

低氧控湿环境中的铁腐蚀实验研究

费利华 吴耿烽 林永峰

(泉州海外交通史博物馆, 福建泉州, 362017)

摘要 通过对低氧(氧含量 $\leq 5\%$)控湿(相对湿度 $\leq 55\%$)条件下铁的腐蚀状况进行实验研究, 结果显示: 在相同的湿度条件下, 低氧环境中铁片的腐蚀速度远高于常氧环境下, 其腐蚀特征是全面均匀腐蚀, 腐蚀产物主要是铁的氧化物。经分析, 在低氧控湿环境中, 铁与吸附在铁片表面的水膜之间形成一个完整的电极体系(Fe-H₂O), 在氧含量很低的情况下, 电极电位高的氧化态H⁺与电极电位低的还原态Fe之间发生氧化还原反应, 产生电化学腐蚀, 其腐蚀反应速度与环境中氧含量及相对湿度呈正相关性。

关键词 低氧控湿 常氧 氧含量 相对湿度 电化学腐蚀

引 言

泉州湾宋代海船是我国发现与发掘的第一艘海上丝绸之路古沉船遗存, 从1974年发掘至今已经40多年了。由于早期保护没有脱盐处理且复原时使用了大量铁钉作为连接加固件, 铁钉在含盐船木中的迅速腐蚀导致船木严重糟朽、变色, 造成不可逆的破坏。目前, 船体外弦侧板的铁钉大部分已被拔除并用特制的竹钉取代, 但在船体内部还残留相当数量的铁钉, 这些铁钉的存在对船体的长期稳定构成极大的威胁。由于船体部分构件糟朽脆弱, 重新拆解拔钉存在很大的难度与风险, 因此, 针对泉州湾宋代海船保存现状及存在的主要问题, 拟采用低氧控湿保存方式来保护古船, 在为船体创造一个稳定洁净的保存环境的同时, 减缓铁钉腐蚀对船体的破坏作用。本文对低氧控湿环境中铁的腐蚀进行一系列实验, 对腐蚀机理进行了分析, 研究结果为确定宋船低氧控湿保护方案的可行性提供依据。

1 实验与结果

1.1 实验仪器与材料

生铁片: 2.5cm × 10cm。

恒温恒湿箱: 上海一恒科学仪器有限公司LHS-100CA型(图1)。

低氧设备：天津森罗科技有限公司 CAXK-001W型（图2）。



图1 恒温恒湿箱



图2 低氧设备

1.2 实验条件与结果

实验1 氧含量高低对盐处理铁片腐蚀的影响

将铁片浸泡在3% NaCl溶液中，10min后取出烘干。然后放入低氧柜内，柜内氧含量分别控制在1%、3%、5%（ $\pm 1\%$ ），相对湿度55%（ $\pm 3\%$ ）；其中一片置于柜外常氧自然环境，观察铁片表面的锈蚀状况。

实验结果：柜内氧含量5%时，约24h后铁片开始出现锈蚀；氧含量3%时，约60h后明显锈蚀；氧含量1%时72h后出现明显锈蚀；常氧环境下4~5h后铁片已经出现明显锈蚀。可见，在相同的湿度条件下，氧含量高低对铁片腐蚀速度有影响，氧含量越低，腐蚀越慢，但最终均全面腐蚀。低氧环境下铁片的腐蚀速度早期低于常氧环境下，但随着腐蚀持续发展，腐蚀程度远高于常氧环境。

实验2 相对湿度对铁片腐蚀速度的影响

将铁片放入低氧柜中，柜内相对湿度分别控制在55%、50%、40%、30%，观察不同的湿度条件下，铁片出现明显锈蚀所需的时间。实验结果见表1。

表1 低氧柜内相对湿度大小与锈蚀速度对照表

柜内相对湿度/%	55	50	40	30
铁片出现锈蚀所需时间/天	1	5	7	13
氧含量/%	3	1	1	1
铁片原始状态	盐水处理	未处理	未处理	未处理

从表1中可以看出，低氧环境中相对湿度大小对铁片的腐蚀速度有明显的影响，湿度越低，腐蚀越慢。

实验3 未作处理铁片在三种环境中的腐蚀表现对比

将未经任何处理的三块铁片分别放入低氧柜、恒温恒湿箱及常氧自然环境中，观察铁片表面的锈蚀状况。

恒温恒湿箱：RH 50% ± 3%，温度25℃ ± 0.5℃。

低氧柜：RH 50% ± 3%，氧含量 ≤ 1%。

实验结果见图3。

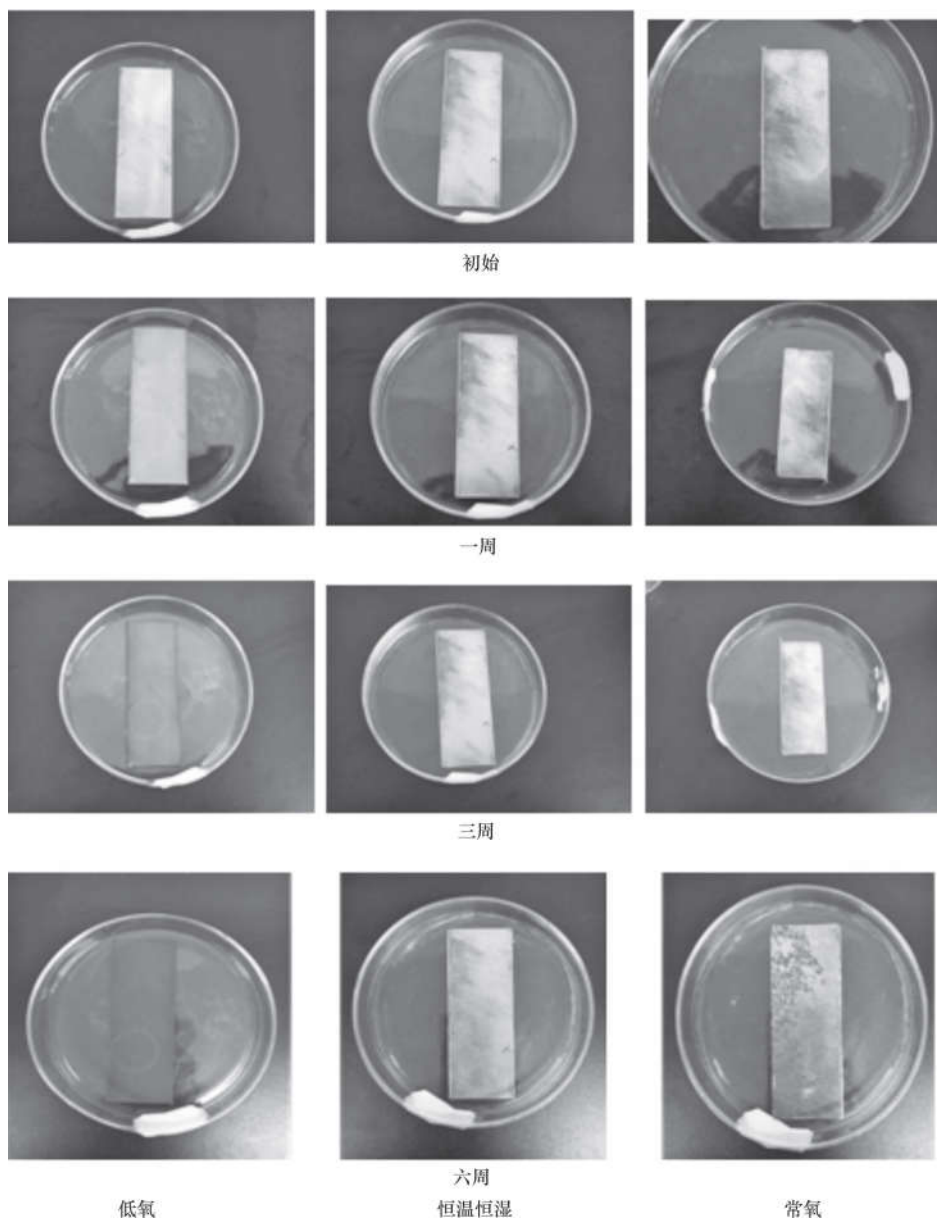


图3 三种环境中铁片腐蚀表现变化对比图

从图3可以发现：低氧柜内的铁片1周后已出现明显锈蚀，常氧环境下3周以后表面局部出现锈蚀，恒温恒湿箱里铁片6周后无明显变化。未经盐水处理的铁片在低氧控湿环境下的腐蚀速度依然远远高于恒温恒湿与常氧环境。

实验4 两种铁片在三种环境下腐蚀速度对比

将未经处理及经盐水处理的铁片分别放入恒温恒湿箱、低氧柜及常氧自然环境中，每隔一周称量一次，观察铁片质量的变化，以铁片增重百分率的变化来观察比较铁片的腐蚀速度。

恒温恒湿箱：RH 50% ± 3%，温度25℃ ± 0.5℃。

低氧柜：RH 50% ± 3%，氧含量 ≤ 1%

增重百分率 (%) = (铁片现重 - 铁片原始质量) / 铁片原始质量

(1) 从图4中可以看出未处理铁片在低氧控湿环境中的腐蚀速度远高于常氧环境与恒温恒湿环境中的腐蚀速度。

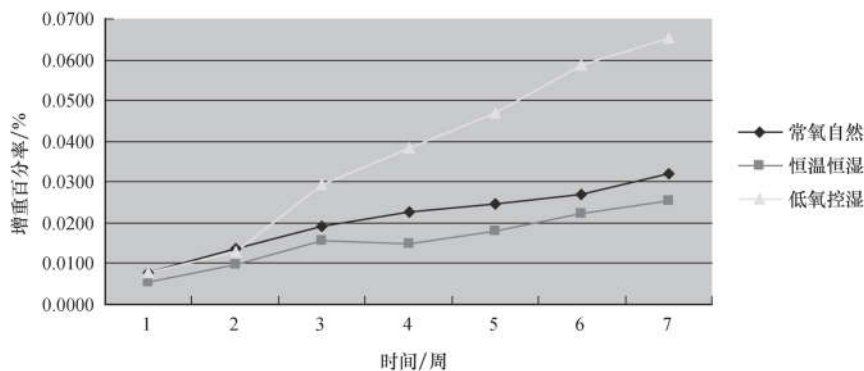


图4 未做处理铁片增重百分率变化图

(2) 从图5中可以看出盐水处理的铁片在常氧环境中迅速腐蚀，而低氧控湿环境中的铁片腐蚀速度要远高于恒温恒湿环境。

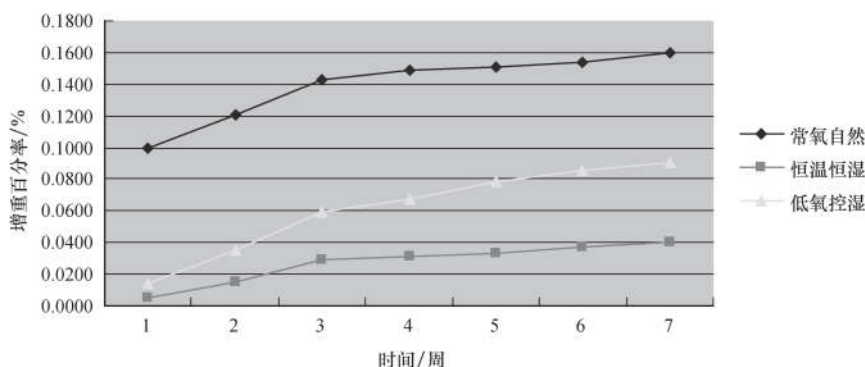


图5 盐水处理铁片增重百分率变化图

(3) 从图6 中可以看出低氧控湿环境中盐水处理铁片的初始腐蚀速度要低于未处理铁片，但3周后，两者腐蚀速度相当。

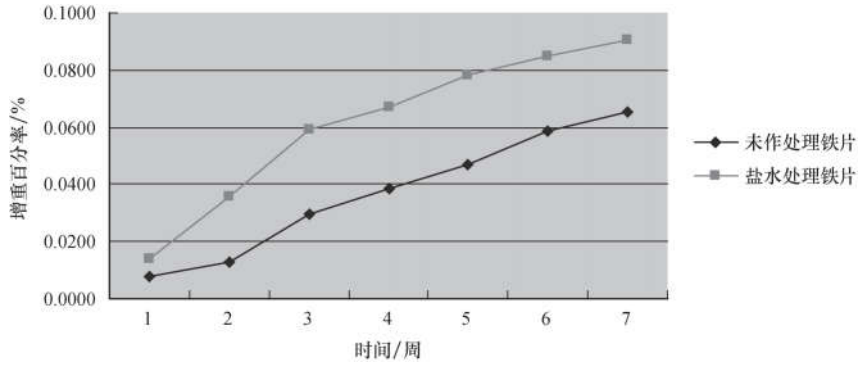


图6 低氧环境中两种铁片增重百分率变化图

2 低氧控湿环境下铁片的腐蚀特征

2.1 宏观特征

从前面的实验结果来看，低氧控湿环境下无论是盐水处理铁片还是未做任何处理的铁片表面都出现全面均匀腐蚀，铁片表面覆盖一层红棕色的粉状锈，随着腐蚀不断进行，粉状锈不断增加（图7）。常氧环境下盐水处理铁片表面出现明显的点蚀，符合氯离子腐蚀特征（图8）。

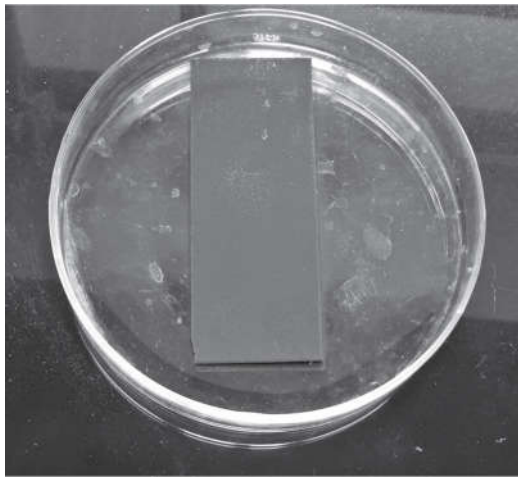


图7 低氧控湿环境下铁片腐蚀特征

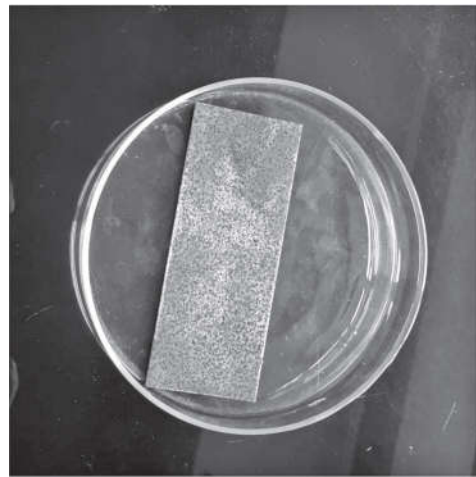


图8 常氧自然环境中的铁片腐蚀特征

2.2 微观特征

在显微镜下观察经3%氯化钠溶液处理后的两块铁片在低氧控湿环境与常氧自然环境中腐蚀微观变化，可以看到两者具有明显的差异，低氧环境中的铁片表现为全面均匀腐蚀，见图9。

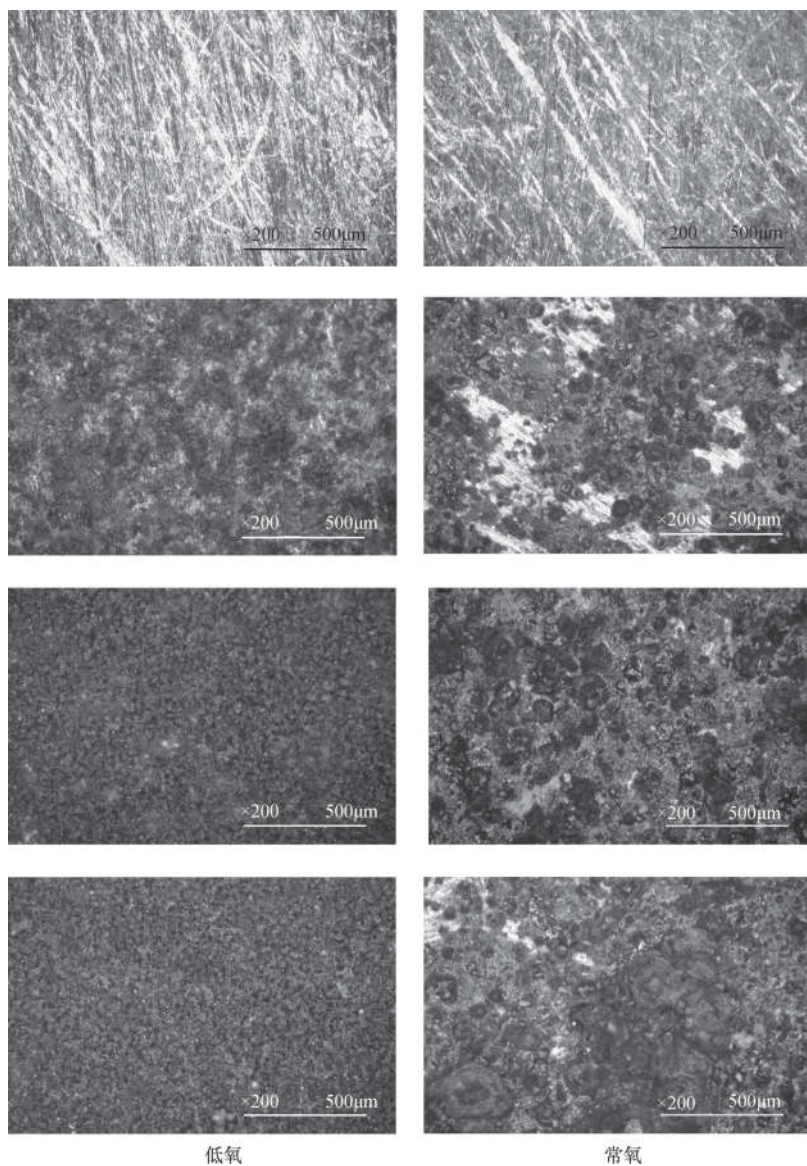


图9 盐水处理铁片腐蚀变化微观对比图

3 低氧控湿环境中铁片锈蚀产物的分析检测

为了了解低氧控湿环境下铁片锈蚀产物的化学元素组成及物象特征，将实验中低氧环境下的铁片锈蚀产物进行扫描电镜-能谱分析与X射线衍射分析，结果见图10和图11。扫描电镜及能谱分析显示锈蚀产物主要化学元素组成为Fe、O和C，另外检测到少量N。锈蚀产物衍射分析的结果表明主要成分为 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 ，以无定形态存在。结合两者的分析结果显示，低氧环境下的锈蚀产物主要是铁的氧化物，包括 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。

元素	重量 百分比	原子 百分比
C K	5.27	9.82
N K	2.18	3.49
O K	48.87	68.34
Na K	0.26	0.25
S K	0.55	0.39
Cl K	2.35	1.48
Fe K	40.52	16.23
总量	100.00	

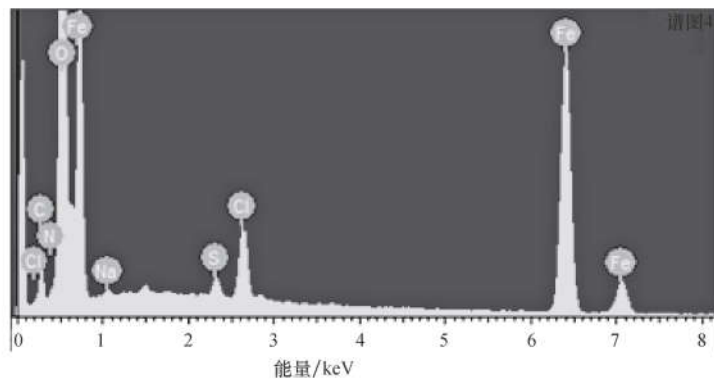
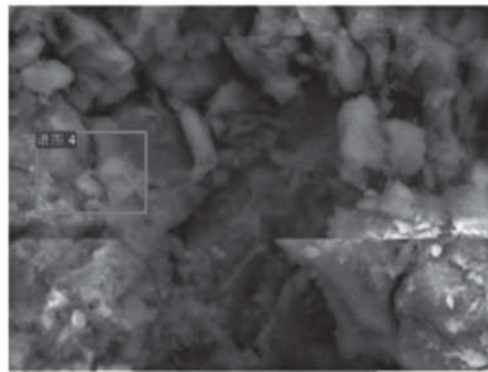


图10 扫描电镜及能谱结果

4 实验结果分析

通过以上的实验可以发现：在相同的相对湿度条件下，低氧环境中的铁片无论是否经过盐水处理，其腐蚀速度均高于恒温恒湿常氧环境，腐蚀特征是全面均匀腐蚀，铁片表面产生粉状锈，其腐蚀产物主要是铁的氧化物。另外，氧含量、相对湿度与腐蚀速度呈正相关性。

那么为什么低氧控湿环境下铁片仍然产生腐蚀？在相同的湿度条件下，铁在低氧环境中的腐蚀

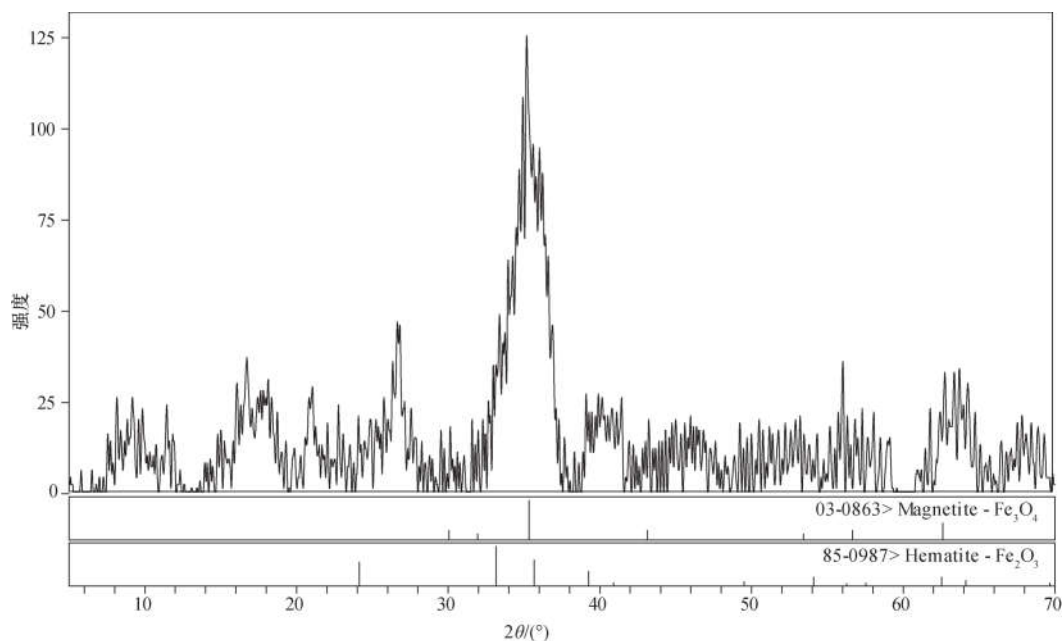


图11 XRD图谱

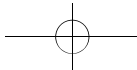
速度为什么远远高于常氧环境？初步分析主要有以下几个方面的原因：

首先，铁在大气环境中的腐蚀既有化学腐蚀，也有电化学腐蚀，以什么形式的腐蚀为主要取决于铁的保存状况，包括保存环境及铁本身的状态，但不论何种形式的腐蚀都必须以水为媒介。在低氧控湿环境中，虽然氧含量很低，氧化性化学腐蚀较难产生，但由于环境中有一定的水分，铁可与吸附在铁片表面的水膜之间形成一个完整的电极体系（ $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ ），在氧含量很低的情况下，电极电位高的氧化态 H^+ 与电极电位低的还原态 Fe 之间发生氧化还原反应，产生电化学腐蚀，其平衡固相为 Fe 、 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 。因此，低氧控湿环境无法抑制铁的电化学腐蚀。

其次，低氧控湿环境空间内气流相对静止，铁片表面更易吸附水膜而产生电化学腐蚀，而在恒温恒湿箱内，鼓风机运转时内部的气流一直在流动，致使铁片表面不易形成稳定的水膜，因此，恒温恒湿箱内铁片腐蚀速度相对较慢，我们通过实验也验证了这一现象。将放在恒温恒湿箱内的两块铁片中的一块加盖一个玻璃皿，使其保存空间的气流相对稳定，观察对比两块铁片的腐蚀速度，实验发现加盖的铁片先于不加盖的铁片锈蚀，且随着时间推移，锈蚀程度也明显高于不加盖的。

同时，腐蚀产物的性质对金属的腐蚀过程有极为重要的影响，当腐蚀产物是不溶性固体时，既可能加速金属的腐蚀破坏，也可能抑制腐蚀的继续进行，其取决于腐蚀产物膜的性质、结构和覆盖程度^[1]。从以上实验结果可知铁在低氧环境中形成的腐蚀产物（铁的氧化物）无法形成氧化物膜，以疏松粉状锈的形式覆盖在铁片的表面，不能对铁片表面起到保护作用，相反，由于腐蚀破坏了铁片表面物理状态，使铁片表面产生电化学不均匀性，更利于形成腐蚀微电池从而促进电化学反应的产生^[2]。

铁在低氧控湿环境中的腐蚀机理实际上更为复杂，需从腐蚀动力学及腐蚀热力学去分析。从腐蚀产物的扫描电镜-能谱分析中可以检测到氮元素，氮以什么形式存在以及氮气在腐蚀过程中起到



什么作用等还需深入研究。

结 语

(1) 通过实验发现：在相同的湿度条件下，低氧控湿环境中铁的腐蚀速度远高于恒温恒湿常氧环境。铁在低氧控湿环境中主要产生电化学腐蚀，腐蚀特征为全面均匀腐蚀，腐蚀产物主要是铁的氧化物，腐蚀速度与氧含量及相对湿度成正相关性。

(2) 水是铁腐蚀产生的必要介质条件，铁在气流相对静止的低氧控湿环境中表面更易吸附水膜从而更快产生电化学腐蚀。同时，由于腐蚀产物无法形成致密的保护膜，相反，铁片表面因腐蚀而造成表面物理状态的不均匀性，易于构成微观电池，从而加速了腐蚀。

(3) 低氧控湿环境中铁的腐蚀机理还有待于进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] 龚敏, 余祖孝, 陈琳. 金属腐蚀理论及腐蚀控制. 北京: 化学工业出版社, 2009: 8.
- [2] 张宝宏, 丛文博, 杨萍. 金属电化学腐蚀及防护. 北京: 化学工业出版社, 2011: 17.