

Oro a 24 carati ad alta resistenza: la metallurgia della microalligazione

CHRISTOPHER W. CORTI
World Gold Council, Londra

Introduzione

Come ben sappiamo, i metalli puri tendono ad essere teneri e duttili e l'oro ne è il principale esempio, poiché è molto tenero ed è il più malleabile e duttile di tutti i metalli puri (1). Nella moderna produzione di gioielleria in oro questa bassa durezza non porta vantaggi (2) ed è uno svantaggio durante l'uso, poiché gli oggetti possono deformarsi, rompersi, rigarsi e logorarsi rapidamente. Questo è uno dei motivi principali per cui gran parte della gioielleria in oro è prodotta con leghe d'oro con rame, argento ed altri metalli, che aumentano la durezza e migliorano altre caratteristiche, oltre a permettere variazioni di colore.

Attualmente nelle culture occidentali la gioielleria in oro è acquistata principalmente come ornamento, mentre nelle culture orientali è acquistata principalmente come bene rifugio, cioè come investimento facilmente monetizzabile in tempi di instabilità economica e politica. Questa differenza di atteggiamento si riflette sulla caratura dell'oro usato per la gioielleria. Come si vede in tabella 1, in Oriente sono preferiti gli ori ad alta caratura mentre in Occidente sono preferiti quelli a caratura medio-bassa. Come noterete, la gioielleria a 24 K (carati) "Chuk Kam" domina nei paesi di cultura cinese. Nei principali paesi orientali è stabilito che Chuk Kam, che significa "oro puro", deve contenere un minimo di 99,0% di oro. In altri paesi è stabilito che ne contenga il 99,5% o anche più (v. tabella 1 nella citazione 3). In questa parte del mondo si consumano oltre 400 tonnellate di oro per anno, circa il 15% del consumo mondiale per la produzione di gioielleria, e, con lo sviluppo dell'economia cinese, questo valore è in crescita.

Gioielleria in oro a 24 K

Vi è una tendenza crescente ad

acquistare gioielleria in oro a 24 K sia come ornamento che come investimento, soprattutto da parte dei giovani. È significativo che in molti mercati di tutto il mondo collezioni in oro a 24 K siano state lanciate da marche importanti. Tuttavia il normale oro a 24 K, con purezza di 99,0%, 99,5% o 99,9% (nel quale l'argento è l'impurezza principale), è troppo tenero per l'uso nella gioielleria, poiché allo stato ricotto la sua durezza è molto bassa (solo 20-30 HV) e sale a solo 50-80 HV dopo incrudimento. Al contrario, una lega standard di oro giallo a 22 K (oro-rame-argento) allo stato ricotto ha una durezza di circa 52 HV, che allo stato incrudito cresce a circa 140 HV, ed un oro giallo standard a 18 K (oro-argento-rame) allo stato ricotto ha durezza di 150 HV, che sale a 225 HV dopo incrudimento o a valori anche superiori dopo invecchiamento

(4). L'importanza della formazione di leghe per migliorare le caratteristiche è evidente. Chiaramente i consumatori gradirebbero la messa a punto di oro a 24 K con proprietà meccaniche, in particolare resistenza e durezza, migliorate. Tenendo presenti queste esigenze, già verso la metà degli anni 80, il World Gold Council ha sostenuto lo studio di una lega con purezza del 99,0% e caratteristiche notevolmente migliorate. È stata così messa a punto con successo una lega con 1% di titanio, che è induribile ed è nota come "Oro 990". Questo studio è stato descritto in dettaglio in *Gold Bulletin* (5) e *Gold Technology* (6). Le sue principali caratteristiche sono mostrate nella tabella 2.

Come si può vedere, dopo ricottura di addolcimento l'Oro 990 possiede una durezza molto superiore a quella dell'oro puro e dell'oro giallo a 22 K e

Tabella 1. Carature tipiche per la gioielleria in oro

Regione	Carature tipiche (titolo)
Estremo oriente (Cina, Hong Kong, Taiwan)	24 carati 'Chuk Kam' (minimo 99,0%)
India	22 carati (91,6%)
Paesi arabi	21 carati (87,5%)
Europa meridionale *	18 carati (75,0%)
Europa settentrionale, USA, ecc**	8-18 carati (33,3 - 75,0%)

* Portogallo - 19,2 carati (80,0%)

** Per esempio, Germania - 8, 14 e 18 carati; UK - 9 carati; USA - 10, 14 e 18 carati

Tabella 2. Proprietà dell'"Oro 990"

	Ricotto, 800°C, 1 h, WQ	Incrudito, (riduzione del 23%)	Invecchiato, 500°C, 1h, WQ*
Durezza, HV	70	120	170 - 240
Carico di snervamento 0,2% , MPa	90	300	360 - 660
Carico di rottura, MPa	280	340	500 - 740
Duttilità, allungamento%	40	2 - 8	2 - 20

* WQ = temprato in acqua, l'intervallo dipende dal fatto che sia stato invecchiato dopo ricottura, dopo incrudimento o dopo invecchiamento e incrudimento

dopo incrudimento è simile all'oro a 22 K, anche se non è duro come l'oro giallo a 18 K. Però dopo invecchiamento la sua durezza è molto vicina a quella dell'oro a 18 K ed è molto superiore a quella degli ori convenzionali a 22 e 24 K, che non sono induribili per invecchiamento. Chiaramente la messa a punto della lega oro-titanio "990" ha rappresentato un notevole passo in avanti nel miglioramento delle proprietà dell'oro ed in molti paesi può essere marchiata come 24 K (titolo 990).

Purtroppo la produzione della lega "990" richiede sofisticate procedure di lavorazione e di fusione sotto vuoto ed il rottame non può essere facilmente rifuso e riciclato. Di conseguenza l'oro "990" ha trovato applicazione solo nell'industria degli orologi ed attualmente, malgrado le sue possibilità, è poco usato per la produzione di gioielleria.

Oro a 24 K a resistenza migliorata

Negli ultimi anni sono stati messi a punto numerosi ori a 24 K con resistenza migliorata (3, 7-11, 20), alcuni dei quali sono disponibili in commercio come semilavorati, e la gioielleria prodotta con essi è commercializzata, soprattutto in Giappone (fig. 1). Queste leghe sono elencate in tabella 3, insieme alle loro proprietà meccaniche. Esse hanno praticamente lo stesso punto di fusione, lo stesso colore e la densità del normale oro puro.

Dalla tabella 3 si vede che, mentre la durezza allo stato ricotto è vantaggiosamente superiore a quella dell'oro puro normale, l'incrudimento produce un significativo aumento della durezza ed alcune di esse possono essere ulteriormente indurite mediante invecchiamento a temperatura relativamente bassa.

Forse non è strano che le durezze più elevate siano state ottenute con gli ori a titolo più basso (99,5-99,7%). La maggior parte di essi può essere colata, ma i valori di durezza più alti sono ottenuti dopo incrudimento, spesso associato con trattamenti di invecchiamento. Queste leghe a resistenza migliorata influenzano i

processi di lavorazione: per esempio, con esse la produzione di catena a macchina è più facile che con l'oro puro normale. Ovviamente esse danno alla gioielleria anche maggiore resistenza meccanica e maggiore resistenza all'usura, alla rigatura ed alla deformazione.

Se li confrontiamo con le leghe standard di oro giallo, vediamo che, sia ricotti che incruditi, questi ori a 24 K migliorati si avvicinano alla durezza dell'oro a 22 K, ma, malgrado le affermazioni di alcuni produttori, sono alquanto inferiori rispetto alla durezza dell'oro a 18 K.

E' sorprendente che nell'oro si siano ottenuti simili miglioramenti della resistenza e della durezza, con



Figura 1 - Gioielleria in Oro Puro ad Alta Resistenza (9)

Tabella 3. Ori a 24 K a resistenza migliorata

Materiale	Produttore	Purezza	Durezza (Ricotto), HV	Durezza (Incrudito), HV	Resistenza, MPa	Duttilità,%	Note
Oro Puro ad Alta Resistenza	Mitsubishi, Giappone	99,9%	55	123	500	2	Colabile
TH Gold	Tokuriki Honten, Giappone	99,9%	35 - 40	90 - 100	-	-	Colabile
24 Carati duro	Mintek, S.Africa	99,5%	32	100 Invecchiato: 131 - 142	-	-	Invecchiabile
PureGold	Three O Co, Giappone	99,7%*	63	106 Invecchiato: 145-176	-	-	Colabile, Invecchiabile, Catena
Uno-A-Erre Oro a 24 K	Uno-A-Erre, Italia	(i) 99,6% (ii) 99,8%	33 62	87 118	-	-	Entrambi usati incruditi
DiAurum 24	Titan, Regno Unito	99,7%	60 (colato)	95	-	-	Colabile
Oro puro	-	99,9	30	50	190 -380	Ricotto: 40 Incrudito:1	
22 K giallo (5,5 Ag - 2,8 Cu)	-	91,7%	52	100 - 138	220 -440	Ricotto: 27 Incrudito: 3	Colabile
18 K giallo (12,5 Ag - 12,5 Cu)	-	75,0%	150	190 - 225 Invecchiato: 230	520- 900	Ricotto: 40 Incrudito: 3 Invecchiato: 15	Colabile, Invecchiabile

*basato sul brevetto. Nella citazione (20) PureGold è descritto come oro al 99,85%

aggiunte di 0,5% o anche di solo 0,1% di elementi di lega. Aggiunte così piccole possono essere definite come *microalligazione*. Come è possibile avere simili miglioramenti delle caratteristiche nell'oro microlegato? E' istruttivo a questo proposito esaminare i meccanismi di indurimento nelle leghe d'oro. I lettori possono capire più facilmente le sezioni che seguono, se hanno letto gli articoli di Mark Grimwade sui diagrammi di stato, nei numeri 29 e 30 di *Gold Technology*, pubblicati nel 2000.

Meccanismi fondamentali di indurimento

1. Indurimento mediante il controllo delle dimensioni del grano

Per prima cosa dobbiamo ricordare che tutti i metalli e tutte le leghe sono cristallini. Tutti gli atomi metallici giacciono in un reticolo cristallino regolare ed il volume di una lega è formato da molti cristalli (o grani, come li chiamano i metallurgisti) orientati in modo diverso. Nell'oro puro tutti gli atomi sono di oro ed hanno le stesse dimensioni, per cui il reticolo cristallino è regolare, con piani cristallini lisci. Quanto più piccoli sono i grani del metallo, tanto maggiore è la sua resistenza. Questo è il rafforzamento mediante il controllo delle dimensioni del grano (effetto di Hall-Petch), secondo il quale la resistenza alla deformazione è inversamente proporzionale alla radice quadrata del diametro dei grani. Per la gioielleria in oro, questo meccanismo di indurimento è poco significativo.

2. Indurimento per soluzione solida

Nelle leghe d'oro per gioielleria, una parte degli atomi d'oro è sostituita da atomi degli elementi di lega, come

argento, rame e zinco, disposti casualmente nel reticolo cristallino. Poiché gli atomi di elementi differenti hanno dimensioni differenti, il loro inserimento provoca una distorsione del reticolo cristallino ed i piani cristallini diventano meno lisci. Dal momento che la deformazione dei cristalli avviene per scorrimento dei piani reticolari uno sull'altro (attraverso lo spostamento di difetti reticolari chiamati dislocazioni), qualunque distorsione del reticolo prodotta da atomi di altri metalli aumenta la forza richiesta per far scorrere i piani uno sull'altro. Questo fenomeno è noto come *rafforzamento da soluzione solida sostituzionale*. Le dimensioni degli atomi di argento differiscono poco da quelle degli atomi d'oro (in realtà sono poco più grandi), mentre gli atomi di rame sono molto più piccoli (circa del 12%) e causano una maggiore distorsione del reticolo. Perciò, come si vede nella fig. 2, il rame rafforza l'oro più efficacemente dell'argento.

In generale, aumentando il numero di atomi dell'elemento di lega aumenta l'effetto di rafforzamento. Per questa ragione le leghe a 22 K (91,6 % di oro) sono più resistenti dell'oro puro e le leghe a 21, 18, 14 K o meno sono ancora più resistenti. Un oro a 24 K (titolo 990) non può essere efficacemente indurito con una normale alligazione.

3. Incrudimento

Come tutti sappiamo, deformando a freddo un metallo puro o una lega, li si indurisce. Questo fenomeno è noto come *incrudimento*. Questo metodo di indurimento ha dei limiti, poiché si ha riduzione della duttilità ed alla fine, se è deformato eccessivamente, il materiale si rompe. Però un certo grado di incrudimento è un modo molto efficace per migliorare la resistenza dell'oro puro e delle sue leghe. Il principale inconveniente è che l'oggetto non deve essere poi riscaldato, per esempio, con una brasatura o una ricottura, poiché in questo modo l'effetto dell'incrudimento si annulla. Nella fabbricazione della gioielleria questo è un problema reale.

4. Indurimento da seconde fasi

Per molte leghe reali, gli atomi dell'elemento di lega non possono

sostituire gli atomi d'oro nel reticolo cristallino oltre una certa concentrazione. L'argento può sostituire gli atomi d'oro per tutte le concentrazioni, ma per esempio nelle leghe argento-rame, il rame può sostituire l'argento solo fino ad un certo limite, che raggiunge un valore massimo dell'8,8% in peso a 779°C. Oltre questo limite si forma una nuova fase ricca in rame, e si ha una lega con due fasi (bifasica), una ricca d'argento ed una ricca di rame, con reticoli cristallini di dimensioni differenti. Di solito una struttura bifasica è più resistente di una monofasica. Il grado di rafforzamento dipende dalle dimensioni relative delle differenti fasi e dalla loro distribuzione. Nelle leghe oro-argento-rame, per certi intervalli di composizione, queste strutture bifasiche si estendono fino a circa 18 K.

Nel caso delle leghe oro-rame allo stato solido, solo al di sopra di circa 410°C il rame può sostituire l'oro per tutte le concentrazioni. Al di sotto di questa temperatura, per certe specifiche composizioni, si forma una dei due possibili composti intermetallici che, secondo le loro dimensioni e distribuzione, possono rafforzare notevolmente le leghe d'oro contenenti molto rame, fino ad un titolo di circa 18 K.

Queste fasi intermetalliche sono strutture ordinate, nelle quali gli atomi d'oro e di rame si trovano in punti specifici del reticolo cristallino (invece che in punti casuali, come nel rafforzamento da soluzione solida). In questo caso, si ha formazione di strati alterni di atomi d'oro e di rame. Questa struttura è più difficile da deformare e perciò è più dura.

La presenza di particelle piccole e dure di una seconda fase ai bordi di grano o dentro i grani (o cristalli) ostacola il movimento delle dislocazioni (i difetti dei cristalli che ne permettono la deformazione sotto sforzo) attraverso il reticolo cristallino e per deformare il metallo o la lega è necessario uno sforzo più grande. Questo meccanismo di rafforzamento è chiamato *indurimento da fase dispersa* ed è particolarmente efficace alle temperature più alte.

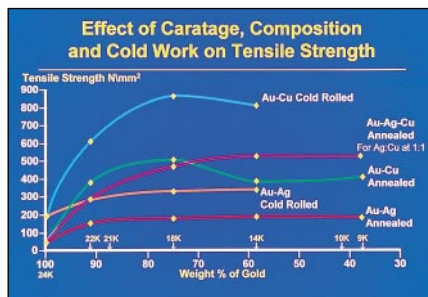


Figura 2 - Effetto dell'alligazione e dell'incrudimento sulle proprietà dell'oro

Queste particelle dure finemente disperse possono essere ossidi, carburi (nel caso dell'acciaio) o precipitati di una seconda fase, come i composti intermetallici ordinati oro-rame (perciò è anche noto come *indurimento da precipitazione*). La formazione di questi precipitati finemente dispersi di seconde fasi può essere controllata con un trattamento termico a temperatura relativamente bassa (noto come *invecchiamento*), in modo da ottenere un considerevole rafforzamento. Come già detto, con questo trattamento le leghe oro-argento-rame tra 8 e 18 K possono essere notevolmente indurite. Quanto più piccole sono le particelle o i precipitati e quanto più grande è il loro numero, tanto più forte è il rafforzamento. Perciò, purchè siano molto fini e uniformemente disperse, si può ottenere un considerevole rafforzamento con una frazione in volume relativamente piccola di

particelle. Questo fatto ci indica una via per progettare ori a 24 K microlegati, poiché è poco probabile che si possa ottenere un significativo rafforzamento dell'oro puro solo con il controllo del grano o con l'indurimento da soluzione solida.

Nella letteratura scientifica è riportato l'uso di piccole percentuali di fini particelle di ossidi per ottenere l'indurimento per dispersione dell'oro. Poniatowski e Clasing (12) hanno riferito che con la dispersione di 0,42% in peso (1,85% in vol.) di particelle di ossido di titanio, con diametro di 0,5 µm, è stata ottenuta una durezza allo stato ricotto di 55 HB, in confronto ai 20 HB dell'oro puro, che è cresciuta fino ad 80 HB dopo deformazione a freddo dell'80%. La resistenza a trazione era circa 190 N/mm², in confronto ai circa 75 N/mm² dell'oro puro. Hill (13) ha studiato miscele di polvere d'oro con ossidi di torio, alluminio, ittrio, cerio e titanio, per

produrre dispersioni di ossidi fino a 1% in volume (da 0,18 a 0,38% in peso). La durezza allo stato ricotto andava da 51 a 65 HV e cresceva fino a 67-82 HV dopo deformazione a freddo dell'82%. La resistenza a trazione andava da 153 a 207 N/mm², in confronto ai 112 N/mm² dell'oro puro. Questi studi hanno dimostrato che l'indurimento per dispersione permette di ottenere un notevole indurimento dell'oro con basse concentrazioni. Tuttavia queste leghe non sono disponibili in commercio e non formano la base dei nuovi ori a 24 K con resistenza migliorata.

5. Effetto della densità sulla formazione di leghe

Per completare questa sezione, si dovrebbe parlare della differenza tra peso e dimensioni (o volume) degli atomi.

Gli atomi dei metalli ad alto numero atomico sono più grandi e più pesanti.

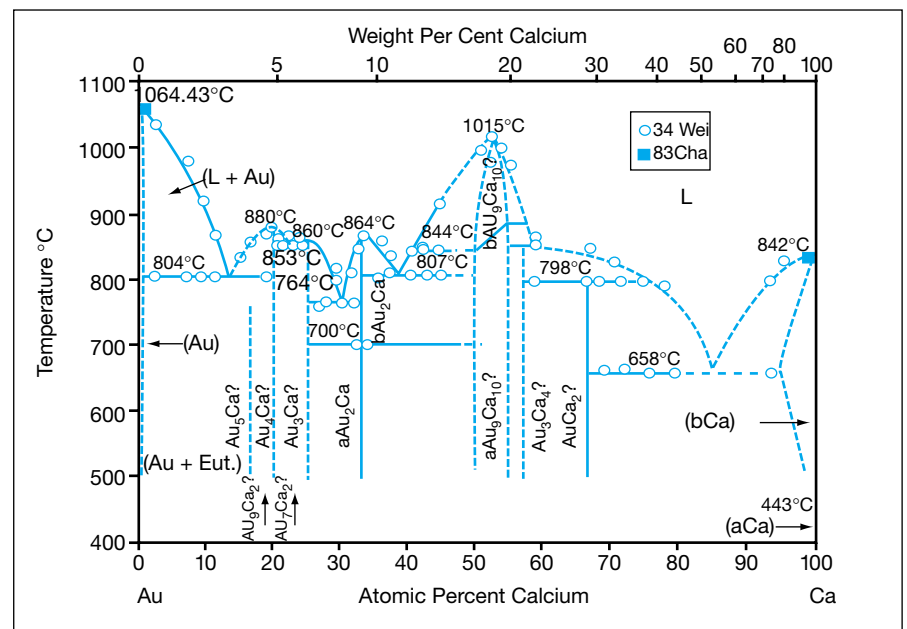


Figura 3 - Diagramma di stato oro-calcio

Tabella 4. Metalli leggeri che possono essere messi in lega con l'oro

Metallo	Numero Atomico	Peso Atomico	Densità, g/cm ³
Litio	3	6,9	0,53
Potassio	19	39,1	0,86
Sodio	11	23,0	0,97
Calcio	20	40,1	1,53
Magnesio	12	24,3	1,74
Berillio	4	9,0	1,85

Tabella 5. Caratteristiche dei diagrammi di stato oro-terre rare

Terra rara	Solubilità allo stato solido nell'oro	Composto intermetallico	Eutettico, oro at% (temperatura, °C)	Note
Lantanio	Molto bassa	Au ₆ La	91 (808)	OK
Cerio	Molto bassa	Au ₆ Ce	90,5 (808)	OK
Praseodimio	Molto bassa	Au ₆ Pr	88 (808)	OK
Neodimio	Molto bassa	Au ₆ Nd	90,5 (796)	OK
Samario	Molto bassa	Au ₆ Sm	88,5 (770)	OK
Gadolinio	Bassa (0,7 at%*)	Au ₆ Gd	90,5 (804)	Invecchiabile?
Disprosio	2,1 at%*	Au ₆ Dy	90,5 (808)	Invecchiabile?
Erbio	5,7 at%*	Au ₄ Er	88,6 (734)	Invecchiabile?
Terbio	1,5 at%*	Au ₆ Tb	90,3 (798)	Invecchiabile?
Lutezio	7,7 at%*	Au ₄ Lu	84,8 (890)	Invecchiabile?

* Solubilità alla temperatura eutettica; diminuisce al decrescere della temperatura

L'oro è un metallo pesante, con una densità di 19,3 g/cm³ mentre la densità dell'argento è 10,5 g/cm³ e quella del rame è 8,93 g/cm³. Perciò nella descrizione delle leghe si deve distinguere tra le composizioni date come percentuale in peso (peso relativo dei vari componenti) e quelle date come percentuale in atomi, cioè quanti atomi di ogni metallo sono presenti nella lega. Usando come esempio il sistema oro-rame, si ha che una lega che contenga 50% di atomi d'oro e 50% di atomi di rame, cioè un atomo d'oro per ciascun atomo di rame, contiene circa 75% in peso di oro e 25% in peso di rame. Ciò dipende dalla differenza di peso tra gli atomi di oro e quelli di rame!

Microallegazione dell'oro Basi teoriche della microallegazione

Nello studio di ori a 24 K con resistenza migliorata si punta a rafforzare notevolmente il reticolo cristallino dell'oro con un'aggiunta totale di elementi di lega di 0,5% in peso o meno o anche, in alcuni casi, di solo 0,1% in peso. L'entità di queste piccole aggiunte è simile a quella usata di solito per controllare le dimensioni del grano (i cosiddetti "affinatori del grano"). L'oro è un metallo con pochi errori di impilaggio (gli errori di impilaggio sono un tipo di difetto del reticolo cristallino), per cui nell'oro puro il controllo delle dimensioni del grano, da solo o in combinazione con l'incrudimento, non produce un indurimento significativo. Perciò queste piccole aggiunte non possono

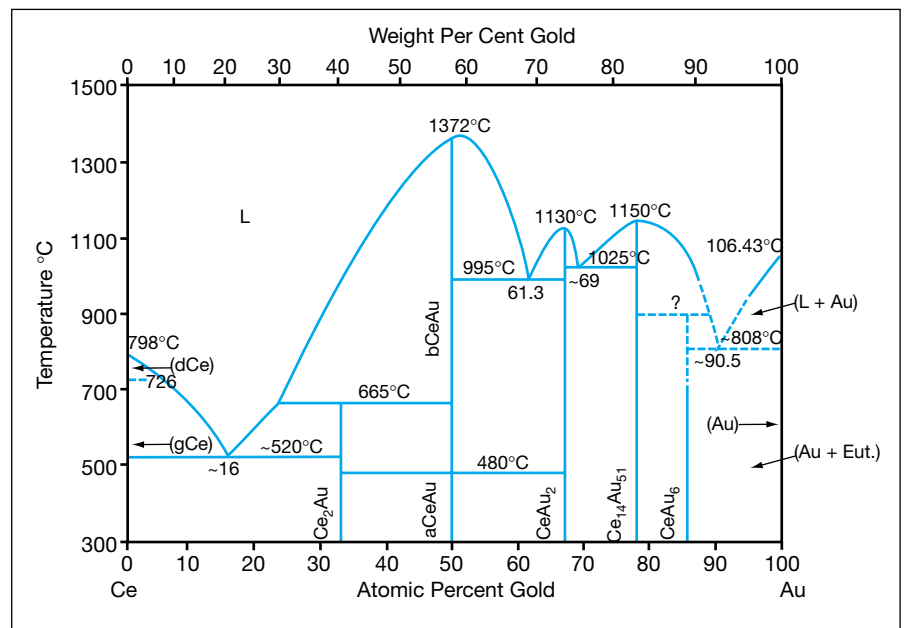


Figura 4 - Diagramma di stato oro-cerio

agire solo attraverso il controllo delle dimensioni del grano. Il solo caso in cui queste aggiunte potrebbero contribuire in modo significativo all'indurimento mediante soluzione solida è se il metallo di lega è molto leggero e le dimensioni dei suoi atomi sono molto differenti da quelle dell'oro. Se esaminiamo il Sistema Periodico, i metalli leggeri che potrebbero servire come microalleganti sono, in ordine di densità: litio, potassio, sodio, calcio, magnesio e berillio (tabella 4).

Considerando il metallo più leggero di tabella 4, una lega d'oro con lo 0,5% in peso di litio, conterrebbe 12,55% di atomi di litio, che è nel campo di

solubilità allo stato solido. Ciò corrisponde a circa 1 atomo di litio ogni 7 atomi di oro. In confronto, una lega di oro con 12,55% di atomi di rame, conterrebbe 4,4% in peso di rame, che porterebbe la durezza allo stato ricotto a circa 40 HV e quella allo stato incrudito a circa 80 HV. Perciò forse una lega oro-litio potrebbe fornire il miglioramento di proprietà richiesto mediante indurimento da soluzione solida, ma ciò è dubbio.

Se consideriamo un altro metallo leggero, il calcio, una lega di oro con 0,5% in peso di calcio, conterrebbe solo 2,41% di atomi di calcio, che sono molto pochi, circa 1 atomo su 40, per cui non ci si attende un apprezzabile

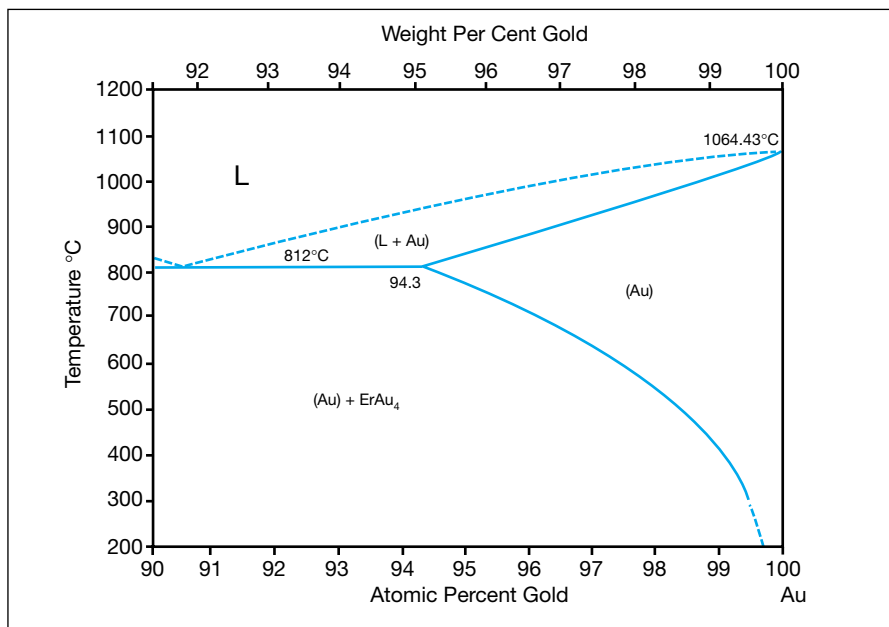


Figura 5 - Limite della solubilità allo stato solido all'estremità ricca in oro del diagramma di stato oro-erbio

effetto di rafforzamento per soluzione solida. Però, se esaminiamo il diagramma di stato (fig. 3), si vede che la solubilità allo stato solido del calcio nell'oro è molto piccola e vi è un eutettico formato da due fasi, una delle quali è l'oro e l'altra è un composto intermetallico ad alto contenuto di oro, probabilmente Au_4Ca o forse Au_5Ca .

Se quest'ultima fase fosse finemente dispersa nella microstruttura, avremmo una base per un sistema di leghe con caratteristiche migliorate per indurimento da fase dispersa. Nel materiale colato si potrebbe prevedere una struttura di dendriti primarie di oro circondate da zone con la miscela eutettica delle due fasi. Con la lavorazione a freddo e la ricottura

questa struttura verrebbe frantumata e affinata, per formare grani di oro bloccati da fini particelle della seconda fase intermetallica Au_4Ca (o Au_5Ca).

Nel diagramma di stato oro-potassio troviamo condizioni simili a quelle del sistema oro-calcio e le troviamo anche, ma su scala minore (cioè con composti intermetallici a minor contenuto di oro), nei diagrammi di stato oro-berillio, oro-magnesio e oro-sodio. Ciò indica che questi ultimi sono meno adatti per la microallegazione. Un'altra via potrebbe essere l'aggiunta di metalli delle terre rare, come cerio, lantanio e disprosio, poiché anche questi tendono ad avere limitata solubilità allo stato solido nell'oro e formano eutettici con composti ad alto

contenuto di oro. Nella tabella 5 sono riportate alcune interessanti caratteristiche dei loro diagrammi di stato con l'oro. Per brevità alcuni elementi delle terre rare sono stati omessi.

Da questa tabella si può vedere che gli elementi delle terre rare più leggeri sono potenzialmente adatti. In fig. 4 è riportato il diagramma di stato oro-cerio. Nel lato ricco in oro è evidente la somiglianza con il sistema oro-calcio.

Inoltre le terre rare "pesanti" hanno alla temperatura eutettica una solubilità nell'oro superiore allo 0,5%, che però diventa molto piccola a temperature più basse, per cui è possibile che le si possa usare per trattamenti di invecchiamento, con precipitazione di fini particelle dei composti intermetallici quando si ricuociono a bassa temperatura le leghe temprate. Questo caso è mostrato in fig. 5, in cui è riportata la regione di solubilità allo stato solido per le leghe oro-erbio.

Lavori precedenti sulle leghe oro-terre rare

Durante lo studio della lega oro-titanio 990, Gafner (5) ha descritto il lavoro su altri sistemi di lega possibili, includendo le terre rare pesanti. La base per la scelta era la possibilità della precipitazione di una seconda fase quando una lega contenente in soluzione 1% in peso dell'aggiunta veniva raffreddata da 800 a 400°C. In questo modo era stata costruita una tabella della probabile efficacia per l'indurimento (tabella 6). La frazione di fase indurente riportata nell'ultima colonna è stata usata come indice dell'efficacia dell'indurimento. Da

Tabella 6. Sistemi di lega possibili ed effetto di indurimento probabile [da Gafner (5)]

Sistema	Solubilità a 800°C	Solubilità a 400°C	Frazione% in peso*	Rapporto tra i pesi atomici	Frazione % in at.*	Frazione di fase indurente
Au - Ti	1,2	0,4	0,6	4,1	2,5	12,5
Au - Rh	0,6	0,2	0,4	1,9	0,8	0,8
Au - Ru	1,0	0,0	1,0	2,0	2,0	2,0
Au - Zr	2,0	0,3	0,7	2,2	1,5	7,5
Au - Tb	1,2	0,3	0,7	1,2	0,8	5,6
Au - Dy	1,9	0,3	0,7	1,2	0,8	5,6
Au - Ho	3,2	0,4	0,6	1,2	0,7	4,9
Au - Er	4,8	0,4	0,6	1,2	0,7	3,5

* Frazione dell'1% di elemento di lega che precipita a 400°C

Tabella 7. Durezza delle leghe oro-terre rare [dalla citazione (14)]

Composizione della lega % in peso	Durezza, colato, HV	Durezza, ricotto, HV	Durezza, CW 95% HV*	Durezza, invecchiato a 300°C HV*
Au - 0,3 Gd	44	30	130	63
Au - 0,5 Gd	34	48	115	85
Au - 0,5 Tb	44	30	110	67
Au - 0,5 Dy	70	29	120	75
Au - 0,3 Y	35	24	110	45
Au - 0,4 Y	32	34	120	-
Au - 0,5 Y	61	38	145	174

*Valori approssimati ricavati da grafici. CW = incrudito

questa tabella è evidente perché si è scelto di studiare la lega oro-titanio 990. Si può notare che anche le terre rare e lo zirconio erano promettenti.

Tuttavia in questo lavoro era stata studiata l'aggiunta di 1% in peso dell'elemento di lega. Se invece consideriamo l'aggiunta di solo 0,5% in peso di terre rare, dai dati di solubilità a 400°C (tabella 5) non ci si può attendere che a 400°C precipiti dal materiale solubilizzato molta fase indurente.

Fortunatamente sono state eseguite alcune prove (14) su alcune leghe con terre rare, con aggiunte di 1% in peso o più basse. Le leghe colate sono state ricotte a 800°C per 1 ora. Queste leghe sono poi state laminate a freddo con una riduzione del 95% e sono state invecchiate a differenti temperature. Nella tabella 7 sono riportati i valori di durezza ottenuti con leghe d'oro contenenti aggiunte dello 0,5% o meno. Da questo lavoro si vede che la durezza allo stato ricotto è poco differente da quella dell'oro puro normale, ma che il materiale incrudito è molto più duro e si trova nel campo di valori degli ori a 24 carati a resistenza migliorata (tabella 3). Per queste basse concentrazioni l'invecchiamento non è molto efficace, con l'eccezione della lega oro-0,5% ittrio (in senso stretto l'ittrio non è un metallo delle terre rare). Questi risultati concordano con quanto detto in precedenza considerando i dati di tabella 5, relativi alle terre rare pesanti, che indicano che con aggiunte così basse vi è poco margine per indurimento da invecchiamento. Da questo studio non si sa se le leghe dell'oro con le terre rare leggere possiedono buone proprietà. È difficile commentare i risultati ottenuti con le

leghe oro-ittrio, poiché il diagramma di stato oro-ittrio non è stato pubblicato (15), ma il recente lavoro di Ning (16) indica che questo è simile a quelli delle terre rare pesanti, con una certa solubilità allo stato solido dell'ittrio nell'oro (circa 2% in atomi).

Composizione delle leghe commerciali di oro a 24 K a resistenza migliorata

Sono state discusse le possibilità teoriche di microalligazione dell'oro. Ma cosa sappiamo sulle leghe commerciali? Purtroppo sono stati pubblicati pochi brevetti o articoli sulla composizione dei materiali che sono stati messi a punto finora (tabella 3). C'è tuttavia qualche informazione, soprattutto nei brevetti, che ora discuteremo.

1. Oro Puro ad Alta Resistenza - Mitsubishi Materials Corporation

La Mitsubishi ha parecchi brevetti in questo campo. Nel loro brevetto principale (17) essi rivendicano leghe d'oro con purezza 99% o superiore che contengono da 200 a 2000 p.p.m. di uno o più dei seguenti elementi: calcio, berillio, germanio e boro. Da altre fonti (18, 19) è chiaro che nell'Oro Puro ad Alta Resistenza il calcio è l'indurente principale.

I diagrammi di stato oro-berillio, oro-germanio ed oro-boro presentano alcune analogie con quello oro-calcio, per cui si possono prevedere effetti simili sulla microstruttura e sulle proprietà. Il brevetto include anche ulteriori aggiunte, da 10 a 1000 p.p.m., di uno o più metalli che comprendono il magnesio, l'alluminio ed il cobalto e/o di 10-1000 p.p.m. di metalli delle terre rare e di ittrio. I valori di durezza per oltre 50 leghe, citate nel loro

brevetto, si trovano nell'intervallo 100-140 HV, che è in accordo con le caratteristiche dichiarate per l'Oro Puro ad Alta Resistenza.

In un ulteriore brevetto (19) è rivendicata una lega contenente 99% o più di oro e 500-2000 p.p.m. di calcio e 1-50 p.p.m. di carbonio. Non è chiaro che ruolo abbia il carbonio, ma potrebbe indurire per via interstiziale o segregare preferenzialmente ai bordi di grano con parte del calcio.

2. Pure Gold - Three O Company

Nel loro brevetto (9) è rivendicata una lega al 99,7% di oro induribile per invecchiamento, con durezza paragonabile a quella di un oro a 18 K, che contiene 50 p.p.m. o più di gadolinio ed eventualmente un terzo metallo (calcio, alluminio o silicio) per un totale che va da 100 a 3000 p.p.m. Per una lega contenente gadolinio e calcio è riferita una durezza massima di 176 HV dopo una combinazione di lavorazione e invecchiamento, che è in accordo con i valori di durezza pubblicati per PureGold (tabella 3). La temperatura ottimale di invecchiamento è 250°C. Le caratteristiche di PureGold sono discusse da Bernadin in un numero di *Gold Technology* (20) dove si afferma che la lega commerciale contiene 99,85% di oro.

3. Altre leghe d'oro

Da discussioni private è risultato che in alcune delle altre leghe elencate in tabella 3 è usato il calcio in combinazione con altri metalli. Fino ad ora non sono note le basi dell'oro duro a 24 K di Mintek. In un brevetto di Tanaka KK, Giappone (21), è rivendicata una lega per colaggio di precisione, che contiene piccole quantità di afnio e di metalli delle terre rare.

In alcune relazioni (7, 8) la deformazione a freddo della superficie durante la finitura gioca un ruolo importante nel suo indurimento.

4. Altra letteratura

Fili di oro puro "drogati" sono ampiamente usati nell'industria elettronica per collegamenti. In un recente articolo (22) Lichtenberger e altri hanno aggiunto ad oro di alta purezza (99,999%) da 3 a 30 p.p.m. di alluminio, calcio, rame, argento e/o platino. Essi hanno mostrato che la maggior parte delle aggiunte ha rafforzato il filo durante l'estrusione (il berillio ha avuto il massimo effetto), ma solo il calcio ed il berillio hanno un significativo effetto di rafforzamento dopo ricottura. Ciò è spiegato con la differenza di dimensione degli atomi nel reticolo dell'oro: gli atomi di calcio sono circa del 30% più grandi e quelli di berillio sono circa del 30% più piccoli di quelli di oro. Anche a queste basse concentrazioni vi sarebbe una tendenza degli atomi di calcio a collocarsi ai bordi di grano, bloccandoli.

Diversi brevetti per fili d'oro per collegamenti migliorati citano, rispettivamente aggiunte di bismuto, terre rare, calcio con berillio, europio con niobio, germanio, bario, ittrio con terre rare e calcio con piombo. Per queste applicazioni sembra che sia comune la scelta di calcio, berillio e/o terre rare.

Produzione di gioielleria in oro a 24 K microlegato a resistenza migliorata

Negli articoli pubblicati in numeri recenti di *Gold Technology* (7, 20) si discutono le prestazioni pratiche degli ori microlegati nella fabbricazione di gioielleria. Per esempio, Bernadin (20) ha mostrato che PureGold (come pure alcuni degli altri tipi) può essere colato a cera persa e lavorato con le tecniche normali. È sicuramente possibile anche la produzione di catena a macchina e l'alta resistenza della lega permette di ottenere catene leggere e resistenti, che resistono bene anche all'usura. Come è spiegato nel suo articolo, le buone proprietà meccaniche di questi materiali rendono possibile produrre in modo soddisfacente molle, viti, fermagli e minuteria.

1. Fusione, colaggio e lavorazione

Tutte queste nuove leghe ad alta resistenza contengono elementi che reagiscono facilmente con l'ossigeno, per cui è realmente necessario fonderle e colarle in atmosfera inerte o sotto vuoto. Ovviamente questo fatto pone dei vincoli alla produzione delle leghe, che non possono essere preparate fondendo insieme i componenti all'aria, per cui le piccole aziende ed i laboratori artigianali dovrebbero acquistarle sotto forma di semilavorati. Per le lavorazioni successive non si dovrebbero incontrare difficoltà: laminazione, trafilatura, fabbricazione di tubo e di catena, ecc. possono essere tutte realizzate anche nei piccoli laboratori. Tuttavia è necessario capire questi materiali, poiché alcuni di essi possono essere trattati termicamente, ed i trattamenti devono essere controllati con cura. Inoltre la ricottura può distruggere alcuni dei vantaggi, anche se è poco probabile che siano necessari i tradizionali trattamenti di ricottura, poiché queste leghe dovrebbero essere in grado di sopportare deformazioni a freddo molto forti.

Nel caso delle leghe da trattamento termico, un trattamento ideale include solubilizzazione iniziale (la temperatura dipende dalla particolare lega), tempra in acqua, lavorazione a freddo fino ad ottenere il prodotto finito e trattamento di precipitazione (invecchiamento) a bassa temperatura per ottenere la durezza finale. Nel caso

del colaggio, il trattamento termico comprende solubilizzazione, tempra ed indurimento per precipitazione.

Come osservato in precedenza (tabella 3) molti di questi ori a resistenza migliorata possono essere soddisfacentemente colati a cera persa. È sconsigliato l'uso dei refrattari convenzionali a legante gesso. Si consiglia di rivestire la superficie dello stampo con un refrattario (7) o di usare refrattari con legante fosfato (20). È preferibile fondere e colare sotto atmosfera protettiva in un'apparecchiatura statica.

2. Brasatura e giunzione

Per la brasatura degli ori a 24 K si devono tener presenti due punti principali. Innanzitutto non è possibile trovare una lega da brasatura di caratura equivalente, poiché tutte queste leghe di oro a 24 K, che contengono fino a 0,5% di elementi di lega, hanno punto di fusione che differisce di pochi gradi da quello dell'oro puro (1064°C).

Ciò ha conseguenze importanti nei paesi in cui vigono leggi rigorose sul marchio (Hallmarking) ed anche per la semplice marchiatura della caratura sulla gioielleria. Nel Regno Unito, che ha forse le leggi sul marchio più rigorose, i due ori a 24 K legalmente riconosciuti (titolo 990 e 999) possono essere brasati con leghe d'oro a 22 K, purché non si faccia un uso eccessivo della lega per brasare, per cui non vi devono essere tracce di questa lega usata per riempimenti. Negli USA, dove non esiste Hallmarking, nel caso che la gioielleria non abbia giunti brasati, la legge permette ai produttori di marchiarla a 24 K se ha titolo di almeno 99,7%. Per la gioielleria lavorata, che contiene giunti brasati, affinché il pezzo possa essere marchiato a 24 K, il titolo globale deve essere almeno 99,3%. Per esempio, affinché un pezzo di gioielleria che pesa 10 g possa essere marchiato con 24 K, si possono incorporare 0,5 g di lega per brasare a 22 K in 9,5 g di oro puro al 99,7%. Perciò la situazione varia da paese a paese e può darsi che in qualche paese il problema non sia stato neanche preso in considerazione.

Il secondo punto da considerare per la brasatura degli ori a 24 K è il possibile effetto dell'operazione di brasatura sulle proprietà della lega. Con l'uso delle leghe da brasatura a 22 K convenzionali, che fondono tra 800

e 950°C, nelle vicinanze immediate del giunto (nell'intero pezzo se si brasa in forno) si perde l'effetto dell'incrudimento e si perde anche l'indurimento da precipitazione, a causa del sovrainvecchiamento. I modi possibili per risolvere il problema potrebbero essere l'uso del laser o la saldatura con cannello a microplasma o la saldatura per scarica di condensatori, in cui l'applicazione del calore è di breve durata ed estremamente localizzata.

In alternativa, in alcuni casi la brasatura potrebbe essere combinata con la solubilizzazione e seguita da tempra e invecchiamento.

Infine vi sono leghe per brasatura a 22 K (23) con punto di fusione molto più basso di quello delle leghe convenzionali. Una di queste leghe ha punto di fusione di 361°C ed è disponibile come pasta: con queste leghe è possibile eseguire la brasatura con una perdita di resistenza minima o nulla (7).

3. Finitura

Con questi ori a resistenza migliorata la lucidatura della gioielleria dovrebbe essere più facile che con l'oro puro normale, poiché sono più duri e si dovrebbe ottenere una buona lucentezza. Bernadin (20) nota che i getti di PureGold richiedono procedure di lucidatura simili a quelle del platino, poiché PureGold non si deforma allo stesso modo dell'oro a 14 K. Per l'Oro Puro ad Alta Resistenza (7) è consigliata la lucidatura magnetica, per indurire la superficie dei getti durante la finitura.

4. Riciclaggio del rottame

Un punto di notevole importanza pratica è che, per quanto si ricava dalle informazioni pubblicate, questi materiali non possono essere semplicemente riciclati e rifusi senza perdere la loro resistenza (7), poiché con la rifusione le aggiunte indurenti microlegate perdono il loro effetto. Il riciclaggio di queste leghe senza perdita della resistenza è possibile solo se si evita il contatto del metallo fuso con l'ossigeno. In altre parole, la fusione deve essere sempre eseguita sotto atmosfera inerte o sotto vuoto e questa può essere una importante limitazione per il loro uso. È anche importante sapere che miscelando con leghe convenzionali e rifondendole o riciclandole è facile

ossidare gli elementi microleganti ed è possibile la formazione di inclusioni di ossidi, con la perdita di ogni effetto di rafforzamento.

Tuttavia, anche se gli elementi microleganti sono ossidati, con la rifusione si recupera tutto l'oro contenuto, che rimane come oro puro, utilizzabile per la preparazione di leghe convenzionali (7).

Applicazione della microalligazione per ori a 21 e 22 K

Il metodo di microalligazione discusso per migliorare la resistenza dell'oro a 24 K, dovrebbe essere applicabile anche agli ori ad alta caratura, come 21 e 22 K, per i quali con le tradizionali aggiunte di rame non è realizzabile l'indurimento per invecchiamento. Negli ori ad alta caratura, le aggiunte di rame e di argento possono influenzare le caratteristiche dei diagrammi di stato descritte per le leghe d'oro binarie, ma i principi sono sempre validi. Tuttavia può esserci la possibilità di rafforzare gli ori ad alta caratura con le tecniche di alligazione convenzionali. Vi sono prove che aggiunte di cobalto sono efficaci per gli ori convenzionali a 22 K. Il recente annuncio da parte di Mintek (24) di un oro a 22 K a resistenza migliorata induribile per invecchiamento, con durezza fino a 233 HV dimostra che la cosa è possibile, ma finora non ci sono indicazioni se questo risultato è stato ottenuto mediante microalligazione o formando leghe convenzionali. Questa lega può essere colata a cera persa all'aria, con una copertura di fondente.

Conclusioni

Usando il metodo della microalligazione, negli ultimi anni sono stati messi a punto numerosi ori a 24 K con purezza di almeno 99,5% e con resistenza migliorata.

Sono state esaminate le basi teoriche del rafforzamento con quantità molto piccole di elementi di lega e sono state discusse le possibilità di utilizzare alcuni elementi, basandosi sull'indurimento da precipitazione o sulla formazione di una fase dispersa derivante da una reazione eutettica durante la solidificazione.

La successiva affinazione della fase dispersa mediante lavorazione a freddo gioca un ruolo importante. In generale l'elemento aggiunto deve avere bassa solubilità allo stato solido

nell'oro a temperatura ambiente e deve formare un composto intermetallico ad alto contenuto di oro.

Questo principio per la formazione di leghe è stato confrontato con le informazioni pubblicate sui nuovi ori a 24 K. È stato mostrato che, come suggerito dall'analisi teorica, gli elementi alliganti chiave comprendono calcio, berillio ed i metalli delle terre rare.

Sono anche stati discussi gli aspetti pratici della produzione di gioielleria con questi nuovi ori.

Si considera possibile l'adozione del metodo della microalligazione per gli ori ad alta caratura, come quelli a 21 e 22 K.

Ringraziamenti

Questo articolo è una versione ampliata di quello presentato nel 1999 al Simposio di Santa Fe e poi pubblicato su *Gold Bulletin*, vol. 32(2), 39-47, 1999. Si ringrazia Peter Raw per il suo contributo riguardante gli aspetti pratici degli ori a resistenza migliorata. Si ringrazia anche il World Gold Council per il suo sostegno e per il permesso di pubblicare questo articolo.

Bibliografia

- 1 J. Nutting e J.L. Nuttall, *Gold Bulletin*, 1977, **10**, 2-8
- 2 J.C. Wright e C.W. Corti, *Atti del Simposio di Santa Fe*, 1997, 155-172; J.C. Wright e C.W. Corti, *Gold Technology*, n° 23, aprile 1998, 27-34
- 3 M. DuToit, *Atti del Simposio di Santa Fe*, 1997, 381- 394
- 4 Vedere per esempio, *Schede informative sulle leghe d'oro in Gold Technology*, n° 1, gennaio 1990, n° 10, luglio 1993 e n° 19, luglio 1996
- 5 G. Gafner, *Gold Bulletin*, 1989, **22**, 112-122
- 6 'Oro 990', *Gold Technology* (tutto il numero), n° 6, maggio 1992
- 7 A. Nishio, *Gold Technology*, n° 19, luglio 1996, 11-14; S. Takahashi, N.Uchiyama e A. Nishio, *Gold Technology*, n° 23, aprile 1998, 12-17
- 8 'La messa a punto di oro più resistente', Rapporto in Europa Star Magazine, novembre 1996, 81
- 9 K. Ogasa, Brevetto WO 96/31632, 1995, Three O Company, Giappone
- 10 Comunicazione privata, 1995, H. McDermott, Titan Metals, UK
- 11 Comunicazione privata, 1999, O. Caloni, UnoAerre, Italia
- 12 M. Poniatowski e M. Clasing, *Gold Bull.*, 1972, **5**, 34-36
- 13 J.S. Hill, *Gold Bull.*, 1976, **9**, 76-80
- 14 Rapporto di avanzamento per il World Gold Council, Degussa AG, Germania. Riferimento R A 7/2, 1987
- 15 'Diagrammi di stato delle leghe d'oro binarie', ed. H. Okamoto e T.B. Massalski, ASM International, Metals Park, Ohio, 1987
- 16 Yuantao Ning, *Gold Bulletin*, 2001, **34** (3), 77-88.
- 17 N. Uchiyama, Brevetto WO 95/07367, 1993. Mitsubishi Materials Corporation, Giappone
- 18 Comunicazione privata, C.J. Raub, 1995
- 19 Brevetto giapponese 07265112A2, 1993, Mitsubishi Materials Corporation, Giappone
- 20 J.E. Bernadin, *Gold Technology*, n° 30, inverno 2000, 17-21
- 21 Brevetto giapponese 7090425, 1993, Tanaka KK, Giappone
- 22 H. Lichtenberger, H. Grohman, G. Lovitz e M. Zasowski, memoria presentata alla IMAPS Conference, San Diego, USA, 1998
- 23 D.M. Jacobson et al, *Gold Bulletin*, 1996, **29** (1), 3-9; *Gold Technology*, n° 19, luglio 1996, 7-10
- 24 'Oro duro a 22 carati Mintek', foglio illustrativo pubblicato nel 1998 da Mintek, Randburg, Sud Africa. Anche: C. Cretu, E. van der Lingen e L. Glaner, *Gold Technology*, n° 29, estate 2000, 25-29