



## CHRISTOPHER CORTI

COReGOLD TECHNOLOGY, READING, U.K.

**Chris Corti** ha al suo attivo oltre 33 anni di esperienza nel campo dei metalli preziosi acquisita presso la Johnson Matthey ed il *World Gold Council*. Ha concentrato il suo lavoro sui materiali utilizzati nel settore gioielleria e sulle tecnologie produttive presso il *World Gold Council*, tenendo seminari e pubblicando articoli su riviste accademiche come *Gold Technology* e *Gold Bulletin*, nonché la serie di manuali sui gioielli in oro in qualità di editore. Ha diretto la *task force* combinata di MJSA/WGC (*Manufacturing Jewelers' and Silversmiths' Association /World Gold Council*) per la definizione dell'oro bianco e partecipa spesso come relatore al Santa Fe Symposium e alle conferenze del JTF (*Jewelry Technology Forum*) affrontando vari argomenti. Ha anche promosso le applicazioni industriali dell'oro ed è stato co-editore di un nuovo libro intitolato "*Gold: Science & Applications*", pubblicato a dicembre 2009. Attualmente gestisce la sua impresa di consulenza, la COReGOLD Technology, ed offre i suoi servizi alla *Worshipful Company of Goldsmiths* di Londra.

*L'oro è assolutamente unico tra tutti i metalli preziosi usati in gioielleria per via del suo colore, per quel giallo caldo e profondo che lo contraddistingue. E' anche unico per il fatto che, a differenza dei gioielli realizzati con altri metalli preziosi, i gioielli convenzionali in oro fino possono essere prodotti in vari colori - dal rosso al rosa, in diverse sfumature di giallo, dal verde al bianco - semplicemente variando le quantità ed i rapporti dei metalli leganti.*

*La cosa ancor più interessante, e non molto conosciuta, consiste nel fatto che è che possibile produrre gioielli in oro fino dai colori insoliti come il viola, il nero, il marrone ed il blu. Sono già disponibili in commercio dei gioielli in oro con questi effetti cromatici e sono sempre più richiesti. E' anche possibile ottenere delle colorazioni interessanti per i gioielli in platino e palladio.*

*Alcuni di questi colori insoliti si ottengono legando l'oro con altri metalli in modo da produrre delle strutture di lega speciali conosciute come "composti intermetallici". Gli altri colori si ottengono favorendo la formazione di ossidazioni o patine sulla superficie dei gioielli per mezzo di trattamenti chimici o termici, simili a quelli utilizzati per colorare le sculture in bronzo, o applicando un rivestimento fatto con altri materiali sulla superficie.*

*Nel settore gioielleria c'è un certo mistero riguardo a come vengono prodotti questi colori insoliti e non esiste nessuna fonte di informazioni certa in merito all'argomento. Perciò ritengo sia utile rivedere le tecnologie impiegate per ottenere questi colori speciali per i gioielli in metallo, come pure evidenziare altri approcci potenziali per l'ampliamento della gamma dei colori per applicazioni nell'ambito della gioielleria (e dell'orologeria) che potrebbero emergere in futuro*

# Blu, nero e viola! I colori speciali dell'oro e di altri metalli preziosi

## INTRODUZIONE

L'oro è assolutamente unico tra tutti i metalli preziosi usati in gioielleria per via del suo colore, per quel giallo caldo e profondo che lo contraddistingue. E' anche unico per il fatto che, a differenza dei gioielli realizzati con altri metalli preziosi, i gioielli convenzionali in oro fino possono essere prodotti in vari colori - dal rosso al rosa, in diverse sfumature di giallo, dal verde al bianco - semplicemente variando le quantità ed i rapporti dei metalli leganti, che di solito sono il rame contro argento, zinco, nickel e palladio. Questa variazione cromatica è ben documentata<sup>1-3</sup> ed illustrata nel famoso triangolo cromatico (Figura 1) per le leghe in oro-rame-argento.

La cosa ancor più interessante, e non molto conosciuta, consiste nel fatto che è anche possibile produrre gioielli in oro fino dai colori insoliti come il viola, il nero, il marrone ed il blu. Sono già disponibili in commercio dei gioielli in oro con questi effetti cromatici e sono sempre più richiesti. Esistono due approcci che vengono adottati per ottenere questi insoliti colori. Alcuni sono intrinseci della lega e si ottengono legando l'oro con altri metalli in quantità fisse in modo da produrre delle strutture di lega speciali conosciute come "composti intermetallici". Altrimenti questi colori si ottengono favorendo la formazione delle ossidazioni o patine sulla superficie dei gioielli per mezzo di trattamenti chimici o termici, simili a quelli utilizzati per colorare le sculture in bronzo, o applicando un rivestimento fatto con altri materiali sulla superficie. Entrambe gli approcci potrebbero essere adottati anche per gli altri tre metalli preziosi - argento, palladio e platino - ma non è stato ancora rilevato alcun interesse commerciale a questo proposito. Naturalmente è possibile colorare l'oro fino e gli altri metalli preziosi applicando selettivamente un rivestimento in smalto vetroso disponibile in un'ampia gamma di colori, ma questo argomento non verrà affrontato in questo studio.

In certi settori dell'industria c'è una certa confusione ed ignoranza riguardo a come vengono prodotti questi colori e non è facile trovare informazioni certe a questo proposito. Perciò è utile rivedere le tecnologie impiegate per produrre questi colori speciali e capire come possono essere applicate in gioielleria.

Dei precedenti studi, focalizzati solo sull'oro, sono stati presentati da Rapson<sup>3</sup> e Cretu e Van der Lingen<sup>4</sup> e Corti ha presentato una versione precedente di questa rassegna<sup>5,6</sup>. Inoltre alcune delle tecniche possibili per la produzione di colori per l'oro appartenenti alla gamma del nero sono state prese in esame da Faccenda<sup>7</sup>.

Nel presentare il mio studio naturalmente l'attenzione sarà focalizzata sull'oro, ma farò anche dei riferimenti ad alcuni colori speciali che si possono ottenere per gli altri metalli preziosi. Inoltre illustrerò altri approcci potenziali che permetterebbero di ampliare la gamma di colori utilizzabili per applicazioni in gioielleria (ed orologeria) che potrebbero emergere in futuro.

## LEGHE INTRINSICAMENTE COLORATE: I COMPOSTI INTERMETALLICI

Molti metalli, compresi l'oro e il platino, quando vengono utilizzati insieme ad altri metalli per creare una lega, con composizione fissa, possono formare dei composti intermetallici che, in certi casi, hanno una gradevole colorazione intrinseca. In parole povere, sono simili ai composti chimici in cui gli atomi dei vari elementi chimici si combinano in base a rapporti fissi per formare un composto particolare come, ad esempio, il cloruro di sodio - NaCl. Nel caso dell'oro, conosciamo bene l'indurimento che si verifica negli ori ricchi di rame a 18 carati o con titolo più basso, che deriva dai composti metallici ordinati, AuCu e AuCu<sub>3</sub>. In questo caso i composti si formano in base al rapporto atomico di oro:rame pari rispettivamente a 1:1 e 1:3, cioè 50% (percentuale atomica) oro : 50% (perc. at.) rame, e 25% (perc. at.) oro : 75% (perc. at.) rame. Questi composti intermetallici non presentano colori insoliti.

In alcuni sistemi di lega binari i composti intermetallici sono presenti in composizioni fisse definite, mentre in altri possono presentarsi in una gamma di composizioni limitata. Nel primo caso seguono spesso le leggi delle valenze chimiche, mentre nell'ultimo caso sono conosciuti come composti elettronici. In generale i composti intermetallici sono molto stabili da un punto di vista termodinamico e tendono ad essere molto duri ed

intrinsecamente friabili. Non sono malleabili e non possono essere lavorati per ottenere forme complesse con le tecniche di lavorazione tradizionali. Quindi il loro utilizzo per la produzione di gioielli non è semplice.

### **I COMPOSTI INTERMETALLICI COLOR ORO**

Si sa che esistono tre fasi intermetalliche dell'oro che presentano colori piacevoli, ognuna delle quali con formula  $AuX_2$  dove X sta per il metallo di lega. Tra questi composti il più conosciuto è il composto oro-alluminio,  $AuAl_2$ , che è di un viola o violetto intenso. È conosciuto come "oro viola" o anche come "oro ametista", ed è stato brevettato per la prima volta negli anni '30 da Degussa<sup>8,9</sup>.

La fase intermetallica viola,  $AuAl_2$ , (più precisamente definita<sup>10</sup> come  $Au_6Al_{11}$ ) si verifica al 32.9 – 33.9% (percentuale atomica) oro, che è circa 79% (perc. peso) oro – 21% (perc. peso) alluminio<sup>11</sup>. Quindi, in teoria, potrebbe essere marchiata come oro 18 carati. È interessante considerare che si può formare nei legami dei fili d'oro e dei cuscinetti di alluminio usati per la produzione di articoli elettronici quando sono sottoposti a temperature superiori ai 250°C, provocando fragilità dei giunti e guasti. Nell'industria elettronica questo fenomeno è conosciuto come la "piaga viola" e la sua formazione è decisamente indesiderata! La durezza del materiale è elevata, e può raggiungere HV 334.

Gli altri due composti intermetallici sono il composto oro-indio al 46% (perc. peso) oro,  $AuIn_2$ , che ha un colore blu nitido<sup>4,12</sup> e si scioglie a 544°C, ed il composto oro-gallio al 58,5% (perc. peso) oro,  $AuGa_2$ , che ha una sfumatura bluastra<sup>4,12</sup>. Questi composti tendono ad essere morbidi (valore durezza HV<100). L'aggiunta di torio e stagno all' $AuAl_2$  viola permette di ottenere un colore blu<sup>9</sup>.

Le curve di riflettanza per questi 3 composti intermetallici viola e blu sono riportate alla Figura 2, e sono state prese dal documento di riferimento n° 12. Per l' $AuAl_2$ , come per l'oro puro, c'è una forte riflettanza sull'estremità rosso-gialla della gamma ma, a differenza dell'oro puro, c'è anche un forte aumento della riflettanza sull'estremità blu-violetta della gamma che si traduce nel colore rossiccio viola. Per i composti intermetallici con indio e gallio la goccia a metà della gamma è meno marcata, particolarmente per il composto contenente il gallio, e l'estremità rossa della gamma è meno forte, e quindi si ha la colorazione blu.

Sono state misurate anche le coordinate dei colori del CieLab per questi composti<sup>4,13</sup> e sono riportate sul grafico della Figura 3, estratte dal documento di riferimento n°4.

In letteratura sono menzionati altri composti intermetallici colorati dell'oro. Mark Grimwade<sup>14</sup> ha scoperto dei testi della letteratura tedesca che risalgono a molti decenni fa (al 1937) in cui viene menzionato che nel sistema oro-potassio ci sono due composti intermetallici colorati:  $Au_4K$  (4,7% potassio), color verde oliva, e  $Au_2K$  (9% potassio), violetto (viola) ma sensibile all'aria e "come un ago". Inoltre il composto intermetallico oro-rubidio,  $Au_2Rb$ , che è di un verde intenso. Tuttavia è improbabile che questi composti vengano utilizzati in gioielleria.

### **Applicazione per la manifattura di gioielli**

1. **Lega solida:** Dei pezzi solidi del composto intermetallico dell'oro viola a fase singola possono essere realizzati sciogliendo sottovuoto l'oro e l'alluminio nel giusto rapporto e con la giusta fusione. Come sopra menzionato, questo materiale è friabile e si sgretolerebbe se venisse colpito con un martello o se cadesse a terra. Perciò non può essere lavorato nella maniera tradizionale. La Mintek in Sud Africa ha dimostrato che l'oro viola potrebbe essere sfaccettato con la fresa come se fosse una sorta di pietra, per poi essere incastonato in articoli di gioielleria convenzionali in oro fino.

Altre tecniche per utilizzare l'oro viola comprendono la metallurgia delle polveri. Un brevetto giapponese<sup>15</sup> rivendica l'aggiunta del 7-30% di polvere di cobalto, nickel o palladio alla polvere di oro-alluminio. Le polveri vengono poi pressate e sinterizzate, presumibilmente per ottenere delle microstrutture a due fasi. Si dichiara che con questo procedimento sia possibile ottenere un materiale d'oro viola sufficientemente lavorabile. Un brevetto simile è stato concesso al Singapore Polytechnic nel 2000<sup>16</sup> e degli articoli di gioielleria protetti da questo brevetto sono commercializzati dalla Aspial Corporation, Singapore ([www.purplegold.com](http://www.purplegold.com)). Un brevetto giapponese più recente<sup>17</sup> riguarda delle

leghe di oro viola ornamentale (70-85% di oro e alluminio per il resto) che vengono sciolte sottovuoto e ridotte in polvere atomizzata. Questa polvere viene pressata in uno stampo e sottoposta a sinterizzazione termoelettrica.

Un altro approccio consiste nell'unire dei fili d'oro rivestiti in alluminio a dei fili di alluminio rivestiti in oro e lavorarli fino ad ottenere un unico filo composto. Dopodiché si passa ad un trattamento per termodiffusione in un'atmosfera riducente a 450-700°C. In questo modo si ottiene un filo fibroso di oro viola, con dell'oro in una struttura bifasica che risulta duro e flessibile<sup>20</sup>. Un altro brevetto giapponese<sup>19</sup> della Seiko, riguarda articoli in oro di colore viola composti da particelle di AuAl<sub>2</sub> inserite in una matrice convenzionale ad alto contenuto d'oro di una lega di oro-rame-argento.

- 2. Riduzione della friabilità:** Alcuni di questi brevetti sottintendono che sia possibile ridurre il grado di friabilità e raggiungere un buon livello di lavorabilità per quanto concerne i composti intermetallici dell'oro viola contenenti una seconda fase duttile, cioè le composizioni che non sono stoichiometriche. Adottando un altro approccio<sup>20</sup> la friabilità di AuAl<sub>2</sub> può essere superata ottenendo un materiale con un grano molto fine, grande meno di 50 micron, che può essere ricavato mediante lavorazione a caldo o tempra in acqua. In questo brevetto<sup>20</sup> viene espressamente menzionata la composizione Au 34% (perc. atomica) – Al 66% (perc. atomica), ed anche una lega ternaria, oro 31% (perc. atomica) - rame 3% (perc. atomica) – alluminio 66% (perc. atomica). Non viene invece spiegato che effetto abbia sul colore il rame contenuto nella composizione (*ma vedi più avanti nella sezione quanto menzionato riguardo ai nuovi colori dei composti intermetallici*).

Recentemente Fischer-Bühner et al<sup>21</sup> hanno studiato il comportamento di frattura dei composti intermetallici dell'oro (gallio) viola e blu aggiungendo metalli leganti. Utilizzando una nuova e semplice tecnica per valutare il comportamento di frattura, hanno dimostrato che si può ottenere una migliore resistenza alla frattura aggiungendo micro-leganti ai composti intermetallici dell'oro-gallio blu. La natura dell'aggiunta di micro-leganti non viene però rivelata. Per l'oro viola l'aggiunta di palladio a livelli del 2 e 4% (peso) hanno prodotto un certo miglioramento ma a discapito dell'intensità del colore. Quando questi materiali contenenti palladio sono stati micro-legati a loro volta, è stato rilevato un miglioramento molto più significativo. Si suppone che queste leghe più resistenti alla frattura siano per lo meno bifasi a livello di microstruttura, così come quelle micro-leganti dell'oro convenzionali<sup>22</sup>, per cui si ottiene una più elevata resistenza alla frattura. Un altro recente lavoro di Wongpreedee<sup>23</sup> ha dimostrato che legando i composti intermetallici con silicene e cobalto si ottiene un grano più piccolo di 5 micron dopo una solidificazione rapida (contro i 280 micron del composto intermetallico dell'oro-alluminio viola tradizionale), e questo permette di ottenere un materiale più resistente alla frattura.

- 3. Rivestimenti:** E' possibile ottenere un rivestimento d'oro viola depositando semplicemente uno strato di alluminio su una superficie d'oro e sottoponendo l'oggetto a termodiffusione<sup>18</sup>. I materiali intermetallici dell'oro possono essere applicati su un substrato, ad esempio in oro fino convenzionale, per mezzo di spruzzatura a caldo con un getto di gas. Per l'oro viola questo implica l'uso di polveri della lega d'oro-alluminio, sia da sole che unite a polvere d'oro e d'alluminio<sup>24</sup>. Le particelle sciolte della lega impattano sul substrato e vi rimangono attaccate e perciò si ottiene un rivestimento decorativo d'oro viola. Delle tecniche di deposizione fisica in fase di vapore (*Physical Vapour Deposition - PVD*), come la polverizzazione catodica (*sputtering*) o l'evaporazione dell'oro e dell'alluminio possono essere usate anche per ottenere placature in oro viola. Articoli di gioielleria placcati in oro viola mediante le tecniche suddette sono già stati prodotti commercialmente.

Uno studio più recente di Klotz<sup>25</sup> ha preso in esame l'applicazione dei composti intermetallici blu e viola su substrati di oro fino, argento e platino 950 per mezzo di varie tecniche di placcatura, compresa la galvanoplastica, il rivestimento laser o a fiamma, o l'immersione nel gallio liquido. Come spiega Klotz, questi composti intermetallici sono friabili e la loro resistenza alla corrosione è piuttosto bassa. L'applicazione di strati alternati di oro ed indio nel giusto rapporto di spessore su oro fino e argento Sterling per mezzo di galvanoplastica, seguita da ricottura per diffusione, con tempi di ricottura adeguati, ha portato alla formazione di uno strato intermetallico blu sulla superficie avente un spessore

massimo di 50 micron. Per la placcatura di un substrato in argento, si consiglia di utilizzare una barriera di diffusione in rodio o nickel prima della galvanoplastica.

Le prove di rivestimento, mediante laser o torcia a gas, per sciogliere l'oro viola o blu (sotto forma di barre e polvere) in solchi lavorati di articoli in oro fino non hanno avuto molto successo a causa di una reazione con il metallo del substrato. L'oro viola ha un alto punto di fusione, 1060°C, che porta ad una forte interazione con il substrato ed alla conseguente distruzione della geometria dell'oggetto. E' stato possibile applicare la tecnica per gli ori blu, ma solo grazie ad un attento controllo. La fusione laser dell'oro blu nei solchi del platino 950 è stata effettuata parzialmente, ma la superficie e la porosità superficiale sono risultate scadenti. Ancora una volta c'è stata interazione con il substrato, cosa che ha portato ad una colorazione grigia in certe zone. L'immersione dell'oro fino nel gallio liquido per formare l'oro blu in superficie, come con la galvanizzazione dell'acciaio con lo zinco, è risultata difficile a causa della necessità di avere una superficie pulita e della difficoltà di bagnare l'oro con il gallio, perciò non è stata considerata una tecnica praticabile.

- 4. Fusione:** Nel loro studio Fischer-Bühner et al<sup>21</sup> ed i loro partner per il progetto hanno considerato la possibilità di realizzare gioielli in composti intermetallici colorati dell'oro con colata di precisione convenzionale creando dei gioielli bimetallici. Quest'ultimo passaggio è un processo che si compone di 2 fasi attraverso le quali i gioielli sono fusi nella lega con il punto di fusione più alto. La parte rimanente viene iniettata come la cera intorno alla prima parte e la combinazione viene inserita nello stampo, la cera dello stampo viene sciolta ed eliminata, e la parte con il punto di fusione più basso (quella in intermetallico colorato) viene poi fusa nella cavità dello stampo.

Questi studi dimostrano che il composto intermetallico dell'oro blu microlegato (gallio), che ha un punto di fusione basso (liquidus), a circa 490°C, potrebbe essere fuso con successo, a differenza dell'oro blu normale, con un buon riempimento dello stampo e senza rotture, con diversi disegni, anche se non con tutti. La rottura dovuta alla tensione di flessione nelle operazioni di finitura era un possibile rischio. E' stata rilevata la formazione di un ossido di color bluastro scuro in superficie che però poteva essere rimosso con decapaggio. Un'azienda partner ha anche dimostrato che delle forme solide a "pallina" potrebbero essere fuse sia in oro viola che blu (indio). E' stato necessario procedere con fusione sottovuoto per prevenire l'ossidazione e la perdita di colore.

La fusione bimetallica dell'oro blu (gallio) con oro giallo o bianco 14 carati è risultata problematica perché le due leghe metalliche si sono mescolate e a livello dell'interfaccia è comparsa anche dell'ossidazione. Il risultato è migliorato usando palladio e oro bianco 14 carati con un punto di fusione più alto. La fusione di oro viola (contenente Pd al 4%) e oro blu, entrambi in versioni microlegate, con palladio 950 è riuscita bene con un ottimo fissaggio e stabilità.

- 5. Intensità del colore e stabilità:** Se una lega d'oro viola è ricca di alluminio (contro una composizione stechiometrica), allora si otterranno delle leghe bifasiche che comprendono dendriti di  $AuAl_2$  e una soluzione solida di alluminio. Il colore viola è diluito e tende ad essere del colore dell'alluminio. Sul lato ricco di oro la seconda fase che compare è un'altro intermetallico (senza colore),  $AuAl$ . La presenza delle seconde fasi provocherà una deteriorazione dell'intensità del colore, nonostante una ridotta friabilità. Secondo Hori<sup>26</sup>, il colore viola viene mantenuto fino quando il contenuto di alluminio non supera il 15%. Tuttavia uno studio di Leach & Garner<sup>13</sup> ha dimostrato che il colore viola si perde rapidamente man mano che la composizione non è più stechiometrica, Figura 4. Fischer-Bühner hanno riscontrato che l'aggiunta di palladio (non più del 4%) all'oro viola fa cambiare il colore che passa da un viola profondo ad un viola chiaro, un fenomeno confermato da misurazioni quantitative Cielab effettuate da Klotz<sup>25</sup>. Klotz ha rilevato che l'aggiunta al >2% di metalli come il palladio, il rame o l'argento all'oro viola fa sbiadire rapidamente il colore.

Klotz ha anche notato che l'aggiunta di platino (che forma anche composti intermetallici colorati con alluminio, gallio e indio) all'oro blu (indio) porta ad un misto di fasi intermetalliche e fa sfumare il colore verso il color albicocca (giallo-rosa) dell'intermetallico  $PtIn_2$ . La precipitazione di questa fase  $PtIn_2$  nell'oro blu,  $AuIn_2$ , porta ad una raffinazione del grano e ad una ridotta friabilità.

Anche la stabilità del colore è importante. Il viola tende a diventare marrone (annerito) a causa di un elevato rilascio di alluminio nel sudore, come rilevato mediante i test del sudore artificiale<sup>25</sup>. L'aggiunta di palladio all'oro viola tende a ridurre il tasso di rilascio del metallo. Anche l'oro blu ha un alto rilascio di metallo e nel caso dell'oro blu con gallio il colore passa rapidamente ad un marrone dorato, a causa dell'elevato contenuto d'oro che rimane sullo strato superficiale. Tuttavia non è stata rilevato alcun cambiamento di colore nell'oro blu con indio. Klotz conclude che probabilmente sarebbe necessario applicare una placcatura nel caso dei gioielli in modo da prevenire l'annerimento e quindi una degradazione del colore.

Come già osservato, i gioielli in oro viola sono già disponibili in commercio. L'uso di composti intermetallici dell'oro blu nella gioielleria commerciale sembra più limitato. Questo è dovuto al loro colore blu chiaro e alla loro relativa morbidezza (circa HV 140), perciò tendono a graffiarsi facilmente<sup>25</sup>.

### **ALTRI INTERMETALLICI DEI METALLI PREZIOSI**

Probabilmente il più conosciuto degli altri composti intermetallici di metalli preziosi è il composto di platino e alluminio, PtAl<sub>2</sub>, che è di un giallo dorato e contiene il 78% (perc. peso) di platino. Secondo Cahn<sup>27</sup> l'aggiunta di un po' di rame fa sì che il colore diventi un rosa-arancio. Riferisce anche che entrambe le forme sono state utilizzate in ambito di gioielleria e la Mintek in Sud Africa ha commercializzato il PtAl<sub>2</sub> con aggiunta di rame come una pseudo-pietra con il nome commerciale "Platigem"<sup>28</sup>. Variando i rapporti di platino, alluminio e rame nella gamma del platino al 58-80%, i colori vanno da un rosa polveroso ad un giallo intenso passando per un arancione delicato<sup>29</sup>. I bottoni da utilizzare come pietre si possono preparare sciogliendo il composto in atmosfere inerti e poi tagliandole senza sfaccettature (cabochon), oppure con sfaccettature fino ad ottenere la forma desiderata. Se si decide di procedere con le sfaccettature sarà necessario effettuare anche la lucidatura.

Così come succede con l'oro anche il platino forma degli intermetallici colorati con il gallio e l'indio: il PtGa<sub>2</sub> e il PtIn<sub>2</sub> che sono anche gialli (PtIn<sub>2</sub> è color albicocca). Il palladio forma un intermetallico colorato con l'indio, il PdIn, che è rosso, a meno che non contenga del platino in eccesso e in tal caso diventa giallo<sup>27</sup>. Questo fenomeno è confermato da Argarwal e Raykhtsaum<sup>13</sup> che riferiscono che il composto palladio-indio, il PdIn, è color rame rossiccio-giallo e che eventuali deviazioni rispetto al composto stechiometrico portano ad una rapida perdita di colore, che si verifica in una modalità simile a quella rilevata per AuAl<sub>2</sub>, Figura 4 (b). L'aggiunta di un po' di argento a questo composto lo rende più giallo (meno rosso).

Fino ad oggi questi intermetallici colorati, compresi i prodotti Platigem, non hanno avuto una grande diffusione a livello commerciale e sembra che non esistano degli studi rilevanti sulle loro proprietà in questo senso. Comunque sarebbero intrinsecamente friabili. E' molto probabile che esistano altri composti intermetallici di metalli preziosi che non sono stati ancora trattati o menzionati in letteratura. Rimane perciò da verificare se tali composti abbiano o meno dei colori forti e gradevoli che potrebbero essere considerati interessanti nell'ambito della gioielleria.

### **COLORI SPECIALI SULLE SUPERFICI DEI METALLI PREZIOSI: OSSIDI, PATINE E PLACCATURE**

Conosciamo tutti la patina blu-turchese del rame che si forma sui tetti degli edifici, le varie patine nero-marrone che appaiono sulle sculture in bronzo, e l'annerimento dell'argento e dell'oro a basso titolo, la cui superficie si annerisce lentamente a causa della formazione di solfuro complesso di argento-rame prodotto dalla corrosione delle specie contenenti solfuro<sup>30</sup>. Tutti i casi sopra citati rappresentano esempi di patine naturali, cioè strati superficiali colorati derivanti da reazioni chimiche ambientali (corrosione) con uno o più metalli di cui sono composti gli oggetti. I primi due sono esempi di reazioni corrosive deliberatamente sfruttate per scopi decorativi, mentre l'annerimento dell'argento e dell'oro è considerato sgradevole e non auspicabile.

Naturalmente è possibile creare artificialmente delle patine colorate immergendo gli oggetti in vari prodotti chimici<sup>31, 32</sup> ed i pezzi di bronzo fuso sono spesso soggetti a questo genere di trattamenti. Si possono anche generare artificialmente degli strati ossidati (o anodizzati) su gioielli in alluminio, titanio e niobio<sup>33</sup> che sono naturalmente colorati, o il cui colore è dovuto agli effetti di interferenze ottiche, oppure si possono incorporare delle sostanze coloranti nello strato anodizzato.

Queste ed altre tecniche simili, come la galvanoplastica, vengono utilizzate anche per colorare le superfici di gioielli in oro o in altri metalli preziosi. I colori in cui i gioielli in oro vengono solitamente commercializzati comprendono il nero, il grigio, il marrone ed il blu. E' stato registrato un crescente interesse per i gioielli che presentano queste colorazioni ma è opportuno sottolineare che questi colori sono soltanto superficiali e che l'usura o eventuali graffi riveleranno il colore convenzionale dei metalli preziosi sottostanti. Il loro utilizzo è permesso in conformità con le leggi sul marchio e la marchiatura, a condizione che il metallo sottostante sia a sua volta conforme.

Esamineremo le tecnologie in questione procedendo per colori:

### **Oro grigio-nero**

Come già considerato da Faccenda<sup>7</sup>, esistono diversi approcci da adottare per ottenere uno strato superficiale di colore nero su gioielli in oro fino:

- Galvanoplastica di metalli "neri";
- Ossidazione di leghe per formare ossidi neri stabili;
- Deposizione chimica in fase di vapore (*Chemical vapour deposition - CVD*) di carbonio amorfo.

A questo elenco si dovrebbe aggiungere anche:

- Patinatura

1. **Galvanoplastica:** Per quanto riguarda i gioielli realizzati in oro fino e in altri metalli preziosi di solito è possibile ottenere una serie di effetti superficiali di colore nero effettuando una galvanoplastica con il cosiddetto "rodio nero" o "rutenio nero". Si tratta di bagni speciali messi a punto con additivi di colore nero, in modo da produrre sulla superficie uno strato robusto di rodio o rutenio nero che può avere fino a 0,5 micron di spessore. Sarà necessario effettuare un trattamento post-placcatura per dare stabilità al colore e renderlo resistente all'usura. I colori vanno dal grigio al nero "antracite" (il nero intenso del carbone solido). I valori della durezza di solito vanno da HV230 a HV310, e la durezza è inversamente proporzionale rispetto alla quantità di nero della placcatura. La resistenza all'usura sembra essere buona. I dettagli del processo di placcatura sono forniti nel documento di riferimento n° 7. E' possibile realizzare placcature di oro nero per mezzo di galvanoplastica ma questo genere di rivestimento non è considerato duraturo. Tuttavia un sistema di placcatura brevettato per l'oro nero è apparso recentemente sul mercato sotto il nome "Neropal"<sup>34</sup>. Inoltre sono commercialmente disponibili dei sistemi di galvanoplastica con oro grigio e nero basati su bagni di oro-nickel<sup>35</sup>.
2. **Ossidazione:** Anche se la ricottura di oro fino convenzionale con raffreddamento ad aria produce uno strato di ossido di rame nero, questo tipo di ossidazione non è né stabile né duraturo. Di conseguenza sono state create delle leghe d'oro speciali per produrre degli stati di ossido neri stabili e di buona qualità. Molti di questi ossidi contengono cobalto che porta alla formazione di un ossido nero e denso quando la lega d'oro viene sottoposta ad ossidazione. Questo trattamento viene effettuato sull'oggetto finito e l'ossido nero può essere successivamente rimosso attraverso lucidatura per ottenere una finitura di qualità. Si ritiene che le leghe d'oro con l'aggiunta di nickel o ferro rilascino degli ossidi di color nero-grigio.

Un brevetto dell'azienda giapponese Tanaka KKK<sup>36</sup> riguarda delle leghe contenenti cobalto che promuovono la formazione di strati di ossido di un nero luminoso con uno spessore di 0.1-10 micron. Questo brevetto è anche applicabile alle leghe di platino e argento. In base al brevetto 5.139.739 rilasciato negli USA, Takayanagi et al<sup>37</sup> rivendicano le leghe d'oro che contengono almeno un metallo appartenente al gruppo del rame, del ferro, del cobalto e del titanio, e possibilmente anche uno del gruppo che comprende i 6 metalli del gruppo del platino, dell'argento e del nickel. Nei loro esempi il cobalto ed il ferro sono le aggiunte principali per una serie di tipologie di oro da 10,14 e 18 carati, ognuno tipicamente nella gamma del 5-20%. L'ossidazione si verifica all'aria a 700-950°C per intervalli di tempo di circa 20-60 minuti. Alcuni gioielli giapponesi in commercio protetti dal brevetto in questione sono raffigurati alla Figura 5.

Un miglior resistenza all'usura dell'oro nero può essere ottenuta per l'oro 18 carati prodotto con leghe contenenti cobalto mediante l'aggiunta di cromo<sup>38</sup> e un ciclo di indurimento elettrolitico. L'aggiunta di cromo permette di ottenere degli strati di ossido più sottili, comprendenti per lo più ossido di cromo, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che ha una tonalità verde oliva. L'ossido formatosi su una lega di oro 18 carati contenente il 15% di cobalto ed il 10% di cromo si è rivelata più resistente all'usura rispetto ad una lega d'oro 18 carati contenente il 25% di cobalto<sup>4</sup>.

**3. Carbonio amorfo mediante deposizione chimica in fase di vapore (Chemical Vapour Deposition - CVD):**

La deposizione sull'oro di strati di carbonio amorfo idrogenato mediante deposizione chimica in fase di vapore con l'aiuto del plasma è stata discussa da Faccenda<sup>7</sup>. Questo processo si svolge a 200-400°C e produce una placcatura nera e dura, con uno spessore di 1.0 – 1.5 micron, con una buona resistenza all'usura e all'impatto e avente un aspetto simile a quello della lacca cinese. Il livello di durezza di questo strato è molto elevato, circa HV 1800 – HV2000. Può essere applicato anche agli altri metalli usati in gioielleria, nonché all'oro. Le prove di usura hanno dimostrato che questa placcatura è superiore al rutenio nero elettrodepositato.

- 4. Patinatura:** L'applicazione di trattamenti chimici contenenti composti di ossigeno e zolfo può produrre il nero ed altri colori sull'oro fino, generalmente attraverso la reazione con il rame della lega<sup>31</sup>. La tecnica più datata consiste nell'immergere l'oggetto in sali di solfuro di potassio impuri conosciuti come "fegato di zolfo potassico" (polisolfuro di potassio). Vengono utilizzati anche altri solfuri e polisolfuri liquidi, preferibilmente in forma diluita per permettere alle pellicole di formarsi più lentamente ma risultando più dense e più permanenti. Untracht<sup>31</sup> suggerisce di immergere l'oro fino caldo per produrre un colore nero o di aggiungere "aqua ammonia" (idrossido di ammonio) alla soluzione a temperatura ambiente. L'immersione in soluzioni di solfuro di bario produrrà una colorazione nero-bluastro.

### **Oro marrone**

I gioielli color cioccolato hanno cominciato ad essere commercializzati negli ultimi anni in risposta alle ultime tendenze nel campo della moda. Così come succede per l'oro nero, anche questa colorazione si ottiene applicando uno strato superficiale. Il metodo utilizzato non è stato rivelato ma probabilmente si tratta di nitrato di zirconio marrone depositato mediante deposizione fisica in fase di vapore (*Physical Vapour Deposition - PVD*)<sup>39</sup>. La patinatura per immersione in polisolfuro di potassio è un altro metodo trattato da Untracht<sup>31</sup>.

L'ossidazione delle leghe d'oro si ottiene su leghe d'oro speciali. Gli ossidi marroni si possono ottenere con metalli come il ferro, il manganese, il nickel ed il rame di modo che incorporando questi metalli nell'oro fino ed ossidandoli in condizioni controllate si ottiene la formazione di ossidi marroni sulla superficie. Dei colori nelle tonalità del marrone acceso basati su questo approccio sono l'oggetto di un brevetto giapponese<sup>40</sup> rilasciato a Takayanagi della AIST per leghe d'oro – argento (< 30% Ag), o oro-nickel-manganese (<30% Ni & 5-40% Mn) contenenti oro al 60-95%. Lo spessore dello strato marrone ed il grado di marrone aumentano con il prolungamento dell'ossidazione.

### **Oro blu**

Gli strati blu possono formarsi attraverso l'ossidazione dell'oro fino contenente delle aggiunte speciali. I gioielli con questo colore sono stati lanciati nel 1988 dalla VA Blue Gold SA, un'azienda Svizzera<sup>41</sup>, in base ad un brevetto rilasciato a Muller<sup>42</sup>. Secondo questo brevetto l'oro fino nella gamma 18-23 carati contenente ferro ed un po' di nickel viene ossidato a 450 – 600°C per 10-12 minuti. Per una lega a 18 carati contenente il 24,4% di ferro e lo 0,6% di nickel, si ottiene un colore verde-blu mentre per una lega d'oro a 20 carati contenente il 14,4% di ferro e lo 0,6% di nickel il risultato è un ottimo colore blu.

Kretchmer<sup>42</sup> ha anche realizzato gioielli in oro blu la cui colorazione è ottenuta mediante un effetto di interferenza ottica sulla pellicola di ossido. Anche le leghe d'oro con il 25% di arsenico o ferro possono produrre dei colori blu. Friso et al<sup>43</sup> hanno recentemente dimostrato che una lega contenente il 75% di oro, il 23% di ferro ed il 2% di rame può permettere di ottenere il colore blu attraverso un'ossidazione a 400 – 500°C. Se si aggiunge un 2% di cromo a questa lega, come pure del colore blu, si può ottenere un colore violetto-rossastro intenso a basse temperature di ossidazione.

Negli ultimi anni l'azienda italiana Jarretiere ha commercializzato delle collezioni di gioielli che comprendono articoli in oro blu, sia in nero-bluastro che nelle tonalità di blu vero e proprio, nonché in oro nero.

## APPLICAZIONE DI COLORI SPECIALI NELLA MANIFATTURA DI GIOIELLI

Come sopra menzionato i gioielli realizzati in oro viola, basati sull'alluminuro dell'oro intermetallico,  $AuAl_2$ , sono prodotti commercialmente. Tuttavia per i designer e i produttori che vogliono incorporare questo materiale nei loro modelli, reperire l'oro viola dai fornitori di leghe non è facile perché generalmente non è un articolo che viene tenuto in stock e solo alcuni fornitori di leghe lo producono su richiesta. Inoltre non è facile produrlo "in casa" dal momento che sono necessari gli strumenti per la fusione sottovuoto e per la fusione. Anche la friabilità intrinseca di questo materiale rende difficile il processo, come già accennato. In linea di massima questo materiale richiede una lavorazione a macchina per essere modellato mediante fresatura/levigatura a meno che si scelga di adottare un approccio basato sulla metallurgia delle polveri per avvicinarsi alla forma desiderata (ma bisogna fare molta attenzione a rispettare i brevetti). Anche la fusione di precisione presenta i suoi limiti (disegno). Bisogna fare attenzione durante la fase di lucidatura dal momento che le sollecitazioni imposte possono provocare delle rotture. Lo stesso vale per i composti intermetallici dell'oro blu. E' stata sottolineata anche che la scarsa resistenza intrinseca alla corrosione/all'annerimento di questi materiali intermetallici rappresenta uno svantaggio e la necessità di utilizzare placature protettive trasparenti (simili a quelle messe a punto per l'argento<sup>54</sup>).

Anche i gioielli in oro blu, marrone e nero sono disponibili in commercio e sono realizzati mediante trattamenti di ossidazione di composizioni di lege d'oro fino speciali. Ancora una volta, i produttori potenziali potrebbero avere problemi di reperimento del materiale perché i fornitori di leghe non tengono in magazzino queste leghe che, perciò, devono essere ordinate. E' importante sottolineare ancora una volta che bisogna rispettare i brevetti concessi. Tuttavia queste leghe possono essere anche prodotte in proprio ma necessitano di trattamenti di ossidazione in condizioni controllate in modo da ottenere colori omogenei. L'uso della galvanoplastica per produrre oro/rutenio/rodio di colore nero, blu o rosso, che verrà affrontato nella sezione successiva, allo scopo di ottenere colori speciali è piuttosto semplice per coloro che hanno le abilità necessarie per utilizzare la tecnica suddetta. Le attrezzature necessarie di solito sono disponibili presso molte aziende produttrici di gioielli e l'uso di placatrici è un'opzione possibile per chi non le avesse.

Per quanto riguarda i gioielli in argento, platino e palladio c'è stato un calo di interesse riguardo alla loro colorazione, fatta eccezione per i gioielli bicolori in oro, anche se, naturalmente, la doratura dell'argento fatta con l'oro rappresenta una tecnica tradizionale. Tuttavia non c'è un motivo preciso per cui non possa essere utilizzata la galvanoplastica per rodio/rutenio di colore nero/blu/rosso. Potrebbe essere possibile elaborare delle leghe speciali anche per i trattamenti di ossidazione, come suggerisce il brevetto di Tanaka<sup>36</sup>. La lega platino 950-cobalto presenta un'acolorazione bluastra in superficie, per esempio, che potrebbe essere ulteriormente elaborata al fine di ottenere un effetto cromatico interessante. La tecnica dell'ablazione superficiale mediante laser, che sarà trattata nella sezione successiva, rappresenta un'opzione utile per ottenere dei nuovi colori superficiali.

## IL FUTURO: NUOVI COLORI PER GIOIELLI

Come già accennato, è improbabile che emergano dei colori completamente nuovi per l'oro e gli altri metalli preziosi. Tuttavia ci sono prove che sembrano dimostrare il contrario. Qui di seguito vorrei esprimere le mie osservazioni e congetture al riguardo. Naturalmente è lecito chiedersi se tali colori siano auspicabili. Certe persone ritengono che termini come "oro nero" e "oro blu" siano denominazioni improprie e non dovrebbero essere utilizzati, dal momento che la lega d'oro a cui si riferiscono non è intrinsecamente di quei colori<sup>43</sup>.

### **Oro verde**

Un recente brevetto<sup>35</sup> rilasciato a Takayanagi della AIST (Giappone), riguarda la produzione di oro verde mediante una tecnica di patinatura su oro fino con un contenuto di rame al 15-67,5%. In questo caso si ottiene quella che viene descritta come una sottile pellicola color verderame sulla superficie. Vengono anche illustrate varie miscele chimiche utilizzate per produrre la patina verde, molte delle quali contenenti sali di rame. Non mi

risulta che dei gioielli in oro verde prodotti mediante patinatura siano ancora commercializzati, anche se i gioielli in oro fino "verde" convenzionale realizzati con leghe d'oro-argento sono prodotti e immessi nel mercato (si tratta in effetti di un colore giallo con una tonalità verde, piuttosto che di un verde intenso).

### **Oro rosso**

Come menzionato nella sezione sull'oro blu, Friso et al<sup>43</sup> hanno dimostrato che è possibile ottenere un color violetto-rossiccio intenso in superficie mediante un'ossidazione a bassa temperatura di una lega composta da oro 18 carati, ferro, rame, 2% di cromo. E' probabile che si tratti di un effetto di interferenza ottica piuttosto che di un colore intrinseco dell'ossido.

### **Sistemi di galvanoplastica per colorazione: rodio blu e rosso**

Recentemente sono stati messi a punto dei sistemi per la galvanoplastica con rodio blu e rosso<sup>46,47</sup>, simili al rodio nero, anche se la loro applicazione ai gioielli in oro fino non si è ancora materializzata. Presumibilmente i colori blue e rosso sono ottenuti aggiungendo degli additivi colorati nel bagno galvanico, come per la versione in nero. Si afferma che è possibile realizzare in 30-90 secondi una placcatura resistente alle abrasioni in rodio nero, blu o rosso con uno spessore di 0,3 micron e con patina lucida<sup>37</sup>. Questi coloranti possono essere applicati su oro, argento e nickel.

### **Colorazione mediante trattamenti di boraciatura**

Nel loro studio presentato alla conferenza IPMI del 1984, Matsuda e i suoi collaboratori<sup>48</sup> hanno studiato l'indurimento superficiale delle leghe d'oro per mezzo di trattamenti di boraciatura. La lega d'oro viene immersa nella polvere di boro e sottoposta a trattamenti termici a 900-950°C (1650- 1740°F) per circa 6 ore. E' stato rilevato che l'oro puro non risponde ai trattamenti di boraciatura ma i metalli presenti nella lega reagiscono. E' interessante notare che, in aggiunta agli esperimenti, alcune leghe d'oro binarie contenenti delle aggiunte leganti fino al 15% sono state laminate e sottoposte a boraciatura a 850°C per un massimo di 48 ore. Questo ha permesso di constatare che certe leghe hanno prodotto degli strati con colori marcati, come riportato alla Tabella 1.

TABELLA 1: Colori prodotti sulle leghe d'oro sottoposte a boraciatura (con aggiunte leganti fino al 15%)<sup>48</sup>

<b>Lega</b>	<b>Colore</b>
Oro – lantanio	Blu-viola o blu
Oro - cerio	
Oro – neodimio	
Oro – olmio	Grigio intenso
Oro – berillio	Viola-rosso
Oro – manganese	Marrone-giallastro
Oro – ittrio	Nessun cambiamento

Questa è un'osservazione interessante che suggerisce un approccio alternativo per quanto riguarda la colorazione superficiale delle leghe d'oro. Per quanto ne sappia l'autore, questo lavoro non è stato seguito oltre. Oltre ai solfuri e ai boruri, è possibile che anche altri composti come i nitruri, i seleniuri ed i siliciuri potrebbero essere oggetto di studi interessanti? Dopo tutto il nitruro di titanio è color oro!

### **Nuovi colori intermetallici**

Come già accennato i tre composti intermetallici colorati dell'oro sono leghe binarie. Argarwal e Raykhtsaum<sup>13</sup> hanno osservato che con delle aggiunte di argento al composto viola AuAl<sub>2</sub> il colore cambia avvicinandosi al giallo, e nel brevetto di Degussa<sup>9</sup> viene affermato che delle aggiunte di torio e stagno fanno diventare il colore blu, mentre delle aggiunte di palladio lo fanno diventare viola chiaro<sup>21,25</sup>. Uno studio recente, non pubblicato di Friso et al<sup>43</sup> riguardante una lega con 75% (perc. peso) oro-alluminio-rame indica che aumentando il rame fino al 10% (perc. peso) fa passare il colore ad una tonalità di rosa meno intensa.

Per quanto riguarda la fase blu dell'indio,  $AuIn_2$ , l'aggiunta di platino fa diventare il colore giallo albicocca. Si potrebbe supporre che l'aggiunta di altro metallo potrebbe avere un effetto diverso per tutti e 3 i composti intermetallici. Nel caso del platino, Cahn<sup>27</sup> ha osservato che l'aggiunta di rame al composto  $PtAl_2$  faceva diventare il giallo rosa-arancio. Ancora una volta queste osservazioni non sembrano aver avuto un seguito, ad eccezione della gamma "pietre preziose" Platigem creata dalla Mintek. Queste creazioni suggeriscono che le leghe intermetalliche ternarie o di ordine superiore potrebbero produrre nuovi colori, in modo analogo al cambiamento di pigmenti coloranti dell'intervallo di gamma come i solfuri di cadmio utilizzati per la plastica e gli smalti in ceramica.

### **Colori dorati colloidali**

Il vetro rosso rubino viene colorato mediante sospensioni colloidali di nanoparticelle d'oro. Lo stesso metodo viene applicato per lo smalto vetroso decorativo usato per stoviglie e vetro nelle tonalità che vanno dal rosso-viola al rosa. L'oro colloidale conosciuto come "Porpora di Cassio" è una tecnica antica<sup>49</sup>. L'argento colloidale è giallo e le leghe d'oro e d'argento colloidali sono utilizzate negli smalti vetrosi decorativi per far diventare rosa il colore viola. Modificando le dimensioni delle nanoparticelle il colore diventa blu. Così come per il vetro colorato e le stoviglie, queste sospensioni di nanoparticelle d'oro sono in fase di sviluppo per essere impiegate per la colorazione di lana<sup>50</sup>, vernici e plastica<sup>51</sup>.

Nell'entusiasmante mondo della ricerca sulle nanotecnologie dei giorni nostri, un interessante sviluppo è rappresentato dalle nanoshell. Si tratta di un metallo come l'oro placcato su un nucleo dielettrico come il silice. Le nanoshell assorbono la luce e perciò hanno un colore caratteristico che dipende dal relativo spessore del metallo: la dimensione del nucleo. Il colore viene prodotto da un meccanismo di risonanza plasmonica. Quando le nanoshell dorate vengono assottigliate il colore viola passa alle tonalità del verde e del blu. Ma questo effetto potrebbe essere utilizzato per creare dei nuovi smalti vetrosi da impiegare in gioielleria? L'uso del platino e di altre nanoshell di metalli preziosi potrebbe anche produrre degli effetti cromatici interessanti.

### **Ablazione laser superficiale**

Una recente ricerca della University of Rochester, USA, ha dimostrato che con l'ablazione laser effettuata sulle superfici dei metalli si può ottenere il colore nero<sup>52</sup> nei metalli come l'oro e il platino mediante irruvidimento in nanoscala della superficie. Questo potrebbe essere un approccio alternativo per ottenere il colore nero sui gioielli in metallo, e sembra anche offrire la possibilità di creare degli interessanti motivi decorativi. Inoltre modificando le condizioni del processo si potrebbero produrre altri colori come, ad esempio, un platino color oro<sup>53</sup>.

## **CONCLUSIONI**

In questo studio ho cercato di dimostrare che i gioielli in oro possono essere realizzati con degli effetti cromatici, siano essi dovuti a fasi intermetalliche intrinsecamente colorate, oppure ottenuti sugli strati superficiali a causa delle reazioni con i metalli di lega o mediante tecniche di deposizione. E' possibile ottenere una vasta gamma di colori come il blue, il nero, il marrone ed il viola, applicando un buon numero di tecniche diverse. Tuttavia possono sorgere alcuni problemi dovuti al fatto che i colori intermetallici sono intrinsecamente friabili e le placcature superficiali, indipendentemente dalla tecnica utilizzata, possono essere fragili e soggette a graffiarsi e a scheggiarsi se sfregate continuamente. Alcuni gioielli realizzati con colori speciali sono già stati lanciati sul mercato.

Ho anche indicato che altri gioielli prodotti con metalli preziosi come il platino e l'argento possono essere colorati applicando le stesse tecniche, anche se la gamma completa potrebbe non risultare tanto straordinaria quanto quella dell'oro.

Per concludere, ho cercato di illustrare chiaramente la portata dei nuovi effetti cromatici ed i possibili approcci a livello tecnologico da adottare per svilupparli. La sfida consiste nel riuscire a metterli a punto perché diventino una realtà commerciale.

## **RINGRAZIAMENTI**

Vorrei ringraziare molte persone che operano nel settore per avermi aiutato a reperire le informazioni necessarie riguardanti i colori speciali. Le illustrazioni utilizzate nello studio sono state messe gentilmente a disposizione da Mitsubishi Materials Corp., Seki, Yvel, Jarretiere, Mintek e da altre aziende, nonché dagli autori di altri studi pubblicati. Le immagini provenienti dal *Gold Bulletin* e da *Gold Technology* sono state cortesemente messe a disposizione dal *World Gold Council*. Ringrazio tutti per avermi permesso di riprodurle in questo studio. Vorrei anche ringraziare Massimo Poliero e Andrea Basso per avermi invitato a presentare questo mio studio al JTF, ed anche il loro staff per il supporto e l'ospitalità.

## BIBLIOGRAFIA

1. T. K Rose and W A C Newman, "The Metallurgy of Gold", 7<sup>th</sup> Ed., *Charles Griffin & Co.*, 1937, Reprinted by *Met-Chem Research Inc.*, 1986, p56-59
2. Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie., 8<sup>th</sup> edition, System No 62, "Gold", 1954, p954-956.
3. W S Rapson and T Groenewald, "Gold Usage", *Academic Press*, 1978, p30-85.
4. C. Cretu and E van der Lingen, "Coloured Gold alloys", *Gold Bulletin*, **32 (4)**, 1999, p115-126 and *Gold Technology*, no 30, 2000, pp31-40
5. C W Corti, "Blue, Black and Purple: The Special Colours of Gold", Proc. Santa Fe Symposium, 2004, *Met-Chem Research Inc*, p121-133
6. C W Corti, "Blue, Black and Purple: The Unusual Colours of Gold", Presented at the International Jewellery Symposium, St Petersburg, Russia, 3-7 July 2006. Proceedings published in Russian.
7. V Faccenda, "Advanced Technology for the Jewelry Industry", Proc. Santa Fe Symposium, 2002, *Met-Chem Research Inc*. p177-188
8. L Weiss & J Spanner, "Application of coloured gold alloys to jewellery", Degussa AG, German patent DRP 659 155, 1935
9. L Weiss & G Buchenauer, "Coloured gold aluminium alloys", Degussa AG, German patent DRP 710 934, 1939
10. W S Rapson, "Intermetallic Compounds of Gold", *Gold Bulletin*, **29 (4)**, 1996, p141-142
11. "Phase Diagrams of Binary Gold alloys", ed. Okomoto, H. & Massalski, T.B., *ASM International*, 1987, p13
12. K E Saeger and J Rodies, "The Colour of Gold", *Gold Bulletin*, **10(1)**, 1977, p10-14
13. D P Agarwal and G Raykhtsaum, "Color Technology for Jewelry Applications", Proc. Santa Fe Symposium, 1988, *Met-Chem Research Inc*. p229-244
14. Private communication, M.F. Grimwade, May 2004. [See 'Phase Diagrams of Binary Gold Alloys', ed. H.Okamoto & T.B.Massalski, *ASM International*, 1987, p155 for references on Au-K colours]
15. S Fukayama, Japanese patent JP62240729, 1987 (Seiko Instruments)
16. P C Loh, World patent WO 00/46413, 2000 (Singapore Polytechnic)
17. S Yamazaki, N Ishii and K Sawada, Japanese patent 2003183710, 2003 (Ishifuku Metal Industry)
18. M Yukio, Japanese patent JP4176829, 1992 (the Pilot Corp)
19. Japanese patent JP2115329, 1991 (Seiko Epson Corp)
20. S Steinemann, European patent EP 284699, 1988
21. J Fischer-Bühner, "New Opportunities for Blue and Purple Gold in Jewelry Casting", Proc. Santa Fe Symposium, 2009, *Met-Chem Research Inc*, p151-165
22. C W Corti, "Metallurgy of Microalloyed 24 ct Golds", Proc. Santa Fe Symposium, 1999, *Met-Chem Research Inc*, p379-402; *ibid*, *Gold Bulletin*, **32 (2)**, 1999, p39-47. Also: "Microalloying of High Carat Gold, Platinum and Silver", presented at the Jewellery Technology Forum, Vicenza, Italy, 17-18<sup>th</sup> June 2005. Publ. in conference proceedings.
23. Private communication, K Wongpreedee, Srinakharinwirot University, Bangkok, Thailand, August 2011
24. Derouwaux, P. and Hofman, C., Swiss patent 533,691, 1973
25. U E Klotz, "Blue and Purple Gold: Chance and Challenge", Proc Santa Fe Symposium, 2009, *Met-Chem Research Inc*, p229-245
26. S Hori *et al*, "The Use of Precious Metals in Jewelry and Ornaments", in "*Precious Metals Science and Technology*", *IPMI*, 1991, p421-470
27. R W Cahn, "A Precious Stone that Isn't", *Nature*, **396** 10 December 1998, p523-524

28. J Hurly, US patent 5,045,280, 1991; South African patent 90/7777, 1990
29. J Hurly and P T Wedepohl, "Optical properties of coloured platinum intermetallic compounds", *J.Mats. Sci.*, **28**, 1993, 5648-5653
30. For example: C W Corti, "High Carat Golds do not Tarnish", Proc. Santa Fe Symposium, 2000, *Met-Chem Research Inc.* p29-56
31. Untracht, O., "Jewelry Concepts and Technology", *Robert Hale Ltd*, 1982, chapter 17, p714-730
32. R Hughes and M Rowe, "The Colouring, Bronzing and Patination of Metals", *Whitney Library of Design*, February 1991
33. For example, B Seeley, "Niobium: A Primer in the Semi-Precious", Proc. Santa Fe Symposium, 2003, *Met-Chem Research Inc.* p357-372
34. Publicity leaflet, 'Neuheiten/News 2010', Wieland Dental + Technik GmbH & Co KG, Germany, on Neropal black gold, 2010. [www.wieland-international.com](http://www.wieland-international.com)
35. K Nakama, European patent EP 0438 980, 1991 (Tanaka KKK, Japan)
36. Leaflet from Pino Aliprandini SA, Switzerland, 2004 (black Au-Ni baths)
37. T Takayanagi *et al*, US patent USP5,139,739, 1992 (AIST & Seki Co, Japan)
38. L Van Graan, and E van der Lingen, *MSSA Proc.*, ed. M.McClearn *et al*, *Microscopy Soc. of S.Africa*, **28**, 1998, p19
39. V.Facenda, Private communication, 2004.
40. T Takayanagi *et al*, Japanese patent JP 2185934, 1990 (AIST)
41. L Muller, US patent USP 5,059,255, 1991 (Ludwig Muller SA, Switzerland)
42. M Lutwak and Y York, "Kretchmer's Blues", *Aurum*, No 34, 1989, p36-38
43. Unpublished work, A Friso, M Magrini, M Dabala, M Poliero & A Basso, University of Padua, Italy, 2004
44. P Gainsbury, "Colour in Gold alloys", *Aurum*, no 20, 1984, p40-41
45. T Takayanagi, Japanese patent JP 2002191421, 2002, (AIST)
46. Leaflet from Oftec GmbH, Germany 2004 (black, blue and red rhodium)
47. Leaflet from Pino Aliprandini SA, Switzerland, 2004 (black & blue rhodium)
48. F Matsuda, K Nakata, K Tohmoto, and M Morikawa, "Surface Hardening of Gold with Boronizing Technique", in "*Precious Metals*", ed. T P Mohide, *IPMI*, 1984, p131-145
49. L B Hunt, "The True Story of Purple of Cassius", *Gold Bulletin*, **9(4)**, 1976, p134-139
50. J H Johnston, K A Lucas, "Nanogold synthesis in wool fibres: novel colourants", *Gold Bulletin*, **44 (2)**, 2011, p85-89
51. C Gautier, A Cunningham, L Si-Ahmed, G Robert & T Bürgi, "Pigments based on silica-coated gold nanorods...", *Gold Bulletin*, **43 (2)**, 2010, p94-104
52. P Daukantas, "Microstructure technique "blackens" metals", *Optic and Photonics News*, February 2007, p8 and
53. "Researchers create gold aluminium, black platinum, blue silver", *Nanowerk News*, 1 February 2008, [www.nanowerk.com/news/newsid=4350.php](http://www.nanowerk.com/news/newsid=4350.php). Report on work by C Guo, published in *Applied Physics Letters* on 1 February 2008
54. N Isomäki, "Thin film anti-tarnish method for silver", *Jewellery Technology Forum*, Vicenza, 16<sup>th</sup> January 2011. Also: Proc. Santa Fe Symposium, 2010, *Met-Chem Research Inc.* p243-251

## Didascalie figure

Figura 1 Colore delle leghe d'oro-rame-argento

Figura 2 Curve della riflettanza di 3 composti intermetallici (tratta da Saeger e Rodies<sup>12</sup>): Curva 1 – AuAl<sub>2</sub>; Curva 2 – AuIn<sub>2</sub>; Curva 3 – AuGa<sub>2</sub>

Figura 3 Coordinate CIELab di leghe d'oro colorare (tratta da Cretu e van der Lingen<sup>4</sup>)

Figura 4 Effetto della deviazione dalla composizione stechiometrica sulle coordinate CIELab per gli intermetallici (a) AuAl<sub>2</sub> e (b) PdIn (tratta da Agarwal e Raykhtsaum<sup>13</sup>)

Figure 5 Gioielli in oro nero, cortesia di Seki Co e Mitsubishi Materials Corp, Giappone

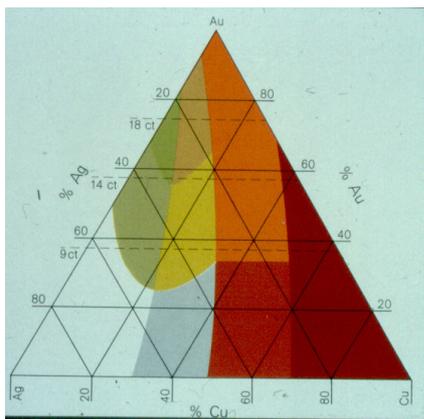


Figura 1 Colore delle leghe d'oro-rame-argento

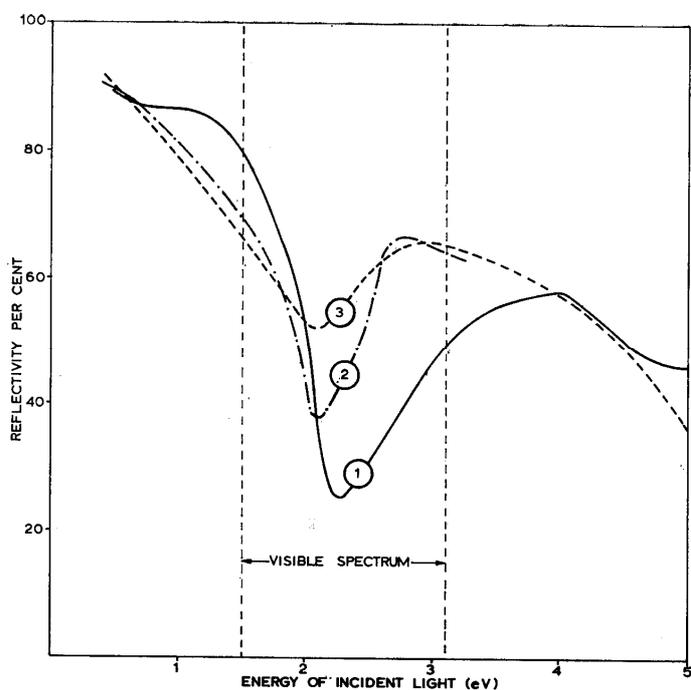


Figura 2 Curve di riflettanza di 3 composti intermetallici (tratta da Saeger e Rodies<sup>12</sup>): Curva 1 – AuAl<sub>2</sub>; Curva 2 – AuIn<sub>2</sub>; Curva 3 – AuGa<sub>2</sub>

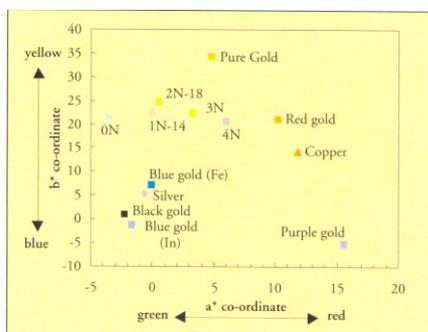
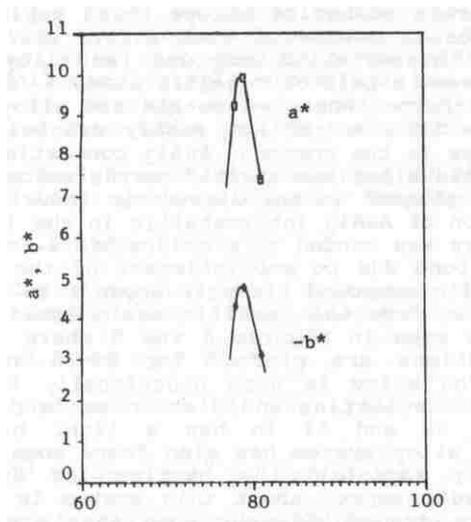
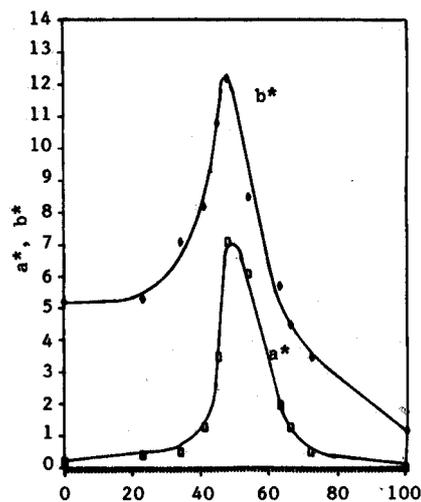


Figura 3 Coordinate CIELab per leghe d'oro colorate (tratta da Cretu e van der Lingen<sup>4</sup>)



(a)



(b)

Figura 4 Effetto della deviazione dalla composizione stechiometrica sulle coordinate CIELab per gli intermetallici (a)  $\text{AuAl}_2$  e (b)  $\text{PdIn}$  (tratta da Agarwal e Raykhtsaum<sup>13</sup>)



Figura 5 Gioielli in oro nero, cortesia di Seki Co e Mitsubishi Materials Corp, Giappone