

彩色 18K 金首饰抗变色性研究

李桂华¹, 燕菲¹, 唐莹¹, 刘化锋², 孟庆保³, 刘雪松¹, 祝培明¹, 李莉娜¹

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

2. 国首(深圳)珠宝首饰检测有限责任公司, 广东 深圳 518000; 3. 深圳市周大福珠宝制造有限公司, 广东 深圳 518000)

摘要: 18K 金首饰因其具有较高的硬度和丰富多彩的色泽, 深受消费者喜爱。白色、黄色、红色是彩色 18K 金首饰常见的三种颜色, 各选择一种具有代表性成分的 18K 金, 采用紫外可见光谱仪、扫描电子显微镜、原子力显微镜研究和分析了三种常见彩色 18K 金耐盐雾、人工汗液、Na₂S 溶液的变色性。结果表明: 三种彩色 18K 金显示了优异的耐盐雾和人工汗液变色能力, 试验后肉眼未见变色; 红色和白色 18K 金抗硫化变色的能力较强, 黄色 18K 金抗硫化能力最差, 表面变成棕色或者蓝色, 变色区域覆盖了一层纳米级别的硫化产物。经分析, 黄色 18K 金变色的主要原因是其含有高达 13% 的银元素, 次要原因是铜元素。试验环境中的氧和温度亦是影响合金变色的因素, 富氧和高温会加速合金变色。

关键词: 18K 金首饰; 抗变色性; 盐雾; 人工汗液; 硫化实验

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0154-07

Research on the discoloration resistance of colored 18 karat gold jewelry

LI Guihua¹, YAN Fei¹, TANG Ying¹, LIU Huafeng², MENG Qingbao³, LIU Xuesong¹, ZHU Peiming¹, LI Lina¹

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology,

National Gold & Diamond Testing Center, Jinan 250014, China;

2. Shenzhen Guoshou Gem & Jewelry Testing Co. Ltd., Shenzhen 518000, Guangdong, China;

3. Shenzhen ChowTaiFook Jewellery Co. Ltd., Shenzhen 518000, Guangdong, China)

Abstract: 18K gold jewelry is deeply loved by consumers due to its high hardness and rich and colorful colors. White, yellow and red are three common kinds of 18K gold jewelry. One representative component of each 18K gold was selected, and the resistance to salt mist, artificial sweat, and Na₂S solutions discoloration of three kinds of 18K gold were studied and analyzed by ultraviolet visible spectrometer, scanning electron microscope and atomic force microscope. The results showed that the three kinds of 18K gold showed excellent resistance to salt mist and artificial sweat discoloration, and no discoloration was observed by the naked eye after the test. Red and white 18K gold have strong resistance to sulfide discoloration. After the sulfurization experiment, the surface of yellow 18K gold turns brown or blue which is covered with a layer of nanoscale corrosion products, and the sulfurization resistance is the worst. According to the analysis, the main reason for the discoloration of yellow 18-karat gold is that it contains up to 13% silver element, the secondary reason is copper element. Oxygen and temperature in the test environment are also factors affecting the alloy discoloration. Oxygen enrichment and high temperature will accelerate alloy discoloration.

Key words: 18K gold jewelry; discoloration resistance; salt mist; artificial sweat; sulfurization experiment

收稿日期: 2023-06-26

基金项目: 山东计量测试学会科技项目(2021KJ12)

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

18K 金合金是由质量分数 75% 金和 25% 的其他合金组成, 具有较高的硬度和丰富多彩的色泽, 并且具有相对高的金含量和保值、增值作用, 用于制造各种类型的珠宝首饰和装饰品, 深受消费者的喜爱^[1-2]。市面上常见 18K 金首饰按颜色分主要有黄色、玫瑰金色(红色)和白色。

通常认为, 金质量分数在不低于 50% 时, 加入 Ag、Cu、Ni 调整金合金首饰颜色和力学性能同时, 不会对金合金首饰的耐腐蚀性和抗变色性能产生太大影响。但在首饰长期佩戴过程中, 还是会出现首饰变色的情况, 如黄色 18K 金首饰发黑、红色 K 金首饰晦暗变色现象^[3]。消费者在发现 K 金首饰表面出现变色现象时, 通常认为是首饰成色有问题, 从而引发了消费者和生产销售企业间的纠纷。

合金的抗变色性(颜色的稳定性)及抗腐蚀性能对饰品合金来说十分重要。晦暗变色是化学过程与

环境和组织结构作用的综合结果。通常首饰接触较多的腐蚀主要有三类: 盐雾腐蚀、汗液腐蚀和硫化腐蚀。依据作者多年对 18K 金合金首饰补口成分检测的数据, 选择了黄色、红色和白色三种 18K 金中具有代表性的合金成分作为研究对象, 分析和探讨了 18K 金首饰耐盐雾、人工汗液、硫化的变色性。

1 实验

1.1 实验材料

三种彩色 18K 金样品由深圳某工厂加工制备, 采用纯度为 99.99% 的黄金, 市面上常用的 K 红、K 白、K 黄补口。尺寸 8 mm×14 mm, 厚度约为 0.2 mm, 样品照片见图 1。用 R、W、Y 分别代表红色、白色和黄色 18K 金合金。采用 X 荧光光谱仪(XRF)测定样品成分, 测试结果如表 1 所列。

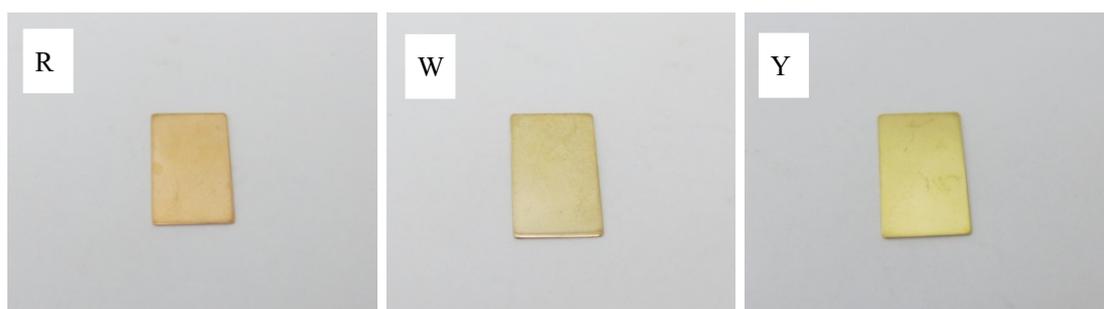


图 1 样品照片

Fig.1 Sample photos

表 1 三种彩色 18K 金样品成分的 XRF 测定结果

Tab.1 XRF determination results of the composition of three colored 18K gold samples

样品	Au	Cu	Ag	Zn	Ni	合计
18K(W)	75.57	17.79	/	2.96	3.68	100
18K(R)	75.06	22.86	1.03	1.05	/	100
18K(Y)	75.31	10.27	13.54	0.88	/	100

1.2 实验试剂

氯化钠、乳酸、氨水、尿素、硫化钠($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)均为分析纯试剂, 实验用水为高纯水。

1.3 实验设备

盐雾试验箱型号: YWX/Q-750。电热烘箱, 温控 ± 1 °C。X 射线荧光光谱仪, 江苏天瑞 EDX 4500H 型。

采用 Hitachi SU-70 型和日本电子 JSM-7610 型

场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌, 同时利用配备的高性能能谱仪分析样品微区的成分。

用 Bruker Dimension 型原子力显微镜(AFM)对合金样品进行三维形貌分析, 扫描区域分别为 50 $\mu\text{m}\times 50 \mu\text{m}$ 、100 $\mu\text{m}\times 100 \mu\text{m}$, 扫描速度 0.5 Hz。

色差值由广州标旗光电科技发展股份有限公司生产的 GEM-3000 紫外可见光谱仪检测, 测量采样方式: 积分球, 光源: D65, 角度: 10°。

1.4 盐雾试验

依据国家标准 GB/T 10125-2012 《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》^[4]进行试验, 试验箱温度: 35 ± 2 °C, 沉降液浓度: 50 ± 5 g/L, NaCl 盐雾沉降率: 1.0~2.0 mL/(80 $\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}$), 沉降液 pH 值: 6.5~7.2。试验时长: 96 h, 试验步骤: 经无水乙醇清洗晾干后, 将样品置于盐雾箱中进行试验, 试验后再用无水乙

醇清洗,晾干后进行观察拍照,并测试样品的色度。

1.5 人工汗液浸泡试验

依据国家标准 GB/T 19719-2005《首饰 镍释放量的测定 光谱法》^[5]配制人工汗液, pH 值: 6.4~6.6, 试验温度: 30±2 °C, 试验时长: 168 h, 试验步骤: 经无水乙醇清洗晾干后,将样品浸泡在人工汗液中,试验后再用无水乙醇清洗,晾干后进行观察,并测试样品的色度。

1.6 硫化试验

硫化试验主要分完全浸泡试验与不完全浸泡试验,分析浸泡时间、浸泡温度、氧含量对腐蚀的影响。试验前后,样品均经无水乙醇清洗晾干。

1.6.1 完全浸泡。

将 R、W、Y 样品完全浸泡在 2 mol/L Na₂S 溶液中。

1) 半小时浸泡。将 R、W、Y 样品完全浸泡在 2 mol/L Na₂S 溶液中, 试验温度: 室温环境(温度范围: 20~27°C), 浸泡时间 0.5 h 后观察。

2) 不连续浸泡。试验过程, 将 R、W、Y 样品:

a) 完全浸泡在 1 mol/L Na₂S 溶液中, 室温(温度范围: 20~27 °C), 浸泡 27 h, 取出晾干后观察;

b) 继续完全浸泡在 2 mol/L Na₂S 溶液, 室温(温度范围: 20~27°C), 浸泡 48 h, 取出晾干后再次观察;

c) 进一步完全浸泡在 2 mol/L Na₂S 溶液, 36°C 浸泡 48 h, 取出晾干后再次观察, 拍照。

3) 连续浸泡。将黄色金合金完全浸泡在 2 mol/L Na₂S 溶液中, 试验温度分别是室温(温度范围: 20~27 °C)和 36 °C, 浸泡 336 h, 观察拍照。

1.6.2 不完全浸泡

将 R、W、Y 样品部分浸泡在 2 mol/L Na₂S 溶液中。36 °C 浸泡 3 h 后观察, 拍照。

1.7 颜色评价

用 CIELAB 系统定量检测合金颜色的变化^[1,3]。CIELAB 系统将颜色描述为一个三位坐标。其中: a^* 、 b^* 表示物体的颜色浓度。 a^* 表示一个颜色中, 红色或者绿色的强度(100 为红色, -100 为绿色), b^* 表示黄色或蓝色的强度(100 为黄色, -100 为蓝色), 第三个坐标 L^* 表示亮度(0 为光全吸收, 100 为光全反射)。合金的任何一种颜色都可以用三位颜色空间来表示, 并且可以定量说明合金的颜色差别。假如两种合金的颜色坐标分别是 L_1^* , a_1^* , b_1^* 和 L_2^* , a_2^* , b_2^* 则两者的颜色差为:

$$\Delta E = [(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

ΔE 值越小, 颜色差别越小。

2 结果与讨论

2.1 盐雾和人工汗液浸泡试验结果

2.1.1 浸泡试验目视结果

累计 96 h 中性盐雾试验后, 三种样品外观肉眼均未见明显变化。

经人工汗液浸泡 168 h 后, 三种样品外观肉眼均未见明显变化。

2.1.2 色差变化

利用 GEM-3000 紫外可见光谱仪测量了盐雾、人工汗液浸泡试验后的三种合金的 CIELAB 色度坐标, 并计算色差 ΔE 值, 结果列于表 2。

表 2 三种彩色 18K 金合金的 CIELAB 色度坐标

Tab.2 CIELAB chromaticity coordinates of three colored 18K gold alloys

试验	红色样品(R)				白色样品(W)				黄色样品(Y)			
	L^*	a^*	b^*	ΔE	L^*	a^*	b^*	ΔE	L^*	a^*	b^*	ΔE
原片	88.69	14.18	29.16	-	90.25	6.92	24.28	-	91.41	8.01	36.54	-
人工汗液试验	92.68	11.80	23.24	7.52	92.69	5.81	19.74	5.45	94.62	5.82	30.70	6.99
盐雾试验	86.77	15.33	30.94	2.85	89.11	7.40	24.84	1.36	93.52	6.49	33.42	4.06

从表 2 可知, 人工汗液、盐雾试验前后, 三种样品虽外观未见明显变化, 但色度坐标均发生变化, 如在人工汗液中浸泡后三种彩色 18K 金的 L^* 值均呈现增加, a^* 、 b^* 值均呈现降低。由试验前后的色差值 ΔE 值可知, 三种金合金在盐雾、人工汗液浸泡试验后 ΔE 变化均不大: 最大值仅为 7.52, 说明三

种 18K 金合金均具有较强的抗人工汗液、盐雾变色能力, 尤其是白色 18K 金, 其在人工汗液和盐雾试验中的颜色差最小。

2.2 硫化浸泡试验结果与分析

硫化试验主要分样品完全浸泡试验和不完全浸泡试验。

2.2.1 完全浸泡试验

1) 半小时浸泡。经 2 mol/L Na₂S 溶液浸泡 0.5 h 后, 三种彩色 18K 金样品外观肉眼均未见明显变化。

2) 不连续浸泡。经 Na₂S 溶液不连续浸泡, 浸泡时间 123 h 后, 红色和白色 18K 金样品外观肉眼未见明显变化, 黄色 18K 金样品明显变色, 边缘处呈红棕色。

3) 连续浸泡。为进一步研究黄色金合金样品在 Na₂S 溶液的变色, 分别在室温和 36 °C 于 2 mol/L

Na₂S 溶液中对其进行连续浸泡, 结果表明, 室温条件下, 样品表面变化不大; 36 °C 试验温度下样品变色较明显。

2.2.2 不完全浸泡试验

经 2 mol/L Na₂S 溶液(36 °C 试验温度)不完全浸泡 3 h 后, R 样品接触 Na₂S 溶液处轻微变色, W 样品整体未见变色, 黄色金合金接触 Na₂S 溶液处变色严重。变色最严重的黄色金合金样品照片如图 2 所示。



图 2 经 2 mol/L Na₂S 溶液不完全浸泡 3 h 后黄色金合金样品双面照片

Fig.2 Photos of the yellow sample (Y) after incomplete immersion in 2 mol/L Na₂S solution for 3 hours

2.2.3 色差变化

用 GEM-3000 紫外可见光谱仪测量三种彩色

18K 金合金在硫化浸泡实验前后的 CIELAB 色度坐标及计算得到的色差 ΔE 值, 结果列于表 3。

表 3 三种彩色 18K 金合金的 CIELAB 色度坐标

Tab. 3 CIELAB chromaticity coordinates of three colored 18K gold alloys

Na ₂ S 浸泡条件	R				W				Y			
	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
原片	88.69	14.18	29.16	0	90.25	6.92	24.28	0	91.41	8.01	36.54	
0.5 h	84.81	16.65	32.94	5.95	87.95	7.75	26.88	3.57	91.67	7.87	33.78	2.78
不连续浸泡	86.54	15.94	29.10	2.78	92.08	6.00	20.86	3.99	63.97	10.87	20.29	32.01
连续浸泡(室温)	/	/	/	/	/	/	/	/	89.04	11.24	30.42	7.31
连续浸泡(36°C)	/	/	/	/	/	/	/	/	73.56	11.71	27.78	20.22
不完全浸泡	83.24	15.14	27.63	5.74	94.17	5.87	18.86	6.77	49.97	-3.79	-3.12	58.55

从表 3 可知在 Na₂S 溶液中浸泡 0.5 h 后, R 和 W 合金色度坐标 a^* 、 b^* 指数小幅增加, 黄色金合金色度坐标 a^* 、 b^* 指数小幅降低。对于黄色金合金样品, 在 Na₂S 溶液中不连续长时间浸泡后, 黄色 18K 金合金的色度坐标发生很大变化, L^* 大幅降低, a^* 指数增加, b^* 降低, 合金表面偏红; 黄色金合金样品在试验温度 36 °C, Na₂S 溶液中不完全浸泡 3 h 后, 接触溶液的部分色度坐标发生巨大变化, a^* 、 b^* 指数变为负数, 由色品图可知接触部分表面变蓝。

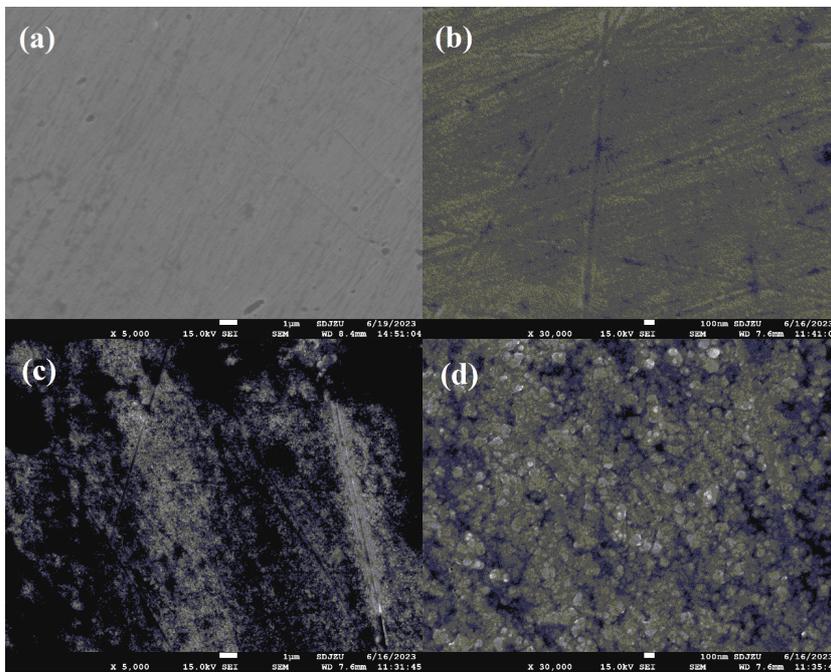
由表 3 色差值 ΔE 值可知, R 和 W 金合金在硫化试验后 ΔE 变化不大, 具有较强的耐硫化变色能力, 黄色 18K 金 ΔE 最大为 58.55, 抗硫化能力最差。黄色 18K 金在不同条件的硫化试验后其 ΔE 变化规律为: 不完全浸泡 > 不连续浸泡 > 连续浸泡(36°C) > 连续浸泡(室温) > 半小时。36 °C 连续浸泡的 ΔE 值大于室温连续浸泡, 表明温度升高降低了黄色金合金耐硫化腐蚀的能力。

2.2.4 形貌分析

用 SEM 观察红色、白色和黄色 18K 金合金在 Na₂S 溶液中不连续浸泡后的表面形貌, 三种合金均未见明显的腐蚀产物。图 3 为黄色 18K 金合金在 Na₂S 溶液中不完全浸泡后的表面形貌。与未变色区

域相比, 蓝色变色区域绝大部分表面呈深灰色, 放大 3 万倍表面的腐蚀产物呈现颗粒感(图 3(d))。

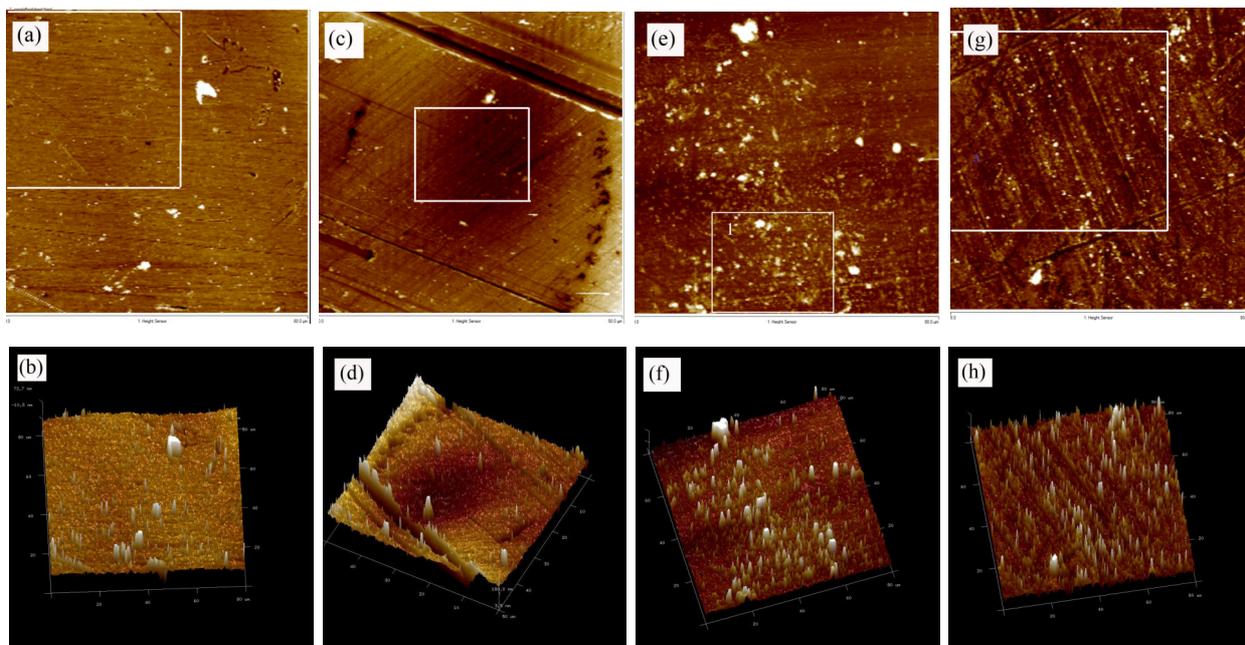
为进一步观察黄色金合金变色区域的腐蚀形貌, 采用 AFM 对黄色 18K 金合金未变色和变色区域进行分析, 并进行对比, 三维形貌见图 4。



(a/b). 未变色区域(uncolored areas 5000×/30000×); (c/d). 蓝色变色区域(blue discoloration area 5000×/30000×)

图 3 黄色金合金不完全浸泡后的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of yellow gold alloy after incomplete immersion



(a)/(b). 未变色区域(non discolored areas); (c)/(d). 红棕色变色区域(reddish brown discoloration area); (e)/(f)/(g)/(h)蓝色变色区域(blue discoloration areas)

图 4 黄色金合金在 Na₂S 溶液中浸泡后表面的 3D 形貌图

Fig.4 3D morphology of yellow gold alloy's surface after immersion in Na₂S solution

由图 4 可观察到, 红棕色变色区域和未变色区域表面比较平整, 未见明显腐蚀产物, 蓝色变色区域表面有凸起的颗粒状腐蚀产物。采用 AFM 系统图像分析软件计算了图 4 方框区域内的表面粗糙度 (R_a), 结果列于表 4。由表 4 可知红棕色变色区域的表面粗糙度约是未变色区域的两倍, 说明其表面有腐蚀产物, 不过此时仍非常小, 像一层纳米膜覆盖在样品表面, 蓝色变色区域表面粗糙度最大, 比未变色区域高至少 11.9 nm。

表 4 黄色金合金样品未变色和变色区域的表面粗糙度(R_a)

Tab.4 Surface roughness of yellow gold alloy sample in uncolored and discolored areas (R_a) /nm

未变色区域	变色区域		
	红棕色	蓝色区域(c1)	蓝色区域(g2)
4.87	9.55	21.4	16.8

2.2.5 硫化浸泡变色机理分析

杨长江^[6]采用 OM、SEM、EMPA、XPS 和 XRD 等现代物理检测方法研究发现熊猫足金金币红锈斑物相为 Ag_2S 和 Ag_2SO_4 , 金币表面附着的银是金币变色的主要原因。在大多数条件下 Ag-Cu 合金的晦暗速率正比于铜含量, 著名的斯特林银(含 92.5% Ag, 7.5%Cu)在普通环境中比银晦暗更快, 在其晦暗膜中既有银的化合物, 又有铜的化合物^[1]。Suoninen 等^[7]研究表明 Au-Ag-Cu 合金在 Na_2S 溶液中其表面会形成 $(Ag,Cu)_2S$ 从而发生变色。Randin 等^[8]研究发现: 在 Au-Ag 二元合金中, 银是导致合金变色的主要原因; 在 Au-Ag-Cu 三元或 Au-Ag-Cu-Zn 四元合金中 Cu 元素会加速合金变色, 银和铜对变色的作用比是 4:1。黄色 18K 金是 Au-Ag-Cu-Zn 四元合金, 含有 13%的银, 10%的铜, 推测变色区域主要源于银、铜与硫化物发生反应, 其中银是导致合金变色的主要原因。

经不完全浸泡后黄色金合金变色最严重, 对其进行 EDS 点分析, 主要元素含量见表 5。由表 5 可知, 与未变色区域相比, 蓝色变色区域银含量明显升高, 平均银含量增加了 6.4%, 证实变色区域主要是银的腐蚀产物, 银是合金变色的主要原因。

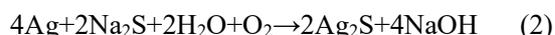
另外 Ag 在含氧的 Na_2S 溶液中, 表面颜色变化依次为: 银白→黄→棕→蓝。而硫化实验中, 经不连续长时间浸泡和不完全浸泡试验后, 黄色金合金表面呈棕色、蓝色, 进一步证实银是合金表面变色

表 5 黄色金合金未变色和蓝色区域元素含量

Tab.5 Element content in the uncolored and blue areas of yellow gold alloy /%

区域	Au	Ag	Cu	备注
未变色	74.65	12.73	10.77	面扫
	67.66	18.07	10.70	面扫
蓝色变色区域	67.67	19.77	8.36	面扫
	68.12	19.86	8.89	点扫
	66.00	18.89	9.12	点扫

的主要原因。Ag 在 Na_2S 溶液中的变色主要发生如下列反应^[9-11]:



由反应式可知氧对 Ag 变色具有重要的影响。室温下黄色金合金在 Na_2S 溶液连续浸泡 336 h 后肉眼未见变色, 而不连续浸泡实验后, 合金明显变色, 尤其是边缘部位, 不完全浸泡实验后, 合金在 Na_2S 溶液浸泡的部分严重变色。其原因就是不连续浸泡实验过程中合金每次取出放入时会引入 O, 不完全浸泡实验中, Na_2S 溶液与空气存在一个平衡状态, 当样品部分放到硫化钠溶液中后, 形成一个固-液-气界面, 在此界面处样品与 Na_2S 、O 元素易发生式 (2) 的化学反应, 在反应过程中 O 元素减少, 为了维持平衡, 空气中的 O 会扩散到水中, 最终溶液中的合金均发生变色。

3 结论

1) 三种彩色 18K 金在盐雾、人工汗液试验后, 肉眼均未见明显变色, 说明 18K 金具有较强的耐盐雾、人工汗液变色的能力, 尤其是白色 18K 金。

2) 硫化试验表明红色和白色 18K 金抗硫化变色能力较强, 黄色 18K 金硫化实验后表面覆盖了一层纳米级别的腐蚀产物, 呈红棕色和蓝色, 抗硫化变色能力最差, 变色主要原因是黄色 18K 金中含有高达 13%的银元素, 次要原因是铜元素。在变色过程中, 氧和试验温度均会影响合金变色, 富氧和高温会加速合金变色。

3) 试验结果为常见彩色 18K 金首饰的变色提供了理论研究依据, 高温、硫化物存在的含氧环境下, 含银量高的黄色 18K 金首饰易于变色, 首饰加工厂在进行成分设计时, 选择低银或者无银补口制备黄色 18K 金, 或将提高首饰的抗变色性。

参考文献:

- [1] 宁远涛, 宁奕楠, 杨倩. 贵金属珠宝首饰材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.
- [2] 吴鸿基. K 金和补口材料[J]. 中国宝石, 1998, 7(1):64-65.
- [3] 王昶, 袁军平. K 红金首饰颜色问题的探讨 [J]. 黄金, 2009, 30(8): 5-8.
- [4] 全国钢标准化技术委员会(SAC/TC 183). 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验:GB/T 10125-2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [5] 全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC256). 首饰 镍释放量的测定 光谱法: GB/T 19719-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [6] 杨长江. 金银币变色机理和抗变色工艺研究[D]. 大连理工大学, 2008.
- [7] SUONINEN E, HERØ H, MINNI E. Effect of palladium on sulfide tarnishing of noble metal alloys[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1985, 19: 917-934.
- [8] RANDIN I R, RAMONI R, RENAUD J R. Tarnishing of AuAgCu alloys: Effect of the composition[J]. Werkstoffe und Korrosion, 1992, 43: 115-123.
- [9] 方景礼, 蔡孜. 镀银层的变色与防护[J]. 中国科学 B 辑, 1988, 18(5): 473-451.
- [10] 方景礼, 余耀华. 银层光照和 Na_2S 处理致变色的机理 [J]. 电镀与精饰, 1985, 13(4):8-14.
- [11] 方景礼, 余耀华. 镀银层表面表面变色机理的电子能谱研究-光照和 Na_2S 处理致变色的机理[J]. 化工学报, 1985, 36(2): 171-179.