

# 试述铁质文物的腐蚀与防护技术

陈颢<sup>1,2</sup>

(1.昆明市博物馆 科技保护部, 昆明 650041; 2.云南大学 化学科学与工程学院, 昆明 650091)

**摘要:** 中国作为世界上最早使用铁器的国家之一, 在社会生产力发展的过程中, 起到举足轻重的作用。大部分出土的铁质文物均含有氯化物(电解质), 一旦出现在潮湿的空气中即会发生一系列的电化学反应, 导致铁质文物腐蚀。因此, 研究铁质文物的腐蚀机理及保护技术具有重要意义。概述了铁质文物的腐蚀影响因素及国内外铁质文物的脱盐保护方法。简述了铁质文物有机、无机及复合缓蚀剂的特点、作用机理及研究现状, 介绍了铁质文物的封护材料, 并展望了保护材料和技术在铁质文物保护中的发展趋势。

**关键词:** 铁质文物; 清洗; 脱盐; 缓蚀; 封护

**中图分类号:** TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)10-0247-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.10.037

## Corrosion and Protection Technology of Iron Cultural Relics

CHEN Hao<sup>1,2</sup>

(1.Department of Sci-tech Protection, Kunming Municipal Museum, Kunming 650041, China; 2.School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**ABSTRACT:** As one of the first countries using iron wares in the world, China plays a decisive role in development process of social productive forces. Most of the unearthed iron relics are corroded after a series of electrochemical reactions occur after being exposed in moist air as the relics contain chlorides (electrolytes). Therefore, it is of great significance to study corrosion mechanism and protection technology of iron relics. Corrosion factors of iron artifacts as well as desalination protection method of iron relics at home and abroad were overviewed. Characteristics, function mechanism and research status of organic, inorganic and composite corrosion inhibitors for iron cultural relics were briefly introduced. Sealing protective materials of iron relics were introduced, and development trend of protective materials and technologies in the protection of iron cultural relics were expected.

**KEY WORDS:** iron relics; cleaning; desalination; corrosion inhibition; sealing treatment

继青铜器之后出现的铁器大多是铁和碳的合金, 其出现标志着人类社会生产力的又一次飞跃。中国是世界上最早使用铁器的国家之一, 如商代已经使用铁援铜戈、铁刃铜钺等。铁器的使用在促进生产力发展的过程中, 起到极其重要的推动作用。在众多历史文

物中, 占有一定比重的铁质文物为后人更系统地研究古代社会发展提供了相对可靠的实物资料。

铁器的主要成分为铁(Fe), 化学性质相对于锡(Sn)、铅(Pb)、铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)等金属更为活泼, 更容易被腐蚀。大部分铁质文物因

收稿日期: 2017-06-01; 修订日期: 2017-08-13

Received: 2017-06-01; Revised: 2017-08-13

作者简介: 陈颢(1985—), 男, 硕士, 主要从事文物保护及修复等方面的研究。

Biography: CHEN Hao (1985—), Male, Master, Research focus: the main study of cultural relics protection and repair.

埋于地下的时间较久,被发掘出来前已严重腐蚀。再加上出土后保存大环境的改变,有的铁质文物在被发掘出来很短时间内,就变得面目全非。因此,必须采取多种方法科学保护出土(水)的铁质文物,一般程序为清洁、除锈、脱盐、干燥、补配、粘接与加固、缓蚀等。为了提高铁质文物的耐腐蚀性,最好外加封护层,尽可能保证铁质文物表面少受外界环境的侵蚀。由于早期金属冶炼技术的限制,铁器具有自身结构不均匀、杂质相对较多、稳定性较差的特点,从而更易被腐蚀,采取必要的保护手段尤为重要。因此,铁质文物腐蚀机理及防护技术方面的研究将成为未来文物保护领域的热点课题。

## 1 铁质文物腐蚀因素分析

认识铁质文物的腐蚀机理,有利于更科学地保护文物。铁质文物的腐蚀因素分内因和外因。铁(Fe)比铜(Cu)更活泼,所以在自然环境中,铁质文物远比青铜文物难保存得多。

金属铁利用高温炉冶炼铁矿石而得,本身就处于不稳定状态,极容易受保存环境中的空气、水、酸、碱、盐、微生物等外界因素影响,而产生再矿化,即生锈现象,也就是文物保护行业所提及的金属腐蚀病害。发掘前,铁质文物埋藏环境的土壤透气性、酸碱度、有机质含量,溶解离子的种类和数量、氧化还原电位,微生物的活性等,都会对其腐蚀产生不同影响。

具体产生锈蚀的原因可概括为三点。首先,铁器本身的金相结构差异,其是造成电化学腐蚀的内因。其次,土壤透气性差会影响金属腐蚀的速度。最后,潮湿的环境中,Fe-C容易形成原电池,较容易发生吸氧腐蚀,反应式为(1—5)。

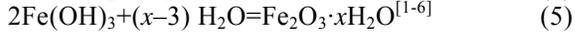
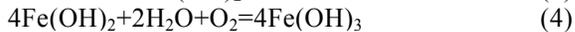
负极(铁)反应:



正极(碳)反应:



腐蚀产物间的二次反应:



## 2 铁质文物的脱盐保护

20世纪90年代,国外曾有报道称<sup>[7]</sup>,因长期埋藏于土壤中,铁质文物随着周围环境的变化而腐蚀加剧,其表面锈层很容易吸收环境中的可溶性盐类,其中,含Cl<sup>-</sup>的盐类对铁质文物的腐蚀有促进作用。

很多研究也表明<sup>[1,8-14]</sup>,大部分出土的铁质文物均含有氯化物(电解质),其一旦出现在潮湿的空气中,即会发生一系列电化学反应,对其进行脱盐清洗是开

展出土铁质文物保护的首要工作。脱盐的方法有很多种,主要包括蒸馏水浸泡脱盐法(H<sub>2</sub>O)、碱性溶液浸泡脱盐法(H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>)、去离子水浸泡法(H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>)、碱性亚硫酸盐还原法(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/OH<sup>-</sup>)、离子电泳法、电解法、等离子体化学法等,这些方法各有优缺点。研究表明,碱性亚硫酸盐溶液(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/OH<sup>-</sup>)的脱盐效率最高,但对器物的外观颜色和锈蚀成分影响很大;去离子水浸泡(H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>)法的脱盐效率最低,但对器物锈蚀成分的影响最小。脱盐完毕后,必须用蒸馏水漂洗文物。在以上传统脱盐技术的基础之上,可以融入现代科技手段(如XRD、ICP、IC、SEM、金相分析),以达到更好的保护效果。

## 3 铁质文物的缓蚀技术

铁质文物即便经过清洗和脱盐,仍有潜在腐蚀危险。要使铁质文物长期保持相对稳定状态,采取必要的缓蚀措施非常重要。

缓蚀剂作为金属腐蚀抑制剂,以适当的浓度和形式存在于环境(介质)中时,可以达到防止或减缓金属腐蚀的作用,且能保持金属本体的物理机械性能不变。但只有在铁器表面上形成致密的保护膜时,铁器才能处于稳定状态<sup>[15-18]</sup>。因此,研究缓蚀剂在铁质文物表面保护方面的应用尤为重要。

### 3.1 有机物与过渡金属离子的复合缓蚀协同作用

20世纪末期,国外曾有专业人士<sup>[19]</sup>对有机物与过渡元素离子化合物之间的缓蚀协同作用进行了研究。在3 mol/L的盐酸溶液中,分别研究了铜离子、锡离子、铈离子和砷离子与乌洛托品对钢铁的缓蚀协同作用。结果表明,乌洛托品和铜离子的协同效果比较显著。国内相关研究起步较晚,在以后铁质文物缓释剂的筛选优化过程中,其协同缓蚀方面的研究值得进一步深入。

### 3.2 单宁酸复配缓蚀剂

张治国、马清林的研究表明<sup>[20-22]</sup>,相对单宁酸(呈酸性)而言,5 mmol/L单宁酸+10 mmol/L硅酸钠+0.05 mmol/L磷酸二氢锌+3 mol/L乙醇胺的单宁酸复配缓蚀剂(呈碱性)作为铁器缓蚀材料,对铁基体的腐蚀较小。其缓蚀后的铁基体表面成膜均匀、稳定,较大程度地提高了铁基体的耐蚀性能,而且,其作用于铁基体表面后,不会改变铁器的原始颜色。其对低硫铸铁的缓蚀效果明显,但对高硫铸铁的缓蚀效率低下。

### 3.3 复合气相缓蚀剂

滕飞、胡钢的研究表明<sup>[23-25]</sup>,复合气相缓蚀剂

WB-1 对带锈铁钱币具有较好的缓蚀保护效果, 而且对新生锈蚀的产生过程能起到阻隔作用, 其使疏松的  $\gamma$ -FeOOH 转变为致密的  $\alpha$ -FeOOH。经其处理后, 文物外观色泽保持原样, 表面能形成牢固的保护膜, 锈层的化学稳定性得到改善, 耐蚀性明显提高。

丁艳梅等人<sup>[26-28]</sup>的研究同样表明, 复合气相缓蚀剂可使铁锈由不稳定状态向稳定状态(以  $\alpha$ -FeOOH、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等为主)过渡, 同时还能在其表面形成保护膜, 以达到很好的保护效果。说明开展缓蚀机理方面的研究, 寻找更为系统的评价缓蚀剂缓蚀效率的方法, 同时加强环保意识, 研究低毒、易生物降解的新型缓蚀剂是大势所趋。

### 3.4 钼酸钠缓蚀作用

于凯等人<sup>[29-31]</sup>的研究表明, 利用  $\text{MoO}_4^{2-}$  的氧化性, 铁器表面锈蚀层经过  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  溶液浸泡后, 可促进有害锈  $\gamma$ -FeOOH 向无害锈  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的转变, 而  $\text{MoO}_4^{2-}$  转换为稳定的  $\text{MoO}_3$ 。同时,  $\text{MoO}_4^{2-}$  还可在锈蚀层与腐蚀产物中的  $\text{Fe}^{2+}$  发生反应生成溶解性较差的  $\text{FeMoO}_4$ , 阻止金属离子的迁移, 并在锈蚀层表面形成含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{FeMoO}_4$  的相对稳定致密保护膜, 从而阻止铁器本体与自然界中的水和空气接触, 达到防腐效果。胡钢等人<sup>[32-33]</sup>的研究同样表明, 钼酸钠缓蚀作用也能提高锈蚀层的耐蚀性能, 使铁器基体在脱盐清洗过程中得到良好保护。钼酸钠的优点是毒性很小、无公害、缓蚀效果明显, 缺点是单独使用时, 需要的剂量大, 成本偏高。

### 3.5 钼酸盐与钨酸盐复合缓蚀体系

张治国等人<sup>[34-36]</sup>曾指出, 钼酸盐、钨酸盐缓蚀剂同属阳极型缓蚀剂, 为“危险性缓蚀剂”。一旦其用量控制不好, 铁器的腐蚀速度反而会加快。但在与某些无机、有机缓蚀剂及分散剂、阻垢剂等按照一定比例混合成复合缓蚀剂时, 其用量明显减少, 缓蚀率显著提高。钨酸盐毒性小, 且不容易导致微生物滋生, 属环境友好缓蚀剂。研究钼、钨系缓蚀剂的协同作用, 不仅能提高缓蚀效果, 而且还能大大降低成本。

### 3.6 硅酸盐缓蚀剂

21 世纪初期, 国外曾有学者<sup>[37-38]</sup>做了关于无机硅酸盐-有机杂化聚合物复合缓蚀性能的研究。结果表明, 有机、无机相间的界面面积变大、相互作用增强, 缓蚀性能明显改善。

沈大娟等人<sup>[39-40]</sup>的研究进一步证明, 单一的硅酸盐无法起到缓蚀作用, 只有玻璃态无定形的聚硅酸盐才能起到缓蚀保护作用。一般 pH 在 7.0~8.5 之间, 其抗腐蚀效果最佳。另外, 温度对其缓蚀效果的影响也比较大。该缓蚀剂的优势是无毒无害, 原料来源丰

富, 成本较低, 适用于多种金属的缓蚀保护, 更重要的是硅酸盐能与  $\text{Fe}^{3+}$  反应生成一层沉淀膜, 可以实现部分铁质文物的带锈保护。不足之处是单独使用时, 缓蚀效果不是很理想, 缓蚀作用时间较长, 极易形成难以清除的硅垢, 且不易抑制, 这也是导致其应用受到限制的原因。在前人研究的基础之上, 探究复配的硅酸盐缓蚀剂值得进一步深入。

### 3.7 有机缓蚀剂

20 世纪末, 国外业内人士<sup>[41]</sup>开始关注环境友好型缓蚀剂(如肉桂醛、糠醛等), 虽然效果不是很明显, 但其为研究高效低毒有机缓蚀剂提供了理论依据。

李园等人<sup>[15]</sup>认为对有机缓蚀剂在铁质文物保护方面的研究还不是很全面, 目前已知的有机缓蚀剂不低于 141 个品种, 主要包括醛类、硫脲及其衍生物、咪唑啉类、苯并三氮唑、胺类缓蚀剂等五大类, 大部分都有一定的毒性。有机缓蚀剂很早就铁质文物保护方面得到了应用, 但对其的系统研究相对较少。在铁质文物缓蚀保护方面曾有人使用过气相缓蚀剂<sup>[42-43]</sup>(如碳酸环乙胺、亚硝酸二异丙胺、亚硝酸二环乙胺及  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等)及有机复合缓蚀剂, 其中, 对苯并三氮唑或糠醛与乌洛托品复配后的研究表明, 二者具有明显的协同效应, 复配后的缓蚀效果得到了明显提高。因此, 合成新型有机缓蚀剂及相互间的复配协同作用将成为未来研究的一个重要方向。

## 4 铁文物的封护

为了更好地保护铁质文物, 增强其抵御大气环境中有害物质的能力, 可缓蚀后再对其表面进行封护处理, 以在铁质文物和外界环境之间建立起保护屏障, 隔离和减缓自然环境中各因素对铁质文物的不利影响, 最终达到延长文物寿命的目的。

### 4.1 传统及合成有机高分子封护材料

目前, 常用的表面封护材料是丹宁、Paraloid B-72 和石蜡等。这些材料各有优缺点, 国内铁质文物保护领域使用频率最高的是丙烯酸树脂 Paraloid B-72, 封护操作后在文物表面会出现光亮; 使用丹宁后, 文物表面容易变黑; 使用石蜡封护后的铁质文物极不稳定, 且在文物表面会出现油腻感。

铁质文物表面封护材料极易受表面处理效果和环境条件的影响, 因此, 确定合理有效的科学保护方法和材料尤为重要, 同时, 研究新的封护材料也非常必要。沈大娟等人<sup>[44]</sup>的研究表明, 将铁质文物进行脱水干燥后, 放入加热熔融的石蜡中, 可达到封护效果。但不适用于大型器物, 只适用于处理较小的器物。因

其局限性,很多天然的封护材料不断被发现使用,如虫白蜡、虫胶、棕榈蜡及蜂蜡等,它们的优点是可以直接刷涂在铁质文物表面,比石蜡容易使用。整体而言,这些传统的有机封护材料还有很多不足之处。所以,很多合成有机高分子封护材料不断得到研究,如干燥快、坚硬耐磨的硝基清漆,黏度低、流动性好、易于渗透的丙烯酸类材料,较高透明性、耐寒性、耐冲击、耐紫外辐照的聚乙烯醇缩丁醛和适于铁质文物带锈保护的甲基三甲氧基硅烷低聚体等。

## 4.2 复合封护材料

何海平等人<sup>[45-48]</sup>的研究表明,改性聚氨酯乳液铁质文物复合封护剂可以明显提高铁质文物耐紫外光老化性能及耐酸、碱、盐性能。用5%BYK系列和三聚磷酸钠的复合分散剂,能将纳米材料控制在封护剂中,并主要以纳米尺度分散。许淳淳等人<sup>[49-51]</sup>的研究进一步证实,复合封护剂充分利用了纳米材料和缓蚀剂的优越性能,使其抗老化性能、耐污染性能及耐腐蚀性能明显得到提高。其均以水作溶剂,具有无味、无毒,较低成本的特点,是一种环保型的铁质文物封护材料。

## 5 展望

铁质文物由于年代和所处环境的差异性,腐蚀机理复杂多变,导致所采用的防护方法也不尽相同。尽管人们在研究铁质文物脱盐保护、缓蚀、封护等方面取得了一定的成绩,在文物保护领域展现了广阔的应用前景,但仍有一些问题亟待解决:

1) 铁质文物受环境因素的影响较大,要使铁质文物长期保持相对稳定的状态,首先要控制其保存环境的温湿度。

2) 继续加强铁质文物腐蚀机理的研究,形成一个相对成熟的、完整的理论体系,为后续开发更多的脱盐、缓蚀、封护材料提供理论指导。

3) 目前,对于缓蚀、封护材料环境影响因素(如介质、温湿度、紫外线等)方面的研究较少。但实际应用过程中,环境因素对铁质文物的缓蚀、封护性能影响较大,加强这方面的研究迫在眉睫。

4) 优良的封护材料才可使铁质文物防护效果增强。因此,在传统封护材料的基础之上,研究出更多耐久性、可去除性优良的复合封护材料,应该作为后续工作的重点。

### 参考文献:

[1] 许淳淳,何海平. 铁质文物的腐蚀与防护[C]//文物保护与修复纪实——第八届全国考古与文物保护(化

学)学术会议论文集. 广州:岭南美术出版社,2004.  
XU Chun-chun, HE Hai-ping. Corrosion and Protection of Iron Cultural Relics[C]//Cultural Relics Protection and Restoration Documentary—Proceedings of the 8th National Conference on Archaeological and Cultural Relics Protection (Chemistry). Guangzhou: Lingnan Fine Arts Publishing House, 2004.

[2] 卢燕玲. 铁仔山古墓群出土铁器腐蚀病害与机理分析[J]. 中国文物科学研究, 2011(3): 36-40.

LU Yan-ling. Analysis on the Corrosion Disease and Mechanism of Ironware in the Tombs of Iron Zhai Mountain[J]. China Cultural Heritage Scientific Research, 2011(3): 36-40.

[3] 王紫色. 铁质文物的土壤腐蚀机理与保护方法研究[D]. 北京:北京化工大学,2008.

WANG Zi-se. A Study on the Soil Corrosion Mechanism and Protection Methods of Archaeological Iron[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.

[4] 申桂云. 铁质文物锈蚀机理及广西出土、出水铁质文物保护研究[D]. 长春:吉林大学,2009.

SHEN Gui-yun. Study on Mechanism of Corrosion of Iron Relics and Protectin Measure of Preserving Iron Relics Unearthed or Effluent in Guangxi [D]. Changchun: Jilin University, 2009.

[5] 廖原,廖晓群. XD8 铁质文物保护剂[J]. 西安科技大学学报, 2001, 21(4): 356-358.

LIAO Yuan, LIAO Xiao-qun. XD8-protective Agent for Iron Relics[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2001, 21(4): 356-358.

[6] 陶宏. 盐业铁质文物锈蚀机理探讨[J]. 盐业史研究, 2000(3): 31-37.

TAO Hong. A Study of the Corrosion Mechanism of Iron Relics of Salt Industry[J]. Salt Industry History Research, 2000(3): 31-37.

[7] SELWYN L S, SIROIS P J, ARGYROPOULOS V. The Corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganeite[J]. Studies in Conservation, 1999, 44(4): 217-232.

[8] 周文晖. 海洋出水铁质文物的保护[J]. 福建文博, 2012(1): 85-87.

ZHOU Wen-hui. The Protection of Iron and Cultural Relics in the Ocean[J]. Fujian Cultural Relics, 2012(1): 85-87.

[9] 张红燕,王浩天. 魏家庄遗址出土铁质文物的脱盐处理研究[J]. 文物保护与考古科学, 2017, 29(1): 78-85.

ZHANG Hong-yan, WANG Hao-tian. Study on the Desalination of Iron Relics Excavated from the Weijiazhuang Site[J]. Sciences of Conservation and Ar-

- chaeology, 2017, 29(1): 78-85.
- [10] 成小林, 张然. 碱性溶液对出水铁器中四方纤铁矿  $\beta$ -FeOOH 相中氯的脱除研究[J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28(1): 1-5.  
CHENG Xiao-lin, ZHANG Ran. Study on the Removal of Chloride from Akaganeite ( $\beta$ -FeOOH)[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2016, 28(1): 1-5.
- [11] 成小林, 陈淑英, 韩英, 等. 氯离子选择性电极测定铁器碱性脱盐溶液中氯离子的含量[J]. 文物保护与考古科学, 2010, 22(3): 10-14.  
CHENG Xiao-lin, CHEN Shu-ying, HAN Ying, et al. Measuring Chloride Ion Concentration in Alkaline Solutions by Chloride Specific Electrode during Treatment of Corroded Iron Objects[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2010, 22(3): 10-14.
- [12] 邵安定. 三种铁质文物脱盐处理对表面锈层影响的对比研究[J]. 考古与文物, 2010, 10(1): 99-102.  
SHAO An-ding. Comparative Study on the Effect of Three Kinds of Iron Artificial Desalination on Surface Rust Layer[J]. Archaeology and Cultural Relics, 2010, 10(1): 99-102.
- [13] 杨小林. 铁质文物有害盐脱除技术阶段性实验研究[C]//中国文物保护技术协会第五次学术年会. 北京: 科学出版社, 2007.  
YANG Xiao-lin. Experimental Study on Harmful Salt Removal Technology of Iron Cultural Relics[C]//China Cultural Relics Protection Technology Association Fifth Academic Annual Meeting. Beijing: Science Press, 2007.
- [14] 曲亮. 一件汉代铁戟的实验室分析与保护[C]//中国文物保护技术协会第七次学术年会. 北京: 科学出版社, 2012.  
QU Liang. Laboratory Analysis and Protection of a Metal in the Han Dynasty[C]//China Cultural Relics Protection Technology Association, the seventh annual meeting. Beijing: Science Press, 2012.
- [15] 李园, 张治国, 沈大焜, 等. 钢铁及铁质文物有机缓蚀剂的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2008, 37(10): 17-19.  
LI Yuan, ZHANG Zhi-guo, SHEN Da-wa, et al. Research Development of Organic Corrosion Inhibitor[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2008, 37(10): 17-19.
- [16] 李乃胜, 马清林. 古代铸铁模拟样品的缓蚀保护及效果评估[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(3): 230-233.  
LI Nai-sheng, MA Qing-li. Corrosion Inhibition of Two Complex Inhibitor Systems on a Simulated Ancient Cast Iron[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(3): 230-233.
- [17] 李乃胜, 马清林, 李向红. 过渡金属离子与有机物对钢铁的缓蚀协同效应[J]. 文物保护与考古科学, 2009, 21(1): 71-75.  
LI Nai-sheng, MA Qing-lin, LI Xiang-hong. Synergistic Inhibition Effect of Transitional Metal Ions and Organic Matter on the Corrosion of Steel[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2009, 21(1): 71-75.
- [18] 祝鸿范, 陆仁杰. 缓蚀处理铁质文物[C]//第九届全国缓蚀剂学术讨论及应用技术经验交流会. 武汉: 华中理工大学出版社, 1995.  
ZHU Hong-fan, LU Ren-jie. Corrosion Treatment of Iron Relics [C]// The 9th National Symposium on Corrosion Inhibitors. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 1995.
- [19] SINGH D D N, SINGH T B, GAUR B. The Role of Metal Cations in Improving the Inhibitive Performance of Hexamine on the Corrosion of Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Corrosion Science, 1995, 37(6): 1005-1019.
- [20] 张治国, 马清林. 单宁酸复配缓蚀剂在铁质文物上的应用研究[J]. 表面技术, 2017, 46(2): 27-32.  
ZHANG Zhi-guo, MA Qing-lin. Application of Modified Tannic Inhibitor in the Iron Relics[J]. Surface Technology, 2017, 46(2): 27-32.
- [21] 张恒金, 张晓岚. 铁质文物的劣化机理与缓蚀保护研究[J]. 草原文物, 2003(2): 90-92.  
ZHANG Heng-jin, ZHANG Xiao-lan. Study on Deterioration Mechanism and Corrosion Protection of Iron Cultural Relics[J]. Grassland Artifacts, 2003(2): 90-92.
- [22] 徐飞, 万俐, 周永璋, 等. 铁质文物高效缓蚀剂的实验室研究[C]//中国文物保护技术协会第四次学术年会论文集. 北京: 科学出版社, 2005.  
XU Fei, WAN Li, ZHOU Yong-zhang, et al. Laboratory Research on Efficient Corrosion Inhibitor of Iron Artifacts[C]//China Cultural Relics Protection Technology Association Fourth Academic Annual Conference Proceedings. Beijing: Science Press, 2005.
- [23] 滕飞, 胡钢. WB-1 型复合气相缓蚀剂对清代带锈铁质钱币文物的保护研究[J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28(1): 18-23.  
TENG Fei, HU Gang. Performance of Volatile Compound WB-1 Corrosion Inhibitor on Rusty Iron Coins of the Qing Dynasty[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2016, 28(1): 18-23.
- [24] 丁艳梅. 金属文物气相缓蚀剂的研制及应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005.  
DING Yan-mei. Study on the Composite Volatile Corrosion Inhibitor (VCI) for Metal Relics[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005.
- [25] 胡钢, 胡沛. 一种复合缓蚀剂对铸铁材料带锈缓蚀

- 保护作用研究[J]. 广东化工, 2016, 43(13): 1-2.  
HU Gang, HU Pei. Inhibition Effect of a Complex Inhibitor for Rusty Cast Iron[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(13): 1-2.
- [26] 丁艳梅, 许淳淳. 复合气相缓蚀剂对铁质文物缓蚀机理的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(4): 241-245.  
DING Yan-mei, XU Chun-chun. Investigation on Inhibition Mechanism of Composite Volatile Corrosion Inhibitor (VCI) for Iron Relics[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006, 18(4): 241-245.
- [27] 潘路, 杨小林. 大型铁质文物现场保护的实验研究[J]. 中国国家博物馆馆刊, 1998(2): 153-160.  
PAN Lu, YANG Xiao-lin. Experimental Research on Site Protection of Large Iron Cultural Relics[J]. Journal of National Museum of China, 1998(2): 153-160.
- [28] 叶琳. 工业 CT 对铁质熏炉和铁质钩镰的结构初步解析[J]. 中国文物科学研究, 2014(4): 53-56.  
YE Lin. A Preliminary Analysis of the Structure of Iron Censer and Iron Hook Shield with Industrial CT[J]. China Cultural Heritage Scientific Research, 2014(4): 53-56.
- [29] 于凯, 许淳淳. 钼酸钠对铁质文物的缓蚀作用研究[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(4): 41-44.  
YU Kai, XU Chun-chun. The Inhibitive Effect of Sodium Molybdate on Iron Relics [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2004, 31(4): 41-44.
- [30] 陶宏. 环境与铁质文物的保护[J]. 四川文物, 1998(4): 67-70.  
TAO Hong. Environment and the Protection of Iron Cultural Relics[J]. Sichuan Cultural Relics, 1998(4): 67-70.
- [31] 乌日罕. 简析铁质文物的除锈方法[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2016, 32(6): 54-56.  
WU Ri-han. Analysis on the Derusting Method of Iron Cultural Relics[J]. Journal of Chifeng University (Natural Science Edition), 2016, 32(6): 54-56.
- [32] 胡钢, 吕国诚, 许淳淳, 等. 铁质文物脱盐过程中的钼酸盐缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(4): 191-204.  
HU Gang, LYU Guo-cheng, XU Chun-chun, et al. Corrosion Inhibition Effect of Molybdate in the Process of Iron Substrate Desalination[J]. Corrosion & Protection, 2007, 28(4): 191-204.
- [33] 田金英, 王允丽. 故宫中轴线室外金属文物现状调查研究[C]//第十三届全国缓蚀剂学术讨论及应用技术经验交流会. 成都: 出版者不详, 2004.  
TIAN Jin-ying, WANG Yun-li. Study on the Status of Outdoor Metal Cultural Relics in the Central Axis of the Imperial Palace[C]//Thirteenth National Corrosion Inhibitors Academic Discussion and Application Technology Experience Exchange. Chengdu: [s.n.], 2004.
- [34] 张治国, 马清林, 梅建军. 钼酸盐与钨酸盐缓蚀体系在钢铁及铁质文物上的应用进展[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(11): 639-641.  
ZHANG Zhi-guo, MA Qing-lin, MEI Jian-jun. Application of Inhibition Systems of Molybdate and Tungstate to Steel and Iron Relics[J]. Corrosion & Protection, 2008, 29(11): 639-641.
- [35] 赵德康. 谈谈出土铁文物的保养[J]. 文物, 1981(12): 59-64.  
ZHAO De-kang. Talk about the Maintenance of Unearthed Iron Cultural Relics[J]. Cultural Relics, 1981(12): 59-64.
- [36] 杨璐, 黄建华, 刘成. 唐代铁佛残块及汉代铁剑的科学分析及有机硅在其保护中的应[J]. 文物保护与考古科学, 2004, 16(1): 33-38.  
YANG Lu, HUANG Jian-hua, LIU Cheng. Analysis of Iron Cultural Relic and the Use of Organic Silica for Conservation[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2004, 16(1): 33-38.
- [37] HAAS K H. Hybrid Inorganic-organic Polymers Based on Organically Modified Si-alkoxides[J]. Advanced Engineering Materials, 2000, 2(9): 571-582.
- [38] HAAS K H, AMBERGSCHWAB S, BALLWEG T. Synthesis and Properties of Hybrid Inorganic-Organic Polymers Based on Organically Modified Si-alkoxides and Their Use for Permeation Control[J]. Ecs Meeting, 2013, 58(48): 419-421.
- [39] 沈大娟, 马清林. 硅酸盐缓蚀剂的研究及其在铁质文物保护中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(5): 568-570.  
SHEN Da-wa, MA Qing-li. Development and Application of Silicate Corrosion Inhibitors for Conservation of Iron Relics[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(5): 568-570.
- [40] ARMSTRONG R D, ZHOU S. Chem Inform Abstract: Corrosion Inhibition of Iron by Silicate Related Materials[J]. Chem Inform, 1989, 20(11): 1177-1181.
- [41] FRENIER W. Development and Testing of a Low Toxicity Acid Corrosion Inhibitor for Industrial Cleaning Applications[J]. Materials Performance, 1997, 36(2): 631.
- [42] 张月玲, 张然. 山东青州香山西汉墓出土凝结铁器锈蚀特征分析及科学保护[J]. 文物保护与考古科学, 2014, 26(1): 54-60.  
ZHANG Yue-ling, ZHANG Ran. Characterization of Corrosion and Scientific Conservation of Iron Artifact

- Clusters Excavated from the Western Han Dynasty Xiangshan Tomb of Qingzhou, Shandong Province[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2014, 26(1): 54-60.
- [43] 许淳淳, 于凯, 李子丰. 铁质文物复合防蚀封护剂的研制及应用研究 I [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 406-410.  
XU Chun-chun, YU Kai, LI Zi-feng. A Composite Protective Agent for Iron Relics Part I [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(6): 406-410.
- [44] 沈大娟, 马立治, 潘路, 等. 铁质文物保护的封护材料[J]. 涂料工业, 2009, 39(1): 17-19.  
SHEN Da-wa, MA Li-zhi, PAN Lu, et al. Coatings Materials Used for Conservation of Iron Relics[J]. Paint & Coatings Industry, 2009, 39(1): 17-19.
- [45] 何海平, 许淳淳. 改性聚氨酯乳液在铁质文物保护中的应用[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(2): 47-54.  
HE Hai-ping, XU Chun-chun. Improvement of Preservation of Iron Relics with Polyurethane Emulsion by Adding Assistant[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2005, 32(2): 47-54.
- [46] 许淳淳, 于凯, 于森. 铁质文物复合封护剂防蚀性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(6): 231-233.  
XU Chun-chun, YU Kai, YU Miao. Anticorrosion Performance of a Composite Protective Agent for Iron Relics[J]. Corrosion & Protection, 2004, 25(6): 231-233.
- [47] 毛维佳. 鸦片战争博物馆馆藏铁器封护材料的适用性研究[D]. 西安: 西北大学, 2014.
- MAO Wei-jia. Study on the Applicability of Iron Seal Material in the Opium War Museum[D]. Xi'an: Northwestern University, 2014.
- [48] 刘彧. 有机-无机杂化纳米 TiO<sub>2</sub> 防护涂层在汉代铁质箭头上的应用[J]. 化工技术与开发, 2009, 38(3): 19-23.  
LIU Yu. Application of Organic-Inorganic Hybrid Nano-material for Conservation on Iron Arrows of Han Dynasty[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2009, 38(3): 19-23.
- [49] 许淳淳, 于凯, 李子丰. 铁质文物复合防蚀封护剂的研制及应用研究 II [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 408-410.  
XU Chun-chun, YU Kai, LI Zi-feng. A Composite Protective Agent for Iron Relics Part II [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(6): 408-410.
- [50] 程蓓, 何积铨. 有机-无机杂化物在铁质文物保护中的应用研究[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(3): 6-12.  
CHENG Bei, HE Ji-quan. Research on Application of Inorganic-Organic Hybrids to the Conservation of Cultural Iron Relics[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2008, 20(3): 6-12.
- [51] 范敏, 傅英毅, 王文鹏, 等. 铁质文物防腐蚀保护材料及应用研究[J]. 广东化工, 2014, 41(14): 72-73.  
FAN Min, FU Ying-yi, WANG Wen-peng, et al. The Anti-corrosion Materials are Applied in the Protection and Research of Iron Cultural Relics[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(14): 72-73.