

З. КАРАСТОЈКОВИЋ<sup>а</sup>, Р. ПЕРИЋ<sup>б</sup>, М. СРЕЋКОВИЋ<sup>в</sup>,  
З. ЈАЊУШЕВИЋ<sup>г</sup>, С. ЈАКОВЉЕВИЋ<sup>д</sup>, З. КОВАЧЕВИЋ<sup>е</sup>

Стручни рад  
UDC:669.215.018.11:620.192.4=861

## Корозиони лом у легури злата 585 услед фазних трансформација

*Корозиони процеси су увек прилично сложени по својој природи. Свакако најзаступљенији вид корозије је корозија настала услед оксидације, било железних или обојених метала. Већину племенитих метала одликује изванредно добра корозиона постојаност, са изузетном бакра и делимично сребра. За злато се нипошто не би могло рећи да је кородиван метал. Исто би се могло рећи и за велику већину легура злата. Легирање се врши ради повећања чврстоће, али тада корозиона отпорност опада.*

*Па ипак, у неким легурама злата присутан је један специфичан начин деградације особина, а механизам такве деградације наравно да није везан за оксидацију или деловање хлора, односно сулфида већ за структурне трансформације и проблеме који притом настају. Механизми корозионог пропадања, уопште, мало се изучавају код легура племенитих метала, што се објашњава тајношћу златарског заната а делом и високом ценом узорака.*

*Овде се износе резултати испитивања промене микротврдоће и микроструктуре након заваривања, у циљу откривања разлога појаве лома у легури злата комерцијалне ознаке 585. Настали лом се никако не може везати за оксидацију или неки сличан уобичајени корозиони процес, већ искључиво за настале фазне трансформације. Нова фаза је регистрована преко знатног повећања тврдоће, што у материјалу изазива велике напоне, чак толике да настаје лом. У овом раду је посвећена пажња структурним трансформацијама и деградацији особина.*

**Кључне речи:** легура злата 585, корозиони лом, фазне трансформације

### 1. УВОД

Производња накита од племенитих метала и код нас све више постаје индустрија а све мање само занатски посао. Овакав напредак у производњи мора да прати и одговарајуће научно испитивање примењених процеса. Због тајности златарског заната и високе цене сировина, тиме и узорака, било која и каква испитивања одувек су била скупа и редовно су се избегавала. Ипак, извесна испитивања се неки пут једноставно морају спровести. У таква, неопходна, испитивања спада и настанак лома (прекида) у

третираним деловима од легуре злата, овде ће испитивању бити подвргнута легура злата ознаке 585 (оваква ознака је прихваћена свуда у свету). Изабрана легура има распрострањену комерцијалну употребу, не само код нас, због прихватљиве цене и механичких, односно декоративних особина. Бакар овој легури повећава чврстоћу али, ипак, смањује корозиону постојаност. Потребно је подвући да се смањење корозионе постојаности, практично, не одвија у атмосферским условима већ се то више односи на понашање такве легуре у растворима са хлором, даље са калијумперманганатом, сулфидима и тд.

Да су којим случајем племенити метали склони корозионом пропадању, извесно је, они никада не би добили такво име. Дакле, уобичајени корозиони процеси у племенитим металима су просто незамисливи [1]. Када се искључе уобичајени корозиони поступци онда за кородивно деловање у племенитим металима и легурама остају напони, настали услед одређених фазних трансформација [2-4]. Из метало-

Адреса аутора: а – Виша техничка школа, бул. Др З. Ћинђића 152а, Нови Београд, б – „Перић&Перић“, д.о.о., Дунавска 112-114, Пожаревац, Србија, в – Електротехнички факултет, Бул. краља Александра 73, Београд, г – Институт за нуклеарне и друге минералне сировине, Франше д'Еперea 86, Београд, д – Институт за рударство и металургију, Зелени булевар 47, Бор, Србија, е - Институт за испитивање материјала, Бул. војводе Мишића 43, Београд, Србија

графије и/или физичке металургије је добро познато фазе које имају велику тврдоћу обично имају и изражену кртогост [5-10].

Кртогост легура злата није очекивана нити уобичајена карактеристика, будући да су многе легуре злата, баш као и само злато, изузетно пластични материјали.

Набројани разлози су само подлога за детаљније испитивање узрока појаве кртог пропадања неких легура у поступку њиховог процесирања до добијања коначног производа [9-10], увек полазећи од неких полупроизвода, као што су лим (траке), жица или слично.

## 2. ЛЕГУРА 585

Легура 585 је тројна легура злата, сребра и бабра. Погодна је за различите поступке обраде. Производња легура злата се, као и за многе друге легуре, разврстава углавном према начину обраде, одакле се разликују и праве као:

- легуре за ливење и
- легуре за пластично деформисање

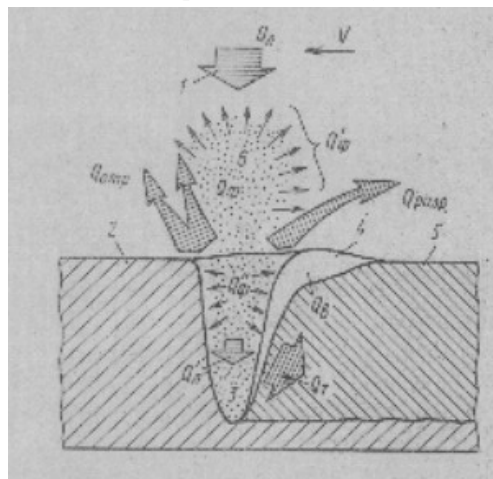
Врло често се, у циљу добијања коначног производа, мора применити нека од техника спајања, најчешће су то варење и лемљење [1-9]. Спајање се обично врши на полупроизводима добијеним методама пластичног деформисања (ваљање, извлачење и др.) а ређе на ливеним деловима. У изабраној легури има релативно мало злата, свега 58,5 % Au, а остатак чине сребро и бакар, обично у односу 1:1. Обичним људима ова легура је позната као 14-но каратно злато. У неким другим земљама легура 585 се прави уз додатно легирање са никлом, цинком и сл [12]. Изабрана легура је у области тројног хомогеног чврстог раствора на повишеним температурама [2-12], дакле без фазних промена, али је легура подложна фазним трансформацијама у чврстом стању - у питању је појава тзв. суперструктуре.

Полазно стање полупроизвода, мисли се на степен хладне деформације или примењену термичку обраду, свакако да има утицаја на технолошке особине у току лемљења или варења, као и на добијене особине. Све то је, наравно, од важности за понашање производа у експлоатацији.

Изабрана легура је после изливања у кокилу, ваљана на хладно до дебљине од 0,35 mm, применом степена хладне деформације од 67%, и потом варена гасно и ласерски.

## 3. КРАТАК ОСВРТ НА ЛАСЕРСКО ВАРЕЊЕ

Ласерски сноп се састоји из великог броја кохерентних зрака [1, 4]. Такав скуп кохерентних зрака обезбеђује ласерском снопу врло велику концентрацију енергију. Како се расподељује енергија приликом погађања третираног метала ласерском показано је на слици 1.



Слика 1 - Расипање енергије створене након погађања чврсте мете ласерским снопом: 1-фокусиран ласерски сноп; 2-основни метал; 3-рупа (парно-гасна шупљина); 4-истопљени метал; 5-претопљени и очерсли метал по површини, и 6-облак плазме

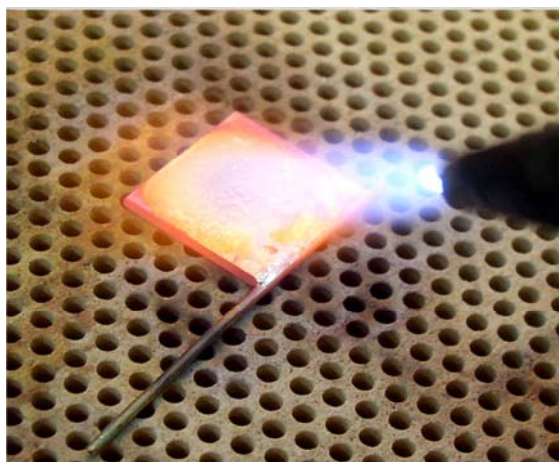
Ослобођена топлота се може искористити, и у пракси се заиста користи за: загревање, топљење и за заваривање) па чак и испаравање. Температура ласерског снопа је највећа у средини, за шта је разрађено много једначина [3-9]. Остварене температуре су, наравно, много веће него применом нпр. гасног пламена.

За ласерско варење коришћен је Nd: YAG ласер. Карактеристике коришћеног ласерског снопа су следеће: фокус од - 2 to 4; енергија 7 J, фреквенција 1,7 Hz. Ласерско варење у овом експерименту је изведено коришћењем више узастопних импулса. Пречник једног ласерског снопа ретко је био изнад 1,00 mm, а то за последицу има да је зона загревања, такође мала и она износи приближно нешто мало више од 1 mm. Одлика ласерског варења је да није потребно користити додатни материјал - лем, а то појефтиније производњу.

## 4. КОРОЗИОНО ПРОПАДАЊЕ ПОСЛЕ ЗАВАРИВАЊА

Технологије које се користе у производњи накита припадају: ливењу, пластичној преради,

техникама спајања (лемљењу и/или варењу) и неким специфичним електро-хемијским поступцима, углавном за естетску обраду површине. У поступцима топљења и спајања, као топителџи или рафинатори, користе се разне соли из групе цијанида, флуорида или борне киселине (могуће је и чисте борне киселине) [12-14]. Али ни ове агресивне супстанце, пошто се ваљано уклоне са површине, не представљају озбиљнији проблем када је у питању корозија третираних делова.



а)



б)

Слика 2 - Изглед златних делова у току: а) гасног и б) после ласерског заваривања

Ширина загреване области применог гасног варења вишеструко је већа у односу на ласерско варење, упоредити сл. 2 а) и б). Ласерско заваривање се све више користи у индустрији за заваривање танких лимова од иначе тешко заварљивих материјала, као што су нерђајући челици, легуре титана [3-8], а последњих година бележи значајну примену и за заваривање легура злата. Ласерско заваривање у јувелирству постаје значајно и за припајање танких делова [14-16] (германизам: "хефтовање").

Велика концентрација енергије ласерског снопа омогућује практично тренутно топљење погођеног места. Ласерски импулс траје око 1÷3 ms или још мање [13-16]. За стапање ласерским снопом није потребан топител као што је је то био случај код гасног заваривања. Ради утврђивања евентуалних ефеката извршених

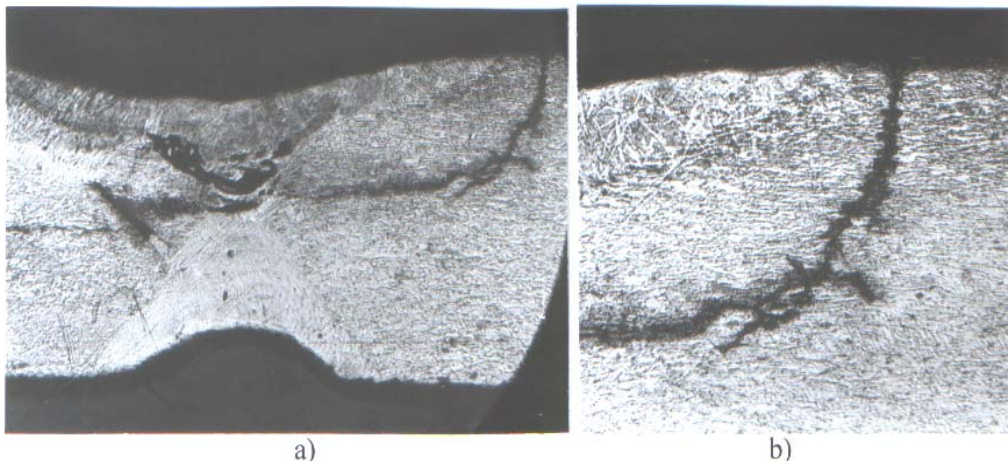
Посебан проблем представља корозија изазвана фазним трансформацијама у самом материјалу. Ради утврђивања неких елемената утицаја фазних трансформација на појаву лома, овде је извршена припрема трака изваљаних од легуре злата 585, које су потом варене применом гасне и ласерске технике.

Након припреме крајева хладно ваљане траке, исте су сучеоно заварене применом наведених техника, приказано сл. 2.

трансформација у третираном материјалу, извршено је мерење тврдоће заварених спојева и металографски преглед варова.

Након заваривања микротврдоћа у зони стапања је била вишеструко већа [16] у односу на уобичајену тврдоћу, чак и у поређењу са хладно ваљаним стањем. За тврдо ваљано стање тврдоћа је за исту легуру на нивоу од 250-270 HV 0,02 повећана на око 380 HV 0,02 или од око 440 HV 0,02 на око 640 HV 0,02. Овакве промене тврдоће довеле су до лома не само у зони стапања већ и даље од зоне утицаја топлоте, сл. 3.

При изведеном ласерском варењу, у зони стапања су остала извесна незаварена места, облик површина, како је јасно видљиво са сл. 3а). Изван зоне заваривања, такође, су уочена места раздвајања, тј. места лома.



Слика 3 - Микрпукотине у сучеоном споју после ласерског варења: а) зона укупног загревања,  $\times 100$ ; б) пукотине у основном материјалу,  $\times 200$ ; нагрижено у 10% воденом раствору  $KCN+(NH_4)_2S_2O_7$

## 5. ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

За анализу у овом раду од посебне важности су места прекида, тј. лома. У центру зоне стапања постоје незаварена места, која се могу тумачити ограниченим деловањем ласерског снопа тако што је дошло до расипања ласерског зрачења од (испарених) продуката [4-11]. Код осталих поступака варења ретко се среће овај ефекат [3-8] али је за примену ласерског варења та појава, рефлекције упадних ласерских зрака, у принципу врло изражена - одатле често и штетна. Оваква незаварена места имају углавном обле површине. Међутим, даље од зоне стапања постоје прслине за које се никако не може рећи да припадају категорији незаварених места. Њихова оштра контура упућује да се ради о пукотинама насталим у процесу варења.

Заостали топитељи после заваривања, од којих су неки врло агресивни и кородивни [13], не могу се везивати за настали лом јер: 1) настали лом није у зони стапања па нити у зони утицаја топлоте – где нису коришћени топитељи и 2) лом је настао и код ласерски заварених плочица испитиване легуре.

Злато, као и примењена легура 585, су врло пластичне, дакле нису крте. Како онда објаснити појаву пукотина него појавом неке крте фазе? Добијене изузетно високе вредности микротврдоће без сумње указују да је током стапања за варење и потом хлађењем, а не неким претходним поступком обраде (ливењем, ваљањем или слично) створена нека изузетно тврда фаза. Фазна трансформација се, дакле, може означити као главни узрочник настанак пукотина створених после изведеног варења. Литерату-

рни извори [2,10,15] потврђују могућност појаве крте фазе, поготову у стадијуму лаганог хлађења.

У погледу тумачења тачне кристалографске структуре постоје различита тумачења у литератури [2,10] али је извесно настајање врло тврде, тиме и крте, фазе ван зоне стапања али и зоне утицаја топлоте [15-16]. Ова последња чињеница је објашњење одвијања фазних трансформација и настанка једног врло специфичног начина корозионог лома у испитиваном материјалу.

## ЗАКЉУЧАК

Кородивно разлагање легура племенитих метала нити је често присутно нити често изучавано како у теорији тако и у пракси. Овде су разматрани ефекти кородивног разлагања једне комерцијалне легуре злата 585, што одговара 14-но каратном злату. Рађено је на танким хладно ваљаним тракама које су потом гасно и ласерски варене.

Утврђено је да до деградације особине, ближе до појаве лома, долази после заваривања али настале пукотине нису директна последица технологије варења, већ је то последица фазних промена у третираном материјалу. Фазне промене су регистроване преко знатног повећања тврдоће: ако је полазна вредност тврдоће била на нивоу од 250-270 HV 0,02 ии иста је повећана на око 380 HV 0,02 или у другом случају од око 440 HV 0,02 на око 640 HV 0,02. Овакве промене тврдоће довеле су до лома не само у зони стапања већ и даље од зоне утицаја топлоте.

У Au-Ag-Cu легурама појава сређене тзв. суперструктуре, која је као што се показало врло тврда али и крта, доводи до специфичног корозионог пропадања, које није везано за "класичне" корозионе процесе какви се најчешће срећу у "обичним" металима и легурама.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Krishtal, M.A., Zhukov, A.A., Kokora, A.N.: Struktura i svojstva splavov obrabotannyh izluceniem lazera, Moskva 1973, Metallurgija, pp. 7-28.
- [2] Reed-Hill, R.E.: Physical Metallurgy Principles, New York 1973, . D. Van Nostrand Co., pp. 534-539.
- [3] Lundqvist, B.: Sandvik welding handbook, Sandviken 1977, Sandvik AB, pp. 61-70.
- [4] Rykalin, N.N., Uglov, A.A. et al.: Lazernaja i elektronno-lucevaja obrabotka materialov, Moskva 1985, Masinstroenie, pp. 269-315.
- [5] K.W. Carlson: The role of heat input in deep penetration laser welding, International Conference "Laser Welding, Machining and Materials Processing" - San Francisco 1985, Book of Proceed., p. 49-58.
- [6] Didenko, A.N., Ligačev, A.E., Kurakin, I.B.: Vozdejstvie puckov zarjazennyh castic na poverhnost metallov i splavov, Moskva 1987, Energoatomizdat, p.27-45.
- [7] Koebner H.: Industrial Application of Lasers, Moskva 1988, . Masinstroenie, pp. 76-93.
- [8] V.N. Volčenko, V.M. Jampolskij, i dr.: Teorija svaročnih processov, Moskva 1988, Visšaja škola, p. 490-547.
- [9] Grigorjanc, A.G.: Osnovy lazernoj obrabotki materialov, Moskva 1989, Masinstroenie, pp. 47-80.
- [10] Matveeva, N.M. Kozlov, E.V.: Uporjadočennye fazy v metalličeskih sistemah, Moskva 1989, Nauka, pp. 64-75.
- [11] Sharavin, S.I., Stroganov, G.A., Soldatov, V.F.: New Technology and Equipment for Laser Finishing, Proc. of 7<sup>th</sup> Congress Heat Treatment and Technology of Surface Coatings. vol. I, Moscow 1990, pp. 387-392.
- [12] Gertik, P.: Plemeniti metali – Svojstva, prerada, primena, Beograd 1997, Autorsko izdanje, pp.51-72.
- [13] Praktikum Goldschmieden: New Techniques. Laser/Pulse Brush, N<sup>o</sup> 10, p. 7-26.
- [14] Karastojković, Z., Srečković, M., Perić, R., Kutin, M., Janjušević, Z.: Width of heated area during gas and laser welding of small parts made from 585 gold alloy, XXXVIII October Conference on Mining and Metallurgy, Donji Milanovac - Serbia 2006, Proceed, pp. 610-619.
- [15] Z. Karastojković, R. Perić, M. Srečković, Z. Janjušević, S. Jakovljević, Z. Kovačević: Metallurgy of gas and laser welding of thin parts made from 585 gold alloy, 10<sup>th</sup> National Conference of Metallurgy with International Participation, Varna – Bulgaria 2007, A 27.

#### ABSTRACT

##### CORROSION DAMAGE OF GOLD 585 ALLOY AS A RESULT OF PHASE TRANSFORMATIONS

*The corrosion processes always are pretty complex in their nature. One of the most common type of corrosion is the oxidation, either the ferrous or non-ferrous metals. Almost of noble metals have an excellent good corrosion resistance with exception of copper and partially silver. For gold it could not be said to be a corrodive metal.*

*Eventhough in few gold alloys is present one specific type of degradation of the properties and this mechanism however is not related to the oxidation, chlorine or sulphide attack, but problems arising when some slow cooling structural transformations took place. The mechanisms of corrodive degradation generally are not well established into the noble metal alloys which could be partially explained by existing the secret of state of the art and also by a high price of specimen.*

*Here are reported the results of microhardness and microstructural testing after welding for discovering the reason(s) for damage of treated commercial gold alloy 585. The examined damage could not be anyway related to the oxidation or similar corrodive process, but only according to the phase transformations. The new phase is registered through the very high values of hardness, which also have produced a high level of stress, to such level which is enough to causes a damage. In this paper is shown an example of damage in gold alloy 585 after welding and slow cooling.*

**Key words:** *graphite corrosion, gray cast iron, water-pipes, soil damped*