

青铜器腐蚀研究现状

冯绍彬, 胡芳红, 冯丽婷

(郑州轻工业学院河南省表界面科学重点实验室, 郑州 450002)

摘要: 简述了影响青铜器腐蚀的主要因素, 介绍了青铜器腐蚀的主要产物以及研究青铜器腐蚀的主要方法, 综述了目前国内外对青铜器腐蚀机理和缓蚀剂研究的最新进展, 提出了加速青铜器腐蚀的氯化亚铜多孔氧电极机理。

关键词: 青铜器; 铜锈; 腐蚀机理; 缓蚀剂

中图分类号: TG172; G264 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-748X(2009)01-0007-04

Research Status of Corrosion of Bronze Wares

FENG Shao-bin, HU Fang-hong, FENG Li-ting

(Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The main affecting factors, corrosion products and advanced investigation methods for bronze corrosion are reviewed. A mechanism of porous oxygen electrode, which can interpret the acceleration of bronze ware corrosion is proposed.

Key words: bronze ware; rust; corrosion mechanism; inhibitor

0 引言

中国历史上的青铜时代,出土的青铜器不仅种类繁多,而且造型各异,文饰精美,还带有许多珍贵的铭文,有很高的历史价值、艺术价值和科学价值。

由于埋于地下年代久远,许多青铜器出土时已经严重腐蚀,甚至千疮百孔。青铜器出土之后由于环境的改变,这种腐蚀不仅没有停止,反而呈现出加速发展的趋势。一种危害极大的被文物界称为“青铜病”的“粉状锈”腐蚀,轻则造成表面铭文、图案等考古信息的丢失,重则器物溃烂穿孔,甚至酥碎成一堆铜锈。埋藏已有数千年的青铜文物,出土不到五十年可以被腐蚀得面目全非,因而文物界又把这种粉状锈称为青铜器的“癌症”,其腐蚀机理与防护技术已成为文物保护领域多年来研究的热点。

1 影响青铜器腐蚀的主要环境因素

青铜一般是指铜和其它化学元素的合金,中国青铜时代的青铜以锡青铜和铅青铜为主流。青铜腐

蚀是指青铜在与腐蚀物接触时表面层转化成另一种化合物。影响青铜器腐蚀的主要因素一般归为氧化气氛、潮湿环境、酸性环境和可溶性氯离子。王焱等^[1]对三星堆地区青铜文物进行研究后,认为“酥粉锈”产生的原因在于三星堆地区特殊的环境。澳大利亚的 K. P. Fitz Gerald 等^[2]研究了不同国家大气腐蚀条件下产生粉状锈的情况,认为外界环境是影响青铜器腐蚀的重要因素。腐蚀环境的改变,即由出土前的缺氧环境变为富氧环境应是加速青铜器腐蚀的最主要的环境因素。

2 青铜器腐蚀的主要产物

出土青铜器表面附着的大量腐蚀产物,即铜锈,铜锈是出土青铜器的主要特征。通常将青铜器腐蚀产物分为两大类,一类是可以增加青铜文物艺术价值,起一定保护作用的“无害锈”;另一类是使青铜文物酥粉、毁溃,缩短青铜文物寿命的“有害锈”。“粉状锈”是一种恶性膨胀的铜锈,其发展迅速,对青铜器破坏之严重程度,列各类铜锈之首^[3-5]。

青铜器腐蚀产物的主要成分是铜、锡、铅的化合物,同时含有极少量的铁、镍、锌、锰、硅、砷、磷等,及一些未熔融的矿物杂质。被腐蚀的古青铜器,由于自身成分和腐蚀环境不同,其锈色有绿、黄、红、

收稿日期:2008-03-26;修订日期:2008-04-22

基金项目:国家自然科学基金(批准号:20576126),河南省科技攻关项目(批准号:524490018)

白、紫、灰等 20 多种,其中的绿色粉状腐蚀物现在称之为“粉状锈”。据分析,青铜器腐蚀产物有赤铜矿氧化亚铜(Cu_2O)、黑铜矿氧化铜(CuO)、辉铜矿硫化亚铜(Cu_2S)、靛铜矿硫化铜(CuS)、胆矾硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、孔雀石(石绿)碱式碳酸铜 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 、绿铜矿和副绿铜矿碱式氯化铜 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ 、氯化亚铜矿(氯化亚铜 CuCl)等,每一种矿物均有它特有的颜色,所以古代青铜器出土后呈现出色彩斑驳的锈色。

3 研究青铜器腐蚀的方法

3.1 化学法

化学法研究腐蚀,是以化学热力学和化学动力学为指导,对青铜器表面所发生的氧化、硫化等腐蚀现象所进行的化学层面的解释。周剑虹等^[6]从热力学吉布斯自由能方面分析了处于亚稳定状态的氯化亚铜,当接触氧气和水分时转化为碱式氯化铜,并认为这是青铜器腐蚀的主要原因。黄宗玉等研究和分析了青铜器腐蚀产物过渡层的组织和化学成分特征。张展适等^[7]采用地球化学模式程序研究了青铜器的腐蚀过程,认为青铜器的腐蚀大致可分为两个阶段,即第一阶段生成黑铜矿和孔雀石,第二阶段生成白铅矿和锡石等矿物。

3.2 电化学法

从腐蚀机理上讲,青铜器的腐蚀多数属于电化学腐蚀,通常是指在潮湿环境中,电极上进行的一系列电化学反应。因此也常采用电化学方法研究青铜器的腐蚀问题。钟庆东^[8]采用丝束电极研究了铜在 5% NaCl 介质中的缝隙腐蚀行为,在 121 根细铜丝的工作面上加盖玻璃片,使盖片与丝束电极间形成均匀的缝隙,然后进行三电极体系的电化学测量。王菊琳、许淳淳等^[9,10]用动电位扫描法和循环伏安实验模拟大气环境介质中的电化学行为。阿根廷的 Gabriela P. Cicileo^[11],意大利的 C. Chiavari^[12]以及北非的 Nebil Souissi^[13]等分别采用电化学方法通过腐蚀电位、腐蚀电流以及阻抗等参数的测定研究了环境因素以及缓蚀剂对腐蚀的影响。祝鸿范、周浩等^[14-16]在实验中较好地模拟了青铜器小孔腐蚀的阳极过程。笔者^[17]也采用多孔氧电极法重点研究了青铜器腐蚀的阴极过程,即氧的去极化过程,模拟了出土青铜文物在大气条件下的腐蚀情况,初步给出氯化亚铜加速青铜器腐蚀的多孔氧电极机理。

3.3 现代表面波谱技术

近年来,随着表面分析测试技术的发展,运用 X 射线光电子能谱(XPS)、电子能谱(EDAX)、二次离子质谱(SIMS)以及扫描电镜、X 射线衍射等手段^[18-20],可将青铜器由表面到基体进行深度剖析,将腐蚀物成分、形貌、晶态等微观信息特征更多地展现出来。法国 A. Dermaj 等^[21]在 2007 年采用电化学测试与 X 光电子能谱相结合得出三氮唑衍生物 PTS 与铜锈络合成膜,对青铜试片的阳极和阴极过程均有阻化作用。2008 年西班牙 D. de la Fuente 等^[22]最新报道在大气中受到腐蚀的青铜在 Cu_2O 的下层紧贴基体,发现并确定了 CuCl 的存在。魏国峰等^[23]用 Finnigan MA T262 质谱仪和 ICP-AES 测试了不同出土青铜样品的锈蚀产物,探索了原青铜器的矿料来源。罗武干、秦颖等^[24,25]采用 X 射线衍射结合金相分析对墓地青铜样品进行研究,分析出这批青铜锈蚀产物的主要成分,并首次运用显微拉曼光谱(RM)对山东省蓬莱市登州博物馆馆藏古代青铜器的锈蚀产物进行了分析。朱一帆等^[26]用红外发射光谱(FTIR)研究了钝化处理后青铜表面形成的膜,并用原子力显微镜观察膜的微观形貌。陈善华等^[27]采用 XPS 法分析了成都金沙遗址出土青铜文物表面锈蚀层的元素及其化学状态。杨小林等^[28]采用扫描电子显微镜、面探测器 X 衍射仪对新干商代大墓一批青铜器进行了研究。现代波谱技术和电化学测试相结合,为从原子、分子的层次来研究青铜器的腐蚀提供了更先进的手段。

4 青铜腐蚀机理探讨

随着对青铜器腐蚀机理认识的不断深化,已由化学腐蚀、电化学腐蚀逐渐深入到局部点蚀或晶间腐蚀。青铜器物的锈蚀机理实际上是十分复杂的,它与器物所处环境有关,如土壤中的酸碱度、可溶性盐类、细菌、水分,大气中的氧气、臭氧、一氧化碳、近海的盐雾、工业区的有害气体等都有很大的影响。另外与器物本身的基体组成有关,如含锡高的青铜器,表层锡被氧化为氧化锡,形成的锈膜坚硬、致密、光滑,能保护青铜器免受进一步的腐蚀。青铜是铜、锡、铅的三元合金体,从有关金相分析的资料可知,其金相组织中有 α -共熔体和 $(\alpha+\delta)$ 共析体,并有游离铅呈不均匀分布,它们中每一个微区都具有不同的电位,可组成多组微电池,在潮湿的、盐碱性土壤或含氯离子的环境中,极易产生强烈的电化学腐蚀。

所以,即使在同一时代,由于地区不同、青铜器成分不同,其锈蚀程度和锈蚀产物的颜色均表现出很大差异。因此腐蚀现象的千差万别往往掩盖了人们对腐蚀本质的认识,同时也增加了研究的难度。

在 90 年代末,祝鸿范、周浩等^[14-16]将金属的小孔腐蚀机理应用于青铜器的腐蚀,在实验中较好地模拟了青铜器小孔腐蚀的阳极过程。实验中,随着腐蚀过程的进行,阳极区 Cl^- 浓度可浓缩 11.2 倍,铜盐的水解使 pH 值达到 3 呈明显酸性,为认识青铜器的小孔腐蚀规律奠定了基础。

笔者认为^[17,29],青铜器的粉状锈腐蚀属于金属局部腐蚀,遵循金属小孔腐蚀的一般规律,同时,青铜器表面覆盖有大量的腐蚀产物,即各种颜色成分复杂的铜锈毕竟不同于一般的金属制品,因而在腐蚀方面也必然具有自身的规律和特点。正确认识两者之间的联系和区别是解决这一问题的关键。腐蚀膏试验的结果表明:所有粉状固相物可加速青铜器的腐蚀,铜盐有电化学催化作用,氯化亚铜高出其它铜盐 2 个数量级,由此初步提出了加速青铜器腐蚀的氯化亚铜多孔氧电极催化机理。多孔氧电极和电催化现象是理论电化学中的基本概念,已在空气电池和燃料电池中获得实际的应用,但并未引起腐蚀界更多的关注和重视。氧参与金属腐蚀的去极化反应,是一个在三相界面上进行的气体电极过程,对于青铜器而言,由于其表面大量腐蚀产物的存在,这些固相腐蚀物成为固-液-气三相界面的骨架,因此青铜器表面形成了一个高效多孔氧电极的腐蚀体系,这是青铜出土之后被加速腐蚀的重要原因。应用这一概念,可以比较好地解释青铜器腐蚀方面的多种实验现象和结果,该机理的基本观点如下:

(1) 氧的去极化反应,即 $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ 是青铜体系腐蚀反应的控制步骤,它必须在固、液、气三相界面上进行,青铜器表面大量的多孔固相腐蚀物可以为三相界面提供良好的固相骨架。

(2) 不同的固相物因表面的物理、化学性质不同,对氧的去极化反应影响即电催化性能是不同的。当以粉状存在时,所有的铜盐都具有加速腐蚀的作用,传统的粉状锈即碱式氯化铜在此与其它二价铜盐如碱式碳酸铜并无明显区别。

(3) 氯化亚铜对氧的去极化反应具有明显的电化学催化作用,是加速青铜器腐蚀的最有害物质。

5 青铜缓蚀剂的研究

近期,青铜器保护方法由一般的清除粉状锈转

向高效缓蚀剂的研究,缓蚀剂成为青铜器保护的研究热点。1967 年,美国科学家 Madson^[30]首先发表了用苯骈三氮唑(BTA)保护青铜器的研究结果,后被各国文物保护科技人员采用。随着研究的深入,人们发现单独用 BTA 具有局限性,可靠性不高,于是研究使用 BTA 的复配溶液,如在 BTA 中加入 Na_2MoO_4 和 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 等形成系列复配型缓蚀剂以提高缓蚀效率。上世纪末,朱一帆、徐飞等^[31]进行了关于 AMT(2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑)缓蚀剂的研究工作;近期北京化工大学王菊琳等^[32]研究了 0.1% MBO(2-巯基苯骈恶唑)酒精溶液处理覆盖有 Cu_2O 、 CuCl 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 及混合锈的试片,取得了较好的结果。罗马尼亚 L. Muresan 等^[33]2007 年报道了 TMI、PMI、MAT 等多种有机缓蚀剂的研究成果。南美洲的 Rosa Vera 等^[34]研制出新型缓蚀剂 BDTCPP,埃及的 El-Sayed M. Sherif 等^[35]研制出新的缓蚀剂 PTAT,美国的 Christopher J. Mc Namara^[36]研究出微生物类缓蚀剂,均对青铜器具有较好的缓蚀效果。青铜器的小孔腐蚀机理已经获得共识和认可,小孔底部往往是阳极反应的活性区,阳极缓蚀剂只有渗入到小孔底部,并且能在强酸性的环境中形成缓蚀膜才能充分发挥缓蚀效果,这就必然为研究高效缓蚀增加了难度。笔者^[29]从抑制小孔腐蚀氧去极化反应出发,在传统缓蚀剂(BTA)中加入电催化活性抑制剂,明显提高了缓蚀效果,为缓蚀剂的研究指出了一个新的途径。

6 结论及展望

综上所述,表面附着一层成分复杂、色彩各异的腐蚀产物即铜锈是青铜器区别于其它金属制品的一个显著特点,但是铜锈对腐蚀过程影响的研究长期停留在其物理形态是否致密,或仅仅区分为有害锈和无害锈的层面上,显然过于简单。其次,碱式氯化铜因为是粉状,没有保护能力,就被定义为最有害锈,缺乏实验依据。笔者初步提出的加速青铜器腐蚀的多孔氧电极催化机理是对青铜器小孔腐蚀进行的更深一步的探讨。

青铜器的腐蚀是一个很复杂的问题,必然具有其特殊的规律,其标本兼治的有效保护方法还有待于对青铜器的腐蚀机理进行更深一步的研究。

参考文献:

[1] 王焯. 三星堆青铜器“酥粉锈”腐蚀机理的研究与探讨

- [J]. 四川文物,2002(3):83—89.
- [2] K P Fitz Gerald, J Nairn, et al. Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper[J]. Corrosion Science, 2006, 48:2480—2509.
- [3] 范崇正, 吴佑实, 王昌燧, 等. 粉状锈生成的电化学腐蚀及价电子结构分析[J]. 化学物理学报, 1992, 6:479—484.
- [4] 王惠贞, 魏国峰, 朱虹, 等. 商代青铜戈腐蚀机理与保护研究[J]. 考古与文物, 2001(3):93—96.
- [5] 范崇正, 王昌燧, 王胜君, 等. 青铜器粉状锈生成机理研究[J]. 中国科学(B辑), 1991, 21(3):239—245.
- [6] 周剑虹, 刘成, 何朝晖. 出土青铜器是否带有原生“粉状锈”的探讨[J]. 文物保护与考古科学, 2006, 18(2):51—56.
- [7] 张展适, 陈少华, 陈璋茹, 等. 青铜文物腐蚀过程的模拟研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(2):94—99.
- [8] 钟庆东. 采用丝束电极研究金属的缝隙腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19(3):189—192.
- [9] 王菊琳, 许淳淳, 于森. 已锈蚀青铜在大气环境中的腐蚀发展及其保护研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(5):324—327.
- [10] 王菊琳, 许淳淳, 于森. 青铜文物表面腐蚀产物的组成及深度分布研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(3):163—166.
- [11] Gabriela P Cicileo, Miguel A Crespo, et al. Comparative study of patinas formed on statuary alloys by means of electrochemical and surface analysis techniques[J]. Corrosion Science, 2004, 46:929—953.
- [12] C Chiavari, K Rahmouni, et al. Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52:7760—7769.
- [13] Nebil Souissi, Emmanuel Sidot, et al. Corrosion behaviour of Cu-10Sn bronze in aerated NaCl aqueous media electrochemical investigation[J]. Corrosion Science, 2007, 49:3333—3347.
- [14] 祝鸿范, 周浩, 蔡兰坤. 青铜病的闭塞孔穴腐蚀特征的研究[J]. 文物保护与考古科学, 2004, 14(增刊):29—49.
- [15] 祝鸿范. 青铜病的发生与小孔腐蚀的关系[J]. 文物保护与考古科学, 1998, 10(1):7—14.
- [16] 祝鸿范, 周浩. 青铜器文物腐蚀受损原因的研究[J]. 电化学, 1999, 5(3):214—318.
- [17] 冯丽婷, 刘清, 包祥, 等. 青铜器加速腐蚀的多孔氧电极研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 16(3):184—187.
- [18] Maria Cristina Squarzialupi, Gian Piero Bernardini, et al. Characterisation by XPS of the corrosion patina formed on bronze surfaces[J]. Journal of Cultural Heritage, 2002, 3:199—204.
- [19] He Ling, Zhao Qingrong, et al. Characterization of corroded bronze Ding from the Yin Ruins of China[J]. Corrosion Science, 2007, 49:2534—2546.
- [20] C Vazquez-Calvo, M Alvarez de Buergo, et al. Characterization of patinas by means of microscopic techniques[J]. Materials Characterization, 2007, 58:1119—1132.
- [21] A Dermaj, N Hajjaji, S Joiret. Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative[J]. Electrochimica Acta 2007, 52:4654—4462.
- [22] D de la Fuente, J Simancas, M Morcillo. Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures[J]. Corrosion Science, 2008, 50:268—285.
- [23] 魏国峰, 秦颖, 王昌燧, 等. 古代青铜器基体与其锈蚀产物铅同位素对比研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2006, 36(7):771—774.
- [24] 罗武干, 秦颖, 黄凤春, 等. 湖北省出土的若干青铜器锈蚀产物研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(3):157—161.
- [25] 李涛, 秦颖, 罗武干, 等. 蓬莱出土古代青铜器锈蚀产物的显微拉曼光谱分析[J]. 光散射学报, 2007, 19(1):16—32.
- [26] 朱一帆, 付海涛, 李瑛, 等. 青铜表面膜的红外光谱和原子力显微镜分析[J]. 南京工业大学学报, 2004, 26(4):49—52.
- [27] 陈善华, 刘思维, 孙杰. 青铜文物的光电子能谱分析[J]. 材料保护, 2007, 40(2):67—70.
- [28] 杨小林, 李艳萍, 王建平. 新干商代大墓青铜器腐蚀分析研究[J]. 文物保护与考古科学, 2006, 18(4):33—38.
- [29] 冯绍彬, 商士波, 张巍, 等. 应用电位活化理论研究青铜器的腐蚀与保护[J]. 文物保护与考古科学, 2005, 17(1):5—8.
- [30] H Brinch Madson. A preliminary note on the use of benzotriazole for stabilizing bronze objects[J]. Studies in Conservation, 1967, 12(4):163—167.
- [31] 朱一帆, 万俐. AMT及其复合物在青铜表面形成保护膜耐蚀性研究[J]. 南京化工大学学报, 1999, 21(2):16—20.

(下转第45页)

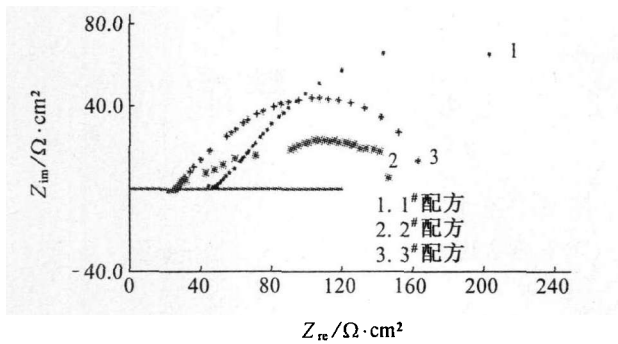


图2 气相防锈纸预膜的 ACM 碳钢电极的 Nyquist 图
ACM 碳钢电极的阻抗值大于 3# 配方气相防锈纸预膜的 ACM 碳钢电极的阻抗值,2# 配方气相防锈纸预膜的 ACM 碳钢电极的阻抗值最低,这表明 1# 配方纸样具有最好的气相防锈能力。

2.3 常规评价

气相缓蚀能力试验后,三种气相防锈纸样下,试样表面均无锈蚀,这表明它们具有较好的气相防锈能力。气相防锈甄别试验结束后,空白试样上出现许多锈点,而气相防锈纸处理的试样表面大部分光亮,用硬橡皮擦去试样表面的腐蚀产物后,计算腐蚀率和缓蚀率,结果见表 3。可以看出,3# 纸样和 2# 纸样缓蚀性能均得到了提高,其中 1# 纸样配方制成的气相防锈纸缓蚀效果最佳,这也支持了电化学测试的评价结果。

表 3 气相防锈甄别试验结果

样品号	失重,g	腐蚀速率,g/m ² ·h	缓蚀率,%
空白	0.042 0	0.100 0	—
1#	0.002 2	0.005 2	94.8
2#	0.006 0	0.014 3	85.7
3#	0.004 1	0.009 8	90.2

3 结 论

(1) 含有复合芳香羧酸盐的 1 号配方气相防锈

(上接第 10 页)

[32] Julin Wang, Chun Chun Xu, Guo Cheng Lv. Formation processes of CuCl and regenerated Cu crystals on bronze surfaces in neutral and acidic media[J]. Applied Surface Science, 2006, 252:6294—6303.

[33] L Muresan, S Varvara, E Stupnisek-Lisac. Protection of bronze covered with patina by innocuous organic substances[J]. Electrochimica Acta 2007, 50:7770—7779.

[34] Rosa Vera, Francisco Bastidas, et al. Corrosion inhibition of copper in chloride media by 1,5-bis(4-di-

纸的防锈性能优于目前常用的含有亚硝酸钠配方的气相防锈纸。

(2) 气相防锈纸的电化学阻抗评价方法与传统的盐雾试验评价方法的结果是一致的,采用电化学阻抗评价方法可以对气相防锈纸的缓蚀性能进行快速评价。

参考文献:

[1] 张安定. 一种无毒性防锈剂的实验结果[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(11):497—498.

[2] 安仲勋, 张大全. 有机多元胺气相缓蚀剂的缓蚀机理和缓蚀机理研究[D]. 上海: 上海大学硕士学位论文, 2003.

[3] 肖怀斌. 气相缓蚀剂的研究与发展[J]. 材料保护, 2000, 33(1):26—28.

[4] 肖 默. 气相防锈纸的现状与发展[J]. 上海造纸, 2003, 34(2):28—42.

[5] Müller, C Oughourlian, M Schubert, et al. Amphiphilic copolymers as corrosion inhibitors for zinc pigment[J]. Corros Sci, 2000, 42:577—584.

[6] 蔡张理, 陆 柱. 含钨酸盐的气相防锈纸的研究[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(12):537—5402.

[7] 蔡健平, 郑逸苹, 刘寿荣. 氯化物、硫污染物对碳钢大气腐蚀的协调作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(4):303—306.

[8] 李志广, 黄红军, 万红敬, 等. 一种新型气相防锈纸的研制[J]. 包装工程, 2006, 27(2):55—56.

[9] 安仲勋, 潘庆谊, 张大全. 新型吗啉类气相缓蚀剂的电化学阻抗研究[J]. 材料保护, 2003, 36(5):14—16.

[10] Zhang D Q, Gao L X, Zhou G D. Morpholinium oligomer as a novel vapor phase inhibitor on the corrosion of mild steel[J]. Corrosion, 2005, 61(4):392—396.

[11] 张大全, 廉进卫, 高立新. 气相防锈纸的电化学评价研究[J]. 材料保护, 2006, 39(9):53—55.

thiocarboxylate-1-dodecyl-5-hydroxy-3-methylpyrazolyl)pentane[J]. Corrosion Science, 2008, 50:729—736.

[35] El-Sayed M Sherif, A M El Shamy, et al. 5-(Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 102:231—239.

[36] Christopher J Mc Namara, Margaret Breuker, et al. Biodeterioration of Inralac used for the protection of bronze monuments[J]. Journal of Cultural Heritage, 2004, 5:361—364.