

过量CO₂气氛环境下青铜表面生成孔雀石锈蚀产物的模拟研究

吴涛涛¹ 孟威威¹ 鲍志荣¹ 李洋^{2,3} 潘春旭^{1,3}

1. 武汉大学物理科学与技术学院和电子显微镜中心 武汉 430072;

2. 武汉大学历史学院 武汉 430072;

3. 武汉大学科技考古研究中心 武汉 430072

摘要: 利用一种新型的盐溶液-蒸汽模拟技术,在过量CO₂的气氛环境中模拟生成孔雀石等锈蚀产物,并利用光学显微镜、扫描电子显微镜、能谱仪、X射线衍射仪、Raman光谱仪等表征仪器,系统表征了锈蚀产物的微观组织和化学成分等。研究分析了在不同过量CO₂的气氛环境下,青铜表面生成锈蚀产物的特征及其生长机理,为古代青铜器的保护提供了科学依据。

关键词: 青铜 孔雀石 锈蚀产物 CO₂气氛环境

中图分类号: TG172.6, K876.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2014)01-0082-07

Formation of Malachite Rusts on Bronze in Environments with Excess of CO₂

WU Taotao¹, MENG Weiwei¹, BAO Zhirong¹, LI Yang^{2,3}, PAN Chunxu^{1,3}

1. School of Physics and Technology and Center for Electron Microscopy, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. School of History, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

3. Center for Archaeometry, Wuhan University, Wuhan 430072, China

Abstract: The formation of rusts consisted mainly of malachite on bronze was simulated with a new process, by which the corrosion test of bronze samples was performed in controllable environments with excess of CO₂ contents, water vapor and chlorine ions. The chemical composition, microstructure and phase constituents of the corrosion products were characterized by means of optical microscopy, scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD), and Raman microscopy. The results revealed that the characteristics of corrosion products were related with the content of CO₂ and H₂O in the environment. The growth mechanism of the rusts in these environments was discussed and the suggestions for preservation of the ancient bronzes were proposed.

Key words: bronze, malachite, corrosion product, CO₂ atmosphere environment

1 前言

青铜器是古代文物中的瑰宝,在经历漫长的时

定稿日期:2013-04-01

基金项目:国家大学生创新创业计划项目(111048620)和武汉市文化局项目资助

作者简介:吴涛涛,男,1990年生,本科生,研究方向为文物保护与科技考古

通讯作者:潘春旭, E-mail: cxpan@whu.edu.cn

间后,部分青铜器由于外界环境的影响和自身结构的缺陷,出现了不同程度的锈蚀。有些锈蚀形成美丽的古斑,体现了青铜器的文物价值,另一些则会深入青铜器基体,使青铜器溃烂和穿孔。因此,对青铜器锈蚀的研究历来受到学者们的普遍重视^[1~3]。

对青铜器锈蚀的研究主要从两方面进行:(1)对古代青铜器的锈蚀研究;(2)利用模拟的方法对青铜

的锈蚀进行研究。近二十年,越来越多的仪器已用于青铜器锈蚀产物的检测分析,例如,用扫描电子显微镜 (SEM) 观察锈蚀产物的表面形貌,能谱仪 (EDS) 对锈蚀产物元素组成进行分析,X射线衍射仪 (XRD) 确定锈蚀产物的物相,用新兴的显微激光 Raman 光谱技术对锈蚀产物的物质结构进行微区、无损和原位检测^[4]。同时,鉴于古代青铜器作为文物具有不可再生特点,许多研究者开始致力于青铜器腐蚀过程的模拟研究。主要的模拟研究方法有:(1) 直接在青铜文物出土地或保存地的原始环境下进行长时间的模拟腐蚀^[5-7];(2) 通过提高离子浓度配置不同的盐溶液进行模拟腐蚀,缩短实验周期^[8-11];(3) 利用电化学法模拟青铜腐蚀行为,实时监测试样锈蚀过程的电化学行为^[12-20]。这些方法很好地模拟了青铜的锈蚀过程,生成了多样锈蚀产物。

孔雀石为水合碱式碳酸铜 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 或 $2\text{CuOCO}_2\text{H}_2\text{O}$), 含 71.9% (质量分数) CuO 和 19.9% (质量分数) CO₂。天然孔雀石通常呈隐晶钟乳状、块状、皮壳状、结核状和纤维状集合体。具有同心层状、纤维放射状结构,有绿、孔雀绿、暗绿色等,常有纹带,丝绸光泽或玻璃光泽,似透明至不透明,主要产于含铜硫化物矿床的氧化带,是原生含铜矿物氧化后形成的表生矿物。孔雀石也是古代青铜器常见的锈蚀产物^[2,3]。一般认为,青铜器表面生成的孔雀石锈蚀产物属于“无害锈”,对青铜文物危害不大^[21]。但是,本课题组的研究^[22]结果表明,在湖北省孝感市博物馆现藏的一件商代带盖青铜提梁卣内壁出现了许多具有高纯度和高结晶度的、直径 1~10 mm、钟乳状深绿色孔雀石锈蚀产物。分析认为其形成原因是在长期馆藏过程中,由于展示柜和器物盖的密封作用,在器物内部形成了密闭环境,使 H₂O 和 CO₂ 气体浓度严重超标所致。这种特殊的孔雀石锈蚀产物的形成过程已造成青铜器中 Cu 的大量流失,与一般的孔雀石锈蚀产物相比,其对青铜器寿命的危害极大。目前,对生成孔雀石锈蚀产物的模拟实验都是在 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 存在的盐溶液中进行的^[9,10,23],而在过量 CO₂ 的潮湿气氛环境下生成孔雀石的模拟实验还鲜见报道。

本文提出了一种新的盐溶液高温蒸汽模拟方法,并在 3 种过量 CO₂ 气氛环境中模拟生成孔雀石锈蚀产物。利用 SEM, EDS, XRD 和显微共焦激光 Raman 光谱仪等现代材料表征手段,系统表征了锈蚀产物的微观组织和化学成分等,归纳了不同模拟方法得出的锈蚀产物的基本特征,深入分析了青铜在过量 CO₂ 气氛环境下的锈蚀机理,为青铜器的后期

保护提供了科学依据。

2 实验方法

本实验选取模拟古代青铜成分和冶炼过程而熔铸成的含 10% (质量分数) Sn 的 Cu-Sn 合金作为基材。为保证实验结果的重现性和可比性,试样切割成 10 mm×10 mm×3 mm 的块材,打磨并抛光至镜面,超声清洗后干燥。

实验在 3 种不同的过量 CO₂ 的气氛环境中模拟生成孔雀石,具体如下:

(1) 模拟在过量 CO₂ 且无 Cl⁻ 的潮湿气氛环境中,生成孔雀石锈蚀产物,试样编号 I。将青铜试样悬空置于装有 1 mol/L NaHCO₃ 溶液的密封烧杯中,利用水浴锅在 90 °C 下保温,每天更换溶液,50 d 后取出。

(2) 模拟在过量 CO₂ 且存在 Cl⁻ 的强氧化性的潮湿气氛环境中生成孔雀石锈蚀产物,试样编号 II。第 1~5 d,将青铜试样悬空置于装有 1 mol/L NaHCO₃ 溶液的密封烧杯中,利用水浴锅在 90 °C 下保温,每天更换溶液。第 6~10 d,每天在更换溶液时,涂抹 0.2 mol/L CuCl₂ 溶液于试样表面。第 11~20 d,停止涂抹 CuCl₂ 溶液,但在每天更换的 1 mol/L NaHCO₃ 溶液中加入 1 mol/L H₂O₂。

(3) 模拟在过量 CO₂ 且存在过量 Cl⁻ 的潮湿气氛环境中生成碱式氯化物锈蚀,试样编号 III。第 1~5 d,将青铜试样悬空置于装有 1 mol/L NaHCO₃ 溶液的密封烧杯中,利用水浴锅在 90 °C 下保温,每天更换溶液。第 6~10 d,每天在更换溶液时,涂抹 0.2 mol/L CuCl₂ 溶液于试样表面。第 11~20 d,停止涂抹 CuCl₂ 溶液,继续悬空至于 1 mol/L NaHCO₃ 溶液中进行腐蚀。

锈蚀产物的表面形貌在 SMZ-800 型体视显微镜和 S4800 型冷场发射 SEM 上进行观察,元素组成在 GENESIS 7000 型 EDS 上进行测试,锈蚀产物的种类通过 D8-Advance 型 XRD 和 LabRAM HR 800 UV-VIS-NIR 型激光显微 Raman 光谱系统测定。

3 结果与讨论

3.1 模拟试样 I

图 1 为试样 I 表面锈蚀产物的光学显微像和 SEM 像。可见,锈蚀产物呈亮绿色,由瘤状集合体组成,由图 1c 可见,瘤状锈蚀产物主要由双锥状晶粒组成。EDS 测试结果显示,其含有 58.26% Cu, 19.86% C 和 21.88% O。XRD 谱显示 (图 2), 锈蚀产物主要由孔雀石 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) 和赤铜矿 (Cu_2O) 组成。图 3 和 4 是试样 I 的 Raman 光谱测试结果。其中,图 3 中的所有峰均很好地对应于孔雀石的 Raman 峰^[24-26];图 4 中的所有峰则对应于赤铜矿的 Ra-

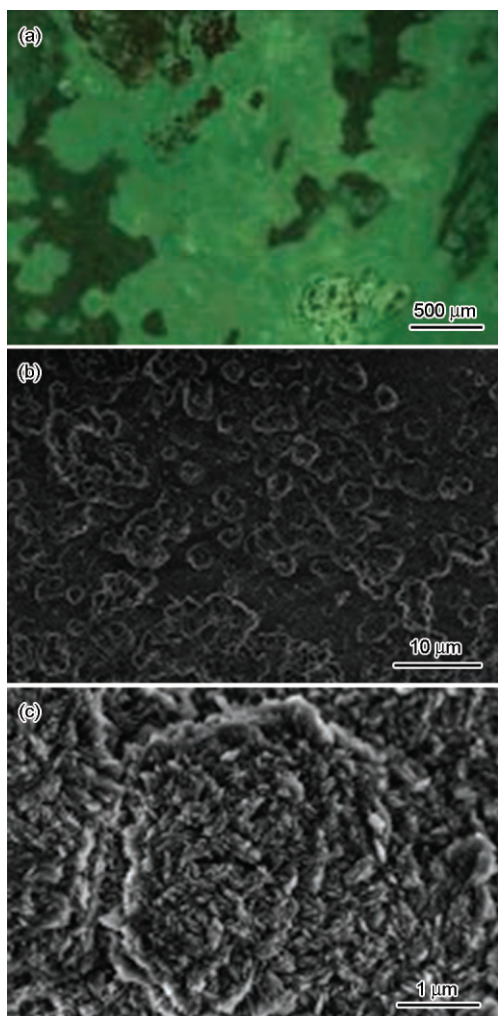


图1 试样I表面锈蚀产物的光学显微像和SEM像
Fig.1 Optical microscopy image (a) and SEM images (b, c) of the surface of sample I

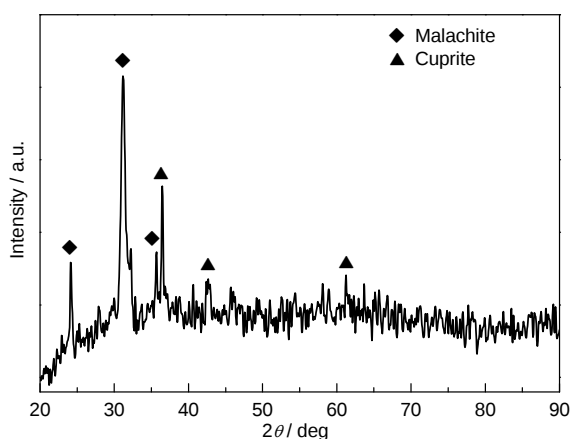


图2 试样I表面锈蚀产物的XRD谱

Fig.2 XRD pattern of corrosion products of sample I
man 峰。

上述结果表明,青铜在过量 CO_2 且无 Cl^- 催化的潮湿气氛环境中可以生成孔雀石锈蚀产物。其机理为:青铜先与空气中的 H_2O 反应生成 Cu_2O , Cu_2O 在过量的 CO_2 和 H_2O 的气氛中,继续生成孔雀石。

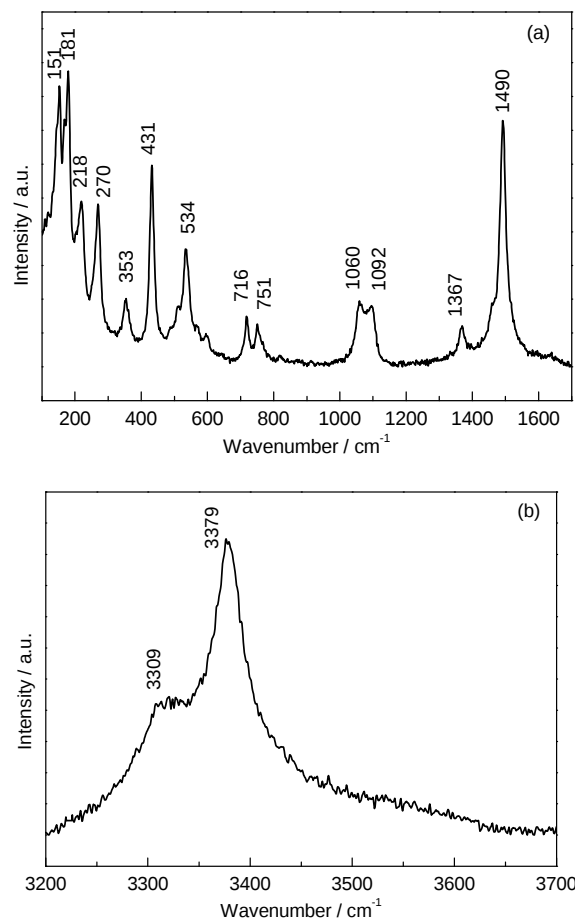


图3 试样I表面锈蚀产物的Raman光谱在100~1700和3200~3700 cm^{-1} 范围内的测试结果

Fig.3 Raman spectra of the corrosion product of sample I:
(a) 100~1700 cm^{-1} , (b) 3200~3700 cm^{-1}

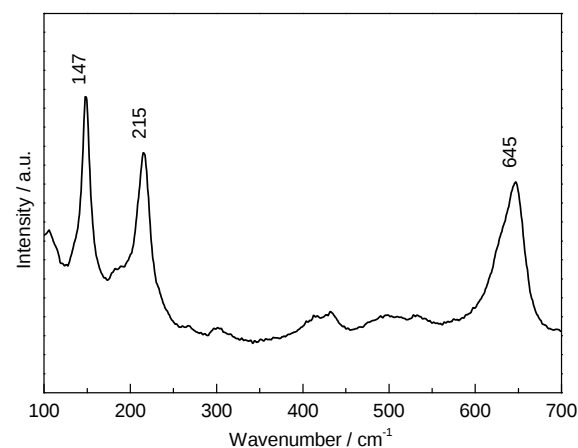
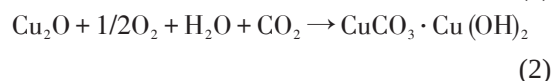
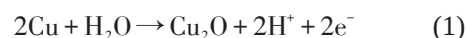


图4 试样I表面锈蚀产物的Raman光谱在100~700 cm^{-1} 范围内的测试结果

Fig.4 Raman spectrum of the corrosion product of sample I in the range of 100~700 cm^{-1}

其化学反应式为:



3.2 模拟试样 II

图 5 为试样 II 表面锈蚀产物的光学显微像和 SEM 像。可见, 锈蚀产物呈黄绿色, 由图 5b 和 c 可见, 锈蚀产物由叶片状晶簇和形状不规则但棱角分明的晶粒组成。EDS 测试结果显示, 其含有 37.11% Cu, 17.72% C, 14.75% Cl 和 30.42% O。XRD 谱 (图 6) 显示, 锈蚀产物主要由孔雀石、赤铜矿、氯铜矿 ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$)、斜氯铜矿 ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) 和锡石 (SnO_2) 组成。

图 7 和 8 是试样 II 的 Raman 光谱测试结果。其中, 图 7 中的大多数峰对应于孔雀石的 Raman 峰, 但在 3312, 3354 和 3443 cm^{-1} 处的峰, 属于氯铜矿和斜氯铜矿的 Raman 峰^[25]。图 8 中的峰则属于赤铜矿和锡石的 Raman 峰。

上述锈蚀产物的生成机理为: (1) 青铜先与空气中水蒸汽反应生成 Cu_2O , 如式 (1) 所示; (2) 表面 Cl⁻ 富集, Cl⁻ 的自催化作用加速 Cu_2O 的生成, 如式 (3)

和 (4) 所示。过量的 Cl⁻ 易导致生成以氯铜矿和副氯铜矿为主的锈蚀产物, 不利于进一步生成孔雀石锈蚀产物, 如式 (5) 所示; (3) 但是在强氧化条件下, H_2O_2 不但将 Cl⁻ 氧化成 Cl_2 , 还将 Cu^+ 氧化成 Cu^{2+} , 促使反应向生成孔雀石的方向发展^[27], 如式 (6)~(8) 所示。

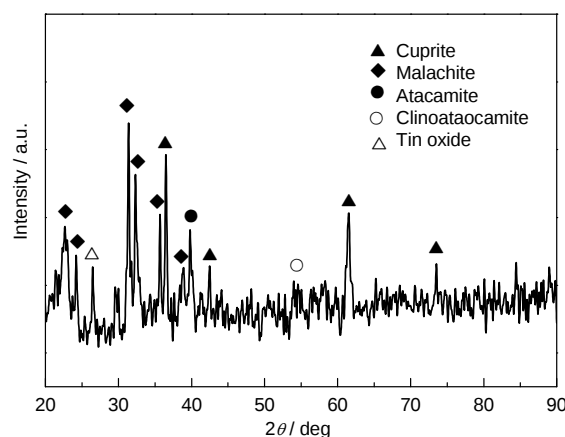


图 6 试样 II 表面锈蚀产物的 XRD 谱

Fig.6 XRD pattern of corrosion products of sample II

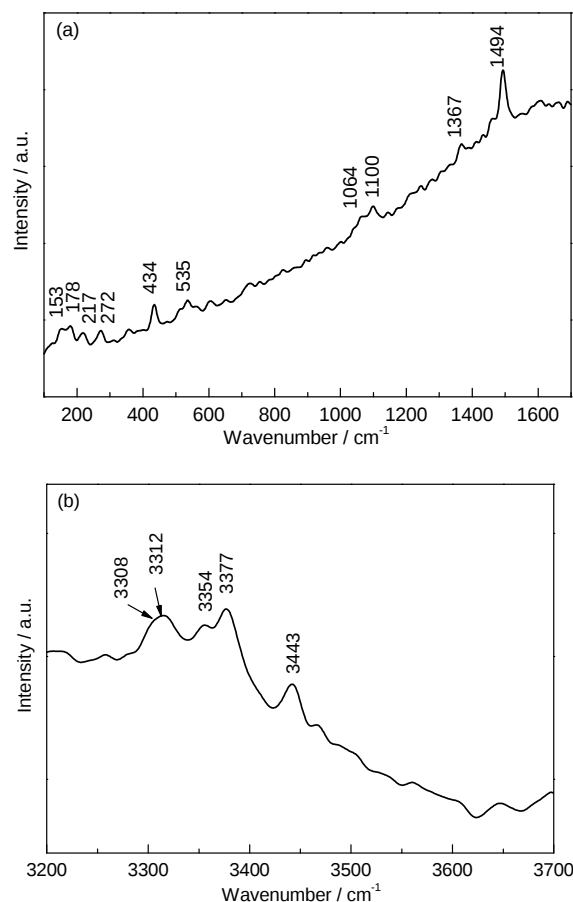


图 7 试样 II 表面锈蚀产物的 Raman 光谱在 100~1700 和 3200~3700 cm^{-1} 范围内的测试结果

Fig.7 Raman spectra of the corrosion product of sample II: (a) 100~1700 cm^{-1} , (b) 3200~3700 cm^{-1}

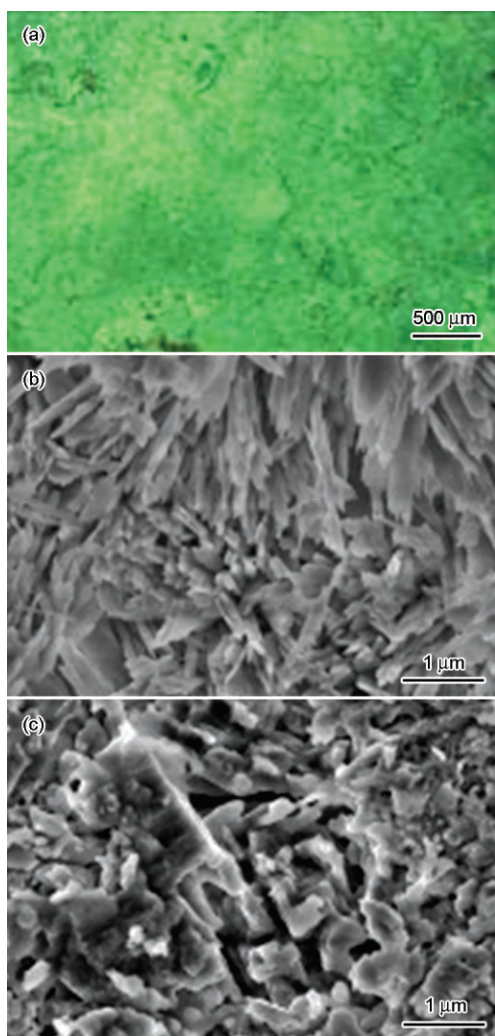


图 5 试样 II 表面锈蚀产物的光学显微像和 SEM 像
Fig.5 Optical microscopy image (a) and SEM images (b, c) of the surface of sample II

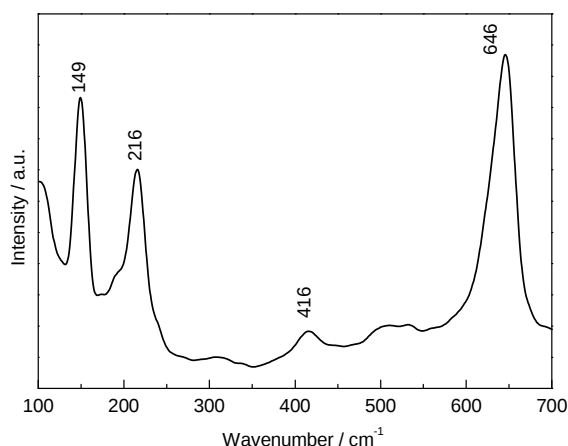
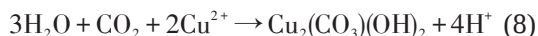
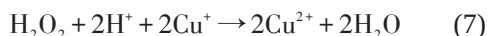
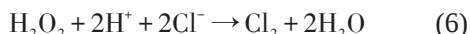
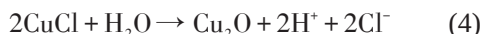
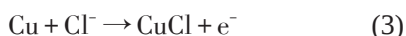


图8 试样II表面锈蚀产物的Raman光谱在100~700 cm⁻¹范围内的测试结果

Fig.8 Raman spectrum of the corrosion product of sample II in the range of 100~700 cm⁻¹



3.3 模拟试样III

图9为试样III表面锈蚀产物的光学显微像和SEM像。可见,表面被墨绿色锈蚀产物覆盖,由图9c可见,绿色锈蚀产物主要是由粒径较小的晶粒组成的集合体。EDS测试结果显示,其含有62.33% Cu, 17.08% Cl和20.89% O。XRD谱(图10)显示,绿色锈蚀产物主要由氯铜矿和斜氯铜矿组成。图11是试样III的Raman光谱测试结果,所有峰均很好地对应于氯铜矿和斜氯铜矿的Raman光谱^[25]。模拟试样III表面锈蚀产物的生成机理与模拟试样II的前两个步骤完全一致。

3.4 讨论

上述3个试样代表了3种典型过量CO₂气氛下青铜合金的锈蚀情况。特别是试样I和试样II的表面成功生成了以孔雀石为主的锈蚀产物。通过比较探讨了青铜合金在不同过量CO₂气氛环境下生成的孔雀石锈蚀产物特点及其锈蚀机理。

(1) 由试样I可见,在过量CO₂气体的潮湿气氛环境中,青铜合金可在无Cl⁻的条件下生成孔雀石。

(2) 对比试样I和II可见,在没有Cl⁻存在的环境下需要50 d才能生成结晶度较好的孔雀石锈蚀产物,在有Cl⁻存在的环境下仅20 d就可生成与之类似的锈蚀产物,这是因为Cl⁻在形成孔雀石的过程中具有显著的自催化作用^[2,3],同时H₂O₂也促使反应向生

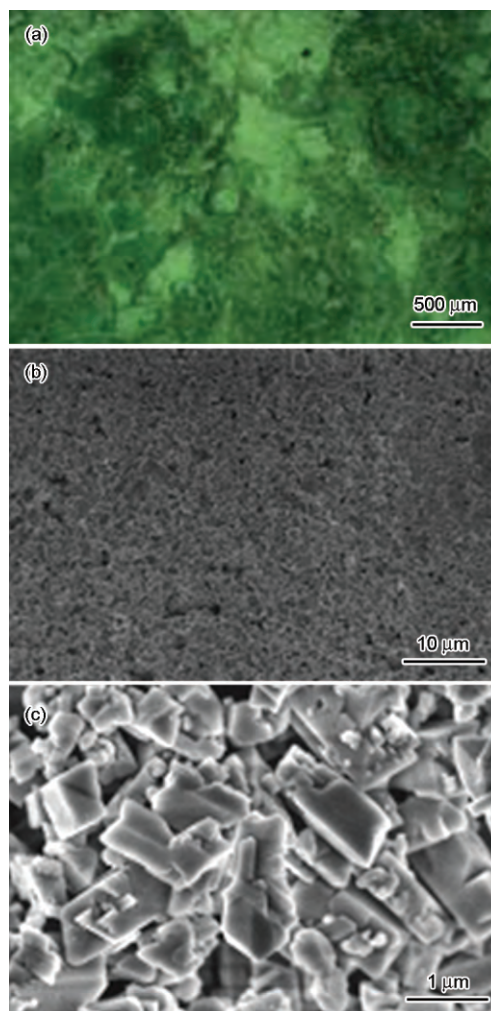


图9 试样III表面锈蚀产物的光学显微像和SEM像

Fig.9 Optical microscopy image (a) and SEM images (b, c) of the surface of sample III

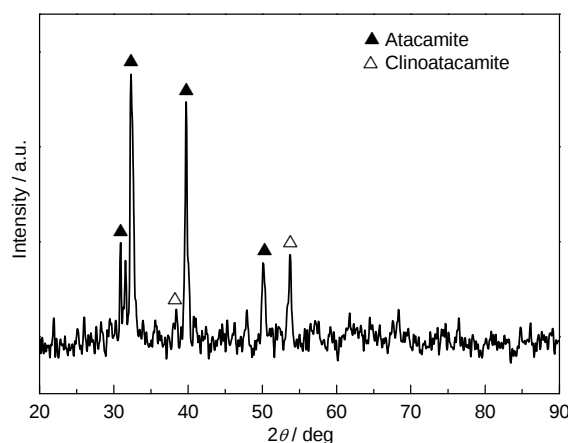


图10 试样III表面锈蚀产物的XRD谱

Fig.10 XRD pattern of corrosion products of sample III
成孔雀石的方向发展^[27]。

(3) 对比试样I和III可见,在只有Cl⁻存在的非强氧化性过量CO₂潮湿气氛中,青铜合金表面完全被生成的氯铜矿和斜氯铜矿等有害锈覆盖,很难生成孔雀石锈蚀产物。

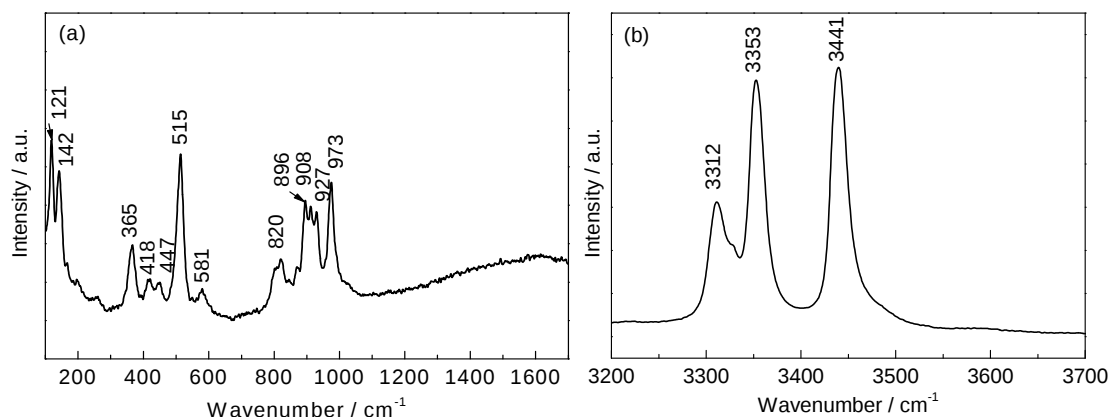


图 11 试样 III 表面锈蚀产物的 Raman 光谱在 $100\sim 1700$ 和 $3200\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的测试结果
Fig.11 Raman spectra of the corrosion product of sample III: (a) $100\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, (b) $3200\sim 3700\text{ cm}^{-1}$

(4) 对比试样 II 和 III 可见, H_2O_2 抑制氯铜矿和斜氯铜矿等有害锈的效果明显^[27], 其原因见式 (6) 和 (7)。并且通过模拟实验证实, 在 H_2O_2 环境中, 通入一定量的 CO_2 可使氯铜矿和斜氯铜矿等有害锈转变成孔雀石这种无害锈。这为表面存在氯铜矿和斜氯铜矿等有害锈的青铜器的后期保护提供了一种简单、可行的除锈方法。而且, 相比目前已有的方法^[28-30], 本方法可以将氯铜矿和斜氯铜矿等有害锈以孔雀石这种无害锈的形式保留下来, 从而不影响文物的历史风貌。

4 结论

(1) 在过量 CO_2 气体和 H_2O 的气氛环境中, 青铜在无 Cl 的条件下可生成孔雀石。

(2) 在高浓度的 H_2O_2 环境中, 过量的 CO_2 可使氯铜矿和斜氯铜矿等有害锈转变成孔雀石, 为表面存在氯铜矿和斜氯铜矿等有害锈的青铜器后期保护提供了一种简单、可行的除锈方法。

(3) 盐溶液高温蒸汽法可在短时间内模拟生成与青铜器类似的锈蚀产物。

参考文献

- [1] Chase T. Chinese Bronzes: Casting, Finishing, Patination and Corrosion. In: Scott D A, Podany J, Considine B, eds. Ancient and Historic Metals [M]. California, USA: The Getty Conservation Institute, 1994
- [2] Robbiola L, Blengino J M, Fiaud C. Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys [J]. Corros. Sci., 1998, 40(12): 2083-2111
- [3] Scott D A. Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation [M]. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2002
- [4] McCann L I, Trentelman K, Possley T, et al. Corrosion of ancient chinese bronze money trees studied by Raman microscopy [J]. J. Raman Spectrosc., 1999, 30: 121-132
- [5] Li Y P, Cheng X L, Cheng Y B, et al. The corrosion testing of buried bronze at archaeological sites [J]. Archaeol. Cult. Relics, 2006, 6: 95-98
- (李艳萍, 成小林, 程玉冰等. 考古现场青铜样品土壤埋藏腐蚀实验初探 [J]. 考古与文物, 2006, 6: 95-98)
- [6] Hassairi H, Bousselmi L, Triki E, et al. Assessment of the inter-phase behaviour of two bronze alloys in archaeological soil [J]. Mater. Corros., 2007, 58(2): 121-128
- [7] Li T. The corrosion study of ancient bronzes excavated from Peng-lai, Shandong Province [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2007
- (李涛. 山东蓬莱出土古代青铜器的腐蚀研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2007)
- [8] Bernardi E, Chiavari C, Lenza B, et al. The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: the leaching action of acid rain [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 159-170
- [9] Bernardi E, Bowden D J, Brimblecombe P, et al. The effect of uric acid on outdoor copper and bronze [J]. Sci. Total Environ., 2009, 407: 2383-2389
- [10] Marušić K, Otmačić-Ćurković H, Horvat-Kurbegović Š, et al. Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor [J]. Electrochim. Acta, 2009, 54: 7106-7113
- [11] Novakovic J, Papadopoulou O, Vassiliou P, et al. Plasma reduction of bronze corrosion developed under long-term artificial aging [J]. Anal. Bioanal. Chem., 2009, 395: 2235-2244
- [12] Wang N, He J Q, Sun S Y, et al. Bronze samples in various typical electrolytes [J]. Sci. Conserv. Archaeol., 2007, 19(4): 45-48
- (王宁, 何积钊, 孙淑云等. 模拟青铜器样品在典型电解质溶液中的电化学行为研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2007, 19(4): 45-48)
- [13] Souissi N, Bousselmi L, Khosrof S, et al. Electrochemical behaviour of an archaeological bronze alloy in various aqueous media: new method for understanding artifacts preservation [J]. Mater. Corros., 2003, 54: 318-325
- [14] Souissi N, Bousselmi L, Khosrof S, et al. Voltammetric behaviour of an archaeological bronze alloy in aqueous chloride media [J]. Mater. Corros., 2004, 55(4): 284-291
- [15] Sidot E, Souissi N, Bousselmi L, et al. Study of the corrosion be-

- haviour of Cu-10Sn bronze in aerated Na_2SO_4 aqueous solution [J]. *Corros. Sci.*, 2006, 48: 2241-2257
- [16] Hassairi H, Bousselmi L, Triki E. Bronze degradation processes in simulating archaeological soil media [J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2010, 14: 393-401
- [17] Wang J L, Xu C C, Lv G C. Chemical behavior of mass transfer at the bronze/environment interface [J]. *Chin. J. Mater. Res.*, 2004, 18(3): 244-250
(王菊琳, 许淳淳, 吕国诚. 三元青铜/环境界面上物质转移的化学行为研究 [J]. *材料研究学报*, 2004, 18(3): 244-250)
- [18] Wang J L, Xu C C. Chemical behavior of bronze localized corrosion in soil [J]. *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, 2004, 55(7): 1135-1139
(王菊琳, 许淳淳. 青铜在土壤中局部腐蚀过程的化学行为 [J]. *化工学报*, 2004, 55(7): 1135-1139)
- [19] Wang J L, Xu C C, Lv G C. Formation of CuCl and regenerated Cu crystals on bronze surfaces in neutral and acidic media [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252: 6294-6303
- [20] Tang Q, Wang J L, Ma J Y. Morphology change and elements migration of bronze with high tin content after soil corrosion [J]. *Chin. J. Nonferrous Met.*, 2011, 21(12): 3175-3181
(汤琪, 王菊琳, 马菁毓. 土壤腐蚀过程中高锡青铜的形貌变化和元素迁移 [J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(12): 3175-3181)
- [21] Scott D A. Bronze disease: a review of some chemical problems and the role of relative humidity [J]. *J. Am. Inst. Conserv.*, 1990, 29(2): 193-206
- [22] Li Y, Bao Z R, Wu T T, et al. Specific corrosion product on interior surface of a bronze wine vessel with loop-handle and its growth mechanism, Shang Dynasty, China [J]. *Mater. Charact.*, 2012, 68: 88-93
- [23] Constantinides I, Adriaens A, Adams F, et al. Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 189(1/2): 90-101
- [24] Frost R L, Martens W N, Rintoul L, et al. Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K [J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2002, 33: 252-259
- [25] Bouchard M, Smith D C. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass [J]. *Spectrochim. Acta*, 2003, 59A: 2247-2266
- [26] Burgio L, Clark R J H. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation [J]. *Spectrochim. Acta*, 2001, 57A: 1491-1521
- [27] Sheng L. Study on removing the powdery rust of bronze on by oxidative obturation method [D]. Xi'an: Northwest University, 2008
(沈璐. 青铜器粉状锈氧化封闭法工艺研究 [D]. 西安: 西北大学, 2008)
- [28] Sun X Q. Study on the corrosion mechanisms and the conservation of bronzes [J]. *World Antiq.*, 2002, 53(6): 56-60
(孙晓强. 青铜器的腐蚀与保护探讨 [J]. *文物世界*, 2002, 53(6): 56-60)
- [29] Fu H T, Li Y, Wei W J. Bronze artifacts preservation and application of AMT [J]. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 2002, 14(1): 36-37
(付海涛, 李瑛, 魏无际. 古代青铜文物保护研究现状及 AMT 的应用 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2002, 14(1): 36-37)
- [30] Yan D F, Qin Y, Chen X, et al. Thermal analysis of the chloride in corrosion products on bronze [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2012, 32(1): 64-66
(晏德付, 秦颖, 陈茜等. 青铜器氯化物腐蚀产物的热分析 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2012, 32(1): 64-66)