

足金首饰的硬化机制与维氏硬度试验

高亚伟, 杨 佩, 杜媛媛, 陈绪军

(深圳市金质金银珠宝检验研究中心有限公司, 广东 深圳 518112)

摘 要: 在保持黄金较高纯度的同时提高足金首饰的硬度以满足市场消费者和加工两方面需求, 一直都是黄金首饰行业内一个重要的研究内容。本文综述并借鉴了传统金属材料的强化机制, 从组织、位错的角度, 分析了目前足金硬化工艺所蕴含的硬化机制。同时为更好地对硬度性能进行表征, 选用维氏硬度试验进行测量, 并针对电铸硬金试样测试难度大的问题进行了探索。另外, 还统计了目前市场中硬金产品的硬度值, 并就工艺对其硬度产生的影响进行了研究。

关键词: 足金; 强化机制; 组织结构; 显微维氏硬度; 电铸硬金

中图分类号: TS934.3, TG146.3⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0177-08

Hardening Mechanism and Vickers-hardness Test of Solid Gold Jewelry

GAO Yawei, YANG Pei, DU Yuanyuan, CHEN Xujun

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

Abstract: It should maintain a high purity while improving the hardness of solid gold jewelry to meet the demand for both consumer and processing, which has always be a important research in the gold jewelry industry. This article summarizes and draws on the strengthening mechanism of traditional metal materials. Form the perspective of the organization and dislocation, the hardening mechanism is analyzed which is contained in the gold hardening process at present. To be better on characterize the hardness of the performance, Vickers hardness test is chosen for measurement. And it was studied for the difficult problem of electroforming hard pure gold hardness test. In addition, the hardness of the hard gold products in the market is also measured, and influence of the process on its hardness is studied.

Key words: solid gold; strengthening mechanism; organizational structure; micro Vickers-hardness; electroforming hard pure gold

足金首饰质地软、硬度低, 易磨损, 细腻花纹在佩戴过程中易被破坏, 而且难以加工成复杂的款式, 也不适于镶嵌珠宝玉石。传统黑色金属和其他有色金属可以通过合金化的方式大大提高金属材料的强度、硬度、塑性等一系列力学性能, 但黄金自古代开始便具有货币属性, 因而许多消费者在购买黄金首饰的时候也带着投资保值的想法, 对首饰的纯度有着不低的要求。因此, 如何在保持贵金属纯度较高的同时提高贵金属的硬度以满足加工和市场需求, 一直是黄金首饰行业内的重要研究内容之一。

1 贵金属硬化机制

硬度与强度都是材料在外力作用下抵抗变形和破裂的能力的反映, 只是应力状态不同而已。许多研究结果都表明, 材料的硬度与强度存在着一种正相关关系, 只是工程材料更关心材料的强度, 而足金首饰更关心材料的硬度。因此, 金属材料经典的强化机制完全可以作为足金的硬化机制, 可分成 4 类: 形变强化、固溶强化、第二相强化、晶界强化(细

晶强化)。

1.1 形变强化

随变形程度的增加,材料的强度、硬度升高,塑性、韧性下降的现象叫形变强化或加工硬化。随塑性变形的进行,位错密度剧烈增加,因此位错在运动时将相互交割、缠结,产生固定的割阶、位错缠结等障碍,使位错运动的阻力增大,引起变形抗力增加,给继续塑性变形造成困难,从而提高金属的强度和硬度。

实际上,除了晶须之外,位错在金属材料中都是普遍存在的,金属强度与其位错密度之间的关系如图 1^[1]所示。

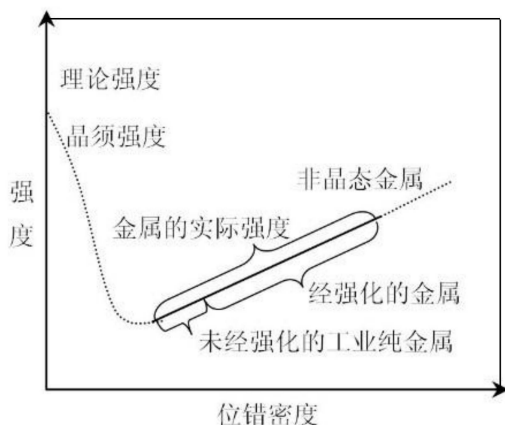


图 1 金属强度与位错密度之间的关系^[1]

Fig.1 The relationship between strength and dislocation density of metal

当位错密度等于 0 时,金属材料(晶须)即可达到理论强度,远远大于工业纯金属的强度。一般工业生产的多晶体纯金属经充分退火后,位错密度约为 $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$,而经过剧烈冷变形的金属,位错密度可高达 $10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ^[1]。其位错密度增加了 4~5 个数量级,充分说明晶体在变形过程中位错是在不断地增殖。对应着图 1 中“金属的实际强度”的一段曲线,随着位错密度的增加,强度、硬度提高。在传统足金首饰和制品加工中,喷砂、压光以及油压等工艺都是利用这个原理来提高首饰表面硬度。

将块状铸态高纯金进行轧制冷加工,测量其表面显微维氏硬度,得到其硬度随加工率增大的变化曲线如图 2 所示。在加工率小于 0.18 时,硬度增加明显,之后曲线斜率变小。当轧制加工形变达到 0.8 时,硬度-加工率曲线变平缓,进入“动态回复”阶段,强度不再增加。实验中用两种不同道次加工率分别

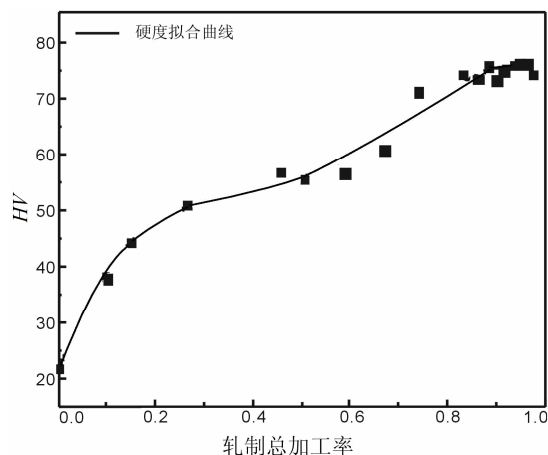


图 2 高纯金的硬度与轧制总加工率的关系

Fig.2 The relationship between the hardness and the total processing rate of rolling of high purity gold

对高纯金进行轧制,道次加工率分别为 10%~30%、30%~50%,最终轧制成 0.15 mm 薄片,显微维氏硬度($HV_{0.1}$)分别为 74.3 和 87.4。金属加工硬化最终阶段受温度和形变速率的影响显著,形变速率越大或温度越低,流变应力越大,即加工硬化率也会更大。

虽然总加工率高达 97%,但是轧制加工后金的硬度最大仅能提高 4 倍,通过增大形变速率和降低温度能一定程度提高硬化率,但提升有限,这是由材料本身组织和状态所决定的,铸态高纯金的组织结构使得其对位错运动的阻碍能力有限。另外,金是具有低堆垛层错能的金属,通过单独控制冷加工变形是不能使其明显强化和硬化^[2]。

1.2 固溶强化

固溶强化是通过将合金元素溶于基体金属中形成置换固溶体或间隙固溶体,造成一定程度的晶格畸变,从而使金属的强度硬度都得到提高的现象。溶质原子有的被位错吸引,聚集在位错周围钉扎位错(弹性交互作用);有的聚集在层错处,阻碍层错的扩展与束集(化学交互作用);有的与位错形成偶极子(电学交互作用)。这些交互作用都将增加位错运动的阻力,使金属的滑移变形更加困难,从而提高金属的强度和硬度。

在固溶体溶解度范围内,溶质的原子分数越高,强化作用越大,特别是当原子分数很低时,强化作用更为显著。因此,随着 K 金中溶质元素含量增高,K 金的强度、硬度都将得到了提高。在铂合金中有着同样的规律,向 Pt 中加入 Cu、Co、Ag 等溶质元素,随着溶质的原子分数的增加,铂合金的硬度逐渐升高,其关系接近线性。另外,当铂的质量分数

从 99.9%降低到 99.0%，其维氏硬度迅速提高，从 84.3 提高到 170.8，强化作用十分明显。因此，可以通过微合金化的方式，在保证贵金属元素的质量分数满足 99%甚至 99.9%的标准要求同时，加入微量强化元素，达到提高贵金属首饰强度的目的。

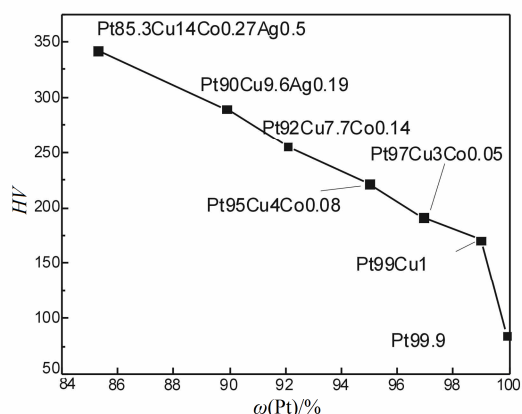


图 3 Pt-Cu-Co-Ag 合金的硬度与溶质元素含量关系

Fig.3 The relationship between the hardness and content of solute elements in Pt-Cu-Co-Ag alloy

对于金属的合金化，前苏联学者吉刺耶夫曾提出了一套参数描述元素间的相互作用。对于 Au 的合金化， $\omega=\alpha/\beta$ ， ω 值越小意味着合金元素倾向于沿晶界分布，从而合金脆性倾向增大，其中 α 表示元素在 Au 中最大固溶度， β 表示在相应温度下液相中合金元素的含量。另一方面，合金元素对 Au 的固溶强化效果主要取决于 2 个因素：第一是 Au 原子量与溶质原子量之比，即取 $A=\omega(\text{Au})/\omega(\text{M})$ ；第二是溶质对 Au 的相对原子尺寸差，取 $B=[r(\text{M})-r(\text{Au})]/r(\text{Au})$ ，它与溶质原子所造成的晶格畸变的程度相关。合金元素的固溶强化效应可用其固溶强化参数 H_s 表示，则有 $H_s=A \cdot B$ 。

大量研究^[3-4]显示，具有较高 α 和 ω 的过渡金属与简单金属为基本合金化元素，尤以 Cu、Ag、Pd、Pt、Co、Ni 等为常用强化元素，常见具有脆化倾向的有害元素有 Pb、Sb、Bi、As、Te 以及 K、Rb、Cs。其中，轻元素如 Li、Na、K、Mg、Ca 等因大原子量比而具有较高的 H_s 值，稀土金属、简单金属 Cu 和类金属 Si 也都具有较高的 H_s 值，这些元素加入 Au 中理论上都可以获得较好的固溶强化效果。

而实际研究生产中，金微合金化强化添加元素主要有 Ca、B、Ge、Be、Ga、Al、Si、Hf、RE 和铂族元素。在常规溶质浓度下被认为会导致金基体脆化的有害元素，在微合金化过程可能具有更好的

强化效果，这是由于微合金化的有害溶质元素含量低，脆化作用不明显，而固溶强化成为了主要强化因素。因此，与基体的原子半径差异大、固溶度小的溶质元素往往能最大化晶格畸变和沉淀相分量，得到更好的固溶强化和第二相强化效果。

1.3 第二相强化

当第二相以细小弥散的微粒均匀分布于基体相中时，运动的位错在遇到滑移面上的第二相粒子时，需要以切过或者绕过的机制通过第二相，必然要消耗额外的能量，所以第二相可以有效地阻碍位错运动，使得金属得到强化。按第二相变形特点以及位错与第二相相互作用的方式，可以分为沉淀强化和弥散强化。第二相粒子尺寸越小，分布越均匀弥散，间距越小，则第二相强化效果越好。沉淀相析出的基本步骤：首先通过固溶处理获得过饱和固溶体，再以时效处理使细小沉淀相弥散析出，达到强化的目的。

事实上，通过微合金化加入的溶质元素，通常固溶强化和时效强化两种强化机制同时存在，以最小的纯度降低换取更大程度的硬度提升。张荣红等人^[5]向 99.99%的黄金中加入不超过 0.1%的合金元素组成二元合金，将样品进行 800℃固溶，200℃/21 h 时效处理，实验过程中样品的维氏硬度发生变化(表 1^[5])，这表明其硬化效果是固溶强化和沉淀相强化的共同作用。兰延等^[6]也有报道，足金在高温熔融状态下加入微量的稀有或稀土元素，其中元素主要为 Gd、Be、Al、Si、Ca、Sm、Y、Sb，经过后期固溶等热处理，硬质金维氏硬度可达到 150，这是固溶强化与金属间化合物的弥散强化的综合作用。部分已商品化的微合金化 Au^[2]，纯度 99.9%的高强度 Au 加工态硬度可达到 123，纯度 99.7%的时效态足金硬度可达到了 145~176，这样显著的硬化效果都是两种甚至三种强化机制共同作用的结果。

表 1 黄金微合金化固溶、时效处理的硬度变化^[5]

Tab.1 Hardness change of microalloyed gold during solution and aging treatment

状态	99.99% Au 原料	合金元素熔炼+ 800℃固溶处理	200℃/21 h 时效处理
维氏硬度	30	45~50	85

1.4 晶界强化(细晶强化)

通过细化晶粒而使金属材料力学性能提高的方法称为细晶强化。细化晶粒对金属材料强度硬度的提高关键在于晶界对位错滑移的阻滞效应。位错在

多晶体中运动时,由于晶界两侧晶粒的取向不同,加之这里杂质原子较多,也增大了晶界附近的滑移阻力,因而一侧晶粒中的滑移带不能直接进入第二个晶粒,而且要满足晶界上形变的协调性,需要多个滑移系统同时动作。这同样导致位错不易穿过晶界,而塞积在晶界处,引起了强度的增高。可见,晶界面是位错运动的障碍,因而晶粒越细小,晶界越多,位错被阻滞的地方越多,多晶体的强度就越高。屈服强度和晶粒大小的关系满足 Hall-Petch 关系式:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (1)$$

式中, σ_0 称为晶内阻力或晶格摩擦力; k_y 是和晶格类型、弹性模量、位错分布及位错被钉扎程度有关的常数。不少实验工作证明,在纳米尺寸的晶粒范围内, Hall-Petch 关系在低于 100 nm 的纳米晶中仍然有效,但是理论模拟的结果显示,存在一个临界尺寸 d_c , 出现了反 Hall-Petch 效应的现象,模拟结果给出的临界尺寸约在十几纳米到二十纳米之间。所以,在生产贵金属倒模首饰时,为获得细小的晶粒组织,可以在熔炼过程中加入特殊晶粒细化剂,或金属凝固结晶过程提高冷却速度,增大过冷度,或凝固时采用机械振动、超声波振动、电磁搅拌方式。也可对冷变形的贵金属通过控制变形量和退火温度、退火时间得到细小的再结晶晶粒。

通过电铸工艺制作获得“3D 硬金”首饰的方法也运用了这一强化机制。典型的电铸工艺过程,主要由雕模、复模、注蜡模、执蜡模、涂银油、电铸、执省、除蜡除银油、打磨等相互交叉的生产工序组成^[7]。一般来说,电镀层相比于铸态组织的晶粒都更为细小,而粗晶镀层质地柔软,强度低,延展性好;细晶镀层坚硬,强度高,脆性大。而电铸工艺与电镀工艺其实极其相似,工艺原理相同,设备和工艺流程基本相同,不同之处主要在于电沉积的厚度及由此引起的对内应力的要求差异。兰延等^[8]、李举子等^[9]都对硬金的晶粒大小进行过观察,通过将硬金样品和普通足金样品用王水侵蚀在金相显微镜下对比观察,发现硬金样品的晶粒明显更为细小。所以说,晶粒细化是电铸法获得硬化足金的关键。还可在电铸液中添加微量合金元素、稀土化合物,在细晶强化的基础上进一步提高强化效果。

1.5 表面硬化法

1.5.1 电离渗氮

黄金的电离渗氮是利用电离氮气获得氮原子并通过一段时间的高温,让氮原子渗入到黄金表面晶

格里,形成一种金的氮化物,从而提高黄金的硬度。氮化对黄金表面的强化作用可以简单归结为氮原子的固溶强化作用或金的氮化物的弥散强化作用,而更进一步,氮化强化其实可能是溶质原子、GP 区、金的氮化物粒子与位错的交互作用等多种因素综合作用的结果。

渗氮处理后,黄金的表面会形成 0.5~1 mm 的氮化处理层,同时氮属于轻元素,对黄金的纯度影响极小,且不会改变样品表面的金黄色。杜中文^[10]在 2009 年做了一些黄金渗氮的实验尝试,并取得了一定效果。张荣红等^[5]通过离子渗氮工艺对实心平面和镂空的两件首饰进行渗氮处理,实验前后,样品的维氏硬度提高了 20。目前黄金电离渗氮工艺还不成熟,对渗氮温度、时间等参数设置,以及与其他工艺的协调都需要进一步探讨。

1.5.2 硬质涂层覆盖

通过物理气相沉积法(PVD)或化学气相沉积法(CVD)在贵金属的表面制备一层厚度几微米的硬质涂层薄膜,可以提高金属表面的硬度、耐磨性、抗氧化性、抗冲击能力。这样的硬质涂层主要包括一些氮化物、碳化物、硼化物、氧化物等等,例如 TiN^[11]。

2 贵金属硬度测试

通过不同的工艺,结合多种强化机制,可以为贵金属首饰带了显著的硬化效果。为了更好地表征硬度性能的提升,进一步地进行研究和生产,选择一种测量范围广、方便统一、精确的硬度测试方法必不可少。

2.1 维氏硬度试验

2.1.1 硬度测试方法的选择

在几种硬度测试方法中,维氏硬度法在贵金属首饰的硬度测量方面具有明显的优势:1) 测量范围较宽,软硬材料都可测试,具有统一连续的标尺,不存在像洛氏硬度法那种不同标尺的硬度无法统一的问题,可以更好地测定薄件或薄层的硬度;2) 采用四方金刚石角锥体压头,各种载荷作用下所得压痕几何相似,不受载荷与压头直径比例关系的约束,也不存在压头变形问题;3) 压痕为轮廓清晰的正方形,其对角线长度易于测量,精确可靠,硬度值误差较小。

其中,电铸硬金首饰的金层厚度仅 220 μm 左右^[12],类似的空心首饰,通常只能选择小载荷下的

维氏硬度试验——显微维氏硬度测试,由于使用的载荷小,产生的压痕极小,便于测定微小区域内的硬度值,而且几乎不损坏试件,对外观和使用性能完全没有影响,不影响贵金属样品的销售,这对于首饰制造商具有重要的意义。

另外,在同一系统实验与研究工作中,用同一种贵金属材料,由于处理工艺不同,其硬度差异较大,这时一般不宜变换检测方法,为求得统一的标尺比较,宜选用维氏硬度检测方法,因为维氏硬度法可以从很低硬度值测至很高硬度值,这样能获得便于比较又不用换算的理想结果。即使是不同实验、不同贵金属材料,选用维氏硬度检测,对于整个贵金属性能研究数据的积累比较、数据库的建立也是大有裨益的。

2.1.2 显微维氏硬度测试影响因素

显微维氏硬度试验的测试原理和维氏硬度试验相同,硬度值计算使用相同的公式计算:

$$HV = \frac{1}{g_n} \cdot \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \approx 0.1891 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

式(2)中,常数 $g_n=9.80655$; F 为试验力, N; d 为两条对角线长度的算术平均值, mm。但由于测试载荷小、压痕小,将导致许多影响因素不可忽略,都会对测试结果造成较大的影响。影响显微维氏硬度测试结果的因素主要有以下几点^[13]:

1) 仪器误差的影响。仪器检测力、压头、测量显微镜的精度带来的误差。

2) 试样特征的影响。试样材料的晶界、第二相、形变织构、大晶粒取向等等都会造成结果的差异。试样表面特征,如光洁度、疏松程度,工作面与支承面不平行度均对结果准确性有影响。

3) 试样加工方法的影响。机械抛光将在表面产生很小的塑性形变,因此造成的表面硬化层会使结果比材料本身硬度偏高,分散度也将更大。电解抛光、化学抛光可以有效消除表面硬化层同时达到很好的抛光效果。

4) 检测条件和操作方法的影响。工作环境是否远离振动源,检测力的加载速度和保载时间等都会对结果造成影响。

除了以上影响因素,必须特别提出,对于同一均匀试样,其他检测条件都处于理想条件下,当改变检测力时,也会出现硬度值不相同的情况。这是由于压头一定的检测力压入试样表面时,压痕的变形包括弹性变形和塑性变形两部分,当检测了去除后,压痕将因金属的弹性回复而稍微缩小,这个弹

性回复的量仅和金属材料性能有关,所以几何是一个定值。因此,当检测力较小时,压痕较小,弹性变形量所占比例大,不可忽略,回复后压痕尺寸计算得到的显微硬度值总是比较高。选择冲压金条的抛光平面作为检测区域,分别选择 0.05~1 kg 之间 5 个不同载荷进行维氏硬度测试,测试结果如图 4 所示。实验结果与理论相符,在低载荷范围内,同一样品的维氏硬度测试结果随着试验力的减小而略微增大。这个时候,载荷与压痕之间的关系就不一定像维氏硬度试验那样符合几何相似原理,所以必须注明载荷大小。

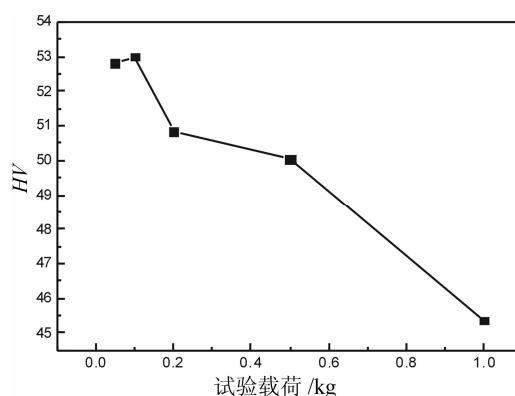


图4 冲压金条表面维氏硬度检测结果与载荷大小的关系曲线

Fig.4 Relationship between results and load size of Vickers-hardness test on stamping gold bars

2.2 电铸硬金的维氏硬度试验

电铸硬金在贵金属首饰中有着特殊的地位,其产品具有工艺流程繁多、形状复杂、电铸金层薄等特点,这些都为硬度的测试带来了一定困难,因此,解决电铸硬金首饰的硬度试验问题将对其他贵金属首饰的硬度测试有很好的借鉴意义。同时,电铸硬金产品的溶质元素少、组织简单、工艺流程基本一致,便于进行比较、研究工艺对金层硬度变化的影响,方便对工艺参数进行调控。

试验选取了大量电铸硬金成品进行检测统计,并对电铸工艺流程中的电铸件表面、喷砂亚光面、压光抛光面分别进行硬度测试与研究。硬度实验方法暂时参照 GB/T 4340.1-2009《金属材料 维氏硬度试验 第1部分:试验方法》进行,另外,电铸硬金产品进行维氏硬度测试需要注意事项有以下几点:

1) 试验力的选择,载荷范围 0.05~0.5 kg。电铸层厚度仅为 220 μm ,目前市面上电铸硬金产品的表面维氏硬度($HV_{0.1}$)多在 70~120 范围内,根据试样最小厚度-试验力-硬度关系图(图 5)^[14]可知,试验力

不得超过 0.5 kg, 否则易造成检测结果无效甚至击穿样品。由于电沉积金层的厚度均比较薄, 当载荷高于 35 g 时, 测得的硬度值数值比较稳定^[15]。秦芳^[16]在研究中也发现对于贵金属材料的显微维氏硬

度测试, 当压痕对角线大于 40 μm , 测得的硬度值与硬度稳定值较接近。所以, 建议选择 0.1 kg 或者 0.2 kg 载荷, 测试值较稳定, 压痕大小合适, 便于测量, 且可避开明显的划痕与缺陷。

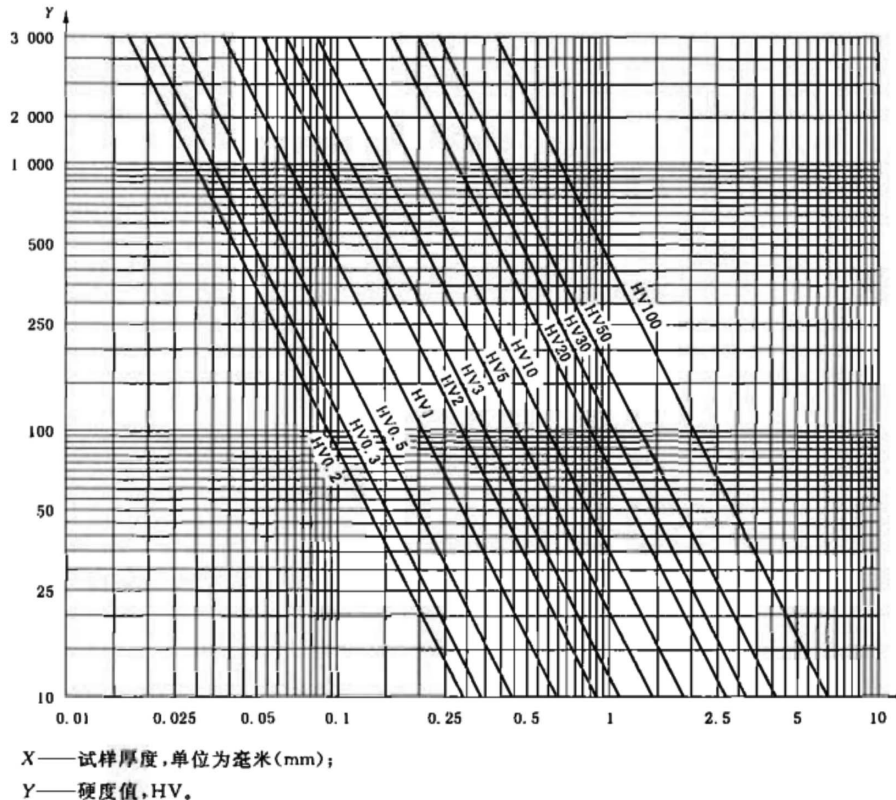


图 5 试样最小厚度-试验力-硬度关系图($HV_{0.2} \sim HV_{100}$)^[14]

Fig.5 Relationship diagram of minimum thickness-test force-hardness ($HV_{0.2} \sim HV_{100}$)

2) 试样的固定。维氏硬度的测量是通过测量压痕尺寸来进行的, 所以除了压头压入试样造成的变形之外, 不能其他的弹性、塑性形变或者试样位移, 否则对结果会有严重的影响。但是电铸硬金产品往往形状复杂, 难以平稳放置, 且测试点的选取要有代表性, 因此需要选用合适的夹具进行夹持固定。目前常规的平口夹具、细丝夹具、薄片夹具能够一定程度解决硬金产品夹持的问题, 但操作不方便、效率低, 适用性有待提高。一套适用性强、操作简单方便的首饰夹具是十分重要的。

3) 测量位置的选择:

a) 保证测量点工作面与支承面有良好平行度。若两个平面平行度不佳, 则压头压入的应力状态和大小就不满足维氏硬度计算公式, 压痕也不是近似正方形, 而是不规则的四边形, 最终得到的结果必然是错误的。电铸硬金产品多圆润的曲面, 很少有平行的两平面, 在弧面上检测时稍有不慎, 就会出

现上述的情况, 甚至倾斜度太大, 压头压下过程还会发生滑动刻划样品。因此, 首先在固定试样时, 必须让待测试点处于相对最高处垂直向上放置, 这样一可以避免显微镜调焦时碰到样品, 二可以避免转换台旋转时, 压头撞击到样品; 其次在调节载物台过程中, 需要通过观察目镜视野内过焦欠焦情况寻找到样品至高点, 这样测试点工作面与支撑面就有良好平行度。

b) 保证测试点表面的较好光洁度。显微维氏硬度的测量要求试样表面光滑, 不应有油污。而且, 为保证压痕对角线长度的测量精度, 试样应进行表面抛光处理, 但抛光处理不适用于微损检测的贵金属产品, 电铸硬金产品表面常常有压光表面, 可选取这些光滑表面作为测试点。如果试样表面过于粗糙, 则显微维氏硬度不适用, 或只有进行小区域的破坏-打磨抛光之后再进行显微维氏硬度测试。

c) 尽可能选择曲率小工作面。电铸饰品结构会

影响电流分布状况，在铸件尖角、棱边等部位的电流密度较高^[12]，相对于平面，这些尖角和棱边的硬度值偏高，尽可能测量曲率小的工作面更具有代表性。对于在球面、圆柱面上进行试验的修正可参照 GB/T 4340.1-2009 中的附录 B 和附录 A 进行。

2.3 实验结果讨论

2.3.1 电铸硬金成品的硬度统计

硬金饰品成品共计 74 件，其中绝大部分表面经过喷砂、压光/抛光的表面处理，少部分有表面车花。测试其显微维氏硬度，载荷选择 0.1 kg，统计结果如图 6 所示。从图 6 可以看出，硬金成品的硬度值分布服从正态分布，均数为 89.9，标准差为 10.96。市面上硬金成品的维氏硬度值主要集中分布在 75~105 范围，最小值为 59.5，最大值为 119.2。造成这样近 1 倍差距的原因是多方面的：电铸液添加剂的种类，电铸过程电流、电铸液 pH、搅拌速度等的工艺参数控制以及后期表面处理的工艺的选择。

2.3.2 工艺对硬金饰品硬度的影响

为了研究电铸硬金首饰在生产流程中工艺对饰品硬度造成的影响，分别选取了同一厂家的若干件

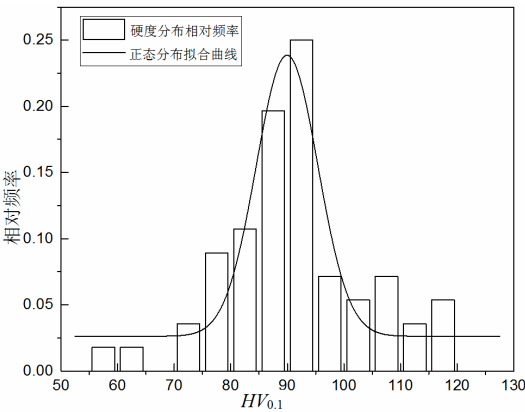
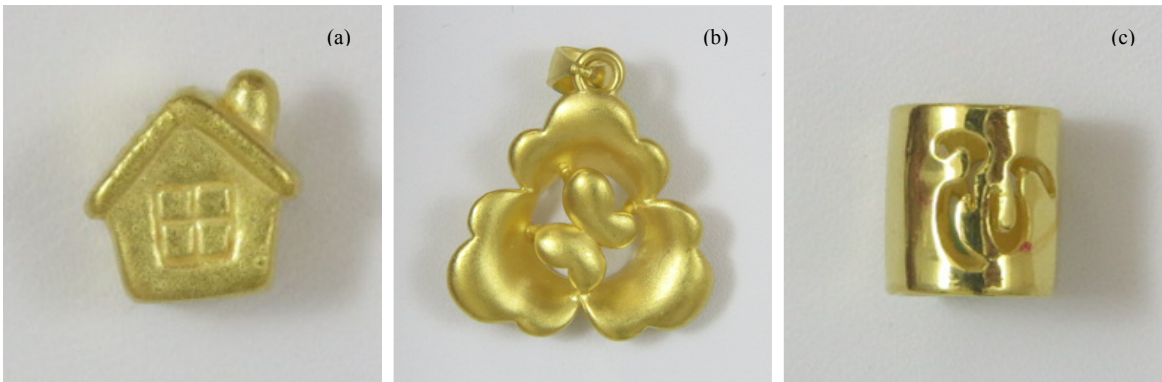


图 6 电铸硬金成品的维氏硬度统计图

Fig.6 Summary graph of Vickers-hardness of electroformed hard pure gold

电铸件、喷砂件及完成压光/抛光的成品进行显微维氏硬度测试。样品特征如图 7 所示，电铸件表面较粗糙，分布有颗粒状凸起；喷砂件表面有砂砾状凹凸，宏观为亚光面，其粗糙程度由喷砂过程使用的砂砾尺寸决定；压光/抛光处理后的表面光滑，有镜面反射效果，显微镜下观察有些细小的划痕存在。



(a). 电铸件(Electroforming); (b). 喷砂件(Sandblasting); (c). 压光/抛光件(Calendering / polishing)

图 7 试样表面特征 Fig.7 Characteristics of sample surface

测试电铸表面、喷砂亚光面、压光抛光面的显微维氏硬度，选择合适的、相对光洁的表面作为测试点，载荷选择 0.1 kg，结果如表 2 所列。从表 2 中可以很明显地看出，随着工艺流程的进行，电铸硬金的表面硬度在逐渐增大。电铸件硬度为 40~50，在经过喷砂后，其硬度可增大至 60~75，再经钨钢刀、玛瑙刀压光或者打磨抛光，硬度可增大到 80 以上。最终成品完成，经过多道工序，运用了细晶强化(电铸)和形变强化(喷砂、压光)，如果在电铸液中加入了其他溶质元素或稀土化合物，还将运用到固溶强化和第二相强化，经过多次强化后饰品必能拥有一个优质的硬度性能。

表 2 三种工艺后电铸硬金的表面硬度

Tab.2 The surface hardness of electroformed hard gold after three processes

表面	$HV_{0.1}$
电铸面	48.9, 42.3, 45.2, 42.2, 46.7, 44.9
喷砂亚光面	70.5, 66.2, 72.3, 60.4, 63.2, 67.0, 63.8, 70.5, 75.3
压光抛光面	79.9, 90.9, 95.8, 87.1, 89.7, 92.8

3 结论

足金首饰由于其本身性能限制和纯度要求, 仅仅通过一种强化机制对黄金进行强化, 其硬化效果有限, 往往不能满足目前的加工和佩戴的要求, 必须结合多种强化机制共同作用, 才能有显著的硬度提高。

市面上电铸硬金产品的维氏硬度主要集中分布在 75~105 这一范围, 均数为 89.9。通过研究电铸工艺生产流程发现, 随着工序流程的进展, 分别运用了细晶强化、固溶强化/第二相强化和形变强化, 使得电铸硬金产品的硬度逐渐提高。

参考文献:

- [1] 余永宁, 杨平, 强文江, 等. 材料科学基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] 张永俐, 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性及强化机制[J]. 贵金属, 2004(02): 41-47.
- [3] CORTI C W. Metallurgy of microalloyed 24 carat golds[J]. Gold bulletin, 1999, 32(2): 39-47.
- [4] TOMIYAMA S, FUKUI Y. Gold bonding wire for semiconductor applications[J]. Gold bulletin, 1982, 15(2): 43-50.
- [5] 张荣红, 裴景成, 兰艳岷. 千足黄金首饰的硬化工艺探讨[J]. 黄金, 2011, 32(10): 7-9.
- [6] 兰延, 马泓, 刘晓. 硬质千足金揭秘[J]. 中国宝石, 2012(9): 212-213.
- [7] 黄云光, 王昶, 袁军平. 首饰制作工艺学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2010.
- [8] 兰延, 刘晓, 陈晓燕, 等. 硬质千足金材料的纯度、显微维氏硬度、耐磨性的研究[C]. 北京: 2011 中国珠宝首饰学术交流会, 2011.
- [9] 李举子, 吴瑞华. 电铸硬金的性质研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2012(4): 11-15.
- [10] 杜中文. 首饰用千足硬金的主要物性分析及行业标准探讨[D]. 武汉: 中国地质大学, 2010.
- [11] 杜中文. 首饰用千足硬金综述[J]. 超硬材料工程, 2010(2): 54-57.
- [12] 袁军平, 李卫, 王昶, 等. 电铸硬千足金饰品变形问题探讨[J]. 电镀与涂饰, 2012(1): 26-29.
- [13] 韩德伟. 金属硬度检测技术手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2007.
- [14] 全国钢标准化技术委员会. 金属材料 维氏硬度试验 第 1 部分: 试验方法: GBT 4340.1-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [15] SAFRANEK W H. The properties of electrodeposited metals and alloys: a handbook[M]. American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986.
- [16] 秦芳. 影响显微硬度测试值的几个主要问题[J]. 材料工程, 1997(6): 39-41.