

基于金银合粒组织结构和性能的金量测定影响探讨

李桂华^{1,2}, 孙冰^{1,2}, 刘媛², 祝培明¹, 刘雪松^{1,2}, 燕菲^{1,2}

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心; 2. 山东省计量科学研究院山东省计量检测重点实验室)

摘要:利用 X 射线衍射仪、差示扫描量热仪、电化学工作站、显微硬度计对火试金法中金银合粒的组织结构、耐腐蚀性、力学性能进行了研究。结果表明:银、金质量比分别为 2.1, 2.3 和 2.5 时金银合粒的分子式为 $Ag_{79}Au_{21}$ 、 $Ag_{81}Au_{19}$ 和 $Ag_{82}Au_{18}$, 均为银基固溶体, 其熔化开始温度和凝固结束温度相近, 耐腐蚀性和力学性能相似。采用火试金法测定金合金首饰中金量时, 银、金质量比为 2.1 ~ 2.5 对测定结果没有影响。

关键词:火试金; 金银合粒; 组织结构; 耐腐蚀性; 力学性能

中图分类号: TD926.3 TG146.3⁺¹ 文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 1001-1277(2019)06-0078-04

doi:10.11792/hj20190618



引言

火试金法是测定黄金首饰金含量的仲裁方法^[1-2], 主要是 GB/T 9288—2006《金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法)》^[3], 其原理是: 试样中加入适量的银, 铅作为捕收剂, 放在多孔性灰皿中进行氧化灰吹。铅氧化物及杂质被灰皿吸收, 而金和银滞留在灰皿中熔炼为贵金属珠(金银合粒)。将其轧成薄片并卷成小卷, 置于硝酸中, 银逐步溶解后, 获得金粒。同时采用标准金进行分析比对, 消除分析过程中的系统误差。在火试金过程中, 向试样中加入适量的银有 2 个作用: ①萃取作用, 通过氧化灰吹过程去除其他杂质, 将金萃取出来; ②保护作用, 减少金在检测过程中的损耗^[4]。银加入量少会导致金损耗增加, 氧化灰吹不完全, 但加入量并非越多越好。GB/T 9288—2006《金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法)》中规定, 银加入量相当于金质量的 2.1 ~ 2.5 倍; 而李嘉伟等^[4]、李素青等^[5]研究表明, 银加入量相当于金质量的 2.0 ~ 2.7 倍时, 能对金起到足够的保护作用, 且对样品中金量的测定结果影响不大。

金银合粒性能对灰吹温度乃至轧片和分金都具有决定性的作用, 其熔点决定灰吹温度的高低, 硬度决定轧片的难易, 耐腐蚀性决定分金过程的反应速度和程度, 而材料的性能与组织结构密切相关。本文主要通过 X 射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)、显微硬度计、电化学工作站从金银合粒组织结构和性能方面, 探讨了银加入量为金质量 2.1 ~ 2.5 倍时对金量测定结果产生的影响及原因。

1 实验部分

1.1 材料

标准金($w(Au) > 999.9\%$), 纯银($w(Ag) > 999.9\%$), 铅箔($w(Pb) > 999\%$)。

1.2 试剂

氯化钠, 分析纯; 实验用高纯水, 电阻率 $> 18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 由上海摩尔原子型 1810D 超纯水机制备。

1.3 设备

CPA225D 型分析天平(赛多利斯公司): 最大称样量 220 g, 感量 0.01 mg。

Smart CF-02 灰吹炉(洛阳泰纳克高温仪器设备有限公司): 测温范围室温 ~ 1 300 °C, 温控 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司): 电位 $\pm 10\text{ V}$, 电流 $\pm 250\text{ mA}$ 。

D/max-rB 型 X 射线衍射仪: 分析金银合粒的物相结构, 工作条件 2θ 约为 $30^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$, 步长为 0.02° , Cu 靶辐射。

差示扫描量热仪: 分析金银合粒的熔点和凝固温度, 升温 and 降温速率均为 $20\text{ K}/\text{min}$ 。

XQ-2B 金相试样镶嵌机, HVT-1000A 型数显显微硬度计, 均为烟台华银试验仪器有限公司生产。

碾片机: 压片厚度可达 0.1 mm; 镁砂灰皿板。

1.4 实验方法

1.4.1 火试金法

1) 称取标准金 0.25 g, 分别称取相当于金质量 2.1, 2.3, 2.5 倍的标准银, 放入 5 g 铅箔中, 包好。

收稿日期: 2018-12-30; 修回日期: 2019-05-10

基金项目: 山东省质量技术监督系统科技计划项目(2017KY12Z00)

作者简介: 李桂华(1982—), 女, 山东聊城人, 高级工程师, 博士, 主要从事贵金属材料检测及研究; 济南市历下区千佛山东路 28 号, 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 250014; E-mail: guihual12@163.com

2)将灰吹炉升温至1 000 ℃,保温30 min后将包好的铅球放入灰吹炉中的灰皿板上,熔融5 min,灰吹20 min,炉温降至700 ℃以下,将灰吹好的金银合粒取出,空冷。

3)将金银合粒刷去底部附着物,锤成长方形,经火枪退火冷却后,碾成厚约0.15~0.20 mm的薄片,再对其退火,之后卷成圆筒状,放入分金篮中。

4)将分金篮放入已加热至90 ℃~95 ℃的硝酸(1+1)中溶解分金30 min,取出分金篮,用热水(60 ℃~80 ℃)洗涤3次;将水洗后的分金篮再放入预热至110 ℃的硝酸(2+1),继续加热分金30 min,取出分金篮,用热水(60 ℃~80 ℃)洗涤3~5次。分金完成后,将分金篮放在电热板上烘干,退火,冷却后对金卷进行称量、计算。

1.4.2 极化曲线测试

采用标准三电极测试体系:参比电极(饱和甘汞电极)、辅助电极(铂片)和工作电极(样品),电解液为0.1 mol/L HCl溶液;应用线性扫描技术,扫描速度为10 mV/s。为获得稳定的开路电位,样品测试前在电解液中浸泡0.5 h。

1.4.3 显微硬度测试

样品采用XQ-2B金相试样镶嵌机进行镶嵌,热固材料为胶木粉;再利用HVT-1000A型数显显微硬度计测试样品的硬度,实验力(F)为1.96 N,加载时间15 s,每个样品随机测试11个点,将所测得的数据求平均值作为该样品的显微硬度值。

2 结果和讨论

银、金质量比分别为2.1,2.3和2.5时,金银合粒的分子式见表1。

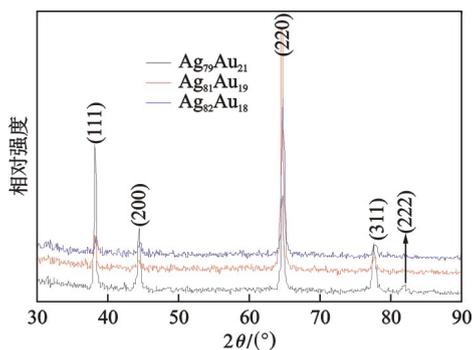
表1 不同银、金质量比时的金银合粒分子式

银、金质量比	原子百分数		金银合粒分子式
	银	金	
2.1	79.31	20.68	Ag ₇₉ Au ₂₁
2.3	80.77	19.22	Ag ₈₁ Au ₁₉
2.5	82.03	17.97	Ag ₈₂ Au ₁₈

2.1 金银合粒 XRD 分析

3种金银合粒XRD谱图见图1,XRD谱图各衍射峰的位置和强度见表2。

从图1可以看出:3种金银合粒均为银基固溶体。Ag与Au有着相似的面心立方结构和晶格常数($\alpha_{0Ag}=0.4086$ nm, $\alpha_{0Au}=0.4079$ nm),因此在XRD分析测试中很难区分出Ag和Au。Ag的电负性亦和Au比较相近,且属于同族元素^[6]。此外,从Ag-Au二元相图(见图2)中可以看出,Ag与Au在所有成分



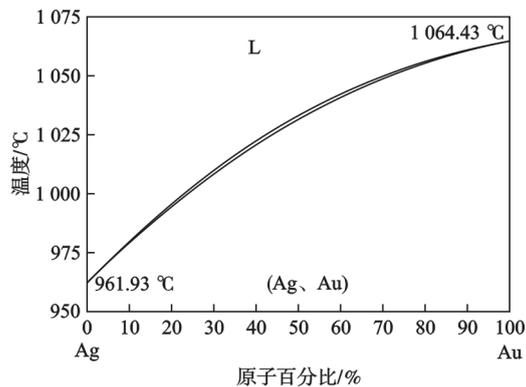
(111)、(200)、(220)、(311)、(222)—晶面

图1 3种金银合粒XRD谱图

表2 3种金银合粒XRD谱图各衍射峰位置和强度

衍射峰	Ag ₇₉ Au ₂₁		Ag ₈₁ Au ₁₉		Ag ₈₂ Au ₁₈	
	2θ/(°)	强度/s ⁻¹	2θ/(°)	强度/s ⁻¹	2θ/(°)	强度/s ⁻¹
第一峰	38.22	3 026	38.20	814	38.32	511
第二峰	44.46	1 348	44.44	308	44.55	381
第三峰	64.56	2 014	64.45	5 015	64.72	3 255
第四峰	77.59	1 013	77.58	378	77.77	343
第五峰	81.84	234				

范围内均可形成连续固溶体。



L—液相区 (Ag,Au)—Ag,Au固溶体

图2 Ag-Au相图

从表2可以看出,随着银含量的增加,晶面(222)对应的衍射峰消失,各衍射峰位置变化不大,强度由第一衍射峰最强转为第三衍射峰最强,这主要与晶面取向性有关。

2.2 金银合粒 DSC 曲线

3种金银合粒DSC曲线见图3。

从图3可以看出,3种金银合粒的DSC升温曲线和降温曲线相似。熔化开始温度和凝固结束温度见表3。

从表3可以看出:3种金银合粒的熔化开始温度、凝固结束温度非常接近,最大仅相差7 ℃。金银合粒在990 ℃左右开始熔化,降温至950 ℃左右时凝固完成。GB/T 9288—2006《金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法)》中给出的灰吹温度是

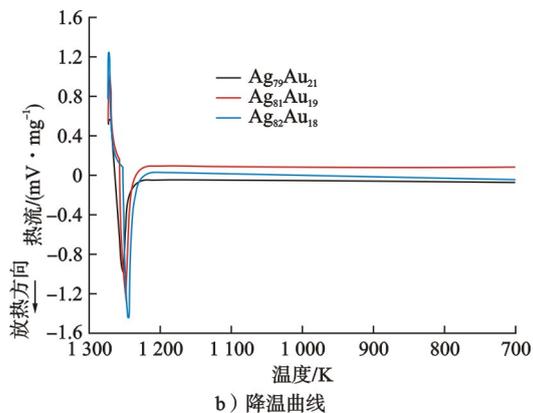
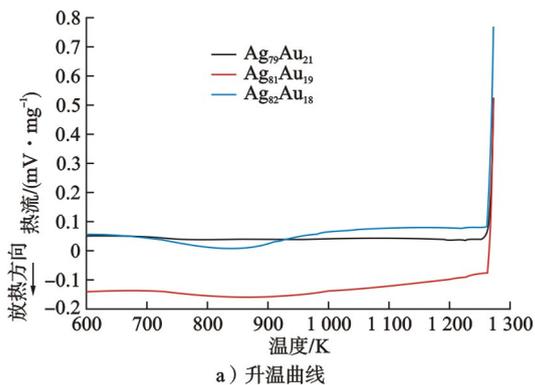
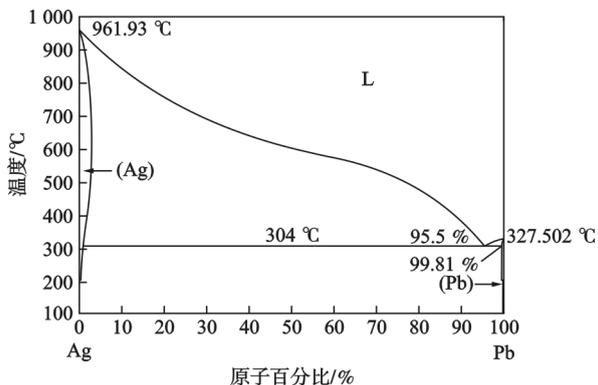


图3 3种金银合粒 DSC 曲线

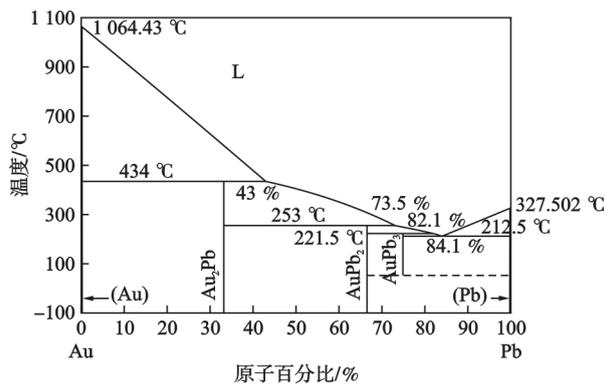
表3 3种金银合粒的熔化开始温度和凝固结束温度

金银合粒	熔化开始温度		凝固结束温度	
	T_{on}/K	$t_{on}/^{\circ}C$	T_{end}/K	$t_{end}/^{\circ}C$
Ag ₇₉ Au ₂₁	1 256	983	1 223	950
Ag ₈₁ Au ₁₉	1 263	990	1 218	945
Ag ₈₂ Au ₁₈	1 261	988	1 216	943

920 °C ~ 1 000 °C,说明在 920 °C 时金银合粒就能熔融。金、银用铝箔包裹,熔融灰吹过程中是金、银、铅共同作用。Ag - Pb 和 Au - Pb 二元相图分别见图 4 和图 5。从图 4 和图 5 可以看出,铅熔融温度仅为 327 °C,铅的添加显著降低了金、银的熔点,故金银合粒在铅的作用下 920 °C 就能熔融。



L—液相区 (Ag)—固态银区 (Pb)—固态铅区
万方数据图4 Ag - Pb 相图



L—液相区 (Au)—固态金区 (Pb)—固态铅区

图5 Au - Pb 相图

2.3 耐腐蚀性

金银合粒在 0.1 mol/L HCl 溶液中的动电位极化曲线见图 6,腐蚀电位见表 4。

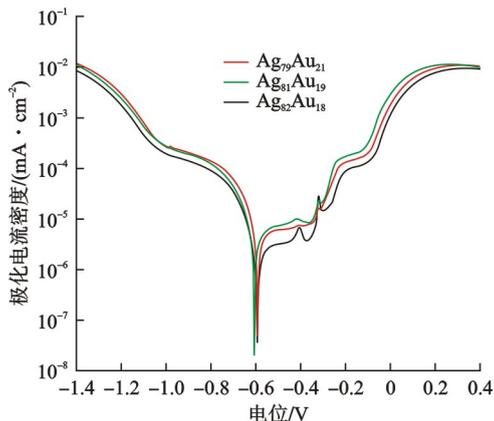


图6 3种金银合粒在 0.1 mol/L HCl 溶液中的动电位极化曲线

表4 3种金银合粒在 0.1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀电位

金银合粒	腐蚀电位/V
Ag ₇₉ Au ₂₁	-0.592
Ag ₈₁ Au ₁₉	-0.593
Ag ₈₂ Au ₁₈	-0.606

从图 6 和表 4 可以看出:3 种金银合粒的腐蚀电位和极化电流密度均相差不大。随着金银合粒中金含量的降低,腐蚀电位逐渐降低,极化电流密度逐渐增加,说明金银合粒的耐腐蚀性逐渐变差。Au = Au³⁺ + 3e 反应的标准电极电位 (E^0) 为 1.500 V, Ag = Ag⁺ + e 反应的 E^0 为 0.799 V^[7],金比银的热力学稳定性高、耐腐蚀性好。因此,银中加入金,往往会使银合金的耐腐蚀性增强,金含量较高的金银合粒的耐腐蚀性要比金含量低的好。

2.4 力学性能

灰吹炉降温 1 h,将 Ag₇₉Au₂₁、Ag₈₁Au₁₉ 和 Ag₈₂Au₁₈ 金银合粒从炉中取出,空冷,镶嵌后对其进行显微硬度测试,每个样品平行测试 11 次,取平均值,结果见表 5。

表5 3种金银合粒的显微硬度值

金银合粒	显微硬度/HV											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值
Ag ₇₉ Au ₂₁	46.4	48.5	53.4	52.3	51.0	47.8	46.4	52.0	47.6	50.2	49.2	49.5
Ag ₈₁ Au ₁₉	46.9	50.9	45.2	42.1	40.7	46.6	49.9	50.5	46.5	45.4	48.6	46.7
Ag ₈₂ Au ₁₈	48.0	51.0	57.2	55.2	54.4	52.7	54.4	51.2	48.7	46.8	50.1	51.8

从表5可以看出:3种金银合粒的显微硬度值相差较小,即力学性能相似。影响金银合粒固溶强化效果的因素有2个:一是金银合粒原子与Ag原子的质量差,二是金银合粒原子与Ag原子的半径差^[8-9]。固溶强化效果公式表示为: $H_s = AB(H_s$ 为固溶强化参数; A 为Ag原子和金银合粒原子的相对原子质量比; B 为Ag原子和金银合粒原子的半径差值与Ag原子半径的比值)。 H_s 越大,固溶强化效果越好。银的原子半径是0.175,原子量是108;金的原子半径是0.179,原子量是197,计算可得 H_s 为0.013,说明金对银的固溶强化效果不明显。

3 结论

- 1)银、金质量比分别为2.1、2.3和2.5时,金银合粒的分子式分别为Ag₇₉Au₂₁、Ag₈₁Au₁₉和Ag₈₂Au₁₈。
- 2)XRD、DSC分析结果表明,3种金银合粒均为银基固溶体,其熔化开始温度和凝固结束温度相近。
- 3)3种金银合粒具有相似的耐腐蚀性和力学性能。

能。

4)火试金法测定金合金首饰中金量时,银、金质量比2.1~2.5对测定结果没有影响。因此,在称取纯银时,银量可在此范围内波动,可提高样品制备的工作效率。

[参考文献]

- [1]程佑法,祝培明,张凤霞,等.黄金首饰纯度的检测方法和质量控制[J].黄金,2013,34(8):5-9.
- [2]刘海彬,刘雪松,李婷,等.火试金法测定首饰中金含量影响因素分析[J].黄金,2017,38(10):84-86.
- [3]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法):GB/T 9288—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [4]李嘉伟,温涌波,于盼成,等.火试金法中银作用的探讨[J].现代测量与实验室管理,2014(6):14-17.
- [5]李素青,李玉鹏.火试金法测定白色K金合金首饰的含金量[J].宝石和宝石学杂志,2008,10(3):23-26.
- [6]神克常.取向性及合金化对Au及其合金的结构与性能影响的研究[D].济南:山东大学,2017.
- [7]许晓文,杨万龙,李一峻,等.定量化学分析[M].2版.天津:南开大学出版社,2006:414.
- [8]宁远涛.合金元素对Au的强化效应与应用[J].贵金属,2002,23(3):51-56.
- [9]李桂华,何文军,王义善,等.镍元素对18K金固溶强化的影响[J].黄金,2016,37(5):6-9.

Discussion of the effect on gold content detection based on structure and properties of gold-silver alloys

Li Guihua^{1,2}, Sun Bing^{1,2}, Liu Yuan², Zhu Peiming¹, Liu Xuesong^{1,2}, Yan Fei^{1,2}
(1. National Gold & Diamond Testing Center;

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology)

Abstract: The structure, corrosion resistance and mechanical properties of gold-silver alloys were studied by X-ray diffractometer, differential scanning calorimetry, electrochemical workstation and microhardness tester. The results show that the Ag₇₉Au₂₁, Ag₈₁Au₁₉ and Ag₈₂Au₁₈ alloys are all silver-based solid solution, corresponding to the mass ratio of silver to gold 2.1, 2.3, 2.5. The initial melting temperature and the final solidification temperature of the three alloys are similar. In addition, the three alloys display similar corrosion resistance and mechanical properties. Therefore, the silver-gold mass ratio (between 2.1 and 2.5) has no effect on the test results when the gold jewelry is tested by fire assay.

Keywords: fire assay; gold-silver alloys; structure; corrosion resistance; mechanical property

(上接第74页)

Discussion of standard determination method for cyanide

Liu Xiaohong

(Changchun Gold Research Institute Co., Ltd.)

Abstract: As a featured pollutant in gold industry, cyanide is an important index of environmental monitoring. The paper analyzed the existence state of cyanide in different media, and summarized the determination method for cyanide in current standards and analyzed them, pointed out that there is no uniform appellation of cyanide making things ambiguous when cyanide is used. The paper advised that related standards be revised, dividing cyanide clearly according to the determination method to WAD cyanide and total cyanide. The cyanide in water and soil quality standards and waste water emission standards should also be revised in order to make the appellation of cyanide clear and the standards more regulated and precise.

Keywords: cyanide; WAD cyanide; total cyanide; national standards; determination method