# 微量铟和锡对银合金抗变色及耐烧损性能的影响

赵辰丰,张冠星,于 奇,赵建昌,钟素娟

(郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室,郑州 450001)

摘 要:针对饰品用斯特林银合金易发生硫化及氧化等变色现象,研究了添加微量 In、Sn 后合金的 耐烧损、抗变色等性能。结果表明,添加 0.375%的 In 代替 Cu,可增加银合金的抗硫化变色和抗汗 液腐蚀能力,但当 In 含量较低时反而会对抗汗液腐蚀能力造成不利影响; Sn 元素对银合金的抗变 色性能影响并不明显;补口合金中添加的 In 与 Sn 对 925 银合金中 Zn 的耐烧损性能影响规律及机 理较为复杂;熔化次数较少、时间较短时 In 效果优于 Sn,但 Sn 对 Zn 的保护时间较长; In 与 Sn 含量降至一定程度都会加速 Zn 的烧损,而 Zn 对提高银合金抗变色能力上有着重要作用。可根据银 合金需要重熔次数、熔化时间、服役环境来确定银合金中添加 In、Sn、Zn 的含量,达到所需效果。 关键词:银合金;补口合金;抗变色;烧损

中图分类号: TG146.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2017)S1-0054-07

## Effect of Trace Indium and Tin on Anti-tarnishing and Buring Resistance of Silver Alloy

ZHAO Chenfeng, ZHANG Guanxing, YU Qi, ZHAO Jianchang, ZHONG Sujuan (State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals & Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The anti-tarnish and burning resistance properties of 925Ag alloy are investigated by manipulating trace indium and tin contents, makes progress in solving the problem of 925Ag alloy tarnishing caused by sulphurization and oxidation. The results indicates that 0.375 wt% of In enhances the anti-sulphurization and anti-perspiration properties while extremely low content of In affectes those two properties adversely, and the effects of solely addition of Sn on those two properties are not obvious. Trace In and Sn's mechanisms and effects of protecting Zn within the 925Ag alloy is intricate. When melting time is short, In protects Zn more effectively than Sn, though Sn prolongs the protection time for Zn. When the content of In and Sn drop to a certain level, burning of Zn will be accelerated. Zn plays an important role in improving the anti-discoloration of silver alloy, so the content of In, Sn, Zn were determined according to re-melting times, melting duration time and service environment of the silver alloy to achieve the desired results.

Key words: silver alloy; filling alloy; anti-tarnishing; burn loss

高纯银的硬度低、易磨损、划伤和变色,不适 宜制造首饰及工艺品。斯特林银(92.5%Ag-7.5Cu, 简称 925 银)以其较好的力学性能成为标准等级银 合金而在饰品行业中得到广泛应用。但银合金表面 在铸造及储存过程中容易发生硫化及氧化等变色现 象,表面产生薄膜状黑斑,影响外观、焊接性能、 抛光性能等。同时,在银合金生产过程中,回炉料 被多次重熔再次利用,其中溶解了一定量的气体并

收稿日期: 2017-08-14

基金项目:国家国际科技合作专项(2015DFA50470)。

第一作者:赵辰丰,女,硕士,工程师,研究方向:新型钎焊材料及其先进制造技术。E-mail: chenfengzhao1990@sina.com

含有大量氧化物夹杂。为此,优化其物化性能的提 性控色合金(简称补口合金)成为研究的热点。

目前斯特林银中常添加 Zn、Sn、Y 等成分代替 部分 Cu 元素,以期在进一步改善银合金机械性能 的同时获得更优的抗变色性能<sup>[1-8]</sup>。本文通过研究微 量元素 In、Sn 对银用补口耐烧损性能及相应银合金 抗变色性能的影响,丰富该领域的研究内容,为银 合金生产企业提供技术参考。

#### 1 实验

#### 1.1 合金制备

银合金及补口样品成分如表1所示。

#### 表1 银合金及补口样品成分(质量分数)

Tab.1 Chemical composition (mass fraction) of Silver alloys

and cor	/%				
合金	Ag	Cu	Zn	Sn	In
银合金 A	92.5	3.75	3.75	0	0
银合金 B	92.5	3.375	3.75	0	0.375
银合金 C	92.5	3.5625	3.75	0	0.1875
银合金 D	92.5	3.375	3.75	0.375	0
补口 A	0	50	50	0	0
补口 B	0	45	50	0	5
补口 C	0	47.5	50	0	2.5
补口 D	0	45	50	5	0

将纯银与补口合金放置于高铝陶瓷坩埚,还原 性火焰加热至融化,石英棒搅拌 30 s,浇铸至铸铁 制 Φ35 mm 圆盘形模具中冷却成型。另将纯银经相 同步骤熔铸成相同样本,编号为 Pure-Ag。对上述 银合金 A、B、C、D 及 Pure-Ag 共 5 个样品均依次 使用 400<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1200<sup>#</sup>、2000<sup>#</sup>砂纸将轴向截面打 磨平整,使用金刚石磨粒抛光膏进行抛光处理,然 后放入到无水乙醇溶液超声波中清洗 10 min,用高 压气体吹干后,置于干燥箱中保存以待下一步实验。

将银合金 B、D 分别重新熔化,并用真空吸铸 机吸铸获得银合金 BII 及 DII。将银合金 BII 及 DII 在无水酒精中用超声波清洗 10 min,用高压气体吹 干后置于干燥箱中保存待用。

 对补口 A、B、C、D 均分别重新融化 1、2、3

 和 10 次,最终浇铸成 Φ10×10 mm 铸锭。获得 AI、

 AII、AIII、AX 等 16 组样品。

## 1.2 抗变色性能检测

#### 1.2.1 抗硫化变色性能测试

使用硫化铵蒸汽进行腐蚀检测。配制浓度为 650×10<sup>-6</sup>的硫化铵溶液,将其放置在密闭空间内, 升温至 65℃。将银合金 A、B、C、D 同时放置于 该密闭空间内,抛光面朝向下以防止冷凝水聚集。 15 min 后取出,用无水酒精冲洗,高压气体吹干后 置于干燥相中以待观察。

1.2.2 抗汗液腐蚀性能测试

使用人造汗液进行测试。人造汗液的配制使用 (1±0.01)g尿素、(5±0.01)g氯化钠、(1.13±0.01)g 乳酸、900 mL去离子水。倒入1L烧杯中进行搅拌, 过程中滴加0.1g硫酸,并通过滴加氨水将pH值调 至6.5。

将样品抛光面浸没在人造汗液中,置于 37.5℃ 恒温水浴箱内。每 24 h 更换一次人造汗液,每隔 7 天取出,用无水酒精冲洗并用高压气体吹干后置于 干燥箱中以待观察。

对腐蚀表面的检测采用 CIELab 度量系统进行 量化,使用色度仪进行测量。CIELab 系统是一种基 于生理特征的颜色测量系统,将人类视觉进行数字 化描述。Lab 颜色空间中的 *L* 分量取值范围从 0 到 100 用于描述色彩亮度;*a* 分量由-128 到 127,表示 红绿色度;*b* 分量由-128 到 127 表示黄蓝色度。颜 色差:

$$\Delta E = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2}$$
(1)

## 1.3 重熔银合金样品表面检测

对重熔后的银合金 BII 及 DII 的表面检测使用 荷兰飞纳扫描电子显微镜。检测包括对表面微观组 织的形貌及成分检测。

## 1.4 烧损性能检测

由于合金化元素在 925 银中含量低,对微量元 素的检测不易精准,故采用直接对补口合金烧损状 况的检测以作为参考数据。采用化学滴定法检测重 熔后 AI~DX 共 16 个样品的成分。

## 2 结果与讨论

## 2.1 In、Sn 元素对银合金抗变色性能的影响

2.1.1 抗硫化变色实验结果与分析

表 2 为硫化铵蒸汽腐蚀试验后 Pure-Ag 及银合 金 A、B、C、D 样品表面测得的 CIELab 色空间中

色坐标及与原表面颜色差的变化情况。Pure-Ag 样 品表面硫化现象极严重,已经完全变为蓝紫色,有 金属光泽。银合金 A~D 依照表面颜色变化程度由低

有 银合金 D。

## 表 2 硫化铵腐蚀样品表面色度值

Tab.2 Chromatic value of samples eroded by (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S

		•	<b>2</b> ( ) –				
样品	$L_1$	$L_2$	$a_1$	$a_2$	$b_1$	$b_2$	$\Delta E$
Pure-Ag	98.182	9.876	-0.023	30.462	0.132	-56.117	109.0469
А	98.875	85.053	-0.017	-5.278	-0.086	44.291	46.77653
В	99.366	96.967	0.082	-7.709	0.001	28.857	29.98539
С	99.014	77.284	0.003	0.321	0.121	43.335	48.3709
D	98.984	58.494	-0.052	6.612	0.002	33.326	52.8615

Ag、Cu、Zn、Sn 和 In 5 种元素的标准电极电 位及硫化反应电极电位及 Gibs 自由能如表 3 所示 (表中的吉布斯自由能使用 FactSage 数据库数据)。

到高排列依次为银合金 B, 银合金 A, 银合金 C,

#### 表 3 合金元素标准电极电位及硫化反应电极电位与吉布斯自由能

Tab.3 Standard electrode potential of element, electrode potential and gibbs free energy of sulphurizing reaction

元素 ——	标准	电极	硫化反应			
	电极反应	电极电位 E <sup>O</sup> /V	电极反应	电极电位 E <sup>O</sup> /V	$\Delta G^{\Theta}/(\text{kJ/mol e})$	
Ag	Ag⇒Ag <sup>+</sup> +e <sup>-</sup>	+0.799	$Ag+S^2 \Rightarrow Ag_2S+2e^-$	0.691	-63.3928	
Cu	Cu⇒Cu <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup>	+0.521	Cu+S <sup>2-</sup> ⇔CuS+2e <sup>-</sup>	0.698	-67.5947	
	$Cu \Rightarrow Cu^+ + e^-$	+0.337	$Cu+S^2 \Rightarrow Cu_2S+2e^2$	0.89	-92.4933	
Zn	$Zn \Rightarrow Zn^{2+}+2e^{-}$	-0.762	Zn+S <sup>2-</sup> ⇒ZnS+2e <sup>-</sup>	1.405	-143.323	
Sn	$Sn \Rightarrow Sn^{2+} + 2e^{-}$	-0.136	Sn+S <sup>2-</sup> ⇒SnS+2e <sup>-</sup>	0.87	-96.178	
In	In⇒In <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup>	-0.342	$2In+3S^2 \Rightarrow In_2S_3+6e^-$	1.03	-100.011	

由表 3 可知 Cu、Zn、In、Sn 4 种元素的硫化反 应标准电极电位均高于银,其中 Zn 的硫化反应电 极电位与 ZnS 生成反应的吉布斯自由能均远高于其 他元素,其硫化反应最易发生。硫化锌呈白色,故 对银合金表面颜色影响较小。In 的硫化反应电极电 位仅次于 Zn,因而也较易与进行,其硫化物为鲜黄 色。SnS 与 Cu<sub>2</sub>S 的硫化反应电极电位与吉布斯自由 能几乎相同,且其值均大于生成 CuS 反应的电极电 位与吉布斯自由能,可知如无其他合金元素添加,

Cu 硫化时应当首先生成灰黑色硫化亚铜,而添加 Sn 元素后,生成产物中存在黄色 SnS,使得变色现 象得到改善。

综上可知,当 Zn 元素量为一定值时,用以代 替 Cu 元素的 In 会先于 Cu 参与硫化反应,生成颜 色较浅的 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In 含量越多则银合金的抗变色性能 越好。而添加 Sn 元素代替 Cu 元素时,因为两者几 乎均可同时发生硫化反应,且 SnS 颜色较深,所以 对银合金的抗变色能力改善较弱,与硫化实验中的 色差结果相一致。

2.1.2 抗汗液腐蚀性能测试

将银合金 A、B、C、D 样品进行汗液腐蚀试验。 共腐蚀 21 天,每隔 5 天取出检测一次银合金表面变 色情况,色度结果列于表 4。选取色度值差值最小 的经人造汗液腐蚀 6 天的银合金 A 观察其微观组织 形貌,如图 1 所示。

#### 表 4 人造汗液腐蚀样品色度差变化情况

Tab.4 Variation of chromatic value for sample eroded by artificial sweat

合金 —		CIELab ( $\Delta E$ )						
	Day 6	Day 11	Day 16	Day 21				
А	1.142	13.174	45.762	75.268				
В	1.410	5.095	38.108	76.432				
С	2.918	22.194	45.972	82.425				
D	1.898	19.752	49.858	80.002				



图 1 银合金 A 经人造汗液腐蚀第 6 天的 SEM 图像 Fig.1 SEM image of silver alloy A eroded 6 days by artificial sweat

由图 1 可知,试样原己抛光的表面均不再光亮, 银合金A在电子显微镜下可观测到表面生成的不连 续薄膜。由表 4 可知,第 11 天表面变色现象出现激 增,样品表面均呈灰暗的棕黄色,银合金 A 表面出 现深黑色斑点,银合金 B 表面被较为均匀的浅色薄 膜覆盖,银合金 C、D 表面出现大面积灰色薄膜, 样品表面呈现第 16 天所有样品表面均被灰黑色薄 膜覆盖,银合金 B 仍有离散的黄亮区域;腐蚀至第 21 天所有样品颜色几乎无差别。

人造汗液成分较为复杂,但以 Cu 为唯一合金

成分的银合金在其中形成的腐蚀产物。经 XPS 分析 表明其主要成分为 AgCl、CuCl<sub>2</sub> 与 Ag<sub>2</sub>O。当以 Zn 元素代替部分 Cu 元素后,固溶的 Zn 元素腐蚀电位 较低,首先被腐蚀并在银合金表面生成致密的 ZnO 薄膜,可有效阻止 Cu 与 Ag 元素的阳极溶解反应, 从而延缓表面变色的发生。

In 亦具有相同效果,但使用 In 替代部分铜后, 银合金的抗汗液腐蚀效果变化规律并不与 In 的添 加量相一致。银合金 B 在实验中显示出比银合金 A 更优的抗汗液腐蚀性能,而银合金 C 则比银合金 A 腐蚀情况更为严重。这是由于 In 的细化晶粒与抗氧 化特性共同作用,在添加浓度较低时,In 细化晶粒 作用比抗汗液腐蚀作用更为明显,导致银合金因表 面晶界众多形成表面起伏,引起腐蚀的大面积发生。 表面起伏导致的腐蚀现象不仅体现在微观形貌上, 也同样发生与宏观形貌如表面微划痕处。而 In 含量 较高时其细晶作用进入平台期,抗汗液腐蚀作用则 愈加明显,对银合金的抗变色性能有较大改善。

另一方面,含 Sn 样品没有显示出可改善银合 金的抗汗液腐蚀能力<sup>[9-14]</sup>。

#### 2.2 重熔银合金样品表面检测

图 2 为银合金 BII 与 DII 的表面形貌,图内不同区域的能谱测定结果列于表 5。



图 2 银合金 BII(a)和银合金 DII(b)表面的 SEM 图像 Fig.2 SEM images of (a) silver alloy BII and (b) silver alloy DII

## 表5图2中所示区域成分(质量分数)

Tab.5 Component (mass fraction) of area marked in Fig.2 /%							
位置	0	Ag	Cu	Zn	Si	Fe	Mg
1	3.90	93.64	0.79	0.34	1.33	0	0
2	35.21	34.22	6.15	22.43	1.99	0	0
3	40.36	1.24	4.28	2.04	29.74	1.4	20.94

银合金 BII 表面呈现灰色而银合金 DII 表面呈 现黑色。图 2 中 SEM 图像显示在银基体上存在大 量异质相。经 EDX 分析(表 5),这些异质相为含大 量镁硅氧的化合物,可能为铸粉或模具中引入的硅 酸盐类物质。另外还含有少量 Cu、Zn,形成不易 溶解的铜锌硅金属间化合物。 添加 In 元素的银合金 BII, 其银基体表面的银 含量在 92%以上, 测得 O 含量较低, 且未检测到 Zn 元素, 经多次熔炼后氧化程度较低。

添加 Sn 元素的银合金 DII,其银基体表面布满 皱褶,含 O 量高,Ag、Cu 和 Zn 比例与合金配制成 分不符,Ag 含量极低而 Zn 含量过高,表面聚集着 由多次重熔过程引入的的难熔氧化物。

以上数据表明,添加了 0.375%的 In 元素的银 合金与添加了 0.375%的 Sn 元素的银合金相比,其 抗氧化性能较好,每次熔炼过程中生成的氧化锌等 难熔物也较少,多次熔炼后熔体流动性好,表面较 为平整。而添加 Sn 元素的银合金抗氧化性较差, 熔体黏度也较高,每次熔炼时产生的氧化物大量累 积,并在吸铸过程中浮于铸件表面。

#### 2.3 烧损性能检测

在补口合金被多次熔化过程中的,各成分生成 氧化物1 mol 电子转移的吉布斯自由能如表 6 所列 (使用 FactSage 数据库,反应温度设定为 1200 K)。

#### 表 6 合金元高温氧化反应吉布斯自由能

Tab.6 Gibbs free energy of high temperature oxidation for elements

Element	Cu	Zn	Sn	In
$\Delta G^{\Theta}/(\text{kJ/mol e})$	-113.005	-200.654	-168.351	-177.406

由表 6 可知,铜为较难发生氧化反应的元素, 故在计算烧损率时,假定 Cu 的无质量不发生改变 量。而 Zn 是最易烧损元素,故统计结果将着重说 明补口中 Zn 含量的变化。图 3 为计算所得补口 A、 B、C、D 在重熔 1、2、3、10 次后,Zn、Sn、In 的烧损率变化情况。



图 3 合金元素烧损率变化情况

Fig.3 Variation of burning loss for elements

由图 3 可看出,在最初几次重熔过程后,补口 A 中 Zn 的烧损率最高;补口 B 中的 Zn 的烧损率为 4 种补口合金中最低,相应的其 In 的烧损率为 4 种 补口中最高;补口 C 与补口 D 的 Zn 烧损率在初期 几乎相同。

而经过若干次重熔之后,补口 B 与补口 D 中 Zn 烧损率趋于相同;补口 C 中 Zn 烧损率最高而补 口 A 的 Zn 烧损率反而成为 4 者中最低的。

In 含量不同的补口 B 与补口 C, 在重熔过程中 烧损率差异大, 但在第 5 次重熔后剩余 In 的量非常 接近。

以上实验结果说明,含有相同质量分数的 In 与 Sn 的补口相比,前者在重熔次数较少、In 烧损较少 时对 Zn 元素具有较好的保护作用,且保护效果与 添加含量正相关。多次重熔后 In 含量趋于稳定,且 补口中此含量的 In 元素由于其形成保护膜的作用 下降,在熔融态与 Zn 相比其反应所需能量更高, 反而促进了 Zn 的氧化。Sn 元素在初期对 In 的保护 作用较弱,但其自身的烧损率却较低,因而可以对 Zn 有较长时间的保护作用。但是同 In 元素类似, 在重熔较多次导致其含量大幅下降后, Sn 对 Zn 的 氧化反有促进的作用。

#### 3 结论

 在银合金中,用以代替部分 Cu 元素的 In 会先于 Cu 参与硫化反应,生成颜色较浅的 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In 含量越多则银合金的抗变色性能越好。而添加 Sn 元素代替 Cu 元素时,因为两者几乎同时发生硫化 反应,且 SnS 颜色较深,所以对银合金的抗变色能 力改善较弱;

2) 对使用 In 替代部分铜后,由于 In 的细化晶 粒与抗氧化特性共同作用,在添加浓度较低时, In 细化晶粒作用比抗汗液腐蚀作用更为明显,而 In 含 量较高时其细晶作用进入平台期,抗汗液腐蚀作用 则愈加明显,对银合金的抗变色性能有较大改善。

3) In、Sn 元素在银合金熔化时会先于 Zn 发生 氧化反应,对防止 Zn 烧损均有效果且 In 效果比 Sn 更优且与添加量正相关,但在经过若干次重熔后, 仍然存留的 In 和 Sn 含量趋于稳定,且补口中此含 量的 Sn、In 元素由于其形成保护膜的作用降低,而 又具有比 Zn 更稳定的高温热力学性质,反而会加 剧 Zn 的氧化。

4) 经过多次熔炼的银合金中的 Zn、Sn、In 元

素同样会被烧损,但烧损的速度因浓度被大幅稀释 而降低。含有 In 和 Sn 的重熔银合金表面均存在大 量外部引入的硅酸盐类杂质,但表面颜色和氧化程 度、形貌有所不同。含 In 的银合金表面氧化程度较 轻微,熔体流动性较好表面光滑;含 Sn 的银合金 表面粗糙且存在大量浮于表面的表现存在氧化锌。

#### 参考文献:

- 薄海瑞,袁军平,周永恒,等. Zn 对斯特林银组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(7): 681-684.
   BO H R, YUAN J P, ZHOU Y H, et al. Effects of Zn on the microstructure and properties of sterling silver[J]. Special casting and nonferrous alloys, 2011, 31(7): 681-684.
- [2] 贾清翠, 于杰, 陈敬超, 等. 含钇银铟合金硫化腐蚀及 力学、光学性能研究[J]. 材料导报, 2015, 29(5): 94-96.
  JIA Q C, YU J, CHEN J C, et al. Sulfide corrosion behavior, mechanical and optical properties of silverindium alloy with yttrium addition[J]. Materials review, 2015, 29(5): 94-96.
- [3] 吴春莺,易丹青,周宏明,等.稀土钇对银合金组织和 性能的影响[J]. 贵金属, 2009, 30(2): 18-22.
  WUCY, YIDQ, ZHOUHM, et al. Effects of Y addition on the microstructure and performance of silver alloys[J]. Precious metals, 2009, 30(2): 18-22.
- [4] 薄海瑞, 袁军平, 周永恒, 等. Sn 对斯特林银组织和性能的影响[J]. 材料热处理技术, 2011, 40(24): 4-8.
  BO H R, YUAN J P, ZHOU Y H, et al. Effects of Sn on the microstructure and properties of sterling silver[J]. Material and heat treatment, 2011, 40(24): 4-8.
- [5] 薄海瑞, 袁军平, 马春宇. Ce 对 925 银组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33(6): 586-590.
  BO H R, YUAN J P, MA C Y. Effects of Ce on the microstructure and properties of 925Ag alloy[J]. Special casting and nonferrous alloys, 2013, 33(6): 586-590.
- [6] 汤有正,向雄志,白晓军,等. 锌对 925 银抗变色性能 的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(5): 929-931. TANG Y Z, XIANG X Z, BAI X J, et al. Effects of Zn addition on the anti-tarnishing of 925 silver alloys[J]. Rare metal materials and engineering, 2012, 41(5):

929-931.

[7] 杨晓蓉.银补口和焊料成分含量研究[J].现代商贸工业, 2008, 20(5): 333-334.

YANG X R. Research of silver filling alloy and component content[J]. Modern business trade industry, 2008, 20(5): 333-334.

- [8] 沈杰, 熊惟皓, 杨青青, 等. 热处理对 Ag-Cu-Zn(-Sn) 系 925 银合金力学性能和显微组织的影响[J]. 材料导报, 2007,21(5): 437-438.
  SHEN J, XIONG W H, YANG Q Q, et al. Effects of heat treatment on mechanical properties and microstructures of 925Ag alloys of Ag-Cu-Zn(-Sn)[J]. Materials review, 2007, 21(5): 437-438.
- [9] YANG Q Q, XIONG W H, YANG Z, et al. Corrosion and tarnish behaviour of 925Ag75Cu and 925Ag40Cu35Zn alloys in synthetic sweat and H<sub>2</sub>S atmosphere[J]. Rare metal materials and engineering, 2010, 39(4): 578-581.
- [10] GRAEDEL T E, FRANEY J P, GUALTIERI G J, et al. On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H<sub>2</sub>S and OCS[J]. Corrosion science, 1985, 25(12): 1163-1180.
- [11] 孙跃, 胡津. 金属腐蚀与控制[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工 业大学出版社, 2003.
  SUN Y, HU J. Metal Corrosion and control[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2003.
- [12] 朱元保, 沈子琛. 电化学数据手册[M]. 长沙: 湖南科 学技术出版社, 1985.
  ZHU Y B, SHEN Z C. Metal corrosion and control[M]. Changsha: Hunan Science of Technology Press, 1985.
- [13] 杨青青. 高性能足金和 925 银强化机制与抗腐蚀行为的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
  YANG Q Q. Study on strengthening mechanisms and corrosion behavior of high-performance 990Au and 925Ag alloys[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007.
- [14] 罗检,张勇,钟庆东,等. 晶粒度对一些常用金属耐腐 蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(4): 349-352.
  LUO JIAN, ZHANG Y, ZHONG Q D, et al. Influence of grain size on corrosion resistant of commonly used metals[J]. Corrosion and protection, 2012, 33(4): 349-352.