

# 基于电化学检测对两种金属文物封护材料防水性能评估

许浩<sup>1</sup>, 贾明浩<sup>2</sup>, 胡沛<sup>3,4</sup>, 胡钢<sup>1,5\*</sup>

<sup>1</sup>北京大学考古文博学院, 北京

<sup>2</sup>中国社会科学院考古研究所, 北京

<sup>3</sup>北京化工大学, 软物质工程与高精尖中心, 北京

<sup>4</sup>北京化工大学, 文物保护领域科技评价研究国家文物局重点科研基地, 北京

<sup>5</sup>北京大学考古科学教育部重点实验室, 北京

收稿日期: 2024年8月30日; 录用日期: 2024年9月30日; 发布日期: 2024年10月12日

## 摘要

B72 (Paraloid B-72)与微晶石蜡, 作为传统的保护封护材料, 一直被广泛运用于文物保护修复实践。本研究旨在探究两种封护材料的防水保护性能, 以便更好地指导修复实践, 同时引入电化学噪声技术, 探索其在评估涂层防腐性能的能力。实验使用修复实践中的方式制备涂层, 并使用极化曲线、电化学阻抗谱及电化学噪声三种电化学方法, 结合扫描电子显微镜, 对涂层进行研究。结果表明, B72与微晶石蜡在成膜性和耐水性上各有优劣, 不同的特性表明它们适合运用在不同的场合。此外电化学噪声的结果与常规电化学的测量结果有较好的一致性, 而其无损、便于测量和稳定性要求低的独特优势不仅满足文物保护的原则要求, 也适合金属文物腐蚀情况的现场测量与长期监测。

## 关键词

B72, 微晶石蜡, 电化学测量, 电化学噪声

## Evaluation of Waterproof Performance of Two Types Sealing Materials for Metal Artifacts Based on Electrochemical Testing

Hao Xu<sup>1</sup>, Minghao Jia<sup>2</sup>, Pei Hu<sup>3,4</sup>, Gang Hu<sup>1,5\*</sup>

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

\*通讯作者。

文章引用: 许浩, 贾明浩, 胡沛, 胡钢. 基于电化学检测对两种金属文物封护材料防水性能评估[J]. 材料科学, 2024, 14(10): 1396-1408. DOI: 10.12677/ms.2024.1410154

<sup>2</sup>Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing

<sup>3</sup>Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing

<sup>4</sup>Key Scientific Research Base of Scientific & Technological Evaluation, National Cultural Heritage Administration, Beijing University of Chemical Technology, Beijing

<sup>5</sup>Key Laboratory of Archaeological Science, Ministry of Education, School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing

Received: Aug. 30<sup>th</sup>, 2024; accepted: Sep. 30<sup>th</sup>, 2024; published: Oct. 12<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

**B72 (Paraloid B-72) and microcrystalline paraffin wax, as traditional sealing materials, have been widely used in cultural relics preservation and restoration practices. The aim of this study was to investigate the waterproof preservation performance of these two sealing materials in order to better guide restoration practices, and to introduce the electrochemical noise (EN) to explore its ability in evaluating the anticorrosive performance of coatings. The coatings were prepared in the same way as in restoration practice and were investigated using three electrochemical methods, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise, in conjunction with scanning electron microscopy (SEM). The results showed that B72 and microcrystalline paraffin wax had their own advantages and disadvantages in terms of film formation and waterproof performance. The different properties indicated that they were suitable for different applications. In addition, the results of electrochemical noise were in good agreements with those of conventional electrochemical measurements. Its unique advantages of non-destructive, easy to measure and low stability requirement not only satisfy the principle requirements of cultural relics preservation, but also are suitable for on-site measurements and long-term monitoring of corrosion of metal artifacts.**

## Keywords

**B72, Microcrystalline Paraffin Wax, Electrochemical Testing, Electrochemical Noise**

Copyright © 2024 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

我国是一个拥有悠久历史的文明古国，历史的发展伴随生产技术的发展，留下了青铜器、铁器等具有丰富历史、艺术和科学价值的金属文物。这些文物在出土后需要经过一系列措施进行保护，包括除锈、脱盐清洗、缓蚀和封护等过程。封护就是在金属文物表面涂一层防护层，以阻隔水分、氧气和其他有害成分，从而保护文物[1]-[3]。尽管目前有各种新式的封护材料被学者们研发与使用[4]-[6]，但在许多修复实践中，人们依旧保持较保守的心态，选择长期以来使用最多的封护材料，例如微晶石蜡与 Paraloid B-72 (B72) [7]-[9]。因此对它们的防护效果评测就尤为重要。

涂层防护效果检测方法有浸泡腐蚀法、挂片法、色差分析及紫外光照射法等[10][11]，这些方法耗时长且得到的结果较为浅显，缺少定量数据。相比之下，电化学方法能够快速测量，得到量化的电化学参

数,更能结合金属自身的电化学腐蚀对腐蚀机理进一步探究[12]。目前极化曲线以及电化学阻抗谱技术已经成熟运用在金属文物缓蚀封护材料的筛选与测评中,成为缓蚀封护材料性能评价的重要方法[4] [8] [13] [14]。

除了极化曲线与电化学阻抗谱之外,电化学噪声在工业领域也常用于防腐涂层的评价。电化学噪声技术起源于上世纪60年代[15],一般在ZRA(零电阻电流计 Zero Resistance Ammeter)模式[16] [17]下使用双工作电极与一个参比电极来记录电压与电流随时间的波动。Huttunen [18]等人使用电化学电流噪声表征铜管表面镀锡涂层的耐蚀性,测量结果与宏观热力学腐蚀研究结果一致。Jorge [19]等人对比了煤焦油环氧涂层钢的电化学噪声与电化学阻抗谱数据,二者具有一致性,并认为电化学噪声较阻抗适合于长时间的腐蚀监测。Naderi [20]等人使用电化学噪声研究改性锌铝聚磷酸盐环氧涂层的防护行为,磷酸锌改性对环氧涂层的保护性能有很大影响,同时阻抗获得的 $R_{ct}$ 与噪声获得的 $R_n$ 表现出相关性。除了应用外,电化学噪声的测量模式也在不断改进,最简单的盐桥SB [21] (Salt Bridge)模式需要两个工作电极,难以实现实地监测,Mills 和 Mabbutt [22] [23]改进出只需一个工作电极的单基板SS (Single Substrate)模式和不需要连接工作电极的NOCS (No Connection to the Substrate)模式。Jamali [24]认为测量点位太多会造成数据指向的不确定性,改进了一种单电池SC (Single Cell)模式。电化学测量模式的改进使其能够走出实验室中的理想环境,实现腐蚀的实地监测。

电化学噪声无损、测量简单而迅速及稳定性要求低的特点满足文物保护的原则,也适合进行实地的腐蚀监测。因此电化学噪声技术在金属文物的腐蚀监测方面有很大的前景。本文拟使用极化曲线、电化学阻抗谱以及新引入的电化学噪声技术,辅助以扫描电子显微镜技术,测评封护材料微晶石蜡与B72在长时间浸泡下的防水保护性能及电化学行为变化,以期对实践修复具有指导作用,同时探究电化学噪声技术对防腐涂层评价的可行性。

## 2. 样品制备及测试

### 2.1. 样品制备

无锈A3铁片制备:先使用磷酸酒精(5%磷酸+10%酒精)溶液超声浸泡除去铁片表面附着的油膜,之后使用600、1000、3000目砂纸依次打磨后抛光,抛光后使用无水乙醇擦拭表面。

微晶石蜡膜的涂布:参考文物保护实践[2] [3]中微晶石蜡封护层的涂布方式。将微晶石蜡放入烧杯中加热熔化,再将A3铁片放入烧杯中浸泡数秒后取出。

B72膜的涂布:参考同上。制备2%的B72丙酮溶液,再使用涂刷的方式在A3铁片表面涂布B72。

### 2.2. 测试方法及仪器

对于制备好的铁片,分为空白组、B72封护组和微晶石蜡封护组,每组两个试样。测试样片浸泡在质量分数3.5%NaCl的电解质溶液中,相隔一段时间进行电化学测试,电化学测试仪器使用科思特CS350,参比电极为饱和Ag/AgCl参比电极,对电极为铂网电极。

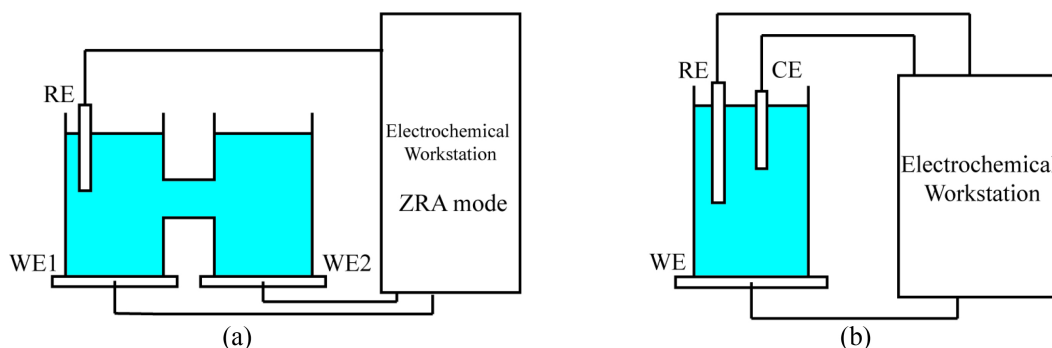
根据测试方法的极化干扰程度由小到大,依次对待测样品进行电化学噪声测试、电化学阻抗谱测试、极化曲线测试。

电化学噪声测试(30 min,采样频率10 Hz)→电化学阻抗(两个工作电极均测量,测试频率范围 $10^5\sim 10^{-2}$  Hz)→极化曲线(弱极化区,±0.1 V,主要测量极化电阻)

为满足电化学噪声测试要求,依据文献中的涂层评估方法[22] [25] [26],采用最基本的盐桥(Salt Bridge)连接方式,测试电化学噪声与电化学阻抗谱、极化曲线分别使用不同的接线方式,具体如图1所示。

在测试完成后,使用扫描电子显微镜观察表面腐蚀前后的形貌变化。扫描电子显微镜使用 Thermo

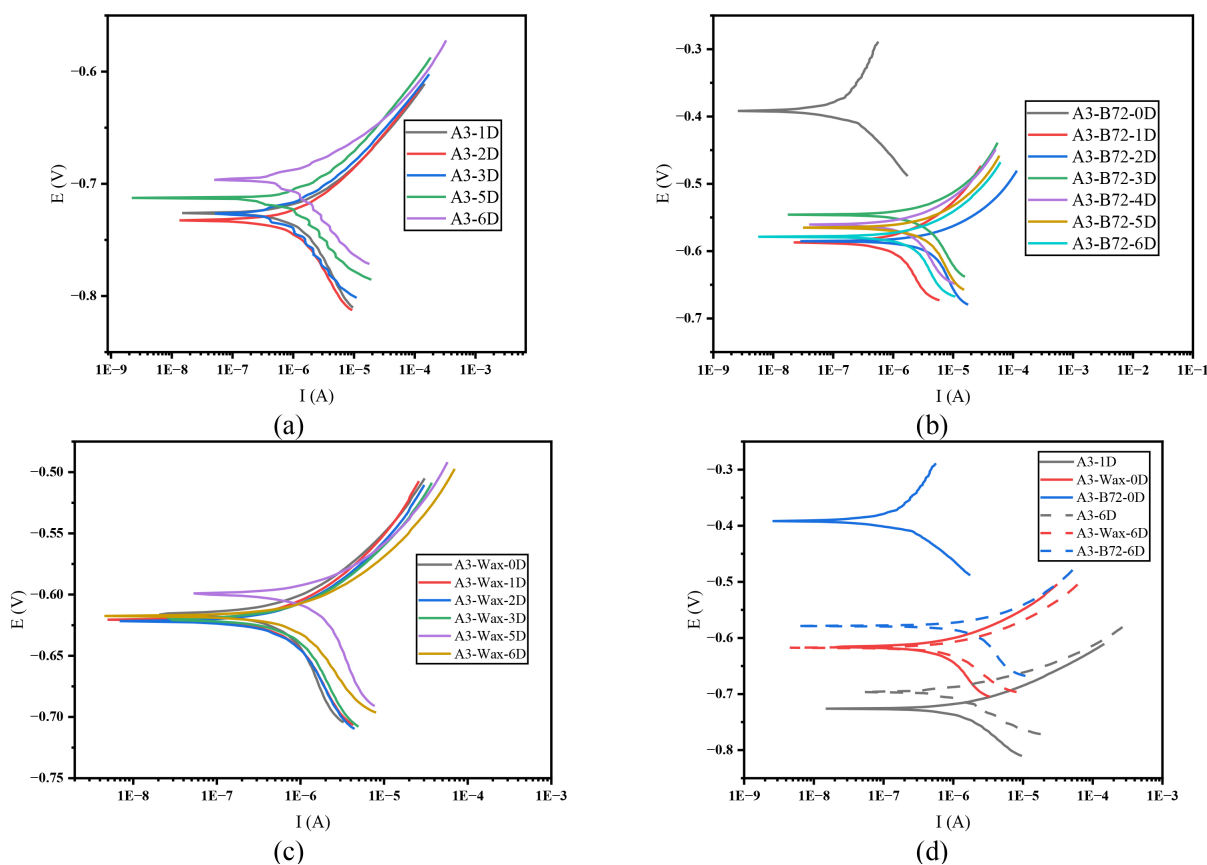
Fisher Scientific Quattro ESEM, 搭配 EDS 系统 Thermo Fisher Scientific Quattro ESEM EDS, 加速电压 10~15 kV, 束流 3.5~4.0, 成像选择二次电子像。



**Figure 1.** The arrangement for (a) EN and (b) EIS and polarization curves  
**图 1.** (a) 噪声测试接线图与 (b) 阻抗与极化曲线测试连接图

### 3. 实验结果

#### 3.1. 极化曲线



**Figure 2.** The polarization curves of (a) the blank group; (b) The B72 group; (c) The microcrystalline paraffin wax group and (d) The comparison between them

**图 2.** (a) 空白组; (b) B72 组; (c) 微晶石蜡组极化曲线及 (d) 对比

图 2 展示了极化曲线的测试结果。极化曲线主要从自腐蚀电位、自腐蚀电流以及极化电阻来评估体系的耐腐蚀能力。腐蚀电流与极化电阻从直观上衡量腐蚀速率，自腐蚀电位从腐蚀发生的难易程度来表征腐蚀。在前面学者们的研究[4][13][14]中，抗腐蚀性能提升，一般伴随自腐蚀电位正移(相较原来)，腐蚀电流减小以及极化电阻上升。空白组在测试期间较为稳定，腐蚀电位稳定在 $-0.7$  V 左右；B72 组在测试，初期(0 d)有比空白组和微晶石蜡组较高的腐蚀电位( $-0.4$  V)，说明耐蚀性比其余两组好，但在 1 d 之后迅速下降到 $-0.6$  V 左右，耐蚀性减弱，之后便稳定在 $-0.6$  V 附近；微晶石蜡组则同样较为稳定，腐蚀电位在 $-0.63$  V 左右波动，处于 B72 组与空白组之间。图 2(d)展示了测试初期与末期各组之间的极化曲线对比。

对于极化电阻，使用科思特的 C-view 软件进行对弱极化区( $\pm 0.02$  V)拟合。结果如下所示，极化电阻  $R_p$  为两个工作电极极化电阻的平均值。

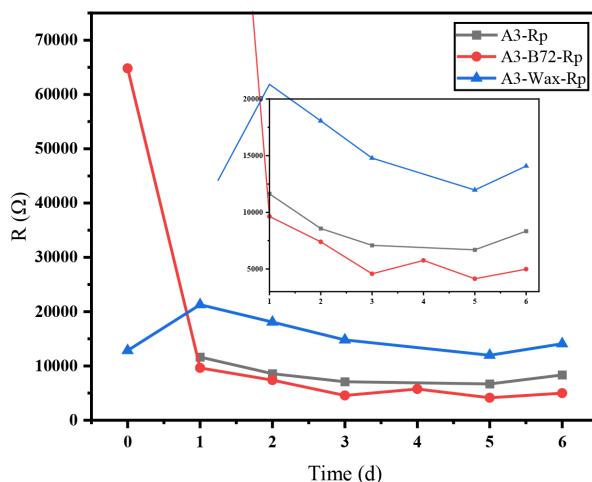


Figure 3.  $R_p$  for each group at different immersion times  
图 3. 各组极化电阻随时间变化图

由图 3 可知，浸泡初期，B72 具有较好的保护作用，但短时间浸泡之后(1 d)，极化电阻值由  $65$  k $\Omega$  降低至  $10$  k $\Omega$ ，后续在  $5\sim 10$  k $\Omega$  波动，阻值甚至小于空白组。而微晶石蜡组在测试期间较稳定，阻值在  $10\sim 20$  k $\Omega$  之间波动。

由极化曲线测试可知，B72 在初期具有优越的保护作用，但耐水性较差，短暂浸泡后膜破裂，腐蚀电位下降，极化电阻值降低，几乎失去作用。而微晶石蜡初期保护效果较 B72 差，但耐水性好，具有长期稳定的特点。

### 3.2. 电化学阻抗谱

电化学阻抗数据使用科思特的 Z-view 软件进行处理，结果如下。电化学阻抗谱主要从阻抗模值与相位图来评估测试体系。阻抗模值能最直观反映出测试体系的耐蚀性，而相位图能反映出被测体系的电路结构，进而反映体系的性质。

对于空白组，阻抗模值可见图 4(a)，阻抗模值在  $2$  k $\Omega\sim 3$  k $\Omega$  之间波动，相对稳定，整体趋势略有下降。相位图可见图 4(b)，时间常数对应频率从  $1$  Hz 减小至  $0.2$  Hz，峰右移，但高频区相位角没有变化，表明新生成的疏松锈层没有成膜，但相较于原始纯铁表面，极化难度提高，整体趋于稳定。

对于 B72 组，图 5(a)反映出阻抗模值变化较大，从最初的  $100$  k $\Omega$  降低至  $2$  k $\Omega$ 。相位图可见图 5(b)，在 0 d，B72 封护组的成膜性较好，两个时间常数以及高相位角表明其成膜效果好。但 1 d 后，相位角迅速下降，即便两个时间常数(峰)可见，但 B72 封护组膜的完整性与防护性破损，伴随阻抗模值的下降，抗

腐蚀性能大大下降。

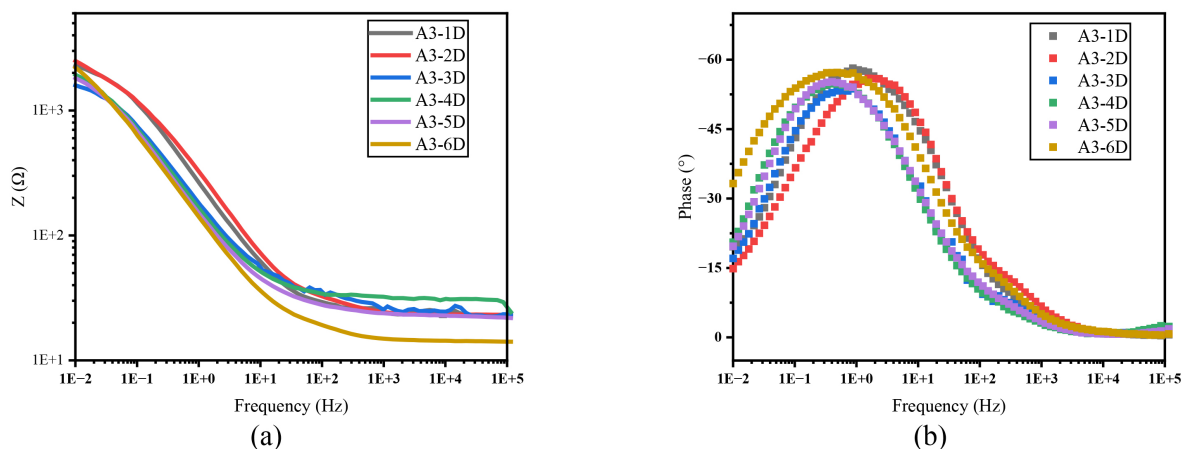


Figure 4. (a) Impedance modulus and (b) phase of the blank group at different immersion times  
图 4. 空白组随时间变化的(a) 阻抗模值与(b) 相位图

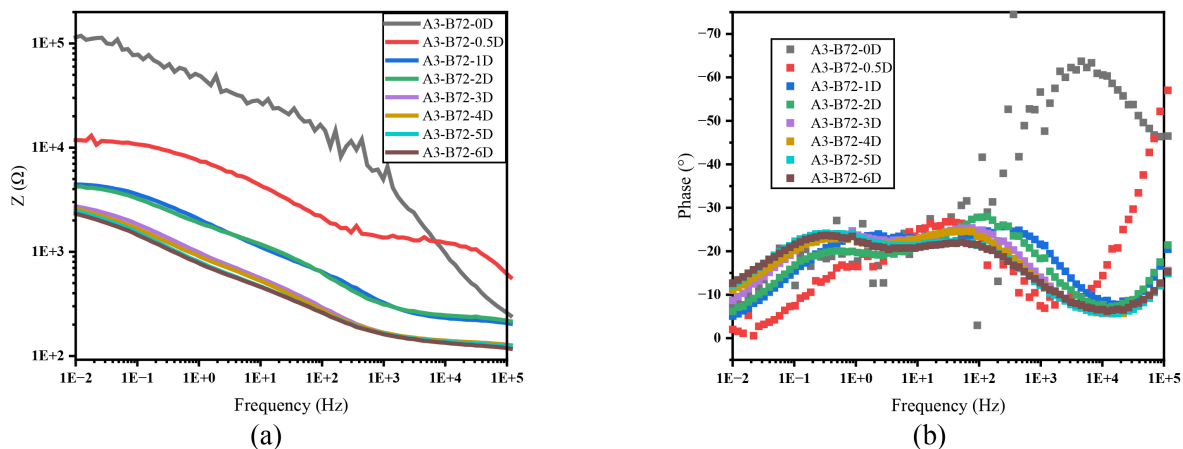


Figure 5. (a) Impedance modulus and (b) phase of the B72 group at different immersion times  
图 5. B72 组随时间变化的(a) 阻抗模值与(b) 相位图

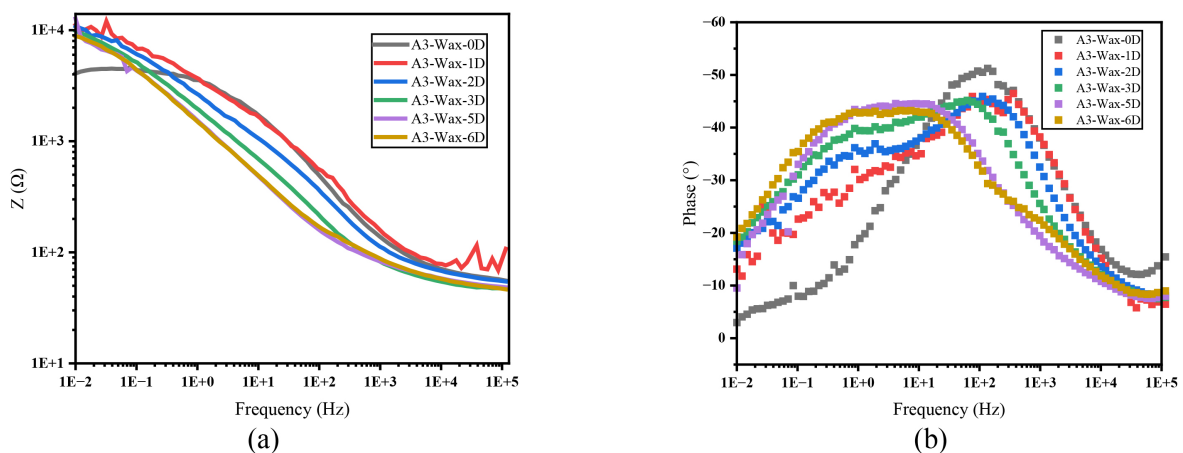
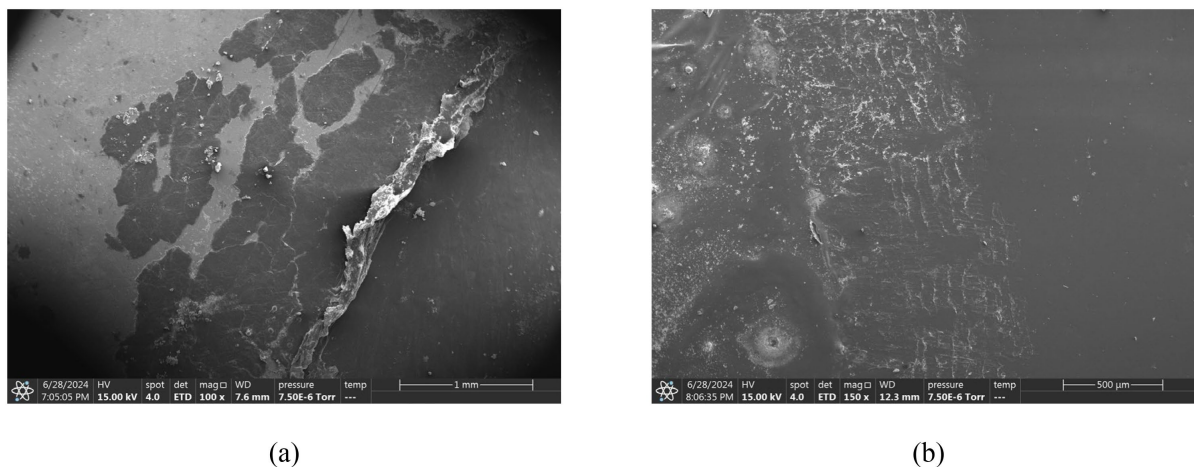


Figure 6. (a) Impedance modulus and (b) phase of the microcrystalline paraffin wax group at different immersion times  
图 6. 微晶石蜡组随时间变化的(a) 阻抗模值与(b) 相位图

对于微晶石蜡组, 图 6(a)反映阻抗模值相对稳定, 在  $10\text{ k}\Omega$  左右。高频区的低相位角表明石蜡膜已经产生较大破裂, 整体成膜性较差, 结合测试结束后的电镜分析发现是石蜡膜被测试设备较大压力而压裂导致, 而 B72 膜则仅有压痕而未被压裂, 如图 7, 其中图 7(a)右下部分与图 7(b)左部分均为测试面。但石蜡组整体生成的锈蚀较为稳定, 在浸泡后期相位图上低频段( $0.1\text{ Hz}\sim 10\text{ Hz}$ )的平台表明体系有钝化趋势, 可见图 6(b)。



**Figure 7.** (a) Cracked microcrystalline paraffin wax film and (b) B72 film with indentation  
**图 7.** (a) 被压裂的石蜡膜与(b) 压出压痕的 B72 膜

通过电化学阻抗结合电镜分析, 我们可知 B72 膜具有较好的成膜性, 在初期阻抗模值较高, 能达到  $100\text{ k}\Omega$ , 但浸泡后基体与膜层结合力下降, 阻抗模值迅速下降, 膜层保护作用失效。微晶石蜡膜则质脆而易裂, 会存在原生缺陷, 但其与基体较强的结合力及优秀的耐水性导致腐蚀扩散缓慢, 到后期甚至有钝化倾向, 可见图 6(b)。极化曲线与电化学阻抗谱分析均表明, B72 较差的耐水性使其不适合在潮湿的环境下使用, 微晶石蜡在耐水性的优秀表现使它适合使用在一些潮湿或难以稳定控制的环境。

### 3.3. 电化学噪声

对获取的电化学噪声数据进行时域分析与频域分析, 时域分析获得的噪声电阻  $R_n$ , 被认为能与极化电阻等同[27]-[29], 具有相同的表征能力; 频域分析中电流的功率密度(PSD)图能从功率密度的角度衡量电流密度, 进而反映腐蚀速率, 噪声阻抗  $Z_n$  被认为与阻抗模值等同, 能直接反映腐蚀速率[30]-[33]。

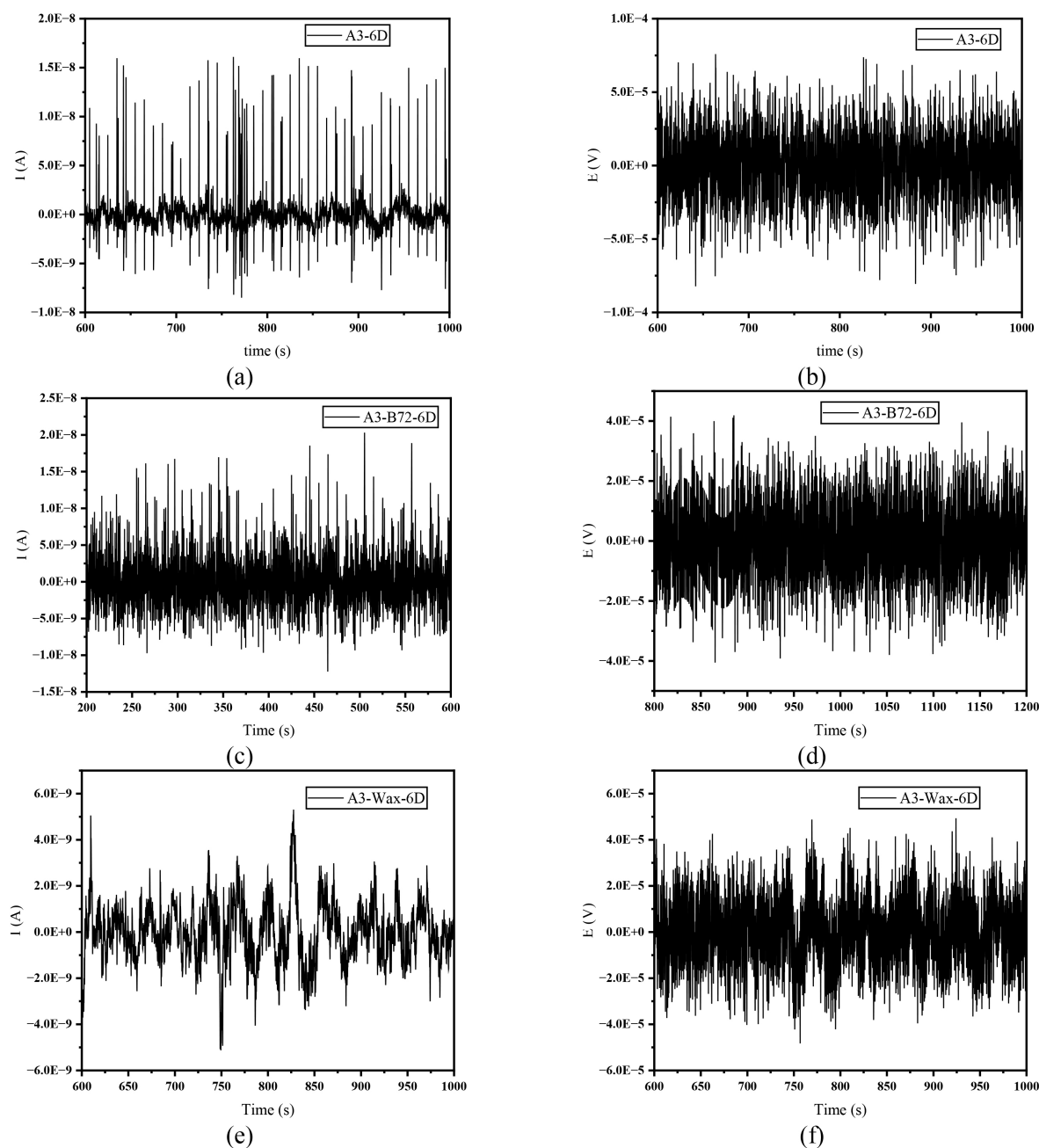
噪声数据使用 Matlab 自编程序进行直流漂移趋势去除, 去除直流趋势后, 噪声的部分数据如图 8 所示。

时域分析使用 Matlab 自编程序进行直流漂移趋势去除, 再使用 EXCEL 软件计算电压与电流的标准偏差及噪声电阻  $R_n$ ,  $R_n$  可根据公式(1)计算[27]得出, 其中  $\sigma_V$  代表电压的标准偏差,  $\sigma_I$  代表电流的标准偏差。

$$R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I} \quad (1)$$

频域分析使用 ECG-COMON 网站[34]-[36]上提供的 PSD 曲线自计算程序, 程序参数设置如下: 取 1024 个点、共 17 段进行线性去直流趋势与频谱计算, 并使用 Hanning 窗进行加窗处理, 噪声阻抗满足公式(2) [37], 其中  $\Psi_V$  代表电压的 PSD,  $\Psi_I$  代表电流的 PSD。

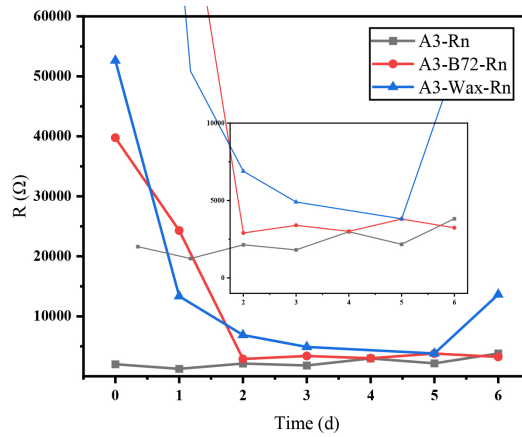
$$Z_n(f) = \sqrt{\frac{\Psi_V(f)}{\Psi_I(f)}} \quad (2)$$



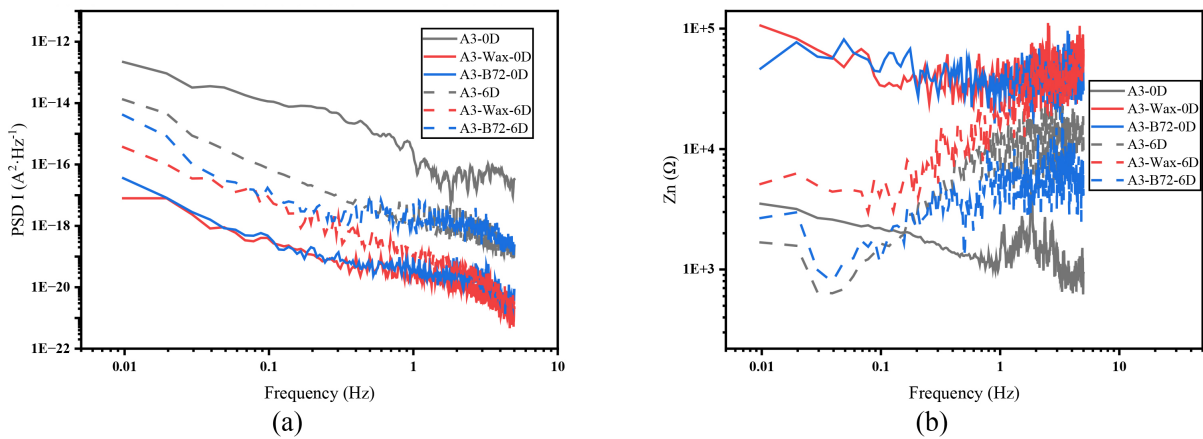
**Figure 8.** Raw data of (a) (b) the blank group; (c) (d) the B72 group and; (e) (f) the microcrystalline paraffin wax group  
**图 8.** 空白组(a) 电流; (b) 电压; B72 组 (c) 电流; (d); 电压; 石蜡组 (e) 电流; (f) 电压原始数据图

由图 9 可知, 噪声电阻表明 B72 膜与微晶石蜡膜在初期均有较好保护作用, 但保护效果在 2 d 内迅速衰减, 阻值从 60~40 k $\Omega$  下降至小于 10 k $\Omega$ , 仅比空白组略高。在中期, 微晶石蜡组阻值较 B72 组偏高, 且在末期微晶石蜡组的阻值有回升的倾向, 这与阻抗反映的钝化现象相吻合。微晶石蜡膜良好的耐水性与和基体紧密的结合力抑制了腐蚀进一步发展。





**Figure 9.** Rn for each group at different immersion times  
**图 9.** 各组噪声电阻随时间变化图



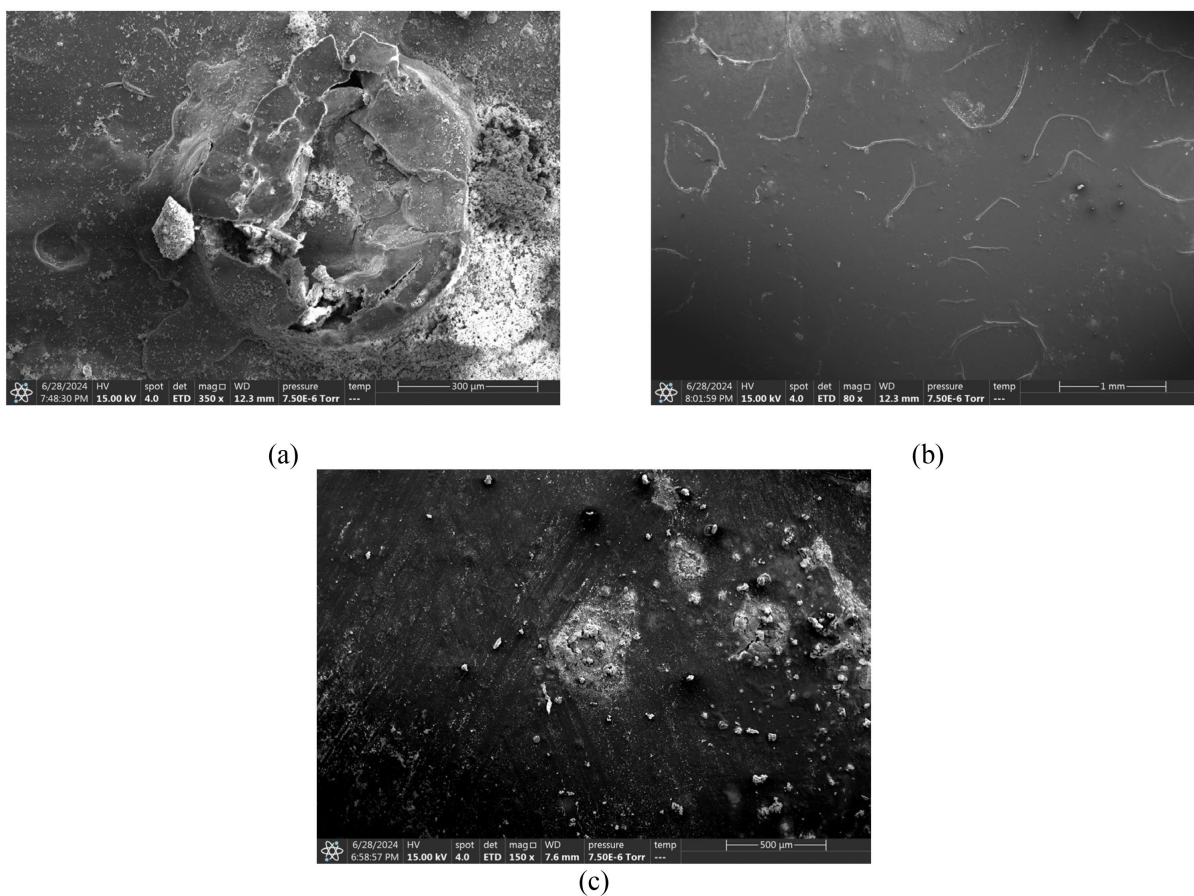
**Figure 10.** Comparison of (a) current PSD and (b) the noise impedance of the three groups at different immersion times  
**图 10.** 各组(a) 电流 PSD 和(b) 噪声电阻随时间变化图

电流 PSD 图可见图 10(a)，浸泡初期(0 d)，黑色实线(空白组)在测量频率范围内的功率密度均大于蓝色(B72 组)与红色实线(微晶石蜡组)，以低频(0.01 Hz)为例，空白组的功率  $5 \times 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$  大于封护处理组(B72 组及微晶石蜡组)的功率  $5 \times 10^{-16} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$ ，功率相差  $10^4$  倍，说明空白的电流功率密度大于封护处理组。可知封护处理组的腐蚀速率是小于空白组的。随着浸泡时间增加，浸泡后期(6 d)空白组由于腐蚀趋于稳定，功率密度减少，从  $5 \times 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$  降低至  $1 \times 10^{-14} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$ ，腐蚀速率减小。而封护组由于保护膜破损，功率密度增大，以低频为例，从  $5 \times 10^{-16} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$  增大至  $1 \times 10^{-14} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$  (B72 组)和  $1 \times 10^{-15} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$  (微晶石蜡组)，腐蚀速率增大，且 B72 组增加幅度大于微晶石蜡组，体现在蓝色虚线整体高于红色虚线。

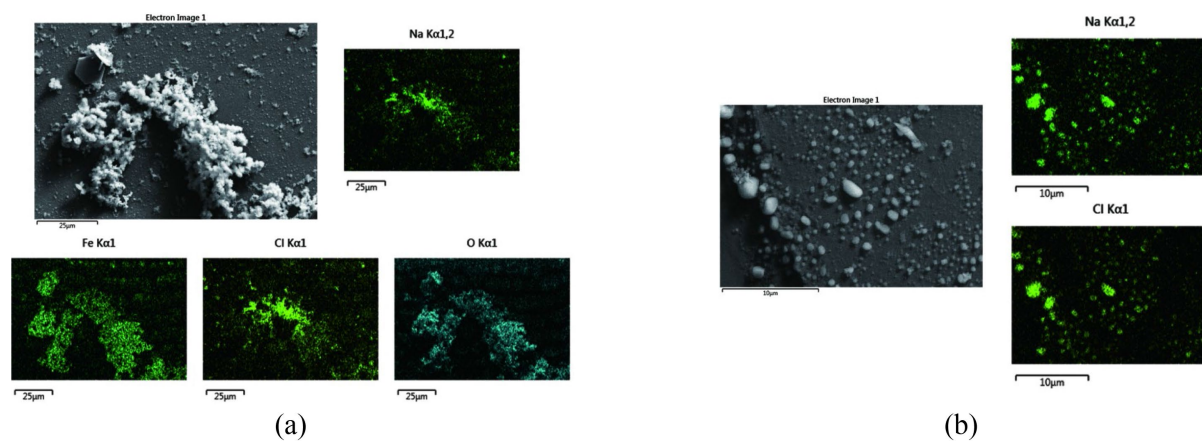
噪声电阻与阻抗模值等同，重点观察低频段，可见图 10(b)，发现其也反映出类似电流 PSD 的情况。浸泡初期(0 d)，B72 与微晶石蜡均具有 100 kΩ 的阻值，而空白组仅有 3 kΩ。至末期(6 d)微晶石蜡组阻值减小至 6 kΩ，B72 组则降至 4 kΩ，空白组降至 2 kΩ，微晶石蜡的阻值曲线整体高于 B72，说明其长期的耐蚀效果优于 B72。

时域分析与频域分析的结果均表明，B72 与微晶石蜡均在初期具有较好的保护作用，但在长期的耐蚀性方面，微晶石蜡要优于 B72，说明微晶石蜡的防水性能优于 B72。

### 3.4. 扫描电子显微镜



**Figure 11.** Pitting and film surface condition of (a); (b) the B72 group (c) and the microcrystalline paraffin wax group  
**图 11.** 浸泡后(a); (b) B72 组及(c) 微晶石蜡组的孔蚀及膜表面形态图



**Figure 12.** The scanning area and the elemental distribution of (a) the B72 group and (b) the microcrystalline paraffin wax group  
**图 12.** (a) B72 组与(b) 微晶石蜡组的 EDS 扫描区域及元素分布

通过扫描电镜观察 B72 组与微晶石蜡组的腐蚀情况。B72 组的点蚀中明显有锈蚀撑裂膜层的现象，

孔蚀的孔径接近 500  $\mu\text{m}$  且有扩展趋势, 且 B72 膜层浸泡后出现褶皱, 如图 11(a)与图 11(b), 说明在水的浸泡下, B72 膜与基体逐渐失去结合力, 膜在失水干缩后便在基体表面形成褶皱, 膜结构的损坏, 对应于电化学行为中极化曲线腐蚀电位的下降、阻抗谱模值的下降和相位图中相位角的下降以及电化学噪声中电流功率的上升和噪声阻抗的下降。而微晶石蜡组的点蚀仅在原缺陷处发育, 孔径上小于 B72 组, 膜层与基体结合紧密, 没有剥离迹象, 膜层也未有褶皱, 如图 11(c), 对应于电化学行为中极化曲线腐蚀电位的稳定、阻抗谱相位图在后期出现钝化现象以及长时间浸泡下噪声电阻阻值的回升。

对 B72 膜与微晶石蜡膜表面的附着物进行 EDS 能谱分析, 如图 12 所示。结果表明, B72 膜表面的附着物为铁的氧化物, 如图 12(a), 说明基体的腐蚀不仅仅在裂缝和孔洞中发生, 在完好的膜层上也缓慢的进行, 进一步证明膜层与基体失去结合力, 导致水的侵入和腐蚀的发生, 而微晶石蜡膜表面的球状附着物为 NaCl 晶粒, 而无锈蚀产物, 如图 12(b), 这说明微晶石蜡膜与基体结合紧密, 而 B72 膜则相反。

## 4. 结论

本文结合上述实验研究, 能够得到以下结论:

1) B72 与微晶石蜡作为封护材料, 都能对基体起到一定程度的保护作用。对 B72 的分析结果表明, B72 具有良好的成膜性, 在初期能带来优于微晶石蜡的保护作用, 但较差的耐水性会使得其在遇水后失去与基体的结合力, 进而丧失保护作用。

2) 微晶石蜡的分析结果表明, 石蜡质脆易裂, 在初期没有很可观的保护作用, 但其优秀的耐水性能使腐蚀蔓延缓慢, 在长期浸泡腐蚀中较 B72 稳定。

3) B72 与微晶石蜡在耐水性的差异, 表明它们在实践中有不同的运用领域。对于馆藏环境良好可控或所处环境常年干燥的金属文物, 推荐使用 B72 进行封护, 对于馆藏环境难以调控或室外的金属文物, 则推荐使用微晶石蜡进行封护。

4) 电化学噪声能良好表征基体、涂层、涂层间以及它们随时间变化的耐蚀性差异, 与极化曲线、电化学阻抗谱的结果有较好的一致性。电化学噪声无损、便于测量及稳定性要求低的优点, 适用于金属文物腐蚀的现场测量以及长期的腐蚀监测。

## 基金项目

国家重点研发计划项目(No. 2020YFC1522100)。

## 参考文献

- [1] 许淳淳, 潘路. 金属文物保护全程技术方案[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [2] 王蕙贞. 文物保护学[M]. 北京: 文物出版社, 2009.
- [3] 黄克忠, 著. 中国文化遗产研究院, 编. 中国文物保护与修复技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [4] 芮书静, 邵帅, 李振兴, 等. 碳钢表面缓蚀封护膜的制备及耐蚀性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(3): 267-271.
- [5] 章月, 杨隽永, 冯向伟, 等. 新型文物封护保护材料氟橡胶耐紫外性能研究[J]. 文物保护与考古科学, 2022, 34(1): 49-54.
- [6] 田兴玲, 贾政, 赵旭辉. 新型封护材料 ZS-922 对青铜文物保护效果的评价研究[J]. 材料保护, 2020, 53(9): 32-38.
- [7] 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.
- [8] 齐迎萍, 李振兴, 冯绍彬. 铁质基体表面缓蚀-封护工艺研究[J]. 材料保护, 2019, 52(10): 96-99.
- [9] 王子尧. 由金属文物的封护兼谈文物保护原则[C]//中国文物保护技术协会第七次学术年会论文集. 扬州: 扬州博物馆, 2012: 49-55.
- [10] 滕飞, 胡钢. WB-1 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.

- [11] 张英蓉, 曲亮. 故宫室外铁质文物封护剂评价方法研究[J]. 文物保护与考古科学, 2021, 33(4): 118-127.
- [12] 陈丽姣, 李宁, 胡会利, 等. 检测涂层防护性能的电化学方法[J]. 涂料工业, 2008, 38(5): 53-57, 60.
- [13] 滕飞, 井宇阳, 胡钢. 铸铁文物复合气相缓蚀剂的复配与研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(3): 265-270.
- [14] 贾明浩, 胡沛, 胡钢. 儿茶素对模拟古代铁质文物的稳定化保护[J]. 腐蚀与防护, 2022, 43(1): 1-7.
- [15] Iverson, W.P. (1968) Transient Voltage Changes Produced in Corroding Metals and Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, **115**, Article 617. <https://doi.org/10.1149/1.2411362>
- [16] Eden, D.A., Hladky, K., John, D.G., et al. (1987) Electrochemical Noise—Simultaneous Monitoring of Potential and Current Noise Signals from Corroding Electrodes. *CORROSION*. NACE.
- [17] Hladky, K. and Dawson, J.L. (1981) The Measurement of Localized Corrosion Using Electrochemical Noise. *Corrosion Science*, **21**, 317-322. [https://doi.org/10.1016/0010-938x\(81\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0010-938x(81)90006-8)
- [18] Huttunen-Saarivirta, E. and Tiainen, T. (2002) Characterising the Quality of Chemical Tin Coatings on Copper by Electrochemical Current Noise Method. *Applied Surface Science*, **191**, 106-117. [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(02\)00153-8](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(02)00153-8)
- [19] Valentini, C., Fiora, J. and Ybarra, G. (2012) A Comparison between Electrochemical Noise and Electrochemical Impedance Measurements Performed on a Coal Tar Epoxy Coated Steel in 3% NaCl. *Progress in Organic Coatings*, **73**, 173-177. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.012>
- [20] Naderi, R. and Attar, M.M. (2009) Electrochemical Study of Protective Behavior of Organic Coating Pigmented with Zinc Aluminum Polyphosphate as a Modified Zinc Phosphate at Different Pigment Volume Concentrations. *Progress in Organic Coatings*, **66**, 314-320. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.08.009>
- [21] Mills, D.J. and Mabbutt, S. (2000) Investigation of Defects in Organic Anti-Corrosive Coatings Using Electrochemical Noise Measurement. *Progress in Organic Coatings*, **39**, 41-48. [https://doi.org/10.1016/s0300-9440\(00\)00098-9](https://doi.org/10.1016/s0300-9440(00)00098-9)
- [22] Mabbutt, S.J. and Mills, D.J. (1998) *Technical Note* Novel Configurations for Electrochemical Noise Measurements. *British Corrosion Journal*, **33**, 158-160. <https://doi.org/10.1179/bcj.1998.33.2.158>
- [23] Mabbutt, S., Mills, D.J. and Woodcock, C.P. (2007) Developments of the Electrochemical Noise Method (ENM) for More Practical Assessment of Anti-Corrosion Coatings. *Progress in Organic Coatings*, **59**, 192-196. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.09.017>
- [24] Jamali, S.S., Mills, D.J. and Sykes, J.M. (2014) Measuring Electrochemical Noise of a Single Working Electrode for Assessing Corrosion Resistance of Polymer Coated Metals. *Progress in Organic Coatings*, **77**, 733-741. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.12.014>
- [25] Jamali, S.S. and Mills, D.J. (2016) A Critical Review of Electrochemical Noise Measurement as a Tool for Evaluation of Organic Coatings. *Progress in Organic Coatings*, **95**, 26-37. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.02.016>
- [26] Jamali, S.S. and Mills, D. (2021) An Assessment of Intrinsic Noise of Pseudo-Reference Electrodes and Instrumental Noise to Enable Reliable Electrochemical Noise Measurements in Situ on Organically Coated Metal. *Electrochimica Acta*, **398**, Article ID: 139279. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139279>
- [27] Chen, J.F. and Bogaerts, W.F. (1995) The Physical Meaning of Noise Resistance. *Corrosion Science*, **37**, 1839-1842. [https://doi.org/10.1016/0010-938x\(95\)00089-3](https://doi.org/10.1016/0010-938x(95)00089-3)
- [28] Gusmano, G., Montesperelli, G., Pacetti, S., Petitti, A. and D'Amico, A. (1997) Electrochemical Noise Resistance as a Tool for Corrosion Rate Prediction. *CORROSION*, **53**, 860-868. <https://doi.org/10.5006/1.3290271>
- [29] Mansfeld, F. and Xiao, H. (1994) Response to "Comment on 'electrochemical Noise Analysis of Iron Exposed to NaCl Solutions of Different Corrosivity'" [J. Electrochem. Soc., 140, 2205]. *Journal of The Electrochemical Society*, **141**, 1403-1404. <https://doi.org/10.1149/1.2148757>
- [30] Dawson, J.L., Eden, D.A. and Carr, R.N. (1992) Production of Electrochemical Impedance Spectra Uses Spontaneously Occurring Potential Noise between Array of Electrodes to Produce Electrochemical Impedance Spectra, WO9216825-A1; AU9215649-A; GB2269458-A; GB2269458-B; US5425867-A. World Intellectual Property Organization.
- [31] Bertocci, U. and Huet, F. (1997) Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements: III. Influence of the Instrumental Noise on the Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, **144**, 2786-2793. <https://doi.org/10.1149/1.1837896>
- [32] Bertocci, U., Gabrielli, C., Huet, F., Keddarn, M. and Rousseau, P. (1997) Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements: II. Experimental Tests. *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 37-43. <https://doi.org/10.1149/1.1837362>
- [33] Bertocci, U., Gabrielli, C., Huet, F. and Keddarn, M. (1997) Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements: I. Theoretical Analysis. *Journal of The Electrochemical Society*, **144**, 31-37. <https://doi.org/10.1149/1.1837361>

- [34] Bosch, R., Cottis, R.A., Csecs, K., Dorsch, T., Dunbar, L., Heyn, A., *et al.* (2014) Reliability of Electrochemical Noise Measurements: Results of Round-Robin Testing on Electrochemical Noise. *Electrochimica Acta*, **120**, 379-389. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.093>
- [35] Ritter, S., Huet, F. and Cottis, R.A. (2010) Guideline for an Assessment of Electrochemical Noise Measurement Devices. *Materials and Corrosion*, **63**, 297-302. <https://doi.org/10.1002/maco.201005839>
- [36] Huet, F. and Ngo, K. (2019) Electrochemical Noise—Guidance for Improving Measurements and Data Analysis. *Corrosion*, **75**, 1065-1073. <https://doi.org/10.5006/3211>
- [37] Xia, D., Song, S., Behnamian, Y., Hu, W., Cheng, Y.F., Luo, J., *et al.* (2020) Review—Electrochemical Noise Applied in Corrosion Science: Theoretical and Mathematical Models Towards Quantitative Analysis. *Journal of the Electrochemical Society*, **167**, Article ID: 081507. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab8de3>