

MEHANIZAM OTVRDNJAVANJA STARENJEM LEGURA ZLATA Au585Ag90Cu264Zn61 ZA PROIZVODNJU NAKITA

Radiša Perić¹, Zoran Karastojković², Zorica Kovačević³, Dragoslav Gusković⁴
pericradisa@gmail.com

¹PERIĆ&PERIĆ Co. d.o.o., 12000 Požarevac, Srbija

²Visoka tehnička škola strukovnih studija, 11070 Beograd, Srbija

³Institut za ispitivanje materijala, 11000 Beograd, Srbija

⁴Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet, 19210 Bor, Srbija

Izvod

Istraživanje u ovom radu izvedeno je na leguri zlata za proizvodnju plastičnom preredom Au585Ag90Cu264Zn61. Izrada nakita u savremenoj juvelirskoj industriji, zahteva, pored savremenog dizajna i odličnog izgleda, i odlične mehaničke i tehničko-tehnološke karakteristike. U trojnim legurama Au-Ag-Cu sistema, dešavaju se strukturne promene, koje još uvek nisu dovoljno istražene, kako kao legure tako i u različitim stadijumima prerade. U radu su, pored teoretskog objašnjenja mehanizma otvrdnjavanja žarenjem na temperaturama nižim od temperature rekristalizacije tj.starenjem, prikazani i rezultati dobijeni žarenjem.

Ključne reči: legura zlata 585/1000, otvrdnjavanje starenjem, kristalna struktura, mikrostruktura;

UVOD

Potreba za rešavanjem problema, proizvodnje tvrdih legura za proizvodnju nakita, ili odgovarajućom termičkom obradom, dovesti proizvod u stanje povišene tvrdoće i čvrstoće, pojavila se poslednjih nekoliko godina. Razlozi koji su najviše doveli do potrebe rešavanja ovog problema, su najpre ekonomske prirode. Vrednost zlata na tržištu, trenutno je najveća u novijoj istoriji [1], i samim time dolazi do potrebe proizvodnje nakita, sa korišćenjem što manje količine zlata u gotovim proizvodima.

Obzirom da je količina zlata, tzv. "finoća zlata", u leguri, propisana zakonom [2], 58,5 tež.%Au, za zlato finoće 585/1000, neophodno je orijentisati proizvodnju u pravcu proizvodnje šupljeg nakita, ili nakita od lima i žice, što manjih dimenzija.

Proučavanje mehanizma otvrdnjavanja legure zlata starenjem, istražuje se u prošlom veku, kao i početkom ovog veka, najviše na zubnim legurama [3]. Legure zlata u dentalnoj industriji su sa oko 80,00 tež.%Au, i to je reglisano potrebama organizma u primeni samih legura [4,5]. Međutim, ovi radovi su dali pravac kojim će ići istraživači prilikom proučavanja savremenih legura za proizvodnju nakita. Posebno je malo proučavano kod legura za proizvodnju nakita, obzirom da se znanje prenosilo po sistemu „black books”, a i same cene materijala nisu dozvoljavale velike aktivnosti u tom pravcu. Metode, koje se primenjuju, pri ovim istraživanjima su metode proučavanja mikrostrukture materijala, u pojedinim fazama prerade, kao i pojedinim fazama termičke obrade. Takođe se proučava i uticaj pojedinih legirajućih elemenata na ponašanje legura zlata, kako pri preradi, tako i pri raznim oblicima termičke obrade [6].

Prilikom istraživanja legura zlata za nakit, pretpostavka je, da se legiranje izvodi iz raznih potreba: boja zlata, čvrstoća zlata, obradljivost, sposobnost legure za razne oblike plastične prerade, sposobnost za lemljenje i zavarivanje, i td. i pri tome stalno imati u vidu da je to ustvari legura sa „zlatnom matricom”, sa yadatom količinom zlata od 58,5 tež.%, [7].

Cij ovog rada je da prikaže neke osnovne principe pri istraživanju legura zlata za proizvodnju nakita, i na šta treba obratiti pažnju prilikom samog rada, kao i uticaj različitih temperatura žarenja na kvalitet završnog proizvoda. Poznato je, da pri hladnoj deformaciji dolazi do ojačanja materijala, usled toga što je deo mehaničke energije akumuliran u metalu kao energija raznih grešaka u rešetki koje nastaju u procesu same deformacije. Samim time materijal postaje termodinamički nestabilan, sa stalnom težnjom da se vrati u nedeformisano stanje, koje je bliže ravnotežnom stanju. Međutim, za prelaz u stanje sa nižom slobodnom energijom, potrebno je dovesti aktivacionju energiju za odigravanje različitih procesa, kao što su difuzija, poprečno klizanje, puzanje dislokacija i slično [8].

LEGURE ZA PROIZVODNJU NAKITA

Za proizvodnju nakita potrebne su legure zlata sa zakonom definisanom količinom zlata [2], što iznosi 58,5 tež.%Au, dok je za ostale karakteristike legure potrebno poznavanje uticaja drugih legirajućih elemenata radi postizanja zahtevanih osobina legure.

Za polazni kvalitet, veoma je važna boja nakita, odnosno boja legure, i koja važi i opšteprihvaćena je u jednoj posmatranoj sredini (etnička grupa, nacija, deo zemlje, itd.).

Slika 1, prikazuje trojni dijagram stanja Au-Ag-Cu (a), sa kvazi binarnim dijagramom stanja sa „matricom“ od 58,5 tež.%Au, a sa mogućnošću promene Ag i Cu, kao i zamene istih sa drugim elementima. Danas se najviše koriste legure Au-Ag-Cu, sa dodatkom drugih, kako plemenitih, tako i neplemenitih metala. Najčešće se pri legiranju, pored Ag i Cu, koriste sledeći elementi:

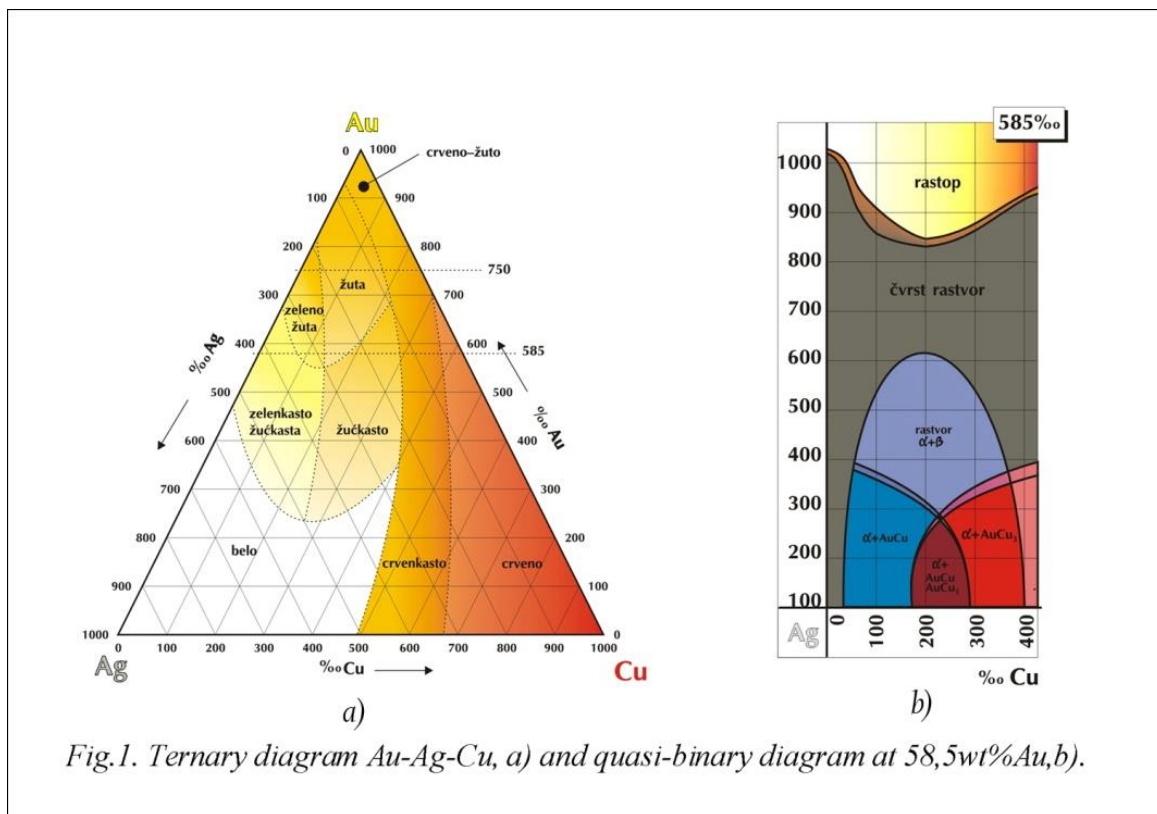
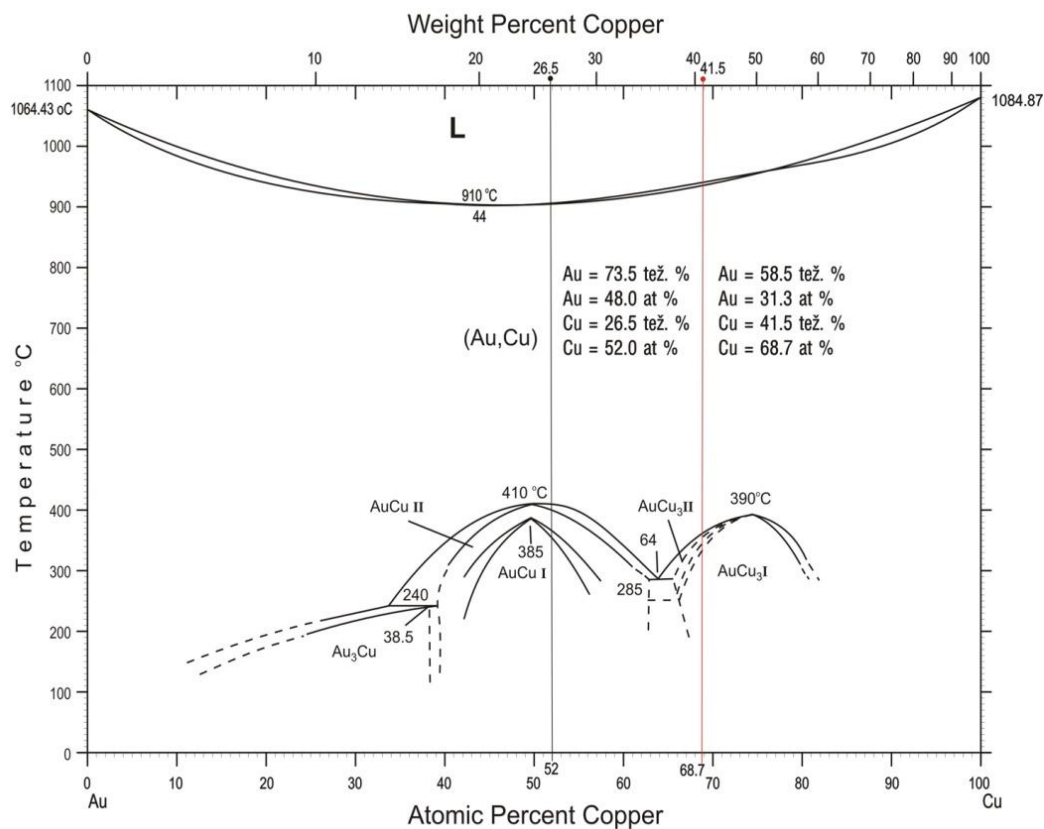


Fig.1. Ternary diagram Au-Ag-Cu, a) and quasi-binary diagram at 58,5wt%Au,b).

Slika 1. Trojni dijagram stanja Au-Ag-Cu, a) i kvazi binarni dijagram sa 58,5 tž.%Au. b)[9];



Slika 2. Dijagram stanja Au-Cu [10];

Zn, Pd, In, Pt i Rh. Pored ovih koriste se još i mikrolegirajući elementi kao: B, Ti, ZR, Fe, i dr.

Na Sl. 2, prikazan je dijagram stanja Au-Cu, čija je karakterna osobina, uključujući i leguru sa „matricom“ od 58,5 tež.%Au, formiranje sređenih čvrstih rastvora, AuCu, Au₃Cu, kao i AuCu₃.

Ovi dijagrami su veoma važni za proučavanje legura sa „matricom“ od 58,5 tež.%Au, ali kompletno tumačenje ovih dijagrama bi oduzelo dosta vremena i prostora u ovom radu.

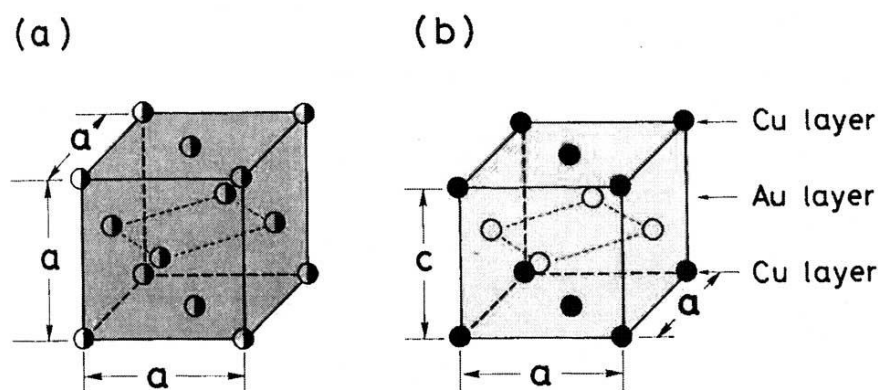
MEHANIZAM OTVRDNJAVANJA

Ojačavanje i otvrdnjavanje, kao što je već i rečeno, nastaju uvek prilikom hladne deformacije, zbog poznatih efekata. Međutim, kod legura, gde kod pojedinih legiranih elemenata, preovlađuje kristalna struktura sa f.c.c. (face centered cubic)- površinski centriranom kubnom rešetkom, a što je slučaj kod legura za proizvodnju nakita, dolazi do efekta otvrdnjavanja legure, kako nakon hladne deformacije, tako i žarenjem na temperaturama koje su ispod temperature rekristalizacije pojedinih legura. Ovo se u metalurgiji naziva *otvrdnjavanje starenjem*, [3,8].

Ovaj efekat sve više nalazi primenu pri proizvodnji nakita, naročito, pri izradi tehnički odgovornih delova (zatvarači, razne alkice, prilikom izrade lanaca, završno žarenje šupljeg nakita, naušnice, i sl.).

3.1. Stvaranje superstrukture u Au-Cu legurama (AuCuI i AuCuII)

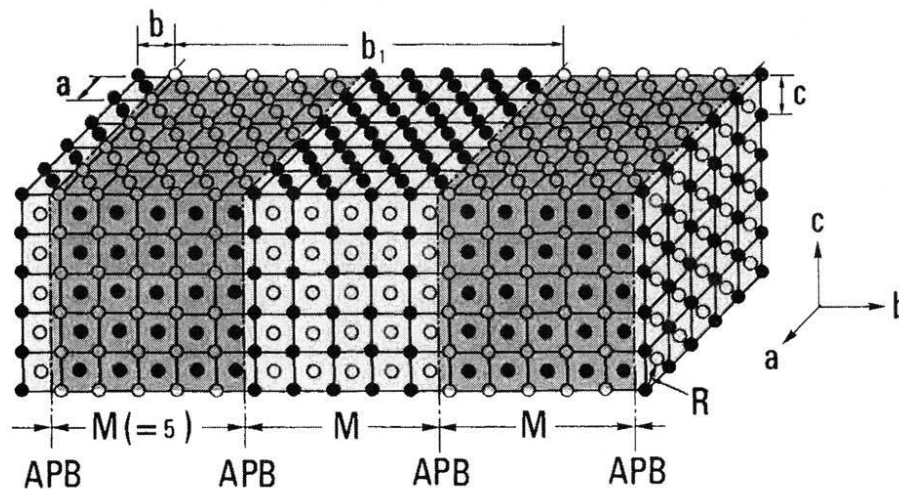
U legurama Au-Cu, kao što se može videti sa *Slike 2.*, postoji potpuna rastvorljivost u čvrstom stanju, i poseduje f.c.c. rešetku, i rastvor je stabilan do 683K(410°C), *Slika 3a*).



*Slika 3. Šematski prikaz AuCuI super rešetke;
a) nesređeno stanje sa f.c.c. rešetkom;
b) jedinična ćelije sređene structure f.c.t.;[3].*

Na nižim temperaturama pojavljuju se dve komplikovane kristalografske structure (AuCuI i AuCuII) [3]. Ispod 658K (385°C), stabilna je sređena faza po površinski centriranoj tetragonalnoj, f.c.t. (face centered tetragonal) rešetki AuCuI, pri čemu su naizmenično po (002) ravni zauzete bilo zlatnim, bilo bakarnim atomima, kao što je prikazano na *Slici 3b*. Usled razlike u atomskim prečnicima ova dva mikrokonstituenta, dolazi do iskrivljenja kristalne rešetke iz f.c.c. u f.c.t., i samim time do veće napregnutosti u materijalu a time i do povećanja tvrdoće.

Na slici 4, prikazana je super rešetka, koja nastaje između temperatura 658K (385°C) i 683K (410°C) – AuCuII [3,6], i koja je ortorombične strukture.

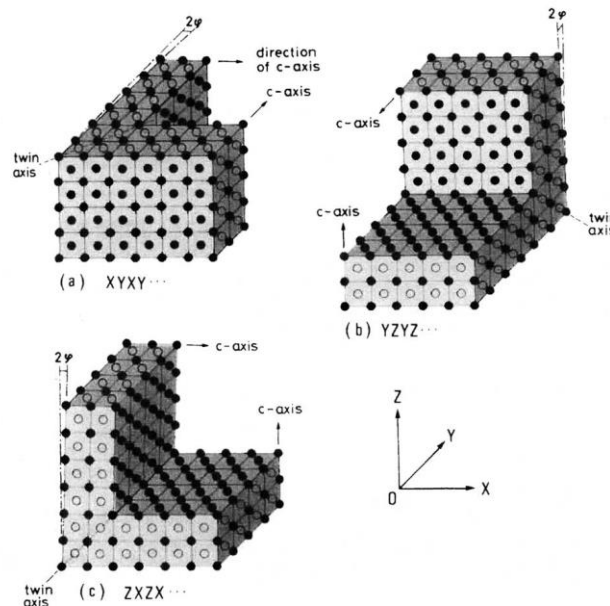


Slika 4. Uređenje granice antifaznog polja u dugom periodu stvaranja super rešetke – AuCuII. Prazni i puni krugovi predstavljaju atome Au i Ag – pojedinačno; [3].

Kristalografska jedinična ćelija AuCuII, prikazana na Slici 4, može se posmatrati da se sastoji od 10 AuCuI tetragonalnih jediničnih ćelija koje stoje jedna uz drugu u pravcu **b** – ose, te ovde u jednom trenutku dolazi do zamene atoma Au sa atomima Cu, u polovini nove druge ćelije. Dakle, struktura je sub-podeljena na polja sa susednim antifaznim oblastima. Granica polja/domena antifaze paralelna je sa [100] pravcem, i ima periodičnost na 5 jediničnih ćelija u pravcu **b** – ose.

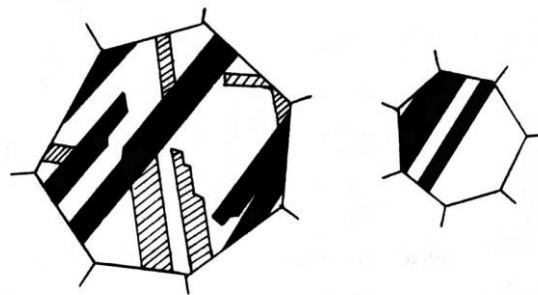
3.2. Obrazovanje dvojnika žarenja

Obzirom da sređivanje granice polja/domena AuCuI raste i prelazi u AuCuII, i da daljim rastom u širinu i dužinu, oblast napreznja u „matrici“ postaje velika, tako da prilagođavanje prelazi u zakrivljenost rešetke [3,8]. Kada se to desi, polje napreznja prelazi u dvojnika, tj. događa se dvojnikovanje pri žarenju, kao što je to prikazano na Slici 5. Ne ulazeći u dublju analizu dvojnika, već se može reći da su ovo tri moguće varijante stvaranja dvojnika žarenja.



Slika 5. Tri tipa dvojnika srodnih kristalnih superstrukture AuCuI, [3].

Ova pojava se u mikrostrukturi često zapaža u obliku mnogobrojnih traka, koje prolaze od jednog do drugog kraja zrna, a čije su granice prave i međusobno paralelne, [8]. Ova se pojava zapaža kod većine metala koji se odlikuju sa **f.c.c.** rešetkom, a što je i prikazano šematski na Slici 6.



Slika 6. Trake dvojnika žarenja u zrnju **f.c.c.** metala nakon žarenja, [8];

Uticaj efekta legiranja pojedinim elementima, u ovom slučaju Zn-a, na stvaranje super strukture, kao i antifaznog domena na veličinu samog domena a samim time i na dvojnikovanje, može se reći da nema prevelikog uticaja jer Zn kristališe po **g.p.h** (usto pakovana heksagonalna) rešetki, i on se pakuje zajedno sa atomima Au i Cu, po (002) ravni, [11]. Takođe, pomaže usitnjavanju zrna pri livenju i naknadnoj termičkoj obradi, a smanjuje veličinu polja/domena sa $\sim 2,0$ nm na $\sim 0,8$ nm, [3].

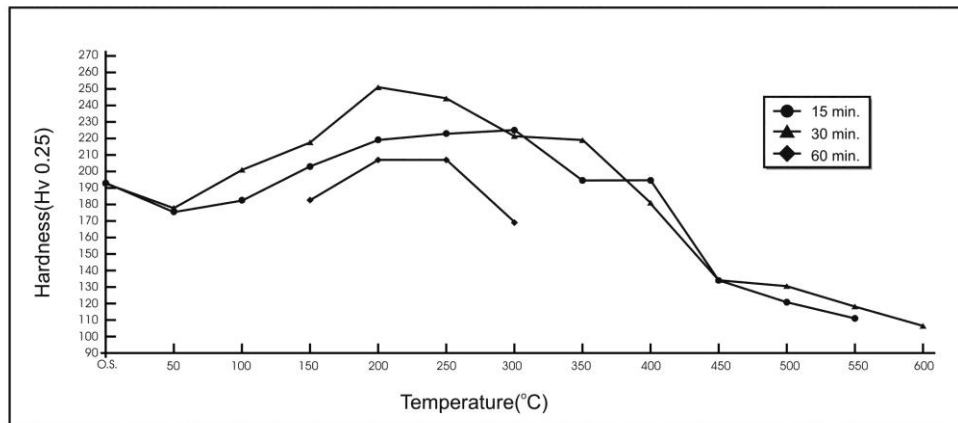
REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA REZULTATA

U radu će biti prikazan deo istraživanja na četvorokomponentnoj leguri Au585Ag90Cu264Zn61, koja se koristi u proizvodnji nakita. Legura je livena u ingotu, a potom hladno valjana sa stepenom hladne deformacije $\varepsilon = 66,66 \%$, na konačnu debljinu od $d = 0,5 \text{ mm}$. Za ispitivanje urađeni su uzorci dimenzija $\neq 0,5 \times 9,0 \times 45,0 \text{ mm}$. Na uzorcima su rađena sledeća merenja i ispitivanja:

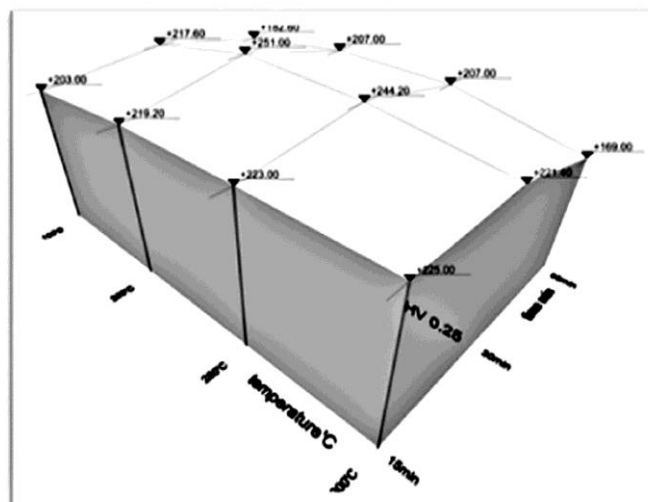
- a).- Merenje tvrdoće HV0.25, odmah nakon valjanja, a pre žarenja;
- b).- Žarenje na temperaturama od 50°C do 600°C , sa $\Delta t = 50^\circ\text{C}$; Vreme žarenja od 15, 30 i 60 min; Hlađenje na vazduhu;
- c).- Merenje tvrdoće svakog uzorka nakon žarenja na HV0.25;
- d).- Metalografsko ispitivanje optičkom mikroskopijom;
- e).- Izrada odgovarajućih dijagrama.

Nakon izvedenog žarenja, i izmerene tvrdoće, pre i nakon žarenja, prikazani su rezultati na dijagramu „temperatura-tvrdoća HV0.25“, na *Slici 7*. Na dijagramu su prikazani rezultati merenja tvrdoće nakon žarenja, na temperaturama starenja, tj. na temperaturama ispod temperature rekristalizacije, koja je za ovu leguru oko 680°C , [9].

Kao što se sa *Slike 7* može videti, tvrdoća legure, posle izvedene hladne deformacije valjanjem, sa stepenom deformacije $\varepsilon = 66,66 \%$, iznosi, srednja vrednost $193,00\text{HV}0.25$, [12]. Nakon toga urađeno je žarenje na različitim temperaturama, počev od 50°C pa do 600°C , sa $\Delta t = 50^\circ\text{C}$, između dva žarenja. Primenjeno vreme je 15 min, 30 min i 60 min. Najveća tvrdoća koja je postignuta pri ovom ispitivanju je $251,00\text{HV}0.25$, sa parametrima $t = 200^\circ\text{C}$ i $\tau = 30 \text{ min}$, hlađenje na vazduhu. Daljim žarenjem na većoj temperaturi, došlo je do smanjenja tvrdoće na oko $\text{HV}0.25 = 106,00$ do $110,00$, pri $t = 550^\circ\text{C}$, a što je jednako tvrdoći rekristalizovane legure.



Slika 7. Promena tvrdoće (HV 0.25) u zavisnosti od temperature starenja



Slika 8. Promena tvrdoće u zavisnosti od temperature i vremena žarenja

Da bi rezultati koji su dobijeni ovim istraživanjem, mogli odmah da se koriste u proizvodnji, izrađen je „3D“ dijagram, prikazan na Slici 8, za deo temperature žarenja od 150 °C do 300 °C.

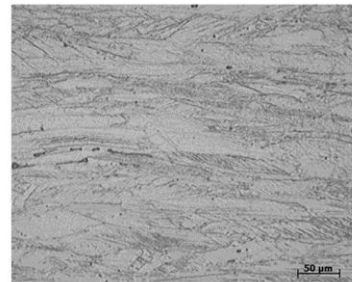
Postignuto povećanje tvrdoće, žarenjem na temperaturama nižim od temperature rekristalizacije, dobijena je maksimalna tvrdoća od 251,00HV0.25. Koko se sa dijagrama vidi da je polazna tvrdoća 193,00HV0.25, dolazimo do zaključka da je ostvareno povećanje tvrdoće za 23,1%.

Metalografsko ispitivanje optičkom mikroskopijom, urađeno je na početnom stanju, maksimalnoj tvrdoći i rekristalisanom uzorku. Rezultati su prikazani na *Slikama 9, 10 i 11*.

Na *Slici 9*, prikazano je početno stanje, sa $\epsilon = 66,66\%$ hladne deformacije valjanjem, i tvrdoćom $HV0.25 = 193,00$. Vidljiva su izdužena zrna u pravcu valjanja. Ovo je jedna prepoznatljiva metalografska struktura za hladno valjani lim.

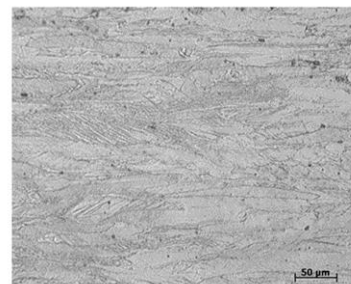
Slika 9.

Početno hladno valjano stanje sa ostvarenom deformacijom 66.66%; 193.00 HV 0.25; X200; Karakteristična metalografska fotografija za hladno valjani lim, sa izraženom teksturom valjanja.



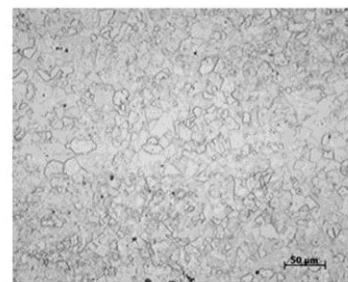
Slika 10.

Temperatura žarenja 200 °C; Vreme žarenja 30 min.; Hlađenje na vazduhu; Ostvarena tvrdoća 251,00 HV 0.25; X200; Maksimum postignute tvrdoće; U strukturi vidljiva zrna od valjanja kao i veliki broj dvojnika žarenja.



Slika 11.

Temperatura žarenja 550 °C; Vreme žarenja 30 min. ; Hlađenje na vazduhu; Ostvarena tvrdoća 118,20 HV 0.25; X 200 ; Završena rekristalizacija i vidljiva sitnozrna struktura, pogodna za naredni proces hladne deformacije.



Slika 10, sa ostvarenom tvrdoćom od 251.00HV0.25, pri temperaturi žarenja od $t = 200^{\circ}\text{C}$ i vremena žarenja $\tau = 30$ min, prikazuje nam veliku količinu dvojnika žarenja, koji imaju presudan uticaj na povećanje tvrdoće za 23,1% od početnog hladno valjanog stanja [8]. Pojava dvojnika i dvojnikovanje, pri žarenju na temperaturama nižim od temperature rekristalizacije, nastaje kod metala koji kristališu sa **f.c.c.** rešetkom. Obzirom da su Au, Ag i Cu, metali sa **f.c.c.** rešetkom, a da Zn kristališe sa **g.p.h.** rešetkom, i da poseduje atome čiji je prečnik jednak prečniku atoma Cu, sređuje se u ravni (002) **f.c.c.** rešetke, realno je kod ove legure očekivati pojavu dvojnika žarenja.

Dodavanjem Zn-a sistemima AuCu, iniciralo bi se uređivanje AuCu, te bi se stabilizovao AuCu tip strukture, što bi omogućilo da legura AuCu-Zn, ima izvanrednu sposobnost otvrdnjavanja starenjem [4]. Struktura je i dalje sitnozrna i usmerena u pravcu valjanja, obzirom da još nije otpočela rekristalizacija.

Na kraju, *Slika 11*, prikazuje strukturu dobijenu pri žarenju na $t = 550^{\circ}\text{C}$, vremenu žarenja $\tau = 30$ min, i ostvarenom tvrdoćom od 118,20HV0.25. Pri ovoj temperaturi izvršena je potpuna primarna rekristalizacija, i legura sa ovakvom strukturom pogodna je za dalju preradu plastičnom deformacijom. Pored toga ovakva struktura legure pogodna je za završnu obradu poliranjem [8].

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja, kao i diskusije dobijenih rezultata, mogu da se izvedu sledeći zaključci:

- Žarenjem na temperaturi ispod temperature rekristalizacije, temperatura starenja, kod legura koje se sastoje od legiranih elemenata koji kristališu po f.c.c. rešetki, postoji mogućnost postizanja povećane tvrdoće.
- Žarenjem na temperaturama ispod temperature rekristalizacije, tj. ispod 600°C , legure Au585Ag90Cu264Zn61, došlo je do povećanja tvrdoće, u odnosu na tvrdoću dobijenu hladnim valjanjem lima.
- Tvrdoća raste od početnog stanja do temperature od 200°C , a nakon toga opada do tvrdoće rekristalisanelegure.
- Povećanje tvrdoće izazvano je pojavom dvojnika žarenja, što je i prikazano metalografskom analizom;
- Na ispitivanoj leguri, primarna rekristalizacija je u potpunosti izvršena, pri temperaturi od 550°C i vremenu žarenja od 30 min.

LITERATURA

- [1] www.kitco.com
- [2] R.Srbija, Zakon o kontroli predmeta od dragocenih metala, Sl.Glasnik R.S, br.36/2011.
- [3] Yasuda K., Age-hardening and Related Phase Transformations in Dental Gold Alloys, Gold Bull., 1987, 20(4), p.p. 90 – 103.

- [4] Lee S.H., Lin I.S., Cho M.H., Pyo A.R., Kwon Y.H., Seol H.J., Kim H.I., Age-hardening and Overaging Mechanisms Related to the Metastable Phase Formation by the Decomposition of Ag and Cu in Dental Au-Ag-Cu-Pd-Zn Alloy, Springer&Gold.Bull, (2011).
- [5] Jeon G.H., Kwon Y.H., Seol H.J., Kim H.I., Hardening and Overaging Mechanisms in an Au-Ag-Cu-Pd Alloy with In Aditions, Gold Bull., (2008), 41/3, p.p. 257 – 263.
- [6] Süss R., E.v.d.Lingen and L.Glaner, 18 Carat Yellow Gold Alloys with Increased Hardness, Gold Bull., (2004), 37/3-4, p.p. 196 – 207.
- [7] Perić R., Karastojković Z., Kovačević Z., Gusković D., Starenje legura zlata za proizvodnju nakita, Zbornik radova, D-HTM – Požarevac, (2012), p.p. 86 – 94.
- [8] Perović B., Fizička metalurgija, NIO „Univerzitetska riječ”, Univerzitet „Veljko Vlahović” u Titogradu, Podgorica,, (1984), p.p. 396 – 417.
- [9] Perić R., Uticaj režima prerade legura zlata na kvalitet šupljeg nakita, Magistarski rad, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, (2010).
- [10] Okamoto H., Chacrabarti D.J., Janghlin D.E&Massalski T.B., The Au-Cu (Gold –Cooper) System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol.8, No.5, (1987), p.p. 454 – 473.
- [11] Mališev V.M., Rumjancev D.V., Zoloto, Moskva, Metalurgija, (1979), p.p. 65 – 205.
- [12] Perić R., Karastojković Z., Kovačević Z., Gusković D., Age-hardening Effect of Au585Ag90Cu264Zn61 and Application in the Manufacture of Jewelry, Metalurgia International, (2013), (Article in press).

THE AGE-HARDENING MECHANISM OF Au585Ag90Cu264Zn61 GOLD ALLOY FOR JEWELRY PRODUCTION

Radiša Perić¹, Zoran Karastojković², Zorica Kovačević³, Dragoslav Gusković⁴
pericradisa@gmail.com

¹PERIĆ&PERIĆ Co. d.o.o. 12000 Požarevac, Serbia

²Technical College, 11070 Belgrade, Serbia

³Institute for Testing Materials, 11000 Beograd, Serbia

⁴University of Belgrade, Technical Faculty, 19210 Bor, Serbia

Abstract

The researches in this paper are conducted on Au585Ag90Cu264Zn61 gold alloy for jewelry production by plastic processing. Jewelry manufacturing, in contemporary goldsmith industry, beside modern design and great appearance, also demands great mechanical and technical and technological properties. In ternary alloys of Au-Ag-Cu system, structural changes happens, but not yet investigated enough, both in alloys and in different stages of processing.

In this paper, beside theoretical explanation of hardening mechanism by annealing on temperatures below the recrystallization temperature that is by aging, the results obtained by annealing are also presented.

Key words: Gold alloy 585/1000, Age-Hardening, Crystal structure, Microstructure;