizheng (欧阳维真). Preliminary studies on corrosion mechanism and dechlorination treatment of marine iron artifact [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005
- [12] Wakinson S. Degree of mineralization: its significance for the stability and treatment of excavated ironwork [J]. Studies in Conservation, 1983, 28: 85-90
- [13] Liu Shunqiang (刘舜强). Restoration and protection of excavated iron money [J]. Relics and Museolgy, 2001, 4: 78-80
- [14] Askey A, Lyon S B. The corrosion of iron and zinc by atmospheric hydrogen chloride [J]. Corrosion Science, 1993, 34: 233-247
- [15] Pan Lu (潘路), Yang Xiaolin (杨小林). Experimental study in actual protection of large 'iron artifacts [J]. Journal of the National Museum of Chinese History (中国 历史博物馆馆刊), 1998, 2: 152-156

- [16] Hjelm-Hansen N. Electrochemical assessment and monitoring of stabilization of heavily corroded archaeological iron artifacts [J]. Corrosion Science, 1993, 35: 767-774
- [17] 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
- [18] North N A, Macleod I D. Conversation of Metals, Conservation of Marine Archaeological Objects [M]. London: Butterworths, 1987; 214-219
- [19] Scott D A, Sealey N J. The washing of fragile iron artifacts
   [J]. Studies in Conservation, 1987, 32: 73-76
- [20] Carlin W, Keith D, Rodriguez J. Less is more: measure of chloride removal rate from wrought iron artifacts during electrolysis [J]. Studies in Conservation, 2001, 46: 68-76
- [21] Dalard F, Gourbeyre Y, Degrigny C. Chloride removal from archaeological cast iron by pulsating current [J]. Studies in Conservation, 2002, 47: 117-121

- [22] Yue Lijie (岳丽杰). A study on the dechlorination of iron artifacts and the investigation of new inhibiting decholrination solutions [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005
- [23] Zhang Hengjin (张恒金), Guo Dianyong (郭殷勇). A study of the excavated iron ware's structure, composition and degradation mechanism [J]. Cultural Relics and Archaeology in Inner Mongolia (内蒙古文物考古), 1994, 1: 129-132
- [24] Ji Xiaoyang (吉晓洋), Chen Zhixue (陈志学). A study of XRD applied in researching excavated relics [J]. Journal of Sichuan University: Natural Science Edition (四川大 学学报:自然科学版), 1997, 34 (4): 551-553
- [25] Yang Xizhen(杨熙珍), Yang Wu(杨武). Electrochemical and Thermodynamical Potential of Metal Corrosion-pH Diagram and Its Applications (金属腐蚀电化学热力学:电 位-pH 图及其应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991; 57