

# 海底打捞铁质文物的腐蚀机理及其脱氯方法

许淳淳, 岳丽杰, 欧阳维真

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 综述了铁质文物在海水中及打捞出水后的腐蚀机理, 如电化学循环机理、氧浓差电池腐蚀机理等, 同时简述了从海水中打捞出来的铁质文物的各种脱氯方法, 包括碱性溶液浸泡法、碱性亚硫酸盐还原法, 电解还原法及高温还原法等。

**关键词:** 海水; 铁质文物; 腐蚀机理; 脱氯

**中图分类号:** TG 174.41 **文献标识码:** A

## 1 铁质文物腐蚀机理和保护技术研究的意义

中国是世界上最早发明冶铁技术的国家, 早在春秋战国时期就出现了由生铁制成的农具和兵器。铁器由于具有比青铜器更为坚硬和锋利的特点, 它很快取代了青铜器, 人类社会也由此跨入了更为先进的铁器时代。铁质文物的保存是个世界性难题, 这是由于铁较为活泼, 化学稳定性较差, 极易被腐蚀的缘故。随沉船沉于海底的铁质文物遭受着更为严重的海水腐蚀。海水是一种含有多种盐类近中性的电解质溶液, 其中占总盐度 77.8% 的组分是 NaCl, 海水中铁质文物的腐蚀与  $\text{Cl}^-$  的存在密切相关, 活泼的  $\text{Cl}^-$  与活泼的铁原子会迅速结合, 特别是在酸性介质中电负性大的  $\text{Cl}^-$  更容易与铁的阳离子发生反应生成铁盐。铁盐在所处的环境中吸收水分子进一步发生水解生成稳定的碱式盐, 从而促进腐蚀反应的快速发生, 并在器物体内不断蔓延, 使器物在短时间内迅速腐蚀膨胀, 因此研究海水中铁质文物在打捞前后的腐蚀机理和保护方法, 对更有效地保护铁质文物具有重要意义。

## 2 铁质文物在海水中及打捞出水后的腐蚀机理

### 2.1 铁质文物在海水中的腐蚀机理

#### 2.1.1 铁质文物在海水中的腐蚀特征 铁质文物

在海水中腐蚀过程具有以下基本特征<sup>[1]</sup>:

(1) 海水中有的溶解氧, 决定了铁在海水中的腐蚀具有电化学特征, 其腐蚀速度主要受氧到达阴极表面的扩散过程控制。

(2) 海水中由于含有大量的  $\text{Cl}^-$ , 海水导电率很高, 铁器在海水腐蚀中的阳极阻滞和电阻性阻滞程度都很小, 在铁器表面形成的微电池和宏观电池都有较大的活性。

(3) 铁器在海水中的腐蚀具有全面不均匀腐蚀和局部腐蚀的特征。海水中由于含有大量的  $\text{Cl}^-$ , 使得铁质文物很难建立钝态, 容易发生孔蚀。在高流速的情况下, 还易产生冲击腐蚀。一般情况下全面腐蚀和孔蚀同进进行, 开始腐蚀速度较快, 之后变缓趋于稳定。腐蚀形成的蚀坑浅而密集, 呈溃疡状。

(4) 灰口铸铁在海水中浸泡一段时间后, 表面会出现一层松软的石墨和腐蚀产物, 称铸铁在海水中的石墨化现象, 其实质是灰口铸铁中铁素体相的选择性腐蚀, 即脱成分腐蚀。

**2.1.2 铁质文物在海水中的腐蚀机理<sup>[1]</sup>** 铁质文物在海水中的腐蚀机理与腐蚀电池的种类有关。

1) 腐蚀电池的种类: (a) 微电池腐蚀。铁器浸在海水中, 由于其表面层物理化学性质的微观不均匀性, 如成分不均匀性和界面处海水物理化学的微观不均匀性, 导致了金属—海水界面上电极电位分布的微观不均匀性。这种由微电池电化学反应导致

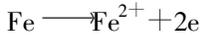
收稿日期: 2005-03-10; 修回日期: 2005-04-28

基金项目: 国家“十五”重点科技攻关项目(2001BA805B01)

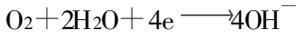
作者简介: 许淳淳(1942—), 女, 北京化工大学材料科学与工程学院教授, 博导, 北京市北三环东路15号北京化工大学23信箱, 100029 E-mail: chundunxu@263.net

的腐蚀称为微电池腐蚀。

电极电位较低的区域(如铁素体基体)是阳极区,发生铁的氧化反应:

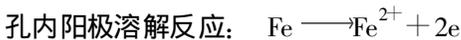


电极电位较高的区域(如渗碳体相)是阴极区,发生氧的还原反应:



(b) 宏电池腐蚀。海水中由于异种金属的接触造成电偶腐蚀以及由于铁器表面各处海水温度和含氧量不同,产生温差电池腐蚀与氧浓差电池腐蚀。此时铁器腐蚀行为与新铁在海水中的腐蚀行为一致,阴阳极直接位于铁的表面上,阳极反应生成的  $\text{Fe}^{2+}$  与阴极反应生成  $\text{OH}^-$  结合生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀物。腐蚀产物暴露在空气后经分析可知其主要是  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ , 还有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和非晶的  $\delta$ - $\text{FeOOH}$ , Peev 等<sup>[2]</sup> 通过 Mössbauer 谱研究证实有  $\text{FeOCl}$  相的存在。

2) 海水腐蚀的机理: 铁器由于铸造或使用过程中受到碰撞、擦伤等原因,表面腐蚀产物层中存在小孔隙,活性强的氯离子进入含有溶解氧的水膜中并优先吸附在孔隙内的氧化膜上,氯离子排斥氧原子并和氧化膜中的阳离子结合成可溶性氯化物,在基体上产生小的蚀坑称为点蚀核。它随着  $\text{Cl}^-$  的逐步迁入而继续长大,当孔径达到临界尺寸(大于  $30\mu\text{m}$ )时,铁器表面可见点蚀孔。这种含有溶解氧和  $\text{Cl}^-$  的水膜的存在使得点蚀过程顺利进行。其反应式如下:

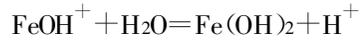
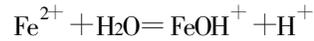


孔外阴极氧去极化:



孔口处: 二次锈蚀产物形成

由于孔口处二次锈蚀产物形成且逐步长大,连成一片直至封住孔口,这样就构成了阴、阳极分离的闭塞电池。孔内、外电解质对流困难,孔内溶解的  $\text{Fe}^{2+}$  不易扩散出去,而孔内的溶解氧很快就耗尽,孔外的氧分子难于进来,因而阴极反应( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \longrightarrow 4\text{OH}^-$ )无法进行下去,孔内只发生阳极反应( $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ ),使得孔内阳离子浓度越来越高,造成了正电荷过剩,为了维持电中性,活性大的  $\text{Cl}^-$  透过疏松的二次透蚀产物借电泳作用向孔内迁移并造成了  $\text{Cl}^-$  的富集<sup>[3]</sup>。与此同时,孔内的  $\text{FeCl}_2$  等氯化物浓溶液发生水解生成  $\text{HCl}$ ,使孔内介质进一步酸化,加快了基体溶解速度,点蚀就沿介质重力方向向深处发展<sup>[4]</sup>。



这种腐蚀性强的溶液使孔内铁基体加速溶解,在铁质文物表面形成深浅不一的蚀坑,这种作用是“自催化效应的结果”<sup>[5]</sup>。

总之,铁质文物在海水中的腐蚀过程是氧扩散控制的阴极去极化腐蚀,对锈蚀速率起决定作用的是铁表面的性质和氧到达阴极表面的难易程度,氧是阴极去极化剂。

## 2.2 铁质文物打捞出水后的腐蚀机理

2.2.1 铁质文物打捞出水后的腐蚀特征及影响因素 一般情况下,铁质文物打捞出水后要立刻进行清洗,但是由于种种原因导致清洗进行得不彻底,铁质文物会进一步发生腐蚀。腐蚀层的迭合、裂缝、剥落以和新的腐蚀产物的出现是其打捞出水后保存期间继续腐蚀的宏观结果,文献<sup>[6]</sup>认为这可能与腐蚀产物的水解有关,但到目前为止还没有得到证明。

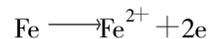
铁质文物继续锈蚀的原因<sup>[7]</sup>不仅与大气中的水分、氧气、温度、湿度和腐蚀性介质等自然环境因素(外因)有关,而且与锈蚀产物自身的活泼性和疏松结构(内因)等因素有关。与之对应的科学保护途径一是控制环境,二是除去氯离子和有害锈并封护表面以隔离环境因素的影响。

2.2.2 铁质文物打捞出水后的腐蚀机理 铁质文物打捞出水后的腐蚀有不同机理,归纳如下:

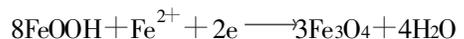
1) 电化学循环机理: (a)  $\text{FeOOH}$  参与的电化学循环机理<sup>[8]</sup>。由于疏松多孔的锈蚀产物本身具有毛细管特征,即使是相对湿度小于 100%,也会发生水分凝聚,如果再加之通风不良等原因,铁质文物表面极易形成水膜。水膜中含有来自锈层中的  $\text{Cl}^-$ ,可以透过锈层达到铁器基体。在这种情况下铁质文物会继续腐蚀,腐蚀的机理是电化学循环过程,阴极去极化剂是  $\text{FeOOH}$ 。

在阳极,铁被氧化溶解成阳离子;在阴极, $\text{FeOOH}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  和电子反应被还原成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,锈孔口的  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  水解氧化成  $\text{FeOOH}$ 。反应式为

阳极(在  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面上):



阴极(在  $\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{FeOOH}$  界面上):

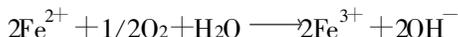


在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeOOH}$  界面处发生的是电化学过程。铁氧化失去的电子经半导体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  到达以上界面处,  $\text{Fe}^{2+}$  经  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  通道中的电解质溶液扩散到

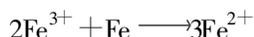
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeOOH}$  界面处, 构成了腐蚀微电池。在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeOOH}$  界面处反复循环产生的  $\text{FeOOH}$ , 使得反应能够持续进行(锈的产物相  $\text{FeOOH}$  作为阴极去极化剂)。由于这种腐蚀电池的存在, 在锈层下铁基体不断被腐蚀, 锈层一天天加厚。

(b)  $\text{Fe}^{3+}$  参与的电化学循环机理。文献[9]指出  $\text{Fe}^{3+}$  参与了电化学循环。 $\text{Fe}^{3+}$  是氧化剂, 对铁器腐蚀过程能起到催化或激活的作用, 溶液中  $\text{H}^+$  浓度越大其氧化性越强,  $\text{Fe}^{3+}$  既可以直接作用于基体使之生成  $\text{Fe}^{2+}$ , 又可对空气中  $\text{O}_2$  氧化  $\text{Fe}^{2+}$  起诱导作用, 加速了  $\text{Fe}^{2+}$  向  $\text{Fe}^{3+}$  转化。过程如下:

溶解氧传输到锈层内, 将部分阳极溶解生成的  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ :



部分  $\text{Fe}^{3+}$  又与铁器表面的铁原子产生反应:



以上两个反应互相催化, 促进铁器不断溶解。只要介质及环境有利于  $\text{Fe}^{3+}$  的生成, 上述过程将循环下去, 加速铁器的腐蚀。

2) 氧浓差电池腐蚀机理<sup>[9]</sup>: 带锈铁器的锈蚀产物有的紧密, 有的疏松, 电解质溶液浸透锈层后, 粘附疏松多孔锈层的基体铁表面由于接触的介质中溶解氧含量较高是阴极区, 而粘附紧密区域的基体铁表面因接触的介质中缺氧成为阳极区被腐蚀, 在铁器表面产生氧浓差电池腐蚀。由于阳极溶解反应产生的  $\text{Fe}^{2+}$  因锈层的阻挡成为闭塞区, 闭塞区内铁盐的水解造成 pH 值下降和  $\text{Cl}^-$  的富集, 加速铁器的局部腐蚀。局部腐蚀生成的铁锈会沿着锈层中的孔隙沉积, 长时间后这种不均匀腐蚀速度逐步减缓并趋于稳定。

2.2.3 铁质文物继续腐蚀过程中  $\text{Cl}^-$  的作用 文献[10]认为  $\text{Cl}^-$  参与了腐蚀过程, 氯化物存在是铁质文物受腐蚀破坏的一个重要因素,  $\text{FeCl}_3$  在一定条件下生成  $\text{FeCl}_2$  和一个活泼的  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  在水的作用下生成盐酸, 使铁质文物进一步腐蚀。

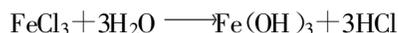
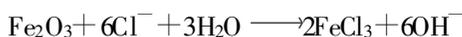
文献[11, 12]认为  $\text{Cl}^-$  并未直接参与反应, 而认为  $\text{Cl}^-$  是通过增加电解质导电性间接地起作用, 因为  $\text{FeCl}_2$  吸湿性较强, 提供了发生电化学反应所需的基本湿度, 反应式为



他们认为上式和下式之间互不关联,  $\text{Cl}^-$  也未参与电化学反应, 它的存在只是维持电荷平衡。文献[13]认为,  $\text{Cl}^-$  虽然并不直接参加反应, 但是它改

变了形成的产物,  $\text{Cl}^-$  与其它阴离子存在的本质性区别并不在于锈蚀过程中发生的本质变化, 而在锈蚀发生所需的水相以及阴离子作用的“关键性相对湿度”的变化, 可以在约 50% 甚至更低的相对湿度下,  $\text{Fe}^{2+}$  氯化物的固体水解从而发生氧化反应。

还有, 文献[14]认为在含  $\text{Cl}^-$  的介质中铁质文物继续腐蚀的原因是  $\text{Cl}^-$  对腐蚀产物膜的破坏作用机理: 一是认为  $\text{Cl}^-$  吸附在膜表面使膜溶解速率加快, 二是认为  $\text{Cl}^-$  进入膜中改变了膜的结构, 从而促进膜溶解而被破坏。在盐雾腐蚀实验中也能观察到这种现象<sup>[15]</sup>。由于  $\text{Cl}^-$  钻透力强, 铁元素对它的吸附力很牢固, 它很容易在腐蚀产物膜表面吸附, 同时  $\text{Cl}^-$  排挤并取代氧化膜中的氧离子, 由于氯化物溶解度在水中很高, 在一定湿度下就会造成样品表面某区域小孔腐蚀, 反应式为



### 3 铁质文物打捞出水后的脱氯处理

从海里出水的铁器含有大量的致使铁器腐蚀的  $\text{Cl}^-$ , 如果不及时去除, 器物将不断腐蚀并伴随着开裂和分层剥落。因此尽可能地去除  $\text{Cl}^-$  是阻止铁质文物继续发生腐蚀的重要环节<sup>[16]</sup>。脱盐处理的方法较多且各有特点和适用范围, 可以根据铁质文物大小、所处的环境和残损程度来选择处理方法。较常用的大致有五种方法。

#### 3.1 蒸馏水循环清洗法<sup>[17, 18]</sup>

蒸馏水清洗一般采用两种方式, 一种是反复用蒸馏水直接清洗器物至清洗液中不含  $\text{Cl}^-$  为止, 也可以加入缓蚀剂如  $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CrO}_7$  等起到缓蚀作用, 还可将器物在冷热环境中交替浸泡, 增大离子的迁移率。另一种是 Soxhlet 清洗法, 这种方法是将器物置于密闭的容器中, 用惰性气体如  $\text{N}_2$  等排除体系中的氧气, 铁器在这种无氧体系中可以避免进一步氧化。

#### 3.2 碱液清洗法

3.2.1  $\text{NaOH}$  溶液清洗法<sup>[13, 19-22]</sup> 将去除表面浮锈和污垢的器物放在适当的容器中, 用足以浸没器物的  $\text{NaOH}$  (2% ~ 5%) 溶液浸泡,  $\text{NaOH}$  溶液的体积至少是器物体积的 5 倍, 监测清洗液中氯离子的浓度, 根据需要更换  $\text{NaOH}$  溶液, 直到认为清洗液中氯离子已基本被去除。

3.2.2  $\text{LiOH}$  溶液清洗法<sup>[23]</sup> 方法之一是以乙醇作溶剂在无水条件下用  $\text{OH}^-$  交换腐蚀产物中的氯离子。日本奈良文化财研究所使用  $\text{NaOH}$  和  $\text{LiOH}$  水

溶液浸泡铁质文物来脱氯。LiOH 法最大的优点在于它比其他方法都要温和。

**3.2.3 碱性亚硫酸盐还原法<sup>[16 20 24]</sup>** 这种方法是通过增加腐蚀产物的孔隙度以增加氯离子排出速度, 其中  $\text{SO}_3^{2-}$  还原剂把腐蚀产物还原成为较为致密的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  而达到这一效果。用碱性亚硫酸盐法必须使用密闭容器, 因为大气中的氧气会与溶液中的  $\text{SO}_3^{2-}$  反应生成  $\text{SO}_4^{2-}$  而使溶液失去还原能力。溶液为  $0.5\text{mol/L}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和  $0.5\text{mol/L}$   $\text{NaOH}$  溶液的混合液, 去除表面浮锈和污垢后的器物放入充满这种液体的容器中, 密封容器然后温和地加热到  $60 \sim 90^\circ\text{C}$ , 并维持这一温度一定时间, 然后将器物取出再用  $\text{NaOH}$  溶液处理直到氯离子完全排除。碱性亚硫酸盐法不仅能增大氯离子从铁器的腐蚀产物中的排除速度, 而且还能使铸铁石墨区坚固化。碱性亚硫酸盐还原法较为简单, 且比单独使用  $\text{NaOH}$  溶液法效果好得多, 此法用于处理出土铁器的效果比处理从海水中打捞出来的铁器的效果要好, 且海水中腐蚀严重的铁器其腐蚀产物厚度超过  $1.5\text{mm}$  时, 用碱性亚硫酸盐在一定的时间内难以充分除氯。

### 3.3 电解还原法<sup>[20]</sup>

这种方法同碱性亚硫酸盐法类似, 不同的是铁化合物的还原是通过电化学的方式实现, 即采用通电的方法把铁的氢氧化物以及其他化合物还原为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 还原会使铁化合物的体积减少而引起腐蚀产物的孔隙度增大, 则氯离子从腐蚀产物层的排出速度加快。这一方法只能用于有金属芯的铁器, 而不能用于完全被腐蚀矿化的器物。

具体操作方法如下: 把去除表面结块的器物放在电解槽的中心并留出足够的空间, 在距器物  $20 \sim 80\text{cm}$  的地方放置阳极, 小的器物可以悬挂在槽的顶部, 大的器物要用特殊的支撑网, 电源的正极与阳极连接, 负极与器物连接, 注意保持良好的接触, 向电解槽内加  $0.5 \sim 1\text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液至浸没器物的顶部, 然后调整电源选择适当的电压或电流, 开始通电。通电可以是间歇的, 也可以是连续的。因为很难确定器物的表面积和通过腐蚀产物的电流, 最好用电位控制而不是电流控制的方法, 以保证整个器物的各个部分得到均匀的电流密度, 但有的工作者用脉冲电流<sup>[25]</sup>来控制, 获得了比较好的处理效果。通过监测溶液中氯离子的含量来更换电解液和确定通电时间。不同的器物所加的电流或电位不尽相同, 应根据具体的实物来判断, 如果所加电流或电位过小则不能充分脱氯, 过大则容易发生大量的析氢反应而使文物的锈层大量脱落以至使文物的原貌遭

到破坏。

### 3.4 高温还原法<sup>[20]</sup>

这种方法是利用高温环境氯容易挥发的特性除去铁器中的  $\text{Cl}^-$ , 其脱氯的速度比常温下要快得多。可以采用在空气中加热和在还原性气体中加热两种方法, 用还原气体还可以将部分腐蚀产物转化为金属铁, 从而提高器物的坚固性。但是由于这种方法是在高温环境下处理, 腐蚀产物容易变碎而从器物上剥落下来, 另外还会发生金属的相结构改变, 如果金属的相结构发生改变, 文物处理也就失去了意义。

### 3.5 离子交换树脂法<sup>[19]</sup>

离子交换树脂法用于除去溶解在水中的  $\text{Cl}^-$ , 这种方法比较容易操作。由于处理液始终处于无  $\text{Cl}^-$  的状态,  $\text{Cl}^-$  排出速度增加, 同时脱盐处理时不会受到化学试剂的污染, 结束处理后也不需要清洗, 另外树脂还能再生循环使用, 降低了成本。但是 North 等<sup>[19]</sup>认为离子交换法不能根本改变脱氯的进程, 这种方法意义不大。

脱氯处理还可采用等离子体化学法<sup>[26]</sup>和液态氯处理法<sup>[24]</sup>等, 但考虑到实际可操作性, 通常选用溶液浸泡法和电化学脱盐清洗等方法。在清洗处理过程中由于水和氧气始终都存在, 铁质文物仍会继续腐蚀, 所以如果条件允许, 最好在惰性气氛或无氧化作用条件下进行处理, 以免造成新的腐蚀。为使铁器中氯化物溶解在水中, 可采用冷热水交替清洗, 借助铁器内毛细管作用增加清洗效果; 还可加入中性洗涤剂, 增加水对铁质文物内部的润湿和渗透性, 将存在于铁器内部微孔、凹凸部分以及裂缝中的可溶盐清洗出来<sup>[27]</sup>。

## 4 结语

文物有不可再生的特性, 这种特性使文物保护的研究工作既重要而又艰巨。因此, 深入研究铁质文物在含氯离子介质中的腐蚀行为以及脱氯技术, 探讨有效控制清洗的方法, 提高脱氯效率, 为铁质文物的安全保存提供科学依据, 对防止或减轻氯离子对铁质文物的破坏, 延长铁质文物的寿命具有很重要的意义。

### 参考文献:

- [1] 王光雍, 王海江, 李兴瀛, 等. 自然环境的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997, 130.  
WANG Guang-yong, WANG Hai-jiang, LI Xin-Lian, et al. Corrosion and protection in natural environment[M]. Beijing Chemical Industry Press, 1997, 130.
- [2] Peev T, Deorgieva M K, Naggs S, et al. Mössbauer study of corrosion

- products formed on Fe in seawater [ J ]. *Radiochem Radioanal letters*, 1978, **33**: 265 - 272.
- [ 3 ] OUYANG Wei - zhen, XU Chun - chun, YUE Li - jie, *et al.* A study of localised corrosion within occluded cells on a simulated cast iron artefact in chloride solution [ J ]. *Anti - Corr Meth Mater*, 2004, **51**(4): 259 - 265.
- [ 4 ] Turgooze S. The corrosion of archaeological iron during burial and treatment [ J ]. *Stud Conserv*, 1985, **30**: 13 - 18.
- [ 5 ] 魏宝明, 秦有冰, 林可等. 金属腐蚀理论及应用 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 150.  
WEI Bao - ming, QIN You - bing, LIN Ke, *et al.* Theory and application of metal corrosion [ M ]. Beijing: Chemical Industry Press 1984. 150.
- [ 6 ] Wakinson S. Degree of mineralization; its significance for the stability and treatment of excavated ironwork [ J ]. *Stud Conserv*, 1983, **28**: 85 - 90.
- [ 7 ] 梁慧, 郑申明, 袁金泉等. 自贡盐业铁工具的防锈保护 [ J ]. *文物保护与考古科学*, 1996, **8**(1): 35 - 42.  
LIANG Hui, ZHENG Shen - ming, Yuan Jing - quan, *et al.* Preservation against rusting to the iron salt - tools relics of Zi - gong [ J ]. *Sci Conserv Archaeol*, 1996, **8**(1): 35 - 42.
- [ 8 ] 陶宏. 盐业铁质文物锈蚀机理探讨 [ J ]. *盐业史研究*, 2000, (3): 31 - 47.  
TAO Hong. A study of corrosion mechanism of iron relics of salt industry [ J ]. *Stud Hist Salt Ind*, 2000 (3): 31 - 37.
- [ 9 ] 刘舜强. 出土铁钱的修复与保护 [ J ]. *文博*, 2001, (4): 78 - 80.  
LIU Shun - qiang. Repair and conservation of archaeological coin [ J ]. *Museology*, 2001, (4): 78 - 80.
- [ 10 ] Turgooze S. Post - excavation changes in iron antiquities [ J ]. *Stud Conserv*, 1982, **27**: 97 - 101.
- [ 11 ] Turgooze S. The nature of surviving iron objects' in conservation of iron [ A ]. In: Clarke R W, Blackshaw S M, ed. *National Maritime Museum Monographs and Reports No. 53* [ C ], Greenwich, 1982. 1 - 7.
- [ 12 ] 张恒金, 郭殿勇. 出土铁器的结构、组成及劣化机理 [ J ]. *内蒙古文物考古*, 1994, (1): 129 - 132.  
ZHANG Heng - jin, GUO Dian - yong. Structure phase and deteriorated mechanism of iron artifact [ J ]. *Cult Relic Archaeol Inner Mongolia Autonomous Region*, 1994 (1): 129 - 132.
- [ 13 ] 张安富. 影响钢铁大气腐蚀的因素 [ J ]. *材料保护*, 1989, **22**(2): 16 - 19.  
ZHANG An - fu. Atmospheric effects on the corrosion of steel [ J ]. *Mater Prot*, 1989, **22**(2): 16 - 19.
- [ 14 ] 潘路, 杨小林. 大型铁质文物现场保护的实验研究 [ J ]. *中国历史博物馆馆刊*, 1998, (2): 152 - 156.  
PAN Lu, YANG Xiao - lin. Experimental research of in - situ protection of large - scale iron artifacts [ J ]. *Publ Hist Muse China*, 1998 (2): 152 - 156.
- [ 15 ] 吴天才. 出土铁器文物的脱盐 [ J ]. *考古与文物*, 2003, (4): 94 - 96.  
WU Tian - cai. Desalination of iron artifacts [ J ]. *Archaeol Cult Rel*, 2003 (4): 94 - 96.
- [ 16 ] Aoke Shige, Hirao Yoahimitse. Stabilization of archaeological iron [ A ]. In: Reports on the 13th International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property [ R ], 1989. 80 - 85.
- [ 17 ] David A, Scott, Seeley N J. The washing of Fragile Iron Artifacts [ J ]. *Stud Conserv*, 1987, **32**: 73 - 76.
- [ 18 ] North N A, Pearson C. Washing methods for chloride removal from marine iron artifacts [ J ]. *Stud Conserv*, 1978, **23**: 174 - 186.
- [ 19 ] North N A, Macleod I D. Conservation of metals [ A ]. Conservation of marine archaeological objects [ M ]. London: Butterworths 1987. 214 - 219.
- [ 20 ] North N A, Pearson C. Investigations into methods for conserving iron relics recovered from the sea [ A ]. Conservation in archaeology and the applied arts IIC [ M ]. London, 1975. 173 - 181.
- [ 21 ] Hjeltn - Hansen N, *et al.* Electrochemical assessment and monitoring of stabilisation of heavily corroded archaeological iron artifacts [ J ]. *Corr Sci*, 1993, **35**: 767 - 774.
- [ 22 ] Kozuka T. Desalting of iron object found in inland area by LiOH method [ A ]. In: Reports on the 13th International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property [ R ], 1989. 87 - 90.
- [ 23 ] Mark R, Seeley N J. The alkaline sodium sulfite reduction process for archaeological iron: a closer look [ J ]. *Stud Conserv*, 1982, **27**: 180 - 183.
- [ 24 ] Dalard F, Goubeyre Y, Degrygn C. Chloride removal from archaeological cast iron by pulsating current [ J ]. *Stud Conserv*, 2002, **47**: 117 - 121.
- [ 25 ] Stan V. A new method for the restoration of archaeological metal artifacts by means of low pressure treatment [ A ]. In: Reports on the 13th International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property [ R ], 1989. 63 - 78.
- [ 26 ] Walker R. Stabilisation of marine iron artifacts [ J ]. *Brit Corr J*, 1996, **31**(1): 69 - 71.

## Corrosion mechanisms and desalination treatments of marine iron artifacts

Xu Chun - chun, YUE Li - jie, OUYANG Wei - zhen

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,  
Beijing 100029, China)

**Abstract:** The corrosion mechanism of iron artifacts in sea water and salvaged from the seabed are described in this paper, including the circulation corrosion mechanism of electrochemistry and the concentration difference corrosion of oxygen etc. In addition, several kinds of desalination treatments are also summarized such as washing method, alkaline - sulphite reduction, electrolytic reduction and heat treatment methods.

**Key words:** Sea water; Iron artifact; Corrosion mechanism; Desalination