

锡元素对 925 银性能影响的研究

于 奇, 钟素娟, 马 佳, 龙伟民

(郑州机械研究所, 郑州 450001)

摘 要: 采用含锡量 0%~5%的首饰铸造用铜基补口合金制备 6 种 925 银, 通过对比检测 925 银流动性、白度、显微硬度、拉伸强度, 分析微观组织成分, 对比观察抗硫化腐蚀能力。实验结果表明, 铜基补口合金中锡元素含量在 4%时 925 银合金拉伸强度最高, 锡含量在 1%~3%时拉伸强度呈线性增加; 随着锡含量提高 925 银合金流动性提高, 显微硬度增加, 抗硫化变色性能提升, 合金的白度和亮度降低, 色差增大; 通过微观组织观察, 随着锡含量增加在相界面处形成二次析出高锡固溶体组织, 影响合金拉伸强度, 含锡固溶体组织白度及亮度低于 Ag-Cu-Zn 固溶体组织。

关键词: 铜基补口合金; 925 银; 拉伸强度; 显微硬度; 微观组织

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0063-07

Effect of Tin Addition on the Properties of 925 Silver Alloys

YU Qi, ZHONG Sujuan, MA Jia, LONG Weimin

(Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: 6 kinds of 925 silver alloys were prepared by casting copper-based master alloy with tin content of 0%~5%, the fluidity, whiteness, micro-hardness and tensile strength were compared, the microstructure and the corrosion resistance of the 925 silver alloys were observed. The experimental results show that the highest tensile strength of 4% tin addition on the copper-based alloy in 925 silver alloys, the tensile strength increase linearly when added 1%~3% tin. With the increase of tin content in the 925 silver alloys, the micro-hardness, the anti tarnish property of which were elevated, the whiteness and brightness decreased and the chromatic aberration enlarged. Through the observation of microstructure, with tin content increase formed two separated high tin solid solution phase in the interface, the effect of alloy tensile strength, Sn solid solution whiteness and brightness is lower than that of Ag-Cu-Zn solid solution.

Key words: copper-based master alloy; 925 silver alloy; tensile strength; micro-hardness; microstructure

银及银合金是具有货币储备功能的金属材料, 在国内外历史上银及银合金被广泛用于制作珠宝首饰和工艺品^[1]。纯银制品由于质软、易磨损, 退火态硬度仅有 25~30, 抗拉强度为 150~160 MPa^[2], 在制作过程中需要添加首饰铸造用中间合金, 俗称补口合金(master alloy), 用于解决纯银饰品硬度低、机械加工性能差、抗变色性能不佳、铸造性能不好等问题。自 2001 年白银首饰已成为我国珠宝首饰的

快速增长点, 根据中国珠宝玉石协会的统计资料, 国内每年白银饰品加工用银已超过 200 t, 随着近几年“白色风暴”的到来 925 银用饰品市场增长迅猛, 补口合金市场随之增长^[3-4]。

珠宝首饰传统用银有以下 3 个主要牌号: 纯银、958 银、925 银, 尤以 925 银作为人类历史上最早出现的优质银合金, 添加 7.5%(质量分数, 下同)Cu 制备的斯特林银在英国就已经有一千多年的历史,

斯特林银解决了纯银硬度、强度问题,但是合金流动性差,抗氧化、抗硫化能力未能得到改善^[5]。在围绕提高银合金力学性能、抗变色能力方面,国内外开展了多方面研究,根据研究方向主要分为 3 类:贵金属类合金化、稀土金属合金化和铜基金属合金化^[6]。由于前 2 项技术成本较高,市场占有率极少,而铜基补口合金价格低廉、性能优异,是现阶段国内外研究的热点。

铜基补口合金主要用于提高 925 银机械性能、流动性和抗氧化性,合金一般通过加入 Cu、Zn、In、Sn 等元素制备。Cu 原子直径与银原子直径相差较大,根据 Ag-Cu 二元合金相图,高温下 Cu 在 Ag 中固溶度最高达到 8.8%,添加一定量铜起到固溶强化作用,在银饰品时效处理过程中,起到沉淀硬化和时效硬化的效果,可显著提高银合金强度和硬度^[7]。添加 Zn 对 925 银合金有明显的增亮和增白效果,含 Zn 的补口合金可提高银合金铸造性能,提高表面光洁度,降低铸造气孔率^[8]。添加 In 元素可细化银合金晶粒,提高合金润湿性,熔炼时在固态银表面形成液态薄膜,改善可锻性。添加 Sn 元素可提高熔体合金表面张力,提高流动性和抗氧化能力,同时降低合金加工性能^[9]。本文研究了 Sn 元素对 925 银机械性能的影响,从宏观的机械性能和微观组织结构进行了全面分析。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验中用到的材料由郑州机械研究所自主研发,依据国标 GB/T 4135-2002 制备 I 号首饰用银珠(纯度(质量分数)≥99.99%),粒径 2~5 mm。首饰铸造用铜基补口合金采用保护气氛洁净冶炼成形,原材料使用 1 号电解铜板(纯度≥99.95%),0 号电解锌板(纯度≥99.995%),1 号金属锡锭(纯度≥99.95%),高纯复合稀土合金,在造粒机中制备粒径 2~5 mm 的均匀球形补口颗粒,具体成分见表 1。

1.2 制样方法及仪器

1.2.1 拉伸试样制备方法及仪器

在熔金机加装保护气氛装置,配料 97.5%银珠+7.5%补口合金,冶炼铸造过程中先充氮气保护,随后放置银珠和补口合金放置在高纯石墨坩埚中,开加热控制熔金机炉内温度 980~1100℃。根据力学试验样品标准尺寸制作蜡模,将蜡模植于石膏模中,通过电焗炉将石膏模脱蜡。铸造过程中石膏模具温

表 1 铜基本补口合金基本成分

牌号	$\omega(\text{Cu})$	$\omega(\text{Zn})$	$\omega(\text{Sn})$	$\omega(\text{稀土合金})$
ZJ-330	余量	30	0	2
ZJ-330a	余量	30	1	2
ZJ-330b	余量	30	2	2
ZJ-330c	余量	30	3	2
ZJ-330d	余量	30	4	2
ZJ-330e	余量	30	5	2

度保持在 610℃,将石膏模放置在真空吸索机中,合金熔体浇铸温度 980℃,待模具自然冷却后用高压水枪去除试样表面残留石膏粉,最终得到抗拉标准试样。在 MTS 万能力学试验机测试试样拉伸强度,数据取平均值。

1.2.2 流动性测试方法及仪器

将 100 g 的 980℃熔融态 925 银合金熔液缓慢匀速倾倒在蚊香盘式石墨模具中,石墨模具预热至 300℃。金属液冷却后取出,测量合金熔液流铺长度。

1.2.3 色度试样制备方法及仪器

与制备拉伸性能试样同样方法制备圆形色度样块,测试试样平面尺寸 $\Phi 35$ mm,厚度 10 mm。用浓度 30% 的氢氟酸浸泡去除试样表面氧化物,试样清洗后使用 600[#]、800[#]、1000[#]、2000[#]砂纸打磨,再抛光处理,在 YT-ACM 全自动色度仪上测试颜色数据。

CLELAB 方法是珠宝领域普遍采用的方法,将颜色代替为一个三坐标系统^[10],其中 a^* 、 b^* 为色度指数, L^* 为明度指数,明度差 $\Delta L^* = L_2^* - L_1^*$,彩度差 $\Delta C^* = a_2^* - a_1^*$,色调差 $\Delta E^* = b_2^* - b_1^*$,总色差公式为:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta E^*)^2} \quad (1)$$

以 ZJ-330 制备 925 银为测试数据作为参照,计算其他含锡铜基补口合金制备 925 银色度总色差。

1.2.4 微观组织试样制备方法及仪器

将试样用热固树脂粉镶嵌,在砂纸打磨平整,用布轮抛光,用浓氨水:双氧水=3:1 的比例配制新鲜腐蚀液,将试样在腐蚀液中浸泡 30 s,取出后用蒸馏水冲洗干净,鼓风干燥箱中低温干燥去除表面水渍。在蔡司高倍光学显微镜下观察金相组织,在飞纳电子显微镜下对比检测微观组织成分。根据观测到的组织差异,在显微硬度计下测试不同组织显微硬度,其中压力设置 200 N,保压时间 20 s。

1.2.5 抗硫化试样制备方法及仪器

在石膏模中制备 $10 \times 10 \times 10$ mm 样块, 将平面打磨抛光。称取 200 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 2000 mL 蒸馏水中配置溶液, 在 30°C 水浴锅中恒温加热, 将样品放置在溶液中, 每隔 0.5 h 对比观察颜色变化。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

利用 6 种铜基补口合金制备 925 银试样拉伸强度(σ_b)如图 1 所示。

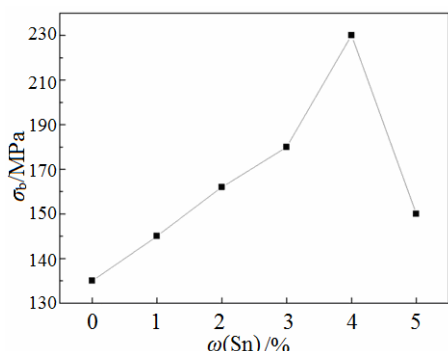


图 1 试样拉伸强度对比

Fig.1 Comparison of tensile strength

由图 1 可见, 添加 1%~5% 锡元素的铜基补口合金可提高 925 银拉伸强度。当铜基补口合金中锡元素低于 4%, 拉伸强度与锡含量增加呈线性关系, 随着锡含量增加, 拉伸强度线性增加; 当铜基合金中锡含量达到 4%, 925 试样拉伸强度达到最大值 230 MPa; 当锡含量超过 4% 银合金拉伸强度随之下降低。添加一定量锡元素可有效降低合金熔点, 抑制银合金中锌的挥发^[11], 由于锡在合金中极易偏析, 当熔体中锡元素冷却凝固偏析局部锡含量过高, 在银合金中容易形成脆性化合物 Ag_3Sn 、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 等脆性化合物, 降低银合金塑性变形能力, 降低银合金强度^[12]。

添加锡元素可明显提高银合金流铺性能, 6 种铜基补口合金制备 925 银熔体流铺长度如图 2 所示。

由图 2 可见, 铜基补口中锡含量 1%~3%, 合金流铺长度增加了 14%~35%, 当锡含量超过 3%, 流铺长度基本保持不变。银合金与石墨润湿性能差, 在流铺过程中主要取决于熔体界面张力 σ_{vg} , 添加少量锡元素可降低熔体界面张力, 提高流铺性。同时, 添加锡元素可降低合金熔点, 随着锡元素增加, 合

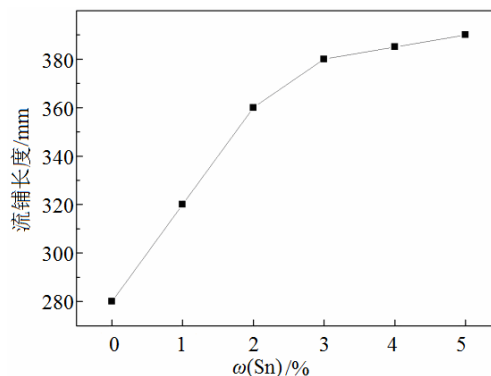


图 2 试样流铺长度对比

Fig.2 Comparison of laying length

金液相线降低, 在 980°C 浇铸时过热度增加, 进一步降低界面张力, 流铺性能得到一定改善^[13-14]。

利用全自动色度仪对 6 种 925 银进行色度检测, 具体数据见表 2。表中 a^* 表示红色或绿色的强度(100 为全红, -100 为全绿), b^* 表示黄色或蓝色的强度(100 为全黄, -100 为全蓝), L^* 表示抛光面反射光亮度。

表 2 925 银试样色度检测结果

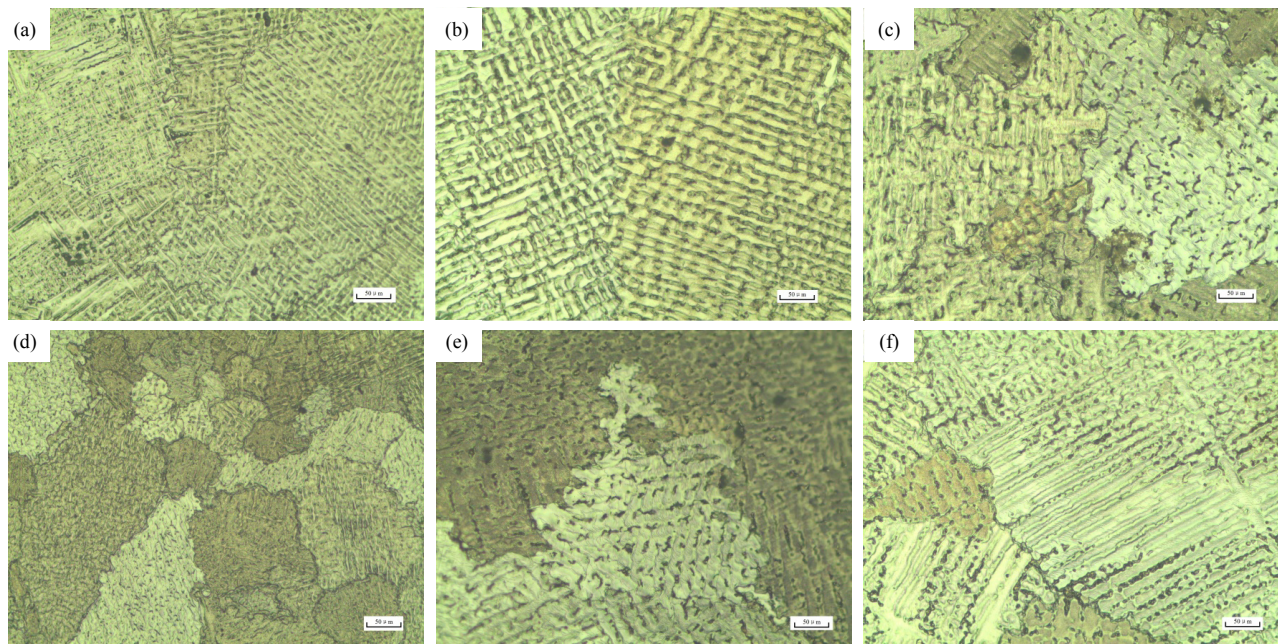
Tab.2 The colorimetric result of 925 silver alloys

牌号	色度指数		明度指数	总色差
	a^*	b^*	L^*	ΔE_{ab}^*
ZJ-330	-1.95	5.55	87.4	0
ZJ-330a	0.85	4.94	67.43	20.17
ZJ-330b	0.62	3.95	65.77	21.84
ZJ-330c	1.81	3.01	61.63	26.15
ZJ-330d	1.35	3.83	57.67	29.95
ZJ-330e	4.03	2.43	52.63	35.41

由表 2 可见, 随着锡含量增加, 925 银试样色度指数 a^* 逐渐升高, b^* 指数降低, 添加锡元素后表面亮度 L^* 降低。以 ZJ-330 制备的 925 银为参照试样, 根据公式计算得到总色差 ΔE_{ab}^* , 随着锡含量增加色差逐渐增加, 白度下降。根据检测结果表明, 添加锡元素会降低 925 银白度, Ag-Cu-Zn 体系中, 添加锌元素形成银基及铜基固溶体, 当添加一定量锡元素, 固溶体成分变化影响 925 银白度, 以下通过微观组织检测分析组织变化, 分析微观组织与白度关系。

2.2 微观组织分析

制备的 925 银试样腐蚀后在高倍光学显微镜下观察, 6 种 925 银微观组织如图 3 所示。



(a). ZJ-330; (b). ZJ-330a; (c). ZJ-330b; (d). ZJ-330c; (e). ZJ-330d; (f). ZJ-330e

图 3 六种铜基补口合金制备的 925 银金相照片

Fig.3 The metallographic photos of 925 silver alloys used 6 kinds copper-based master alloys

从图 3 腐蚀后的 925 银金相图像中可观测到明显的灰色相和亮色相，在显微硬度计下分区域进行测试，数据取平均值计算。在绘图软件中利用颜色选取功能，计算每种颜色占比，每种色区占比乘以该色区平均硬度，最终得到不同锡含量 925 银显微硬度，具体数据列于表 3。由表 3 可见随着锡含量增加显微硬度逐渐增加，当锡含量超过 3%，925 银试样显微硬度显著增加。

表 3 六种 925 银显微硬度

Tab.3 The micro-hardness of 6kinds 925 silver alloys

牌号	亮色相		灰色相		显微硬度 (HV _{0.2})
	显微硬度 (HV _{0.2})	占比/%	显微硬度 (HV _{0.2})	占比/%	
ZJ-330	63.51	100	—	—	63.51
ZJ-330a	63.43	90	68.75	10	63.96
ZJ-330b	63.64	70	68.84	30	65.20
ZJ-330c	74.08	50	80.82	50	77.45
ZJ-330d	88.30	20	109.93	80	105.60
ZJ-330e	—	—	122.26	100	122.26

图 3(a)为铜基补口 ZJ-330 制备 925 银样品的金相照片，其金相组织表现为不同方向枝状晶生长，合金熔体冷却凝固过程中形核形成胞状枝晶生长，未观察到明显相界面。根据 Ag-Cu-Zn 三元合金相图^[15]，室温下形成 Ag-Zn/Ag-Cu/Cu-Zn 基固溶体，

固溶体成分均匀，相成分均一。图 3(b)为铜基补口合金 ZJ-330a 制备的 925 银样品，金相中枝晶组织长大，观测到有极少量灰色相与亮色相形成界面层，在电子显微镜下分析组织成分，结果如图 4 所示。

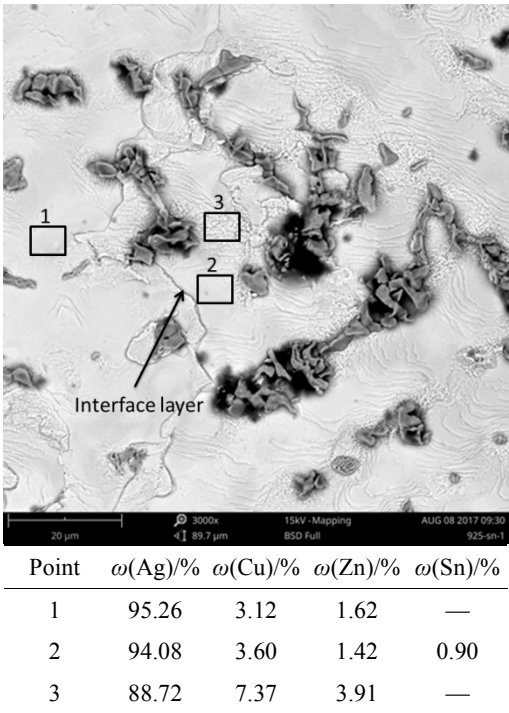
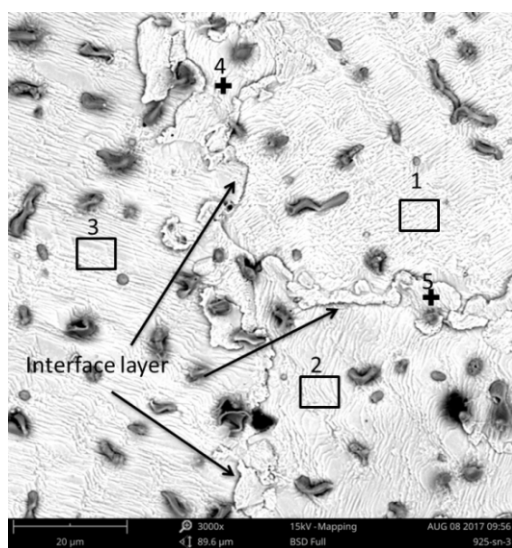


图 4 ZJ-330a 制备 925 银背散射图片及能谱分析结果

Fig.4 Results of backscattered electron image and EDX of the 925 silver alloy used ZJ-330a

图 4 中 1 区域为金相中亮色相, 2 为灰色相, 3 为灰色相中的亮色断续相, 各组分成分质量百分比可看出 1 区域为 Ag-Zn/Ag-Cu/Cu-Zn 固溶体, 2 区域微观形貌表现为阶梯河流状, 成分为含锡固溶体。3 区域银含量较 1 点偏低, 未检测到锡元素, 在含锡固溶体中断续析出。根据 Ag-Cu-Sn 三元合金相图, 室温下 Sn 在 Ag-Cu 中形成银基 α 、 β 固溶体及铜基固溶体, 根据文献锡元素只在 β 相 Ag-Cu-Zn 固溶体中存在, 2 区域检测出锡元素证明 2 区域为 $\alpha+\beta$ 相 Ag-Cu-Zn 组织^[16], 1 和 3 区域未检测出锡元素, 证明 1 和 3 区域仅存在 α 相 Ag-Cu-Zn 组织。

在金相图 3(c)中灰色相组织逐渐增多, 亮色相逐渐减少。对 ZJ-330b 制备的 925 银做电镜微观组织成分检测, 各类相中成分基本相同, 灰色相面积增大, 相组织数量增多。在金相图 3(d)中灰色相进一步增加, 与亮色相数量基本相当, 相界面达到最多。对 ZJ-330c 制备的 925 银微观组织成分分析, 结果如图 5 所示。



Point	$\omega(\text{Ag})/\%$	$\omega(\text{Cu})/\%$	$\omega(\text{Zn})/\%$	$\omega(\text{Sn})/\%$
1	94.64	3.40	1.96	—
2	92.13	4.50	2.25	1.02
3	92.88	4.12	1.70	1.10
4	93.40	3.26	1.69	1.65
5	92.90	3.94	1.90	1.26

图 5 ZJ-330c 制备 925 银背散射图片及能谱分析结果

Fig.5 Results of backscattered electron image and EDX of the 925 silver alloy used ZJ-330c

图 5 中 1 区域未检测到锡元素, 证明 1 区为 α 相 Ag-Cu-Zn 固溶体组织, 2 和 3 区域成分基本相似,

含锡量固溶体界面形成由于冷却形核长大过程中晶粒取向差异, 晶粒长大交叉形成相界面。在 1、2、3 区域界面处观测到有断续的晶界二次析出相, 且二次相中锡含量较高。锡元素在铸造过程中具有反偏析作用^[17], 低熔点含锡固溶体在凝固过程中极易向外界面偏析, 在晶界处形成高锡固溶体。并且随着锡含量升高, 在 Ag-Cu 合金中易形成硬脆的 β 相和 ϵ 相。

随着锡含量增加, 金相图 3(e)中灰色相增多, 亮色相基本消失, 金相中相界面减少。通过电镜观察相界面二次析出相逐渐增多, 部分呈连续状析出。图 3(f)中在金相中观察亮色相完全消失, 界面存在大块二次析出相。ZJ-330e 制备 925 银微观组织形貌如图 6 所示。

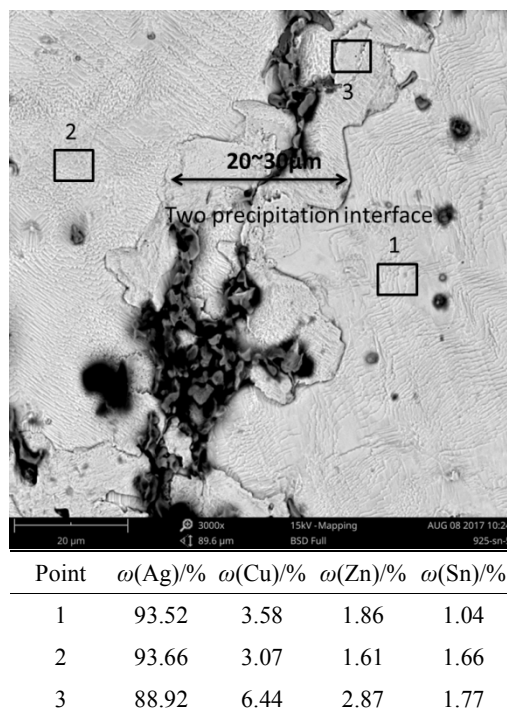


图 6 ZJ-330e 制备 925 银背散射图片及能谱分析结果

Fig.6 Results of backscattered electron image and EDX of the 925 silver alloy used ZJ-330e

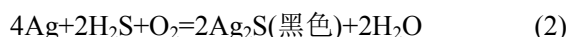
图 6 中, 在界面观测到连续二次相界面析出层, 厚度约 20~30 μm , 整体试样中未检测到单纯的 α 相 Ag-Cu-Zn 固溶体组织。

综合以上结果, 以铜基补口合金 ZJ-330 制备的 925 银样品, 合金微观组织为 Ag-Cu/Ag-Zn/Cu-Zn 固溶体, 925 银合金白度较高。随着锡含量增加, 925 银合金中出现含锡的 β 相 Ag-Cu-Zn 固溶体及铜基固溶体, 铜基补口中少量锡 $\leq 4\%$ 溶于 $(\alpha+\beta)$ Ag-

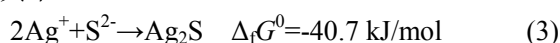
Cu-Zn 固溶体中可提高合金硬度和强度。随着锡含量增加,锡元素反偏析作用在晶界处形成高锡二次析出相,在界面处易生成脆性 Ag-Sn/Cu-Sn 化合物,造成塑性变形能力下降,强度降低。根据白度检测结果对比分析,含锡的($\alpha+\beta$)Ag-Cu-Zn 固溶体白度低于 α 相 Ag-Cu-Zn 基固溶体。

2.3 抗硫化实验

银在室温下与硫的亲和作用很强,在空气中遇到微量硫化氢气体或硫离子就会发生以下化学反应:



其中:



将 6 种试样放置在 Na_2S 溶液中,当试样表面完全发黑记为硫化完全变色,进行时间记录,结果如图 7 所示。

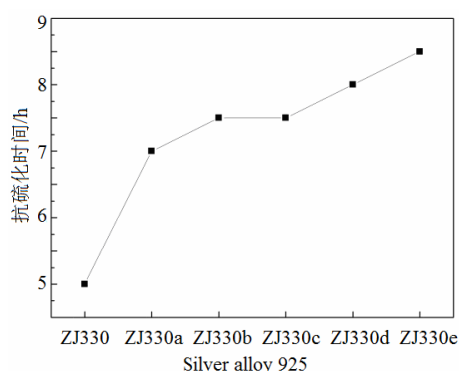


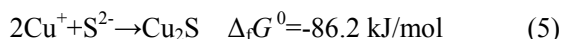
图 7 六种 925 银抗硫化变色时间

Fig.7 Resistant sulfide discoloration time of 6 kinds of 925 silver alloys

由图 7 可见,添加锡元素的铜基补口合金可提高 925 银抗硫化变色能力,且随着锡含量增加、铜含量降低,抗硫化性能提升。铜的电化学性能较银活泼,铜的存在加剧银合金硫化发黑,铜与硫化氢反应生成黑色的 Cu_2S , 化学反应如下:



其中:



锌、锡、铟元素在硫化气氛下分别生成白色的 ZnS , 褐黑色的 SnS 以及红色的 InS , 这 3 种硫化物的形成能都较低,尤其 ZnS 形成能 $\Delta_f G^0$ 为 -201 kJ/mol ^[18]。同时,在合金中同时加入 Sn、In 合金元素可有效提高银合金抗硫化变色能力。

3 结论

1) 铜基补口合金中锡含量 4%制备 925 试样拉伸强度最高,达到 230 MPa,锡含量低于 4%强度与锡含量呈线性关系,锡含量超过 4%强度降低。

2) 添加锡元素 925 银试样流铺性能提升,显微硬度增加,白度及亮度降低。

3) 未添加锡元素的铜基补口合金制备 925 银内部微观组织为 Ag-Cu/Ag-Zn/Cu-Zn 固溶体;随着锡含量增加,出现 β 相 Ag-Cu-Zn 固溶体及铜基固溶体,当锡含量进一步升高,在相界面二次析出高锡 Ag-Cu-Zn 固溶体,易生产脆性化合物,降低合金塑性和强度;含锡的 Ag-Cu-Zn 固溶体组织白度及亮度不及 Ag-Cu-Zn 固溶体组织。

4) 添加锡元素可提高合金抗硫化变色能力。

参考文献:

- [1] 蒋鹤麟,祁更新,夏文华,等. 银合金及银复合材料的技术发展[J]. 贵金属, 2000, 21(3): 56-63.
- [2] 黎鼎鑫. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.
- [3] RETI A. Silver: alloying, properties and applications[J]. Encyclopedia of materials science & technology, 2001, 23(1): 8618-8621.
- [4] 薄海瑞,袁军平,周永恒. 饰用银合金的开发及应用现状[J]. 铸造技术, 2011, 32(3): 400-404.
- [5] 袁军平,肖冬临,王昶,等. 改善银首饰铸造质量的措施[J]. 铸造技术, 2006, 27(8): 777-779.
- [6] 李永涛,熊惟皓,杨青青. 首饰用抗变色银合金研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 67-69.
- [7] CHANG L L, WEN S, LI S L, et al. Strain softening during tension in cold drawn Cu-Ag alloys[J]. Materials characterization, 2015, 108: 145-151.
- [8] 汤有正,向雄志,白晓军,等. 锌对 925 银抗变色性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(5): 929-931.
- [9] 杨珍. 合金元素 Zn、Sn、In 对 925 银组织和性能的影响[D]. 华中科技大学, 2007.
- [10] 宁远涛. Au-Ag-Cu 系开金合金的颜色与色度图[J]. 贵金属, 2012, 33(3): 65-72.
- [11] 郭淑梅,王硕. 复杂黄铜的合金设计[J]. 云南冶金, 1999(5): 40-44.

- [12] LI M G, SUN D Q, QIU X M, et al. Effect of tin on melting temperature and microstructure of Ag-Cu-Zn-Sn filler metals[J]. *Material science and technology*, 2005, 21(11): 1318-1322.
- [13] XU H Y, XUE J P. Interfacial reaction kinetics between liquid Sn-Ag-Cu alloys and Cu substrate[C]. *The 12th China-Russia symposium on advanced materials and technologies*. 2013: 2893-2897.
- [14] 唐国保. 合金元素锡和磷对低银钎料钎焊性能的影响[J]. *电焊机*, 2001, 31(7): 23-24.
- [15] XUE S, QIAN Y, HU X. Behavior and influence of Pb and Bi in Ag-Cu-Zn brazing alloy[J]. *中国焊接(英文版)*, 2000, 9(1): 42-47.
- [16] CAO J, ZHANG L X, WANG H Q, et al. Effect of silver content on microstructure and properties of brass/steel induction brazing joint using Ag-Cu-Zn-Sn filler metal[J]. *Journal of materials science & technology*, 2011, 27(4): 377-381.
- [17] 肖恩奎. 铜锡合金铸件的反偏析[J]. *特种铸造及有色合金*, 1987(2): 6-9.
- [18] 杨珍. 合金元素 Zn、Sn、In 对 925 银组织和性能的影响[D]. 华中科技大学, 2007.