

A09
93

Franco Pratesi

Dall'oro al platino



Copyright © MMVII
ARACNE editrice S.r.l.

www.aracneeditrice.it
info@aracneeditrice.it

via Raffaele Garofalo, 133 A/B
00173 Roma
(06) 93781065

ISBN 978-88-548-1333-5

*I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica,
di riproduzione e di adattamento anche parziale,
con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i Paesi.*

*Non sono assolutamente consentite le fotocopie
senza il permesso scritto dell'Editore.*

I edizione: settembre 2007

INDICE

INDICE DELLE FIGURE	7
PREFAZIONE	9
ABBREVIAZIONI	11
1. SOLIDIFICAZIONE E DIAGRAMMI DI FASE	13
DIAGRAMMI BINARI SEMPLICI	14
<i>Miscibilità o immiscibilità completa</i>	14
<i>Parziale solubilità</i>	20
DIAGRAMMI BINARI COMPLESSI	23
<i>Composti intermetallici</i>	24
<i>Transizioni di fase allo stato solido</i>	27
DIAGRAMMI TERNARI.....	28
SOLIDIFICAZIONE	31
2. METALLI PREZIOSI	39
ARGENTO E ORO.....	44
<i>Argento</i>	44
<i>Oro</i>	46
PLATINO E METALLI DEL GRUPPO	62
<i>Generalità</i>	62
<i>Singoli elementi</i>	63
3. LEGHE ORAFE COLORATE	69
RICHIAMI GENERALI.....	69
COLORI DELL'ORO IN LEGA	81
<i>Oro bianco</i>	84
COMPOSTI INTERMETALLICI.....	88
ORO CON FASE DISPERSA.....	91
<i>PMC, con fase ossidata all'interno</i>	93
DIFFUSIONE SUPERFICIALE.....	94
DEPOSITI E RIVESTIMENTI	99

<i>Rivestimenti galvanici</i>	99
<i>Depositi da vapore o da plasma</i>	101
ORO COLLOIDALE E NANOMETRICO	105
CONCLUSIONI	108
RIFERIMENTI	111

Indice delle figure

Figura 1. Immiscibilità completa.....	15
Figura 2. Miscibilità completa.....	16
Figura 3. Sistemi a completa miscibilità.	18
Figura 4. Casi particolari di miscibilità completa.....	18
Figura 5. Costruzione del diagramma dall'analisi termica.....	19
Figura 6. Diagramma con liquido miscibile e solido immiscibile.....	21
Figura 7. Proprietà e diagrammi.	21
Figura 8. Zone di insolubilità.	22
Figura 9. Eutettico e peritettico.	23
Figura 10. Casi particolari.	24
Figura 11. Composti intermetallici e soluzioni solide intermedie.....	25
Figura 12. Diagramma con più composti intermetallici.	25
Figura 13. Casi particolari di composti intermetallici.	26
Figura 14. Diagramma con eutettoide.	26
Figura 15. Sezioni di diagrammi ternari.	29
Figura 16. Diagrammi ternari. Casi estremi.	30
Figura 17. Casi particolari di diagrammi ternari.	31
Figura 18. Coni di ritiro.....	33
Figura 19. Crescita dei cristalli alla solidificazione.	34
Figura 20. Diagramma Ag-Cu.....	45
Figura 21. Sistema Au-Ag.....	48
Figura 22. Sistema Au-Cu.....	49
Figura 23. Sistema Au-Ti.	51
Figura 24. Sistema Au-Ag-Cu.....	52
Figura 25. Isotherme nel sistema Au-Ag-Cu.....	53
Figura 26. Sezioni verticali del diagramma Au-Ag-Cu.....	55
Figura 27. Durezza prima e dopo trattamento termico.....	56
Figura 28. Resistenza meccanica e chimica nel sistema Au-Ag-Cu. .	57

Figura 29. Altri sistemi ternari di Au.....	57
Figura 30. Metalli del gruppo del Pt.	63
Figura 31. Sistemi CIE e CIELAB.....	71
Figura 32. Livelli elettronici nel rame.	75
Figura 33. Densità di stati per il rame.	77
Figura 34. Schema dei colori nel sistema Au-Ag-Cu.	83
Figura 35. Oro standard a diverso colore.....	84

Prefazione

A questa edizione

Il presente libro appare un anno e mezzo dopo una prima edizione che aveva anche lo scopo di servire da materiale didattico per la disciplina di metallurgia, nel curriculum dioreficeria del corso di laurea di progettazione della moda a Firenze¹. Le modifiche apportate risultano dall'impegno a renderlo ancora più adatto per tale scopo.

In particolare sono state aggiunte una prima parte in cui vengono introdotti i diagrammi di fase e una seconda per chiarire i concetti elementari sui metalli preziosi e illustrate le principali leghe orafe. Le citazioni delle pagine web sono valide per agosto 2007.

Su altre parti importanti della metallurgia fisica sono stati pubblicati nel frattempo brevi testi con l'intento di favorire una comprensione più completa della disciplina.² In questo libro si dà talvolta per scontata una certa conoscenza degli argomenti trattati in questi testi.

Firenze, agosto 2007

Dalla prefazione alla prima edizione

La presente rassegna è nata con lo scopo di venire incontro allo stesso tempo alle esigenze di formazione degli studenti dioreficeria e di documentazione per gli operatori orafi interessati.

Più utili sono state alcune pagine web, e in particolare quelle curate da World Gold Council³ (e specialmente quella dedicata ai colori speciali), anche per la possibilità che offre di accedere direttamente ad archivi con importanti articoli pubblicati sulle riviste del settore. Fra gli altri articoli generali rintracciabili in internet, è da segnalare quello di Corti.⁴

Per quanto riguarda le pubblicazioni italiane, ho potuto consultare una tesi di dottorato sulle leghe di metalli preziosi, che però non si in-

teressa del colore in modo particolare.⁵ Ho invece ricevuto troppo tardi la segnalazione di un libro,⁶ che dovrebbe essere molto utile. Quando il lavoro era già praticamente finito, ho avuto ulteriori informazioni dal Dr. Corti, compresa la copia di una sua recente comunicazione,⁷ molto completa e aggiornata.

Va sempre tenuto presente che in questa rassegna sulle leghe orafe l'accento è stato posto sul loro colore, e quindi il principale costituente delle leghe colorate, tradizionali e innovative, risulta l'oro.

Il contenuto dei vari capitoli dovrebbe risultare sufficientemente autonomo per permettere al lettore di seguire un percorso diverso da quello delineato o di prendere in esame solo gli aspetti che lo interessano di più. Va sottolineato che ogni argomento d'interesse può essere approfondito a partire dai riferimenti bibliografici indicati. In molti casi, la loro consultazione si rivelerà utilissima anche per la parte iconografica.

Firenze, marzo 2006.

Abbreviazioni

Gran parte delle seguenti abbreviazioni sono semplicemente i simboli degli elementi chimici, che sono stati usati sistematicamente nel testo al posto dei nomi degli stessi elementi (ma non per le leghe, per es. si troverà sempre scritto oro bianco). Non si dovrebbe avvertire la necessità di controllarli in questa lista, inserita per superare un eventuale offuscamento momentaneo della memoria. Invece non sono ripetute qui le numerose sigle delle moderne tecniche di deposizione di rivestimenti per le quali si indica il significato nel relativo capitolo.

Ag argento

Au oro

A% allungamento percentuale a rottura

ca. circa

Cd cadmio

CFC cubico a facce centrate

CIE Commission Internationale de l'Éclairage

CIELAB (o CIE Lab) Commission Internationale de l'Éclairage; L, A, B sono le tre coordinate usate nel diagramma dei colori

CIP (Carbon in Pulp) trattamento delle soluzioni acquose contenenti oro con carbone attivo

CMYK (Cyan, Magent, Yellow, black) sistema di stampa a colori

Co cobalto

Cr cromo

Cs cesio

Cu rame

E modulo di Young; energia

E_F energia di Fermi

eV elettronvolt = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J

Fe ferro

Ga gallio

GPa gigapascal, 10^9 N/m²

H idrogeno (se molecolare andrebbe indicato con H₂)

HB durezza Brinell

HIP Hot Idrostatic Pressing
 HV durezza Vickers
 Hz Hertz, cicli al secondo
 hv quanto di energia, fotone (h costante di Planck, v frequenza)
 I potenziale di prima ionizzazione
 In indio
 Ir iridio
 kt carato, abbreviato anche ct o k
 Mo molibdeno
 MPa megapascal, 10^6 N/m^2
 Ni nichel
 O ossigeno (se molecolare andrebbe indicato con O₂)
 Os osmio
 Pb piombo
 Pd palladio
 PMC Precious Metal Clay
 ppb parts per billion, parti per miliardo
 Pt platino
 Re renio
 Rh rodio
 Ru rutenio
 Sn stagno
 T_F temperatura di fusione
 Ti titanio
 V vanadio
 W tungsteno
 Zn zinco
 ΔE salto energetico, misurato in eV per gli stati elettronici
 ρ densità, qui espressa secondo la prassi in g/cm³ – andrebbe però misurata correttamente in kg/m³, come richiesto dal sistema SI, con valore 1000 invece di 1 per l'acqua.
 φ funzione lavoro

Negli esempi di diagrammi di fase delle figure sono di solito sottintese le lettere A e B alle estremità delle ascisse e T sulle ordinate.

1. Solidificazione e diagrammi di fase

Attorno alla temperatura ambiente un composto chimico può esistere allo stato solido, oppure a quello liquido o a quello di vapore (a temperature ancora più alte si può arrivare al gas ionizzato o plasma). Variando le condizioni, e in particolare quelle di temperatura e pressione, si possono avere dei passaggi da uno stato fisico all'altro, che prendono il nome di trasformazioni di fase. Per fase si intende appunto uno stato del materiale con composizione definita e uniformemente solido, liquido o vapore; tali fasi possono coesistere in condizioni di equilibrio. Allo stato gassoso si ha sempre un'unica fase omogenea, ma allo stato liquido e solido possono coesistere fasi diverse, per esempio un solido che cristallizza in due diversi sistemi cristallini.

È possibile disegnare dei diagrammi di stato o di fase che rappresentano graficamente le situazioni d'equilibrio che si stabiliscono in un sistema di fasi in funzione della temperatura, della pressione e della composizione. Qui ci interessano i sistemi in equilibrio in fase condensata, per i quali moderate variazioni della pressione hanno poca influenza; si considera quindi solo il sistema a pressione ambiente, praticamente costante. Con questa limitazione esamineremo i diagrammi di fase, per la maggior parte binari o a due componenti, indicati genericamente con A e B, in cui sulle ordinate è riportata la temperatura e sulle ascisse la composizione percentuale: se si legge da sinistra a destra si avrà la percentuale di B in A compresa tra 0% indicato su A (100% di A) fino al 100% su B (0% di A). Useremo sistematicamente la percentuale in peso, come si preferisce nella pratica, ma la percentuale in atomi avrebbe dei vantaggi (per esempio collocando immediatamente al 50% qualsiasi composto intermetallico di tipo AB); naturalmente la differenza fra le due scale aumenta con la differenza di peso atomico dei due elementi.

La maniera più comune di costruire i diagrammi di fase si basa sull'analisi termica: si porta il campione ad alta temperatura e si raffredda registrando la diminuzione della temperatura in funzione del tempo. La curva ha ovviamente un andamento decrescente, ma questo

può presentare variazioni di pendenza o anche arresti di temperatura; questi ultimi si verificano quando il sistema ha zero gradi di libertà e la loro temperatura e durata sono particolarmente importanti per la costruzione del diagramma, come vedremo.

Il caso più semplice è quello a un solo componente: raffreddando dal fuso si ha un arresto termico in coincidenza del passaggio alla fase solida; finché tutto il liquido non è solidificato la temperatura rimane costante. Si dice che alla temperatura di fusione i gradi di libertà del sistema si sono ridotti a zero.

Per determinare i gradi di libertà nei diagrammi di fase con più componenti si ricorre alla regola delle fasi, dovuta a Gibbs:

$$V = C + 1 - F$$

dove V = numero di gradi di libertà, C = numero dei componenti (2 in un sistema binario, 3 in uno ternario e così via); F = numero delle fasi. Si ricava che per due componenti la presenza contemporanea di tre fasi porta all'azzeramento dei gradi di libertà, cioè il sistema rimane a temperatura fissa finché non sparisce una delle tre fasi presenti. Nel passaggio da una fase a due non si ha arresto della temperatura ma solo una variazione di pendenza nella curva dell'analisi termica.

Diagrammi binari semplici

In questo contesto per semplici si intende corrispondenti a un modulo elementare che può esistere da solo, ma può anche esistere come parte di un diagramma più complesso.

Miscibilità o immiscibilità completa

Completa immiscibilità liquido e solido

Un primo caso da considerare è solo utile per indicare dove i diagrammi di fase non hanno importanza o applicazione: completa immiscibilità sia allo stato liquido che allo stato solido. Il diagramma è mostrato nella Fig. 1.

In questo diagramma sono stati inseriti i simboli A e B sulle ascisse e T sulle ordinate; nei diagrammi seguenti gli stessi simboli saranno sottintesi, come pure le lettere a, b e c con le quali si distinguono nella figura, da sinistra a destra, i vari grafici eventualmente presenti.

L'unico punto da osservare è che sui due assi verticali dei metalli puri si vedono due punti di contatto con le rette orizzontali, ma la loro natura è diversa: solo uno corrisponde a un punto significativo nella retta verticale e cioè la T_F del metallo in questione. L'altro corrisponde alla T_F del secondo elemento che in realtà compare solo a una certa distanza, per quanto infinitesima, dall'asse. Si sono usate due freccette sulle linee orizzontali per indicare questo avvicinamento asintotico all'asse, senza raggiungerlo.

In queste condizioni sono sempre presenti due fasi, rispettivamente liquide nella parte superiore, una liquida e una solida in quella intermedia, due solide in quella inferiore. Non troveremo mai diagrammi di questo genere, perché l'insolubilità completa è rara nei solidi e rarissima nei liquidi; non solo: se il comportamento degli elementi e dei composti chimici fosse di questo tipo non ricorremmo ai diagrammi di fase, che sono invece importanti proprio per i metalli e per le loro leghe, in quanto di solito presentano ampie zone di miscibilità.

Completa miscibilità liquido e solido

Nella Fig. 2 è rappresentato il caso opposto al precedente, in cui cioè si ha completa miscibilità sia allo stato liquido sia allo stato solido.

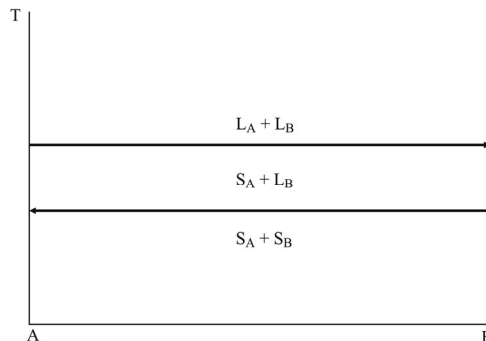


Figura 1. Immiscibilità completa.

Il numero delle fasi è uno nella parte superiore, due (liquido più solido) in quella intermedia, uno di nuovo nella parte inferiore in cui la composizione dei cristalli del metallo segue perfettamente la variazione della concentrazione di B in A. Questo caso è molto più utile del precedente perché esiste tale e quale in diversi casi e soprattutto esiste sempre almeno in parte.

È importante osservare la differenza fra i due metalli puri e le composizioni intermedie: i metalli puri hanno ovviamente un'unica T_F ; le leghe presentano due punti significativi per quanto riguarda la temperatura di fusione, corrispondenti a due valori diversi, quelli che – scendendo in temperatura – corrispondono rispettivamente alla formazione iniziale del solido e alla solidificazione dell'ultima goccia di liquido. Le due curve formate da questi punti che si osservano nei diagrammi si indicano con i corrispondenti termini latini di *liquidus* (superiore, passaggio da liquido a liquido più solido) e *solidus* (inferiore, passaggio da liquido più solido a solido). Ovviamente le due curve rimangono le stesse per la fusione: cioè, se la trasformazione si verifica salendo in temperatura, il *solidus* corrisponderà al passaggio da solido a liquido più solido, il *liquidus* da liquido più solido a liquido.

Con riferimento alla Fig. 2, vediamo come si deve leggere sul diagramma la solidificazione (per la fusione varrà lo stesso percorso in senso inverso).

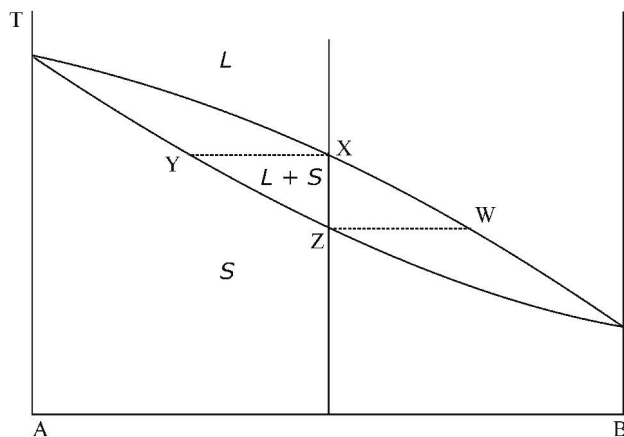


Figura 2. Miscibilità completa

La composizione finale del solido sarà necessariamente identica a quella iniziale del liquido, X. Tuttavia il primo solido che si forma in Y è meno ricco in B del liquido e quindi il liquido si arricchisce in B con la composizione che scende lungo il tratto X-W del *liquidus*, mentre la composizione complessiva del solido si trasforma via via scendendo lungo la curva del *solidus* fino a Z, che è esattamente la stessa di X e che si raggiunge con la solidificazione dell'ultima goccia di liquido, di composizione W. Nella pratica non è facile scendere in temperatura in maniera così lenta da permettere la trasformazione di composizione del solido indicata fra Y e Z e spesso si hanno fenomeni di segregazione, in cui cioè l'ultimo solido che si forma è più ricco in B di quanto competerebbe all'equilibrio (e quindi esisterà nello stesso solido una parte, quella solidificata per prima, meno ricca in B – questa si indica a volte come affetta da segregazione negativa).

Un diagramma di questo genere implica una notevole somiglianza chimica dei due elementi A e B. Prendiamo allora in esame anche altre trasformazioni di fase fra due elementi simili. Si può cominciare dalla fase vapore (che presenta sempre completa miscibilità) e scendere alla zona liquido più vapore, liquido, liquido più solido, solido (Fig. 3a). Come già detto, trascureremo qui la fase vapore e ci limiteremo a considerare la parte liquido-solido come nella figura centrale (Fig. 3b). Tuttavia, dovremo talvolta prendere in esame trasformazioni di fase allo stato solido, con passaggio cioè da S_1 a S_2 , e allora ritroveremo di nuovo il diagramma complessivo separato in più zone, come nello schema di destra della stessa Fig. 3c.

La forma che abbiamo visto per la zona intermedia liquido più solido è una di quelle possibili. Sono tuttavia più frequenti i casi in cui la zona intermedia è curvata verso il basso, come nella Fig. 4a. Ciò si spiega con il fatto che la T_F di qualsiasi elemento tende ad abbassarsi con la formazione di una soluzione solida (ma si può anche avere, più raramente, una curvatura verso l'alto con la comparsa di un massimo più o meno simmetrico).

Esistono anche casi in cui le curve di *liquidus* e *solidus* si toccano in un punto, Fig. 4b. In quel punto non esiste un composto chimico a composizione intermedia, corrispondente a un composto intermetallico; però, agli effetti dell'analisi termica, è come se esistesse in quanto si passa da liquido a solido senza che vari la composizione.

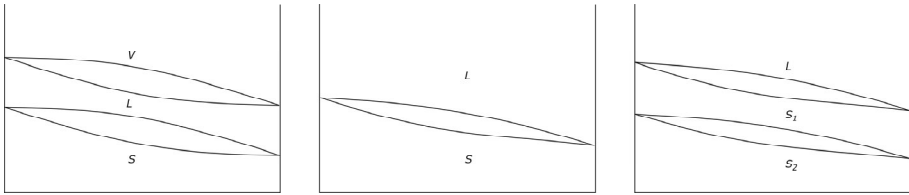


Figura 3. Sistemi a completa miscibilità.

Completa miscibilità nel liquido e immiscibilità nel solido

In questo caso si ottiene il diagramma della Fig. 6. In tutte le zone eccetto quella della fase liquida al centro in alto si ha la presenza di due fasi, liquido più solido A in alto a sinistra, liquido più solido B in alto a destra, solido A più solido B in basso. Il punto minimo del *liquidus*, che appartiene anche al *solidus*, si chiama eutettico e temperatura eutettica quella del tratto orizzontale del diagramma. La struttura eutettica della lega è formata da cristalli dei due componenti che si formano insieme spesso associati come lamelle o simili strutture alternate.

In corrispondenza al minimo del *liquidus*, si ha contemporaneamente una fase liquida e due fasi solide diverse, cioè quel numero di tre fasi che avevamo visto azzerava i gradi di libertà. La presenza del tratto orizzontale nel diagramma riflette il fatto che a questa temperatura si ha un arresto finché una delle tre fasi (il liquido in questo caso) non è scomparsa.

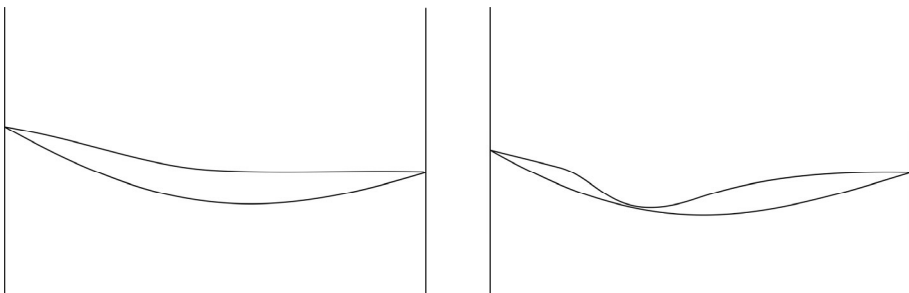


Figura 4. Casi particolari di miscibilità completa.

La maniera in cui le due fasi solide si formano dipende dalla composizione. Se la composizione è ipoeutettica (a sinistra dell'eutettico) inizialmente si forma solo il solido A, il liquido si arricchisce in B con la composizione che segue la curva del *liquidus* scendendo fino all'eutettico dove solidificano insieme i solidi A+B nella concentrazione fissa indicata sul diagramma. Similmente (invertendo A con B) succede per le composizioni a destra dell'eutettico o ipereutettiche. Alla fine avremo solo le fasi A e B solide ma ci saranno due tipi di cristalli di A (B), che possono essere morfologicamente e dimensionalmente diversi, quelli solidificati da soli inizialmente e quelli solidificati insieme a B (A) nell'eutettico.

Per la costruzione di un diagramma del genere sono sufficienti alcune analisi termiche a composizioni fisse. Come riprova, riportando le lunghezze dei tratti di arresto si può individuare la posizione dell'eutettico semplicemente come il punto d'incontro delle due rette, come mostrato nella Fig. 5 (triangolo in basso a destra).

Legame tra proprietà elettriche e meccaniche e composizione

Vedremo che i diagrammi visti finora sono solo dei casi limite e che più spesso si incontrano casi di miscibilità parziale. Possiamo però intanto usare questi casi limite per associare al tipo di diagramma le corrispondenti variazioni delle principali proprietà fisiche della lega.

Come variano le proprietà in una lega monofasica o bifasica al variare della composizione? Il dettaglio dipenderà da molti fattori e non è prevedibile con esattezza, ma alcune indicazioni generali si possono dedurre dal tipo di diagramma.

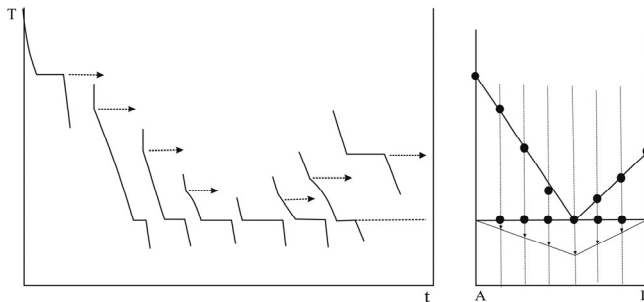


Figura 5. Costruzione del diagramma dall'analisi termica.