

火试金分析中退火工艺的研究

李桂华^{1,2}, 黄 准^{1,2}, 王 萍^{1,2}, 祝培明¹, 丁秀云^{1,2}, 刘雪松^{1,2}

(1. 山东省计量科学研究院 山东省计量检测重点实验室, 济南 250014;
2. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 济南 250014)

摘 要: 研究了火试金分析过程中退火工艺对检测结果的影响, 分别采用扫描电镜和显微硬度仪研究了不同退火条件下金银合金的组织结构和力学性能。结果表明, 火枪退火和炉内退火对金含量的检测影响不大, 两种退火方式下的金银合金具有相似的微区结构和力学性能。炉内退火操作条件可为 400℃退火 10 min, 或 500℃退火 5 min 以上。

关键词: 分析化学; 火试金; 退火; 金银合金; 显微硬度

中图分类号: O655.1; TS934.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0137-04

Study on Annealing Process on Test Results in Fire Assay

LI Guihua^{1,2}, HUANG Zhun^{1,2}, WANG Ping^{1,2}, ZHU Peiming¹, DING Xiuyun^{1,2}, LIU Xuesong^{1,2}

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology, Jinan 250014, China;
2. National Gold & Diamond Testing Center, Jinan 250014, China)

Abstract: The effects of annealing process on the test results during the fire assay were studied. The microstructure and mechanical properties of gold-silver alloys under different annealing conditions were investigated by scanning electron microscopy and micro-hardness tester. The results show that the gun annealing and furnace annealing have little effect on the detection of gold content, which is attributed to the similar micro-domain structure and mechanical properties of the gold-silver alloys under the two annealing modes. The furnace annealing conditions can be annealed at 400℃ for 10 min, or at 500℃ for more than 5 min.

Key words: analytical chemistry; fire assay; annealing; gold and silver alloys; micro-hardness

黄金首饰深受人们的青睐, 其价值主要取决于黄金的重量和纯度(金含量)。在金的测定方法中, 国际公认火试金法最为准确。火试金分析法已被包括中国在内的部分国家列为国家标准, 成为金含量测定的国际指定仲裁方法, 在金分析中具有举足轻重的作用^[1-2]。

火试金分析过程中, 向试样中加入适量的银, 形成中间产物——金银合粒。金银合粒在砸片、轧片过程中会出现加工硬化, 为使其发生回复软化, 需在轧片前后进行退火, 未退火或退火不完全, 轧

片过程中会出现毛刺, 毛刺在分金时容易脱落, 影响检测结果准确性。国家标准 GB/T 9288-2006^[3]中对退火(退火方式、温度和时间)未作具体规定。常用的退火方式有 2 种: 炉内退火和火枪退火。炉内退火需事先开炉升温, 耗能大, 火枪退火方便快捷但需考虑火焰内外温度均匀和退火时间的一致性。

本文主要研究不同退火工艺(退火方式、温度和时间)对检测结果的影响, 根据实际情况选择适宜的退火条件, 并从金银合粒组织结构和力学性能方面探讨其影响。

收稿日期: 2019-06-17

基金项目: 山东省质量技术监督系统科技计划项目(2017KY12Z00)

第一作者: 李桂华, 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属材料检测及研究。E-mail: guihual12@163.com.

1 实验

1.1 实验材料

标准金 ($\omega(\text{Au}) > 999.9\%$)，纯银 ($\omega(\text{Ag}) > 999.9\%$)，足金样品 ($\omega(\text{Au}) = 996.7\%$)，铅箔 ($\omega(\text{Pb}) > 999\%$)。

1.2 试剂与设备

分析纯硝酸、盐酸；高纯水用 1810D(上海摩尔)超纯水机制备，电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega$ 。

灰吹炉(洛阳泰纳克高温仪器设备有限公司 Smart CF-02 型)，温度范围：室温~1300℃，温控 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。镁砂灰皿板。碾片机：压片厚度可达 0.1 mm。赛多利斯(CPA225D 型)分析天平，最大称量 220 g，感量 0.01 mg。

德国蔡司 SUPRATM55 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)。

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

1.3 火试金分析过程

根据国家标准 GB/T 9288-2006《金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法)》^[3]操作：

1) 足金样品和标准金均称取 0.25 g，称取相当于金质量 2.5 倍的标准银，放入 5 g 铅箔中，包好。

2) 将灰吹炉升至 1000℃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，关闭灰吹炉，炉温降至 700℃以下将灰吹好的金银合粒取出，空冷。

3) 将灰吹后的金银合粒，刷去底部附着物，锤成长方形，经炉内退火或者火枪退火冷却后，碾成厚约 0.15~0.20 mm 的薄片，再对其退火，退火后，

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(温度 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(温度 60~80℃)洗涤 3~5 次。分金后，将分金篮放在电热板上烘干后，在分金炉内于 750℃下加热 5 min 或者用火枪对金卷加热，冷却后对金卷进行称重、计算。

1.4 退火工艺实验

1) 金银合金轧片阶段退火方式的选择：选择火枪退火和炉内退火 2 种退火方式。其中，炉内退火温度为 700℃，退火时间 5 min。

2) 炉内退火条件的选择：将同一金银合金的薄片分成 9 部分，分别进行炉内退火。退火温度分别为 400、500 和 600℃，退火时间分别为 5、10 和 15 min。

1.5 表征测定

1) 显微硬度测试：将退火后的薄片用 XQ-2B 镶嵌机进行镶嵌(热固材料为胶木粉)，测试样品的硬度。实验参数：负荷 0.2 kg(1.96 N)，加载 15 s，每个样品随机测试 11 个点，取其平均值作为该样品的显微硬度(HV0.2)值。

2) 形貌和成份：用扫描电镜观察分金卷的表面和横截面形貌，进行样品表面成分分析。

2 结果与讨论

2.1 轧片阶段的退火方式对检测结果的影响

选择质控样($\omega(\text{Au}) = 996.7\%$)为检测样品，每种退火方式进行 5 份平行样测定，结果见表 1。

表 1 不同退火方式下的检测结果

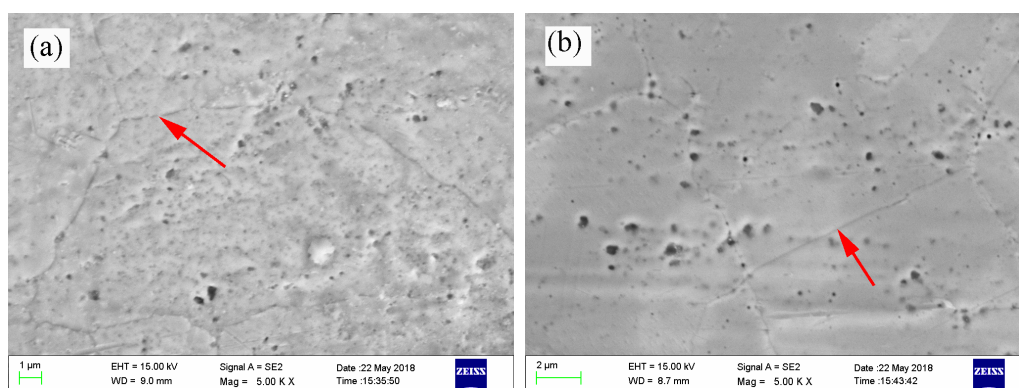
Tab.1 Test results under different annealing modes

退火方式	检测结果/%						极差/%	标准偏差/%	RSD/%
	1	2	3	4	5	平均值			
火枪退火	996.73	996.88	996.69	996.84	996.76	996.78	0.19	0.081	0.0082
炉内退火	996.76	996.83	996.64	996.68	996.64	996.71	0.20	0.087	0.0088

从表 1 中可以看到，火枪退火和炉内退火的检测结果准确度均高，与质控样的值一致，每个退火方式的 5 份检测结果平行性好，极差约为 0.2‰，标准偏差和相对标准偏差(RSD)都较小，说明退火方式对检测结果没有影响。可综合考虑检测样品的数量和能耗选择合理的退火方式。

2.2 退火方式对组织结构的影响

同一金银合粒(银金质量比=2.5, $\text{Ag}_{82}\text{Au}_{18}$)压成薄片后分为 2 份。一份采用火枪退火，由经验丰富的实验人员控制温度和时间；另一份采用炉内退火，退火温度 700℃，退火 5 min。用 SEM 观察不与灰皿接触的合金表面的形貌，结果如图 1 所示。



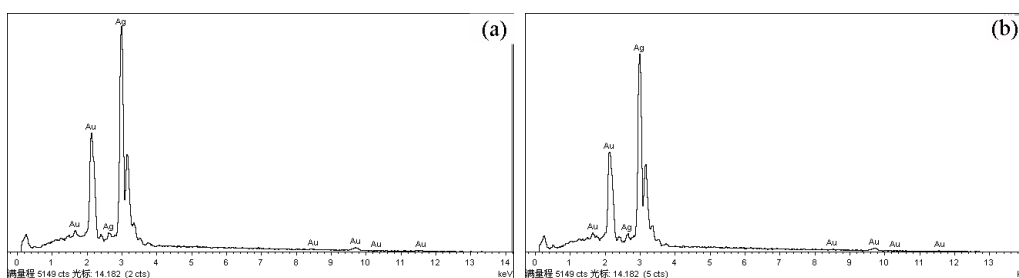
(a). 炉内退火(Furnace annealing); (b). 火枪退火(Lance annealing)

图 1 退火后金银合金的 SEM 图像 Fig.1 SEM images of gold-silver alloy after annealing

由图 1 可见, 2 种退火方式未造成合金结构显著差异, 图中均出现了合金的晶界(图中箭头所示)。金银合粒压片后, 经过了较大的冷变形。在加热退火过程中, 冷变形金属会自发向低能稳定态转变, 发生组织改变, 这种转变过程包括: 回复、再结晶和晶粒长大 3 个阶段。若冷变形金属在迅速加热至高于 $0.5T_m$ (熔点温度) 即可发生上述 3 个过程, 火枪

和炉内退火的温度要高于 $0.5T_m$, 故在退火后可以看见金银合粒的晶界^[4]。

同时对火枪退火和炉内退火后的合金进行表面成分分析, 分析结果见图 2 和表 2。由图 2 和表 2 数据可见, 灰吹前银金质量比为 2.5, 灰吹轧片退火后, 银金质量比降低, 说明银在灰吹、退火过程中损失较大, 且火枪退火过程中银损失较炉内退火大。



(a). 火枪退火后(After annealing the gun); (b). 炉内退火后(After annealing in the furnace)

图 2 合金表面成分分析图谱 Fig.2 Analysis of the surface composition of the alloy

表 2 火枪退火和炉内退火后合金表面元素含量

Tab.2 Surface element content of the Alloy after lance annealing and furnace annealing

退火方式	$\omega/\%$		
	Ag	Au	$m_{Ag}:m_{Au}$
火枪退火	68.55	31.45	2.18
炉内退火	69.42	30.58	2.27

2.3 退火对硬度的影响

2.3.1 退火方式对硬度的影响

对退火前及不同方式退火后其厚度为 0.15 mm 左右的金银合粒薄片进行显微硬度分析, 平行测试 11 次, 取其平均值, 并计算相对标准偏差, 见表 3。由表 3 可见, 将合金轧制成薄片后, 合金的硬度

(HV0.2) 高达 105, 主要是冷加工硬化造成的, 退火后硬度恢复正常。火枪退火和炉内退火后硬度相差不大, 但火枪退火后硬度的相对标准偏差约为炉内退火的 2 倍, 说明合金显微硬度离散程度较大, 从另一方面反映出火枪退火的结构均匀性稍差, 这是反应微区分析的扫描电镜显现不出来的。

2.3.2 退火温度和时间对硬度的影响

加工硬化的合金若要回复软化就需要对其退火。合金在退火过程中会发生结构弛豫、回复和再结晶, 再结晶温度是度量这一过程的重要参数^[5]。金属的再结晶温度受纯度、冷变形量、热处理历史等因素影响。商业纯(质量分数约为 99.5%)金属的再结晶温度大约为 $(0.35 \sim 0.4)T_m$ (熔点温度)。金属越纯、冷变形程度越高, 再结晶温度越低。金银合金的熔

表 3 不同条件下金银合粒薄片的显微硬度

Tab.3 Microhardness of gold-silver alloy under different conditions

样品	显微硬度(HV0.2)											平均值	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
未退火薄片	105.5	105.5	104.9	97.8	106.0	107.8	101.6	113.3	103.4	108.5	106.2	105	3.7
火枪退火	38.6	39.2	41.1	47.0	38.1	40.6	42.2	39.7	41.9	44.4	43.5	41	6.5
炉内退火	45.1	43.4	45.9	47.0	48.1	44.8	47.9	47.0	46.9	47.6	45.1	46	3.2

注：炉内退火温度：700 ℃，退火时间 5 min。

表 4 不同退火温度和时间下金银合金的硬度

Tab.4 Microhardness of gold-silver alloy at different annealing temperature and time

退火温度/℃	退火时间 /min	硬度(HV0.2)											平均值
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
400	5	86.5	78.5	89.6	87.5	88.7	83.2	91	88.3	88.2	87.4	84.2	86.6
	10	57.8	54	55.8	54.8	56.7	49.1	53.6	54.4	52	48	55.1	53.8
	15	53.4	52.8	50.8	47.7	51.0	48.6	51.4	49.8	45.6	53.2	53.8	50.7
500	5	60.5	57.6	47.5	47.7	47.3	52	48.4	46.4	60	57.6	48	52.0
	10	49.1	47.1	50.8	52.7	47.0	48.2	49.8	48.2	50.2	47.6	48	49.0
	15	45.6	46.4	39.4	43.8	46.3	43.4	52	44.2	41	43.6	45.2	44.6
600	5	53.6	51.6	54.9	51.8	50.8	51.6	49.8	53.2	50.8	48.9	51.9	51.7
	10	42.2	41.1	41.6	51.8	42.5	49.1	44.2	48	44.5	41.3	52.2	45.3
	15	38.1	40.4	39.3	43.4	45.3	44.8	43.2	44.7	39.8	51.8	37.9	42.6

点温度约为 990℃^[6]，故退火温度选择 400、500 和 600℃，考虑分析效率退火时间选择为 5、10 和 15 min。退火在灰吹炉内进行，退火样品为银金质量比为 2.5 的金银合金，合金的厚度为 0.15~0.20 mm，检测结果见表 4。

结合表 4 的数据，可观察到随退火温度、退火时间的增加，金银合金的硬度逐渐减小，除在 400℃退火 5 min 的合金还未回复软化，其他退火条件下，合金均基本回复软化。各检测室可综合考虑分析时间和能耗等选着适合的退火温度。

3 结论

1) 火枪退火与炉内退火对检测结果影响不大，其原因可归结为不同退火方式下的金银合金具有相似的微区结构和力学性能，可综合考虑检测样品的数量和能耗选择合理的退火方式。

2) 随退火温度、退火时间的增加，形变的金银合金的硬度逐渐减小。选择退火温度 400℃，退火

时间为 10 min 以上，或选用 500℃以上退火，退火时间在 5 min 以上即可使形变的金银合金回复软化。可综合考虑分析效率和能耗等因素选择适合的退火条件。

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] 全国首饰标准化技术委员会. 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] 刘智恩. 材料科学基础(第 2 版)[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2003.

[5] 宁远涛, 宁奕楠, 杨倩. 贵金属珠宝饰品材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.

[6] 李桂华, 孙冰, 刘媛, 等. 基于金银合粒组织结构和性能对金量测定的探讨[J]. 黄金, 2019, 40(6): 78-81.