

RADISA PERIĆ¹, ZORAN KARASTOJKOVIĆ²,
ZORICA KOVAČEVIĆ³, DRAGAN GUSKOVIĆ⁴

¹PERIĆ&PERIĆ“&Co. d.o.o., Požarevac, Srbija, ²Visoka tehnička škola strukovnih studija, Beograd, Srbija, ³Institut za ispitivanje materijala, Beograd, Srbija, ⁴Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija

Naučni rad

UDC:620.187:669.215

doi:10.5937/ZasMat1503373P



Zastita Materijala 56 (3)
373 - 377 (2015)

Skenirajuća elektronska mikroskopija legure zlata Au585Ag90Cu264Zn61 za proizvodnju nakita

IZVOD

Legure zlata „585“, koje se koriste za proizvodnju nakita mogu da budu tro-, četvoro-, peto-, i više komponentne legure. Sve ove legure su u osnovi Au-Ag-Cu, sa konstantnom količinom zlata, shodno važećim zakonskim propisima, od 58,5 mas.%Au, dok ostale komponente zavise od drugih potreba: čvrstoća, plastičnost, boja, specijalni efekti, itd. Ispitivanje je rađeno sa legurama žute boje (Au-Ag-Cu-Zn) i bele boje (Au-Ag-Cu-Zn-Pd), shodno potrebama i zahtevima tržišta u okruženju, gde je i rađeno ispitivanje, tj. u Republici Srbiji.

Starenjem kod legura plemenitih metala, posebno kod legura plemenitih metala sa komponentama koje kristališu po površ.c.k. rešetki, u određenim uslovima predhodne obrade, kao i temperature i vremena starenja, dolazi do termodinamički stabilnog stanja legure, a pritom i do pojave fenomena povećanja tvrdoće i čvrstoće proizvoda.

Ispitivanje strukture proizvoda, kao i promene nastale unutar strukture samog materijala obavlja se različitim mehaničkim i metalografskim metodama. Jedna od najboljih metoda sagledavanja promena u strukturi materijala je ispitivanje skenirajućim elektronskim mikroskopom.

U radu će biti prikazani rezultati ispitivanja legure Au585Ag90Cu264Zn61 – „žuto zlato“, skenirajućim elektronskim mikroskopom - SEM. Pored strukture materijala, biće prikazana i hemijska mikroanaliza, dobijena pomoću uređaja – detektora za energo disperzionu spektroskopiju – EDS, pomoću koje se može odrediti distribucija i raspored elementa u jednom kristalnom zrnu.

ključne reči: legura zlata 585/1000, otvrdnjavanje starenjem, SEM, EDS, mikrostruktura, distribucija elemenata, kristalizacija;

1. UVOD

Metalografska analiza strukture metala i legura, uključujući i legure za proizvodnju nakita, obuhvata ispitivanje optičkim mikroskopom (optička mikroskopija) i elektronskim mikroskopom (*Scanning Electron Microscopy* i *Transmission Electron Microscopy*) [1].

Skenirajući elektronski mikroskop (*Scanning Electron Microscopy*), (SEM), predstavlja vrstu elektronskog mikroskopa pomoću koga je moguće dobiti visoko rezolutivnu sliku površine uzorka. Usled načina na koji se formira slika, SEM snimci imaju karakteristični, skoro trodimenzionalni izgled i daju mogućnost proučavanja strukture površine uzorka. Glavna osobina ovog mikroskopa je da se objekat može posmatrati direktno u reflektovanom snopu elektrona sa znatno boljom rezolucijom nego kod optičkog mikroskopa [2-4].

Ukoliko je mikroskop opremljen odgovarajućim detektorima za energodisperzionu spektroskopiju (EDS) ili talasno disperzionu spektroskopiju (WDS), može se uraditi i istovremena hemijska mikroanaliza posmatranog dela površine uzorka. Odgovarajućim podešavanjem detektora, tako da on reaguje na određenu talasnu dužinu (određenog elementa), može se formirati slika i od karakterističnog X – zračenja, i ona ustvari predstavlja raspodelu odgovarajućeg elementa po ispitivanoj površini (EDS, EDX – *Energy Dispersive Spectrometry* → X – ray analysis) [5].

Hemijska analiza i distribucija elemenata, urađena je za legure žutog zlata finoće 585 sastava Au585Ag90Cu264Zn61 [6,7], primenom energo – disperzione spektrometrijske analize (EDS), tj. mikroanaliza na posmatranoj površini poprečnog preseka ispitnih uzoraka legure.

Priprema uzoraka legure za ispitivanja SEM-om, urađena je prema potrebama procesa proizvodnje uz usaglašavanje sa potrebama elektronske mikroskopije. Izrada legure obavljena je u indukcionoj peći u zaštitnoj atmosferi azota, od čistog zlata i odgovarajuće predlegure. Izlivanje u kokilu, kao polazni proizvod za hladno valjanje, izvršeno je

Autor za korespondenciju: Radiša Perić

E-mail: pericradisa@gmail.com

Rad primljen: 13. 03. 2015.

Rad prihvaćen: 16. 05. 2015.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

u keramičkoj posudi plamenom dobijenim propanbutan (kućnim) gasom i komprimovanim vazduhom. Za izradu zaštitne pokrivke tečnog metala, korišćena je smeša borne kiseline (H_2BO_3) i natrijmtetraborata – boraksa ($Na_2B_4O_7$). Hladno valjanje obavljeno je na duo-valjačkom stanju završnog stepena deformacije od $\epsilon = 66,6\%$, pri čemu je dobijena završna dimenzija od $h = 0,5$ mm. Nakon obrade deformacijom uzorci su žareni na temperaturi rekristalizacije od $680^\circ C$ u vremenu od 0.5h. Završna termička obrada, nakon rekristalizacionog žarenja, je starenje, tj. žarenje na temperaturi od $200^\circ C$ u vremenu od 30 min uz hlađenje na vazduhu. Ovakvom termičkom obradom došlo je od povećanja tvrdoće od $31,6\%$ [6].

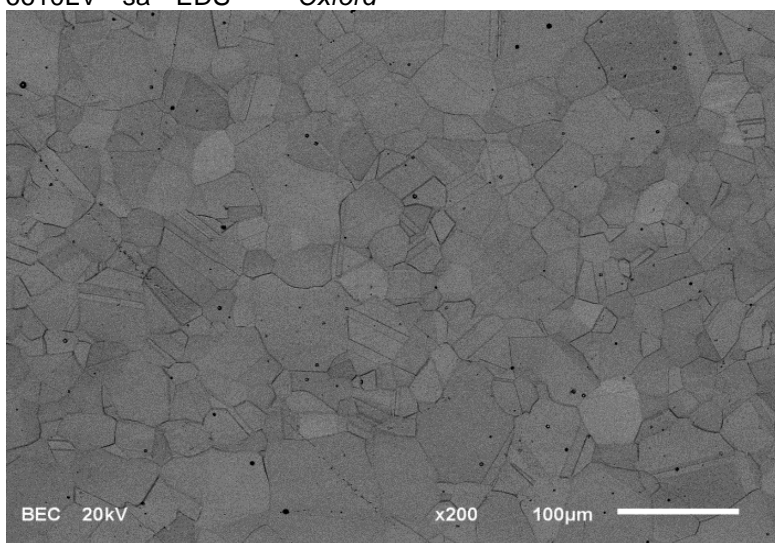
Analiza mikrostrukture skenirajućim elektronskim mikroskopom – SEM, rađena je na uređaju tipa JEOL JSM 6610LV sa EDS – Oxford

instruments energy dispersive spectrometer X MAX SDD, za hemijsku analizu.

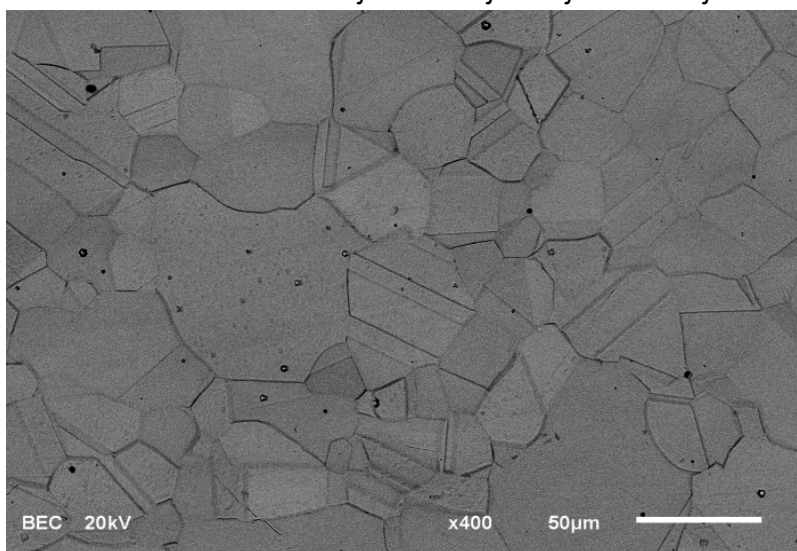
SEM snimanje uzoraka urađeno je u visokom vakumu, od oko $30 \mu Pa$, (10^{-8} Pa), u bek sketer modu (BEC), kao i u modu sekundarnih elektrona (SEI). Efektivni prečnik snopa pri EDS analizi, iznosio je $1 \mu m$, a vreme prikupljanja oko 30 sec.

2. REZULTATI MERENJA

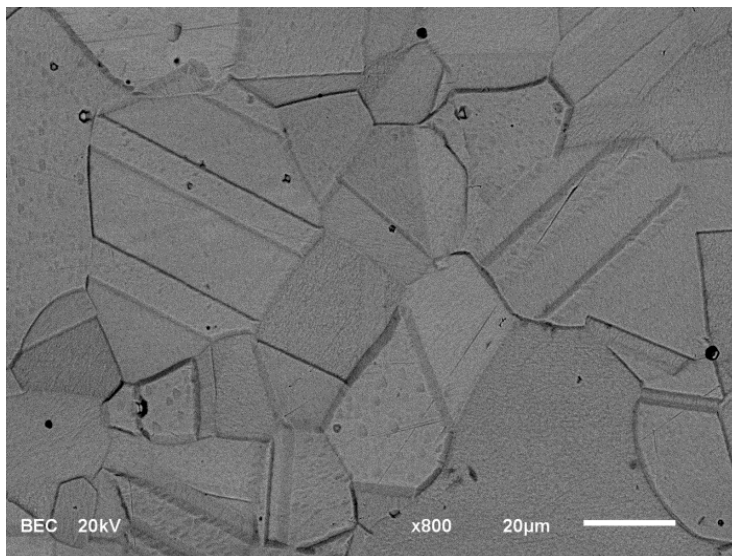
U cilju dobijanja što boljeg uvida u nastale mikrostrukturne promene i njihove pouzdane identifikacije, SEM ispitivanja se rade u nekoliko uvećanja sa reprezentativnim uzorcima. Mikrostrukturna analiza je urađena na nagrizanoj, predhodno visoko poliranoj površini poprečnog preseka ispitivanih uzoraka.



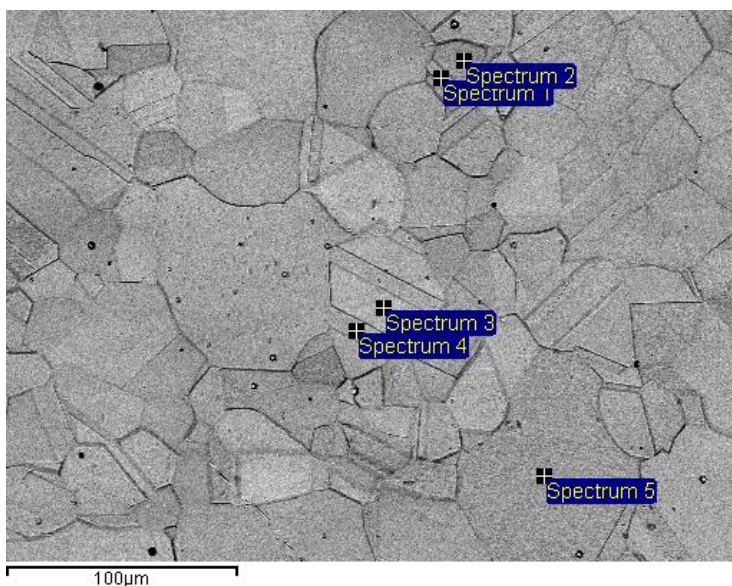
Slika 1 - Izgled snimka urađenog uređajem SEM, sa uvećanjem $x200$; Elementi obrade: $t=200^\circ C$, $\tau = 30$ min, $169.80HV0.25$. Struktura ravnoosnih kristala, dobijenih rekristalizacionim žerenjem, sa velikom količinom dvojnika žarenja dobijenih starenjem



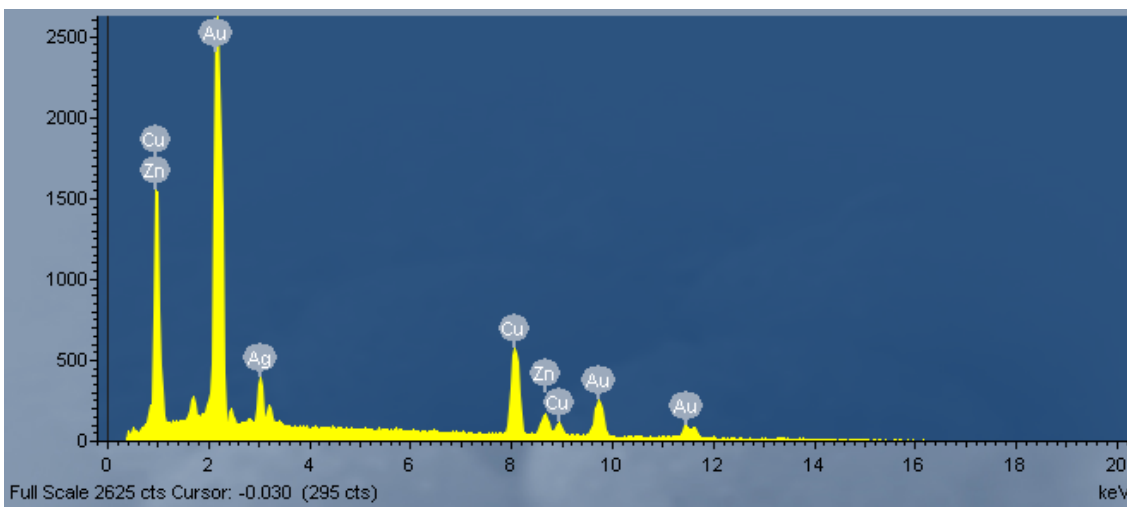
Slika 2 - Izgled snimka SEM sa slike 1, sa uvećanjem $x400$. Ističe se pojava dvojnika žarenja u strukturi legure



Slika 3 - Izgled dela slike 1, snimak SEM-a, sa uvećanjem x800. Izrazito istaknuti dvojnici žarenja



Slika 4 - Prikaz ispitnih tačaka za određivanje hemijskog sastava sa slike 2. Uvećanje x400



Slika 5 - Rezultati EDS uzorka sa slike 4

Tabela 1 - Sadržaj komponenata legure u pojedinim tačkama, prema slici 5.

| Spektar | Cu, wt% | Zn, wt% | Ag, wt% | Au, wt% | Total, wt% |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|------------|
| Spectrum 1 | 23.91 | 6.75 | 8.27 | 61.07 | 100.00 |
| Spectrum 2 | 24.77 | 6.88 | 7.11 | 61.23 | 100.00 |
| Spectrum 3 | 23.94 | 7.19 | 7.94 | 60.94 | 100.00 |
| Spectrum 4 | 24.50 | 6.71 | 7.92 | 60.87 | 100.00 |
| Spectrum 5 | 24.09 | 6.49 | 8.26 | 61.16 | 100.00 |
| Srednjavrednost | 24.24 | 6.80 | 7.90 | 61.06 | 100.00 |
| Std. devijacija | 0.38 | 0.26 | 0.47 | 0.15 | - |
| Max. | 24.77 | 7.19 | 8.27 | 61.23 | - |
| Min. | 23.91 | 6.49 | 7.11 | 60.87 | - |

U cilju što boljeg sagledavanja i proučavanja mikrostrukture ispitivanog materijala, korišćena su različita uvećanja, i to: x200, x400 i x800, a što je prikazano na slikama od 1 do 4. Na slici 5 prikazan je EDS snimak hemijske analize ispitivanog materijala a u tabeli 1 prikazan je sadržaj komponenti legura u pojedinim tačkama uzorka.

3. DISKUSIJA

Na slikama 1 do 5, uključujući i tabelu 1, prikazani su rezultati ispitivanja na skenirajućem elektronskom mikroskopu – SEM (*Scanning Electron Microscopy*), za ispitivanu leguru 585, za proizvodnju nakita sastava Au585Ag90Cu264Zn61, tzv. „žuto zlato”. Na slikama od 1 do 3, uočava se izrazita mikrostruktura dvojnika žarenja, koja nastaje žarenjem na temperaturi starenja, ispod temperature rekristalizacije, a koja je posebno izražena kod legura koje u svom sastavu sadrže elemente koji kristališu po površini kubnih kristalnih rešetki [8]. Na slici 4, na uređaju mikroskopa EPMA (*Elektron Probe Micro Analyzer*), korišćenjem X - zraka, urađeno je ispitivanje hemijskog sastava i to je prikazano u tabeli 1. Ispitivanje je urađeno u sredini zrna, pri čemu je korišćeno pet mernih mesta, a potom je određivana srednja vrednost, koja je upisivana u tabelu. Distribucija elemenata pokazuje, kao što je i prikazano u tabeli 1, da je u središtu, kako zrna, tako i dvojnika, povećana količina zlata i cinka, dok je količina bakra i srebra samnjena, i najverovatnije se distribuira po granicama zrna. Prilikom starenja ove legure, AuCu I stvara dvojnike i istiskuje srebro prema granici zrna, što se u leguri i po granicama zrna javlja kao precipitat. Povećani sadržaj cinka, može se tumačiti da zamenjuje bakar i pakuje se umesto bakra na površini kristalne rešetke AuCu I, a zlato, kao najplemenitiji metal, ostaje u središtu zrna. EDS dijagram, slika 5, prikazuje raspored elemenata u kristalnoj strukturi ispitivanih uzoraka, pri čemu se

dokazuje da je u strukturi dominantno zlato, pa potom bakar, srebro i cink.

Povećanje tvrdoće, koje je nastalo prilikom žarenja uzoraka na temperaturi od 200°C, na temperaturi koja je daleko ispod temperature rekristalizacije ove legure, odnosno oko 680°C [9], izazvano je stvaranjem dvojnika žarenja AuCu I, kao i stvaranja taloga po granicama zrna.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu svega izloženog, proučavanja rezultata elektronske mikroskopije i rezultata hemijske analize, mogu se izvesti sledeći zaključci:

1. Prikaz strukture površine metala i legura, elektronskom mikroskopijom daje donekle tro-dimenzionalni izgled površine, te samim time doprinosi većoj mogućnosti izučavanja strukture površine uzoraka. Glavna osobina ovog mikroskopa je da se uzorak može posmatrati direktno u reflektovanom snopu elektrona sa znatno boljom rezolucijom nego kod običnog optičkog mikroskopa.

2. Povećana količina dvojnika žarenja legure, nastala kao rezultat starenja na temperaturi od 200°C i vremenu od 0.5 časa i hlađenjem na vazduhu, koja je mahom proizvedena od komponenata koje kristališu po površinski centriranoj kubnoj rešetki, izuzev cinka, koji kristališe po g.p.h. rešetki, ali je kompatibilan sa atomima bakra i zlata, dovodi do povećanja tvrdoće legure. Povećanje tvrdoće nastaje i stvaranjem površinski centrirane rešetke AuCu I, jer dolazi do naprezanja kristalne rešetke. Stvaranje precipitata po granicama zrna, takođe, dovodi do povećanja tvrdoće legure.

3. Elektronska mikroskopija nam omogućava da se jasno sagleda pojava dvojnika žarenja, dok EDS i EDX omogućavaju sagledavanje distribucije elemenata, kako u središtu zrna, tako i po granicama zrna, a samim time i promene koje se dešavaju u samom materijalu.

5. LITERATURA

- [1] C.T.K.-H.Stadtländer (2007) Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy of Mollicutes: Challenges and Opportunities, Clemson University, Clemson, SC 29634, USA, Formatex, pp. 122-131
- [2] A.Bogner, P.H.Jouneau, G.Thollet, D.Basset, C.Gauthier (2007) A history of scanning electron microscopy developments: Towards „wet-STEM“ imaging, *Micron*, 38, 390-401
- [3] D.McMullan (1995) Scanning Electron Microscopy 1928-1965, *Scanning*, 17, 175-185
- [4] D.E.Newbury, D.B.Williams (2000) The electron microscope: the materials characterization tool of the millennium, *Acta materialia*, 48, 323-346
- [5] A.Werner, B.Skilberd, H.Fjeld, Scanning Electron Microscopy – SEM, MENA3100, Predavanje: Power Point, www.uio.no/studier/emner/.../24february09.ppt, (pristup, 22.04. 2014.g.)
- [6] R.Perić (2014) Ispitivanje ojačavanja sterenjem legura sistema Au-Ag-Cu za proizvodnju nakita, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor
- [7] R.Perić, Z.Karatojković, Z.Kovačević, D.Gusković (2013) The Age-Hardening Meshanism od Au585Ag90Cu264Zn61 Gold Alloy for Jewelry Production, *Journal of Engineering & Processing Management*, ISSN 1840-4774, 5(1), pp.62-79
- [8] B.Perović (1984) Fizička metalurgija, Univerzitet „Veljko Vlahović“ u Titogradu, Univerzitetski udžbenik, str. 4-417
- [9] P.Gertik (1997) Plemeniti metali, Pavle Gertik, Beograd, str. 13-106

ABSTRACT

SCANNING ELECTRON MICROSCOPY OF Au585Ag90Cu264Zn61 GOLD ALLOY FOR JEWEL PRODUCTION

Gold alloys “585” that are used for production of jewelry can be three-, four-, five- and more component alloys. All these alloys are with Au-Ag-Cu base, with constant amount of gold, according to applicable legislation, of 58.5 mass.% Au, while the other components depend on other needs: hardness, plasticity, color, special effects, etc. The investigation was conducted with alloys of yellow color (Au-Ag-Cu-Zn) and of white color (Au-Ag-Cu-Zn-Pd), according to needs and demands of market environment, where the investigation took place, and that is in The Republic of Serbia.

With age-hardening in alloys of noble metals, especially in alloys of noble metals with components that crystallize with f.c.c. lattice in certain conditions of previous treatment, as well as temperature and period of ageing, a thermodynamic stabile state of alloy appears, and also a phenomena of hardness and strength of product.

The examination of structure of the product, as well as of changes inside the structure of material itself is performed by different mechanic and metallographic methods. One of better methods of overview of changes inside the material structure is examination by scanning electronic microscope – SEM. Beside the structure of material, chemical analysis obtained using the device – detector for energy dispersive spectroscopy – EDS, by which distribution and disposition of elements in one chrismal grain can be determined.

Keywords: *gold alloy 585/1000, age-hardening, SEM, EDS, microstructure, distribution of elements, crystallization.*

Scientific paper

Paper received: 13. 03. 2015.

Paper accepted: 16. 05. 2015.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/casopis