

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Mladen B. Mirić

**Uticaj režima prerade legura zlata na  
svojstva polufabrikata za izradu nakita**

Doktorska disertacija

Bor, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
TECHNICAL FACULTY BOR

Mladen B. Mirić

**The influence of processing on the  
properties of gold alloy semi - finished  
products for jewelery**

Doctoral Dissertation

Bor, 2015.

## **KOMISIJA ZA PREGLED I ODBRANU DOKTORSKE DISERTACIJE**

1. Mentor: Dr Dragoslav Gusković, red. prof. - Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru;
2. Član: Dr Desimir Marković, red. prof. – Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru;
3. Član: Dr Svetlana Ivanov, van. prof. – Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru;
4. Član: Dr Slobodan Stojadinović, red. prof. – Univerzitet u Novom Sadu, Tehnički fakultet „Mihajlo Pupin” u Zranjaninu;
5. Član: Dr Dragan Đorđević, van.prof. – Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet u Nišu.

Datum odbrane: \_\_\_\_\_, u \_\_\_\_\_

Podaci o mentoru:

Ime i prezime mentora: **Prof. dr Dragoslav Gusković**

Zvanje: **Redovni profesor**

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Spisak radova objavljenih u naučnim časopisima sa Science Citation Index (SCI) liste koji kvalifikuju mentora za vođenje doktorske disertacije:

1. **D. Gusković**, Z. Stanković, D. Marković, *Some amorphous alloys in Zr-Pd-Mo and Zr-Ru-W systems prepared by rapid solidification*, Bulletin of Materials Science, 15(6), 557-564, (1992). /ISSN: 0250-4707, IF (1992)=0,244.
2. **D. Gusković**, Z. Stanković, *Production of some amorphous alloys in ternary systems Zr-(Pd,Ru,Mo)-(Si,B)*, Journal of Materials science, 28(4), 949-954, (1993). /ISSN: 0022-2461, IF (1993)=0,765.
3. **Gusković D.**, Stanković Z., *Preparation of amorphous alloys in Zr-Mo-Pd system*, Materials Science and Technology, 10, 397-400, (1994). /ISSN: 0267-0836, IF (1994)=0,952.
4. **Gusković D.**, Marković D., Nestorović S., *Effect of deformation and oxigen content on mechanical properties of different copper wires*, Bulletin of Material Science, 20(5), 693-697, (1997). /ISSN: 0250-4707, IF (1997)=0,296.
5. Marković D., Nestorović S., **Gusković D.**, *Influence of rolling schedule on texture of Cu-Be<sub>2</sub> bronze*, Materials Transactions, JIM, 40(12), 1351-1354, (1999). /ISSN: 1345-9678, IF (1999)=1,069.

Reference novijeg datuma:

1. S. Mladenović, D. Marković, Lj. Ivanić, S. Ivanov, **D. Gusković**, *The microstructure and mechanical properties of as-cast Sn-Sb-Zn lead free solder alloys*, *Metalurgia International*, 17(4), 34-38, (2012). /ISSN: 1582-2214, IF (2011)=0,084.
2. S. Mladenović, Lj. Ivanić, S. Marjanović, S. Ivanov, **D. Gusković**, *Electrochemical and wetting behavior of as-cast Sn-Zn-Bi lead free solder alloys*, *Metalurgia International*, 17(7), 125-129, (2012). /ISSN: 1582-2214, IF (2011)=0,084.
3. S. Mladenović, Lj. Ivanić, M. Rajčić – Vujasinović, S. Ivanov, **D. Gusković**, *Electrochemical and wetting behavior of as-cast Sn-Zn-Sb lead free solders alloys*, *Hemijska industrija*, 67(3), 477-484, (2013). /ISSN: 0367-598X, IF (2011)=0,205.
4. S. Ivanov, Lj. Ivanić, **D. Gusković**, S. Mladenović, *Optimization of the aging regime of Al-based alloys*, *Hemijska industrija*, 66(4), 601-608, (2012). /ISSN: 0367-598X, IF (2011)=0,205.
5. M. Mirić, **D. Gusković**, S. Ivanov, S. Marjanović, S. Mladenović, *The influence of rolling and drawing on properties of gold strips and tubes for jewelry*, *Metalurgia international*, 18(3), 47-50, (2013). /ISSN: 1582-2214, IF (2011)=0,084.
6. I. Marković, S. Nestorović, D. Marković, **D. Gusković**, *Properties improvement and microstructure changes during thermomechanical treatment in sintered Cu–Au alloy*, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(2), 431-440, (2014). /ISSN: 1003-6326, IF (2013)=1.001.
7. R.S. Perić, Z.M. Karastojković, Z.M. Kovačević, M.B. Mirić, **D.M. Gusković**, *Changes of Hardness and Electrical Conductivity White Gold Alloy Au-Ag-Cu After Aging Treating*, *Bulgarian Chemical Communications*, (*in press*). /ISSN: 0324-1130, IF = 0.349.

*Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici,  
na pruženoj podršci pri izradi ovog rada:  
ocu Branku, majci Slavici, supruzi Mileni,  
sinovima Mlađanu i Minji, sestri Jeleni.*

*Za pruženu stručnu i logističku pomoć prilikom izrade ovog rada  
neizmernu zahvalnost izražavam sledećim osobama:*

- 1. Prof. dr Dragoslavu Guskoviću, dipl.ing.metalurgije, na savetima i podršci prilikom izrade rada, kao i na konačnom uobličenju rada;*
- 2. Prof.dr Svetlani Ivanov, docent dr Ivani Marković i laborantu Tamari Perišić na stručnim savetima i pruženoj pomoći pri tehničkoj obradi uzoraka za ispitivanje;*
- 3. Prof.dr Vlastimiru Trujiću, dr Silvani Dimitrijević, dr Milošu Đorđeviću i prof.dr Draganu Đorđeviću na pruženoj saradnji pri objavljivanju stručnih radova;*
- 4. Prof.dr Desimiru Markoviću i prof.dr Slobodanu Stojadinoviću na pruženoj podršci i savetima za izradu ovog rada;*
- 5. Gospodinu Saši Krstiću, vlasniku zlatarske radnje “Atina” iz Niša i njegovom stručnom osoblju na pruženoj logističkoj podršci prilikom izrade rada;*
- 6. Gospodi Milošu i Marku Stanimiroviću, vlasnicima zlatarske radnje “M&M Stanimirović”iz Niša i njihovom stručnom osoblju, posebno gospođi Žani Radović, na pruženoj logističkoj podršci i stručnim savetima prilikom izrade rada;*

*Mladen B. Mirić*

## ABSTRAKT

Proizvodnja nakita od elementarnog zlata i legura od dragocenih i nedragocenih metala predstavlja multidisciplinarnu kategoriju gde treba primeniti širi spektar naučnih disciplina. Trebali bi se vratiti u daleku prošlost, još od doba nastanka civilizacije i pozabaviti istorijom umetnosti, jer želja za ulepšavanjem skopčana je sa nastankom ljudskog roda. Takođe, bez novih znanja iz fizike, hemije, neorganske tehnologije, mašinstva, a u novije vreme sve više medicine, dizajna nakita pa i praćenja berzanskih tokova i finansija, nema nam ni valjanog pristupa ovoj problematici.

Glavni zadatak ovog rada kroz prizmu prerađivačke metalurgije je proučavanje, određivanje glavnih parametara za dobijanje adekvatnih višekomponentnih legura zlata za izradu polufabrikata, kroz multidisciplinarno istraživanje relacija: hemijski sastav – metalurška obrada – tvrdoća - mikrostruktura - elektroprovodljivost.

Zakonska regulativa Republike Srbije, potrebe tržišta, ali i najnovija medicinska dostignuća i ispitivanja, usmerila su istraživanja na 3 vrste legura za izradu polufabrikata koji se koriste za izradu zlatnog nakita. Ispitivana je komercijalna legura zlata za izradu nakita žute boje kvalitativnog sastava  $Au_{585}Cu_{240}Ag_{100}Zn_{75}$ . Kod legura zlata bele boje, ispitivane su nove, do sada slabo istražene legure zlata koje ne sadrže srebro. Legura belog zlata za izradu nakita sa niklom je  $Au_{585}Cu_{233}Ni_{80}Zn_{70}Pd_{32}$ , dok je legura zlata za izradu nakita belo-sivo-crvenkaste boje, takozvana NPF (nickel palladium free bez Ni i Pd)  $Au_{585}Cu_{312}Zn_{40}Ga_{35}In_{28}$ . Istražene su i po 3 legure ekoloških bezkadmijumskih lemova-lotova finoća 585/1000 ( $Au_{585}Cu_{150}Ag_{133}Zn_{87}In_{45}$ ,  $Au_{585}Cu_{142}Ag_{141}Zn_{91}In_{41}$  i  $Au_{585}Cu_{145}Ag_{141}Zn_{100}In_{29}$ ) i 750/1000 ( $Au_{750}Cu_{85}Ag_{62}Zn_{55}In_{48}$ ,  $Au_{750}Cu_{95}Ag_{57}Zn_{60}In_{38}$  i  $Au_{750}Cu_{122}Ag_{52}Zn_{65}In_{11}$ ). Legiranjem osnovnih dvojnih i trojnih sistema, Au-Cu i Au-Ag-Cu, poboljšane su metalurško-fizičko-hemijske osobine legura kao što su tvrdoća, livkost, obradivost kroz valjanja na valjačkom stanu i izvlačenje na vučnoj klupi, sposobnost lemljenja i zavarivanja, a poseban akcenat posvećen je i usklađivanju istraživanih parametra procesa sa

dobijanjem očekivane boje ispitivanih legura. Osvrt je dat i na mogućnost ispitivanja i određivanja zlata u predmetima pomoću ICP-AES i XRF metoda.

U eksperimentalnim delu, koristeći procese i metode: sinteza legura zlata sa drugim elementima pri čemu se za topljenje koristila indukciona metoda topljenja, metalurške metode livenja i prerade u čvrstom stanju u vidu valjenja i izvlačenja, ispitivanje metala (tvrdoća i elektroprovodljivost), ispitivanje metala razaranjem (merenje zatezne čvrstoće, granice tečenja i prekidno izduženja) metalografski pregled uzoraka sa optičkom mikroskopijom (LOM), skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS (SEM-EDS), XRF analiza, definisani su: režim sažimanja hladnim valjanjem (pojedinačni i ukupni stepen redukcije) prethodno izlivenih odlivaka različitih dimenzija projektovanih za izradu lima, trake ili žice, čime su dobijena optimalna fizičko-mehanička svojstva primenjene legure neophodne za dalju preradu u plastičnom stanju; ponašanje legirane zlatne žice kružnog poprečnog preseka pri hladnom valjanju na glatkim valjcima, posebno na početku procesa kada je deformacija lokalizovana samo u najužoj zoni kontakta metala i valjaka, a posebno na kraju procesa valjanja kada se dobije tanak pljosnati profil; režim termičke obrade žarenjem (međufaznih i završnog sa odgovarajućim temperaturama i vremenima) prethodno valjanjem i izvlačenjem hladno deformisanih uzoraka, kako bi se dobila struktura legure neophodna za dalju preradu u plastičnom stanju; režim prerade legura zlata i njihov uticaj na svojstva polufabrikata za izradu nakita; uočavanje strukturnih promena u kristalnoj rešetki legura, pojava dvojnika žarenja kao i precipitacije koje uslovljavaju povećanje tvrdoće; hemijski sastav formiranih dvojnika i precipitata, kao i relativni udeo konstitutivnih elemenata i njihovu distribuciju u ispitivanim legurama. Uz nesumnjiv teorijski doprinos, očekuje se da će se omogućiti i proširenje primene ispitanih legura sa aspekta daljeg korišćenja u izradi nakita kroz poboljšanje njegovih karakteristika i smanjenje troškova proizvodnje. Razmotrena je i mogućnost ispitivanja zlata i drugih dragocenih metala pomoću nekih drugih savremenih metoda kao što je ICP-AES i XRF.



*Ključne reči: legure zlata 585, ekološki lemovi, livenje, valjanje, žarenje, izvlačenje, mikrostruktura, kristalizacija, metalografija, optička mikroskopija, XRF, SEM, EDS, tvrdoća, elektroprovodljivost.*

**Naučna oblast: Metalurško inženjerstvo**

**Uža naučna oblast: Prerađivačka metalurgija**

**UDK: 669.215-122.2-153.74-124.2(043.3)**

**669.215.057:739(043.3)**

## ABSTRAKT

Production of jewelry made of elemental gold and alloys of precious metals and non precious metals represents a multidisciplinary category where to apply a wider range of scientific disciplines. We should go back in history, since the time of the civilization and history of art deal, because the desire for beautification has involved the creation of the human race. Also, no new knowledge from physics, chemistry, inorganic technology, engineering, and lately more and more medicine, jewelry design and the monitoring of the stock exchange and finance flows, no we do not have a valid approach to this issue.

The main task of this work through the prism of processing metallurgy study, determination, as well as harmonization of the main parameters for obtaining adequate multicomponent alloys of gold for making semi-finished products, through multidisciplinary research relations: chemical composition - metallurgical processing - hardness - microstructure - conductivity.

The legislation of the Republic of Serbia, the market needs, but also the latest medical developments and tests, focus research on three types of alloys to produce semi-finished products which are used for making gold jewelry. The study is a commercial alloy of gold for jewelry making yellow qualitative composition Au585Cu240Ag100Zn75. For white gold alloys were investigated new, so far poorly explored gold alloys that do not contain silver. White gold alloys for jewelery nickel is Au585Cu233Ni80Zn70Pd32, while gold alloy jewelry making white-gray-brown color, the so-called NPF (palladium nickel free without Ni and Pd) Au585Cu312Zn40Ga35In28. Were explored and 3 environmental without Cd alloy solders-lots fineness 585/1000 (Au585Cu150Ag133Zn87In45, Au585Cu142Ag141Zn91In41 and Au585Cu145Ag141Zn100In29) and 750/1000 (Au750Cu85Ag62Zn55In48, Au750Cu95Ag57Zn60In38 and Au750Cu122Ag52Zn65In11). Alloying basic binary and ternary system Au-Cu and Au-Ag-Cu, improved metallurgical and physical-chemical properties of alloys, such as hardness, castability, workability rolling through the rolling mill stand and pull the tractor bench sposopnost soldering and welding and

special emphasis is devoted to the harmonization of the studied parameters of the process to obtaining the expected color examined alloys. Reference is given to the possibility of tests and the determination of gold in cases using ICP-AES and XRF methods.

In experimental work, using the processes and methods of synthesis of gold alloys with other elements whereby the melting method used induction melting, casting and metallurgical processing methods in solid state in the form of hatching and drawing, testing of metals (hardness and conductivity), metal tests destruction (measurement of tensile strength, yield strength and elongation) metallographic examination of samples with optical microscopy (LOM), scanning electron microscopy with EDS (SEM-EDS), XRF analysis, defined as: mode compression cold rolling (individual and aggregate level of reduction) previously molded castings of various sizes designed for metal sheet, strip or wire, which are obtained optimum physical and mechanical properties of the applied alloys necessary for further processing in a plastic state; the behavior of the gold alloy wire of circular section in cold rolling on smooth rollers, especially at the beginning of the process when the deformation is localized only in the closest contact zone metal rollers, especially at the end of the rolling process when you get a thin flat profile; heat treatment of annealing (final intermediate and the appropriate temperatures and times) of the last cold rolling and drawing is defined by the samples, in order to obtain the structure of alloy is necessary for further processing in a plastic state; mode processing gold alloy and their influence on the properties of semi-finished products for jewelry; identification of structural changes in the crystal lattice alloy, the appearance of duplicate annealing and precipitation that cause the increase in hardness; chemical composition and precipitates formed doppelganger, as well as the relative proportion of the constituent elements and their distribution in the examined alloys. With the undoubted theoretical contribution, it is expected that it will also enable the expansion of application of respondents alloys in terms of further use in jewelry making by improving the characteristics and reducing production costs. They also discussed the possibility of testing gold and other precious metals using some other modern methods such as ICP-AES and XRF.

*Key words: gold alloy 585, environmentally friendly solders, casting, rolling, annealing, drawing, microstructure, crystallization, metallography, optical microscopy, XRF, SEM, EDS, hardness, conductivity.*

**Scientific field: Metallurgical Engineering**

**Scientific discipline: Manufacturing Metallurgy**

**UDK: 669.215-122.2-153.74-124.2(043.3)**

**669.215.057:739(043.3)**

## SADRŽAJ:

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. ZAKONSKA REGULATIVA .....</b>	<b>4</b>
<b>3. PLASTIČNA DEFORMACIJA METALA HLADNIM VALJANJEM I IZVLAČENJEM .....</b>	<b>6</b>
3.1 Defekti kristalne strukture metala .....	6
3.2. Mehanički režim defromacije hladnim valjanjem .....	8
3.2.1. Širenje metala pri valjanju .....	11
3.3. Proces hladnog izvlačenja i oblast primene .....	12
3.3.1. Tehnologija izvlačenja žice .....	14
3.3.2. Tehnologija izvlačenja šipki i cevi .....	16
3.4. Uticaj deformacije na strukturu i svojstva metala .....	17
3.4.1. Promene u mikrostrukturi i substrukтури .....	18
3.4.2. Ojačavanje metala pri hladnoj plastičnoj deformaciji .....	19
3.5. Specifična sila izvlačenja i koeficijent izvlačenja .....	19
3.5.1. Promena u strukturi pri zagrevanju hladno deformisanog materijala.	21
<b>4. ZLATO I NJEGOVE OSOBINE .....</b>	<b>21</b>
4.1. Hemijske i tehnološke osobine dragocenih metala .....	22
4.2. Načini dobijanja zlata .....	25
4.3. Mogućnost ispitivanja dragocenih metala .....	26
4.3.1. Mehanizam i princip rada ICP-AES .....	27
4.3.2. Mehanizam i princip rada XRF metode .....	30
4.4. Ekološki bezkadijumski lemovi za zlatarstvo .....	32

4.5. Dijagrami stanja sistema jedinjenja sa Au .....	34
4.5.1. Dvojni dijagrami stanja .....	34
4.5.2.-Trojni dijagrami stanja .....	38
4.5.2.1. Boje i optičke osobinelegura Au-Ag-Cu sistema .....	41
4.5.2.2. Boja legura trojnog sistema Au-Ag-Cu .....	44
4.5.2.3. Legure na bazi Au-Ag-Cu-Zn sistema .....	47
4.5.2.4. Legure na bazi Au-Ag-Cu-Pd sistema .....	47
<b>5. EKSPERIMENTALNI DEO .....</b>	<b>48</b>
5.1. Predmet i cilj istraživanja .....	48
5.2. Priprema uzorka .....	53
5.3. Procesvaljanja .....	55
5.4. Proces zavarivanja cevi .....	57
5.5. Proces izvlačenja žice .....	57
5.6. Oprema, mašine i uređaji pomoću kojih su vršeni eksperimenti .....	59
<b>6. METODE ISPITIVANJA UZORAKA .....</b>	<b>61</b>
6.1. Ispitivanje tvrdoće uzoraka .....	61
6.2. Ispitivanje uzoraka zatezanjem .....	62
6.3. Određivanje električne provodljivosti uzoraka.....	65
6.4. Metalografska ispitivanja .....	65
6.5.Ispitivanja skenirajućom elektronskom mikroskopijom – SEM .....	66
<b>7. REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA .....</b>	<b>68</b>
7.1. Rezultati mehančkih ispitivanja i ispitivanja električne provodljivosti...	68
7.1.1. Rezultati ispitivanja uzoraka od legure belog zlata sa niklom .....	68
7.1.2. Rezultati ispitivanja uzoraka od legure belog zlata NPF .....	71

7.1.3. Rezultati ispitivanja uzoraka od legure žutog zlata .....	74
7.2. Metalografski pregled uzoraka .....	77
7.2.1. Metalografski pregled uzoraka od legure belog zlata sa niklom .....	78
7.2.2. Metalografski pregled uzoraka od legure belog zlata NPF .....	80
7.2.3. Metalografski pregled uzoraka od legure žutog zlata .....	82
7.3. Rezultati ispitivanja skenirajućom elektronskom mikroskopijom SEM sa energodisperzionom spektroskopijom EDS .....	84
7.3.1. Rezultati ispitivanja SEM/EDS uzoraka legure belog zlata sa niklom .....	85
7.3.2. Rezultati ispitivanja SEM/EDS uzoraka legure belog zlata bez nikla	91
7.3.3. Rezultati ispitivanja SEM/EDS uzoraka legure žutog zlata .....	97
7.4. Rezultati određivanja boja za ispitivane legure .....	103
7.5. Rezultati ispitivanja ekoloških bezkadmijumskih lemova-lotova .....	103
<b>8. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>108</b>
<b>9. Literatura .....</b>	<b>112</b>
<b>10. Biografija .....</b>	<b>121</b>

## 1. UVOD

Zlato, kao simbol topline, snage, bogatstva i energije, baš kao i Sunce traje...

Još od nastanka ljudske civilizacije javila se i potreba za ulepšavanjem, a samim tim i za nošenjem nakita. Ne može se sa sigurnošću i sa istorijskog aspekta definisati prvi pokušaj izrade i nošenja nakita, ali prvi tragovi vode više hiljada godina pre nove ere. Protivljenja vladara Stare Grčke, velikodostojnika Velikog Rimskog carstva, crkvenih zvaničnika Srednjeg veka, pa sve do današnjih dana, nisi sprečavale opčinjenost žena da nose zlatni nakit<sup>1</sup>. Već tada je nakit predstavljao pokazatelj duhovnosti, materijalnosti, pripadnosti određenom društvenom sloju<sup>2</sup>. Smatra se čak da je prvo utvrđivanje masenog udela zlata za izradu nakita skopčano sa samim "Arhimedovim zakonom", tako što je neki tadašnji vladar naložio ekspertizu rada kujundžije zlatara koji je izradio njegovu krunu. Samo uzak krug ljudi je znao recept izrade nakita i to je predstavljalo najčuvaniju tajnu. Zbog velike vrednosti već tada se zlato počelo koristiti kao sredstvo razmene a kasnije se počelo primenjivati i kao novac. Stoga je i dan danas ovaj zanat obavijen velom tajne.

Ne treba zanemariti ni činjenicu da ovaj metal ima izuzetna tehnološka i mehanička svojstva. Karakteriše ga sposobnost da podnese visok stepen hladne deformacije pri svim vidovima plastične prerade metala. Na primer, duktilnost zlata je takva da se kovanjem mogu dobiti listići debljine od 0,1  $\mu\text{m}$  do 1  $\mu\text{m}$  a da od 1 g zlata može se dobiti žica dužine preko 3,5 km. Prevlake zlata se lako nanose na druge metale i keramiku. Sposobnost lemljenja i zavarivanja je veoma visoka<sup>3</sup>.

Unikatnu količinu osobina pokazuje zlato kao što su visoka koroziona otpornost u različitim agresivnim sredinama, visoka elektro i toplotna provodljivost, dobra katalitička svojstva i dekorativan izgled. U izradi nakita zlato se koristi zbog lepe boje i visoke otpornosti na koroziju i tamnjenje, kao i zbog toga što veoma retko može da izazove alergiju. Zbog relativno niskih mehaničkih osobina vrlo često se legiraju dragocnim ili nedragocnim metalima, čime se postižu željene mehaničke osobine



neophodne da bi se proizveden nakit održao u dizajniranom obliku.<sup>4</sup> Sve ove navedene osobine zlata gde treba naglasiti da je to vrlo redak, teško nalažljiv (retko u elementarnom stanju, obično kao pratilac ruda bakra i gvožđa) etabuliraju ga kao dragoceni metal. Zato, u današnje vreme zlato predstavlja jedan od glavnih berzanskih artikala, sredstvo rezerva jedne države, na čijoj vrednosti i zalihama se zasniva monetarni sistem. Na žalost predstavlja i predmet mnogih sporova, pa i ratova.

Sve više se zlato koristi u hemijskoj industriji i fizičko-hemijskoj nauci (posebno u primeni nove nanotehnologije) zbog svojih dobrih katalitičkih osobina. Sem toga zlato se koristi u raznim granama medicine, u industriji (najviše elektronicima), usled svoje odlične elektroprovodljivosti i odlične hemijske pasivnosti koristi se u optici zbog odličnih reflektivnih osobina, posebno u spektru infracrvene svetlosti.<sup>5</sup> Prema podacima od 2006.godine, oko 58% od svetske proizvodnje zlata se koristi za proizvodnju nakita.<sup>6</sup> Ti podaci govore da je u svetu štednja u zlatu 2006. godine bila negde oko 10%, na investicije je išlo 19%, dok 13% zlata se koristilo u ostale, već nabrojane svrhe. Danas se taj odnos menja zbog sve veće upotrebe zlata u elektro-industriji i elektrohemiji.

Početak XX veka da bi se dobila čvršća i postojanija legura izvršeno je legiranje čistog zlata sa platinom.<sup>7</sup> Dobijena legura urađena za potrebe stomatologije bila je bele boje i predstavljala je početak upotrebe legura od belog zlata. Negde oko 1926. godine vrednost platine je prerasla cenu zlata pa su legure od belog zlata izrađivane sa jeftinijim metalima, niklom, cinkom i paladijumom.

Evropska Unija je 2003. godine direktivom<sup>8</sup> ograničila udeo kadmijuma kao kancerogenog metala u legurama, a direktivom iz 2004. godine smanjuje udeo nikla u legurama<sup>9</sup>, a Velika Britanija je ograničila 2005. godine upotrebu nikla na najviše 5 mikrograma po cm<sup>2</sup> zbog brojnih alergijskih reakcija pojedinih kupaca na ove legure.<sup>10</sup> Čak se danas, polako i paladijum izbacuje iz ovih legura a kao njegova zamena se koristi galijum. U zadnjih par godina se u zlatarstvu, primenjuju i legurame zlata bele boje za izradu nakita bez prisustva srebra. Zbog toga u ovoj disertaciji su razmatrane i ove legure belog zlata bez prisustva srebra, a sa i bez prisustva nikla. Obradeni su i ekološki lemovi-lotovi bez sadržaja kancerogenog kadmijuma finoća 585 i 750.<sup>11,12</sup>

Pošto u literaturi nema potpunih podataka o režimu prerade datih legura, cilj ove disertacije je da doprinese boljem poznavanju uticaja režima prerade na svojstva navedenih legura zlata. Uvođenje prerađivačke metalurgije kao jedne od naučnih grana, u sam tehnološki proces izrade nakita, dovodi do razvoja savremenog zlatarstva. Međutim, prisutne teškoće u razvoju savremene proizvodnje nakita su, kao prvo, velika vrednost istraživnog materijala a kao drugo, i sama inertnost i nezainteresovanost vlasnika zlatrskih radionica za izradu nakita za ulaganja u ovakva istraživanja. Zbog toga je u stručnoj literaturi prisutan mali broj radova iz ove oblasti. Saopštenja koja se prezentuju na stručnim i naučnim skupovima su uglavnom prilagođena komercijalnim ciljevima i obavijena velom tajne.

U oblasti istraživanja legura zlata za proizvodnju nakita preovladavaju slični stavovi i shvatanja: legure moraju da imaju garantovan hemijski sastav, dobru korozionu postojanost, prijatan i dražestan sjaj, lepu željenu boju, relativno nisku temperature topljenja, homogenu strukturu, dobru livkost, odgovarajuće mehaničke osobine, laku obradivost i nižu cenu od berzanske cene čistog zlata. Određivanje režima prerade legura zlata da bi se doprinelo ispunjenju navedenih kriterijuma zahteva primenu retkih i skupih materijala. Deo literature koja je ovom prilikom konsultovana, a da bi ova disertacija, sa metalurške strane, dublje obradila navedenu problematiku, obuhvata pored klasičnih postupaka prerade obojenih metala, tako i postupke prerade dragocenih metala.

## 2. ZAKONSKA REGULATIVA

Zakon o kontroli predmeta od dragocenih metala<sup>13</sup>, kojim su prihvaćene i sve odredbe direktiva i zakona EU<sup>8-10</sup>, koji se odnose na dragocene metale u Srbiji je stupio na snagu 2011. godine. On je takođe u skladu sa tehničkim preporukama Konvencije za ispitivanje i označavanje predmeta od dragocenih metala.

Pod legurom dragocenog metala smatra se čvrsta homogena smeša koju čini najmanje jedan dragoceni metal i jedan ili više drugih metala. Finoća predmeta od dragocenog metala je masa dragocenog metala sadržana u ukupnoj masi legure, izražena u hiljaditim delovima. Oznaka finoće je brojčana vrednost koja odgovara jednom od propisanih stepena finoće, koji predstavlja najmanju masu dragocenog metala sadržanu u ukupnoj masi neke legure, izraženu u hiljaditim delovima. Predmeti od zlata moraju ispunjavati tehničke zahteve u pogledu jednog od sledećih stepena finoće:

- I stepen finoće 950 hiljaditih delova (950/1000);
- II stepen finoće 840 hiljaditih delova (840/1000);
- III stepen finoće 750 hiljaditih delova (750/1000);
- IV stepen finoće 585 hiljaditih delova (585/1000);

Predmeti, pored propisanih stepena finoće, mogu imati i finoću 999 hiljaditih delova (999/1000) takozvani fajni (engl. fine). Predmeti od zlata izrađeni kovanjem (zlatnici, spomen-plakete i slično) mogu imati finoću 900 hiljaditih delova (900/1000). Predmeti, pored tehničkih zahteva u pogledu stepena finoće, moraju ispunjavati i tehničke zahteve koji se odnose na stepen finoće sredstava za lemljenje, prevlaku od drugog dragocenog metala, delove od nedragocenih metala i nemetalne delove, ukoliko ih predmet sadrži, kao i druge zahteve u pogledu njihove izrade.

Boja nakita od zlata zavisi samo od legirajućih elemenata. Boju nakita od zlata biramo prema potrebama tržišta, a legirajuće elemente (takozvanu predleguru) prema tehnologiji izrade nakita (valjanje, izvlačenje, livenje, kovanje).<sup>14,15</sup>

Sredstvo za lemljenje je legura dragocenog metala koja se može koristiti samo kao vezivni materijal. Zakon je u saglasnosti sa zakonima i direktivama EU, u smislu zabrane korišćenja kadmijuma u legurama za lemljenje. Zbog jakog isparavanja, brzo se kumulira u organizmu, izaziva kancer, pogotovu kod proizvođača, u manjoj meri korisnika proizvoda.<sup>8</sup> Zakon je usaglašen i sa najvećom dozvoljenom količinom nikla kao alergena koja se sme upotrebiti u predmetima.<sup>9,10</sup>

### 3. PLASTIČNA DEFORMACIJA METALA HLADNIM VALJANJEM I IZVLAČENJEM

#### 3.1 Defekti kristalne strukture metala

Veliko razilaženje između teorijske i realne čvrstoće metala navelo je naučnike na misao da kristali nisu tako savršeni, kako se predpostavljalo. Eksperimentalim istraživanjem došlo se do rezultata koji pokazuju da realni kristal zaista ima mnogo odstupanja od pravilne geometrijske građe. Za ta odstupanja je prihvaćen naziv defekti kristalne structure.<sup>16</sup>

U opštem slučaju greške koje se pojavljuju u kristalnoj rešetki se dele na: tačkaste, jednodimenzionalne (linijske), dvodimenzionalne (površinske) i trodimenzionalne (zapreminske). Tačkaste defekte u rešetki moguće je podeliti na energetske, elektronske i atomske.<sup>17</sup> Atomske defekte predstavljaju vakansije (Šotkijevi defekti), suvišni atomi (Frenkelovi defekti), primesni atomi i njihovi kompleksi.<sup>17-19</sup> U linijske defekte spadaju dislokacije i lanci vakansija i ekstra atoma.<sup>19</sup>

Dvodimenzionalne defekte čine granice zrna, subzrna, dvojnika, domena, antifazne granice i defekti pakovanja. Trodimenzionalne defekte čine pore, pukotine i ogrebotine. Sve ove greške u kristalnoj strukturi metala imaju veoma važnu ulogu pri plastičnoj deformaciji, kao i u procesima vezanim za difuziju (faznim transformacijama, rekristalizaciji, poligonizaciji ...).

Razliku između teorijske i realne čvrstoće kristala o kojoj su prve pretpostavke date tridesetih godina prošlog veka je moguće bilo objasniti jedino time da se plastična deformacija realnog kristala putem klizanja ne ostvaruje krutim pomeranjem (smicanjem) jednog dela kristala u odnosu na drugi, već se smicanje ostvaruje u jednom ili nekoliko uskih delova kristala i sukcesivno prenosi u susedne delove. U klizanju učestvuje samo uski sloj atoma. Između delova rešetke u kojima do smicanja još nije došlo i delova u kojima se odvija klizanje, postoji jasna granica. Ta granica se naziva linijom dislokacije.<sup>18</sup>

Postojanje dislokacija u kristalnoj rešetki izaziva njenu deformaciju pri čemu se vektor koji predstavlja meru te deformacije naziva Burgersov vektor. Burgersov vektor je normalan u odnosu na liniju ivične dislokacije, a paralelan sa linijom spiralne dislokacije.

Linija dislokacije se ne može prekinuti u kristalu, nego izlazi na površinu kristala ili gradi zatvorene petlje unutar kristala jer je Burgersov vektor konstantan duž cele dislokacione linije. Pomeranje linije ivične dislokacije ostvaruje se u pravcu smicanja, to jest u pravcu Burgersovog vektora, dok je pomeranje dislokacione linije kod spiralne dislokacije normalno na pravac smicanja.

Kretanje ivične dislokacije može se ostvariti u ravni koja sadrži njenu liniju i njen Burgersov vektor i ono se naziva klizanjem ili konzervativnim kretanjem. Nekonzervativno kretanje ili prepuzavanje ostvaruje se kada se ivična dislokacija kreće normalno u odnosu na ravan klizanja, premeštajući se u drugu kliznu ravan, paralelnu prvobitnoj. Prepuzavanje je difuzioni proces koji se ostvaruje prenosom mase, to jest produženjem ili skraćivanjem ekstraravni u zavisnosti od toga da li se vakansije i atomi dovode ili odvođe sa ivice ekstra ravni. Ovo se ne ostvaruje istovremeno duž cele dislokacione linije usled čega se stvaruju pragovi na dislokacijama koji ne pripadaju samo jednoj kliznoj ravni.

Burgersov vektor je kod spiralne dislokacije paralelan dislokacionoj liniji što teoretski omogućuje klizanje po beskonačno mnogo ravni. Zato se njen prelaz iz jedne ravni klizanja u drugu ostvaruje bez prenosa mase – poprečnim klizanjem. Prilikom višestruke promene ravni klizanja ostvaruje se višestruko poprečno klizanje. Dislokacije kod kojih je Burgersov vektor jednak vektoru rešetke (međuatomskom rastojanju) nazivaju se jediničnim. Kod tipičnih metala Burgersov vektor obično nije jednak celom broju međuatomskih rastojanja, te se ovakve dislokacije nazivaju parcijalnim.<sup>19,20</sup>

### 3.2. Mehanički režim defromacije hladnim valjanjem

Valjanje je proces plastične prerade metala propuštanjem komada metala između glatkih ili kalibriranih valjaka koji se rotiraju u suprotnim smerovima. Proces se odvija zahvaljujući silama trenja koje se pojavljuju pri dodiru metalnog komada sa valjcima. Pri tome se javlja deformacija metalnog komada u tri međusobno normalna pravca: širini, visini i dužini, pri čemu zapremina metala ostaje nepromenjena.

Pri izučavanju procesa deformacije za njegovo bolje sagledavanje koriste se geometrijski pokazatelji deformacije, koji održavaju promenu spoljnih dimenzija deformisanog tela i predstavljaju matematičke izraze, pomoću kojih se deformacija može oceniti.<sup>21</sup> Po visini tj. debljini smanjuje se visina komada sa  $h_0$  početne, na manju, konačnu debljinu metala  $h_1$  i ostvaruje se apsolutna visinska redukcija:  $\Delta h = h_0 - h_1$ .

Po širini se vrši uvećanje dimenzija sa  $b_0$  početne na neku veću  $b_1$ , pa tada imamo apsolutno širenje:  $\Delta b = b_1 - b_0$ .

U uzdužnom pravcu se povećava dužina sa  $l_0$  na  $l_1$  pa tu imamo apsolutno izduženje koje je ujedno najveće od ova tri:  $\Delta l = l_1 - l_0$ .

Ako primenimo zakon o konstantnosti zapremine:

$$V_0 = V_1 = \text{const};$$

$$V_0 = V_1 = h_0 b_0 l_0 = h_1 b_1 l_1, \text{ odakle sledi}$$

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{h_0}{h_1} \frac{b_1}{b_0} \frac{l_1}{l_0} = \gamma \beta \mu = 1, \text{ pri čemu je}$$

$$\gamma = \frac{h_0}{h_1} - \text{koeficijent visinske redukcije}$$

$$\beta = \frac{b_1}{b_0} - \text{koeficijent širenja}$$

$$\mu = \frac{l_1}{l_0} - \text{koeficijent izduženja}$$

Neophodan uslov da bi došlo do zahvata metala valjcima je  $\operatorname{tg} \alpha \leq \operatorname{tg} \rho$  gde je  $\alpha$  ugao zahvata, a  $\rho$  ugao trenja. Ako je ugao trenja veći moguće je ostvariti i veću redukciju pri konstantnom prečniku valjaka. Takođe, pri datom uglu trenja moguće je ostvariti veću redukciju sa valjcima većeg prečnika.

$$\text{Ovo sledi iz relacije } \cos \alpha = \frac{R - \Delta h / 2}{R} = 1 - \frac{\Delta h}{D}$$

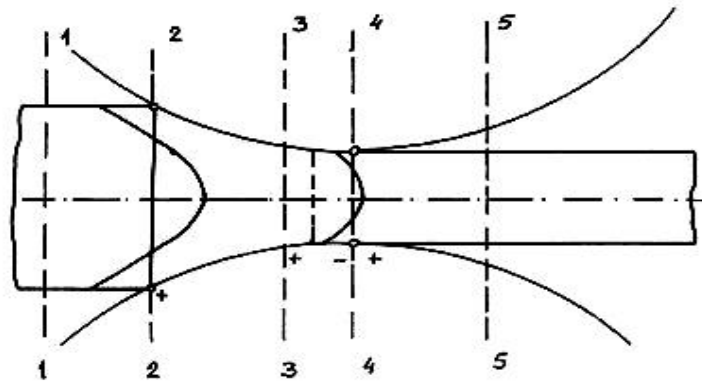
Dužina zone deformacije (luka zahvata) predstavlja se relacijom:  $l_d = \sqrt{R - \Delta h}$

Neravnomernost raspodele deformacije, brzine i naprezanja po visini i širini valjanog komada zavisi najvećim delom od odnosa dužine luka zahvata  $l_d$  i srednje debljine valjanog komada  $h_{sr}$ . Kada je odnos  $l_d/h_{sr} >$  od 0,5 do 1 neravnomernost raspodele napona i deformacije je potpuno drugačija nego kada je odnos  $l_d/h_{sr} <$  0,5. Pri odnosu  $l_d/h_{sr} >$  od 0,5 do 1 visina valjanog komada u odnosu na dužinu zone deformacije nije suviše velika i deformacija se prostire po celoj visini komada. Pri smanjenju odnosa  $l_d/h_{sr}$  uticaj spoljašnjih zona na proces deformacije postaje sve veći i neravnomernost deformacije po visini metala se povećava.<sup>22</sup> Pri odnosu  $l_d/h_{sr} <$  0,5, deformacija se ne prostire po celoj visini metala, već se lokalizuje u površinskoj zoni. Celikov razlikuje četiri mehanička režima hladnog valjanja, definisana različitim odnosom  $l_d/h_{sr}$ .<sup>23</sup>

1.  $l_d/h_{sr} >$  5;
2.  $l_d/h_{sr} =$  od 2 do 5;
3.  $l_d/h_{sr} =$  od 0,5 do 2;
4.  $l_d/h_{sr} <$  0,5.

Na slici 1 predstavljen je dijagram raspodele normalnih napona pri  $l_d/h_{sr} >$  od 0,5 do 1.

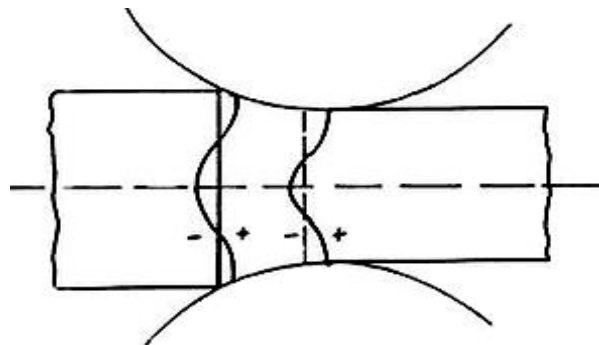




**Slika 1.** Dijagram raspodele normalnih napona pri  $l_d/h_{sr} > \text{od } 0,5 \text{ do } 1$ .

Znak minus na slici 1 označava izdužujuće napone, znak plus sažimajuće napone; 1-1 i 5-5 preseki kod kojih su naponi jednaki nuli; 2-2 presek na ulazu; 3-3 neutralni presek; 4-4 presek na izlazu komada iz valjaka.

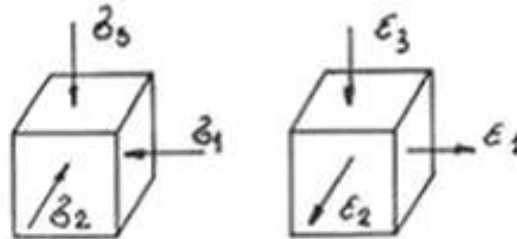
Na slici 2 prikazana je raspodela normalnih napreznja kada je  $l_d/h_{sr} < \text{od } 0,5 \text{ do } 1$ .



**Slika 2.** Raspodela normalnih napreznja u slučaju  $l_d/h_{sr} < \text{od } 0,5 \text{ do } 1$ .

Znak minus na slici 2 označava i izdužujuće napone, znak plus sažimajuće napone. Karakter deformacije uslovljen je različitom veličinom i raspodelom spificičnog pritiska i sila trenja duž luka zahvata, pa se sva četiri režima međusobno bitno razlikuju. Odnos glavnih i tangencijalnih napona definiše naponsko stanje pri valjanju. Sa povećanjem prečnika valjaka ili sa povećanjem redukcije po provlaku, dolazi do rasta specifičnog pritiska na metal što prouzrokuje porast normalnih napona, a time dolazi i do promene karaktera deformacije.

Na kraju treba naglasiti da se mehanička šema deformacije za proces valjanja sastoji iz šema glavnih napona, zapreminske sažimajuće (koji karakteriše maksimalna plastičnost) i šeme glavnih deformacija koja se sastoji iz jedne sažimajuće i dve izdužujuće (kad postoji širenje). Mehnička šema deformacije kod valjanja sa širenjem prikazana je na slici 3.



**Slika 3.** Mehanička šema deformacije kod valjanja sa širenjem

### 3.2.1. Širenje metala pri valjanju

Pod širenjem se podrazumeva razlika između konačne i početne širine valjanog komada.<sup>24,25</sup> Širenje u većini slučajeva predstavlja negativnu pojavu jer smanjuje izduženje pri valjanju, a na krajevima valjanog komada izaziva znatna naprezanja.<sup>25,26</sup> U nizu slučajeva pojava širenja se koristi za ispunjenje kalibra, a u ovom radu je dobrodošlo za dobijanje traka određenih širina.<sup>27-29</sup>

Iz literature nam je poznato da je istisnuti pomereni volumen po visini jednak algebarskom zbiru pomerenih volumena u druga dva pravca tj. po širini i dužini ili, svako smanjenje visine povećava njegovu širinu i dužinu. Širenjem dakle, nazivamo povećanje poprečnih dimenzija valjanom komadu koji označavamo apsolutnim širenjem

$$\Delta b = b_1 - b_0 \text{ ili koeficijentom širenja } \beta = \frac{b_1}{b_0}.$$

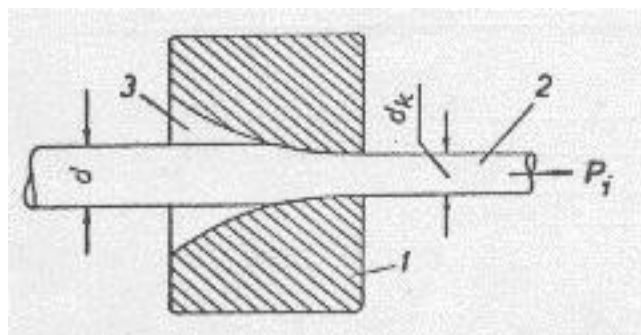
Razlikujemo 4 vida širenja: slobodno, ograničeno, sprečeno i prisilno. Međutim šire gledano, širenje zavisi od jako puno faktora pa se zato njihov uticaj na širenje mora posmatrati ponaosob. Širenje metala povećava se sa: povećanjem stepena deformacije i prečnika valjaka, sniženjem temperature valjanja, povećanjem koeficijenta trenja, a smanjuje se sa povećanjem visine komada pri konstantnoj redukciji.

Sa povećanjem visinske redukcije ( $\Delta h = h_0 - h_1$ ) povećava se širenje jer se povećanjem veličine  $h$  povećava dužina zone deformacije ( $l_d = R\Delta h$ ) a time se povećava uzdužno naprezanje, tj. otpor tečenja metala u pravcu valjenja. Sa povećanjem prečnika valjaka povećava se i širenje jer se i u ovom slučaju povećava dužina zone deformacije a time i otpor uzdužnom toku materijala, pa se materijal lakše pomera u poprečnom pravcu. Ovo znači da je intenzivniji režim valjanja u smislu postizanja većeg izduženja po pojedinim provlakama na valjcima manjeg prečnika.

Eksperimentalnim putem je utvrđeno da brzina valjanja ima izvesnog ali velikog uticaja na širenje na taj način, što se sa povećanjem brzine valjenja do oko 2 m/s povećava širenje a zatim opada do brzine oko 3 m/s, posle čega povećanje brzine valjenja nema uticaja na širenje valjanog materijala.<sup>24,25</sup> Širenje zavisi i od vrste valjanog materijala. U odnosu na širenje čelika najveće širenje je pokazao aluminijum, zatim bakar, potom olovo, zatim srebro, pa tek onda zlato. Sa porastom redukcije razlika u veličini širenja se povećava.<sup>24,25</sup>

### 3.3. Proces hladnog izvlačenja i oblast primene

Pod hladnim izvlačenjem metala podrazumeva se plastična prerada metala i legura u hladnom stanju iz koje se dobijaju šipke, žice i cevi okruglog ili fazonskog preseka.<sup>22</sup> Izvlačenje je jedan od najrasprostranjenijih postupaka plastične prerade metala. Princip hladnog izvlačenja prikazan je na slici 4.



Slika 4. Princip izvlačenja:

1 - vučna matrica, 2 - vučeni metal, 3 - otvor vučne matrice.

Suština procesa izvlačenja je u provlačenju metalnog poluproizvoda silom izvlačenja  $P_i$  kroz profilisani otvor matrice od tvrdog metala, čelika ili dijamanta sa ciljem dobijanja željene dimenzije. Minimalni poprečni presek otvora matrice treba da je manji od poprečnog preseka poluproizvoda koji se deformiše pod dejstvom sile izvlačenja ostvarene zatezanjem metala na izlazu iz matrice.

U postupku izvlačenja smanjuje se presek metala pri jednovremenom izduženju, promeni strukture i osobina kao rezultat ostvarene hladne deformacije. Pored smanjenja preseka izvlačenje obezbeđuje tačnost dimenzija i čisti površinu metala. Promena strukture i mehaničkih osobina je u pravcu porasta granice razvlačenja i zatezne čvrstoće i opadanju izduženja i kontrakcije.<sup>25</sup>

Izvlačenjem se prerađuje širok asortiman metala i legura među koje spadaju i legure od zlata za izradu nakita. Asortiman proizvoda je vrlo različit, kako po obliku žica, šipke, cevi, tako po dimenzijama i poprečnom preseku. Ovim postupkom izrađuje se žica od 0,008 mm do 17 mm, cevi prečnika od 0,3 mm do 300 mm, sa debljinom zida od 0,05 mm do 25 mm. Današnja tehnologija izvlačenja omogućava proizvodnju oko 2000 različitih vrsta profila. Sam proces izvlačenja se obavlja na mašinama koje omogućavaju izvlačenje u pravim dužinama – vučne klupe, izvlačenje sa namotavanjem kroz jednu matricu – jednostepene mašine ili takozvani bul blok i višestepene mašine sa namotavanjem, koje mogu biti sa 4 do 36 matrica. Stoga niz grana metalne industrije bazira proizvodnju na vučenim poluproizvodima.<sup>28,29</sup>

Proces izvlačenja može se upoređivati kako sa ostalim postupcima plastične prerade, tako i sa mašinskom obradom – struganjem. U poređenju sa mašinskom obradom izvlačenje je mnogo ekonomičniji proces jer smanjuje gubitke metala struganjem koji dostižu od 10% do 56%, zavisno od prečnika i kvaliteta metala. Na drugoj strani tehnološki gubici izvlačenjem dostižu od 6% do 7% najvećim delom pri čišćenju površine i izradi zahvata pre izvlačenja.

U poređenju sa toplim valjanjem i presovanjem proces izvlačenja ima niz prednosti:<sup>22</sup>

- mogućnost proizvodnje malih preseka ispod 5 mm,
- znatno veća tačnost dimenzija i preseka pri vrlo velikim proizvodnim dužinama,
- vrlo kvalitetna površina proizvoda,
- znatno povećanje vrednosti čvrstoće hladnom deformacijom,
- pravilno korišćenje ojačavanja deformacijom povećava ekonomiju metala u finalnoj primeni.

### 3.3.1. Tehnologija izvlačenja žice

Matrica za izvlačenje žice nema konstantan presek po radnoj dužini. Prvi deo matrice čini ulazni konus, gde se vrši deformacija metala, drugi deo – kalibracioni, gde se vrši kalibracija deformisanog metala, i treći deo, izlazni konus, koji omogućava nesmetano izlaženje deformisanog metala iz matrice.<sup>26,28,30</sup> Osnovni parametri pri razradi tehnologije izvlačenja žice su:

- specifična sila izvlačenja i koeficijent izvlačenja,
- ukupni stepen hladne deformacije,
- uzajamni odnos brzine izvlačenja i veličine deformacije,
- plan provlaka,
- naprezanje i sila izvlačenja,
- sredstva za podmazivanje alata,
- izbor vrste matrica prema dimenzijama i tolerancijama

Na osnovu polaznog poprečnog preseka  $s_0$  i izlaznog poprečnog preseka  $s_u$  može se definisati stepen hladne deformacije pri izvlačenju:<sup>14</sup>

$$\mathcal{E} = \frac{s_0 - s_u}{s_0} 100 (\%)$$

Ukoliko je ta deformacija obavljena u jednom provlaku, onda se ona naziva pojedinačna deformacija; a ako se ta deformacija odnosi na više provlaka, od žarenja do žarenja, onda se ona naziva ukupna deformacija. Odnos poprečnih preseka pre i posle

deformacije određuje koeficijent izduženja:  $\mu = \frac{s_0}{s_u}$ .

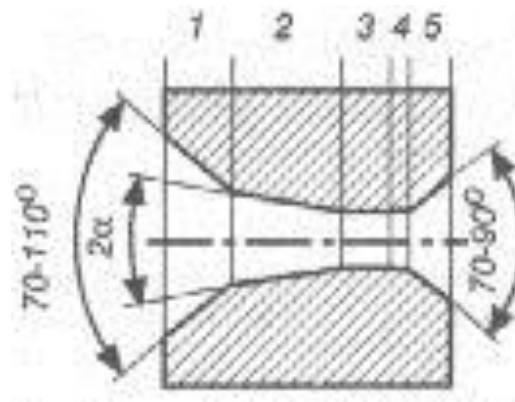
Određivanje plana provlaka pri izvlačenju vrši se određivanjem stepena deformacije po provlaku ili određivanjem izlazne dimenzije žice. Radi određivanja deformacije može se

koristiti obrazac:<sup>14</sup> 
$$\varepsilon = \frac{d_0^2 - d_1^2}{d_0^2} 100.$$

Koeficijent izvlačenja je:  $\mu_{pr} = \frac{d_0^2}{d_1^2}$ , a odatle je izlazni prečnik  $d_1 = \frac{d_0}{\sqrt{\mu_{pr}}}$ .

Pri procesu izvlačenja koriste se četiri grupe podmaznih sredstava: ulja, emulzije, čvrsta konzistentna maziva. Ono se mora lako nanositi na metal pre izvlačenja i isto tako lako odstranjivati sa proizvoda posle izvlačenja.<sup>14,26</sup>

Alat za izvlačenje žice, koji definiše prečnik žice pri izvlačenju, naziva se matricom.<sup>14,26</sup> Na slici 5. prikazane su osnovne zone matrice.



**Slika 5.** Prikaz osnovnih zona matrice

U tabeli 1 daje se asortiman žice od dragocenih metala sa dozvoljenim tolerancijama.

**Tabela 1.** Asortiman žica od dragocenih metala sa dozvoljenim tolerancijama

<i>Dimenzija žice</i> <i>mm</i>	<i>Tolerancija mm</i>	<i>Dimenzija žice</i> <i>mm</i>	<i>Tolerancija mm</i>
0,02 – 0,05	-0,004	0,41 – 0,99	-0,03
0,05 – 0,07	-0,005	1,0 – 1,9	-0,04
0,08 – 0,10	-0,007	2,0 – 2,9	- 0,05
0,11 – 0,14	-0,009	3,0 – 4,9	-0,06
0,15 – 0,18	-0,010	5,0 – 6,9	-0,07
0,18 – 0,40	-0,020	7,0 – 10,0	-0,08

U savremenoj tehnologiji izvlačenja postavljaju se nezavisno ili u sklopu linije za izvlačenje koje pored mašine za izvlačenje u svom sastavu imaju još: uređaj za razbijanje kovarine, motalice, peći za žarenje i stan ili matricu za kalibrovanje pri proizvodnji profila.<sup>22,26-30</sup>

Pored mašina za izvlačenje u pogonima izvlačionica prisutan je određen broj raznih pomoćnih uređaja za: odmotavanje kotura, transport žice, šiljenje žice, namotavanje žice i zavarivanje krajeva koturova kao i različiti alati - držači matrica, klješta.<sup>22,26-30</sup>

### **3.3.2. Tehnologija izvlačenja šipki i cevi**

Šipke se izvlače kroz otvor vučne matrice pri čemu se prethodno zašiljeni kraj šipke stavlja u otvor matrice, zahvata čeljustima vučne klupe i izvlači u pravoj liniji. Sam postupak se razlikuje od postupka izvlačenja žice samo time što se šipke izvlače na vučnim klupama u pravim i definisanim dužinama.<sup>28,31,32</sup>

Izvlačenje cevi se razlikuje od izvlačenja žice i profila po tome što se menja prečnik i debljina zida cevi.<sup>14,29-32</sup> Izvlačenje cevi se vrši raznim postupcima koji se, pored tehnoloških karakteristika, razlikuju i time što su osobine i dimenzije vučenih cevi zavisne od primenjenog postupka. Osnovni postupci za izvlačenje cevi su:

- izvlačenje bez trna,
- izvlačenje sa trnom,
- izvlačenje na šipki,
- izvlačenje sa letećim trnom.

Definisanje plana provlaka kod šipki i cevi na vučnim klupama vrši se na osnovu plastičnosti i snage uređaja jer se svaki provlak odvija posebno na principu jednostepenog izvlačenja.<sup>22,29-32</sup> Postavljanje svakog plana provlaka i tehnologije izvlačenja vrlo je specifično i mora uzeti u obzir zahteve koji se traže od samog vučenog proizvoda (prečnik, profil, čvrstoća, kvalitet površine...), osobine polaznog poluproizvoda, karakteristike vučnog uređaja i matrice, vrstu podmazivanja. Pored toga na konačne osobine proizvoda pored tehnologije izvlačenja znatno utiče i završna

termička obrada, koja se mora uklopiti u tehnologiju izvlačenja. Sam postupak proračuna plana provlaka mora da obuhvati i definiše sledeće:

- prečnik polaznog poluproizvoda i njegove minimalne mehaničke osobine, kao bazu za ocenu ojačavanja deformacijom,
- određivanje ukupno potrebne deformacije za dobijanje tražene dimenzije sa jedne i zahtevnih mehaničkih osobina vučenog proizvoda sa druge strane,
- izbor stepena deformacije po provlacima, odnosno pojedinačnih izduženja, vodeći računa o kvalitetu metala, stepenu prethodne obrade i tehnološkim mogućnostima uređaja za izvlačenje,
- na osnovu poznatih vrednosti ukupne i pojedinačnih deformacija određuje se broj provlaka, specificiraju potrebni uređaji za izvlačenje,
- određuju se prečnici šipke ili cevi na izlazu i ulazu iz svakog provlaka na osnovu čega se odabiraju vučne matrice, određuju sredstvo i način podmazivanja i po potrebi hlađenje matrica.

Prema načinu kretanja šipki i cevi svi uređaji za izvlačenje mogu se podeliti u dve osnovne grupe.<sup>22,29-34</sup> Prvu grupu čine vučne klupe sa pravolinijskim kretanjem metala, koje se koriste u najširem obimu za izvlačenje šipki, cevi i profila, koji se zbog veličine prečnika ne mogu namotavati na bubanj.

Drugu grupu čine mašine za izvlačenje sa namotavanjem proizvoda u kotur na vučnom bubnju. Upotrebljavaju se za proizvodnju šipki prečnika od 16 mm do 20 mm i cevi prečnika do 25 mm. Izvlačenje većih prečnika u koturovima stvara teškoće zbog zahtevnog povećanja prečnika vučnog bubnja koji je proporcionalan maksimalnom prečniku vučene cevi ili šipke. Ovim postupkom se izvlače cevi i šipke većih dužina.

### **3.4. Uticaj deformacije na strukturu i svojstva metala**

Pri plastičnoj deformaciji metala, usled nepovratnih promena u kristalnoj građi samog metala (povećanje broja defekata) dolazi do promena osobina metala, kao što su otpor deformaciji, električna provodljivost, duktilnost... Pri tome dolazi i do akumulacije izvesne količine energije utrošene za deformaciju. Količina energije raste kontinualno sa porastom deformacije, ali relativna količina akumulirane energije opada sa porastom



ukupno utrošene energije. Pri malim stepenima deformacije apsorbuje se oko 10% utrošene energije, dok se pri velikim stepenima deformacije apsorbuje oko 5%. Do smanjenja relativne količine apsorbovane energije sa povećanjem stepena deformacije dolazi zbog istovremenog delimičnog iščezavanja defekata i obrazovanja novih defekata.<sup>19,20,21,35,36</sup>

### **3.4.1. Promene u mikrostrukturi i substrukтури**

Uticaj plastične deformacije na mikrostrukturu manifestuje se promenom oblika zrna i pojavom tragova klizanja.<sup>18</sup> Tragovi klizanja predstavljaju presek aktivnih kliznih ravni i površine uzorka. Pojavljuju se u obliku grupe pravih linija koje su međusobno približno paralelne u jednom zrnju. Linije se u početku, pri manjim stepenima deformacije, zapažaju samo u najpovoljnije orijentisanim zrnima. Tek sa povećanjem deformacije linije klizanja postaju vidljive i u nepovoljnije orijentisanim zrnima. Pri znatno većim stepenima deformacije iščezavaju pravolinijski tragovi klizanja jer rotacijom zrna usled primenjenih većih napreznja dolazi do aktiviranja i drugih sistema klizanja.<sup>18</sup>

Linije klizanja pod elektronskim mikroskopom se vide kao veći broj grupa tankih linija. Zato se linije vidljive pod elektronskim mikroskopom, pri metalografskoj analizi, mogu nazivati trakama klizanja.

Trake klizanja dele kristal na delove, koji se sa razvojem deformacije pomeraju jedni u odnosu na druge. Posledica ovih pomeranja je pojava izduženja zrna u pravcu deformacije. Usled vrlo velikih deformacija zrna postaju toliko izdužena da se nagrizanjem njihove granice ne mogu otkriti, jer brzina rastvaranja na granici i u zapremini zrna postaje jednaka zbog velikog broja defekata po celoj zapremini.<sup>18</sup>

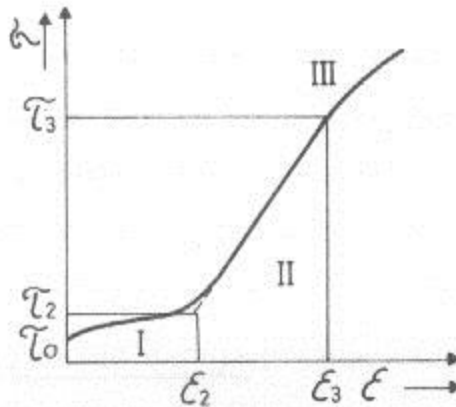
Rentgenska ispitivanja i ispitivanja elektronskim mikroskopom su pokazala da se sa razvojem deformacije zrna razbijaju na blokove dimenzije od  $10^{-3}$  cm do  $10^{-4}$  cm. U substrukтури metala su vidljive guste dislokacione mreže koje razdvajaju blokove (subzrna) unutar kojih se je sačuvala relativno pravilna građa kristala.

### 3.4.2. Ojačavanje metala pri hladnoj plastičnoj deformaciji

Karakteristična pojava za metale podvrgnute hladnoj plastičnoj deformaciji je da se smicajno naprezanje povećava sa povećanjem smicajne deformacije, što nastaje kao posledica povećanja otpora kristala prema daljoj deformaciji. Ova pojava je poznata kao deformaciono ojačavanje. Radi lakšeg praćenja deformacionog ojačavanja vrši se konstrukcija krivih napon - deformacija.

U opštem slučaju kriva ojačavanja može se podeliti na tri stadijuma ojačavanja. Širina pojedinih stadijuma, brzina deformacionog ojačavanja u okviru svakog stadijuma, kao i druge osobnosti krive ojačavanja zavise od orijentacije kristala, tipa kristalne rešetke, brzine deformacije, čistoće metala...<sup>34-36</sup>

Tri jasno definisana stadijuma ojačavanja se najčešće pojavljuju pri deformaciji kristala sa površinski centriranom kubnom rešetkom. Najnovija ispitivanja su pokazala da se prikazana kriva ojačavanja površinski centriranih kubnih rešetki na slici 6. može smatrati opštom za sve monokristale. Međutim, treba naglasiti da sva tri stadijuma nisu uvek prisutna i da razvoj svakog od njih može biti različit.



**Slika 6.** Kriva ojačavanja površinski centriranih kubnih rešetki

### 3.5. Promene u strukturi pri zagrevanju hladno deformisanog materijala

Hladno deformisani metal je termodinamički nestabilan na svim temperaturama. Nestabilnost je uzrokovana prisustvom različitih defekata unetih deformacijom.

Odstranjivanje tih defekata pri zagrevanju ostvaruje se različitim procesima, koji se odvijaju različitom brzinom i u različitim intervalima.<sup>35</sup> Razlikuju se tri stadijuma procesa uklanjanja posledica hladne deformacije pri zagrevanju:

1. *Oporavljanje.*
2. *Poligonizacija.*
3. *Rekristalizacija.*

Gorelik stadijume 1 i 2 svrstava u oporavljanje pri čemu prvi stadijum naziva odmorom, a drugi poligonizacijom.<sup>34</sup>

Pri zagrevanju deformisanog metala, strukture i osobine se postepeno menjaju, zavisno od temperature i vremena zagrevanja. Na nižim temperaturama odigravaju se procesi koji se nazivaju oporavljanje. U toku oporavljanja zadržava se deformisana struktura metala ali se u njoj smanjuje koncentracija grešaka i menja njihova raspodela.<sup>19,20,34,36</sup>

Osnovna razlika između oporavljanja i rekristalizacija je ta, što se u procesu oporavljanja menja raspored dislokacija, bez promene gustine dislokacija, a za vreme rekristalizacije se gustina dislokacija smanjuje (uklanjaju se granice subzrna).<sup>34,36</sup>

Rekristalizacija je proces stvaranja klica i rasta novih nedeformisanih zrna na račun deformisane strukture, a odigrava se na višim temperaturama. Pri tome dolazi do smanjenja zapreminske energije deformisanog kristala na račun smanjenja broja defekata u strukturi i uspostavljanja nove strukture karakteristične za nedeformisani metal. Pokretačka sila za rekristalizaciju je energija koja je akumulirana u deformisanom metalu, a koja se nije oslobodila u procesu oporavljanja. Proces rekristalizacije traje sve dok se deformisana struktura potpuno ne zameni novom nedeformisanom strukturom.<sup>19</sup>

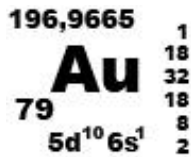
Proces stvaranja klica i rasta nedeformisanih zrna naziva se primarna rekristalizacija i predstavlja prvi stadijum rekristalizacije. Ako se metal i dalje zagreva granice zrna nastavljaju da se kreću, ali sporije. Pri tome se sve granice obično kreću približno istom brzinom, tako da zrna rastu skoro ravnomerno. Ovaj stadijum se naziva rast zrna. Međutim, pri nekim slučajevima pojedina zrna intezivno rastu na račun ostalih i postaju jako krupna. Ovo je stadijum sekundarne rekristalizacije. Pri rekristalizaciji se granica tečenja i čvrstoća naglo smanjuju a povećava se plastičnost.

### **3.5.1. Uticaj rekristalizacije na osobine metala**

U procesu rekristalizacije dolazi do promena osobina metala karakterističnih za deformisano stanje. Ove promene osobine mogu biti kombinovani efekti oporavljanja, rekristalizacije i daljeg rasta zrna. Pri zagrevanju se osobine metala menjaju u suprotnom pravcu u odnosu na promene pri hladnoj deformaciji, to jest smanjuju se vrednosti za pokazatelje otpora deformaciji, a raste plastičnost metala. Fizičko - hemijske osobine se vraćaju na vrednosti karakteristične za nedeformisano stanje već u procesu oporavljanja.<sup>19,34,36</sup>

## 4. ZLATO, NJEGOVE OSOBINE, METODE ODREĐIVANJA I DIJAGRAMI STANJA

### 4.1. Hemijske i tehnološke osobine zlata



Zlato (*aurum*, Au) je vrlo redak element i u Zemljinoj kori se nalazi u količini koja je manja od 1/10 količine srebra. U prirodi ga nalazimo gotovo isključivo u metalnom obliku, najčešće u kremenim žilama (primarna nalazišta) ili pesku reka (sekundarna nalazišta) gde ga je voda nanela trošenjem zlatonosnih slojeva. Male količine zlata nalaze se često kao pratioci srebrnih, olovnih, sulfidnih i bakarnih ruda. Zlato se nalazi u šestoj periodi i Ib grupi periodnog sistema elemenata sa atomskim brojem 79, spada u takozvane d-elemente i ima sledeću elektronsku konfiguraciju:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$ . Relativna atomska masa  $A_r$  (Au) je 196,9665 g/mol, a zapreminska masa zlata je 19,3 kg/dm<sup>3</sup>.

Za razliku od ostalih metala dragoceni metali, među njima i zlato poseduju različite fizičko-hemijske osobine i to: visoka elektro i toplotna provodljivost, dobra katalitička svojstva, visoka korozivna otpornost u različitim agresivnim sredinama, dobro podnose visok stepen hladne deformacije pri plastičnoj preradi i imaju lep dekorativni izgled, te su stoga oni našli široku primenu u raznim granama medicine, tehnike, tehnologije, hemije, fizike, umetnosti, pa i modne industrije. Ono što je kod njih, nazovimo mana, su relativno niske mehaničke osobine te se stoga oni legiraju sa drugim dragocnim ili nedragocnim metalima čime se postižu željene mehaničke osobine.<sup>37-40</sup> U grupu dragocenih metala spadaju zlato, srebro, platina i paladijum.

Zlato se danas najviše koristi za izradu nakita, zatim kao vid štednje i investicije (rezerve zlatnih poluga su osnov ekonomske stabilnosti zemalja), a sve više ima upotrebu u izradi visokotehnoloških elektrokomponenti.<sup>6</sup>

Kao elementarna supstanca, zlato je metal sjajne žute boje.<sup>40-43</sup> Veoma je mekano i može se izvlačiti u najfinije žice ili listiće izvanredno male debljine. Zlatni listići mogu biti debljine od 10<sup>-5</sup> mm (oko 350 atoma). Na vazduhu je zlato apsolutno stabilno i sa kiseonikom se ne spaja ni na kojoj temperature.<sup>37,39,42-45</sup>

Na temperaturi od 298 K (25° C) zlato ima površinski centriranu kubnu rešetku sa konstantom rešetke  $a = 4,07855 \text{ \AA}$ . Gustina zlata pri sobnoj temperaturi iznosi  $19,299 \text{ g/cm}^3$ , a ona se sa promenom temperature menja. Temperatura topljenja zlata je 1336 K (1063° C) pri standardnom pritisku, a temperatura ključanja je 3353 K (3080° C). Kod topljenja čestica zlata čiji je radijus manji od 50 mikrona, temperatura topljenja se smanjuje sa smanjenjem veličine čestice  $r$  od 0,9 od temperature topljenja pri standardnim uslovima.<sup>38,44,45</sup>

Koeficijent linearnog širenja je najveći kod zlata u odnosu na druge dragocene metale. Promene koeficijenta linearnog širenja ispod 293 K (20° C) su vrlo velike, a na temperaturi iznad 293 K zavisnost koeficijenta linearnog širenja je gotovo linearna. Toplotna provodljivost zlata pri 293 K iznosi  $315 \text{ W/mK}$ , koja sa povećanjem temperature linearno opada. Prisustvo primesa ili legirajućih elemenata utiče na smanjenje toplotne provodljivosti.<sup>39,44,45</sup>

Specifičan električni otpor pri temperaturi 293 K je  $2,45 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ . Legirajući elementi i primese povećavaju električni otpor zlata, tako da najveći uticaj na porast imaju V, Ti, Nb i Ta a najmanji uticaj na porast imaju Ag, Cu i Pd.<sup>38,44,45</sup>

Mehanička svojstva kod zlata su relativno niska u odnosu na druge metale: zatezna čvrstoća je reda veličine  $130 \text{ N/mm}^2$ , dok je relativno izduženje 50% u odžarenom stanju a granica tečenja iznosi  $20 \text{ N/mm}^2$ . Zlato u toku hladne deformacije relativno slabo ojačava jer je sklono rekristalizaciji u toku deformacije. Dodatak legirajućih elemenata ili primesa utiče na povećanje mehaničkih svojstava, odnosno povećanje zatezne čvrstoće i tvrdoće, gde najmanji uticaj ima Ag i Pd, dok najveći uticaj imaju Co, Ni i Pt.<sup>40,41,44,45</sup>

Temperatura rekristalizacije za čisto zlato je relativno niska u odnosu na druge metale. Veliki uticaj na temperaturu rekristalizacije ima čvrstoća zlata. Hladno deformisano zlato sa 99,99% čistoće rekristališe na sobnoj temperaturi, dok dodatak 0,01% Cu povećava temperaturu rekristalizacije na 413 K (140° C) kao i dodatak 0,25% Ag, ali dalje povećanje sadržaja srebra do 1% ne utiče na dalje povećanje temperature

rekristalizacije. Bizmut, aluminijum, silicijum, antimon i nikel u koncentraciji od 0,01% imaju najveći uticaj na povećanje temperature rekristalizacije a Cu, Ag i Pd u pomenutoj koncentraciji nemaju uticaj na povećanje temperature rekristalizacije.<sup>40-42</sup> Zbog ovih osobina pokazuje dobru livkost.<sup>43</sup>

Hemijske osobine zlata bliže su osobinama platininskih metala nego srebru iako se po Mendeljevom periodnom sistemu elemenata nalaze u istoj grupi.<sup>37,42,44,45</sup> Elektroadni potencijal Au-Au (III) iznosi -1,5V. Usled tako visoke vrednosti potencijala na zlato ne deluje razblažena i koncentrovana HCl, HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. HCl može da rastvara zlato u prisustvu oksidacionih sredstava kao što su oksid MgO, gvožđe(III)-hlorid (FeCl<sub>3</sub>) ili kiseonik (pri visokoj temperaturi i pritisku).

Zlato se lako rastvara u: carskoj vodi (smeša HNO<sub>3</sub> i HCl), hlornoj vodi (smeša H<sub>2</sub>O i Cl<sub>2</sub>), bromnoj vodi (H<sub>2</sub>O i Br<sub>2</sub>), HBr (nezatno pri sobnoj temperaturi), rastvoru joda sa kalijum jodidom (KI + I<sub>2</sub>), rastvoru ferohlorida i hlorovodonične kiseline (FeCl<sub>3</sub> + HCl) - nezatno pri sobnoj temperaturi, rastvoru cijanida KCN, NaCN (u prisustvu kiseonika i drugih oksidacionih sredstava), hloru (pri temperaturi većoj od 420 K), acetilenu (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pri 753 K).

Reagensi koji ne reaguju sa zlatom su: voda i vazduh, azotna kiselina, selenova kiselina, sumporna kiselina, sorna kiselina, hlorna kiselina (HClO<sub>4</sub>) do 370 K, razni rastvori NaOH, KOH, vodonik-sulfid (H<sub>2</sub>S), hlor do 420 K, vinska kiselina, limunska i sirćetna kiselina.

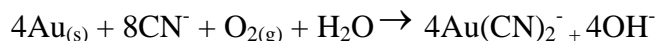
Brzina korozije zlata i legura zlata zavisi od sredine, temperature i vremena. Najveća korozija zlata je u carskoj vodi, pa onda u bromnoj vodi, a najslabija u suvom jodu, fluorovodoniku, bakar-sulfatu i vodonik-sulfidu. Legure zlata imaju izraženije korozivne osobine sa obzirom na njihovu široku primenu i manju korozivnu postojanost. Zlato se može legirati sa velikom količinom srebra ili neplemenitih metala, a da se pri tom ne izazove veliko smanjenje korozione postojanosti pri sobnoj temperaturi. Prema rezultatima ispitavanja legura sa zlatom do 50% (atomskih) dodatak Cu i Ag ne smanjuje korozionu postojanost u agresivnim sredinama. Legure sa manjim

sadržajem zlata od 50% (atomskih), korodiraju dosta brzo u agresivnim sredinama. Što je sadržaj zlata u leguri manji, stepen hladne deformacije i temperature starenja više utiču na koroziju. Stvaranje tamne prevlake patine pri reakciji sa sumporom ili vodonik-sulfidom ima veliko značenje kod zlatnih legura za nakit i kontakte sa manjim procentom zlata. U gradskim sredinama gde je sumporom zagađena atmosfera korozija legure Au-Ag ravnomerno se smanjuje od maksimalne vrednosti, kod čistog Ag, do minimalne vrednosti kod legure Au+30% Ag. Postojanost legure Au-Ag i Au-Cu sa porastom temperature i vlažnosti, prema stvaranju patine naglo se smanjuje.<sup>38,40,42,44,45</sup> Nakit napravljen od zlatnih legura osim lepog izgleda mora da bude koroziono otporan na veoma agresivne sredine i na ljudski znoj.

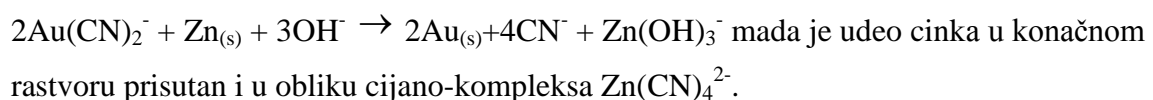
Prema potencijalu parcijalne redoks reakcije  $Au_{(s)} \leftrightarrow Au^+ + e^-$ ;  $E^0 = -1,7$  V, zlato vrlo teško oksiduje. Zapravo, oksidacija zlata do stupnja oksidacije +1 može se provesti samo u prisutnosti nekog liganda ( $CN^-$  ili  $SCN^-$  jon) koji sa zlatom(I) daju stabilne komplekse. Oksidacija zlata do stupnja oksidacije +3 lakša je, ali je potencijal redoks jednačine još uvek nepovoljan za oksidaciju:  $Au_{(s)} \leftrightarrow Au(III) + 3e^-$ ,  $E^0 = -1,5$  V pa se stoga otapanje zlata u zlato(III) spojeve može izvršiti samo u prisutnosti jona koji sa zlatom(III) daju stabilne kompleksne spojeve, kakav je na primer hlorid jon u čijem prisustvu se zlato lakše rastvara što se vidi iz potencijala redoks jednačine:  $Au_{(s)} + 4Cl^- \leftrightarrow AuCl_4^- + 3e^-$ ;  $E^0 = -1,0$  V. Zato se u tim uslovima zlato rastvara sa nitrat jonom, to jest u smeši hlorovodonične i azotne kiseline u odnosu 3:1, takozvanoj carskoj vodi ili zlatotopki:  $Au_{(s)} + 4H^+ + NO_3^- + 4Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + NO_{(g)} + 2H_2O$ .

## 4.2. Načini dobijanja zlata

Najčešće se dobija iz primarnih i sekundarnih nalazišta ekstrakcijom pomoću cijanidnog postupk:<sup>40,41</sup>



gde kiseonik oksiduje zlato uz prisustvo cijanidnog jona. Taloženje zlata vrši se iz baznog rastvora redukcijom sa cinkom:





Nešto zlata dobija se i iz anodnog mulja koji zaostane posle elektrolitske rafinacije bakra i srebra. Radi dobivanja čistog zlata sirovo zlato rastali se u anodne blokove i rafinira elektrolitskim postupkom sa rastvorom tetrahloroauratne (III) kiseline.<sup>38,44,45</sup>

Zbog velike vrednosti zlata na svetskoj berzi i skupih postupaka dobijanja, u današnje vreme se sve više razvijaju reciklažne metode za izdvajanje zlata i drugih dragocenih metala iz jedinjenja ili komponenti u kojima su već bili upotrebljeni, kao i iz samog juvelirskog otpada.<sup>46-49</sup>

Neke studije pokazuju profitabilnost reciklaže zlata i drugih dragocenih metala iz štampanih ploča koje se koriste u elektrohemijskoj industriji (kompjuteri, telefoni, procesori..).<sup>46</sup> Stoga danas po istraživanjima a i u praksi reciklaža zlata iz E-otpada predstavlja i sa tehničke i sa ekonomske strane unosan posao. Ova oblast se u današnje vreme sve više razvija.<sup>46-49</sup>

### **4.3. Mogućnost ispitivanja zlata i drugih dragocenih metala**

Za detekciju prisustva i određivanje masenog udela dragocenih metala u hemijskim jedinjenjima koriste se sada već standardizovane metode koje se mogu podeliti na destruktivne i nedestruktivne. U destruktivne metode (mora se uzorak-predmet trajno oštetiti i ne može se vratiti u prvobitno stanje) spadaju metoda kupelacije za određivanje zlata, određivanje platine rastvaranjem u carnoj vodi uz dodavanje hlorovodonične kiseline, kao i Volhardova i potenciometrijska metoda za određivanje srebra. Sve ove metode odlikuju se velikom tačnošću ali imaju veliko vreme izvođenja. Nedestruktivna metoda x-ray fluorescencija (XRF) i emisiona disperzivna spektrometrija (EDS) (uzorak-predmet se ne oštećuje) se sve više primenjuje jer skraćuje vreme analize ali nema tačnost kao spomenute nedestruktivne metode. Indukovana spregnuta plazma-atomska emisiona spektroskopija (ICP-AES) sve više nalazi primenu pri određivanju dragocenih metala.<sup>50-52</sup>

ICP-AES je relativno nova metoda emisione spektrohemijske analize koja koristi ICP kao izvor pobuđivanja u kombinaciji sa spektrometrima. Zbog visoke temperature plazme, metoda može da se u principu koristi za određivanje svih elemenata periodnog

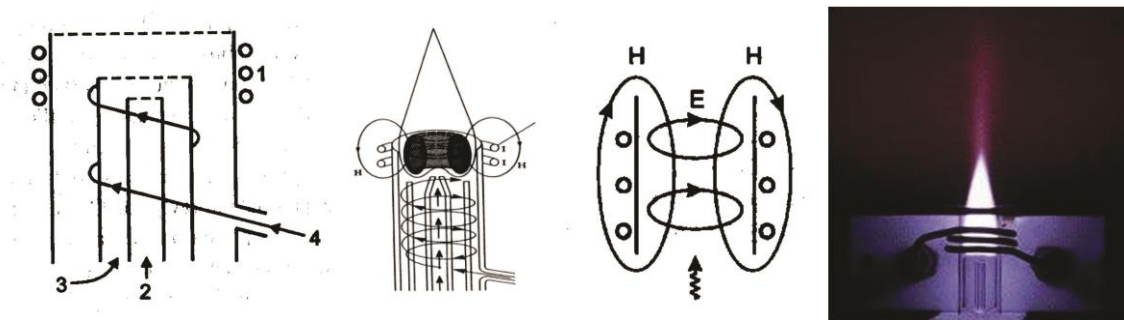
sistema, osim za Ar. Takođe, upotrebom hidridne tehnike mogu se odrediti niske koncentracije elemenata koji grade hidride (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn i Te). Međutim, ona je donekle ograničena u praksi pošto određivanje nekih elemenata zahteva posebne uslove (npr. radioaktivnih) ili posebnu optiku (kao što su Cl, Br, i F), ili se određuju sa manjom osetljivošću nego pomoću drugih metoda (kao N ili Rb).

#### 4.3.1. Mehanizam i princip rada ICP-AES

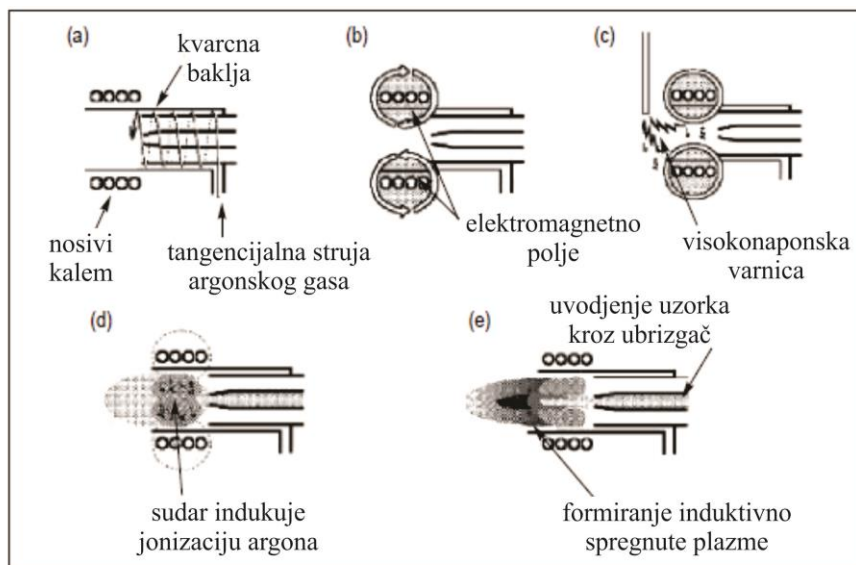
Kao izvor pobuđivanja se koristi induktivno spregnuta plazma ili skraćeno ICP (Inductively Coupled Plasma). Osnovna osobina izvora je da svojom energijom dovede atome u stanje u kome su sposobni da emituju zračenje. U tom smislu svaki izvor prilagođen za potrebe kvalitativne i kvantitativne spektrohemijske analize mora da obezbedi isparavanje uzorka kada je u tečnom ili čvrstom stanju, atomizaciju čestica pare na slobodne atome i pobuđivanje atoma. Prema definiciji plazma je jonizovan gas koji se zbog jedinstvenih osobina smatra posebnim agregatnim stanjem materije uz čvrsto, tečno i gasovito stanje. Slobodna naelektrisanja (katjoni i elektroni) čine plazmu električno provodljivom zbog čega ona snažno oseća uticaj elektromagnetnog polja. To je bezelektrodna argonska (ređe azotna) plazma koja radi na atmosferskom pritisku, a održava se induktivnim sprežanjem sa radiofrekventnim elektromagnetskim poljem.<sup>50,51</sup> Plazmenik koji je prikazan na slici 7 se sastoji od tri koncentrične kvarcne cevi kojima struji argon ukupne brzine između 5 i 20 L min<sup>-1</sup>. Prečnik najveće cevi je približno 2,5 cm. Kroz unutrašnju cev se uvodi uzorak, najčešće u obliku rastvora koji se prevodi u fini aerosol pomoću struje argona od približno 1 L min<sup>-1</sup>. Ar za formiranje plazme (obezbeđuje primarne elektrone i jone) uvodi se kroz srednju cev dok se termička izolacija (neophodna da bi se izbeglo topljenje kvarcne cevi) postiže tangencijonalnim uvođenjem struje argona kroz spoljašnju cev gorionika (prečnika 15-30 mm), brzinom od ~10 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Ova struja hladi zidove kvarcne cevi ali takođe i stabilizuje i centriraju plazmu.<sup>49,50</sup>

Oko spoljašnje kvarcne cevi obmotana su 3-4 navoja indukcionog kalema vezanog za radiofrekventni generator frekvencije od 5-50 MHz i izlazne snage 1-5 kW. Visokofrekventna struja koja protiče kroz indukcioni kalem stvara oscilatorno magnetno

polje H koje indukuje elektrone u gasu koji protiče unutar kvarcne cevi. Oni se ubrzavaju vremenski promenjivim električnim poljem, što dovodi do zagrevanja i dodatne jonizacije. Kako u početku u Ar nema naelektrisanih čestica plazma se uspostavlja kratkim uključivanjem Teslinog pražnjenja. T plazme varira od 6000-10000 K i opada sa visinom iznad indukcionog kalema tako da se za svako određivanje može odabrati pogodna visina na kojoj će se vršiti posmatranje. Ceo ovaj postupak formiranja indukovano kuplovane plazme prikazan je na slici 8.



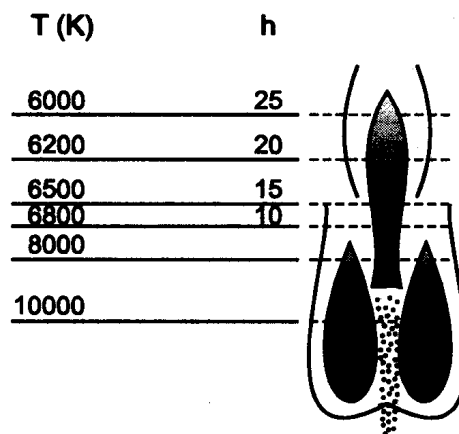
**Slika 7.** Plazmenik – gorionik: 1) navoji, 2) Ar sa uzorkom, 3) Ar za obrazovanje plazme, 4) Ar za hlađenje



**Slika 8.** Formiranje indukovano kuplovane plazme

Zbog visokih temperatura u ICP izvorima dobijaju se dosta složeni spektri. Tipična plazma ima vrlo intenzivno, blistavo belo jezgro prekriveno repom sličnom plamenu.

U plazmi mogu da se razlikuju tri oblasti različitih spektralnih osobina (slika 9): visokotemperaturno jezgro u čijem centralnom delu (kanalu plazme) uzorak podleže efikasnom isparavanju i atomizaciji, analitička zona koja se nalazi 15-20 mm iznad indukcionog kalema, u kojoj se pobuđuje većina elemenata i, niskotemperaturni deo – rep plazme, u kome se pobuđuju elementi sa niskim energijama pobuđivanja. Spaktar jezgra plazme sadrži atomske linije argona i intenzivan kontinuum prouzrokovan usporavanjem naelektrisanih čestica pri kretanju. Zbog toga ova zona nije pogodna za analitičku primenu. Druga zona je glavna analitička oblast. Pri dovoljno velikom protoku argona kroz spoljašnju cev, pozadinsku emisiju ove zone čine samo linije ArI i donekle trake radikala OH. Zbog znatnog temperaturnog gradijenta u ovoj oblasti, dobijeni spektar sadrži jonske i atomske linije elemenata sa veoma različitim energijama pobuđivanja koje leže u Vis i UV oblasti. Treća zona – rep plazme, ima temperaturu blisku standardnim hemijskim plamenovima. Spektar ove zone sadrži uglavnom atomske linije elemenata sa niskim energijama pobuđivanja koje leže u Vis oblasti.



Slika 9. Temperature i zone

0,3 g uzorka se prenese u teflonski lončić i doda 4 ml koncentrovane  $\text{HNO}_3$ , 4 ml HF i 2 ml  $\text{HClO}_4$ . Teflonski lončić treba držati otvorenim oko 5 min do nestanka gasova. Lončić potom zatvoriti i preneti u mikrotalasnu peć. Program pripreme uzorka je sledeći: 5 min na 5 atm,  $130^\circ\text{C}$  (403 K), 600 W; 5 min na 10 atm,  $130^\circ\text{C}$ , 500 W; 5 min na 15 atm,  $130^\circ\text{C}$ , 500 W. Ohladiti, filtrirati u odmereni sud od 100 ml i dopuniti dejonizovanom vodom visoke čistoće (18.2  $\text{M}\Omega$  cm). Slepu probu pripremiti na isti način.

Nepoznata koncentracija analita određuje se standardnim postupkom upoređivanja analitičkog signala određivanog elementa u probi sa signalom analita u standardima. Za svaki određivani element potrebna je analitička prava. Standardne rastvore za konstruisanje kalibracione prave pripremiti razblaživanjem osnovnih rastvora pojedinačnih metala koncentracije 1000mg/l ili korišćenjem odgovarajućeg multistandarda.

Pre paljenja plazme, podesiti parametre analize na odgovarajuće vrednosti prikazane u tabeli 2.

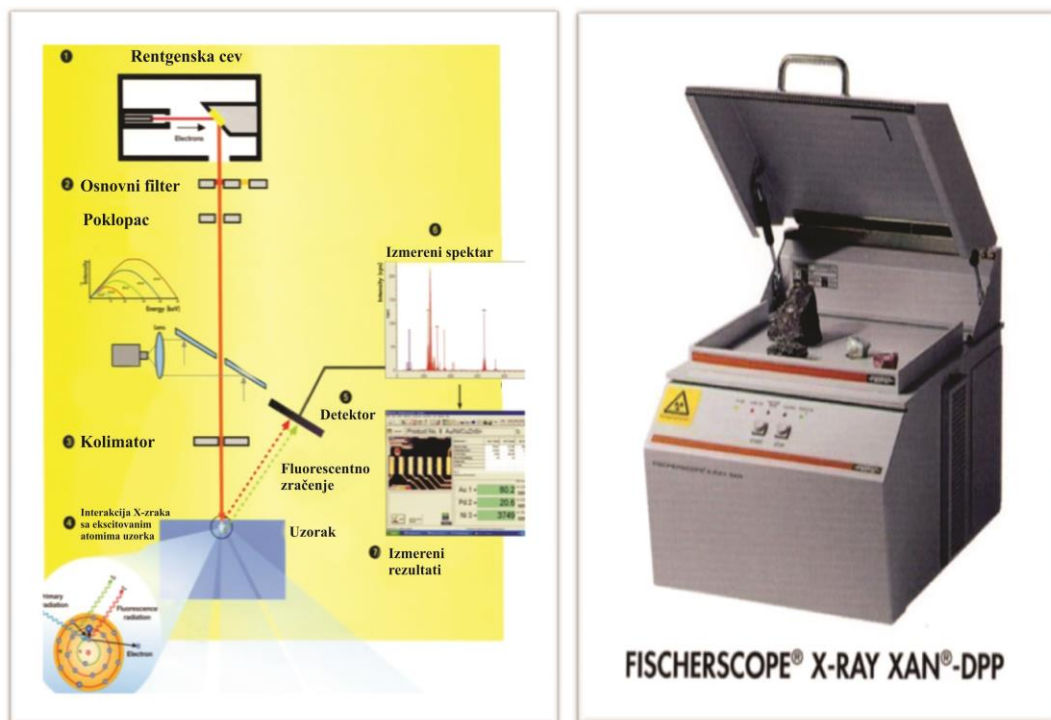
**Tabela 2.** Parametri metode

<b>Parametri metode</b>	
<b>RF snaga plazme</b>	1150 W
<b>Protok gasa u raspršivaču</b>	0,65 l/min ili 0,2 MPa
<b>Protok gasa za hlađenje</b>	14 l/min
<b>Protok gasa za obrazovanje plazme</b>	0,5 l/min
<b>Brzina pumpe</b>	50 rpm
<b>Vreme ispiranja</b>	30 s
<b>Pravac posmatranje plazme</b>	aksijalni

Izborom odgovarajuće talasne dužine (uzeti u obzir relativni intenzitet talasne dužine i moguće interferencije) za svaki od metala, konstruisati kalibracionu pravu i odrediti njihov sadržaj u uzorcima. Dobijeni spektri su rasuti od rešetke spektrometra i inteziteti linija se prate na određenim talasnim dužinama korišćenjem snimaka iz fotoaparata, koji su obrađeni i kontrolisani od strane računarskog sistema. Na osnovu inteziteta linija i talasnih dužina određuje se prisustvo i količina odgovarajućih elemenata.<sup>50,51</sup>

#### **4.3.2. Mehanizam i princip rada XRF metode**

Na slici 10 je prikazan mehanizam i princip rada ove metode koji se zasniva na emisiji X zraka.<sup>5</sup>



**Slika 10.** Mehanizam i princip rada XRF metode pomoću uređaja FISCHERSCOPE X-RAY XAN-DPP

1. X-Ray cev proizvodi (generiše) primarne X-zrake (primarna radijacija). Katoda zagrejana električnim putem emituje elektrone, koji dostižu izuzetno veliku brzinu (zbog primanja visoke voltaže), bombarduju anodni materijal.
2. Primarni filter može dodatno da poboljša prenošenje energije primarnog X-zračenja. Zaštitni poklopac (shutter) je smešten odmah pored primarnog filtera. Budući da je to deo zadužen za sigurnost uređaja on po potrebi onemogućava da primarno X-zračenje dođe do merne komore.
3. Naknadno eksitovano merno mesto unapred definisane veličine.
4. Primarno X-zračenje utiče na atome sa površine uzorka i u toku procesa udara elektrona iz unutrašnjeg elektronskog omotača. Elektroni iz spoljašnjeg elektronskog omotača prelaze u novonastala nepopunjena mesta i emituju fluorescentnu radijaciju sa karakterističnim vrednostima energija za određeni materijal.
5. Detektor disperzije energije meri energetska distribuciju fluorescentne radijacije. Višestepena elektronska kola procesiraju merne signale. Koriste se ili

proporcijalni brojači (cevni) ili poluprovodnički detektori u zavisnosti od dizajna instrumenta.

6. Spektralna analiza pokazuje linije ili pikove karakteristične za hemijske elemente u uzorku.
7. WinFTM Software računa debljinu prevlake i/ili rezultat analiza. Video slika uzorka je prikazana u WinFTM prozoru. Precizno pozicioniranje merne lokacije i mernog mesta je moguće zbog specijalno dizajniranog optičkog i X-Ray sistema.

#### **4.4. Ekološki bezkadijumski lemovi za zlatarstvo**

U zlatarstvu se za spajanje dve ili više površina izrađenih od zlatnih legura istog procenta zlata koriste zlatne legure takozvani lemovi istog procenta zlata ali različitog hemijskog sastava. Lemovi olakšavaju trajno vezivanje dva ili više metalna dela izrađenih od zlatnih legura istog procenta zlata, zagrevanjem na temperaturi višoj od temperature likvidusa lemova, ali nižoj od temperature solidusa materijala - legura istog porekla koje treba spojiti. Visoka temperatura likvidusa lemova može pri radu da izazove problem smanjenja mehaničkih osobina legura istog porekla i može da izbledi površinu nakita.

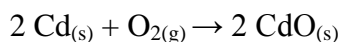
Izrada lemova za proizvodnju nakita, stavlja pred proizvođače nakita, pored drugih legiranih elemenata, i posebne zahteve, kao što su: niska tačka topljenja, dobra tečljivost, boja identična sa bojom osnovne legure, odgovarajuća čvrstoća, i sl., što zahteva posebnu tehničko-tehnološku obradu, te ovim radom, kompletna obrada ove problematike ne bi bila moguća.

Istorijski gledano lemovi su se dobijali topljenjem i mešanjem čistog zlata Au takozvanog fajna uz dodatak odgovarajuće količine srebra, bakra, cinka i kadmijuma. Kod nas u Srbiji i dan danas se u zlatarstvu upotrebljavaju lemovi sa određenim procentom kadmijuma zbog svojih dobrih metalurških osobina (vezivanje, razlivanje, postojanost, tvrdoća, duktilnost) kao i zbog smanjenja tačke topljenja legura istog procenta zlata kao što je sam i lem koji ih vezuje. Metali sa niskom tačkom topljenja

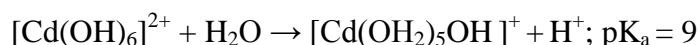
kao što je kadmijum 1070 K (797 °C) se koriste da bi smanjili tačku topljenja i da bi omogućili poželjne karakteristike vlažnosti. Ipak kadmijum je veoma štetan za ljudski organizam.<sup>8</sup>

Nekoliko studija je pokazalo da dim koji nastaje kao proces topljenja sadrži CdO koji iritira respiratorni sistem, absorbuje se kroz inhalaciju i koji u industrijskim procesima mora biti kontrolisan, jer je pritisak pare na temperaturi topljenja kadmijuma 1070 K veoma veliki. Od 01.07.2007. u Evropskoj Uniji je zabranjeno korišćenje kadmijuma u svim tehničko-hemijsko-metalurškim procesima, zbog njegovih kancerogenih osobina što je potvrdila i internacionalna agencija za istraživanje kancera.<sup>8</sup>

U zlatarstvu se kadmijum može zameniti sa manje topljivim metalima približnih karakteristika kao što su kalaj, indijum, galijum i cink. Dodavanje nekoliko procenata ovih elemenata smanjuje temperature topljenje ekoloških lemova. Takođe, rastvorljivost galijuma i indijuma je ograničena u multikomponentnim sistemima naročito bogatim srebrom. Ovi elementi neznajno utiču na temperaturu likvidusa ali smanjuju temperaturu solidusa u širokom polju topljenja. U ovom radu smo se bazirali na ispitivanje karakteristika bezkadmijumskih lemova za zlatarstvo sa odgovarajućim procentom indijuma In koji se koristi kao najbolja zamena kadmijumu. Pošto je u zlatarskoj proizvodnji već počela primena nekih novih ekoloških lemova ovaj rad predstavlja pokušaj da se malo više objasne neke tehnološke karakteristike ovih lemova.<sup>11,12</sup> Kadmijum-oksidi (nastaje zagrevanjem Cd u O<sub>2</sub>, a boja mu varira od zelene do crne) poprima strukturu NaCl.



Nerastvoran je u vodi i bazama, ali se rastvara u kiselinama. Dodavanjem razblaženih baza u vodeni rastvor sa Cd<sup>2+</sup>, taloži se beli Cd(OH)<sub>2</sub> koji se rastvara samo u koncentrovanim bazama dajući [Cd(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. U vodenim rastvorima, [Cd(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> je prisutan ali samo kao slabo kiseo; u koncentrovanim rastvorima, vodeni [Cd(OH)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> je prisutan.



Kadmijum ulazi u sastav velikog broja kompleksnih jedinjenja, kao što su [CdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Cd(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [CdCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> ...<sup>39,40</sup>



#### 4.5. Dijagrami stanja sistema jedinjenja sa Au

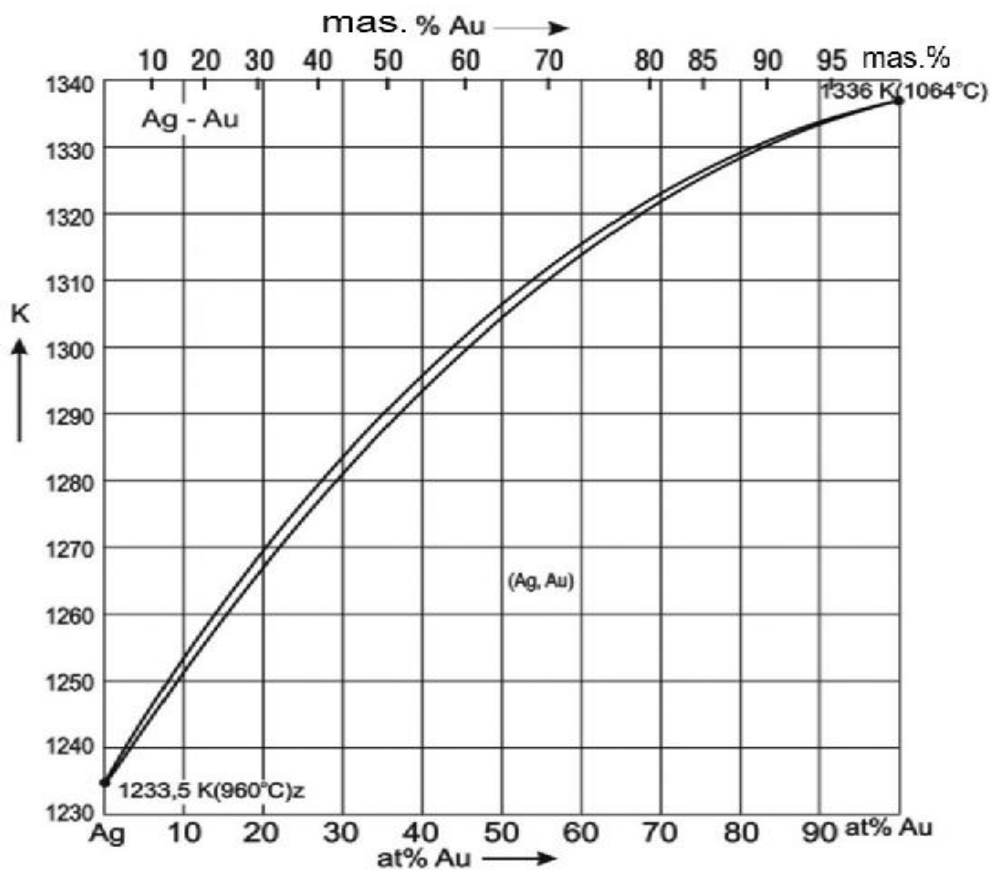
##### 4.5.1. Dvojni dijagrami stanja

Za proučavanje legura zlata za izradu nakita u ovoj disertaciji moramo imati uvid u dvojne, trojne i višekomponentne dijagrama stanja. Prvo se moramo prisjetiti i proučiti dvojne dijagrame stanja: Au-Ag, Ag-Cu i Au-Cu, koji predstavljaju osnovu i polazne postavke trojnog dijagrama.<sup>53,54</sup> Zlato, srebro i bakar, su elementi koji pripadaju I b – grupi Periodnog sistema elemenata.

U tabeli 3 prikazane su osobine ovih elemenata zajedno sa osobinama cinka, paladijuma i galijuma koji se koriste kao legirajući elementi za dobijanje nakita različitih boja i tehničko-metalurških karakteristika.

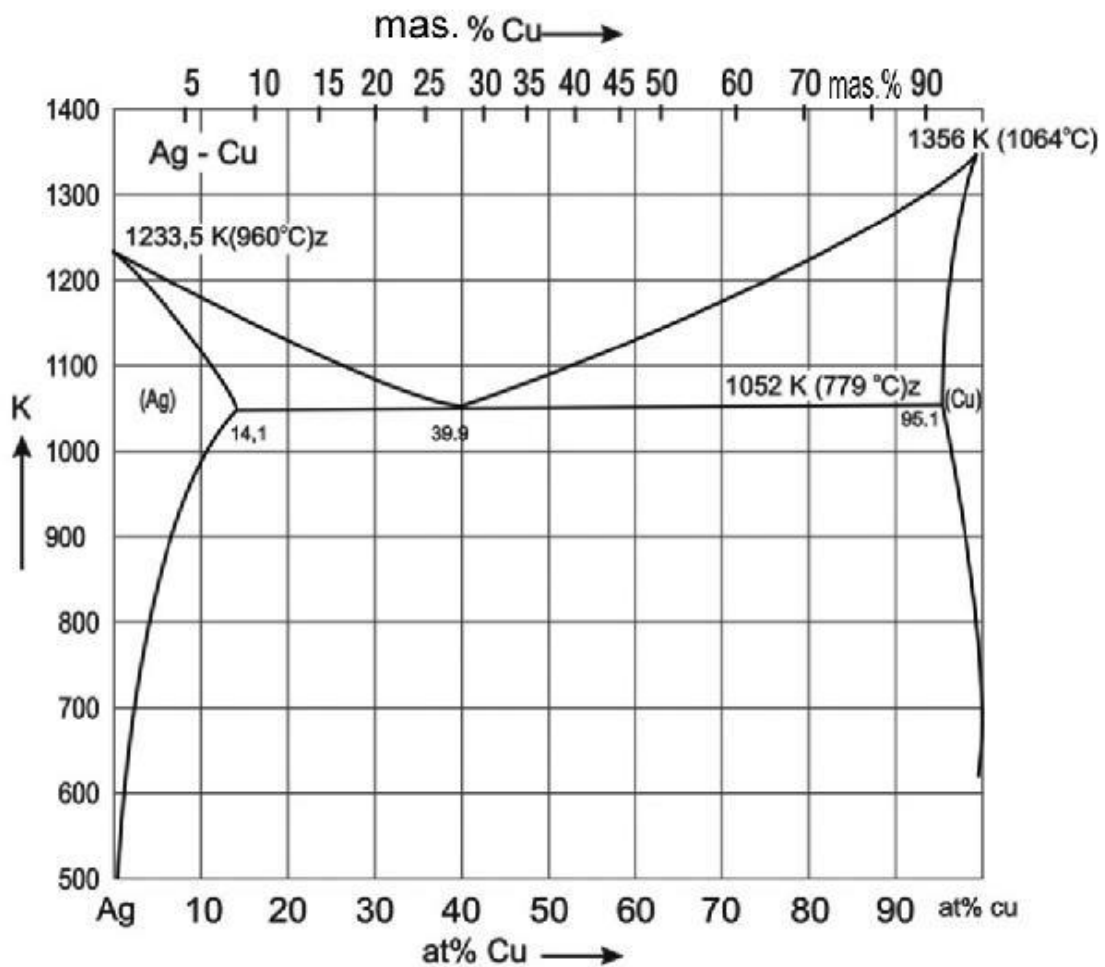
**Tabela 3.** Osnovne fizičke osobine elemenata koje se koriste pri izradi zlatnih legura.<sup>37,39</sup>

Osobina	Au	Ag	Cu	Zn	Pd
Grupa	Ib	Ib	Ib	IIb	VIIIb
Atomski broj	79	47	29	30	46
Atomska masa	196,97	107,87	63,55	65,39	106,49
Atomski prečnik pm	144,2	144,5	127,8	133,5	137,6
Gustina g/cm <sup>3</sup>	19,32	10,50	8,96	7,133	12,00
Kristalna rešetka	površinski centrirana	površinski centrirana	površinski centrirana	heksagonalna	površinski centrirana
Temperatura topljenja (°C)	1064,43	961,93	1083,00	419,60	1552,00
Boja	zlatna	srebrna	crveno-ružičasta	plavičasta	belo-metalna



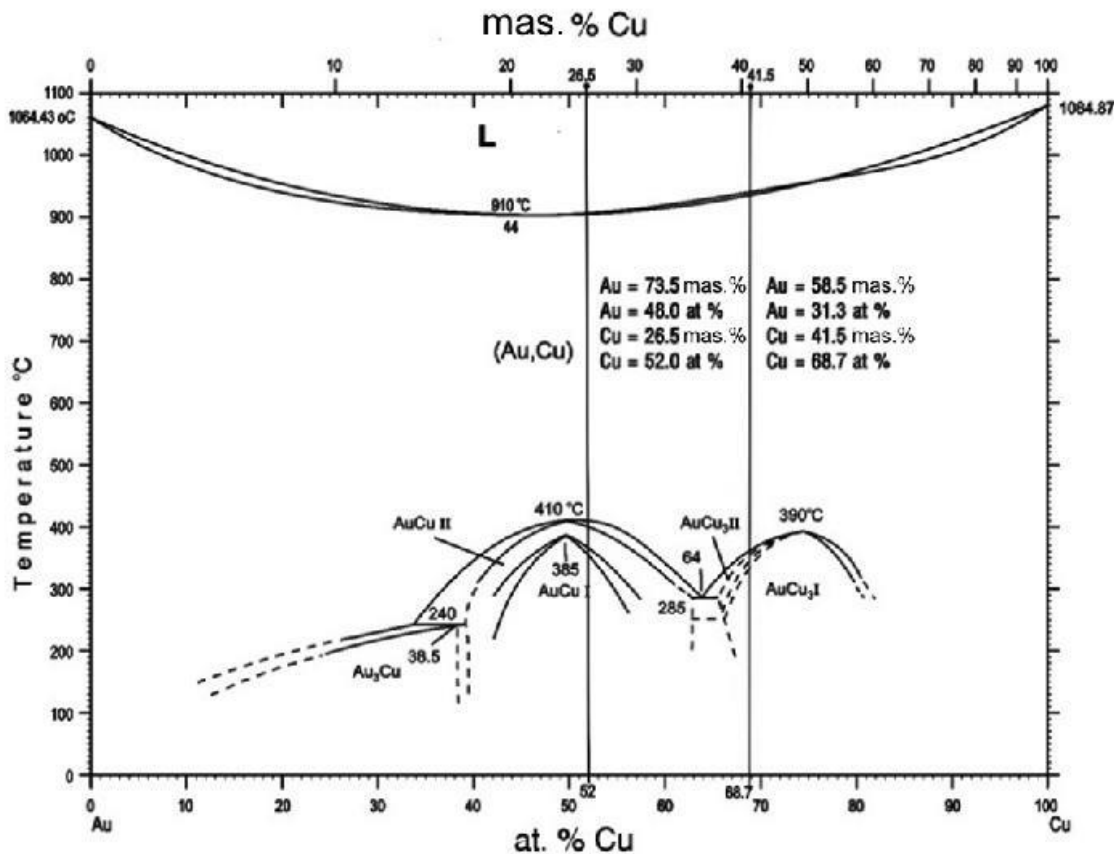
Slika 11. Dvojini dijagram stanja Ag-Au<sup>6,53,54</sup>

Kao što je prikazano na slici 11 u dvojnem sistemu Au-Ag postoji potpuna međusobna rastvorljivost komponenata u čvrstom stanju gde se obrazuje neprekidan niz čvrstih rastvora. Linije likvidusa i solidusa ujednačeno se snižavaju od tačke topljenja zlata, 1064°C (1337 K), pa do tačke topljenja srebra, 960°C (1223 K).<sup>45,55</sup> Legure ovog sistema su veoma mekane i plastične, imaju dobru livkost, kao i otpornost ka oksidaciji. Zbog niske vrednosti  $R_p \approx 215 \text{ N/mm}^2$  (slaba otpornost na kidanje), pri 50–60 at.% Ag, i pri relativnom izduženju 40–50%, male game boja, tehnička primana ovih legura relativno je ograničena na izradu elektrokontakta, dok se u proizvodnji nakita i u stomatologiji upotrebljavaju legure sa Cu, Zn i Pd.



Slika 12. Dvojni dijagram stanja Ag-Cu<sup>55</sup>

Na slici 12 se zapaža relativno prost eutektički dijagram stanja, gde se uočava ograničena rastvorljivost komponenti u čvrstom stanju. Sa povećanjem temperature primećujemo zavisnost rastvorljivosti bakra u srebru, u čvrstom stanju što određuje mogućnost ojačanja legura bogatih srebrom, kao posledicu raspada presićenog čvrstog rastvora srebra pri starenju. Iz ovoga proizilazi da legure ovog sistema sa različitim sadržajem bakra ponašaju različito.<sup>55</sup>



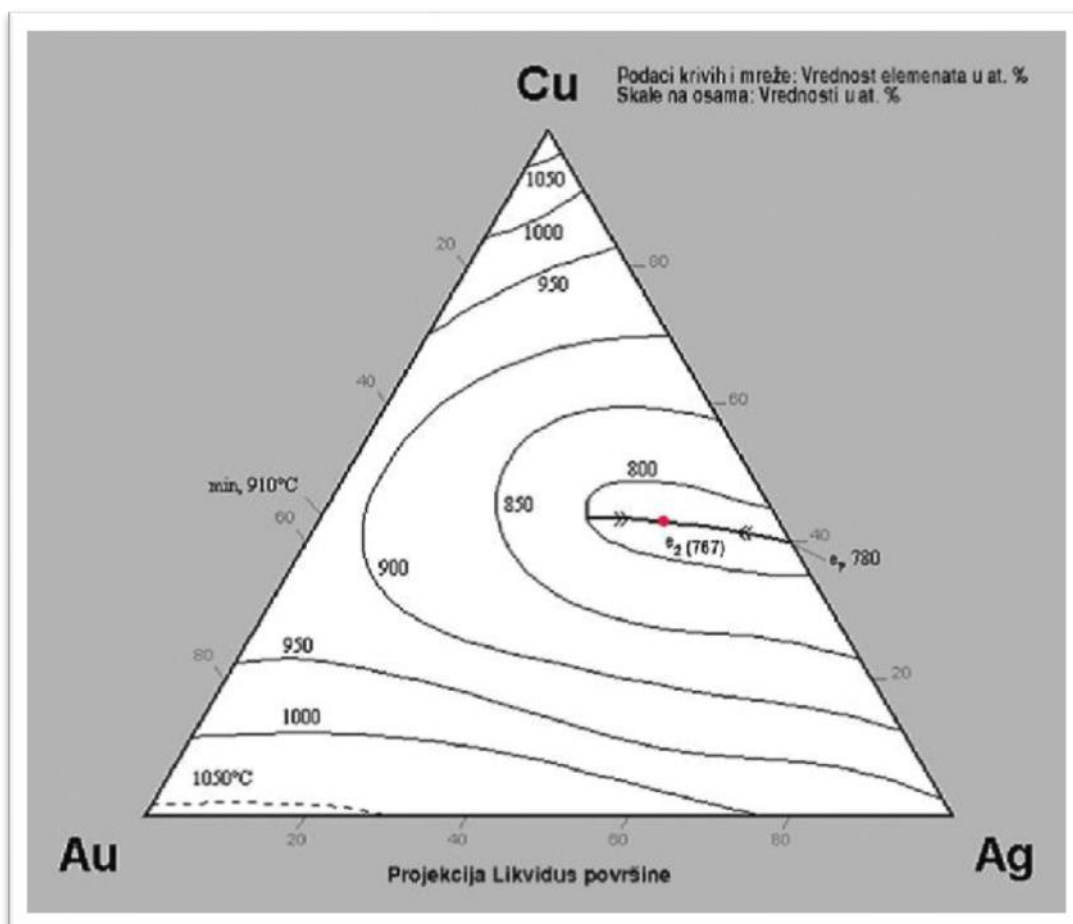
Slika 13. Dvojni dijagram stanja Au-Cu<sup>56,57</sup>

Na slici 13 prikazan je dvojni dijagram stanja Au-Cu koji ima sličnosti sa dijagramom Au-Ag, u zoni likvidus-solidus, ali su promene u čvrstom stanju složenije.<sup>56-58</sup> Gradeći niz rastvora, zlato i bakar se potpuno mešaju u tečnom stanju, gde je minimalna tačka topljenja 1183 K (910°C), i 44,0 at.% Cu, tj. na oko 80,0 mas.% Au, stoga imamo potpunu rastvorljivost u čvrstom stanju (prisutan je samo  $\alpha$ -čvrsti rastvor zlata i bakra).<sup>56-58</sup> Pošto i zlato i srebro kristališu površinski centriranom kubnom rešetkom nastaje supstitucijski čvrsti rastvor, gde su u površinski centriranoj kubnoj rešetki atomi statistički raspoređeni na određenim mestima. Komponente Au i Cu, ispod linije solidusa grade neprekidan niz čvrstih rastvora,<sup>36</sup> od potpunog očvršćavanja legure, sa minimalnom temperaturom solidusa oko 910°C, pa sve do oko 410°C, kada dolazi do pojave takozvanih superstrukture: Au<sub>3</sub>Cu, AuCu i AuCu<sub>3</sub>, što ovaj dijagram čini daleko složenijim u odnosu na dijagram stanja Au-Ag.

#### 4.5.2.- Trojni dijagrami stanja

Za izradu nakita nekad su se upotrebljavale se trokomponentne legure zlata a u novije vreme se sve više upotrebljavaju višekomponentne legure da bi se dobile odgovarajuće mehaničko-tehnološke osobine, ispratile sve zakonske regulative i zadovoljili osnovni kriterijumi vezani za lep izgled i odgovarajuću boju nakita. Po svojim tehnološko-hemijskim osobinama zlato može da se legira sa velikim brojem metala i nemetala. U industriji se u poslednje vreme sve više primenjuju legure sistema Au-Cu-Al, na šta ukazuju i neka nova istrživanja.<sup>59-61</sup> Kod izrade nakita osnov tih legura čini sistem Au-Ag-Cu.

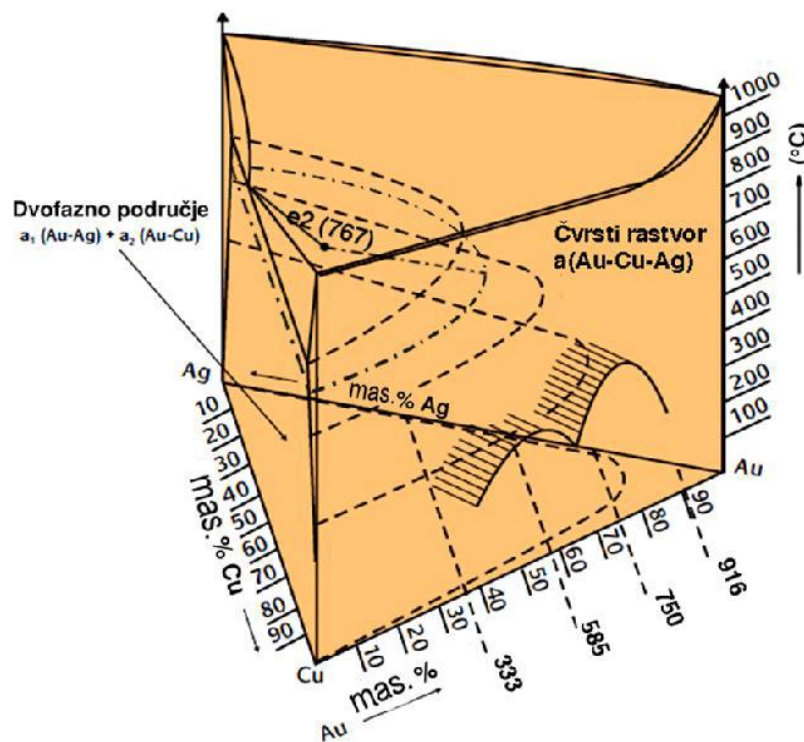
Legure sistema Au-Ag-Cu potpuno se rastvaraju u tečnom stanju, a veoma dobro u čvrstom sledeći adekvatne dijagrame dvojnih stanja koje čine osnov trojnih dijagrama stanja.



**Slika 14.** Temperature izotermi površine likvidusa u trojnom sistemu Au-Ag-Cu<sup>6,44,60</sup>

Sa slike 14 vidimo da najnižu tačku topljenja od 1040 K (767°C) ima trojni eutektikum legure kvantitativnog sastava  $Au_{14}Ag_{43}Cu_{43}$ . Ta eutektička tačka trojnog sistema Au-Ag-Cu pomera se prema uglu bogatim zlatom postepenim dodavanjem zlata, sa početkom od eutektičke tačke sa dvojnog dijagrama sistema Ag-Cu koji je prikazan na slici 15. Linija likvidusa Au-Cu ima svoj dvofazni minimum na dijagramu stanja na temperaturi od 1183 K (910°C), ima svoju projekciju u trojni dijagram stanja, a na temperaturi od 1053 K (780°C) prelazi u monovarijantan eutektikum koji se završava u eutektičkoj tački dijagrama dvojnog stanja Ag-Cu.<sup>56</sup>

Za najvažnije legure koje se koriste u izradi nakita na prostornom dijagramu sa slike 15. naznačeni su preseci izraženi u promilima.

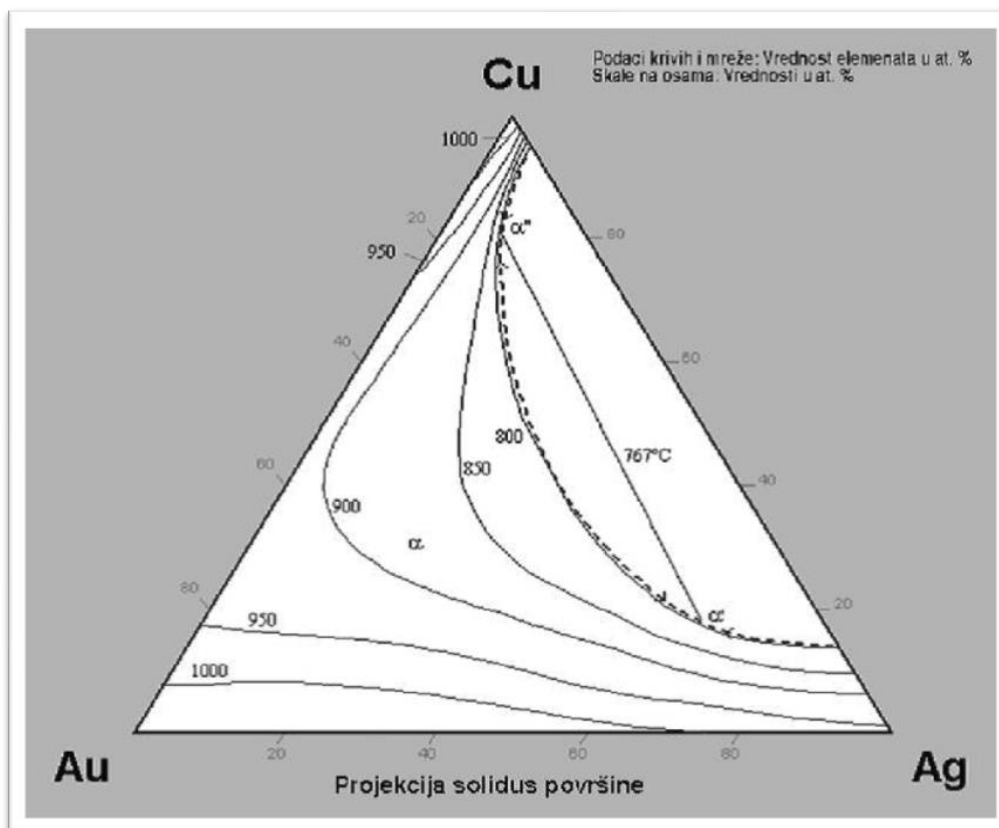


**Slika 15.** Prostorni izgled trojnog ravnotežnog dijagrama stanja Au-Ag-Cu<sup>6</sup>

Složenost ovakvog prostornog dijagrama onemogućuje nam detekciju svih mogućih faza i reakcije koje su dovele do njihovog nastanka, ali nam pomaže u razjašnjenju i teorijskog i praktičnog procesa legiranja. Da bi razjasnili pojedine fazne promene koristimo vertikalne preseke trojnih dijagrama sa pregledom kvazi-binarnih dijagrama kao i na konstantnim temperaturama eksperimentalnim putem dobijene horizontalne preseke.<sup>6</sup>

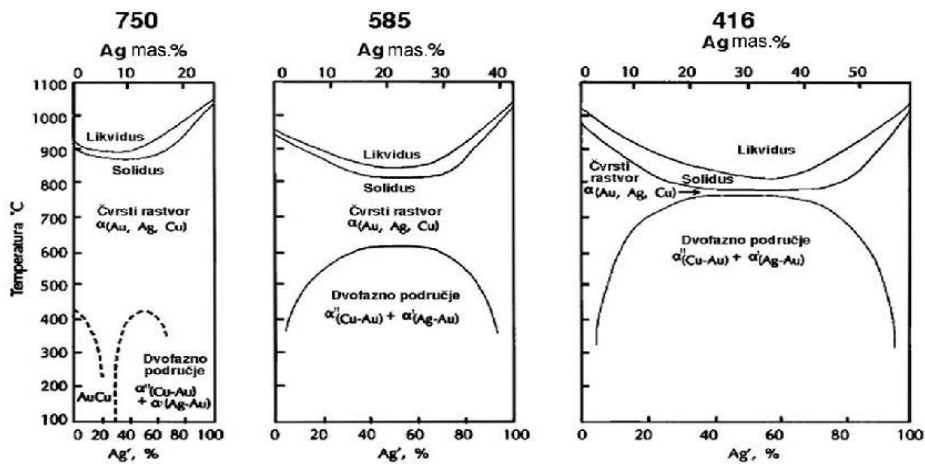
Površina solidusa sa odgovarajućim sa odovarajućim izotermalnim linijama i temperaturama očvršćavanja trojnih legura koje su van poluloptastog dvofaznog prostora  $\alpha'$ (Ag,Au) +  $\alpha''$ (Cu,Au), koji nastaje iz  $\alpha$ (Au,Ag,Cu)- jednofaznog područja, na 1073 K (800°C), što je kritična temperatura vezne linije, između linije likvidusa i  $\alpha'/\alpha''$ , prikazana je na slici 16.<sup>56</sup> Kritična linija povezivanja za  $\alpha'+\alpha''$ , kao i minimum solidusa prikazan je na 1040 K (767°C).

Do faznih transformacija u čvrstom stanju dolazi u ovom prostoru.



Slika 16. Solidus površina trojnog dijagrama stanja, Au-Ag-Cu<sup>56</sup>

Na slici 17 prikazani su kvazi-binarni dijagrami, koji su ustvari vertikalni preseki trojnog dijagrama stanja sistema Au-Ag-Cu, sa konstantnim sadržajem Au, za pojedine tipove legura za izradu nakita finoće 416 ‰, 585 ‰ i 750 ‰.<sup>62,63</sup>

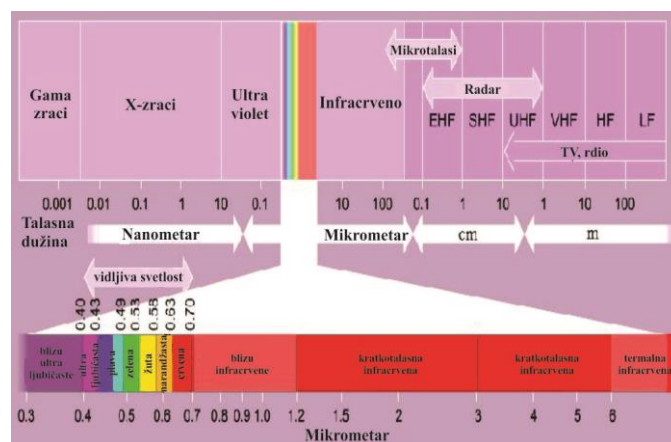


**Slika 17.** Šematski kvazi-binarni dijagram, vertikalni presek konstantne finoće kod Au-Cu-Ag dijagrama stanja<sup>62,63</sup>

Konstrukcija trojnog dijagrama stanja na osnovu svega objašnjenog i navedenog, predstavljena je iz delova, proučavajući fragmente dijagrama prema ukazanoj potrebi. Pošto su svi ovde predstavljeni dijagrami urađeni eksperimentalno od strane više naučnika, potrebno je kontinuirano, predano proučavanje i trud na izradi ovih trojnih dijagrama.

#### 4.5.2.1. Boje i optičke osobine legura Au-Ag-Cu sistema

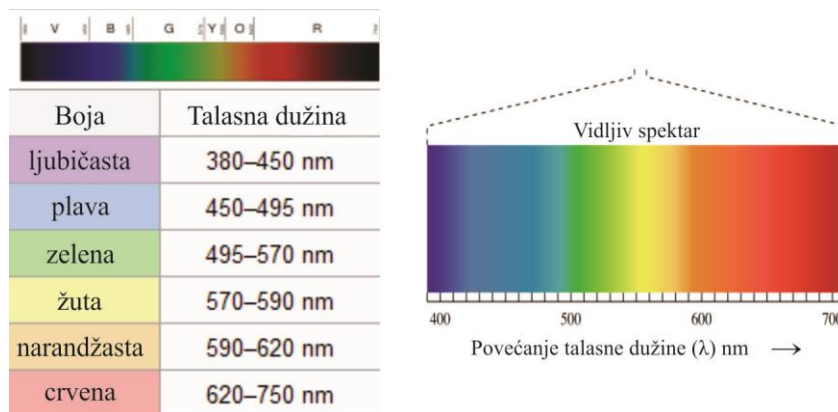
Na slici 18. prikazana je elektromagnetni spektar i pojas vidljive svetlosti u njemu.<sup>64,65</sup>



**Slika 18.** Elektromagnetni spektar i vidljivost zračenja u njemu<sup>64,65</sup>



Unutar EM spektra samo relativno usko područje talasnih dužina ( $10^2$  do  $10^6$  nm) zauzima optičko zračenje. Spektar optičkog zračenja je podeljen na 3 područja: Infracrveno (toplotno) IC zračenje, vidljivo zračenje (svetlost) i ultravioletno (UV) zračenje. Čovečje oko opaža samo vidljivo zračenje kao svetlost i može da ga razlikuje prema boji i sjajnosti. Područje vidljive svetlosti zauzima spektar od 380 do 750 nm. Kraćim talasnim dužinama odgovara violetni spektar dok dužim talasnim dužinama odgovara crveni spektar.<sup>64,65</sup>



Slika 19. Spektar vidljivih boja po talasnim dužinama

Za izradu nakita od legura dragocenih metala najvažnije optičke osobine su boja i refleksija. Vidljivo zračenje koje sadrži sve talasne dužine vidljivog spektra, ljudsko oko opaža kao svetlost bele boje što je prikazano na slici 19. Prolaskom bele svetlosti kroz prizmu, kratki talasi zračenja (violetni spektar) prelamaju se više nego dugi talasi (crveni spektar). Bela svetlost se razlaže na boje iz vidljivog spektra (dugine boje).

Da bi dobili zadovoljavajuću boju nakita, biramo odgovarajuće predlegure sa različitim kvantitativnim sastavom legirajućih elemenata koje mešamo sa čistim zlatom. Tako na primer, ako je sadržaj bakra u leguri veći, to će ona poprimiti crvenkastiju boju, dok se bela boja legure postiže dodavanjem paladijuma i nikla, u novije vreme galijuma. Izostavljanjem srebra u ovim legurama dobija se sivkasta boja. Žuta boju legure imamo ako u njenom sastavu imamo ravnomeran odnos srebra i bakra.

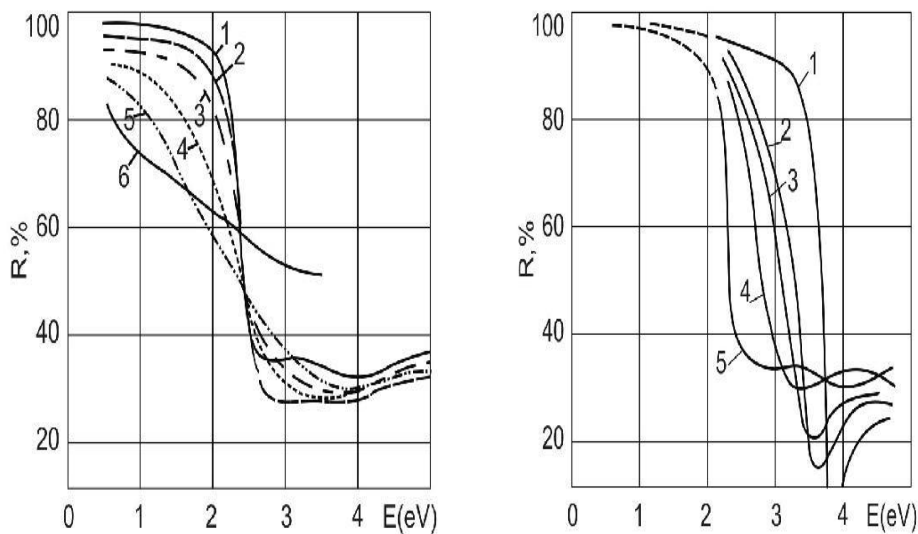
Dragoceni metali imaju veliku refleksiju između 0,9 i 0,95. Pri svakom prolasku svetlosti kroz sočivo deo svetlosti se reflektuje (odbija), deo se apsorbuje (upija), a deo transmituje (propušta). Na apsorpciju i refleksiju se u proseku gubi 4-5% snage, s tim da su gubici kod apsorpcije u odnosu na gubitke kod refleksije zanemarljivo mali. U opštem slučaju, procenat gubitka zbog refleksije se određuje primenom Frenelovih jednačina i važi kod svakog prelaska iz jedne sredine u drugu sa različitim indeksom prelamanja. Procenat gubitka zbog refleksije se naziva koeficijent refleksije. Računa se po formuli

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2} \right)^2$$

gde su  $n_1$  i  $n_2$  indeksi prelamanja sredina. Izražava se u procentima. Ako se uzme da je A koeficijent apsorpcije, a T koeficijent transmisije, po zakonu održanja energije važi  $R+A+T=1$ , tj. ukupna količina svetlosti je stalna. Gubici koji nastaju zbog refleksije ne moraju da imaju velikog uticaja ako je reč o samo jednom sočivu, ali kod optičkih sistema koji se sastoje od više sočiva (mikroskopi, foto-aparati, teleskopi itd.) ukupni gubici mogu da dosegnu i do 50%, što značajno umanjuje njihovu efikasnost.<sup>66</sup>

Već je napomenuto da izborom legirajućih elemenata određujemo i boju nakita. Imamo različite primere refleksije kod legura zlata sa paladijumom i srebrom što je prikazano na slikama 20a. i 20.b. Oni poseduju sličnu elektronsku konfiguraciju i približnu boju. Dodatkom Pd (slika 20.b) smanjuju se refleksivnost i strmost krivih, dok se energetske karakteristike krivih zadržavaju, a boja legure zlata se dodavanjem Pd zlatarskim rečnikom obezbojava (gubi zlatnu boju).

Sa dodavanjem Ag (slika 20a) u legure za izradu nakita, tačka sniženja reflektujuće sposobnosti premešta se u stranu većih energija (od veličina karakterističnih za čisto Au ka veličinama karakterističnim za čisto Ag). Boja zlatne legure ovde se ne gubi, ali se menja (dobija primese zelenkaste) što se objašnjava približnim vrednostima koeficijenata refleksije za Au i Ag.



**Slika 20. a)** Zavisnost koeficijenta refleksije ( $R$ ) od energije zračenja ( $E$ ), kod legura sa različitim sadržajem srebra: 1 – čisto srebro; 2 – Ag + 5 at.% Au; 3 – Ag + 10at.% Au; 4 – Ag + 50 at.% Au; 5 – čisto zlato,<sup>45</sup> **b)** Zavisnost koeficijenta refleksije ( $R$ ) od energije zračenja ( $E$ ), kod legura sa različitim sadržajem paladijuma: 1 – čisto zlato; 2 – Au + 5 at.% Pd; 3 – Au + 10 at.% Pd; 4 – Au + 20 at.% Pd; 5 – Au + 30 at.% Pd; 6 – čist paladijum<sup>45</sup>

#### 4.5.2.2. Boja legura trojnog sistema Au-Ag-Cu

Svi elementi ovog sistema u elementarnom stanju pokazuju karakteristične boje. U zavisnosti od njihovog kvantitativnog odnosa i dodavanjem nekih drugih legirajućih elemenata u legure za izradu nakita dobijamo širok dijapazon njenih boja.

Ranije je boja legure za izradu nakita određivana individualno. Pošto je ljudsko oko subjektivno, danas je određivanje boje fabrički standardizovana stvar, jer postoje standardizovani sistemi za određivanje boja (neka zlatarska udruženja imaju svoje sisteme).

Tako MUNSELL sistem koristeći 3 kordinate opisuje boju, ali se i dalje oslanja na ljudsko oko opisivajući boje vizuelnim upoređivanjem sa standardizovanim uzorcima i pronalaženja najbližnjih.<sup>66</sup>

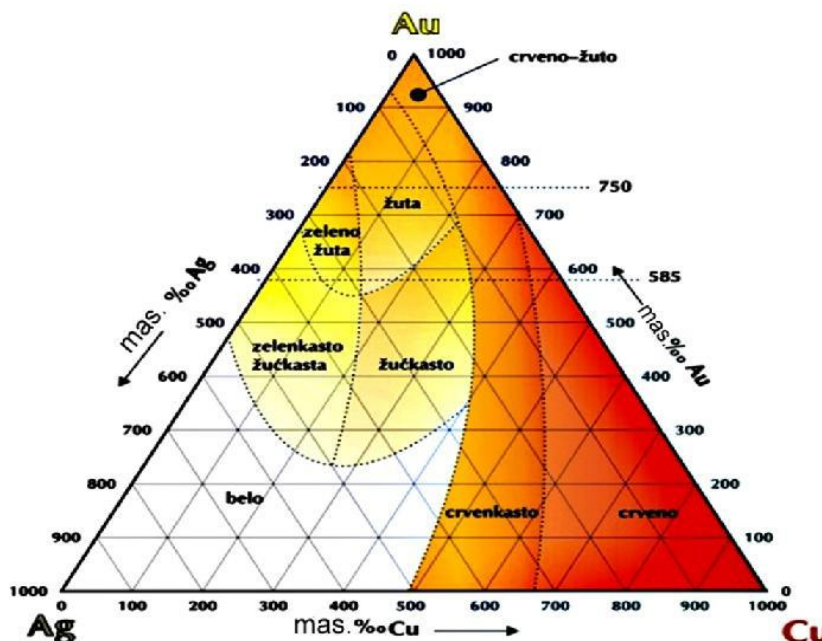
CIELAB je referentni sistem za određivanje boja udruženja zlatara i kujundžija SAD. On boju opisuje matematički, bez sugestije ljudskog oka.<sup>67,68</sup>

Evropska referenca za određivanje boje zlata je DIN sistem. On upoređuje fizičku boju sa već standardizovanom bojom uzoraka. I ovde nedostatak predstavlja upotreba ljudskog oka.<sup>64,65</sup>

Sa metalurško-tehnološke strane, za dobijanje (određivanje) boje legure zlata za izradu nakita možemo se poslužiti pomoću 3 tehnike:<sup>67-69</sup>

- Veza između boje i sastava trojnog dijagrama stanja Au-Ag-Cu
- Boje intermetalnih jedinjenja
- Površinski oksidni slojevi različitih boja.

Na slici 21 prikazan je trojni dijagram stanja Au-Ag-Cu, koji predstavlja osnov za proučavanje legura za izradu nakita. Na njemu se vidi veza između boje legure i sastava.



Slika 21. Trojni dijagram stanja Au-Ag-Cu, sa prikazom odnosa sastava legure i boje, u mas. %<sup>65</sup>

Varijacijom kvantitativnog sastava komponenti može se dobiti veliki broj nijansi i boja u ovom sistemu. Kao što se na slici vidi, povećanjem sadržaja Ag dobija se zelenkasta, a povećanjem sadržaja Cu crvenkasta nijansa legure.

Nikl, paladijum i u novije vreme galijum, zbog svojih osobina daju belu boju, pa se koriste da kao legirajući elementi u sistemu Au-Ag-Cu daju takozvano "belo" zlato. Dodavanjem do 15% cinka u legure sistema Au-Ag-Cu sistema, menja se crvena boja legure bogate sa bakrom u crvenkasto-žutu ili tamno-žutu.<sup>45,70,71</sup> Legiranjem sa svim ovim elementima poboljšavaju se mehaničke osobine, obradivost, tvrdoća, livkost... U današnjoj modernoj industriji nakita legure "belog" zlata se koriste za izradu visokokvalitetnog nakita visoke otpornosti, većina dragog kamenja se ugrađuje u nakit izrađen od ovih legura. To su uglavnom višekomponentne legure na bazi Au-Ag-Cu-Zn-Pd, mada se u novije vreme što je i obrađeno u ovom radu koriste i legure bez Ag. Do pre destak godina Ni je bio takođe osnovni sastojak ovih legura, ali zbog već ranije spomenutih njegovih alergenskih osobina, njegova upotreba se ograničava.<sup>9,10</sup> Čak se u novije vreme izbacuje i paladijum i prave se NPF (nickel palladium free) koje umesto paladijuma koriste galijum.<sup>72</sup>

Posebnu boju pokazuju intermetalna jedinjenja koja čine specijalnu grupu materijala. Njihove osobine se razlikuju od osobina pojedinačnih metala koja čine jedinjenja.<sup>72,73</sup> To su krta, za proizvodnju nakita skoro neupotrebljiva jedinjenja, ali se kao intarzija (grumen) mogu koristiti kao ukras na nakitu sa veoma lepom bojom. Najpoznatija jedinjenja su  $AuAl_2$  ljubičaste boje (takozvana "ljubičasta kuga"),  $AuGa_2$  blago plavkaste boje i  $AuIn_2$  jasno plave boje.<sup>68</sup>

Termičkom obradom na vazduhu, formiraju se slojevi oksida na površini legura višekomponentnih sistema, koji su različitih boja. Samo zlato na vazduhu ne menja boju, ali legirajući elementi imaju nizak oksidacioni otpor pa sa različitim hemijskim reagensima formiraju oksidni sloj u obliku filma na površini legura. Ti oksidni filmovi imaju ograničenu debljinu, koja se skida, haba korišćenjem. "Sumporna džigerica"  $K_2S$  koristi se u legurama zlata sa velikim udelom bakra, i daje spektar boja od braon do crne.<sup>72,73</sup> Rodijum i rutenijum daju okside safirno-plave boje, gvožđe i nikl plavo-zelene. Hrom povećava otpornost na habanje, a lepa zeleno-maslinasta boja je od njegovog tankog oksidnog sloja  $Cr_2O_3$ .<sup>40,68</sup>

#### 4.5.2.3. Legure na bazi Au-Ag-Cu-Zn sistema

Cink ostvaruje uticaj i na kvalitet i na boju legure Au-Ag-Cu sistema. Pošto osnovu legure Au-Ag-Cu-Zn sistema čini 585‰ Au, stoga boja i kvalitet legure u direktnoj meri zavise od količine pojedinih legiranih elemenata. Dodavanjem Zn do 5‰ dovodi do ubrzavanja procesa disperzionog ojačavanja. Kod procesa topljenja i livenja dodavanjem cinka dolazi do dezoksidacije.<sup>44</sup> On može u legurama da obavlja ulogu modifikatora ako je u Au-Ag-Cu-Zn sistemu prisutan u udelu do 150‰, jer usitnjava kristalna zrna prilikom procesa livenja.

Da bi legure sistema Au-Ag-Cu postale žućkaste dodaje im se u praksi cink, prilikom eksploatacije. Legure Au-Ag-Cu-Zn legure su mekše od sličnih Au-Ag-Cu legura, u žarenom stanju, i u stanju ojačavanja precipitacijom.<sup>58,59</sup>

#### 4.5.2.4. Legure na bazi Au-Ag-Cu-Pd sistema

Usvajanjem zakona o zabrani upotrebe nikla kao alergena, za dobijanje legure “belog” zlata počeo se koristiti paladium.<sup>9</sup> Metodom brzog hlađenja iz rastopa relativno lako se dobijaju u amorfnom stanju legure paladijuma sa prelaznim elementima. U trojnom sistemu legura Au-Ag-Cu dolazi do veoma kompleksnih promena u strukturi samog materijala dodavanjem Pd i Zn. Legure ovog sistema koriste se i u stomatologiji pod nazivom palador. U zadnje vreme neki proizvođači predstavili su legure bez nikla i paladijuma, takozvane NPF (nickel palladium free), u kojima se umesto paladijuma koristi galijum. Legure sistema Au-Ag-Cu sa Ga nisu još ispitane, a veliki problem sa tim u vezi predstavlja niska tačka topljenja Ga 303 K (30°C) i njegova romboidna kristalna rešetka.<sup>42,61,62</sup>

## 5. EKSPERIMENTALNI DEO

### 5.1. Predmet i cilj istraživanja

Zlato je jedan od prvih metala koje je čovek otkrio, i ništa nije moglo tako da ga općini kao što je mogao taj metal koji poseduje jedinstveni kompleks svojstava: prelep sjaj, najveću korozionu postojanost, visoku električnu i toplotnu provodljivost, uz sposobnost refleksije infracrvenog zračenja od skoro 100% i uz visoka katalitička svojstva. Zlato se, kao materijal, najčešće koristi za proizvodnju nakita i to prvenstveno zbog sjajne, oku prijatne, postojane žute boje, otporne prema tamnjenju i visoke inertnosti prema kiseoniku i drugim agresivnim materijalima, kao i zbog toga što ne izaziva alergiju. Iz istih razloga, ali znatno manje, se koristi i u stomatologiji i medicini. Čisto zlato se u proizvodnji nakita veoma retko primenjuje zbog visoke cene, slabe otpornosti na habanje i male tvrdoće. Za poboljšanje svojstava, zlatu se, najčešće prilikom topljenja, dodaju drugi metali. Legiranjem se obezbeđuje povećanje tvrdoće i čvrstoće, postižu se željene livne osobine, boja, temperatura topljenja i dr. Danas se primenjuje veliki broj legura zlata i u zavisnosti od razvoja tehnologije i vrste proizvoda konstantno se proširuje njihov asortiman.

Zadatak ove doktorske disertacije je određivanje uslova dobijanja polufabrikata za izradu nakita sa pogodnom homogenom strukturom i optimalnim fizičko-mehaničkim osobinama. Prvi, u okviru navedenog zadatka, je dobijanje višekomponentne legure zlata topljenjem i livenjem, a zatim njeno oblikovanje u čvrstom stanju. Predviđenim načinom hladnog valjanja livenih komada i određenim postupkom žarenja treba dobiti takva plastična svojstva primenjene legure, koja omogućuju optimalno hladno valjanje i zvlačenje i dalje hladno deformisanje uzoraka radi dobijanja kvalitetnih polufabrikata za izradu nakita njihovim dodatnim oblikovanjem i spajanjem lemljenjem i zavarivanjem. Predmet istraživanja predstavljaju četrnaestokaratne legure zlata, najvećim delom u obliku žarenog i hladno deformisanog lima, koje se koriste za izradu nakita. To su u osnovi višekomponentne legure zlata sa srebrom, bakrom, cinkom i drugim elementima sa konstantnim udelom mase zlata od 58,5%.

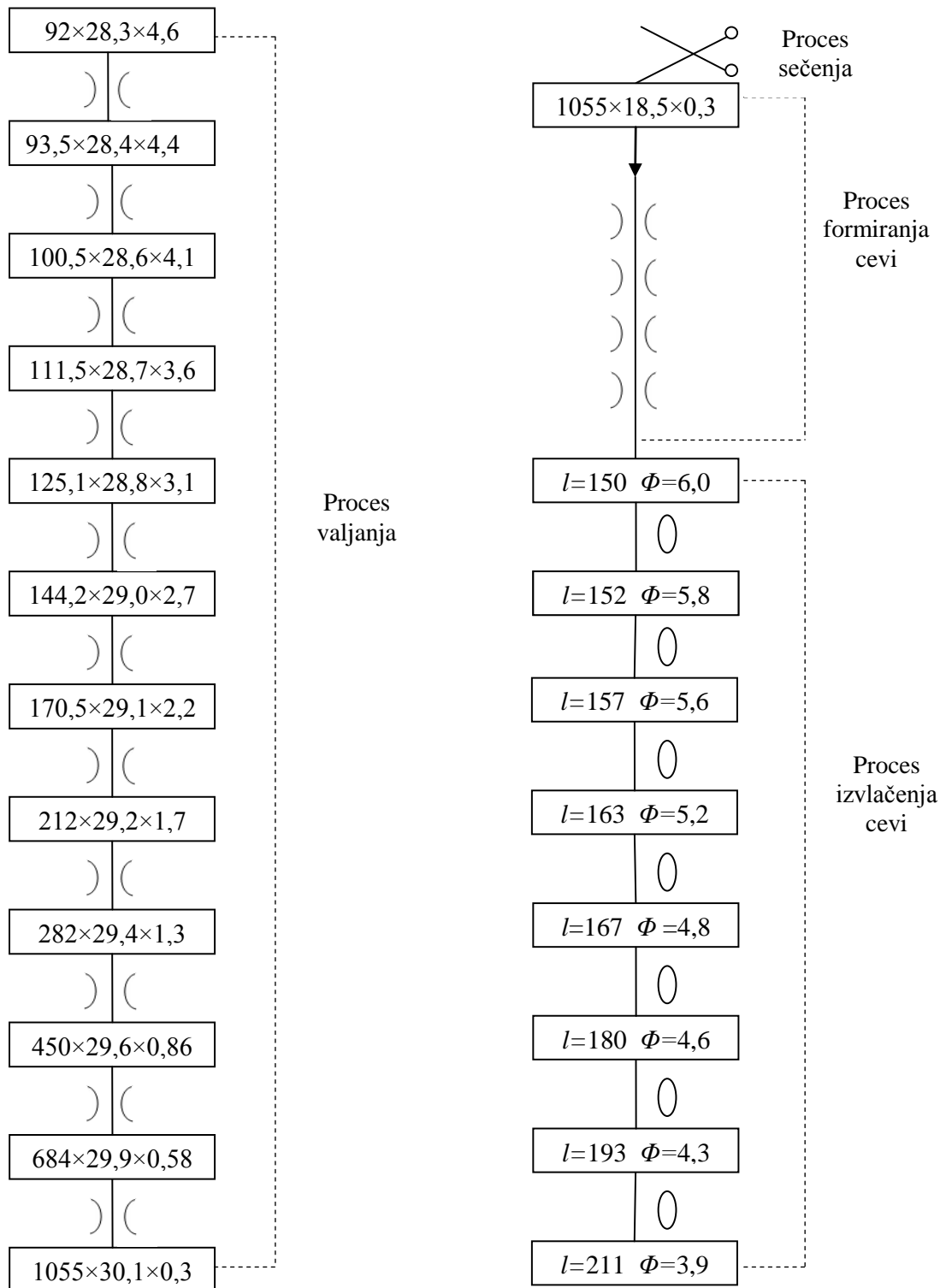
Cilj istraživanja u radu je određivanje optimalnih tehnoloških parametara za dobijanje kvalitetnih polufabrikata za proizvodnju nakita. Takođe, uzimajući u obzir vrednost, kako ekonomsku tako i emocionalnu, da se dobije poluproizvod, od koga će se kasnije izraditi proizvod (gotov komad nakita) sa praktično neograničenim vekom trajanja, sa osobinama koje se specijalno zahtevaju od legura za proizvodnju nakita, a to je, fascinantant estetski efekat.

Ovaj rad ima za cilj da da određen doprinos za razjašnjavanje uticaja načina prerade na svojstva limova – traka, cevi i žica od legura zlata za izradu nakita. Limovi - trake se oblikuju u šuplje profile i koriste se za izradu specijalno dizajniranog nakita. Stoga cilj eksperimentalnog rada je ispitivanje uticaja uslova valjanja odlivaka pravougaonog poprečnog preseka od legura zlata na kvalitet dobijenih limova – traka kao i žica<sup>74-77</sup>. Ispitivan je uticaj veličine redukcije na tvrdoću kao i uticaj međufaznog i završnog žarenja.<sup>34,78</sup> Pored sagledavanja mogućnosti dobijanja kvalitetnih limova – traka i žica, rad ima za cilj i da ispita uticaj uslova izvlačenja na kvalitet cevi proizvedenih iz kružnih šupljih profila formiranih od prethodno izvaljanih limova – traka, kao i uticaj uslova izvlačenja na kvalitet žice.<sup>74-77</sup> Paralelnim korišćenjem kroz eksperimentalni rad 3 različite legure zlata za izradu nakita (za izradu nakita žute boje kao i 2 nove legure za izradu nakita bele boje bez prisustva srebra, a sa i bez prisustva nikla) pokazana je mogućnost primene tih novih legura.

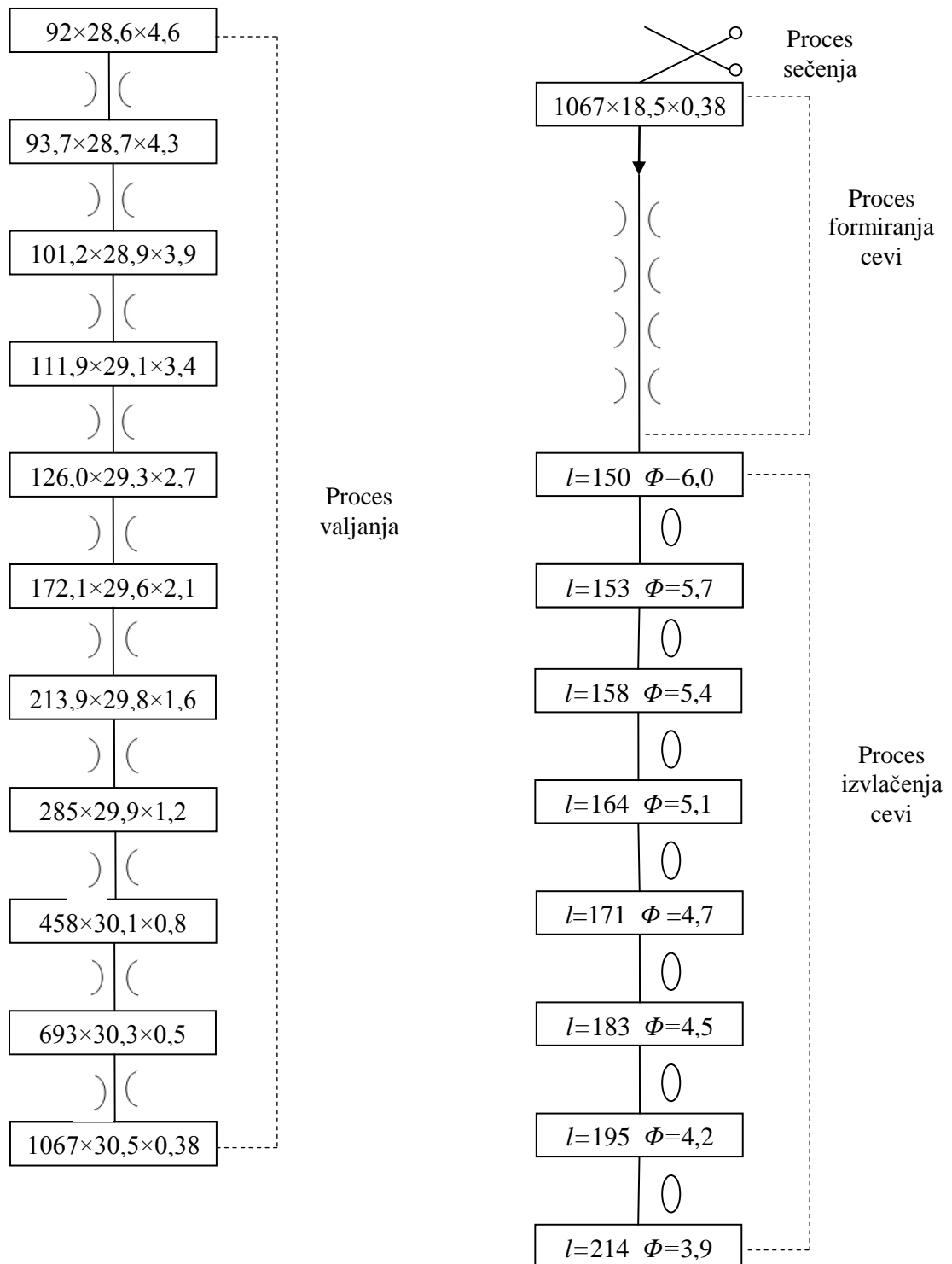
Takođe, u ovom radu predstavljena je i mogućnost primene u zlatarstvu novih ekoloških lemova – lotova bez sadržaja kancerogenog kadmijuma, ispitivanjem njihovih tehnološko-metalurških karakteristika.<sup>11,12</sup> Pokazano je da je indijum adekvatna zamena kadmijumu u ovim višekomponentnim legurama za izradu lemova. I ovde je ispitan uticaj veličine redukcije na tvrdoću kao i uticaj žarenja.<sup>34,78</sup> Zbog njihove upotrebe pri spajanju delova predmeta izrađenih od istih ili različitih legura, određene su njihove granice tečenja i moduli elastičnosti.

Celokupan tok eksperimenta za sve legure prikazan je šematski na slikama 22, 23 i 24. Na slici 22. prikazan je plan provlaka za leguru belog zlata sa niklom, na slici 23. prikazan je plan provlaka za leguru belog zlata NPF i na slici 24. prikazan je plan provlaka za leguru žutog zlata.

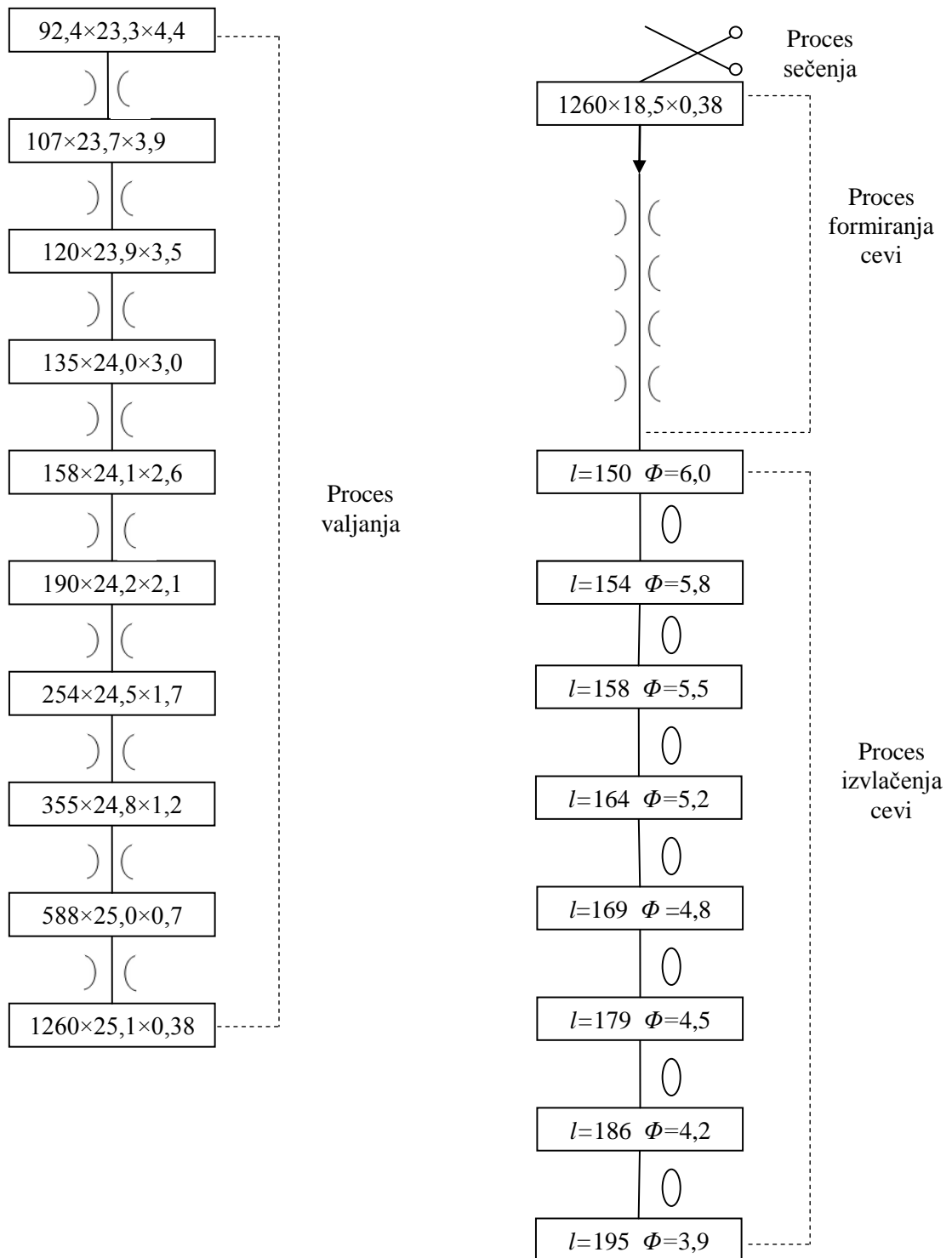




Slika 22. Plan provlaka za belo zlato sa Ni



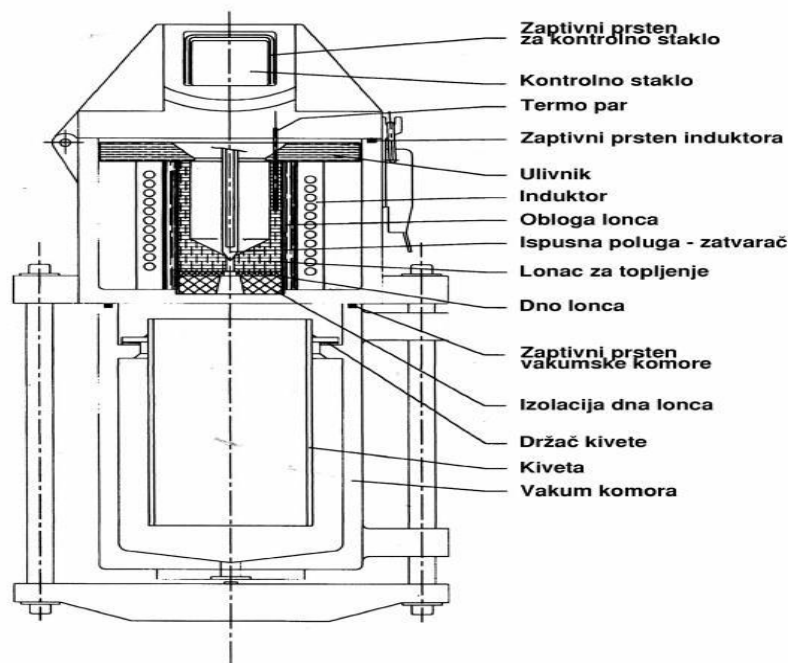
Slika 23. Plan provlaka za belo zlato NPF



Slika 24. Plan provlaka za žuto zlato

## 5.2. Priprema uzorka

Šematski presek indukcione peći prikazan je na slici 25. U livački grafitni lonac indukcione peći dodaje se zlato finoće 999,9% i odgovarajuće predlegure. U tom loncu se, bez prisustva kiseonika, u atmosferi azota odvijaju se procesi zagrevanja, topljenja, mešanja i izrada željenih legura zlata. Direktno iz livačkog grafitnog lonca dobijeni rastop legure izliva se u hladnu vodu i dobijaju se sitne granule, veličine prečnika 5-7 mm. Te sitne granule mogu se koristiti za livenje po topivim modelima u vosku u istoj peći po sistemu vakuum-pritisk, gde vakuum pumpa stvara vakuum a pritisak se stvara upotrebom azota iz boce. Granule mogu da se koriste i za livenje ingota u čeličnim kalupima, koji se u daljem metalurškom procesu valjanja koriste za dobijanje limova i traka.<sup>79-86</sup> Ovde treba napomenuti da prilikom pripreme legure zlata u indukcionalnoj peći u prisustvu azota može doći do malog, ali imajući u vidu njihovu vrednost, nebeznačajnog odgora dragocenih metala. Zbog lako topivog cinka i galijuma, treba sprečiti odgor, jer bi se povećanjem udela dragocenih metala usled isparenja lakotopljivih, povećala finoća zlatnih legura i ekonomija proizvodnje.



**Slika 25.** Vertikalni šematski presek indukcione vakuum-pritisk peći korišćene za dobijanje legure<sup>79</sup>



**Slika 26.** Indukciona vakuum livnica INDUTHERM VC400<sup>79</sup>

Od svih tih komponenata pravilnim topljenjem na temperaturi od oko 1413 K (1140°C) (temperatura nešto iznad temperature topljenja zlata) i ravnomernim mešanjem u indukcionoj vakuum livnici INDUTERM VC400 koji su prikazani na slici 26, dobijaju se smeše koje se izlivaju u voskom obloženim kokilnim kalupima i dobijaju se odlivci sledećih dimenzija:<sup>43,79-81,87</sup>

- 92 mm x 28,3 mm x 4,6 mm za belo zlato sa niklom,
- 92 mm x 28,6 mm x 4,6 mm za belo zlato bez nikla,
- 92 mm x 23,3 mm x 4,4 mm za žuto zlato.

Za svih 6 legura za izradu ekoloških lemova dobijeni su odlivci jednakih dimenzija:<sup>88</sup>

- 88 mm x 28,5 mm x 3,6 mm.

Pripremanje i uzorkovanje izvršeno je u Nišu, u zlatarskoj radionici “M&M Stanimirović”.<sup>43,79-81,87,88</sup>

Mešanjem zlata finoće 999,9 ‰ i odgovarajućih gotovih predlegura (naziv i sastav predstavlja poslovnu tajnu ZR“M&M Stanimirović“) napravljene su odgovarajuće smeše belog i žutog zlata za izradu nakita od zlata finoće 585‰. Za izradu legura belog zlata sa niklom dobijena je legura kvantitativnog sastava 58,5% Au, 23,3% Cu, 8% Ni,

7% Zn i 3,2% Pd. Za izradu legure zlata bez nikla dobijena je legura kvantitativnog sastava 58,5% Au, 31,2% Cu, 4% Zn, 3,5% Ga, i 2,8% In. Za izradu legure žutog zlata dobijena je legura kvantitativnog sastava 58,5% Au, 24% Cu, 10% Ag i 7,5% Zn.<sup>64-68,80,81,87</sup>

Za oblikovanje i izradu zlatnih legura za izradu ekoloških lemova, korišćene su odgovarajuće predlegure, čijim mešanjem sa zlatom finoće 999,9‰, dobijene su legure različitih hemijskih sastava što je prikazano u tabeli 4.<sup>11,12,88</sup>

**Tabela 4.** Kvantitativni hemijski sastav i finoća ispitivanih ekoloških lemova.<sup>11,12,88</sup>

Finoća lema	Au%	Ag%	Cu%	Zn%	In%
585/1	58,5	13,3	15,0	8,7	4,5
585/2	58,5	14,1	14,2	9,1	4,1
585/3	58,5	14,1	14,5	10,0	2,9
750/1	75,0	6,2	8,5	5,5	4,8
750/2	75,0	5,7	9,5	6,0	3,8
750/3	75,0	5,2	12,2	6,5	1,1

Određivanje kvalitativnog i kvantitativnog sastava svih legura vršeno je na XRF uređaju FISCHERSCOPE X-RAY XAN-DPP koji se nalazi u Beogradu, u laboratoriji za dragocene metale Direkcije za mere i dragocene metale (slika 10).

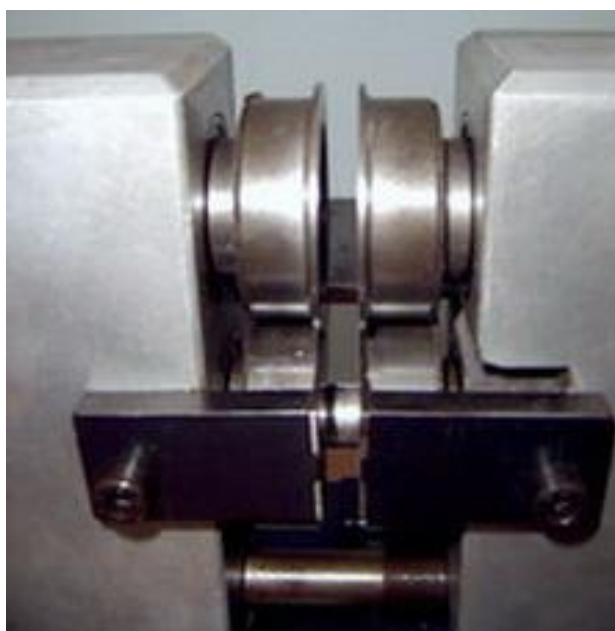
### 5.3. Proces valjanja

Dobijeni odlivci legura zlata propuštani su na radnim valjcima sve do debljine od 0,38 mm koja je pogodna za sečenje na kružnim makazama za sečenje lima.<sup>5,72,82,83</sup> Proces je vršen na električnom valjačkom stanu "Mario di Maio 140" koji je prikazan na slici 27. Za izradu ekoloških lemova odlivci su propuštani na radnim valjcima do debljine od 0,9 mm.<sup>11,12,88</sup>



**Slika 27.** Duo - valjački stan na električni pogon

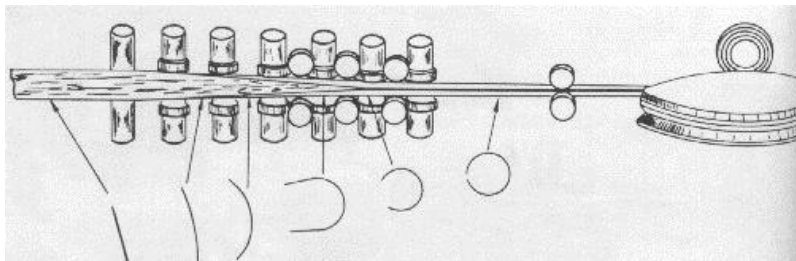
Posle osam redukcija na valjačkom stanu vršeno je žarenje uzoraka u peći za žarenje na temperaturi od 923 K (650°C) u trajanju od 10 minuta ( za uzorke ekoloških lemova žarenje je vršeno na 652°C u trajanju od 18 minuta).<sup>72,82,83</sup> Lim debljine 0,38 mm isečen je na kružnim makazama za sečenje lima na širinu 18,5 mm. Kružne makaze za sečenje lima prikazane su na slici 28.<sup>84-87</sup>



**Slika 28.** Kružne makaze za sečenje lima

#### 5.4. Proces zavarivanja cevi

Dobijena traku debljine 0,38 mm i širine 18,5 mm propuštena je na uređaju za elektrootporno zavarivanje uz prisustvo argona. Uređaj za elektrootporno zavarivanje uz prisustvo argona sastoji se od valjačkog stana za formiranje cevi koga čine 4 para valjaka. Posle formiranja cevi izvršeno je elektrootporno zavarivanje cevi uz prisustvo argona sa elektrodama od volframa pri naponu od 10 V i jačini struje od 12 A. Posle svake redukcije na valjačkom stanu uzorci su uzimani sečenjem ručnom testerom. Šematski prikaz elektrootpornog zavarivanja prikazan je na slici 29 a uređaj za elektrootporno zavarivanje uz prisustvo argona na slici 30.<sup>5</sup>



Slika 29. Šematski prikaz elektrootpornog zavarivanja cevi



Slika 30. Uređaj za elektrootporno zavarivanje uz prisustvo argona

#### 5.5. Proces izvlačenja

Dobijena cev propuštena je na vučnoj klupi sa dijamantskim matricama do prečnika koji se koriste za izradu ogrlica i narukvica od zlata i gume. Na slici 31 prikazana je vučna klupa za izvlačenje cevi, šipke i žice. Posle svake pete provlake na vučnoj klupi vršeno je žarenje uzoraka u peći za žarenje na temperaturi od 923 K (650°C) u trajanju od 10 minuta.<sup>5,69,79,82-86</sup>



Od uzoraka lima uzetih posle prvih provlaka nakon prvog međufaznog žarenja propuštanjem kroz dijamatske matrice na vučnoj klupi, a kasnijim sečenjem na kružnim makazama dobijeni su i uzorci žica istih dimenzija za sve tri legure: dužine 68 mm, prečnika 0,83 mm. Dobijene žice propuštane su kroz matrice do krajnjih granica debljine sa jednim međufaznim žarenjem.<sup>83,84</sup>



**Slika 31.** Vučna klupa za izvlačenje cevi, šipke i žice

Na slici 32. prikazan je proces izvlačenja cevi koja je zašiljena i pričvršćena klješćima. Snagom pogonskog motora od 2,1 KW cev se propušta kroz dijamantsku matricu.<sup>5,82-85</sup>



**Slika 32.** Izvlačenje cevi od zlata na dijamantskoj matrici

Pored polaznog u toku izvlačenja uzimani su i uzorci namenjeni mehaničkom i metalografskom ispitivanju.<sup>82-84,86,87,89</sup> Sa lima koji je pretrpeo isti stepen deformacije uzorci su uzimani pre i posle žarenja. Posle svake redukcije izvlačenjem na vučnoj klupi uzorci su uzimani sečenjem sa ručnom testericom.

## 5.6. Oprema, mašine i uređaji pomoću kojih su vršeni eksperimenti

1. Indukciona vakuum livnica INDUTHERM VC400.
2. XRF uređaju FISCHERSCOPE X-RAY XAN-DPP.
3. Duo – valjački stan "Mario di Maio 140" sa sledećim karakteristikama:
  - prečnik radnih valjaka, 76,5 mm,
  - dužina radnih valjaka, 140 mm,
  - snaga pogonskog motora, 2,6 KW,
  - broj obrtaja radnih valjaka, 29 O/min.
4. Ručna testerica za sečenje uzoraka.
5. Stone makaze za sečenje lima na kojoj su sečeni uzorci za mehanička i metalografska ispitivanja.
6. Pomično kljunasto merilo tačnosti  $\pm 0,02$  mm kojim je merena veličina uzoraka posle svake deformacije.
7. Lupa sa uvećanjem 5x koja je služila za preciznije merenje veličine uzoraka.
8. Turpija srednje krupnoće za ravnanje krajeva žice.
9. Peć za žarenje, pri čemu je žarenje vršeno na temperaturi od 923 K (650°C) u trajanju od 10 minuta.
10. Uređaj za gasno zavarivanje cevi koji se sastoji od četiri valjačka stana različitih profila, boce sa argonom i kiseonikom i elektrodom od volframa, sa naponom od 10 V i jačinom struje od 12 A.
11. Vučna klupa sa dijamantskim matricama različitih prečnika za izvlačenje cevi i žice, snage pogonskog motora 2,1 KW.
12. 32% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koja je služila za sprečavanje dalje oksidacije metala posle žarenja.
13. Ultrasonična kadica za pranje i čišćenje uzoraka, pri čemu je pranje i čišćenje vršeno sa šamponom bez fosfata na temperaturi od 358 K (85°C) u trajanju od 1 minut.
14. Uređaj za ispitivanje tvrdoće po Vickersu.
15. Uređaj za ispitivanje zatezanjem, pritiskivanjem i savijanjem, tipa “ Mor – Federhaf –Losenhansen” – Manhajm.
16. Brusni papir različite krupnoće za pripremu uzoraka za poliranje.

17. Mašina za poliranje uzoraka.
18. Mikroskop "Carl Zeiss Epityp 2" sa uveličanjem 200x.
19. Digitalni fotoaparat "Samsung Digimax V4000".
20. Skenirajući elektronski mikroskop TESCAN VEGA 3 LMU.
21. Uređaj za ispitivanje elektroprovodljivosti metala Foerster Sigmatest 2.069

Oprema pod rednim brojem 1 korišćena je u Nišu u zlatarskoj radionici "M&M Stanimirović",<sup>79</sup> uređaj pod rednim brojem 2 u Beogradu u laboratoriji Direkcije za mere i dragocene metale,<sup>50,51</sup> od rednog broja 3 do rednog broja 13 korišćena je u Nišu, u zlatarskoj radionici "Atina", a oprema od rednog broja 14 do rednog broja 20 korišćena je u laboratorijama tehničkog fakulteta u Boru,<sup>82,83,87,90-94</sup> a oprema pod rednim broj 21 u laboratoriji za ispitivanje materijala na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu.<sup>95,96</sup>

## 6. METODE ISPITIVANJA UZORAKA

U laboratoriji Direkcije za mere i dragocene metale u Beogradu vršeno je kvalitativno određivanje sastava ispitivanih legura pomoću XRF uređaja, kao i određivanje boja ispitivanih legura.

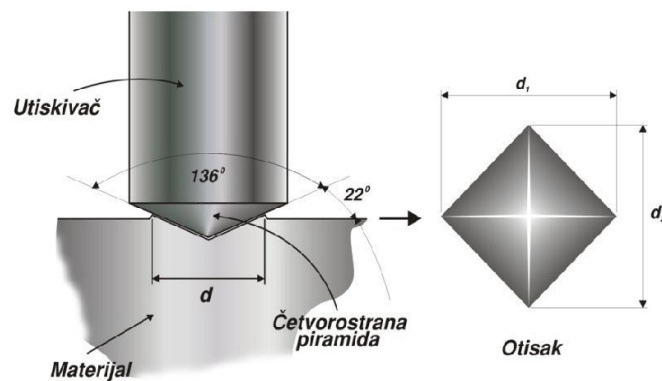
U laboratorijama Tehničkog fakulteta u Boru vršena su sledeća ispitivanja uzoraka:

- ispitivanje tvrdoće uzoraka,
- ispitivanje uzoraka zatezanjem,
- metalografska ispitivanja.
- ispitivanja skenirajućim elektronskim mikroskopom
- ispitivanje granice tečenja uzorka
- određivanje modula elastičnosti

U laboratoriji za ispitivanje materijala na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu vršeno je određivanje elektroprovodljivosti legura.

### 6.1. Ispitivanje tvrdoće uzoraka

Fizička osobina nekog tela – otpor, kojim se jedno telo suprotstavlja prodiranju drugog tela u njegovu površinu, naziva se tvrdoća i može se odrediti dinamičkim, statičkim, kao i specijalnim metodama. Tvrdoća uzoraka je merena na uređaju za ispitivanje tvrdoće Vickersovim postupkom, u laboratoriji za ispitivanje metala na Tehničkom fakultetu u Boru.<sup>92-94,97,98</sup> Za ispitivanje tvrdoće po Vickersu, koristi se dijamantska piramida sa kvadratnom osnovom koja se utiskuje u čistu površinu uzorka, a zatim pomoću mikroskopa mere veličine dijagonala otisaka. Na osnovu srednje vrednosti zbira dijagonala otisaka iz tablice se očitava tvrdoća u daN/mm<sup>2</sup>. Na slici 33, šematski je prikazana statička metoda merenja tvrdoće po Vickersu.



Slika 33. Šema merenja tvrdoće po Vickersu<sup>97,98</sup>

Izbor opterećenja se prilagođava proizvodu čija se tvrdoća određuje u zavisnosti od uređaja na kome se vrše ispitivanja. Za ispitivanje svih uzoraka u radu, odabrano je i korišćeno konstantno opterećenje gde je tvrdoća je izražena kao HV10, prema standardu EN ISO 6507-1:2011. Potrebno je vreme utiskivanja u površinu uzorka materijala, prema standardu od 10 – 15 s, treba da obezbedi ravnomerni prirast sile do odabrane vrednosti. Ako se vreme prekorači neophodno je to naznačiti oznakom.<sup>97,98</sup>

## 6.2. Ispitivanje uzoraka zatezanjem

Ispitivanje zatezanjem izvršeno je u laboratoriji za ispitivanje metala na Tehničkom fakultetu u Boru na univerzalnoj mašini za ispitivanje zatezanjem, pritiskivanjem i savijanjem, tipa “ Mor – Federhaf – Losenhansen “ – Manhajm. Uzorci, uglavljeni u čeljusti mašine, izlagani su u podužnom pravcu zateznim silama do prekida, pri čemu se na uređaju za registrovanje opterećenja pratio tok sile, odnosno očitavala sila potrebna da izazove prekid. Na osnovu određene maksimalne sile zatezanja  $F_m$ , i površine poprečnog preseka  $A_o$ , određivana je zatezna čvrstoća:

$$R_m = f_m / A_o \text{ (MPa)}.$$

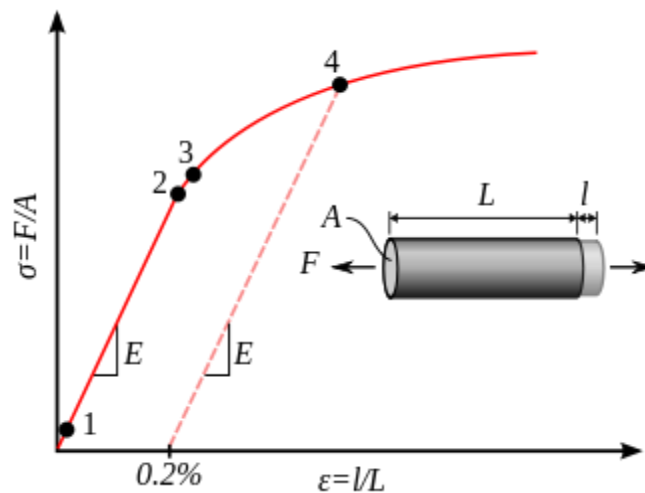
Radi određivanja relativnog izduženja  $A_r$  (%) pre početka ispitivanja merna dužina uzoraka je podeljena na jednake delove u zavisnosti od površine poprečnog preseka uzoraka. Meranjem rastojanja između dva podeoka pre i posle prekida uzoraka i na osnovu izraza:

$$A_r = \frac{l_1 - l_0}{l_0} 100(\%),$$

gde je  $l_0$  početno, a  $l_1$  krajnje rastojanje dva podeoka, dobija se vrednost relativnog izduženja.<sup>97,98</sup>

**Granica razvlačenja** ili **granica tečenja** materijala (oznaka:  $R_e$ ) je ono naprezanje pri zateznom - vučnom opterećenju (zatezno-vučno ispitivanje) koje izaziva znatno istežanje ispitnog uzorka ili epruvete, bez povećanja sile. To je osnovno mehaničko svojstvo materijala, uz zateznu (vučnu) čvrstoću, na osnovu kojeg se materijali vrednuju prema njihovoj mehaničkoj otpornosti. Granica razvlačenja za određene materijale se dobiva iz dijagrama naprezanja.<sup>99,100</sup>

**Dogovorena granica razvlačenja** je ono naprezanje u materijalu koje stvara dogovoreno izduženje ispitnog uzorka, a uobičajena je vrednost trajno izduženje od 0,2% prvobitne dužine ispitnog uzorka, pa se takva granica razvlačenja označava  $R_p$ .



**Slika 34.** Dijagram naprezanja ( $\sigma$  - vučnog naprezanja i  $\varepsilon$  - linijske vučne deformacije)<sup>80</sup>

Na slici 34 prikazan je dijagram za tipični negvoždani material gde je 1: Stvarna granica elastičnosti 2: Granica proporcionalnosti 3: Granica elastičnosti 4: Granica razvlačenja ili  $R_p$  (naprezanje pri kojem nastaje trajno izduženje od 0,2% prvobitne dužine šipke ili štapa).

Dijagram naprezanja prikazuje međusobnu zavisnost  $\sigma$  - vučnog naprezanja i  $\varepsilon$  - relativnog izduženja ili linijske vučne deformacije. U materijalu koji je opterećen nekom silom  $F$  nastaju naprezanja  $\sigma$  koja uzrokuju njegovo rastezanje. Naprezanje  $\sigma$  je odnos sile  $F$  i površine  $A$  preseka štapa ili šipke (normalnog na smer sile).<sup>98,99</sup>

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Zbog delovanja sile  $F$  (a time nastalog naprezanja  $\sigma$ ) štap ili šipka će se od početne daljine  $L_0$  rastegnuti na dužinu  $L$ . Tako je produženje štapa ili šipke:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0}$$

**Relativno izduženje**  $\varepsilon$  (uzdužna deformacija) štapa ili šipke je izduženje s obzirom na početnu dužinu  $L_0$ . Početno je naprezanje linearno (deformacija je upravo proporcijalna naprezanju). U području linearnog rastezanja (Hookeov zakon) materijal je elastičan i nakon prestanka delovanja sile, odnosno naprezanja, on se vraća u početno stanje. Youngov modul elastičnosti je odnos naprezanja i relativnog izduženja (u području elastičnosti).<sup>99,100</sup>

Vučno ispitivanje (ispitivanje zatezanjem) je postupak ispitivanja mehaničkih svojstava na kidalici, kojim se utvrđuju glavna svojstva koja karakterišu mehaničku otpornost materijala, ali i njihovu deformabilnost. Iz materijala koji želimo ispitati izrađuje se uzorak za ispitivanje propisanog oblika i dimenzija, a to je epruveta ili ispitni uzorak. Najčešće je to (zavisno o obliku poluproizvoda) ispitni uzorak valjkastog oblika, kod kojega su odnos i merna daljina u određenom odnosu. Na kidalici se direktno meri vučna čvrstoća materijala  $\sigma_M$ , izduženjenje ispitnog uzorka  $\Delta L$  i suženje poprečnog preseka uzorka  $\Delta A$ . Iz rezultata vučnog ispitivanja mogu se odrediti Youngov modul elastičnosti  $E$ , Poissonov odnos  $\nu$ , granica razvlačenja i rad plastične deformacije. Tok rastezanja u zavisnosti o naprezanju je za različite materijale različit i za njih svojstven.<sup>97-100</sup>

### 6.3. Određivanje električne provodljivosti uzoraka



Slika 35. Uređaj „Foerster Sigmatest 2.069”

Instrument „Foerster Sigmatest 2.069”, prikazan na slici 35, korišćen je za merenje električne provodljivosti proučavanih legura. On je predviđen za ispitivanje metala i legura koje ne poseduju feromagnetne osobine. Ovde se merenjem promene kompleksne impedance merne sonde određuje električna provodljivost. Prečnik same merne sonde je 8 mm, a merni opseg od 0.5 do 65 MS/m (1% - 112% IACS). Izabrali smo radnu frekvencija od 960 kHz jer su mereni uzorci zbog njihove velike vrednosti mali i tanki, a merenja smo radili u po tri tačke svakog uzorka sa obadve strane.<sup>95,96</sup>

### 6.4. Metalografska ispitivanja

Za pripremu uzoraka za metalografski pregled i snimanje mikrostrukture korišćena je laboratorija za fizičku metalurgiju i laboratorija za metalografska ispitivanja na Tehničkom fakultetu u Boru. Ispitivanja su imala za cilj da utvrde uticaj stepena i načina deformacije i temperature žarenja na strukturu legure metala i to dokumentuju fotografijom.



Za metalografsku analizu korišćeni su uzorci posle maksimalnog broja redukcija kroz valjačke stanove i uzorci posle žarenja (rekristalizacije).

Da bi se napravio kvalitetan metalografski snimak uzorci su prethodno obrađeni serijom brusnih papira, polirani glicinom, a zatim nagrizeni. Za nagrizenje granica zrna zlata korišćeni su sledeći rastvori: hladni i topli rastvor koji se sastoji od 10% KCN:10%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  u odnosu 1:1, rastvor koji se sastoji od 8ml destilovane  $\text{H}_2\text{O}$ , 3ml HCl i 1ml  $\text{HNO}_3$ , kao i rastvor koji se sastoji od 8ml destilovane  $\text{H}_2\text{O}$ , 3ml HCl i 1ml  $\text{HNO}_3$  u koji je dodato 2 g  $\text{CrO}_2$ .<sup>101-103</sup>

Pomoću mikroskopa "Carl Zeiss Epityp 2" sa uvećanjem 200 puta i sa digitalnim fotoaparatom snimljen je izgled strukture ispitivanih uzoraka.

## 6.5. Ispitivanja skenirajućom elektronskom mikroskopijom – SEM

Pregled skenirajućim elektronskim mikroskopom TESCAN VEGA 3 LMU i snimanje mikrostrukture uzoraka rađeno je u laboratoriji za SEM za fizičku metalurgiju na Tehničkom fakultetu u Boru, što je dokumentovano mikrofotografijama.

Za ispitivanja korišćeni su uzorci uzimani posle maksimalnih redukcija na valjačkom stanu, kada je tvrdoća uzorka najveća, i uzorci posle žarenja kada njihova tvrdoća opada i dolazi do rekristalizacije. Ispitivanja su rađena paralelno za uzorke od sve tri vrste legura.<sup>104-107</sup>

Skenirajući elektronski mikroskop (*Scanning Electron Microscopy – SEM*) predstavlja vrstu elektronskog mikroskopa, koji nam omogućuje trodimenzionalne-mikrofotografije visoke rezolucije površine uzorka čija se struktura proučava.<sup>106,107</sup> U odnosu na optički mikroskop ovde se uzorak može posmatrati direktno u reflektovanom snopu elektrona u boljoj rezoluciji. Pošto je energija reflektovanih elektrona veoma bliska energiji upadnih, dobijena slika nam faktički dočarava i dubinu uzorka, stoga slika ima trodimenzionalni izgled.

Elektroni se emituju od strane katode izrađene od volframa ili lantanheksaborida ( $\text{LaB}_6$ ), i ubrzavaju se u pravcu anode. Energija elektronskog snopa je obično u opsegu od nekoliko stotina eV do 100 keV. Fokus elektronskog snopa se postiže korišćenjem jednog ili dva kondenzatorska sočiva u veoma mali prečnik snopa veličine od 0,4 do 5 nm. Tako fokusiran snop prolazi kroz parove skenirajućih kalemova ili parova deflektorskih ploča u optičkoj koloni, uglavnom u objektivu koji skreće snop horizontalno i vertikalno, tako da on skenira pravougaoni deo površine uzorka. Kada dođe do interakcije snopa primarnih elektrona sa samim uzorkom, elektroni gube energiju uzastopnim ponavljanjem rasejanja i apsorpcijom unutar zapremine u obliku kapljice koja se naziva interakciona zapremina, koja može biti ispod 100 nm do 5  $\mu\text{m}$ . Zavisí od energije primarnih elektrona, atomskog broja elementa čiji uzorak se posmatra kao i od gustine uzorka. Tako razmenjena energija rezultuje emisiju elektrona i elektromagnetnog zračenja koji se detektuju i koriste za izradu slike.

Svi uzorci koji se analiziraju SEMom moraju biti elektroprovodni. Neelektroprovodni uzorci pomeraju snop usled dejstva snopa elektrona. Takve uzorke je moguće posmatrati ako se na njih napari sloj od metala ili ugljenika.<sup>104-107</sup>

Ako SEM ima detektor za energodisperzionu spektroskopiju (EDS), možemo izvršiti i kvalitativnu i kvantitativnu analizu posmatranog dela površine uzorka. Ako detektor reaguje na određenu talasnu dužinu elementa koji se određuje, može se formirati slika nastala od karakterističnog X-zračenja. To je prikaz raspodelu određivanog elementa po ispitivanoj površini (*EDS, EDX – Energy Dispersive Spectroscopy  $\rightarrow$  X – ray analysis.*)<sup>52</sup>

## 7. REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA

### 7.1. Rezultati mehaničkih ispitivanja i ispitivanja elektroprovodljivosti

Rezultati mehaničkih ispitivanja i ispitivanja elektroprovodljivosti dati su od tabele 5. do tabele 13. Grafički prikazi rezultata pomoću dijagrama prikazani su od slike od 36. do slike 47.<sup>71,80,90-96</sup>

#### 7.1.1. Rezultati ispitivanja za uzorke od legure belog zlata sa niklom

**Tabela 5.** Odnos izduženja, tvrdoće i električne provodljivosti lima legure belog zlata sa niklom od stepena redukcije<sup>71,80,83,95,96,101</sup>

b mm	h mm	$\varepsilon$ ukupno	$\varepsilon$ pojedinačno	F <sub>0</sub> /F	HV10	MS/m
28,3	4,6				155	5,83
28,4	4,4	4,35%	4,35%	1,0454	162	5,86
28,6	4,1	10,87%	6,81%	1,1219	174	5,88
28,7	3,6	21,74%	12,19%	1,2778	209	5,91
28,8	3,1	32,61%	13,89%	1,4839	244	5,97
29,0	2,7	41,30%	12,90%	1,7037	263	6,00
29,1	2,2	52,17%	18,52%	2,0909	276	6,03
29,2	1,7	63,04%	22,73%	2,7058	298	6,08
29,4	1,3	71,74%/0%	23,53%	3,5385	316/183*	6,12/5,89*
29,6	0,86	81,30%/33,85%	33,85%	5,3489	247**	5,96
29,9	0,58	87,39%/55,38%	32,56%	7,9310	280	6,05
30,1	0,38	91,74%/70,70%	34,48%	12,1053	314/160*	6,11/5,85*

\* vrednosti posle žarenja, T = 650°C, t = 10 min;

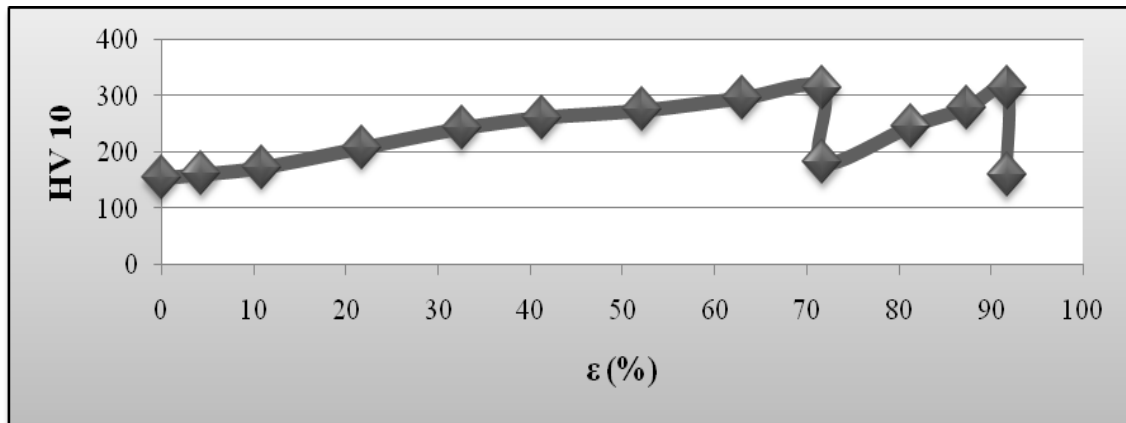
\*\* uzorak uzet za izradu žice.

Hladno valjani lim od legure belog zlata debljine 0,38 mm, tvrdoće HV155 ispitivan je zatezanjem.<sup>71,80,91-96</sup> Pri tome je dobijena vrednost R<sub>m</sub> = 610 MPa, dok je relativno izduženje A<sub>100</sub> = 35%.

**Tabela 6.** Odnos izduženja i tvrdoće cevi legure belog zlata sa niklom od stepena redukcije<sup>71,80,90,91,95</sup>

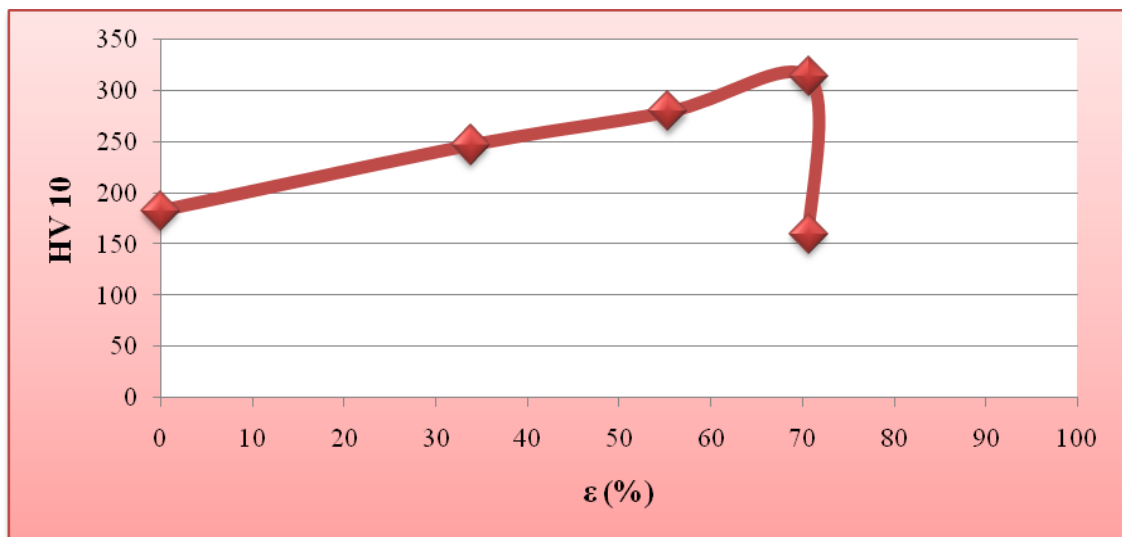
l mm	Ø mm	$\lambda$ pojedinačno	$\lambda$ ukupno	HV10	MS/m
150	6,0			174	5,88
152	5,8	1,0133	1,0133	187	5,90
157	5,6	1,0328	1,0466	208	5,92
163	5,2	1,0382	1,0866	230	5,94
167	4,8	1,0245	1,1133	248/181*	5,96/5,89
180	4,6	1,0778	1,2000	200	5,90
193	4,3	1,0722	1,2866	210	5,91
211	3,9	1,0932	1,4066	241	5,93

\* tvrdoća cevi posle žarenja.

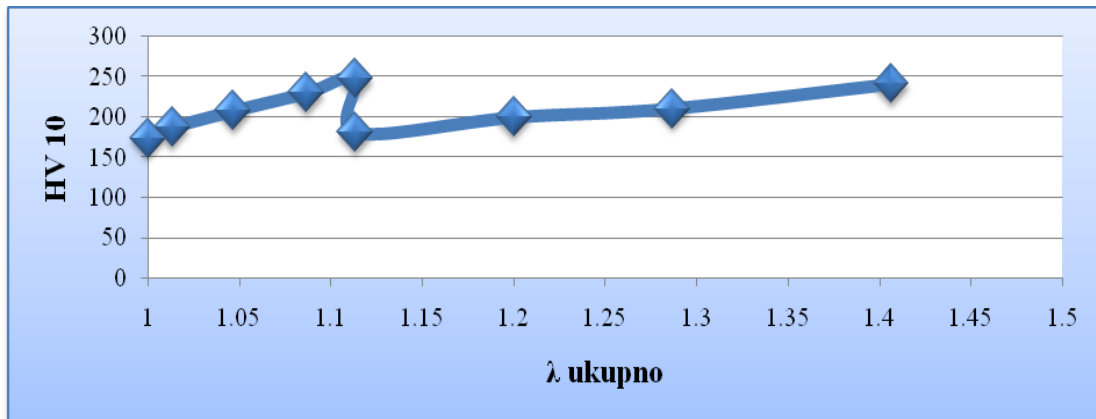


**Slika 36.** Zavisnost tvrdoće lima legure belog zlata sa niklom od stepena redukcije  $\epsilon$

Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 5. i iz dijagrama na slici 36 zapaža se da tvrdoća uzoraka monotono raste od 155 HV u livenom stanju, do 316 HV posle 8 redukcija na valjačkom stanju i sa povećanjem ukupnog stepena deformacije do 71,74%. Posle prvog žarenja tvrdoća opada do 183 HV da bi naknadnom hladnom deformacijom posle 3 redukcije na valjačkom stanju takođe monotono rasla do 314 HV sa povećanjem stepena hladne deformacije do 91,74% (slika 37). Posle drugog žarenja tvrdoća uzoraka opada na 160 HV sa povećanjem stepena hladne deformacije do 70,70%.<sup>71,80,91</sup>



**Slika 37.** Zavisnost tvrdoće lima legure belog zlata sa niklom od stepena redukcije za uzorke posle prvog žarenja



**Slika 38.** Zavisnost tvrdoće uzoraka cevi legure belog zlata sa niklom od ukupnog izduženja

Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 6 i iz dijagrama na slici 38 zapaža se da tvrdoća uzoraka monotono raste od 174 HV posle zatvaranja u cev i zavarivanja, do 248 HV posle 4 izvlačenja na vučnoj klupi i sa povećanjem ukupnog koeficijenta izduženja do 1,1133. Posle međufaznog žarenja tvrdoća opada do 181 HV da bi naknadnom hladnom deformacijom posle 3 izvlačenja na vučnoj klupi takođe monotono rasla do 241 HV sa povećanjem ukupnog koeficijenta izduženja do 1,4066.<sup>75-78,86,97,98</sup>

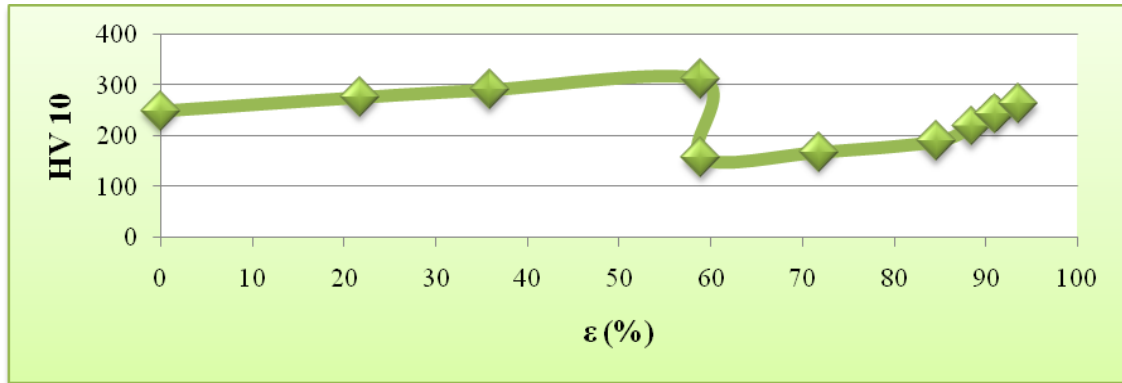
Od uzorka lima tvrdoće 247 HV (u tabeli 5 označen sa \*\*) provlačenjem kroz odgovarajuće dijamantske matrice na vučnoj klupi dobijena je žica dužine 68 mm, prečnika 0,83 mm. Žica je posle nastajanja provlakom kroz matricu žarena na 650°C u trajanju od 10 minuta. Posle žarenja izmerena je tvrdoća žice 247 HV električne provodljivosti 5,95 MS/m. Žica je zatim propuštana kroz valjački stan, a u tabeli 7 prikazani su rezultati ispitivanja tvrdoće žice legure usled redukcija na valjačkom stanu:

**Tabela 7.** Odnos izduženja i tvrdoće žice legure belog zlata sa niklom od stepena redukcije

Dužina mm	Širina mm	Debljina mm	$\epsilon$ ukupno	HV10	MS/m
68	0,94	0,78		250	5,98
70	1,06	0,61	21,79%	277	6,00
73	1,26	0,50	35,89%	292	6,03
80	1,58	0,32	58,97%	312/158*	6,06/5,85*
93	1,95	0,22	71,79%	169	
111	2,21	0,12	84,61%	190	
142	2,40	0,09	88,46%	219	
173	2,49	0,07	91,03%	243	
206	2,55	0,05	93,59%	264	

\*vrednosti posle žarenja.

Iz rezultata prikazanih u tabeli 7 primećujemo da je promena tvrdoće žice legure belog zlata sa niklom usled redukcija za nijansu manja nego li za uzorke u obliku limova i traka.<sup>74,82,83,92,93</sup> Na slici 39 prikazana je zavisnost tvrdoće legure belog zlata sa niklom od stepena redukcije  $\varepsilon$ .



Slika 39. Zavisnost tvrdoće žice legure belog zlata sa niklom od stepena redukcije  $\varepsilon$

### 7.1.2. Rezultati ispitivanja za uzorke od legure belog zlata NPF

Tabela 8. Odnos izduženja, tvrdoće i električne provodljivosti lima legure belog zlata NPF od stepena redukcije

b mm	h mm	$\varepsilon$ ukupno	$\varepsilon$ pojedinačno	$F_0/F$	HV10	MS/m
28,6	4,6				150	5,80
28,7	4,3	6,52%	6,52%	1,0697	156	5,82
28,9	3,9	15,22%	9,30%	1,1795	172	5,87
29,1	3,4	26,09%	12,82%	1,3529	204	5,90
29,3	2,7	41,30%	20,59%	1,7037	243	5,94
29,6	2,1	54,35%	22,22%	2,1905	268	6,01
29,8	1,6	65,22%	23,81%	2,8750	290	6,06
29,9	1,2	73,91%/0%	25,00%	3,8333	310/180*	6,11/5,88
30,1	0,8	82,61%/33,33%	33,33%	5,7500	240**	5,93
30,3	0,5	89,13%/58,33%	37,50%	9,2000	275	6,02
30,5	0,38	91,74%/68,33%	24,00%	12,1052	305/150*	6,07/5,81*

\* vrednosti posle žarenja,  $T = 650^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  min;

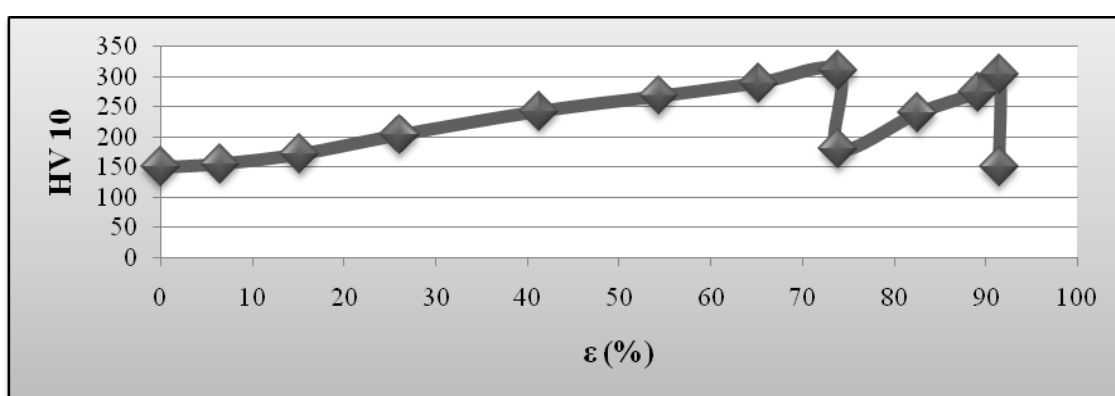
\*\* uzorak uzet za izradu žice.

Hladno valjani lim od legure belog zlata NPF debljine 0,38 mm, tvrdoće HV150 ispitivan je zatezanjem.<sup>71,82,90,91</sup> Pri tome je dobijena vrednost  $R_m = 590$  MPa, dok je relativno izduženje  $A_{100} = 34\%$ .

**Tabela 9.** Odnos izduženja i tvrdoće cevi legure belog zlata NPF od stepena redukcije

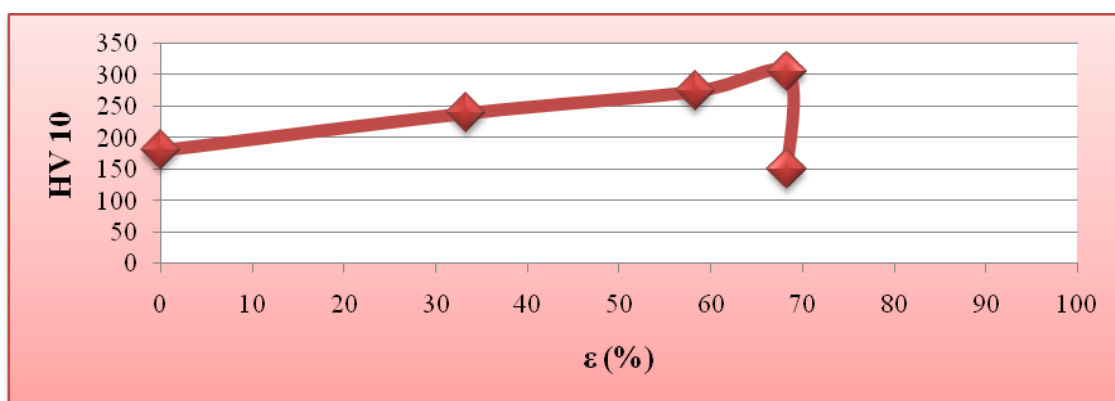
l mm	Ø mm	$\lambda$ pojedinačno	$\lambda$ ukupno	HV10	MS/m
150	6,0			170	5,87
153	5,7	1,0200	1,0200	180	5,88
158	5,4	1,0326	1,0533	202	5,90
164	5,1	1,0379	1,0933	228	5,92
171	4,7	1,0426	1,1400	240/171*	5,93/5,88
183	4,5	1,0701	1,2200	198	5,89
195	4,2	1,0655	1,3000	208	5,90
214	3,9	1,0974	1,4266	238	5,92

\* tvrdoća cevi posle žarenja.



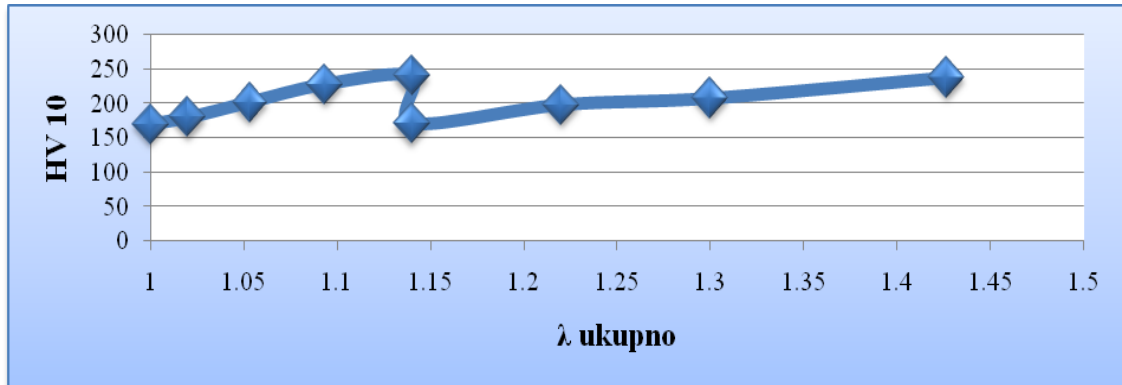
**Slika 40.** Zavisnost tvrdoće lima legure belog zlata NPF od stepena redukcije

Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 8 i iz dijagrama na slici 40 zapaža se da tvrdoća uzoraka monotono raste od 150 HV u livenom stanju, do 310 HV posle 7 redukcija na valjačkom stanju i sa povećanjem ukupnog stepena deformacije do 73,91%.



**Slika 41.** Zavisnost tvrdoće lima legure belog zlata NPF od stepena redukcije za uzorke posle prvog žarenja

Posle prvog žarenja tvrdoća opada do 180 HV da bi naknadnom hladnom deformacijom posle 3 redukcije na valjačkom stanu takođe monotono rasla do 305 HV sa povećanjem stepena hladne deformacije do 91,74% (slika41). Posle drugog žarenja tvrdoća uzoraka opada na 150 HV sa povećanjem stepena hladne deformacije do 68,33%.<sup>71,82,90,91</sup>



**Slika 42.** Zavisnost tvrdoće uzoraka cevi legure belog zlata NPF od ukupnog izduženja

Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 9. i iz dijagrama na slici 42 zapaža se da tvrdoća uzoraka monotono raste od 170 HV posle zatvaranja u cev i zavarivanja, do 240 HV posle 4 izvlačenja na vučnoj klupi i sa povećanjem ukupnog koeficijenta izduženja do 1,1400. Posle međufaznog žarenja tvrdoća opada do 171 HV da bi naknadnom hladnom deformacijom posle 3 izvlačenja na vučnoj klupi takođe monotono rasla do 238 HV sa povećanjem ukupnog koeficijenta izduženja do 1,4266.<sup>71,82,90,91</sup>

**Tabela 10.** Odnos izduženja i tvrdoće žice legure belog zlata NPF od stepena redukcije

Dužina mm	Širina mm	Debljina mm	$\epsilon$ ukupno	HV10	MS/m
68	0,94	0,78		241	5,95
70	1,05	0,57	26,92%	270	5,97
74	1,28	0,48	38,46%	284	5,99
83	1,60	0,30	61,54%	307/152*	6,02/5,85*
95	1,97	0,21	73,08%		
121	2,23	0,11	85,89%		
150	2,43	0,09	88,46%		
182	2,53	0,07	91,03%		
214	2,58	0,05	93,59%		

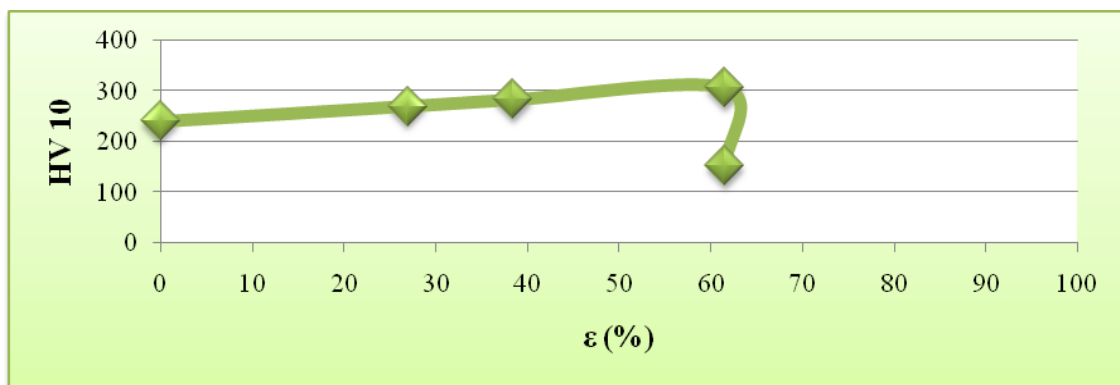
\*vrednosti posle žarenja.

Od uzorka lima tvrdoće 240 HV (u tabeli 8 označen sa \*\*) provlačenjem kroz odgovarajuće dijamantske matrice na vučnoj klupi dobijena je žica dužine 68 mm,



prečnika 0,83 mm. Žica je posle nastajanja provlakom kroz matricu žarena na 650°C u trajanju od 10 minuta. Posle žarenja izmerena je tvrdoća žice 237 HV električne provodljivosti 5,95 MS/m. Žica je zatim propuštana kroz valjački stan, a u tabeli 10 prikazani su rezultati ispitivanja tvrdoće žice ove legure usled redukcija na valjačkom stanju.

Iz rezultata prikazanih u tabeli 10 primećujemo da je promena tvrdoće žice legure belog zlata sa NPF usled redukcija, isto kao i kod legure belog zlata sa niklom za nijansu manja nego li za uzorke u obliku limova i traka.<sup>68,75-77,90,91</sup> Na slici 43 prikazana je zavisnost tvrdoće legure belog zlata NPF od stepena redukcije  $\epsilon$ .



Slika 43. Zavisnost tvrdoće žice legure belog zlata NPF od stepena redukcije

### 7.1.3. Rezultati ispitivanja za uzorke od legure žutog zlata

Tabela 11. Odnos izduženja, tvrdoće električne provodljivosti lima legure žutog zlata od stepena redukcije

b mm	h mm	$\epsilon$ ukupno	$\epsilon$ pojedinačno	$F_0/F$	HV10	MS/m
23,3	4,4				147	5,52
23,7	3,9	11,36%	11,36%	1,1282	156	5,53
23,9	3,5	20,45%	10,26%	1,2571	170	5,55
24,0	3,0	31,82%	14,28%	1,4667	190	5,57
24,1	2,6	40,91%	13,33%	1,7692	212	5,59
24,2	2,1	52,27%	19,23%	2,1905	236	5,61
24,5	1,7	61,36%/0%	19,05%	2,5882	250/198*	5,63/5,58*
24,8	1,2	72,73%/29,41%	29,41%	3,6667	220**	5,60
25,0	0,7	84,09%/58,82%	41,67%	6,2857	244	5,62
25,1	0,38	91,36%/77,65%	45,71%	11,5789	268/133*	5,63/5,51*

\* vrednosti posle žarenja,  $T = 650^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  min;

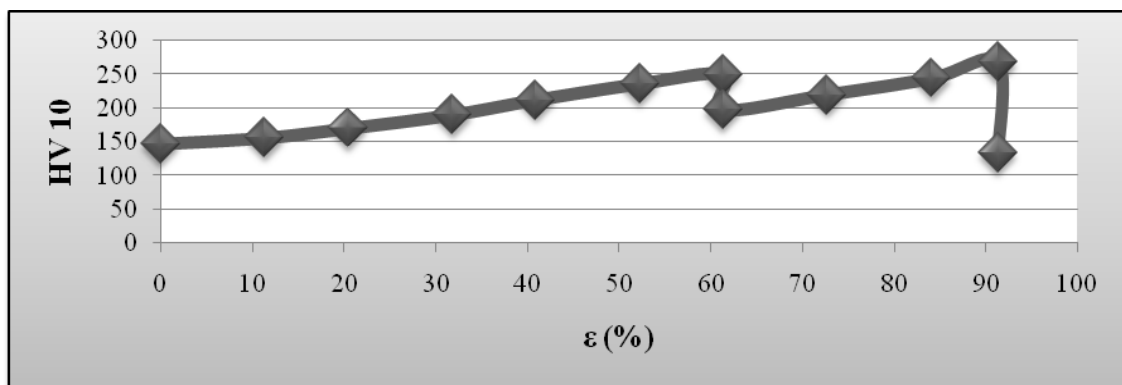
\*\* uzorak uzet za izradu žice.

Hladno valjani lim od legure žutog zlata debljine 0,38 mm, tvrdoće HV 133 ispitivan je zatezanjem. Pri tome je dobijena vrednost  $R_m = 530$  MPa, dok je relativno izduženje  $A_{100} = 130\%$ .

**Tabela 12.** Odnos izduženja i tvrdoće cevi legure žutog zlata od stepena redukcije

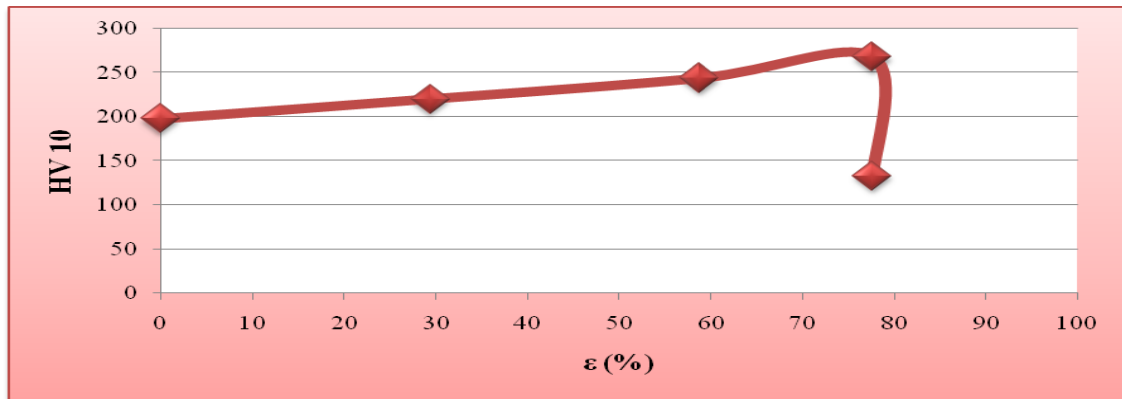
l mm	Ø mm	$\lambda$ pojedinačno	$\lambda$ ukupno	HV10	MS/m
150	6,0			157	5,52
154	5,8	1,0266	1,0266	169	5,52
158	5,5	1,0259	1,0533	180	5,53
164	5,2	1,0379	1,0933	201	5,55
169	4,8	1,0304	1,1266	220/124*	5,57/5,50*
179	4,5	1,0591	1,1933	155	5,52
186	4,2	1,0391	1,2400	170	5,53
195	3,9	1,0483	1,3000	202	5,55

\* tvrdoća cevi posle žarenja,  $T = 650^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  min.

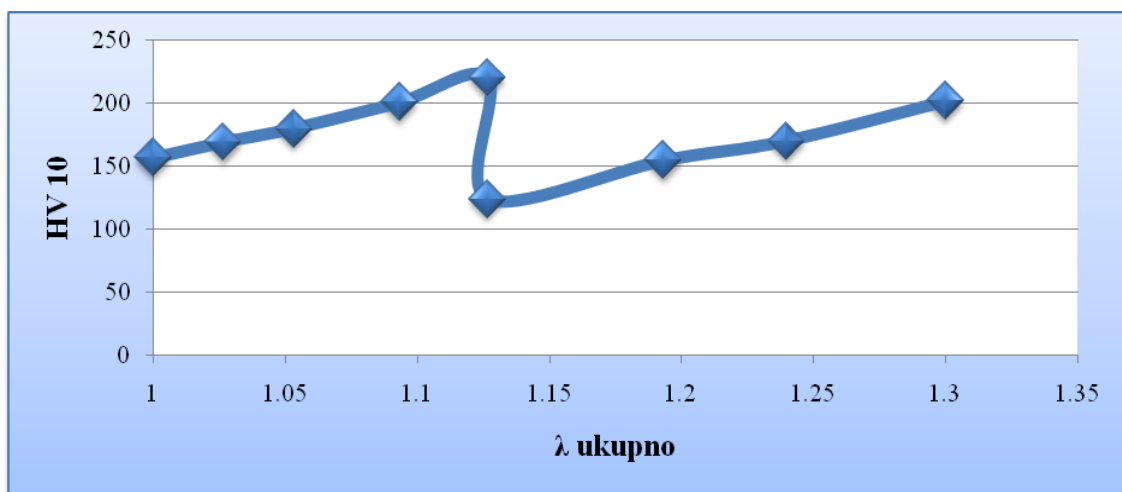


**Slika 44.** Zavisnost tvrdoće lima legure žutog zlata od stepena redukcije

Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 11 i iz dijagrama na slici 44 zapaža se da tvrdoća uzoraka monotono raste od 147 HV u livenom stanju, do 250 HV posle 6 redukcija na valjačkom stanju i sa povećanjem ukupnog stepena deformacije do 61,36%. Posle prvog žarenja tvrdoća opada do 198 HV da bi naknadnom hladnom deformacijom posle 3 redukcije na valjačkom stanju takođe monotono rasla do 268 HV sa povećanjem stepena hladne deformacije do 91,36% (slika 45). Posle drugog žarenja tvrdoća uzoraka opada na 133 HV sa povećanjem stepena hladne deformacije do 76,25%.<sup>71,90</sup>



Slika 45. Zavisnost tvrdoće lima legure žutog zlata od stepena redukcije za uzorke posle prvog žarenja



Slika 46. Zavisnost tvrdoće uzoraka cevi legure žutog zlata od ukupnog izduženja

Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 12 i iz dijagrama na slici 46 zapaža se da tvrdoća uzoraka monotono raste od 157 HV posle zatvaranja u cev i zavarivanja, do 220 HV posle 4 izvlačenja na vučnoj klupi i sa povećanjem ukupnog koeficijenta izduženja do 1,1266. Posle međufaznog žarenja tvrdoća opada do 124 HV da bi naknadnom hladnom deformacijom posle 3 izvlačenja na vučnoj klupi takođe monotono rasla do 202 HV sa povećanjem ukupnog koeficijenta izduženja do 1,3000.<sup>71,82-86</sup>

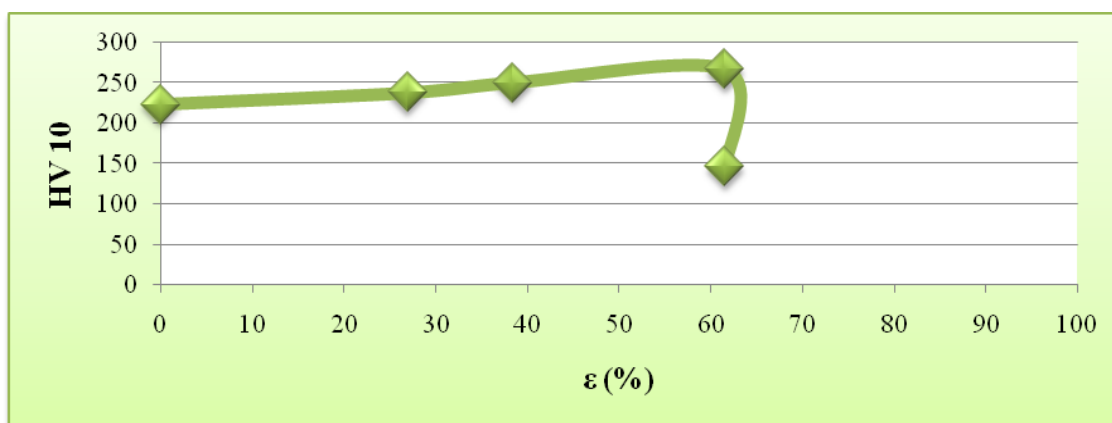
Od uzorka lima tvrdoće 220 HV (u tabeli 11 označen sa \*\*) provlačenjem kroz odgovarajuće dijamantske matrice na vučnoj klupi dobijena je žica dužine 68 mm, prečnika 0,83 mm. Žica je posle dobijanja provlakom kroz matricu žarena na 650°C u trajanju od 10 minuta. Posle žarenja izmerena je tvrdoća žice od 220 HV i električna provodljivost od 5,57 MS/m. Žica je zatim propuštana kroz valjački stan, a u tabeli 13 prikazani su rezultati ispitivanja tvrdoće žice ove legure u zavisnosti od redukcija na valjačkom stanu:

**Tabela 13.** Odnos izduženja i tvrdoće žice legure belog zlata NPF od stepena redukcije

Dužina mm	Širina mm	Debljina mm	$\epsilon$ ukupno	HV10	MS/m
68	0,94	0,78		223	5,57
71	1,07	0,54	26,92%	238	5,58
76	1,51	0,42	38,46%	250	5,59
95	1,91	0,24	61,54%	267/146*	5,60/5,52*
124	2,13	0,13	73,08%		
159	2,33	0,08	85,89%		
171	2,56	0,06	88,46%		
198	2,68	0,05	91,03%		
223	2,79	0,04	93,59%		

\*vrednosti posle žarenja.

Iz rezultata prikazanih u tabeli 13 primećujemo da je promena tvrdoće žice legure žutog zlata usled redukcija, neznatno veća nego li za uzorke u obliku limova i traka.<sup>91-93</sup> Na slici 47 prikazana je zavisnost tvrdoće legure žutog zlata sa niklom od stepena redukcije  $\epsilon$ .



**Slika 47.** Zavisnost tvrdoće žice legure žutog zlata od stepena redukcije

## 7.2. Metalografski pregled uzoraka

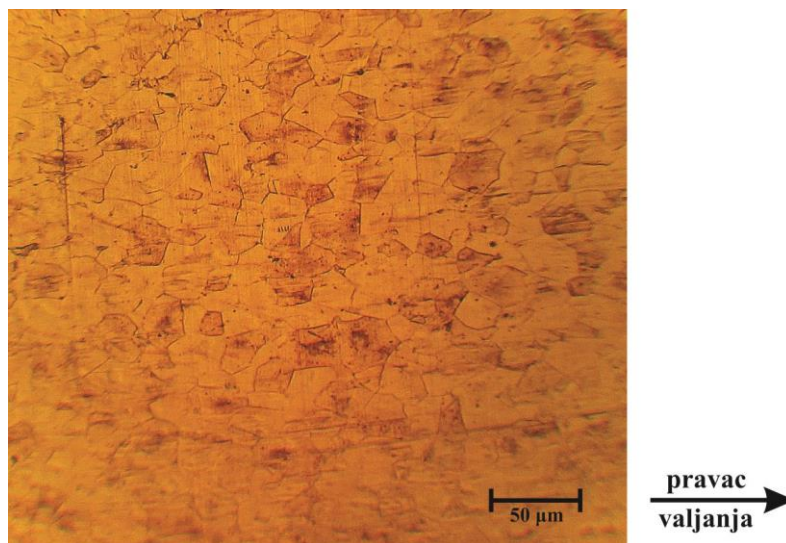
Izvršen je metalografski pregled uzoraka za sve tri ispitivane legure zlata i to pri maksimalnom broju redukcija, tj. najvećem stepenu deformacije i nakon rekristalizacije. Nagrizanje uzoraka izvedeno je sa 3 različita rastvora.<sup>101-103</sup>

### 7.2.1. Metalografski pregled uzoraka od legure belog zlata sa niklom

Na slikama od 48. do 51, prikazan je metalografski pregled dobijenih snimaka strukture legure belog zlata sa niklom nagriženih pomoću 3 različitih rastvora (razvijajača) i to: rastvorom 10% KCN:10%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  u odnosu 1:1 u trajanju 2 sata na  $40^\circ\text{C}$ , rastvorom koji se sastoji od 8 ml destilovane  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 ml HCl i 1 ml  $\text{HNO}_3$ . kao i rastvorom koji se sastoji od 8ml destilovane  $\text{H}_2\text{O}$ , 3ml HCl i 1ml  $\text{HNO}_3$  u koji je dodato 2 g  $\text{CrO}_2$ .

Na slici 48 prikazana je mikrostruktura hladno valjanog uzorka sa ukupnim stepenom redukcije 71,74%, tvrdoće HV316, nagrižen rastvorom 10% KCN:10%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  u odnosu 1:1 u trajanju 2 sata na  $40^\circ\text{C}$ , uveličanje  $200\times$ .

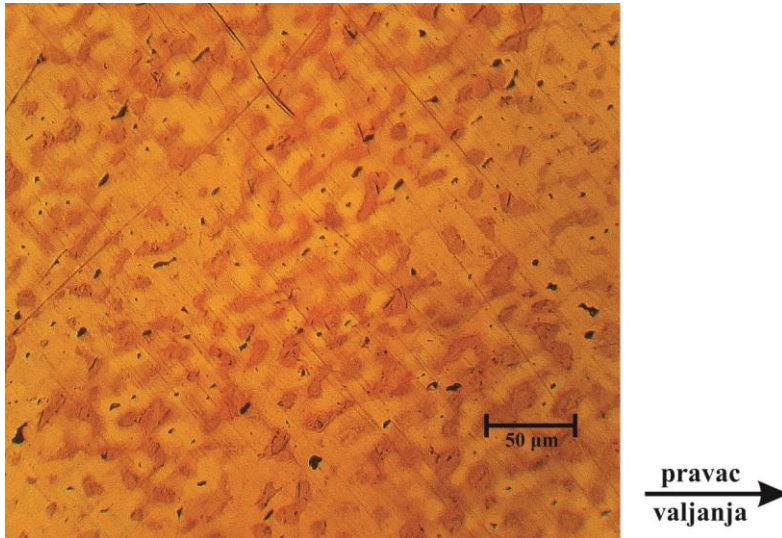
Zbog tehnološko-metalurških karakteristika koje se ogledaju u pogledu većih izraženih vrednosti tvrdoće (najveći od svih ispitivanih legura), ovaj uzorak je redukovao 8 puta na valjačkom stanu. Na slici 51 uočavaju se izdužena i usmerena zrna u pravcu dejstva deformacije, kao i jasne granice faza, pojava dvojnika i sama kristalna struktura.



**Slika 48.** Uzorak legure belog zlata sa niklom posle 8 redukcija

Na slici 49 prikazana je mikrostruktura istog uzorka nagriženog rastvorom koji se sastoji od 8 ml destilovane  $\text{H}_2\text{O}$ , 3ml HCl i 1ml  $\text{HNO}_3$  u koji je dodato 2 g  $\text{CrO}_2$ , tvrdoće HV316,  $\epsilon = 71,74\%$ , uveličanje  $200\times$ .

Na njemu zapažamo samo izdužena i usmerena zrna u pravcu dejstva deformacije, bez jasnih granica zrna.

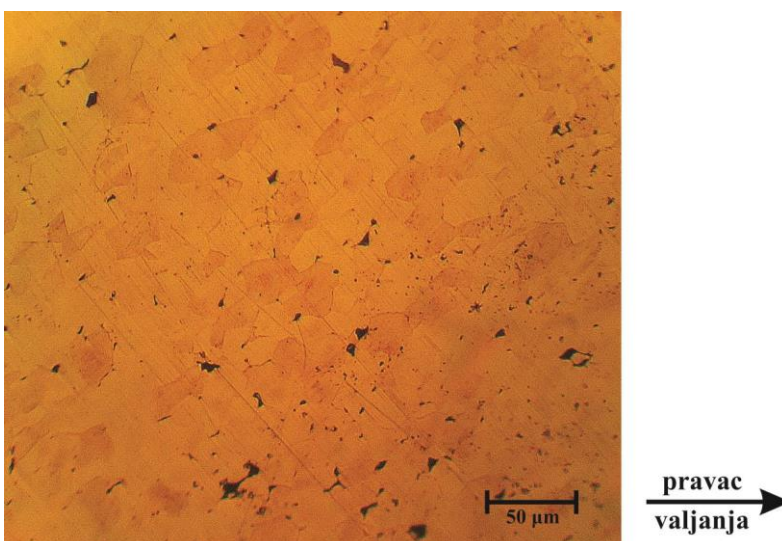


**Slika 49.** Uzorak legure belog zlata sa niklom posle 8 redukcija nagrižen drugim rastvorom

Na slikama 50 i 51 prikazani su mikrostrukture žarenih (rekristalisanih) uzoraka belog zlata sa niklom (slike 48, 49) koji su nagrizani sa različitim rastvorima.

Na slici 50 prikazana je mikrostruktura uzorka sa slike 48 koji je žaren na konstantnoj temperaturi od 923 K (650°C) u trajanju od 10 minuta, tvrdoće HV183, nagriženog rastvorom 10% KCN:10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> u odnosu 1:1 u trajanju 2 sata na 40°C, uveličanje 200×

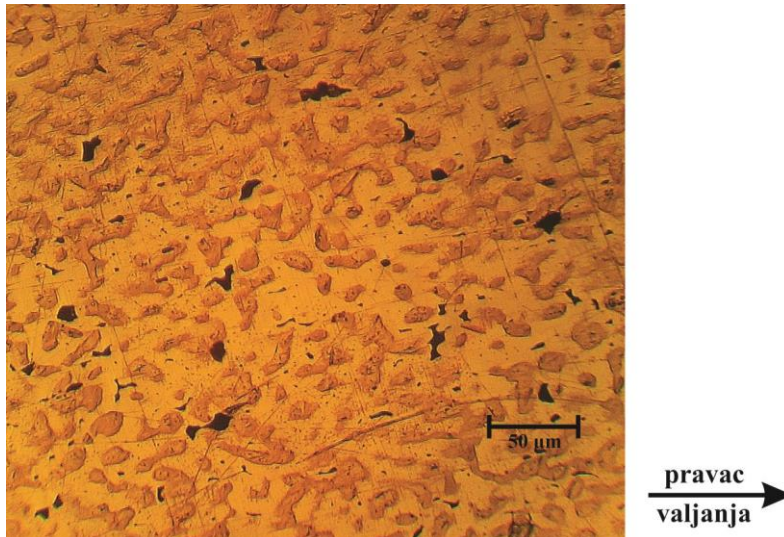
Ovde primećujemo rekristalisanu strukturu uzorka sa uočljivim granicama faza i pojavu dvojnika.



**Slika 50.** Uzorak legure belog zlata sa niklom posle prvog žarenja



Na slici 53 prikazana je mikrostruktura uzorka sa slike 49 koji je žaren na konstantnoj temperaturi od 923 K (650°C) u trajanju od 10 minuta, nagrižen drugim razvijanjem: rastvor 8ml destilovane H<sub>2</sub>O, 3ml HCl i 1ml HNO<sub>3</sub> u koji je dodato 2 g CrO<sub>2</sub>. Ovde uočavamo rekristalisanu strukturu uzorka sa uočljivim granicama faza, kao i jasne faze višekomponentnog sistema.



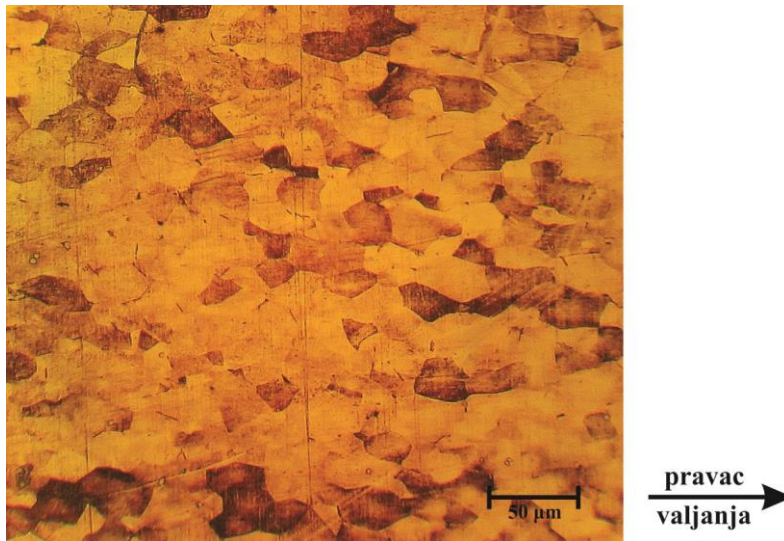
**Slika 51.** Uzorak legure belog zlata sa niklom posle prvog žarenja sa drugim razvijanjem

### 7.2.2. Metalografski pregled uzoraka od legure belog zlata NPF

Na slikama 52 i 53 prikazani su detalji mikrostrukture legure belog zlata nagriženih (razvijanih) rastvorom 10% KCN:10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> u odnosu 1:1 u trajanju 2 sata na 40°C. Kod ovih uzoraka se probalo nagrižanje i sa drugim rastvorima, ali bez uspeha, tako da imamo samo po jedan uzorak u maksimalno deformisanom stanju i jedan uzorak posle žarenja (rekristalizacije).

Na slici 52 prikazana je mikrostruktura hladno valjanog uzorka sa ukupnim stepenom redukcije 74,47%, tvrdoće HV313, nagrižen rastvorom 10% KCN:10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> u odnosu 1:1 u trajanju 2 sata na 40°C, uveličanje 200×

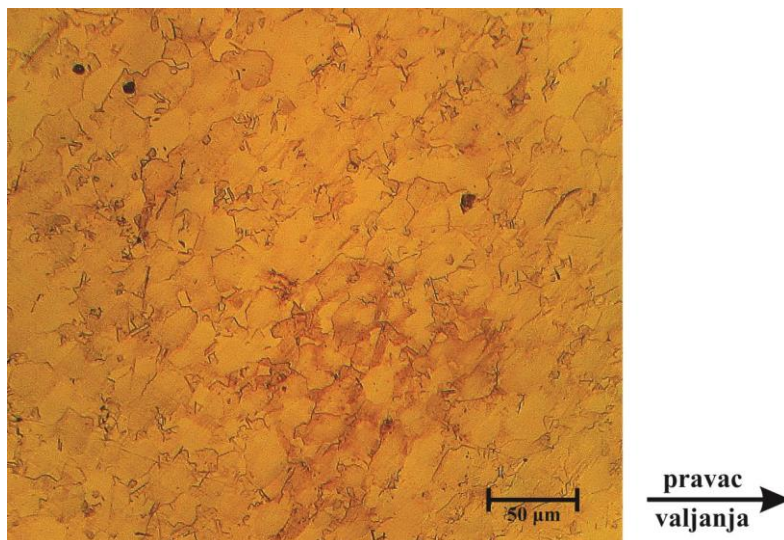
Uzorak je redukovao 7 puta na valjačkom stanju, jer uzorak belog zlata bez nikla pokazuje vrednosti tvrdoće manje nego li legura belog zlata sa niklom, a više od legure žutog zlata. Uočavaju se izdužena i usmerena zrna u pravcu dejstva deformacije, pojava dvojnika i dveju različitih faza.



**Slika 52.** Uzorak legure belog zlata bez nikla bez posle 7 redukcija

Na slici 53 prikazana je mikrostruktura uzorka sa slike 52 koji je žaren na konstantnoj temperaturi od 923 K (650°C) u trajanju od 10 minuta, tvrdoće HV180, nagrižen rastvorom 10% KCN:10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> u odnosu 1:1 u trajanju 2 sata na 40°C, uveličanje 200×

Na njemu se primećuje rekristalisana struktura višekomponentnog sistema koji je pogodan za dalju deformaciju.



**Slika 53.** Uzorak legure belog zlata bez nikla posle prvog žarenja



### 7.2.3. Metalografski pregled uzoraka od legure žutog zlata

Na slikama 54 i 55 prikazani su detalji mikrostrukture legure žutog zlata u maksimalnom stepenu deformacije posle 6 provlaka (legura žutog zlata pokazuje najmanje vrednosti tvrdoće od sve 3 ispitivane legure) kao i posle žarenja na konstantnoj temperaturi od 923 K (650°C) u trajanju od 10 minuta (rekristalizacije). Ovi uzorci nagriženi su (razvijeni) sa 2 različita rastvora i to: rastvorom 10% KCN:10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> u odnosu 1:1 u trajanju 2 sata na 40°C i rastvorom koji se sastoji od 8 ml destilovane H<sub>2</sub>O, 3 ml HCl i 1 ml HNO<sub>3</sub>.

Na slici 57 prikazana je mikrostruktura hladno valjanog uzoraka sa ukupnim stepenom redukcije od 63,64%, tvrdoće HV252, nagrižen rastvorom 10% KCN:10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> u odnosu 1:1 u trajanju od 2 sata na 40°C, uvećanje 200×.

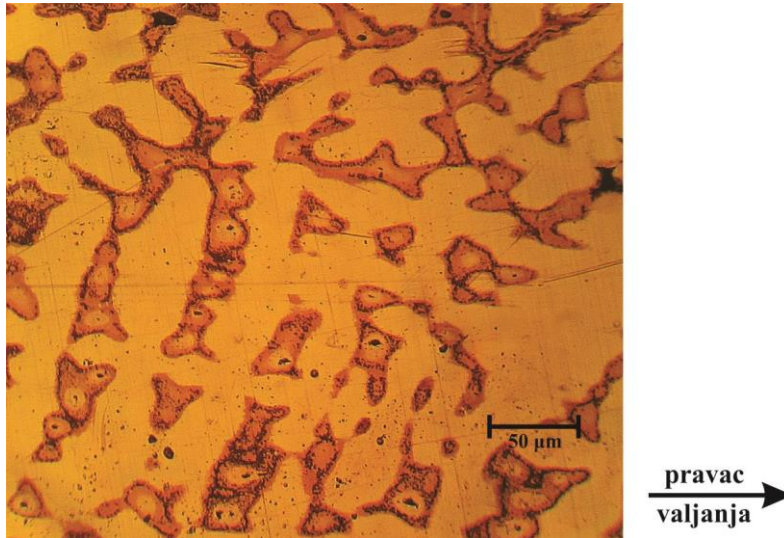
Uzorak je redukovan 6 puta na valjačkom stanu. Na njemu se zapaža usmerena i izdužena struktura u pravcu valjanja, kao i jasno definisane faze ovog višekomponentnog sistema.



**Slika 54.** Uzorak legure žutog zlata posle 6 redukcija

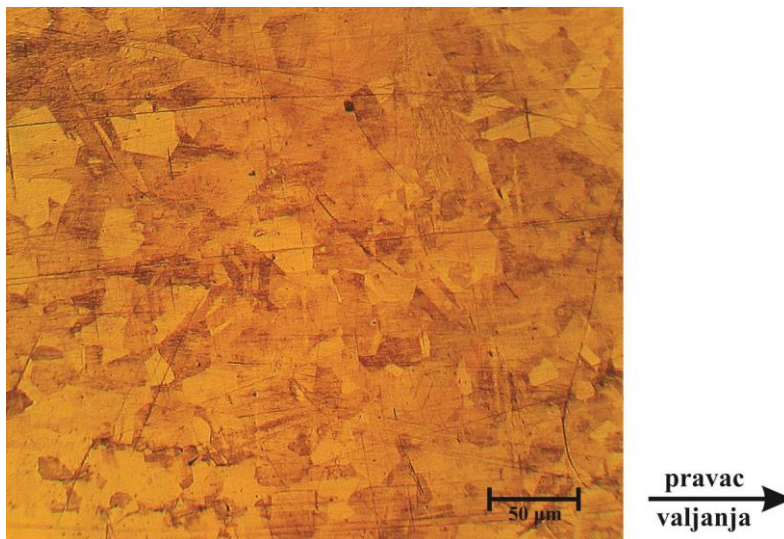
Na slici 55 prikazana je mikrostruktura uzorka sa slike 54 koji je žaren na konstantnoj temperaturi od 923 K (650°C) u trajanju od 10 minuta, nagrižen rastvorom koji se sastoji od 8 ml destilovane H<sub>2</sub>O, 3 ml HCl i 1ml HNO<sub>3</sub>.

Ovde uočavamo rekristalisanu strukturu uzoraka, kao i jasne granice faza.



**Slika 55.** Uzorak legure žutog zlata žaren na  $T=923\text{K}$

Na slici 56 prikazana je mikrostruktura uzorka sa slike 54 koji je žaren na konstantnoj temperaturi od 923 K ( $650^{\circ}\text{C}$ ) u trajanju od 10 minuta, nagrižen rastvorom 10% KCN:10%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  u odnosu 1:1 u trajanju 2 sata na  $40^{\circ}\text{C}$ , tvrdoće HV199, uveličanje  $200\times$ , sa finom sitnozrnrom strukturom koja se javlja nakon rekristalizacije i pogodna je za dalju deformaciju hladnim valjanjem.



**Slika 56.** Uzorak legure žutog zlata posle žarenja (sa drugim razvijanjem)

### 7.3. Rezultati ispitivanja skenirajućom elektronskom mikroskopijom SEM sa energodisperzionom spektroskopijom EDS

Na uređaju tipa TESCAN VEGA 3 LMU izvršena je analiza mikrostrukture skenirajućim elektronskim mikroskopom – SEM sa EDS.

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

Za SEM analizu korišćeni su reprezentativni uzorci uzimani posle maksimalnog broja redukcija na valjačkom stanu, kada je tvrdoća ispitivanih uzorka najveća i kada su postignute optimalne metalurške dimenzije za njihovu dalju obradu, kao i uzorci posle žarenja kada njihova tvrdoća opada i dolazi do rekristalizacije. Ispitivanja su rađena paralelno za uzorke od sve tri vrste legura (belo zlato sa niklom, belo zlato bez nikla i žuto zlato).<sup>97-99</sup>

Pomoću ove visokorezolutivne metode dodatno su ispitane mikrostrukture ovih sistema višekomponentnih legura, koje nastaju tokom primenjenog termomehaničkog režima prerade.

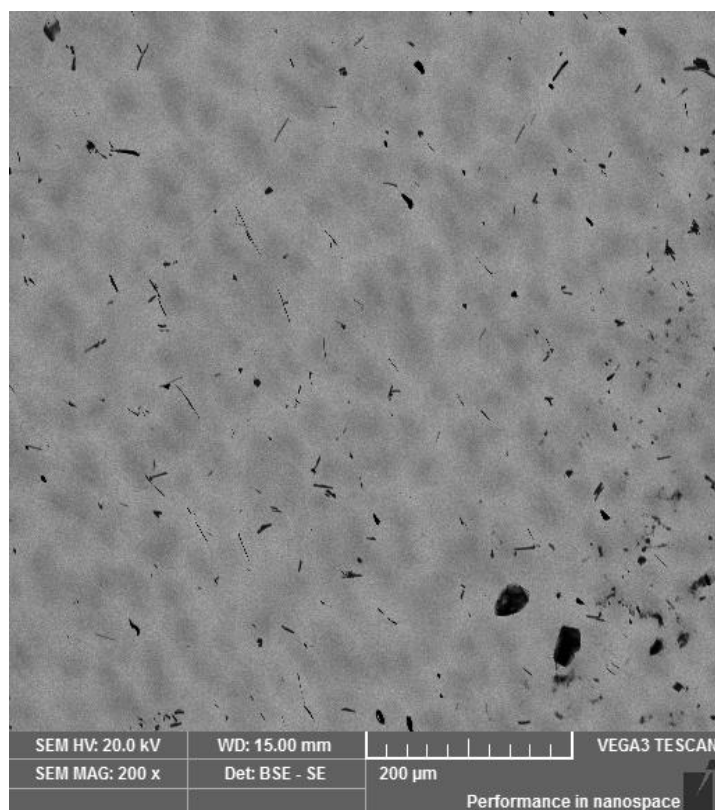
Pre samog snimanja uzorci su visoko polirani i nagrizani (razvijeni) rastvorom 10% KCN:10%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  u odnosu 1:1 u trajanju 2 sata na temperaturi 40°C. Iz priloženih slika se vidi da ovaj rastvor nije podesean za uzorke belog zlata sa niklom i bez nikla, kao i za žaren (rekristalisan) uzorak žutog zlata, jer su uzorci slabo razvijeni i ne može se jasno videti njihova mikrostruktura. Primenom EDS analize ispitan je hemijski sastav za svaki odabrani uzorak istraživanih legura.

Ispitivanje je izvršeno u nekoliko tačaka. One su izabrane tako da se što je moguće bolje identifikuje kvalitativni sastav formiranih karakterističnih faza/dvojnika, kao i što pouzdaniji kvantitativni sastav, odnosno udeo konstitutivnih elemenata u ispitivanim legurama.

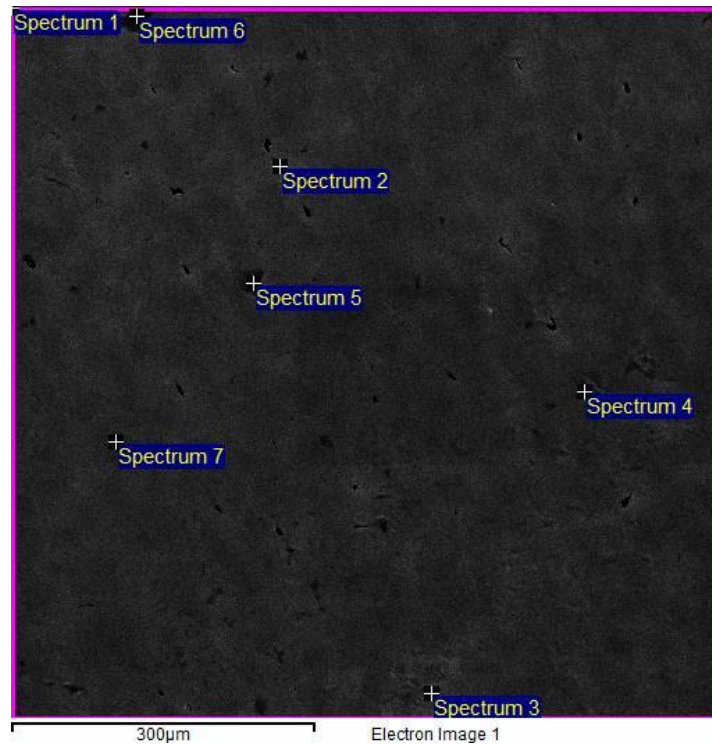
Rezultati EDS analize za svaki ispitani uzorak dobijeni su na SEM snimcima sa označenim ispitnim tačkama. Prikazan je sumarni EDS spektar za svaki analizirani uzorak za sve 3 legure posebno, u najvećem stepenu deformacije i nakon rekristalizacije, te za svaku ispitnu tačku na analiziranim uzorcima istraživanih legura, izračunat je kvantitativni udeo konstitutivnih elemenata (mas.%), i prikazan tabelarno za odgovarajući ispitni uzorak ponaosob.<sup>104-108</sup>

### 7.3.1. Rezultati ispitivanja SEM/EDS uzoraka legure belog zlata sa niklom

Na slici 57 prikazan je mikrostruktura uzorka legure belog zlata sa niklom koji je redukovao 8 puta na valjačkom stanu. Naziru se granice faza zrna i njihova deformisanost u pravcu deformacije.



**Slika 57.** Uzorak belog zlata sa niklom redukovao 8 puta uvećanje 200×

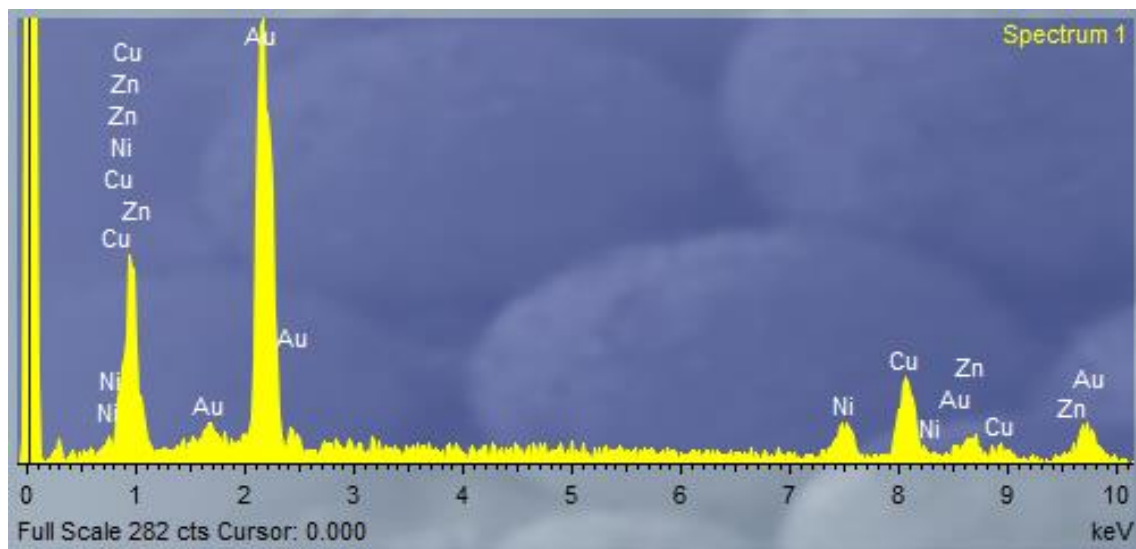


**Slika 58.** Prikaz tačaka za ispitivanje hemijskog sastava, uveličanje 200×

**Tabela 14.** Sadržaj komponenata legure u pojedinim tačkama prema slici 58

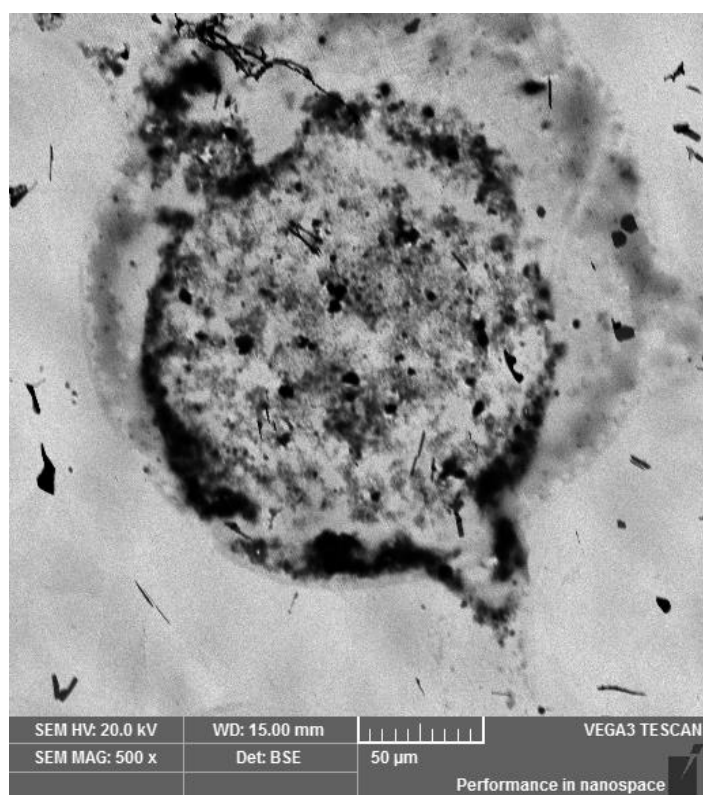
Spectrum	In stats.	O	Ni	Cu	Zn	Pd	Au	Total
Spectrum 1	Yes		6.07	21.03	6.45	3.03	63.42	100.00
Spectrum 2	Yes		2.42	21.82	6.57	3.18	66.01	100.00
Spectrum 3	Yes		6.13	24.78	6.12	3.11	59.86	100.00
Spectrum 4	Yes		13.14	25.47	5.61	3.23	52.55	100.00
Spectrum 5	Yes	18.23		24.27			62.53	100.00
Spectrum 6	Yes	27.07		18.31			59.72	100.00
Spectrum 7	Yes		9.82	21.73	5.85	3.14	59.46	100.00
Max.		27.07	13.14	25.47	6.57	3.23	66.01	
Min.		18.23	2.42	18.31	5.61	3.03	52.55	





**Slika 59.** Spektar EDS analize u tački 4 sa slike 58

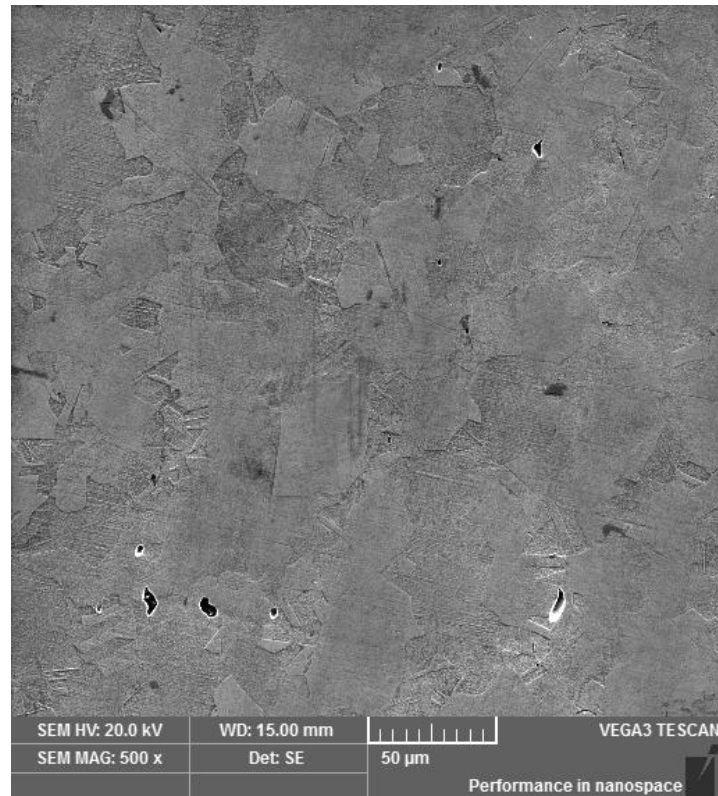
Na slici 60 prikazana je nehomogenost sa ispitivane tačke spektra 6, na kojoj se vidi šupljina ispunjena kiseonikom u dvojnem sistemu Au-Cu.



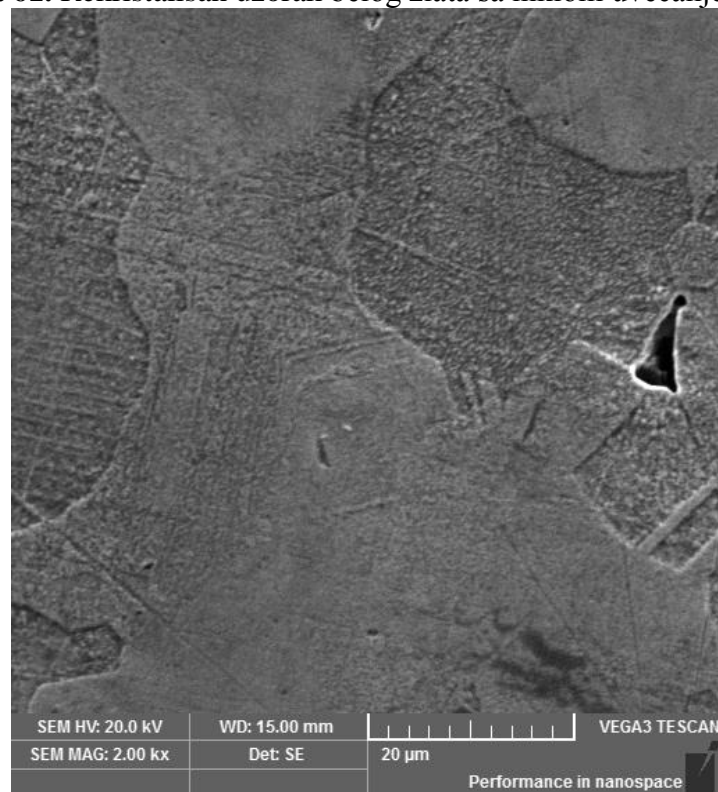
**Slika 60.** Izgled nehomogenosti u uzorku belog zlata sa niklom uvećanje 500× (spektar 6)

Na slikama 57 i 60, prikazane su mikrofotografije dobijene *skenirajućom elektronskom mikroskopijom – SEM*, sa uvećanjem 200 puta, za uzorak sa slike 48. Prema slici 58, sa uvećanjem od 200 puta, u pojedinim karakterističnim tačkama uzorka (mesta dvojnika i sl.), kao i u tački 1 sa celokupne površine uzorka određen je hemijski sastav legure na nivou mikrokonstituenta, i prikazano je za pojedine tačke u tabeli 14. Merenje je izvršeno u sredini zrna, odnosno nije vršeno po granici zrna. Rezultati iz tabele ukazuju na to da je udeo samo najmanje konstitutivnih elemenata konstantan (Pd i Zn), dok kod drugih elemenata dosta varira. U tačkama 5 i 6 vidljive su nehomogenosti nastale još pri livenju, koje se sastoje od Au i Cu u šupljinama ispunjenih kiseonikom. Identifikovane nehomogenosti ne mogu imati bitnog uticaja na izgled, izdržljivost, cenu i uopšte upotrebnu vrednost komada nakita koji bi se izradio od ovakve legure.<sup>109,110</sup>

Na slikama 61 i 62 prikazane su mikrofotografije rekristalisanih žarenih uzoraka belog zlata sa niklom pri uvećanju 500 i 2000 puta, na kojima se jasno vide rekristalisana struktura koja je pogodna za dalju deformaciju, sa jasno izraženim granicama faza. Iz tabele 15 se vidi da tačke 1, 2 i 3 (koje su u svetlijoj fazi) imaju drastično manji sadržaj nikla, od tačaka 4 i 5 (koje su izabrane u tamnijoj fazi). Dakle, jasno se uočavaju dve različite faze (dva različita čvrsta rastvora), od kojih svetlija sadrži visok procenat zlata i nizak procenat nikla, dok tamnija faza sadrži značajno manji procenat zlata i značajno veći procenat nikla.

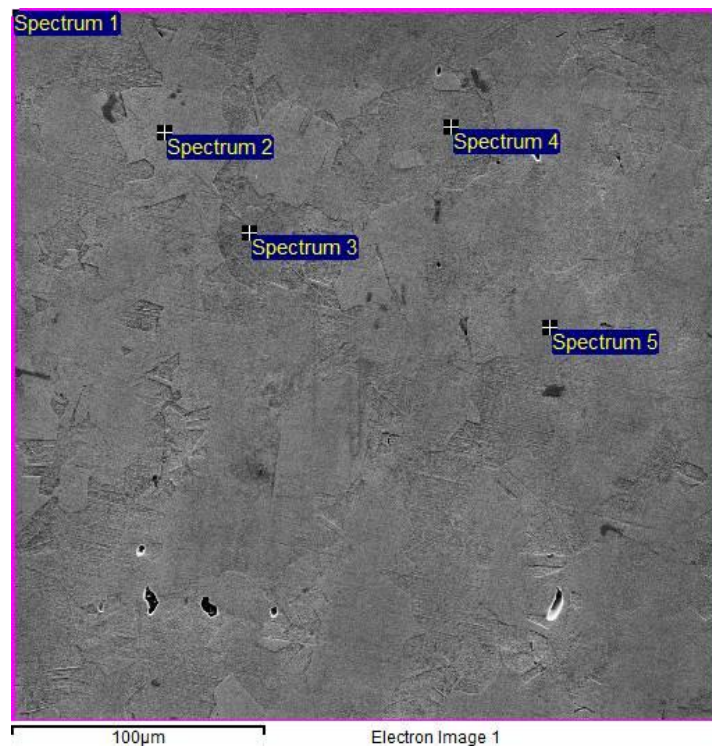


**Slika 61.** Rekristalisan uzorak belog zlata sa niklom uvećanje 500×



**Slika 62.** Rekristalisan uzorak belog zlata sa niklom uvećanje 2000×



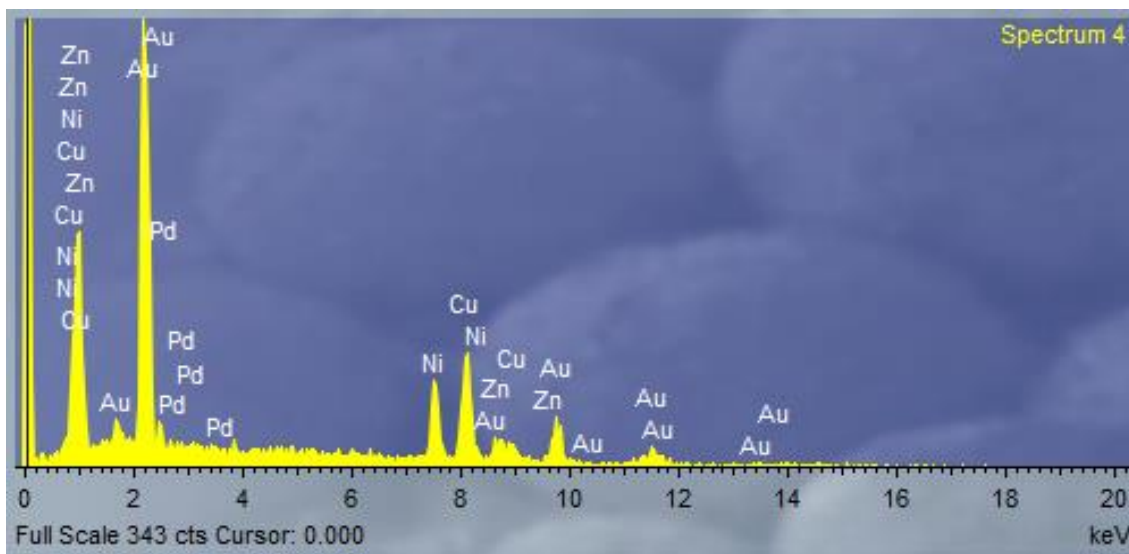


**Slika 63.** Prikaz tačaka za ispitivanje hemijskog sastava, uveličanje 500×  
**Tabela 15.** Sadržaj komponenata legure u pojedinim tačkama prema slici 63.

Spectrum	In stats.	Ni	Cu	Zn	Pd	Au	Total
Spectrum 1	Yes	7.29	22.49	6.69	3.24	60.29	100.00
Spectrum 2	Yes	7.95	20.06	7.87	3.61	60.51	100.00
Spectrum 3	Yes	7.46	20.97	6.63	3.87	61.07	100.00
Spectrum 4	Yes	13.22	20.63	5.40	2.70	58.05	100.00
Spectrum 5	Yes	11.54	20.45	7.36	1.82	58.83	100.00
Max.		13.22	22.49	7.87	3.87	61.07	
Min.		7.29	20.06	5.40	1.82	58.05	

Prema slici 63, sa uvećanjem od 500 puta, u pojedinim karakterističnim tačkama uzorka (mesta dvojnika i sl.), kao i u tački 1 sa celokupne površine uzorka određen je hemijski sastav legure na nivou mikrokonstituenta, i prikazano je za pojedine tačke u tabeli 15. Merenje je izvršeno u sredini zrna, odnosno nije vršeno po granici zrna. Rezultati iz

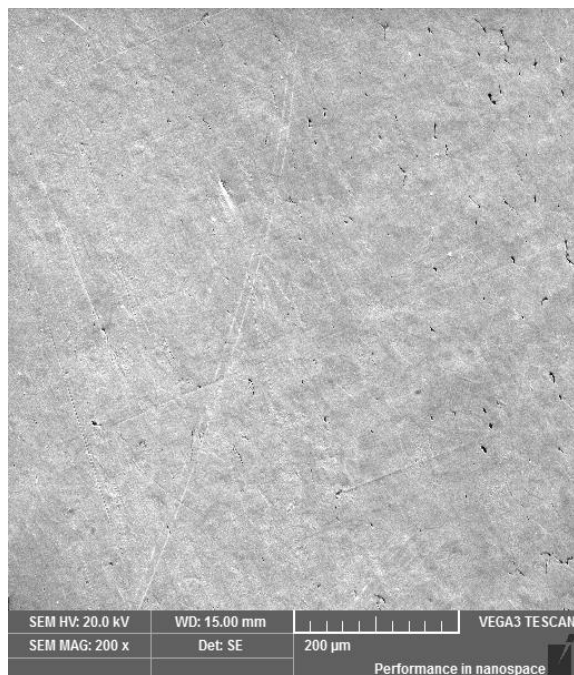
tabele ukazuju na to da je posle rekristalizacije udeo svih konstitutivnih elemenata relativno konstantan za razliku od maksimalno deformisanog uzorka. Na slici 64 prikazan je spektar EDS analize u tački 4 sa slike 63.



Slika 64. Spektar EDS analize u tački 4 sa slike 63

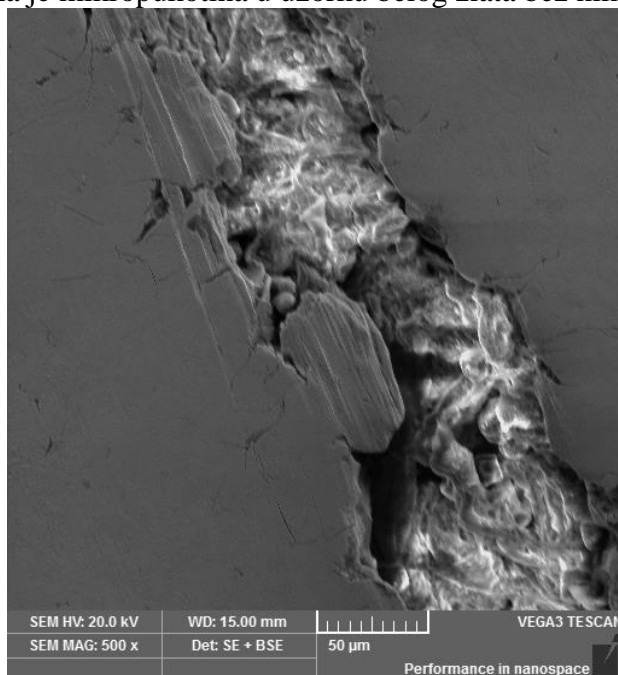
### 7.3.2. Rezultati ispitivanja SEM/EDS uzoraka legure belog zlata bez nikla

Na slici prikazan je mikrostruktura uzorka legure belog zlata bez nikla koji je redukovan 7 puta na valjačkom stanu. Naziru granice faza zrna i njihova deformisanost u pravcu deformacije.

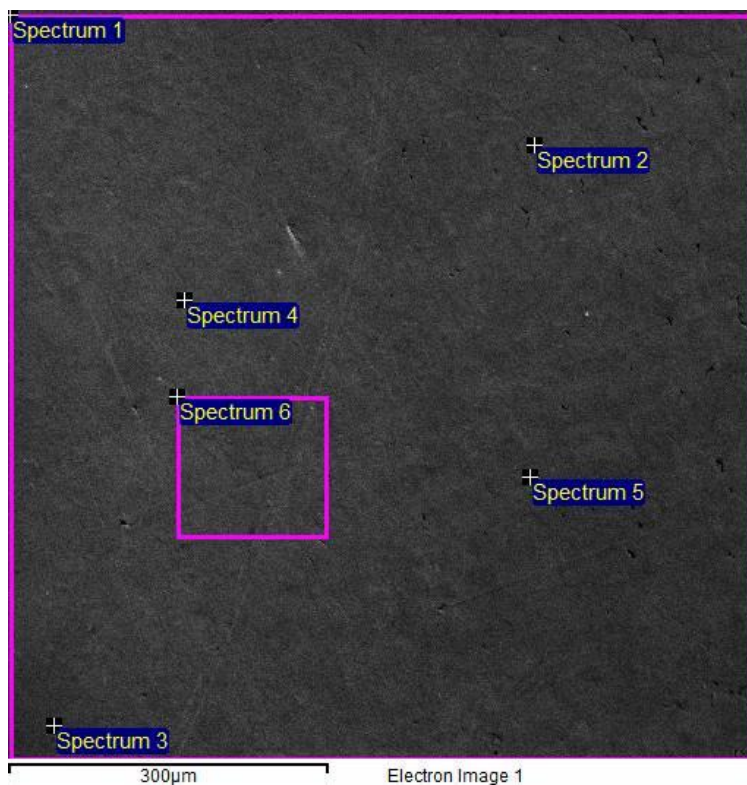


**Slika 65.** Uzorak belog zlata bez nikla redukovan 7 puta uvećanje 200×

Na slici 66 prikazana je mikropukotina u uzorku belog zlata bez nikla.



**Slika 66.** Izgled mikropukotine u uzorku belog zlata bez nikla uvećanje 500×



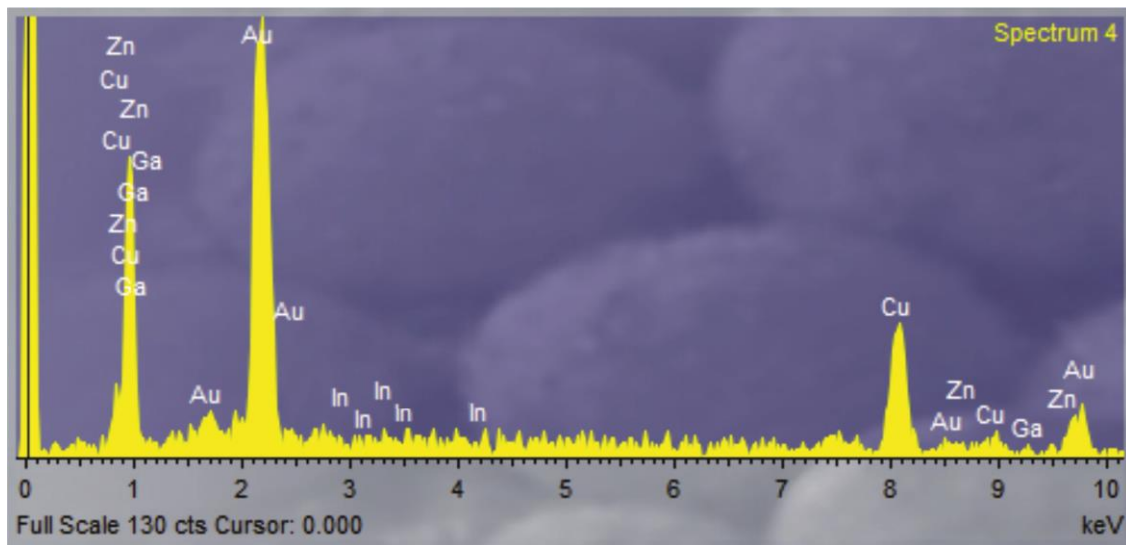
Slika 67. Prikaz tačaka za ispitivanje hemijskog sastava, uveličanje 200×

Prema slikama 65 i 66, prikazane su mikrofotografije dobijene *skenirajućom elektronskom mikroskopijom – SEM*, sa uvećanjem 200 puta, za uzorak sa slike 52. Identifikovana mikropukotina ne može imati bitnog uticaja na izgled, izdržljivost, cenu i uopšte upotrebnu vrednost komada nakita koji bi se izradio od ovakve vrste legure.<sup>109,110</sup> Prema slici 67, sa uvećanjem od 200 puta, u pojedinim karakterističnim tačkama uzorka (mesta dvojnika i sl.), kao i u tački 1 sa celokupne površine uzorka određen je hemijski sastav legure na nivou mikrokonstituenta, i prikazan je za pojedine tačke u tabeli 16. Merenje je izvršeno u sredini zrna, odnosno nije vršeno po granici zrna. Rezultati iz tabele nam govore da je udeo svih elemenata, sem bakra relativno konstantan.

**Tabela 16.** Sadržaj komponenata legure u pojedinim tačkama prema slici 67

Spectrum	In stats.	Cu	Zn	Ga	In	Au	Total
Spectrum 1	Yes	30.45	4.21	3.47	2.81	59.06	100.00
Spectrum 2	Yes	28.82	2.18	3.82	2.14	63.04	100.00
Spectrum 3	Yes	31.73	3.98	3.49	1.24	59.56	100.00
Spectrum 4	Yes	30.34	3.49	4.11	3.17	58.89	100.00
Spectrum 5	Yes	33.09	3.72	3.64	3.41	56.14	100.00
Spectrum 6	Yes	35.00	4.07	2.89	2.78	55.26	100.00
Max.		35.00	4.21	4.11	3.41	59.56	
Min.		28.82	2.18	2.89	1.24	55.26	

Na slici 68 prikazan je spektar EDS analize u tački 4 sa slike 67.

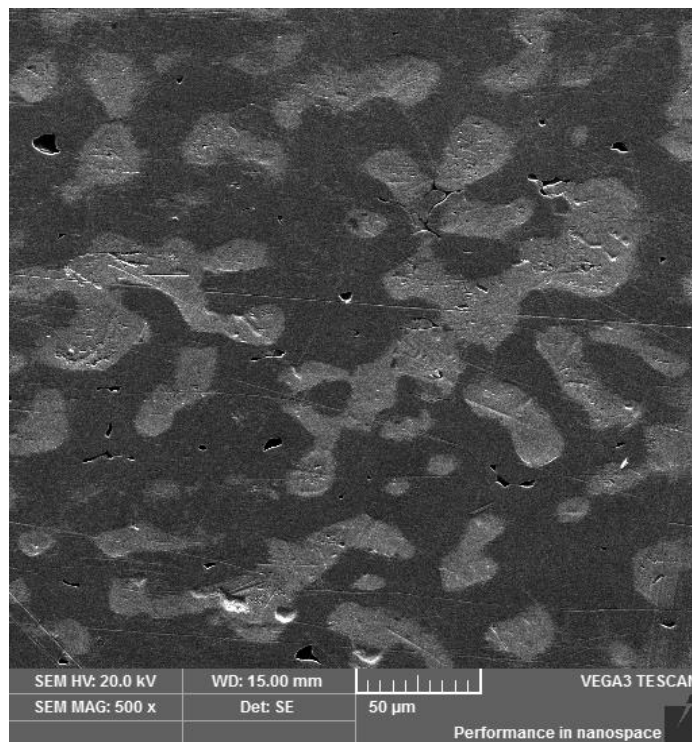


**Slika 68.** Spektar EDS analize u tački 4 sa slike 67

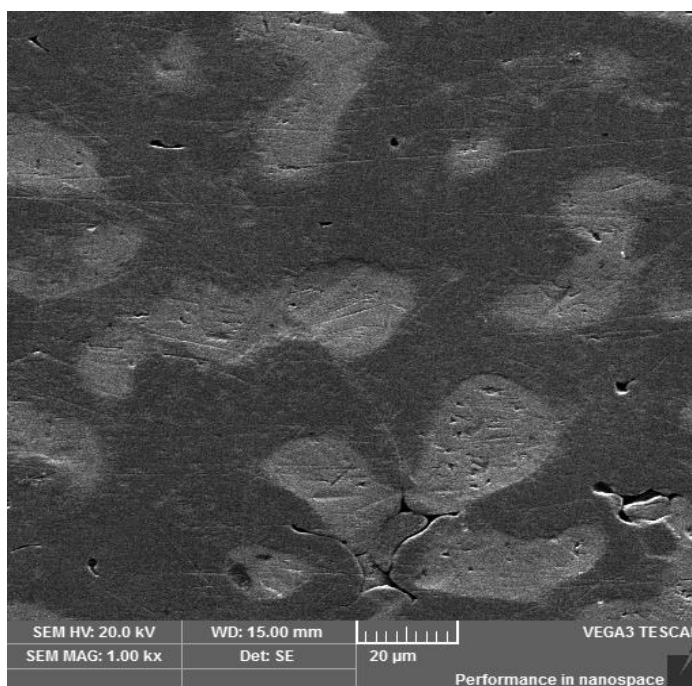
Na slikama 69 i 70, prikazana je mikrostruktura rekristalisanih žarenih uzoraka belog zlata sa niklom sa uvećanjem 500 i 1000 puta na kojima se jasno vide rekristalisana zrna sa jasno izraženim granicama faza. Iz tabele 17 se vidi da tačke 1 i 2 (koje su u svetlijoj fazi) imaju drastično manji sadržaj bakra, od tačaka 3 i 4 (koje su izabrane u tamnijoj



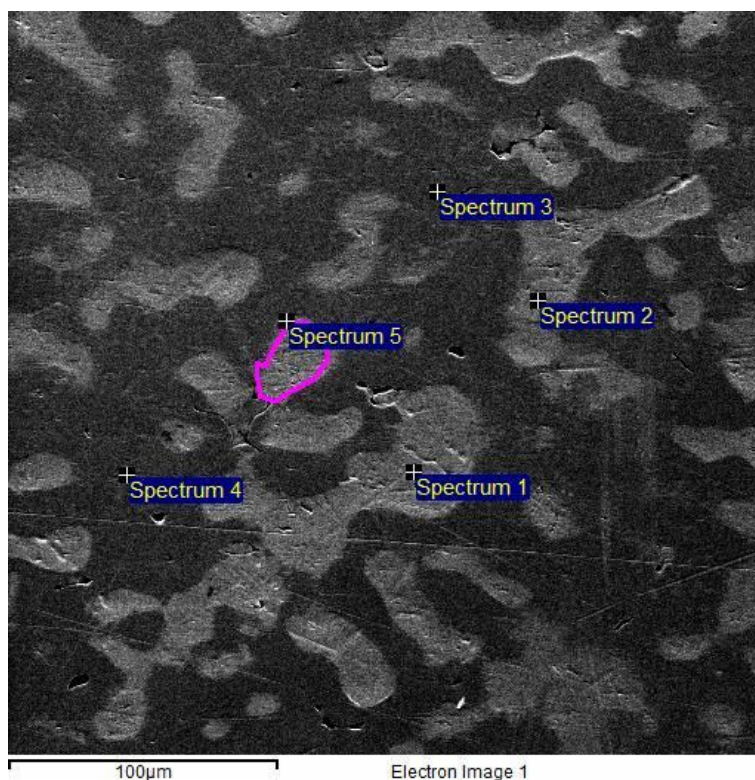
fazi). Dakle, jasno se uočavaju dve različite faze (dva različita čvrsta rastvora), od kojih svetlija sadrži visok procenat zlata i nizak procenat bakra, dok tamnija faza sadrži značajno manji procenat zlata i značajno veći procenat bakra.



**Slika 69.** Rekristalisan uzorak belog zlata sa niklom uvećanje 500×



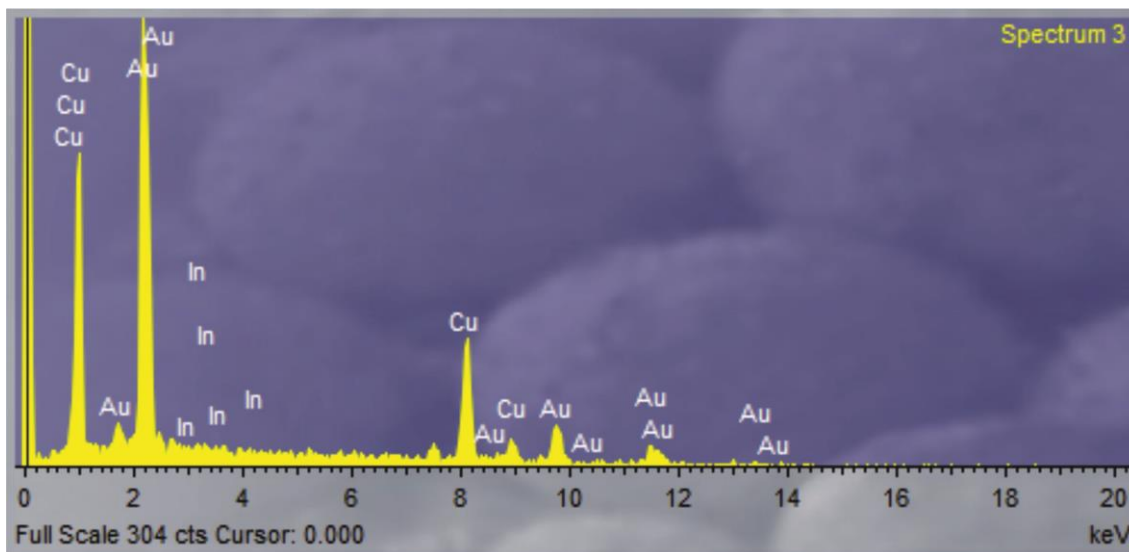
**Slika 70.** Rekristalisan uzorak belog zlata sa niklom uvećanje 1000×



**Slika 71.** Prikaz tačaka za ispitivanje hemijskog sastava, uveličanje 500×

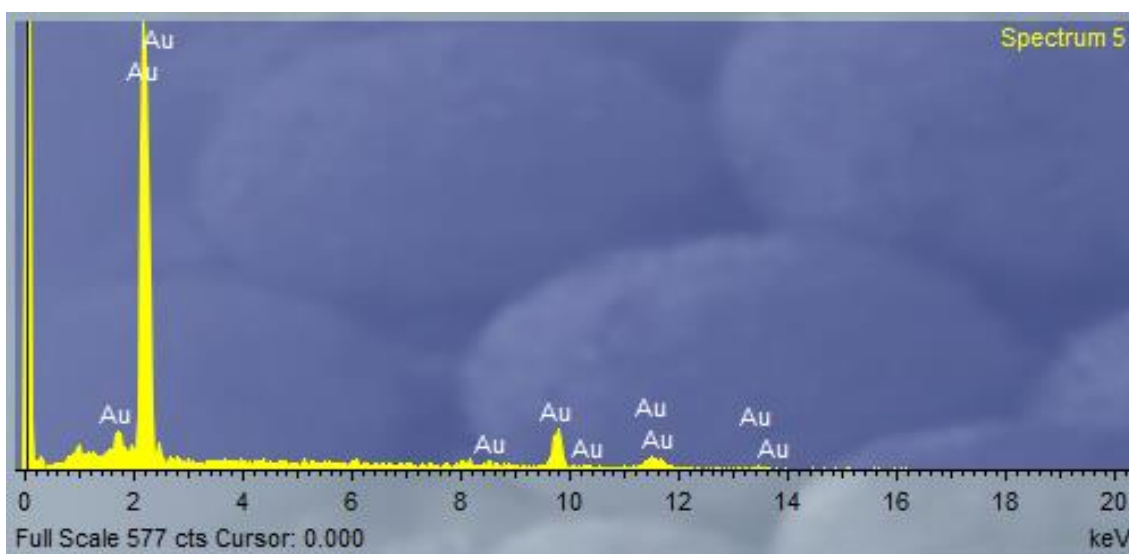
**Tabela 17.** Sadržaj komponenta legure u pojedinim tačkama prema slici 71

Spectrum	In stats.	Cu	Zn	Ga	In	Au	Total
Spectrum 1	Yes	0.72	0.93	0.81	0.69	96.85	100.00
Spectrum 2	Yes	4.43	1.00	0.93	0.60	93.05	100.00
Spectrum 3	Yes	27.80	3.71	2.18	1.81	64.50	100.00
Spectrum 4	Yes	29.92	3.28	2.44	1.53	62.83	100.00
Spectrum 5	Yes					100.00	100.00
Max.		29.92	3.71	2.44	1.81	62.83	
Min.		0.72	0.93	0.81	0.60	100.00	



**Slika 72.** Spektar EDS analize u tački 3 sa slike 71

Na slici 72 prikazan je spektar iz tačke 3, a na slici 73 spektar u tački 5 koja jasno pokazuje fazu zlata u višekomponentnom sistemu. U ovoj tački kvantitativni udeo zlata je 100, a i sam spektar detektuje samo zlato.

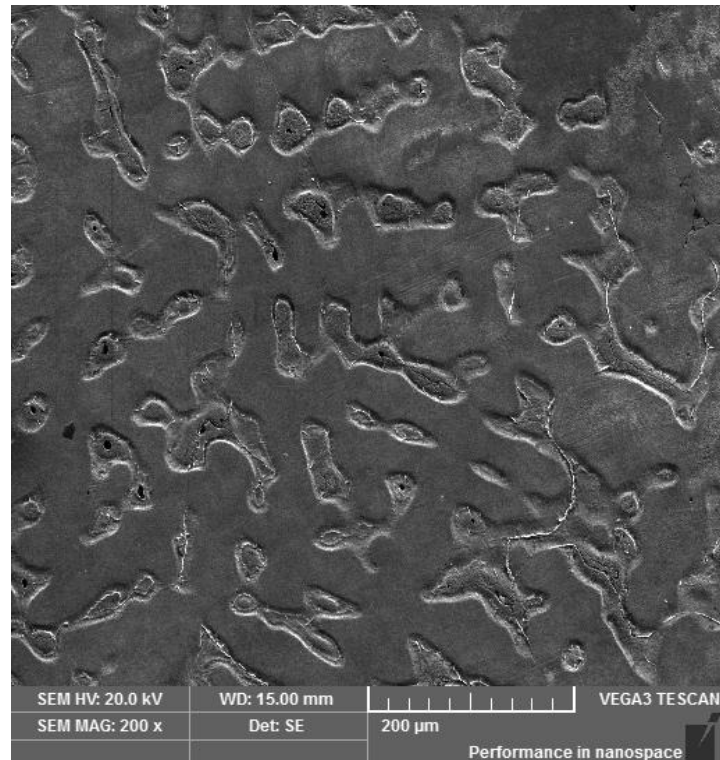


**Slika 73.** Spektar EDS analize u tački 5 sa slike 71

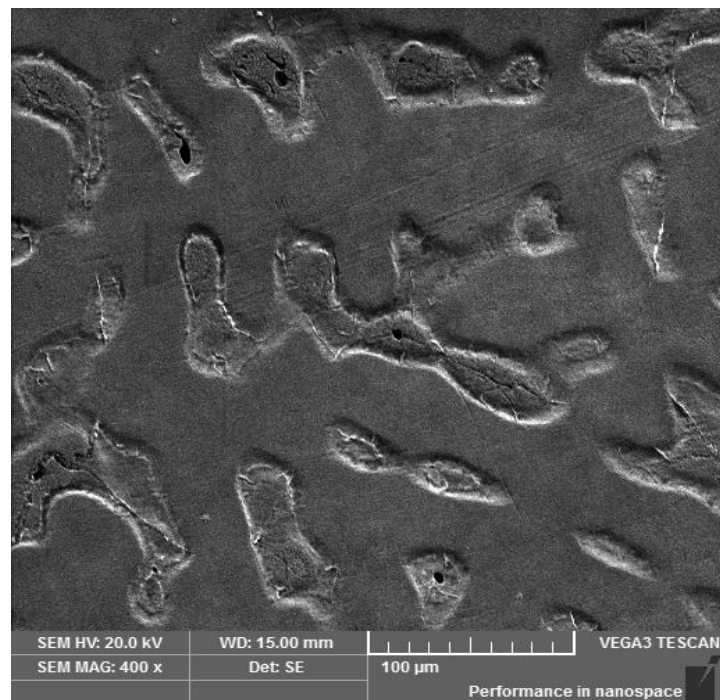
### 7.3.3. Rezultati ispitivanja SEM/EDS uzoraka legure žutog zlata

Na slikama 74 i 75, prikazana je mikrostruktura maksimalno redukovanih uzoraka žutog zlata pri uvećanjima 200 i 400 puta, na kojima se jasno vide granice faza i usmerenost zbog deformacije.

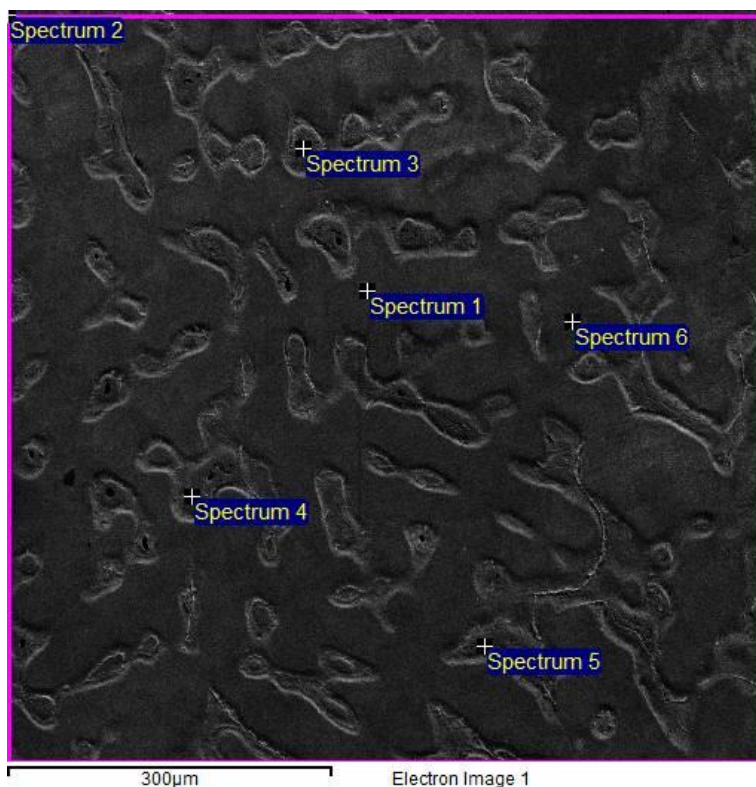




Slika 74. Uzorak žutog zlata redukovan 6 puta uvećanje 200×



Slika 75. Uzorak žutog zlata redukovan 6 puta uvećanje 400×



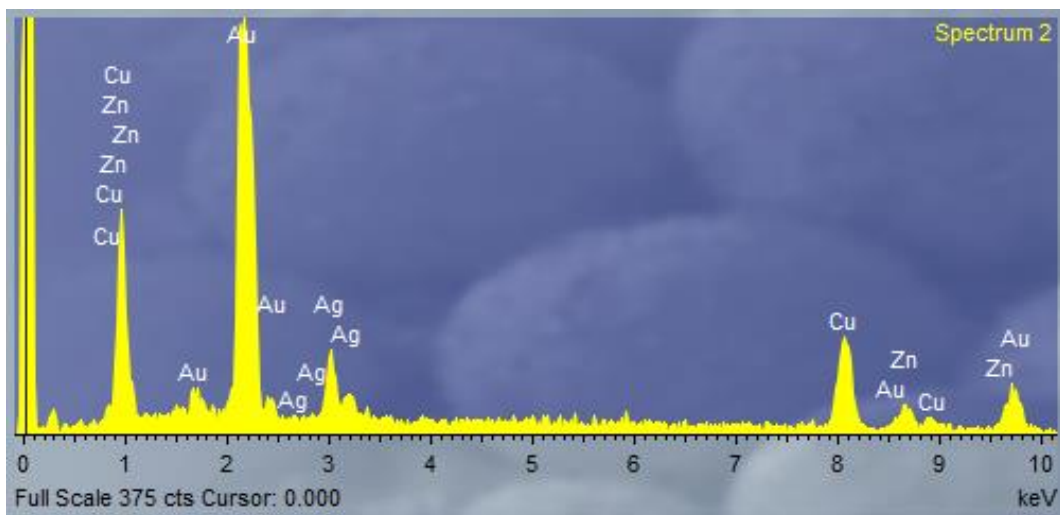
**Slika 76.** Prikaz tačaka za ispitivanje hemijskog sastava, uveličanje 200×

Na slikama 74 i 75, prikazane su mikrofotografije dobijene *skenirajućom elektronskom mikroskopijom* – SEM, pri uvećanjima 200 i 400 puta, za uzorak sa slike 54. Na slici 76, pri uvećanju od 200 puta, prikazano je 5 ispitnih tačaka, kao i tačka 2 za celokupnu vidljivu površinu uzorka, u kojima je određen hemijski sastav legure na nivou mikrokonstituenta, i prikazano je za pojedine tačke u tabeli 18. Merenje je izvršeno u sredini zrna, odnosno nije vršeno po granici zrna. Rezultati iz tabele nam govore da je udeo zlata gotovo konstantan, dok kod drugih elemenata u manjem ili većem opsegu varira. Iz tabele 18 se vidi da tačke 3,4 i 5 (koje su u svetlijoj fazi) imaju drastično manji sadržaj bakra, od tačaka 1 i 6 (koje su izabrane u tamnijoj fazi). Dakle, jasno se uočavaju dve različite faze (dva različita čvrsta rastvora), od kojih svetlija sadrži visok procenat zlata i nizak procenat bakra, dok tamnija faza sadrži značajno manji procenat zlata i značajno veći procenat bakra.

**Tabela 18.** Sadržaj komponentata legure u pojedinim tačkama prema slici 76

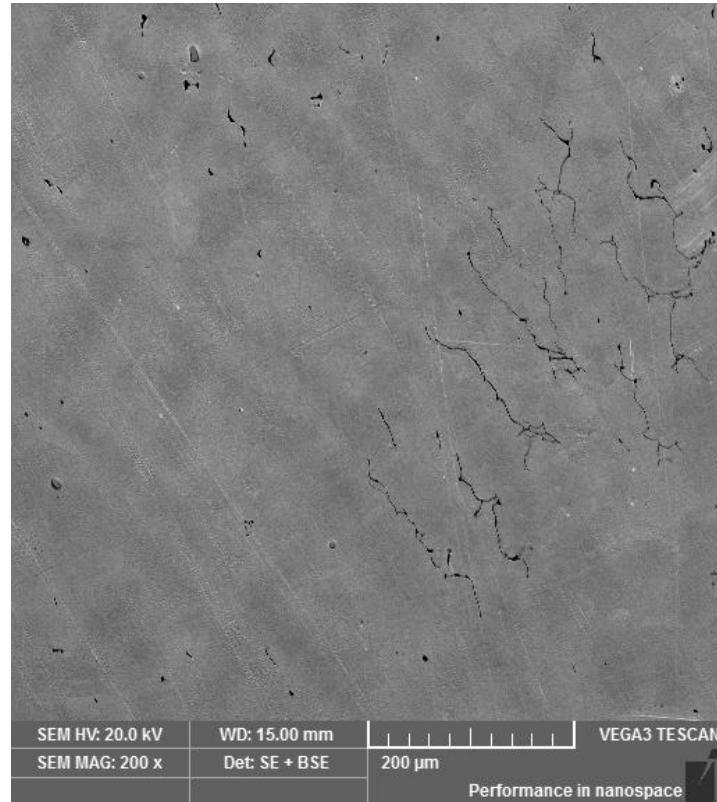
Spectrum	In stats.	Cu	Zn	Ag	Au	Total
Spectrum 1	Yes	25.77	5.53	7.19	61.51	100.00
Spectrum 2	Yes	21.83	7.23	10.71	60.23	100.00
Spectrum 3	Yes	20.50	7.34	10.55	61.61	100.00
Spectrum 4	Yes	19.14	3.66	15.75	61.45	100.00
Spectrum 5	Yes	18.23	6.88	12.96	61.93	100.00
Spectrum 6	Yes	27.07	4.13	8.20	60.60	100.00
Max.		27.07	7.34	15.75	61.93	
Min.		18.23	3.66	7.19	60.23	

Na slici 77 prikazan je spektar EDS analize celokupne površine uzorka u tački 2 sa slike 76.

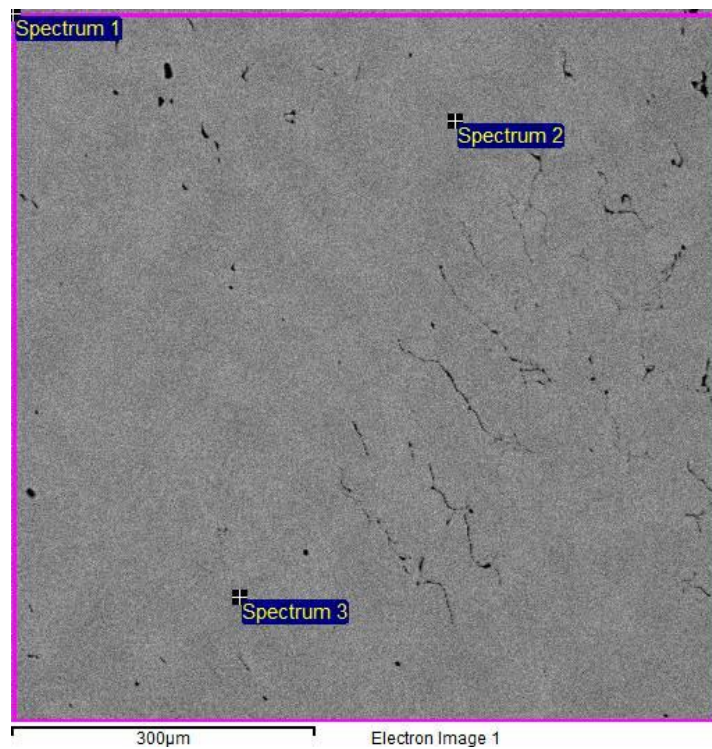


**Slika 77.** Spektar EDS analize celokupne površine uzorka u tački 2 sa slike 76.

Na slikama 78 i 79 prikazane su mikrofotografije rekristalisanih uzoraka žutog zlata pri uvećanju 200 puta, na kojima se zbog slabog nagrizanja nazire rekristalisana struktura uzorka i granice faza.



**Slika 78.** Rekristalisan uzorak žutog zlata uvećanje 200×



**Slika 79.** Prikaz tačaka za ispitivanje hemijskog sastava, uvećanje 200×

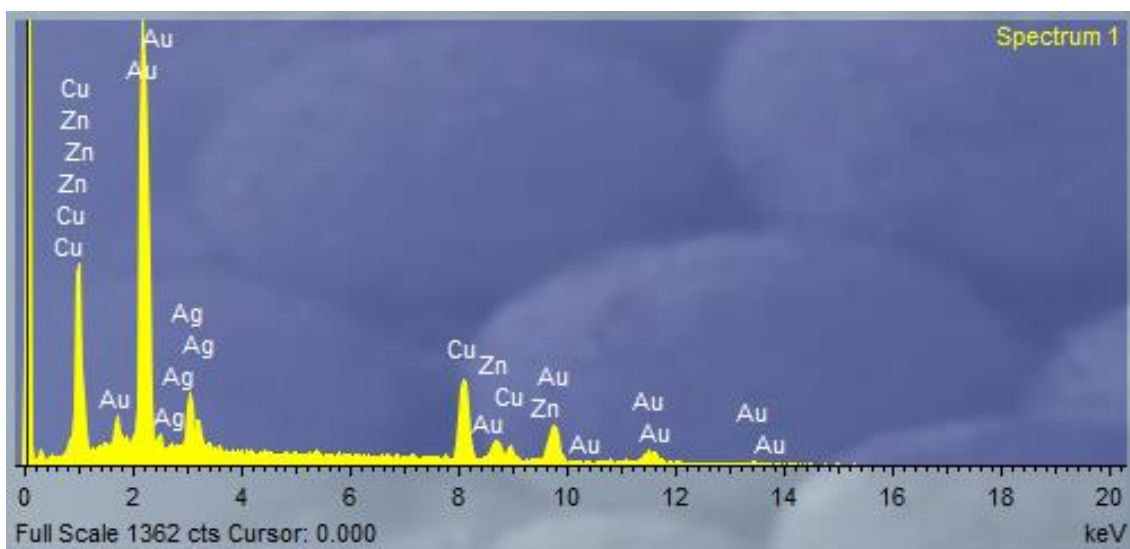


Na slikama 78 i 79, prikazane su mikrofotografije dobijene *skenirajućom elektronskom mikroskopijom – SEM*, pri uvećanju 200 puta, za uzorak sa slike 55. Na slici 79, pri uvećanju od 200 puta, prikazane su 2 ispitne tačke, kao i tačka 1 za celokupnu vidljivu površinu uzorka, u kojima je određen hemijski sastav legure na nivou mikrokonstituenta, i prikazano je za pojedine tačke u tabeli 19. Merenje je izvršeno u sredini zrna, odnosno nije vršeno po granici zrna. Rezultati iz tabele ukazuju da je udeo svih konstitutivnih elemenata gotovo konstantan i na celoj površini i u 2 ispitivane tačke.

**Tabela 19.** Sadržaj komponenata legure u pojedinim tačkama prema slici 79.

Spectrum	In stats.	Cu	Zn	Ag	Au	Total
Spectrum 1	In stats.	21.85	6.13	10.04	61.98	100.00
Spectrum 2	In stats.	22.56	7.32	8.96	61.16	100.00
Spectrum 3	In stats.	22.59	5.75	8.31	63.34	100.00
Mean		22.34	6.40	9.10	62.16	100.00
Std. deviation		0.42	0.82	0.87	1.10	
Max.		22.59	7.32	10.04	63.34	
Min.		21.85	5.75	8.31	61.16	

Na slici 80. Prikazan je spektar EDS analize celokupne površine uzorka u tački 1 sa slike 79



**Slika 80.** Spektar EDS analize celokupne površine uzorka u tački 1 sa slike 79

#### 7.4. Rezultati određivanja boja za ispitivane legure

Pomoću MUNSELL sistema, koristeći 3 kordinate koje opisuju boju, vizuelnim upoređivanjem sa standardizovanim uzorcima i pronalaženja najsličnijih boja određene su boje ispitivanih legura.<sup>66</sup> Leguri belog zlata sa niklom kvantitativnog sastava 58,5% Au, 23,3% Cu, 8% Ni, 7% Zn i 3,2% Pd određena je bledo sivkasto-bela boja. Za leguru zlata bez nikla kvantitativnog sastava 58,5% Au, 31,2% Cu, 4% Zn, 3,5% Ga, i 2,8% In ustanovljena je belo-crvenkasto sive boje. Svetlo-žuta boja odgovara leguri žutog zlata kvantitativnog sastava 58,5% Au, 24% Cu, 10% Ag i 7,5% Zn.<sup>64-68</sup>

#### 7.5. Rezultati ispitivanja za ekološke bezkadmijumske lemове

Parametri ispitivanja usled valjanja na valjačkim stanovima za 3 legure zlatnih ekoloških lemova finoće 585 prikazani su u tabelama od 20 do 22.<sup>11,12,88</sup>

**Tabela 20.** Odnos izduženja i tvrdoće lima zlatne legure ekološkog lema 585/1 od stepena redukcije

<b>b mm</b>	<b>h mm</b>	<b><math>\epsilon_{\text{ukupno}}\%</math></b>	<b><math>\epsilon_{\text{pojedinačno}}\%</math></b>	<b>HV10</b>
<b>28,5</b>	3,6			142,9
<b>28,7</b>	3,4	5,56	5,56	150,6
<b>28,9</b>	3,1	13,89	8,82	169,2
<b>29,1</b>	2,7	25,00	12,90	200,5
<b>29,3</b>	2,2	38,89	18,52	235,9
<b>29,5</b>	1,6	55,56	27,27	253,8
<b>29,8</b>	0,9	75,00/0	43,75	274,9/182,2*

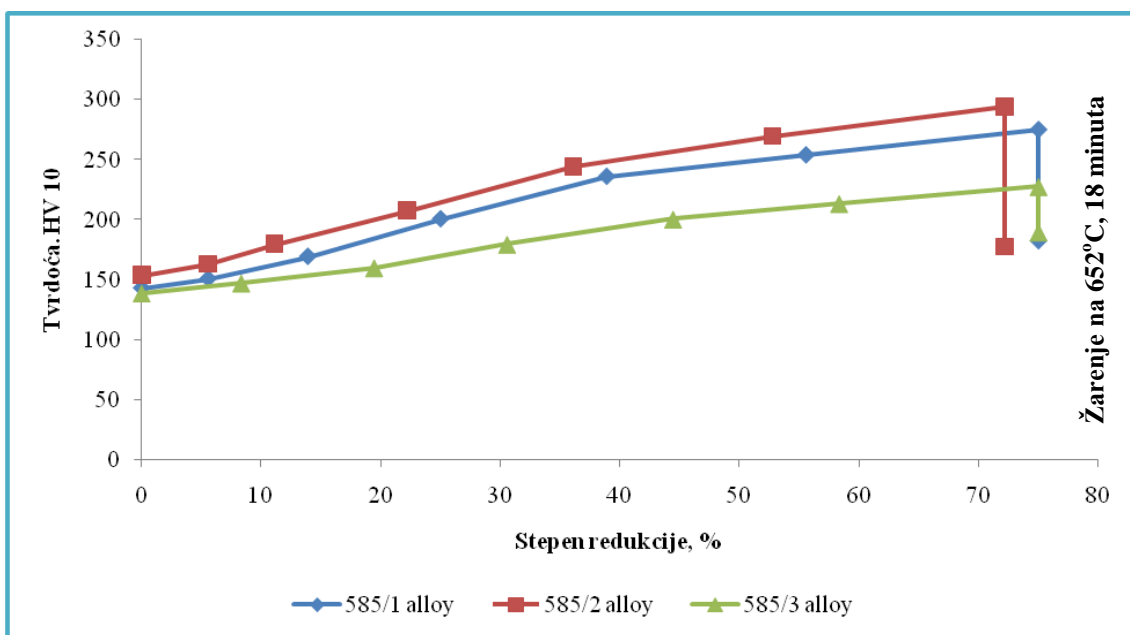
**Tabela 21.** Odnos izduženja i tvrdoće lima zlatne legure ekološkog lema 585/2 od stepena redukcije

<b>b mm</b>	<b>h mm</b>	<b><math>\epsilon_{\text{ukupno}}\%</math></b>	<b><math>\epsilon_{\text{pojedinačno}}\%</math></b>	<b>HV10</b>
<b>28,5</b>	3,6			153,4
<b>28,6</b>	3,4	5,56	5,56	162,6
<b>28,8</b>	3,2	11,11	5,88	179,7
<b>29,0</b>	2,8	22,22	12,50	207,5
<b>29,2</b>	2,3	36,11	17,86	244,4
<b>29,4</b>	1,7	52,78	26,09	269,8
<b>29,7</b>	1,0	72,22/0	41,17	294,7/177,3*

**Tabela 22.** Odnos izduženja i tvrdoće lima zlatne legure ekološkog lema 585/3 od stepena redukcije

b mm	h mm	$\epsilon_{\text{ukupno}}\%$	$\epsilon_{\text{pojedinačno}}\%$	HV10
28,5	3,6			138,9
28,7	3,3	8,33	8,33	147,2
28,9	2,9	19,44	12,12	159,9
29,2	2,5	30,56	13,79	179,5
29,4	2,0	44,44	20,00	200,4
29,6	1,5	58,33	25,00	213,4
29,9	0,9	75,00/0	40,00	227,5/189,5*

Na slici 81 prikazana je zavisnost tvrdoće limova zlatnih legura finoće 585 za izradu ekoloških lemova od stepena redukcije koja predstavlja zbirni dijagram krivih za sve 3 legure.



**Slika 81.** Zavisnost tvrdoće limova zlatnih legura finoće 585 za izradu ekoloških lemova od stepena redukcije - zbirni dijagram.

Parametri ispitivanja usled valjanja na valjačkim stanovima za 3 legure zlatnih ekoloških lemova finoće 750 prikazani su u tabelama od 23 do 25.

**Tabela 23.** Odnos izduženja i tvrdoće lima zlatne legure ekološkog lema 750/1 od stepena redukcije

<b>b mm</b>	<b>h mm</b>	<b><math>\epsilon_{\text{ukupno}}\%</math></b>	<b><math>\epsilon_{\text{pojedinačno}}\%</math></b>	<b>HV10</b>
28,5	3,6			140,7
28,7	3,3	8,33	8,33	149,6
28,9	3,0	16,67	9,09	161,3
29,1	2,6	27,78	13,33	188,4
29,3	2,1	41,67	19,23	203,5
29,6	1,5	58,33	28,57	223,2
29,8	0,9	75/0	40,00	244,1/150,3*

**Tabela 24.** Odnos izduženja i tvrdoće lima zlatne legure ekološkog lema 750/2 od stepena redukcije

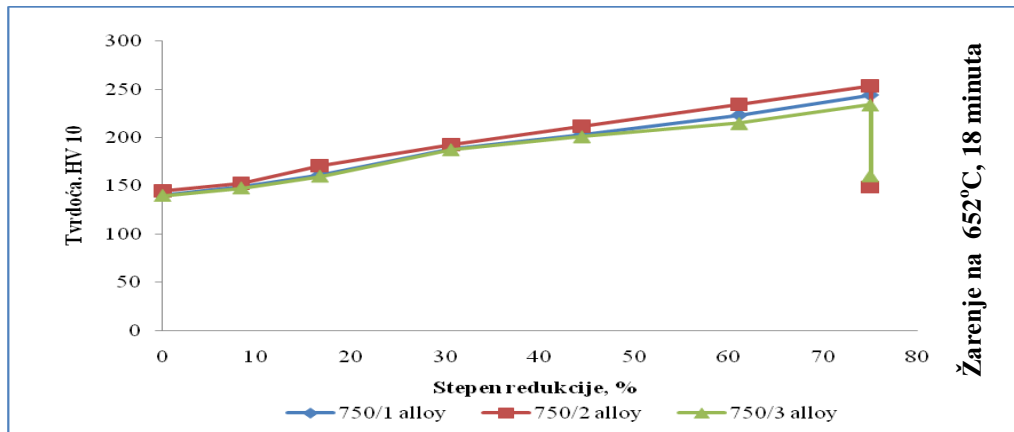
<b>b mm</b>	<b>h mm</b>	<b><math>\epsilon_{\text{ukupno}}\%</math></b>	<b><math>\epsilon_{\text{pojedinačno}}\%</math></b>	<b>HV10</b>
28,5	3,6			144,6
28,7	3,4	5,56	5,56	152,8
28,9	3,1	13,89	8,82	171,0
29,1	2,6	27,78	16,13	192,9
29,3	2,1	41,67	19,23	211,8
29,5	1,6	55,56	23,81	234,4
29,8	0,9	75,00/0	43,75	253,9/148,8*

**Tabela 25.** Odnos izduženja i tvrdoće lima zlatne legure ekološkog lema 750/3 od stepena redukcije

<b>b mm</b>	<b>h mm</b>	<b><math>\epsilon_{\text{ukupno}}\%</math></b>	<b><math>\epsilon_{\text{pojedinačno}}\%</math></b>	<b>HV10</b>
28,5	3,6			139,9
28,7	3,3	8,33	8,33	147,7
28,9	3,0	16,67	9,09	160,0
29,1	2,5	30,56	16,67	187,5
29,3	2,0	44,44	20,00	201,0
29,5	1,4	61,11	30,00	214,8
29,9	0,9	75,00/0	35,71	234,1/160,3*

Na slici 82 prikazana je zavisnost tvrdoće limova zlatnih legura finoće 750 za izradu ekoloških lemova od stepena redukcije koja predstavlja zbirni dijagram krivih za sve 3 legure.





**Slika 82.** Zavisnost tvrdoće limova zlatnih legura finoće 750 za izradu ekoloških lemova od stepena redukcije - zbirni dijagram.

Rezultati analize tvrdoće (tabele od 20 do 25) pokazuju da legure sa visokim stepenom deformacije pokazuju vrednosti tvrdoće iznad 200 HV za lemове finoće 585 (blizu teoretskog limita). Kod lemova finoće 750 vrednosti tvrdoće su niže zbog većeg masenog udela zlata, koje je u osnovnom obliku mekše od ostalih metala koji su u sastavu ekoloških lemova. Žarenje na 925 K (652 °C) u vremenu od 18 minuta rezultuje jakim smanjenjem tvrdoće, smanjenjem unutrašnjih napona i dovodi do rekristalizacije. Uopšteno, homogene višekomponentne legure ekoloških lemova su hladnim izvlačenjem, valjanjem i žarenjem na 925 K (652 °C) u vremenu od 18 minuta dobila odgovarajuća plastična svojstva koja im omogućuju dobre osobine pri lemljenju. Najmanju tvrdoću u tvrdom stanju pokazuju lemovi sa najvećim procentom cinka, a najmanjim procentom indijuma.

Legure sa kadmijumom pokazuju vrednosti granice tečenja (tabela 26) neznatno veće nego ekološki lemovi, ali ekološki lemovi pokazuju veću duktilnost što ih čini pogodnijim za zlatarstvo. Povećanje količine indijuma smanjuje granice tečenja. Takođe vrednosti granica tečenja se neznatno smanjuju posle žarenja kod lemova istog hemijskog sastava finoće 750, a nešto više kod lemova istog hemijskog sastava finoće 585. Vrednosti modula elastičnosti takođe pokazuju veliki pad posle žarenja. Najveći moduo elastičnosti pokazuje lem 585/3 sa velikim procentom cinka i malim procentom indijuma, što ukazuje da sam indijum ima izuzetno dobar moduo elastičnosti vrlo sličan

kadmijumu (zbog toga se i ranije upotrebljavao za izradu komercijalnih lemova). Rezultati fluidnosti i kvašljivosti su dobri naročito u osnovnom stanju.

**Tabela 26.** Vrednosti granica tečenja i modula elastičnosti ispitivanih ekoloških lemova

<b>Finoća lema</b>	<b>Granica tečenja daN/mm<sup>2</sup></b>	<b>Moduo elastičnosti daN/mm<sup>2</sup></b>	<b>Finoća lema</b>	<b>Granica tečenja daN/mm<sup>2</sup></b>	<b>Moduo elastičnosti daN/mm<sup>2</sup></b>
<b>585/1 tvrd</b>	16,2	450	750/1 tvrd	16	636
<b>585/1 žaren</b>	13,6	150	750/1 žaren	15,4	50,1
<b>585/2 tvrd</b>	21	221	750/2 tvrd	20	415
<b>585/2 žaren</b>	17,4	55,7	750/2 žaren	14,1	42,3
<b>585/3 tvrd</b>	22,7	1274	750/3 tvrd	13,8	431
<b>585/3 žaren</b>	12,5	385	750/3 žaren	13,6	50,2

Različite termičke analize su važne za praćenje promena u fizičko–hemijskim karakteristikama u funkciji temperature za objašnjavanje egzotermalnog i endotermalnog ponašanja. Ekološki lemovi pokazuju vrednosti temperature likvidusa i solidusa slično kadmijumskim legurama. Neki uzorci pokazuju povećane toplotne karakteristike pošto su temperature likvidusa niže nego kod kadmijumskih lemova. U legurama sa procentom indijuma većim od 1%, sniženje temperature topljenja je evidentna. Uzorci lemova 585/2 i 750/2 sa većim procentom bakra i cinka imaju širok interval topljenja.<sup>11,12,88</sup>

## 8. ZAKLJUČAK

Nakon svih sprovedenih eksperimentalnih istraživanja, obrade, sagledavanja i diskusije dobijenih rezultata, kao i njihovim upoređenjem sa do sada obrađenim i publikovanim radovima i na osnovu teorijskih razmatranja referentne literature koja je bliska sa temom ove disertacije, dolazi se do sledećih zaključaka:

1. Sa strane zakonske regulative, u teorijskom delu razmatrane legure višekomponentnog sistema sa Au, zadovoljavaju željan kvantitativni hemijski sastav. Prateći sve veće zahteve tržišta i praćenje zdravstvenih i ekoloških zakonskih regulativa, za dobijanje odgovarajuće boje legure zadovoljavajućih tehničko-metalurških karakteristika potrebno je proizvesti ispitivane višekomponentne zlatne legure.
2. Upotrebom zlata visoke čistoće i odgovarajućih predlegura kao i kontrolisanim vođenjem procesa mešanja i topljenja u indukcionoj peći u inertnoj atmosferi azota na temperaturi za oko 100°C iznad temperature likvidusa projektovanih legura (legura belog zlata sa niklom kvantitativnog sastava 58,5% Au, 23,3% Cu, 8% Ni, 7% Zn i 3,2% Pd, legura belog zlata bez nikla kvantitativnog sastava 58,5% Au, 31,2% Cu, 4% Zn, 3,5% Ga, i 2,8% In i legura žutog zlata kvantitativnog sastava 58,5% Au, 24% Cu, 10% Ag i 7,5% Zn) kao i preciznim izlivanjem rastopa u voskom obloženim i zagrejanim kokilnim kalupima dobijaju se kvalitetni odlivci željenih oblika i dimenzija. Istim procesom dobijene su i legure zlata za izradu ekoloških lemova sledećeg kvantitativnog sastava:  
Legura 585/1: 58,5% Au, 13,3% Ag, 15% Cu, 8,7% Zn 4,5% In  
Legura 585/2: 58,5% Au, 14,1% Ag, 14,2% Cu, 9,1% Zn 4,1% In  
Legura 585/3: 58,5% Au, 14,1% Ag, 14,5Cu%, 10% Zn, 2,9% In  
Legura 750/1: 75% Au, 6,2% Ag, 8,5% Cu, 5,5% Zn, 4,8% In  
Legura 750/2: 75% Au, 5,7% Ag, 9,5% Cu, 6% Zn, 3,8% In  
Legura 750/3: 75% Au, 5,2% Ag, 12,2% Cu, 6,5% Zn, 1,1% In

3. Valjanjem livenih komada legure belog zlata sa niklom, legure belog zlata bez nikla i legure žutog zlata kao i legure zlata za izradu ekoloških lemova pravougaonog poprečnog preseka dobijaju se kvalitetni pljosnati profili-limovi-trake sa glatkim ivicama bez pukotina ravnomerne širine i debljine po dužini.
4. Hladnim valjanjem, sa povećanjem stepena ukupne deformacije, tok krivih za vrednosti tvrdoće raste za sve tri vrste uzoraka i to najviše za leguru zlata bele boje sa niklom, a najmanje za leguru zlata žute boje. Posle međufaznog žarenja vrednosti tvrdoće naglo opadaju, a zatim sa povećanjem stepena redukcije opet rastu.
5. Dobijene vrednosti za zateznu čvrstoću kod uzoraka legure zlata žute boje nalaze se u okviru literaturnih vrednosti, dok su za oba uzorka legure zlata bele boje (sa i bez nikla) neznatno povišene.
6. Rezultati merenja relativnog izduženja pokazuju da se vrednosti ovog parametra nalaze u oblasti očekivanih literaturnih vrednosti.
7. Merenjem električne provodljivosti ispitivanih uzoraka smo došli do pokazatelja da legura žutog zlata posle žarenja (rekristalizacije) pokazuje nešto veće vrednosti u poređenju sa vrednostima tvrdoće, nego legura pre kristalizacije najvećeg stepena tvrdoće. Kod obe legure belog zlata (sa i bez nikla) vrednosti električne provodljivosti i promene tvrdoće usled redukcija se međusobno prate. Ova ispitivanja potvrđuju da ove ispitivane višekomponentne zlatne legure sem u zlatarstvu svoju primenu mogu naći (i sve više nalaze) kao materijali bez kojih se savremeni svet elektrotehnike više ne može zamisliti.
8. Što se tiče rezultata ispitivanja ekoloških zlatnih lemova zaključuje se da nema nikakvih prepreka za implementaciju ovih bezkadmijumskih lemova u zlatarstvu, pogotovu ako se ima u vidu štetan kancerogeni uticaj Cd. Čak je i boja ovih lemova dosta slična sa kadmijumskim lemovima. Posle lemljenja, lem ne menja boju, s tim da se treba izvršiti zaštita mesta koje se leme.

9. Formiranjem kružnog profila i zavarivanjem prethodno hladno valjanih i odžarenih limova - traka dobijaju se cevi. Izvlačenjem cevi bez trna dobijaju se cevi manjeg prečnika, glatke i sjajne površine i ravnomerne debljine po dužini. Izvlačenjem traka kroz dijamantske matrice bez trna dobijaju se zlatne žice jednakih prečnika po dužini, glatke i sjajne površine.
10. Izvlačenjem cevi, sa povećanjem koeficijenta izvlačenja tok krivih vrednosti tvrdoće raste za sve 3 vrste uzoraka i to najviše za leguru zlata bele boje sa niklom a najmanje za leguru zlata žute boje. Nakon međufaznog žarenja vrednosti tvrdoće naglo opadaju, a potom sa povećanjem stepena deformacije ponovo rastu.
11. Metalografskim pregledom deformisanih uzoraka ustanovljeno je da se sa protokom deformacije polazna livena struktura razbija, a zrna se deformišu i usmeravaju u pravcu deformacije. Žarenjem pod navedenim uslovima postignuta je potpuna rekristalizacija legure zlata žute boje, dok kod uzoraka zlata bele boje (sa i bez nikla) nije zapažena potpuna rekristalizacija, što nam ukazuje da je neophodno da se obe legure belog zlata žare ili na višoj temperaturi ili produžiti vreme žarenja u odnosu na legure žutog zlata. Leguru belog zlata sa niklom potrebno je žariti duži vremenski period od legure belog zlata bez nikla.
12. Mikrostruktura legure ovog tipa, analizirana optičkom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom – SEM, ukazuje da je u procesu metalurške obrade legura došlo do mikrostrukturnih promena, od usmerene strukture hladnovaljanog lima, preko stvaranja dvojnika žarenja maksimalne čvrstoće, do pojave rekristalizacione strukture. Takođe, ova analiza je ukazala na prisustvo dvojnika žarenja i izraženih precipitata po granicama zrna, što je direktno uticalo na povećanje mehaničkih osobina kao i postizanja maksimalnih vrednosti tvrdoće ispitivane legure.
13. Valjanjem navedenih uzoraka legure belog zlata sa niklom, legure belog zlata bez nikla i legure žutog zlata dobijaju se kvalitetni pljosnati profili. U cilju

ekonomičnosti tehnološkog procesa može se preporučiti valjanje ovakvih profila u industrijskim uslovima sa maksimalno mogućim redukcijama u provlaku.

14. Na kraju može se konstatovati da su ispitivanjima dobijeni vredni rezultati koji su od značaja za dublje poznavanje mogućnosti dalje prerade legura zlata. Primenom ovih rezultata i eksperimentalnih koraka predstavljenih u ovom radu, u radionicama gde se uzorkovanje vršilo, došlo se do ušteda u vidu povećanja stepena korisnosti zlatne legure i do 2,5%. Zapravo do 2,5% manje ostataka legure zlata se ponovo ne vraća u proces (rafinacija, topljenje, mešanje, izlivanje, valjanje...), što direktno dovodi do ušteda i do 4,5% u potrošnji energenata i drugog potrošnog materijala. Imajući u vidu trenutnu berzansku cenu od 32 € za gram čistog zlata, i sve veću težnju za efikasnijim energetskim procesima, to predstavlja znatnu uštedu, a primena ovih tehničko-tehnoloških dostignuća i mogućnosti povećava efikasnost procesa u zlatarskoj proizvodnji. Međutim, radi dobijanja potpunije slike o strukturnim promenama i ponašanju istraživanih legura - sa tehnološkog stanovišta mogla bi se obaviti ispitivanja sa valjanjem u kalibrima, u cilju uspostavljanja korelacija, sa rezultatima valjanja na glatkim valjcima, kao i izvlačenja kroz matrice različitih formi poprečnih preseka. Ova ispitivanja bi se trebala dopuniti i valjanjem sa znatno većim jediničnim redukcijama (30% i više).

## 9. LITERATURA

1. I. Popović, *Kasnoantijski i ranovizantijski nakit od zlata u Narodnom muzeju u Beogradu*, Narodni muzej Beograd, 7-13, (2001).
2. I. Popović, *Rimski nakit u Narodnom muzeju u - Beogradu*, Narodni muzej Beograd, Beograd, 8-13, (1996).
3. V. Gantovnik, A.M. Russell, S. Chumbley, K. Wongpreedee, D. Field, *Advances in deformation processed gold composites*, Gold Bulletin, 33 (4), 128-137, (2000).
4. W.S. Rapsons, *Advances in knowledge relating to gold alloys and their use in Jewellery*, Proc. Santa Fe Symposium, Ed. D.Schneller, Met-Chem Research Inc., Boulder, Colorado, 65-68, (1995).
5. M. Mirić, *Uticaj termomehaničkog režima prerade na svojstva legure zlata i srebra za izradu nakita*, Magistarski rad, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, (2006).
6. M. Grimwade, *Introduction to precious metals, Metallurgy for Jewelers and Silversmith*, by Mark Grimwade, Brynmorgen Press, Brunswick, Maine 04011 USA, (2009).
7. S.P. Ringer, K. Hono, *Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys: Atom Probe Field-Ion Microscopy and Transmission Electron Microscopy Studies*, Materials Characterization, Elsevier Science Inc, 44, 101-131, (2000).
8. Direttiva 2002/96/CE del Parlamento Europeo del Consiglio del 27 gennaio 2003 – Cd.
9. Direttiva 2004/96/CE della Commissione del 27 settembre 2004 – Ni
10. <http://www.bja.org.uk/en/consumer/consumer-help-advice/precious-metal-and-nickel.cfm>
11. M. Mirić, *Ekološki bezkadmijumski lemovi za zlatarstvo*, XVII međunarodni naučno-stručni skup „Ekoist 09“, Kladovo, Srbija, Zbornik radova, 101-103, (2009).

12. M. Mirić: *Termodinamičke karakteristike ekoloških lemova za upotrebu u zlatarstvu*, Kongres metrologa, Kladovo, ISBN 978-86-7518-139-2, str.167-170, (2011).
13. Republika Srbija, *Zakon o kontroli predmeta od dragocenih metala*, „Sl.Glasnik RS“, br. 36/2011;
14. P. Gertik, *Plemeniti metali*, GIP Slobodan Jović, Beograd, (1997).
15. F. Klotz, *Cold forging of karat gold findings*, Gold Technology, 35 (1), 11-17, (2002).
16. S.S. D'jačenko, V.B. Rabuhin, *Fizičeskie osnovi pročnosti metallov*, Višča škola, Har'kov, (1982).
17. O.V. Antonova, B.A. Greenberg, A.Yu. Volkov, *Deformation behavior and dislocation structure of CuAu ordered alloy*, Gold Bulletin, 41 (4), 326-335, (2008).
18. M.A. Bernštejn, V.A. Zajmovski, *Mehaničeskie svojstva metallov*, Metallurgija, Moskva, (1979).
19. I.I. Novikov, *Defekti kristaličeskogo stroenija*, Metallurgija, Moskva, (1975).
20. I.I. Novikov, *Teorija termičeskoj obrabotki metallov*, Metallurgija, Moskva, (1975).
21. M. Mišković, B. Mišković, *Teorija plastične prerade metala*, TMF, Beograd, (1977).
22. M. Pešić, B. Mišković, V. Milenković, *Prerada metala u plastičnom stanju*, TMF, Beograd, (1981).
23. A.I. Celikov, *Teorija rasčeta usilij v prokatnih stanah*, Metallurgizdat, Moskva, (1962).
24. V.S. Smirnov, *Teorija obrabotki metallov davlenijem*, Metallurgija, Moskva, (1973).
25. M. Čaušević, *Teorija plastične prerade metala*, Svetlost, Sarajevo, (1979).
26. P.Taimsalu, *The production of karat gold chain wire*, Aurum, 14, 49-55, (1983).
27. A.P. Guljaev, *Metallovedonie*, Metallurgija, Moskva, (1976).
28. I.L.Perlin, M.Z. Ermanok, *Teorija voločenija*, Metallurgija, Moskva, (1971).
29. F. Lambiase, A. Di Ilio, *Deformation inhomogeneity in roll drawing process*, Journal of manufacturing processes, 14 (3), 208-215, (2012).



30. A. Geleji, *Walzwerks und Schmiedemaschinen*, Veb verlag Technik, Berlin, (1961).
31. V.S. Paršin, A.A. Fotov, V.A. Alešin, *Holodnoe voločenje trub*, Metallurgija, Moskva, (1979).
32. P.Raw, *Hollow karat gold jewelry from strip and tube*, Gold Technology, 35, 3-10, (2002).
33. M.L. Bernštajn, *Termomehaničajska obrabotka splavov I*, Metallurgija, Moskva, (1968).
34. Đ. Drobnjak, *Fizička metalurgija, Fizika čvrstoće i plastičnosti I*, TMF, Beograd, (1981).
35. S.S. Gorelik, *Rekristalizacija metallov i splavov*, Metallurgija, Moskva, (1978).
36. B. Perović, *Fizička metalurgija*, NIO Univerzitetska riječ, Titograd, (1984).
37. A. Cotton, G. Wilkinson, *Basic inorganic chemistry*, John Wiley, New York (1976).
38. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, John Wiley, New York (1976).
39. C.E. Mortimer, *Chemistry - a conceptual approach*, D. van Nostrand Co., New York, (1975).
40. C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, (3rd ed.). Prentice Hall, Edinburg, (2008).
41. R.J. Puddephatt, *The chemistry of gold*, Elsevier Scientific Pub. Co., New York, (1979).
42. P. Rizzi, I. Corazzari, G. Fiore, I. Fenoglio, B. Fubini, S. Kaciulis, L. Battezzati, *Ion release and tarnishing behavior of Au and Pd based amorphous alloys in artificial sweat*, Corrosion Science, 77, 135-142, 2013.
43. V.P.Andronov, *Plavilno - litejnoje proizvodstvo dragocenih metallov i splavov*, Metallurgija, Moskva, (1974).
44. E.M. Savicki, *Blagorodnie metallie, spravočnik*, Metallurgija, Moskva, (1984).
45. V.M. Malyšev, D.V. Rumjancev, *Zoloto*, Metallurgija, Moskva, (1979).
46. Si. Dimitrijević, V. Trujić, A. Ivanović, St. Dimitrijević, M. Mirić, *Recycling of Precious Metals from E-scrap*, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 32 (4), 17-23, (2013).

47. Si. Dimitrijević, M. Mirić, V. Trujić, B. Madić, St. Dimitrijević, *Recovery of precious (Au, Ag, Pd, Pt) and other Metals by e-scrap processing*, Bulgarian Chemical Communication, 46 (2), 417-422, (2014).
48. Si. Dimitrijević, V. Trujić, B. Trumić, M. Mirić, V. Conić, A. Ivanović, St. Dimitrijević, *Recovery of metals from electronic waste by pyrometallurgical processing – A review part I*, Proceeding of 44 International October Conference on Mining and Metallurgy, Edited by Ana Kostov and Milenko Ljubojev, Published by Mining and Metallurgy Institute Bor, Serbia, 262-272, (2012).
49. M. Delfini, A. Manni, P. Massacci, *Gold recovery from jewellery waste*, Minerals Engineering, 13 (6), 663-666, (2000).
50. M. Mirić, S. Mladenović, D. Gusković, *Detection of gold by ICP - AES method*, Proceedings of 45nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Edited by Nada Štrbac, Dragana Živković and Svetlana Nestorović, Published by University of Belgrade, Technical faculty in Bor, Serbia, 718-721, (2013).
51. M. Mirić, *Mehanizam i princip rada ICP-AES metode-mogućnost njene primene za određivanje dragocenih metala*, Međunarodni kongres Metrologa, Borsko jezero, Zbornik radova, 163-167, (2013).
52. <http://xrf-spectroscopy.com/>
53. G. Fiore, P. Rizzi, L. Battezzati, *Phase constitution and glass formation in an Au-based alloy*, Journal of Alloys and Compounds, 509 (1), S166-S169, (2011).
54. H.Okamoto, T.B.Massalski, *The Ag–Au (Silver-Gold) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 4 (1), 30-38, (1983).
55. P. R. Subramanian, J. H. Perepezko, *The Ag-Cu (silver-copper) system*, Journal of Phase Equilibria, 14 (1), 62-75, (1993).
56. H.Okamoto, D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, T.B.Massalski, *The Au–Cu (Gold-Copper) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 8 (5), 454-473, (1987).
57. A.Yu. Volkov, *Structure and mechanical properties of CuAu and CuAuPd ordered alloys*, Gold Bulletin, 37(3-4), 208-212, (2004).
58. I. Marković, S. Nestorović, D. Marković, D. Gusković, *Properties improvement and microstructure changes during thermomechanical treatment in sintered Cu–*

- Au alloy*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24 (2), 431-440, (2014).
59. W.K. Bahtia, F.C. Levey, C.S. Kealley, A. Dowd, M.B. Cortie, *The aluminium-copper-gold ternary system*, Gold Bulletin, 42 (3), 201-208, (2009).
60. A. Prince, Silver-Gold-Copper, *The present MSI Eureka World Library*, updated by T. Velikanova, M. Turchanin, www.matport.com.
61. W.S. Rapson, *The Metallurgy of the Coloured Carat Gold Alloys*, Gold Bulletin, 23 (4), 125-134, (1990).
62. A. Prince, *Critical Assessment of Copper-Gold-Silver Ternary System*, Int. Mater. Rev., 33(6), 314-338, (1988).
63. T.W. Tang, Y.C. Chang, J.C. Huang, Q. Gao, J.S.C. Jang, Chi Y.A. Tsao, *On thermomechanical properties of Au–Ag–Pd–Cu–Si bulk metallic glass*, Materials Chemistry and Physics, 116 (2–3), 569-572, 2009.
64. <http://www.znrfak.ni.ac.rs/serbian/010-studije/oas-32/PREDMETI/II%20GODINA/203-FIZICKI%20PARAMETRI%20RIZS/PREDAVANJA/Osvetljenje%20FP%20predavanja.pdf>
65. B. Pavlović, *Fizika drugi deo*, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, (2011).
66. Kuehni, G. Rolf, *The early development of the Munsell system*, Color Research and Application, 27 (1), 20–27, (2002).
67. G. Raykhtsaum, D.P. Agarwal, *The Color of Gold Technology*, 22, 26-30, (1977).
68. C. Gretu, E. van der Lingen, *Coloured Gold Alloys*, Mintek, Private Bag X3015, Randburg 2125, South Africa, 31-40, (1999).
69. P. Gertik, *Umetnička obrada metala – Nakit i ukrasni predmeti*, Muzej primenjene umetnosti, Beograd, 66-290, (2004).
70. V. Beregovskij, B. Kistakovskij, *Metalurgija medi i nikelja*, Metalurgija, Moskva, 455, (1972).
71. M.B. Mirić, R.S. Perić, S.P. Dimitrijević, S.A. Mladenović, S.R. Marjanović, *Differences in the mode of thermomechanical processing between white gold*

- alloys to produce semi-finished products*, Bulgarian Chemical Communications Ms. 47 (1), 161-166, (2015).
72. D. Božić, *Osnovne karakteristike i razvoj intermetalnih jedinjenja*, Naučno-tehnički pregled, 50 (1), 51-57, (2000).
73. J. Fischer-Bühner, A. Basso, M. Poliero, *Metallurgy and processing of coloured gold intermetallics – Part II: Investment casting and related alloy design*, Gold Bulletin, 43 (1), 11-20, (2010).
74. B. Carisson, *The contact pressure distribution in flat rolling of wire*, Journal of Materials Processing Technology, 73, 1-6, (1998).
75. M. Kazemineshad, A.K. Taheri, *Atheoretical and experimental investigation on wire flat rolling using deformation pattern*, Materials and Design, 26, 99-103, (2005).
76. M. Kazemineshad, A.K. Taheri, A.Kiet, *A study on the cross-sectional profile of flat rolled wire*, Journal of Materials Processing Technology, 200 (1-3), 325-330, (2008).
77. M. Kazemineshad, A.K. Taheri, *Deformation inhomogeneity in flattened copper wire*, Materials and Design, 28 (7), 2047-2053, (2007).
78. R. Süß, E. Lingen, L. Gloner, M. Toit, *18 carat yellow gold alloys with increased hardness*, Gold Bulletin, 37 (3-4), 196-207, (2004).
79. [www.indutherm.de/it/products/VC\\_400](http://www.indutherm.de/it/products/VC_400), Indutherm, Erwärmungsanlagen GmbH, Instruction Manual for Vacuum Pressure Casting Machine VC 400, Brettener Strasse 32, D-75045 Walzbachtal, Germany, (2004).
80. D. Ott, *Properties of melt and thermal processes during solidification in jewellery*, Gold Bulletin, 33 (1), 25-32, (2000).
81. D. Ott, *Optimising Gold Alloys for the Manufacturing Process*, Gold Technology, 34 (1), 37-44, (2002).
82. M. Mirić, D. Marković, D. Gusković, *Uticaj termomehaničkog režima valjanja na svojstva traka od belog zlata za izradu nakita*, 38. Međunarodno Oktobarsko Savetovanje Rudara i Metalurga, Donji Milanovac, 704-707, (2006).
83. M. Mirić, *Effect of deformation degree on widening of white gold wire*, XVI međunarodna konferencija "Čovek i radna sredina - bezbednost tehničkih

- sistema u radnoj i životnoj sredini", Fakultet zaštite na radu, Niš, ISBN 978-86-6093-035-6, 205-207, (2011)
84. M. Mirić, B. Marjanović, *Uticaj valjanja na svojstva traka od zlata za izradu nakita*, Proceedings of 42 International October Conference on Mining and Metallurgy, Edited by Svetlana Ivanov and Dragana Živković, Published by University of Belgrade, Technical faculty in Bor, Serbia, Kladovo, Serbia, 517-520, (2010).
85. M. Mirić, D. Gusković, D. Marković, S. Ivanov, S. Nestorović, *Effect of deformation degree on widening of gold wire*, Proceedings of 15 International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology", Edited by S. Ekinović, J. Vivancos, E. Tacer, Published by Faculty of Mechanical Engineering in Zenica B&H, Prague, Czech Republic, 713-715, (2011).
86. M. Mirić, S. Marjanović, D. Gusković, *The influence of rolling on properties of silver strips for jewelry*, Proceedings of 38 International October Conference on Mining and Metallurgy, Edited by Milenko Ljubojev Published by University of Belgrade, Technical faculty in Bor, Serbia, Donji Milanovac, Serbia, 711-713, (2006).
87. B. Stanojević, D. Marković, D. Gusković, L. Stuparević, *Standardizacija legura zlata za izradu nakita*, RTB Bor, (1989).
88. M. Mirić, D.M. Đorđević, M.G. Đorđević, *Thermodynamic properties of environmental gold solders for using in goldsmithing*, Revue Roumaine de Chimie, ISSN: 0035-3930, IF = 0.393, 60(4), 347-353, (2015).
89. M. Mirić, D. Gusković, S. Ivanov, S. Marjanović, S. Mladenović, *The influence of rolling and drawing on properties of gold strips and tubes for jewelry*, Metalurgia international, 18 (3), 47-50, (2011).
90. L. Battezzati, I. Moiraghi, I. Calliari, M. Dabalà, *Hardening phases in some Ni-free 14 carat white gold alloys Intermetallics*, 12 (3), 327-332, (2004).
91. D. Gusković, D. Marković, B. Stanojević, *Valjanje zlatne žice na glatkim valjcima prečnika 180 mm*, 22. Oktobarsko Savetovanje Rudara i Metalurga, Borsko jezero, Knjiga saopštenja, 237, (1990).

92. D. Gusković, D. Marković, L. Stuparević, B. Stanojević, *Uticaj visinske redukcije na širenje okrugle zlatne žice za izradu kordi pri valjanju na glatkim valjcima*, 24. Oktobarsko Savetovanje Rudara i Metalurga, Donji Milanovac, Knjiga saopštenja, 364, (1992).
93. L. Stuparević, D. Marković, D. Gusković, S. Ivanov, *Ispitivanje uticaja termomehaničkog režima prerade na strukturu i svojstva legura zlata za izradu nakita*, 5. Jugoslovenski simpozijum o Metalurgiji, Beograd, Zbornik radova, 541, (1992).
94. L. Stuparević, D. Marković, D. Gusković, S. Ivanov, *Promena strukture i osobina juvelirskog zlata u zavisnosti od termomehaničkog režima prerade*, Glasnik Rudarstva i Metalurgije, 28, 85, (1992).
95. <http://www.foerstergroup.de/SIGMATEST.171.0.html>.
96. Enciclopedia Britannica, Inc. Encyclopedica Britannica, <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/860782/conductivity>, (2004).
97. <http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/RO/III%20semestar/Tehnologija%20materijala/Vezbe/vezba%204-P.pdf>
98. <http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/RO/III%20semestar/Tehnologija%20materijala/Vezbe/vezba%201-p.pdf>
99. D. Jelaska, *Elementi strojeva*, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje Split, (2011).
100. B. Križan, S. Zelenika, *Konstruktivski elementi I*, Tehnički fakultet Rijeka, (2011).
101. H. Šuman, *Metalografija*, prevod sa nemačkog, Tehnološko - metalurški fakultet, Beograd, (1981).
102. T. Piotrowski, D. J. Accinno, *Metallography of the Precious Metals Materials Characterization*, 39 (2–5), 299-344, (1997).
103. M. G. Ienco, M. R. Pinasco, E. Stagno, *Metallographic techniques in gold alloy study: Delamination in a white gold alloy*, Metallography, 17 (4), 337-348, (1984).
104. M. Resano, E. García-Ruiz, M.A. Belarra, F. Vanhaecke, K.S. McIntosh, *Solid sampling in the determination of precious metals at ultratrace levels*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 26 (5), 385-395, (2007).

105. [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)
106. B. Hafner, *Scanning Electron Microscopy Primer*, Characterization Facility, University of Minnesota – Twin Cities, 1-29, (2007).
107. [http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds\\_on\\_sem\\_primer.pdf](http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf)
108. R.S. Perić, Z.M. Karastojković, Z.M. Kovačević, M.B. Mirić, D.M. Gusković, *Changes of Hardness and Electrical Conductivity White Gold Alloy Au-Ag-Cu After Aging Treating*, Bulgarian Chemical Communications, ISSN: 0324-1130, IF = 0.349, 2015 47 (2):535-538
109. <http://www.kitconet.com>
110. Ž. Radović, personalna komunikacija u periodu od 2012. do 2015. godine.

## 10. BIOGRAFIJA

Ime i Prezime: Mladen Mirić

Adresa: Ul. Pavla Jurišića Šturma 7/14 18000 Niš

Telefon: 0655532921

Email: mladenmiriczulu@gmail.com; mladenmiric@dmdm.rs

Mr Mladen Mirić, rođen je 16.01.1976. godine, u Kruševcu. Osnovnu školu, kao i gimnaziju prirodno-matematičkog smera "Bora Stanković, završio je u Nišu, 1994. godine. Posle završene gimnazije odlazi na odsluženje vojnog roka u Kruševac, u centar atomsko-biološko-hemijske odbrane. Diplomirao je na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu, na grupi za hemiju juna 2002. godine i stekao akademsko zvanje *diplomirani hemičar*. Nakon diplomiranja, od 15. marta 2003. godine, otpočeo je sa radom u Direkciji za mere i dragocene metale, Odseku za kontrolu predmeta od dragocenih metala za područje Beograda, Niša i Kruševca sa sedištem u Nišu, na poslovima savetnika-metrologa za dragocene metale, gde i danas radi na istim poslovima. Delokruzi njegovog rada su primena zakonske regulative iz oblasti dragocenih metala: ispitivanje i žigosanje predmeta od dragocenih metala, kvantitativne i kvalitativne hemijske analize legura dragocenih metala, utvrđivanje uslova za donošenje rešenja znaka proizvođača, odnosno uvoznika predmeta od dragocenih metala, veštačenja porekla i finoće predmeta od dragocenih metala, kao i međunarodna saradnja iz ove oblasti. Magistarski rad sa temom: „*Uticaj termomehaničkog režima na svojstva legura zlata i srebra za izradu nakita*“, odbranio je 15.12.2006. godine na Univerzitetu u Beogradu – Tehničkom fakultetu u Boru, i stekao akademsko zvanje *magistar nauka za prerađivačku metalurgiju*. Područje interesovanja mu je i praćenje novih dostignuća u proizvodnji nakita, istraživanjem u oblasti prerade legura dragocenih metala koje se koriste u izradi nakita, i to: livenjem u kokilama, livenjem u vakuumu i po topljivim modelima, plastičnom preradom – valjanjem limova i traka, dubokim izvlačenjem,



izvlačenjem i valjanjem žice, savijanjem, lemljenjem i zavarivanjem plamenom i laserom, termičkom obradom i površinskom zaštitom, kao i praćenje svetskih ekološko-zdravstvenih dostignuća iz ove oblasti. Saradnju obavlja sa Tehničkim fakultetom u Boru, Univerziteta u Beogradu i Prirodno-matematičkim fakultetom u Nišu, Univerziteta u Nišu, u obliku stručne prakse studenata iz oblasti prerađivačke i obojene metalurgije, kao i razmene iskustava i naučnih dostignuća iz ove oblasti. Član je Društva metrologa Srbije. Objavio je 6 radova u časopisima sa SCI liste i to 3 kao prvopotpisani autor i 3 kao koautor, 11 saopštenja na skupovima međunarodnog značaja, 1 rad na skupovima nacionalnog značaja.

### Spisak saopštenih i objavljenih radova

#### Radovi u časopisu kategorije - M23

1. **M. Mirić**, D. Gusković, S. Ivanov, S. Marjanović, S. Mladenović, *The influence of rolling and drawing on properties of gold strips and tubes for jewelry*, *Metalurgia international*, 18 (3), 47-50, (2013). /ISSN: 1582-2214, IF (2011)=0,134.
2. S. Dimitrijević, **M. Mirić**, V. Trujić, S. Dimitrijević, *RECOVERY OF GOLD AND SILVER FROM PRINTED CIRCUIT BOARDS (PCBs)*, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 32 (4), 17-23, (2013). /ISSN: 2319-7064, IF (2013)= 0.189
3. S. Dimitrijević, **M. Mirić**, V. Trujić, B. Madić, S. Dimitrijević, *Recovery of Precious (Au, Ag, Pd, Pt) and other Metals by E-Scrap Processing*, *Bulgarian Chemical Communications Ms.*, 46 (2),417-422, (2014). /ISSN: 0324-1130, IF (2014)= 0.349
4. **M.B. Mirić**, R.S. Perić, S.P. Dimitrijević, S.A. Mladenović, S.R. Marjanović, *Differences in the mode of thermomechanical processing between white gold alloys to produce semi-finished products*, *Bulgarian Chemical Communications Ms.*, 47 (1),161-166, (2015). ISSN: 0324-1130, IF (2015)= 0.349

5. **M. Mirić**, D.M. Đorđević, M.G. Đorđević, *Thermodynamic properties of environmental gold solders for using in goldsmithing*, Revue Roumaine de Chimie, ISSN: 0035-3930, IF = 0.393, 60(4), 347-353, (2015).
6. R.S. Perić, Z.M. Karastojković, Z.M. Kovačević, **M.B. Mirić**, D.M. Gusković, *Changes of Hardness and Electrical Conductivity White Gold Alloy Au-Ag-Cu After Aging Treating*, Bulgarian Chemical Communications, ISSN: 0324-1130, IF = 0.349, 2015 47 (2):535-538

### Međunarodni naučni skupovi - M30

### Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u celini - (M33)

1. **M. Mirić**, D Marković, D. Gusković, *Uticao termomehaničkog režima valjanja na svojstva traka od belog zlata za izradu nakita*, Proceedings of 38 International October Conference on Mining and Metallurgy, Edited by Milenko Ljubojev, Published by University of Belgrade, Technical faculty in Bor, Serbia, Donji Milanovac, Serbia, 704-707, (2006).
2. **M. Mirić**, S Marjanović, D. Gusković, *The influence of rolling on properties of silver streeps for jewelry*, Proceedings of 38 International October Conference on Mining and Metallurgy, Edited by Milenko Ljubojev, Published by University of Belgrade, Technical faculty in Bor, Serbia, Donji Milanovac, Serbia, 711-713, (2006).
3. **M. Mirić**, B. Marjanović, *Uticao valjanja na svojstva traka od zlata za izradu nakita*, Proceedings of 42 International October Conference on Mining and Metallurgy, Edited by Svetlana Ivanov and Dragana Živković, Published by University of Belgrade, Technical faculty in Bor, Serbia, Kladovo, Serbia, 517-520, (2010).
4. **M. Mirić**, D. Gusković, D. Marković, S. Ivanov, S. Nestorović, *Effect of deformation degfee on widening of gold wire*, Proceedings of 15 International

Research/Expert Conference “Trends in the Development of Machinery and Associated Technology”, Edited by S. Ekinović, J. Vivancos, E. Tacer, Published by Faculty of Mechanical Engineering in Zenica B&H, Prague, Czech Republic, 713-715, (2011).

5. **M. Mirić**, *Effect of deformation degree on widening of white gold wire*, XVI međunarodna konferencija "Čovek i radna sredina - bezbednost tehničkih sistema u radnoj i životnoj sredini", Fakultet zaštite na radu, Niš, 205,(2011).
6. **M. Mirić**, *Termodinamičke karakteristike ekoloških lemova za upotrebu u zlatarstvu*, Međunarodni Kongres metrologa, Kladovo, (2011).
7. Si. Dimitrijević, St. Dimitrijević, A. Ivanović, **M. Mirić**, *Waste hierarchy concept in relation with European and worldwide used lube oils management practices*, Proceedings of 44 International October Conference on Mining and Metallurgy, Edited by Ana Kostov and Milenko Ljubojev, Published by Mining and Metallurgy Institute Bor, Serbia, Bor, Serbia, 693-698, (2012).
8. Si. Dimitrijević, V. Trujić, B. Trumić, **M. Mirić**, V. Conić, A. Ivanović, St. Dimitrijević, *Recovery of metals from electronic waste by pyrometallurgical processing - A review part I*, Proceedings of 44 International October Conference on Mining and Metallurgy, Edited by Ana Kosatov and Milenko Ljubojev, Published by Mining and Metallurgy Institute Bor, Serbia, Bor, Serbia, 262-272, (2012).
9. **M. Mirić**, S. Mladenović, D. Gusković, *Detection of gold by ICP - AES method*, Proceedings of 45nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Edited by Nada Štrbac, Dragana Živković and Svetlana Nestorović, Published by University of Belgrade, Technical faculty in Bor, Serbia, Bor, Serbia, 718-721, (2013).

10. **M. Mirić**, *Mehanizam i princip rada ICP - AES metode - mogućnost primene za određivanje dragocenih metala*, Međunarodni Kongres metrologa, Borsko jezero, Zbornik radova, 163-167, (2013).

**Saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u izvodu - (M53)**

1. **M. Mirić**, *Ekološki bezkadmijumski lemovi za zlatarstvo*, XVII međunarodni naučno-stručni skup „Ekoist 09“, Kladovo, Srbija, Zbornik radova, 101-103, 2009.
2. **M. Mirić**, *Termodinamički režim prerade legure zlata i srebra i njegov uticaj na izradu predmeta od dragocenih metala*, VII savetovanje metalurga Srbije, Beograd, Zbornik radova, 73, (2008).



Prilog 2.

## Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora     Mirić, Branko, Mladen    

Broj upisa \_\_\_\_\_

Studijski program \_\_\_\_\_

Naslov rada     Uticaj režima prerade legura zlata na svojstva polufabrikata za izradu nakita    

Mentor     Dr Dragoslav Gusković, redovni profesor    

Potpisani \_\_\_\_\_

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu/Boru, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Prilog 3.**

## **Izjava o korišćenju**

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

**"Uticaj režima prerade legura zlata na svojstva polufabrikata za izradu nakita"**

---

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

**Potpis doktoranda**

U Beogradu/Boru, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.