文章编号: 1004-0609(2011)07-1639-08

# 抗变色仿金稀土铜合金的耐蚀行为

罗利阳1,朱安印1,陈景林1,李周1,梁军2,张晓男2

(1. 中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083;2. 中国印钞造币总公司 沈阳造币技术研究所,沈阳 110042)

**摘 要:**设计并制备一种新型的抗变色仿金稀土铜合金。采用金相组织分析、中性盐雾试验、质量损失法、电化 学阻抗谱和扫描电镜等手段对比研究所设计合金与现有造币用 H72-1-1 合金的组织结构、抗变色性能和耐蚀性能。 结果表明:所设计合金退火组织细小、均匀,在3.5%NaCl 溶液中保持不变色的时间较 H72-1-1 合金的延长了25%。 在3.5%NaCl 溶液中浸泡腐蚀过程中,所设计合金形成了一层均匀致密、完整的腐蚀产物膜,减缓了腐蚀的进程, 其耐腐蚀性能优于 H72-1-1 合金的,腐蚀速率为10.3 μm/a;所设计合金电荷转移电阻 *R*<sub>ct</sub>、Warburg 扩散阻抗 *Z*<sub>W</sub> 与 H72-1-1 合金的相比都有大幅度的提高,腐蚀过程阻力增加。

关键词: 仿金合金; 铜合金; 抗变色性能; 耐蚀性能

中图分类号: TG 178 文献标志码: A

# Corrosion behavior of novel colour-stable imitation gold copper alloy with rare earth

LUO Li-yang<sup>1</sup>, ZHU An-yin<sup>1</sup>, CHEN Jing-lin<sup>1</sup>, LI Zhou<sup>1</sup>, LIANG Jun<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-nan<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Research Institute of Shenyang Mint, China Banknote Printing and Minting Corporation, Shenyang 110042, China)

**Abstract:** A novel colour-stable imitation gold copper alloy with rare earth was designed and prepared. The microstructures, anti-tarnishing and corrosion resistance properties of the designed alloy and the existing mint metal of H72-1-1 were compared by means of metallographic analysis, neutral salt spray test, mass loss measurement, electrochemical impedance spectroscopy and scanning electron microscopy. The results show that the annealed microstructure of the designed alloy is fine and homogeneous, and discoloring time of the alloy in 3.5% NaCl solution is 25% longer than that of H72-1-1 alloy. The mass loss rate of the designed alloy is slightly lower than that of the H72-1-1 alloy in 3.5% NaCl solution, which can be attributed to the uniform and compact corrosion film which retards the corrosion process, and the corrosion rate is 10.3  $\mu$ m/a. The charge transfer resistance  $R_{ct}$  and the diffusion impedance  $Z_W$  of the designed alloy increase much more greatly than those of the H72-1-1 alloy, which increases the corrosion process resistance.

Key words: imitation gold alloy; copper alloy; anti-tarnishing performance; corrosion resistance performance

铜及铜合金以其亮丽的光泽、优良的导电性、导 热性、耐蚀性和易加工性而被广泛应用于仪器仪表、 建筑装饰、造币、艺术品、能源及电子等领域<sup>[1-3]</sup>。然 而,铜合金在生产、储运与使用过程中容易形成较薄 的腐蚀膜而变色,这不仅影响其美观,而且影响其导 电性和可焊性<sup>[1,4-5]</sup>。铜合金因其色泽美观,世界多国 均采用其作为造币材料,铜合金硬币坯饼的变色问题 在世界造币行业普遍存在,例如,我国流通币、特种

收稿日期: 2010-06-23; 修订日期: 2010-08-25

基金项目: 国际铜业协会"耐蚀铜合金"资助项目(MBP3553)

通信作者: 李 周,教授,博士; 电话: 0731-88830264; E-mail: lizhou6931@163.com

纪念币所采用的黄色铜合金 H72-1-1<sup>[6]</sup>就存在储运和 使用过程中的变色问题,因此,铜及其合金的变色问 题亟待解决。为此,国内外学者研究了多种抑制铜合 金表面变色的方法,如无机钝化法<sup>[1]</sup>、BTA 法<sup>[7-8]</sup>和涂 层法<sup>[9]</sup>等,但是,这些防变色、防锈处理技术还远远 不能满足生产厂家的要求,主要表现在防变色时间不 长、耐侯性不好等方面<sup>[10]</sup>。

为了解决目前造币用铜合金材料(H72-1-1 合金) 在生产和使用过程中的变色问题,本文作者与中国印 钞造币总公司沈阳造币技术研究所合作,通过优化合 金成分,设计制备了一种新型的仿金铜合金,采用金 相组织分析、中性盐雾试验、质量损失法、电化学阻 抗谱和扫描电镜等手段考察了两种铜合金的组织结 构、抗变色性能和耐腐蚀性能。

## 1 实验

优化并制备了一种成分为 CuZnAlNi-Re-Me 的新 型仿金铜合金(以下简称合金 1),其化学成分如表 1 所列。

#### 表1 所设计合金的化学成分

 Table 1
 Chemical composition of designed alloy (mass fraction, %)

Cu	Al	Ni	Me	Re	Zn
78	0.5-0.8	1.5-2.5	0.1-0.3	0.10-0.25	Bal.

分别采用电解铜、纯锌、纯铝、纯镍、Cu-Me及 Cu-Re 中间合金为原料,利用中频感应炉在石墨坩埚 中熔炼上述铜合金。铣去合金铸锭表面缺陷后,直接 冷轧变形 50%,经 690 ℃、30 min 中间退火后,进行 第 2 次冷轧,变形量为 50%。按上述退火制度退火后 进行第 3 次冷轧,变形量为 50%,最终在 690 ℃、1 h 退火得到所需样品。

中性盐雾实验:将经过第 3 次冷轧的样品冲压成 d 30 mm 坯饼,将坯饼在 690 ℃退火 1 h,然后用 Spaleck Z11 型光饰机进行光饰,在重庆汉巴实验设备 有限公司生产的SFT025F型综合腐蚀实验箱内进行抗 变色性能测试。实验箱温度为(35±1)℃,湿度为 80%, 饱和蒸气温度为(35±1)℃,实验溶液为 3.5%NaCl 溶 液,实验时间为 2~256 h。

静态腐蚀实验:腐蚀实验样品尺寸大小为 50 mm×25 mm×2 mm,将样品全浸入腐蚀液并静置腐 蚀 28 d,每隔 7 d更换一次溶液,腐蚀溶液用蒸馏水

配制,试剂为分析纯,腐蚀液为 3.5%NaCl 溶液。腐 蚀试样取出后,用 1:1 HCl 溶液除去表面腐蚀产物, 并根据质量损失法计算平均腐蚀速率。在清洗腐蚀产 物的同时,也将同种材料未经腐蚀的空白试样浸入盐 酸中轻轻振荡,而后测量计算单个样品表面的质量损 失,以对样品在盐酸清洗过程中的腐蚀质量损失进行 校正。腐蚀速率的计算公式如下:

$$R = \frac{8.76 \times 10^{10} (m - m_{\rm t} - m_{\rm k})}{St\rho} \tag{1}$$

式中: *R* 为腐蚀速率,  $\mu$ m/a; *m* 为实验前试样质量, g; *m*<sub>t</sub>为实验后试样质量, g; *m*<sub>k</sub>为空白试样的质量损失, g; *S* 为试样的总表面积, cm<sup>2</sup>; *t* 为实验时间, h;  $\rho$ 为材料密度, kg/m<sup>3</sup>。

交流阻抗谱(EIS)测试:采用 Princeton 公司生产的 PARSTAT2273 电化学系统测量 EIS。采用三电极体 系,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),工作电极为铜合金,工作面积为1 cm<sup>2</sup>。实验 前,将工作电极浸泡在 3.5%NaCl 溶液中,待其腐蚀 电位稳定后进行测试。EIS 测量施加的正弦电位幅值 为10 mV,扫描频率范围为0.01~100 kHz。对数扫描, 测试 60 个频率,使用 Zview 软件解析阻抗数据。

扫描电镜观察与能谱分析:采用 Sirion200 场发射 扫描电镜对在腐蚀介质中浸泡腐蚀30 d 后样品的表面 及断面进行形貌观察和能谱分析。

## 2 结果与分析

#### 2.1 合金的金相显微组织

图 1 所示为 H72-1-1 合金和所设计合金经 690 ℃ 退火 1 h 后的金相组织。可以看出,两种合金的退火 组织均为再结晶组织,所设计合金的再结晶组织较 H72-1-1 合金更加细小、均匀,可见,稀土元素的加 入具有明显细化晶粒的作用。

#### 2.2 中性盐雾实验

图 2 所示为两种合金在中性盐雾实验过程中不同时间下表面的变色情况。通过肉眼观察可以看出,经 光饰处理的合金 1 硬币坯饼与 H72-1-1 合金比较,合 金 1 坯饼在盐雾环境下 2.5 h 开始局部变色,H72-1-1 合金坯饼在 2 h 后开始局部变色。在相同时间下, H72-1-1 合金较合金 1 变色程度高,当实验时间达到 256 h 时,H72-1-1 合金表面光泽消失,明显变色且轻 微发花,颜色为暗褐色,所设计的合金 1 表面仍有少



- 图1 两种合金经 690 ℃保温 1 h 后的金相组织
- Fig.1 Metallographs of two alloys after annealed at 690 °C for 1 h: (a) Alloy H72-1-1; (b) Alloy 1



图 2 两种合金在 3.5% NaCl 溶液中抗变色实验照片

Fig.2 Photos of resistance glossy fading experiment of two alloys in 3.5% NaCl solution: (a) Alloy H72-1-1; (b) Alloy 1

表2 两种合金在 3.5%NaCl 溶液中抗变色实验结果

Table 2Resistance glossy fading experiment results of twoalloys in 3.5% NaCl solution

Alloy No.	Time of maintaining discoloration/h	
H72-1-1	2.0	
1	2.5	

量残留光泽。可见,所设计合金 1 的抗变色性能较 H72-1-1 合金的明显提高。

表 2 所示为两种合金在 3.5%NaCl 溶液中抗变色 实验结果。从表 2 两种合金在中性盐雾实验过程中保 持不变色的时间可以看出,所设计的合金 1 保持不变 色时间较 H72-1-1 合金延长了 25%,说明其抗变色性 能优于 H72-1-1 合金的。

#### 2.3 静态腐蚀实验

两种合金在 3.5%NaCl 腐蚀介质中的平均腐蚀速

率如表 3 所列。从表 3 可以看出,在 3.5%NaCl 腐蚀 液中,所设计合金 1 的平均腐蚀速率为 10.3 μm/a,与 H72-1-1 合金相比,表现出更好的耐腐蚀性能。

表3 两种合金在3.5%NaCl溶液中的平均腐蚀速率

**Table 3**Average corrosion rate of two alloys in 3.5% NaClsolution

Alloy No.	<i>m</i> /g	<i>m</i> <sub>t</sub> /g	<i>m</i> <sub>k</sub> /g	Corrosion rate/ $(\mu m \cdot a^{-1})$
H72-1-1	20.670 6	20.611 9	0.000 9	27.4
1	19.927 8	19.905 5	0.001 6	10.3

#### 2.4 EIS 测试结果

图 3 所示为两种合金的交流阻抗谱。从图 3(a)可 以看出,两种合金 Nyquist 谱的变化规律基本一致, 阻抗谱的高频部分从接近 x 轴坐标原点开始,高频端 近似为一个半圆弧; 当频率低至 0.01 Hz 时,阻抗虚



图 3 两种合金的交流阻抗谱

Fig.3 EIS spectra of two alloys: (a) Nyquist plot; (b), (c) Bode plot

#### 表4 所建等效电路的各元件参数

 Table 4
 Elements parameters of equivalent circuit

部仍没有到达 x 轴, 低频端近似为一条直线, 呈明显 的扩散阻抗特征。但是,在高频部分,H72-1-1 合金 的半圆弧直径较小,合金1的半圆弧直径较大,与 H72-1-1 合金相比产生了较大的阻抗。从 Bode 图也可 看出,在高频部分(lg f =3~5),阻抗模值 lg|Z|模值较 小,且基本上保持不变,这是典型的溶液电阻 R。所表 现出的阻抗特征;在中频区域( $\lg f = -0.5 - 3$ ),  $\lg |Z|$  lgf 曲线是斜率约为-1 的直线,两种合金的最大相位 角分别约为-55°(H72-1-1 合金)、-65°(合金 1),这是 由溶液与电极(lg f=-2~-0.5)双电层(EDL)引起的;在 更低的频率区间,lg|Z|并没有趋于一个固定值,仍在 增长,但是增长速度趋缓,这是由于在更低的频率区 间,电容性元件的作用越来越小,此时扩散过程起主 要作用<sup>[11]</sup>。此外,在低频部分,合金1的阻抗模值 lg/Z 较 H72-1-1 合金的大幅度提高。总之, Nyquist 图和 Bode 图均表明合金 1 在腐蚀过程中的腐蚀阻力较 H72-1-1 合金的增加了许多,耐蚀性能得到大幅度提 高。

根据阻抗谱图特征,建立了相应的物理模型及等效电路,如图4所示。其中,R<sub>s</sub>为溶液电阻,R<sub>ct</sub>为电荷传递电阻,O为Warburg扩散阻抗元件或者有限层扩散阻抗元件,并由它产生Warburg阻抗Z<sub>w</sub>,CPE(Constant phase element)为常相位角元件,通常用来表示电极与溶液之间界面的双电层电容。在图4所示的等效电路中,C<sub>CPE</sub>表示溶液与金属界面的双电层(EDL)电容。在通过电化学阻抗谱来建立等效电路时,常相位角元件CPE是一个很有用的模型元件,它的阻抗Z可由式(2)计算得到<sup>[11]</sup>:

$$1/Z = Q_0(j\omega)^n \tag{2}$$

式中:  $Q_0$  为当角频率  $\omega$ =1 rad/s 时的导纳(1/|Z|); j 为 虚数单位(j<sup>2</sup>=-1);  $\omega$  为角频率( $\omega$ =2 $\pi$ f); n 为 CPE 指数。 通常,参数 n 的取值范围为 0.5 < n < 1<sup>[12]</sup>。当 n=1 时, CPE 等效于一个理想电容元件。一般情况下,CPE 比 理想电容能够更好地满足电化学体系,特别是当电极 表面比较粗糙或者是氧化物膜层随着距离膜层远近发 生扩散传递时<sup>[13]</sup>。

在 Zview 拟合软件中, Warburg 扩散阻抗由参数 Z<sub>W,R</sub>和 Z<sub>W,T</sub>来表示。当扩散过程为有限层扩散时,由

Alloy No.	$R_{\rm s}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$Q_0/(S^n \cdot \mu \Omega^{-1} \cdot cm^{-2})$	п	$R_{\rm ct}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$Z_{\rm W, R}/(\Omega \cdot \rm cm^2)$	$Z_{\mathrm{W, T}}/\mathrm{s}$	$\chi^2$
H72-1-1	7.95	2.08	0.67	2 939	6 591	76.89	0.001 70
1	5.99	0.95	0.85	6 737	10 336	93.54	0.000 37



图4 EIS数据对应的物理模型及相应的等效电路

Fig.4 Physical model (a) and its equivalent circuit (b) for fitting EIS data

扩散过程引起的阻抗可由式(3)计算得到:

$$Z_{\rm W} = \frac{Z_{\rm W, R} \tanh \sqrt{j\omega Z_{\rm W, T}}}{\sqrt{j\omega Z_{\rm W, T}}}$$
(3)

式中:  $Z_{W,T} = L^2/D$ , L 为有效扩散层厚度, D 为粒子 的有效扩散系数。

表 4 所列为依据所建等效电路拟合得到的各元件 参数。可以看出,合金1的电荷传递电阻  $R_{ct}$ 、Warburg 扩散阻抗 Zw R均比 H72-1-1 合金的有较大的提高,从 而增加了腐蚀过程的阻力,在一定程度上减缓了腐蚀 的进程,这与抗变色实验及静置腐蚀实验结果一致。

交流阻抗谱曲线吻合度系数 x<sup>2</sup>可通过 Zview 软件 拟合软件、依据式(4)计算得到<sup>[14]</sup>:

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \left[ Z_{i}' - Z'(\omega_{i}) \right]^{2} + \left[ Z_{i}'' - Z''(\omega_{i})^{2} \right] \right\} \middle/ \sigma^{2}$$
(4)

式中: N 为阻抗谱实际测得的点数;  $\sigma$  为 Warburg 系 数;  $Z_i$  和  $Z_i$  分别为实测阻抗的实部和虚部;  $Z'(\omega_i)$ 和 Ζ"(ω)分别为通过等效电路模型拟合所得阻抗的实部 和虚部。一系列对比等效电路列于表 5(以 H72-1-1 合 金为例),从表 5 可以看出,对于本电化学体系,图 4(b)所示的等效电路的 χ² 值最小,约为 10<sup>-3</sup>,其吻合 效果最好。

#### 2.5 扫描电镜观察与能谱分析

图 5 所示为两种合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡腐 蚀 28 d 后表面腐蚀形貌的二次电子像。图 5(a)所示为 合金1腐蚀后的表面形貌;图 5(b)所示为 H72-1-1 合 金腐蚀后的表面形貌。

由图 5(a)可以看出,经过 28 d 浸泡腐蚀后,合金 1表面的腐蚀产物呈细小的颗粒状,与基体结合紧密,

表 5 用于模拟实验数据不同等效电路的吻合度系数 χ<sup>2</sup> **Table 5** Chi-squares  $\chi^2$  of different equivalent circuits used in



有些颗粒团聚在一起,腐蚀产物膜完整而致密,未出 现开裂或剥离现象; H72-1-1 合金表面的腐蚀产物也 呈细小的颗粒状,但是其腐蚀产物膜存在裂纹且局部 区域已经脱落(如图 5(b)中箭头 A 所示),从而重新暴 露出合金基体,致使其保护效果变差,加速了合金的 腐蚀。完整而致密的腐蚀产物膜层在腐蚀过程中对合 金基体起保护作用,因此,图5从微观上印证了质量 损失法和 EIS 测试的结果。

图 6 所示为两种合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡腐 蚀 28 d 后的断面形貌。可以看出, 合金 1 的腐蚀产物 膜覆盖完整而均匀,其厚度约为7µm;而H72-1-1合



图 5 两种合金在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀 28 d 后的表面形貌 Fig.5 Surface morhologies of two alloys after corroded in 3.5% NaCl solution for 28 d: (a) Alloy 1; (b) Alloy H72-1-1



图 6 两种合金在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀 28 d 后的断面形貌 Fig.6 Morphologies of cross-section of two alloys after corroded in 3.5% NaCl solution for 28 d: (a) Alloy 1; (b) Alloy H72-1-1

金的腐蚀产物膜很薄(不足 1 μm),而且覆盖不完整, 局部膜层已经脱落(如图 6(b)中箭头 A 所示),致使合 金基体重新暴露出来,因而再次被腐蚀。

通过对两种合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡腐蚀 28 d 后表面颗粒状腐蚀产物能谱分析可知,两种合金表 面腐蚀产物中除了 Cu 元素外,还有 O 和 Cl,而且这 两种元素的质量分数较高(分别为 17.96%和 17.17%, 以 H72-1-1 合金为例),说明 O 和 Cl 两种元素参与了 腐蚀过程,由此推断腐蚀产物的主要成分是 Cu 的氧 化物、氯化物以及复杂的碱式氯化物等。

# 3 讨论

两种合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡腐蚀的早期, 可以观察到有一层气泡吸附在合金表面,在这一阶段, 阳极过程主要是标准电极电位较负的 Zn 优先溶解, 而阴极过程则主要是 H<sup>+</sup>还原成 H<sub>2</sub> 的过程,从而产生 气泡吸附在合金表面。其反应式如下。

阳极过程:	$Zn \rightarrow Zn^{2+}+2e$	(5)	)
		~ ~	

阴极过程: 
$$2H^++2e \rightarrow H_2$$
 ↑ (6)

随着腐蚀过程的进行,合金表面部分区域发黄、 发黑,这是因为在这个阶段,阳极过程以 Cu 的氧化 为主,Cu 首先氧化成 Cu<sub>2</sub>O,然后再进一步氧化成 CuO,而阴极过程则是 O<sub>2</sub>的还原,其反应式如下<sup>[15]</sup>:

$CuCl+Cl \rightarrow CuCl_2$	(8)
	(-)

阴极过程:  $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$  (9)

随后, CuCl<sub>2</sub>在 OH 的作用下, 通过以下反应生成比较稳定的 Cu<sub>2</sub>O<sup>[16]</sup>:

$$2\mathrm{Cu}\mathrm{Cl}_{2}^{-}+2\mathrm{OH}^{-} \rightarrow \mathrm{Cu}_{2}\mathrm{O}+\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}+4\mathrm{Cl}^{-}$$
(10)

在溶解氧的作用下, Cu<sub>2</sub>O 又通过以下两步反应生成 CuO<sup>[17]</sup>:

$$Cu_2O+O_2 + H_2O \rightarrow 2CuO+H_2O_2$$
(11)

$$Cu_2O+H_2O_2 \rightarrow 2CuO+2H_2O \tag{12}$$

在浸泡腐蚀后期,合金表面形成一层绿色薄膜, KATO 等<sup>[18]</sup>和 DRUSKA 等<sup>[19]</sup>认为,经过长时间浸泡 腐蚀后,腐蚀产物主要为 Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>、CuO 及 Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>可通过以下反应生成<sup>[18]</sup>:

$$Cu_2O+2H_2O+Cl^- \rightarrow Cu_2(OH)_3Cl+H^+$$
(13)

对于稀土元素的作用,毛向阳等<sup>[20]</sup>认为,稀土添 加到铜及铜合金中后,具有净化组织、细化组织、改 变夹杂物分布的作用,从而改善其加工性能、耐蚀和 耐磨性能,机械性能及导电性能等。唐宁等<sup>[21]</sup>和张娟 等<sup>[22]</sup>认为,由于稀土的电极电位较负,化学性质比较 活泼,所以,稀土的加入使铝黄铜的自腐蚀电位降低; 而稀土被氧化后,其氧化物与其他腐蚀产物一起在合 金表面聚集成膜。这层膜致密、完整,且与基体结合 紧密,它一方面能有效地将合金基体与腐蚀介质隔离, 从而大幅度提高极化电阻,减小腐蚀电流,减缓腐蚀 的进行;另一方面能较好地阻止锌从基体表面通过腐 蚀产物向介质中扩散,在一定程度上抑制脱锌的发生。 由本实验可以看出,稀土元素添加到铜合金中后,晶 粒得到明显细化,合金具有良好的抗变色性能及耐腐 蚀性能。

### 4 结论

1) 所设计合金显微组织与H72-1-1 合金的相比更加细小、均匀。在中性盐雾实验中,所设计合金保持不变色的时间为2.5h,较H72-1-1 合金的延长了25%; 在同一时间下,所设计合金的变色程度较H72-1-1 合金的低,其抗变色性能明显优于H72-1-1 合金的。

2) 所设计合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡腐蚀 28 d 后,合金表面形成一层均匀、致密、完整且与基体结 合紧密的腐蚀产物膜,此膜能有效地将合金基体与腐 蚀介质隔离,减缓了腐蚀的进程。

3) 建立了一个适合所设计合金体系的物理模型 及等效电路,认为腐蚀过程中存在扩散过程,并由此 产生了扩散阻抗;所设计合金的电荷转移电阻 R<sub>et</sub>和扩 散阻抗 Z<sub>W,R</sub>较 H72-1-1 合金的均有大幅度提高,由此 增加了腐蚀过程的阻力,并在一定程度上减缓了腐蚀 进程。

#### REFERENCES

- 王 鹏,梁成浩,张 婕. 铜及其合金防变色工艺研究现状[J]. 材料保护, 2007, 40(3): 52-55.
   WANG Peng, LIANG Cheng-hao, ZHANG Jie. Current state of research on anti-tarnishing technology for copper and its alloys[J]. Materials Protection, 2007, 40(3): 52-55.
- [2] ALFANTAZI A M, AHMED T M, TROMANS D. Corrosion behavior of copper alloys in chloride media[J]. Materials and Design, 2009, 30(7): 2425–2430.

- [3] CHEN J L, LI Z, ZHAO Y Y. Corrosion characteristic of Ce-Al brass in comparison with As-Al brass[J]. Materials and Design, 2009, 30(5): 1743–1747.
- [4] 吕雪飞,李淑英.环保型铜及其合金化学抛光与钝化新工艺
  [J]. 材料保护, 2006, 39(9): 25-27.
  LÜ Xue-fei, LI Shu-ying. Environmentally-friendly chemical polishing and passivation process for copper and its alloys[J].
  Materials Protection, 2006, 39(9): 25-27.
- [5] 方景礼,方 欣. 金属表面配合物保护膜述评(II)—铜及铜合 金的防变色配合物膜[J]. 材料保护, 2007, 40(11): 76-80.
  FANG Jing-li, FANG Xin. A review on the protective films composed of surface metallic complexes (II)—Surface metallic complex film for anti-color-fading of copper and copper alloys[J]. Materials Protection, 2007, 40(11): 76-80.
- [6] 王 鹏. 铜质币腐蚀变色机理及抗变色工艺研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009: 29-30.
  WANG Peng. Tarnishing mechanism and anti-tamishing techniques of copper and brass coins[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009: 29-30.
- SHERIF E M. Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1, 3, 4thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(24): 8615–8623.
- [8] SHERIF E M, PARK S M. 2-Amino-5-ethyl-1, 3, 4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions[J]. Corrosion Science, 2006, 48(12): 4065–4079.
- [9] 吕雪飞,李淑英. 铜合金稀土钝化新工艺的研究[J]. 吉林化 工学院学报, 2006, 23(2): 17-18.
  LÜ Xue-fei, LI Shu-ying. Study of a new passivation process with rare earth for copper alloys[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2006, 23(2): 17-18.
- [10] 李 锋,刘 俊,陈 颢. 铜及其合金表面钝化新工艺的研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(2): 15-17.
  LI Feng, LIU Jun, CHEN Hao. Study of a new passivation process for copper and its alloys[J]. Electroplating and Finishing, 2005, 24(2): 15-17.
- [11] ZHANG X H, PEHKONEN S O, KOCHERGINSKY N, ELLIS G A. Copper corrosion in mildly alkaline water with the disinfectant monochloramine[J]. Corrosion Science, 2002, 44(11): 2507–2528.
- [12] RAMMELT U, REINHARD G. On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1990, 35(6): 1045–1049.
- [13] BOUKAMP B A. A package for impedance/admittance data analysis[J]. Solid State Ionics, 1986, 18/19: 136–140.
- [14] BOUKAMP B A. A nonlinear least squares fit procedure for

analysis of immittance data of electrochemical systems[J]. Solid State Ionics, 1986, 20(1): 31–44.

- [15] KEAR G, BARKER B D, WALSH F C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—A critical review[J]. Corrosion Science, 2004, 46(1): 109–135.
- [16] YUAN S J, PEHKONEN S O. Surface characterization and corrosion behavior of 70/30 Cu-Ni alloy in pristine and sulfide-containing simulated seawater[J]. Corrosion Science, 2007, 49(3): 1276–1304.
- [17] SANCHEZ S R, BERLOUIS L E A, SCHIFFRIN D J. Difference reflectance spectroscopy of anodic films on copper and copper base alloys [J]. Electroanal Chem, 1991, 307(1/2): 73-86.
- [18] KATO C, ATEYA B G, CASTLE J E, PICKERING H W. On the mechanism of corrosion of Cu-9.4 Ni-1.7 Fe alloy in air saturated aqueous NaCl solution[J]. Electrochem Soc, 1980, 127 (9): 1897–1903.
- [19] DRUSKA P, STREHBLOW H H, GOLLEDGE S. A surface analytical examination of passive layers on Cu/Ni alloys (Part I)—Alkaline solution[J]. Corrosion Science, 1996, 38(6): 835-851.

- [20] 毛向阳,方峰,谈荣生,蒋建清.稀土对铜及铜合金组织和性能影响的研究进展[J].稀土,2008,29(3):75-80.
  MAO Xiang-yang, FANG Feng, TAN Rong-sheng, JIANG Jian-qing. Review on effects of rare earth on microstructure and properties of copper and copper alloy[J]. Chinese Rare Earths, 2008, 29(3): 75-80.
- [21] 唐 宁,李 周,程建奕,肖 柱,龚 深,张德智.稀土铝黄铜 在 NaCl 溶液中腐蚀行为的研究[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(6): 104-108.
  TANG Ning, LI Zhou, CHENG Jian-yi, XIAO Zhu, GONG Shen, ZHANG De-zhi. Study of corrosion behavior of aluminum brass with rare-earth in NaCl solution[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007, 28(6): 104-108.
- [22] 张 娟, 李 周, 陈 畅, 唐 宁, 张德智. 含铈铝黄铜的显微组 织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(11): 1989-1994.
  ZHANG Juan, LI Zhou, CHEN Chang, TANG Ning, ZHANG De-zhi. Microstructure and properties of aluminum brass with Ce[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(11): 1989-1994.

(编辑 陈卫萍)