

饰品用银基合金的成分设计与抗变色性能研究

郭威^{1, 2}, 吴健乔^{1, 2}, 李龙丰^{1, 2}, 刘波³, 吴锬钰³, 吴树森^{1, 2}

(1. 华中科技大学, 材料成形与模具技术全国重点实验室, 湖北武汉 430074;

2. 华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北武汉 430074;

3. 武汉范琦珠宝饰品有限公司, 湖北武汉 430223)

摘要: 针对饰品用银基合金易变色的问题, 通过添加贵金属元素铂(Pt), 设计并制备了新型抗变色银基合金, 系统研究了Pt含量(质量分数)对合金微观组织、力学性能及抗变色能力的影响。结果表明: 随着Pt含量的升高, 银合金中黑色Si、C富集相减少, 富Pt相开始析出并逐渐增多。合金硬度随着Pt含量升高先升高后降低。Pt元素能够抑制腐蚀介质对银基体的侵蚀, 显著提升银合金的抗变色性能。当Pt含量为2%时, 合金RGB平均值达195.8, 硬度为HV85.9, 抗变色能力最优, 但进一步增加Pt时抗变色效果提升不明显。

关键词: 银基合金; 微量元素添加; 合金化; 抗变色能力

中图分类号: TG146.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977(2026)02-0168-06

DOI: 10.27014/j.cnki.zhuzao.2026.0024

作者简介:

郭威(1987-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事先进金属材料与热成形工艺研究。E-mail: weiguo@hust.edu.cn

通信作者:

刘波, 男, 硕士。E-mail: 1017639609@qq.com;
吴锬钰, 男, 硕士。E-mail: wikywoo@fanci.cn

基金项目:

湖北省自然科学基金资助项目(2023AFB798)。

收稿日期:

2025-09-10 收到初稿,
2025-10-27 收到修订稿。

引用格式:

郭威, 吴健乔, 李龙丰, 等. 饰品用银基合金的成分设计与抗变色性能研究[J]. 铸造, 2026, 75(2): 168-173.

GUO Wei, WU Jianqiao, LI Longfeng, et al. Composition design and tarnish resistance study of silver-based alloys for jewelry applications [J]. Foundry, 2026, 75(2): 168-173.

银及其合金在特定腐蚀性环境中易发生变色^[1-2], 严重损害银首饰及工艺品的外观装饰性能^[3], 令其商业价值一定程度上受到影响^[4]。该变色行为主要源于三个机制: (1) 银的硫化变色在含H₂S、SO₂等腐蚀介质或含硫化物、卤化物的水溶液中尤为显著, 其中银对H₂S气体高度敏感, H₂S质量浓度为0.3 μg·m⁻³时就会形成黑色Ag₂S^[5]。SO₂对银的腐蚀机理与H₂S相似, 且腐蚀过程显著受环境湿度影响^[6], 湿度越高腐蚀速度越快^[7-8]。(2) 银饰中通常含有其他合金元素, 其中铜组元的氧化与硫化作用不可忽视, 铜在合金浇注、重熔及热处理过程中与氧反应会生成红褐色氧化亚铜, 并进一步转化为黑色氧化铜。(3) 外部因素如光照^[9]与紫外线^[10]可加速金属离子化进程, 自由基和过氧化物的高活性以及温度变化均会促进变色反应。

银的抗变色处理工艺多样^[11], 当前提升银合金抗变色能力主要依赖三类合金化策略^[3]: 一是贵金属合金化, DAVITZ^[12]开发的钯(Pd)强化925银合金在氯/氨气氛中保持10天无显著变色。二是稀土元素合金化, 固溶态银合金的耐腐蚀性虽优于纯银, 但抗硫化变色能力反而下降^[13], 加入微量稀土(<0.11%)可改善银合金的抗硫化性能。稀土含量直接影响银合金微观组织: 0.016%La形成固溶态大晶粒; 0.12%稀土(Ce+La)产生球状化合物分散相; 1.2%稀土(Ce+La)则形成连续网状稀土化合物^[14]。王佳夫等^[15]研究发现添加0.06%稀土可细化并强化银合金组织, 其中Ag-0.068Y展现出优异的抗硫化物腐蚀能力, 而Ag-0.036Y-0.030Ce在抗时效软化方面表现突出。双稀土体系(如La/Y)更能通过协同效应提升合金综合性能^[16]。三是氧活性元素合金化, 该方法包含三种途径: 添加Sn、Ge、Zn、In等元素; 采用离子溅射等技术^[17]引入Cr、Ta、Al、Ti等形成表面致密氧化膜; 利用Mo与In/Cu构建致密结构^[18-20]。此类合金的抗变色机理在于氧活性元素会优先形成热力学稳定的氧化物保护膜(其生成自由能低于氧化铜), 有效阻隔硫侵蚀。以锆为例, 其氧化物GeO₂在710℃升华(低于Ag-Cu合金熔点), 升华产生的气体屏障可抑制熔体氧化。BERNHARD等^[21]通过添加Zn、Si、In等元素进一步优化了银合金抗变色性与铸造性能。银的合金化元素中, Mn提升硬度, Bi改善铸造性, Co抑制变色, Cr增强光泽,

V提高电导率，这些元素的复合作用使银合金在大气环境下约19个月不变色^[22]。值得注意的是，含钼合金因MoS₂极低的缺陷浓度与硫化速率，展现出卓越的抗硫化特性。

尽管上述合金化策略显著提升了银合金的抗变色能力，当前研究仍存在贵金属体系的经济性瓶颈，钯等贵金属虽能有效抑制变色，但其添加量较大导致成本提高，制约了大规模应用。考虑到铂(Pt)具有极高的化学惰性和高效的保色作用机制，更易通过试验精准定位临界浓度。本研究通过添加贵金属Pt，设计并制备新型银基合金，重点揭示Pt含量对抗变色性能的阈值效应，为开发低成本、高稳定性银饰品材料提供理论基础与实践经验。

1 试验材料与方法

根据现有商用补口合金中的元素比例，结合前期文献调研结果，初步确定925银-Pt系列合金中Pt元素的质量分数为1%，2%，3%（分别记为Pt1，Pt2及Pt3，未添加Pt元素的合金记为Pt0）。各成分下合金的元素含量如表1所示。其中，Cu/Zn比按照补口合金中的元素比例确定，In、Si因含量较少，在合金中均保持不变。

表1 微添加Pt元素的925银合金成分设计
Tab. 1 Composition design of 925 silver alloys with micro-additions of Pt $w_B/\%$

合金	Ag	Pt	Cu	Zn	In	Si
Pt0	92.50	0	3.97	3.38	0.06	0.09
Pt1	92.50	1.00	3.43	2.92	0.06	0.09
Pt2	92.50	2.00	2.89	2.46	0.06	0.09
Pt3	92.50	3.00	2.35	2.00	0.06	0.09

选用石墨坩埚，通过感应熔炼方式制备上述合金锭。为减少元素烧损，采用叠放方式放置原材料，所有原料的纯度均 $\geq 99.95\text{wt}\%$ 。将Zn粒放置在坩埚底部，再叠放In块，然后放置少量Ag粒，盖住前置的Zn粒与In块，再叠放Si粒、Cu粒和Pt粒，最后在上方铺放剩余Ag粒。将腔室真空度抽至 6×10^{-3} Pa后，通入高纯氩气至-0.02 MPa，采用感应加热方式熔化金属块，随后浇注到模具里，获得合金锭。

在合金锭上截取试样，使用GeminiSEM300扫描电子显微镜(SEM)观察其微观形貌，并用电子探针显微分析仪(EPMA)进行元素分析。采用XRD-7000型X射线衍射仪分析各合金的物相组成。借助美国威尔逊公司430SVD维氏硬度计测试显微硬度，载荷为0.5 N，加载时间为10 s，各测量3个点取平均值。抗变色性能通过硫代乙酰胺溶液(TAA溶液)腐蚀获得，各组试

样每隔1 h取样一次，统计至7 h，利用专业光学设备采集腐蚀后试样表面RGB值（取RGB空间3个分量的平均值）等光学参数，判断其抗变色能力。采用林上LS171色差仪对腐蚀7 h后的试样进行定量分析，通过测量Lab值分析其明暗程度，每个试样取10个不同区域，测试后取平均值。

2 试验结果与分析

2.1 微观组织

图1为不同Pt含量下925银合金的SEM形貌。可以看到，Pt0试样中存在较多黑色相，随着Pt元素的添加，黑色相逐渐减少，Pt2试样中开始析出富Pt相，Pt3中富Pt相数量持续提升。图2为Pt1试样的SEM图像和EPMA图谱，可以发现，黑色相富集Si和C元素，可能是Si元素起到脱氧作用，氧化后颗粒易团聚所致。

不同Pt含量925银合金的XRD图谱如图3所示。可以明显看到，随Pt含量的增加，从Pt2开始出现富Pt相的衍射峰，说明Pt1中Pt元素全部固溶在基体中。由于Si的含量较少，富Si相的衍射峰在XRD图谱中并不显著。

2.2 显微硬度

银合金硬度测试结果如表2所示。随着Pt含量的提升，合金硬度呈现先升高后下降的趋势，但仍然保持在较高水平，在保证银合金强度的基础上，提升了可加工性。

表2 添加Pt元素后试样的维氏硬度
Tab. 2 Vickers hardness of Pt-added samples

编号	Pt0	Pt1	Pt2	Pt3
1	94.8	110.0	85.8	82.7
2	91.3	103.4	88.4	84.0
3	97.3	106.2	83.5	84.2
平均值	94.5	106.5	85.9	83.6

当Pt含量小于2%时，合金强化方式以固溶强化为主。由于Pt原子半径($\approx 1.39 \text{ \AA}$)显著小于Ag原子半径($\approx 1.44 \text{ \AA}$)，当Pt原子进入Ag的晶格中形成置换固溶体时，Pt原子周围会产生晶格畸变。此外，Pt的弹性模量远高于Ag，Pt原子周围的“硬区”会阻碍位错运动，即运动中的位错遇到上述晶格畸变区和硬区时，需要额外的能量(应力)才能通过，这种对位错运动的阻碍作用显著提高了合金硬度。Pt含量增加，固溶的Pt原子增多，强化效果增强。当Pt添加量大于2%时，由于Pt在Ag中的室温平衡固溶度低，多余的Pt无法再稳定地溶入Ag晶格中，冷却过程中过饱和的Pt倾向于以富Pt的有序相形式析出。同时，在Ag-Pt体系中，Pt含

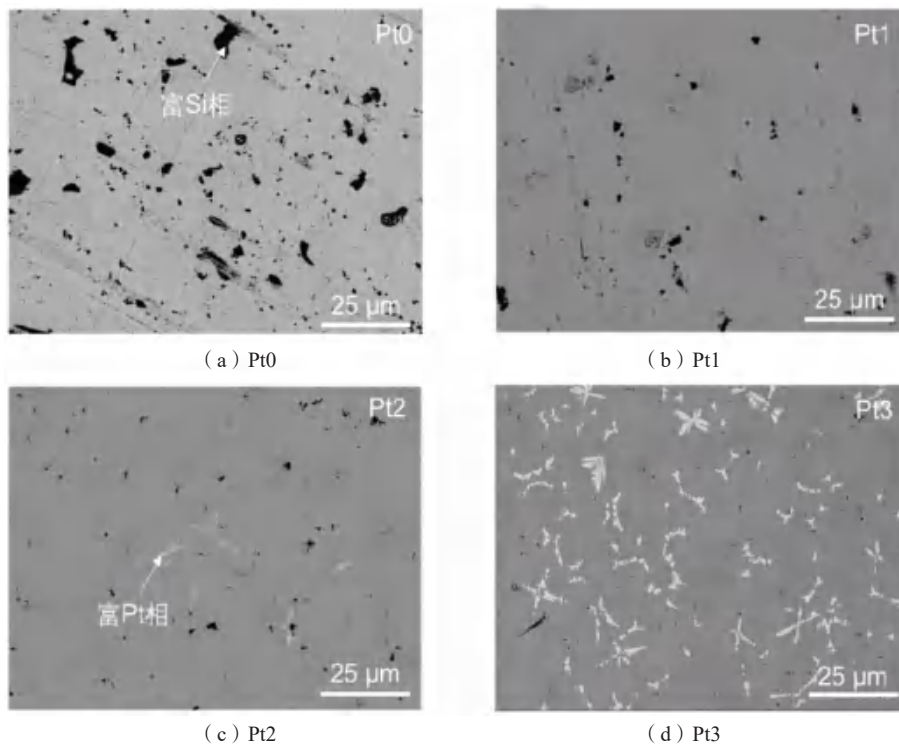


图1 不同Pt含量925银合金的SEM图像

Fig. 1 SEM images of the 925 silver alloys with different Pt additions

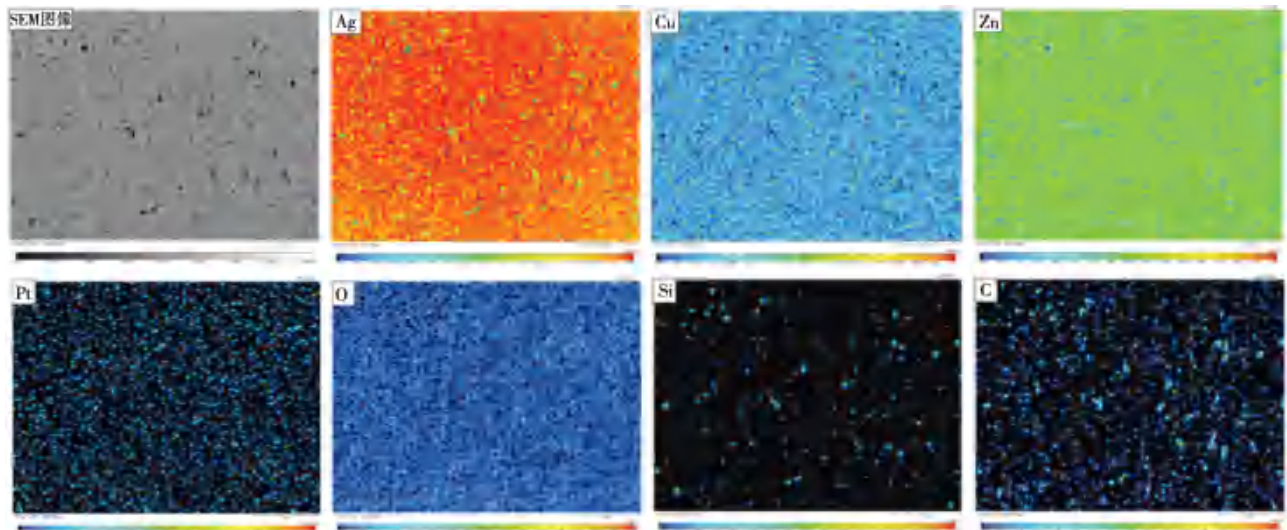


图2 Pt1的SEM图像和EPMA图谱

Fig. 2 SEM image and EPMA maps of Pt1

量较高时，析出相容易粗化，粗大的富Pt相对位错运动的阻碍效率低于大量分散的溶质原子，析出过程本身也消耗了基体中起固溶强化作用的Pt原子。上述因素造成合金硬度出现先增后减的现象。

2.3 抗变色性能

不同腐蚀时间下试样的RGB值如表3所示。RGB值越大表明被检测处越光亮，抗变色能力越好。考虑到存在拍摄时光线微小变化导致的随机误差和腐蚀产物

形成初期局部不均匀导致的瞬时波动，对样品1~7 h的RGB值求平均值，作柱状图如图4所示。可以看出，Pt的加入有效提高了合金的抗变色能力，其中Pt2试样的抗变色能力最优。

腐蚀7 h后试样Lab空间各参数的平均值如表4所示。 L 为亮度，值越高说明合金表面越明亮； a 为红绿色分量，正值越大表示红色越明显，负值越大表示绿色越明显； b 为黄蓝色分量，正值越大表示黄色越明显，负值越大表示蓝色越明显。由 L 值可以看出，Pt0的

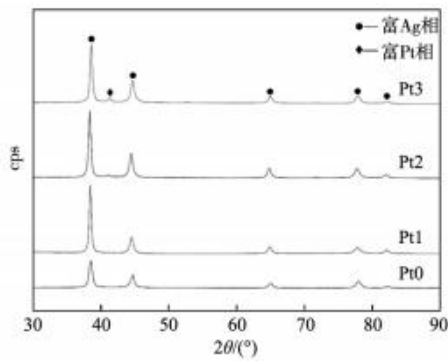


图3 不同Pt含量925银合金的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of the 925 silver alloys with different Pt additions

表3 不同腐蚀时间下试样的RGB值
Tab. 3 RGB values of the samples after corrosion for different times

时间/h	Pt0	Pt1	Pt2	Pt3
1	117.6	181	200.2	199.5
2	118.6	170.8	197.3	189.2
3	141	180	201.0	201.5
4	140.6	182.6	192.9	190.1
5	141.8	172.4	195.3	188.5
6	150.2	175.2	188.3	193.0
7	159.4	188.4	194.7	194.0

亮度最低，Pt2的亮度最高，随着Pt含量进一步升高，合金抗变色能力增强效果减弱，甚至出现下降。说明在Ag合金中加入适量Pt元素，可以提高合金的抗变色

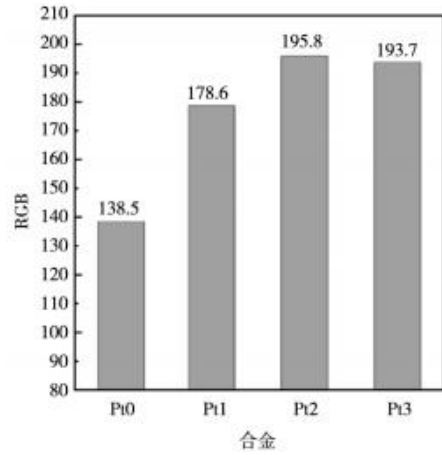


图4 不同Pt含量925银合金的RGB平均值

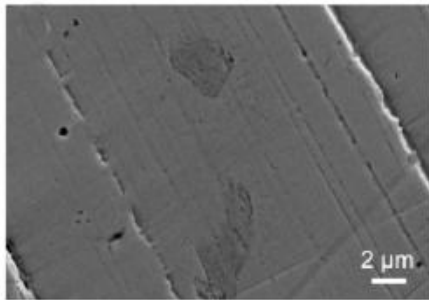
Fig. 4 Average RGB values of the 925 silver alloys with different Pt additions

表4 腐蚀7 h后试样Lab平均值
Tab. 4 Average Lab values of the samples after 7 h corrosion

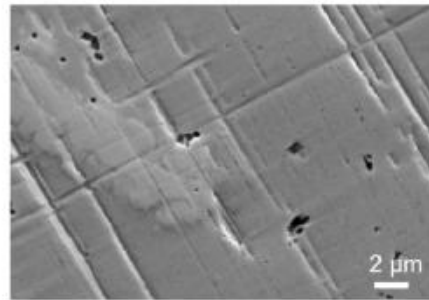
合金	L	a	b
Pt0	41.22	4.91	0.03
Pt1	44.21	3.11	4.96
Pt2	48.23	0.41	4.11
Pt3	45.02	1.32	3.65

能力。

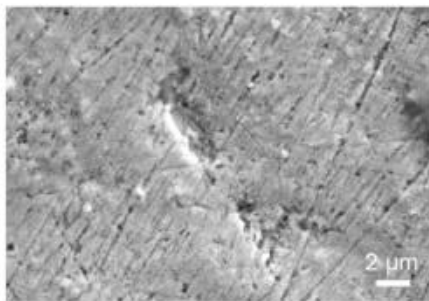
图5为Pt0、Pt2腐蚀前后的SEM形貌对比。可以看到，Pt0发生了显著的腐蚀损伤，表面被连续性破坏，



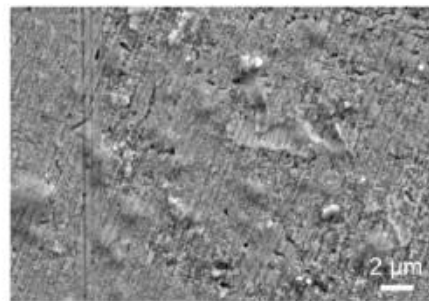
(a) Pt0, 腐蚀前



(b) Pt2, 腐蚀前



(c) Pt0, 腐蚀7 h后



(d) Pt2, 腐蚀7 h后

图5 Pt0、Pt2试样腐蚀前后的SEM形貌

Fig. 5 SEM images of the Pt0、Pt2 samples before and after corrosion

原始基体形貌完全被腐蚀痕迹覆盖,存在大量腐蚀坑和侵蚀沟槽,局部区域形成疏松的腐蚀产物堆积,呈现凹凸不平、起伏剧烈的特征。相对而言,Pt₂腐蚀后的表面形貌较为完整,无明显腐蚀坑或剧烈起伏,仅存在局部轻微腐蚀痕迹,且仍能清晰辨认基体轮廓。说明Pt的添加可有效抑制腐蚀介质对Ag基体的侵蚀,保护表面结构的完整性。

Pt具有极高的惰性和更正的电极电位,固溶在Ag晶格中的Pt原子提高了合金整体的热力学稳定性,使其更难被氧化/硫化。同时,Pt作为催化剂,能够促进氧的吸附和还原反应。在含氧环境中(如空气),有助于在合金表面形成一层更致密、保护性更强的氧化膜,有效阻隔腐蚀介质与基体Ag的接触。在硫化环境中,Pt可能催化形成更稳定、致密性稍好或更具保护性的初始硫化产物层。但当Pt含量超过其在Ag中的固溶度,析出较多富Pt相后,这些富Pt相与Ag基体之间会形成显著的电偶对,富Pt相作为高效的阴极,Ag基体作为阳极,这种大阴极-小阳极的组合会强烈加速阳极的溶解,造成腐蚀,特别是在界面处及其附近区域。此外,富Pt析出相会破坏原本可能形成的均匀、致密的保护性氧化膜或初始硫化膜的连续性。且该析出相与基体界面处容易形成缺陷或薄弱点,成为腐蚀介质优先渗透的通道。本研究中,Pt含量为2%时固溶强化效果最好。溶解的Pt原子提供了最佳的均匀钝化和催化钝化膜形成的能力。同时,合金组织尚未形成大量粗大的

第二相,避免了显著的电偶腐蚀和对保护膜的破坏。

3 结论

本研究通过微添加Pt元素(质量分数0~3%)调控925银合金的组织与性能,系统考察了Pt含量对合金微观组织、硬度与抗变色行为的影响规律。主要结论如下:

(1) Pt₀合金中存在大量黑色Si、C富集相,随着Pt元素添加量的升高,黑色相的数量和尺寸逐渐降低,Pt₂试样中开始析出富Pt相,Pt₃中富Pt相数量进一步增加。

(2) Pt元素通过固溶/析出行为主导硬度变化。当Pt含量为1%时,Pt原子固溶于Ag基体产生显著固溶强化效应:Pt原子与Ag的尺寸失配引发晶格畸变,同时高模量Pt原子形成位错运动屏障,使硬度从Pt₀的HV94.5提升至HV106.5。当Pt含量≥2%,超出固溶极限的Pt以富Pt相形式析出,消耗固溶强化Pt原子,且该析出相对位错阻碍作用降低,导致硬度回落。

(3) Pt含量通过表面钝化/电偶腐蚀权衡抗变色性能。Pt含量≤2%时,固溶的Pt能够提升合金热力学稳定性并催化形成致密氧化膜,有效阻隔腐蚀介质(TAA溶液)。Pt₂腐蚀后的RGB平均值(195.8)和L值(48.23)均达峰值,抗变色性最优。Pt为3%时,粗化富Pt相的析出引发电偶腐蚀,同时析出相破坏表面钝化膜连续性,合金抗变色性能有所下降。

参考文献:

- [1] 章月,徐飞.银质文物变色行为研究[J].文物鉴定与鉴赏,2019(3):88-90.
- [2] 蒋鹤麟.银饰品的制造与应用[J].贵金属,1998,19(4):54-58.
- [3] 杨长江,梁成浩,张旭.银变色研究的进展[J].材料保护,2010,43(1):38-42.
- [4] 吴春莺,易丹青,周宏明,等.稀土钯对银合金组织和性能的影响[J].贵金属,2009,30(2):18-21.
- [5] VOLPE L, PETERSON P J. The atmospheric sulfidation of silver in a tubular corrosion [J]. Corrosion Science, 1989, 29(10): 1179-1187.
- [6] HALLERR K, THICKETT D, MCPHAIL D S, et al. Application of SIMS to silver tarnish at the British museum [J]. Applied Surface Science, 2003, 203-204: 789-792.
- [7] 雷卓,白晓军,向雄志,等.饰品用银合金的研究进展[J].材料导报,2006,20(增刊1):434-436.
- [8] 杨如增,廖宗廷.首饰贵金属材料及工艺学[M].上海:同济大学出版社,2002.
- [9] 方景礼,余耀华.银层光照和Na₂S处理致变色的机理[J].电镀与精饰,1985(4):8-13.
- [10] 方景礼,蔡孜.银镀层的变色与防护——机理与方法[J].中国科学(B辑),1988(5):472-475.
- [11] 薄海瑞,袁军平,周永恒.饰用银合金的开发及应用现状[J].铸造技术,2011,32(3):400-404.
- [12] DAVITZ D. Silver palladium alloy: US5037708 [P]. 1991-08-06.
- [13] 王继周,石路,王力军,等.稀土在银饰品材料中作用的研究[J].稀土,2001,22(5):26-30.
- [14] 高彩茹,李晋霞,邵振中,等.稀土银合金铸态及再结晶组织的观察与分析[J].铸造,2001,20(5):266-269.
- [15] 王佳夫,尹光明,王力军,等.微量稀土对银饰品材料组织与性能的影响[J].黄金学报,2000(4):256-258.
- [16] 贾清翠,于杰,陈敬超,等.含钯银合金硫化腐蚀及力学、光学性能研究[J].材料导报,2015,29(10):94-96.
- [17] 杨长江,梁成浩,张旭.银抗变色工艺研究进展[J].电镀与涂饰,2009,28(6):71-75.
- [18] 马孟骅.抗变色银合金及其制备方法[J].中国铝业,2003,27(1):46-47.
- [19] 关颖中.镀银层抗变色能力试验[J].电镀与精饰,1999(1):24-26.

- [20] 张文朴. 含钼无机防腐蚀材料 [J]. 中国钼业, 1997 (增刊1): 113-119.
- [21] BERNHARD M, SIVERTSEN J T. Silver alloy compositions, and master alloy compositions therefor: US5039479A [P]. 1991-08-13.
- [22] 吴春萍, 易丹青, 许灿辉, 等. 银基金属研究现状与发展趋势 [J]. 电工材料, 2012 (2): 1-8.

Composition Design and Tarnish Resistance Study of Silver-Based Alloys for Jewelry Applications

GUO Wei^{1,2}, WU Jian-qiao^{1,2}, LI Long-feng^{1,2}, LIU Bo³, WU Kun-yu³, WU Shu-sen^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 3. Wuhan Fanqi Jewellery Accessory Co., Ltd., Wuhan 430223, Hubei, China)

Abstract:

Aiming at the problem of tarnish susceptibility in silver-based alloys used for jewelry, novel tarnish-resistant silver-based alloys were designed and prepared through adding noble metal platinum (Pt). The influence of Pt content (mass fraction) on microstructure, mechanical properties, and tarnish resistance was systematically investigated. The results indicate that with increasing Pt content, the black Si-rich and C-rich phases decrease, and the Pt-rich phases begin to precipitate and gradually increase. The hardness of the silver-based alloy increases first and then decreases as the Pt content increases. The element Pt can inhibit the corrosion of the silver matrix from corrosive medium, and significantly enhance tarnish resistance. When the Pt content is 2%, the alloy exhibits optimal tarnish resistance with an average RGB value of 195.8 and a hardness of HV85.9. However, further increasing Pt content yields negligible further improvement.

Key words:

silver-based alloy; micro-element addition; alloying; tarnish resistance
