



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410056217.0

[43] 公开日 2005年7月27日

[11] 公开号 CN 1644725A

[22] 申请日 2004.8.5

[21] 申请号 200410056217.0

[30] 优先权

[32] 2004.1.20 [33] HK [31] 04100434.0

[71] 申请人 香港生产力促进局

地址 香港九龙九龙塘达之路

[72] 发明人 杨利坚 徐润昌 林咏霞 诸晓平

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 王旭

权利要求书1页 说明书6页

[54] 发明名称 一种抗变色及坚硬的银合金

[57] 摘要

本发明公开了一种抗变色及坚硬的银合金，该银合金中包含包含 92.5 - 98.0% 重量的金属银和 2.0 - 7.5% 重量的其他成分，所述其他成分包含 0.02 - 7.5% 重量的锆，0.1 - 7.5% 重量的铜，0.2 - 4.0% 重量的锡，0.01 - 0.5% 重量的钐，0 - 5.0% 重量的铟，0 - 0.05% 重量的硼，0 - 5.0% 重量的锌，0 - 1.0% 重量的锰，0 - 1.5% 重量的镍，0 - 0.1% 重量的硅和 0 - 0.09% 重量的锆。本发明的银合金具有高的硬度和抗变色能力，可用于制作首饰、硬币、银制餐具或奖牌等。

1. 一种抗变色及坚硬的银合金，其中所述的银合金中包含 92.5-98.0
5 %重量的金属银和 2.0-7.5%重量的其他成分，所述其他成分包含锗、铜、锡和钯。
2. 按照权利要求 1 所述的抗变色及坚硬的银合金，其中锗的含量为 0.02-7.5%重量，铜的含量为 0.1-7.5%重量，锡的含量为 0.2-4.0%重量，钯的含量为 0.01-0.5%重量，且其他成分的总量为 2.0-7.5%重量。
- 10 3. 按照权利要求 1 所述的抗变色及坚硬的银合金，其中所述的银合金的其他成分进一步包括 0-5.0%重量的铟，0-0.05%重量的硼，0-5.0%重量的锌，0-1.0%重量的锰，0-1.5%重量的镍，0-0.1%重量的硅和 0-0.09%重量的锆。
- 15 4. 按照权利要求 1 所述的抗变色及坚硬的银合金，其包含 92.5-98.0%重量的金属银和 2.0-7.5%重量的其他成分，所述其他成分包含 0.5-7.5%重量的锗，0.5-3.0%重量的铜，0.5-2.0%重量的锡，0.05-0.2%重量的钯，0-2.0%重量的铟，0-0.03%重量的硼，0-2.0%重量的锌，0-0.6%重量的锰，0-0.9%重量的镍，0-0.08%重量的硅和 0-0.05%重量的锆。
- 20 5. 按照权利要求 1-4 中任何一项所述的抗变色及坚硬的银合金的制备方法，其特征在于将纯银以及按照权利要求 1-4 中任何一项所述的其他成分，放在石墨坩锅中加热，使之溶解，在坩锅的上方通保护气体，以防止金属被氧化；加热至 1050℃-1850℃，然后搅拌，使之混合均匀，再降温，在 300℃-650℃退火，使其硬化，最后倒入冷水中冷却；做成的合金表面首先用锉刀锉平，然后依次用 180#、400#、800#、1200#、2000#、
25 4000#砂纸磨平，接着在磁力抛光机中抛光 30 分钟，再用超声波在丙酮溶剂中清洗 30 分钟，之后用蒸馏水冲洗干净，再用纸巾擦干。
6. 按照权利要求 1-4 中任何一项所述的抗变色及坚硬的银合金在制作首饰、硬币、银制餐具或奖牌中的应用。

一种抗变色及坚硬的银合金

5

技术领域

本发明涉及一种银合金，尤其是抗变色及坚硬的银合金。

背景技术

10 由于银及银合金以其独特的光泽效果、抗菌以及较为低廉的成本，自古以来就得到人们的喜爱，并被广泛用于制造首饰、餐具及各种装饰品。但是无论是纯银制品还是银电镀产品，由于空气或者人体唾液中含有硫，这些银产品都很容易被侵蚀而变色。银与空气及水中的硫化氢(H_2S)产生化学反应，在银表面形成晦暗色的硫化银(Ag_2S)，而且随着反应深入，此

15 硫化银层不断增厚，使银表面慢慢由原来的光亮银色变成黄色，再变成棕色，最后变成黑色。此外，银比较柔软，纯银制品往往会被刮伤，而影响其外观。因此，开发一种能抗变色及坚硬的银合金技术是有迫切需要的。这对珠宝制造业、金属制品业以及表面处理业生产高素质的银产品尤其重要。

20 为了提高银的硬度，最为普遍的方法是在银中加入7.5%(重量)的铜，这就是通常所称的925银，或标准纯银。然而925银仍然很容易被硫化而变色。防止银硫化变色常用的方法是在金属银中加入其它贵金属，如美国专利4,255,191、美国专利4,909,985、美国专利5,037,708中所述，在金属银中加入金、铂、钯、铑、铱、钇等金属，形成硬银合金，该方法制成的

25 硬银合金已经用于金属假牙的生产。然而，由于上述贵金属价格昂贵，而且这些合金中贵金属的含量比较高(4—48%)，造成生产成本增加，使该方法很难被广泛应用，而且此银合金抗硫化的效果并不稳定。

随着技术的发展，人们确认锰、锡、铟以及一些稀土元素可以抑止银制品的氧化及提高它的硬度。在银—锡合金中，当锡的含量达到11%时，

30 此合金的抗腐蚀能力明显增强。在金属银中同时加入几种元素，如锰、铝、

镉、铟、钛等，亦能达到上述目的。但是这样仍不能降低成本，并且抗硫化的效果也未能得到改善；

发明内容

5 本发明的目的在于提供一种银合金，该合金具有抗硫化变色以及坚硬的特性，并且制造成本不高。

本发明的另一目的在于提供一种制造上述银合金的方法，该方法从各种元素的种类、比例、铸造温度上进行了改进。

本发明的目的是这样实现的：

10 本发明提供了一种银合金，该银合金在制造过程中，在金属银中加入金属锗，可以有效增加银的硬度，另外，金属锗具有很强的易被氧化性及抗变色能力，为了保证银合金的坚硬以及抗硫化变色的性能，可在合金中加入金属锗的同时加入铜、锡、铟、硼、锌、锰、镍、硅、钯、锆等。

本发明提供了一种抗变色及坚硬的银合金，其中所述的银合金中包含
15 92.5-98.0%重量的金属银和 2.0-7.5%重量的其他成分，所述其他成分包含锗、铜、锡和钯。

在本发明的银合金，锗的含量为 0.02-7.5%重量，铜的含量为 0.1-7.5%重量，锡的含量为 0.2-4.0%重量，钯的含量为 0.01-0.5%重量，且其他成分的总量为 2.0-7.5%重量。

20 本发明的银合金的其他成分进一步包括 0-5.0%重量的铟，0-0.05%重量的硼，0-5.0%重量的锌，0-1.0%重量的锰，0-1.5%重量的镍，0-0.1%重量的硅和 0-0.09%重量的锆。

按照本发明的优选实施方案，抗变色及坚硬的银合金包含
25 %重量的金属银和 2.0-7.5%重量的其他成分，所述其他成分包含 0.5-7.5%重量的锗，0.5-3.0%重量的铜，0.5-2.0%重量的锡，0.05-0.2%重量的钯，0-2.0%重量的铟，0-0.03%重量的硼，0-2.0%重量的锌，0-0.6%重量的锰，0-0.9%重量的镍，0-0.08%重量的硅和 0-0.05%重量的锆。

本发明还提供了抗变色及坚硬的银合金的制备方法，包括将纯银以及上述的其他成分放在石墨坩锅中加热，使之熔解，在坩锅的上方通保护
30 气体，以防止金属被氧化；加热至 1050°C-1850°C，然后搅拌，使之混合

均匀，再降温，在 300℃-650℃退火，使其硬化，最后倒入冷水中冷却；做成的合金表面首先用锉刀锉平，然后依次用 180#、400#、800#、1200#、2000#、4000#砂纸磨平，接着在磁力抛光机中抛光 30 分钟，再用超声波在丙酮溶剂中清洗 30 分钟，之后用蒸馏水冲洗干净，再用纸巾擦干。

5 本发明还提供了抗变色及坚硬的银合金在制作首饰、硬币、银制餐具或奖牌中的应用。

本发明利用锆元素易被氧化性来增强银合金的抗硫化能力、利用铜元素提高银合金的硬度、采用适当含量的硼化锆增强银合金的抗变色能力，又采用少量稀土元素提高银合金的硬度以及抗变色能力，另外，此几种元素相互作用，以达到更明显的抗变色效果。

10 本发明采用常见的金属元素以及稀土元素与银元素制造成银合金，不仅可以保证银合金的物理化学性能的稳定，并且大大降低了生产成本，可以广泛地在装饰性行业以及其他领域中应用。

15 具体实施方式

实施例 1

称取 46.25 克银以及 3.75 克铜，放在石墨坩锅中加热，使之溶解，在坩锅的上方通保护气体，以防止金属被氧化；银以及铜加热至 1050℃，然后搅拌，使之混合均匀，再降温，在 500℃退火，使其硬化，最后倒入冷水中冷却；做成的银合金表面首先用锉刀锉平，然后依次用 180#、400#、800#、1200#、2000#、4000#砂纸磨平，接着在磁力抛光机中抛光 30 分钟，再用超声波在丙酮溶剂中清洗 30 分钟，之后用蒸馏水冲洗干净，再用纸巾擦干；合金的硬度用微型硬度测定仪测定；最后做硫化测试四十八小时，硫化测试依照标准方法 ISO4583-1978 (E) 进行。

25 在进行银合金的特性表征时，采用 CIELab 单位表示金属银的颜色，L*代表在黑-白轴上的光亮度（即 L*=0 代表黑色，L*=100 代表白色），a*代表在红-绿轴上的光变量（即 a*=100 代表红色，a*=-100 代表绿色），及 b*代表在黄-蓝轴上的光变量（即 b*=100 代表黄色，b*=-100 代表蓝色）。而两种颜色，(L*₁, a*₁, b*₁) 以及 (L*₂, a*₂, b*₂) 之间的差别（色差，或 DE）可以采用以下公式计算：DE=[(L*₂-L*₁)²+(a*₂-a*₁)²+(b*₂

30

$-b \cdot i)^2]^{1/2}$ 。此银合金的硬度以及色差分别为 125.1HV 以及 44.1。

实施例 2

称取 46.25 克银以及 3.75 克锆，放在石墨坩锅中加热，使之熔解，在坩锅的上方通保护气体，以防止金属被氧化；银以及锆加热至 1050℃，然后搅拌，使之混合均匀，再降温，在 300℃退火，使其硬化，最后倒入冷水中冷却；做成的硬银合金表面如实施例 1 中所述磨平、抛光，做表面处理；再测硬度，做硫化测试，最后测色差。此银合金的硬度以及色差分别为 120.5HV 以及 19.3。

10

实施例 3

称取 46.25 克的银，2.00 克锆及 1.75 克铜，放在石墨坩锅中加热，使之熔解，在坩锅的上方通保护气体，以防止金属被氧化；银、锆及铜加热至 1100℃，然后搅拌，使之混合均匀，再降温，在 600℃退火，使其硬化，最后倒入冷水中冷却；做成的硬银合金表面如实施例 1 中所述磨平、抛光，做表面处理；再测硬度，做硫化测试，最后测色差。此银合金的硬度以及色差分别为 126.5HV 以及 34.5。

实施例 4

称取 46.25 克的银，3.70 克锆及 0.05 克钐，放在石墨坩锅中加热，使之熔解，在坩锅的上方通保护气体，以防止金属被氧化；银、锆及钐加热至 1850℃，然后搅拌，使之混合均匀，再降温，在 650℃退火，使其硬化，最后倒入冷水中冷却；做成的硬银合金表面如实施例 1 中所述磨平、抛光，做表面处理；再测硬度，做硫化测试，最后测色差。此银合金的硬度以及色差分别为 105.5HV 以及 18.8。

25

实施例 5-30

按照类似于实施例 1 的方法，制备银合金。做成的硬银合金表面如实施例 1 中所述磨平、抛光，做表面处理；再测硬度，做硫化测试，最后测色差。合金的组成和测得的硬度和色差参见表 1。

30

锆对银的抗硫化效果最为明显，其主要原理是在银介质中的锆与氧有很强的亲合力，在适当条件下，锆与氧可形成一层透明的，肉眼不能察觉的氧化锆（ GeO_x ， $x=1$ 或 2 ）薄层，此氧化锆可以起到保护银免被硫化的作用。铜可以增加银合金的硬度；硼与锆在银合金中可以形成硼化锆，当硼化锆的含量小于 0.1% 时，此化合物能增强银合金的抗变色能力；在合金中加入少量的硅可以提高合金在铸造过程中的流动性；锌、铟、锡三种元素在同时存在于银合金的情况下对提高银合金的抗变色能力最有利；另外，一些稀土元素，如钐，当它的投量介于 $0.01-0.5\%$ 时，银合金的硬度及抗变色能力明显提高。同时，此银合金中的合金元素，如铜、锆、锌、硼、锡、铟，会相互作用，形成牢固的化学键，从而达到更优越的抗硫化性能。

本发明中的“锆基”抗硫化硬银做成戒指、坠子以及银盘等首饰及银餐具等。

上述实施例仅为举例本发明，而并非限制本发明的范围。利用上述方法所制造的银合金具有抗硫化变色以及坚硬的特性，并且制造成本低，可以大范围推广生产。

表一 抗变色硬银合金中合金元素的组份(%), 合金硬度(HV)及硫化前后的色差。

实施例编号	锗	铜	锡	钨	钼	硼	锌	锰	镍	硅	钨	钴	银	硬度	色差
1													100	35.2	45.9
2		7.5											余量	125.1	44.1
3	7.5												余量	120.5	19.3
4	4	3.5											余量	126.5	34.5
5	7.4										0.1		余量	105.5	18.8
6	3.2	1	0.5						0.1	0.1			余量	96.5	26.5
7		1.5	0.2				0.1	0.3		0.05			余量	89.6	34.1
8		1.5	0.2		0.01							0.03	余量	91.2	21.5
9	2.5			0.1			2.5	0.2			0.1		余量	83.1	19.2
10	4.5		0.5	0.5			0.5				0.05		余量	95.9	16.1
11		2.5							0.6				余量	121.3	39.8
12	5								0.5				余量	105.4	26.4
13					0.03		1			0.1			余量	59.9	41.2
14	3.4	1						0.1				0.05	余量	95.6	18.1
15			2										余量	61.2	44.9
16	1						0.1		0.5				余量	71.5	21.6
17	7	0.4					0.1						余量	119.8	16.1
18							1			0.1			余量	67.8	39.7
19								0.2	1			0.01	余量	78.2	35.6
20	3.4	1.5	1	0.4			1						余量	121.5	17.8
21	5	1			0.01							0.05	余量	122.5	16.5
22			1	2			1.5				0.1		余量	88.9	26.9
23	5.5	0.5	0.2	0.5	0.01		0.5					0.03	余量	125.6	14.9
24	4			1					0.8				余量	89.9	19.7
25	3							1					余量	114.2	29.2
26				3						0.05			余量	85.6	36.8
27	2	1							0.4		0.1		余量	124.5	21.1
28		1.5						0.5					余量	115.6	41.9
29	5				0.01								余量	106.7	18.7
30	6	0.5	0.1				0.8						余量	119.8	15.9