

镍元素对 18K 金固溶强化的影响

李桂华^{1,2,3}, 何文军^{2,3}, 王义善⁴, 黄 准¹, 刘雪松^{1,2,3}

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心; 2. 山东省计量检测重点实验室; 3. 山东省计量科学研究院; 4. 山东蓝天首饰有限公司)

摘要: 采用氧气乙炔火枪制备了 4 种镍质量分数分别为 0、2.5、5、8% 的 18K 金合金; 利用显微硬度仪和 X 射线衍射仪研究了镍质量分数对 18K 金固溶强化的影响。其研究结果表明: 随着镍质量分数的增加, 合金的硬度不断增加; 这主要是由于镍质量分数的增加提高了合金的固溶度, 加强了固溶强化机制。此外, 镍元素对金的固溶强化效果要强于其他补口元素, 这也是合金硬度提高的原因。

关键词: 固溶强化; 18K 金; 镍元素; 合金硬度

中图分类号: TG 146.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-1277(2016)05-0006-04

doi: 10.11792/hj20160502

0 引言

从古至今, 纯金首饰深受人们的喜爱, 不仅因其能充分体现拥有者的富足和华贵, 而且保值作用大。目前, 每年金饰品材料的需求量约占金需求总量的 80%^[1]。纯金首饰色泽美观, 耐腐蚀性和抗变色性好, 但硬度低, 容易变形, 耐磨性差, 表面易被磨损、刻划, 造成金的损失, 影响其光洁度^[2-3]。因此, 珠宝镶嵌首饰所用黄金通常为 K 金, 即纯金中加入 Ag、Cu、Ni、Co 等元素制成金合金^[4], 以提高首饰用金合金的强度、耐磨性, 并调节金合金的颜色。最常见、最受欢

迎的首饰用金合金是金质量分数为 75% 的 18K 金, 其色泽和力学性能均最佳。在 18K 金中, 除了金元素外, 其余金属元素称为“补口元素”。

镍元素是首饰用金合金中常添加的补口元素之一, 对金合金具有良好的漂白效果, 同时也可以提高金合金的强度和韧性^[4-6]。含镍的白色金合金具有低廉的价格、较低的液相线温度, 良好的机械性能和铸造性能等优点, 目前约占据 76% 的全球白色金合金市场^[7]。然而, 镍元素易引起皮肤过敏问题, 影响人们的健康, 因此有关标准要求首饰金合金中的镍质量分数一般不超过 6%^[6,8-9]。

收稿日期: 2016-03-27

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2012QK246)

作者简介: 李桂华(1982—), 女, 山东聊城人, 高级工程师, 博士, 主要从事贵金属检测工作; 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

Implementation of intellectual property strategy by high and new technology enterprises from the perspective of organization theory

—Take Tongling Non-ferrous Group, Yankuang Group and Siemens for example

Yuan Fangjie

(Business School of Hohai University)

Abstract: The management of intellectual property is drawing more attention as severe challenge of technical renovation is upon high and new tech enterprises of all fields. The paper, based on the cases that Tongling Non-ferrous Group, Yankuang Group and Siemens implement their intellectual property strategy and adjust organization, summarizes the features of their implementation and the influence on role allocation and organization adjustment within the company, and finds out the common ones between them. The research concludes that adjustment of the priority of intellectual property determines the rights allocation between intellectual property departments and affects the adjustment of organization structures; the implementation of intellectual property strategy is supported by organization structures; intellectual property strategy dominates the organization structure of enterprise intellectual property management, in addition to other influencing factors such as scale, environment, technology and so on.

Keywords: high and new technology enterprise; non-ferrous metals industry; organization structure; intellectual property strategy; function allocation

(编辑: 程晓霞)

镍元素与金能形成连续固溶体,对金主要有固溶强化作用。事实上,溶质元素对金的强化与其质量分数以及所导致的结构变化相关^[4]。因此,本文制备了4种镍质量分数不同的18K金,利用显微硬度计和X射线衍射(XRD)仪,并结合镍元素对金的固溶强化参数 H_s ,探讨了镍质量分数对18K金的固溶强化影响。

1 实验部分

实验所用原料为Au(纯度99.9%)、CuAg合金(黄色18K金的补口材料)和CuZnNi合金(白色18K金的补口材料)。用氧气乙炔火枪将原料均匀熔融导入铸铁模内,空冷后压成薄片,配制成镍质量分数分别约为0.2、5、8%的18K金合金,简称为Ni0、Ni2.5、Ni5和Ni8金合金。

利用X3680-12021 ml型能量色散X荧光光谱仪测定了4种18K金中各元素的质量分数,且各元素测试10次取其平均值,测试结果见表1。

表1 不同镍质量分数的18K金中各元素测试结果 %

金合金	Au	Cu	Ag	Ni	Zn
Ni0	75.02	12.46	12.52	0	0
Ni2.5	75.01	12.59	8.43	2.54	1.43
Ni5	75.01	12.89	4.25	5.18	2.67
Ni8	75.01	13.01	0	7.93	4.05

利用DHV-1000型显微硬度仪,测试了4种金合金的维氏硬度,所用实验力为0.49 N,加载时间为30 s,测试次数为9次,计算其平均值。

采用D/max-rB型X射线衍射仪(XRD)分析了4种金合金的物相结构,扫描范围 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。

2 结果与讨论

硬度是衡量金属材料软硬程度的一项重要性能指标,它既可以反映材料抵抗弹性变形、塑性变形或破坏能力,也可以表述材料抵抗残余变形和反破坏的能力;也就是说,硬度是材料弹性、塑性、强度和韧性等力学性能的综合指标。

经过人们大量的试验发现,金属材料的强度和硬度基本呈正向相关性,即强度高的材料相应的硬度也高^[10-11]。强度的测量往往是破坏性的,需要拉伸设备;而硬度试验是力学性能试验中最简单易行、比较快捷、不破坏工件的试验方法;因此,人们可以通过测试硬度来估计材料的强度。实践证明,金属材料的各种硬度值之间以及硬度值与强度值之间,具有近似的相应关系;因为硬度值是由起始塑性变形抗力和继续

塑性变形抗力决定的,材料的强度越高,塑性变形抗力越高,硬度值也就越高。

利用显微硬度仪测量了Ni0、Ni2.5、Ni5和Ni8金合金冷轧后的维氏硬度(HV),结果见表2。

从表2可以看出:随着镍质量分数的增加,金合金的硬度逐渐增加;这与文献[12]的研究结果相似。

表2 金合金的维氏硬度 MPa

金合金	HV									
Ni0	285.9	266.1	271.5	264.7	263.4	275.7	274.3	249.4	267.4	268.7
Ni2.5	311.5	332.9	325.5	320.2	313.2	323.8	329.2	322.0	329.2	323.1
Ni5	348.5	342.6	356.7	360.9	350.6	342.6	336.8	350.5	352.6	349.1
Ni8	376.3	380.8	365.2	367.4	371.8	369.6	344.5	371.8	358.8	367.4

前苏联学者吉刺耶夫提出了用参数描述元素间的相互作用:对于金合金,以参数 α 代表元素在金中最大固溶度,参数 β 代表在相应温度下液相中金元素的含量,令参数 $w = \alpha/\beta$,当 $\alpha > 20\%$ 、 $w > 0.7$ 时元素则有望提高合金的强度^[13]。镍元素与金能形成连续固溶体,在金中的固溶度 α 可达100%,即 w 为1,因此镍元素有望提高金的强度。

XRD衍射图谱可反映不同镍质量分数的金合金固溶体结构变化,Ni0、Ni2.5、Ni5和Ni8金合金的X射线衍射(XRD)图谱见图1,图谱中主要峰的 2θ 位置见表3。

从图1和表3可以看出:①4种金合金的基体均为面心立方结构固溶体;②4种金合金的XRD图谱几乎一致,与纯金的XRD图谱类似;③随着镍质量分数的增加,XRD图谱的4个峰全部向右偏移。这说明固溶度一直在增加,与此同时最强峰的强度下降,即增强了固溶强化。Au与Ag、Cu、Ni都是面心立方结构,能无限互溶形成连续固溶体^[14],而Zn属于密排立方结构,能大量溶于CuNi合金的固溶体中,因此推测XRD图谱中每个峰都存在多种固溶相,峰位与各自标准峰位都有偏移。

根据X射线衍射布拉格方程^[15]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

式中: d 为晶面间距(nm); θ 为入射X射线与相应晶面的夹角($^\circ$); λ 为X射线的波长(nm); n 为衍射级数。

当 λ 保持恒定时,衍射角 2θ 增加,相应的 d 会减小。在图1中XRD衍射峰随着镍质量分数的增加向右偏移,即 2θ 增大,则可推测物相的晶格常数 d 是减小的;这说明随着镍质量分数的增加,金合金固溶体主要是置换型固溶体而不是间隙型固溶体,因为间隙型固溶体原子会增大晶格的畸变程度,明显增大晶格常数。Au、Cu、Ni、Ag和Zn的原子半径见表4。从表

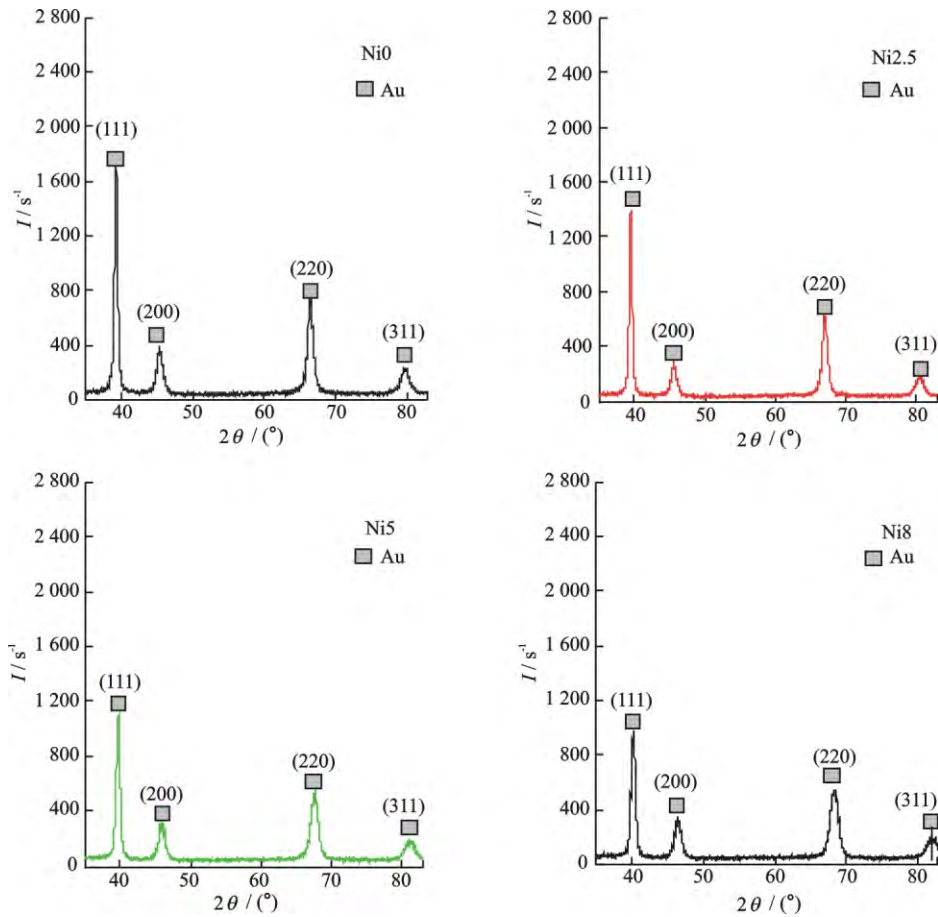


图1 Ni0、Ni2.5、Ni5 和 Ni8 金合金的 XRD 图谱

表3 Ni0、Ni2.5、Ni5 和 Ni8 金合金 XRD 图谱峰的位置

衍射峰	$2\theta / (^{\circ})$				
	纯金	Ni0	Ni2.5	Ni5	Ni8
第1峰	38.184	39.175	39.443	39.726	40.133
第2峰	44.392	45.281	45.601	46.040	46.435
第3峰	64.576	66.436	67.022	67.648	68.415
第4峰	77.547	79.714	80.468	81.073	82.049

表4 合金元素的原子半径

合金元素	原子半径 r/nm
Au	0.179
Cu	0.157
Ni	0.162
Ag	0.175
Zn	0.153

4 可以看出: Ni 元素的原子半径要小于 Au 元素,但略大于 Cu 元素,而 Ni 与 Cu 和 Au 均能够形成完全连续固溶体,即当金合金中添加有一定含量的 Cu 元素时,加入 Ni 元素后呈现其晶格常数 d 减小的趋势;这表明 Ni 元素更多的可能是置换金合金中的 Au 元素,才降低了可固溶置换的主相面心立方 Au 元素的

晶格常数。

此外,合金元素 M 对 Au 的固溶强化效果还与两种因素有关^[1]: ①二者的原子量之比 A , 即 $A = m(\text{Au})/m(\text{M})$; 当质量一定时, A 近似正比于 Au 与 M 的原子数之比。②二者的相对原子半径差 B , 即 $B = (r(\text{Au}) - r(\text{M}))/r(\text{Au})$; B 与 M 所造成的基体晶格畸变程度有关。合金元素 M 对 Au 的固溶强化效果用固溶强化参数 H_s 表示, 则 $H_s = AB$, H_s 值越大, 固溶强化效果越好。由于 Ag、Cu、Ni、Zn 元素对 Au 的固溶强化参数 H_s 分别为 0.003、0.382、0.507、0.165, 说明镍元素对 Au 的固溶强化效果强于其他元素^[12], 而 Ag 对 Au 的强化效果最不明显^[16]。从表 1 可以看到, 随着 Ni 质量分数的增加, Zn 质量分数不断增加, Cu 质量分数变化不大, Ag 质量分数不断减少至 0%; 这导致了固溶强化机制的增强, 使得合金硬度不断得到提高。

3 结论

1) XRD 分析结果表明, 随着镍质量分数的增加, 金合金固溶度一直在增加, 即镍元素的添加增强了固溶强化, 使 18K 金合金的硬度不断增加; 另外, 推测金合金中存在多种面心立方结构固溶相。

2) 镍元素对 Au 的固溶强化效果要强于其他补口元素,即合金中金质量分数保持不变,镍质量分数增加则相应其他补口元素的质量分数会降低,从而使合金的硬度提高。

[参考文献]

- [1] 孙加林,张康侯,宁远涛,等. 贵金属及其合金材料[M]//中国机械工程学会,中国材料研究学会,中国材料工程大典编委会. 中国材料工程大典:第5卷. 北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 黎鼎鑫. 贵金属材料学[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1991.
- [3] Wright J C, Corti C. Engineering approach to gold jewellery manufacture[C]//Proceedings of 11th Santa fe symposium. Albuquerque: Rio Grande,1997.
- [4] 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.
- [5] Henderson S. White gold alloys: colour measurement and grading[J]. Gold Bull,2005,38(2):55-60.
- [6] 宁远涛,宁奕楠,杨倩. 贵金属珠宝首饰材料学[M]. 北京:冶金工业出版社,2013.
- [7] 黄应钦. 18K 白色金合金中间合金的制备及其细化性能的研究[D]. 广州:广州工业大学,2006:3-4.
- [8] Darlenski R, Kazandjieva J, Pramatarov K. The many faces of nickel allergy[J]. Int J Dermatol,2012,51(5):523-530.
- [9] Miao W D, Mi X J, Xu G D, et al. Effect of surface preparation on corrosion properties and nickel release of a NiTi alloy[J]. Rare Metals,2006,25(6):243-246.
- [10] 邹庆化. 金属材料强度与硬度之间的相互关系[J]. 金属热处理,1993(1):53-55.
- [11] 沈保罗,李莉,岳昌林. 钢铁材料抗拉强度与硬度关系综述[J]. 现代铸造,2012(1):93-96.
- [12] 张永刚,李关芳. 首饰用开金合金的研究与发展(1):彩色及白色开金合金[J]. 贵金属,2004,25(1):46-54.
- [13] 周新铭,李曲波. 金的微量元素合金化[J]. 贵金属,1994,15(2):1-9.
- [14] 赵怀志,宁远涛. 金[M]. 1版. 长沙:中南大学出版社,2003.
- [15] 周玉,武高辉. 材料分析测试技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2003.
- [16] 张永刚,李关芳. 首饰用开金合金的研究与发展(2):首饰用开金合金的冶金学特征及强化机制[J]. 贵金属,2004,25(2):41-47.

Effect of Ni content on strengthening solid solution of 18 carat gold alloy

Li Guihua^{1,2,3}, He Wenjun^{2,3}, Wang Yishan⁴, Huang Zhun¹, Liu Xuesong^{1,2,3}

(1. National Gold & Diamond Testing Center; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement; 3. Shandong Institute of Metrology; 4. Shandong Lantian Jewelry Co. Ltd.)

Abstract: Four kinds of 18K gold alloys containing 0, 2.5, 5 and 8% Ni respectively were prepared using oxygen acetylene gun. The effect of Ni content on strengthening the solid solution of 18 carat gold alloys was investigated using by micro-hardness tester and X-ray diffractometer. Results show that the hardness of the alloys was increased with the Ni content; the increase of Ni content improved the solid solubility of the alloy, resulting in an enhanced solid solution strengthening mechanism. In addition, the solid solution strengthening effect of Ni content on Au is stronger than other mending elements, which is the another explanation of the increased hardness.

Keywords: solid solution strengthening; 18 carat gold alloy; Ni element; alloy hardness

(编辑:赵玉娥)

中国黄金集团公司成为首批“上海金”参考价成员单位

2016年4月19日,“上海金”集中定价合约正式挂牌交易,基准价为人民币256.92元/g。这是全球首个以人民币计价的黄金基准价格,也是继2014年上海黄金交易所国际板推出之后,中国黄金市场国际化发展的又一标志性事件。此次参与“上海金”定价和提供参考价的首批成员包括国内多家大型银行、外资银行、黄金零售商以及开采商在内的18家机构。中国黄金集团公司作为中国黄金行业的龙头企业和国内最大的金锭生产商成为首批提供参考价成员单位。

中国作为世界最大的黄金生产国和消费国,发展以人民币定价的“上海金”交易,既是中国金融要素市场创新开放、积极融入全球一体化进程的重要尝试,也是中国顺应国际黄金市场深刻变革和全球黄金市场发展趋势的必然要求,对进一步提升服务黄金实体经济功能、提高人民币黄金市场定价能力、增强黄金市场的人民币存在,提升人民币国际影响力具有十分重要的意义。“上海金”基准价将为全球投资者提供一个公允的、可交易的人民币黄金基准价格,为黄金市场参与者提供了良好的风险管理和创新工具,将有利于进一步完善人民币黄金市场的价格形成机制,加快推进中国黄金市场国际化进程。

来源:中国黄金集团公司网 <http://www.chinagoldgroup.com/n4/n62/c54632/content.html> 2016-04-22