

# 黄金制品表层颜色变化的原因分析及处理方法

杨佩<sup>1</sup>, 高亚伟<sup>1</sup>, 陈佳语<sup>2</sup>, 杜媛媛<sup>1</sup>

(1. 深圳市金质金银珠宝检验研究中心有限公司, 广东 深圳 518112;

2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 分析了黄金制品表面红斑与白斑的形成原因, 在模拟条件下进行验证, 并进行了消除红斑、白斑试验。结果表明, 黄金制品表面的红斑可能为杂质氧化形成, 可用热稀盐酸清洗去除; 黄金制品表面的白斑可能为金汞齐, 经 450°C/30 min+910°C/10 min 热处理可消除。2种处理方法对黄金制品原有表面光泽影响都很小, 且都不影响原有成色以及质量。

**关键词:** 黄金制品; 表层颜色; 金汞齐; 热处理

**中图分类号:** TG146.3<sup>+1</sup> **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0145-07

## Cause Analysis and Treatment Methods of Gold Products Surface Color Change

YANG Pei<sup>1</sup>, GAO Yawei<sup>1</sup>, CHEN Jiayu<sup>2</sup>, DU Yuanyuan<sup>1</sup>

(1. Shenzhen Jinzhi Gold&Silver Jewelry Inspection Research Center Co., Ltd., Shenzhen 518112, Guangdong, China;

2. School of Materials Science and Engineering in the USTB, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Causes of erythema and white spots on the surface of gold products were analyzed and experimentally verified under simulated conditions, and experiments of eliminating erythema and white spots were conducted. The results show that, erythema on the surface of gold products may be formed by impurity oxidation, and can be eliminated by hot dilute hydrochloric acid; white spots could be gold amalgam which can be eliminated after 450°C/30min and 910 °C/10min heat treatment. Both of two methods slightly affects the original surface gloss of gold products, and don't affect the original color and weight.

**Key words:** gold products; surface color; gold amalgam; heat treatment

许多人认为黄金是最难以锈蚀的物质。但许多时候, 黄金制品的表层会发生颜色的变化, 出现黑点、红斑、白斑等。这些颜色的变化往往使得消费者对黄金制品的成色产生怀疑。事实上黄金本身不容易受腐蚀, 但是其它杂质元素会吸附在黄金表面发生反应, 从而产生斑点。

金店中常采用高温火枪过火的方法, 利用杂质金属沸点较低的原理使其气化, 去除表层斑点。但是这种方法会造成少量质量损耗, 且使处理后的黄金制品表面失去原有光泽。为了在不影响黄金制品表面原有光泽、黄金成色及质量的情况下消除表层的红斑与白斑, 本研究对红斑与白斑形成的原因进

行了分析, 基于此设计消除色斑的方法。

## 1 实验

### 1.1 材料和仪器

材料: 足金金料, 99.999%高纯金, 无水乙醇, 浓度为 1000 μg/mL 的铁标准溶液, 稀盐酸 ( $\omega(\text{HCl})=10\%$ )。

设备: 特耐 Smart CF-2 灰吹炉、格丹纳 HT-300 实验电热板用于样品加热, Skyray EDX-3000 PLUS X 射线荧光光谱分析仪(XRF)用于红斑样品成分分析、Thermo Fisher ARL QUANT'X XRF 仪用于白斑

中汞含量的半定量分析,日本理学 X 射线衍射仪 (XRD)用于金汞齐的物相分析(扫描范围  $10^{\circ}\sim 100^{\circ}$ )。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 红斑实验

1) 准备两块厚度相同的高纯金金片 A、B,用无水乙醇超声波清洗表面,用 XRF 分析其表面元素组成。

2) 在 A 片上滴加  $20\ \mu\text{L}$  的铁标准溶液,将 A、B 两片一起放入灰吹炉中,打开气路,从室温加热到  $450^{\circ}\text{C}$  取出。

3) 把 A、B 分别放入烧杯中,加入相同体积的稀盐酸,加热煮沸取出,用一级水清洗并烘干。

### 1.2.2 白斑实验

1) 将块状足金金料用镜面压片机压成片状,加少许水在金片上,再滴加小颗粒汞珠在金片表面,盖上玻璃盖,汞齐化  $1.5\sim 2\ \text{h}$ 。在金片表面,从汞珠落点开始,沿汞扩散路径取 4 点,用 XRF 仪半定量检测各点汞含量、XRD 分析金汞齐物相组成,扫描范围  $10^{\circ}\sim 100^{\circ}$ 。

2) 采用三段式加热消除金汞齐,灰吹炉温度变化曲线示意如图 1 所示,图 1 中 A、B、C 为 3 个保温段。

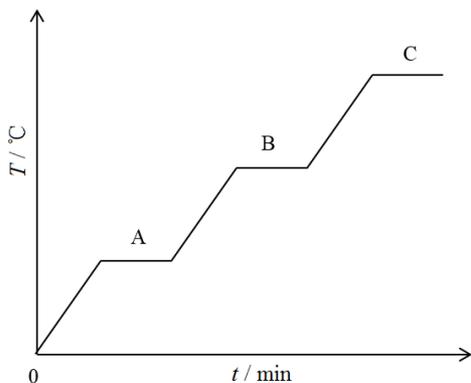


图 1 温度变化曲线示意图

Fig.1 A graphical representation of the temperature variation

## 2 结果与讨论

### 2.1 红斑的形成和消除

#### 2.1.1 红斑的形成原因

从本质上来说,市面上销售的黄金制品,金含量虽然很高,但其中仍含有其它杂质,而且在黄金制品制作过程中,粉尘、杂质容易粘附在制品的毛坯上或者与金属模具的接触也会引入杂质,这些杂

质在未经褪火、酸洗的情况下,由于金与硫化物的化学亲和力非常强,容易吸附硫化氢类酸性气体,经过一段时间的存放,这些杂质可能会被氧化成红斑;另外,消费者与黄金制品直接的皮肤接触,也使得汗液对表层的杂质金属产生氧化腐蚀的作用。

#### 2.1.2 红斑的形成

图 2 为红斑实验中金片 A(滴加铁标准溶液)和 B 加热后的对比图片。由图 2 可知,A 片在氧化条件加热后,表面滴有 Fe 标准溶液的位置形成了红斑。

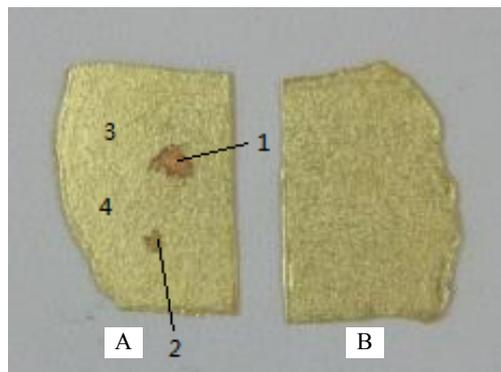


图 2 金片样品 A、B 经过氧化加热后表面颜色变化

Fig.2 surface color change of gold samples A and B after oxidation heating

#### 2.1.3 红斑的消除

经 1.2.1 步骤 3)的热稀盐酸清洗,A 样品表面红斑消失。表 1 为用 XRF 分析 A 样品表面 4 个不同的位置盐酸清洗前后的铁含量。

表 1 样品表面经过热稀盐酸清洗后铁含量的变化

Tab.1 The iron content of the sample surface after hot dilute hydrochloric acid cleaning

位置编号	铁含量(%)			
	1	2	3	4
酸洗前	3.18	<0.01	0	0
酸洗后	0	0	0	0

由表 1 可见红斑处铁含量较高,红斑的形成与铁的氧化有关。经过酸洗后,表面 Fe 的氧化物被酸完全溶解,红斑消失。

处理前后金片的质量变化列于表 2。由表 2 可见,处理过程的质量损耗可忽略不计。采用热稀盐酸清洗金制品表面的方法可以很好地去除黄金制品表面的红斑,且对黄金制品没有影响。

表 2 处理方法对样品造成的质量损耗

Tab.2 Weight loss caused by the treatment method

样品编号	原质量/g	处理后质量/g	质量损耗/g
A	2.8190	2.8189	0.0001
B	2.8694	2.8692	0.0002

## 2.2 白斑的形成和消除

### 2.2.1 白斑形成的原因

黄金的化学性能虽然很稳定,但遇到汞元素后,仍会产生化学反应,在黄金表面形成一层白色的物质,这种物质无毒,称之为金汞齐。早在战国时代,人们就知道将水银和金混合,涂在装饰器具表面,加热蒸发汞获得鍍金器具;另外,混汞法提金也是一种比较古老的提金方法,金表面亲汞疏水,其他矿粒表面疏汞亲水,汞与含金物料接触时,能选择

性地润湿金粒,然后向被润湿的金粒中扩散而形成汞膏(金汞合金),因此汞能捕捉金粒,使金粒与其他矿及脉石分离。

而常见的金首饰上出现的白色斑点中的汞,除了工作场所含汞元素,日常使用的化妆品中部分也会含少量汞,再加上夏季易出汗,人体的汗液中也有微量的汞,就造成了黄金饰品与汞的接触几率。

### 2.2.2 金-汞合金相图分析

图 3 为金-汞二元合金相图。由前文所述可知,金与汞具有很好的亲和性,汞易于浸润金,这是由两者的物理性质决定的。金与汞电子层构型分别为  $s^1d^{10}$  和  $s^2d^{10}$ ,原子半径、电负性差距也不大<sup>[1]</sup>,因此,虽然两者的晶体结构完全不同,金为面心立方结构,汞为简单六方结构,但由图 3 可见,常温下汞在金中依然有一定的固溶度,所以汞易于浸润金。

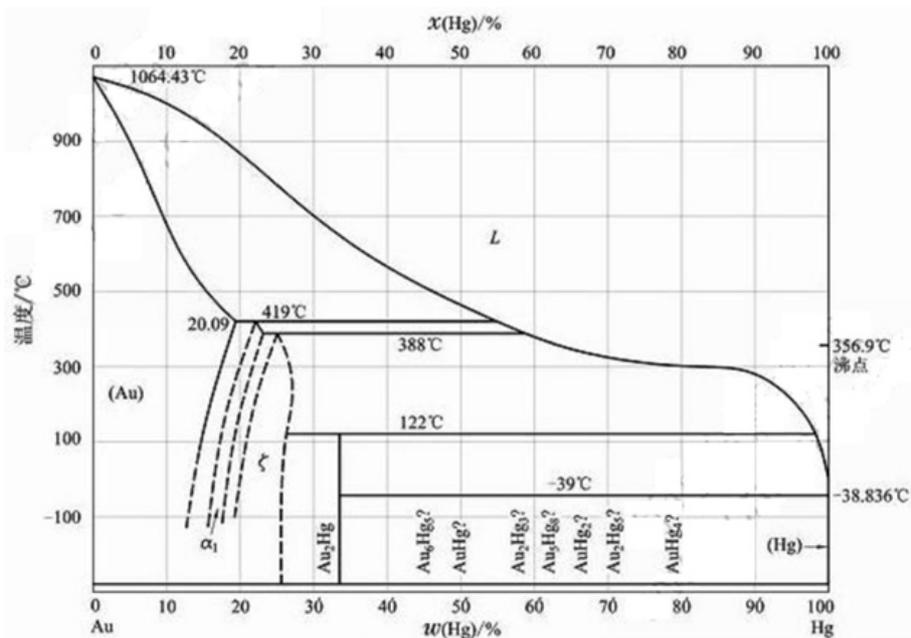


图 3 金-汞二元合金相图<sup>[2]</sup>

Fig.3 Au-Ag binary alloy phase diagram

由图 3 可知,金与汞还会形成稳定的中间化合物与中间相,如  $\alpha_1$ 、 $\zeta$ 、 $Au_2Hg$ 、 $Au_6Hg_5$  等等。Okamoto 等<sup>[2]</sup>指出,由于在室温下汞为液态金属,因此相平衡与压力关系比较大,实验相图都是在一个大气压情况下测定的,但在不同压力情况下,可能会出现许多与压力相关的亚稳相(相图中标注“?”者为亚稳相)。从相图中可以看出,室温下该合金以亚稳相  $Au_6Hg_5$  形式存在,在  $-39.0\sim 122^\circ C$  温区内,随着温度升高,其可能分解为  $Au_2Hg+(L)$  相,或者在温度升

至  $122^\circ C$  时发生相变,生成  $\zeta$  相+(L)相;在  $122\sim 388^\circ C$  温区内为  $\zeta$  相+(L)相;在  $388\sim 419^\circ C$  温区内存在的相为  $\alpha_1$  相+(L)相,  $419^\circ C$  以上为 Au+(L)相。

根据上述相图分析,在加热蒸汞的过程中,液相汞逐渐挥发,整个相变过程向富金端移动。可以通过加热蒸汞的方法将黄金表面的白斑去除,而对黄金的成色与重量没有影响。

### 2.2.3 中间相(金汞齐)的模拟

为了更有针对性地设计热处理方案,模拟日常

生活中黄金制品表层出现白斑的情况，滴加少量的汞在黄金表面，对金汞齐的成分与物相进行分析。

1.2.2 步骤 1)模拟形成金汞齐的含量与相成分如图 4 所示。

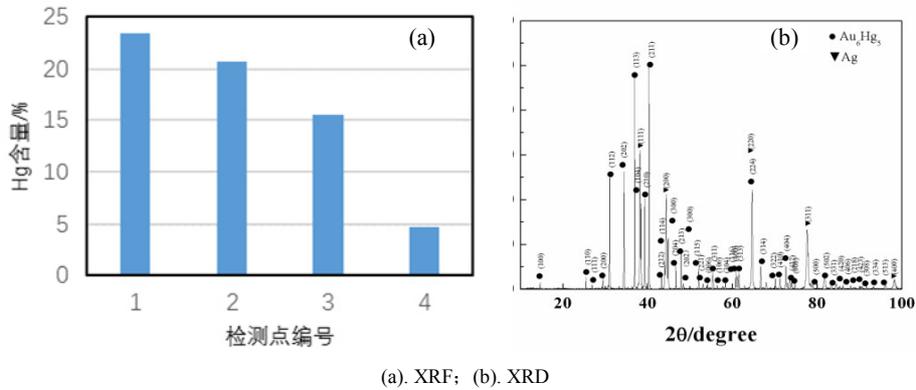


图 4 金汞齐层汞的含量与相成分

Fig.4 Hg content and phase composition of gold amalgam

从图 4(b)的 XRD 结果可知，实验条件模拟形成的金汞齐仅为 Au<sub>6</sub>Hg<sub>5</sub>，但根据图 4(a)的 XRF 半定量测试结果，各测试点的汞含量都在 25%以下。可以判断其汞齐层厚度要小于 XRF 的探测深度。

X 射线经过样品的时候，会发生吸收。假定入射线的强度为 I<sub>0</sub>，经过样品后强度为 I，样品的质量吸收系数为 μ<sub>m</sub>，密度为 ρ，x 为 X 射线在样品中经过的距离，则：

$$I = I_0 \exp(-\mu_m \rho x) \quad (1)$$

其中，一次 X 射线的最大能量值为 20 keV，金的质量吸收系数为 78.83 cm<sup>2</sup>/g，则 XRF 仪对金的探测

深度(半价层)约为 5 μm，若不考虑金汞齐层与各种效应对二次 X 射线强度的影响，估算在实验条件下，汞扩散形成汞齐层的最大厚度约 2~3 μm。

2.2.4 热处理方案

目前，去除黄金表面白斑最为常用的热处理方法是高温火枪过火，但是处理后的表面会失去原有的光泽。因此，为了保持原有光泽度，对金汞齐分解的热处理方案进行研究。由图 3 可知，只有将温度加热到 419℃ 以上，才能获得单相(Au)，因此最终热处理温度必须大于 419℃。实验中三段式加热(图 1)的不同样品热处理方案及参数见表 3。

表 3 热处理方案及参数

Tab.3 Heat treatment scheme and parameters

编号	形成金汞齐	A		B		C		进样/取样
		T/°C	t/min	T/°C	t/min	T/°C	t/min	
HT1	Y	310	20	400	20	500	20	室温进样，随炉升温
HT2	Y	450	15	650	30	750	20	
HT3	N	450	15	650	30	750	20	
HT4	Y	450	15	750	50	910	15	炉温到达保温温度进样，
HT5	Y	—	—	750	50	910	15	保温时间结束时取出样品，继续升温
HT6	Y	450	30	—	—	910	15	
HT7	Y	—	—	—	—	910	15	

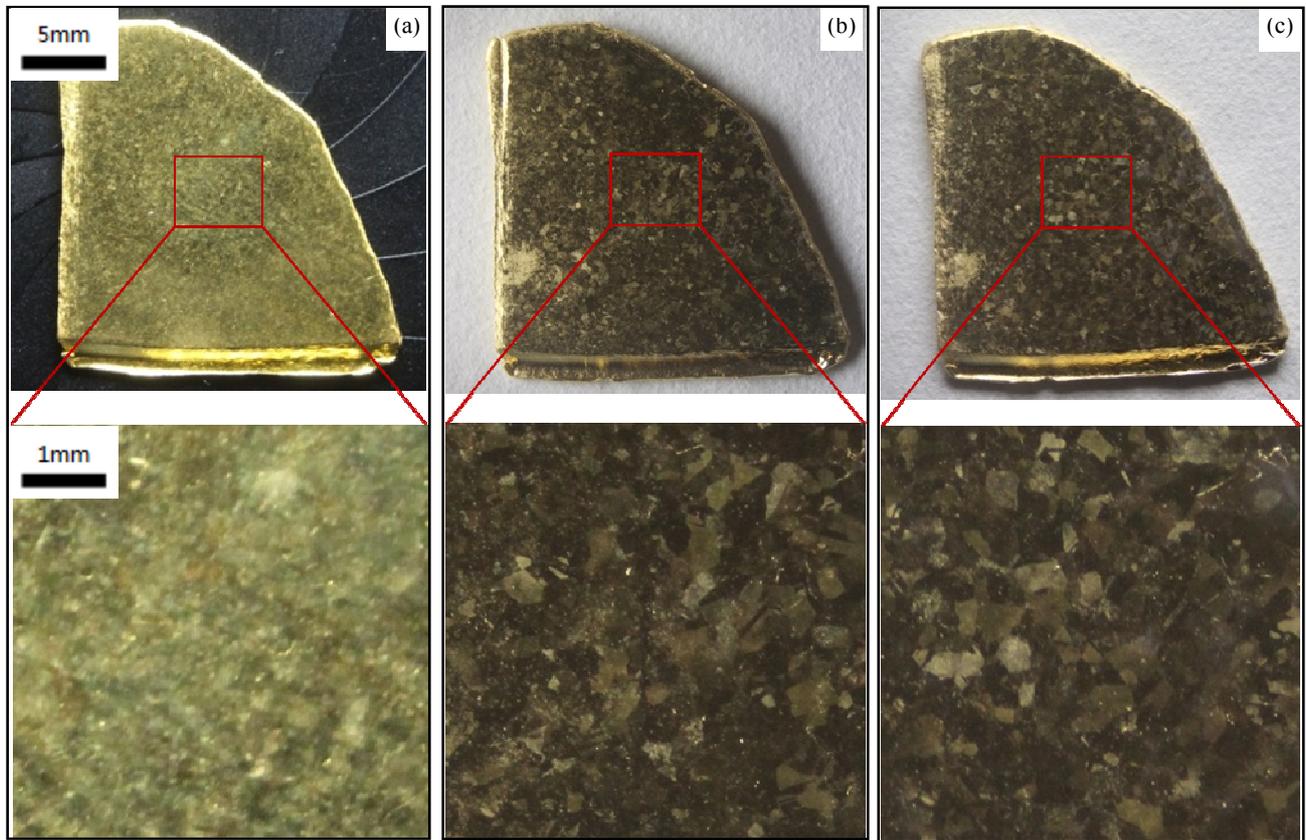
2.2.5 热处理模式选择

在 HT1 加热过程中，原覆盖有金汞齐的样品表面逐渐变成紫红色，通过 XRF 分析，表面富铜，说明铜原子在表面发生偏聚。样品中含有 0.5%的铜，

因此汞除了与金形成金汞齐，还会富集铜。在缓慢地升温至 500℃过程中，铜原子运动逐渐变活跃，内层的铜原子扩散至表面，而随着汞的挥发，富集在表面的铜发生氧化反应，形成紫红斑点。样品在

热稀盐酸中清洗后, 紫红色斑消失。长时间的低温加热使得杂质元素有充分的时间向表面扩散, 并发生氧化反应。

HT4 样品热处理前后表面形貌及其显微组织图如图 5 所示。



(a). 原始形貌(Primitive morphology); (b). 750°C/20 min; (c). 750°C/50 min

图 5 HT4 样品热处理前后表面形貌及显微组织照片

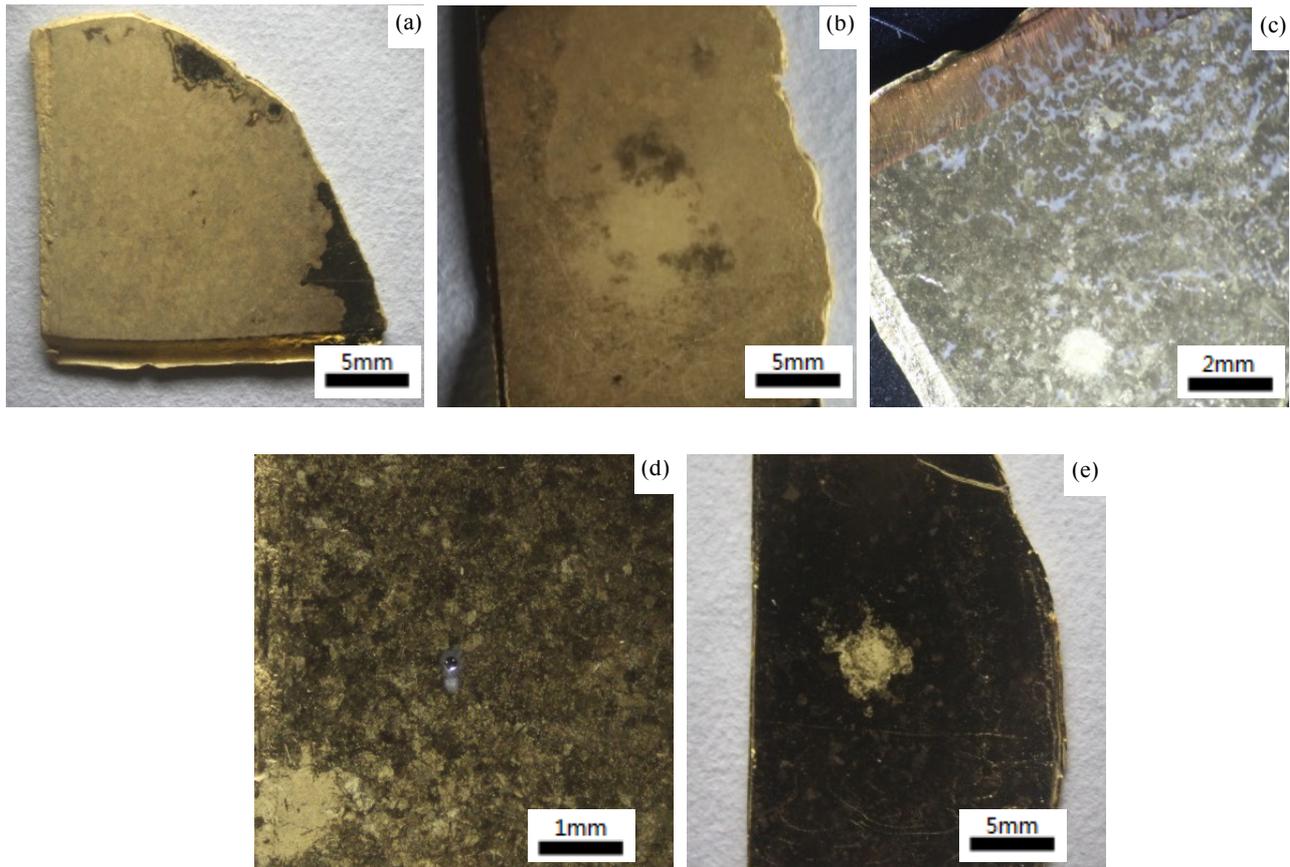
Fig.5 Surface morphology and microstructure of HT4 sample before and after heat treatment

从图 5 中可以发现, 在 750°C 下保温一段时间, 表面出现明显晶粒形貌, 而且随着保温时间的延长, 晶粒的尺寸也在增大, 宏观表现为样品热处理后, 表面白色的金汞齐消失, 原本的镜面上出现许多多边形的斑点, 而且随着加热时间延长, 这些斑点变得更大更明显。多边形晶粒的出现是  $\text{Au}_6\text{Hg}_5$  向单相(Au)进行固态相变的结果,  $\text{Au}_6\text{Hg}_5$  为简单六方结构, 而金为面心立方结构, 结构的变化导致新晶粒取向杂乱。另一方面, 长时间的高温加热使得晶粒长大, 更大地降低表面的光泽度。

长时间的加热过程, 无论是低温或是高温, 对保持样品光泽度都没有益处, 因此热处理方案应仅保温过程加热, 保温时间结束取出样品, 且时间不宜太长。

#### 2.2.6 热处理温度

从金-汞二元相图(图 3)可知, 随着温度的升高, 单相(Au)中的汞含量逐渐降低, 为了使金汞齐  $\text{Au}_6\text{Hg}_5$  完全分解, 挥发去除汞, 同时尽可能保持样品原有光泽度, 比较不同温度热处理后样品的表面形貌, 如图 6 所示。



(a). HT4-A 450°C/15min; (b). HT6-A 450°C/30min; (c). HT2-B 650°C/30min; (d). HT4-B 750°C/20min; (e). HT7-C 910°C/15min

图 6 不同温度热处理后样品的表面形貌

Fig.6 Surface morphology of samples after heat treatment at different temperatures

从图 6(a)中可以看出, 450°C 保温 15 min 后金表面仍覆盖有一层白色物质, 即使延长保温时间到 30 min(如图 6(b)), 白色物质依然存在。对照相图, 若仅加热到 450°C, 形成的单相(Au)中汞的含量仍然很高, 约为 17%, 表现为金表面仍覆盖有一层白色物质, 无法完全挥发汞。将最终热处理温度升到 650°C, 样品表面仍然有呈网状的白色物质, 如图 6(c)所示, 无法完全去除汞。热处理温度继续升高至 750°C, 如图 6(d)所示, 750°C/20 min 加热后, 表面可能仍有极少量汞未挥发, 增长保温时间, 晶粒尺寸将进一步长大。最后, 将热处理温度升高至 910°C, 如图 6(e), 白色物质完全消失, 表面有较高光泽度, 肉眼观察仅有少量小尺寸晶粒。

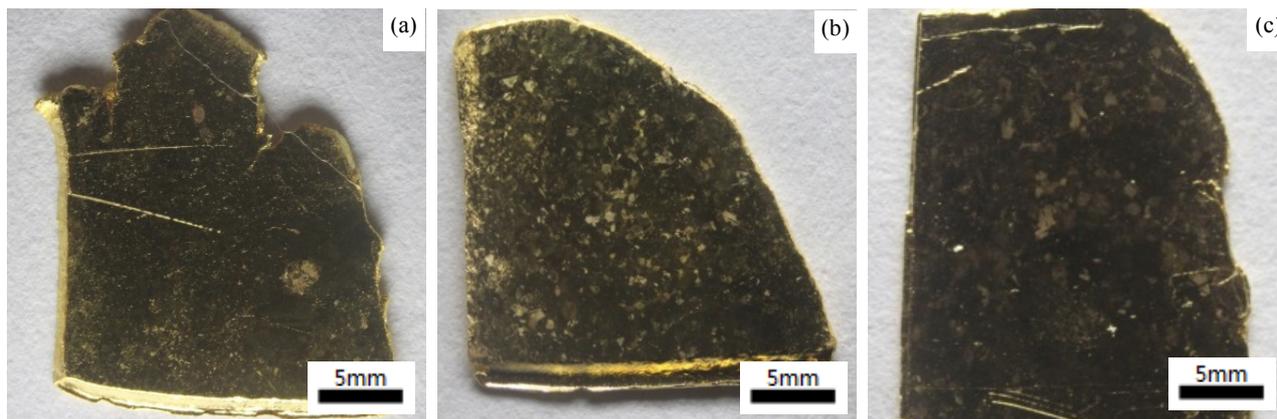
另外, 在热处理后的表面(见图 6(c)、(d)、(e)), 都发现有一个明显的坑, 随着热处理温度的升高, 这个坑越明显, 影响表面粗糙度, 而这个坑恰好位于汞液滴的落点。这是由于内层的汞暴沸形成汞蒸

气冲出表面造成, 可通过预热处理方式消除。

综合考虑金汞齐分解和光泽度, 最终热处理温度应选择 910°C, 在保证金汞齐完全分解挥发汞情况下, 高温区 910°C 保温时间应尽可能短, 小于 15 min, 防止相变产生的新晶粒长大。

#### 2.2.7 预热处理

内层金汞齐分解的汞有 2 种方式挥发: 一种是通过热激活扩散到表面, 再蒸发; 另一种是直接相变成汞蒸气, 从表面冲出。由图 6(a)可知, 汞液滴落点处金汞齐层的厚度最大, 当试样放入高温环境中(910°C), 温度远远大于金汞齐的开始分解温度(419°C)和汞的沸点(356.9°C), 内层金汞齐迅速分解出大量汞并发生暴沸, 汞蒸汽冲出表面, 遗留下图 6(e)所示的坑。因此, 通过低温的预热处理(450°C)应能使得内层金汞齐缓慢分解, 避免坑的形成。对在 450°C 下保温, 不同时间样品表面形貌的变化进行分析, 结果如图 7 所示。



(a). HT5-C 450°C/0 min; (b). HT4-C 450°C/15 min; (c). HT6-C 450°C/30 min

图 7 450°C保温不同时间的预热处理对表面形貌的影响

Fig.7 Effect of preheat treatment on surface topography at 450°C for different time

由图 7 可见, 450°C 条件下, 随着保温时间的增长, 最终热处理后样品表面的坑逐渐变得不明显, 当保温时间达到 30 min, 肉眼观察样品表面已不能发现坑。对比图 6(e)与图 7(c)可以发现, 450°C 预热处理 30 min 可以有效地消除样品表面由于汞蒸汽冲出形成的坑。

### 2.2.8 最终热处理方案

450°C/30 min+910°C/10 min 的热处理方案能有效的消除黄金制品表面的白斑, 而且保留较高的表面光泽度, 仅有少量相变晶粒长大产生影响。经 XRF 分析, 样品热处理后表面未检出汞, 对黄金样品造成的质量损耗可忽略。

## 3 结论

黄金制品表层的红斑是由于表面的杂质元素

(如铁等)发生氧化反应产生的, 通过热稀盐酸清洗表面, 可以有效地去除这种红斑, 对黄金制品本身没有影响。

在日常生活中, 黄金制品表面的白斑(金汞齐)中的汞多来源于生活用品(水银温度计、化妆品等), 由此产生的金汞齐为  $Au_6Hg_5$ 。采用预热处理 450°C/30 min, 再进行 910°C/10 min 处理, 可以消除白斑。

### 参考文献:

- [1] 赵怀志, 宁远涛. 金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
- [2] Okamoto H, Massalski T B. The Au-Hg (Gold-Mercury) system[J]. Bulletin of alloy phase diagrams, 1989, 10(1): 50-58.