

蒲津渡室外铁器的大气腐蚀现象解析

杨小林

(中国国家博物馆文物科技保护中心 北京 100006)

This paper takes Pujindu Irons , Yongji, Shangxi Province as an example to discuss briefly iron erosion phenomenon done by atmosphere change, poisonous gases, sour rain and solidification dew.

Key Words : Irons of Pujindu Atmosphere Erosion Temperature and Humidity Sour Rain Solidification Dew Salt Crystallization

内容提要 以山西永济蒲津渡铁器群现场保护过程中因温湿度变化、有害气体的侵蚀、酸雨、凝露等因素所引起的铁器析盐及铁在不同环境中的氧化还原反应现象为实例,进一步分析铁器的大气腐蚀现象。

关键词 蒲津渡大型室外铁器群 大气腐蚀 温湿度 酸雨 凝露 析盐

中图分类号 K854.3

文献标识码 A

铁在地壳中的平均含量为 5.1%,是分布最广的元素之一。我国是世界上最早发明冶炼铸铁的国家。随着生铁冶炼和铸造技术的出现使得人类跨入了先进的铁器时代。

在金属类文物中,铁质文物由于金属铁的活泼性质,在自然界中比较易于腐蚀难以保存。一方面是由于铁质活泼,易于与环境介质发生反应,大量铁质文物的原貌由于腐蚀而面目皆非,失掉可欣赏的价值,甚至失去了许多当时所采用的工艺和技术的信息,从另一个方面来讲,由于铁锈是一种复杂的物质,结构疏松,有时完全将原有表面掩盖在其与泥土等相混杂的锈蚀之下。

我国现存的大型室外铁器主要有蒲津渡铁器群(铁牛、铁人等)、当阳铁塔、沧州铁狮子、晋祠铁人等。其中蒲津渡大型铁器群位于山西省永济县蒲津城西门外。发掘前铁器群淹在黄河古道的淤泥内。铁牛、铁人等大型铁器处于黄河水平面 6 米以下,发掘后的十几年间铁器群的保存环境不能恒定,地表层要靠不断抽水来控制水位,大气腐蚀与地下腐蚀并存。2002~2004 年国家博物馆文物保护中心的保护工作者对蒲津渡大型铁器群进行

了科学保护。本文以实地保护工作期间所观察的铁器腐蚀现象,对铁器的大气腐蚀现象进行分析。

一 温湿度、凝露现象

室外铁器的大气腐蚀是一种液膜下电化学腐蚀过程。空气中的水蒸汽是影响大气腐蚀速度的重要因素之一。普遍将大气腐蚀分为干、湿、潮三类。但是一般常见的大气腐蚀以湿、潮为主^[1]。

铁器在室外大气的腐蚀速度因气候的变化而变化。当室外温度高于铁器时,空气中含有的水蒸气以液体的形式凝聚在铁器表面,这种结露现象的存在,使铁器腐蚀速度增大。因此,铁器在大气中的腐蚀程度与温湿度有着密不可分的关联。

相对湿度的影响 不同的金属均有在大气环境下各自腐蚀速度增加的湿度范围。大气中的相对湿度对于铁器的腐蚀速度影响很大,理论上纯净的铁表面,在空气中 0.01% SO₂ 的气氛中腐蚀的相对临界湿度为 70%^[2]。在该湿度下铁器表面已形成完整的水膜,使电化学腐蚀过程得以顺利进行。当大气相对湿度大于临界湿度时,铁器开始生锈。临界相对湿度是评价大气腐蚀活性的基本标准。临界相对湿度随着铁器所处环境的变化而

表一// 8月3日至9日不同时间段温湿度数据

日期	时间 R	0.00		6.00		10.00		14.00		20.00	
		℃	RH	℃	RH	℃	RH	℃	RH	℃	RH
040803		26.5	88.5	24.5	95.8	34.3	54.6	63.6	0.00	33.1	47.9
040804		26.3	75.3	24.1	92.5	33.1	57.9	54.7	4.80	28.2	58.3
040805		22.4	92.3	19.3	99.9	39.8	28.3	50.4	8.60	26.4	53.4
040806		18.1	87.8	15.9	99.9	34.9	0.60	61.7	0.00	28.2	56.0
040807		23.0	84.3	19.6	99.9	52.2	34.1	61.4	0.00	31.3	53.6
040808		26.0	80.9	22.9	99.9	44.1	25.2	55.1	5.60	34.4	54.7
040809		29.3	74.1	26.6	90.5	46.0	25.6	60.6	0.00	33.9	54.5

改变,如器物上的腐蚀产物、灰尘,尤其是工业灰尘,有害气体及器物内的裂缝、孔洞等都可使临界相对湿度下降。

温度、温差的影响:大气腐蚀中温度的变化有其双重作用,随着温度的升高,腐蚀速度加大,昼夜温差的大幅度升降使相对湿度迅速改变,致使空气中的水分在铁器表面形成凝露腐蚀加剧。温差大不但影响水气的凝聚,而且影响凝聚在水膜中气体和盐类的溶解度。

室外铁器随着空气气流、相对湿度、温度的周期性变化而腐蚀加剧。当室外铁器与比其表面温度高的空气接触时,空气中的水蒸气形成液态的水在铁器表面凝结出现结露,凝露的形成与相对湿度、温度、温度差有直接的关系。空气中温度在5~50℃范围内,气温剧烈变化6℃时,只要相对湿度在65%~70%左右就会产生凝露,温差越大引起凝露的相对湿度就越低^[3]。在保护现场,清晨经常能观察到铁器上布满的小露珠。

据山西永济气象部门提供的资料表明,近40年中蒲津渡遗址铁器群所属地区,年最高气温41.7℃、最低气温-15.5℃、年平均气温13.8℃。年最大降水量533毫米,日平均最大降水量99.8毫米。年平均最大相对湿度64%。

2002年11月、2004年8月分别对铁器群保护现场进行温湿度监控,结果表明:

2002年11月2日早晨有霜冻,室外最低气温零下1℃,中午11时阳光充足,室外最高温度为26℃。在5小时之内温度相差27℃。相对湿度在12小时中最高92%,最低16%。

2004年8月3日至8月9日一周内的温湿度检测,以1小时为1单元进行数据采集结果表明:一天中温度最高时间段为下午14时,地表温度平均高达60℃左右。温度最低时间段为凌晨6时最低平均温度20℃左右。日温差40℃左右。一

天中相对湿度最高在凌晨6时平均95%以上,一天中相对湿度最低是在下午14时平均为5%左右。

从一周温湿度示意图、5个时间段温湿度数据表可以明显的看出(表一),铁器在24小时要经受干、潮、湿三种状态下的腐蚀。早晨温度低,相对湿度较大,空气中的水分以凝露的形式聚结在铁人表面产生毛细凝聚作用。另外,现场昼夜温差大,使铁器表面凝露现象易达到露点,由于铁器腐蚀层较厚,在凹面上液相表面层的分子的附着力比平面和凸面要大,水珠凝聚在此的几率大。在保护过程中这种现象在铁人的腐蚀孔洞和缝隙中可见。

从以上两组数据分析,铁器群的现场保存环境恶劣。无论是初冬还是盛夏现场温湿度变化较大,铁器群保护现场的大气腐蚀现象证明,温湿度是铁器在大气中容易发生锈蚀的诱因之一。

二 有害气体、酸雨现象

大气腐蚀的活性取决于众多因素,大气腐蚀机理与大气污染物有密切的关联尤其是对大气腐蚀有强烈促进作用的SO₂、H₂S、Cl₂等侵蚀性物质^[4],会加速铁器的电化学腐蚀。

铁器锈层一般分为内外两层,内层致密,外层疏松。腐蚀产物γ-FeOOH、α-FeOOH、Fe₃O₄等的相对组成量与大气温湿度、有害气体密切相关。空气中污染气体对铁器腐蚀的影响以二氧化硫、氯气为主。

空气中的二氧化硫是无色气体,与大气中的水分结合部分生成亚硫酸,亚硫酸作为一种弱酸不稳定,与氧进一步作用生成硫酸。大气中的二氧化硫的含量并不高(空气无污染的情况下)。但它在水中的溶解度比氧大约高1300倍。吸附在铁器表面的二氧化硫与空气中的氧、水分生成的硫酸亚铁。硫酸亚铁是一种吸潮性物质,水解生成氧化物(FeOOH)和游离的硫酸。硫酸亚铁不断提供酸

性电介质溶解铁和氧化物使器物腐蚀产物呈现小孔洞。当铁基体溶解成二价铁离子进入溶液,其中一部分氧化成三价铁离子以三氧化二铁沉积下来,在四氧化三铁上有一层干燥多孔的 FeOOH 和 Fe_2O_3 。铁锈中三价铁的氧化物与铁、硫酸亚铁溶液接触,一方面还原成 Fe_3O_4 ,在良好空气通道的接触处,氧把 Fe_3O_4 再氧化成 FeOOH 。由于二氧化硫等酸性浸蚀气体的介入使铁器腐蚀严重。

空气中的氯常以气体状态存在,它主要来源于工业排放^[5]。 HCl 是一种腐蚀性很强的气体,溶于水膜中生成盐酸对铁器的腐蚀极大。蒲津渡室外铁器群位于离黄河2.8公里处,在我国几大河流中(长江、黑龙江、松花江等)黄河水质的总含盐量达377.9毫克/升^[6]高于其它河流,位于榜首。河水水质主要分为碳酸盐、硫酸盐、氯化物三大类^[7]。黄河水中硫酸根、氯离子含量也分别大于其它河流10倍左右(SO_4^{2-} 82.6毫克/升、 Cl^- 30.0毫克/升),据永济气象部门提供的资料表明,黄河滩上的最大风力0.455Kpa。风的吹动可将黄河之水迁移,同时空气中含有的氯化钠被吸附在铁器上同样加速室外铁器腐蚀。

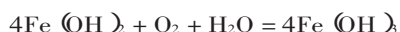
大气中二氧化硫、亚硫酸、氯化物共存时与露水、雾结合在铁器表面易形成腐蚀性的酸性水膜。被有害物质侵蚀的露水滞留在铁器上提供了一个促进腐蚀的电解质。

在现场保护铁器过程中可观察到以下两种大气腐蚀现象:

1. 将有的器物表面疏松锈蚀部位去除,该处整体呈黄色,黄色锈蚀经早晨的露水或雨水的吸附淋浸后变成黑色。太阳出来后,随着露珠、酸雨逐渐蒸发,此时黑色锈蚀又转变成黄色。

2. 将有的器物表面疏松锈蚀部位去除后该处呈灰白色锈蚀,经露水或雨水吸附或冲刷后再经太阳照射,锈蚀颜色变化为灰白色—黑色—黄色。

上述大气腐蚀现象说明:当把铁器身上疏松的锈层去除后,铁器表面随着环境的变化而继续腐蚀。铁在酸性介质中溶解生成易溶的腐蚀产物,在弱酸性、中性条件下易形成不可溶的腐蚀产物。铁器在大气中生锈的现象是氧(O_2)作为去极化剂的电化学腐蚀过程。在反应时首先生成的产物是氢氧化亚铁 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,由于氢氧化亚铁结构疏松易继续氧化。纯净的氢氧化亚铁是白色,在空气中迅速氧化变成浅绿色、红棕色。



当氧充足时氢氧化亚铁逐步被氧化生成四氧化三铁(黑色)三氧化二铁(黄的)。



铁器在雨中的腐蚀接近于沉浸条件的腐蚀过程,雨水虽然有助于冲刷铁器上沉积的大气污染物,但是保护现场的酸雨聚集在凹坑或缝隙处则加速腐蚀,每当酸雨后,2004年8月间4次降雨时在现场检测雨水PH分别为5~5.6左右,铁器表面就发生较强烈的大气腐蚀现象。在雨水淋湿的过程中,随着有害侵蚀性物质的加入造成腐蚀。从铁器保护现场观察,在潮湿条件下氧化还原反应大约需要6~8小时, Fe_2O_3 黄 \rightarrow Fe_3O_4 黑还原反应、 Fe_3O_4 黑 \rightarrow Fe_2O_3 黄氧化反应)但是,由于酸雨的加入1小时左右,上述反应现象就可出现。

由此可见,露珠和雨水吸附、冲刷及24小时之内日照的变化,致使铁器的腐蚀形式在一天内交替变换。因此,就形成不同的锈蚀产物的反应现象。在铁人保护现场发现此现象,证明铁人的表面与锈层内部还在继续腐蚀。

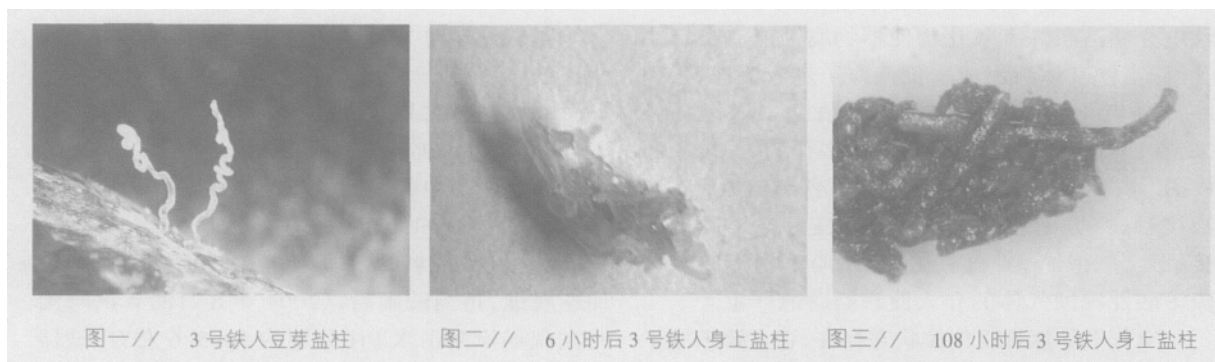
在保护现场,对铁器上的凝露与铁器内的锈水采样,进行离子色谱分析^[8]。

分析结果表明:一号铁柱内部的锈水中主要含有氯离子、硫酸根离子。三号铁柱表面的露水中含有大量的氯离子。由于距蒲津渡铁器群几里外有几座大型的发电厂、水泥厂、电机厂,至使该地区工业污染较严重。因此,空气中二氧化硫、氯等有害气体含量较高。现场采集雨水、露水及铁器内锈水的分析结果同样也证实了这些侵蚀物质的存在和铁器所处环境之恶劣。

二 缝隙、孔洞、析盐现象

在现场保护中,去除铁器表面疏松的锈蚀后发现,所有铁器上均有不同程度的孔洞现象。如4号铁人身上有20多个孔洞并在2处孔洞内观察到灰白色粉末状物质。2号铁人的腰部去锈后露出的空洞内仍还在流着浅豆绿色的脓状物质,风干后变成灰白色。3号铁柱有孔洞近百个。其中有的是冶炼铸造缺陷,但大多数是电化学腐蚀的结果。这些孔洞最大的直径1.5、深2.2厘米。去除有害锈蚀物的同时还有多处渗水现象。有的渗水点的锈水呈喷射状涌出,有的渗水点的锈水可流淌5分钟之久。

我们知道点蚀的产生与介质中活性阴离子的存在有关,当介质中含有氯离子这样的活性阴离子时它会首先吸附在器物的某一个点上,破坏氧化膜取代了氧离子,溶液中的氯离子随着电流的



流通向小孔内迁移而富集,同时金属离子的水化使孔洞溶液酸化,PH值下降,水解产生氢离子和孔内氯离子又促进孔蚀内铁继续溶解发生自催化反应。在小孔内生成氯化亚铁。

我们曾对三号铁人身上析出的盐柱进行跟踪观察,盐柱以豆芽的形式从孔洞中钻出,长2.5厘米,直径0.5毫米。初始呈半透明白色,6小时后在空气中部分氧化呈草绿色,将样品采集,108小时后盐柱呈棕色。(图一、二、三)SEM分析结果表明,盐柱的主要元素为Fe、Cl、O₂。XRD分析结果表明盐柱主要物相是FeCl₂·H₂O。从盐柱的颜色变化和成分、结构结果分析推断,生成的二氯化铁在空气中氧化生成三氯化铁,三氯化铁继续氧化生成铁的氧化物。

$\text{FeCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 2\text{FeOCl}$ (FeCl₂部分氧化)

$\text{FeCl}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + \text{HCl}$ (继续氧化)

造成盐柱、盐滴现象的原因是由于大量氯离子的存在,现场凝露与铁器内的锈水分析结果从另一角度证实,使铁器容易发生局部腐蚀,造成处于闭塞状态的孔洞和裂缝。铁器表面腐蚀产物的沉积给缝隙腐蚀创造了又一有利条件。

四 小结

由于铁质文物因铁的特有的物化性能,与其它平衡电位相近的金属相比,在自然条件下耐蚀性能低,主要表现为铁及其氧化物上的氢过电位低,在酸性溶液中易腐蚀,腐蚀产物由于初始形成的氢氧化亚铁易溶解,保护性能差,铁在溶解氧的水溶液中不稳定等因素^[9]。因此,铁器在室外腐蚀严重,难以保存。

通过2002年11月、2004年8月对蒲津渡铁器群现场保护过程中所处环境的温湿度、酸雨、凝露等大气腐蚀现象记录及现场酸雨、露水、盐柱、锈蚀物等分析结果表明:

1. 大型室外铁器在自然界中的温湿度变化波动较大,常年处于干、潮、湿三种腐蚀状态中。

2. 由于工业污染等因素,雨水PH值小于5.6,为酸雨。

3. 铁器表面附着的露水、铁器孔洞内、锈蚀层中含有侵蚀性阴离子的。

蒲津渡铁器群处于室外,在自然界环境中易受有害气体、温湿度等的影响,在一定的条件下,形成热力学自发过程,使铁由原子状态向离子状态转变,形成冶炼逆过程。另外,在现场所能造成铁器群不断腐蚀的因素,温湿度、氧气、有害气体、酸雨、粉尘等条件均都具备。因此大气环境的直接影响是造成铁器群出土后继续腐蚀的重要原因之一。

大气腐蚀对金属类文物的浸蚀现象是严重的,随着工业的发展,大气污染问题日益严重,大气环境的不断变化,是室外铁器继续损坏的重要因素之一。因此,如何采取更加合理的科学保护手段以防止大气腐蚀对室外铁器这一特定的文物群体的继续破坏,为我们的子孙后代传承好祖先留下的宝贵遗产,是当今文物保护工作者义不容辞的职责。

[1]刘秀晨:《金属腐蚀学》,国防工业出版社2002年。

[2]华保定等译:《金属腐蚀及其保护理论》,中国工业出版社1964年。

[3]孙跃等:《金属腐蚀与控制》,哈尔滨工业大学出版社2003年。

[4]叶康民:《金属腐蚀与防护概论》,人民教育出版社1980年。

[5]郭宏:《文物保存环境概论》,科学出版社2001年。

[6]由于河流所处地段、不同季节或水质的污染等因素数据仅供参考。

[7]张向宇:《实用化学手册》,国防工业出版社1990年。

[8]杨小林、胥霄:《离子色谱在文物保护中的应用》,《文物保护协会论文集》2006年。

[9]朱日彰译:《腐蚀与防护技术基础》,冶金工业出版社1987年。