

中国文物保护技术协会 编

中国文物保护技术协会
第四次学术年会论文集



科学出版社

www.sciencep.com

中國人民銀行 2014 年 12 月 10 日

中國人民銀行國際儲蓄存款 國際收支需求與供給分析

中國人民銀行
國際儲蓄存款部

中国文物保护技术协会第四次 学术年会论文集

中国文物保护技术协会 编

科学出版社

北京

内 容 简 介

中国文物保护技术协会是中国科学技术协会下属的国家一级学会。本论文集收录了中国文物保护技术协会第四次学术年会提交的文物保护、文物研究方面的论文 92 篇, 内容涵盖金属文物保护研究, 石质类、陶瓷类文物保护研究, 古建筑、古遗址、壁画、彩塑保护研究, 纸张、纺织品文物保护研究, 竹、木、骨、角类文物保护研究, 文物分析方法研究等方面。

本书可供文物保护、科技考古工作者及大专院校相关专业师生阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

中国文物保护技术协会第四次学术年会论文集 / 中国文物保护技术协会编. —北京: 科学出版社, 2007

ISBN 978-7-03-018496-2

I. 中… II. 中… III. 文物保护 - 中国 - 学术会议 - 文集
IV. K87-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 012822 号

责任编辑: 孙 莉 王光明 / 责任校对: 邹慧卿

责任印制: 安春生 / 封面设计: 王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 2 月第 一 版 开本: 889 × 1194 1/16

2007 年 2 月第一次印刷 印张: 33 1/4 插页: 2

印数: 1—1 500 字数: 1 030 000

定价: 188.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈科印〉)

以科学的发展观，促进文物科技事业的发展

——在中国文物保护技术协会第四次学术年会上的讲话

文物保护科技事业的科学发展观指的是以科学的态度、科学的思维方式，用科学的方法来进行文物的保护和文物的修复工作。文物是历史的遗存物，是有价值的，概括为历史价值、艺术价值和科学价值，是可以被今天的人们所利用的，也就是在今天的社会生活和社会发展中能起到积极的作用。例如在这里（湖北江陵）出土的越王勾践剑，东海之滨的越王勾践的佩剑，在千里之外的楚国中心出土是很有意思的，证明了战国时期曾经有“晋联吴以抗楚，楚联越以图吴”的史实。在越灭吴以后，楚越接壤，关系非同一般，这是史学家确定的问题。越王勾践剑还是一把艺术造诣很高的十分精美的艺术品。从科技角度来看，越王勾践剑具有吴越青铜兵器的三绝：一是剑身的菱形暗纹，二是剑首的同心圆纹饰，三是铸造中采用不同比例金属组成的双合金结构使佩剑既有锋利的剑刃，又有不易脆断的刚柔相济的特点。这些都反映了当时科学的冶金铸造理念和高超的工艺技术水平。现在经常能见到的不锈的古代青铜器，对其工艺技术之谜的破解都可以作为今天科技发展的借鉴。特别是对铁的使用，恩格斯在《家庭、私有制和国家的起源》中曾讲道：“有铁来为人类服务了，这是历史上起革命作用的各种材料中最后和最重要的。”一般文献记载，我国早在春秋时代就已经开始使用铁器了，大量使用铁器是在战国以后，我们仅仅认识到此层面是远远不够的。如果发现了一件铁器，确定了它的时代并研究了其社会功能，但它所蕴涵的科学价值并没有充分显示出来。河北藁城出土了一件商代的铁刃铜钺，这证明在商代人们已经认识到铁并利用了，但是经过分析检测后发现它们是天上掉下来的陨铁，不是古代人类所冶炼的，仅仅是“自然采集”而被利用的。经过大量的考古发掘和科学的检测分析证明，我国在春秋晚期同时产生了块铁和生铁冶铸两种工艺技术，生铁的冶铸技术的产生为铁的规模化冶炼生产打下了基础。生铁硬而脆，很难有效使用。到了战国初期又出现了生铁的柔化技术和炼钢技术，才真正使铁成为大规模使用的材料。我国的生铁冶铸技术比西方发达国家早了1900多年，而生铁的柔化技术又比西方早了2000多年，这些都反映了我国古代社会高度发达的生产力水平和科学技术水平。这就是古代铁器所反映出来的历史价值和科学价值。由此可见，一切文物、有形的文化遗产，都有无形文化遗产的内涵。我们讲文物的保护，既要保护文物实体的真实性，更重要的是保护其文物价值的科学性，即保护文物内涵的无形文化遗产的科学性和完整性。所以要做好文物的科技保护，首先必须对文物的价值有科学的评估，采用社会科学与现代科技手段进行研究，全面揭示其价值内涵。我们文物保护所采用的一切材料和工艺方法，也要以不损害文物的价值为前提。还是以铁器保护为例，大量出土的铁器已经腐蚀，并且附带有促进腐蚀损坏的活跃因素。以往曾有人采用高温还原的方法，可以不伤金属文物本身进行去锈，部分腐蚀产物还可以还原为铁，而且还消除了腐蚀活跃性因素，对保护铁器的实体是非常有利的。但是经过高温处理，有可能在一定程度上改变了金相组织的结构，使古代冶金史的科学信息遭受损失，也就是文物价值的损失。所以对一切文物的保护处理都要在充分认识文物价值的

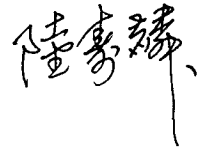
基础上，以保护文物价值为基础进行方法、材料和工艺的研究和使用。

文物保护科技事业的科学发展，从技术的角度来看，社会的一切物质材料，如果被人们所利用并赋予它历史价值都可能成为文物，所以社会上一切学科包括社会科学、人文科学、自然科学、技术科学、美学、艺术，都是文物研究和保护所需要的。我们的文物研究和保护工作应该吸收全人类的一切成果，包括最新科技成果，来发展我们的文物保护科技事业。

从历史角度来看，中国的文物是中国古代的先民们，在当时社会理念的指导下，根据当时社会的需要，在当时社会生产力水平和科学技术水平条件下，以当时的材料和工艺制作而成的。所以对它们的保护必须建立在中国传统工艺技术的基础上。传统工艺技术也是随着整个社会生产力和科技水平的发展而发展、完善的，所以传统的工艺技术也必然和现代科技相结合，才能真正做好我们的文物保护科技工作，这就是我所认识的文物保护科技事业的科学发展的观点。

我国的文物工作者经过长期的实践和研究，确立了我们文物价值的定位：历史价值、艺术价值和科学价值是迄今为止我国乃至世界上最为全面和科学的定位。价值是内涵的本质，其他的都只是在这三大价值基础上发挥的社会功能，同时也可能产生一定的社会效益和经济效益。我国的文物保护法明确了“保护为主、抢救第一、合理利用、加强管理”的十六字方针，这也是我们文物保护科技事业的科学发展的观点。

要实现文物保护科技事业的科学发展，应该认真贯彻文物保护法。文物保护法为文物保护科技事业的科学发展的观点奠定了基础，指出了方向，规定了办法。



中国文物保护技术协会理事长

目 录

- 以科学的发展观，促进文物科技事业的发展——在中国文物保护技术协会第四次学术年会上的讲话 陆寿麟 (i)

金属文物保护

- MBO 对各种锈蚀状态的青铜表面缓蚀性能的研究 王菊琳 许淳淳 丁艳梅 (3)
- 不稳定金属器的技术修复 宋玉军 (10)
- 法门寺金银器蚀变因素分析 杨忙忙 齐扬 (14)
- 故宫环境因素对中轴线鎏金文物影响的现状调查研究 田金英 王允丽 (19)
- 江都大桥镇出土的南朝窖藏青铜器工艺研究 王金潮 田建花 孙淑云 姚智辉 (26)
- 利用铜氨络合原理处理局部粉状锈方法探讨 王春蕾 王方 白志平 (33)
- 两件鎏金青铜器的腐蚀分析与保护 徐军平 郑捷 (38)
- 浅谈南越王墓出土铁器的修复及保护 冯兆娟 (43)
- 青铜鼎的修复 贾文超 (45)
- 清代铁炮的磷化和封护研究 徐飞 万俐 陈步荣 陆海风 (47)
- 一件蟠螭纹青铜鼎的再修复 王景勇 张月峰 (57)
- 现代金银币腐蚀与防腐问题研究 周卫荣 (66)
- 吐尔基山基金银器的纹饰和成分 王志强 (71)
- 不同金属合铸器文物的保护修复研究 雷金铭 胡铭 (73)
- 铁质文物高效缓蚀剂的实验室研究 徐飞 万俐 周永璋 徐有伟 (80)

石质类、陶瓷类文物保护

- 高句丽、渤海瓦当拓片 张玉春 (91)
- 亳州花戏楼砖雕现状分析及保护设想 袁传勋 (94)
- 广东英德摩崖石刻风化原因探讨 成倩 张欢 莫鹏 (102)
- 石铠甲提取方法之比较 杨忙忙 (108)
- 东汉画像石棺文物的保护与修复 李钢 廖继成 王波 (112)
- 从三彩马的修复看修复理念的变化 王五胜 (115)
- 近代釉上彩绘瓷器的修复 李奇 (120)
- 浅谈馆藏陶器的保护与修复 杨小琢 (122)
- 四川地区潮湿气候环境下的陶瓷器文物保护与修复探索 李钢 卫国 (125)
- 宋汝窑深腹碗的修复 高飞 (130)
- 元青花瓷的修复 蒋道银 (133)
- 谈陶器修复、保护工作中的几点感受 郑捷 窦淑梅 (137)
- 陶器的修复与复原 李宁 雷友英 (142)

泉州麒麟壁	胡晓伟 (147)
-------------	-----------

古建筑、古遗址、壁画、彩塑保护

试论青海省古建筑的多层次保护与利用	余玉龙 (155)
西藏哲蚌寺修缮方案设计	王时伟 (160)
试论遭受水患文物建筑的保护	赵仓群 (168)
蓬莱戚继光故居修复设计浅谈	于建华 于海杰 (173)
新技术在古建筑下架油饰地仗修复保护中的应用	倪 斌 (178)
古建筑保护中现代技术的介入与发展	杨 新 (185)
静怡轩的建筑渊源及其复原设计	刘 榕 (191)
云南建水文庙虫害综合防治	沐 蕊 (202)
初探古建筑鎏金构件的再次镀金	曲 亮 (207)
洛阳山陕会馆戏楼木构件的保护	马菁毓 杜 安 (212)
山海关夯土长城保护棚架及相关问题	周双林 于占海 付春江 周之镛 (220)
土遗址搬迁保护技术研究——南京市“江东门遗骸遗址”搬迁保护技术	李克彪 (228)
简论“西湖—良渚遗址”申报世界遗产	张 莘 (238)
关于南越王墓的保护及其问题的思考	陈灿强 (243)
大窑文化遗址四道沟地层剖面的加固保护实验	张恒金 张晓岚 (246)
法库叶茂台 23 号辽墓壁画揭取与保护方法	孙 力 刘 博 (251)
兰州庄严寺壁画揭取及复原	李树若 付有旭 杨金建 唐正显 (257)
仿爱夜蛾成虫排泄物对敦煌石窟壁画的损害及其治理	
..... 汪万福 蔺创业 王 涛 马赞峰 (265)	
大型塑像修复复原研究——武威天梯山大佛的复原修复	李 博 李云鹤 (275)
济南长清灵岩寺四十尊罗汉维修测绘	杨冬梅 李晓峰 (280)

纸张、纺织品文物保护

档案修复中常见问题之管见	刘小敏 (285)
防霉防蛀装裱黏合剂 SDK 产品质量标准的探讨——SDK 性能与最佳取代度的分析和计算	
..... 卢 衡 郑幼明 汪自强 (291)	
古代唐卡清洗之研究	杜 华 白云飞 (298)
馆藏碑帖拓本的修复	谢俭华 (302)
馆藏古籍状况及修复	郭金芳 李 英 (305)
恒温恒湿环境对绘画颜料色牢度影响的试验研究	田金英 (308)
裸藏书画的潜在隐患与保护	刘泽信 (313)
浅谈纸质文物的虫害治理	周玉世 (318)
纸绢文物存放与展示中的保护	李新秦 张亚炜 (322)
纺织品文物上污迹的价值	汪自强 (328)
馆藏出土丝织品的保护技术	姜晓光 (332)
江西新余明墓出土服饰的保护与保管	章国任 (336)
丝织品展剂对纺织品类文物性能影响研究	孙丽娟 杨建洲 白崇斌 (341)

- 紫罗缎绣灵芝曲柄盖修复纪实 王允丽 王 方 张旭光 (350)
 开拓文物保护技术的新领域——生物技术保护丝织品文物简述 荆州文物保护中心 (353)
 影响纺织品保护的主观因素 周 旸 (356)

竹、木、骨、角类文物保护

- 饱水竹筒变色机理的初步研究 方北松 刘姗姗 童 华 金 平 (365)
 郭店竹简的脱色及清洗报告 官琼梅 (372)
 绍兴印山大墓木椁霉菌的硫酰氟杀灭试验 卢 衡 刘 莺 靳海斌 李东风 张遐耘 (375)
 成都商业街船棺、独木棺遗址微生物研究 赵振镛 肖 璘 孙 杰 (381)
 考古饱水木质文物基本特性的界定 夏 璐 (394)
 木质文物色素吸附剂 PVPP 的制备研究 郑幼明 (399)
 南京明代宝船厂遗址出土木器的前期保护工作 王 军 (404)
 馆藏清末雕云龙纹椅的修复 刘文彬 (413)
 武威磨嘴子汉墓新近出土木质文物的保护 卢燕玲 韩鉴卿 田小龙 (417)
 曾侯乙墓墓坑木椁脱水定型时限的估算 周松峦 陈中行 程昌炳 (423)
 试论蚌器封护与修复——以吉林通化万发拨子遗址出土蚌饰为例 王 昭 (427)
 象牙、犀角的特征与鉴定 成小林 (430)

文物分析方法研究

- X 射线探伤技术对汉阳陵陶俑、陶动物成型制作工艺的初步分析 齐 扬 杨军昌 (439)
 X 射线衍射技术在青铜锈蚀分析中的应用 李艳萍 (444)
 便携式 XRF 分析仪在文物研究中应用初探 张 可 詹长法 (449)
 交流阻抗法在评价金属文物封护剂抗腐蚀性中的应用 马立治 (454)
 离子色谱 (IC) 在文物保护中的应用 杨小林 胥 谓 (462)

其 他

- 独乐寺塔出土文物的清理与保护 张俊生 (469)
 对现代文物保护与修复理念的认识 申茂盛 兰德省 (472)
 古墨保存自然老化问题的调查研究 吴来明 徐方圆 解玉林 张 雷 (479)
 贵州文保喜与忧 程学忠 (484)
 建立国家文物保护技术标准的国际背景——意大利文物保护领域标准的建立、制定和发布概况
 詹长法 张晓彤 (488)
 论陈列展览过程中馆藏文物的保护 宋丽萍 (496)
 唐卡漫谈 尚 力 刘树林 楼朋竹 刘恩迪 (499)
 现代远程教育在文博教育培训中应用初探 周 斌 (508)
 新型超分子纳米复合材料在文物保护中的应用前景展望 王云峰 (512)
 中韩在海洋文化遗产保护领域的交流 袁晓春 (517)
 后记 (521)

金属文物保护

MBO 对各种锈蚀状态的青铜表面缓蚀性能的研究

王菊琳 许淳淳 丁艳梅

摘要:用动电位扫描法和循环伏安法 (CV) 研究了 MBO (2-巯基苯并噻唑) 在不同的介质中对青铜的保护效果, 探讨了在模拟大气环境介质 $0.028\text{mol/L NaCl} + 0.01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.016\text{mol/L NaHCO}_3$ 中 MBO 对生长有 CuCl 、 Cu_2O 、碱式氯化铜、混合锈的青铜的保护作用。结果表明: 同种浓度的 MBO 对裸青铜和不同锈蚀状态的青铜表面缓蚀效果大不相同, 其中, 对生长有一价铜 $\text{Cu}(\text{I})$ 腐蚀产物如 Cu_2O 、 CuCl 的青铜阳极过程有一定的抑制作用, 比 MBO 在裸青铜 $\text{Cu}(\text{0})$ 表面的缓蚀效果好, 对生长有二价铜 $\text{Cu}(\text{II})$ 腐蚀产物如碱式氯化铜 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 或混合锈的青铜阳极过程有优异的抑制作用, 使得该青铜处于稳定状态, 腐蚀不再发展。

关键词: 青铜 环境 腐蚀 缓蚀剂 MBO

文物作为反映历史的实物资料具有不可替代性和不可再生性。文物的有效保护, 除了应具有完善、健全的管理制度和有效的保护技术外, 文物的保存环境亦直接影响文物的“寿命”。大气中的湿气、有害气体和酸雨等对文物的侵蚀已成为文物保护工作者日益关注的课题^[1]。既要维护文物原貌、体现少介入原则, 又要防止考古信息被破坏这些特殊要求, 大大增加了文物保护的难度。目前对青铜文物的处理方法主要有: 机械除锈, 超声波清洗, 锌粉转化法, 倍半碳酸钠清洗, 苯并三氮唑 (BTA) 乙醇溶液浸泡, Paraloid B-72 封护等。其中使用无色透明的缓蚀剂溶液进行保护, 是一种简便而有效的方法。苯并三氮唑 (BTA)、2-巯基苯并噻唑 (MBT)、2-巯基苯并噻唑 (MBO) 和 5-氨基-2-巯基-1, 3, 4-噻二唑 (AMT) 等对铜或青铜的腐蚀均有良好的缓蚀作用^[2-6]。但有人怀疑 BTA 是致癌物且 BTA 使腐蚀产物发黑, 反复使用时尤为明显; MBT 使青铜试样表面变黄; AMT 处理后的青铜文物表面略带黄色^[7], 均不能达到文物保护法“不改变文物原貌”的要求。据报道, MBO 对铜的腐蚀具有显著的缓蚀作用, MBO 缓蚀膜的生成与铜本身的腐蚀过程有关, 铜在 $3.0\% \text{NaCl} + 1\text{mmol/L MBO}$ 溶液中处理所得到的缓蚀膜是 MBO 中的 N 和 S 原子与一价铜离子作用, 在电极/溶液界面形成三维的缓蚀膜, 该缓蚀膜基本上不影响外观, 是一种性能优良的缓蚀剂^[8-10]。但 MBO 对青铜文物, 尤其是对已锈蚀的青铜文物保护方面的深入研究、报道甚少。

以前评价缓蚀剂对青铜文物保护效果的优劣大都基于对裸青铜进行的实验研究^[7-10], 而出土的青铜器或常年在大气中放置的青铜器都已被各种锈蚀产物覆盖, 因此本实验首先用裸青铜来考察缓蚀剂 MBO 的缓蚀效果, 再研究被不同腐蚀产物 (如氯化亚铜、氧化亚铜、碱式氯化铜、混合锈等) 覆盖的青铜器采用 MBO 的保护效果。继而针对不同锈蚀表面的青铜研究相应的保护方法。

一、实验方法

(一) 动电位极化曲线测试

采用 Corrtest 腐蚀测试系统进行动电位极化曲线测量,数据的采集和处理均由计算机完成。测量装置为三电极体系,工作电极为仿古青铜试样,化学成分(wt%)为 Cu 94.71, Sn 5.12, Pb 0.17。暴露面积为 1cm^2 ,用水砂纸逐级打磨到 800#,依次用蒸馏水、丙酮清洗。参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。实验温度为室温,实验溶液分别为 3.5% NaCl 溶液, $0.01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.028\text{mol/L NaCl} + 0.016\text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液^[11](该溶液可模拟大气环境介质,见 ASTM D1384)和 $0.05\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液,加入不同浓度的缓蚀剂 MBO,动电位扫描速率为 $1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(二) 实验室模拟生成青铜文物表面各种锈蚀产物

试验材料同上,表面用 300~800 目水砂纸逐级打磨平整,依次用蒸馏水、丙酮清洗,置于充氮干燥器中待用。

(1) 有害锈 CuCl 的生成:裸青铜在除氧的 pH 值为 7.00 的 $0.028\text{mol/L NaCl} + 0.01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.016\text{mol/L NaHCO}_3$ 中, $+0.40\text{V}$ 下恒电位极化 30min^[12],洗净干燥待用。

(2) Cu_2O 的生成:裸青铜在 $0.1\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中, $+0.04\text{V}$ 下恒电位极化 24h^[11]。

(3) 碱式氯化铜 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 的生成:已经生长有 CuCl 的试样,置于空气中,每隔 8h 用去离子水润湿一次,历时 15 天^[12]。

(4) 混合锈的生成方法:已经生长有 Cu_2O 的试样,再在 pH 值为 8.03 的 $0.028\text{mol/L NaCl} + 0.01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.016\text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液中通 CO_2 的情况下,于 $+0.35\text{V}$ 恒电位极化 30min,然后在溶液中于 $+0.85\text{V}$ 恒电位极化 30min,取出后洗净,在空气中每隔 8h 用去离子水润湿一次共计 24h,生成的混合锈中含有 CuCl、 Cu_2O 、碱式氯化铜 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 、碱式碳酸铜 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 、碱式硫酸铜 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ 等。

(三) CV 测试

本试验采用循环伏安法测得的原位电化学谱,研究裸青铜、锈蚀青铜在模拟大气环境中加或未加 MBO 时的电化学行为,比较 MBO 对不同锈蚀表面的青铜缓蚀效果的优劣。测量装置为三电极体系,工作电极为裸青铜、锈蚀青铜,参比电极为 217 型甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。实验温度为室温。电位扫描范围为 $-0.80\text{V} \sim +0.80\text{V}$,扫描速率为 2mV/s 。阳极过程从自腐蚀电位正扫描至 $+0.80\text{V}$,阴极过程以相同速率从自腐蚀电位扫描至 -0.80V 。

二、结果与讨论

(一) MBO 在各种介质中缓蚀性能的研究

1. MBO 在 3.5% NaCl 溶液中对裸青铜的缓蚀性能

图 1 为青铜在 3.5% NaCl 溶液中加入不同浓度 MBO 时的动电位极化曲线。从图可以看出,加

入 MBO 后青铜的自腐蚀电位负移, 并且随着 MBO 含量的增加, 青铜的自腐蚀电位越负; 阳极活性溶解过程的电流密度降低, 加 0.01% MBO 时的电流密度与空白时相比, 溶解速度下降了 10 倍左右; 电流密度也降低, 其中加 0.1% MBO 时电流密度下降得较多。电流密度下降幅度与外加电位有关, 不随 MBO 加入量的增加而增大。MBO 对阴极过程没有影响, 因此 MBO 在该介质中对青铜来说是阳极型缓蚀剂, 因此在使用过程中应该加入足够的量, 但超过这个量后缓蚀剂并不是越多越好。

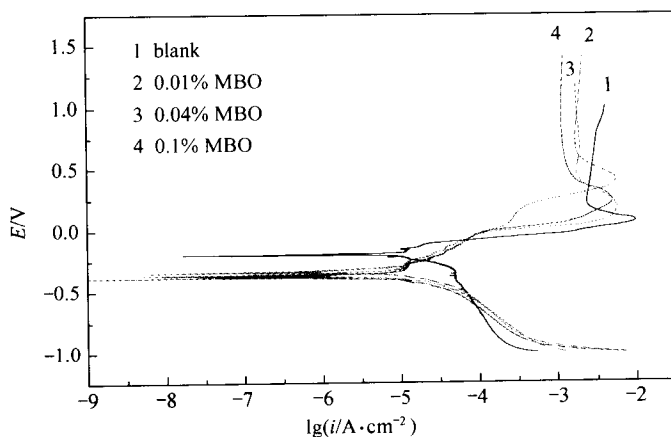


图 1 青铜在 3.5% NaCl 溶液中加入不同浓度 MBO 后的极化曲线

2. MBO 在模拟大气环境中对裸青铜的缓蚀性能

图 2 为青铜在 $0.01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.028\text{mol/L NaCl} + 0.016\text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液中加入不同浓度 MBO 的动电位极化曲线。由图可见, 未加 MBO 时青铜极化曲线的钝化区较短, 腐蚀电流较大, 加入 MBO 后青铜的自腐蚀电位虽然没有变化, 但钝化区变宽了, 腐蚀电流密度降低了, 破裂电位正移了; 随着 MBO 浓度的升高, 缓蚀效率有所增加, 其中 0.1% MBO 相对较好。MBO 在一定程度上抑制了阳极过程。阴极极化曲线与空白时基本重合, 表明 MBO 的加入并没有改变阴极过程。

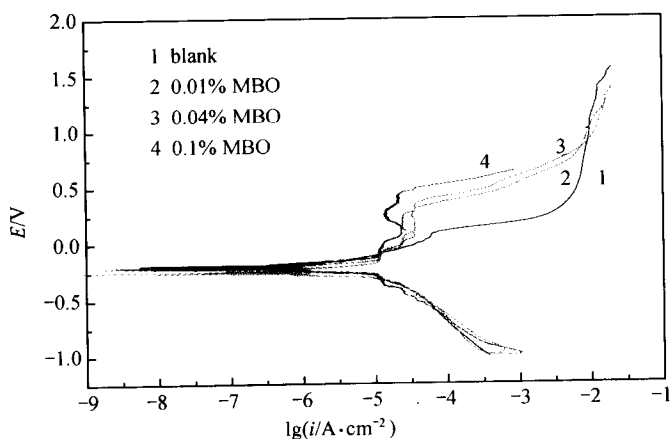


图 2 青铜在模拟大气环境介质中加入不同浓度 MBO 后的极化曲线

3. MBO 在 0.05mol/L H₂SO₄ 溶液中对裸青铜的缓蚀性能

图 3 为青铜在 0.05mol/L H₂SO₄ 溶液中加入不同浓度 MBO 的动电位极化曲线, 由图可见, 加入 MBO 后, 虽然青铜自腐蚀电位几乎没有变化, 但对青铜的阴、阳极电化学过程均有抑制作用, 这种作用不随 MBO 含量在增加而增大。MBO 在酸性介质中对铜具有一定的缓蚀作用。

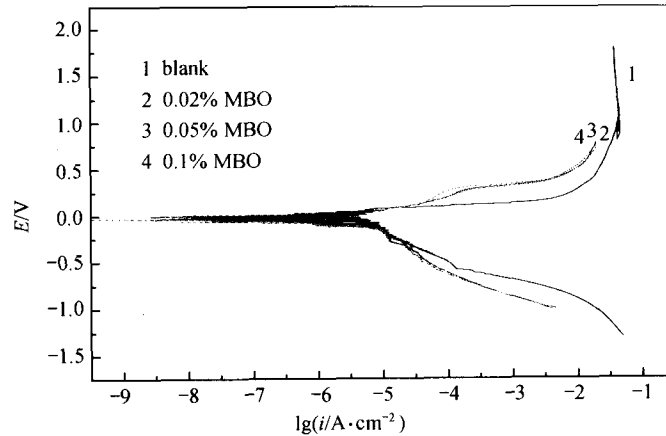


图 3 青铜在 0.05mol/L H₂SO₄ 溶液中加入不同浓度 MBO 后的极化曲线

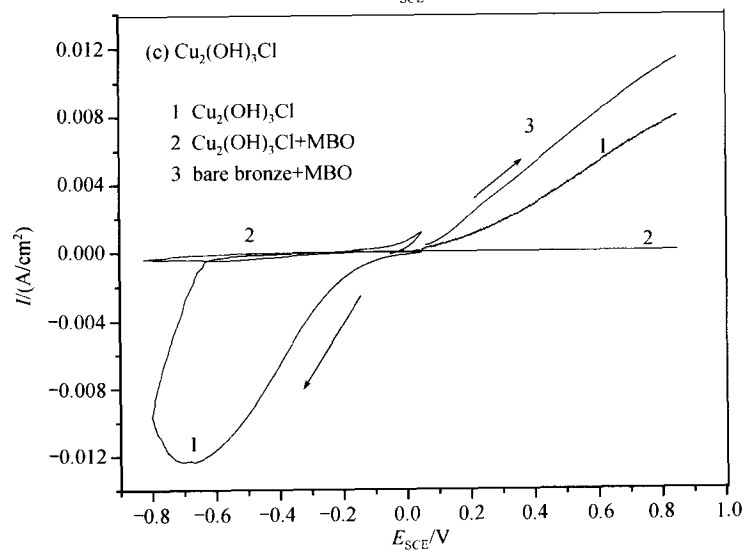
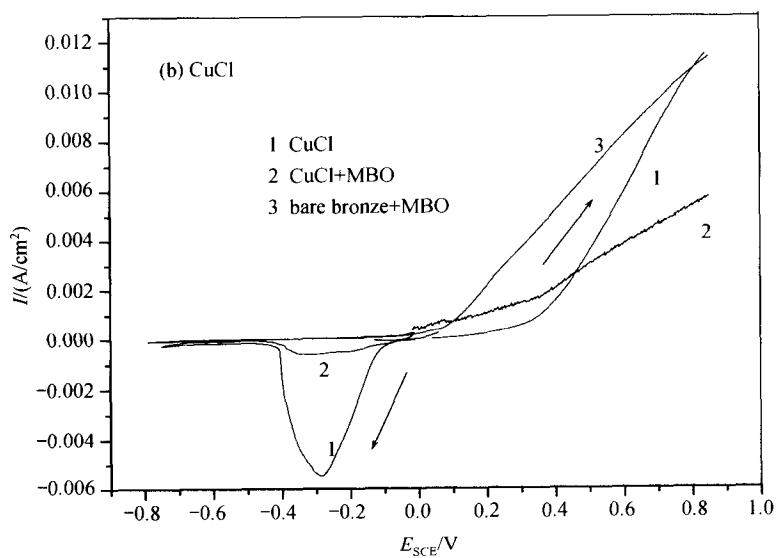
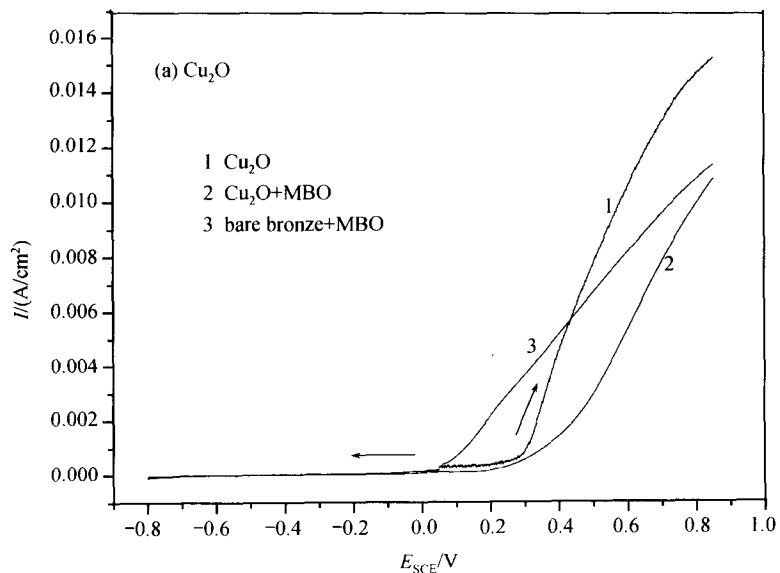
综上所述, MBO 在所研究的三种介质中对裸青铜的腐蚀机理不同, 其缓蚀效果的优劣不仅与介质有关, 而且与青铜所处的腐蚀电位有关, 与 MBO 的浓度没有必然的联系。

(二) MBO 对不同锈蚀表面的青铜缓蚀效果的比较

为了比较 MBO 对不同锈蚀表面的青铜缓蚀效果的优劣, 在模拟大气环境介质中分别加入 0.1% MBO, 对被锈蚀产物覆盖的青铜试样进行 CV 实验, 结果见图 4。

(1) 被 Cu₂O 覆盖的青铜试样在加或不加 MBO 的模拟大气介质中的 CV 曲线见图 4(a), 从图可见, 未经 MBO 处理的试样, 当外加电位较低即从自腐蚀电位 (约 +0.05V) 阳极极化至 +0.30V, 生长有 Cu₂O 的青铜的腐蚀电流很小, 处于钝化区, 但当外加电位从 +0.30V 阳极极化至 +0.80V 时, 腐蚀电流上升速率很快, 最大腐蚀电流密度可达 0.0146 A/cm²。被 Cu₂O 覆盖的青铜试样用 MBO 缓蚀处理后与未用 MBO 处理的试样比较, 在相同电位下腐蚀电流降低, 但最大腐蚀电流密度仍可达到 0.010 A/cm², 比用 MBO 处理的裸青铜的腐蚀电流小, 说明 MBO 易与 Cu₂O 结合而不易与 Cu 结合。图中还原过程曲线几乎平行于横坐标, 可见被 Cu₂O 覆盖的青铜试样在该介质中不发生还原反应, 因此还原过程勿需加 MBO。

(2) 被 CuCl 覆盖的青铜试样加或未加 MBO 后的腐蚀发展过程见图 4(b)。氧化过程: 经 MBO 处理后, 从自腐蚀电位至 +0.47V, MBO 对被 CuCl 覆盖的青铜试样没有缓蚀作用, 从 +0.47V 阳极极化至 +0.80V 电位范围内, MBO 对被 CuCl 覆盖的青铜试样有一定的缓蚀作用, 可使最大腐蚀电流密度从 0.011 A/cm² 降至 0.005 A/cm², 比裸青铜用 MBO 处理时的腐蚀电流密度小。还原过程: MBO 的使用大大地降低了被 CuCl 覆盖的青铜试样的还原电流。图 4(a)、(b) 说明 MBO 与 Cu(I) 化合物形成的缓蚀膜比与 Cu(0) 形成的缓蚀膜缓蚀效果好。



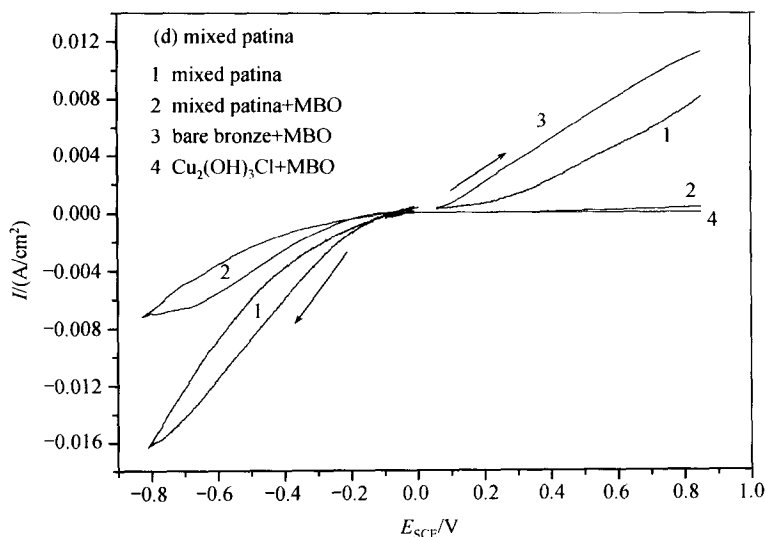


图4 MBO 对不同锈蚀状态的青铜表面缓蚀效果比较

(a) Cu_2O (b) CuCl (c) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (d) mixed patina

(3) 被碱式氯化铜 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 覆盖的青铜试样加或未加 MBO 的腐蚀发展过程见图 4(c)。氧化过程：被碱式氯化铜覆盖的青铜试样经 MBO 处理后腐蚀电流密度几乎等于零，说明试样基本不腐蚀，MBO 的缓蚀效果十分优异。还原过程：被碱式氯化铜覆盖的青铜试样用 MBO 处理后，还原电流几乎降为零。说明 MBO 与 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 结合形成的缓蚀膜非常致密，缓蚀效果优异。

(4) 被混合锈覆盖的青铜试样加或未加 MBO 的腐蚀发展过程见图 4(d)。氧化过程：被混合锈覆盖的青铜试样经 MBO 处理后的腐蚀电流密度远小于未用 MBO 处理和裸青铜用 MBO 处理时的电流密度，略大于被碱式氯化铜 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 覆盖的青铜试样用 MBO 处理后的腐蚀电流密度，MBO 的缓蚀效果优异。还原过程：MBO 的使用降低了还原电流。

比较图 4(a)、(b)、(c)、(d) 可见，用 MBO 缓蚀处理后的青铜，同种浓度的 MBO 对裸青铜和不同锈蚀表面的青铜缓蚀效果大不相同，其中，对生长有一价腐蚀产物如 Cu_2O 、 CuCl 的青铜阳极过程有一定的抑制作用，比 MBO 在裸青铜表面的缓蚀效果好，对生长有二价腐蚀产物如碱式氯化铜或混合锈的青铜阳极过程有优异的抑制作用，使得该青铜处于稳定状态，腐蚀不再发展。MBO 的使用大大地降低了 CuCl 、碱式氯化铜、混合锈的还原电流，即降低了它们在还原过程中对基体的破坏性，增加了还原法除锈的电效率。

综上所述，MBO 对不同状态的青铜表面如 $\text{Cu}(0)$ 、 $\text{Cu}(I)$ 、 $\text{Cu}(II)$ 的缓蚀效果从高到低的顺序为 $\text{Cu}(II) > \text{Cu}(I) > \text{Cu}(0)$ ，因此 MBO 对青铜的保护效果与青铜的表面锈蚀状态有很大关系。

三、结 论

(1) 裸青铜在加有 MBO 的 3.5% NaCl 、模拟大气环境介质 0.028mol/L NaCl + 0.01mol/L Na_2SO_4 + 0.016mol/L NaHCO_3 、0.05mol/L H_2SO_4 溶液中的缓蚀机理不一样，缓蚀效果不明显，其中 0.1% MBO 相对较好。