

**NIKELLİ VE NİKELSİZ ALTIN ALAŞIMLARININ GENİŞ BİR
BİLEŞİM ARALIĞINDA FİZİKSEL, KİMYASAL, MEKANİK VE
ALERJEN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Mesut EMRE
(50698087011)**

101166

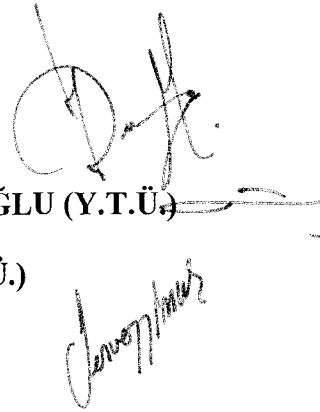
101166

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Eylül 2000
Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Eylül 2000**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail DUMAN

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü.)

Doç.Dr. Servet TİMUR (İ.T.Ü.)



EYLÜL 2000

ÖNSÖZ

Bugüne kadar bana her konuda yol gösteren, lisans ve yüksek lisans tezimin hazırlanmasında beraber çalışma şansına sahip olduğum, mühendislik öğrenimim süresince her zaman yardım ve desteğini gördüğüm, beni en iyi şekilde yetiştirmeye çalışan değerli Hocam sayın Prof. Dr. İsmail DUMAN'a minnettar olduğumu belirtmek isterim.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteği sağlayan Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür ederim. Gerek deneylerinin yapılışı, gerekse tezin hazırlanışı aşamasında bana yardımlarıyla destek olan sevgili ağabeylerim; Doç. Dr. Servet TİMUR'a Dr. Sebahattin GÜRMEN'e, Met Y. Müh. Osman Levent ERYILMAZ'a ve sevgili arkadaşım Met. Müh. Aybars GÜVEN'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana her türlü kolaylığı gösteren GOLDAŞ Kuyumculuk İth. ve İhr. A.Ş.'ne teşekkür ederim.

Ayrıca, her konuda yardımlarını esirgemeyen GOLDAŞ Kalite Güvence Müdürü Sayın Yavuz YAĞCI'ya, Met. Müh. Derya KARAKUŞ'a ve Kimyager Onur ACI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmamı başından sonuna büyük bir sabırla destekleyen aileme teşekkür eder, sevgilerimi sunarım.

Eylül 2000,

Metalurji Mühendisi Mesut EMRE

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEMELER	3
2.1. Altının Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özellikleri	3
2.1.1. Altının Fiziksel Özellikleri	3
2.1.2. Altının Kimyasal Özellikleri	4
2.1.3. Altın ve Alaşımlarının Mekanik Özellikleri	5
2.2. Altının Kullanım Alanları	6
2.2.1. Para, Madalya ve Külçe	6
2.2.2. Kuyumculuk	7
2.2.3. Elektronik ve İletişim Sektörü	8
2.2.4. Endüstri ve Havacılık	9
2.2.5. Dişçilik	9
2.3. Türkiye’de Altın Sektörü	10
2.4. Altın Alaşımları	11
2.4.1. Renkli Altın Alaşımları	13
2.4.2. Beyaz Altın Alaşımları	16
2.4.3. Diğer Renkli Altın Alaşımları	19
2.4.4. Altın Alaşımlarının Korozyon Özellikleri	22
2.5. Alaşım Elementleri ve Etkileri	23
2.5.1. Sertlik	24
2.5.2. İşlenebilirlik	25
2.5.3. Renk	25
2.5.4. Ergime Sıcaklığı	25
2.5.5. Tane Boyutu	26
2.5.6. Döküm Özellikleri	26
2.6. Nikel İçerikli Altın Alaşımlarının Dermatolojik Etkileri	26
3. KONUyla İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	32
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Numunelerin Karakterizasyonu	34
4.2. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	38
4.3. Deneylerin Yapılışı	39
4.3.1. Kullanılan Altın Alaşımlarının Hazırlanması	39

4.3.2. Altın Alaşımlarının Nikel Çözünürlük Testi	40
4.3.3. Altın Alaşımlarının Mikrosertlik Deneyi	40
4.3.4. Renk Tayini	40
4.3.5. Metalografik İnceleme	42
4.3.6. Yaşlandırma	42
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	43
5.1. Mikro Sertlik Deney Sonuçları	43
5.2. Nikel Çözünürlük Testi Sonuçları	49
5.3. Renk Tayini Sonuçları	51
5.4. Yaşlandırma Deney Sonuçları	54
5.4.1. Sertlik	71
5.5. Çekme Deneyi Sonuçları	79
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	82
KAYNAKLAR	84
EKLER	87
Ek-A: EN1811	87
Ek-B: EN12472	90
ÖZGEÇMİŞ	93

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1.	Altının fiziksel özellikleri [2]	3
Tablo 2.2.	Çeşitli altın alaşımları [5]	5
Tablo 2.3.	Para üretiminde kullanılan alaşımlar [3]	7
Tablo 2.4.	Uygulama alanına göre kuyumculukta kullanılan altın alaşımları ve kullanım alanları [3]	8
Tablo 2.5.	Karatlarına göre altın alaşımlarının safiyetleri [6]	11
Tablo 2.6.	1993-2000 yılları arasında ülkeler bazında altın tüketimi [8]	12
Tablo 2.7.	Ülkelere bağlı olarak takı olarak kullanılan altın safiyeti [11]	13
Tablo 2.8.	Renkli altın alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri [6]	15
Tablo 2.9.	Beyaz altın alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri [6]	17
Tablo 2.10.	Beyazlaştırıcı etkisi olan elementlerin özellikleri [17]	20
Tablo 2.11.	Yüksek paladyum içerikli 18K alaşımların bazı özellikleri [17]	21
Tablo 2.12.	Paladyumlu altın alaşımlarının (Mn ve Fe içerikli) bazı özellikleri [17]	22
Tablo 2.13.	Altın alaşımlarındaki bazı katkı ve empürite elementlerin etkileri [22]	24
Tablo 2.14.	94/27/EC Kararının uygulama-zaman tablosu [1]	30
Tablo 4.1.	Deneylerde kullanılan altın alaşımlarının genel kimyasal bileşimi	34
Tablo 4.2.	Bazı değişik metal ve alaşımlarının CIELAB koordinatları [17]	42
Tablo 5.1.	Mikro sertlik deney sonuçları	43
Tablo 5.2.	Altın alaşımlarının ölçülen L, a, b değerleri	52
Tablo 5.3.	Altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri	71
Tablo 5.4.	Altın alaşımlarının çekme deney sonuçları	79
Tablo 5.5.	14K sarı, kırmızı ve beyaz renkli altın alaşımlarının tekrarlı çekme deneyi sonuçları	81

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.	Altının kullanım alanları [8]	6
Şekil 2.2.	Au-Ag-Cu denge diyagramında alaşım elementinin cinsine ve miktarına bağlı olarak altın alaşım renklerinin değişimi [6]	14
Şekil 2.3.	Au-Ag-Cu sisteminin ergime sıcaklık izotermi [3]	14
Şekil 2.4.	Au-Ni-Cu üçlü denge diyagramında 315°C izotermal kesiti	18
Şekil 2.5.	Au-Ag-Cu alaşımlarının korozyon özellikleri ve kimyasal davranışları [6]	23
Şekil 2.6.	Nikelle oluşan temas sonucu ‘hassaslaşma’ ve ‘alerjik’ safhanın ortaya çıkmasının şematik gösterimi	28
Şekil 2.7.	Nikel alerjisi	29
Şekil 2.8.	Küpe nedeniyle oluşan nikel alerjisi	29
Şekil 2.9.	Kolye nedeniyle oluşan nikel alerjisi	29
Şekil 4.1.	100 no’lu ön alaşıma ait taramalı elektron mikroskop fotoğrafı	35
Şekil 4.2.	101 no’lu ön alaşıma ait taramalı elektron mikroskop fotoğrafı	36
Şekil 4.3.	102 no’lu ön alaşıma ait taramalı elektron mikroskop fotoğrafı	37
Şekil 4.4.	102 no’lu ön alaşıma ait taramalı elektron mikroskop fotoğrafı	37
Şekil 4.5.	106 no’lu ön alaşıma ait taramalı elektron mikroskop fotoğrafı	38
Şekil 4.6.	Nikelli ve nikelsiz altın alaşımlarının fiziksel, kimyasal, mekanik ve alerjen özelliklerinin belirlenmesinde izlenen akım şeması	39
Şekil 4.7.	CIELAB renk küresi	41
Şekil 5.1.	Çeşitli altın alaşımlarının mikro sertlik değerleri	44
Şekil 5.2a.	Au-Ag-Cu üçlü sistemi [35]	44
Şekil 5.2b.	Au-Ag-Cu üçlü sistemi [35]	45
Şekil 5.3.	Au-Ni-Cu sistemi [3]	46
Şekil 5.4.	Ag-Au-Cu sistemi (10K) [36]	47
Şekil 5.5.	Ag-Au-Cu sistemi (14K) [36]	47
Şekil 5.6.	Beyaz renkli alaşımlara ait nikel çözünürlük sonuçları (EN1811)	49

Şekil 5.7.	Farklı karattaki beyaz altın alaşımlarının nikel çözünürlüğü değerlerinin Au-Cu-Ni üçlü denge diyagramındaki yeri	50
Şekil 5.8.	Altın alaşımlarının CIELAB sistemine göre renkleri	53
Şekil 5.9.	Sarı altın alaşımlarının 250, 300, 350 ve 400 °C’de 1 saat sonra yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının fotoğrafları	54
Şekil 5.10.	Beyaz altın alaşımlarının 250, 300, 350 ve 400 °C’de 1 saat sonra yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının fotoğrafları	55
Şekil 5.11.	Kırmızı altın alaşımlarının 250, 300, 350 ve 400 °C’de 1 saat sonra yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının fotoğrafları	56
Şekil 5.12.	Yeşil altın alaşımlarının 250, 300, 350 ve 400 °C’de 1 saat sonra yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının fotoğrafları	57
Şekil 5.13.	18K N serisi altın alaşımlarının 250, 300, 350 ve 400 °C’de 1 saat sonra yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının fotoğrafları	58
Şekil 5.14.	8K yeşil altın alaşımının yüzeyindeki oksit tabakası	59
Şekil 5.15.	Sarı altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası renklerinde meydana gelen değişiklikler	61
Şekil 5. 16.	Sarı renkli alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri sonrasında oksit tabakadan arındırılmış yüzeylerde kroma değişim grafiği	62
Şekil 5.17.	Beyaz altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası renklerinde meydana gelen değişiklikler	63
Şekil 5.18.	Beyaz renkli alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri sonrasında oksit tabakadan arındırılmış yüzeylerde kroma değişim grafiği	64
Şekil5.19.	Kırmızı altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası renklerinde meydana gelen değişiklikler	65
Şekil 5.20.	Kırmızı renkli alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri sonrasında oksit tabakadan arındırılmış yüzeylerde kroma değişim grafiği	66
Şekil 5.21.	Yeşil altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası Renklerinde meydana gelen değişiklikler.	67
Şekil 5.22.	Beyaz renkli alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri sonrasında oksit tabakadan arındırılmış yüzeylerde kroma değişim grafiği	68
Şekil 5.23.	18K N seri altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası renklerinde meydana gelen değişiklikler.	

Şekil 5.24.	N serisi alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri sonrasında oksit tabakadan arındırılmış yüzeylerde kroma değişim grafiği	70
Şekil 5.25a.	Sarı altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri	72
Şekil 5.25b.	14K sarı alaşımın ısıtılma işlem sıcaklığına bağlı olarak sertlik değişimi ve mikroyapılar (1 saat, atmosfer koşulları)	72
Şekil 5.26a.	Beyaz altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri	73
Şekli 5.26b	14K beyaz alaşımın ısıtılma işlem sıcaklığına bağlı olarak sertlik değişimi ve mikroyapılar (1 saat, atmosfer koşulları)	74
Şekil 5.27a	Kırmızı altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri	75
Şekil 5.27b.	10K sarı alaşımın ısıtılma işlem sıcaklığına bağlı olarak sertlik değişimi ve mikroyapılar (1 saat, atmosfer koşulları)	76
Şekil 5.28a.	Yeşil altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri	77
Şekil 5.28b	14K yeşil alaşımın ısıtılma işlem sıcaklığına bağlı olarak sertlik değişimi ve mikroyapılar (1 saat, atmosfer koşulları)	77
Şekil 5.29.	18K N serisi altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri	78

SEMBOL LİSTESİ

Hv	Vickers sertlik değeri
HB	Brinell sertlik değeri
µm	Mikron
GPa	Giga Pascal
MPa	Mega Pascal
Oz	Ons
K	Karat
AB	Avrupa Birliği
EC	Avrupa Konseyi
EN	Avrupa Normu

NIKELLİ VE NİKELSİZ ALTIN ALAŞIMLARININ, FİZİKSEL, KİMYASAL, MEKANİK VE ALERJEN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Altın alaşımlarının en çok kullanıldığı sektör olan kuyumculuk, ülkemizde özellikle son yıllarda büyük bir gelişme göstermektedir. Kuyumculukta kullanılan altın alaşımları genel olarak renkli ve beyaz altın alaşımları olmak üzere iki gruba ayrılmakta, renkli altın alaşımlarının üretiminde Au-Ag-Cu üçlü sistemi kullanılmaktadır. Bu sistemde sarı, kırmızı ve yeşil altın alaşımlarının üretilmesi mümkün iken özellikle düşük karatlardaki beyaz altın alaşımlarının üretilmesi mümkün değildir. Beyaz altın alaşımlarının üretiminde beyazlaştırıcı element olarak nikel ve paladyum kullanılmaktadır. Nikelin beyazlaştırıcı etkisinin çok güçlü olması nedeniyle alaşıma parlak bir renk vermesi ve paladyuma nazaran çok daha ucuz olması, beyaz altın alaşımlarında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmasına neden olmuştur. Ancak son yıllarda, özellikle gelişmiş ülkelerde popüler olan beyaz altın alaşımları üzerine yapılan dermatolojik araştırmaların artmasıyla birlikte, nikelin alerjen bir metal olduğu tespit edilmiştir. Bunun üzerine Avrupa Konseyi 30/06/1994 tarihinde 94/27/EC kararını alarak, nikelin özellikle takılarda kullanımını belli kriterlere bağlamıştır. Türkiye'nin takı ihracatının önemli bir kısmı gelişmiş ülkelere yapıldığından dolayı bu karar özellikle Türk kuyumculuk endüstrisini yakından ilgilendirmektedir.

Bu çalışmada, GOLDAŞ Kuyumculuk İth. ve İhr. AŞ'den temin edilmiş 8, 9, 10, 14, 18 ve 22 karatlardaki, sarı, beyaz, kırmızı, yeşil ve 18K N serisi altın alaşımlarının kimyasal, fiziksel, mekanik özellikleri ve alerjen etkileri incelenmiştir. Kimyasal özelliklerin tespiti amacıyla, kullanılan 13 farklı ön alaşımların kimyasal bileşimi yaş analiz yöntemiyle belirlenerek altın alaşımlarının genel bileşim aralığı tespit edilmiştir. Nikel içeren alaşımların gerekli kriterleri taşıyıp taşımadığının belirlenmesi amacıyla da nikel çözünürlük deneyleri yapılmıştır. Aynı zamanda bütün altın alaşımlarının mikrosertlik değerleri, CIELAB sistemine göre renkleri, çekme mukavemetleri ve % uzama değerleri belirlenmiştir. Farklı bileşimlerde altın alaşımlarının yaşlanma özellikleri ve yaşlanmanın renk ve mikrosertlik değerlerine olan etkisi ayrıca incelenmiştir.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, nikelli altın alaşımlarının EN1811 testinde sırasıyla 18K, 10K, 14K, 9K ve 8K olmak üzere en iyi sonucu verdikleri tespit edilmiştir. Döküm işlemini takiben mikro sertlik deneylerinde 18K sarı alaşımda 159,4 HV değeri ile en yüksek sertlik değeri ölçülmüştür. CIELAB tabanlı renk ölçüm değerlerinin bileşime bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Instron çekme deneyleri ile saptanan % 66,8'lik uzama değeri 14K Kırmızı alaşımda, çekme mukavemeti 14K yeşil alaşımda en yüksek değeri vermiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen yaşlandırma deneyleri sonucunda ölçülen sertlik değerlerinde artış olduğu literatür ile de özdeşleşmiştir.

THE DETERMINATION OF PHYSICAL, CHEMICAL, MECHANICAL AND ALLERGEN PROPERTIES OF NICKEL-CONTAINING AND NICKEL-FREE GOLD ALLOYS OF A WIDE COMPOSITION RANGE

SUMMARY

Gold appears to be the first metal known and used by man. It occurs in nature as a highly pure metal and is treasured because of its colour, its extraordinary ductility, and its resistance to corrosion. Its early uses in medicine and dentistry date to the ancient Chinese and Egyptians. In the Middle Ages the demand for gold led to the intense, unsuccessful efforts of alchemists to convert base metals into gold, which became the basis for chemical science. The search for gold has been an important factor in world exploration and the development of world trade.

In order to appreciate the development and use of the carat gold alloys it is necessary to examine briefly the alloying behaviour of gold. To do this it is convenient to divide the carat gold into two classes, namely, the coloured carat gold and the white carat gold.

The coloured carat gold based on the gold-silver-copper alloy system although other additions, notably zinc, may be present in the lower caratage alloys. Varying compositions of the basic alloy produce shades and colours of gold ranging from yellow to green. The dependence of colour on composition is shown in Figure 1. The colour triangle shows that the colour of the carat gold depends markedly on the varying proportions of silver and copper in the alloy as well as on the caratage. Hence, we have the red gold in which the alloying addition is predominantly copper; green gold, which really do have a pronounced greenish tinge and which silver is the major addition; and the yellow gold where the silver and copper are present in similar amounts.

White gold alloys were originally developed as substitutes for platinum and are mainly used for jewellery manufacture. Alloys based on the gold-silver-copper system are used for yellow gold jewellery but the system is unsuitable as a basis for white alloys, as good colour cannot be achieved in high carat composition, and low low carat alloys bleached by adding a high proportion of silver have poor tarnish resistance.

Consequently, other elements are used in commercial white gold alloys and these elements fall into two groups, one in which the major bleaching element is nickel and the other in which it is palladium. White gold alloys were made by alloying gold with nickel an excellent characteristics attractive colour. It is possible to achieve a better combination of colour and mechanical properties in white gold alloys by bleaching with palladium, but since the price of palladium is about thousand times that of nickel. However, in recent years, greater attention has been given to the

potentially toxic effect of nickel on the living tissue. Because of this greater awareness of the potential allergic risks of nickel, the European Community has issued a European regulation. CE Directive 94/27, which aims to limit nickel content.

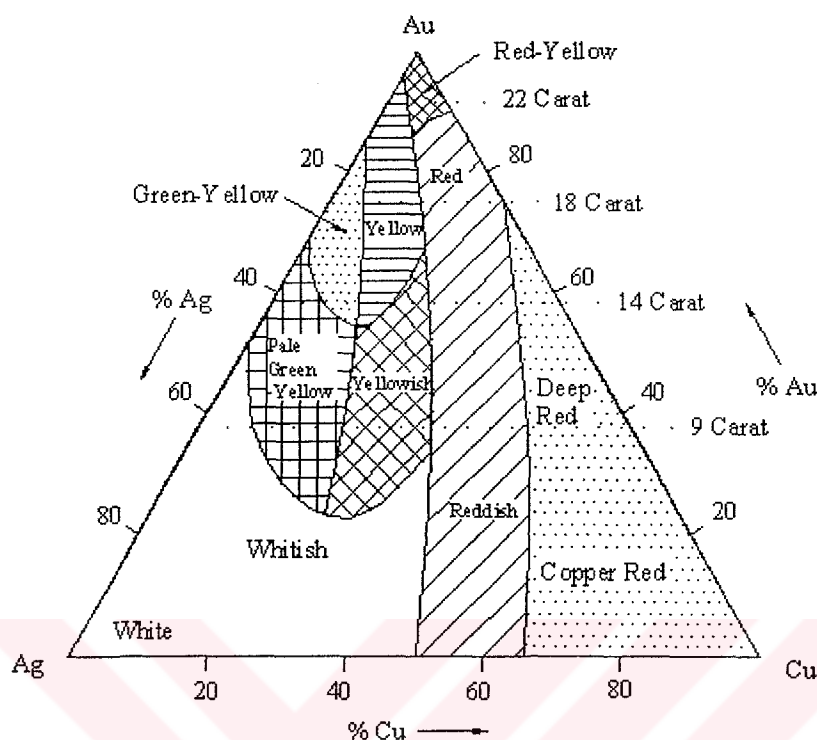


Figure 1. The Colour Triangle

Nickel in close contact with the skin can cause allergic reactions known as nickel dermatitis. Based on European studies this condition is said to affect 10% of the female population, predominantly those between the ages of 14 and 24. Approximately 2% of the male population is also affected, though this figure is believed to be on increase due to the rise incidence of ear piercing among males, although the EC is particularly concerned about young women developing nickel sensitivity at the time their ears pierced. If the physical reaction can be avoided at that time, chances are will not develop later in life.

Even though small proportions of nickel in white gold alloys pose no allergy problems, even in sensitive people, present vigilance concerning allergy problems and psychological effect related to a total absence of nickel in the alloy, point to the need for a replacement. Although the total elimination of nickel in white gold alloys is not without difficulties, recent progress in the field of white gold allows nickel-free alloys to be proposed. But it is nevertheless a fact that concessions must be made regarding the cost of these alloys in view of their high palladium content. The development of an alloy containing a minimum of palladium and which satisfies the requirements of jewellers is an interesting challenge for the future.

The total world gold consumption was 3280 tons in 1999 and the biggest consumer being India in the world. Turkey annually imports about 200 tons of gold, although more than 50% of this gold is exported to different countries.

Turkey has a very great jewellery tradition. All the civilizations, which inhabited Anatolia, have produced numerous objects both for religious and artistic purposes. Hittites, Urartians, Ionians, Romans, Byzantines, Seljuk's and Ottomans all established rule in Anatolia and created their own jewellery styles. Today, the Turkish jewellery industry reflects a rich cultural heritage combined with modern innovative designs and technology.

The most important consumers of white gold alloys are developed countries, so that researching and developing non allergenic white gold alloys is quite important for Turkish Jewellery Industry, because the majors countries for gold jewellery exports are Germany, the USA and Japan for Turkey.

In this work, the gold alloys of 8,9,10,14,18 22 carats and 18 ct N series and yellow, red, white and green colours are investigated for their chemical compositions, physical and mechanical properties and allergen effects. Figure 2 gives the flow chart of experimental studies.

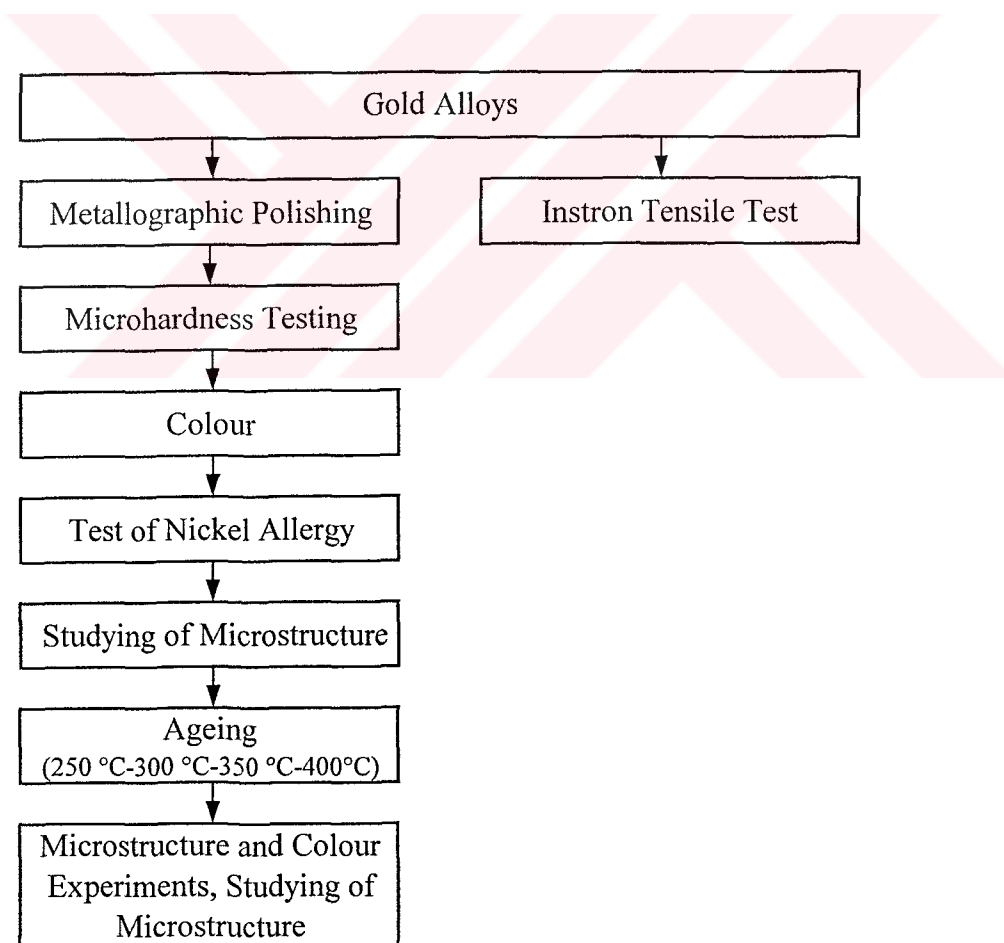


Figure 2. The flow chart of the experimental studies

Amount of nickel dissolved during the immersion tests for white gold alloys is shown in Figure 3. The maximum micro hardness value of gold alloys is, determined to be 159.4 Hv and, 18ct Yellow has reached this value. Test was carried out after the casting process.

Several colour measuring and representation systems exist. CIELAB system is used in this work. Colour Test results changed according to the compositions of alloys.

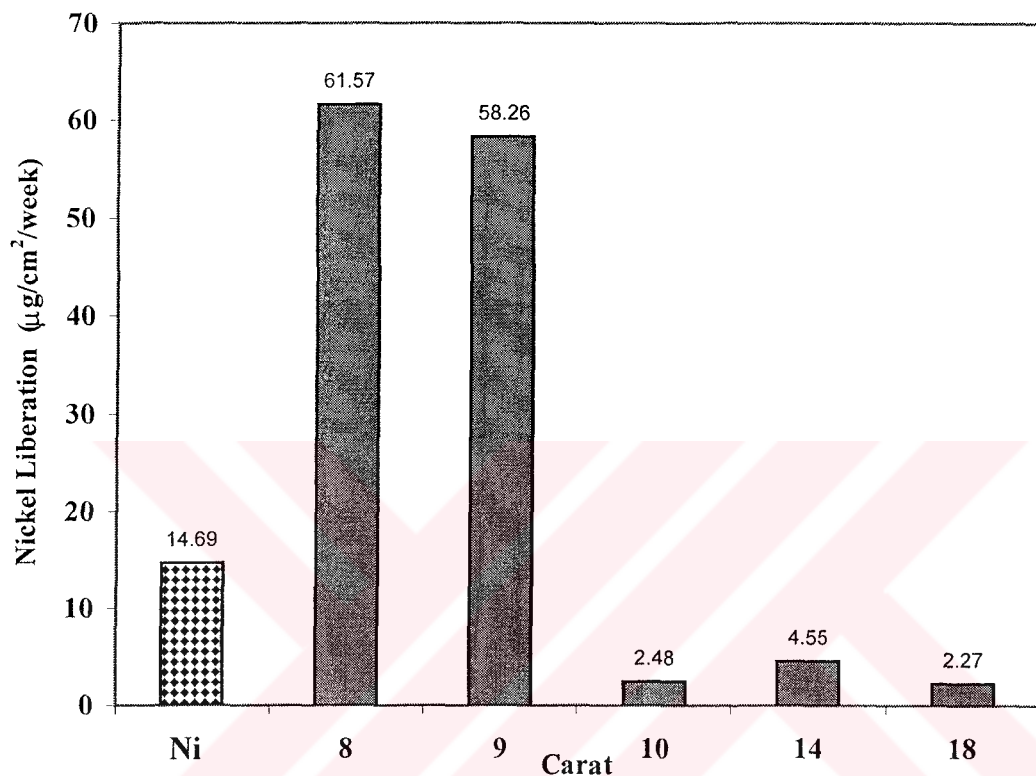


Figure 3. Amount of nickel dissolved during the immersion tests for white gold alloys

14ct red alloy showed an elongation of 66.8 % and the 14ct green alloy gave the maximum tensile strength. More over the results of hardness tests indicated that ageing has improved the hardness value of the alloys of all compositions range, which agree with literature.

1. GİRİŞ

Altın, insanoğlunun tanıştığı ilk metal olmasına rağmen asla vazgeçemediği, belki de en uzun süren tutkusu olmuştur. Eski çağlarda alüvyon içinde bulunan nabit altın genellikle %1-25 oranında gümüş ve az miktarda kalay, bakır, platin ihtiva ettiğinden saf değildi. Saf altına göre daha sert ve açık sarı renkte olan bu alaşım “*elektrum*” olarak adlandırılmaktaydı.

Çeşitli uygarlıkların doğmasında sona ermesinde etkili bir güç kaynağı ve önemli meta olma özelliğini kaybetmeyen tek metal altındır. Nabit olarak bulunabilmesi, yumuşaklığı, kolayca şekil verilebilmesi ve hemen hemen hiç kaybolmayan sarı rengi sebebiyle insanların ilgisini her dönem çekmeyi başaran altın, mal ve hizmet karşılığında ödenecek bir bedel olarak kabul edilmeden çok önce, başta eski Yunanlı, Asurlu, Mısırlı ve Etrüsklüler tarafından olmak üzere bir çok uygarlık tarafından benzersiz sanat eserleri yapımında kullanılmıştır.

Antik çağda ilk olarak Mısırlılar ve Çinliler tarafından dişçilik ve tıp alanlarında kullanılan altın, ortaçağda altına olan ihtiyacın artmasıyla, simyagerlerin diğer metalleri altına dönüştürme çabaları bir sonuç vermemiş, fakat bu çalışmalar kimya bilimi için bir temel teşkil etmiştir.

Kuyumculukta altın, çok farklı elementlerle alaşımlandırılarak kullanılmaktadır. Altın alaşımları temel olarak renkli ve beyaz altın alaşımları olarak iki gruba ayrılmaktadır. Ülkere ve kültürlere bağlı olarak kuyumculukta kullanılan renk tercihleri büyük değişimler göstermekle beraber temelde 4 farklı renk grubu mevcuttur. Bu renk grupları elde edilirken kullanılan temel alaşım elementleri gümüş, bakır, nikel ve çinkodur. Özellikle gelişmiş ülkeler tarafından tercih edilen beyaz altın alaşımlarında temel alaşım elementi olarak nikel kullanılmaktadır.

Nikel altın için mükemmel bir beyazlaştırıcı element olmasına rağmen, nikel ve nikel bileşikler **alerjen** etki göstermektedir. Yapılan dermatolojik araştırmalarda nikel ihtiva eden altın alaşımlarının alerjen etkilerinin tespit edilmesi sonucu nikelin kullanımına 94/27/EC’ nolu kararla kısıtlamalar getirilmiştir.

94/27/EC uyarınca standart olarak uygulamaya geçen EN 1811'e göre nikelli altın alaşımlarının kullanım sürecinde korozyon hızını simüle eden sentetik ter çözeltisinde nikel çözünürlük hızı $0,5 \text{ mg/cm}^2/\text{hafta}$ değerini aşamaz. 20/07/2000 tarihinden itibaren AB lkelerinde gerekli kriterleri taşımayan altın alaşımlarının üretilmesi ve satılması yasaklanmıştır. Bu karar çerçevesinde nikel içermeyen beyaz altın alaşımlarının geliştirilmesi önem kazanarak zorunluluk haline gelmiştir [1].

Bu tez çalışmasında,farklı renk ve karat değerine sahip hali hazırda ülkemizde yaygın olarak kullanılmakta olan altın alaşımlarının kimyasal, fiziksel, alerjen ve kısımda mekanik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.



2. TEORİK İNCELEMELER

2.1. Altının Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özellikleri

2.1.1. Altının Fiziksel Özellikleri

79 atom numarası ile periyodik tabloda IB grubunda bakır ve gümüş metalinin altında yer alan altın, açık sarı renkli ve dövme ile şekil verilebilme özelliği en yüksek olan metaldir. Tablo 2.1.'de altına ait temel bazı fiziksel özellikler verilmektedir [2].

Tablo 2.1. Altının fiziksel özellikleri [2]

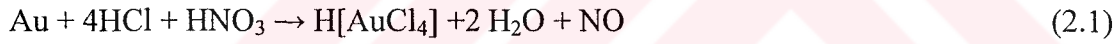
Özellik	Değer
Atomik Ağırlık	196.9665
Ergime Sıcaklığı [°C]	1064.43
Kaynama Sıcaklığı [°C]	2808
Atomik Yarıçap [nm]	0.1422
Kristal Yapısı	YMK
Latis Sabiti [nm]	0.407
Atomlararası Mesafe [nm]	0.2878
Yoğunluk, 273 °K, [g/cm ³]	19,32
Sertlik, Brinell (10/500/90) [kgf/mm ²]	25
Elastisite Modülü, 293 °K	7.747 x 10 ⁴
Poisson Oranı	0.42
Uzama, [%]	39-45
Sıkıştırılabilirlik, 300 K, [Pa ⁻¹]	6.01 x 10 ⁻¹²
Füzyon ısısı [J/mol]	1.268 x 10 ⁴
Buharlaştırma ısısı, 289 K, [J/mol]	3.653 x 10 ⁵
Buhar Basıncı	1000 K 5.5 x 10 ⁻⁸ 1500 K 8.5 x 10 ⁻² 2000 K 82 2500 K 4.9 x 10 ³ 3000 K 7.1 x 10 ⁵
298 K'de spesifik ısı, [J/(g.K)]	1.288 x 10 ⁻¹
Termal İletkenlik, 273 °K, [W/(m.K)]	311.4
273-373 K'de Termal Genleşme, [K ⁻¹]	1.416 x 10 ⁻⁷
Elektriksel Direnç, 273 °K, [Ω.cm]	2.05 x 10 ⁻⁶
Termal Direnç Sabiti 273-373 K, [K]	4.06 x 10 ⁻³
298 K'de entropi, [J/K]	47.33

Altın kübik sistemde kristalleşmektedir. Yüksek termal ve iletkenlik katsayısına sahip olan altının tek doğal izotopu, ^{197}Au olmakla birlikte yapay olarak üretilmiş (^{185}Au , ^{203}Au vd.) 19 izotopu vardır. Bu izotoplar radyoaktif olup, yarılanma süreleri bir kaç saniyeyle 199 gün arasında değişmektedir.

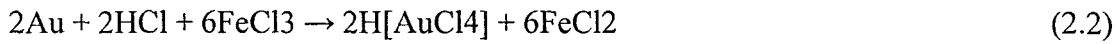
Saf altın ve bir çok altın alaşımları manyetik özellik göstermemelerine rağmen, altın mangan alaşımları az da olsa manyetik özellik gösterirken, altının demir ve kobalt ile yaptığı alaşımları ise ferromanyetik özellik göstermektedir. [2-4]

2.1.2. Altının Kimyasal Özellikleri

Altın standart elektrod potansiyeli ($\text{Au}/\text{Au}^+ E^0 = 1.68 \text{ V}$, $\text{Au}/\text{Au}^{3+} E^0 = 1.50 \text{ V}$) hidrojenden ($\text{H}^+/\text{H}_2 E^0 = 0.00 \text{ V}$) daha pozitif bir değere sahip olup, dolayısıyla metalik elementler içerisinde oldukça inert ve en soy olan metaldir. Korozyona karşı direnci ve stabilitesi çok yüksektir. Selenik asit dışındaki asitler tek başlarına altını çözemezler. Buna karşın bir takım oksidanlarla (örneğin nitrik asit, oksijen, kükrik yada ferrik iyonlar, mangandioksit) birlikte hidroklorik asit, altını kompleks iyon halinde çözer. Bu nedenle altın çözme işleminde hidroklorik asit ve nitrik asitin karışımından oluşan ‘kral suyu’ (3 birim HCl + 1 birim HNO_3) çok kullanılan reaktif özelliğini taşımaktadır (Reaksiyon 2.1).



Çözücü sistemde, aktif bir oksidan ve ligand oluşturacak iyon varlığında da altın benzer bir şekilde kompleks iyon halinde çözünmektedir (Reaksiyon 2.2).



Ayrıca altın oksijen ve sülfürle, herhangi bir sıcaklıkta reaksiyona girmeyen tek metaldir. Sadece yüksek sıcaklıklarda tellur ile reaksiyona girmektedir.



Ergimiş alkali hidroksitler, hava veya diğer oksidasyon maddeleri olmaksızın altını etkilemezler. Halojenlerde olduğu gibi altın, bromürlerle de oda sıcaklığında ekzotermik bir reaksiyon vermektedir (Reaksiyon 2.5) [1-3,5].



Bir çok metal ve metaloid ile alaşım yapabilen altın için bu alaşım elementleri içersinde en önemli olanları periyodik sistemde aynı grupta yer alan Ag, Cu, Ni, Pd, Pt, ve daha az sıklıkla Zn, Cd, Hg'dır. Altının bakır, kurşun ve çinkoya afinitesi sırayla artmaktadır. Günümüzde en sık kullanılan alaşım elementleri olan Ag, Ni, Cu, Pd ve Pt'nin kristal kafes yapısı altın ile aynı olup yüzey merkezli kübiktir. Aynı zamanda bu metallerin ve altının koordinasyon sayıları (12) birbirine eşittir. Bu nedenle bu metaller altın ile kolaylıkla alaşım yapabilmektedirler. Ayrıca bu metallerin atomik yarıçapları da birbirlerine çok yakındır [2,3,5-7]. Tablo 2.2.'de çeşitli altın alaşımlarına ait ötektik ve peritektik bileşimler verilmektedir.

Tablo 2.2. Çeşitli Altın Alaşımları [5]

Alaşım	tektik (°C)	İkinci Metalin %'si	Peritektik (°C)	İkinci Metalin %'si
Au-Bi	241	82		
Au-Cd	625	25		
Au-Co	990	10		
Au-Cr			1160	21
Au-Fe			1168	40
Au-Ge	356	12		
Au-Ni	950	17,5		
Au-Pb	215	85		
Au-Sb	360	24		
Au-Si	370	6		
Au-Zn	642	15		

2.1.3. Altın ve Alaşımlarının Mekanik zellikleri

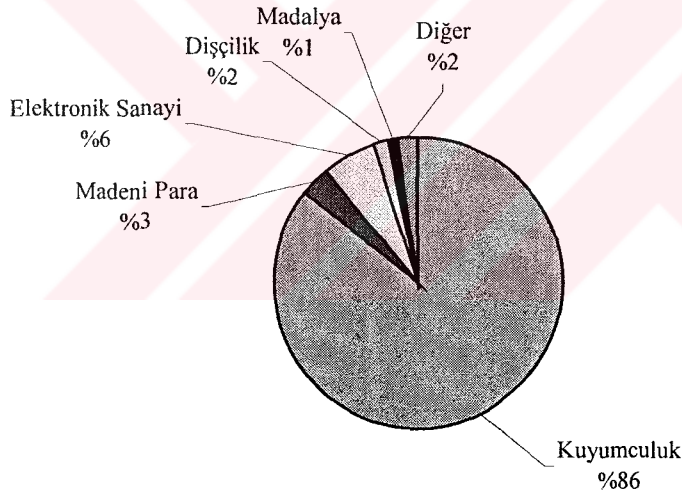
Saf ve mekanik işleme tabi tutulmamış altın ok yumuşaktır. Mohs skalasına gre sertliği 2,5, Vickers skalasına göre 40 Hv'dir. Haddelenerek tavlanmış saf altının oda sıcaklığındaki çekme mukameti 131 MPa, elastik modülü 80 Gpa ve şekil değişimi ise %45'tir. apı 10 μm 'den küçük telleri soğuk olarak çekmek ve kalınlığı 0,2 μm olan folyeleri döverek üretmek metaller içinde sadece altın ile mümkündür. Altın yüksek yoğunluğu ile iyi bir ısı ve elektrik iletkenidir. Altın yumuşaklığından ötürü çok yüksek parlatılabilirliğe sahiptir.

Tane boyutunun kontrol edilebilmesi amacıyla saf altın atmosferik ortamda 305 °C sıcaklığında tavlanmaktadır. Buna karşılık renkli altın alaşımları, bileşime bağlı olarak 500-700°C sıcaklıkları arasında tavlanırken, tavlamadan sonra yaşlanmayı engellemek amacıyla alaşıma su verilmektedir. İki ve üç fazlı altın alaşımlarının

yaşlandırılması ise 260-315 °C sıcaklık aralığında yapılmakla birlikte, alaşımın bileşimine göre 100-425 °C sıcaklıklarında da yaşlandırma yapılabilir. Yaşlandırma süresi 5 dakikayla 2 saat arasında değişmekte, artan yaşlandırma süresiyle de sertlik artmaktadır. Daha uzun yaşlandırma süreleri, aşırı yaşlanmaya sonuç olarak sertliğin düşmesine neden olmaktadır.

2.2. Altının Kullanım Alanları

Altının insanoğlu tarafından kullanılan ilk metal olması ve günümüze kadar süre gelen çeşitli süs ve ziynet eşyalarında altın kullanım geleneği, dünyada üretilen altının % 86'sının bu amaç doğrultusunda kullanılmasına neden olmaktadır. Literatür incelemelerinden tespit edildiği üzere altının tüketim alanları şekil 2.1.deki diyagram yardımıyla özetlenmiştir [8].



Şekil 2.1. Altının Kullanım Alanları [8]

2.2.1. Para, Madalya ve Külçe

Kralların metali olarak bilinen altın ilk olarak M.Ö. 700 yıllarında Lidya kralı Krezus tarafından para basımında kullanılmıştır. İlk olarak kullanılan bu paralarda, yüksek altın içereğine rağmen kullanılan alaşım elementlerinin farklılıkları 19. YY.'a kadar (altın paraların ağırlığı ve altın içeriği kanuni olarak düzenlenene kadar) devam etmiştir. Birinci dünya savaşından sonra altın paralara uygulanan kanuni

zorunluluklar ortadan kalkınca ve artık hiç bir ülke tarafından da kullanılmaması nedeniyle altın paralara koleksiyoncular tarafından rağbet edilmesini ve yatırım amaçlı kullanımını ortaya çıkarmıştır.

İlk olarak külçe altının kullanımı ise özellikle Roma İmparatorluğu dönemindedir. Buna karşılık günümüzde özellikle devlet kurumları ve merkez bankaları tarafından yatırım amaçlı kullanılan altın külçeleri 400 Oz. (yaklaşık 12 kg.) ağırlıkta ve %99,5 altın içermektedir. Ayrıca özel yatırımcılar için ise daha küçük altın külçeleri üretilmektedir. Tablo 2.3.'de son yüzyılda dünya genelinde para üretiminde kullanılan altın bileşimleri verilmektedir.

Tablo 2.3. Para Üretiminde Kullanılan Alaşımlar [3]

Para	Ülke	Kullanıldığı Zaman	Safiyet	Karat	Ağırlık [g]
20 mark	Alman Krallığı	1871-1915	900	21,6	7,964
10 mark			900	21,6	3,982
5 mark			900	21,6	1,991
1 ducat	Alman Konfederasyonu	1871'e kadar	986,1	23,7	3,490
Kruggerrand	G. Afrika Cumhuriyeti	1967'ye kadar	916,6	22	33,931
Maple Leaf	Kanada	1979'a kadar	999,9	24	31,103
American Eagle	ABD	1986'ya kadar	916,6	22	33,931
Britannia	Büyük Britanya	1987'ye kadar	916,6	22	33,931
Nugget	Avustralya	1987'ye kadar	999,9	24	31,103
Tscherwottez	SSCB	1975'e kadar	900	21,6	8,600

2.2.2. Kuyumculuk

Dünyada üretilen altının büyük bir kısmı kuyumculuk sektörü tarafından tüketilmektedir. Saf altın yumuşak ve çok kolay deforme olduğundan diğer metallerle alaşımlandırılarak geniş bir kullanım bulmaktadır.

Altın alaşımlarından üretilen takılar çok çeşitli olduklarından, alaşımlardan beklenen fiziksel özellikler takının cinsine göre değişmektedir. Tablo 2.4'te bu özellikler özetlenmiştir [2,6].

Tablo 2.4. Uygulama Alanına Göre Kuyumculukta Kullanılan**Altın Alaşımları ve Kullanım Alanları[3]**

Karat	Renk	Ergime Sıcaklığı [°C]	Yoğunluk [g/cm ³]	Sertlik [HB]	Yüzükler, Broşlar	Derin çekme	Dövme	Mineli	Döküm	Zincir	Madeni Para	Bilezik	Yüzük Masterları	Dikişsiz Boru
Renkli Alaşımlar														
18	Kırmızı	880-865	15,0	140	•				•			•		
	Kırmızımsı	875-850	15,1	125	•				•			•		
	Açık Sarı	900-850	15,5	120	•	•	•		•	•		•	•	•
	Sarı	890-850	15,5	125	•	•	•		•	•		•	•	•
	Açık Sarı	970-900	15,8	85		•		•			•			
14	Kırmızı	920-880	13,0	105	•	•	•	•	•	•			•	
	Kırmızımsı	905-860	13,1	125	•									
	Kırmızımsı Sarı	860-790	13,2	120	•				•				•	
	Koyu Sarı	845-825	13,6	160									•	
	Açık Sarı	840-800	13,7	140									•	
	Açık Sarı	890-820	13,7	125	•	•	•	•	•	•		•		•
	Yeşil Sarı	980-940	13,8	100		•	•	•		•				
8	Kırmızımsı	930-890	11,0	100	•					•		•	•	
	Açık Sarı	845-770	10,9	90	•	•	•		•	•	•			
	Sarı	860-750	11,1	120								•	•	•
	Açık Sarı	810-750	11,5	125				•						
Beyaz Altın Alaşımları														
18	Beyaz (Ni)	950-875	14,8	185	•				•					
	Beyaz (Pd)	1170-1040	16,0	110	•									
	Beyaz (Ni)	1170-1040	15,6	95	•	•	•		•	•				•
14	Beyaz (Ni)	1000-870	12,8	150	•				•				•	
	Beyaz (Pd)	1120-1060	14,1	130	•									
	Beyaz (Pd)	1150-1050	14,0	95	•	•	•		•	•				•

2.2.3. Elektronik ve İletişim Sektörü

Altının sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler, 1960'lı yıllardan itibaren hızla gelişen elektronik endüstrisi için vazgeçilmez bir metal olmasına neden olmuştur. Enformasyon, iletişim, askeri ve uzay elektroniğinde kullanımı giderek artan altının oksidasyona ve korozyona karşı çok dirençli olması ve yüksek iletkenlik özelliği, ona mükemmel kontakt malzeme özellikleri sağlamaktadır. Altının mekanik özelliklerinden dövülebilme özelliğinin çok yüksek olması 25 µm çapında çok ince tellerin üretimini mümkün kılmaktadır. Bu ince teller birbirleriyle ve diğer metallerle kolaylıkla kaynaklanabilme özelliğine sahip olduğundan özellikle mikro elektronik devrelerin yüksek hızda çalışması sağlanmaktadır.

Günümüzde dünyada her yıl üretilmekte olan yaklaşık 40 milyon adet bilgisayarda altının kullanım oranı gittikçe artmaktadır. Bilgisayarların beyni olarak kabul edilen

işlemcilerde, yarı iletken ve devrelerin birbirleriyle temasını sağlamak amacıyla % 99,999 saflıkta ince altın teller veya altın kaplamalar kullanılmaktadır. Ayrıca baskı devrelerin üretiminde, seramik bileşenlerin devre bileşenleriyle temasını sağlamak amacıyla da altın, kullanımı ile ön plana çıkmaktadır.

Ayrıca yalıtım amaçlı olarak mimaride, astronomide, uzay araçlarında ve uydularda da yaygın bir şekilde folyo halinde altın kullanımı söz konusudur [2,3].

2.2.4. Endüstri ve Havacılık

Altın, günümüzün otomobillerinde artık standart donanım haline gelmiş güvenlik amaçlı hava yastıklarında kullanılmaktadır. Darbe anında altın kaplı kontakt malzeme aktive olarak hava yastığının şişmesini sağlamaktadır. Bir otomobilin ömrü yaklaşık 10-15 yıl olduğundan, sıcak, kirli ve yağlı bir ortamda bu süre periyodunda korozyona uğramadan kullanılabilecek tek metal altın olarak tanımlanmaktadır. Havacılık sektöründe özellikle savaş uçaklarının kokpit pencerelerinde, elektrik akımı taşıyarak buğulanmayı önlemek amacıyla çok ince film halinde altın kaplı akrilik kullanılmaktadır [8].

2.2.5. Dişçilik

Altın, dişçilikte yaklaşık 3000 yıldır kullanılan en eski malzemedir. İlk olarak saf altın tellerin kullanıldığı dişçilikte sonraları %10 Cu içerikli altın alaşımları kullanılmıştır. 1900'lü yıllarda platin, altından ucuz olması nedeniyle dişçilikte kullanılmaya başlanmış, sonradan fiyatının tekrar artmasına rağmen, özellikle ağız içinde kimyasal stabilitesinin yüksek olması nedeniyle kullanılmaya devam etmiştir.

Dişçilikte kullanılan altın alaşımları, özellikle son yıllarda oldukça önemli bir değişim göstermiştir. 20-25 yıl önce kullanılan altın alaşımları, yaklaşık % 62-96 Au+Pt ve % 10'dan daha az Pd içermekteydi. Bu alaşımların en önemli özelliği düşük ergime sıcaklıkları göstermekle beraber porselen kaplamaya uygun olmamaları en önemli dezavantajlarıydı. Bu nedenle yeni geliştirilen altın alaşımları porselen kaplamaya elverişli alaşımlardan oluşmaktadır. Günümüzde dişçilik uygulamalarında kullanılan altın alaşımlarını bileşimlerine göre, yüksek altın içerikli alaşımlar, düşük altın içerikli alaşımlar ve gümüş bazlı altın-gümüş-paladyum alaşımları olarak üç grupta toplamak mümkündür [9].

2.3. Türkiye’de Altın Sektörü

Büyük uygarlıkların merkezi olan Anadolu’da yaşamış olan Hititler, Urartular, İyonyalılar, Lidyalılar, Romalılar, Selçuklular ve Osmanlılar dini ve sanatsal amaçlarla oluşturdukları kendilerine özgü takı stilleri ile Türkiye’nin çok büyük bir takı kültürüne sahip olmasını sağlamıştır. Osmanlı İmparatorluğu’nda Anadolu, özellikle Kanuni Sultan Süleyman ve daha sonraki dönemlerde dünyanın en önemli takı ve mücevher merkezlerinden biri olmuştur. Günümüzde Türk takı endüstrisi, özellikle 1990’lı yıllardan sonra büyük bir gelişim içine girmiştir. Geçmiş yıllarda kopya ağırlıklı çalışan sektör, günümüzde zengin kültürel birikiminden faydalanarak oluşturduğu kendine özgü çizgileri ve yüksek kalitesi ile kendine Avrupa Pazarı’nda önemli bir yer edinmiştir. Bu gelişme sonucu Türkiye altın ithalatçısı bir ülke konumundan, altın takı ihraç eden önemli bir ülke konumuna gelmiştir. Ayrıca son 10 yıllık dönem içerisinde altın ithalatının serbest bırakılması, İstanbul Altın Borsası’nın kurulması ve altın rafinerisinin yapılmaya başlanması sektörün gelişmesinde itici güç olmuştur. 1990 öncesi 80 ton olan altın ithalatının tamamına yakını yurtiçinde tüketilmekteyken, bu yıl yaklaşık 200 ton olması tahmin edilen altın ithalatının ise yarısından çoğunun ihracaat ve turizm yoluyla satılması planlanmaktadır.

1990 öncesi sadece bir kaç firma tarafından yapılan ve 1 tonu bile bulamayan altın ihracaatı, geçen yıl yaklaşık 100 firmanın yaptığı ihracaatla 80 tona çıkmıştır. Bu yıl hedeflenen altın ihracaatı 150 ton olup, gerçekleşmesi durumunda sektörün döviz getirisi bir milyar dolardan iki milyar dolara çıkması beklenmektedir. En çok ihracaat yapılan ülkeler sılamasında ise; Almanya, A.B.D. ve Japonya başta gelmektedir. Turistlere satılan altın miktarı ise 5 tondan 65 tona çıkmış durumdadır. Altın takı tüketimi açısından dünya sıralamasında yıllara göre 5.’lik ile 7.’lik arasında olan Türkiye, takı üretimi açısından ise 4.’lük ile 6.’lık arasında yer almaktadır.

Yaşanan tüm bu gelişmeler, sektörde istihdam artışını da beraberinde getirmektedir. 90’lı yıllara kadar küçük atölyelerde üretim yapan altın sektöründe 70 000 kişi istihdam edilirken, günümüzde 250 000 kişi istihdam edilebilir duruma gelinmiştir. 2000 yılında da bu rakamın % 5-7 civarında artması beklenmektedir [10].

2.4. Altın Alaşımları

Altının en önemli tüketim alanı kuyumculuk sektörü olduğundan altın alaşımları da bu sektörde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu alaşımların safiyetinin gümüşte olduğu gibi, 1000'lik sistemle tanımlanması oldukça yaygın bir uygulamadır. Bu uygulamada altının safiyeti 1000 olarak kabul edilmektedir. 1973 yılında İngiltere'de Resmi Ayar Dairesi tarafından dört yasal standart belirlenmiştir [6]. Bunlar; 916.6 safiyet (22 Karat), 750 safiyet (18 Karat), 585 safiyet (14 Karat) ve 375 safiyet (9 Karat) değerleridir (bknz. Tablo 2.5).

Tablo 2.5. Karatlarına göre altın alaşımlarının safiyeti [6]

Karat	Safılık	Altın(%)
24	1000	100
22	916,6	91,66
20	833,3	83,33
18	750	75,0
15	622	62,2
14	585	58,5
12	500	50,0
10	416	41,6
9	375	37,5
8	333	33,3

Bu değerleri tanımlarken karat sistemi kullanılmıştır. Karat arapça kökenli bir kelime olup, harup (keçi boynuzu) ağacının tohumu anlamına gelen 'Kîrât' kelimesinden gelmektedir. Bu ağacın tohumlarının benzer boyutta ve ağırlıkta olmaları, Afrikalı ve Arap tacirler tarafından yıllarca ölçü birimi olarak kullanılmalarına neden olmuştur. O yıllarda bir altın para (birim), 24 karat (tohum) ağırlığından oluşmaktaydı. Günümüzde ise karat altının saflığını belirlemede kullanılmaktadır. Değerli taşlarla uğraşan bilim dalında (Gemmology) ise bir metrik karat, 0,2 g değerli taş olarak standardize edilmiştir. Mücevher yapımında Avrupa'da en çok kullanılan altın alaşımları 18 ve 14 karat olup, İngiltere'de 9 karat altın alaşımları da oldukça popülerdir. Buna karşın Uzakdoğu, Hindistan ve komşu ülkelerde 21-22 karatlık altın takılar tercih edilmektedir [11]. Tablo 2.6'da 1993-2000 yılları arasındaki dünyadaki altın tüketimi ve ortalama fiyatı verilmektedir.

Tablo 2.6. 1993-2000 Yılları Arasında Ülkeler Bazında Altın Tüketimi (ton)[8]

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000*
Altının Fiyatı (\$)	359,2	384,1	384,1	387,9	331,3	294,1	278,6	285,0
Hindistan	405,4	415,0	477,2	507,8	736,7	815,0	838,8	791,2
Pakistan	37,2	37,2	43,2	53,7	81,8	98,2	121,8	113,6
Doğu Asya	420,0	433,8	427,3	374,4	406,9	314,6	343,4	363,2
Çin	223,0	224,8	223,9	210,7	213,8	191,6	205,0	226,0
Tayvan	160,6	162,0	160,2	123,3	142,1	91,2	109,7	110,0
Hong Kong	36,4	47,5	43,2	40,4	51,0	31,8	28,7	27,2
Japonya	219,6	212,1	272,1	152,2	107,1	110,4	121,8	88,0
G. Kore	90,0	106,0	121,0	125,5	114,4	-162,5	118,5	120,0
Güney D. Asya	250,8	304,7	324,7	329,9	204,0	51,5	265,5	289,6
Tayland	96,0	124,0	116,0	106,0	14,0	19,0	48,0	86,0
Singapur	21,4	23,9	24,1	20,0	22,4	14,1	11,0	12,0
Malezya	22,4	24,8	29,6	33,6	30,1	14,4	17,5	17,2
Endonezya	80,0	97,0	119,0	129,0	92,5	-40,0	136,0	110,4
Vietnam	31,0	35,0	36,0	41,0	45,0	44,0	53,0	64,0
Suudi Arabistan	200,0	174,0	193,1	184,9	199,0	208,4	199,4	262,0
Mısır	56,2	63,2	67,0	75,7	97,6	104,4	124,8	119,6
Basra Körfezi Ülkeleri	82,3	87,9	104,6	118,0	142,1	144,2	144,7	174,0
B.A.E.	32,7	33,2	39,2	52,6	71,6	79,4	79,7	111,2
Kuveyt	20,0	24,9	35,1	34,7	35,4	33,0	31,6	27,2
Bahreyn	7,2	7,4	7,8	8,0	10,6	10,5	10,1	11,2
Umman	16,5	16,5	16,5	16,5	17,8	15,3	16,1	17,6
Katar	6,0	5,9	6,1	6,2	6,8	6,0	7,2	6,8
Türkiye	159,9	80,8	139,4	153,0	202,0	172,0	139,0	200,0
Güney Amerika	94,0	97,0	85,0	100,0	107,0	119,0	126,6	88,0
Brezilya	52,0	50,0	54,0	59,0	58,0	64,0	57,0	40,0
Meksika	42,0	47,0	31,0	41,0	49,0	55,0	69,6	48,0
Avrupa	294,5	279,3	295,2	273,0	293,0	308,6	276,0	219,2
İtalya	125,0	116,1	110,0	105,3	110,8	112,2	94,7	54,8
Fransa	45,2	44,4	50,4	47,5	49,4	59,4	61,6	58,8
Almanya	85,7	77,7	57,0	54,2	52,2	52,3	51,5	44,0
Büyük Britanya	38,6	41,1	46,2	47,1	58,8	66,8	62,2	56,0
A.B.D.	295,5	300,6	314,7	331,7	362,0	428,4	459,7	352,4
Toplam	2605,4	2591,6	2864,5	2779,5	3053,6	2712,1	3280,0	3180,8

*2000 yılı değerleri tahmini değerlerdir

Altın, doğu kültürlerinde tarih boyunca süsleme ve ziynet eşyası olarak kullanılmışken, batı kültürlerinde zamanla değişen politik ve ekonomik koşullar karşısında kolaylıkla ticari yatırıma dönüştürülebilmesinden dolayı stok amaçlı kullanılmıştır. Bu farklılık, doğu ve batıda kullanılan altının karatına yansımış ve doğuda yüksek karatlı altın alaşımlarının, batıda ise düşük-orta karatlı altın alaşımlarının kullanılmasına neden olmuştur. Genellikle, Çin ve Güneydoğu Asya ülkelerinde tüketilen 24 karat altın % 99,5 ve daha yüksek safiyettedir. Bu bölgede dünya altın tüketiminin yaklaşık % 15'i (> 400 ton) kullanılmakta ve gelişen Çin ekonomisiyle bu oran giderek artmaktadır [11,12].

Tablo 2.7.'de verilen 22K altın alaşımlarının Hindistan'da oldukça popüler olması, nüfusu ile orantılı olarak bu ülkenin en büyük tüketici olmasının da beraberinde getirmektedir.

Tablo 2.7. Ülkelere Bağlı Olarak Takı Olarak Kullanılan Altın Safiyeti [11]

Bölge	Karat
Uzakdoğu (Çin, Hong-Kong, Tayvan)	24 (min.%99)
Hindistan	22 (%91,6)
Arap Ülkeleri	21 (%87,5)
Güney Avrupa*	18 (%75)
Kuzey Avrupa**	8-18 (%33,3-75)
*Portekiz; 19,2 K (%80 Au) **Örneğin; Almanya 8-14 ve 18 karat, İngiltere 9 karat, ABD 10-14 ve 18 karat	

Avrupa açısından durum incelendiğinde, konsey üye ülkelerde uygulanmak üzere altının saflığını ve takıların standartlarını garanti altına alabilmek için çalışmalar yapmaktadır. Uygulanması düşünülen üç farklı sistem,

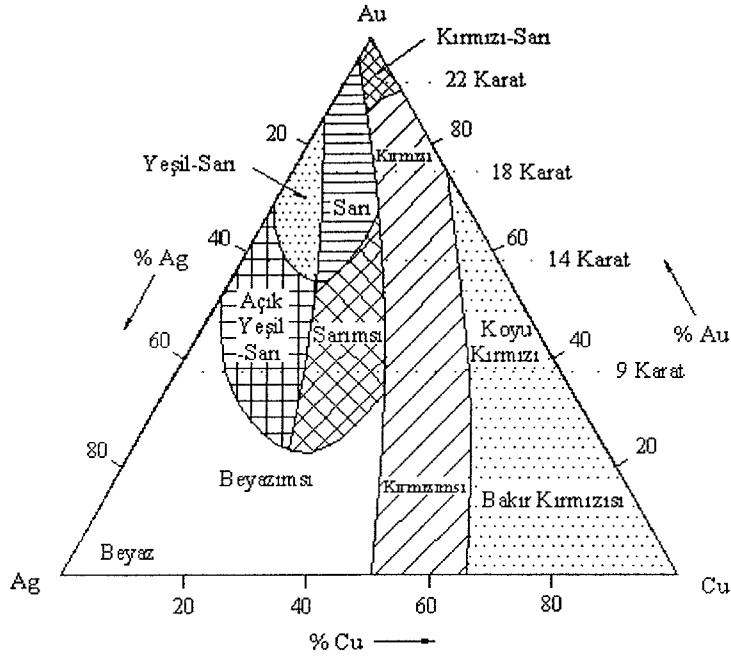
- Resmi ayar dairesi
- EN 29000 normuna göre kalite kontrol ve
- Üreticilere, bağımsız bir kuruluş tarafından bir sertifika verilmesidir.

2.4.1. Renkli Altın Alaşımları

Altının rengi, sertliği ve korozyon direnci yüzyıllar boyunca kullanılan Au-Ag-Cu sisteminin değişik oranlarda uygulanmasıyla modifiye edilmiştir. Renkli altın alaşımları, temel olarak Au-Ag-Cu üçlü sisteminden oluşmaktadır. Düşük karatlı alaşımlarda kullanılan diğer alaşım elementi ise çinko (Zn)'dur. Renkli altın alaşımlarına ait kimyasal bileşim, fiziksel ve mekanik özellikler tablo 2.8'de özetlenmiştir. Au-Ag-Cu alaşımlarının renk tonu bileşimdeki metal oranına bağlı olarak çok değişken olmakla beraber temel renk bölgeleri de mevcuttur (Şekil 2.2).

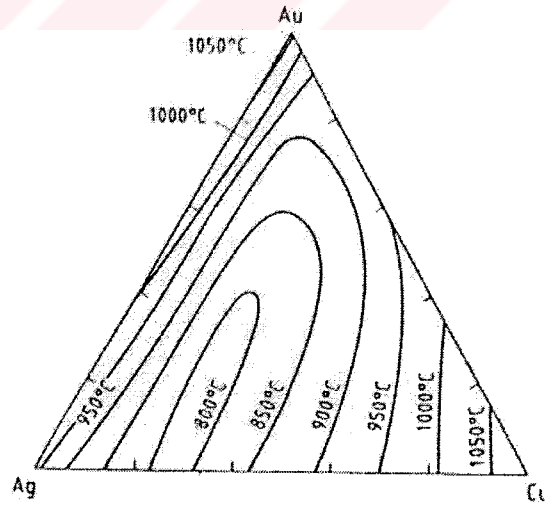
Şekil 2.2.'de verilen üçlü diyagramın altın köşesindeki küçük bir alan saf altının kırmızı-sarı rengini ve üçlü diyagramın Ag-Cu kenarına paralel olarak çizilmiş kesikli çizgiler altın alaşımlarının karatlarını göstermektedir.

Bu bölgenin hemen yanındaki kırmızimsı bölge, dar bir şerit halinde Cu-Ag kenarına kadar uzanmaktadır. Kırmızimsı bölgenin rengi düşen altın içeriğiyle birlikte solarken, bakırın bulunduğu köşeye doğru koyu kırmızı renkli alaşımlar bulunmaktadır. Sarı ve sarı-yeşil tonların hakim olduğu alaşımlarda bakıra oranla gümüş içeriği önem kazanmaktadır. Buna karşılık % 50'den fazla gümüş içeren alaşımlar beyazımsıdan beyaza kadar uzanan renk dağılımına sahiptirler [6].



Şekil 2.2. Au-Ag-Cu denge diyagramında alaşım elementinin cinsine ve miktarına bağlı olarak altın alaşım renklerinin değişimi [6].

Kuyumculuk sanayinde özellikle çinko vb. buharlaşma entalpisi düşük metallerle yapılan alaşımlarda alaşım elementlerinin buharlaşmasından oluşan kütle kaybı, altınla ikame edilmek zorunda kalınacağı için mümkün olduğunca düşük sıcaklıkta ergiyen alaşım bileşimleri ile çalışılmak istenir. Şekil 2.3.'te de Au-Ag-Cu üçlü sistemi için ergime sıcaklık izotermi verilmektedir.



Şekil 2.3. Au-Ag-Cu sisteminin ergime sıcaklık izotermi [3]

Alaşım elementlerinin buharlaşmasının oluşturduğu dezavantajın yanı sıra yüksek sıcaklıklarda, alçı kalıplarda meydana gelen dekompozisyona bağlı serbest kükürt

oluşumu ve bunun sonucu oluşan nikelsülfür ve bakırsülfür fazlarının yol açtığı segregasyon ve mekanik özelliklerdeki kötüleşmeleri bertaraf etmek içinde mümkün olduğunca düşük sıcaklıkta ergiyen alaşım bileşimleri ve dolayısıyla ergimiş alaşımın sıcaklık izotermi önem kazanır.

Tablo 2.8. Renkli altın alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri [6]

Karat	Bileşim [%]			Renk	Ergime Sıcaklığı [°C]		Sertlik		Çekme Mukavemeti [kg/mm ²]	Uzama [%]
	Ag	Cu	Zn				[HB]	[Hv]		
22 K %91,6 Au	8,4	-	-	Sarı	1024	Tavlı Haddelenmiş	30 74		15,7 58,3	41
	5,5	2,8	-	Sarı	995	Tavlı Haddelenmiş		52 138	22 44	27 0,5
	4,2	4,2	-	Koyu Sarı	980	Tavlı Haddelenmiş	57 123		29 50,3	35
	-	8,4	-	Kırmızı	930	Tavlı Haddelenmiş	66 155		37,3 61	41
18 K %75 Au	25	-	-	Yeşil-Sarı	1028	Tavlı Haddelenmiş	32 93		18,5 33,7	36
	16	9	-	Açık Sarı	895	Tavlı Haddelenmiş		135 210	50 80	35 1
	12,5	12,5	-	Sarı	885	Tavlınmış Haddelenmiş Yaşlandırılmış		150 225 230	52 90 75	45 1,5 15
	9	16	-	Penbe	880	Tavlınmış Haddelenmiş Yaşlandırılmış		160 240 285	55 92 85	40 2 7
	4,5	20,5	-	Kırmızı	890	Tavlınmış Haddelenmiş Yaşlandırılmış		165 240 325	55 95 95	40 1,5 4
	-	25	-	Koyu Kırmızı	910	Tavlınmış Haddelenmiş Yaşlandırılmış		165 240 340	51,4 87,3	42
14 K %58,5 Au	41,5	-	-	Açık Yeşil	920	Tavlınmış Haddelenmiş	34 97		19,8 34,7	38
	35,5	6	-	Yeşil	841	Tavlınmış Haddelenmiş	78 139		44,1 77,8	35
	20,5	21	-	Sarı	830	Tavlınmış Haddelenmiş Yaşlandırılmış		190 260 270	58 100 80	25 1,5 3
	10,3	27,7	3,8	Penbe	810	Tavlınmış Haddelenmiş Yaşlandırılmış		148 288 242	44 100,8 59,3	35 1 3
	9	32,5	-	Kırmızı	850	Tavlınmış Haddelenmiş Yaşlandırılmış		160 270 260	55 100 70	45 1,5 12
	-	41,5	-	Koyu Kırmızı	907	Tavlınmış Haddelenmiş	83 155		39,8 82,1	52
9 K %37,5 Au	62,5	-	-	Beyazımsı	950	Tavlınmış	34		19,6	39
	55	7,5	-	Açık Sarı		Tavlınmış	80		39,7	32
	42,5	20	-	Sarı	790	Tavlınmış	120		49,4	25
	31,25	31,25	-	Koyu Sarı	830	Tavlınmış	110		54	25
	20	42,5	-	Penbe		Tavlınmış	110		34	30
	7,5	55	-	Kırmızı		Tavlınmış	90		44,8	40
	-	62,5	-	Koyu Kırmızı	970	Tavlınmış	70		41,7	37

2.4.2. Beyaz Altın Alaşımları

1800'lü yılların sonunda sahte gümüş olarak adlandırılan ve sadece stokları azaltma amaçlı olarak para basımında (Rusya) kullanılan platin, II. Dünya Savaşı sırasında stratejik bir metal haline gelmiş olup, farklı kullanım alanlarının bulunmasıyla da fiyatı katlanarak artmıştır. Bunun sonucu olarak platinin mücevher yapımında kullanımı da giderek azalmıştır. Ancak savaş sonrası, sosyal hayatın tekrar hareketlenmesiyle, aslında 1920' li yıllarda geliştirilmiş beyaz altın alaşımlarının popülaritesi, platin taklidi olarak kullanılmaya başlanmasıyla artmıştır. Geleneksel sarı altın alaşımları temel olarak altın-bakır-gümüş sisteminden oluşurken, bu temel matriksten hareketle yüksek karatlı alaşımlarda uygun rengin oluşturulması, düşük karatlı alaşımlarda ise yüksek gümüş içeriğinden dolayı alaşımın korozyon direncinin düşerek kararması nedeniyle, bu alaşım elementi beyaz altın alaşımı üretimine uygun değildir. Bu nedenle sarı-beyaz renkli takı üretiminde altın-nikel-bakır-çinko alaşım sistemi veya altın-paladyum alaşımları kullanılmaktadır.

Beyazlaştırıcı etkiye sahip olan diğer elementler ise, gümüş, platin, krom, kobalt, kalay, çinko ve indiyumdur. Piyasada beyaz altın alaşımlarında temel olarak kullanılan beyazlaştırıcı elementler ise nikel ve paladyumdur. Gerek paladyuma nazaran 1000 kat ucuz fiyatı, gerekse iyi mekanik özelliklere sahip olması, mücevher üretiminde nikelli alaşımların daha göz alıcı, daha güzel renkli ve daha üstün mekanik özelliklerde yaygın olarak kullanımına yol açmıştır [6,13,14].

Beyaz altın alaşımları genellikle karatlarına ve beyazlaştırıcı olarak kullanılan elementin cinsine göre adlandırılmaktadırlar. Bu nedenle beyaz altın alaşımlarını nikel içeren ve paladyum içeren beyaz altın alaşımları olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Nikel içerikli beyaz altın alaşımları ya da diğer bir ifadeyle altın-bakır-nikel-çinko alaşımları, kullanım açısından diğer beyaz altın alaşımlarından daha yaygındır. Beyaz altın alaşımlarının kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri tablo 2.9'da verilmiştir. Bununla beraber bu popüler alaşımlarda, iyi bir renk ve işlenebilirlik kombinasyonunun aynı anda sağlanmasının bir takım zorlukları vardır. Eğer etkili bir beyazlık için altın-bakır makriksine büyük oranda nikel ilave edilirse, alaşımın tavllanmış halinin bile sertliği çok yüksek olmaktadır. Ayrıca soğuk işlemle sertleşme oranı yüksek olduğundan bu tür alaşımların işlenmesi esnasında sık sık tavlama yapılması zorunludur.

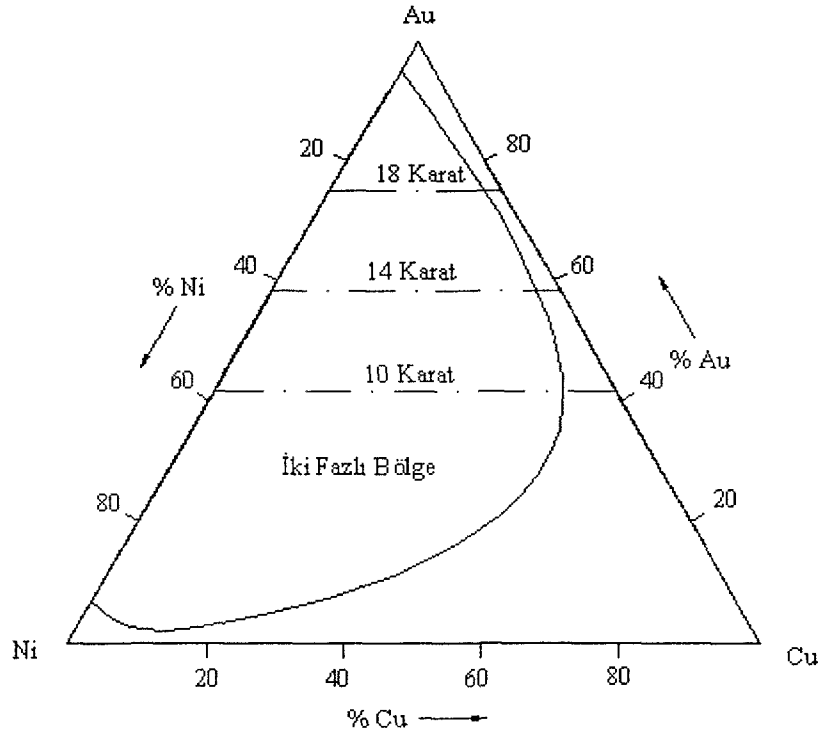
Tablo 2.9. Beyaz altın alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri [6]

Alaşım Türü	Bileşim [%]	Ergime Sıcaklığı [°C]		Sertlik [HB] [HV]	Çekme Mukavemeti [kg/mm ²]	Uzama [%]
Paladyumlu Alaşımlar						
18K %75 Au	%10 Pd, %10,5 Ag, %4,5 (Cu+Ni+Zn)	1020	Tavlanmış Haddelenmiş	95 216	37,9 70,3	33 1
14K %58,5 Au	%10 Pd, %28,5 Ag, %2,5 (Cu+Ni+Zn)	1015	Tavlanmış Haddelenmiş	82 195	41,4 65,3	24 0
Nikelli Alaşımlar						
18K %75 Au	%14 Ni, %11 (Cu+Zn)	910	Tavlanmış Haddelenmiş	220 150	71 123,5	42 1,6
14K %58,5 Au	%14,5 Ni, %20 Cu, %7 Zn		Tavlanmış	152	72,6	42,8
9K %37,5 Au	%15,3 Ni, %25,8 Cu, %0,4 Zn		Tavlanmış	177	69,9	51,3
					685	35
Paladyum ve Nikelli Alaşımlar						
18K %75 Au	%15 Pd, %10 (Cu+Ni)	1095	Tavlanmış Haddelenmiş	180 280	55 94	33 3,5

Diğer bir önemli nokta da, eğer tavlama koşulları çok dikkatli kontrol edilmezse, nikelce zengin alaşım ısıtma esnasında sıcak kırılabilirlik, soğuk işlem sırasında da yüzeyde pürüzlülük (orange-peel) oluşmasına neden olur. Bu zararlı etkilerin çoğuna altın-bakır-nikel üçlü denge sisteminde, katı halde altınca zengin ve nikelce zengin fazların oluşması neden olmaktadır. Bu faz separasyonu sonucu alaşımın korozyona karşı olan direnci de azalmaktadır (Şekil 2.4).

Nikel yerine kısmen yada tamamen paladyumun kullanılmasıyla beyaz altın alaşımlarının fiziksel ve mekanik özelliklerini oldukça iyileştirilmektedir. Nikel ve paladyumu aynı anda içeren alaşımlar da ticari olarak kullanılmaktadır. Bu alaşımların soğuk işlem kabiliyeti, korozyon dayanımı, renk ve parlaklığı vb. avantajlı teknik özellikleri, yüksek fiyatlarına rağmen birçok avrupalı mücevher üreticisi tarafından tercih edilmelerini sağlamıştır.

Günümüzde beyaz altın alaşımı olarak, altın-nikel-bakır sistemi ve ilaveten % 5-15 arasında değişen oranlarda çinko kullanılmaktadır. Altın-nikel-bakır sisteminde, altın-nikel ikili denge diyagramının çözünmezlik bölgesi üçlü sistemin bakır kenarına doğru genişlemektedir. Altın-gümüş-bakır sisteminde ise gümüş-bakır ikili ötektiklerinin oluşturduğu çözünmezlik bölgesi altının bulunduğu bölgeye doğru genişlemektedir. Bu nedenle, beyaz altın alaşımlarında kullanılan nikel-bakır oranları farklı kararlarda değişmekte buna karşın sarı altın alaşımlarında bakır-gümüş oranları farklı kararlarda değişmemektedir.



Şekil 2.4. AuNiCu üçlü denge diyagramında 315°C izotermal kesit [4]

Altın-nikel-bakır bazlı beyaz altın alaşımları, altın-gümüş-bakır bazlı sarı altın alaşımlarına göre soğuk işlemle daha çabuk sertleşirler ve tavlama sonrasında sertlikleri daha yüksektir. Bütün altın-nikel-bakır bazlı beyaz altın alaşımları, oda sıcaklığında iki fazlı bölgede bulunur. 18 ve 14 karat beyaz altın alaşımları yüksek sıcaklıklarda homojenize edilebilirken, 10 karat beyaz altın alaşımları ısıl işlemle homojenize edilemezler. 18 karat beyaz altın alaşımları yaşlandırma ile sertleştirilebilirken, 14 ve 10 karat beyaz altın alaşımları kobalt içermedikleri takdirde yaşlandırma ile sertleştirilemezler. Bu alaşımların yaşlanma mekanizması AuCu arayer katı eriyiğinin oluşumu ve dağılımına bağlıdır. Yaklaşık olarak 14 karat alaşımlara yaşlandırma işlemi uygulanacaksa bakırın yerine % 0,75 Co, 10 karat alaşımlara da % 1,75 Co ilave edilmelidir.

Altın-nikel-bakır bazlı beyaz altın alaşımlarının yüksek sıcaklık işlemleri sırasında yırtılma riski bulunmaktadır. Beyaz altın alaşımlarının bileşimi, renk ve yüksek sıcaklıkta yırtılma eğilimi arasındaki optimum dengeyle belirlenir. Bakır içeriğinin artması, yüksek sıcaklıkta çatlama eğilimini azaltırken, nikelin beyazlaştırıcı etkisini azaltmaktadır. Bu sisteme çinko ilavesiyle, bakırın renk aktifliği engellenerek nikelin beyazlaştırıcı etkisi artırılabilir. Ancak çinko ilavesi de yüksek sıcaklıkta çatlama eğilimini arttırmaktadır. [13,15]

2.4.3. Diğer Renkli Altın Alaşımları

- **Nikelsiz beyaz altın alaşımları**

Nikelsiz ve alerjik etkileri olmayan beyaz altın alaşımlarından beklenen önemli ticari ve teknik özellikler şöyle sıralanabilir;

- Parlak beyaz renk
- Kabul edilebilir döküm sıcaklığı
- İyi işlenebilirlik
- Yeterli sertlik
- İyi korozyon direnci
- Makul fiyat

Düşük nikel içerikli (<%2) beyaz altın alaşımlarının herhangi bir alerjen etkisi olmamasına rağmen, nikel karşı hassas kişiler, alerjik sorunlarından dolayı nikelsiz altın alaşımlarına büyük ilgi duymaktadırlar. Nikelsiz bir altın alaşımının sahip olması gereken özelliklerin en başında, rodyum kaplama ihtiyacı duyulmayacak derecede ($b < 10$ ve $L > 80$) beyaz olması, tavlanmış sertliğinin yeterli aşınma direnci gösterebilmesi için 120-170 Hv arasında olması, soğuk işlem özelliğinin iyi olması, klasik hassas döküm yöntemleriyle üretilebilmesi için ergime sıcaklığının 1100 °C'den düşük olması gerekmektedir. Bütün bunların yanında hiç bir alerjen element içermeyen alaşımın fiyatının ekonomikliği de büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, kolay kaynak yapılabilmesi, ısıtım sırasında yırtılmaya karşı dayanıklı olması, korozyon direncinin yüksek olması ve kolay parlatılabilmesi diğer önemli özelliklerdir.

Nikel yerine kullanılabilecek elementlerin en önemlileri; Ag, Pd, Pt, Co, Cr, In, Sn, Al, Ti, V, Ta, Nb, Fe ve Mn'dır (Tablo 2.9). Pt ve Pd gibi değerli elementlerin dışında beyazlaştırıcı etki gösteren en ilginç elementler demir ve mangandır.

En az % 10 Pd içeren 18 karat alaşımlarda, %2-5 Fe ilavesiyle ilginç mekanik ve renk özellikleri elde edilmektedir. Daha düşük karatlı alaşımlarda ise demirin yüksek oranlarda ilave edilmesi nedeniyle sorunlar yaşanmaktadır. Demire nazaran mangan ile ilgili literatürdeki bilgiler daha azdır. Bazı literatürde [16] manganın beyazlaştırıcı etkisinin çok kötü olduğu ve oksitlenme eğiliminin çok yüksek olduğu belirtilmişken, başka bir kaynakta [17] manganın özellikle paladyumla beraber kullanıldığında kabul edilebilir bir beyazlaştırıcı element olduğu açıklanmıştır. Yukarıda bahsedilen

elementlerin hiçbirisi, nikelin yerine tek başına kullanıldığında beyaz altın alaşımından istenen temel özellikleri sağlayamamaktadır. En önemli özellikler olarak renk, sertlik ve işlenebilirlik düşünülürse bu tür alaşımlarda paladyumun kullanılması kaçınılmazdır. Tablo 2.10'da temel bazı alaşım elementlerinin beyazlaştırıcı etkisi topluca verilmiştir.

Tablo 2.10. Beyazlaştırıcı etkisi olan elementlerin özellikleri [17]

Element	Beyazlatma Özelliği	Dezavantajı
Ag	Yetersiz	Yüksek oranlarda kullanıldığında korozyona karşı çok zayıftır
Pd	Çok iyi	Pahalı olması ve ergime sıcaklığını yükseltmesi
Pt	Çok iyi	Paladyumdan daha pahalıdır
Co	Kötü	Alerjen
Cr	Kötü	Alerjen
In	Kötü	Yüksek oranlarda kullanıldığında alaşımın sertliği çok artar ve işlenebilirliği azalır. Çinko ise geri dönüşüm sırasında sorun yaratır
Sn		
Zn		
Al	Kötü	İşlenebilirliği, düşük oranda kullanıldıklarında dahi kötü etkilerler
Ti		
V	Kötü	Zehirli. Soğuk işlenebilirliği düşürür
Ta	Kötü	Çok reaktif olmaları uygulama sırasında güçlük yaratır
Nb		
Fe	İyi	Altın içerisindeki çözünürlüğü düşük olduğundan, çökmesi durumunda alaşıma ferromanyetik karakter kazandırır ve korozyon olasılığını artırır. %10'dan daha fazla kullanıldığında sertliği çok fazla artırır ve soğuk işlenebilme kabiliyetini düşürür, hassas döküm sırasında oksidasyon problemi oluşur
Mn	İyi	Yüksek oranlarda kullanıldığında (%10'dan fazla) reaktif olmasından dolayı uygulama sırasında güçlük yaratır

Tablo 2.10'dan görüldüğü gibi paladyum ve platin en iyi beyazlaştırıcı etkiye sahip olmakla birlikte, fiyat ve ergime sıcaklığını yükseltme gibi bir takım dezavantajları söz konusudur. Bu metalleri manganda kullanımdaki iyi özelliği ile takip etmektedir

Au-Pd-Cu-Zn sisteminde yeterli beyazlığın elde edilebilmesi için %15 civarında paladyum kullanılması zorunludur. Au-Pd-Cu-In-Sn/Zn/Ga sisteminde de paladyum oranının %15'e yükseltilmesiyle beyaz altın alaşımları elde edilebilir. Bununla beraber her iki sistemde oldukça pahalı ve yüksek ergime sıcaklığına sahiptirler. Bu tür beyaz alaşımlar günümüzde ancak özel ve belirli sayıda parça üretimi yapılan takılarda kullanılmakta, kitlesel üretimde fiyat dezavantajından dolayı

kullanılamamaktadır. En yaygın olarak kullanılan yüksek paladyum içerikli 18 karat alaşımlara Tablo 2.11’de örnekler verilmiştir.

Tablo 2.11. Yüksek paladyum içerikli 18K alaşımların bazı özellikleri[17]

Bileşim [%]								Tavlanmış Sertlik	Ergime Sıcaklık Aralığı	Renk		
Au	Pd	Ag	Cu	Zn	In	Sn	Ga	[HV]	[°C]	L*	a*	b*
75,0	17,0	4,0	4,0					85	1200-1290	79,7	0,9	8,0
75,0	17,0		4,0	1,0	3,0			130	1095-1175	80,8	1,4	6,6
75,0	18,0		2,5		3,8	0,7		125	1150-1210	80,5	1,3	6,6
75,0	18,0		3,0		3,5		0,5	135	1090-1210	80,6	1,2	6,4
75,0	19,5		2,5		2,3	0,7		105	1165-1250	79,8	1,1	6,3

Au-Pd-Ag-Cu-Mn ve Au-Pd-Ag-Cu-Fe sistemleri kullanılarak geliştirilen 18 karat beyaz alaşımlar, nikel içerikli alaşımlara çok yakın renk özellikleri göstermekle birlikte işlenebilirlik özellikleri daha iyidir. Bununla beraber bu iki sistemde yeterli beyaz rengin sağlanabilmesi için minimum Pd içeriğinin %5, Pd+Mn yada Pd+Fe içeriklerinin en az %15 olması gerekmektedir. Manganyun reaktifliği ve demirin manyetik özellikleri dikkate alındığında, paladyum içeriğinin %10 daha fazla olması tercih edilir. Tablo 2.12’de görüldüğü gibi farklı oranlarda değişik elementlerin kullanılmasıyla, 110-170 Hv arasında değişen tavlanmış sertlik değerlerinde, renk özellikleri ve işlenebilirliği iyi, korozyon direnci yüksek alaşımlar üretmek mümkündür. Ancak bu alaşımların en önemli dezavantajı ergime sıcaklıklarının 1100 °C’den yüksek olması sebebiyle ancak bir kısmı kayıp mum tekniğiyle dökülebilmektedir.

Au-Pd-Ag-Cu-Mn sistemi kullanılarak geliştirilen 14 karat alaşımlar, 18 karat alaşımlarda olduğu gibi benzer renk özelliklerine ve nikelli alaşımlardan daha iyi işlenebilirliğe sahiptirler. Bu alaşımlarda paladyum içeriği en az %5, Pd+Mn içeriği ise en az %13’tür. Manganyun yüksek oranlarda kullanılması paladyum içeriğini azaltmakla beraber soğuk işlem kabiliyetinde azalmaya ve gerilmeli korozyona neden olmaktadır. Au-Pd-Ag-Cu-Mn sistemi kullanılarak geliştirilen 14 karat altın alaşımlarıyla çalışmak, yine aynı sistemde geliştirilen 18 karat alaşımlarla karşılaştırıldığında daha zordur [16-18]. Tablo 2.12’te paladyumlu altın alaşımlarındaki sertlik, işlenebilirlik ve renk özelliklerine alaşım kompozisyonunun etkisi görülmektedir [17].

Tablo 2.12. Paladyumlu altın alaşımlarının (Mn ve Fe içerikli) bazı özellikleri [17]

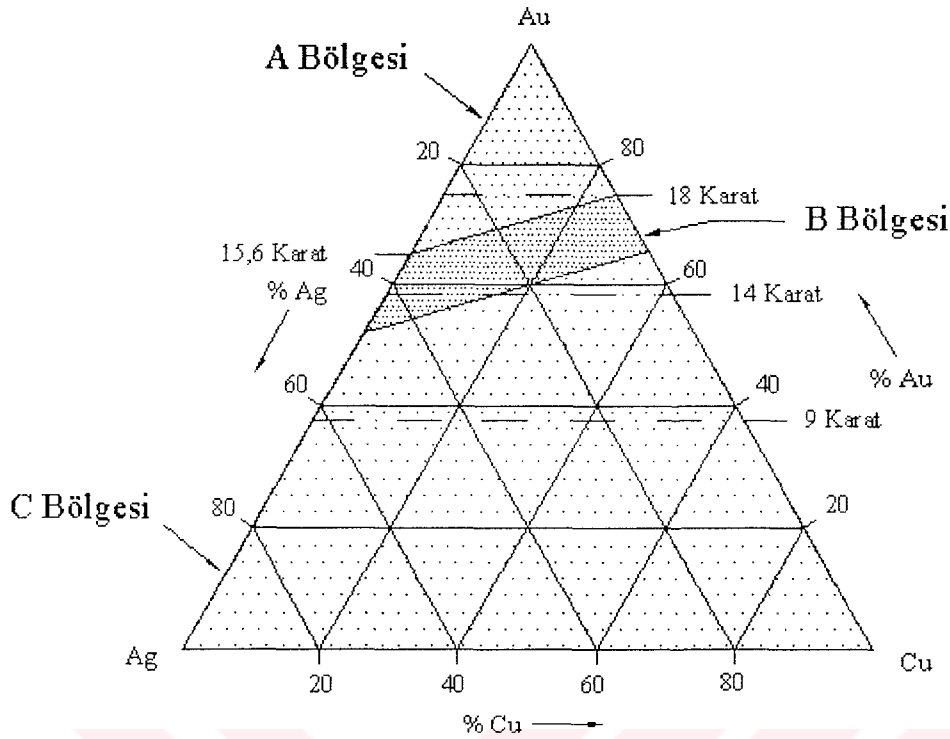
Bileşim [%]						Tavlanmış Sertlik	İşlenebilirlik	Renk		
Au	Pd	Ag	Cu	Mn	Fe	[HV]		L*	a*	b*
75,0	15,0		7,0	3,0		176	İyi	82,5	1,4	6,1
75,0	15,0		5,0	3,0		115	İyi	82,6		6,0
75,0	5,0	2,0		10,0		140	İyi	83,3	1,3	8,1
58,5	15,0	10,0	7,0	2,0		155	İyi	82,9	1,9	6,9
58,8	6,0	17,5	3,0	9,0		140	İyi	83,5	1,3	9,4
75,0	15,0	23,5	5,0		5,0	145	İyi	83,4	1,0	7,1
75,0	13,5		9,5		2,0	140	İyi	82,7	1,7	7,4
75,0	10,0	10,0			5,0	135	İyi	84,6	0,9	9,3
58,5	15,0	17,5	7,0		2,0	170	Orta	85,5	1,6	7,3

Bilinen klasik ve beyaz altın alaşımlarının yanında diğer renkli altın alaşımları bileşim açısından aşağıda verilmiştir:

- Mavi renkli altın alaşımları (%74,4-94,5 Au, %5,0-25,0 Fe, %0,5-0,6 Ni)
- Yanardöner mavi renkli altın alaşımları (%80-88 Au, %3-6 Ni, %2-3 Cr, %0,1-0,4 Mo, %1-3 V, %0,1-1,5 C, %0,1-1,5 W ve %3-6 Fe)
- Parlak siyah renkli altın alaşımları ise Cu, Fe, Co ve Ti'dan oluşan metal grubunun %5-65 oranında kullanılmasıyla üretilebilmektedir [19-21].

2.4.4. Altın Alaşımlarının Korozyon Özellikleri

Bilindiği üzere gümüş ve alaşımlarında meydana gelen kararma şeklindeki korozyon davranışı ile bazı düşük karatlı altın alaşımlarında da karşılaşılmaktadır. Bunun en önemli nedenleri olarak özellikle kükürt içerikli gazlar, insan teri, sabun ve çeşitli kozmetik ürünler sayılabilmektedir. 1921 yılında, Alman Metalurjist Prof. Tammann altın-gümüş-bakır sisteminin çeşitli asitlere karşı kararma davranışını incelemiştir [6]. Altın atom sayısının toplam atom sayısının % 50'sini geçtiği alaşımların kararmaya karşı dayanıklı olduğunu, sadece kral suyu, siyanürlü çözeltilerde ve özel koşullardaki klorürlü çözeltilerde çözüldüğünü tespit etmiştir. Tanımlanan bu alan Şekil 2.5'te verilen diyagramdaki % 64,6 Au-Ag ve % 75,6 Au-Cu alaşımlarının üstündeki A bölgesidir. Bütün 22K alaşımlar ve 18K koyu kırmızı altın alaşımları hariç bütün 18K alaşımlar kararmaya ve güçlü asitlere karşı dayanıklılık göstermektedirler.



Şekil 2.5. Au-Ag-Cu alaşımlarının korozyon özellikleri ve kimyasal davranışları [6]

Şekil 2.5.'daki ikinci bölge ise, bakırsız yeşil altın alaşımları olan % 52,3 Au - % 47,7 Ag ile gümüşsüz kırmızı altın alaşımları olan % 65 Au - % 35 Cu arasında kalmaktadır (B Bölgesi). Bu bölgedeki alaşımlar, kuvvetli asitlerle temas ettiklerinde yüzeydeki gümüş ve bakır atomları çözünmekte, dolayısıyla yüzeydeki altın konsantrasyonu artacağından çözünme durmaktadır.

Bu hattın altında kalan C bölgesindeki alaşımlar, kuvvetli asitler ile temas ettiklerinde parçalanıp ve kararmaktadırlar. Bu bölge, tüm 9K altın alaşımlarını ve 14K kırmızı altın alaşımlarını içermektedir. Alaşımlarda diğer metallerin örneğin çinkonun bulunması durumunda bu bölgelerin sınırları değişkenlik göstermektedir[6].

2.5. Alaşım Elementleri ve Etkileri

Özellikle kuyumculuk sektöründe kullanılan altın alaşımlarındaki standart elementler; Ag, Pd, Cu, Pd, Sn, Ni, Cr, Fe, Ti, Co, Cd , Bi, Rh ve Se olup yeni araştırmalarda bunlara ilaveten Ru, In, Mo, B ve P gibi elementlerin etkileri incelenmektedir [22]. Tablo 2.13.'de alaşım elementlerinin altın alaşımlarındaki etkileri gösterilmektedir.

Tablo 2.13. Altın alaşımlarında bazı katkı ve empürite elementlerin etkileri [22]

Element	Tane Küçültücü	Tane Büyütücü	Döküm Özelliğini Geliştirici	Gevrekleştirici	Sertliği Arttırıcı	Deoksidan
İridyum	A			I		
Rutenyum	A					
Silisyum		A	A	I		A
Kobalt	A				A	
Çinko			A			A
Kurşun				I		
Baryum	A					
Titanyum					A	
Kalsiyum	A				A	
Nadir Toprak Elementleri	A			I	A	
Galyum				I	A	
Bismut	A					
Demir		A				
Bor	A		A			A
Fosfor				I		A
<i>A: Bilinçli olarak ilave edilen elementler</i> <i>I: Empürite olarak bulunan elementler</i>						

2.5.1. Sertlik

Saf altında, bütün atomlar birbirleriyle aynı büyüklükte olduğundan kristal kafes düzenli ve düz kristal katmanlardan oluşmaktadır. Altın alaşımlarında, kristal kafeste bulunan altın atomları alaşım elementleri olan gümüş, çinko, bakır gibi elementlerin atomları ile rastgele yer değiştirmektedir. Farklı metallerin atomları farklı boyutlarda olacağından, bu atomlar kristal kafes yapısında distorsiyona, sonuç olarak kristal düzlemlerinin daha sert olmasına neden olmaktadır. Kristal düzlemlerinin deformasyonu, bu düzlemlerin birbirleri üzerinde kayması sonucu gerçekleştiğinden, kristal kafeste olacak herhangi bir çarpılma (distorsiyon), bu tabakaların birbirleri üzerinde kaymaları için gerekli kuvveti arttırmaktadır. Gümüş atomları, altın atomlarından büyük iken bakır atomları altın atomlarından yaklaşık %12 daha küçüktür. Bu nedenle bakır, altının sertliğinin artırılmasında gümüşten daha etkili bir elementtir. Genelde alaşım elementleri ne kadar çoksa, gösterdikleri sertleştirme etkisi o kadar fazla olmaktadır. Bu nedenle 22 karat altın alaşımları (%91,7 Au) saf altından daha serttirler ve karat düştükçe sertlikte artmaktadır.

Az miktarda paladyum ve bakır içeren alaşımlarda çinko oldukça etkili bir sertleştiricidir. Paladyum içeren alaşımlarda ise germanyum iyi bir sertleştirici elementtir. Au-Ag-Cu sisteminde, %15'e kadar paladyum ilavesinin sertliğe etkisi azdır. Bakır ilavesinin ise, miktara bağlı olarak sertliği sürekli arttırdığı bilinmektedir. 14 karat alaşımlarda %0,2-0,5 kobalt ilavesi sertliği 100 HV'in üzerine çıkarmaktadır. Sonuç olarak Au-Ag alaşımında sertlik bir veya birkaç metalin kombine kullanılması sonucu artırılabilir [23].

2.5.2. İşlenebilirlik

Genel olarak altın alaşımlarının işlenebilirliği sertlikle ters orantılı olup, %2-3 çinko, paladyum, bakır ve germanyum ilavesi bu alaşımların işlenebilirliğini sınırlandırıcı etki gösterirken %2'ye kadar varan germanyum ilavesi ise soğuk işlem kabiliyetini düşürmektedir. Paladyum ve bakırın ise özellikle düşük karatlı alaşımlarda %10'a kadar ilavesinin herhangi bir olumsuz etkisine rastlanılmamaktadır. Küçük miktarlardaki demir ilavesinin de işlenebilirliğe zararlı bir etkisinin olmadığı literatürde belirtilmektedir [18,24]

2.5.3. Renk

Au-Ag-Cu sisteminde geniş bir kullanım alanı bulan çinko, özellikle renk açmak (kırmızımsı alaşımları sarı yapmak), sertliği düşürmek, lehimin ergime sıcaklığını azaltmak ve deoksidan amaçlı olarak kullanılmaktadır.

Altın alaşımlarında, %3'e kadar çinko ve germanyum ilavesi **Kromayı** (Cielab'ta Beyazlık Birimi) düşürmektedir. Bununla beraber bazı çinko ve germanyum katkılı alaşımların kroması özellikle beyaz altın alaşımları için tercih edilen değer olan 9 ve daha düşük seviyelerdedir. %10-15 Paladyum oldukça etkili bir beyazlaştırıcı iken, % 4'e varan demir ilavelerinin renk üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı bilinmektedir. Buna karşılık bakır ise % 2-5 oranlarından fazla kullanıldığında alaşımların rengini değiştiren oldukça kuvvetli bir renklendirici elementtir. Ayrıca düşük karatlı alaşımlarda paladyumla beraber % 5-12 indiyum ilavesi korozyon nedeniyle rengin kararmasını da önlemektedir. [13,14,24]

2.5.4. Ergime Sıcaklığı

Çinko, germanyum ve bakır; altın alaşımlarının ergime sıcaklığını düşürücü etki gösteren en önemli elementler arasında yer almaktadır. Ergime sıcaklığı 980°C ve daha altında olan alaşımlar, hassas döküm için oldukça ideal bir kullanım sunarlar.

%5'e kadar paladyum ilavesinin alaşımın ergime sıcaklığına önemli bir etkisi olmamasına rağmen, %10-15 Pd ilavesi alaşımın ergime sıcaklığını önemli bir oranda arttırmaktadır. Diğer bir alaşım elementi olan demir ilavesi ise ergime sıcaklığını çok az düşürücü etki göstermektedir [18,24]

2.5.5. Tane Boyutu

Özellikle zincir üretimi gibi plastik deformasyonun yoğun olduğu takı çeşitlerinde tane boyutunun önemi büyüktür. Küçük taneli yapılar aynı zamanda işlenebilirliği ve döküm özelliklerini de iyileştirmektedir. Çok ince taneli yapılar ağırlıkça %0,005-0,05 Re ilavesiyle üretilebilmektedir. Rhenyum, alaşıma %10'luk rhenyum-nikel ön alaşımı kullanılarak ilave edilebilmektedir. Ayrıca baryum ve zirkonyum da altın alaşımları için oldukça etkili tane küçültücüdürler. Ancak bu metallerin oksijenle veya potayla reaksiyona girmeleri kolay olduğundan alaşımdaki konsantrasyonlarının kontrolü zordur. [25,26]

Özellikle dişçilikte kullanılan altın-gümüş-bakır alaşımlarının tane boyutunu küçültmek için çok düşük miktarlarda iridyum yada rutenyumla beraber rodyum kullanılmaktadır. Kuyumculukta ise tane büyüme hızını düşürmek için düşük oranlarda kobalt ve demir kullanımında tercih edilmektedir. Tane küçültücü etkisi olmasına rağmen, düşük gümüşlü alaşımlarda yüksek çözünürlüğe sahip olan nikel, alaşımın rengini beyazlaştırmanın yanında sertliği de arttırmaktadır [27].

2.5.6. Döküm Özellikleri

Kuyumculukta takı üretimi kayıp-mum tekniği kullanılarak hassas döküm ile yapılmaktadır. Bu nedenle kullanılan altın alaşımlarının ergime sıcaklıklarının 1100 °C'yi geçmemesi gerekmektedir. Döküm sırasında ve sonrasında Al ve Si yüzeyin oksidasyona karşı direncini arttırdığından deoksidan olarak kullanım bulmaktadır [28].

2.6. Nikel İçerikli Altın Alaşımlarının Dermatolojik Etkileri

Nikel hem altın için mükemmel bir beyazlaştırıcı olduğu gibi hem de bakır ile birlikte kullanıldığında mekanik özellikleri, işlenebilirliği ve döküm özellikleri iyi olan bir alaşım eldesini mümkün kılan önemli bir alaşım elementidir. Kompakt nikel ve nikel alaşımları, düşük oranda zehirli olmalarına rağmen metalik toz halindeki nikel ve nikelin kimyasal bileşikleri kanser yapıcı maddeler sınıflandırılmasında A1

(kanserojen) kategorisinde yer almaktadırlar. Solunabilir boyuttaki nikel tozları için TRK değeri 0,5 mg/m³ olarak belirlenmiştir [29].

Nikelin toksikolojik etkileri temel olarak 3 grupta incelenebilmektedir. Bunlar:

- Kanserojen etki,
- Solunum sistemine etki ve
- Dermatolojik (alerjik) etkidir.

Nikelin dermatolojik etkisi, alerjen olmayan altın alaşımlarının geliştirilmesini sağlayan faktör olduğundan ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır.

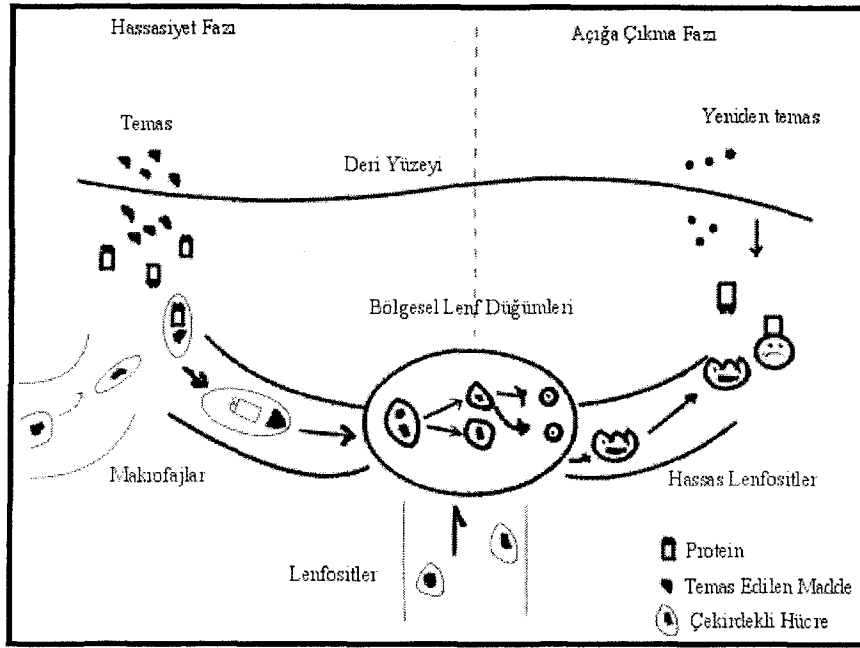
İnsan vücudu kendine yabancı tüm yabancı maddelerle, örneğin hastalıklara neden olan virüs ve bakterilerle sürekli mücadele halindedir. Vücudun bağışıklık sistemi, 'Dost-Düşman-Tanıma' özelliğine sahip olduğundan, kendi yapı elemanlarına karşı saldırı veya savunma konumuna geçmez.

Bağışıklık sistemi, kendine yabancı tüm maddelere karşı, bu maddenin özelliklerini de dikkate alarak bir savunma stratejisi geliştirerek bu maddeleri yok etmeye çalışır. Bağışıklık sistemi oluşturduğu hafıza hücrelerini bir bilgi bankası gibi kullanarak benzer durumlarda daha kolay müdahale imkanına kavuşur.

Nikel gibi alerjenlerde bağışıklık sistemine aynı etkide bulunurlar. Alerjenin tanınması ve buna karşı savunma sisteminin oluşturulması 'hassasiyet' olarak tanımlanır (Şekil 2.6'nın sol tarafı). Hassasiyet aşamasından sonra durumun devamı veya tekrarlaması halinde savunma sistemi harekete geçer ve bu aşama, ten üzerinde veya vücudun hassas deri kısımlarında yanma veya kızarmalarla ortaya çıkar (şekil 2.6'nın sağ tarafı).

Terleme sonucu ortaya çıkan klorür esaslı tuzlarla, kullandığımız metalik veya metal kaplı eşyalarda bulunan nikelin kimyasal reaksiyon sonucu oluşan nikel klorür veya diğer nikel tuzları, protein ile reaksiyona girerek genel olarak 'haptane' olarak tanımlanan alerjenleri oluştururlar.

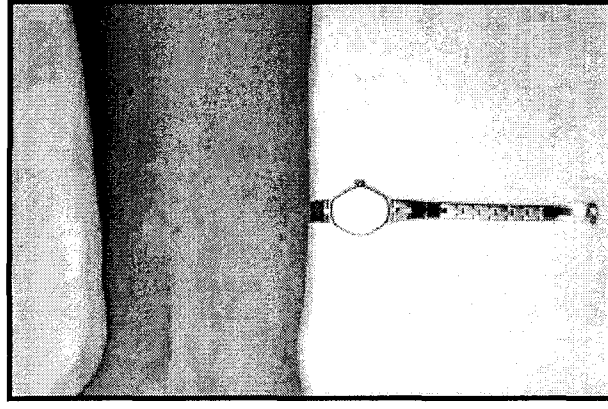
Bağışıklık sisteminin haptanelere karşı oluşturduğu anti-maddelerde hassaslaşmış lenfositler olarak adlandırılırken, hassaslaşmış lenfositler nikel iyonlarına ve nikel içeren protein hücrelerine karşı antikor görevi görürler. Kişinin tekrar nikel ile hassaslaşmış lenfositler tekrar karşı atağa geçtiğinde deride alerji oluşumu görülür.



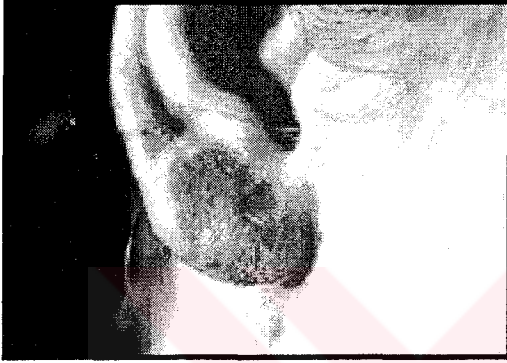
Şekil 2.6. Nikelle oluşan temas sonucu “Hassaslaşma” ve “Alerjik” safhanın ortaya çıkmasının şematik gösterimi [30]

Kadınlar tarafından sık ve sürekli olarak kullanılan takıların nikel veya nikel alaşımları içermesi nedeniyle özellikle kadınlar nikel alerjisi tehlikesi altındadır. İlk kez 1923 yılında tanımlanan ve 1930 yıllarında araştırılmaya başlanan nikel alerjisi özellikle 1970'li yılların sonlarından itibaren bu alerjenin yaygınlaşarak artmakta olduğunu ve günümüzde bazı araştırmacılara göre kadınlarda %40, erkeklerde %5-10 seviyelerine ulaştığını ileri sürmektedir. Diğer ilginç bir bulgu ise kulağı delinmiş kişilerde nikel alerjisi görülme sıklığının, kulağını deldirmemiş kişilere nazaran kesinlikle daha yüksek olmasıdır. Aynı etki kulağını deldiren erkeklerde de söz konusudur.

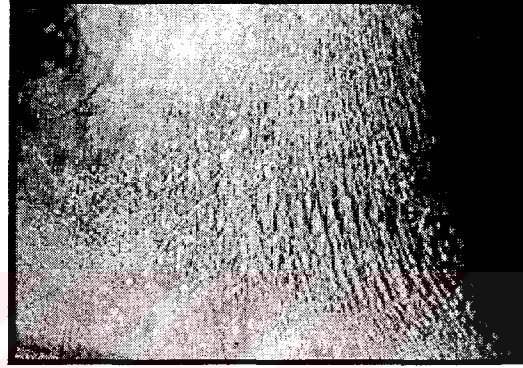
Sıcak, nem, terleme, friksiyon gibi faktörler nikel alerjisini provoke eden sebeplerdir. Ter hem nikelin çözünmesine neden olur hem de nikel absorpsiyonunu artırır. Bu yüzden bazı hastalar, nikel kaplı maddeleri kışın kullanabildikleri halde (kopça, küpe, toka vs.) yazın alerjik reaksiyonların açığa çıkması sebebiyle kullanamamaktadır. Terlemeyle beraber bu şahıslarda 15-20 dk. gibi kısa bir süre içinde, kaşıntı ve kızamık gibi şikayetler başlar ve bir süre sonra da dermatit ortaya çıkar [31,32].



Şekil 2.7. Nikel alerjisi



Şekil 2.8. Küpe nedeniyle oluşan nikel alerjisi



Şekil 2.9. Kolye nedeniyle oluşan nikel alerjisi

İster nikel içeren ister içermeyen malzemelerin alerjik olup olmadığı klinik dermatolojik testlerle anlaşılmaktadır. Bu testlerde alerjik etkisinden şüphelenilen malzeme belli periyotlarla deriye temas ettirilmektedir. Aynı zamanda malzemenin sentetik ter çözeltisine daldırılması ve çözünen nikel miktarının saptanması ayrı bir yöntemdir. Başlangıç niteliğindeki ilk çalışmalar paslanmaz çeliğin (18-8) ve nikel içerikli yüksek karatlı beyaz altın alaşımlarının (18 K) alerjik olmadığı buna karşın, nikel içeren pirinçlerin ve düşük karatlı (9-14 K) beyaz altın alaşımlarının alerjik reaksiyonlara sebep olduğu anlaşılmıştır.

Bu nedenle, küpe, kolye, bilezik, saat kayışı gibi deriyle sürekli ve yakın teması olan eşyalarla ilgili olarak Avrupa'da bir takım yasal düzenlemeler yapılmıştır. Örneğin, Danimarka Haziran 1989'dan itibaren, çözünen nikel miktarının $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ hafta değerinden fazla olan mücevherlerin satışını yasaklamıştır. Almanya küpe saplarında nikel kullanımını yasaklamakla beraber diğer ürünlerin satılmasını yasalarında uyarıcı bir etiket bulunması kaydıyla serbest bırakmıştır. İsveç ise küpelerde kullanılabilecek nikel miktarını maksimum %0,05 ile sınırlandırmıştır. 30

Haziran 1994 'te Avrupa Konseyi'nin yayınladığı 94/27/EC no'lu direktifiyle birlikte nikelin kullanımı aşağıdaki tabloda (bkzn. Tablo 2.14) belirtildiği üzere belirli zaman aralıklarında kademeli uygulanacak bir programla sınırlandırılmıştır; [1,33]

Tablo. 2.14. 94/27 EC Kararının uygulama-zaman tablosu [1]

Tarih	Uygulama	Etkilenecek Kesimler
18 Ocak 2000	Bu tarihe kadar A.B.'de üretilmiş tüm ürünler bu düzenlemelerden etkilenmeyecek, bu ürünlerin sayımının yapılarak, tespit edilmesi	Üreticiler, Toptancılar Perakendeciler
19 Ocak 2000	Kararın Yürürlüğe Girmesi	-
19 Temmuz 2000	Uygun kriterlere sahip olmayan ürünlerin A.B.'de üretileceği veya ithal edileceği ve üretici ve toptancı tarafından satılacağı (muaf olanlar hariç) son gün	Üreticiler İthalatçı Toptancılar İthalatçı Perakendeciler
19 Temmuz 2001	Uygun kriterlere sahip olmayan ürünlerin (muaf olanlar hariç) tüketiciye satılacağı son gün	Perakendeciler

- 1) Kulak veya vücudun herhangi bir bölümünü delmek için kullanılan metal parçalar, %0,05'ten fazla nikel içeremezler. (ister kalıcı ister sonradan çıkartılır olsun)
- 2) İnsan teni ile doğrudan ve uzun süreli temas edecek şekilde tasarlanmış;
 - Küpelerde
 - Kolyelerde, broşlarda, zincirlerde, hal hal ve yüzüklerde
 - Kol saati gövdelerinde, kayışlarında ve kayış gerdiricilerinde,
 - Giysilerde kullanılan; düğmelerde, perçinli düğmelerde ve fermuarlarda vb. ürünlerde nikel çözünme oranı $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hafta}$ 'dan fazla olamaz.

- 3) 2. Maddede sıralanan ürünlerin, nikel dışı kaplamalarla kaplanmaları durumunda, bu ürünlerin normal kullanım ömürleri içinde, nikel çözünme oranı olan $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hafta}$ 'yı en az iki yıl sağlamaları gerekmektedir.

Sözü edilen özellikteki ürünlerin, gerekli şartlar yerine getirilmediği sürece AB'de satılmaları yasaktır. [1]



3. KONUyla İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Nikelsiz altın alaşımları üzerinde yapılan çalışmalar son yıllarda özellikle nikelin alerjen metaller sınıfında değerlendirilmesine paralel olarak artmaktadır. Kuyumculuk sektöründe kullanılan nikelli ve nikelsiz altın alaşımlarının fiziksel, kimyasal, mekanik ve alerjen özelliklerinin belirlenmesine yönelik kapsamlı araştırmalar firmalar tarafından yürütülmesine rağmen, bu araştırma sonuçları/verileri sadece firma prospektüslerinde nihai sonuçları ile yer almakta ve bilimsel anlamda herhangi bir değer taşımamaktadır.

18 K nikel ve paladyumlu beyaz altın alaşımları, 1980 yılında C.Susz ve arkadaşları [14] tarafından renk, sertlik ve yaşlandırma özellikleri ile birlikte alaşım elementlerinin etkileri incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada; 18 K beyaz altın alaşımları için en uygun sistemin Au-Ag-Pd üçlü sistemi olduğu, yaşlandırma için kimyasal bileşimde çinko olma gerekliliği ortaya konmuştur.

18 K beyaz altın alaşımlarının renk özellikleri üzerinde yapılan bir çalışmada B. MacCormack [13] tarafından 1981 yılında gerçekleştirilmiştir. Altın alaşımlarını beyazlaştırıcı etkiye sahip olan Ni, Pd'un yanında Fe kullanımının da ön plana çıkaran bu çalışma, CIELAB sistemine göre kroma değeri 9'dan küçük olan beyaz altın alaşımlarının kuyumculukta kullanımının uygun olacağı görüşünü savunmaktadır.

Nikelsiz altın alaşımlarının ön plana çıktığı 90 yıllarda Aldo M.Reti [24] tarafından 1994 yılında "Nikelsiz Beyaz Altın Alaşımları" konulu 5,372,779 no'lu US Patenti alınmıştır. Bu patent çerçevesinde, nikelsiz beyaz altın alaşımlarının sertlik, işlenebilirlik, ergime sıcaklığı, renk, korozyon direnci ve hassas döküm özellikleri incelenmiştir. Aldo M.Reti ayrıca altın alaşımlarında beyazlaştırıcı etkiye sahip nikel yerine paladyum, germanyum ve çinko'nun kullanılabilirliğini de araştırmıştır.

P.Bagnoud ve arkadaşlarının [17] 1996 yılında “Beyaz Altın Alaşımları ve Altın Kaplamalardaki Nikel Alerjisi” üzerine yaptıkları çalışmada, 14K ve 18K beyaz altın alaşımlarının sertlik, renk ve ergime sıcaklık aralığı belirlenmiş ve yüzeysel olarak 9K, 14K ve 18 K beyaz altın alaşımlarının Nikel çözünürlükleri de incelenmiştir.

1999 yılında M.Dabala ve arkadaşları [18] yaptıkları bir çalışmada, 18K beyaz altın alaşımlarının renk, Ni-çözünürlük ve mikro sertliklerini incelemişlerdir.

Nikelsiz altın alaşımları konulu diğer bir araştırma 1999 yılında D.P. Agarwal [34] tarafından 5,919,320 no’lu US patentin alınması ile sonuçlanmıştır. Bu patentte; Cu, Pd, Sn, Zn ve In kullanılarak dökümü yapılan alaşımların sertlik ve renk değerleri incelenmiştir.



4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

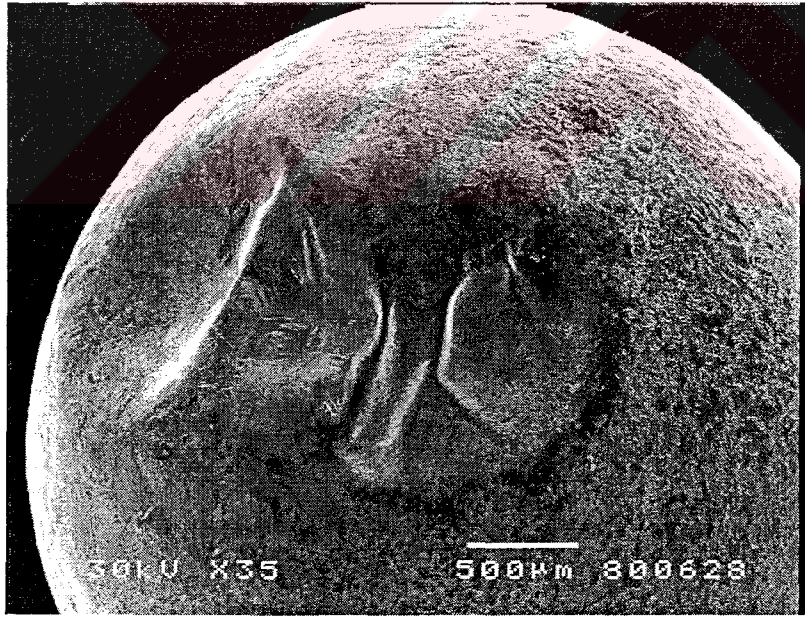
4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Numunelerin Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalar, GOLDAŞ Kuyumculuk İthalat ve İhracat A.Ş. ile yürütülen ortak çalışmalar sonucunda bu işletmede dökümü yapılan farklı kimyasal bileşimdeki altın alaşımları ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan altın alaşımlarının kimyasal bileşimi tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneylerde kullanılan altın alaşımlarının genel kimyasal bileşimi.

Karat ve Renk	Alaşım Elementleri (%)					Diğer (%)
	Ag	Cu	Ni	Zn	Si	
8K Sarı	8,4	45,2	0,0	11,4	0,3	1,3
9K Sarı	7,9	42,4	0,0	10,7	0,3	1,3
10K Sarı	7,8	38,4	0,0	10,6	0,3	1,3
14K Sarı	6,2	25,9	0,0	8,4	0,2	1,0
18K Sarı	9,4	11,7	0,4	3,0	0,0	0,4
22K Sarı	2,4	5,7	0,0	0,0	0,0	0,2
8K Beyaz	0,0	38,4	19,2	6,1	0,1	2,9
9K Beyaz	0,0	36,0	18,0	5,7	0,1	2,8
10K Beyaz	0,0	33,5	16,8	5,3	0,1	2,6
14K Beyaz	0,0	21,0	10,5	7,2	0,1	2,9
18K Beyaz	0,0	12,3	8,7	1,7	0,0	2,2
8K Kırmızı	0,0	66,5	0,0	0,0	0,0	0,2
9K Kırmızı	0,0	62,3	0,0	0,0	0,0	0,2
10K Kırmızı	0,0	58,1	0,0	0,0	0,0	0,2
14K Kırmızı	0,0	41,5	0,0	0,0	0,0	0,2
18K Kırmızı	6,1	16,3	0,2	1,9	0,0	0,2
22K Kırmızı	2,4	5,5	0,0	0,0	0,0	0,1
18K 2N	15,9	8,9	0,0	0,0	0,0	0,0
18K 3N	12,4	12,4	0,0	0,0	0,0	0,0
18K 4N	8,9	15,9	0,0	0,0	0,0	0,0
18K 5N	4,5	20,3	0,0	0,0	0,0	0,0
8K Yeşil	53,1	13,2	0,0	0,0	0,0	0,2
9K Yeşil	49,7	12,4	0,0	0,0	0,0	0,2
10K Yeşil	43,5	14,4	0,0	0,0	0,0	0,2
14K Yeşil	29,1	12,1	0,0	0,0	0,0	0,3
18K Yeşil	17,3	7,3	0,0	0,0	0,0	0,2

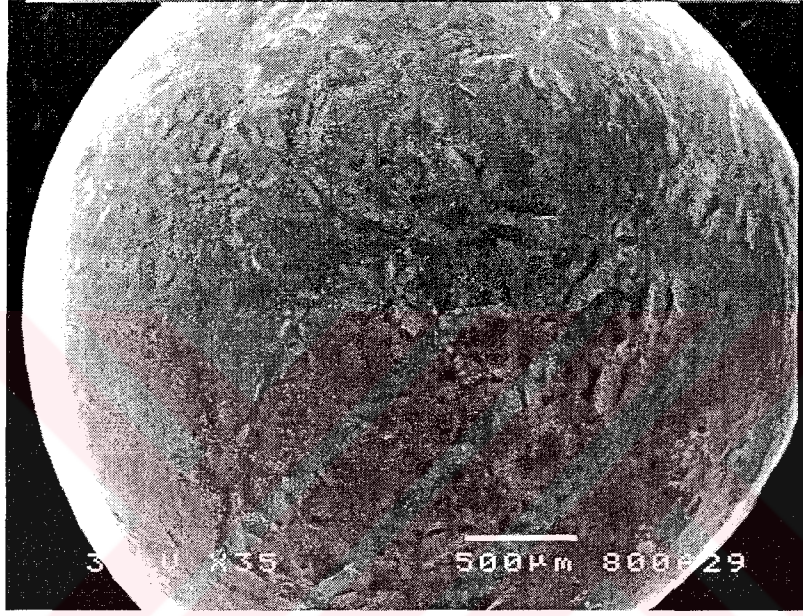
Altın alaşımları endüstriyel kullanımdaki ifadesiyle “alloy” olarak tanımlanan ön alaşımlar ve kısmen de saf metallerin kullanılması ile hazırlanmıştır. Bunun sonucu olarak altın alaşımının karat ve renk özelliğine bağlı olarak %2’ye varan oranlarda matriks elementleri dışında kalan elementler (Tablo 4.1.’de) mevcuttur. Bu gruba dahil elementler genellikle ön alaşımda deoksidasyon amaçlı kullanılan elementlerden geriye kalan iz elementleri ve özellikle mekanik özellikleri hedefleyen alaşım elementleridir. Bu tez çalışmasında, bu metallerin etki mekanizmalarının farklılığı, renk, korozyon hızı vb. parametrelere etkilerinin çeşitliliği nedeniyle bu grupta yer alan elementler kapsam dışı tutulmuştur. Alaşımların hazırlanmasında kullanılan ön alaşımlar piyasada satılan numaraları ile yer yer tez içinde anılmaktadır. 100, 101, 102 ve 106 no’lu ön alaşımlara ait SEM fotoğrafları şekil 4.1., 4.2., 4.3., 4.4. ve 4.5.’de verilmiştir. ***Şekil 4.1.-4.5.’te SEM fotoğrafları verilen alaşımlara ait EDS analiz sonuçları ve bu analiz üzerinden hareketle yapılan ICP kimyasal analiz sonuçları firma sırrı olarak değerlendirildiğinden bu çalışmada verilmemiştir.***



Şekil 4.1. 100 no’lu ön alaşıma ait taramalı elektron mikroskop (SEM) fotoğrafı

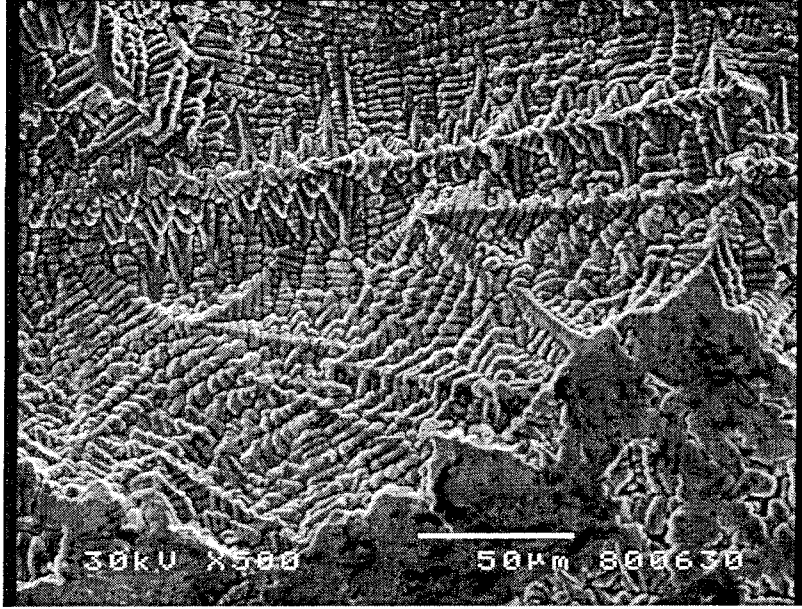
Şekil 4.1 ve 4.2’den görüldüğü gibi “alloy”lar granülasyon yöntemi ile üretilmiş düzgüne yakın küresel şekillidirler. Ön alaşımların hazırlanmasında granülasyon yönteminin tercih edilmesi teknolojik uygulamalardan kaynaklanmaktadır. Küresel

taneler kullanılarak hem tartım işleminin kolay yapılması sağlanmakta hem de en küçük yüzey alanına sahip oluşum kürede olduğundan altın alaşımı hazırlama safhasında oksidasyon yeteneği yüksek alaşım elemanlarının hava ile minimum oranda teması sağlanmaktadır. Diğer taraftan küresel tanelerin yüzey gerilimleri düşük olduğundan dolayı, bunların ergimiş metal içine batmaları da kolay olmaktadır.



Şekil 4.2. 101 no'lu alaşımına ait taramalı elektron mikroskop (SEM) fotoğrafı

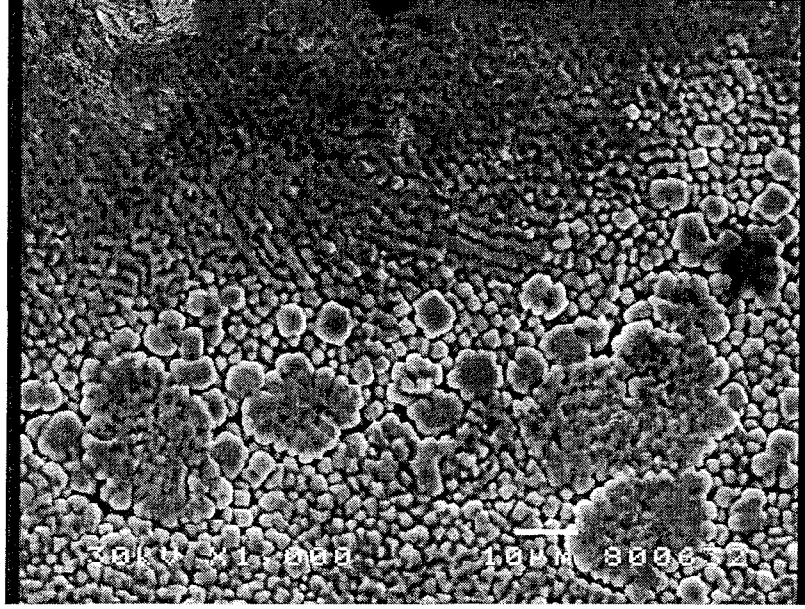
Ön alaşımlara ait SEM fotoğraflarından da anlaşıldığı gibi (Bknz. Şekil 4.3, 4.4, 4.5) bu tanelerde hızlı soğumaya bağlı dentritik yapı tipik özellik göstermektedir. Yapılan literatür araştırmaları ve görüşmelerde de ön alaşımların genellikle hava+su karışımı ile granüle edildiği belirlenmiştir.



Şekil 4.3. 102 no'lu alaşımına ait taramalı elektron mikroskop (SEM) fotoğrafı



Şekil 4.4. 102 no'lu alaşımına ait taramalı elektron mikroskop (SEM) fotoğrafı



Şekil 4.5. 106 no'lu alaşımına ait taramalı elektron mikroskop (SEM) fotoğrafı

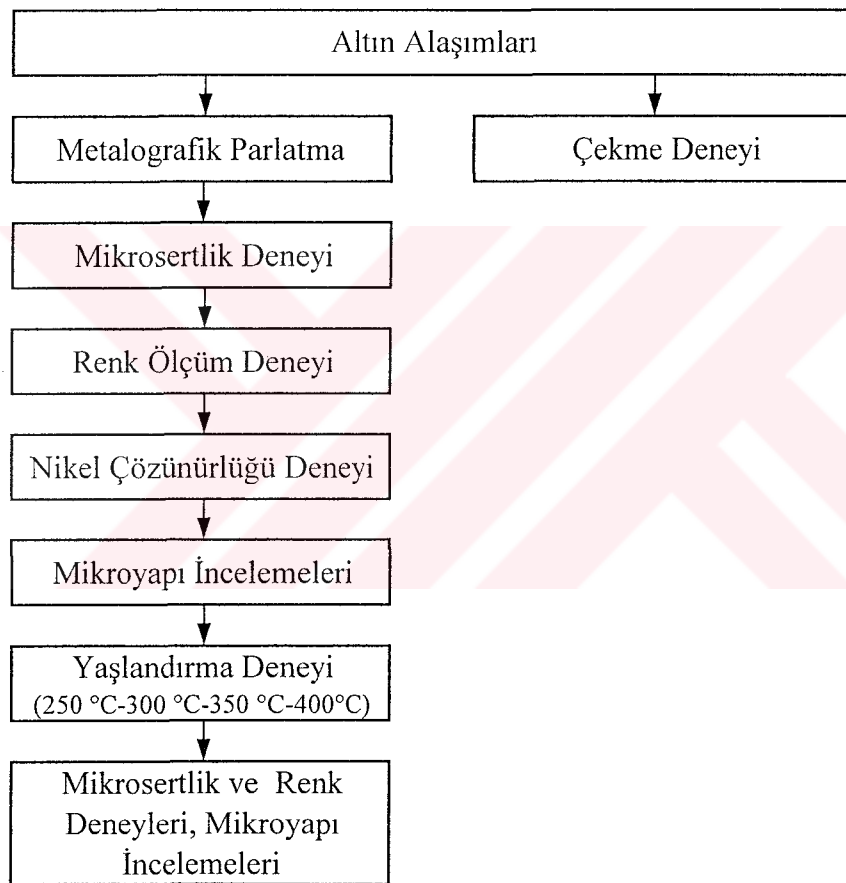
4.2. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Deneyisel çalışmaların başlangıcını oluşturan altın alaşımları; Goldaş Kuyumculuk İth. ve İhr. A.Ş.'de mevcut Schultheis marka vakumlu ergitme ve santrifüj döküm sisteminde dökülmüştür. İncelenen örnekler firmanın hali hazırda kullanmakta olduğu tekniklerle alçı kalıplara döküm yolu ile hazırlanmışlardır. Nikel Çözünürlük Testi, Mikrosertlik Testi, CIELAB Renk Testi, Metalografik İnceleme ve Döküm Numunesinde Yaşlandırma Deneyleri için 1.1 x 1.1 x 0.1 cm ebatlarında numuneler kullanılmıştır. Bunlara ilaveten çekme deneyleri için ise 0.5 x 0.5 x 7 cm boyutlarında 2. bir grup olarak altın alaşımları hazırlanmıştır. Nikel çözünürlük testi EN 1811 standartında ön görülen prosedüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir (Bknz. Ek 1). Nikel çözünürlük testinden sonra çözeltideki Ni analizlerinde Perkin Elmer 1100 B AAS ve ICP (Spectro Ciros)'den yararlanılmıştır. Mikrobul marka mikro sertlik cihazında sertlik ölçümü yapılan numuneler Minolta marka renk ölçüm spektrofotometre cihazında CIELAB sistemine göre renk testine tabii tutulmuştur. Metalografik inceleme deneyleri, numunelerin hazırlanması işleminden sonra Image Analyser bağlantılı Nikon marka mikroskopta gerçekleştirilmiştir. Fiziksel özelliklerdeki değişimlerin beklendiği yaşlandırma deneyleri 250 °C – 400 °C sıcaklıkları arasında 1200 °C sıcaklığına çıkabilen, $\pm 1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetli Nüve 120

fırınında yapılmıştır. Yaşlandırma işlemine tabii tutulan numuneler ayrıca metalografik incelemeye tabii tutulmuştur. Çekme mukavemeti - % Uzama'nın belirlenmesine yönelik yapılan deneylerde 1195-Instron ve Zwick marka çekme cihazları kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasal malzemeler "Merck" firmasının analitik kalite ürünleri olup, deneylerin tüm aşamalarında destile su kullanılmıştır.

4.3. Deneylerin Yapılışı

Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, aşağıdaki akım şemasında özetlenmiştir (Şekil 4.6.)



Şekil 4.6. Nikelli ve Nikelsiz Altın Alaşımlarının Fiziksel, Kimyasal, Mekanik ve Alerjen Özelliklerinin Belirlenmesinde İzlenen Akım Şeması

4.3.1. Kullanılan Altın Alaşımlarının Hazırlanması

Deneysel çalışmaların endüstriyel anlamda kabul edilebilirliği için 8K, 9K, 10K, 14K, 18K ve 22K olmak üzere sarı, kırmızı, beyaz ve yeşil renkli altın alaşımları alçı

kalıba yapılan döküm işlemi ile üretilmiştir. Farklı kimyasal bileşimdeki altın alaşımları (Bknz. Tablo 4.1.) iki farklı boyutta dökülerek deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.

4.3.2. Altın Alaşımlarının Nikel Çözünürlük Testi

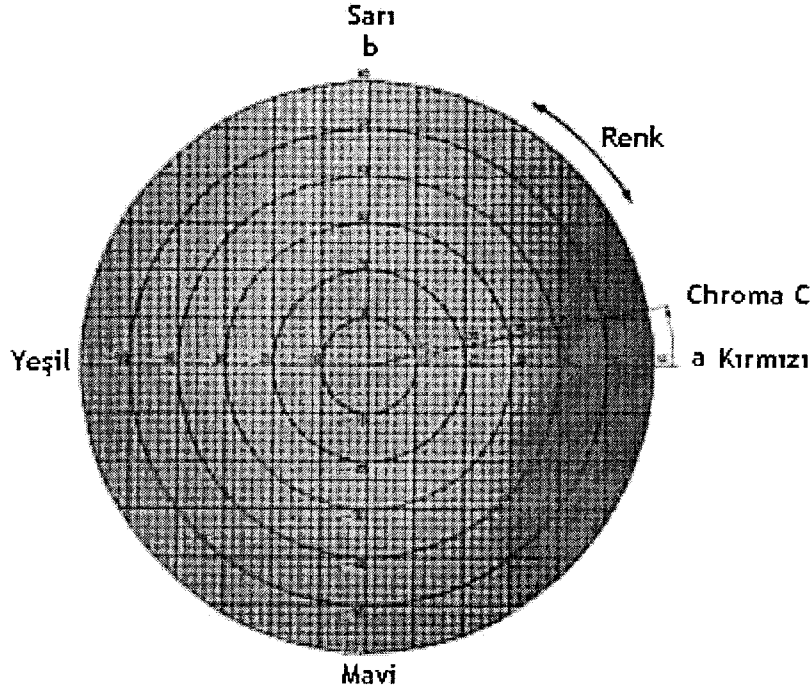
Döküm işlemi gerçekleştirilen farklı kimyasal bileşimdeki numunelerin alt yüzeyi ve yan kenarları organik madde ile kapatıldıktan sonra, *EN 1811* standartına göre hazırlanan sentetik ter çözeltisi için de 30 °C sıcaklığında 1 haftalık zaman sürecinde nikel çözünürlük deneyleri yapılmıştır. Nikel çözünmesine bağlı olarak kullanılan takının alerjen olup-olmadığının belirlenmesini sağlamaya yönelik bu testler, sentetik ter içinde çözünen nikel miktarının AAS / ICP ile belirlenerek alerjenlik sınır değeri olarak kabul edilen $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hafta}$ oranıyla karşılaştırılması esasına dayanmaktadır.

4.3.3. Altın Alaşımlarının Mikro Sertlik Deneyi

Yapılan literatür araştırması sonucu sertlik deneylerinin büyük bir çoğunluğunun Vickers Sertlik cihazında yapıldığı belirlenmiştir. Mikro sertlik deneyleri gerçekleştirilmeden önce döküm numuneleri metalografik/ elektrolitik olarak yüzey parlatma işlemine tabii tutulmuştur. Yüzey parlatma işlemini takiben 500 g'lık yük altında sertlik ölçme deneyleri yapılmıştır.

4.3.4. Renk Tayini

Renk tayininde, yüzeyden yansıyan tayf değerlerini ölçerek matematiksel fonksiyonlar yardımıyla kartezyen koordinatlara dönüştüren bir kaç değişik sistem vardır. CIE (Commisison Internationale de l'Éclairage) sistemine göre, kartezyen uzayında bulunan bir kürenin x ve y eksenleri kromayı, z eksenini ise parlaklığı göstermektedir (Bknz. Şekil 4.7). CIELAB gösterimine göre, kürenin apsisi a, ordinatı b ile gösterilir ve bu iki düzlem beyazda kesişirler. Üçüncü ortogonal koordinat ise parlaklığı temsil eden L'dir. L numunenin parlaklığını 0-100 aralığında siyahtan beyaza değişen tonda gösterir. Bu sistemin avantajı, kutupsal koordinatlarda tanımlanmış herhangi bir noktanın renginin kolaylıkla tespit edilebilmesidir.



Şekil 4.7. CIELAB renk küresi

Beyaz altınların renginin tespit edilmesinde en önemli faktör kromadır. Bu nedenle kroma (C), beyazlılığın temel ölçüsü olarak kabul edilir. Mükemmel beyazın kroması $C=0$ iken saf altının kroması yaklaşık 40 civarındadır. Kroma CIELAB koordinatları kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$C^2 = (a^*)^2 + (b^*)^2 \quad (4.1)$$

Bazı metallerin kroma değerleri CIELAB koordinatları Tablo 4.2.'de verilmiştir. Beyaz altın alaşımlarının kroma değerinin 6 ile 9 arasında olması gerekmektedir. [17]

Minolta marka spektrofotometre cihazıyla elde edilen LAB değerlerinin renk küresindeki karşılaştırılmasıyla endüstriyel uygunluğu ayrıca incelenerek deneysel veri olarak kaydedilmesi sağlanmıştır.

Tablo 4.2. Bazı değişik metal ve altın alaşımlarının CIELAB koordinatları [17]

Metal	L*	a*	b*	Kroma
Aluminyum	82	-0,3	0,4	0,4
Paslanmaz Çelik (430)	77	0	1,8	1,8
Rodyum	89	0,5	3,3	3,3
Gümüş	96	-0,6	3,6	3,6
Paladyum	82	0,3	3,7	3,7
Platin	80	1,6	6,8	6,9
Nikel	80	0	7,4	7,4
10K Au (%17 Ni)	84	-0,6	6,7	6,7
10K Au (%10 Pd)	82	0,4	10,1	10,1
14K Au (%8,5 Ni)	85	1	10,1	10,1
18K Au (%18 Ni)	84	-1,4	3,6	3,9

4.3.5. Metalografik İnceleme

Metalografik inceleme deneyleri hem döküm işleminden çıkan altın alaşımları hem de yaşlandırma deneyine maruz bırakılan numunelerde 2 farklı seri halinde yapılmıştır. Numuneler bakalite alınarak metalografik olarak parlatılmış ve uygun dağlama reaktifi ile dağlandıktan sonra mikroyapıları incelenmiştir. Dağlama işleminde kullanılan reaktifler aşağıda verilmiştir.

- 1-5 g CrO₃, 100 ml HCl
- 100 ml Su, 100 ml H₂O₂ (% 3), 32 g FeCl₃
- 5 g KCN, 100 ml Su
- Kral suyu

4.3.6. Yaşlandırma

Altın alaşımları farklı sıcaklıklara (250, 300, 350 ve 400 °C) ısıtılan tav fırınında 1 saat süre ile yaşlandırma deneyine tabii tutulmuştur. Deneyler sonucunda numunelerin fotoğrafları çekilerek, farklı karat ve renkteki alaşımların yüzeylerinde oluşan oksitlenme tespit edilmiştir. Metalografik olarak parlatılan numunelerin sertlikleri ve renkleri tekrar ölçülmüş, daha sonra uygun reaktifle dağlanarak mikroyapıları incelenmiştir.

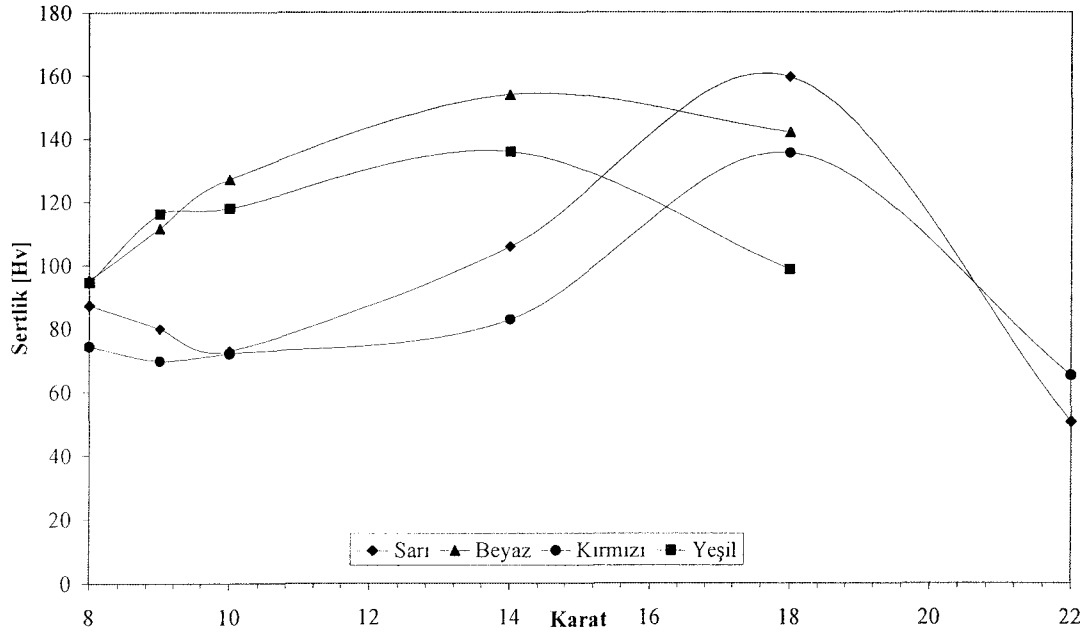
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

5.1. Mikro Sertlik Deney Sonuçları

Çeşitli renk özelliklerine sahip farklı karattaki numunelerin mikrosertlik deneyinin sonuçları Tablo 5.1’de verilmiş olup, ayrıca karat-sertlik grafiği olarak sonuçların şematik gösterimi Şekil 5.1.’de gösterilmiştir. Mikro sertlik değerleri incelendiğinde, beyaz ve yeşil altın alaşımlarının karat değişimine bağlı olarak sertliklerindeki değişimin benzer karakter gösterdiği, buna karşılık sarı ve kırmızı altın alaşımlarında aynı özelliğe sahip oldukları tespit edilmektedir. Bu alaşımların temel bileşenleri gözönüne alındığında beyaz alaşımların nikel içerdiği buna karşın yeşil alaşımlarda ise nikel miktarının iz elementi seviyesinde olduğu, nikel yerine bileşimde gümüş kullanıldığı görülmektedir (Bknz. Tablo 4.1). Mikrosertlik sonuçlarından hareketle alaşım elementi olarak nikel ve gümüş karşılaştırıldığında, nikelin mikrosertlik üzerindeki etkisinin gümüşe nazaran daha fazla olduğu literatüre uygun olarak tespit edilmektedir.

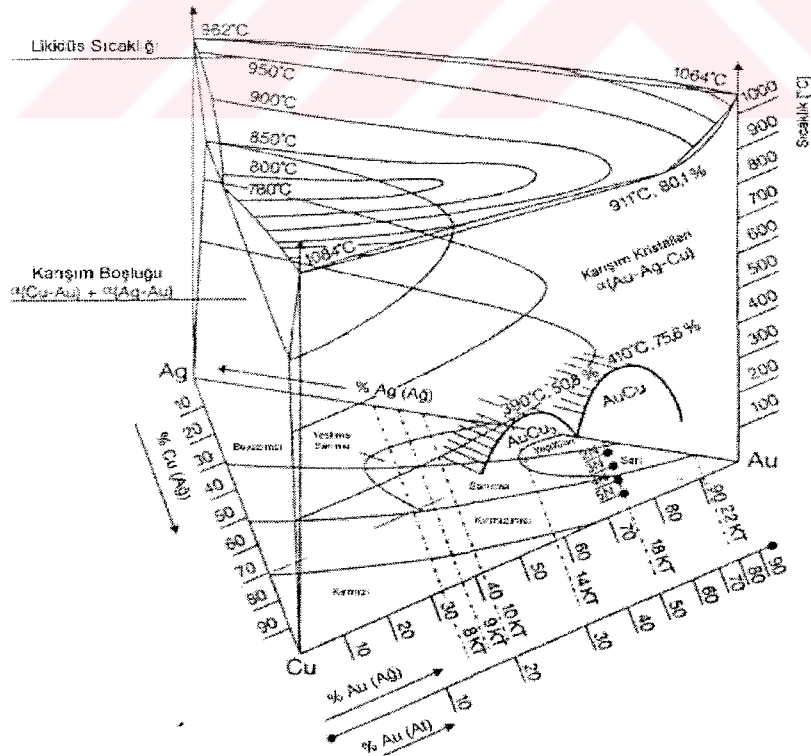
Tablo 5.1. Mikro sertlik deneyi sonuçları

Karat	Renk	Sertlik [HV]	Karat	Renk	Sertlik [HV]
8	Sarı	87,2	14	Beyaz	153,9
8	Beyaz	95,1	14	Kırmızı	82,5
8	Kırmızı	74,3	14	Yeşil	135,6
8	Yeşil	94,6	18	Sarı	159,4
9	Sarı	79,8	18	Beyaz	141,8
9	Beyaz	111,6	18	Kırmızı	135,2
9	Kırmızı	69,7	18	Yeşil	98,4
9	Yeşil	116,1	18	2N	109,3
10	Sarı	72,8	18	3N	131,2
10	Beyaz	127,0	18	4N	147,3
10	Kırmızı	71,9	18	5N	159,2
10	Yeşil	117,8	22	Sarı	50,4
14	Sarı	105,5	22	Kırmızı	65,0

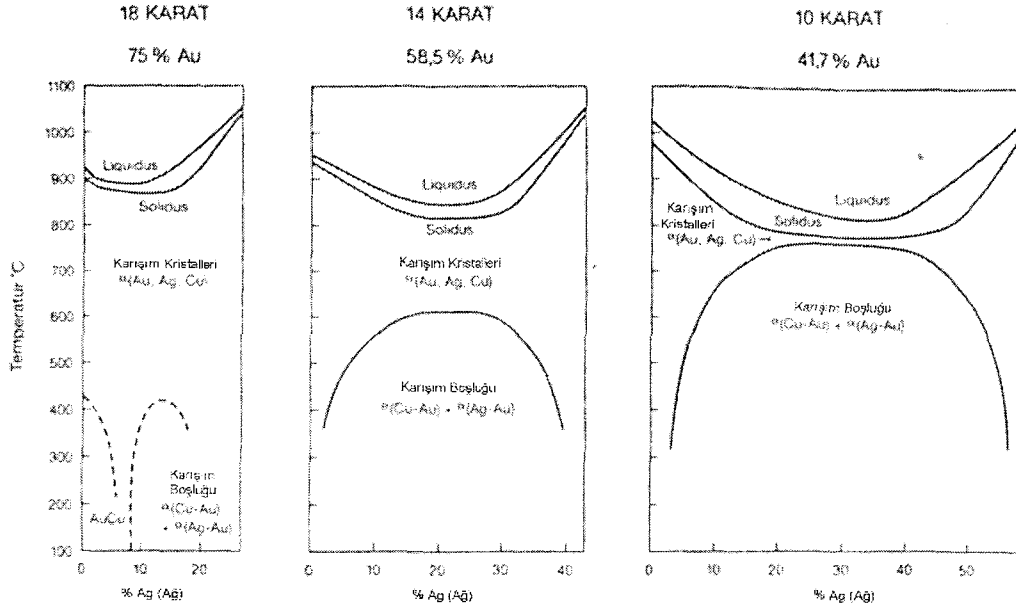


Şekil 5.1. Çeşitli altın alaşımlarının mikro sertlik değerleri

Bilindiği gibi beyaz altın alaşımları kuyumculukta öncelikle platin yerine kullanılmak üzere geliştirilmiş ve daha sonraları özellikle elmas vb. sert süsleme taşlarının tutturulmasında sertliği ve aşınma direnci nedeniyle “tırnak” olarak kullanımı yaygınlaşmıştır.



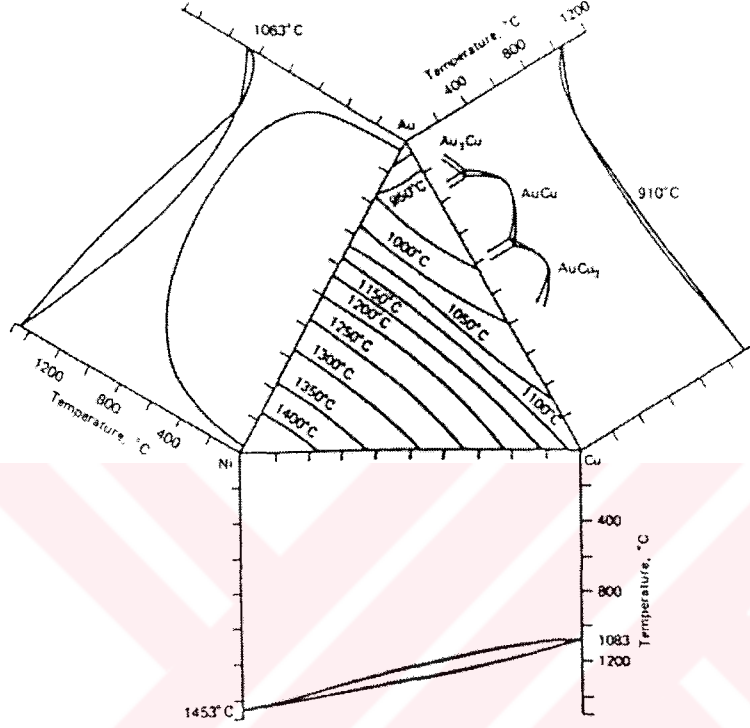
Şekil 5.2a. Au-Ag-Cu Üçlü Sistemi [35]



Şekil 5.2b. Au-Ag-Cu Üçlü Sistemi [35]

Au-Cu-Ag ve Au-Cu-Ni üçlü sistemlerinde faz dengeleri gözönünde bulundurularak bu alaşım kombinasyonlarında % metal oranına bağlı olarak faz bölgelerinin önemli değişimler gösterdiği (Au-Cu-Ag (Şekil 5.2a ve 5.2b)) ve (Au-Cu-Ni (Şekil 5.3)) üçlü sistemindeki beyaz ve yeşil renkli alaşımların mikro yapıları ve bunların sertlik üzerindeki etkileri açısından karşılaştırmalı olarak incelendiğinde; şekil 5.2.a'dan görüldüğü gibi öncelikle AgCu ötektik noktasında bir sıvı faz oluşmakta ve ötektik sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta bu sıvı faz AuCu sistemine geçmektedir. Altın alaşımların mekanik işlenebilme özelliği AuCu fazının üçlü faz sisteminde ilerlemesi ve artan sıcaklıkla beraber altın köşesine doğru yayılmasına direkt bağlıdır. Bu karışım boşluğundan dolayı AuAgCu üçlü sisteminde tek fazlı sistemler termodinamik olarak stabilitelerini yitirmekte ve bakırca zengin α -(Cu-Au) ve gümüşce zengin α -(Ag-Au) fazına dönüşmektedirler. Bu nedenle özellikle yüksek bakır içerikli 18 K alaşımlarda oluşan stokiometrik intermetalik AuCu fazından dolayı aşırı sert ve çekme dayanımı yüksek malzeme üretmek mümkün olmaktadır. Şekil 5.2b'de farklı karattaki alaşımlarda oluşan karışım kristal boşluğunu ve intermetalik AuCu fazının oluşumu daha ayrıntılı olarak görülmektedir. Şekil 5.2b'den görüldüğü gibi düşük gümüş içerikli 18 K alaşımlarda karışım kristal boşluğu nedeniyle intermetalik AuCu oluşumuna rastlanırken, diğer karat alaşımlarda (14, 10) AuCu fazı oluşumu görülmemektedir. Bunun sonucu olarak bu

grup alaşımlarda en sert malzemenin 18 K alaşımı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Şekil 5.1 de verilen karata bağlı sertlik değerleri incelendiğinde çinko içeren yeşil alaşımlar ve kısmende beyaz alaşımlar hariç tüm diğer alaşımlar içinde en yüksek sertlik değerine 18 K alaşımlarında ulaşılmaktadır. Bu deneysel sonuç literatür bilgileri ve konunun teorik incelenmesi ile tamamen uyumludur.



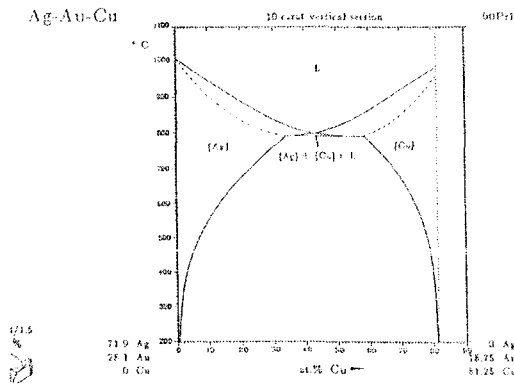
Şekil 5.3. Au-Ni-Cu Üçlü Sistemi [3]

Çinko içeren yeşil ve beyaz altın alaşımlarına ait sertlik eğrileri incelendiğinde bu alaşım gruplarında artan karat değeri ile beraber sertlikte artış meydana gelmektedir. Bunun birinci nedeni ilerleyen bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınacağı gibi nikel ile ilgilidir. Ancak bununla beraber bu renk kategorilerinde alaşım bileşimine renk sağlayıcı olarak ilave edilen çinko'nun AuCu karışım kristal aralığının daralmasına yol açması sonucu ilave bir sertlik artırıcı mekanizmanın da devrede olduğu gözardı edilmemelidir. Çalışma kapsamında prensip olarak altın alaşımının ana bileşenlerine bağlı inceleme yapıldığından bundan sonraki kısımlarda özel bir durum olmadan sadece AuNiCu sisteminde nikelin sertlik üzerindeki etkisi irdelenecektir.

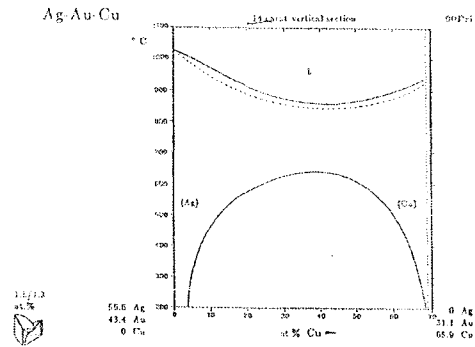
8 ve 9 karat bileşimine sahip yeşil altın alaşımları döküm sonrası fırında soğutulduğunda oda sıcaklığında stabil olan fazların (Ag,Au)+AuCu₃ +AuCu olduğu

görülmektedir. Artan altın oranına bağlı olarak yumuşak olan (Ag,Au) katı eriyiği ve $AuCu_3$ fazı oransal olarak azalırken $AuCu$ fazının nispi oranı artmaktadır. Şekil 5.1 incelendiğinde de 9 karat yeşil altının sertliğinin 8 karatlık yeşil altından % 30 daha sert olduğu görülmektedir.

10 karatlık yeşil ile 9 karatlık yeşil altın alaşımları karşılaştırıldığında sertlik değerlerinin fazla değişmediği sadece 10 karatlık yeşil altın alaşımının sertlik değerinde %3'lük bir azalma olduğu görülmektedir. Au-Cu-Ag üçlü faz sisteminden de görüldüğü gibi 9 ve 10 karatlık alaşımlar aynı faz sistemlerine sahiptirler. Gru ve Rhi'de [36] çalışmalarında %34 – 37 Au aralığında ikili faz bölgesinin bulunduğunu ve bu fazların (Cu,Au) katı fazının ötektoid dönüşümü sonucu gerçekleştiğini belirtmektedirler [36] 14 karattaki yeşil renkli altın alaşımlarında maksimum sertlik değerine ulaşılmaktadır. Şekil 5.2 deki Au-Ag-Cu sistemi incelendiğinde bu bileşimde stabil fazın (Ag,Au)+ $AuCu$ (LT2) olduğu görülmektedir. Ancak (Ag,Au) fazı yazının bu faz alanında, (Ag,Au) katı eriyiğinden düzensiz olduğu direnç ölçümü yöntemiyle bulunmuştur [36]. 10 karat ve 14 karat yeşil alaşımın faz bileşenlerinin benzer olmasına rağmen sertlik değerlerindeki bu farklılık bu alaşım bileşimlerine ait üçlü faz denge diyagramlarının ikili faz kesit gösteriminde daha net anlaşılmaktadır (Bknz. Şekil 5.4 ve Şekil 5.5)



Şekil 5.4. Ag-Au-Cu Sistemi (10 K)[36]



Şekil 5.5. Ag-Au-Cu Sistemi (14 K)[36]

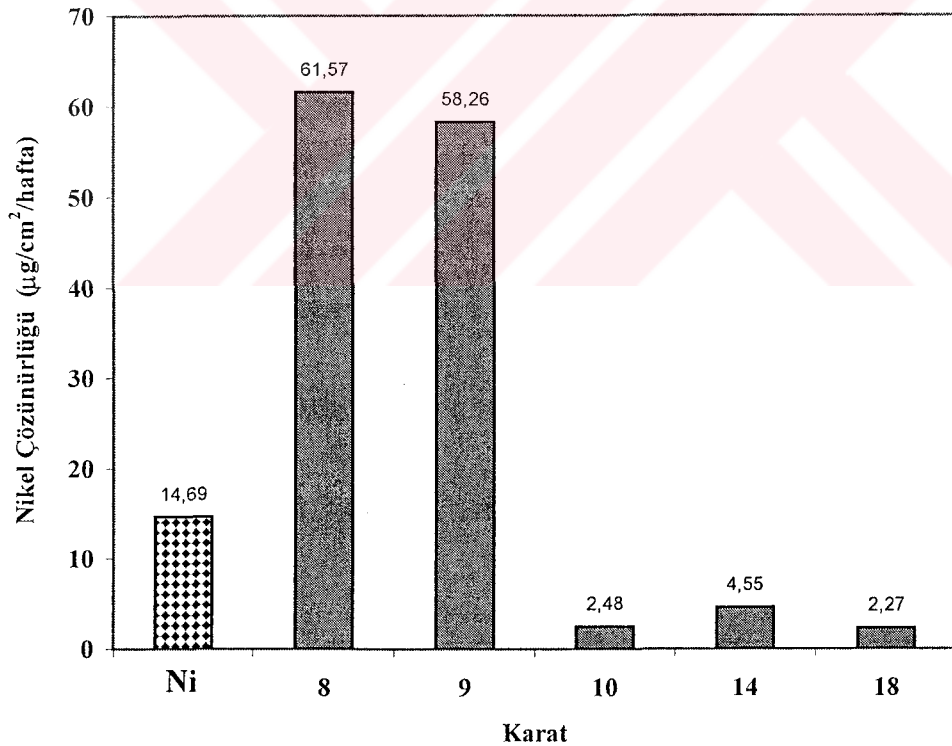
Beyaz altın alaşımların sertlik değerlerindeki değişim incelendiğinde ise; 8 karattan başlayarak 14 karat bileşimine kadar sertliğin arttığı ve bu değerlerin sarı ve kırmızı renkli alaşım serilerinin yaklaşık 2 katı olduğu görülmektedir (Bknz. Şekil 5.1).

Şekil 5.3 te verilen Au-Cu-Ni üçlü denge diyagramı incelendiğinde %17.5 Ni ve 950°C'tan düşük sıcaklıklarda düzenli katı eriyik doğrusunun altında saf altın ve saf nikel fazlarının ayrıldığı ve bu faz ayrımının düzenli AuCu katı eriyiğinin oluşmasına yol açtığı görülmektedir. 8 karattan itibaren artan altın yüzdesine bağlı olarak sertlikteki yükseliş bunun sonucu olarak gerçekleşmektedir. Tez çalışmasının ilerleyen bölümlerinde daha ayrıntılı olarak ele alınacak olan korozyon ve yüksek sıcaklık oksidasyon özelliklerinde de bu mekanizma etkin rol oynamaktadır.

Sertlik değeri açısından ikinci grubu oluşturan sarı ve kırmızı renkli altın alaşımları grubunda 8-14 karat aralığında kalan alaşımlarda artan karat değerine yani azalan bakır oranına rağmen sertlik değerlerinde belirgin bir değişim söz konusu olmamaktadır. Bölüm 4'deki tablo 4.1'de verilen genel kimyasal bileşim aralığı incelendiğinde bu alaşımların nikel içermediği görülmektedir. Sarı ve kırmızı renkli alaşımların karata bağımlı sertlik değerlerinde ki bu stabilite, nikelin altın alaşımlarının sertliği konusunda ne derece etkin bir metal olduğunu ortaya koymaktadır. Sarı ve kırmızı renkli 18 karat alaşımlarda, sertlik değerinin diğer karatların 2 katına çıktığı görülmektedir. Sertlik eğrisinde sanki beklenmeyen bir durummuş gibi görünen bu yükseliş, bu alaşımlarda artan altın yüzdesinin renk üzerindeki etkisini kompanse etmek için gümüş ve nikel kullanılma zorunluluğundan kaynaklanmaktadır (18 K sarı alaşımın kimyasal bileşimi: %0.4 Ni, %9.4 Ag ve 18 K kırmızı alaşımın kimyasal bileşimi: %0.2 Ni, %6.1 Ag). 22 K sarı ve kırmızı renkli alaşımlar Au-Cu-Ag üçlü sisteminin farklı oranlarda kullanılması ile üretilmekte ve altın yüzdesinin fazlılığı nedeniyle bu alaşımların sertliği, saf altının sertliğinin (40 HV) % 15 - 20 fazlasına ulaşmaktadır. Çünkü temel alaşım komponenti olan Au, Ag ve Cu'nun atomik yarıçapları birbirine çok yakındır ve bunlar yer alan katı eriyik oluşturabilmektedirler.

5.2. Nikel Çözünürlük Testi Sonuçları

Nikel içeren 8, 9, 10, 14, 18 K beyaz altın alaşımları ile birlikte 18 K kırmızı ve 18 K sarı altın alaşımlarında yapılan nikel çözünürlük deneylerinin sonuçlarına göre beyaz altın serisinin tüm numunelerinde haftada $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ değerinden fazla nikel çözünmekte olup, bu alaşımlar, 94/27/EC kararına göre sınır değerini aşan bir korozyon değeri göstermektedirler ve dolayısıyla EN 1811 normuna göre alerjen olarak tanımlanmaktadır. Bu alaşımlarının nikel oranı %19,2 ile %8,7 arasında değişmekte olup, nikel konsantrasyonu azalışı ile çözünme oranı da düşmektedir. Bu sıralamaya istisna ise 10K beyaz altın alaşımında ortaya çıkmaktadır. 10 Karatlık beyaz alaşım beklenenin aksine (Bölüm 4-Tablo 4.1) 14K beyaz alaşımdan daha düşük nikel çözünürlük değerine sahip olmaktadır. Beyaz renkli alaşımların bileşimleri incelendiğinde (Bknz. Tablo 4.1) 10K beyaz alaşımda çinko miktarının 9 ve 14K alaşımlarından daha düşük olduğu görülmektedir.

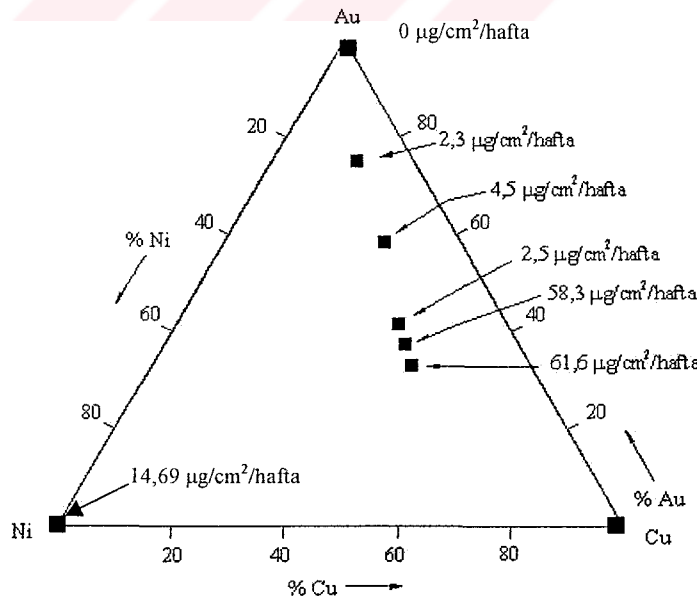


Şekil 5.6. Beyaz renkli alaşımlara ait nikel çözünürlük sonuçları (EN1811)

Şekil 5.6’da beyaz renkli altın alaşımlarının nikel çözünürlük test sonuçları incelendiğinde; 8 ve 9K alaşımlarından nikel çözünürlüğünün, saf nikelin aynı

koşullardaki çözünürlük değerinden yüksek olduğu hatta bu oranın yaklaşık 4 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Bazı altın alaşımlarında saf nikel numunelerinden daha yüksek nikel çözünürlük değerlerine ulaşılmasının nedeni, nikel ve altının test çözeltisinde galvanik eşleşmesinden kaynaklanmaktadır. Altın ($E^\circ = 1498 \text{ mV}$) ve nikel ($E^\circ = -241 \text{ mV}$) ait standart potansiyeller incelendiğinde bu iki metal arasında 1V'tan yüksek bir galvanik hücre potansiyel farkı olduğu ve bunun sonucunda da altın katodik davranırken nikel anodik olarak çözünmeye uğramaktadır. Bu galvanik eşleşme nedeniyle AuNi alaşımlarının nikel çözünme hızı saf nikelden daha yüksek hızlara ulaşmaktadır.

Şekil 5.3'te verilen Au-Cu-Ni üçlü denge diyagramının Au-Ni ikili faz köşesi incelendiğinde bu kenarda katılaşma esnasında düşük sıcaklıklarda altın ve nikelce zengin faz bölgelerinin olduğu görülmektedir. Sistemde bulunan bakırın ise altınla düzenli katı eriyik oluşturma eğilimi gözönüne alındığında, nikelce zengin faz, galvanik akımın etkisinde anodik davranış gösterdiğinden dolayı, Cl⁻, S vb. nikelce afinitesi yüksek iyonlardan kaynaklanan korozyona dayanıksız hale gelmektedir. Benzer şekilde yüksek korozyon hızına ortamda %0.01 S bulunması durumunda da rastlandığı literatürde belirtilmektedir [3]. Şekil 5.7'de farklı karattaki beyaz altın alaşımlarının EN 1811 standart testine göre nikel çözünürlük hızları Au-Cu-Ni üçlü denge diyagramı üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Farklı karattaki beyaz altın alaşımlarının nikel çözünürlüğü değerlerinin Au-Cu-Ni üçlü denge diyagramındaki yeri

5.3. Renk Tayini Sonuçları

Günlük yaşamımızda renklere çıplak gözle bakma alışkanlığımızdan dolayı, metallerin renklerini metalik parlaklığı ile algılamakta olduğumuzdan yüzeysel bir incelemede, CIELAB sistemine aktarılmış renk ile görmeye alıştığımız renk arasında bağlantı kurmak zor görünmektedir. Ancak bir maddenin “metalik parlaklık derecesi” tanımı kişiden kişiye, zevklere, maddeye bakış yönüne, ortam ışığına, maddeyi inceleyen kişilerin bu alandaki almış oldukları eğitime ve tecrübeye bağlı olarak çok farklılık göstermekle birlikte, ancak özel ilave ekipmanlarla ölçülebildiğinden ve baskı tekniği kullanılarak iletilmesindeki problem ve teknolojik yetersizliklerden dolayı bu faktör uluslararası standart kabul edilen renk sistemlerinde ihmal edilmektedir.

Pratik olarak günlük yaşantımızda metalik esaslı malzemelerin gerçek renklerini görmenin en kolay ve uygulanan yolu, yarım yağlı mumlu kağıt (parşümen) ardından cisme bakmaktır. Özellikle altın takı sektöründe imalat esnasında takı olacak malzemenin renk özellikleri her işlem kademesinde büyük farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle temel rengi uygulanan işlem adımının yanıltıcı etkisi dışında tutarak görmek amacıyla parşümen kullanımı çok yaygındır.

Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği altın alaşımlarının CIELAB renk standardizasyon sistemine göre ölçülen (L,a,b) değerleri renk skalasına uygulanarak Şekil 5.8.’de gösterilmiştir. Renk grupları % Au oranına bağlı olarak ele alındığında her renk grubunun kendine ait bir tonu bulunduğu ve aralarındaki farkın net olarak anlaşılabilirliği görülmektedir. Şekil 5.8’de CIELAB sisteminde ölçülen renk değerleri $L^*a^*b^*$ cinsinden tablo 5.2’de verilmiştir. Müşteri beğenisinin satış oranlarına yansıdığı bir sektörde, hizmet üretilen kuyumculuk alanında standart renk ölçümlerinin kullanılması hem beklentilerin karşılanması hem de bir üründen beklenen kalite faktörleri içinde önemli yer tutan renk seçimini ve kontrolünü olası kılmaktadır. Bu sayede özellikle yurtdışı siparişlerde ışık kaynağı, kişinin görme özellikleri, farklı yönlerden bakma vb. parametrelere bağlı olarak ortaya çıkacak renkleri farklı algılama problemleri yaşanmayacaktır.

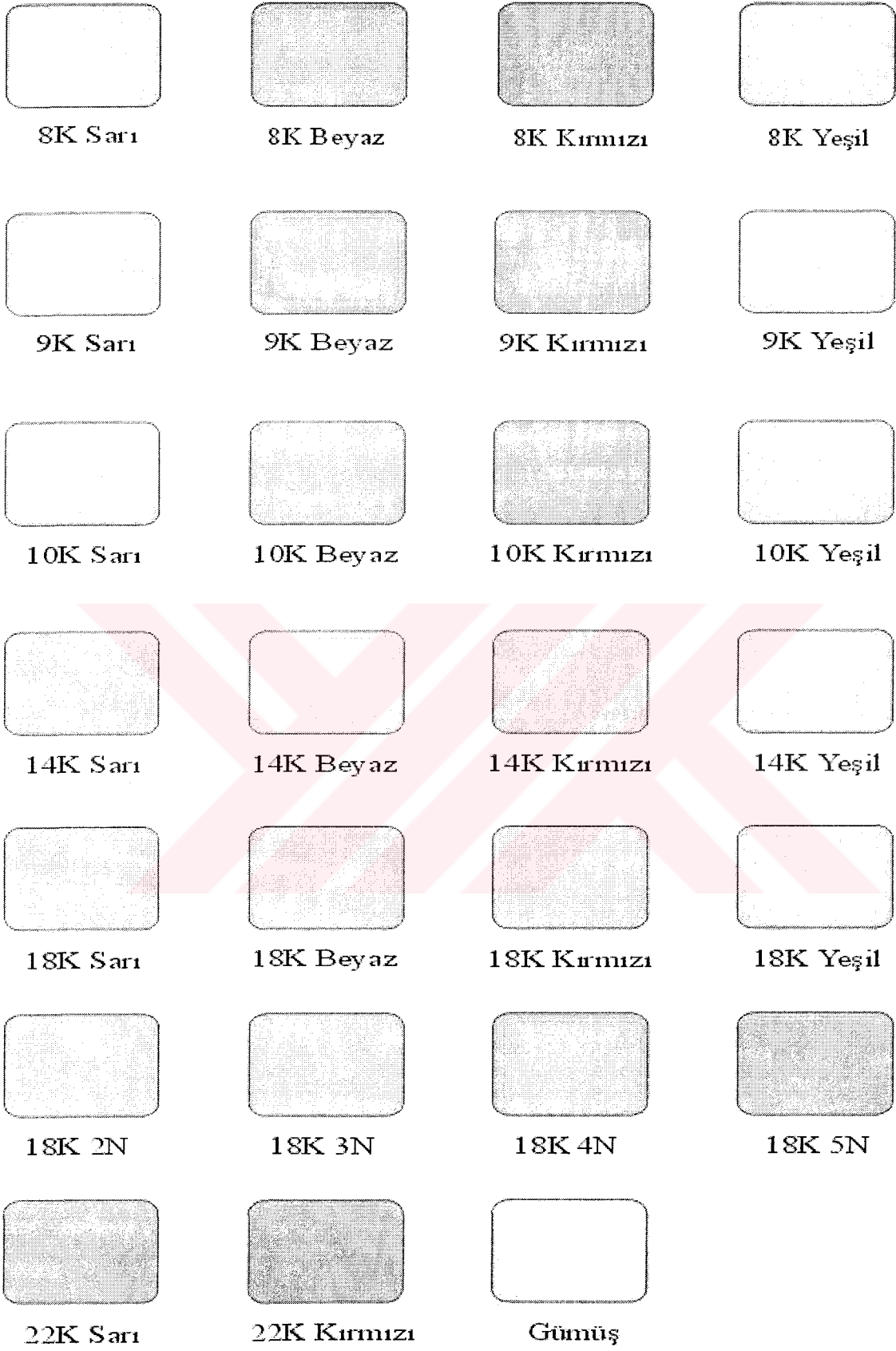
Bu tez çalışması çerçevesinde ülkemizde ilk kez en azından kuyumculukta en sık kullanılan karat ve renklerin standart ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Döküm

numunelerde elde edilen renk ölçüm sonuçları tezin ilerleyen bölümlerinde sertleştirme amaçlı uygulanan yaşlandırma deneyleri sonucunda malzemede meydana gelen renk değişimleri ile birlikte tekrar ele alınacaktır.

Tablo 5.2. Altın alaşımlarının ölçülen L,a,b değerleri

CIELAB RENK SİSTEMİNDE ALTIN ALAŞIMLARININ RENKLERİ							
	L	a	b		L	a	b
8K Sarı	84,37	-0,94	18,83	8K Kırmızı	77,52	10,07	12,45
9K Sarı	84,82	-0,58	18,59	9K Kırmızı	75,79	8,99	11,81
10K Sarı	83,17	-0,79	18,41	10K Kırmızı	77,18	9,75	12,04
14K Sarı	81,30	-0,19	20,55	14K Kırmızı	79,75	9,45	13,67
18K Sarı	79,52	1,44	22,14	18K Kırmızı	79,65	4,52	22,61
22K Sarı	80,61	3,57	32,48	22K Kırmızı	76,91	6,76	26,40
8K Beyaz	76,90	-0,90	5,58	8K Yeşil	84,67	-1,35	12,56
9K Beyaz	76,58	-0,97	5,70	9K Yeşil	86,81	-1,96	14,33
10K Beyaz	77,80	-0,94	5,70	10K Yeşil	83,72	-1,48	15,72
14K Beyaz	77,34	-0,63	8,90	14K Yeşil	82,42	-1,51	24,35
18K Beyaz	77,41	0,17	10,47	18K Yeşil	82,35	-0,18	27,16
18K 2N	80,87	1,26	26,47	Gümüş 925	89,82	-1,24	7,66
18K 3N	80,17	3,76	24,40				
18K 4N	79,31	5,80	21,14				
18K 5N	78,95	7,92	18,86				

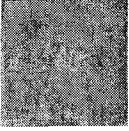
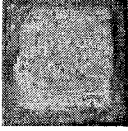
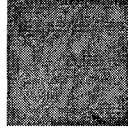
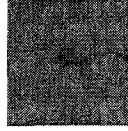
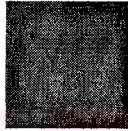
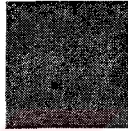
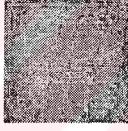
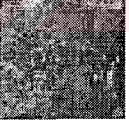
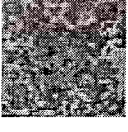
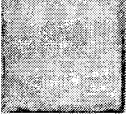
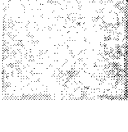
Farklı renklerde ve aynı karattaki altın alaşımları gözönüne alındığında ise, alaşım elementinin cinsinin yüksek sıcaklıkta oksitlenme karakterinde temel rol oynadığı görülmektedir. Tüm numunelerde ilk örnekler parlatılmış olarak deney yapıldığından dolayı 250°C' ta tutulan numunelerin fotoğraflarında fotoğraf çekim tekniğinden kaynaklanan göz yanılması meydana gelmektedir. Gerçekte oksitlenme hızı artan sıcaklıkla artmasına rağmen bu hatadan kaynaklanan sanki 250°C'ta öncelikle oksitlenme hızı yüksekken daha sonra artan sıcaklıkla önce azalmakta sonra tekrar yükseliyor gibi izlenim oluşmaktadır. Bu hatanın giderilmesi için gerekli olan numuneler, gerek kullanılan malzemenin pahalılığı gerekse de numunelerin işletmede tekrar hazırlanma güçlüğü sebebiyle tekrarlı deneyleri yapılamamıştır. Bu hataya rağmen fotoğraf serilerinde bütünlüğü bozmamak amacıyla hatalı olmalarına rağmen 250°C'ta oksitlendirilmiş numunelerin fotoğrafları da çalışma içinde kullanılmıştır.



Şekil 5.8. Altın Alaşımlarının CIELAB Sistemine Göre Renkleri

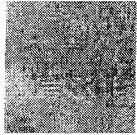
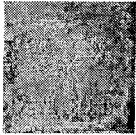
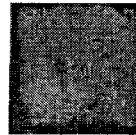
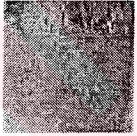
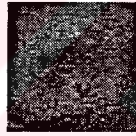
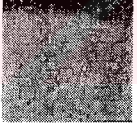
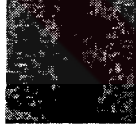
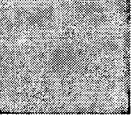
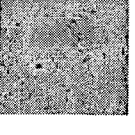
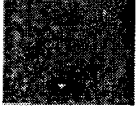
5.4. Yaşlandırma Deney Sonuçları

250, 300, 350 ve 400°C sıcaklıklarında 1 saat süreyle yaşlandırma deneylerine tabi tutulan altın alaşımlarının hem çıplak gözle hem de fotoğrafları çekilmek suretiyle yüzeyde oksitlenmeye bağlı olarak meydana gelen renk özellikleri incelenmiştir. (Bknz. Şekil 5.9 - 5.13).

	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
8K Sarı				
9K Sarı				
10K Sarı				
14K Sarı				
18K Sarı				
22K Sarı				

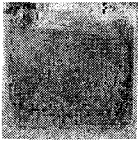
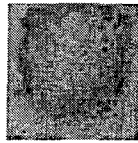
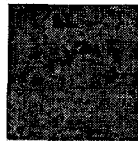
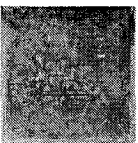
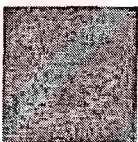
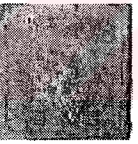
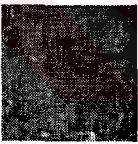
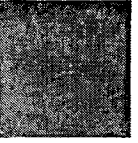
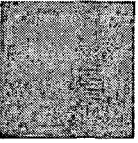
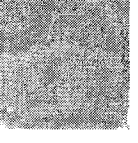
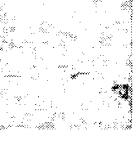
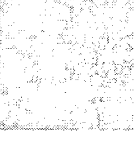
Şekil 5.9. Sarı altın alaşımlarının 250, 300, 350 ve 400 °C’de 1 saat sonra yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının fotoğrafları.

Sarı altın alaşımlarının farklı sıcaklıklardaki fotoğrafları (Bknz Şekil 5.9.) incelendiğinde, özellikle düşük karatlarda sıcaklığın artmasıyla birlikte oksitlenmenin arttığı açıkça görülmektedir. Özellikle $>350^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarında yüzey tamamen oksit tabakası ile kaplanmakta ve sarı renk hiç görülmemektedir. Farklı karattaki altın numuneler incelendiğinde, 8-14 karat arası numunelerde altın içeriğinin numuneyi oksitlenmeye karşı koruyamadığı ancak 18 ve 22 karatlarda artan altın içeriği ile beraber oksitlenmenin giderek azaldığı görülmektedir. Özellikle 22 K numunelerde yüzey oksidasyon derecesi çok düşük kalmaktadır.

	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
8K Beyaz				
9K Beyaz				
10K Beyaz				
14K Beyaz				
18K Beyaz				

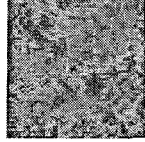
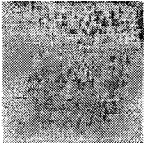
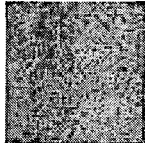
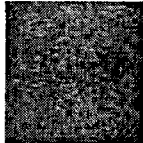
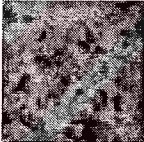
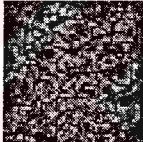
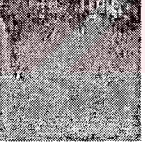
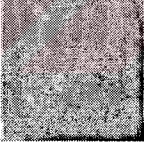
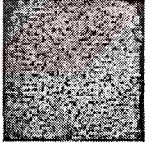
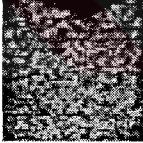
Şekil 5.10. Beyaz altın alaşımlarının 250, 300, 350 ve 400 °C’de 1 saat sonunda yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının fotoğrafları.

Beyaz altın alaşımlarında ise (Şekil 5.10.) bütün karatlarda özellikle 400 °C’de oksitlenmenin oldukça fazla olduğu, ancak karatın artmasıyla giderek azaldığı görülmektedir.

	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
8K Kırmızı				
9K Kırmızı				
10K Kırmızı				
14K Kırmızı				
18K Kırmızı				
22K Kırmızı				

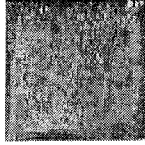
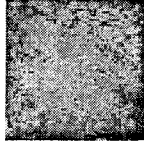
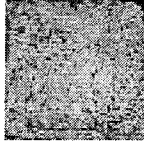
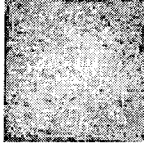
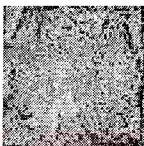
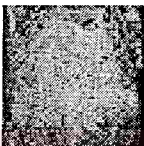
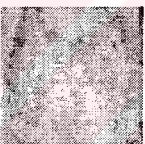
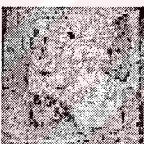
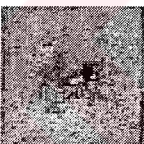
Şekil 5.11. Kırmızı altın alaşımlarının 250, 300, 350 ve 400 °C’de 1 saat sonra yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının fotoğrafları.

Kırmızı altın alaşımların büyük oranda sadece Cu elementiyle alaşımlandırılması sonucu, bu alaşımların oksitlenme eğiliminin, 300 ve 350 °C ‘de dahi yüksek olduğu anlaşılmaktadır (Bknz Şekil 5.11.)

	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
8K Yeşil				
9K Yeşil				
10K Yeşil				
14K Yeşil				
18K Yeşil				

Şekil 5.12. Yeşil altın alaşımlarının 250, 300, 350 ve 400 °C’de 1 saat sonra yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının fotoğrafları.

Yeşil altın alaşımlarında, alaşım elementi olarak Cu’ın yanısıra Ag’ünde bulunması oksitlenme direncinin nispeten daha yüksek olduğu (Bknz Şekil 5.12.) sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

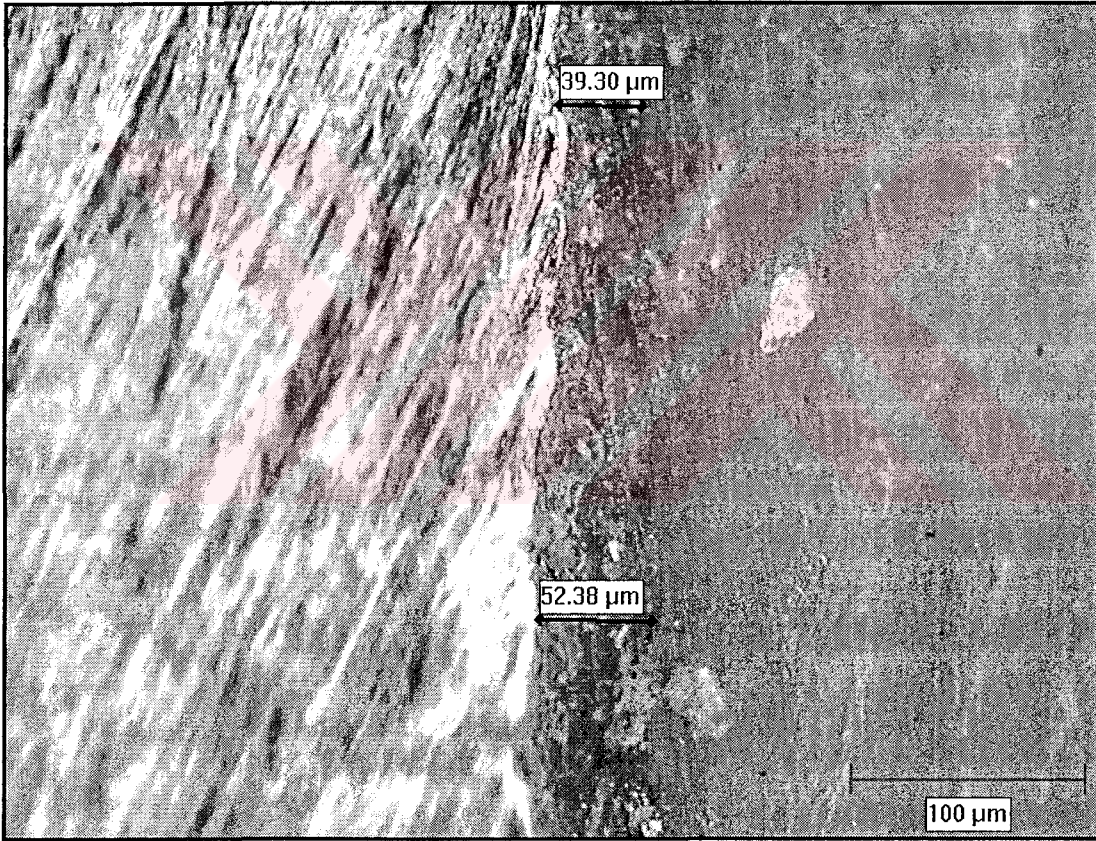
	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
18K 2N				
18K 3N				
18K 4N				
18K 5N				

Şekil 5.13. 18 K N serisi altın alaşımlarının 250, 300, 350 ve 400 °C’de 1 saat sonra yüzeylerinde oluşan oksit tabakası fotoğrafları.

Farklı renk ve aynı karattaki altın numunelerin yüksek sıcaklık oksidasyon özellikleri 18 karatlık alaşım üzerinde incelendiğinde; en yüksek oksidasyon hızının kırmızı alaşımlarda görüldüğü, bu renk grubunu birbirine yakın oksidasyon derecesinde sarı ve beyaz renk grubunun takip ettiği, buna karşılık yeşil alaşım grubunun ise oksitlenme direncinin en yüksek olduğu görülmektedir. Alaşım bileşimi açısından bu sonuç ele alındığında, alaşım elementinin oksidasyon özelliklerinin altın alaşımlarının oksidasyon karakteristiği üzerinde bir rolü olduğu ancak belirleyici olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla %7.2 Zn içeren beyaz alaşımın, %3 Zn içeren sarı alaşımla benzer oksidasyon özelliği gösterdiği söylenebilmektedir. Diğer taraftan

Au-Ag-Cu sisteminde üretilen 18 K yeşil (%17.3 Ag, %7.3 Cu) ve 18 K 2 N (%15.9 Ag, %8.9 Cu) serisinin, alaşım elementlerinin aynı olmasına ve bileşimin yakın aralıkta değişim göstermesine rağmen bunların oksidasyon özelliği farklılık göstermekte ve 2N serisinin oksidasyon hızı yeşil renk serisine göre çok daha hızlı olmaktadır.

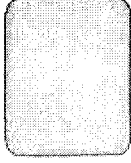
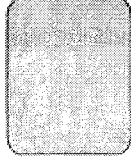
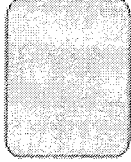
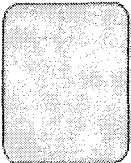
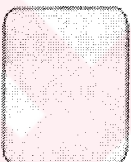
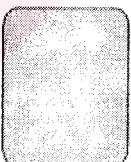
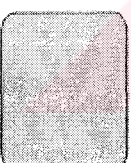
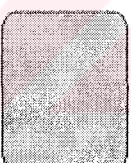
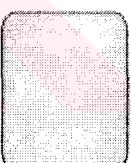
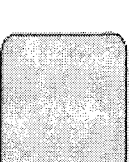
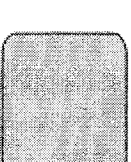
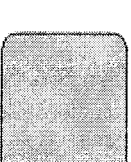
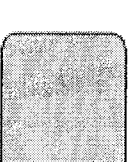
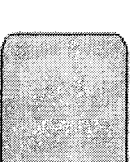
Muhtemelen alaşımın oksidasyon özelliği alaşım elementlerinin değil, alaşımda oluşan fazların kimyasal özellikleri ile belirlenmektedir. 400 °C’de yaşlandırılmış 8 karat yeşil altın alaşımının yüzeyinde oluşan oksit film tabakası Şekil 5.14.’te görülmektedir. Şekildeki yaşlandırmaya bağlı oksit tabakasının kalınlığı 39.30 μm ile 52.38 μm arasında değişmektedir.



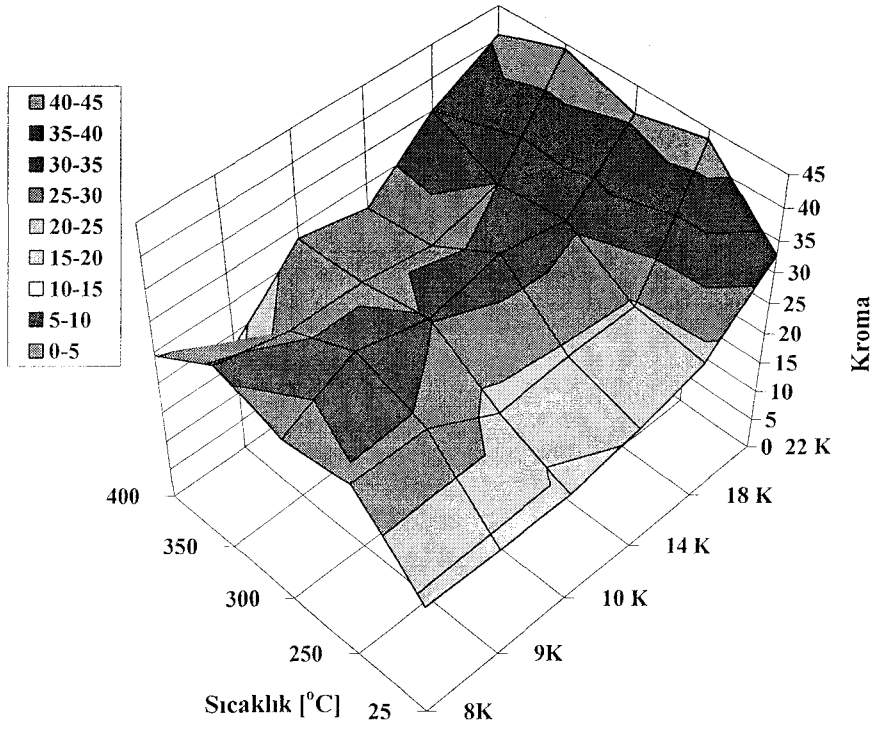
Şekil 5.14. 8K Yeşil altın alaşımının yüzeyindeki oksit tabakası, [400 °C’de 1 saat, X 200]

Yüksek sıcaklıklarda görülen bu aşırı oksidasyon hızı hem dezavantaj hem de üretimde avantaj olarak kullanılabilecek bir özellik teşkil etmektedir. Oksidasyonun

istenmediği durumlarda örneğin haddeleme esnasında ara tavlama işlemlerinde fırın atmosferinde mutlaka koruyucu bir gazla çalışma gerekecektir. Ancak nihai üründe saf altın rengine yakın bir görünüm isteniyorsa yüksek sıcaklık oksidasyonu yoluyla yüzeyde alaşım elementlerinin tercihli oksidasyonundan faydalanarak bir oksit tabakası oluşturulup bu tabakanın kimyasal yolla (“patlatma”, “cilalama”) yüzeyden uzaklaştırılmasını takiben yüzeyde kalan altın tabakası “parlatma” işlemi ile yüzeye sıvanarak olduğundan daha yüksek karatlık bir alaşımın rengine malzemenin sahip olması sağlanabilir. Bu yöntem halihazırda özellikle kapalıçarşı civarında üretim yapan küçük atölyelerce kullanılmaktadır (Bu kullanım amacı kesinlikle renk vermek amacıyla yapılmakta ve herhangi bir haksız kazanç amacı gütmemektedir). Yaşlandırılan altın alaşımları mikro sertlik deneyleri için metalografik olarak parlatıldıktan sonra, oksitlenme sonrası renklerinde meydana gelen değişimleri görmek amacıyla tekrar CIELAB sisteminde renk testine tabi tutulmuştur. Buna göre altın alaşımlarının 250, 300, 350 ve 400 °C sıcaklıklarında yapılan yaşlandırma deneyleri ile renklerdeki beklenen değişimler yüzeyde oluşan oksit tabakası mekanik işlemlerle alındıktan sonra ölçülmüş olup, sırasıyla şekil 5.15., 5.17., 5.19., 5.21. ve 5.23.’de verilmiştir. Altın alaşımların yüzeyindeki alaşım elementlerinin oksitlenmesiyle yüzeydeki altın konsantrasyonunun artması sonucu bütün alaşımlarda rengin artan sıcaklıkla beraber altının karakteristik rengine yaklaştığı görülmektedir. Renk gösterimlerinde baskı kalitesine bağlı olarak göz yanılmalarına yol açacak hataların bulunacağı ve gerçek değişimlerin görülemeyeceği gözönüne alınarak renk özellikleri kroma’daki değişim üzerinden ele alınacaktır. Buna göre şekil 5.16., 5.18., 5.20., 5.22. ve 5.24.’te sırasıyla sarı, beyaz, kırmızı, yeşil ve N serisi alaşımların kroma değişim grafikleri gösterilmektedir.

	İlk Renk	250 C	300 C	350 C	400 C
8K Sarı					
9K Sarı					
10K Sarı					
14K Sarı					
18K Sarı					
22K Sarı					

Şekil 5.15. Sarı altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası renklerinde meydana gelen değişiklikler

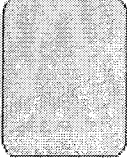
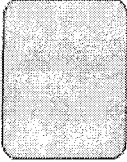
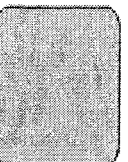
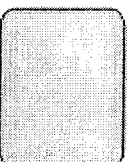


Şekil 5.16. Sarı renkli alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri sonrasında oksit tabakadan arındırılmış yüzeylerde kroma değişim grafiği

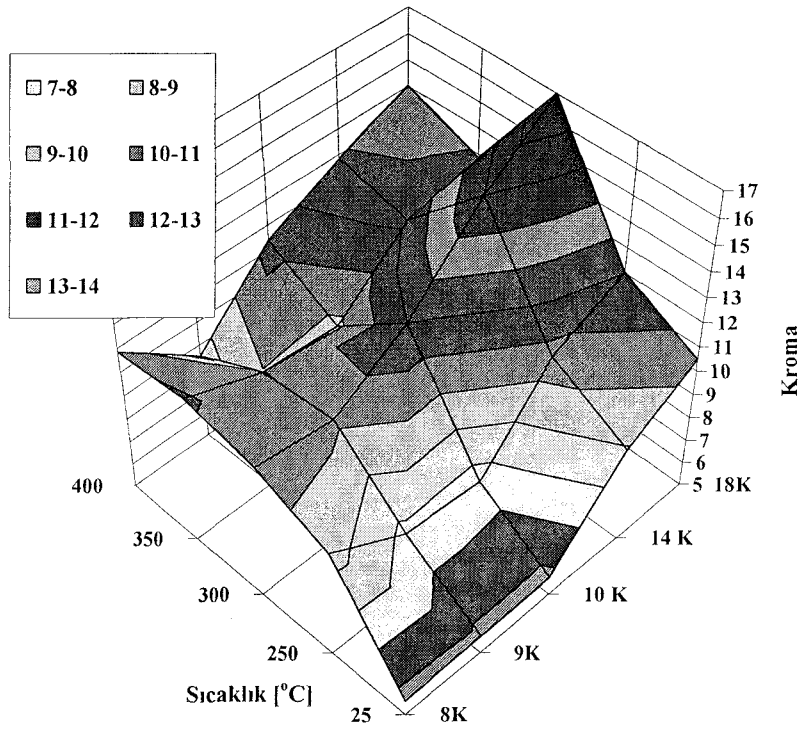
Şekil 5.16'dan görüldüğü gibi 250 ve 300 °C'de uygulanan ısıt işlemler sonucu, sarı renkli alaşımların kroma değerleri 8 – 14 karat numunelerde %50 oranında artış göstermektedir. Kromadaki bu artışın anlamı, artan işlem sıcaklığı ile ulaşılan renk değerleri 18-22 karatlık sarı altın alaşımların rengine yakındır. Düşük karatlı numuneler ısıt işlem yolu ile yüksek karattaki altın alaşımları ile aynı kroma özelliklerine sahip olabilmektedirler (Şekil 5.16, lacivert bant). Diğer taraftan kroma'daki bu değişim, numunelerin iç yapılarında ısıt işlem etkisiyle değişimler meydana geldiğini ve yeni oluşan yapıya ait renk özelliklerinin orjinal döküm yapısından farklı olduğunu ortaya koymaktadır. 18 ve 22 karat sarı numunelerin kroma değerleri incelediğinde, uygulanan sıcaklığa bağlı olarak belirgin bir değişim görülmemektedir.

8 – 14 karat bileşim aralığında yer alan numunelerin tümünde 350 ve 400 °C sıcaklıkta 1 saatlik ısıt işlem sonrası, kroma değerlerinde orjinal değerlere doğru bir azalma ortaya çıkmaktadır. Bu azalış malzemelerde sözkonusu sıcaklık aralığında ikinci bir mikroyapı değişiminin ortaya çıkmaya başladığını göstermektedir. Daha

sonraki bölümlerde ele alınacağı üzere bu faz dönüşümü tanelerin irileşmesi ile kendini göstermektedir.

İlk Renk	250 C	300 C	350 C	400 C
8K Beyaz				
9K Beyaz				
10K Beyaz				
14K Beyaz				
18K Beyaz				

Şekil 5.17. Beyaz altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası renklerinde meydana gelen değişiklikler

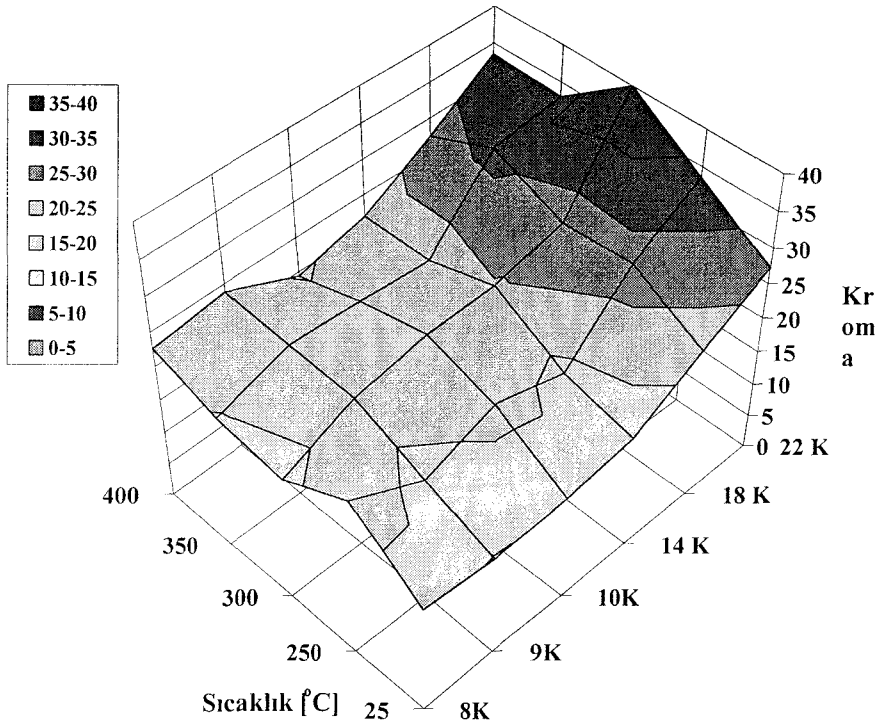


Şekil 5.18. Beyaz renkli alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri sonrasında oksit tabakadan arındırılmış yüzeylerde kroma değişim grafiği

Beyaz renkli alaşımların kromalarında uygulanan ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak oluşan değişimler şekil 5.18’de görülmektedir. Şekilden görüldüğü üzere, bu alaşım grubunda tüm kararlarda 300 °C’ye kadar olan sıcaklıklarda kroma değerinde yükselme gerçekleşirken, 350 °C’de kroma değerleri tekrar azalmakta ve 400 °C’ta tekrar artış yönünde hareket etmektedir. Özellikle beyaz alaşımlarda kroma değerinin kritik olması nedeniyle ($6 < \text{kroma} > 10$) önemle dikkat edilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Beyaz renkli alaşımların ısıtma işleminde sıcaklığın $< 300^{\circ}\text{C}$ olarak seçilmesi gerektiği kroma değerlerinin değerlendirilmesiyle açıkça görülmektedir. Altın alaşımları içinde kroma değerinin en kritik olduğu alaşım grubu beyaz alaşımlardır ve bu grupta yer alan takıların canlı, parlak ve özellikle kıymetli taş işçiliği olanların belirli bir beyazlık değerinin altında kalması istenmemektedir. Bu nedenle beyaz alaşımların ısıtma işleminde uygulanacak sıcaklık, mikro yapının sağlanması yanı sıra mutlaka renk faktöründe düşünülerek mümkün olduğunca düşük seçilmeli veya mümkün olan minimum süre içinde ısıtma işlem gerçekleştirilmelidir.

İlk Renk	250 C	300 C	350 C	400 C
8K Kırmızı				
9K Kırmızı				
10K Kırmızı				
14K Kırmızı				
18K Kırmızı				
22K Kırmızı				

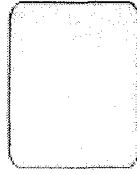
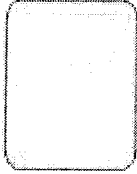
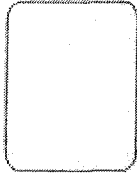
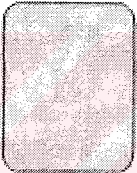
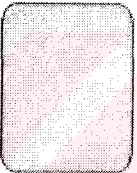
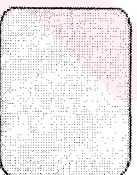
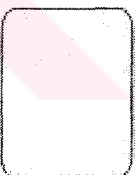
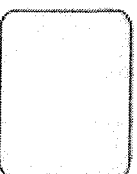
Şekil 5.19. Kırmızı altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası renklerinde meydana gelen değişiklikler



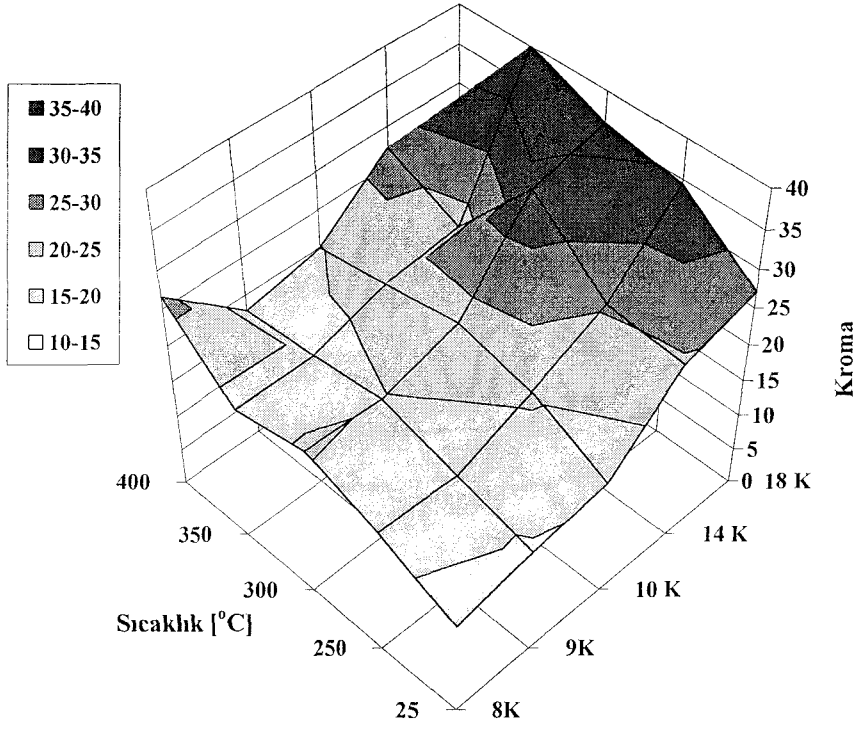
Şekil 5.20. Kırmızı renkli alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri sonrasında oksit tabakadan arındırılmış yüzeylerde kroma değişimi

Kırmızı renkli alaşımların yüksek sıcaklık işlemleri sonucu renklerinde oluşan değişim incelendiğinde, bu renk grubuna dahil alaşımların kromalarının ısıtılma işlemi fazla değişmediği ve 18 karata kadar olan alaşımların aynı kroma aralığında kaldığı görülmektedir. Sadece 22 K kırmızı alaşımın 300 °C'ta kromasında bir yükselme söz konusu olmakta ve bu yükselişte artan işlem sıcaklığı ile beraber orjinal kroma aralığına doğru azalış göstermektedir.

Kırmızı renkli alaşımların bileşimleri incelendiğinde bu alaşımların 2 bileşenli oldukları ve alaşım sisteminin yeralan katı eriyiği yapan AuCu alaşımları olduğu görülmektedir. Bu alaşım grubunda faz bileşimi ikili denge diyagramında %Cu oranına bağlı olarak değişim gösterdiği ve 3 farklı arayer katı eriyiği oluşturabilmesine rağmen bu arayer bileşikleri arasında geçişim 8-14 K alaşımları arasında sadece 9-10 karat aralığında kritik değer taşıdığı bilinmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi aşırı tavlama sıcaklık bölgesi olan 400 °C'de en şiddetli kroma azalması 18 karatlık alaşımda meydana gelmekte ve bu alaşım bileşimi normal döküm kroma değerlerine yaklaşmaktadır.

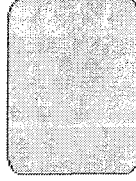
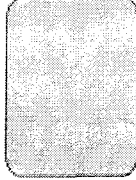
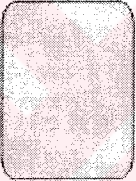
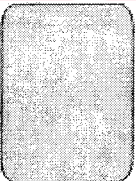
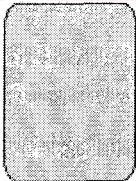
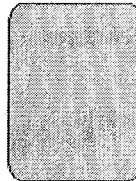
	İlk Renk	250 C	300 C	350 C	400 C
8K Yeşil					
9K Yeşil					
10K Yeşil					
14K Yeşil					
18K Yeşil					

Şekil 5.21. Yeşil altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası renklerinde meydana gelen değişiklikler

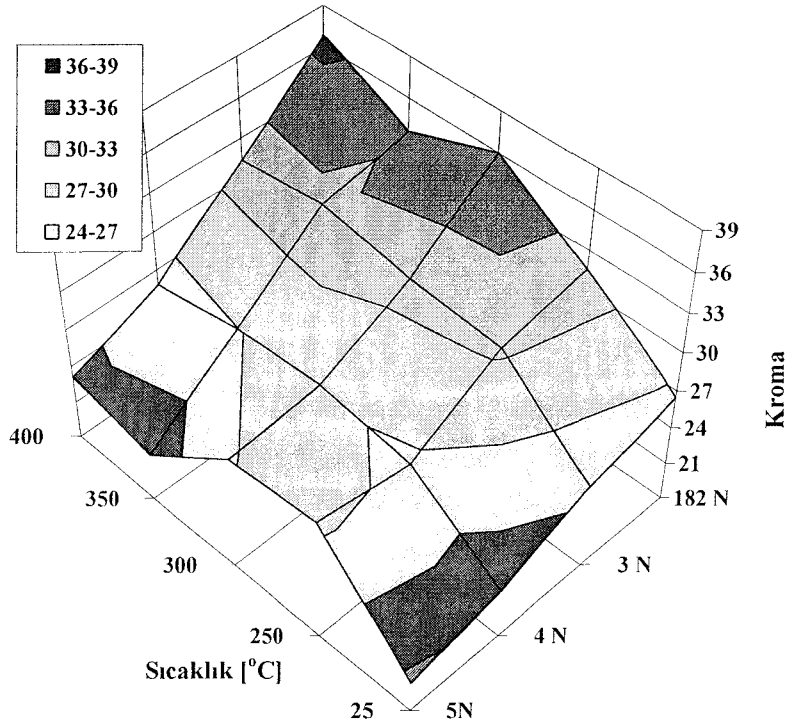


Şekil 5.22. Yeşil renkli alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri sonrasında oksit tabakadan arındırılmış yüzeylerde kroma değişimi

Yeşil altın alaşımları, farklı renk grupları içinde renk kroması ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak önemli değişimler gösteren grubu teşkil etmektedir. Şekil 5.21’den görüldüğü gibi 250 °C’den başlayarak tüm alaşımların kroma değerleri öncelikle yükselme eğilimindedir. 8 K alaşımı 300-350 °C aralığında bir azalma göstermekle beraber 400 °C’de, 300 °C’de gösterdiğinden daha şiddetli bir yükselme sergilemektedir. 9 karatlık alaşım işlem sıcaklığına bağlı olarak kroma değerinde düzenli bir artış göstermekte ancak artış değeri diğerlerine oranla çok yavaş gerçekleşmektedir. 10 karatlık yeşil altının ısıtılma sıcaklığında davranışını 9 karat ile benzetmek olası iken, 14 karatlık alaşım bu grup içinde en farklı kroma değişim karakteristiği göstermektedir. 300 °C’de maksimum değere ulaşırken 18K’nın orjinal renginden daha yüksek bir kromaya sahip olmakta bu özelliğini 350 °C’de yitirirken 400 °C’te tekrar kazanmaktadır. Ancak 300 ve 400 °C’lerde gerçekleşen bu değişimlerin mekanizma açısından farklı olduğu, bu renk grubuna ait mekanik özellik grafiklerinin tümünde göze çarpmaktadır. Örneğin bu grup içinde en yüksek sertlik, % uzama ve kopma mukavemeti değerleri bu alaşım bileşimi ile elde edilmektedir.

İlk Renk	250 C	300 C	350 C	400 C
18K 2N				
18K 3N				
18K 4N				
18K 5N				

Şekil 5.23. 18K N serisi altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası renklerinde meydana gelen değişiklikler



Şekil 5.24. N serisi renkli alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri sonrasında oksit tabakadan arındırılmış yüzeylerde kroma değişimi

Farklı renklerdeki altın alaşımları içinde özel bir renk grubunu oluşturan “N” serisi alaşımlar, önceki bölümlerde ele alındığı gibi sadece AuAgCu üçlü alaşım sisteminde artan N sayısına bağlı olarak alaşım bileşiminde azaltılan gümüş miktarının, bakır ile ikamesi sonucu oluşturulmaktadır. Bu alaşımların hazırlanmasında, renk özellikleri uluslararası standartlarca belirlenmiş olduğundan her alaşımın aynı zamanda uluslararası tanımlı bir renk olmasından dolayı herhangi bir katkı elementi sözkonusu olamamaktadır. Bu nedenle bu alaşım grubunun yaşlandırma işlemleri sonrası kroma değerleri düzenli bir değişim göstermektedir. Şekil 5.24’ten görüldüğü gibi kroma değeri 2 N den 5 N’e doğru tüm sıcaklıklarda düzenli olarak azalma göstermektedir. Şekilden de görüleceği gibi 2 N’in kroma değerinde, sıcaklığa bağlı farklı kroma değerleri sözkonusuyken, 5N’de kayda değer bir değişim görülmemektedir. Bu alaşım grubunda 2 N’den 5N alaşımına doğru inceleme yapıldığında altın alaşımlarında bakır ve gümüşün renk üzerindeki etkisini incelemek mümkün olmaktadır. Şekil 5.23’ten görüldüğü gibi kimyasal bileşim açısından gümüş miktarı azalıp alaşıma aynı miktar bakır ilave edildiği zaman kroma değeri düzenli olarak azalma göstermektedir. Yine aynı şekilde azalan gümüş miktarı

bakır ile ikame edildiğinde alaşımın ısıtılma sıcaklığına olan hassasiyeti kaybolmaktadır.

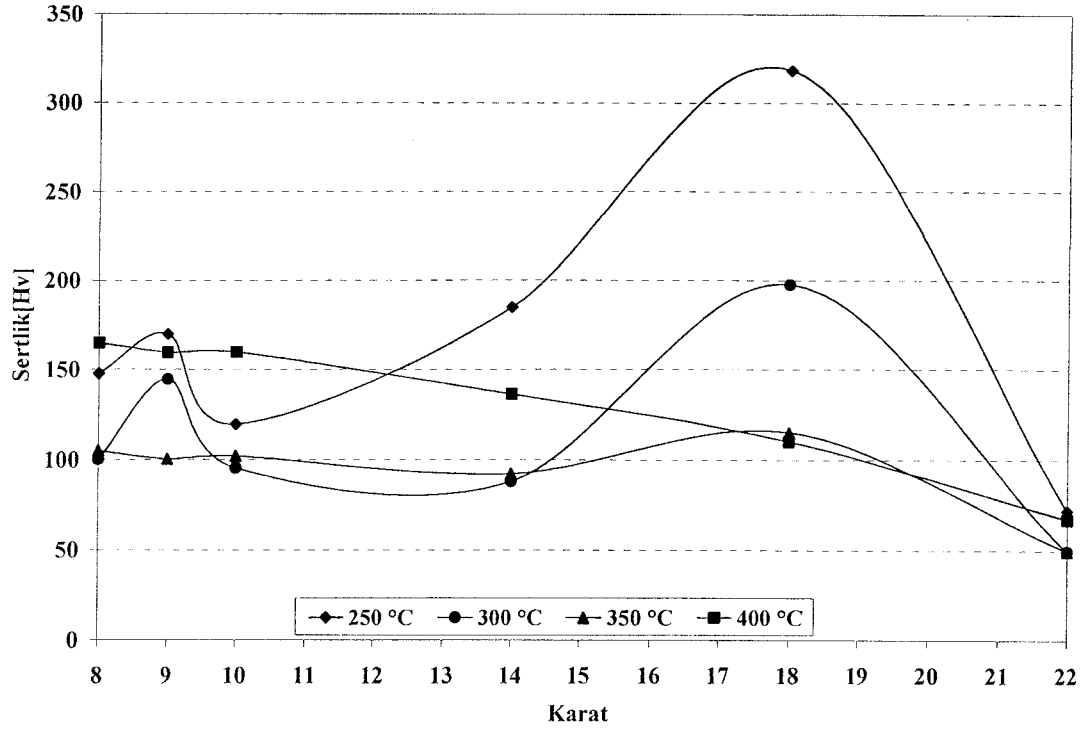
5.4.1. Sertlik

Altın alaşımlarının 250, 300, 350 ve 400 °C sıcaklıklarında 1 saat yaşlandırılması sonucu ölçülen mikro sertlik değerleri Tablo 5.3.'te verilmiştir.

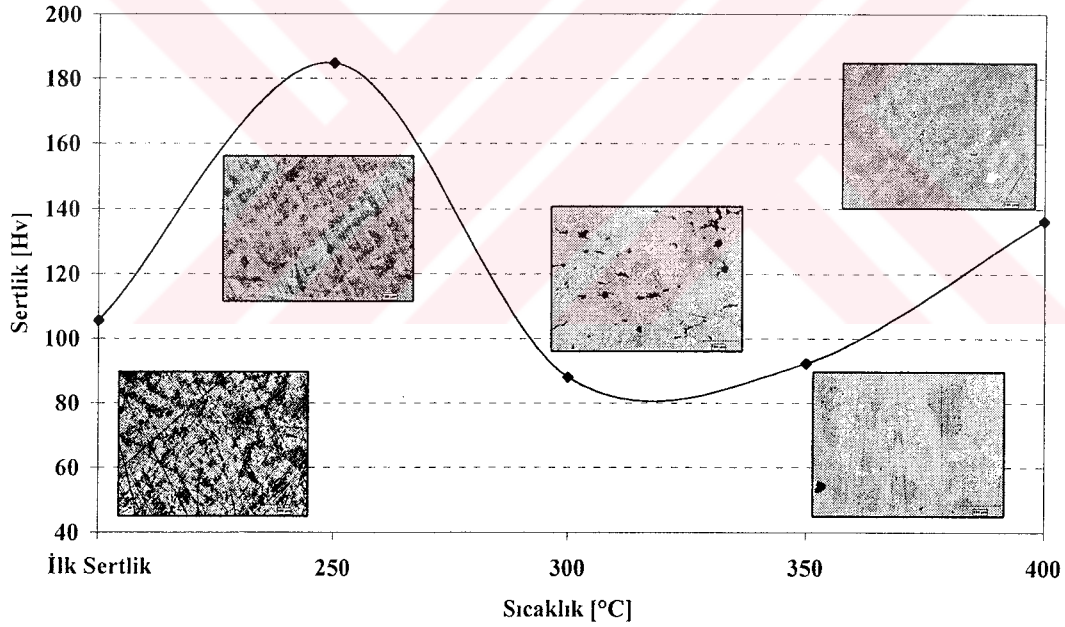
Tablo 5.3. Altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri

Karat	Renk	Sertlik [Hv]				
		Yaşlandırma Sıcaklığı [°C]				
		İlk Sertlik	250	300	350	400
8	Sarı	87,2	147,7	100,1	104,9	164,9
8	Beyaz	128,1	165,8	125,6	123,7	162,6
8	Kırmızı	74,3	94,4	75,6	70,4	105,2
8	Yeşil	94,6	154,3	110,0	110,7	169,6
9	Sarı	79,8	169,7	144,5	100,4	159,5
9	Beyaz	111,6	184,2	122,8	126,5	171,9
9	Kırmızı	69,7	99,0	62,6	67,3	97,9
9	Yeşil	125,4	163,3	97,4	109,0	150,4
10	Sarı	72,8	119,5	95,4	102,0	159,6
10	Beyaz	127,0	184,5	124,1	117,1	192,6
10	Kırmızı	71,9	114,0	67,7	72,0	165,3
10	Yeşil	117,8	170,6	126,2	117,5	168,9
14	Sarı	105,5	184,8	88,1	92,4	136,3
14	Beyaz	153,9	238,4	142,8	151,1	245,7
14	Kırmızı	82,5	157,1	116,6	117,8	103,9
14	Yeşil	135,6	237,1	148,5	132,7	272,1
18	Sarı	159,4	318,3	197,4	115,0	110,0
18	Beyaz	141,8	194,6	113,5	116,3	233,0
18	Kırmızı	135,2	311,6	238,2	137,9	180,8
18	Yeşil	98,4	153,0	88,4	75,6	190,6
18	2N	109,3	182,0	123,2	95,3	146,7
18	3N	131,2	257,6	197,0	117,0	155,1
18	4N	147,3	327,0	208,3	159,6	183,7
18	5N	159,2	368,9	216,3	208,1	191,9
22	Sarı	50,4	71,9	49,4	49,6	67,2
22	Kırmızı	65,0	99,1	61,5	59,4	91,3

Yaşlandırma deneyine tabii tutulan numunelere ait sertlik değerleri, sırasıyla sarı, beyaz, kırmızı ve yeşil altın alaşımları için şekil 5.25.a ve b - 5.29'da yaşlandırma sıcaklığına bağlı olarak verilmiştir.



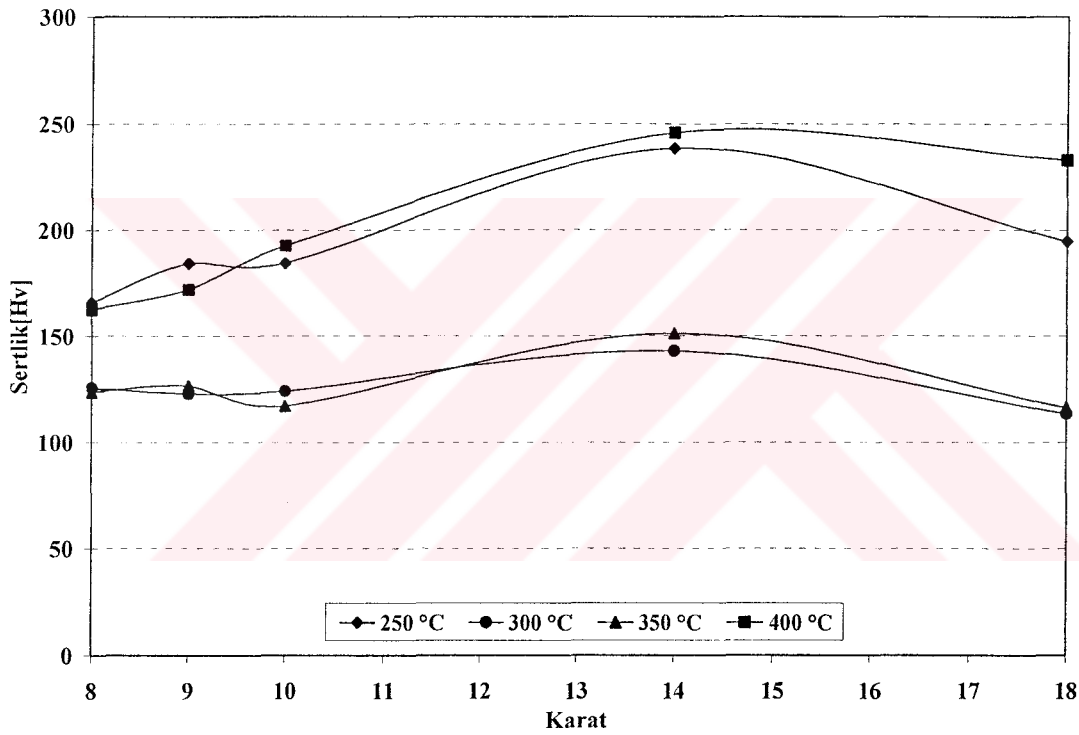
Şekil 5.25.a Sarı altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri.



Şekil 5.25.b 14 K sarı alaşımın ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak sertlik değişimi ve mikroyapılar (1 saat, atmosfer koşulları,)

Sarı altın alaşımlarının yaşlandırma sonucu sertliklerinde, ilk sertlik değerlerine göre belirgin bir artış söz konusudur (Tablo 5.1, Şekil 5.25.a). Şekilden de görüldüğü gibi 18K altın alaşımına ait sertlik değerlerinde 400 °C sıcaklığı hariç bir yükseliş mevcuttur. 22K alaşımda ölçülen sertlik değerlerinin alaşım bünyesindeki alaşım

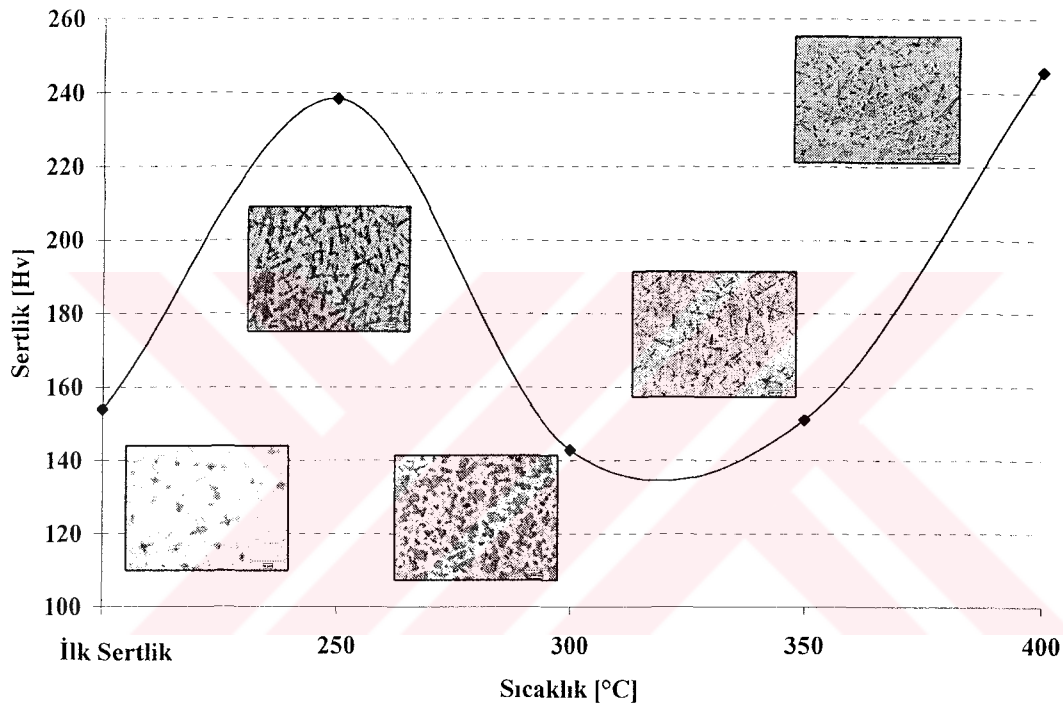
elementlerinin %'sinin azalması ve Au içeriğinin artışına bağlı olarak düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca sarı altın alaşımlarının kimyasal bileşiminde yer alan Ag, Cu, Zn, Si ve diğer iz elementlerinin yaşlandırma sonucu alaşıma kazandırılan sertlik üzerinde önemli bir etkisi mevcuttur. Farklı sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma deneyleri sonucu mikro yapıda gerçekleşen değişimler izlendiğinde, 300°C'a kadar olan sıcaklıklarda öncelikle döküm yapısının kaybolduğu ve malzemenin homojen bir mikroyapıya dönüştüğü görülmektedir. Bu faz dönüşümleri 350 ve 400°C sıcaklıklarında artan sıcaklığı paralel olarak değişim göstermemekte sadece alaşımın tane boyutunda artış gözlenmektedir. Şekil 5.25.a'dan görüldüğü gibi sarı renkli altın alaşımlarının sertliğinde en yüksek artış 250°C'ta gerçekleşmektedir.



Şekil 5.26.a. Beyaz altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri.

Şekil 5.26.a'daki beyaz altın alaşımlarına ait diyagramdaki artan karat değeri ile farklı sıcaklıklardaki sertlik eğrilerinde 14K alaşımına kadar linear bir artış görülmektedir. 14K beyaz alaşımlar için yaşlandırma sonrası en yüksek sertlik değerleri ölçülmüş olup, kimyasal bileşim açısından da Zn içeriği en yüksek olan bu alaşımda Zn'un yaşlandırmaya olan olumlu etkisi literatür incelemeleri ile de desteklenmektedir. 18K beyaz alaşımlarda yaşanan sertlik düşüşü çinko içeriğinin karat artışına bağlı olarak azalmasıyla açıklanabilmektedir. Beyaz alaşımlar içerisinde yer alan alaşım elementleri incelendiğinde ise, sırasıyla Cu, Ni, Zn, Si ve

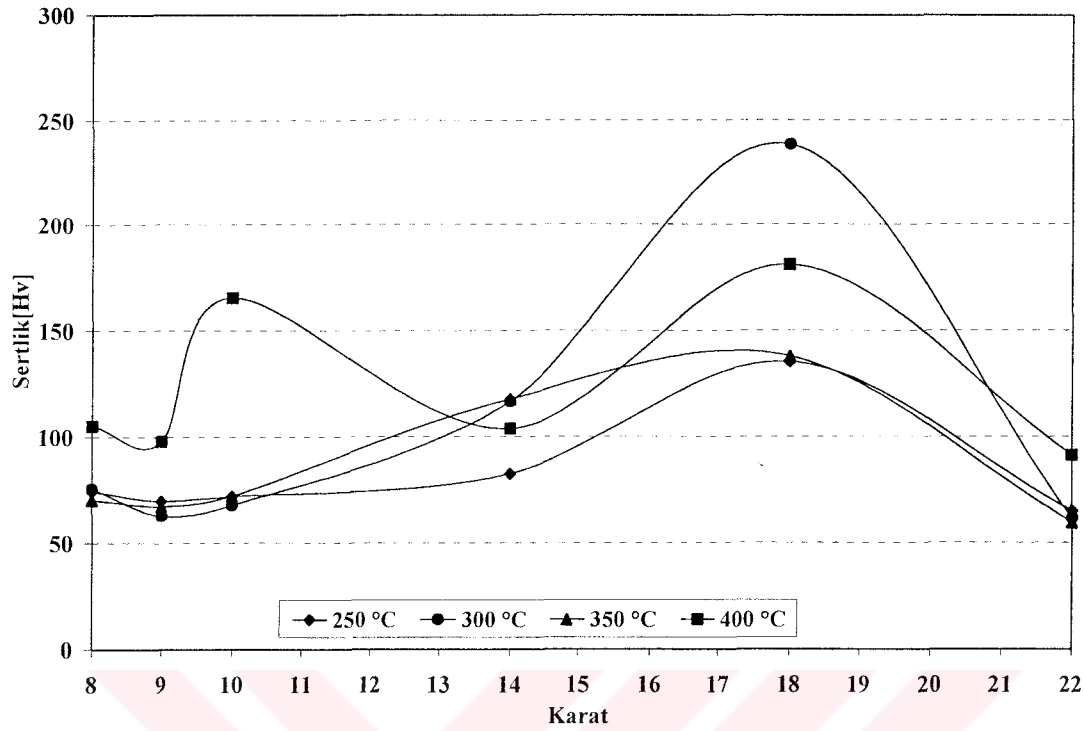
diğer iz elementlerinin geldiği görülmektedir. Bu iz elementleri %0.X oranında genellikle tane küçültücü ve sertleştirici olarak ilave edilmektedirler. Şekil 5.26.a incelendiğinde beyaz alaşımların 300-350°C aralığında, yaşlanma sertleşmesi özelliği gösterdiği ve bu sıcaklık değerlerinde elde edilen sertlik değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Diğer taraftan 250°C sıcaklığında yapılan sertleştirme işlemi sıcaklığın yetersizliği nedeniyle fazla etkin olamamaktadır. Buna karşın 400°C sıcaklığında yapılan yaşlandırma işleminde ise sıcaklığın yüksek olması nedeniyle aşırı tavlama gerçekleşmekte, ve büyüyen tane boyutuna bağlı olarak sertlik değerleri yaşlandırma sıcaklık aralığına göre düşük kalmaktadır.



Şekil 5.26.b 14 K beyaz alaşımının ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak sertlik değişimi ve mikroyapılar (1 saat, atmosfer koşulları,)

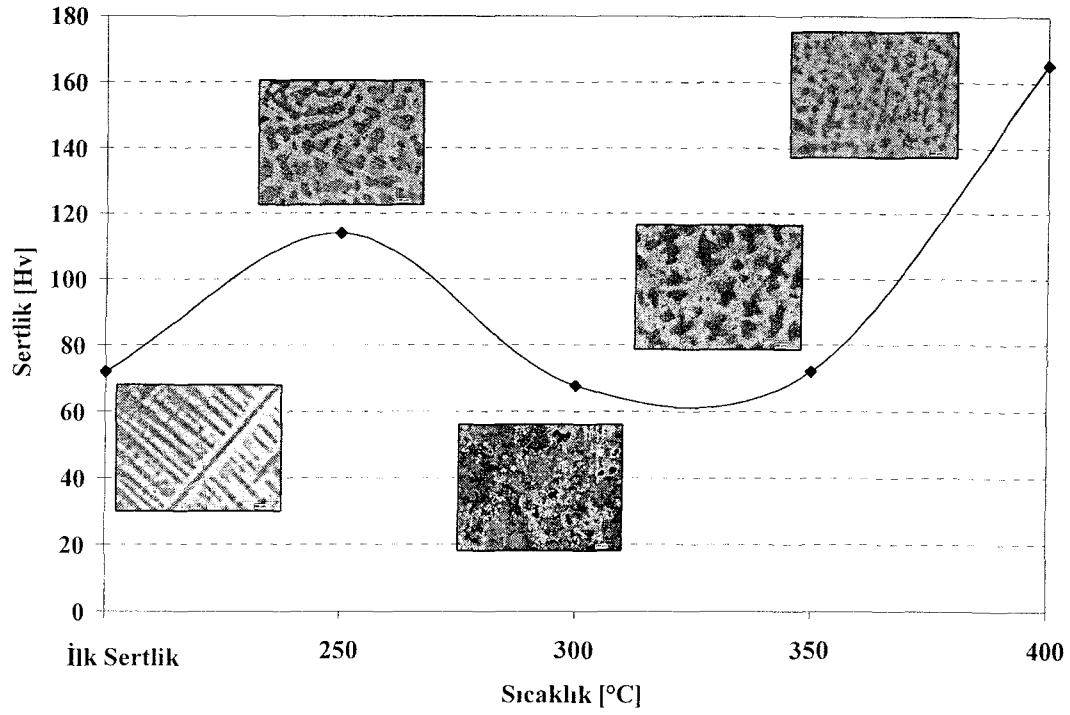
Şekil 5.26.b den görüldüğü gibi 250°C'ta sertlik değeri 238 Hv ye ulaşırken, orjinal malzemenin mikro yapısında önemli bir değişim meydana gelmekte ve bileşimde bulunan bakırın altınla oluşturduğu stokiometrik AuCu fazı yanı sıra nikelce zengin fazlar ince taneseli yapılar olarak ikinci faz bölgesini oluşturmaktadırlar. 300°C'ta koyu kahverengi görülen alanlarda büyüme meydana geldiği ve mikro yapının homojenleşmeye başladığı görülmektedir. Bu değişime bağlı olarak sertlik değeri döküm sertliğinin de altına düşmektedir. Daha sonra artan sıcaklıkla beraber, mikro

yapıda segregasyonlar görülmekte ve bunun sonucu olarakta malzemenin sertliği ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak artmaktadır.



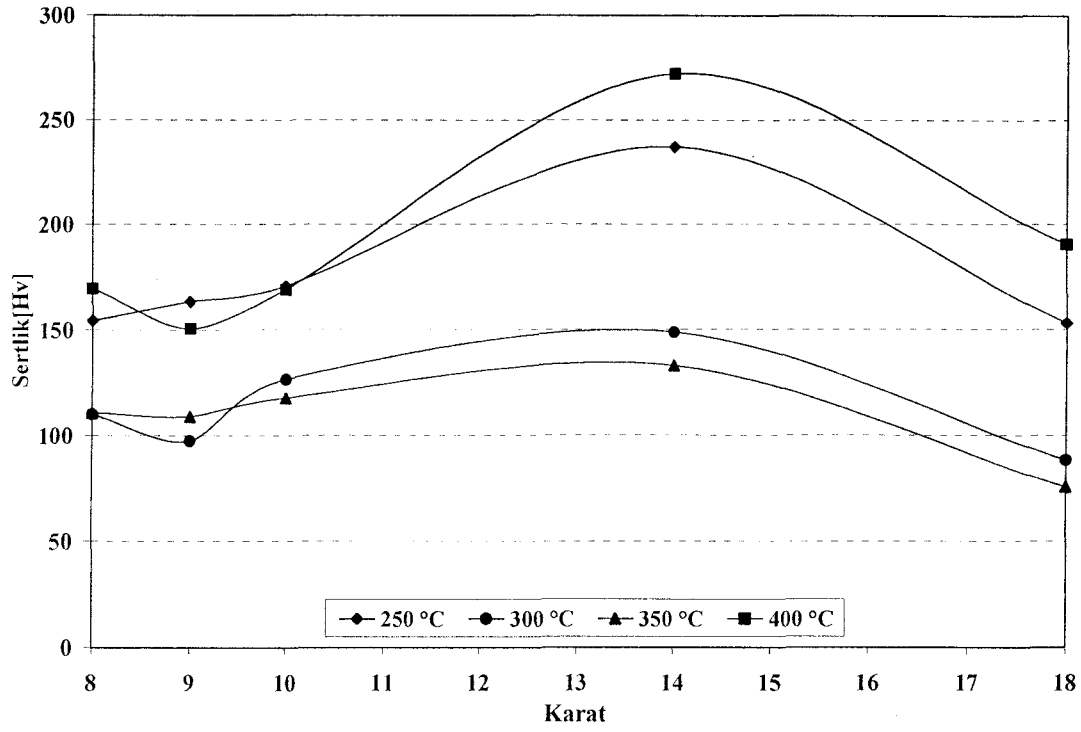
Şekil 5.27.a. Kırmızı altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri.

Kırmızı altın alaşımlarının farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen yaşlandırma deneyleri sonucunda 8K ile 22K arasındaki alaşımları için ölçülen sertlik değerleri şekilden de görüldüğü üzere (400 °C –Sertlik Eğrisi hariç) artan karat değeri ile yükselmekte olup (18K’ a kadar), şekil 5.25.a’da verilen sarı altın alaşımlarının grafiğine benzer bir davranış göstermektedirler. 18 K Kırmızı alaşımların sertlik değerleri diyagram yardımıyla irdelendiğinde, ölçülen yüksek sertlik değerlerinde diğer kırmızı alaşımların bünyesinde yer almayan Ni, Ag ve Zn’un etkileri oldukça fazladır. 22K alaşımda görülen sertlik düşüşünde en büyük etken olarak alaşımın kimyasal bileşimi ön plana çıkmaktadır. Kırmızı altın alaşımlarının kimyasal bileşiminde yer alan elementler ise, Cu ağırlıklı olup diğer iz elementlerini de içermektedir. 18 K kırmızı altının sertleşme mekanizmasınsa önceki bölümlerde ele alındığı gibi karışım kristal boşluğunun büyümesine bağlı olarak stokiometrik AuCu ara kimyasal bileşiğinin oluşması ısı işlemle sertleştirme de temel etken olarak rol almaktadır.

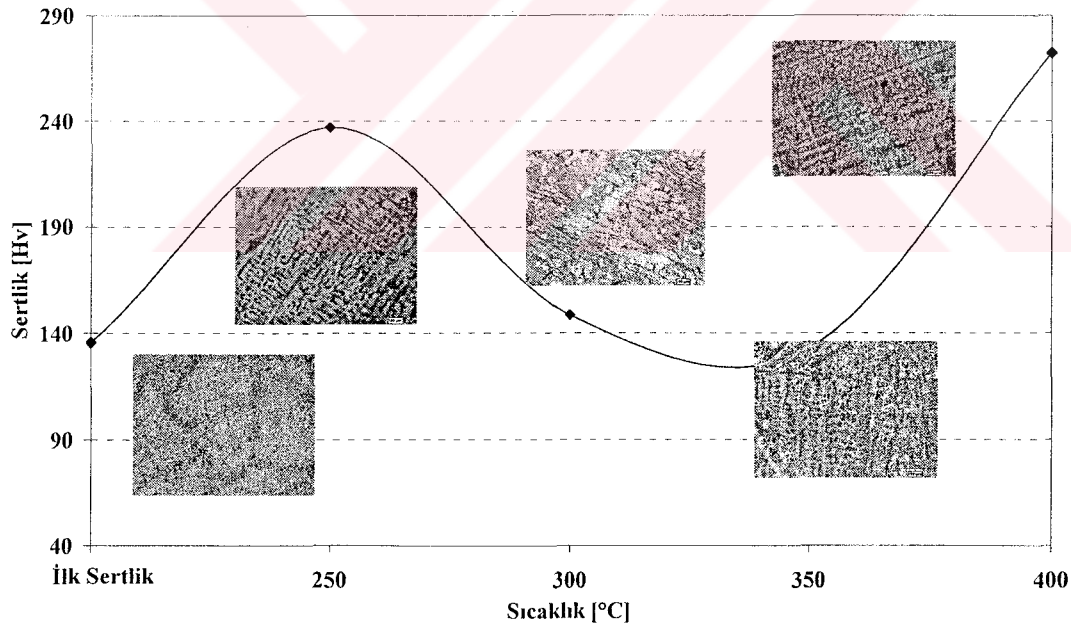


Şekil 5.27.b. 10 K kırmızı alaşımın ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak sertlik değişimi ve mikroyapılar (1 saat, atmosfer koşulları)

Şekil 5.27.b üzerinde yaşlandırma sertlikleri ile beraber malzemelerin mikro yapıları da görülmektedir. Mikro yapılardaki değişim incelendiğinde, 250°C'den itibaren malzemenin iç yapısında homojenizasyonun başladığı ve buna paralel olarak da sertlikte azalmanın olduğu, 400°C'de ise malzemede segregasyona bağlı olarak oluşan çökelme etkisiyle sertlikte tekrar bir yükselmenin ortaya çıktığı görülmektedir.



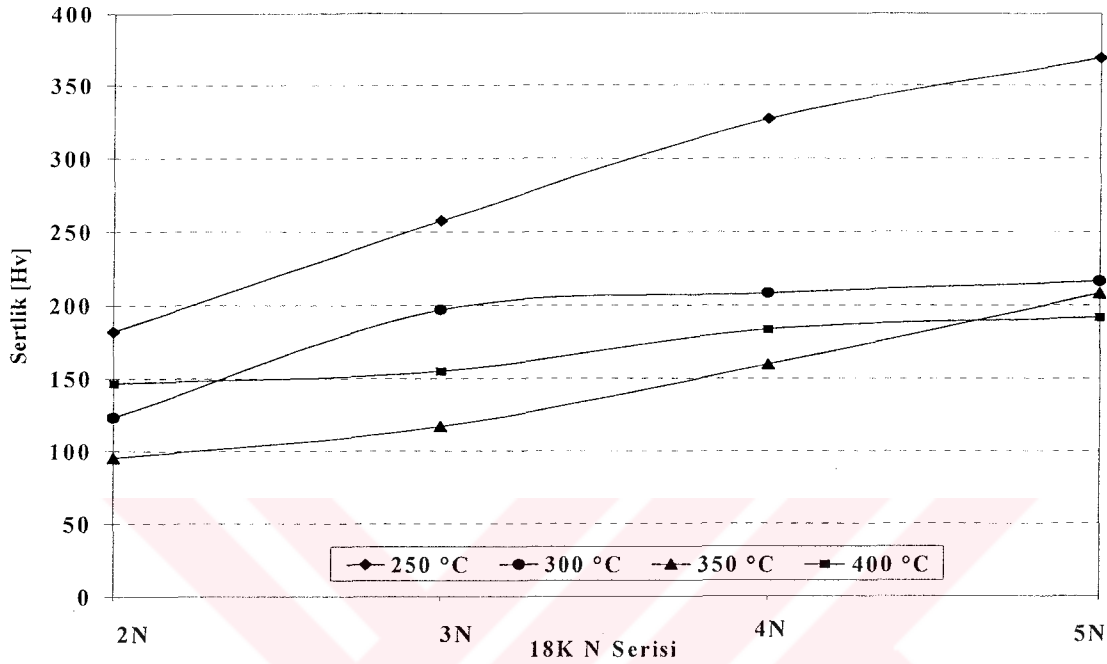
Şekil 5.28.a. Yeşil altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri.



Şekil 5.28.b. 14 K yeşil alaşımın ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak sertlik değişimi ve mikroyapılar (1 saat, atmosfer koşulları,)

Şekil 5.28.a'daki yeşil altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri incelendiğinde, kimyasal bileşim açısından kırmızı altın alaşımlarına benzerlik

gösteren bu alaşımlarda diğer Sertlik-Karat diyagramlarında da tespit edildiği üzere artan karat değeri ile 14K' a kadar sertlikte artış göze çarpmaktadır. Kimyasal bileşim açısından temel bileşen olarak Ag, Cu ve diğer iz elementlerini içeren yeşil altın alaşımlarında 18 K'ta görülen düşüş alaşımında artan altın yüzdesi ile açıklanabilmektedir.



Şekil 5.29. 18K N serisi altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası sertlik değerleri.

Şekil 5.29'da görülen 2N, 3N, 4N ve 5N alaşımlarında kimyasal bileşimdeki Cu oranı artışına bağlı olarak sertlik artışı söz konusudur. Bu alaşımların 250°C'ta ısıtılması ile sertleştirilebildiği görülmektedir. Bu alaşım grubunda sertleşme mekanizması literatürde verilen bilgilere göre, yaşlanma temeli üzerinden gerçekleşmeyip, etkin mekanizma sıcaklığın etkisi ile karışım kristal boşluğunun bulunduğu bölgede termodinamiksel olarak tek fazlı bölgelerin stabil olmayışları ve stokiometrik α -AuCu arakimyasal bileşiğinin oluşması şeklinde açıklanmaktadır [35].

5.5. Çekme Deneyi Sonuçları

Tez kapsamında incelenen farklı renk ve karattaki altın alaşımların mekanik özelliklerinin belirlenmesine yönelik olarak yapılan çekme deneyi sonuçları tablo 5.4'te verilmiştir.

Yapılan incelemeler sonucunda, sarı renk grubuna dahil altın alaşımlarında çekme mukavemeti 8 – 14 K aralığında artan altın miktarı ile artış göstermekte olup, 18 ve 22 karat alaşımlarda azalma yönünde bir davranış göstermektedir. Bu alaşım grubuna % uzama açısından bakıldığında, 10 K istisna olmak üzere artan altın içeriği ile doğrusal olarak % uzamanın arttığı görülmektedir.

Beyaz altın grubuna dahil alaşımlar ise artan karat değeriyle birlikte birbirine yakın çekme mukavemeti değeri verirken, bu alaşımlarda yaklaşık %4 uzama değeri hesaplanmıştır. 18 K alaşımlarda % uzama değeri diğer alaşımlara göre % 100 daha yüksektir. Bunun en önemli nedeni katılaşma esnasında AuNi ikili faz doğrusunda oluşan karışım kristal bölgesi dışındaki tek fazlı saf yakın metal bölgelerinin oluşmasına bağlı olarak serbest kalan altın fazının özellikle üçlü sistemin diğer komponenti olan bakır ile stokiometrik α -AuCu fazı oluşturmasıdır. Bu faz düzenli kristal yapıya sahip yeralan katı eriyiği olduğundan malzemenin % uzama özellikleri iyileşmektedir.

Tablo 5.4. Altın alaşımlarının çekme deney sonuçları.

Numune	F _{max} [kg]	Çekme Mukavemeti [kg/mm ²]	Uzama [%]	Numune	F _{max} [kg]	Çekme Mukavemeti [kg/mm ²]	Uzama [%]
8K Sarı	290,00	11,60	3,80	8K Kırmızı	500,00	20,00	54,30
9K Sarı	380,00	15,20	4,30	9K Kırmızı	470,00	18,80	52,30
10K Sarı	382,50	15,30	9,80	10K Kırmızı	615,00	24,60	59,00
14K Sarı	410,00	16,40	6,00	14K Kırmızı	667,50	26,70	66,80
18K Sarı	315,00	12,60	7,00	18K Kırmızı	330,00	13,20	5,70
22K Sarı	225,00	9,00	17,50	22K Kırmızı	267,50	10,70	11,70
8K Beyaz	415,00	16,60	3,70	8K Yeşil	602,50	24,10	57,30
9K Beyaz	400,00	16,00	4,00	9K Yeşil	700,00	28,00	20,00
10K Beyaz	460,00	18,40	4,80	10K Yeşil	743,00	29,72	18,30
14K Beyaz	482,50	19,30	4,30	14K Yeşil	810,00	32,40	35,70
18K Beyaz	757,50	30,30	8,80	18K Yeşil	532,50	21,30	34,20
18 K 2N	527,50	21,10	22,67				
18K 3N	597,50	23,90	16,83				
18K 4N	735,00	29,40	11,33				
18K 5N	657,50	26,30	8,67				

Kırmızı renkli alaşımların çekme deneyi sonuçlarına göre, 14K değerinde maksimum çekme mukavemetine sahip olacak şekilde bir maksimum değere ulaşmaktadır. Bu alaşımlarda işlenebilme özelliği en yüksek olan alaşımın 18 K olduğu bilinmesine rağmen 14K alaşımının maksimum çekme dayanımı göstermesi, tamamen renk özelliklerinin sağlanması amacıyla 18 K alaşımlarına % 0,2 Ni ve % 1,9 Zn ilave edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle 18 K alaşımlarının çekme dayanımı azalırken % uzama değeri de diğer grup alaşımlarından farklı olarak % 50'lerden %6'lara düşebilmektedir.

Yeşil renkli alaşımlar, farklı renkli alaşımlar içinde karata bağımlı olarak mekanik özelliklerin düzenli değişim gösterdiği renk grubunu oluşturmaktadır.

N serisi altın alaşımlarında, 1N' den 5N'e doğru % uzama değerleri düzenli bir azalma göstermektedir. Bu alaşım grubunda 1N'den 5N'e doğru kimyasal bileşimdeki denge azalan gümüş miktarının bakır ile ikamesiyle sağlanmaktadır. Bir başka deyişle % 15'ten az gümüş içeren AuCuAg üçlü sistemlerinde % uzama direkt olarak gümüş oranına bağlıdır. Çekme dayanımları da 21 – 29 kg/mm² aralığındadır.

Tablo 5.5'te 14 K sarı, kırmızı ve beyaz alaşımlara ait tekrarlı çekme deney sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.5.'teki 14 K sarı alaşımlarda, 4 farklı numune ile yapılan çekme deneyleri sonucunda bu alaşımların 18,9 kg/mm² çekme mukavemetine ve %5,5 uzama değerine sahip oldukları bulunmuştur. Farklı numunelerden elde edilen sonuçlar çok düşük salınım değerlerine sahiptirler.

14 K beyaz alaşım grubuna ait 9 numune üzerinde gerçekleştirilen çekme deneyleri ile hesaplanan ağırlıklı çekme dayanımı değeri 29,10 kg/mm² ve uzama değeri %5,20 dir. Beyaz alaşımlarda farklı numunelerde elde edilen değerler çekme dayanım değerleri 19 – 33 kg/mm² aralığında ve % uzama da 2,46 – 9,14 aralığında salınım göstermektedir.

14 K kırmızı numunelerle (7 adet) yapılan çekme deneylerinde bu alaşımların ağırlıklı ortalama olarak 26,87 kg/mm² çekme dayanımı ve % 57,6 uzama değerine sahip oldukları belirlenmiştir. Bu seri alaşımlarda elde edilen gerek çekme

mukavemeti gerekse % uzama değerleri tekrarlı kabul edilecek oranda birbirine yakındır.

Tablo 5.5. 14 K sarı, kırmızı ve beyaz renkli alaşımların tekrarlı çekme deneyi sonuçları

Numune	Akma Mukavemeti [N/mm ²]	Çekme Mukavemeti [kg/mm ²]	Kopma Mukavemeti [kg/mm ²]	F _{max} [kg]	Uzama [%]
14K Sarı	15,20	15,64	20,15	470,08	3,13
14K Sarı	20,84	20,84	15,73	214,72	4,46
14K Sarı	19,92	22,14	16,14	765,96	9,29
14K Sarı	16,43	16,89	15,10	375,27	5,17
14K Kırmızı	14,52	26,67	22,82	143,73	56,30
14K Kırmızı	14,59	24,90	18,06	125,43	39,84
14K Kırmızı	15,50	26,75	22,70	299,84	52,34
14K Kırmızı	16,70	26,86	23,88	612,23	58,99
14K Kırmızı	16,43	26,93	25,10	626,81	62,67
14K Kırmızı	17,21	28,17	25,87	1257,18	62,78
14K Kırmızı	16,06	27,84	23,37	1262,37	70,27
14K Beyaz	19,66	32,86	25,51	159,33	3,05
14K Beyaz	-	29,30	29,21	149,15	2,46
14K Beyaz	30,95	31,93	24,16	326,74	5,28
14K Beyaz	27,57	27,64	24,34	324,92	3,31
14K Beyaz	29,38	30,26	22,21	756,31	6,38
14K Beyaz	-	19,09	18,13	477,08	3,59
14K Beyaz	-	26,37	25,58	659,06	4,92
14K Beyaz	29,38	32,87	32,25	1634,71	9,14
14K Beyaz	30,12	31,95	31,41	1549,14	8,66

Tablo 5.4'te verilen çekme deneyi sonuçları İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.5'te verilen ve 14 karat numunelerde tekrarlı olarak gerçekleştirilen çekme deneyleri ise Kutlu Mümessillik Ltd. Firmasında Zwick marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği altın alaşımlarından, beyaz altın alaşımlarının sertlik değerinin 128-154 Hv, sarı altın alaşımlarının sertlik değerinin 72-159 Hv, kırmızı altın alaşımlarının sertlik değerinin 65-135 Hv ve yeşil altın alaşımlarının sertlik değerinin 94-136 Hv arasında olduğu tespit edilmiştir.
2. Altın alaşımlarının alerjen özelliklerinin tespitine yönelik gerçekleştirilen nikel çözünürlüğü deneylerinde, 8,9,10,14 ve 18 karat beyaz altın alaşımlarının nikel çözünürlük sonuçları sırasıyla 61.57, 58.26, 2.48, 4.55, 2.27 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hafta}$ olarak bulunmuştur.
3. CIELAB sistemine göre renkleri belirlenen altın alaşımlarının yaşlandırma sonrası ölçülen renk değerleri karşılaştırılmak suretiyle farklı sıcaklıklarda (250,300, 350 ve 400 °C) oksidasyonun renk üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla renk stabilitesinin bozulduğu saptanmıştır, karat arttıkça sıcaklık etkisinin daha belirginleştiği görülmüştür.
4. Yaşlandırma deneyleri sonucunda genel bir sonuç olarak 250-300 °C sıcaklık aralığı sertlikte en yüksek artışın sağlandığı optimum yaşlandırma sıcaklığı olarak bulunmuştur.
5. Altın alaşımlarının çekme deneyleri sonucunda;
 - Sarı altın alaşımları için çekme mukavemeti 9-16,40 kg/mm^2 , % uzama 3,80-17,5
 - Beyaz altın alaşımları için çekme mukavemeti 16-30,30 kg/mm^2 , % uzama 3,70-8,80

- Kırmızı altın alaşımları için çekme mukavemeti 10,70-26,70 kg/mm², % uzama 5,70-66,80
 - Yeşil altın alaşımları için çekme mukavemeti 24,10-32,40 kg/mm², % uzama 18,30-57,30
- değerleri bulunmuştur.

Öneriler

İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen verilerin tekrarlılığı sağlanmıştır. Ayrıca ortak çalışmanın yürütüldüğü GOLDAŞ Kuyumculuk San. İth. ve İhr. A.Ş, bu çalışmanın sonuçlarını endüstriyel uygulanabilirlik açısından değerlendirebilecektir.

Nikelli ve nikelsiz altın alaşımlarının fiziksel, kimyasal, mekanik ve alerjen özelliklerinin belirlenmesine yönelik bu tez çalışmasının devamı niteliğinde nikelsiz altın alaşımlarının geliştirilmesi çalışmalarına hız verilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.teg.co.uk/teg/nickel/94-27-EC.htm>, The European Directive Restricting the Use of Nickel
- [2] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Volume 11
- [3] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Completely Revised Edition, Volume A12, 500-531
- [4] **Bard A., Bishop M.**, Gold and Gold Alloys, *ASM Metals Handbook*, 10th Edition, Volume 2
- [5] **Yannopoulos J.C.**, 1991. The Extractive Metallurgy of Gold, Van Nostrand Reinhold, New York
- [6] **Grimwade M.**, 1985. Introduction to Precious Metals, Newnes Technical Books, London
- [7] **Robertson, A.R.**, Precious Metals, *ASM Metals Handbook*, 10th Edition, Vol. 2
- [8] <http://www.goldinstitute.org>, The Uses of Gold
- [9] **Yasuda K.**, 1987. Age-Hardening and Related Phase Transformations in Dental Gold Alloys, *Gold Bulletin*, **20**, 90-103
- [10] <http://www.igeme.gov.tr>, Manufacturing Industry / Gold Jewellery
- [11] **Corti C.W.**, Metallurgy of Microalloyed 24 Carat Golds, *Gold Bulletin*, **32**, 39-47
- [12] www.gold.org/Gedt/Gdt32/Gdt32.pdf, Gold Demand Trends
- [13] **MacCormack I.B., Bowers J.E.**, 1981. New White gold Alloys, *Gold Bulletin*, **14**
- [14] **Christian P., Linker S., Linker M.H.**, 1980. 18 Carat White Gold Alloys, *Gold Bulletin*, **13**, 15-20

- [15] **Arbini F., Ricci A., Rosso M.**, 1999. Effect of Cobalt Additions on the Properties of 5N Red Gold Alloys, *Gold Technology*, **25**, 11-19
- [16] **O'Connor G.P.**, 1978. Improvement of 18 Carat White Gold Alloys, *Gold Bulletin*, **2**, 70-85
- [17] **Bagnoud P., Nicoud S., Ramoni P.**, 1996. Nickel Allergy: The European Directive and its Consequences on Gold Coatings and White Gold Alloys, *Gold Technology*, **18**, 11-19
- [18] **Dabala M., Magrini M., Poliero M., Galvani R.**, 1999. Production and Characterisation of 18 Carat Gold Alloys Conforming to European Directive 94/27 CE, *Gold Technology*, **25**, 29-31
- [19] **Ludwig M.**, 1992. Colouring a Gold Alloy-Gold, Iron, Nickel, Heat Treatment Causes Blue Colouration, *United States Patent*, No: 5164026 dated 17.11.1992
- [20] **Antoniazzi V.**, 1989. Gold Alloy, *United States Patent*, No: 4820487 dated 11.04.1989
- [21] **Noboru M., Seki C., Takayanagi T.**, 1992. Gold Alloy for Black Colouring, *United States Patent*, No: 5139739 dated 18.08.1992
- [22] **Ott D.**, 1997. Effect of Small Additions and Impurities on Properties of Carat Golds, *Gold Technology*, **22**, 31-38
- [23] **Carrano R., Hanna M. C.**, 1998. 14K Gold Alloy with Silver, Copper, Zinc and Cobalt-Hardenable, *United States Patent*, No: 5749979 dated 12.05.1998
- [24] **Reti A. M.**, 1994. Nickel-Free White Gold Alloys, *United States Patent*, No: 5372779 dated 13.12.1994
- [25] **Ott D., Raub C.J.**, 1981. Grain Size of Gold and Gold Alloys, *Gold Bulletin*, **14**, 69-74
- [26] **Chamer E.S., Sistare G.H.**, 1970. Fine Grained White Gold Alloy, *United States Patent*, No: 19.05.1970
- [27] **Lawrence D.H.**, 1995. Yellow Karat Gold Casting Alloys, *United States Patent*, No: 5384089 dated 24.01.1995

- [28] **Ingersoll C.**, 1973. Bright Cast Alloy, and Composition, *United States Patent*, No: 3769006 dated 30.10.1973
- [29] <http://www.nipera.org>, 1995. Report on the Carcinogenic Potential of Soluble Nickel Compounds, NIPERA (Nickel Producers Environmental Research Association Inc.)
- [30] **Leyendecker K.**, 1998. Vermeidung von Nickelallergie durch sinnvolle Alternativen, *Metalloberflaeche Beschitten von Metall und Kunststoffe*, **52**.
- [31] [http://www.unitedpmr.com/nickel allergies.htm](http://www.unitedpmr.com/nickel%20allergies.htm), Nickel Allergies
- [32] **ICNCM** (Int. Committee on Nickel Carcinogenesis in Man) report of the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 1992. *World Health Organisation*, 41-119,
- [33] <http://www.teg.co.uk/teg/timetabl.htm>, Nickel Implementation Time-table
- [34] **Agarwal D., Raykhtsaum G.**, 1999. Nickel-free White Gold alloy with Reversible Hardness Characteristics, *United States Patent*. No: 5919320 dated 6.7.1999
- [35] **Edelmetall-Taschenbuch**, 1995. Degussa AG, Frankfurt
- [36] **Binary Alloy Phase Diagrams**, 1990. ASM International
- [37] **Hisatsune K., Takuma Y., Tanaka Y., Udoh K., Morimura T., Hasaka M.**, 1998. Martenzite Transformation in Au_3Zn Alloy, *Solid State Communications*, **106**
- [38] <http://www.teg.co.uk/teg/nickel/1810rv3.htm> , **EN1810**
- [39] <http://www.teg.co.uk/teg/nickel/12471rv1.htm>, **EN12471**

EK A

EN 1811

Doğrudan ve uzun süreli cilt ile temas halinde kullanılan ürünlerde, nikel çözünürlüğüne yönelik test metodudur.

Avrupa Konseyi (94/27/EC), günlük kullanımdaki eşyalardan doğrudan ve uzun süreli cilt temasıyla çözünen nikelin çözünürlük sınırını $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hafta}$ ile sınırlamıştır.

1) Prensip

Test edilecek nikel içeren eşya 1 hafta test çözeltisinde tutulur ve çözeltiye geçen nikel miktarı AAS veya diğer analitik metotlarla ölçülür. Nikel çözünürlüğü $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hafta}$ ile tanımlanır.

2) Reaktifler

Aşağıda tanımlanmış reaktiflerin tümü analitik saf veya daha yüksek kalitede olmalı ve nikel içermemelidir

- a) Deiyonize edilmiş su
2000 ml'lik mezure deiyonize su doldurunuz (maks $1 \mu\text{s}/\text{cm}$ iletkenlik) ve porozitesi 1 olan gaz dağıtım tüpünü en dibe oturtarak yağsız hava ($150 \text{ ml}/\text{dak}$) ile suyu 30 dakika havalandırınız.
- b) NaCl
- c) DL-laktik asit, $d= 1,21 \text{ g}/\text{ml}$
- d) Üre
- e) Amonyak %25, $d= 0.91 \text{ g}/\text{ml}$
- f) Seyreltik amonyak çözeltisi %1 (ml)
10 ml amonyak çözeltisini 250 ml'lik beher de bulunan 100 ml deiyonize edilmiş suya ilave ederek oda sıcaklığında karıştırınız. Daha sonra bu çözeltiyi 250 ml'lik balon jojeye alarak üstünü deiyonize edilmiş su ile tamamlayınız
- g) HNO_3 (%65 (Ağ%) $d= 1,4 \text{ g}/\text{ml}$)
- h) Seyreltik HNO_3 (%10'luk $d= 1,06 \text{ g}/\text{ml}$)
58 ml HNO_3 'i 500 ml'lik beherde bulunan 350 ml deiyonize suya ilave ederek oda sıcaklığına soğumasını bekleyiniz. Çözeltiyi 500 ml'lik jojeye koyarak üstünü saf su ile tamamlayınız.
- i) Yağ alma çözeltisi
5 g anyonik yüzey aktif maddeyi (Na-dodecylbenzenesulfat veya Na-alkylaryl sulfonate) 1000 ml suda çözünüz.
- j) Vax veya lak (elektrolitik parlatma amacına uygun) ile yüzeyden nikel çözünmesini engelleyiniz.

3) Cihazlar

- a) Normal labaratuvar cihazları
- b) pH metre $\pm 0,02$ hassasiyetli

- c) 0,01 mgK hassasiyetli spektrometre (cihaz optimizasyonu aşığıda tanımlanmıştır)
- 10 ölçümde (0,05 g Ni²⁺/l) salınım %10 geçmemelidir.
 - Ölçüm sonucu standart çözelti ile yapılacak ölçümde hassasiyet en az 0,01 mg/l olmalıdır.
- d) Isıtma ünitesi de bulunan bir ultrasonik banyo
- e) Numunenin duvar veya tabanla temasını engelleyecek kapaklı bir kap. Kap şekli minimum çözelti kullanmayı sağlayacak şekilde seçilmelidir (Kapta Ni-kalıntısı ihtimaline karşılık 4 saat HNO₃ çözeltisi bekletiniz.)

4) Örnekler

- a) Numene yüzey alanı
- Yüzey alanının tanımı
Çözelti ile temas edecek yüzey alanı doğru tanımlanmalıdır. Yüzey alanı sadece çözelti ile temas eden alandır.
 - Yüzey alanın tanımlanması
Kullanılacak yüzey alanı en az 0,2 cm² olmalıdır. Yüzey alanı hassas olarak ölçülmelidir.
 - Numune dışında kalan alanlar
Numune örnek alandan daha geniş bir yüzeye sahip ise bu alanlar vax veya lak ile kapatılmalıdır.,
- b) Numune hazırlama
- Numuneyi anyonik yüzey aktifleştirici içeren ultrasonik banyoda 60°C sıcaklıkta 2 dk tutunuz, saf su ile durulayıp kurutunuz.
- c) Referans disk kullanılacak ise (bkz. Annex A ve B) aynı prosedürle yağsızlaştırılmalıdır.

5) Prosedür

I) Test çözeltisinin hazırlanması

- 0,5% (m/m) NaCl
- 0,1% laktik asit
- 0,1% Üre
- 1% Amonyak çözeltisi

1 g üre 5 g NaCl ve 940 µl laktik asit'i 1 l'lik behere koyunuz ve üzerine 900 ml deiyonize edilmiş ve havalandırılmış su ilave ediniz, tamamen çözüldükten sonra seyreltik amonyak ilave ederek pH'ı 6,5'a ayarlayın. Daha sonra çözeltiyi 1000 ml lik balon jöjeye koyup eksiğini tamamlayınız.

- II) Numuneyi test kabına koyunuz. Yaklaşık her cm² numune yüzeyi için 1ml test çözeltisi kullanarak tüm yüzeyin ıslanmasını sağlayın. (kullanılması gereken test çözeltisi en az 0,5 ml/cm² yüzey) Kabın ağızını kapatarak 168 saat 30°C de bekletin. 1 hafta sonra numuneyi çözeltiden çıkartarak çok az su ile durulayın (durulama suyunu çözeltiye ilave edin). Tüm çözeltiyi seyreltik HNO₃ çözeltisi kullanarak sabit bir hacime tamamlayın.

- III) Nikel konsantrasyonunun belirlenmesi
Ni²⁺ konsantrasyonunu AAS veya ICP ile belirleyin.
- IV) Tekrar sayısı
Analiz en az iki numuneye uygulanmalıdır.
- V) Blank testleri
Numune testi ile aynı anda eşit malzeme ve koşullar kullanılarak blank testi yapılabilir.

6) Hesaplamalar

a) Ni çözünürlüğü

Numuneden alınan Ni miktarı $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hafta}$ olarak belirlenir.

$$d = \frac{(C_1 - C_2) \times V}{a \times 1000}$$

konsantrasyon mg/l

a: numune yüzey alanı

V: test çözelti hacmi

C₁: Test çöz. 1 hafta sonra bulunan

C₂: Blank çözeltinin nikel konsantrasyonu

b) Sonuç

7.1. de bulunan sonuç 0,4 le çarpılarak analitik sonuca ulaşılır.

Eğer sonuç 0,5 mg/cm²/haftadan daha büyükse sonuç > 0,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hafta}$ olarak tanımlanır.

7) Test Raporu

Test raporunda en az aşağıdaki bilgiler bulunmalıdır.

- Numunenin yanıp, temin tarihi, nerden vb.
- Numune hazırlama prosedürü
- Kullanılan yöntem ve referanslar
- Numune yüzey alanı (cm²)
- Test çözeltisi hacmi (cm³)
- Nikel çözünmesi ve ayarlanmış analitik sonuç
- Test esnasında yapılan gözlemler
- Testin uygulanış tarihi
- Testin bitiş tarihi
- Analizin yaptırıldığı laboratuvar

EK B

EN 12471

Ciltle, doğrudan ve uzun süreli temasta bulunan metal kaplı veya alaşım esaslı eşyalardan nikel çözünürlüğü testi.

Bu standart hızlı nikel çözünürlüğüne yöneliktir. Eğer kantitatif analize ihtiyaç duyulursa prEN 1811 uygulanmalıdır.

- 1) Uygulama alanları
Bu EU-standartında hızlı test için dimetilgloxim ele alınmıştır.
- 2) Yöntemin kısa tanımı
Bu yöntem, amonyaklı ortamda Ni^{2+} iyonlarının DMG ile kırmızı kompleks oluşturmaya dayanır. Nikelkompozumunun kaplamadan indüksiyonunu hızlandırmak için uygulamada ısı ve başka yollardan yararlanılır.
- 3) Reaktanlar
 - a) Deiyonize su ($<1\text{ ms/cm}$)
 - b) Amonyak çözeltisi % 25 NH_3 , $r = 0,91\text{ g cm}^3$
 - c) NaCl
 - d) Laktik asit, $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, $r = 1,21\text{ g/cm}^3$ $>\%88$
 - e) Üre $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
 - f) Dimetilglyoxim (DMG) $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, 99% veya test kağıdı
 - g) Etil alkol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $>\%95$
 - h) Hidrojen peroksit (H_2O_2) %30
- 4) Cihazlar
 - a) Düz tabanlı tabak (cam veya plastik)
 - b) Baget (cam çubuk)
 - c) Termometre $0-100^\circ\text{C}$ ($\pm 1^\circ\text{C}$)
 - d) Pipet
 - e) Kulak temizleme çubuğu
 - f) pH-metre yada dar aralıklı pH-kağıdı
 - g) Etüv (lab uygulamalar için)
 - h) Saha uygulamaları:
 - Fön makinesi
 - Yansıtıcı türü lamba (60-100W), düşey hareket edebilir düzenek
- 5) Çözelti hazırlama
 - a) DMG 0,8% (m/V) alkollü çözelti
8 g $\pm 0,5$ DMG taratarak, 1000 ml etilalkolde çözünüz. Çözelti 25°C altında 6 ay dayanıklıdır.
 - b) Amonyak çözeltisi %10 (m/m)
420 ml amonyak çözeltisini (%25) 500 ml deiyonize su ile karıştırınız.

- Soğumayı takiben 1000 ml'ye tamamlayınız. (6 ay dayanır)
- c) Sentetik ter
1 g üre, 5g NaCl, 1,13 g laktik asidi 1 l'lik behere koyup ve 900 ml deiyonize su ilave ederek karıştırın. Çözeltiyi 1000 ml'ye tamamlayarak pH'ını 6,5'a ayarlayın (amonyak kullanılacak). Çözelti 8°C nin altında 6 ay dayanıklıdır.
- d) Etilalkol çözeltisi
1 birim etilalkolü 9 birim deiyonize su ile karıştırın.
- 6) Örnek hazırlama
Numuneyi kulak çubuğu ve etilalkol çözeltisi ile temizleyiniz.
- 7) Test yöntemleri
Aşağıdaki 3 yöntemden birini Ni-deplasmanını tanımlamada kullanabilirsiniz.
Eğer ön test uygulanırsa ve sonucu negatif çıkarsa, diğer 2 yöntemden biri kullanılmalıdır.
- a) Nikel çözünmesi için ön test:
Kulak temizleme çubuğunu 2 damla amonyak ve 2 damla DMG ile nemlendirin. Test alanını 30 saniye kulak temizleme çubuğu ile ovuşturun. Beyaz bir zeminde çubuğa bakın, eğer kırmızı renk (açık pembeden koyu cerise) varsa, bu malzemeden nikel çözündüğünü gösterir.
- Laboratuvar uygulaması
Numuneyi bir kaba koyarak 50°C a ön ısıtınız. 1 damla (maks. 50µl) sentetik teri (pipeti numune yüzeyine değdirirseniz yaklaşık yeterli olur) numune üzerine bırakın. Etüvde numuneyi tamamen kurutun (Etüv sıcaklığı 50°C ±2 olmalıdır.) Kurutma süresi 15 dakikadır. Daha sonra nikel testini uygulayın.
 - Alan uygulaması
Numuneyi bir kaba koyarak üzerine bir damla sentetik ter damlatın. Fön makinası ile numuneyi iyice kurutun. Bu esnada bir termometreyi malzemeye değdirerek sıcaklığın 50°C i aşmamasını sağlayın
Bir farklı yöntemde, fön makinesi yerine lamba kullanabilirsiniz. Lamba yüksekliği ile sıcaklığın 50°C'de olmasını sağlayın. Lamba merkezine yakın yüzeye bir damla sentetik ter damlatın ve iyice kurumasını bekledikten sonra (10 dk) DMG testi uygulayın.
- b) Nikel varlığının testi (DMG testi)
50°C'ye ısıtılmış malzemenin soğumasını bekledikten sonra kulak temizleme çubuğunu 1-2 damla amonyak ve 2 damla DMG çözeltisi ile ıslatıp çubuğu 5 s yüzeyde gezdirin ve pamuk üzerinde oluşan rengi kontrol ediniz.
DMG-kağıdı kullanacaksanız, kurumuş tuz üzerine 1 damla amonyak çözeltisi damlatın ve test kağıdı 5 s boyunca değdirin renk değişimini tespit edin.

- c) Demirin neden olduğu renk değişimin testi (sadece lab uygulamaları için)
Eğer malzeme paslanmaz elik veya diğer demir içeren obje ise demir iyonlarında kırmızı renk oluşmasına neden olabilirler. Bu etkileşimi önlemek için řu yol izlenmelidir. Sentetik terin kurumasını takiben malzemenin soğuması için 5dk bekleyin. Pamuklu ubuğu 1-2 damla NH_3 özeltisi, 2 damla DMG ve 1 damla H_2O_2 ile ıslatarak, yüzeye 5 s boyunca sürün. Pamuk üzerinde oluşan rengi beyaz zemin üzerinde kontrol edin. Eğer özünmüş nikel iyonu yoksa renk sarıdan kahverengiye değişir. Nikel iyonun varlığında ise kırmızımtrak bir renk gözükür.
- 8) Sonuç değerlendirme
DMG testinde kırmızı renk, malzemede $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hafta}$ sınırından daha yüksek nikel çözündüğünü gösterir. Herhangi bir renk değişimi olmaması çözünen nikelin bu sınırın altında olduğunu veya malzemede nikel bulunmadığını gösteririr. Çok soluk pembe renk, nikel çözünürlüğünün sınır değer civarında olduğunu gösteririr. Malzemede bulunan Cu, Fe, Pb vb. metaller interference (maskeleme) oluşumuna neden olabilir. Şüpheli durumlarda referans yöntem uygulanmalıdır.
- 9) Test Raporu
Test raporunda en az aşağıdaki bilgiler bulunmalıdır.
- a) Numunenin yapı, temin tarihi, nerden vb.
 - b) Numune hazırlama prosedürü
 - c) Kullanılan yöntem ve referanslar
 - d) Numune yüzey alanı (cm^2)
 - e) Test özeltisi hacmi (cm^3)
 - f) Nikel çözünmesi ve ayarlanmış analitik sonuç
 - g) Test esnasında yapılan gözlemler
 - h) Testin uygulanış tarihi
 - i) Testin bitiş tarihi
 - j) Analizin yapıldığı laboratuvar

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Isparta’da doğan Mesut EMRE, orta ve lise öğrenimini Beylerbeyi Lisesi’nde tamamladıktan sonra 1992 yılında B.Ü. Yabancı Diller Yüksek Okulu’nda yabancı dil öğrenimi görmüş, 1994 yılında İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde lisans öğrenimine, 1998 yılında da İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi Programı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. Halen Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

