

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЗОЛОТА В РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ

А.А. Алаян¹, Л.Р. Галстян²

¹ Национальный политехнический университет Армении

² ООО "Айтер"

Рассмотрены изменения механических свойств сплавов системы Cu-Au и сплава никель-цинкового белого золота состава 58,5%Au + 26,8%Cu + 8,6%Ni + 6,1%Zn в упорядоченном и неупорядоченном состояниях. Показано влияние упорядочения на твердость и прочность сплавов с различным содержанием золота. Систематизированы и составлены таблицы прочностных характеристик и показателей пластичности и деформационного упрочнения при испытаниях на растяжение для сплавов золота различных составов. Установлено, что при упорядочении показатели механических свойств изменяются идентично вне зависимости от способа достижения упорядоченного состояния. В сплаве никель-цинкового белого золота состава 58,5%Au + 26,8%Cu + 8,6%Ni + 6,1%Zn в литом состоянии упорядочение отсутствует, однако сплав имеет дендритно-ликвационную структуру, которая в дальнейшем не гомогенизируется и обрабатывается в этом состоянии, в результате чего полуфабрикат или изделие "наследует" эту структуру и свойства. В итоге возникает необходимость изменения структуры и свойств литого сплава, а именно: повысить прочность и твердость для обеспечения долговечности при эксплуатации или пластичность для улучшения деформируемости. В результате исследований выявлено, что упорядочение происходит только в очень узком температурном интервале ($250 \pm 10^\circ\text{C}$), и после термообработки упорядочивается только ~70% сплава. После термообработки из трех упорядоченных структур в сплаве существует только эквиатомная упорядоченная структура AuCu. Результаты исследований стали основой для разработки технологии предварительной и окончательной термообработки для сплава никель-цинкового белого золота 585-й пробы состава 58,5%Au + 26,8%Cu + 8,6%Ni + 6,1%Zn, которая в первом случае обеспечивает повышение пластичности для улучшения обрабатываемости, во втором случае - повышение прочности и твердости для обеспечения долговечности при эксплуатации и товарного вида.

Ключевые слова: упорядочение, механические свойства, твердые растворы, деформационное упрочнение, система, химический состав, испытания, аппроксимация.

Введение. Обычно твердые растворы, полученные по механизму замещения, т.е. М-М (металл-металл), бывают неупорядоченными. Однако в некоторых случаях происходит упорядочение в твердом состоянии, когда атомы одного компонента занимают определенные позиции в решетке твердого раствора при определенных химических соотношениях компонентов. Имеется

два вида упорядочения. В первом случае процесс подчиняется правилу фаз Гибса и является обычным фазовым превращением, происходящим при определенных температурах; во втором – отсутствует подчинение правилу фаз Гибса, и процесс начинается и протекает непрерывно с понижением температуры, охватывая все новые объемы сплава. В данном случае речь идет об упорядочении первого рода - в системах Cu-Au и в сплаве белого золота состава $58,5\%Au + 26,8\%Cu + 8,6\%Ni + 6,1\%Zn$ с ГЦК решеткой в неупорядоченном состоянии.

Система Cu-Au включает ювелирные изделия различной пробы. Все они имеют большое распространение, а также различные составы и способы получения заготовок, последующие операции формоизменения и термообработки. В результате фазовых и иных превращений происходит изменение свойств сплавов. Изучение условий изменения механических свойств в результате упорядочения и использование этих данных на различных этапах технологии изготовления заготовок и готовых изделий является актуальной научно-технической задачей. В первом приближении зависимость свойств бинарных сплавов от химического состава в равновесном состоянии при комнатной температуре подчиняется законам Курнакова и зависит от вида диаграммы состояния.

Исходя из вышеизложенного, в данной статье рассматривается изменение механических свойств сплавов вышеуказанной бинарной системы и в сложном ювелирном сплаве при их упорядочении.

Постановка задачи и обоснование методики. Свойства бинарных сплавов в зависимости от вида диаграммы состояния (согласно Курнакову) приведены на рис. 1 [1].

Конечно, эти сплавы больше подходят для структурно–нечувствительных (например, термотехнических) и малочувствительных (например, электротехнических), чем для весьма структурно-чувствительных свойств, каковыми являются механические свойства. Однако и для механических свойств, при примерно одинаковых условиях (равновесное состояние, одинаковая зернистость, постоянная температура), законы Курнакова приемлемы. Так, почти всегда при образовании твердых растворов увеличение количества растворимого компонента приводит к повышению прочностных характеристик σ_b , $\sigma_{0,2}$ и снижению характеристик пластичности δ и ψ , определенных растяжением образцов.

Изменение фазового состава под влиянием внешних факторов (температура, давление и термообработка) приводит к изменению свойств и их зависимости от химического состава.

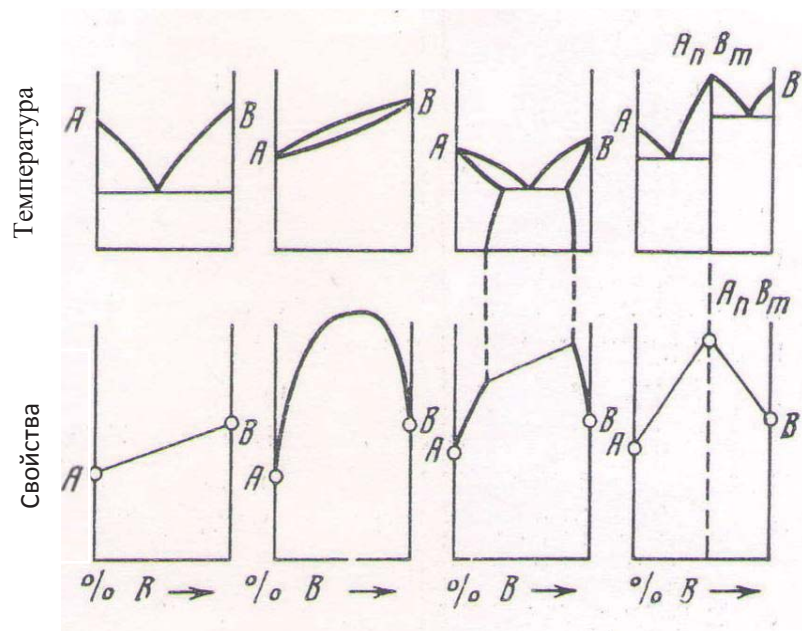


Рис. 1. Свойства бинарных сплавов в зависимости от вида диаграммы состояния (согласно Курнакову)

Диаграмма состояния Cu-Au приведена на рис. 2 [2]. Как видно из рисунка, твердо определено наличие двух упорядоченных фаз - на основе эквиатомного состава AuCu и на основе AuCu₃ в довольно широком интервале химических составов. Наличие третьей упорядоченной фазы Au₃Cu спорно, поэтому она указана пунктирной линией.

Наиболее употребительными ювелирными изделиями являются изделия 585-й и 750-й проб - 58,5% Au (по массе) и 75,0% Au (по массе), что соответствует 31,26% Au (*ат.*) и 49,23% Au (*ат.*) и (или) 68,74% Cu (*ат.*), 50,77% Cu (*ат.*), т.е. первые изделия попадают в зону упорядоченной фазы AuCu₃, а вторые - AuCu.

Изменение закаленных (кривая 1) и отожженных (кривая 2) сплавов системы Au-Cu с составом твердости по Бринеллю приведено на рис. 3 [3].

Результаты исследования. Закалку сплавов проводили после выдержки в течение 48...120 ч при 670...675 °С, а отжиг - ниже температур превращений и медленно охлаждали до комнатной температуры. Минимумы на кривых твердости соответствуют образованию упорядоченных структур - AuCu₃ и AuCu.

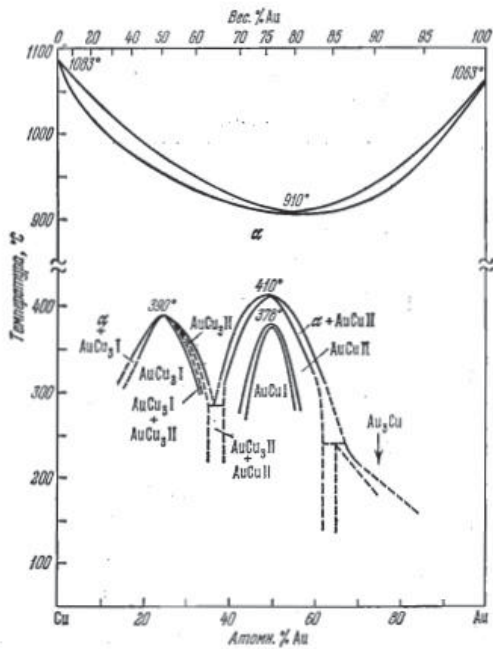


Рис. 2. Диаграмма состояния Си-Аи

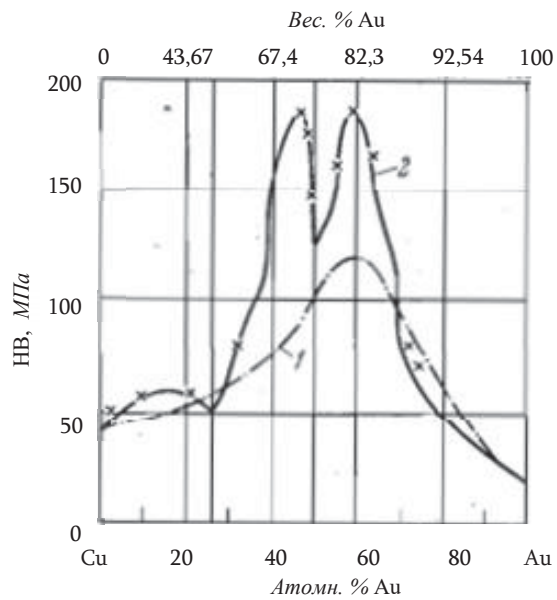


Рис. 3. Изменение закаленных (кривая 1) и отожженных (кривая 2) сплавов системы Аи-Си с составом твердости по Бринелю

Влияние упорядочения на твердость сплавов, содержащих 20,18...35,37% (ат.) Au (43,94...62,93% Au (по массе)) и 41,17...59,2% Au (ат.) (68,47...81,83% Au (по массе)), по данным работы [4], приведено в табл. 1.

Таблица 1

Влияние упорядочения на твердость сплавов, содержащих 20,18...35,37% Au (ат.) (43,94...62,93 % Au (по массе)) и 41,17...59,2% Au (ат.) (68,47...81,83% Au (по массе))

Содержание Au, %		Степень упорядочения	Твердость по Бринеллю, МПа
атомных	весовых		
Соединение AuCu ₃			
20,18	43,94	0,84	600
22,68	47,65	0,98	580
24,90	50,70	1,00	442
29,49	56,47	0,88	740
31,26	58,50	0,87	809
35,37	62,93	0,86	960
Соединение AuCu			
41,17	68,47	0,83	2100
43,32	70,33	0,88	1990
50,24	75,83	1,00	1250
54,40	78,72	0,89	1820
59,22	81,83	0,88	2050

Твердость определяли на образцах, отожженных при 500°C в течение 24 ч и медленно охлажденных до комнатной температуры в течение 10 сут.

Как видно из таблицы, минимум твердости соответствует полностью упорядоченным сплавам эквиатомного AuCu и AuCu₃ составов. Твердость для сплава 585-й пробы получена интерполяцией.

Наиболее распространенным испытанием для определения механических свойств является одноосное растяжение.

Для пластичных материалов, подвергнутых испытанию на растяжение, кроме прочностных свойств, одной из необходимых характеристик является определение деформационного упрочнения. Удобной мерой оценки способности материала к деформационному упрочнению или предельной величиной упрочнения является показатель степени n, если кривую упрочнения при растяжении аппроксимировать степенной функцией $\sigma = k\varepsilon^n$. При такой аппроксимации нагрузка достигает максимума при $\varepsilon = n$. В этом случае для предела прочности (временного сопротивления - σ_B) согласно [5] можно написать

$$\sigma_B = P_{max}/F_0 = \sigma \cdot F/F_0 = \sigma/e^n = kn^n/e^n, \quad (1)$$

где P_{max} – максимальная нагрузка при растяжении; F и F_0 - площади поперечного

сечения образца - текущие и до испытания; σ - напряжение в течение испытания; ε - степень деформации; e - основание натурального логарифма.

Условный предел текучести - $\sigma_{0,2}$ равен напряжению при $\varepsilon=0,2\%$ или абсолютной величине $\varepsilon=0,002$, т.е. $\sigma_{0,2} \approx k(0,002)^n$:

$$\sigma_B / \sigma_{0,2} = (n/0.002e)^n \approx (185 \cdot n)^n. \quad (2)$$

Используя данное выражение, можно определить коэффициент деформационного упрочнения - n по результатам испытаний на растяжение методом приближения. Общепринятой характеристикой деформационного упрочнения является также отношение предела прочности к пределу текучести при одноосном растяжении. Эти данные приведены в табл. 2 для сплавов, близких по химическому составу к AuCu и AuCu₃, а также для ювелирных сплавов 750-й и 585-й проб системы Au-Cu и белого золота 585-й пробы состава 58,5%Au + 26,8%Cu + 8,6%Ni + 6,1%Zn согласно данным, полученным авторами [6].

Механические свойства сплавов, близких по составу к AuCu и AuCu₃, в упорядоченном и неупорядоченном состояниях приведены в табл. 2 по данным работ [4, 7].

Обычно для двухкомпонентных сплавов системы Au-Cu с целью получения упорядоченного состояния проводят отжиг с температур выше точки Курнакова или ниже этих температур с длительной выдержкой (что более предпочтительно). Медленное охлаждение проводят для полного прохождения диффузионных процессов, и наоборот, неупорядоченное состояние фиксируют быстрым охлаждением, т.е. закалкой из зон неупорядоченного состояния.

Совершенно другой подход нужен для сложных сплавов, в которых, кроме меди, в качестве лигатуры имеются другие химические элементы, как, например, в сплаве белого золота 585-й пробы состава 58,5% Au + 26,8% Cu + 8,6% Ni + 6,1% Zn.

В результате комплексных экспериментальных исследований выяснилось, что в сплаве состава 58,5% Au + 26,8% Cu + 8,6% Ni + 6,1% Zn в литом состоянии упорядочение отсутствует. После термообработки из трех упорядочиваемых структур в сплаве существует только эквиаомная упорядоченная структура AuCu. Определено, что после термообработки упорядочивается только ~70% сплава [8].

Как показали исследования, сплав находится в упорядоченном состоянии в очень узком интервале температур $250 \pm 10^\circ\text{C}$. Выше и ниже этого интервала упорядочение отсутствует, и для получения упорядоченной структуры с соответствующими физико-механическими свойствами необходима закалка именно из этого интервала.

Таблица 2

Механические свойства сплавов, близких по составу к AuCu и AuCu₃, в упорядоченном и неупорядоченном состояниях

Условия обработки	Состояние	Предел прочности, σ_B , МПа	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_B/\sigma_{0,2}$	Коэффициент упрочнения, n
Сплавы, близкие по составу к AuCu					
Быстрое охлаждение от 600°C	Неупорядоченное	1000	750	1,33	0,1
Закалка в воде от 440°C	Неупорядоченное	500	320	1,56	0,138
Медленное охлаждение от 400 до 200°C	Упорядоченное AuCu I	830	220	3,77	0,325
Сплавы, близкие по составу к AuCu ₃ (холоднокатаные полосы)					
Закалка 460°C Выдержка 30 мин.	Неупорядоченное	541	291	1,86	0,177
Закалка от 380°C	Упорядоченное	360	105	3,43	0,305
Сплав 585-й пробы состава 58,5%Au+26,8%Cu+8,6%Ni+6,1%Zn					
Литой	Неупорядоченное	536	261	2,05	0,201
Закалка с 250°C после выдержки 2,5 ч	Упорядоченное	607	235	2,58	0,250
Медленное охлаждение (~7°C), после выдержки 2,5 ч при 250°C	Неупорядоченное	731	436	1,68	0,136

В случае медленного охлаждения при 250°C происходит не только разупорядочение, но и дисперсионное твердение из-за распада твердого раствора. Этот распад является следствием наличия в сплаве никеля и частично цинка.

Подобные выводы, основанные на научно-экспериментальных исследованиях, необходимо использовать при составлении технологии предварительной и окончательной термообработки.

В качестве предварительной термообработки для сплава 58,5%Au + 26,8%Cu + 8,6%Ni + 6,1%Zn был выбран нагрев до 250°C, выдержка 2,5 ч и

охлаждение на воздухе или в воде. Этот режим обеспечивает минимальную твердость и максимальную пластичность, т.е. повышенную обрабатываемость.

В качестве окончательной термообработки были выбраны нагрев до 250°C, выдержка 2,5 ч и охлаждение в печи со скоростью $\sim 7^\circ\text{C}/\text{ч}$, что обеспечивает максимальную твердость и прочность и тем самым повышает эксплуатационные свойства и товарный вид.

Выводы

1. Анализировано современное состояние вопроса зависимости механических свойств сплавов золота различной пробы от состава, структуры и степени упорядочения.

2. Показана необходимость определения и исследования различных режимов термообработки для получения необходимых структур и механических свойств при предварительной и окончательной термообработке с целью получения высоких технологических и эксплуатационных свойств как для двойных, так и для многокомпонентных сплавов золота.

Литература

1. Гуляев А.П. Металловедение.- М.: Металлургия, 1966.- 326 с.
2. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник.- М.: Наука, 1979.- 248 с.
3. Курнаков Н.С., Жемчужный С., Заседателев М. Превращения в сплавах золота и меди // Журнал Русского физ.-хим. об-ва Имп. Петроград. ун-та. Часть химическая. - Пг., 1915.- Т. 47, отд. 2.- С. 871-897.
4. Вол А.Б., Каган К.К. Строение и свойства двойных металлических систем.- Т.3.- М.: Наука, 1976.- 814 с.
5. Бэкоффен В.А. Процессы деформации.- М.: Металлургия, 1977.- 288 с.
6. Ալայան Ա.Ա., Գալստյան Լ.Ռ. Ձուլված նիկել-ցինկային սպիտակ ոսկու 585 հարգի համաձուլվածքի կառուցվածքի և հատկությունների հետազոտումը տարբեր ջերմամշակումների դեպքում // ՀՀ ԳԱԱ և ՀՊՃՀ Տեղեկագիր. ՏԳ սերիա.- 2009.- Հատ. 62, № 2.- էջ 137-144:
7. Гержа Л.А., Сюткина В.И., Яковлева Э.С. Хрупкость сплавов с ГЦК решеткой, упорядочивающихся по типу АВ // Физика металлов и металловедение.- 1965.- Т. 20, № 3.- С.433-441.
8. Ալայան Ա.Ա., Գալստյան Լ.Ռ. 585 հարգի ձուլված սպիտակ ոսկու Au-Cu-Ni-Zn 58,5-26,8-8,6-6,1 բաղադրության համաձուլվածքի կարգավորման գործընթացի հետազոտումը // Հայաստանի պետական ճարտարագիտական համալսարանի (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր-76. Գիտական և մեթոդական հոդվածների ժողովածու.- Երևան, 2009.- Հատ.1.- № 2.- էջ 771-774:

Поступила в редакцию 06.07.2017.

Принята к опубликованию 10.11.2017.

**ՈՍԿՈՒ ՀԱՄԱՁՈՒԼ ՎԱԾՔՆԵՐԻ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
ՏԱՐԲԵՐ ՎԻՃԱԿՆԵՐՈՒՄ**

Ա.Ա. Ալայան, Լ.Ռ. Գալստյան

Դիտարկվել են Cu-Au համակարգի և 58,5%Au+26,8%Cu+8,6%Ni+6,1%Zn բաղադրությամբ նիկել-ցինկային սպիտակ ոսկու համաձուլվածքի մեխանիկական հատկությունների փոփոխությունները կարգավորված և չկարգավորված վիճակներում: Յուրյ է տրվել կարգավորվածության ազդեցությունը ոսկու տարբեր բաղադրությամբ համաձուլվածքների կարծրության և ամրության վրա: Համակարգվել և կազմվել են ամրանային հատկությունների և պլաստիկության ու դեֆորմացման ամրացման ցուցանիշների աղյուսակները ձգման փորձարկման ժամանակ: Որոշվել է, որ մեխանիկական հատկությունների ցուցանիշները կարգավորվածության դեպքում փոփոխվում են նույնությամբ՝ անկախ կարգավորված վիճակին հասնելու եղանակից: 585 հարգի 58,5%Au + 26,8%Cu + 8,6%Ni + 6,1%Zn բաղադրությամբ նիկել-ցինկային սպիտակ ոսկու համաձուլվածքը ձուլված վիճակում կարգավորված չէ, սակայն ունի դեղրիտալիքվացիոն կառուցվածք, որը հետագայում չի հոմոգենացվում և մշակվում է այդ վիճակում, որի արդյունքում թերածոն կամ շինածոն «ժառանգում են» այդ կառուցվածքն ու հատկությունները: Արդյունքում անհրաժեշտություն է առաջանում փոփոխել ձուլված համաձուլվածքի կառուցվածքն ու հատկությունները, մասնավորապես՝ բարձրացնել ամրությունն ու կարծրությունը՝ շահագործման ժամանակ երկարակեցություն ապահովելու համար, կամ բարձրացնել պլաստիկությունը՝ դեֆորմացման ունակությունը բարելավելու համար: Հետազոտությունների արդյունքում պարզվել է, որ կարգավորումը տեղի է ունենում շատ փոքր ջերմաստիճանային միջակայքում ($250 \pm 10^\circ\text{C}$), և ջերմամշակումից հետո կարգավորվում է համաձուլվածքի 70%-ը: Ջերմամշակումից հետո երեք կարգավորվող կառուցվածքներից համաձուլվածքում առկա է միայն AuCu էկվիատոմական կարգավորված կառուցվածքը: Հետազոտությունների արդյունքները հիմք հանդիսացան 585 հարգի 58,5%Au + 26,8%Cu + 8,6%Ni + 6,1%Zn բաղադրությամբ նիկել-ցինկային սպիտակ ոսկու համաձուլվածքների նախնական և վերջնական ջերմամշակման տեխնոլոգիաների մշակման համար, որոնք ապահովում են առաջին դեպքում՝ պլաստիկության բարձրացում՝ մշակելիության բարելավման համար, և երկրորդ դեպքում՝ ամրության և կարծրության բարձրացում՝ շահագործման երկարակեցության և ապրանքային տեսքի ապահովման համար:

Առանցքային բառեր. կարգավորում, մեխանիկական հատկություններ, պինդ լուծույթ, դեֆորմացիոն ամրացում, համակարգ, քիմիական բաղադրություն, փորձարկում, ապրոքսիմացիա:

MECHANICAL PROPERTIES OF GOLD ALLOYS IN VARIOUS STATES

A.A. Alayan, L.R. Gaslyan

The changes in the mechanical properties of Cu-Au alloys and nickel-zinc white gold alloy of the composition 58,5% Au + 26,8% Cu + 8,6% Ni + 6,1% Zn in ordered and disordered states are considered. The effect of ordering on the hardness and strength of alloys with different gold content is shown. Tables on strength characteristics and plasticity, and strain hardening indices in tensile strength tests for gold alloys with different compositions are systematized and made up. It is determined that at ordering, the parameters of mechanical properties change identically regardless of how the ordered state is achieved. The ordering is missing in the nickel-zinc white gold alloy of composition 58,5%Au+26,8%Cu+8,6%Ni+6,1% Zn in the cast state, however, the alloy has a dendritic segregation structure which is not further homogenized and is processed in this state, as a result of which, the semi-finished product or the product "inherits" this structure and properties. As a result, there is a need to change the structure and properties of the cast alloy, namely: increase the strength and hardness to ensure the durability during operation, or increase the ductility to improve the deformability. As a result of investigations, it was found that ordering occurs only in a very narrow temperature range ($250\pm 10^{\circ}\text{C}$) and only $\sim 70\%$ of the alloy is ordered after heat treatment. After heat treatment of the three ordering structures, only the AuCu equiatomic ordered structure exists in the alloy. The results of the study became a basis for developing the technologies of preliminary and final heat treatment for a 585-standard white nickel-zinc alloy of the composition 58,5% Au + 26,8% Cu + 8,6% Ni + 6,1% Zn, which in the first case provides an increase in the plasticity to improve machinability, and in the second case, an increase in the strength and hardness to ensure durability at maintenance and commerce.

Keywords: ordering, mechanical properties, solid solutions, strain hardening, system, chemical composition, testing, approximation.