

# 山东蓬莱水城出土铁锚病害分析与保护处理

成小林<sup>1</sup> 胥 谠<sup>1</sup> 赵 鹏<sup>2</sup>

(1. 中国国家博物馆文物科技保护部, 北京, 100006;

2. 山东省蓬莱市文物管理局文物部, 山东蓬莱, 265600)

**摘要** 本文采用金相显微镜、X射线荧光光谱仪(XRF)、X射线衍射仪(XRD)和离子色谱对山东蓬莱水城出土的4件铁锚的锈蚀产物进行了成分与物相检测,并分析了其中2件铁锚的材质。研究表明:铁锚为熟铁锻打制成的,由于受海水等腐蚀环境的影响,4件器物保存状况令人堪忧,大部分器物外部包裹坚硬的海底凝结物。铁锚锈蚀产物中含有害的四方纤铁矿( $\beta\text{-FeOOH}$ ),氯含量普遍较高。根据病害分析结果,在现场展开除锈、脱盐、清洗和缓蚀封护等保护处理。为去除器物外坚硬的凝结物,在保护现场选用移动车式喷砂机并结合角磨机进行除锈;由于器型较大,采用纸浆涂敷法脱盐;为不改变铁器文物外观颜色,采用单宁酸复配缓蚀剂;根据器物室外保存环境的特点,封护剂为耐大气腐蚀效果较好的氟碳树脂。最终的保护处理取得了良好的效果,达到了预期的目标。

**关键词** 铁锚 病害分析 除锈 脱盐 侵蚀封护

## 引 言

蓬莱是一块古老、美丽而又神奇的土地。蓬莱仙境、海市蜃楼、八仙过海,这些动人的传说和故事在世間广泛流传。蓬莱水城即古登州港,位于山东半岛北端,自古以来该地就是海上要冲、军事重镇。为了抵御倭寇对山东及辽宁沿海的侵扰,明太祖于洪武九年(1376年)设登州府,修建水城,驻扎水师,成为当时北方的海防要塞。水城北临渤海,南北长约800m,东西宽约300m。城垣保卫着一个称为小海的避风塘。1984年蓬莱县对蓬莱水城小海进行了大规模的清淤工程,平均深挖1.75m,清淤中出土了大量的文物,计有古船、铁锚、木锚、石锚、石炮弹、铁炮弹、铁炮、铜炮及大量陶瓷器等。这些遗物的出土对研究水城与古登州港的历史与变迁以及海外交通、南北贸易、古代海军技术等提供了重要实物资料<sup>[1]</sup>。

锚是确保船舶安全的一种不可缺少的设备,船锚的主要作用是固定、稳固船。此次清淤出土20件锚具,包括石碇、木碇和铁锚三类,其中发现完整铁锚5件,均收藏于登州古船博物馆。这些铁锚出水时有的包裹在钙质凝结物中,有的则锈蚀较为严重,并剥落多层,需要采取适宜技术和方法进行保护处理。本文采用金相显微镜、能量色散X射线荧光、X射线衍射、离子色谱等分析手段对

其中4件铁锚的锈蚀产物、表面凝结物以及有害盐等情况进行检测，并分析其中2件铁锚的材质。之后根据病害调查结果，制订了相应的保护方案并开展现场保护处理。

## 1 铁锚基本情况

此次分析的4件铁锚中，3#、4#和5#铁锚室外露天保存，6#铁锚位于古船博物馆展厅内。由于在海水环境中，铁锚受到氯离子的侵蚀，4件铁锚均发生严重腐蚀，出水后未及时进行脱盐保护处理，器物中的氯和空气中的水、氧气进一步与铁发生反应，加速了铁器的腐蚀，四件铁锚。具体保存状况见图1(a)~(d)，基本情况见表1。



(a) 3#铁锚



(b) 4#铁锚



(c) 5#铁锚



(d) 6#铁锚

图1 4件铁锚保存状况

表1 铁锚基本情况

编号	锚齿长度	锚长度	锚杆直径	铁锚描述
3#铁锚	96 ~ 86 cm	180 cm	10 cm	残锚齿1个, 尾部无环, 表层为黄色锈, 内部为黑色锈
4#铁锚	50 ~ 52 cm	160 cm	5 cm	保存基本完整, 尾部缠绕有棕绳的锚缆系在缆孔上, 但锚缆已断裂; 表层附有较多贝类等海底凝结物, 外部为黄色锈, 内部则是黑色锈
5#铁锚	119 ~ 133 cm	350 cm	10 cm	残、缺锚齿各一个, 锚齿纹理呈纤维状, 锈蚀分层, 锚齿纵向由两部分构成, 内部空心, 依靠两个箍加固, 锚杆和锚齿根部铸造成一体, 尾部锚缆缠绕有棕绳, 表层附着大量贝类等海底凝结物
6#铁锚				铁锚锈蚀严重, 外部被海底凝结物包裹, 大量凝结物掉落, 裸露出内层疏松的黄黑相间的腐蚀产物, 呈层状。器物整体糟朽破碎, 残留基体较少

## 2 铁锚材质分析与病害评估

### 2.1 实验方法

(1) 金相显微镜观察器物的制作材质和工艺。Leica DM4000M型金相显微镜。

(2) 能量色散X射线荧光分析仪 (XRF) 对锈蚀样品成分进行半定量分析。日本岛津800HS, Rh靶, 管电压15kV (Na-Sc) 或50kV (Ti-U), 管电流自动调节, 准直器直径5mm。主要检测锈蚀样品中氯的含量。

(3) X射线衍射仪 (XRD) 对铁器锈蚀样品进行半定量检测分析。Dmax 12kW 粉末衍射仪, Cu靶, 石墨弯晶单色器, 管电压和管电流分别为40kV和100mA。

(4) 离子色谱 (IC) 对锈蚀样品中的可溶性氯离子进行定量分析。戴安ICS2500型离子色谱, 柱子型号AS18, 淋洗液流速1.2mL/min, 柱压1800psi。样品制备: 将锈样研磨呈粉末状, 过80目筛, 后取锈样1g, 用100mL去离子水浸泡约7天, 其间每天用振荡器振荡1h左右。

### 2.2 铁锚材质分析

受取样所限, 仅对3#铁锚与5#铁锚进行金相组织和夹杂物分析, 了解其制作材质与制作工艺。将所取样品断面进行热镶、预磨、抛光, 用4%的硝酸乙醇溶液浸蚀后置于金相显微镜下观察。检测结果见图2、图3。

图2 (a) 显示3#铁锚齿基体几乎都为铁素体, 且铁素体晶粒有拉长现象, 可以看到大量夹杂物, 夹杂有一定程度变形并且按一定方向排列, 说明材质为熟铁, 是经过锻打制成的; 图2 (b) 中3#铁锚锚杆完全锈蚀, 锈蚀疏松, 有大量孔洞, 没有金属残留, 很难判断材质和制作工艺。图3 (a) 显示5#铁锚的锚齿部位为铁素体组织, 黑色为夹杂, 有一定程度变形, 晶粒变形不明显; 图3 (b) 也为铁素体基体。这说明, 5#铁锚的锚齿和锚杆都是熟铁锻打制成的。

### 2.3 铁锚病害评估

通过现代分析检测手段对铁质文物及其病害进行全面科学的分析和检测是开展铁器保护修复的前提。根据《馆藏铁质文物病害与图示》行业标准, 铁质文物的外观病害主要有缺损病害、污损

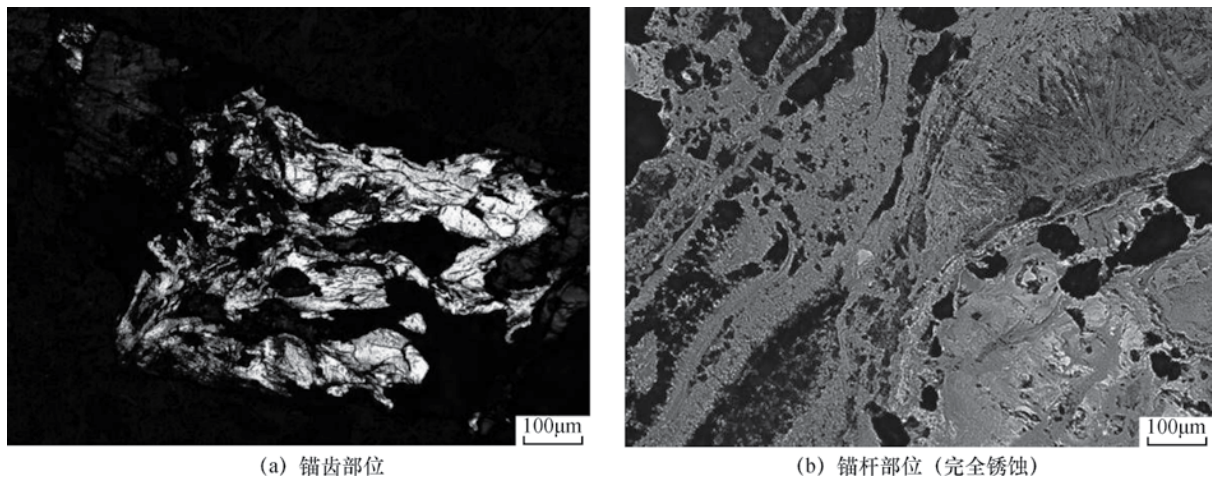


图2 3#铁锚金相组织

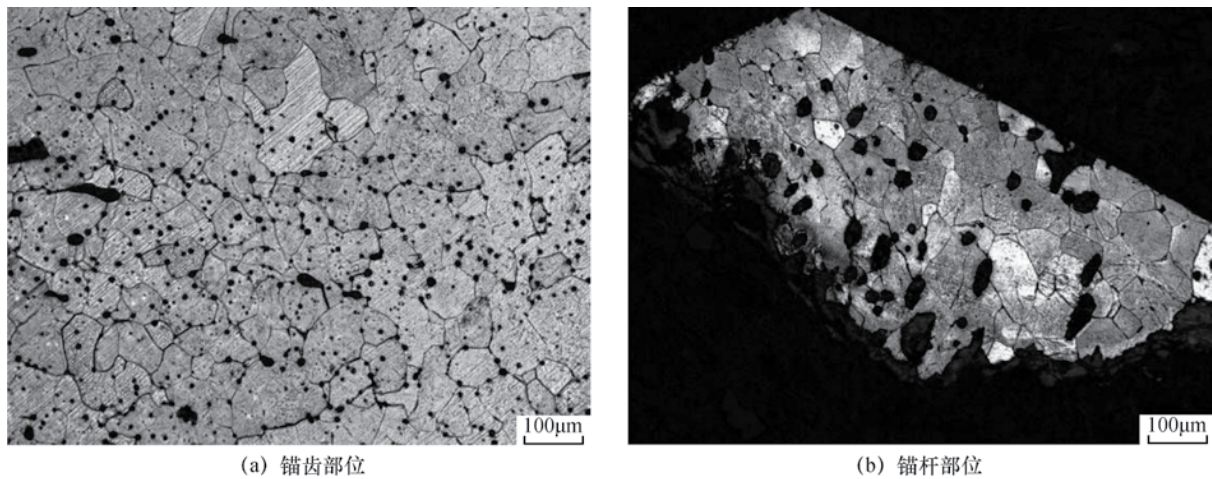


图3 5#铁锚金相组织

病害和锈蚀病害<sup>[2]</sup>。为了解铁锚腐蚀产物和表面凝结物的成分与物相组成，通过XRF、XRD、IC等分析手段对锈蚀产物和凝结物进行检测，并重点分析样品中的氯含量。每件铁锚取不同部位样品2~4个，分析检测结果（表2）中锈蚀产物的XRF和XRD数据均为半定量分析结果，离子色谱数据为定量分析结果，单位mg/g表示每克锈样中氯的含量（以毫克计）。

表2 铁锚锈蚀产物的XRD、XRF及IC分析检测结果

样品	检测区域	XRD	XRF	IC
			(氯含量)/%	(氯含量)/(mg/g)
3#铁锚	锚齿	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (55%) , α-FeOOH (42%) , γ-FeOOH (3%)	未检出	2.64
	锚杆中部	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (55%) , α-FeOOH (39%) , γ-FeOOH (3%) , α-SiO <sub>2</sub> (2%)	未检出	0.38

续表

样品	检测区域	XRD	XRF (氯含量) / %	IC (氯含量) / (mg/g)
4#铁锚	锚齿接近基体锈	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (85%), $\alpha$ -FeOOH (12%), $\beta$ -FeOOH (3%)	未检出	1.0
	锚杆外部凝结物	$\alpha$ - $\text{SiO}_2$ (32%), $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (25%), $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (9%), $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (7%), $\text{CaCO}_3$ (2%), $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1%)	2.09	9.7
	锚杆中部凝结物	$\text{SiO}_2$ (28%), $\text{CaCO}_3$ (15%), $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (26%), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (13%), $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (9%), $\text{FeCO}_3$ (5%), $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (4%)	1.33	6.2
	锚杆尾部 接近基体锈	$\alpha$ - $\text{SiO}_2$ (25%), $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (28%), $\text{CaCO}_3$ (17%), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (14%), $\alpha$ -FeOOH (8%), $\beta$ -FeOOH (6%), $\gamma$ -FeOOH (2%)	1.40	2.8
5#铁锚	锚齿	$\alpha$ -FeOOH (39%), $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (24%), $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ (9%)	2.48	15.8
	锚杆中后部	$\alpha$ -FeOOH (41%), $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (29%), $\gamma$ -FeOOH (10%), $\beta$ -FeOOH (9%), $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ (8%), $\text{CaCO}_3$ (3%)	未检出	0.5
	锚杆尾部	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (50%), $\alpha$ -FeOOH (27%), $\beta$ -FeOOH (16%), $\gamma$ -FeOOH (7%)	未检出	1.17
6#铁锚	外层黄色锈	$\beta$ -FeOOH (83%), $\alpha$ -FeOOH (17%)	7.6	16.2
	内层黑色锈	$\alpha$ -FeOOH (64%), $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (21%), $\beta$ -FeOOH (12%), $\gamma$ -FeOOH (3%)	4.1	14.1

注：表中分子式对应矿物分别为：磁铁矿 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、赤铁矿 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、针铁矿 $\alpha$ -FeOOH、四方纤铁矿 $\beta$ -FeOOH或 $\text{Fe}_8(\text{O},\text{OH})_{16}\text{C}_{11.3}$ 、纤铁矿 $\gamma$ -FeOOH、铁橄榄石 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 、菱铁矿 $\text{FeCO}_3$ 、石英 $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ 、钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、斜长石 $(\text{Na},\text{Ca})\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8$ 、微斜长石 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ 、伊利石 $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 、高岭石 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、方解石 $\text{CaCO}_3$ 、文石 $\text{CaCO}_3$ 。

根据上述分析检测并结合器物外观形貌，对文物保存现状进行综合评估。综合病害评估结果如下。

#### 1) 3#铁锚

3#铁锚为熟铁组织。腐蚀呈层状，锈蚀较为坚硬。经XRD分析，锈蚀产物主要为稳定 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\alpha$ -FeOOH，并含有少量活性的 $\gamma$ -FeOOH；XRF未检测出氯，IC分析表明锈蚀产物中的氯含量为0.38~2.64mg/g，锚齿部位含量较锚杆中部高。

#### 2) 4#铁锚

4#铁锚外部整体被土锈和凝结物包裹，凝结物主要为淤泥中长石类的矿物以及海洋中的文石。外部凝结物中的氯含量较高，为6.2~9.7mg/g，接近基体锈蚀中的氯含量相对较低，为1.0~2.8mg/g。

#### 3) 5#铁锚

5#铁锚外部整体被海底凝结物包裹，内部腐蚀呈层状。有害盐含量分析表明：锚齿锈蚀产物中的氯含量非常高，达到15.8mg/g，锚杆中后部和尾部的含量较低，为0.5~1.17mg/g。

#### 4) 6#铁锚

6#铁锚锈蚀严重，器物整体糟朽，外部被海底凝结物包裹，大量凝结物掉落，裸露出内部多层

疏松黄黑相间的腐蚀产物。外层黄色锈蚀物  $\beta$ -FeOOH 含量高达83%，氯含量为16.2mg/g，内层黑色锈蚀物中  $\beta$ -FeOOH 含量约为12%，氯含量为14.1mg/g。

由此可知，四件铁锚大部分外部包裹厚而坚硬的海洋凝结物，并且均含有一定量的有害盐。同一件器物中不同部位的氯含量不同，有时差别很大，如5#铁锚，锚齿部位含氯量达到15.8mg/g，而锚杆中后部仅为0.5 mg/g；同一件器物，外部含有土或凝结物中的氯含量一般较内部接近基体的锈蚀物高，如4#铁锚，内外层氯含量存在明显的差异。氯化物可导致铁器发生小孔腐蚀，并加速点蚀、应力腐蚀和缝隙腐蚀等局部腐蚀，氯离子能阻止钢铁表面生成的活性  $\gamma$ -FeOOH 向非活性的  $\alpha$ -FeOOH 的转变，因此，脱盐是水下铁器保护中一个重要的处理步骤。

### 3 保护处理过程

四件铁锚中，除6#铁锚由于糟朽严重，强度较低，无法采取保护措施，另行单独进行加固外，针对其他三件器物开展保护处理。保护处理过程中，一直遵循“最小干预”、“可再处理性”和“不改变文物原貌”等文物保护基本原则，以物理方法为主，化学方法为辅。保护处理过程主要为除锈、脱盐、清洗、缓蚀与封护。

#### 3.1 除锈

山东蓬莱铁锚通体锈蚀，表面覆盖着一层海洋凝结物，凝结物下为黄色、褐色和黑色等多层锈蚀物，黑色锈蚀产物下为铁基体。部分铁锈与泥沙混合在一起，非常坚硬，有些区域锈层已裂缝、剥脱。根据上面的分析，外部含有土或凝结物中的氯含量非常高，因此，以除去表面凝结物及疏松膨胀锈蚀物，至露出黑色致密锈层或基体为除锈原则。

在保护现场，选用移动式喷砂机并结合机械方法进行除锈。喷砂机条件：喷嘴直径4mm，磨料为棕刚玉40目，喷砂出口压力为0.4~0.6 MPa。对于表面较薄的锈层，0.4 MPa的工作压力即可去除锈蚀；对于铁锚表面附着较硬的海洋凝结物，采用0.6 MPa的出口压力。喷砂作业时，喷枪毛刷在行进中必须紧贴工件表面移动，移动的速度需根据现场喷砂效果自行掌握（图4）。锈层厚的地方喷砂时间较长，锈层薄的地方喷砂时间则短，由于喷砂机上配备了专用物料调节砂阀，调节此阀可调节空气流量和磨料流量比例，在工作时得到最佳气料混合比，提高工作效率和工作质量。除锈过程中，对于不易被喷砂机触及的部位，结合角磨机去除。



图4 喷砂除锈中

#### 3.2 纸浆涂敷法脱盐

器物除锈处理之后，根据分析结果，需要对器物进行脱盐处理。因铁锚形状不规则，体积较大，采用灵活方便的纸浆涂敷法脱盐。纸浆脱盐包括三个连续的步骤：盐分溶解、扩散和结晶。潮湿纸浆中水分渗入铁器锈层孔隙内，溶解可溶性盐分，利用器物与纸浆盐浓度差，使锈层内离子迁

移至纸浆中，纸浆表面水分蒸发，使盐分结晶，从而达到脱盐的目的。影响涂敷脱盐效果主要因素有：器物润湿程度、涂敷材料组成、环境温度、湿度以及纸浆中水分蒸发速度等。试验表明，潮湿纸浆中的水分很难渗入器物锈层内部，因而器物内部盐分很难迁移入纸浆中<sup>[3]</sup>。

在施工现场：

第一步是制作纸浆。将吸水性较好的生宣纸撕成碎块，浸入去离子水中，去离子水应至少浸没生宣纸。针对铁质文物脱盐的特点，将去离子水用NaOH调节pH值至9左右，之后采用搅拌机充分将生宣纸搅拌至均匀成糊状。

第二步是涂敷纸浆（图5）。将纸浆均匀拍打涂敷于铁锚表面，厚度应合适，太厚纸浆不易干燥，从而滋生霉菌；太薄器物润湿不充分。最新的研究表明，干纸浆脱盐效果优于湿纸浆，有研究者认为纸浆在脱盐过程中一直保持湿的状态容易使敷纸中的盐分迁回器物中。



图5 5#铁锚涂敷脱盐

第三步是更换纸浆。涂敷好的纸浆待自然干燥后，需要除去并更换新的纸浆。对于残留在器物上的纸浆，采用毛刷等较为坚硬的工具清除。去除纸浆时，在铁锚的典型部位，采集面积约10cm×10cm的纸浆若干处。之后浸泡于400mL去离子水中，定期搅拌，48h或24h后取样，采用氯离子选择性电极法分析溶液中的盐含量。根据检测结果和施工现场天气情况，本次三件铁锚共进行了3~4次纸浆涂敷脱盐保护，具体分析结果见表3。

表3 3#、4#和5#铁锚脱盐情况

样品	脱盐次数	涂敷时间/h	溶液中的氯离子浓度/ppm
3#	第一次	约48	150
	第二次	约24	25
	第三次	约24	10
4#	第一次	约48	85
	第二次	约24	20
	第三次	约24	10
5#	第一次	约48	870
	第二次	约24	520
	第三次	约24	350
	第四次	约24	120

注：1ppm=10<sup>-6</sup>。

由表3可知，3#和4#铁锚经纸浆涂敷脱盐后，纸浆中的氯离子浓度均由原先较高值降为10ppm；5#铁锚最初的氯离子浓度高达870ppm，经过4次涂敷脱盐后，降为120ppm，虽降幅较大，但该值依然较高。因时值雨季，保护现场环境并不可控，纸浆涂敷之后很难自然干燥，故对于5#铁锚，脱盐处理并未继续实施下去。但检测结果表明，纸浆涂敷法是一种效果较好的脱盐方法。

### 3.3 清洗

配置3A溶液（无水乙醇、丙酮、去离子水体积比为1:1:1），将3A溶液装入喷壶内。之后将溶液喷洒于器物表面，然后用硬毛刷刷洗。清洗干净后，立即用无水乙醇脱水，再用大功率吹风机吹干，避免铁锚表面产生新的锈蚀物。

### 3.4 缓蚀与封护

三件器物均采用改性的单宁酸（配方为：2mmol/L单宁酸、10mmol/L硅酸钠、2mmol/L磷酸二氢锌、3mol/L乙醇胺）进行涂刷缓蚀处理。共涂刷两次，间隔时间为4h，涂刷完后，用大功率吹风机吹干。24h后，等器物完全干燥后再进行封护。改性的单宁酸较单一配方的单宁酸颜色浅，基本不影响文物的外观<sup>[4]</sup>。

室外暴晒实验表明，根据蓬莱铁锚室外保存环境的特点，氟碳封护材料具有耐大气腐蚀实验效果较好，封护有效期长等优点，非常适用于室外铁质文物的封护处理<sup>[5]</sup>。因此，本次保护选用氟碳材料进行封护。处理过程如下：待器物完全干透，将涂料依比例（氟碳主剂：固化剂=4:1）调制后，先按照每平方米涂0.004mL，涂刷VCI383两遍，干燥24h后，将氟碳主剂加入20%固化剂熟化30min，按照每平方米涂0.008mL计算，使用美工喷枪进行喷涂，喷涂压力3kg/cm<sup>2</sup>。三件铁锚保护处理后的状况如图6所示。



3#铁锚



5#铁锚



4#铁锚

图6 铁锚保护处理后



## 4 结 论

本次分析检测和保护处理的四件铁锚，为海水打捞出水的器物，因此腐蚀层较厚，盐含量较高。保护之前，对每件器物的保存状况均进行了科学的分析评估，根据评估结果，结合文物保护处理原则，制定了详细的保护程序。

四件铁锚的有害盐含量均很高，因此，脱盐是本次保护处理的重要步骤，本次保护采用纸浆涂敷法进行脱盐。结果表明，针对大型铁质文物，纸浆涂敷法是一种使用简单且效果较好的脱盐方法。此外，本次保护中将最新研制的新型单宁酸复配缓蚀剂及氟碳封护材料应用于铁锚保护中，复配单宁酸缓蚀剂较单一配方的单宁酸颜色浅，而氟碳树脂是一种耐大气腐蚀效果良好的封护涂料，两者在最终的保护处理中均取得了良好的效果。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 山东省文物考古研究所, 烟台市博物馆, 蓬莱市文物局编. 蓬莱古船. 北京: 文物出版社, 2006: 204.
- [ 2 ] 国家文物局主编. 中华人民共和国文物保护行业标准 馆藏铁质文物病害与图示 (WW/T 0005-2007). 北京: 文物出版社, 2008.
- [ 3 ] Vergès-Belmin V. Desalination of Porous Building Materials: a Review//Simon S, Drdácý M. European Research on Cultural Heritage State-of-the-Art Studies. Volume 5. Prague: Academy of Sciences of the Czech Republic, 2006: 267.
- [ 4 ] 马清林, 沈大嫻, 永昕群主编. 铁质文物保护技术. 北京: 科学出版社, 2008: 117-123.
- [ 5 ] 马立治, 沈大嫻, 王永生, 等. 氟碳涂料在铁质文物封护中的应用研究. 文物保护与考古科学, 2010, 22 (2): 27-32.