

18K 金首饰中镍释放量与耐蚀性的关系

李桂华¹, 孙永军², 张凤霞¹, 程佑法¹, 娄来常¹

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

2. 济钢集团山东建设工程有限公司, 济南 250101)

摘要: 采用氧气乙炔火枪制备了4种镍含量分别为0%、2.5%、5%和8%的18K金合金, 用扫描电子显微镜、能谱仪、电感耦合等离子发射光谱仪、电化学工作站和热膨胀仪研究了样品在人工汗液中的镍释放和耐腐蚀行为。研究发现, 镍释放量与合金的耐腐蚀性负相关; 耐腐蚀性与加工条件有关, 与镍含量也存在一定的相关性; 镍含量增加, 原子间结合力减弱, 耐腐蚀能力下降, 镍释放量增加。

关键词: 金属材料; 镍释放量; 耐腐蚀性; 热膨胀; 18K金

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)01-0042-06

Relationship between the Release of Nickel and Corrosion Resistance in 18 Carat Gold Jewelry

LI Guihua¹, SUN Yongjun², ZHANG Fengxia¹, CHENG Youfa¹, LOU Laichang¹

(1. National Gold & Diamond Testing Center, Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement,

Shandong Institute of Metrology, Jinan 250014, China;

2. Shandong Corporation of Construction and Engineering, Jigang Company, Jinan 250101, China)

Abstract: Four kinds of 18K gold alloys containing (mass fraction) 0%, 2.5%, 5% and 8% Ni, respectively, were prepared using an oxygen acetylene gun. The release of nickel and corrosion behavior of the samples in artificial sweat were analyzed by the inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-AES), electrochemical workstation, scanning electron microscopy (SEM), energy spectrometry (EDS) and dilatometer (DIL). The results show that the release of nickel from the alloy is inversely proportional to the corrosion resistance which is related to the processing conditions and the nickel content. With the nickel content increasing, the binding force between atoms weakens, leading to the corrosion of the alloys and the release of nickel.

Key words: metallic material; nickel release; corrosion resistance; thermal expansion; 18K gold

镍是首饰中常添加的合金元素, 对金合金具有良好的漂白效果, 还可以提高合金的强度和韧性^[1]。市场上最为普遍的白色金合金是 Au-Ni-Cu(Zn)系白色金合金, 目前约占据 76% 的全球白色金合金市场。但镍元素亦是一种过敏源, 佩戴含镍的贵金属首饰某些人会产生皮肤过敏症^[2-3]。为降低镍过敏对人体健康的危害, 早期国家标准 GB/T 11887-2000^[4]明确提出限制首饰中镍的含量(含镍量小于 0.3%), 但随

着镍含量与镍释放量无明确相关性的结论被广泛认可, 现行国家标准 GB 28480-2012^[5]规定, 与皮肤长期接触部分的镍释放量应小于 0.5 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$, 用于耳朵或人体的任何其他部位穿孔, 在穿孔伤口愈合过程中使用的制品, 其镍释放量应小于 0.2 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 。

Yuan 等^[6]报道镍释放量与热处理工艺相关: 18K 白金样品在单相区 700°C 正火比在双相区

收稿日期: 2016-04-21

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2012QK246)、山东省质监系统科技计划项目(2016KY05)。

第一作者: 李桂华, 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属检测。E-mail: guihual12@163.com

550℃正火的镍释放量低,而在 800℃高温下正火会加速镍的释放,且粗糙表面比光滑表面的镍释放量高。镍释放过程是一种电化学腐蚀过程,那么镍释放是否还与合金的耐腐蚀性具有相关性呢?

本文利用等离子发射光谱仪(ICP-AES)、电化学工作站、扫描电子显微镜(SEM)、热膨胀仪研究了 18K 金首饰中镍释放量与耐腐蚀性的关系。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

实验用原料为:金(质量分数>99.9%)、CuAg 合金(黄色 18K 金的补口材料)和 CuZnNi 合金(白色 18K 金的补口材料)。

主要仪器设备为: X 射线荧光光谱仪(天津博智伟业科技有限公司, X3680-12021 ml 型 XRF); 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司, IRIS Intrepid II 型 ICP-AES); 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司, CHI660E 型); 扫描电子显微镜(Nova Nano 公司, SEM450 型 SEM, 带 X-Max50 能谱仪); 热膨胀测量仪(Netzsch 公司, DIL 402C 型 DIL)。

1.2 合金样品制备

用氧气乙炔火枪将原料均匀熔融导入铸铁模内,空冷后压成薄片,配制成镍含量(质量分数,下同)分别为约 0%、2.5%、5%、8%的 18K 金合金,简称为: Ni0、Ni2.5、Ni5 和 Ni8 合金样品。用 X 射线荧光光谱仪测定合金样品成分 10 次,取其平均值,结果如表 1 所列。

表 1 18K 金合金样品成分的 XRF 测定结果

Tab.1 XRF analysis results of 18K gold alloy samples	/%			
ω	Ni0	Ni2.5	Ni5	Ni8
ω_{Au}	75.02	75.01	75.01	75.01
ω_{Cu}	12.46	12.59	12.89	13.01
ω_{Ag}	12.52	8.43	4.25	0
ω_{Ni}	0	2.54	5.18	7.93
ω_{Zn}	0	1.43	2.67	4.05

对镍释放量分析进行质量监控的 18K 金参考试片合金(Ni_{ref})制备方式为: 1) 在保护气体下,用高频感应炉将材料: 99.99% Au 和 CuZnNi 中间合金均匀熔融,倒入铸铁模; 2) 对铸件退火、冷轧,加工成薄板,按下面的形状和尺寸冲压成型并倒圆角:

直径为 12.0±1.0 mm; 厚度: 0.5±0.1 mm; 中间孔径: 1.0±0.2 mm。合金试片中 Au、Cu、Zn 和 Ni 元素的质量分数分别为: 76.43、15.88、1.81 和 5.88%。

1.3 镍释放测试

根据国家标准 GB/T 19719-2005^[7]对合金进行镍释放测试。

1.3.1 人工汗液的配制与释放过程

1) 样品(Ni2.5、Ni5、Ni8 合金及参考试片)的非测试面用硅橡胶封闭,非测试面接触容器底部,测试面在浸泡前用 800、1200 号砂纸打磨。

2) 依据 GB/T 19719-2005 标准配制人工汗液,用 5 mL 移液管移取 5 mL 人工汗液至装有样品的带盖玻璃瓶内,每种样品做 2 份平行样,同时做 2 个试剂空白。

3) 在(30±2)℃下静置 168 h 后,将样品取出,向测试溶液中加入 1.00 mL 质量分数为 6%的稀硝酸,使溶液中硝酸质量分数约为 1%,以防止释放出的镍再沉淀,最终测试溶液的体积为 6 mL。

1.3.2 镍、银、铜、锌的测定

配制镍、银、铜、锌浓度分别 0、0.1、0.2、0.5 和 1 μg/mL 标准溶液系列,用 ICP-AES 测定测试溶液中相应元素的浓度。

1.3.3 镍释放量的计算

镍释放量(d)按下式计算:

$$d = \rho V / (1000 a) \quad (1)$$

式中, a 为试样测试面积, cm²; ρ 为一周后测试溶液中的镍浓度, μg/L; V 为测试溶液的体积, mL; 镍释放量 d 以 μg/(cm²·week)表示。

1.4 测试与表征

1.4.1 电化学行为测试

用电化学工作站线性扫描技术中的极化曲线研究样品的电化学行为。极化曲线采用标准三电极测试体系: 饱和甘汞参比电极(Hg | Hg₂Cl₂ | Cl⁻), 辅助电极(铂片)和工作电极。腐蚀介质为人工汗液,扫描速度 1 mV/s。为获得稳定的开路电位,样品测试前在电解液中浸泡 0.5 h,非测试面用硅橡胶封闭。

1.4.2 形貌分析

用 SEM 观察镍释放和电化学测试后样品的表面形貌,并进行微区分析。

1.4.3 热膨胀行为

将片状 K 金首饰用铜丝捆成块状,用热膨胀仪测量样品的热膨胀行为。升温速度为 10 K/min,保护气氛为氩气,试样预加载压力为 25 cN。

2 结果与讨论

2.1 镍含量对镍释放的影响

用 ICP-AES 测定合金样品及参考试片人工汗液浸泡液中的镍元素浓度, 由式(1)计算出各样品的镍释放量, 结果列于表 2 中。

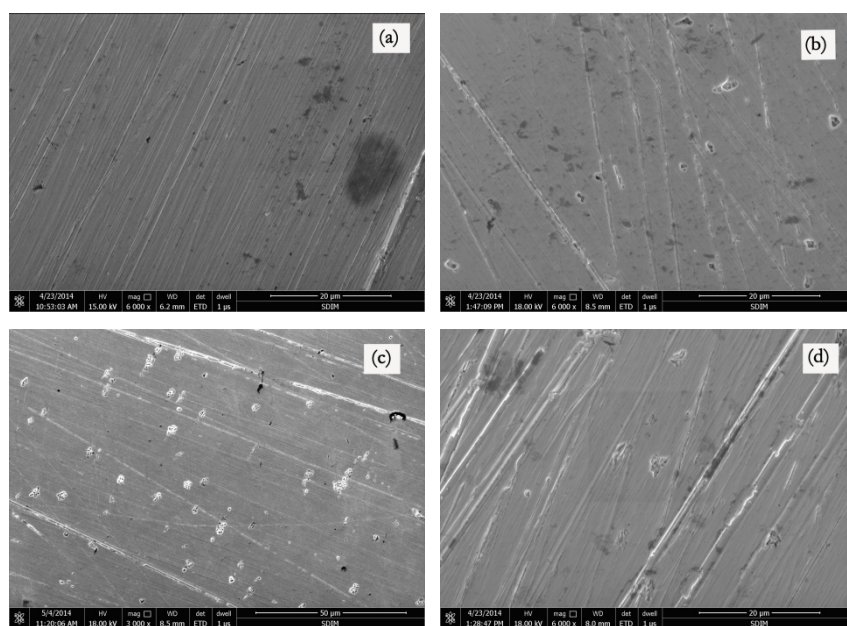
表 2 合金样品及参考试片的镍释放量(d)

Tab.2 The release of nickel (d) from alloy samples and reference

Sample	Ni _{ref}	Ni2.5	Ni5	Ni8
$d/[\mu\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{week})]$	0.36	1.48	2.70	2.47

从表 2 可以看到, 参考试片镍释放量为 $0.36 \mu\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{week})$, 在国家标准 GB/T19719-2005^[7]中给出的参考试片镍释放量 $[(0.4\pm 0.2) \mu\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{week})]$ 范围内, 说明参考试片的镍释放量合格。随着镍含量增加到 5%, 镍释放量是增加的, 但是当镍含量增加到 8%, 镍释放量却略有降低, 说明镍含量与镍释放量存在一定的相关性, 但不具有线性关系。

用 SEM 观察了 Ni2.5、Ni5、Ni8 合金样品及参考试片在人工汗液中浸泡一周后的表面形貌, 如图 1 所示。



(a). Ni_{ref}; (b). Ni2.5; (c). Ni5; (d). Ni8

图 1 样品在人工汗液中浸泡 168 h 后表面 SEM 图像

Fig.1 SEM images for samples immersed in artificial sweat for 168 hours

从图 1 中可以看到, 除参考试片外, Ni2.5、Ni5 和 Ni8 合金表面都有点蚀坑。参考试片的耐腐蚀性高于其他合金, 主要发生的是均匀腐蚀, 而 Ni2.5、Ni5 和 Ni8 合金表面为局部腐蚀^[8], 其中 Ni5 合金的点蚀坑最多, 因此镍释放量最大(见表 2)。点蚀在同时含有氧化剂和活性阴离子的腐蚀环境中产生, 是化学和电化学共同作用的结果^[8-11]。人工汗液 pH 值为 6.5, 具有显弱氧化性 H^+ , 此外还含有活性阴离子 Cl^- , 导致了点蚀的生成。

点蚀的发生与金属的本质、组成、表面状态、热处理情况和介质特性等因素有关。一方面, 冷加工会产生残余应力, 金属表面硬化, 从而导致耐点蚀能力下降^[12-14]。参考试片是经过多次退火后成型,

可认为不存在残余应力, 而 Ni2.5、Ni5 和 Ni8 合金冷轧后未经过退火处理, 存在大量的冷加工残余应力, 从而造成局部自腐蚀电位的较低, 使得合金易于发生点蚀, 加速了镍的释放, 导致此 3 种合金的镍释放率均高于参考试片的镍释放率。另一方面, 熔炼工艺对合金的化学成分均匀性、结构均匀性、晶粒尺寸大小有明显的影响。化学成分和结构不均匀可形成不同的化学成分起伏和各类结构缺陷, 而这些往往会导致局域或者晶粒间(金属间)的电位差, 从而在金属表面或者裸露的内部形成各种微电池, 这是腐蚀发生和加速发展的原因和动力。参考试片是在高频感应炉中多次熔炼而成, 其化学成分和结构比较均匀, 而 Ni2.5、Ni5 和 Ni8 合金是用高

温火枪熔炼，火枪火焰内外温度差异使样品中合金元素可能发生偏析导致结构不均匀，可能是此 3 种合金样品镍释放率高于参考试片的另一原因。

2.2 镍含量对耐腐蚀性的影响

图 2 为样品在人工汗液中的动电位极化曲线。

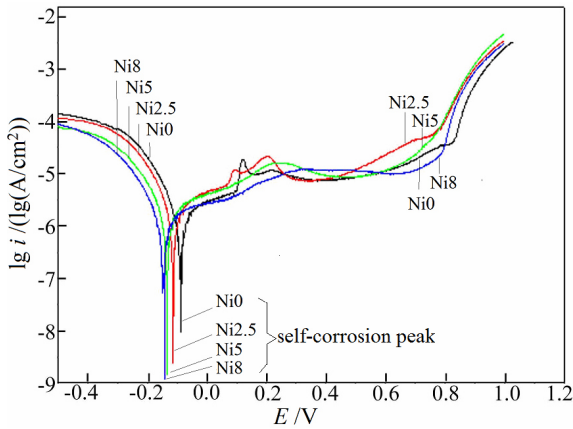


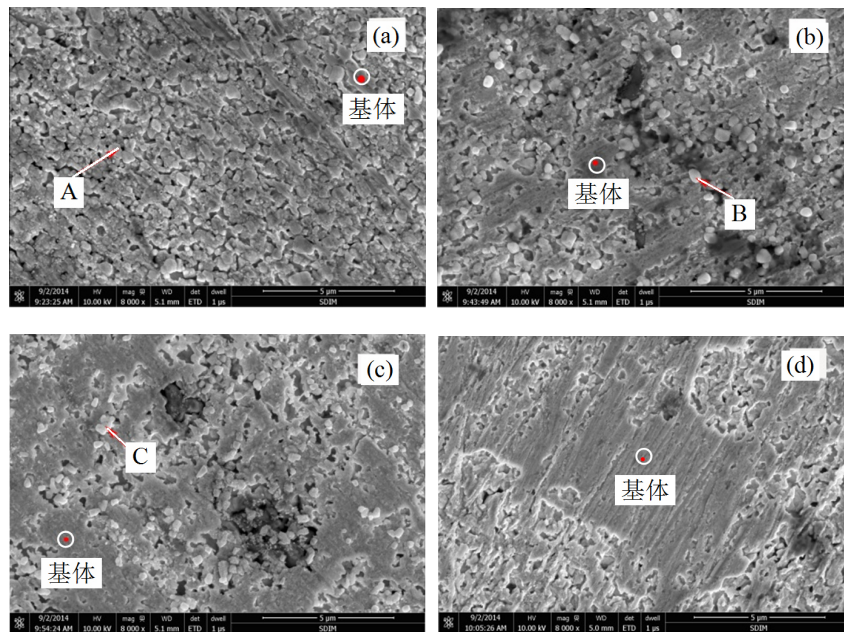
图 2 合金样品在人工汗液中的动电位极化曲线

Fig.2 The polarization curves of alloy samples in artificial sweat

从图 2 可以看到，在阳极极化电位为 -0.15~0 V 范围内，电流密度随电位的升高而迅速增大，表面迅速溶解；在 0~0.8 V 电位范围内，阳极极化电流随极化电位的增加变化不大，其原因^[15-16]是此时试样表面形成一定厚度的钝化膜，膜层的形成对腐蚀过程产生一定的限制作用，此电位范围较宽说明此 4 种合金在人工汗液中具有宽的钝化区间，且钝化电流密度(i_p)均处于 10^{-5} A/cm² 左右，显示出优异的抗腐蚀性能；阳极极化电位大于 0.8 V 时，电流密度又迅速增大，说明发生了点蚀。

对比图 2 中的自腐蚀峰(self-corrosion peak)还可以看到，随着镍含量增加到 5%，自腐蚀电位(E_{corr})降低了，而自腐蚀电流密度(i_{corr})变化不大，说明合金的耐腐蚀性降低了。Ni5 和 Ni8 合金的 E_{corr} 和 i_{corr} 相近，表明这 2 个合金的耐腐蚀性相近。4 种合金的耐腐蚀性大小为：Ni0>Ni2.5>Ni5≈Ni8。

用 SEM 对极化实验后的合金样品表面形貌进行了观察，如图 3 所示。



(a). Ni0; (b). Ni2.5; (c). Ni5; (d). Ni8

图 3 在人工汗液中极化实验后合金的表面 SEM 形貌图

Fig.3 SEM images of the corroded surfaces of alloy samples after polarization experiment in artificial sweat

从图 3 中可以看到，Ni0 合金表面是龟裂的不规则颗粒(Particle)，Ni2.5 和 Ni5 合金表面有白色颗粒物(图中 B、C 所示点)和腐蚀坑，且 Ni5 合金的白色颗粒物较少，Ni8 合金表面仅有腐蚀坑。对图 3 标识的各点和基体(Base)进行了 EDS 成分分析，结果列于表 3。

从表 3 中可以看到白色颗粒物中含有的主要元

素为金，其余依次为银、铜和镍，同时白色颗粒中还存在着一定量的氯，说明白色颗粒主要是人工汗液中的 Cl⁻导致的，应为 AgCl。Ni0、Ni2.5、Ni5 和 Ni8 合金中 Ag 含量逐渐降低至 0%，合金表面白色颗粒物数量亦随着逐渐减少，Ni8 合金表面无白色颗粒物。白色颗粒物中镍、铜含量均小于基体中的含量，且不含锌，说明这 3 种元素部分或全部溶解

表 3 合金样品腐蚀后主要元素的 EDS 测定结果

No.	Particle			Base			
	A(Ni0)	B(Ni2.5)	C(Ni5)	Ni0	Ni2.5	Ni5	Ni8
ω_{Au}	62.48	51.01	65.13	74.50	75.88	82.62	77.99
ω_{Cu}	7.96	6.31	7.27	10.19	12.15	9.07	12.08
ω_{Ag}	25.43	36.99	22.82	14.49	8.06	2.67	0
ω_{Ni}	0	1.47	2.47	0	1.55	2.95	5.43
ω_{Zn}	0	0	0	0	2.36	2.69	4.5
ω_{Cl}	4.13	4.22	2.31	0.82	0	0	0
ω_{total}	100	100	100	100	100	100	100

到汗液中。EDS 点分析的直径范围约为 $1\ \mu\text{m}$ ，颗粒物中显示的金元素含量，可能是测定射线打到颗粒物周围或者下面的基体造成的。

对比表 3 与表 1 数据，与合金原成分比较，Ni0 合金基体中铜含量降低，说明部分铜溶解到汗液中；Ni2.5 合金腐蚀后基体中锌含量有所升高，铜和银含量几乎不变，只有镍含量降低；Ni5 和 Ni8 合金腐蚀后基体中除了锌含量有所升高，其他元素都降低，说明在极化过程中镍优先溶解到汗液中，其次是铜，同时证明 Ni5 合金的耐蚀性较 Ni2.5 合金差。

2.3 原子间作用力分析

2.1 和 2.2 的研究结果表明，合金的镍释放率与耐腐蚀性密切相关，耐腐蚀性差的合金镍释放率高，这与 Yuan 等^[17]报道的有关白色 10K 金镍释放率的研究结果一致。

混合焓(ΔH^{mix})是热力学概念，作为物质混合时发生热效应的热量测度。液态合金混合焓表示原子混合时，放热量的多少。混合焓为负，为放热反应，为正，为吸热反应。前者可以在一定条件下自发进行，后者则难以进行混合形成固溶体。由于放热量的大小表明了反应进行的难易程度，一定程度上能反应了不同原子之间结合力的大小，因此可以间接使用混合焓判断原子之间的结合力^[18]。表 4 中列出了 Ni0、Ni2.5、Ni5 和 Ni8 合金的混合焓。

表 4 合金样品的混合焓^[18]

Alloy	Ni0	Ni2.5	Ni5	Ni8
$\Delta H^{\text{mix}}/(\text{kJ/mol})$	-7.40	-5.87	-4.70	-4.46

从表 4 中可以看到，混合焓随着 Ni 含量的增加而增加，但增加的幅度越来越小，Ni5 合金和 Ni8 合金的混合焓相差很小。混合焓越负，可间接反映

合金的原子结合力越强。

此外，金属的热膨胀在一定程度上亦能反映原子间结合能的大小^[19-20]，Ni0、Ni2.5、Ni5 和 Ni8 合金热膨胀曲线如图 4 所示。

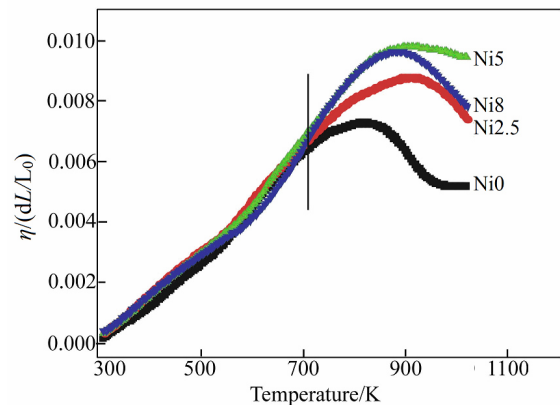


图 4 合金样品的热膨胀曲线

Fig.4 The thermal dilatometric curves for alloys samples

从图 4 中可观察到，在低温区(图中直线左边区域)，4 种合金的热膨胀曲线近似直线，此区域称为“线形膨胀区”，这是材料正常的热膨胀引起的，原子振动离开平衡位置的距离随温度的升高而增加。随着温度升高，热膨胀率 η 达到最大值。此后继续升温，膨胀率下降，表现为负膨胀，这主要是合金的相变收缩引起的。图中显示含镍合金比无镍合金的相变温度高，这是因为镍的熔点高，镍的添加一定程度上提高了相变温度。

从图 4 中还可看到 4 种合金在低温区的膨胀曲线相互重叠，说明合金的热膨胀系数 α 接近，约为 $6 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ 。温度继续升高，膨胀曲线不再重叠，Ni0、Ni2.5、Ni5 和 Ni8 合金的最大热膨胀率(η_{max})分别为： 7.3×10^{-3} 、 8.8×10^{-3} 、 9.8×10^{-3} 和 9.6×10^{-3} 。热膨胀率与结合能 E_m 成反比关系^[19-20]，热膨胀率越小， E_m 越大，原子间结合力越大。根据最大热膨胀率数值，4 种合金的原子结合力大小为：Ni0 > Ni2.5 > Ni5 ≈ Ni8，这与混合焓得出的结果一致。

结合混合焓和热膨胀的研究结果，原子间结合力顺序为：Ni0 > Ni2.5 > Ni5 ≈ Ni8。原子间结合力强，合金抗外界腐蚀的能力会越强，元素释放越困难。因此，Ni0 的耐腐蚀性最好，Ni5 和 Ni8 的耐蚀性最差，其 Ni 释放量最大，印证了前文表 2 的结果。此外 Ni 含量增加会使合金的固溶度增大，晶格畸变能增强，晶体变得不稳定也是耐腐蚀性差、镍释放量大的一个原因^[21]。

3 结论

1) 镍释放量与镍含量存在一定的相关性,但不具有线性关系。

2) 镍释放量与合金耐腐蚀性存在负的相关性,耐腐蚀性差的合金,镍释放量高。

3) 原子间结合力强的合金,镍释放率低。

4) 镍释放量与加工工艺也具有相关性:加工工艺影响合金成分和结构的均匀性,均匀性差的合金镍释放量相对较大。

参考文献:

- [1] 宁远涛, 宁奕楠, 杨倩. 贵金属珠宝饰品材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013: 364.
NING Y T, NING Y N, YANG Q. Precious metal jewelry materials[M]. Beijing: Metallurgical industry press, 2013: 364.
- [2] 袁军平, 李卫, 王昶, 等. 首饰镍过敏问题评述[J]. 黄金, 2013, 33(2): 7-10.
YNAN J P, LI W, WANG C, et al. Review about nickel allergy problems of jewelry[J]. Gold, 2013, 33(2): 7-10.
- [3] LIDEN C, NORBERG K. Nickel on the Swedish market. follow-up after implementation of the nickel directive[J]. Contact dermatitis, 2005, 52(1): 29-35.
- [4] 全国首饰标准化技术委员会. 首饰 贵金属纯度的规定及命名方法: GB/T 11887-2000[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
National Jewelry Standardization Technical Committee. Jewellery-fineness of precious metal alloys and designation: GB/T 11887-2000[S]. Beijing: Standards press of China, 2000.
- [5] 全国首饰标准化技术委员会. 饰品 有害元素限量的规定: GB 28480-2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
National Jewelry Standardization Technical Committee. Adornment - provision for limit of baneful elements: GB 28480-2012 [S]. Beijing: Standards press of China, 2012.
- [6] YUAN J P, LI W, LIU W M. Nickel release rate of 18K gold alloy for ornaments[J]. Rare metals, 2013, 32(1): 33-39.
- [7] 全国首饰标准化技术委员会. 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.
National Jewelry Standardization Technical Committee. Jewellery-determination of the release of nickel-method of spectrometry: GB/T 19719-2005 [S]. Beijing: Standards press of China, 2005.
- [8] 赵萌. 残余应力促进不锈钢局部腐蚀的原位电化学研究[D]. 济南: 山东大学, 2013: 12-13.
ZHAO M. In situ electrochemical study on residual stress assisted localized corrosion of stainless steel[D]. Ji'nan: Shandong university, 2013: 12-13.
- [9] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO C N. Principles of electrochemistry of corrosion[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical industry press, 2008.
- [10] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
CAO C N. Electrochemistry of corrosion[M]. Beijing: Chemical industry press, 1994.
- [11] 杨武, 顾溶祥, 黎樵粲, 等. 金属的局部腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
YANG W, GU R X, LI Q C, et al. Local corrosion of metals[M]. Beijing: Chemical industry press, 1995.
- [12] 张霞. 残余应力的产生和对腐蚀开裂的影响研究[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2008, 26(2): 182-184.
ZHANG X. Research on the formation of residual stress and its influence on corrosion cracking[J]. Journal of Jiamusi university (Natural science edition), 2008, 26(2): 182-184.
- [13] 熊庆人, 李为卫, 付安庆, 等. 残余应力对 X80UOE 钢管耐电化学腐蚀性能的影响[J]. 稀有金属材料工程, 2012, 41(s2): 749-753.
XIONG Q R, LI W W, FU A Q, et al. Effect of residual stress on electrochemistry corrosion resistance of X80 UOE pipe[J]. Rare metal materials and engineering, 2012, 41(s2): 749-753.
- [14] 米谷茂. 残余应力的产生和对策[M]. 朱荆璞, 邵会孟, 译. 北京: 机械工业出版社, 1983.
YONEYANI S. Generation and countermeasure of residual stress[M]. trans by ZHU J P, SHAO H M. Beijing: Mechanical industry press, 1983.
- [15] 张亮, 刘天成, 卢志超, 等. 具有高耐蚀性的 FeCrMoSnPSiBC 铁基块体非晶合金[J]. 功能材料, 2007, 38(z1): 2626-2628.
ZHANG L, LIU T C, LU Z C, et al. Bulk metallic glassy FeCrMoSnPSiBC alloys with high corrosion resistance[J]. Functional materials, 2007, 38(z1): 2626-2628.