

Leghe d'oro colorate

CRISTIAN CRETU E ELMA VAN DER LINGEN
Mintek, Private Bag X3015, Randburg 2125, Sud Africa

Dedicato alla memoria di William S. Rapson

Fin dall'antichità, l'oro è stato usato principalmente per oggetti decorativi e per queste applicazioni il colore ha una funzione importante. Per valutare il colore in modo oggettivo, sono stati messi a punto differenti metodi. In questa memoria si descrive il metodo CIELAB, che è stato considerato il più valido per determinare il colore. Si descrivono inoltre le varie leghe d'oro colorate attualmente note, ponendo l'accento sulle correlazioni tra le loro caratteristiche metallurgiche ed il loro colore.

La storia dell'oro va di pari passo con l'evoluzione della civilizzazione dell'uomo ed ha influenzato la sua diffusione ed il suo sviluppo, a partire da quando è stato creato il primo oggetto d'oro. Il colore giallo intenso dell'oro ha sempre attratto l'uomo e l'oro è stato usato in tutte le parti del mondo fin dal 3000 a.C. (1, 2).

L'oro e il rame sono i due soli metalli colorati. Per questo motivo, variando le aggiunte di alliganti, le leghe d'oro possono assumere colori diversi.

Nell'862 a.C. gli abitanti della Lidia usavano monete di una lega oro-

argento verde, nota come "elettro" e contenente 73% Au e 27% Ag (% in peso). Ai tempi dell'Impero Chimu (circa 1300 d. C), una lega di oro rosso, contenente 70% Cu e 30% Au era usata dagli orafi in quello che oggi è il nord del Perù (3). Oggi sono disponibili differenti leghe d'oro colorate, che danno la possibilità di creare originali oggetti di gioielleria ed oggetti decorativi (fig. 1).

Lo scopo di questa memoria è descrivere brevemente la formazione e la determinazione del colore nei metalli ed in varie leghe d'oro colorate, oltre alle loro caratteristiche.

Formazione del colore nei metalli

Noi percepiamo un colore quando le differenti lunghezze d'onda che compongono la luce bianca interferiscono in modo selettivo con la materia per assorbimento, diffrazione, riflessione, rifrazione o dispersione o quando un sistema emette un tipo di luce differente da quella bianca (4). La lunghezza d'onda della luce visibile è compresa tra circa 380 e circa 780 nm. Nella fig.

2 sono indicate le energie corrispondenti allo spettro visibile.

Negli elementi metallici e nelle leghe, la formazione del colore può essere spiegata con la teoria delle bande. Quando un metallo interagisce con la luce gli elettroni del metallo che si trovano sotto o sul livello di Fermi assorbono fotoni e passano ad uno stato eccitato rispettivamente sulla o sopra la superficie di Fermi (5). L'efficienza dell'assorbimento e della riemissione della luce dipende dagli orbitali da cui trae origine la banda (4). Se tutti i colori presenti nella luce bianca vengono riflessi allo stesso modo, si ottiene una luce riflessa bianca. Nel caso dell'oro o del rame, l'efficienza della riflessione diminuisce al crescere dell'energia e, a causa della diminuzione della riflettività all'estremità blu dello spettro, si ottengono colori giallo e rossiccio.

Le misure eseguite su leghe d'oro contenenti differenti quantità d'argento (fig. 3) indicano che, per la parte a bassa energia dello spettro visibile (sotto 2,3 eV), l'oro puro mostra una elevata riflettività (6) (fig. 2). Ciò significa che il colore giallo dell'oro è dovuto alla riflessione selettiva delle lunghezze d'onda gialle e rosse. Al crescere del contenuto di argento, aumenta la riflettività per la parte ad alta energia dello spettro visibile. La struttura elettronica dell'argento è molto simile a quella dell'oro, ma la transizione degli elettroni sopra il livello di Fermi richiede energia superiore a quella dell'estremità violetta dello spettro visibile, per cui tutta la luce dello spettro visibile viene riflessa, producendo il caratteristico colore bianco metallico (6).



Figura 1 - Gioielli prodotti con leghe d'oro colorate. Per gentile concessione di Jenna Clifford

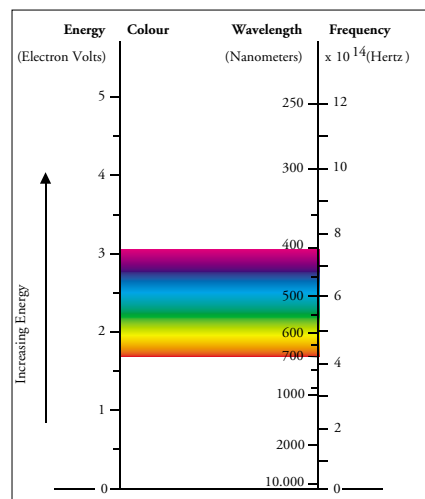


Figura 2 - Lunghezze d'onda per lo spettro visibile.

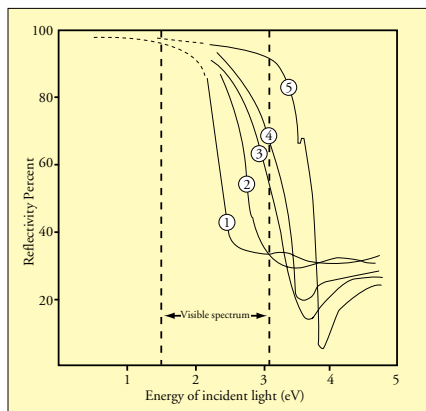


Figura 3 - Rilettività in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente.
1 - oro puro, 2 - Ag50at.%Au,
3 - Ag10at%Au, 4 - Ag5at%Au,
5 - argento puro (6)

Metodo di misura del colore

In alcune applicazioni dell'oro, principalmente nella gioielleria e nell'odontoiatria, il colore ha un ruolo importante. Per lungo tempo il colore è stato valutato visivamente dal produttore, ma attualmente ciò non è più accettabile, poiché l'occhio umano è soggettivo. Vi sono casi in cui il colore è la condizione "sine qua non", come quando si sceglie una lega per riparare un gioiello. Sia queste riparazioni che la produzione di gioielleria in grande serie richiedono un metodo oggettivo per misurare il colore. Su pezzi simili, variazioni del colore anche piccole sono indice di scarsa professionalità e di bassa qualità e possono costare molto care ai produttori di gioielleria.

La necessità di misure precise del colore ha portato alla creazione di differenti metodi per la sua valutazione. Nel sistema Munsell il colore è descritto con tre coordinate "colore" "croma" e "valore" (7). Il "colore" è il nome del colore descritto con parole (rosso, verde, blu, ecc.). Il "croma" indica l'intensità del colore, come distanza da un asse bianco-grigio-nero ed il "valore" indica la posizione sulla scala bianco-grigio-nero. Il sistema Munsell si affida ancora all'occhio umano ed i colori sono descritti confrontandoli visivamente con dei campioni standard, in modo da trovare quello più somigliante.

Tuttavia l'industria della gioielleria richiede un sistema con il quale si possa fissare un punto di riferimento per il colore, in modo da avere uniformità tra i vari produttori. Il sistema DIN, usato come riferimento europeo per il colore dell'oro, si basa sul confronto fisico del colore con campioni di oro standard. Gli svantaggi di questo metodo sono che l'identificazione del colore dipende sempre dall'occhio e che con il tempo il colore dei campioni di oro a bassa caratura si altera a causa della macchiatura.

Il Comitato per i Riferimenti per il Colore della Manufacturing Jewellers & Silversmiths of America ha diffuso una serie di campioni di riferimento per il colore dell'oro basata sul sistema CIELAB (8, 9). Questo sistema offre il vantaggio di descrivere il colore con dati matematici, senza l'intervento

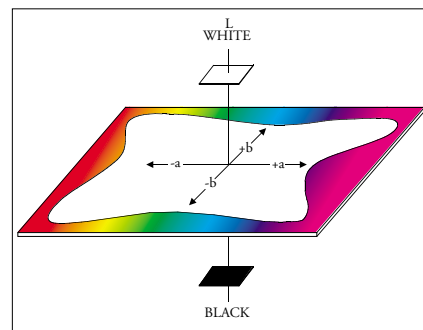


Figura 4 - Sistema di coordinate tridimensionali L^* , a^* , b^*

dell'occhio umano, e fa parte degli standard sul colore e sull'aspetto dell'American Society for Testing and Materials. CIELAB è un metodo di misura del colore riconosciuto internazionalmente, che è stato messo a punto dalla CIE (Commissione Internazionale per l'Illuminazione) ed è stato adottato nel 1976.

Il metodo CIELAB specifica il colore con tre coordinate: L^* , a^* e b^* . L^* è la luminanza (brillantezza) (10). Un valore 0 di L^* indica che non viene riflessa alcuna luce ed $L^* = 100$ indica che tutta la luce incidente viene riflessa. La coordinata a^* misura l'intensità delle componenti verdi (negativa) o rossa (positiva) dello spettro, mentre la coordinata b^* misura l'intensità delle componenti blu (negativa) o gialla (positiva). Il colore di un campione può essere definito con un punto con queste tre coordinate nello spazio tridimensionale mostrato nella fig. 4.

Tabella 1. Composizione delle leghe d'oro colorate (% in peso)

Legga	Au	Ag	Cu	Al	Fe	In	Co
1N-14* (9)	58,5	26,5	15,0	-	-	-	-
2N-18* (9)	75,0	16,0	9,0	-	-	-	-
3N* (9)	75,0	12,5	12,5	-	-	-	-
4N* (9)	75,0	9,0	16,0	-	-	-	-
0N** (9)	58,5	34,0	7,5	-	-	-	-
Oro rosso	50,0	-	50,0	-	-	-	-
Oro blu	75,0	-	-	-	25,0	-	-
Oro blu	46,0	-	-	-	-	54,0	-
Oro porpora	80,0	0	-	20,0	-	-	-
Oro nero	75,0	-	-	-	-	-	25,0

* Standard comuni a Germania, Francia e Svizzera

** Standard comuni a Germania e Francia

I valori di L^* , a^* e b^* per un campione sono ottenuti come letture dirette con uno spettrofotometro collegato ad un computer. Lo spettrofotometro ha un potere risolvibile da cinque a dieci volte superiore a quello dell'occhio umano (7, 10). Dal momento che il colore di un campione dipende dalla sorgente di luce che lo illumina, dal campione stesso e dall'osservatore, lo spettrofotometro usa una sorgente di luce artificiale che simula la luce naturale, una rete di fotodiodi ed un computer come osservatore. Con questo metodo si risolvono parecchi problemi relativi alla misura del colore, come obiettività, precisione e ripetibilità.

Misure del colore

Nella fig. 5 sono mostrate le coordinate del colore a^* e b^* per varie leghe d'oro colorate. Le loro composizioni sono elencate nella tabella 1.

La differenza di colore può anche essere usata per valutare il grado di macchiatura di una lega. Si può valutare numericamente la differenza di colore calcolando la distanza tra due punti nel sistema CIELAB. Il valore DE^* rappresenta questa distanza e può essere calcolato con la formula (11):

$$DE^* = [(L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2]^{1/2} \quad (1)$$

I pedici 1 e 2 si riferiscono rispettivamente alle coordinate del campione iniziale e del campione macchiato. L^* , a^* e b^* sono state definite in precedenza come coordinate di colore CIELAB dei rispettivi campioni o leghe (vedere il testo vicino alla fig. 4).

DE^* indica la distanza tra i due punti che rappresentano il colore dei campioni nel sistema tridimensionale CIELAB. Portando su un grafico il valore di DE in funzione del tempo di trattamento, si può visualizzare il cambiamento di colore, come nel caso della fig. 6. In questo caso si è confrontato il comportamento alla macchiatura di due leghe d'oro con quello di una lega standard.

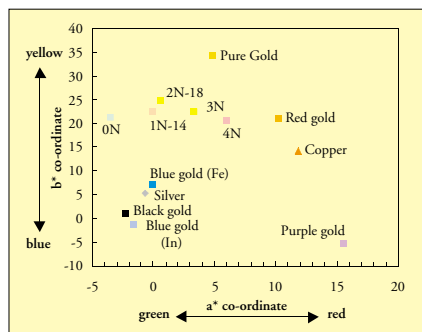


Figura 5 - Coordinate CIELAB di varie leghe d'oro colorate

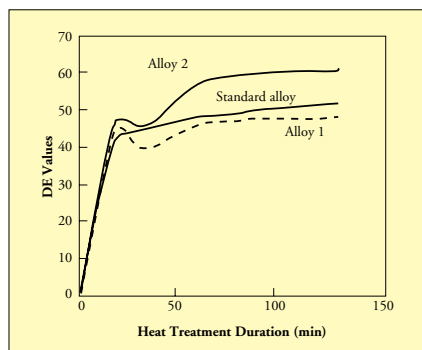


Figura 6 - Differenza di colore fra tre leghe dopo lo stesso trattamento termico all'aria. Quanto più le curve sono vicine a quella dello standard, tanto più piccola è la differenza di colore



Figura 7 - Ciondolo prodotto con oro a 18 K giallo, bianco e porpora, smeraldi Sandawana e diamanti. Per gentile concessione di Hans Meevis, Studio Serol-Wana, Botswana

Leghe d'oro colorate

Con aggiunte di alliganti all'oro e al rame, si possono ottenere vari colori, che permettono di creare effetti differenti nelle applicazioni per la gioielleria. Tuttavia è meno noto che le leghe d'oro possono assumere colori sorprendentemente differenti da quelli delle leghe convenzionali, come nel caso delle leghe d'oro blu, nere o porpora (fig. 7). In questo articolo le leghe d'oro colorate sono state classificate in tre categorie metallurgiche principali:

- Sistema Au-Ag-Cu
- Composti intermetallici
- Strati ossidati superficiali.

Sistema Au-Ag-Cu

Il sistema Au-Ag-Cu è alla base della maggior parte delle leghe d'oro per gioielleria e per odontoiatria attualmente in uso ed è antico di parecchi millenni. Con differenti rapporti Au:Ag:Cu si possono ottenere varianti di giallo, rosso e verde. Nella fig. 8 si vede il colore giallo intenso dell'oro ad alta caratura. Anche l'oro bianco si basa sul sistema Au-Ag-Cu ed il colore bianco si ottiene con l'aggiunta di elementi come nichel (Ni), palladio (Pd) e manganese (Mn), noti per le loro caratteristiche sbiancanti. Aggiunte di altri elementi di lega a questo sistema ternario sono utilizzate anche per migliorare proprietà come la colabilità e la durezza.



Figura 8 - Oggetti prodotti con oro a 24 K duro, che mostrano il colore giallo intenso del metallo

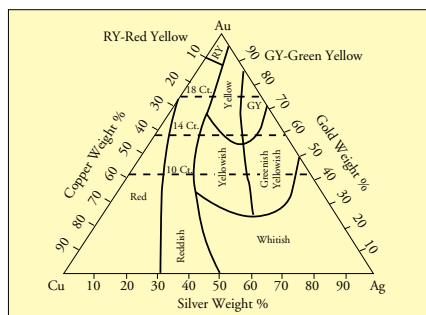


Figura 9 - Relazione tra colore e composizione nel sistema ternario Au-Ag-Cu (12)



Figura 10 - Elefanti in oro verde donati ai "Tre Tenori" da Sarah Da Vanzo della Consolidated Bullion Ltd, Sud Africa

Leghe d'oro giallo, verde e rosso

Come si vede dal diagramma di stato ternario della fig. 9, nel sistema Au-Ag-Cu, variando la composizione, si può ottenere un gran numero di colori e di sfumature. Aggiunte di rame danno alle leghe una sfumatura rossiccia ed aggiunte di argento rendono le leghe verdastre. In accordo con la teoria delle bande, l'aggiunta di argento alla lega Au-Cu allarga l'intervallo di energia che gli elettroni devono superare per raggiungere i livelli superiori al livello di Fermi. Quanto più largo è l'intervallo, tanto maggiore è l'energia assorbita dalla luce incidente, per cui la riflettività cresce non solo per la parte rossa e gialla dello spettro, ma anche per quella verde (6).

La metallurgia del sistema ternario Au-Ag-Cu, che include le trasformazioni ordine-disordine, è stata ampiamente studiata ed è stata descritta in modo approfondito da Prince et al. (13), Rapson (14, 15) e Yasuda (16). Nella fig. 10 è rappresentato un oggetto in oro verde.

Alle leghe del sistema Au-Ag-Cu si può aggiungere fino al 15% di zinco (Zn), per cambiare il colore rosso delle leghe ricche in rame in giallo-rossiccio o giallo scuro (17). Queste leghe sono caratterizzate da una buona lavorabilità. Le aggiunte di zinco influenzano sia la formazione della fase ordinata Au-Cu che l'ampiezza della zona bifasica $\alpha_1 + \alpha_2$, per cui influenzano anche le caratteristiche di indurimento per invecchiamento (17 e 18). Per le leghe a 14 K contenenti zinco è stata elaborata una relazione tra composizione e colore (19). Dopo molte misure di colore è stato definito un indice di colore che può essere calcolato con la seguente formula dalle percentuali in peso di argento, rame e zinco:

$$\text{Indice di colore} = \frac{\text{Cu}}{\text{Ag} + 2 \text{Zn}} \quad (2)$$

Per la produzione di leghe verdi a 18 K sono anche state usate aggiunte di cadmio (Cd) fino al 4%. La lega 75 Au-23 Cu-2 Cd è color verde chiaro e quella 75 Au-15 Ag-6 Cu-4 Cd è color verde scuro (20). Principalmente il cadmio è noto come elemento di lega per preparare leghe da brasatura.

Tuttavia il CdO è considerato molto tossico, poiché irrita il sistema respiratorio, causa danni irreversibili ai reni ed è classificato come cancerogeno dalla International Agency for Research in Cancer (21-23).

Oro bianco

Originariamente le leghe di oro bianco erano state studiate come sostituti del platino e sono comunemente usate nell'industria della gioielleria per incastonare diamanti, per gioielli con combinazioni di bianco e di giallo e, a causa della loro alta resistenza, per fermagli per collane di alta qualità (elettroplaccati con oro giallo) (fig. 11). In passato queste leghe sono state usate meno di quelle colorate, ma nel 1972-73 le tendenze della moda e l'aumento del prezzo dell'oro hanno portato alla ribalta la gioielleria in argento e l'oro bianco (24). Recentemente in Europa è ricomparsa la tendenza verso una maggior richiesta di gioielleria in oro bianco.

Le leghe di oro bianco usate per la produzione di gioielleria si basano principalmente sui sistemi Au-Cu-Ni-Zn e Au-Pd-Ag. L'effetto sbiancante del nichel e del palladio deriva da un abbassamento della riflettività della lega nella parte a bassa energia dello spettro visibile. Sono resi possibili processi di assorbimento per energie considerevolmente più basse che per l'oro puro e si riduce la riflettività nelle parti rosse e infrarosse dello spettro (6). Nella fig. 12 sono riportate le curve di riflettività di differenti leghe contenenti nichel o palladio.



Figura 11 - Gioielli in oro bianco ed in combinazioni di oro bianco e giallo progettati da Jenna Clifford, Sud Africa

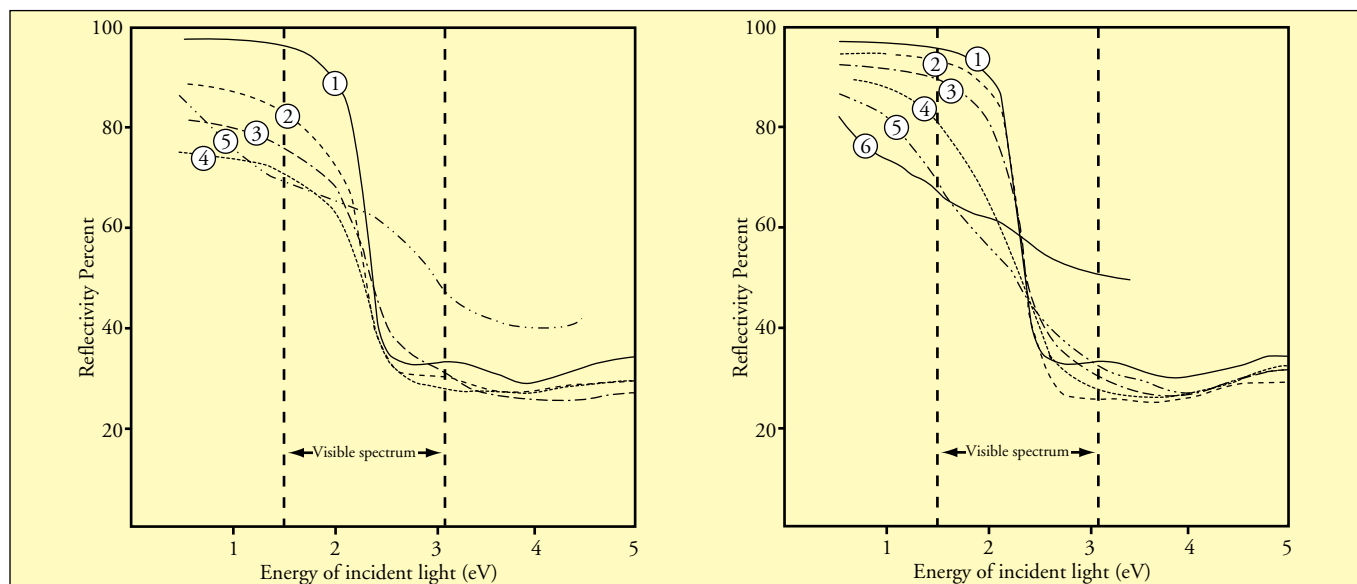


Figura 12 - Curve di riflettività per leghe d'oro contenenti Ni (a sinistra) e Pd (a destra) (6).

A sinistra: 1 - Au puro, 2 - Au2at%Ni, 3 - Au5at%Ni, 4 - Au10at%Ni, 5 - Ni puro.

A destra: 1 - Au puro, 2 - Au5at%Pd, 3 - Au10at%Pd, 4 - Au20at%Pd, 5 - Au30at%Pd, 6 - Pd puro

Tabella 2. Possibili elementi di lega per ori bianchi ed indicazioni sul loro effetto sbiancante (27, 29, 32, 33)

Elemento	Colore	Effetto	Lavorabilità	Osservazioni
Ag	Sbiancante moderato		Eccellente	Annerisce in presenza di zolfo. Sbiancante solo per leghe a bassa caratura
Cu	Troppo rosso (più del 3%)		Migliora la lavorabilità	-
Co	Sbiancante molto moderato (1,5%)		Eccellente	Aumenta la temperatura di liquidus e la durezza. Allergenico
Cr	Sbiancante eccellente (13%)		Impossibile	Il 2% non ha effetto sul colore. Temperatura di solidus superiore a 1100°C
Fe	Sbiancante quasi completo (16%)		Da scarsa a soddisfacente	Scarsa resistenza alla corrosione. Combinato con 4-5% Pd aumenta la temperatura di solidus. Se superiore al 10%, causa durezza eccessiva e ossidazione durante il collaggio a cera persa
In	Sbiancante moderato (5,5%)		Impossibile	Il 2% non ha effetto sul colore. Abbassa la durezza
Sn	Sbiancante moderato (5%)		Impossibile	Infragilimento
Zn	Sbiancante moderato (6%)		Fragile (più del 6%)	Volatile, inadatto per il collaggio. Aumenta la tendenza alla cricatura a caldo. Ad alta concentrazione può causare fragilità. Meno del 2% migliora la colabilità a cera persa, ma senza risultati pienamente soddisfacenti
Al	Sbiancante molto leggero (1,5%)		Scarsa	Forte formazione di ossidi
Mn	Nessuno (1,5%)		Scarsa	Forte formazione di ossidi. Con più del 10% alta reattività. Apprezzabile effetto sbiancante, specialmente se associato al palladio. Se in forte quantità, suscettibilità alla tensiocorrosione
Pt	Effetto sbiancante simile a quello del palladio		-	Metallo prezioso costoso
Ti	Appena percettibile (1,3%)		Scarsa	Forte formazione di ossidi
Nb	-		-	Aumenta la temperatura di liquidus
Ta	Appena percettibile (7%)		Scarsa	Aumenta la temperatura di liquidus, è molto reattivo
V	Sbiancante energico (25%)		Impossibile	Aumenta la temperatura di liquidus, è tossico, è molto reattivo

Il nichel è stato usato tradizionalmente per preparare leghe di oro bianco a causa del suo basso costo e del suo forte effetto sbiancante. Nelle leghe oro-rame-nichel-zinco, il nichel è il principale elemento sbiancante e lo zinco è usato come elemento sbiancante secondario, per compensare l'effetto colorante del rame. Le leghe di oro bianco al nichel sono caratterizzate dalla loro alta durezza allo stato grezzo di colata, dalla rapidità con cui incrudiscono e dalla tendenza alla cricatura a caldo. Le leghe commerciali si separano in una fase ricca in oro (Au-Cu) ed in una ricca in nichel (Ni-Cu), fatto che causa una notevole durezza (25). Queste leghe sono poco lavorabili, per cui sono richieste ricotture frequenti (26). Il rame è aggiunto per migliorare la plasticità e la lavorabilità. Nell'industria della gioielleria, la diffusione dell'uso delle leghe d'oro contenenti nichel si è ridotta a causa della reazione allergica che il nichel può produrre quando viene in contatto con la pelle (27).

Il confronto tra le caratteristiche, i vantaggi e gli svantaggi delle leghe di oro bianco al nichel ed al palladio è stato molto dibattuto nella letteratura tecnica (28-31). Le leghe di oro bianco contenenti palladio sono tenere allo stato grezzo di colata, hanno duttilità e lavorabilità eccellenti, un bel colore (con sufficienti aggiunte di palladio) e non tendono a cricarsi a caldo. Il colore delle leghe Au-Pd va dal giallo dell'oro al bianco, quando il contenuto di palladio raggiunge il 15%. Tuttavia le leghe d'oro contenenti palladio sono poco allettanti, a causa della loro alta temperatura di liquidus, della loro alta densità ed in particolare a causa del costo crescente del palladio.

I requisiti principali desiderabili nelle leghe di oro bianco sono (32):

- un colore bianco adatto ed alta riflettività;
- una durezza ragionevole allo stato grezzo di colata ed allo stato ricotto (approssimativamente < 200 HV);
- una adeguata deformabilità a freddo (approssimativamente un allungamento $> 25\%$);
- una temperatura di liquidus relativamente bassa (approssimativamente $< 1100^{\circ}\text{C}$);
- elementi di lega di costo adeguato.

Sono stati eseguiti molti studi per trovare elementi di lega che permettano di ottenere la combinazione di caratteristiche desiderabili per una lega di oro bianco ideale. Nella tabella 2 è riepilogato l'effetto sbiancante che molti elementi hanno sull'oro.

Composti intermetallici

Oro porpora

I composti intermetallici sono una speciale categoria di materiali che hanno proprietà molto differenti da quelle dei metalli che li formano. In un sistema di leghe un composto intermetallico è definito come una fase intermedia, che ha uno stretto intervallo di omogeneità e composizione stechiometrica relativamente semplice. In generale i composti intermetallici sono fragili, cosa che rende quasi impossibile il loro uso nella gioielleria tradizionale, ma possono essere sfaccettati ed usati come gemme o inserti (fig. 13).

Il più noto tra questi composti è AuAl_2 , che è formato da 79% Au e 21% Al (34). Il punto di fusione di AuAl_2 è superiore a quello dei suoi componenti, cosa che ne indica la stabilità termodinamica. Questo composto è caratterizzato da un bel colore porpora.

Il composto oro porpora è stato molto studiato nell'industria microelettronica. Se nei dispositivi elettronici le giunzioni tra oro e alluminio sono riscaldate a temperature superiori a 250°C , si formano tutti i cinque composti intermetallici oro-alluminio (Au_4Al , Au_5Al_2 , Au_2Al , AuAl ed AuAl_2) (15). Gli studi eseguiti su sistemi bimetallici hanno dimostrato che Au_2Al e Au_5Al_2 si formano per primi e che AuAl_2 è la fase di equilibrio finale (35, 36). Le differenti velocità di diffusione dell'alluminio e dell'oro provocano la formazione di cavità per effetto Kirkendall, causando porosità ed alla fine anche la rottura del giunto alluminio-oro (37). Questo tipo di rottura è stato soprannominato "peste porpora".



Figura 13 - Spilla con oro porpora. Il colore porpora è dato dal composto intermetallico AuAl_2

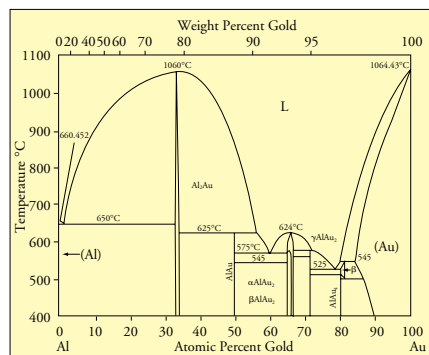


Figura 14 - Diagramma di stato Au-Al (39)

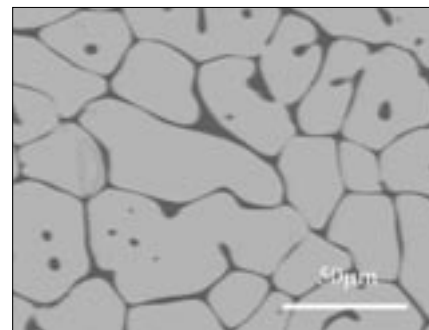


Figura 15 - Immagine da elettroni secondari di un oro porpora al 25% di Al, grezzo di colata (38)

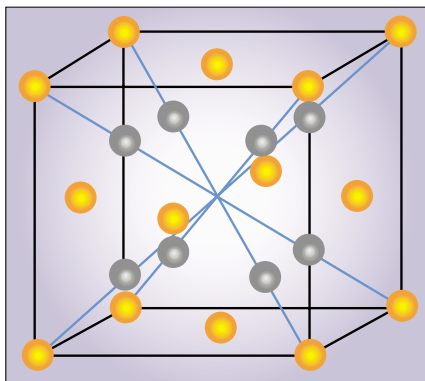


Figura 16 - Struttura cristallina di CaF_2 - prototipo per AuAl_2 , AuIn_2 e AuGa_2 (42).

Tuttavia, malgrado sia fragile, il composto oro porpora è stabile e non si decompone con un trattamento termico (38).

Il diagramma di stato Au-Al (fig. 14) comprende numerosi composti intermetallici che si formano per composizioni vicine all'estremità del diagramma ricco in oro. Il contenuto di oro di AuAl_2 è vicino a quello di una lega a 18 K (75% Au), cosa che rende possibile la produzione di una lega di oro porpora che può essere marchiata 18 K.

Nella fig. 15 è mostrata la microstruttura di una lega di oro porpora a 18 K (Au / 25% Al): la fase grigio chiara è formata dal componente porpora (38). Se la composizione della lega si sposta da AuAl_2 verso il lato ricco in alluminio del diagramma di stato, il colore si avvicina a quello dell'alluminio, poiché diminuisce la percentuale in volume della fase intermetallica color porpora ed aumenta la seconda fase formata da una soluzione solida ricca di alluminio. Se la composizione si sposta verso il lato del diagramma di stato ricco in oro, si forma un nuovo composto intermetallico (AuAl), che contiene 88% Au e sostituisce AuAl_2 , alterando il colore della lega. Il colore porpora viene conservato finché il contenuto di alluminio scende fino a 15% (40).

La struttura cristallina di AuAl_2 è stata determinata nel 1934 come cubica, del tipo di CaF_2 (fig. 16). Studi più recenti (41) hanno dimostrato che il reticolo parziale dell'alluminio è occupato in modo incompleto e che la composizione reale di AuAl_2 è vicina ad $\text{Al}_{11}\text{Au}_6$.

Oro blu

E' noto che anche altri due composti intermetallici dell'oro sono colorati, cioè AuIn_2 , che è di colore azzurro chiaro e AuGa_2 (6), che mostra una leggera sfumatura bluastra. Nelle fig. 17 e 18 sono mostrati i diagrammi di stato Au-In e Au-Ga. Il composto intermetallico oro-indio AuIn_2 contiene 46% Au e AuGa_2 contiene 58,5% Au. Entrambi hanno struttura cristallina simile a quella dell'oro porpora, che è del tipo CaF_2 . Il colore blu viene "diluito" in modo simile a quello dell'oro porpora.

Sotto alcuni aspetti i composti intermetallici si comportano come i metalli puri e ciò rende possibile calcolare le loro strutture a bande. La riflettività diminuisce al centro dello spettro visibile e sale nuovamente verso l'estremità del violetto, dando colori differenti nei vari casi (43). Nella fig. 19 è riportata la riflettività in funzione dell'energia della luce incidente per AuAl_2 , AuIn_2 e AuGa_2 .

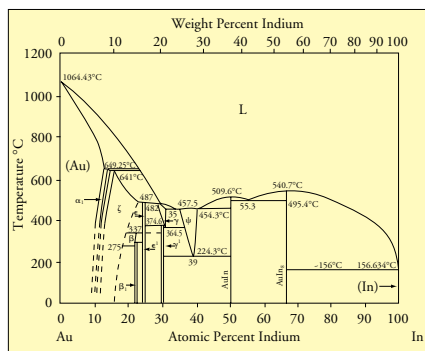


Figura 17 - Diagramma di stato Au-In (39)

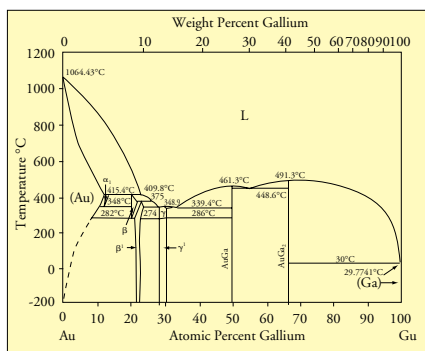


Figura 18 - Diagramma di stato Au-Ga (39)

Spangold

Alcune leghe Au-Cu-Al formano interessanti strutture superficiali e danno origine ad una nuova famiglia di leghe d'oro note come "Spangold" (44, 45). Con queste leghe si ottengono due colori differenti: una lega gialla 76Au-19Cu-5Al ed una rosa 76Au-18Cu-6Al. L'effetto decorativo di luccichio è il risultato di un cambiamento della struttura cristallina, che origina piccole faccette sulla superficie precedentemente lucidata (fig. 20). Durante il raffreddamento, la fase stabile ad alta temperatura subisce una trasformazione quasi-martensitica, che implica ordinamento degli atomi e deformazioni di taglio. Il comportamento osservato può essere spiegato supponendo che la lega possa avere due strutture: una fase disordinata tipo B2 stabile ad alta temperatura, che è cubica a corpo centrato ed una fase ordinata stabile a bassa temperatura che ha struttura tetragonale a corpo centrato (46).

Raffreddando il materiale sotto 20°C, la fase stabile ad alta temperatura si trasforma nella fase ordinata, indipendentemente dalla velocità di raffreddamento. Il trattamento termico che produce il luccichio è eseguito di solito riscaldando l'oggetto in bagno d'olio per 10 minuti tra 150 e 200°C e raffreddandolo poi fin sotto la temperatura ambiente.

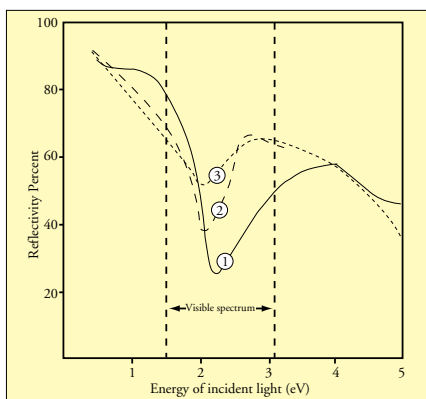


Figura 19 - Riflettività in funzione dell'energia della luce incidente per i composti intermetallici: 1 - AuAl₂, 2 - AuIn₂, 3 - AuGa₂ (6)



Figura 20 - Pugnale a 18 K, con lama in Spangold, finito con legno rosso, rubini, tormalina rosa e oro giallo

Strati ossidati superficiali

Le leghe d'oro colorate fin qui descritte hanno in comune la caratteristica di avere lo stesso colore anche sulla sezione. Nella ricerca di colori differenti, viene usata anche un'altra tecnica che prevede la formazione sulla lega di strati ossidati colorati mediante trattamento termico all'aria. Dal momento che all'aria l'oro non cambia colore, lo si mette in lega con un metallo non prezioso caratterizzato da una bassa resistenza all'ossidazione. Lo strato ossidato è solo superficiale ed è di limitato spessore, per cui, se è sottoposto ad usura intensa, può essere danneggiato. L'ossidazione della superficie è eseguita come trattamento finale, dopo la lucidatura.

Per colorare leghe d'oro contenenti parecchio rame (18 K o caratura più

bassa) si può usare il fegato di zolfo (solfuro potassico), ottenendo colori che variano dal marrone al nero (20).

Nel 1988 la Blue Gold S.A. di Ginevra ha lanciato una lega che con un trattamento termico a 1800°C diventa di un intenso color blu zaffiro (47, 48). L'oro, con titolo compreso tra 20 e 23 carati, è messo in lega con rutenio, rodio ed altri tre elementi di lega. Lo strato superficiale blu è spesso da 3 a 6 µm. Una lega d'oro a 18 K, che contiene 24,4% Fe ed un massimo di 0,6% Ni (49), con trattamento termico tra 450 e 600°C all'atmosfera forma uno strato ossidato blu (fig. 21). Se si porta la concentrazione dell'oro a 85%, lo strato ossidato diventa blu-verde.

Di solito l'oro nero contiene cobalto che, con un trattamento termico tra 700 e 950°C (50, 51), forma sulla superficie uno strato nero di ossido di cobalto (fig. 22). Altri elementi di lega di cui si sa che formano per ossidazione uno strato nerastro sono rame, ferro e titanio. Le leghe di oro nero contengono anche almeno un metallo del gruppo del platino, argento o nichel.

Van Graan e Van der Lingen (52) hanno migliorato con aggiunte di cromo la resistenza all'usura di leghe a 18 K contenenti cobalto. E' stato usato un ciclo di indurimento elettrolitico simile a quello usato dopo la colorazione dell'acciaio inossidabile (53). L'aggiunta di cromo causa un assottigliamento dello strato di ossido, che è formato principalmente da Cr₂O₃ ed ha colore verde oliva. La resistenza all'usura di una lega Au-15% Co-10% Cr era



Figura 21 - I "Cuori", collezione in oro blu di Ludwig Muller, Svizzera



Figura 22 - Anna Greenwood, Sud Africa, ha usato l'oro nero per aumentare il contrasto in un gioiello policromo

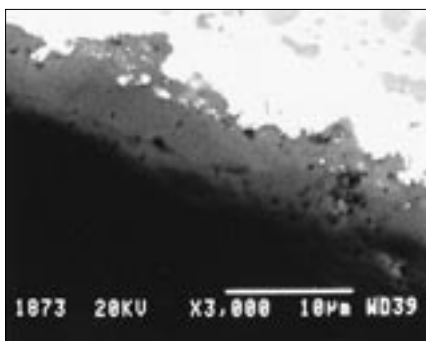


Figura 23 - Immagine da elettroni secondari dello strato di ossido sulla superficie della lega Au25%Co

significativamente superiore a quella di una lega binaria Au-25% Co, malgrado che lo strato di ossido fosse circa cinque volte più sottile (fig. 23). La microstruttura della lega di fig. 23 è formata da una fase ricca in oro, contenente circa 94% Au e da una fase ricca in cobalto, che contiene circa 90% Co. Tra lo strato di CoO e la matrice vi è una zona impoverita in cobalto, che contiene solo circa 2,4% Co ed è prodotta dalla diffusione del cobalto verso la superficie durante l'ossidazione.

Il futuro delle leghe d'oro colorate

La gioielleria in oro ha affascinato il genere umano per migliaia di anni. Colori e sfumature sono solo variazioni dello stesso tema artistico di bellezza e lucentezza. L'oro si distinguerà sempre per il suo unico colore giallo, ma la ricerca di diversità e di originalità manterrà sempre di

moda alcune delle leghe d'oro colorate. Nasceranno certamente nuove creazioni e nuove idee e con le conoscenze e le tecnologie oggi disponibili probabilmente saranno trovate nuove soluzioni per i problemi posti da alcune delle leghe d'oro colorate.

Ringraziamenti

Questo articolo è stato pubblicato con il permesso del Mintek.

Bibliografia

- 1 S. Watanabe, in 'Scienza e Tecnologia dei Metalli Preziosi', eds. L.S. Benner, T. Suzuki, K. Meguro e S. Tanaka, Istituto Internazionale dei Metalli Preziosi, Allentown, 1991, 1
- 2 World Gold Council, Gold Jewellery in the 1990s, *Internet*, <http://www.gold.org/Ginfos/Gi5jew.htm>, 1999
- 3 World Gold Council, The New World – Pizzaro e Atahualpa, *Internet*, <http://www.gold.org/Ginfos/Gi1anc.htm>
- 4 K. Nassau, *Colour Res. and Appl.*, 1987, **12**, 4
- 5 K. Yonemitsu, in 'Scienza e Tecnologia dei Metalli Preziosi', eds. L.S. Benner, T. Suzuki, K. Meguro e S. Tanaka, Istituto Internazionale dei Metalli Preziosi, Allentown, 1991, p.13
- 6 K.E. Saeger e J. Rodies, *Gold Bull.*, 1977, **10**, 10
- 7 D.P. Agarwal e G. Raykhtsaum, in 'Simposio di Santa Fe sulla tecnologia di fabbricazione della gioielleria 1988', ed. D. Schneller, Santa Fe, 1988, p. 229
- 8 M. Plotnick, *American Jewelry Manufacturer.*, gennaio 1991, 20
- 9 G. Raykhtsaum e D.P. Agarwal, *Gold Technol.*, 1997, No. 22, p. 26
- 10 R.D. Overheim e D.L. Wagner, in 'Luce e Colore', John Wiley & Sons Inc., New York, 1982, 63, 253
- 11 G. Raykhtsaum e D.P. Agarwal, *American Jewelry Manufacturer*, febbraio 1990, 116
- 12 J. Leuser, *Metall.*, 1949, **3**, 105
- 13 A. Prince, G.V. Raynor e D.S. Evans, in 'Diagrammi di Stato delle Leghe d'Oro Ternarie', The Institute of Metals, Londra, 1990, p. 7
- 14 W.S. Rapson, *Gold Bull.*, 1990, **23**, 125
- 15 W.S. Rapson, in 'Composti Intermetallici. Principi e Pratica', eds. J.H. Westbrook e R.L. Fleischer, John Wiley & Sons, Chichester, 1994, 2, 559
- 16 K. Yasuda, *Gold Bull.*, 1987, **20**, 90
- 17 A.S. McDonald, e G.H. Sistare, *Gold Bull.*, 1978, **11**, 66
- 18 D. Ott, *Gold Technol.*, 1997, No.22, p. 31
- 19 D.P. Agarwal e G. Raykhtsaum, in 'Metalli Preziosi 1993, Atti della 17° Conferenza Internazionale sui Metalli Preziosi, Newport, Rhode Island', ed. R.K. Mishra, Istituto Internazionale dei Metalli Preziosi, Newport, Rhode Island, 1993, p. 153
- 20 O. Untracht, in 'Concetti e tecnologia della gioielleria', ed. R. Hale, Doubleday & Company, Londra, 1982, pp. 391, 718
- 21 M. Dabalà, M. Magrini e M. Poliero, *Gold Technol.*, 1998, No. 24, p. 6
- 22 C.S. Freeman e C.J. Jones, in 'Simposio di Santa Fe sulla tecnologia di fabbricazione della gioielleria 1988', ed. D. Schneller, Santa Fe, 1989, p. 131
- 23 G. Normandeau, in 'Simposio di Santa Fe sulla tecnologia di fabbricazione della gioielleria 1988', ed. D. Schneller, Santa Fe, 1989, p. 179
- 24 W.S. Rapson e T. Groenewald, in 'Usi dell'oro', Academic Press Inc. Ltd., London, 1978, p. 9
- 25 A.S. McDonald e G.H. Sistare, *Gold Bull.*, 1978, **11**, 128
- 26 M.R. Pinasco e E. Stagno, *Gold Bull.*, 1979, **12**, 53
- 27 P. Bagnoud, S. Nicoud, P. Ramoni, *Gold Technol.*, 1996, No. 18, p. 11
- 28 G. Normandeau, *Gold Bull.*, 1992, **25**, 94
- 29 G. Normandeau e R. Roeterink, *Gold Bull.*, 1994, **27**, 70
- 30 C.P. Susz e M.H. Linker, *Gold Bull.*, 1980, **13**, 15

- 31 I.B. MacCormack e J.E. Bowers, *Gold Bull.*, 1981, **14**, 19
- 32 G.P. O'Connor, *Gold Bull.*, 1978, **11**, 35
- 33 M. Dabalà, M. Magrini, M. Poliero e R. Galvani, *Gold Technol.*, 1999, no. 25, p. 29
- 34 W.S. Rapson, *Gold Bull.*, 1996, **29**, 141
- 35 T. Inagaki, E.T. Arakawa e T.A. Callcott, *J. Appl. Phys.*, 1981, **52**, 5597
- 36 R. Pretorius, T.K. Marais e C.C. Theron, *Materials Science and Engineering*, 1993, **10**, 1
- 37 T. Raymond, *Semicond. Int.*, 1989, **12**, 152
- 38 R. Süss e C. Cretu, in 'MSSA Proceedings', eds. M. McLean, J.A.A. Engelbrecht, J.H. Neethling, C. Dennison, D. Mycock e R.H.M. Cross, Microscopy Society of Southern Africa, Johannesburg, 1998, **28**, 20
- 39 T. Massalski, J. Murray, B. Lawrence, B. Hugh, (eds.), 'Diagrammi di Stato Binari', American Society for Metals, Metals Park, Ohio, **1**, 90, 260, 270, 1986
- 40 S. Hori, K. Kurokawa, T. Shimizo, M. Steel, M. Tsuboi e K. Yanagase, in 'Scienza e Tecnologia dei Metalli Preziosi', eds. L.S. Benner, T. Suzuki, K. Meguro e S. Tanaka, Istituto Internazionale dei Metalli Preziosi, Allentown, 1991, p. 430
- 41 H. Büchler e K.J. Range, *J. Less-Common Met.*, 1990, **160**, 143
- 42 R. Cahn, *Nature*, 1998, **396**, 52
- 43 S.S. Vishnubhatla e J.P. Jan, *Philos. Mag.*, 1967, **16**, 45
- 44 I.M. Wolff e M.B. Cortie, *Gold Bull.*, 1994, **27**, 45
- 45 M. Cortie, I. Wolff, F. Levey, S. Taylor, R. Watt, R. Pretorius, T. Biggs e J. Hurly, *Gold Technol.*, 1994, No. 14, p. 30
- 46 F.C. Levey e M.B. Cortie, in 'Trasformazioni di Fase allo Stato Solido 99', 1999, in stampa
- 47 C. Kremkov, *Jewellery News Asia*, giugno 1988, p. 48
- 48 D.M. Lakin, *Aurum*, 1988, **34**, 34
- 49 L. Muller, Brevetto USA 5,059,255, 1991
- 50 K. Nakama, Brevetto europeo 438980, 1991
- 51 T. Takayanagi, N. Marita e C. Seki, Brevetto USA 5.139.793, 1992
- 52 L. Van Graan e E. Van der Lingen, in 'Atti dello MSSA', eds. M. McLean, J.A.A. Engelbrecht, J.H. Neethling, C. Dennison, D. Mycock e R.H.M. Cross, Microscopy Society of Southern Africa, Johannesburg, 1998, **28**, 19
- 53 T.E. Evans, A.C. Hart e W.H. Sutton, Brevetto britannico 47048/72, 1972