

喷砂工艺对首饰金表面组成和形貌影响的研究

林哲琼, 梁健辉, 杜佛桥, 李明海

(国家珠宝玉石质量监督检验中心 广州实验室, 广州 511400)

摘要: 喷砂处理工艺可在金饰品表面产生哑光效果, 耐久美观, 但也会使得 X 射线荧光光谱(XRF)测定时出现较大的偏差。分别在宏观与微观下进行表面观测, 采用 XRF 和火试金对 18K 金饰品材料和成品进行对比测定, 研究其表面成分和形貌的差异。结果表明, 样品表面存在酸反应痕迹, 部分元素(主要是合金中的铜)在酸洗过程中有损失。

关键词: 喷砂工艺; 表面观测; 酸反应痕迹

中图分类号: TG306 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2019)S1-0141-05

Effect of Sand blasting on the Surface Composition and Morphology of Gold Jewelry

LIN Zheqiong, LIANG Jianhui, DU Foqiao, LI Minghai

(National Gemstone Testing Center GZ Lab, Guangzhou 511400)

Abstract: The sand blasting process can produce matte effect on the surface of gold jewelry, which is durable and beautiful, but The sand blasting process also causes large deviation in X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) measurement. The surface observations were carried out under macroscopic and microscopic conditions respectively. The 18K gold jewelry materials and finished products were compared and measured by XRF and fire test, and the differences in surface composition and morphology were studied. The results show that there are traces of acid reaction on the surface of the sample, and some elements (mainly copper in the alloy) are lost during the pickling process.

Key words: sand blasting process; surface observation; acid reaction trace

表面处理是整个生产工艺流程的重要的工艺环节, 首饰企业为了提高生产效率, 尽可能地降低贵金属损耗。采用喷砂工艺处理经氢氟酸泡洗的首饰表面, 不仅让金饰品可形成哑光质感, 给人以耳目一新的视觉, 成为新产品广受大众欢迎, 而且相对抛光工艺损耗会低一些。近来, 发现多个工厂制做成品首饰中, 喷砂成品在测量分析中金含量与实际值存在较大的偏差。梁丝柳等^[1]研究显示, 氢氟酸洗对玫瑰金首饰半成品数据异常现象确实存在, 但是没有进行首饰成品表面金含量测试的影响研究。鉴于首饰成品有流通功能, 对市场的规范影响比半成品更严重。

根据国标, 18K 金为金与其他元素组成的合金,

合金中金的质量分数 $\geq 75\%$, 18K 黄金是以黄金材料为基材的本色为黄色的 K 金合金^[2], 含有 $< 25\%$ 的其他金属(铜、锌、银等)作为调色, 玫瑰金中铜占比最高而颜色偏红。市售工业氢氟酸 II 类^[3]对不会腐蚀金和铂, 常用于 18K 金饰品在倒模过程中软化残留的石膏, 清除氧化物。当质量分数 38.2%的氢氟酸为共沸混合物时能强烈地腐蚀金属、玻璃和含硅的物体^[4]。导致在 18K 金中含有的铜、锌、银等其他金属元素, 有可能被氢氟酸在酸洗的过程中腐蚀减少, 从而改变饰品表面金含量。

本文选用 18K 金基材和喷砂工艺制作的成品金饰品, 用比色卡进行宏观观察; 用扫描电镜(SEM)进行微观对比, 查找形貌差异; 并采用 X 射线荧光

光谱法(XRF)和火试金法进行含量测定,对饰品表面进行全方位的形貌和成分检验。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料为某贵金属加工厂生产的一批喷砂工艺送检成品,基材为 18K 金(玫瑰金),整体呈现哑光色泽。为实验有效进行,委托该工厂送了两件喷砂工序前的半成品和同一批生产的 18K 金饰品倒模原料(经氢氟酸清洗处理)。

金合金基材:通过首饰工厂了解到配制 $\omega(\text{Au}) \geq 75\%$, $\omega(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Ni}) \approx 25\%$ 的金合金基材,基材中各成分含量为:制 $\omega(\text{Au}) = 75.37\%$, $\omega(\text{Cu}) \approx 22.15\%$, $\omega(\text{Zn}) \approx 1.08\%$, $\omega(\text{Ag}) \approx 1.39\%$ 。

倒模原料、半成品:熔融倒模,首先在胶膜里注入石蜡种蜡树,接着把金水注入,再注入失蜡剂,进行失蜡浇铸,得到与蜡树一样的金树,后冷却去石膏,用氢氟酸清洗大概 10~20 s 获得原料;接着利用手工具对铸件进行焊、锉等执模,修整形变和表面粗糙,最后定型获得喷砂前样品。

喷砂首饰成品:最后利用手动箱式加压喷砂机,采用细玻璃砂喷制首饰工艺成品。

1.2 比色及形貌表征

样品比色环境为标准光源箱 T60/P60;比色材料为 TPX/TPG 标准比色卡,叠加透明色板调色。扫描电镜(SEM)测试在广州地化所完成,用 Tescan Mira 3 LMH 场发射扫描电镜观察样品显微形貌。

1.3 含量测定

X 射线荧光分析法^[6]:能量色散型 X 射线荧光分析仪(XRF,岛津公司 EDX7000)用于测定首饰贵金属的含量,测定不同位点采用相同曲线条件进行测量求值。

火试金(灰吹法)^[7]:根据 X 射线荧光光谱法预分析的结果,称取一定量的上述 18K 样品,并加入适量的银,包于铝箔,高温熔融状态下灰吹去铅和贱金属,再经硝酸分金后称重,用随同测定的纯金标样校正后计算试料的金含量,用于反验证预分析,很好地进行结果仲裁。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌影响研究

2.1.1 首饰成品与处理前半成品颜色对比

随机抽取批量生产过程中的同材质首饰成品,

以及委托工厂送样的半成品,用标准比色卡对比。

使用色卡对比处理前颜色为 20 zones moderate orange RED plus 20% light brown;成品色卡对比颜色为 10 zones moderate orange RED plus 10% light brown。处理前后色级相差一个级别,两者放置一起对比,肉眼可分辨出来。由此可见,表面喷砂工艺处理可以改变颜色,使整体趋于柔和,表明喷砂处理工艺是可以对首饰半成品进行加工改变,可在金饰品表面产生哑光效果,部分饰品为了增强这种效果,会保留喷砂前酸处理步骤。

2.1.2 样品的形貌特征

图 1 为倒模出炉的原料表面 SEM 形貌,图 2 为喷砂前步骤的半成品表面 SEM 形貌(5000 \times)。

从图 1 中可以观察到 55.0 μm 的视域内,有密集不规则的无反射的暗域凹坑,凹坑直径平均在 1 μm 左右,分布不均匀。可以看出凹坑面积达 80% 以上,是经过某种反应所得。对比经硝酸处理的火试金标金金卷,推断表面凹坑为酸反应痕迹^[1]。

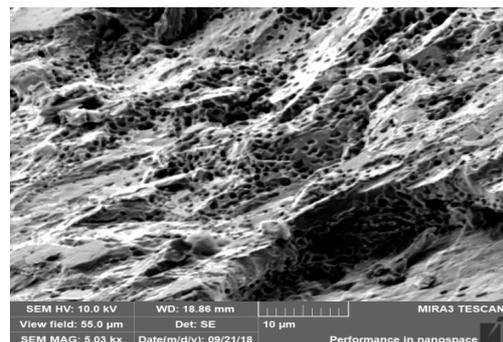


图 1 倒模原料表面 SEM 图像

Fig.1 SEM image of raw material surface after mold

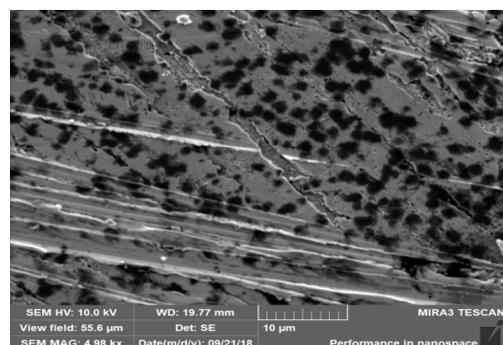


图 2 喷砂前步骤的半成品表面 SEM 图像

Fig.2 SEM image of semi-finished surface before spraying

图 2 中, 55.6 μm 视域内可见, 表面有执模残留的划痕, 划痕较深的凹面。该凹面“峭壁”上黑色痕迹自上而下由深变浅, 在深凹处没有黑色斑点, 整体颜色一致, 裸露出未经处理的基材。视域的其他部位, 大面积呈黑色点状密集分布。推断该黑色斑点可能为酸反应凹坑。

再者, 观察喷砂后的成品首饰, 大部分均匀纹理, 有少部分突起处等出现喷砂强度不均匀, 为了辨别, 分别采集 2 个不同喷砂强度视域加以分析。

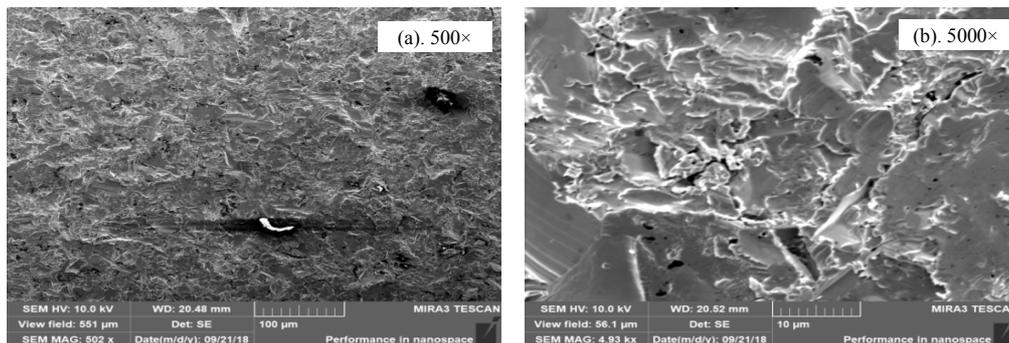


图 3 喷砂首饰成品视域 1 表面 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of the surface of the finished jewellery area 1

图 4 为喷砂后的玫瑰金首饰成品视域 2 表面 SEM 形貌。视域 2 可见灰黑相间的“皴裂纹理”；图 4(b)可见黑色斑点与物理冲击凹坑并存, 是喷砂与酸蚀的临界环境, 结合能力较低, 呈破皮状, 可

说明样品表面喷砂前酸蚀凹坑存在。结合图 3, 即使成品已被强力喷砂处理, 在扫描电镜 SEM 下, 也能找到些许凹蚀斑迹, 与处理前半成品黑色斑点对应。

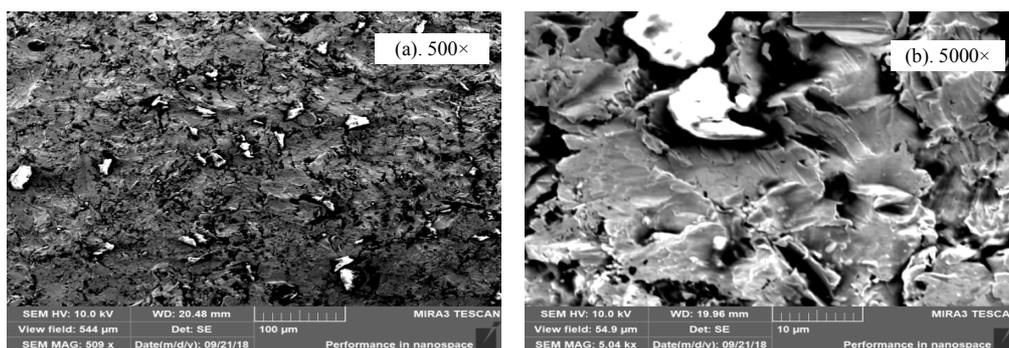


图 4 喷砂首饰成品视域 2 表面 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of the surface of the finished jewellery area2

2.2 含量测定

2.2.1 倒模原料分析

工厂所倒模出来该款式样品形状已大致成型, 没有经过焊接组装和抛磨显得比较多的毛刺, 经氢氟酸反应后表面有脆性, 还有不均匀的凹坑等; 为了检查样品表面经过处理, 成色是否有变化, 分别

使用毛扫、400[#]砂纸、粗锉(清洗)进行一次抛磨记录氢氟酸反应深度对应的金含量, 筛选记录数据如表 1。根据表 1 得到图 5 抛磨倒模原料 XRF 测试金含量关系图。根据各测试点 XRF 值, 利用标准差统计, 得出相应的离散关系。

表 1 抛磨倒模原料 XRF 测试金含量数据

Tab.1 Polished mold material XRF test gold content data /%

抛磨工具	测试点 XRF 值	偏差
毛扫 a	81.59	+6.22
毛扫 b	81.71	+6.34
400#砂纸 a	78.93	+3.56
400#砂纸 b	78.59	+3.22
粗锉(清洗)a	76.10	+0.73
粗锉(清洗)b	75.76	+0.39

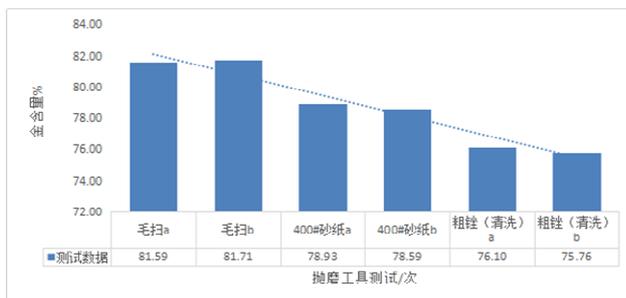


图 5 抛磨倒模原料 XRF 测试金含量关系图

Fig.5 Rubbing mold material XRF test gold content relationship diagram

根据衡量源数据和期望值相差的度量值标准差计算,其真值(75.37%)为 μ , 计算数据可以看出原料未加工简单毛扫使用 XRF 测试,金含量与实际数值标准差为 7.301; 400#砂纸抛磨一次使用 XRF 测试,金含量与实际数值标准差为 3.712; 粗锉抛磨一次,使用酒精清洗,金含量与实际数值逐渐接近,标准差为 0.574。反映表层磨除越多,越接近基材成分。可推断,原料数值前后的变化,可能是由于酸反应的残留影响。

2.2.2 半成品与首饰成品样品分析

倒模后的原料再经过执模,获得半成品。实验选取半成品表面 3 个不同的点标记,分别用 XRF 法测试取值,半成品在经过执模后,还存在酸洗残留,与真实值存在一点偏差(如表 2)。再用同一个样品,进行喷砂处理,获得首饰成品。同样选取表面 3 个测试点,分别用 XRF 法测试取值,如表 2 所列。

从表 2 分析可知,由于物理性质等条件的相似性,相同状态下其成分大致相同,表面金含量有细微偏差,偏差值在合理范围内。通过对比 XRF 测试数据可知,在不同部位,喷砂前样品与喷砂后样品,都存在不均匀性,XRF 测定受样品表面的光滑程度影响。喷砂后的成品,表面 XRF 检测整体金含量有

表 2 样品喷砂前后主要元素含量测试数据

Tab.2 Main element content test data before and after sample spraying

样品	测定元素	真实值	测试点 1	测试点 2	测试点 3
半成品	Au	75.37	76.70	76.88	76.23
	Cu	22.15	21.51	21.35	21.89
	Zn	1.08	0.75	0.80	0.79
首饰成品	Ag	1.39	1.04	0.96	1.07
	Au	75.37	77.39	77.77	77.54
	Cu	22.15	20.92	20.56	20.22
饰成品	Zn	1.08	0.80	0.66	0.90
	Ag	1.39	0.90	1.01	1.32

所升高,推测其原因是表面的酸蚀凹坑被填平的同时强力喷砂冲击下的物理凹坑变化,形成一层较强粘性的高纯度金合金表层。

样品金、铜的占比较大,金质量分数由原料配比的 $\omega(\text{Au})=75.37\%$,到半成品测试值 $\omega(\text{Au})=76.70\%$ 、 76.88% 和 76.23% ;再到首饰成品 $\omega(\text{Au})=77.39\%$ 、 77.77% 和 77.54% ;在金质量分数增高的同时,原料配比铜的真实值质量分数 $\omega(\text{Cu})\approx 22.15\%$,半成品铜的 XRF 测试值为 $\omega(\text{Cu})=21.51\%$ 、 21.35% 和 21.89% ,经过喷砂处理后同样的样品铜的 XRF 测试值为 $\omega(\text{Cu})=20.92\%$ 、 20.56% 和 20.22% ,推测表层成分和性状会对铜测定带来影响。 $\omega(\text{Au})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 增高与降低值相对占比较小的 $\omega(\text{Zn})$ 、 $\omega(\text{Ag})$ 来说比较明显,可推测样品是由于失铜,以致整体质量分数改变。

2.2.3 火试金结果分析

将所得的原料、半成品以及成品分别取相同大小等分,与标准金一起进行火试金法实验,取得结果与真实值相似,原料(经过酸洗) $\omega(\text{Au})=75.6\%$,半成品 $\omega(\text{Au})=75.4\%$,首饰成品 $\omega(\text{Au})=75.4\%$ ($\omega(\text{Au})$ 值存在不确定度区间);与表面处理过的样品 XRF 测试值相差较大。

3 结论

1) 原料、半成品、成品都具有大面积黑色斑点分布,推断该黑色斑点可能为酸反应痕迹。成品在某些形状位置也能找到些许凹蚀斑迹,在玻璃砂均匀的喷击下,一定程度上使首饰表面的凹坑和毛刺互补填充把表面的金属层压制、重组,可能提高表面的金密度。

2) XRF 测定受样品表面的光滑程度影响, 也受表面化学处理的影响, 越去除表面反应层, 越接近基材成分。推断表层的测试影响可能由于失铜, 以致整体质量分数改变。检验机构可在不显眼处抛磨表面处理层预判断样品的真实值。

3) 样品表面经过处理, 会与真实值偏离较大, 遇到 $\omega(\text{Au}) < 75.0\%$ 的金合金样品有可能通过表面处理, 改变测试值获得理想的检测结果, 多结合仪器进行分析检验, 必要时进行火试金(灰吹法)仲裁。

参考文献:

- [1] 梁丝柳, 李雪明, 郑秋菊. 玫瑰金饰品表面金含量异常产生原因分析[J]. 贵金属, 2018, 39(2): 59-62.
- [2] 全国首饰标准化中心(SAC/TC 256). 贵金属饰品术语 QB/T 1689-2006[S]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006
- [3] 全国化学标准化技术委员会无机化工分会(SAC/TC 63/SC 1). 工业氢氟酸 GB7744-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] 朱建军. 化工安全与环保[M]. 北京: 北京大学出版社, 2015: 115-120.
- [5] 全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC 256). 首饰 贵金属纯度的规定及命名方法: GB11887-2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [6] 全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC 256). 首饰 贵金属含量的测定 X 射线荧光光谱法: GB/T 18043-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013
- [7] 全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC 256). 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
- [8] 李善钦. 基于 PLC 控制的自动喷砂机[J]. 机电工程技术, 2016, 45(6): 109-111.