

18K 黄金手镯高弹性原因分析

郁 鑫¹, 姚志浩¹, 高亚伟², 杨 佩², 董建新^{1*}

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 深圳市金质金银珠宝检验研究中心有限公司, 广东 深圳 518114)

摘 要: 为研究 18K 黄金手镯高弹性行为, 采用弹性模量测试和微观组织观察等方法对样品进行分析。结果表明, 合金中存在 4 种相, 其中 3 种相 AuCu、AuCu₃ 和 Au₃Cu 为基体无序相(Au,Cu)原子有序化后的结果, 有序相的含量达到 70%。有序相的大量存在可能是合金弹性模量较高的一个原因。手镯表面与截面呈现不同的弹性模量, 每种相存在着一定方向的织构, 可能是影响手镯弹性模量各向异性的原因。

关键词: 金属材料; Au-Cu 系; 高弹性; 有序相; 织构

中图分类号: TG146.3⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)02-0063-06

High-Elasticity Analysis of 18-Karat Gold Bracelet

YU Xin¹, YAO Zhihao¹, GAO Yawei², YANG Pei², DONG Jianxin^{1*}

(1. School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Shenzhen Jinzhi Gold&Silver Jewelry Inspection Research Center Co., Ltd, Shenzhen 518114, Guangdong, China)

Abstract: The high-elasticity of 18-karat gold bracelet has been tested by means of measuring the elasticity modulus and microstructure. It is shown that there are four phases, AuCu, AuCu₃ and Au₃Cu and (Au,Cu), in 18-karat gold. AuCu, AuCu₃ and Au₃Cu are ordered phases produced from the disordered (Au,Cu) phase through the transformation from a disorder to an order state as the temperature declines. The content of the ordered phases is up to 70%, which is a possible reason of high-elasticity. In addition, the elasticity modules of the surface and longitudinal section are different, and each phase has certain texture in the alloy, leading to the anisotropy of elasticity modulus.

Key words: metal materials; Au-Cu system; high-elasticity; ordered phase; texture

材料的弹性模量是构成材料的原子(离子)或分子在自平衡位置产生可逆位移的反映, 因此在合金中, 当固溶元素含量较小时, 材料原子间距和键合方式产生的变化较小, 弹性模量的变化也很小, 所以合金中微量元素对弹性模量的影响可以忽略。在合金成分不变的情况下, 弹性模量是一个组织不敏感的力学指标, 但当组织内含有大量具有高弹性模量(E)的第二相、或发生有序转变、或形成较强织构时, 合金的弹性模量会发生明显的变化^[1-3]。

在 Au-Cu 系 K 金合金中, 存在着典型的有序-无序相转变, 从 Au-Cu 相图^[4-5]的分析发现, 在较

高温(约 410℃)时, Au-Cu 可以无限互溶形成无序固溶体(Au,Cu), 随着温度的降低, 无序固溶体会有序化, 在不同成分范围内形成 3 种有序相 Au₃Cu, CuAu 和 AuCu₃。不同的相都具有不同弹性模量, 同一种相在有序和无序状态时弹性模量也不相同。对 Au₃Cu 和 AuCu₃ 在有序化过程中发生的弹性模量的变化进行研究^[6], 800℃淬火后在不同温度保温使无序向有序转变, 最终有序后的剪切模量(G 值)低于无序时的剪切模量, 这一降低与反相畴界的消失有关。但现有研究尚未对 AuCu 相的弹性模量进行研究, 因此各相弹性模量大小的对比有待完善。

收稿日期: 2017-09-29

第一作者: 郁 鑫, 女, 硕士研究生, 研究方向: 金属材料学。E-mail: yuxin364@163.com

*通讯作者: 董建新, 男, 教授, 研究方向: 金属材料学。E-mail: jxdong@ustb.edu.cn

一般 K 金饰品为铸态, 不进行冷加工。但这种高弹性合金手镯经过一定的冷加工, 如拉拔等, 材料经冷加工后由于位错堆积而发生加工硬化的同时还伴随弹性模量的减小, 但经受强烈冷加工后金属材料中各个晶粒会有择优取向的趋势, 产生织构, 织构的存在会对弹性模量产生影响^[1-3]。

18K 金高弹性手镯沿轴线方向施加力时, 手镯发生扭转, 在一定范围内, 当撤去力时, 手镯又恢复到原来的形状, 呈现高弹性性能行为。为揭示其高弹性的本质原因, 本文从显微组织与织构两个方面对高弹性手镯进行了分析, 为后期合金制备中通过控制相及织构来控制弹性模量奠定一定的基础。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

高弹性金合金手镯所用的材料为 18K 金, 采用 X 射线荧光光谱分析(XRF)对合金中常量元素金和铜的含量进行测定, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定合金中微量元素种类及含量, 结果如表 1 所列。

表 1 18K 黄金手镯成分(质量分数)

Tab.1 The compositions (mass fraction) of 18-karat gold /%					
Au	Cu	Ag	Zn	Ni	Pt
Bal	23.34	0.354	0.292	0.016	0.023
Co	Fe	Pb	Pd	Ir	Cr
0.007	0.005	0.011	0.002	0.002	0.001

1.2 实验方法

1.2.1 弹性模量测试

纳米压痕法是一种微尺度力学测量技术, 它通过测量作用在压针上的载荷和压入样品表面的深度来获得材料的载荷-位移曲线, 并通过系统计算给出材料的弹性模量。实验中对 18K 黄金手镯进行线切割得到 2 个小块样品, 并对小块进行镶样处理, 分别使表面与截面与外界接触。对 2 个样品进行砂纸打磨后进行抛光处理, 然后采用纳米压痕仪对表面与截面的弹性模量进行测试。

1.2.2 综合热分析

差示扫描量热(DSC)是一种热分析技术, 在程序控制温度下, 可以测出材料与参比物功率差与温度的关系, 从而分析得到在近似平衡状态下样品随温度变化而发生的相变、熔化等。实验中采用线切割方法取 18K 黄金手镯一个小块进行热分析, 从室

温以 5 K/min 的速度升温到 1000℃, 得到升温过程中的 DSC 曲线。

1.2.3 显微组织及织构分析

取线切割的小块黄金手镯样品进行镶样, 由于手镯表面弯曲, 不易处理, 因此对手镯截面进行处理。将样品分别进行 2000 目砂纸打磨后抛光, 并进行化学腐蚀, 腐蚀液为: 50 mL HCl + 30 mL HNO₃ + 30 mL 甘油, 用场发射扫描电子显微镜(SEM)对其组织进行观察。

为了对合金中的相进行分析, 采用电子背散射衍射仪(EBSD)对相的种类及分布进行分析。将 Au-Cu 系中 4 种相的晶体学信息加入数据库, 对进行显微组织观察后的样品进行 EBSD 分析, 扫描步长为 0.5 μm, 得到晶粒取向、相种类及分布, 再用 HKL Channel5 软件对数据进行处理, 得到不同相的取向分布情况。

为了确定合金中相的结构及晶体学常数, 采用透射电子显微镜(TEM)对合金样品进行分析。线切割得到合金样品后, 将其用砂纸打磨到 30 μm 左右, 然后进行离子减薄, 再将薄片制成 Φ1.5 mm 的圆片后即可进行 TEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 弹性模量测试

18K 黄金手镯的照片如图 1 所示。在沿红线方向(手镯轴线方向)拉开, 手镯发生扭转, 在一定变形量之内, 撤掉力, 手镯又可以恢复原来的形状, 但在垂直于轴线方向, 施加力后, 手镯发生变形, 且不再恢复原来的形状。

采用纳米压痕法分别对手镯的表面与截面的弹性模量进行测试, 图 2 所示为实验过程中所取的手镯样品的表面与截面示意图。弹性模量测试结果如表 2 所列。

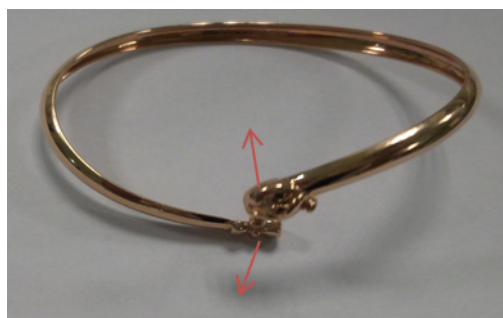
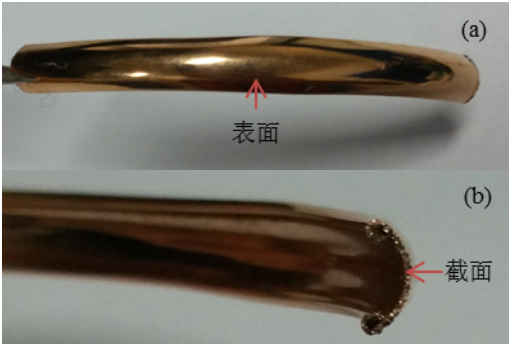


图 1 18K 黄金手镯

Fig.1 An 18-karat gold bracelet



(a). 表面(Surface); (b). 截面(Longitudinal section)

图 2 手镯表面与截面图示

Fig.2 The graphic presentations of the surface and longitudinal section of 18-karat gold bracelet

表 2 黄金手镯表面与截面弹性模量

Tab.2 Elasticity modulus of the surface and longitudinal section of 18-karat gold bracelet

测定编号	表面弹性模量/GPa	截面弹性模量/GPa
1	51.2	106.9
2	50.1	107.2
3	48.7	102.9
4	47.8	—
5	47.0	—
平均	49.0	105.6

根据表 2 结果，表面的弹性模量约为 49 GPa，截面的弹性模量约为 105 GPa，两者相差较大，截面弹性模量约是表面弹性模量的 2 倍，表明手镯的弹性模量存在各向异性。金的弹性模量约为 79.5

表 3 Au-Cu 系中 4 种相的晶体学常数及晶体结构^[4-5, 7-9]

Tab.3 Crystal structure data of the phases that were formed in the Au-Cu system^[4-5, 7-9]

	(Au,Cu)	Au ₃ Cu	AuCu	AuCu ₃
点阵常数/nm	0.3872	$a=0.3965; c=0.3671$	0.3963	0.3748
空间群	$Fm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$P4/mmm$	$Pm\bar{3}m$
原子占位				

从表 3 中可以看出，(Au,Cu)为金和铜的无限固溶体，在面心立方点阵中，2 种原子随机占位，形成无序相，属于面心立方结构；Au₃Cu，CuAuI 和 AuCu₃I 则不同，在这 3 种结构中，金和铜 2 种原子在固定的阵点上排列，构成了有序固溶体。另外 2 种相 AuCuII 和 AuCu₃II 具有一维长周期超结构，它

GPa，铜的弹性模量约为 123 GPa，表面的弹性模量小于金和铜，截面的弹性模量介于两者之间。

2.2 显微组织观察

该合金中常量元素为金和铜，两者总质量分数达到 99%以上，因此在对 18K 黄金手镯中的相进行分析时，选 Au-Cu 合金的平衡相图作为参考，如图 3 所示。

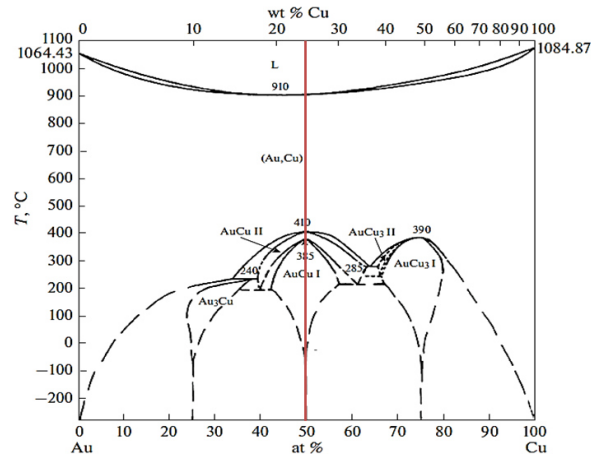
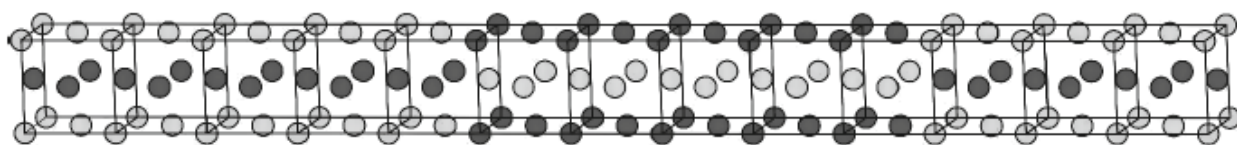


图 3 Au-Cu 相图^[4-5]

Fig.3 Au-Cu phase diagrams^[4-5]

从相图中可以观察到，Au-Cu 系中共存在 6 种相，分别为(Au,Cu)、CuAuI、AuCuII、AuCu₃I、AuCu₃II 和 Au₃Cu。其中(Au,Cu)、Au₃Cu、CuAuI 和 AuCu₃I 为稳定相，它们的晶体结构及相关信息如表 3 所列。

们分别是无序固溶体(Au,Cu)向 CuAuI 和 AuCu₃I 转变时产生的过渡相，单胞的原子排列与稳定有序相相同。对于 AuCuII 相，沿着[010]方向每 5 个单胞组成单元，相邻单元的取向是(010)面作 $(a+c)/2$ 的位移，产生反相畴界，如图 4 所示。

图 4 AuCuII 长周期超结构^[5, 10]Fig.4 The long-period superlattice structure of AuCuII^[5, 10]

对于 AuCu₃II 相的研究尚且有待完善, 已有的研究对早期有序化的 AuCu₃I 进行检测发现, 有序筹被周期性的分散开, 因此认为存在 AuCu₃II 这样的长周期超结构, 且每 9 个 AuCu₃I 单胞组成一个单元, 相邻单元之间有一定的位移差, 产生反相畴界; 但也有研究认为, AuCu₃I 和无序相的混合足以解释有序筹被分散的现象, 因此认为这种长周期超结构是不存在的。

该 18K 黄金手镯中金含量(质量分数)约为 75%, 铜含量约为 25%, 质量约比为 3:1, 原子比约为 1:1, 在 Au-Cu 相图(图 3)为中央红色竖线所示。用综合热分析对样品进行测试, 以确定该合金可能发生的相转变, 其 DSC 曲线如图 5 所示。

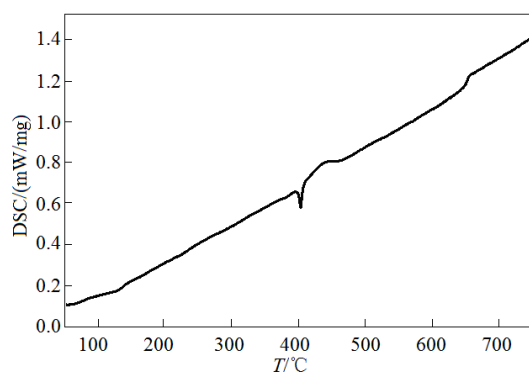
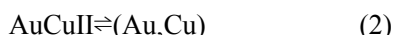


图 5 18K 黄金手镯 DSC 曲线

Fig.5 DSC curve of 18-carat gold

由图 5 可以观察到在 400℃左右有一个明显的吸热峰, 与相图相对应, 这里发生的相转变应该为下述反应:



其中 AuCu 为过渡相, 存在的温度范围仅为 385~410℃。对该黄金手镯的显微组织形貌进行观察, 如图 6 所示。图 6 中只观察到了基体相, 并没有出现明显的第二相等物相, 晶粒大小约为 10 μm, 不同晶粒在二次电子下显示出不同的衬度, 说明它们对同一侵蚀剂的耐蚀程度不同。

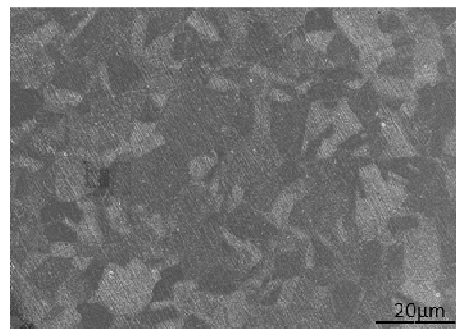


图 6 18K 金手镯 SEM

Fig.6 SEM micrograph of 18-karat gold

为了确定合金中的相种类及其分布, 对其进行的 EBSD 分析, 如图 7 所示。图 7 中黑色线为晶界, 4 种颜色代表 4 种相, 可以观察到在(Au,Cu)无序相中较均匀的析出其他 3 种相, 且这些相优先在晶界析出。对不同相的含量进行统计, 结果列于表 4。

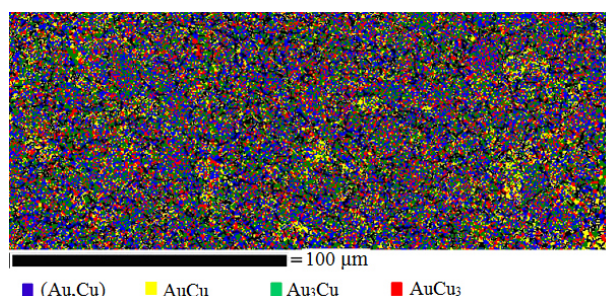


图 7 18K 金手镯中相分布的 EBSD 分析

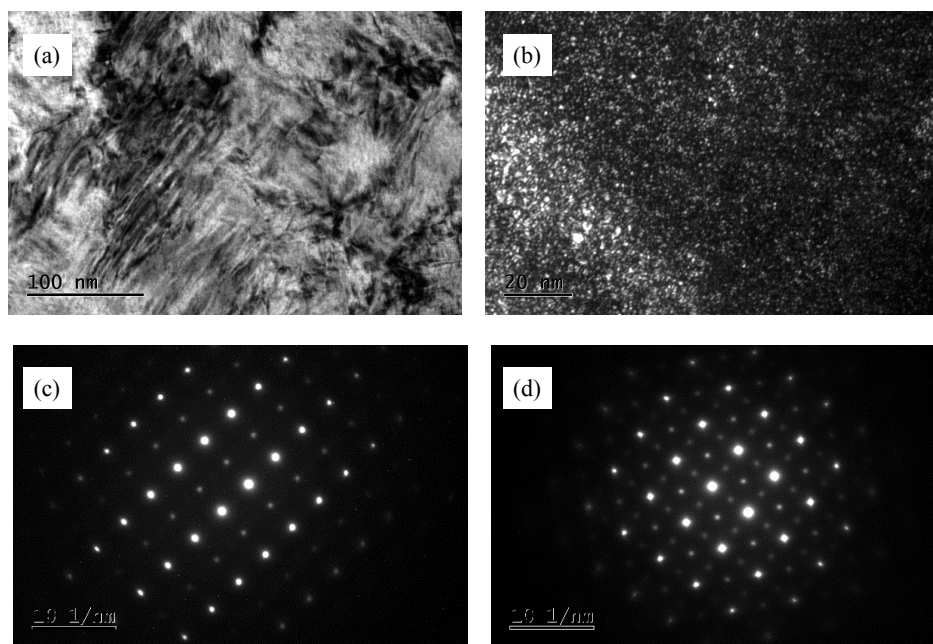
Fig.7 Phase distribution in 18-karat gold analyzed by EBSD

表 4 18K 黄金手镯中相含量统计

Tab.4 Statistics of phase content in 18-karat gold

相种类	(Au,Cu)	AuCu	Au ₃ Cu	AuCu ₃
相含量/%	29.2	15.0	34.7	21.0

为了进一步对合金中相的结构等进行分析, 对样品进行了 TEM 分析, 如图 8 所示。



(a). 明场相(Bright-field image); (b). 暗场相(dark-field image);

(c). Au_3Cu 有序相与无序相衍射花样叠加(diffraction pattern of Au_3Cu and (Au,Cu)); (d). AuCu 衍射花样(diffraction pattern of AuCu)

图 8 18K 金手镯透射形貌及衍射花样 Fig.8 TEM micrographs and diffraction patterns of 18-karat gold

图 8(a)为明场相,可以发现只有基体的存在,并没有出现明显的非共格第二相,与 SEM 形貌类似;图 8(b)为暗场相,可以发现非基体相弥散的分布,与 EBSD 结果一致。图 8(c)和(d)为合金中相的电子衍射花样。通过衍射斑的标定可得,图 8(c)为面心立方点阵,是 Au_3Cu 与 (Au,Cu) 衍射花样的叠加,图 8(d)为四方晶系,是 AuCu 有序相的斑点,2套斑点中均出现的“超点阵”,这是有序相存在的结果。因此可以认为在 18K 黄金手镯中同时存在基体相 (Au,Cu) 和有序析出相,且这些有序相与基体共格,无明显错排。对合金进行高分辨观察,也很好地验证了这一结果,如图 9 所示。

2.3 织构测试分析

用 EBSD 对 18K 黄金手镯的截面进行织构分析,得到的晶粒取向如图 10 所示。

由图 10 可以观察到,晶粒取向分别随机,并没有出现明显的织构。根据此前图 7 可知,在同一晶粒内随机分布着不同的相,因此对不同相的取向分布进行了统计分析,如图 11 合金中 4 个相的反极图所示。

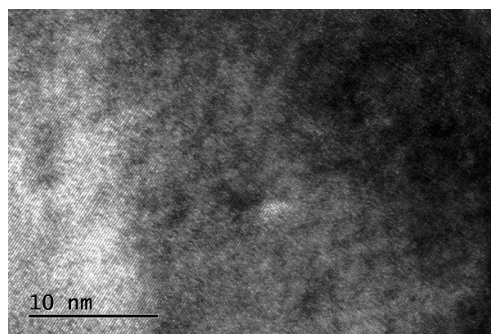


图 9 18K 黄金手镯的高分辨图像

Fig.9 High-resolution electron microscope images of 18-karat gold

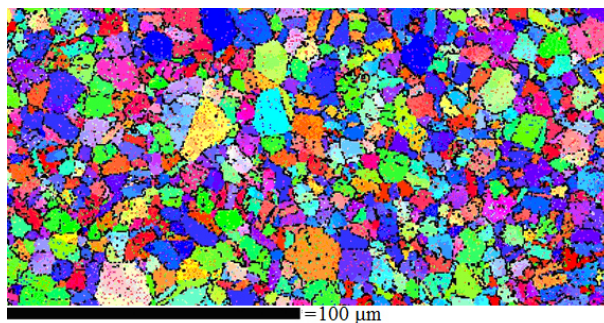


图 10 18K 金手镯内晶粒取向分布

Fig.10 Orientation distribution of the grains in 18-karat gold

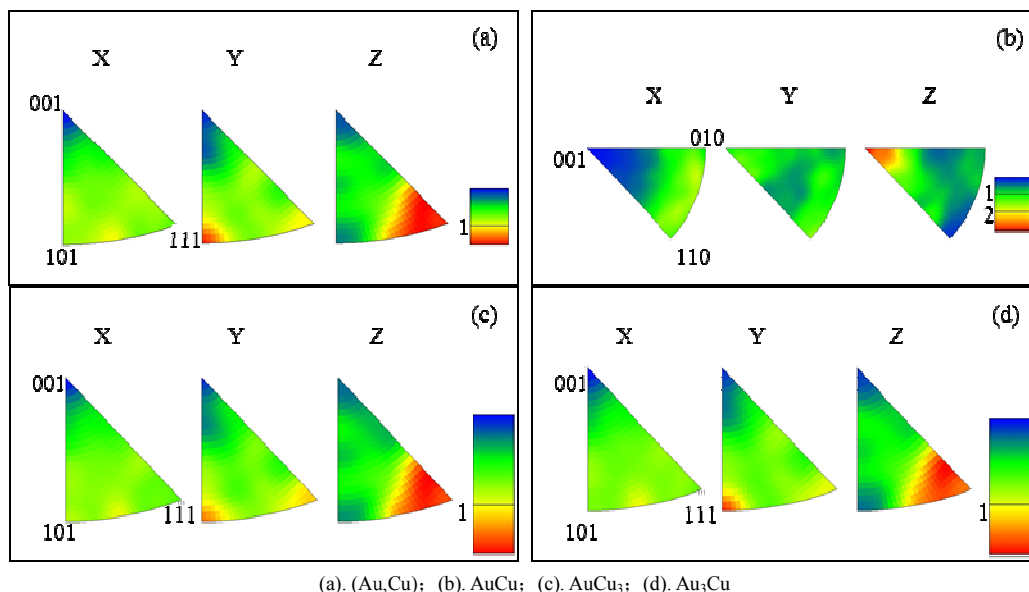


图 11 黄金手镯中 4 种相的反极图 Fig.11 Inverse pole figures of the four phases in 18-karat gold

图 11 中, X 与 Y 方向平行于截面, Z 方向垂直于截面。图 11(a)为(Au,Cu)无序相的反极图,从图中可以看出,在截面内的 y 方向, (Au,Cu)相沿晶体学<101>方向存在一定的择优取向,而在其他晶体学方向上随机分布;在垂直于手镯截面的方向上,该相沿晶体学<111>方向产生了织构;图 11(b)为 AuCuI 有序相的反极图,从图中可以看出, AuCuI 在截面内取向随机分布,但在垂直于截面方向上沿<001>方向的取向较强;图 11(c)为 AuCu₃ 的反极图,图 11(d)为 Au₃Cu 的反极图,这两种相所表现出的择优取向与(Au,Cu)相类似,在 Y 轴方向上有<101>方向的织构,在垂直于截面方向上有<111>方向的织构。

从 4 种相的反极图可以得到,在沿手镯环线方向上,4 种相沿特定方向存在择优取向:对于立方结构来说,产生<111>方向的织构,对于四方结构则产生<001>织构,且后者强度更大,这种织构是由于拉拔而产生的,它导致了手镯弹性模量的各向异性,也可能是手镯沿轴线方向可以在力作用之后恢复原形状的原因。

2.4 讨论

通过对 18K 金手镯进行系统的组织结构分析发现,合金中存在 3 种相,其中 3 种相都是基体相(Au,Cu)原子有序化的结果,4 种相的晶胞差异很小,因而各相之间相互共格,所以在显微组织及透射电镜的明场相中只能观察到基体相,无法分辨出其他相,但在 EBSD 及透射暗场相中可以观察到多种相的存在。在该 18K 黄金手镯中,有序相含量占到了约 70%,有序相的大量存在可能是弹性模量较高的

一个原因。因此要获得高的弹性模量,要合适的合金成分设计使得有大量有序相存在的热力学条件,同时可通过合适的合金热处理来实现。

本次分析的 18K 金手镯截面的弹性模量是表面弹性模量的 2 倍,呈各向异性。因合金中相分布均匀,因此不同相织构的存在是弹性各向异性的原因。与普通铸造态手镯不同,本次分析的手镯经过冷加工,冷加工一方面降低了材料的弹性模量,另一方面产生织构,使得手镯的弹性模量具有各向异性,在弹性模量小的方向上手镯则具有高弹性,因此冷加工造成的织构可能也是影响合金弹性模量的一个原因。

3 结论

1) 18K 黄金手镯表面的弹性模量为 45 GPa,截面的弹性模量约为 105 GPa,呈现出很明显的各向异性,拉拔加工产生不同相的织构可能是造成弹性模量各向异性的主要原因。

2) 合金中存在 4 种相,其中 3 种相 AuCu、AuCu₃ 和 Au₃Cu 为基体无序相(Au,Cu)原子有序化后的结果,这些相相互共格,其中有序相的含量达到 70%。有序与无序相的种类及含量可能在很大程度上影响着弹性模量,有序相的大量存在可能是合金弹性模量较高的一个原因。

参考文献:

- [1] 刘勇,陈国钦. 材料物理性能[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2015.