

饰用银合金珠粒熔铸试验

窦 艳 袁军平 马春宇 邱思琦 彭扬
(广州番禺职业技术学院珠宝学院)

摘 要 采用纯银及其合金为试验材料,以石墨板为基底在大气下将银材料熔铸成珠,并借助差热分析仪、超景深显微镜、X 射线能谱仪等手段对银珠品质进行评价。结果表明,采用石墨基底在大气下熔铸时,纯银可以获得良好的珠化效果,而 Ag-Cu 合金表面的氧化产物会明显影响液滴的珠化。在同等熔铸工艺条件下,随着 Cu 含量升高或者珠粒粒径增加,Ag-Cu 合金液滴聚团圆珠化的难度加大。采用细线材下料时,抗变色 925 银合金液滴比斯特林银聚团圆珠化更困难。采用硼砂包埋熔铸,有利于形成圆整度较好、表面较干净的珠粒。

关键词 首饰;银合金;珠粒工艺;熔铸

中图分类号 TG249.5 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.06.025

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Melting and Casting Test of Silver Bead for Jewelry

Dou Yan, Yuan Junping, Ma Chunyu, Qiu Siqu, Peng Yang
(Jewelry Institute of Guangzhou Panyu Polytechnic)

Abstract: Taking pure silver and its alloy as testing materials and graphite as matrix, the silver material was melted and cast into beads under atmosphere, which was evaluated by means of differential thermal analyzer, ultra depth of field microscope and X-ray photoelectron spectroscopy. The results indicate that pure silver can obtain desirable beading effect when graphite substrate is cast in the atmosphere, while the oxidation products on the surface of Ag-Cu alloy can obviously affect the bead formation of droplets. Under the same melting and casting process conditions, the difficulty of spheroidization for Ag-Cu alloy droplet is raised with the increase of Cu content or bead size. When thin wire is adopted for blanking, the anti-tarnishing 925 silver alloy droplets are more difficult to bead than Stirling silver. Borax embedding casting is beneficial to the formation of beads with better roundness and cleaner surface.

Key Words: Jewelry, Silver Alloy, Bead Craft, Melting and Casting

金银珠粒工艺是历史悠久并延续至今的传统金银细工工艺,是将金、银等贵金属材料制作成直径细小的球状颗粒,按照既定的设计图案进行排列,在饰品表面或边缘形成装饰或具象化图形^[1]。此技艺使用可追溯到公元前 2 500 年,在美索不达米亚的乌尔王陵中发现的物品中已经采用这一工艺^[2]。金银珠粒工艺在我国魏晋南北朝时期已经基本成形,呈现出其独特的面貌。唐代金银珠粒工艺达到了很高水准,造型精美,工艺复杂精细,珠粒圆润,颗粒均匀^[3]。因金珠粒颗粒细小如粟谷,在唐代被称为“金粟”,至今我国台湾地区仍然称金珠粒工艺为“金粟术”^[4]。2008 年,金银珠粒与锤鍾、掐丝、累丝、焊接、镶嵌等一起组成金银细工制作技艺,

入选我国非物质文化遗产代表性项目名录(传统技艺类)^[5],研究与发扬金银珠工艺成为手工艺人与首饰创作者的时代机遇和历史责任。

本研究以饰用银合金为试验材料,采用不同的熔铸工艺来制备银珠,借助现代科学手段探讨材料性质和制珠工艺条件对银珠粒品质的影响。

1 试验材料及方法

采用纯银(Ag999)、斯特林银合金(Ag925Cu75)、抗变色银合金(Ag925ME75)以及高强度银合金(Ag850Cu150)作为珠粒材料,将其冷轧成 0.7 mm×

收稿日期:2022-09-05;修改稿收到日期:2022-10-25
基金项目:教育部应用技术协同创新中心资助项目(教职成函[2019]10 号);广东省教育厅产教融合创新平台资助项目(粤教科函[2021]8 号);广东省普通高校特色创新资助项目(2020KTSCX282)
第一作者简介:窦艳,女,1982 年出生,讲师,广州(511483),E-mail:douy@gzpyp.edu.cn
通信作者:袁军平,男,1969 年出生,教授级高工,广州(511483),E-mail:yuanjp@gzpyp.edu.cn
引用格式:窦艳,袁军平,马春宇,等. 饰用银合金珠粒熔铸试验[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(6):860-864.
DOU Y, YUAN J P, MA C Y, et al. Melting and casting test of silver bead for jewelry[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43 (6):860-864.

0.7 mm 的细线状,然后按照理论粒径 0.5、1.0 和 1.5 mm 下料。以石墨平板作为熔珠的衬底材料,将银材料排布在衬底表面,放入电阻炉内熔铸成珠粒,熔铸温度在 900~1 100 ℃ 之间。

采用 HJ-9 型差热分析仪检测银合金的差热曲线,采用 SD100 型接触角仪检测珠粒在衬底板上的接触角,采用 VHX-7000 型超景深显微镜观察珠粒的形貌和表面状况,采用 Bruker 微区能谱仪和 Axis Supra X 射线光电子能谱仪检测珠粒表面的化学组成。

2 试验结果及分析

2.1 珠粒熔铸情况

2.1.1 材料差热分析结果

为使每种材料在熔铸时的过热度尽量一致,首先检测了各材料的差热性能,见表 1。可以看出,相对于纯银的固定熔点而言,随着合金元素含量增加,银合金的熔点下降,而结晶间隔也不同,而对于具有相同成色的 Ag925 合金,因添加的合金元素及含量不同,其熔点及结晶间隔也存在差异。

表 1 试验珠粒材料的熔点及结晶间隔

Tab.1 Melting points and crystallization intervals of the bead matirial

材料	$T_c/℃$	$T_c/℃$	结晶间隔/℃
Ag999	959	963	4
Ag925Cu75	778	896	118
Ag925ME75	796	889	93
Ag850Cu150	778	843	65

注: T_c 为开始相变的温度, T_c 为外推终止的温度

2.1.2 在石墨平板衬底上的熔珠情况

采用 Ag850Cu150、Ag925Cu75 和 Ag999 合金熔铸 0.5 mm 的珠粒,将过热度设为 50 ℃,熔铸时间为 10 min,结果见图 1。可以看出,Ag850Cu150 珠粒呈现蚕豆状,表面为黑色氧化膜包裹;Ag925Cu75 珠粒基本呈现圆形,但表面也为黑色氧化膜包裹;Ag999 珠粒圆整,呈银白色,表面粘附少量熔渣。

以 Ag925Cu75 为材料,在 950 ℃ 下熔铸不同粒径的珠粒,熔铸时间为 10 min,结果见图 2。可见粒径为 0.5 mm 的珠粒基本圆整,粒径为 1.0 mm 的珠粒接近圆形,在一侧的黑色氧化膜表面嵌入了白色的小圆珠。粒径为 1.5 mm 的珠粒呈现两端细、中间粗的纺锤形,

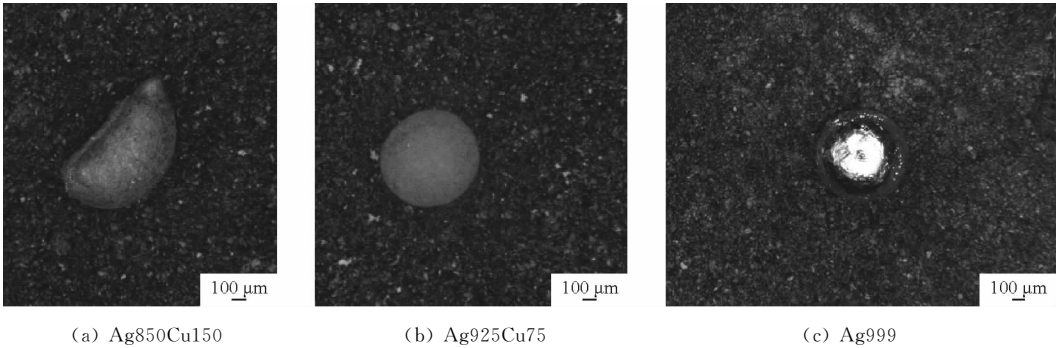


图 1 不同材料的熔珠(珠径为 0.5 mm,过热度为 50 ℃)
Fig.1 Melted beads of different materials

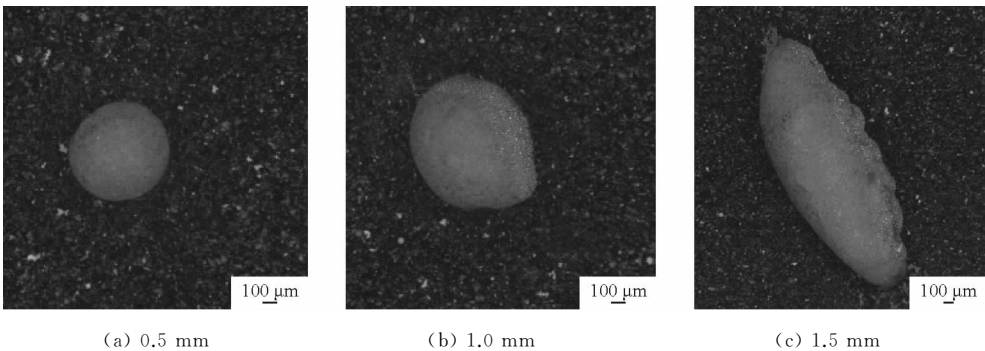
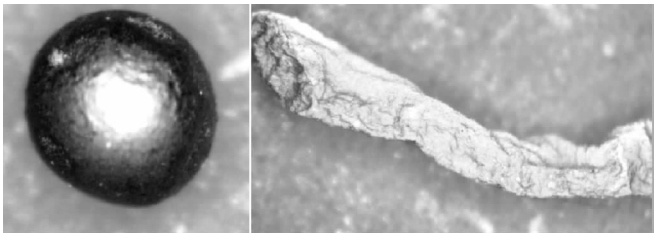


图 2 不同粒径的 Ag925Cu75 熔珠(950 ℃)
Fig.2 Melted beads of Ag925Cu75 with various diameters

一侧较圆顺,另一侧则呈波浪状,同样在氧化膜中嵌入了许多白色小圆珠。

以 Ag925Cu75 和 Ag925ME75 为材料,采用过热度为 100 ℃ 的温度熔铸粒径为 1.5 mm 的珠粒,熔铸时

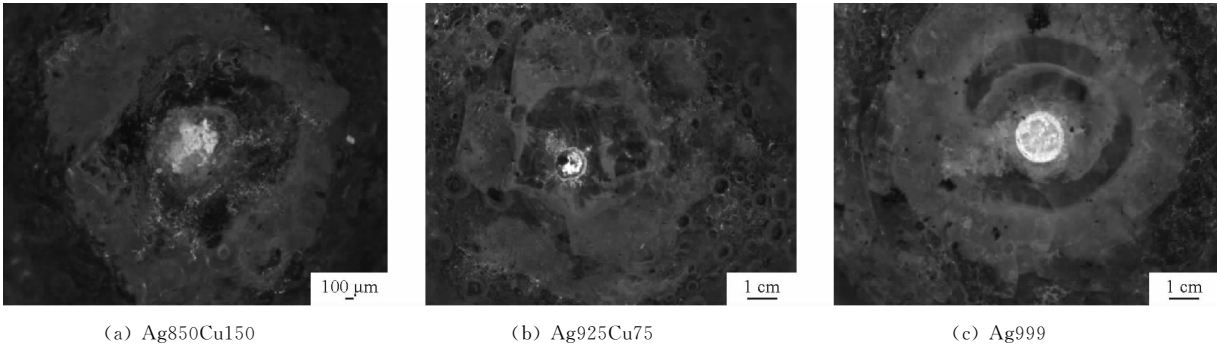
间为 5 min,结果见图 3。可见前者形成了较好的圆珠,表面被黑色或暗灰色氧化膜包裹;后者没有聚集成珠,而是基本保持下料时的条状,表面皱皮严重,颜色呈浅褐色。



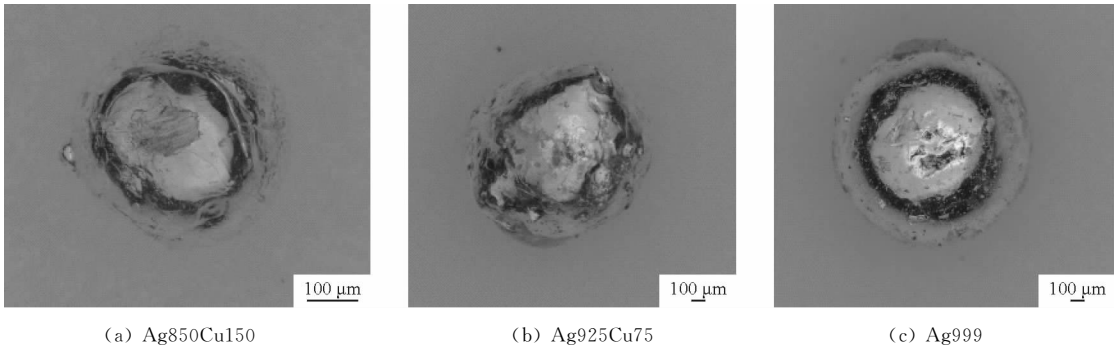
(a) Ag925Cu75 (b) Ag925ME75
图 3 Ag925 在石墨平板的熔珠情况
(珠径为 1.5 mm, 过热度为 100 ℃)
Fig.3 Melting status of Ag925 beads on graphite plate

2.1.3 采用硼砂包埋熔珠情况

分别将 Ag850Cu150、Ag925Cu75 和 Ag999 3 种合金放在石墨坑内,用硼砂将合金包埋,放入炉内熔铸,过热度为 50 ℃,熔铸 10 min 后从炉中取出空冷。熔铸后,熔珠周围的熔渣颜色以及珠粒见图 4 和图 5。Ag850Cu150 和 Ag925Cu75 两种合金的熔渣均呈现绿色,靠近熔铸的灰色较深,远离的地方颜色相对较浅。Ag999 合金熔珠周围的熔渣颜色则呈现无色。将熔珠取出,并利用沸腾的白矾水将珠粒表面粘附的熔渣清



(a) Ag850Cu150 (b) Ag925Cu75 (c) Ag999
图 4 硼砂包埋熔珠的熔渣颜色
Fig.4 Color of the slag around the melted bead fluxed with borax



(a) Ag850Cu150 (b) Ag925Cu75 (c) Ag999
图 5 硼砂包埋熔珠的效果
Fig.5 Effect of melted bead fluxed with borax

除,得到的珠粒表面呈现银白色,随着银含量增加,珠粒的形状更加趋向圆整。

2.2 珠粒表面分析结果

对图 1~图 3 的各珠粒表面顶端代表性区域进行微区能谱分析,结果见表 2。可以看出,Ag925Cu75 和 Ag925ME75 珠粒表面的 Ag 含量很低,Cu 和 O 含量很高。Ag925ME75 中除了 Ag、Cu 外,还添加了 Zn、Si 等合金元素,在珠粒表面的 Ag 含量明显高于 Ag925Cu75,

而 O 含量明显低于 Ag925Cu75,说明 Ag925ME75 有更好的抗氧化能力。

为确定银珠粒表面变色后的化学组成,采用 XPS 对进行分析。宽扫描结果表明,各试样表面存在 C、O、Ag 和 Cu 等主要元素,在 Ag925ME75 合金中,还检测到了 Zn 和 Si 的谱峰,见图 6。对 Cu、O、Zn 和 Si 等元

表 2 珠粒表面微区能谱分析结果

合金	w _B					
	Ag	Cu	O	C	Zn	Si
Ag850Cu150	18.23	65.54	12.93	3.3	—	—
Ag925Cu75	20.52	66	8.63	4.85	—	—
Ag925ME75	69.50	15.26	8.37	4.77	0.16	1.94
Ag999	96.60	—	2.28	1.12	—	—

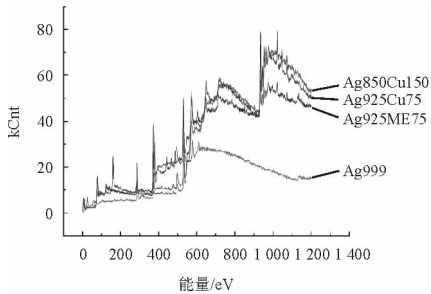


图 6 不同合金银珠粒表面的宽扫描谱
Fig.6 Wide scanning spectra of silver beads of various materials

素进行精扫描,结果见图 7 和图 8。采用 Escape 软件对谱峰进行分峰拟合并确定其对应的结合能,结果见表 3。可见 4 种合金中,Ag 除峰强有差别外,谱峰位置基本

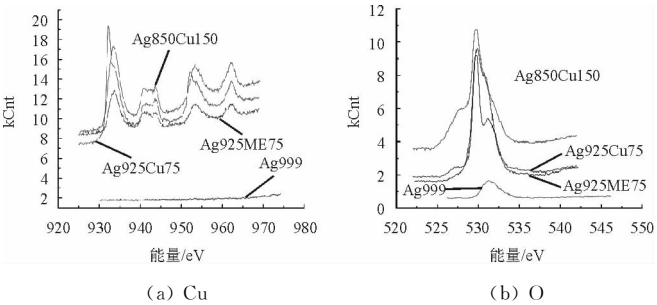


图 7 试样表面主要元素的谱线扫描

Fig.7 Narrow scanning spectra of main elements on the surface of specimen

一致;Cu 谱峰差别较大,Ag999 中未检测到明显的 Cu;Ag925Cu75 合金在 930~935 eV 合金之间出现了分峰;Ag999 合金中的 O 呈现单峰,其余材料则出现了

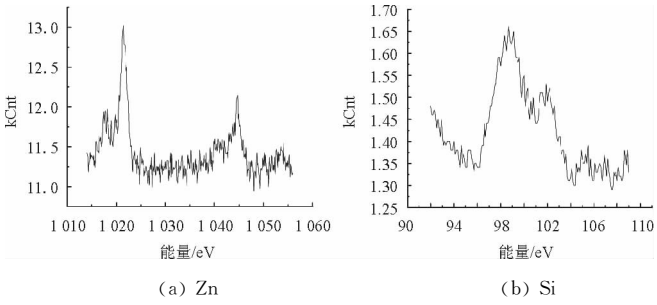


图 8 Ag925ME75 表面 Zn 和 Si 元素的线扫描谱图

Fig.8 Narrow scanning spectra of Zn and Si on the surface of Ag925ME75

表 3 各元素谱峰对应的结合能

Tab.3 Corresponding binding energies of peaks for each element eV													
试验材料	Ag		Cu				O			Zn		Si	
	谱峰 1	谱峰 2	谱峰 1	谱峰 2	谱峰 3	谱峰 4	谱峰 1	谱峰 2	谱峰 3	谱峰 1	谱峰 2	谱峰 1	谱峰 2
Ag850Cu150	368.2	374.3	933.5	953.3	940.9	962.0	529.7	531.3	532.4	—	—	—	—
Ag925Cu75	368.2	374.2	932.4	933.6	935.0	952.1	530.0	531.3	532.3	—	—	—	—
Ag925ME75	368.2	374.2	933.7	953.5	941.1	943.9	529.8	531.2	532.5	1 021.5	1 044.8	98.1	101.7
Ag999	368.2	374.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

较明显的分峰。

2.3 分析讨论

从上述试验结果看,不同合金在相同工艺下熔铸,或者同种合金在不同工艺下熔铸,熔珠效果存在差别,其原因可以从以下两方面分析。

2.3.1 珠粒表面的元素状态及化学组成

金属在大气下熔炼,不可避免与氧发生作用。通常情况下,在金属表面的 O 可能存在 3 种状态^[6],一种是晶格 O,其结合能一般为 529.3~530.5 eV;第 2 种是吸附 O,其结合能一般为 531.8~532.8 eV;第 3 种是氧空位吸附 O,其结合能一般为 530.5~531.7 eV。观察各材料表面的氧元素谱峰,均存在一定比例的吸附 O,这是因为珠粒表面不可避免会吸附羟基(OH⁻)、碳酸根(CO₃²⁻)等,而晶格 O 则取决于合金的性质,各合金元素及其氧化物的物理性质见表 4。

Ag999 合金中 Ag 的一个低结合能峰与 Ag₂O 结合能峰重叠,但是结合 O 谱峰看,其珠粒表面几乎均为吸附 O,晶格 O 非常少,也即 Ag₂O 的比例很低,这与 Ag 化学性质稳定有关。在其余 3 种材料中均含有一定量的 Cu,按照 Cu 氧化物的标准生成焓,Cu 与 O 优先结合形成 Cu₂O,O 缺位的产生导致 Cu 的化学态发生变化,结合能略微向低结合能移动,这是因为 O 原子缺少后,为保持电中性,金属离子必须降低价态,而缺位上的吸附 O 向高结合能方向移动,为 CuO 的生成提供了

表 4 各合金元素及其氧化物的物理性质^[7]

Tab.4 Physical properties of each alloying element and its oxides				
元素及氧化物	密度/ (g·cm ⁻³)	熔点/ ℃	标准生成焓/ (kJ·mol ⁻¹)	结合能/ eV
Ag(s)	10.5	961	0	368.2/371(3d)/ 374.2(3d3)
Ag ₂ O	7.1	300 ℃ 以上分解	-30.6	368.2
Cu(s)	8.9	1 083	0	932.6(2p3)/ 952.2(2p1)
Cu ₂ O	6	1 235	-168.6	932.4~932.9
CuO	6.4	1 026	-157.3	933.9
Zn(s)	7.1	420	0	1 021.8(2p3)/ 1 044.8(2p1)
ZnO	5.6	1 800	-350.5	1 021.7
Si(s)	2.3	1 420	0	99.8(2p3)/ 100.4(2p1)
SiO ₂	2.65	1 710	-910.9	103.0

条件。因而 Ag850Cu150 和 Ag925Cu75 合金珠粒表面基本以 CuO 为主,伴有少量 Cu₂O,而 Ag₂O 则几乎未检测到。Ag925ME75 合金中添加了 Zn、Si 等活性元素,它们会优先氧化并在材料表面形成致密保护膜^[7],因而珠粒表面检测到了一定强度的 ZnO 和 SiO₂ 峰,而 Cu₂O 和 CuO 峰强则明显下降。

2.3.2 珠粒表面张力作用

根据液体表面张力的作用原理^[8],在相界面上,同相的分子相互作用比异相的相互作用大,界面处的分子比体相中有更少的互动分子。如果没有外力作用,为使液体表面与周边介质表面构成的体系具有最小自由能,

在液体与周边介质的界面张力作用下,液体表面形状趋于向球形转变。以石墨板作为衬底,银合金液在衬底表面达到平衡时(见图 9),石墨衬底与熔体间的界面张力为:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2 \cos \theta$$

式中, σ_{12} 为固相与熔体间的界面张力; σ_1 为固相与气相间的表面张力; σ_2 为熔体与气相间的表面张力; θ 为接触角或润湿角。由于银合金液滴与石墨衬底之间的润湿性差, $\theta > 90^\circ$, 因而 σ_{12} 的值超过了 σ_1 , 更有利于熔体的聚集成珠。

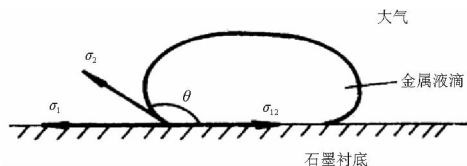


图 9 银合金液滴在石墨衬底上的界面张力示意图

Fig.9 Schematic diagram of the interface tension of silver alloy droplet on graphite base

当金属在大气下加热熔化时,其表面状况取决于金属本身的化学性质^[9]。对于纯 Ag 而言,Ag 在常温下会与 O 缓慢反应,但是 Ag_2O 不稳定,加热到 300 ℃ 以上时就会分解。Ag999 合金的 Ag 含量接近纯 Ag, XPS 检测其珠粒表面时,几乎未检测出 Ag_2O ,说明 O 对纯 Ag 液的表面张力影响可以忽略,即使在大气下熔珠,其也可以在表面张力作用下形成较圆整的珠粒。而其他银合金中含有 Cu 等合金元素,研究表明,微量 O 的存在对熔体的表面性质影响很大,O 可以使金属液的表面张力显著降低,见图 10,因而会或多或少地降低银合金液的表面张力,并进而影响合金液滴的圆珠化。

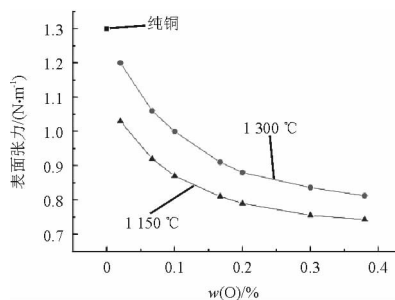


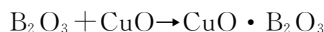
图 10 O 含量对 Cu 液表面张力的影响^[10]

Fig.10 Effect of oxygen content on surface tension of copper melt

2.3.3 表面熔渣的性质

Ag850Cu150 和 Ag925Cu75 合金在高温下与 Cu 容易氧化形成氧化膜,氧化膜进一步集群聚团,其 Cu-O 键作用力强,与周围的 Cu 原子作用力小,因而 CuO 群聚团更容易被排至金属液表面形成熔渣。当过热度较低时,由于 CuO 群聚团的粘滞作用,Ag 滞留其中,冷凝时分散聚集成小银珠,嵌在 CuO 膜中,这在图 2 中得到

了体现。提高过热度后,金属液和渣液的粘度降低,有利于克服熔体中质点流动的粘流激活能,使其能流动聚集,这从图 2 和图 3 的 Ag925Cu75 合金珠粒对比可得到验证。但是过分提高金属液温度,将加剧金属液吸气氧化,恶化珠粒冶金品质。由于 Cu_2O 的熔点相对较高,粘度较大,尤其是在 Ag925ME75 合金中,优先形成的 SiO 和 ZnO 具有更高的熔点和粘度,对金属液的团聚珠化产生阻碍作用。当采用硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 包埋熔铸时,其加热到 350~400 ℃ 失去全部结晶水,变为熔点为 741 ℃ 的无水 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,在熔融状态下具有高的流动性,并分离出硼酸酐,硼酸酐与 CuO 发生强烈反应,形成呈绿色的硼酸铜复盐,其反应式如下:



CuO 被熔融硼砂溶解后,形成了低熔点、低粘度的熔渣,消除了 CuO 对银合金液圆珠化的阻碍,因而形成了圆整度较好、表面较干净的珠粒。

3 结 论

(1) 采用石墨基底在大气下熔铸时,纯银可以获得良好的圆珠效果,而 Ag-Cu 合金表面的氧化产物会明显影响液滴的珠化。在同等熔铸工艺条件下,随着 Cu 含量升高或者珠粒粒径增加,Ag-Cu 合金液滴聚团圆珠化的难度加大。

(2) 具有相同成色的抗变色 925 银合金和斯特林银,采用线材下料时,前者熔体聚团珠化比后者更困难。

(3) 金属液表面氧化膜和熔渣对液滴的团聚珠化产生阻碍作用,采用硼砂包埋熔铸,可形成低熔点、低粘度的熔渣,有利于形成圆整度较好、表面较干净的珠粒。

参 考 文 献

- [1] 李宇.金银器制作工艺探析[J].文物世界,2016(3): 18-20.
- [2] 杨军昌,党小娟,柏柯.唐代“金珠”工艺制品:出土文物、显微观察与材质特征[J].文博,2014(4): 79-84.
- [3] 齐东方.唐代金银器研究[M].北京:中国社会科学出版社,1999.
- [4] 赵丹琦.粟金[M].厦门:厦门大学出版社,2001.
- [5] 冯骥才.中国非物质文化遗产百科全书.代表性项目卷[M].北京:中国文联出版社,2015.
- [6] 井立强,孙晓君,蔡伟民,等.纳米粒子 TiO_2/Ti 膜的表征及其光催化活性[J].分子催化,2002,16(6): 438-444.
- [7] 袁军平,王昶,申柯娅,等.抗氧化变色银合金的成分设计[J].特种铸造及有色合金,2008,28(5): 406-408.
- [8] 袁幸福,柯家骏,李晶.金属及合金的表面张力[M].北京:科学出版社,2005.
- [9] 戴圣龙.铸造手册(第3卷)·铸造非铁合金[M].北京:机械工业出版社,2011.
- [10] 李洪桂.冶金原理(第二版)[M].北京:科学出版社,2018.

(编辑:刘卫)