

ABSCHLUSSBERICHT

Legierungsentwicklung und thermoplastisches Formen von amorphen 18kt Weißgoldlegierungen

Einleitung

Massive metallische Gläser weisen eine einzigartige Kombination von mechanischen und physikalischen Eigenschaften auf [1]. Im Vergleich zu ihrer kristallinen Erstarrungsform besitzen sie gewöhnlich eine höhere Festigkeit, Härte und eine höhere elastische Dehnung, während ihr E-Modul niedriger ist, was sie zu ausgezeichneten Federmaterialien macht. In den meisten Fällen werden amorph erstarrte Metalle im Bereich nah-eutektischer Konzentrationen von Legierungssystemen mit mindestens drei Komponenten gefunden. Daher haben amorphe Metalle in der Regel eine vergleichsweise niedrige Liquidustemperatur T_l . Zusammen mit dem Ausbleiben der Kristallisations-schrumpfung, welches das Auftreten von Schrumpfungsporiösität minimiert, machen diese Eigenschaften die massiven metallischen Gläser zu idealen Gusslegierungen, mit denen endformnahes Gießen möglich ist. Zwischen der Glasübergangstemperatur T_g und der Kristallisationstemperatur T_x befindet sich das massive metallische Glas im Zustand der „unterkühlten Schmelze“. Die unterkühlte Schmelze kann mit relativ niedrigen Kräften bis zu mehreren 100% plastisch verformt werden, ohne dass der Materialzusammenhalt unter der Verformung leidet.

Im Jahr 2005 wurde eine Goldlegierung mit 750 Ma% Au entwickelt [2]. Mit einer kritischen Dicke d_c von 6 mm, bis zu der diese Legierung noch problemlos mit einfachen Abschreckmethoden amorph gegossen werden kann, ist diese Legierung sehr vielversprechend für Anwendungen im Schmucksektor. Im Gusszustand hat die Legierung eine premiumweiße Farbe mit einem attraktiven Aussehen. Einer breiten Anwendung der Legierung steht allerdings ihr ungünstiges Korrosionsverhalten entgegen, aufgrund dessen die Legierung im Gebrauch ihre Farbe von einem Premium-Weißgold hin zu einer gelblich-braunen Farbe verändert. Die Untersuchung der Verarbeitbarkeit hinsichtlich industrieller Fertigungsprozesse und das Verständnis des Anlaufverhaltens als Grundlage für die Entwicklung neuer, anlaufbeständiger Legierungen mit 18kt Goldgehalt war das Thema der Forschungsarbeiten im Vorgängerprojekt IGF 16843 N [3, 4]. Mit dem erarbeiteten Wissen wurde nun im Folgeprojekt IGF 17716 N intensiv an der Entwicklung neuer Legierungen gearbeitet, mit dem Ziel, das Anlaufen zu unterdrücken. Außerdem wurde das thermoplastische Formen und das Gießverhalten in verlorene Metallformen untersucht.

Legierungsentwicklung

Die Ausgangslegierung $Au_{49}Pd_{2,3}Cu_{26,9}Ag_{5,5}Si_{16,3}$ (at%) enthält große Anteile an Cu und Si, welche in der Interaktion miteinander zu einer Oxidation und daher der raschen Farbänderung im Gebrauch führen [5,6]. Daher zielte eine iterative Legierungsentwicklung darauf ab, den Gehalt dieser Legierungselemente zu senken und dabei möglichst noch die gute Glasbildungsfähigkeit der Ausgangslegierung zu erhalten. Dies gelang durch Substitution des Kupfers mit einer sechsten Legierungskomponente, wobei verschiedene Substitutionselemente untersucht wurden. Die Legierungsentwicklung wurde mit Thermocalrechnungen zur Simulation der Phasendiagramme in Mehrstoffsystem unterstützt.

Als besonders aussichtsreich haben sich Substitutionen mit Ga und mit Sn erwiesen, denn diese Substitutionselemente erlauben auch die Reduktion des Siliziumgehalts. Die neuen Legierungen wurden hinsichtlich ihres Anlaufverhaltens in verschiedenen Medien und im Trageversuch getestet. Die Cu-Freisetzung konnte für die Legierungen mit Ga- und Sn-Zusatz stark reduziert werden. Im Trageversuch äußerte sich die verbesserte Korrosionsbeständigkeit in einer verminderten Farbänderungsrate und einer insgesamt verbesserten Farb-stabilität.

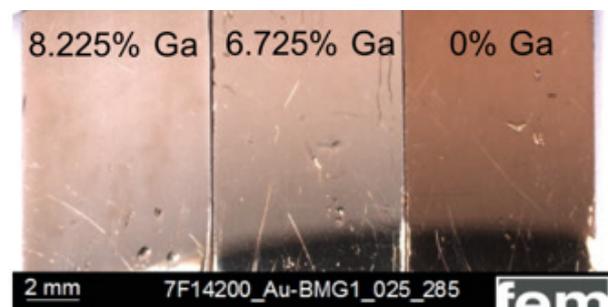


Abb. 1 | Trageversuch „Halskette“ im Vergleich: Fotos der Proben nach 17 Tagen Trageversuch

Abbildung 1 zeigt die Proben nach einer Trageperiode von 17 Tagen, in der plättchenförmige Anhänger an einer Halskette getragen wurden. Die Ausgangslegierung ohne Ga zeigt eine massive Farbänderung, die neuen Legierungen mit 6.725 bzw. 8.225% Ga hingegen bleiben heller und ändern ihre Farbe bedeutend weniger. Das Anlaufverhalten lässt sich mit Farbmessungen quantifizieren.

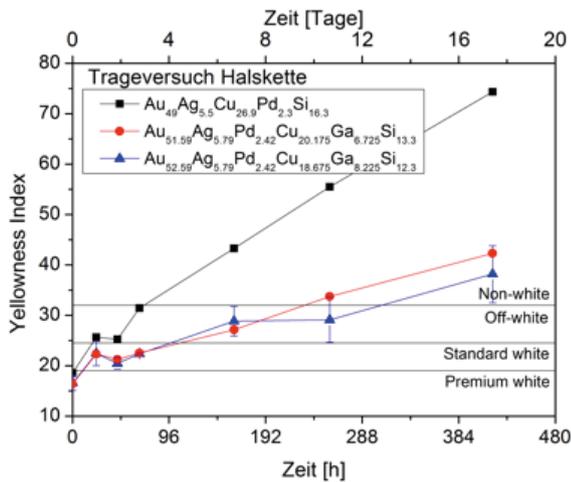


Abb. 2 | Trageversuch „Halskette“ im Vergleich: Entwicklung des Yellowness Indexes (ASTM D1925) während des Trageversuchs

Abbildung 2 zeigt die Entwicklung des Yellowness Index (YI) während der Testperiode, der ein Maß für das Ausbilden einer gelblichen Anlaufschicht ist. Die neuen Legierungen bewahren länger eine weiße Farbe und verfärben sich nicht so intensiv braun wie die Ausgangslegierung. In XPS Messungen konnte nachgewiesen werden, dass sich an der Oberfläche der neuen Legierungen Ga_2O_3 bildet, welches zur Passivierung beiträgt, selbst aber nicht zu einer Farbänderung führt. Für die neuen Legierungen wurden Schutzrechte beantragt.

Verarbeitungsmöglichkeiten

Das thermoplastische Formen von massiven metallischen Gläsern ist in einem Temperaturbereich zwischen dem Glasübergang T_g und der Kristallisationstemperatur T_x möglich. Für die Ausgangslegierung entspricht das Temperaturen zwischen ca. 130 und 170 °C. Die neuen Legie-



Abb. 3a | oben: thermoplastisch geformtes Wappen der Legierung Ausgangslegierung (Oliver Groß, LMW, Uni des Saarlandes); unten: abgeformte Münze mit der Legierung NGL6 (Oliver Groß, LMW, Uni des Saarlandes), unten: thermoplastisch gefügte Brosche aus amorphem Granulat

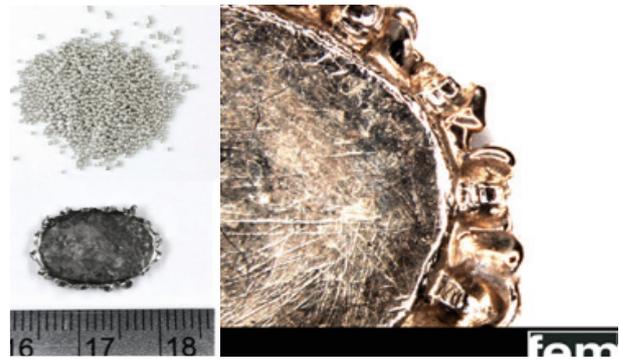


Abb. 3b | thermoplastisch gefügte Brosche aus amorphem Granulat

runen haben tendenziell niedrigere Glasübergänge, so dass niedrigere Temperaturen zwischen ca. 110 und 140 °C angewendet werden können. Abbildungen 3a und 3b zeigen Beispiele für das thermoplastische Formen der Ausgangslegierung und der neuen Legierung NGL6, bei denen Halbzeuge umgeformt wurden. An zylinderförmigen Proben wurden dehnratenabhängige Stauchungsexperimente durchgeführt und die Verformungskräfte aufgezeichnet, um die thermoplastische Verformbarkeit der Legierungen zu quantifizieren. Beim Projektpartner LMW an der Universität des Saarlandes wurden die Viskositätsdaten der Legierungen ermittelt [7]. Aber es können nicht nur massive Halbzeuge umgeformt, sondern auch amorphe Pulver oder Granalien eingesetzt und mittels thermoplastischen Formens gefügt werden (Abb. 3b).

Das Gießen in verlorene Metallformen wurde bereits im Vorgängerprojekt genutzt, um amorphe Schmuckstücke herzustellen. Das Verfahren wurde nun genutzt, um Schmucksteine direkt in das Schmuckstück in mit einzugießen. Dabei wirken sich die grundsätzlich niedrige Verarbeitungstemperatur beim Gießen von amorphen Metallen sowie die ausbleibende Kristallisationsschrumpfung amorpher Metalle positiv aus. Beim Guss von kristallinen Legierungen kommt es zu Kristallisationsschrumpfung, wodurch die Gefahr besteht, dass Schmucksteine nach dem Guss locker sitzen. Amorphe Metalle hingegen weisen keine Kristallisationsschrumpfung auf. Durch die niedrigere Gießtemperatur ist darüber hinaus auch die Temperaturbelastung für die Steine erniedrigt. Abbildung 4 zeigt einen amorphen kreuzförmigen Anhänger mit eingegossenen Schmucksteinen (Zirkonia).



Abb. 4 | Auf Basis eines Wachsteils mittels Guss in verlorene Metallformen hergestelltes amorphes Schmuckstück mit Zirkonia

Ausblick

Die Legierungsentwicklung hat gezeigt, dass gute Ansätze für die Unterdrückung des Anlaufverhaltens vorliegen. Ziel ist es, in einem Folgeprojekt weiter an der Verbesserung zu arbeiten. Interessierte Firmen sind herzlich eingeladen, am Folgeprojekt teilzunehmen, bitte kontaktieren Sie uns bei Interesse.

Literatur

- [1] Liaw, P.K., Wang, G., Schneider, J.: *Bulk Metallic Glasses: Overcoming the Challenges to widespread Applications*. JOM, 2010. 62: 69–99
- [2] Schroers, J., Lohwongwatana, B., Johnson, W.L., Peker, A.: *Gold based bulk metallic glass*. Applied Physics Letters, 2005. 87(6): 061912
- [3] Abschlussbericht IGF 16843N
- [4] Eisenbart, M. (Dissertation): *On the Processing and the Tarnishing Mechanism of Au-based Bulk Metallic Glasses* (2015)
- [5] Eisenbart, M., Klotz, U. E., Busch, R., Gallino, I.: *A colorimetric study of the tarnishing of gold-based bulk metallic glasses*, Corrosion Science, 2014, 85, 258–269
- [6] Eisenbart, M.; Klotz, U. E.; Busch, R., Gallino, I.: *On the abnormal room temperature tarnishing of an 18 karat gold bulk metallic glass alloy*, Journal of Alloys and Compounds, 2014, 615, Supplement 1, 118–122
- [7] Abschlussbericht des Projekts 17716 N, in Kürze an der TIB Hannover abrufbar

Danksagung

Das Projektteam bedankt sich bei den Teilnehmern des projektbegleitenden Ausschusses für die rege Beteiligung an den Projekttreffen und den Input, der zum Erfolg des Projekts beigetragen hat. Wir freuen uns sehr, dass Sie alle bereit waren, Zeit, Material und Fachwissen zum Gelingen beizusteuern. Wir danken allen Mitarbeitern am fem und am LMW, die durch ihren Arbeitseinsatz zum Gelingen des Projekts beigetragen haben.

Das IGF-Vorhaben 17716N der Forschungsvereinigung Edelmetalle + Metallchemie wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Projekt: IGF 17716 N

Laufzeit: 1.5.2014–31.7.2016

Forschungspartner

Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für metallische Werkstoffe (LMW)
Prof. Ralf Busch, Dr. Isabella Gallino, Dipl.-Ing. Oliver Groß

Industriepartner

G. RAU GmbH & Co. KG | Nonnenmacher GmbH | Asulab | C. Hafner GmbH & Co. KG | Heraeus Holding GmbH
Goldschmiedin Christine Eberhard | Christian Bauer Schmuck GmbH & Co.KG

Ansprechpartner

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd
Dr.-Ing. Miriam Eisenbart, eisenbart@fem-online.de | Dr. Ulrich Klotz, klotz@fem-online.de