

# 铸铁材料在海洋环境中的腐蚀特征

胡沛<sup>1</sup>, 贾明浩<sup>1</sup>, 胡钢<sup>1\*</sup>, 孙健<sup>2</sup>, 崔勇<sup>3</sup>, 胡东波<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北京大学考古文博学院, 北京

<sup>2</sup>国家文物局考古研究中心, 北京

<sup>3</sup>广东省文物考古研究所, 广东 广州

收稿日期: 2022年5月20日; 录用日期: 2022年6月17日; 发布日期: 2022年6月24日

## 摘要

“南海I号”沉船出水了大量铁锅文物, 在海洋深处的淤泥埋藏环境中, 呈现出特殊的腐蚀形态。铁锅残片分析表明, 铁锅为过共晶白口铸铁组织, 为多层锈蚀形态, 外层完全腐蚀矿化, 内芯仍保留有较好的铁质基体, 中间过渡层为一定程度腐蚀区。锈蚀产物结构复杂, 过渡层有大量的微观裂隙, 裂隙向材质内芯发展。裂隙在发展过程中, 由单层的 $Fe_3O_4$ 层向 $\gamma-FeOOH$ 、 $\gamma-Fe_2O_3$ 、 $\alpha-FeOOH$ 等混合锈蚀产物层转化, 进一步引发裂隙应力增加, 推进裂隙发展。

## 关键词

南海I号, 铸铁, 海洋环境, 腐蚀

# Corrosion Characteristics of Cast Iron in Marine Environment

Pei Hu<sup>1</sup>, Minghao Jia<sup>1</sup>, Gang Hu<sup>1\*</sup>, Jian Sun<sup>2</sup>, Yong Cui<sup>3</sup>, Dongbo Hu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing

<sup>2</sup>Archaeological Research Center of the State Administration of Cultural Heritage, Beijing

<sup>3</sup>Guangdong Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Guangzhou Guangdong

Received: May 20<sup>th</sup>, 2022; accepted: Jun. 17<sup>th</sup>, 2022; published: Jun. 24<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

A large number of iron pot cultural relics were found in the water of the “Nanhai I” sunken ship,

\*通讯作者。

which showed a special corrosion form in the silt burial environment in the depths of the ocean. The analysis of iron pot fragments shows that the iron pot is hypereutectic white cast iron, which is in the form of multi-layer corrosion, the outer layer is completely corroded and mineralized, the inner core still retains a good iron matrix, and the intermediate transition layer is a corrosion area to a certain extent. The structure of corrosion products is complex, there are a large number of micro-cracks in the transition layer, and the cracks develop to the inner core of the material. In the process of fracture expansion, the structure of all corrosion products changes constantly.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  layer can be changed to mixed components of  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\alpha\text{-FeOOH}$ . It leads to the increase of crack stress and expansion of crack dimension

## Keywords

Nanhai I Shipwreck, Iron Cast, Marine Environment, Corrosion

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

“南海 I 号”是我国宋代远洋贸易商船，是世界上已经发现的海上沉船中年份最为久远、船体最大、保存最为完整的古船。“南海 I 号”沉没于广东阳江海域，水下仅 24 米深处，在海底埋藏 800 多年，船身覆盖了近 2 米的淤泥，于 2007 年整体打捞出水[1]。“南海 I 号”沉船上出水了大量铁锅、铁条等铁质文物[2]，是研究我国宋代冶铁技术和远洋贸易的实物例证，具有重要的文物价值，铁锅还是研究深海环境埋藏条件下铸铁材料腐蚀行为的珍贵材料。

一般而言，海洋环境侵蚀性强，铁质材料长期埋藏在海洋中极易锈蚀矿化，文物材料往往破坏非常严重[3]。而对于“南海 I 号”出水的铁锅文物，由于其特定的材质、较深海洋埋藏环境条件、以及“南海 I 号”木质沉船特殊条件等因素共同作用，铁锅出水时仍保留一定金属光泽的金属基体，且具有一定的强度，呈现出较为特殊的腐蚀行为特征。从腐蚀过程而言，典型海洋出水铁质文物的腐蚀通常为富氯条件下诱导疏松四方纤铁矿生成后由外至内的锈层开裂、层状剥离，最先破坏最外层的文物信息，再往材质内层腐蚀扩展[4] [5]。然而，“南海 I 号”铁锅出水存放大气环境中，先发生块状开裂，后来会快速的腐蚀脆化粉化。这种特殊的腐蚀现象为保护好这批珍贵的文物提出了新的挑战。本文运用多种检测手段，对铁锅材质与腐蚀状态进行了分析研究，探讨了“南海 I 号”出水的铁锅文物的腐蚀特征，为铁锅文物科学保护提供重要的参考。

## 2. 实验材料与方法

### 2.1. 实验样品及样品处理

本研究文物样品均取自“南海 I 号”沉船出水的铁锅残片。为防止样品出现开裂脆化，铁锅样品存放与约 1% NaOH 溶液的脱盐池中，分析检测将样品用浸润有 1% NaOH 脱盐溶液的无纺布紧密包裹，外层再用塑料薄膜包裹密封。

金相、扫描电镜、拉曼分析样品，均为铁锅残片上切割下的小块样品，环氧树脂封护，然后用金相砂纸逐级打磨，再抛光处理至显微镜下能清晰观察到组织形貌。

## 2.2. 测试方法

X 光成像：使用德国 SMART 300HP 型 X 光机进行 X 光成像分析，管电压范围 50~300 kv、管电流 0.5~4.5 mA；成像系统使用德国 DUERR 公司的 CRNet/HD-CR35 NDT Plus 成像系统。

金相显微镜：铁锅样品经切割、包埋、预磨和抛光后，在 Nikon ECLIPSE LV100ND 金相显微镜下进行观察，主要观察样品材质金相组织和裂隙的存在分布情况。

扫描电子显微镜：对金相观察后的样品，再次抛光后，使用 Thermo Fisher Quattro ESEM 场发射环境扫描电镜进行样品分析观察，扫描电压 10 kV 和 15 kV，高真空条件。

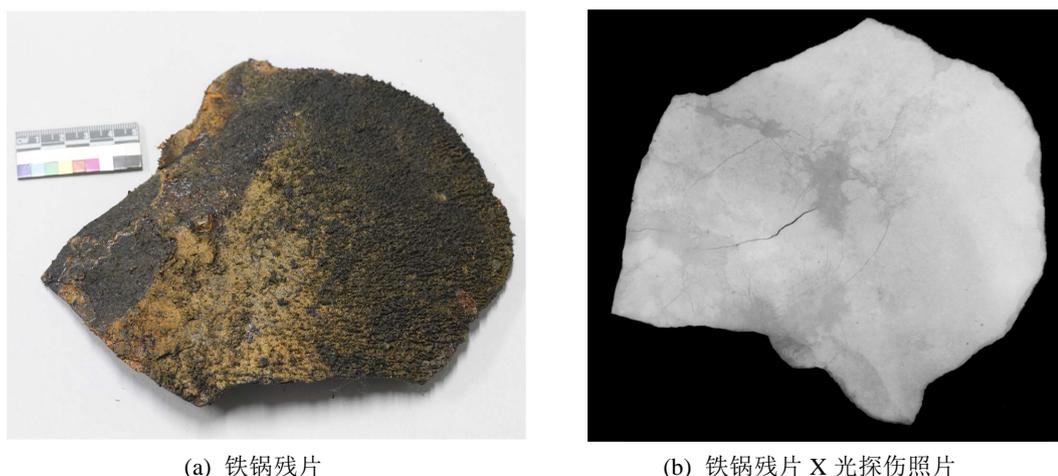
显微拉曼光谱仪：锈蚀产物组成采用美国赛默飞士尔公司的 DXRxi 显微拉曼成像光谱仪进行分析。所用激光波长为 532 nm，拉曼位移 50~3400  $\text{cm}^{-1}$ ，激光强度 1.0 mW，曝光时间 0.5 s，扫描次数为 300 次。

显微 CT：使用 160 kV 显微 CT 对铁锅文物样品进行扫描，高分辨扫描模式，投影数 720，管电压 100 kV，功率 2 W，2 帧叠加。运用 VGStudio 等三维可视化和图像分析软件，用于对铁质文物断层图像中的裂纹进行测量。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 腐蚀显微裂隙

图 1 为一件铁锅残块的照片及对应的 X 光片，图 1(a) 可以看到铁锅残块外观仍是一块整体状态较好的铁块，铁块截面呈现有良好的金属基体光泽，铁芯厚度有 1~2 mm，尚有良好的力学强度。而对应图 1(b) 中的 X 光片可以发现，该铁块内部已存在大量的裂隙和微裂隙，即便是 X 光片灰度较低、基体尚好的区域，仍有大量的显微裂隙的存在。



**Figure 1.** Photo and X-ray image of iron pot sample  
**图 1.** 铁锅样品照片与 X 光片

为进一步了解铁锅材质在海洋环境下腐蚀裂隙分布情况，选择拥有良好铁芯同一铁锅小样块进行显微 CT 分析，CT 成像如图 2 中所示。可以更清晰的看到样品内部的裂隙呈现不等宽度的裂隙，大约有几十微米到几百微米不等，几乎分布在样品全部区域。

可见，铁锅在海洋深处埋藏环境条件下表现为一种较为特殊的腐蚀行为，不仅仅是从材料表层向基体内部的腐蚀，而且在高侵蚀的海洋环境下，材料基体内引发大量的裂隙的腐蚀行为。

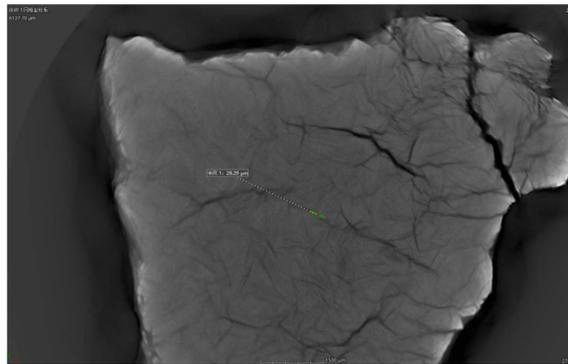
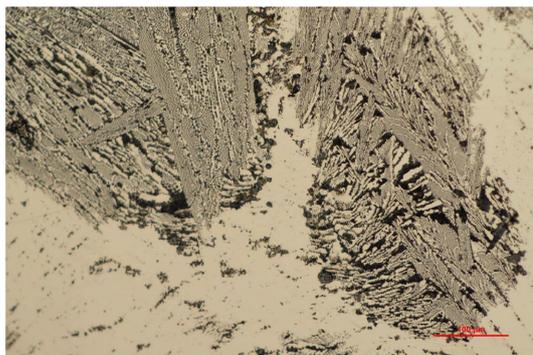


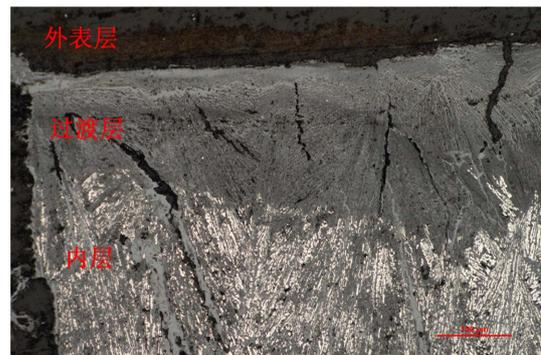
Figure 2. CT image of iron pot fragment sample  
图 2. 铁锅残块样品的 CT 成像

### 3.2. 显微裂隙的分布

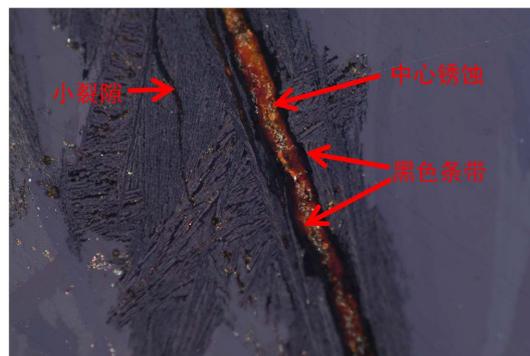
图 3 为铁锅样品的金相观察照片，样品未经侵蚀处理，但由于在海洋环境中的长期腐蚀，图 3(a)为样品中心区域金相照片，部分区域有明显腐蚀，显示了材料的组织形貌，另有较大亮白色区域的存在，腐蚀十分轻微，也证明铁锅材料仍保留了一定的基体材质。发生明显腐蚀的区域的金相照片表明铁锅的材质为过共晶白口铸铁，组织组成包括莱氏体和一次渗碳体。过共晶白口铸铁的物相包括铁素体和渗碳体，从图中也可以清晰看到亮白色区域相对耐蚀的渗碳体，粗大亮白色长条状的是一次渗碳体( $Fe_3C$ )，暗色区域主要为莱氏体中的珠光体，腐蚀较为严重。



(a) 样品中心区域



(b) 样品外层



(c) 裂隙暗场照片

Figure 3. Metallographic observation of “Nanhai I” iron pot sample  
图 3. “南海 I 号”铁锅样品金相观察

由图 3(b)样品外层的金相照片可以看到,相对于样品中心区域,样品外层腐蚀整体明显严重,外表层已完全矿化,为暗红色的锈蚀产物。内层靠近样品中心区域尚有良好的基体保留,外表层与内层之间有一个过渡区域,该区域已有一定程度的腐蚀矿化,但仍可观察到基体的金相形貌。另外可以看到,过渡区域有大量的裂隙存在,裂隙明显多于内层,且裂隙呈现由过渡层向内层发展的趋势。

图 3(c)为样品裂隙暗场照片可以看到,细小裂隙为黑色锈蚀条带,而较大的裂隙中心是红褐色的锈蚀条带,两侧为黑色条带,再往外层是未完全腐蚀的金属基体区。

使用扫描电子显微镜观察,更清晰显现铁锅样品中裂隙的存在与分布情况,如图 4 铁锅样品 SEM 形貌照片所示。图 4(a)可以看到样品基体内部存在的大量腐蚀条带和裂隙,裂隙呈随机方向分布,大部分裂隙为穿晶型裂隙,即撕裂晶粒发展,也有部分沿着晶粒边界发展。图 4(d)进一步放大后的照片显示,过共晶白口铸铁中铁素体物相腐蚀较为严重,向下凹陷,而渗碳体腐蚀相对轻微,呈现为凸起区域,细小显微裂隙主要在凹陷的区域优先形成。

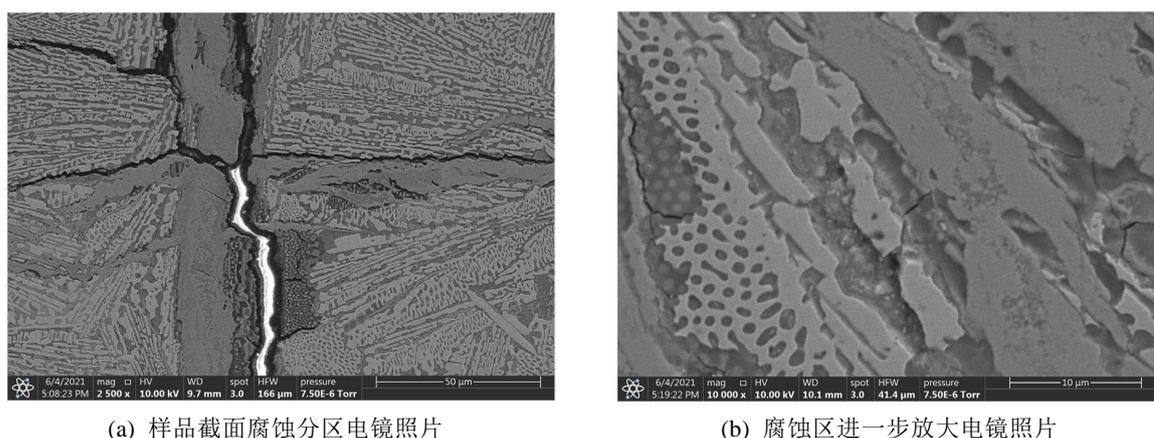


Figure 4. SEM micrograph of iron pot sample  
图 4. 铁锅样品 SEM 形貌照片

### 3.3. 裂隙锈蚀产物结构

为进一步认识裂隙腐蚀特征,采用显微拉曼光谱对裂隙不同区域的锈蚀产物进行了分析检测,结果如图 5 中所示。通过不同拉曼位移峰的位置,经文献比对[6] [7] [8],可以看到:小裂隙处黑色锈蚀产物主要为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,较大裂隙外层黑色条带的锈蚀产物主要包括  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,而中心红褐色的锈蚀产物为  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。另外,在锈层中还可以观察到少量的黄色锈蚀产物,经拉曼分析为  $\text{FeS}_2$ 。

由此可见,海洋环境下,铁锅样品中裂隙出的锈蚀产物也是一个十分复杂混合体系,根据各不同锈蚀组成分布情况,可推测裂隙产生与发展行为特点:裂隙产生初期的单层紧密  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  腐蚀条带,随着腐蚀进行, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  条带会转变成其他的锈蚀产物,包括  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  等组成。锈蚀层发展变长变宽,形成双层锈蚀层,中间部分转化为黄褐色的疏松锈蚀,体积膨胀,进一步促进裂隙的发展。另外,在海底深处硫酸盐还原菌的存在,可能促成腐蚀产物形成  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$  也会进一步氧化加速裂隙的形成和发展。

基于以上实验结果可以推测,高碳铸铁材料在海底埋藏条件下的腐蚀与海水溶液中的腐蚀行为存在较大差异。海洋埋藏环境下,腐蚀仍从材料表面开始,随着腐蚀进行,形成不同腐蚀程度的分层区域。由于海底特殊埋藏条件,腐蚀产物与周围交换困难,大部分腐蚀产物存留在铸铁材料基体表面。因锈蚀

产物组成结构复杂，且会发生相互转化，体积膨胀收缩，产生微应力。在微观应力作用下，未完全矿化的过渡区应力难以释放，逐渐形成裂隙，并不断向铸铁材料基体发展，促进腐蚀加速发展。

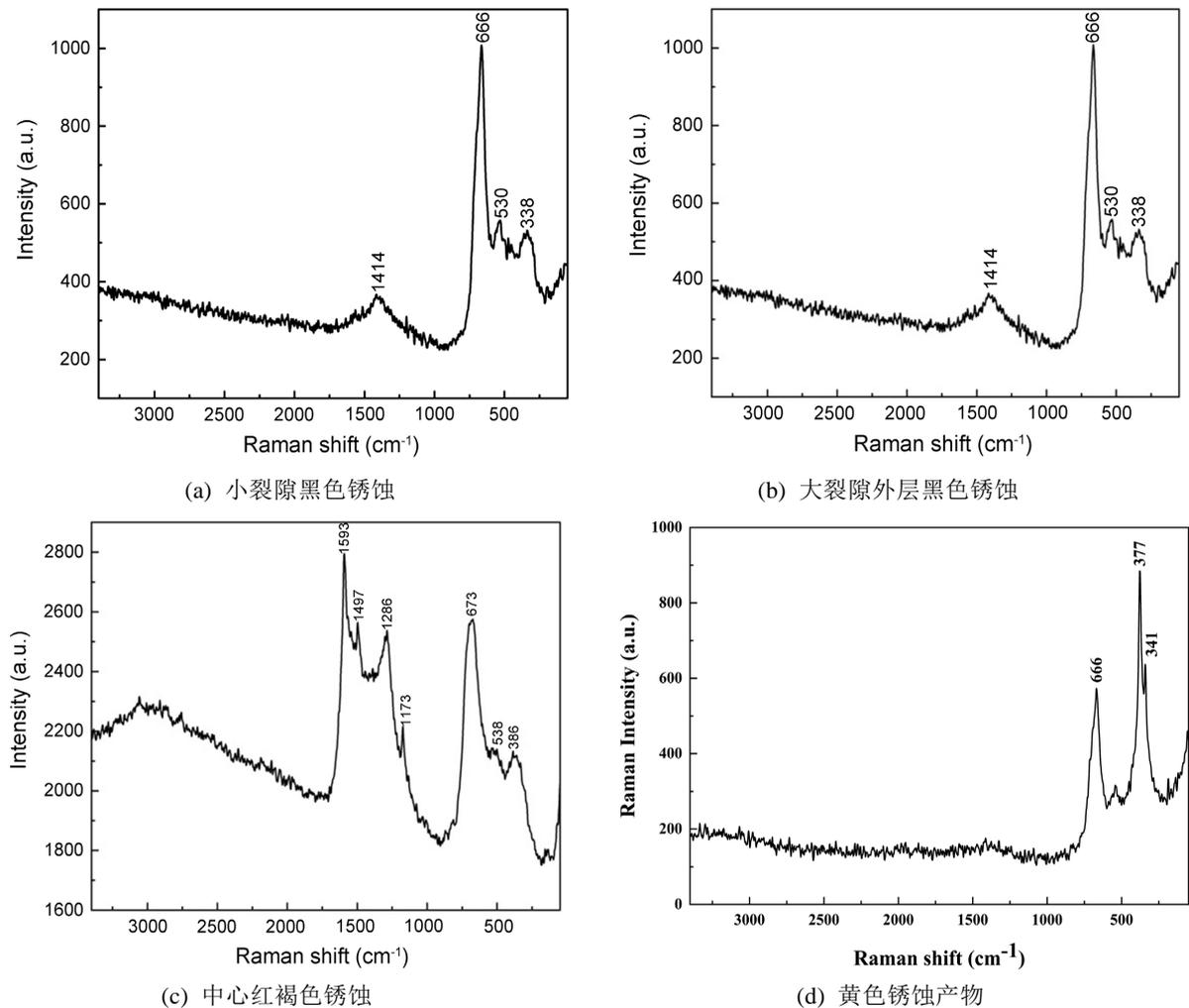


Figure 5. Raman spectra of corrosion products in different areas

图 5. 不同区域锈蚀产物拉曼光谱图

#### 4. 结论

1) “南海 I 号”沉船出水铁锅样品为过共晶白口铸铁材料，在海洋环境下呈现出一种特殊腐蚀形态。锈蚀产物组成结构复杂，在腐蚀过程中会发生由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  向  $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$  等混合锈蚀产物的转化。

2) 腐蚀先从材料外表层开始，随着腐蚀发展，逐渐形成三层锈蚀状态层，外表层完全腐蚀矿化，材料中心为保留较好基体的区域，中间为过渡层区域，有一定程度腐蚀。因腐蚀产物转化，形成内应力，在过渡层出现大量的微裂隙，并向材料基体中心区域发展。

3) 腐蚀裂隙也呈现双层腐蚀状态，裂隙初期为紧密  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  腐蚀条带，随后发展成更宽的裂隙，包括双层腐蚀产物层。裂隙中锈蚀产物的转化，也造成裂隙内应力的增大，进一步促进了裂隙的发展而引发材料破坏。

---

## 基金项目

国家重点研发计划项目(No. 2020YFC1522100)。

## 参考文献

- [1] 李乃胜, 陈岳, 沈大娟. “南海 I 号”沉船发掘现场保护研究(2014-2016) [M]. 北京: 科学出版社. 2017.
- [2] 万鑫, 毛志平, 张治国, 李秀辉. “南海 I 号”沉船出水铁锅、铁钉分析研究[J]. 中国文物科学研究, 2016(2): 46-51.
- [3] Moore, J.D. (2015) III Long-Term Corrosion Processes of Iron and Steel Shipwrecks in the Marine Environment: A Review of Current Knowledge. *Journal of Maritime Archaeology*, **10**, 191-204. <https://doi.org/10.1007/s11457-015-9148-x>
- [4] 欧阳维真. 干、湿大气环境下带锈铁器文物腐蚀的锈层分析[J]. 梧州学院学报, 2010, 20(3): 19-22
- [5] Remazeilles, C., Neff, D., Kergourlay, F., Foy, E., Conforto, E., Guilminot, E., Reguer, S., Refait, P. and Dillmann, P. (2009) Mechanisms of Long-Term Anaerobic Corrosion of iron Archaeological Artefacts in Seawater. *Corrosion Science*, **51**, 2932-2941. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.022>
- [6] Colomban, P. (2011) Potential and Drawbacks of Raman (Micro)spectrometry for the Understanding of Iron and Steel Corrosion[. InTech. <https://doi.org/10.5772/13436>
- [7] Ohtsuka, T. (2007) Raman Spectra of Passive Films of Iron in Neutral Borate Solution. *Materials Transactions JIM*, **37**, 67-69. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.37.67>
- [8] 施建成, 王桂华, 王欣, 章宗穰. 新鲜铁表面锈蚀过程的拉曼光谱研究[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2001, 30(4): 62-66.