



ULRICH E. KLOTZ – MIRIAM EISENBART

FEM Istituto di Ricerca sui Metalli Preziosi e la Chimica dei Metalli
Dipartimento di Metallurgia Fisica

Il Dott. **Ulrich E. Klotz** ha conseguito un Master in Ingegneria con specializzazione in Metallurgia Fisica (Università di Stoccarda, Germania) ed è titolare di un dottorato di ricerca (PhD) in Scienza dei Materiali assegnatogli dall'Istituto Federale di Tecnologia (ETH) di Zurigo, Svizzera. È capo del Dipartimento di Metallurgia Fisica presso l'Istituto di Ricerca sui Metalli Preziosi e Chimica dei Metalli (FEM) di Schwaebisch Gmuend in Germania.

Miriam Eisenbart ha conseguito in Master in Ingegneria Meccanica (presso l'Istituto tecnologico di Karlsruhe, Germania). Lavora come Project Manager presso il Dipartimento di Metallurgia Fisica del FEM di Schwaebish Gmuend, Germania ed è attualmente dottoranda in materiali metallici (Prof. R. Bush) presso l'Università di Saarland (Saarbruecken, Germania).

I vetri metallici, chiamati anche metalli amorfi, appartengono a una nuova ed affascinante classe di materiali con caratteristiche speciali, come una bassa temperatura di fusione, proprietà antigraffio e elevata elasticità. Sebbene si mostrino in apparenza come/simili alle leghe metalliche convenzionali, presentano alcune caratteristiche speciali dovute alla loro diversa struttura atomica. Possono essere lavorati termoplasticamente, a bassissime temperature, come la plastica e possono essere modellati nelle forme più complesse. Se comparati ai cristalli, presentano resistenza e robustezza maggiori e una maggior deformazione elastica, mentre il modulo di elasticità è minore, rendendoli materiali armonici d'eccellenza. Le leghe amorphe sono state sviluppate a partire da diversi metalli, inclusi oro e platino. Per consentirne l'ingresso nelle applicazioni industriali, le loro caratteristiche più rilevanti per il settore della gioielleria sono state studiate in un progetto di ricerca finanziato con fondi pubblici che ha coinvolto vari partner industriali. È stato sviluppato un nuovo metodo di fusione simile alla fusione a cera persa, al fine di sfruttarne la formabilità di tipo "near-net-shape". Il progetto ha analizzato la robustezza, la resistenza all'usura e l'ossidazione in diverse atmosfere. La lega di vetro metallico a base di oro a 18 carati, presenta una durezza di 360 HV1, una temperatura di liquidus inferiore a 400°C e un colore da colata delle migliori leghe premium di oro bianco, oltre a possedere qualità interessanti per le applicazioni nel settore della gioielleria. Il presente articolo rappresenta la versione aggiornata di [26].

Vetri metallici a base di oro - resistenti come l'acciaio e modellabili come la plastica

1.1 Cos'è un vetro metallico?

Le tre classi di materiali (metalli, ceramiche e polimeri) si presentano in due forme principali: cristallina e amorfa. Tuttavia, nei metalli, la struttura amorfa, il cosiddetto "vetro metallico" o "metallo amorfo", non ha modo di essere modellata in condizioni di lavoro convenzionali ma soltanto dopo un rapidissimo processo di tempra. Il vetro metallico prende forma quando è possibile evitare la cristallizzazione durante il raffreddamento dalla fusione. Ciò avviene non appena l'indice di raffreddamento R durante la solidificazione risulta sufficientemente alto da bypassare la cristallizzazione. L'indice di raffreddamento determinante un metallo interamente amorfo è riportato all'interno del grafico TTT (Tempo-Temperatura-Transizione) rappresentato nella Figura 1. L'indice di raffreddamento più basso, ancora sufficiente per evitare la cristallizzazione in un diverso sistema di leghe, prende il nome di indice di raffreddamento R_c . Il vetro metallico (Bulk Metallic Glass - BMG) prende forma se l'indice di raffreddamento è sufficientemente alto per fondere geometrie di almeno vari millimetri, fino a vari centimetri di spessore. Lo spessore massimo raggiungibile per un certo vetro metallico è denominato spessore di fusione critico d_c (ad esempio, fare riferimento a [5]).

Quando il vetro metallico è stato introdotto per la prima volta nel 1960 [6], per formare un solido amorfo erano necessari indici di raffreddamento critico relativamente alti di circa 106-108 K/s. Per effetto di questo alto indice R_c , solo i campioni molto sottili (20-30 μm) potevano essere riprodotti per ipertempra (splat cooling) o filatura per estrusione (melt spinning) [7]. Anni di ricerca hanno condotto a composizioni di leghe complesse e viscosi, con la cristallizzazione ritardata fino ad un certo grado, dove possono essere applicati indici di raffreddamento inferiori a 1 K/s e possono essere fusi prodotti ancora amorfi. Indici di raffreddamento in quest'ordine possono essere, in genere, raggiunti per fusione con stampi in rame raffreddati. Oggi, il vetro metallico con il più alto valore d_c noto finora è il vetro metallico a base di Pd. Per essere fuso in forma completamente amorfa con diametri fino a 80 mm [8]. Adesso che i metalli amorfi sono reperibili sfusi, ne sono possibili le applicazioni nell'industria e, per le straordinarie proprietà che li contraddistinguono, risultano particolarmente desiderabili. I BMG di più vasto utilizzo sono quelli a base di Zr e sono attualmente impiegati, ad esempio, per attrezzature sportive e orologi di lusso.

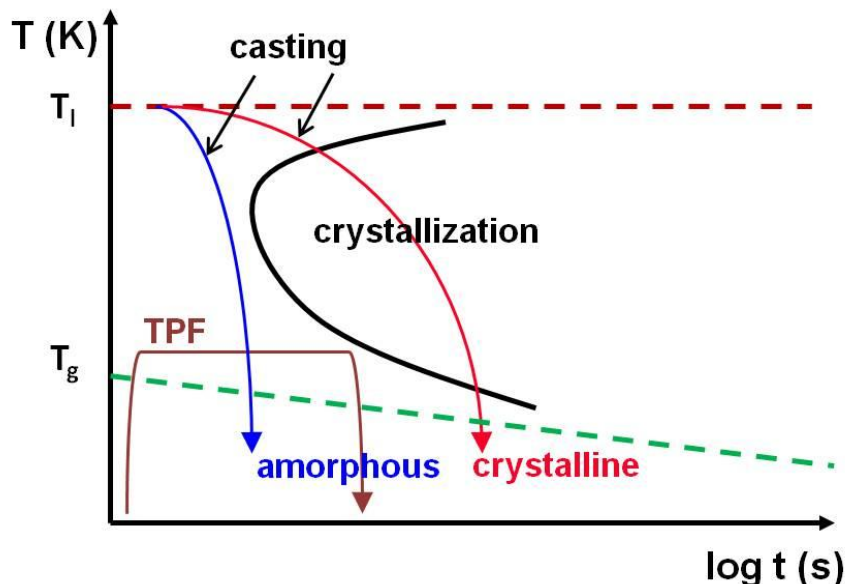


Figura 1: Grafico TTT con "naso" di cristallizzazione e profili di temperatura tipici per fusione e formatura termoplastica (TPF)

1.2 Proprietà dei vetri metallici

La maggior parte dei vetri metallici sfusi viene riscontrata in composizioni eutettiche o semi-eutettiche [9, 10], ad esempio, il primo vetro metallico (lega eutettica $Au_{75}Si_{25}$) è stato identificato nel sistema Au-Si che mostra un profondissima miscela eutettica. Nelle composizioni eutettiche, la fusione è molto stabile rispetto alla cristallizzazione riflessa nella relativa temperatura di liquidus T_{liq} bassa rispetto alla T_{liq} dei costituenti. La bassa temperatura di liquidus determina una colabilità molto buona di fusioni ad alta temperatura. Un validissimo esempio è rappresentato dal vetro metallico a base di platino $Pt_{85.24}Cu_{7.1}Ni_{2.36}P_{5.3}$ (tutte le composizioni in questo articolo sono fornite in peso %) che può essere fuso a 600-800°C rispetto agli oltre 1800°C delle convenzionali leghe a base di Pt [2]. Un altro effetto della temperatura di liquidus è dato dal modulo di bassa elasticità (E) di Young in quanto il modulo di Young è proporzionale alla temperatura di liquidus.

La presenza di una composizione eutettica o semi-eutettica non costituisce l'unico criterio attraverso il quale identificare buone leghe di formatura del vetro. Nonostante l'assenza di una precisa teoria di definizione delle norme attraverso cui definire dei buoni formatori di vetro, sembrano trovare applicazione talune regole empiriche [11]. Più è complessa una lega, più sono gli atomi diversi dalle differenti dimensioni presenti nella fusione; più densamente sono confezionati gli atomi, più difficile è il movimento di un singolo atomo. Questo serve a rallentare la cristallizzazione ma è altresì indicativo del fatto che un vetro metallico fuso mostra, in genere, una viscosità superiore rispetto a una fusione di metallo convenzionale [12]. Ad esempio, per il ben noto BMG Vit 1 a base di Zr, la viscosità della fusione di equilibrio è riportata nell'ordine di 1 Pa·s, ovvero tre ordini di grandezza superiori ai valori di viscosità in genere riscontrati nelle fusioni di metallo pure [13]. Le fusioni di metallo pure mostrano una viscosità simile a quella dell'acqua a temperatura ambiente. Di questo aspetto deve essere tenuto conto perché, oltre alla necessità di una tempra rapida, queste proprietà possono risultare dannose per un buon riempimento della forma durante la fusione e possono essere considerate durante la progettazione della fusione.

Quando il vetro metallico viene raffreddato dalla temperatura di fusione a quella ambiente, la struttura disordinata del liquido viene preservata mentre l'ultra raffreddamento causa l'innalzamento significativo della viscosità. La temperatura alla quale la viscosità raggiunge un valore pari a 10^{12} Pa·s è definita temperatura di transizione del vetro T_g [14]. Al di sotto di T_g la viscosità raggiunge valori nell'ordine di 10^{14} Pa·s ed è alta abbastanza affinché il materiale possa comportarsi in modo simile a un solido cristallino/comune. Quando il vetro metallico supera T_g durante il riscaldamento, la viscosità cala nuovamente e il vetro si rilassa al cosiddetto stato liquido super freddo fino a che, durante l'ulteriore riscaldamento, passa alla temperatura di cristallizzazione T_x alla quale si cristallizza istantaneamente. L'intervallo di temperatura $T_x - T_g$ è spesso indicato come ΔT . L'ampiezza dell'intervallo ΔT riveste un'importanza pratica perché il vetro metallico può essere modellato termoplasticamente e può essere deformato entro questo intervallo di temperatura fino a una percentuale di diverse centinaia mediante formatura termoplastica. Il vetro metallico, entro il valore T_g , può essere gestito in modo simile a un termoplastico e persino soffiato come un vetro silicato convenzionale [2, 15]. La limitazione di questo processo è la cristallizzazione; i limiti di tempo per la formazione della cristallizzazione dipendono dalla temperatura di lavoro applicata secondo lo schema TTT. Non appena il liquido sopraffuso si cristallizza, non è più possibile procedere alla relativa formatura termoplastica. Un ciclo tipico di lavorazione mediante formatura termoplastica è rappresentato nello schema TTT della Figura 2 (sinistra).

Bypassare la cristallizzazione durante la tempra della fusione non significa soltanto la formazione della fase amorfa ma indica anche il mancato svolgimento del ritiro per cristallizzazione (Figura 2, destra). Il mancato ritiro per cristallizzazione determina una riduzione significativa del ritiro correlato ai difetti di fusione come la porosità di ritiro. Ciò indica anche che tra prodotti di fusione e geometrie di forme sono presenti solo discrepanze dimensionali minori e che sulla superficie del prodotto fuso sono riportati accuratamente i motivi di filigrana. Può trovare applicazione la fusione near-net-shape.

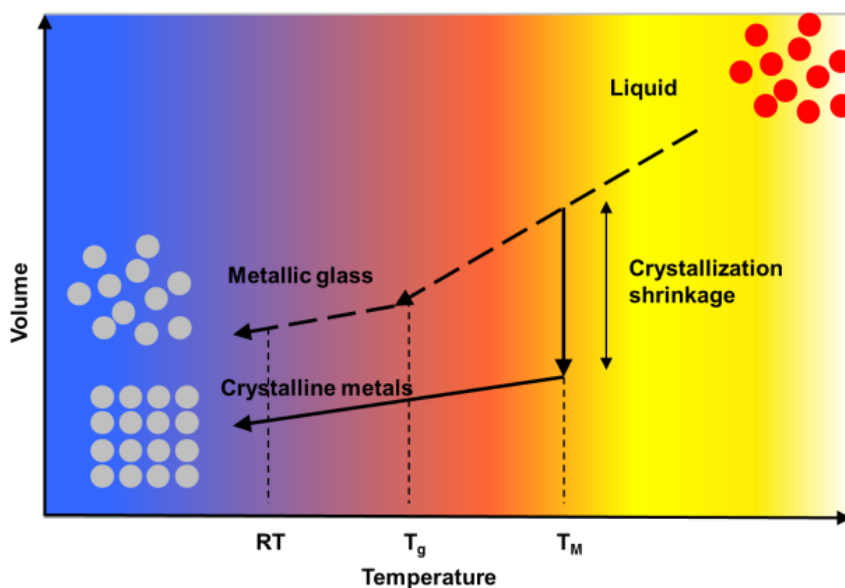


Figura 2: Variazione di volume durante la solidificazione di un vetro metallico e di una lega cristallina convenzionale

I metalli amorfi sono privi dei classici meccanismi di deformazione plastica dei cristalli come il movimento di dislocazioni, e possono pertanto resistere a stress meccanici maggiori senza snervamenti. Mostrano deformazioni elastiche fino al 2%. In combinazione con un modulo di Young relativamente basso, ciò determina una alta resilienza $E_{el}=0,5\sigma^2/E$ [16]. In Figura 3 la resilienza, raffigurata dall'area al di sotto della linea di Hooke di deformazione elastica, è evidenziata rispetto all'acciaio ad alta resistenza in una comparazione tra polimeri e vetri metallici. Questi valori di resilienza tipicamente alti rendono i vetri metallici degli eccellenti materiali per molle [16]. Questa combinazione tra alta resistenza e alta elasticità è, in genere, non riscontrabile in altri materiali tecnici.

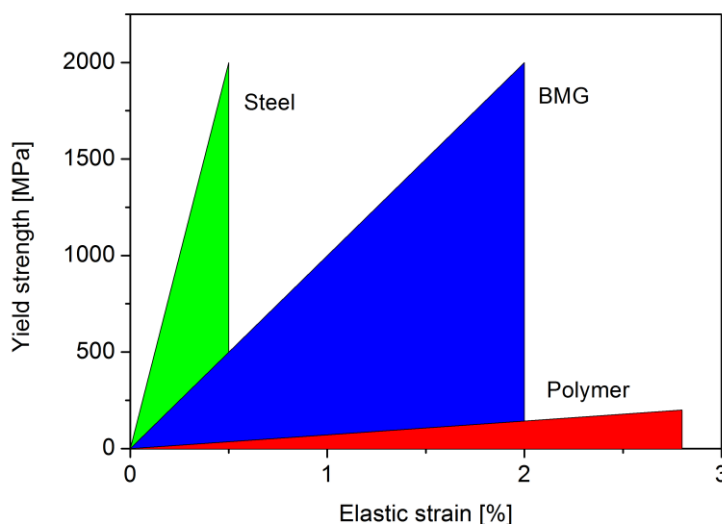


Figura 3: Resilienza schematica di diverse classi di categorie di materiali a confronto

Data la relativa struttura amorfa, i vetri metallici mostrano proprietà uniche che li rendono più che interessanti per le applicazioni nelle tecnologie d'uso nel settore della gioielleria. Tuttavia, non possono essere lavorati come leghe cristalline. La mancanza di meccanismi di deformazione classici determina un comportamento di rottura completamente diverso. Sotto un carico di tensione, invece di stirarsi per deformazione plastica, i vetri metallici raggiungono quasi la resistenza teorica, prima di cedere in modo brusco sotto l'evoluzione di zone di deformazione al taglio (shear banding). Poiché tutta la deformazione plastica nella maggior parte dei vetri è concentrata in una o più zone di deformazione al taglio, quei vetri metallici al microscopio non appaiono friabili. Pertanto, non risultano adatti per la malleabilità plastica al di sotto della temperatura di transizione del vetro come sarebbero durante la lavorazione a freddo.

1.3 Vetri metallici a base d'oro e relative proprietà riguardanti la tecnologia dei gioielli

I vetri metallici a base d'oro sono stati introdotti per la prima volta nel 2005 [17]. Con un contenuto d'oro pari a un peso % di Au pari a 75, possono essere marchiati come leghe d'oro 18k. I vetri metallici a base di Au, oggi noti, sono tutti a base di eutettico Au-Si. Lo spessore di fusione critico è stato migliorato dalla fusione di palladio, rame e argento ed è oggi spesso 5 mm se fuso in stampi di rame. Nel 2007, una di queste leghe, $Au_{76.26}Ag_{4.69}Pd_{1.93}Cu_{13.5}Si_{3.62}$, è stata presentata in occasione del simposio di Santa Fe insieme ad una lega a base di Pt nella composizione $Pt_{85.24}Cu_{7.1}Ni_{2.36}P_{5.3}$ [2]. Poiché quei vetri metallici hanno una durezza 'as cast' (come colato) di rispettivamente 360HV1 e 400HV1, le relative durezza e resistenza risultano superiori alle leghe cristalline classiche, senza la necessità di alcun trattamento termomeccanico. Per maggiore semplicità, la lega $Au_{76.26}Ag_{4.69}Pd_{1.93}Cu_{13.5}Si_{3.62}$ sarà menzionata come Au-BMG1 in questo articolo. Con una temperatura di transizione del vetro T_g pari a 128°C ed una temperatura di cristallizzazione T_x pari a 186°C, l'Au-BMG1 può essere modellato termoplasticamente entro un'area di temperatura ΔT di 58°C. Il relativo spessore di fusione critico è 5mm [17]. Ne sono indicati una resistenza alla tensione di 1200 MPa, un modulo di elasticità (E) di Young pari a 66,38 GPa e un limite alla deformazione elastica dell'1.5% [18]. Ciò determina una resilienza di circa 7,5 MPa. Tutte queste proprietà sono già presenti allo stato 'come colato'.

I metalli preziosi cristallini convenzionali a base di leghe, dall'altro lato, sono in genere, in termini di paragone, morbidi in condizioni colate e, quindi, sottoposti a graffiatura durante l'impiego oltre ad apparire duttili già dopo brevi periodi di utilizzo sulla pelle. La durezza dell'oro può essere migliorata creando leghe con altri metalli e mediante trattamento termomeccanico quale la lavorazione a freddo e l'invecchiamento. Con queste misure, è possibile raggiungere valori di durezza quasi simili a quelli dell'Au-BMG1 [19]. I valori di durezza tipici delle leghe Au-Cu-Ag sono tracciati per lo stato ricotto e indurito in contenuto Ag Figura 4. È necessario ricordare che quei valori sono stati misurati in seguito a preparazione su scale di laboratorio. Durante la produzione industriale effettiva, quei valori sono difficili da raggiungere, risultando più comuni i valori tra 160 e 250 HV1.

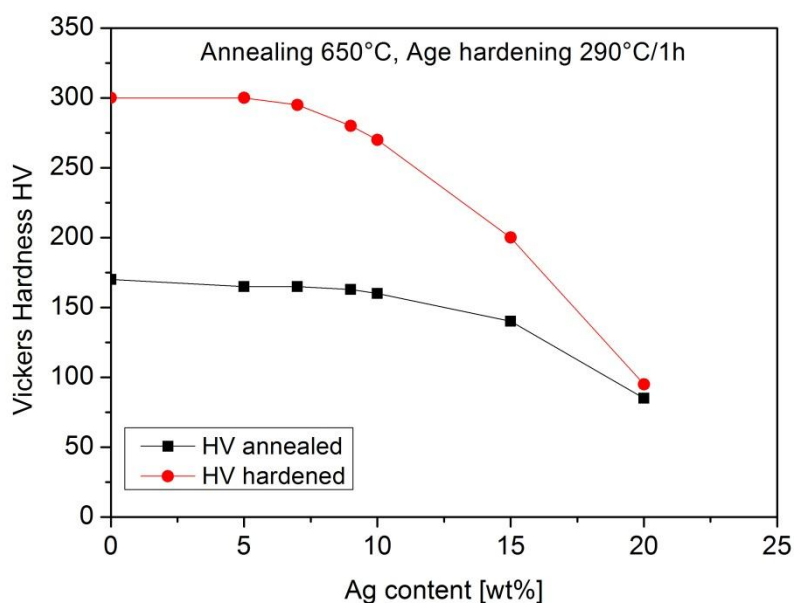


Figura 4: Effetto della alleazione e dell'indurimento nelle leghe AuAgCu 18k [19].

Con in mente questo background, è stato anticipato un diffuso utilizzo di vetri metallici a base d'oro nella produzione gioielliera pochi anni dopo il relativo sviluppo [3] e i brevetti delle composizioni di lega di vetro nel sistema Au-Pd-Cu-Ag-Si [20]. Per testare le possibilità applicative dei vetri metallici come leghe per gioielli, è stato avviato un progetto di ricerca, condotto presso il FEM dal 2011 al 2013. La lavorazione dell'Au-BMG1 è stata oggetto di ricerca, e sono stati condotti studi sul comportamento di appannatura.

1. Lavorazione dei vetri metallici a base d'oro

Per una facile gestione come lega per gioielli, è stata sviluppata la produzione di un prodotto granulato semi-finito con la composizione finale di Au-BMG1. In una prima fase, la lega degli elementi puri è stata testata in un crogiolo di nitruro di boro e in crogiolo di grafite. Successivamente, è stata analizzata la contaminazione da carbonio di entrambi i campioni ma, in entrambi i casi, non sono state rilevate tracce di carbonio. Perciò si è giunti alla conclusione secondo la quale la lega possa essere lavorata nei crogioli di grafite.

Per il processo di granulazione, i composti sono stati legati in un crogiolo di grafite, progettato con un piccolo ugello sul fondo. La forzatura della fusione attraverso l'ugello applicando una pressione Ar sulla superficie della fusione ha determinato la formazione di piccole goccioline sferiche temprate in una miscela d'acqua ed etanolo per garantire una struttura amorfa. La Figura 5a) mostra un'installazione di prova con goccioline fuse. In seguito allo studio dei parametri della formazione delle goccioline in questa configurazione di analisi, il processo è stato trasferito ad un dispositivo di colatura industriale (Indutherm VC500D) perché la lavorazione all'aria pura, come nel caso di questa configurazione, ha causato la formazione di uno strato massiccio di SiO_2 sulla superficie. Per evitare la formazione di uno strato massiccio di SiO_2 sulla superficie, l'atmosfera nel forno di tempra è stato flussato mediante Ar. (Si è resa necessaria una certa ottimizzazione del processo per produrre sfere omogenee perché l'alta fusione viscosa tende a solidificarsi come fili invece che come sfere). Con questo processo ottimizzato, sono state ottenute sfere dalla superficie levigatissima e diametri compresi principalmente tra 0,7 e 2 mm (Figura 5 b) e c)).

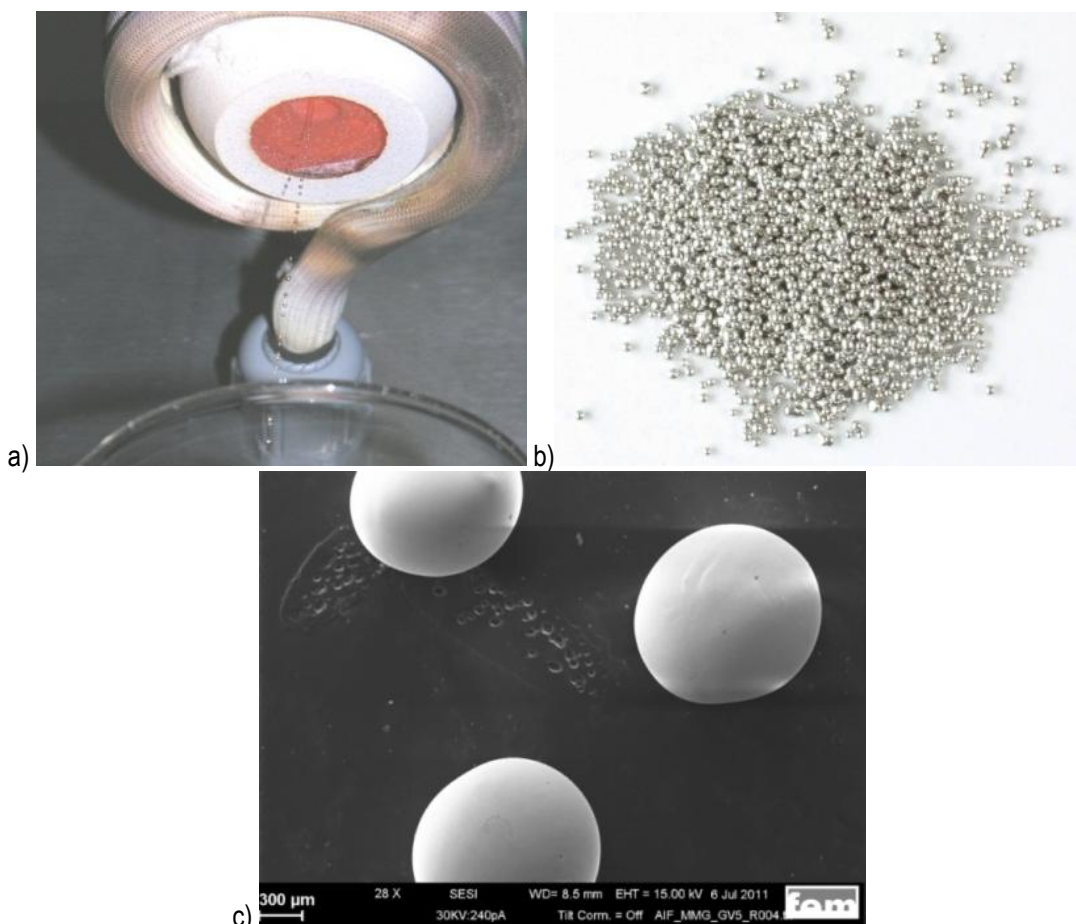


Figura 5: La produzione di granuli come prodotti semi-finiti

Il prodotto semi-finito di Au-BMG1 è stato, così, utilizzato come materia prima per la formatura termoplastica (non qui pubblicato) e per la fusione. Per studiare il comportamento dei vetri metallici che formano leghe nei processi di fusione, sono state fuse, in prima fase, delle semplici forme in stampo di rame massiccio, del tipo, ad esempio, piastre con spessore da 2 mm (Figura 6). Le misurazioni della temperatura dello stampo di rame vicino al campione hanno dimostrato il verificarsi, durante la fusione, di un aumento di temperatura nel range di 3-5°C dalla temperatura ambiente, garantendo in qualunque momento una temperatura sufficientemente bassa per prevedere un indice di raffreddamento ampio per la fusione di prodotti amorfi. Sono state applicate sia la fusione a ribaltamento in Indutherm MC50 sia la fusione centrifuga in Topcast TCE10 per modellare campioni amorfi di Au-BMG1, colando, pertanto, direttamente dopo

la fusione induttiva degli elementi puri e l'uso di prodotti semi-finiti come materia prima. In tutti i casi, con l'Au-BMG1 è stata osservata una buona riproducibilità dei campioni amorfi. La lega ha mostrato un'alta tolleranza verso la gestione delle macchine di fusione industriale. La Figura 6 a) mostra un diffrattogramma delle piastre lucidate, colate rispettivamente con macchinario a ribaltamento e centrifugo, in entrambi i casi utilizzando granuli amorfi come materia prima. Mostra i due tipici massimi di ampiezza dei campioni amorfi. Nei metalli cristallini, la struttura atomica ordinata di lunga gamma fornisce, nel diffrattogramma del metallo, picchi diversi per ciascuna fase cristallina, mentre l'unico vetro metallico ordinato di media gamma risulta in due massime di ampiezza.

Nello studio del ridimensionamento della geometria del campione, è stato osservato un comportamento interessante. Per questi piccoli granuli, sembra esistere una massa critica minima, al di sotto della quale i granuli amorfi non possono più essere fusi in modo induttivo. Ciò probabilmente è dovuto ad una bassa conducibilità elettrica, tipica dei metalli amorfi [21]. Nel nostro dispositivo di colata, questa massa critica è stata rilevata a 8 g, soglia al di sotto della quale non siamo più stati in grado di fondere induttivamente i granuli. Le piccole geometrie possono essere ancora fuse da quei granuli, utilizzando un riscaldamento indiretto, ad esempio, nei crogioli di grafite o cristallizzando semplicemente i granuli prima della fusione in una procedura di ricottura.

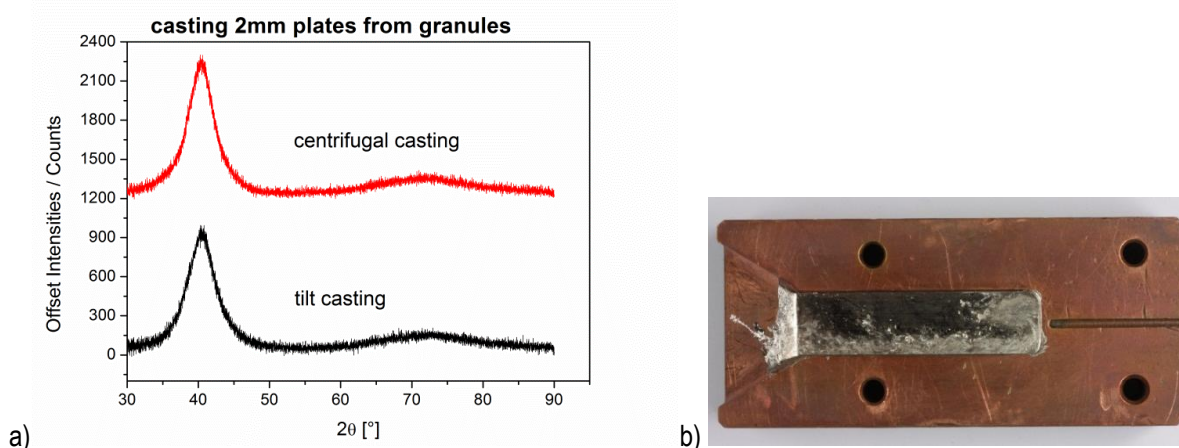


Figura 6: a) Diffrattogramma ai raggi X delle piastre fuse in seguito a colata centrifuga e a colata con ribaltamento; b) spessore piastra 2 mm

Tuttavia, durante la colata delle altre composizioni sono venute a verificarsi alcune problematiche. La Figura 7 mostra la sezione trasversale smerigliata di una piastra di lega da 2 mm di $Au_{83.88}Ag_{5.74}Cu_{6.99}Si_{3.39}$ presentata da Zhang et. al. nel 2009 [22]. Questa lega, colata con tecnica centrifuga, nelle medesime condizioni di una lega Au-BMG1 18 kt, ha mostrato, in alcuni test, una cristallizzazione parziale. I cristalli sono distribuiti in modo disomogeneo sull'intera sezione trasversale (Figura 7), pur tuttavia con talune concentrazioni verso la superficie e al centro del campione. Ciò è probabilmente dovuto, da un lato, alla nucleazione eterogenea a contatto con la superficie degli stampi in rame e, dall'altro, ai bassi indici di raffreddamento al centro del campione.

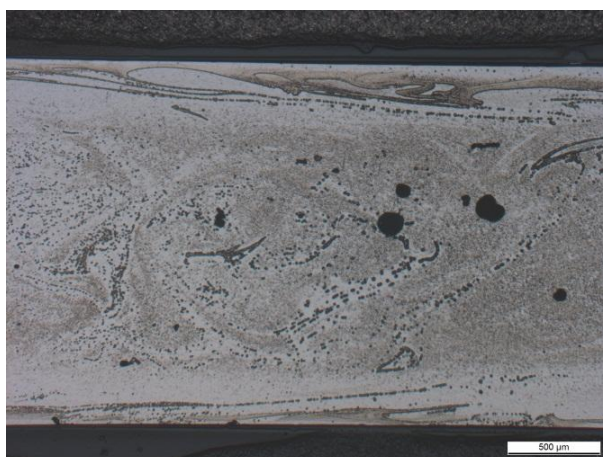


Figura 7: sezione trasversale di una piastra da 2 mm di lega $Au_{83.88}Ag_{5.74}Cu_{6.99}Si_{3.39}$

Questa lega, nonostante uno spessore di fusione critico di 5 mm, ha dimostrato una maggiore suscettibilità alla cristallizzazione dell'Au-BMG1 18 kt. Dato lo spessore di fusione critico di 5 mm riportato per questa lega e che il campione, nella fattispecie, ha solo uno spessore di 2 mm, la procedura di fusione esercita probabilmente un'influenza sulla cinetica di cristallizzazione. Per analizzare in che modo la procedura di colata potesse venire ad innescare la cristallizzazione, è stata condotta una simulazione di colata con ribaltamento e di colata centrifuga, con tracciatura dell'indice di deformazione della fusione in fase di riempimento delle forme. Mentre il riempimento delle forme durante la colata con ribaltamento ha luogo in modo piuttosto laminare (Figura 8), nella procedura di colata centrifuga si presentano molte turbolenze durante il riempimento delle forme (Figura 9). Le turbolenze e il gradiente di velocità della fusione causati dalle dinamiche del processo di fusione centrifugo hanno determinato indici di deformazione significativamente più alti (fino a tre volte più alti) rispetto a quanto rilevato nella fusione con ribaltamento. Questa è una probabile spiegazione per il ridotto spessore di fusione critico in questo caso, dato che la cristallizzazione indotta dall'indice di deformazione è stata osservata prima nei vetri metallici a base di Au [23]. Ciononostante, dopo aver appreso in che modo colare con successo campioni interamente amorfi di Au-BMG1 a 18k in forme semplici, il processo è stato ulteriormente raffinato e sviluppato per la fusione degli attuali gioielli dalle forme più complesse.

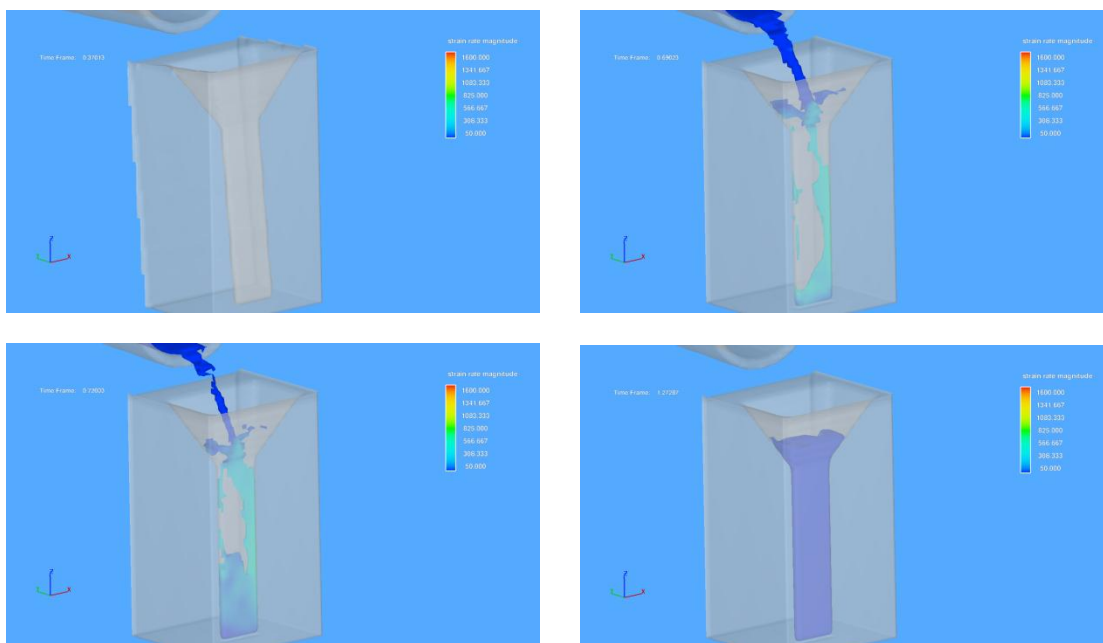


Figura 8: Simulazione dell'indice di deformazione durante la procedura di colata con ribaltamento

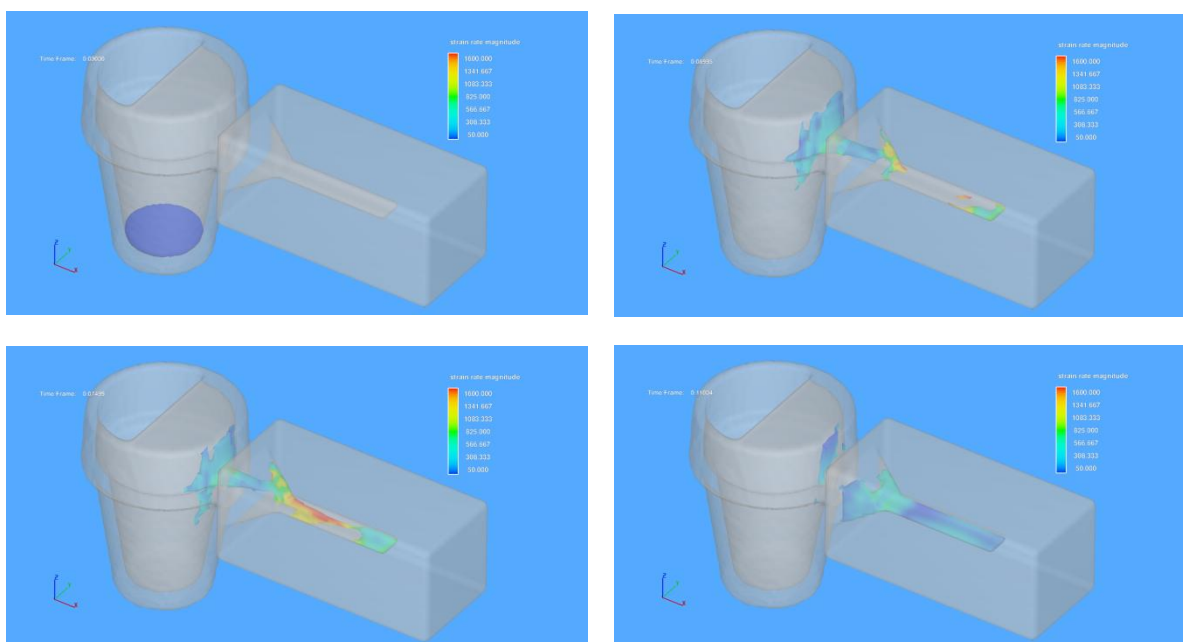


Figura 9: Simulazione dell'indice di deformazione durante il processo di colata centrifuga dove i colori blu e rosso indicano, rispettivamente, indici di deformazione bassi e alti

La colata di precisione è una pratica di routine diffusa nel settore della produzione gioielliera. Per la colata di prodotti amorfi, l'indice di raffreddamento previsto dalla cera perduta non è purtroppo sufficiente per garantire una solidificazione amorfa. La classica procedura di colata di precisione è stata, quindi, modificata sostituendo la cera perduta con uno stampo in rame. Lo stampo in rame è stato creato direttamente sull'effettiva superficie di cera del modello di gioiello mediante galvanof ormatura (Figura 10). Lo stampo in rame ottenuto mediante galvanof ormatura può essere ottenuto facilmente con uno spessore fino a diversi millimetri, sino a quando la massa di rame non viene a formarsi in modo sufficiente da garantire un raffreddamento sufficientemente rapido al di sotto del valore T_g . La Figura 10 mostra l'esempio di uno stampo in rame elettroformato direttamente su una superficie di cera. La cera può essere rimossa mediante una procedura di fusione simile a quella applicata nella colata di precisione convenzionale. Lo stampo, adesso vuoto, può essere utilizzato come un qualsiasi altro stampo in metallo nella desiderata procedura di colata. In seguito alla solidificazione del vetro metallico all'interno dello stampo, il rame viene rimosso, ad esempio, per immersione in acido nitrico. Questo acido non colpisce il prodotto di gioielleria nobile. Questa procedura di routine è coperta da brevetto numero DE 102013009975.7.

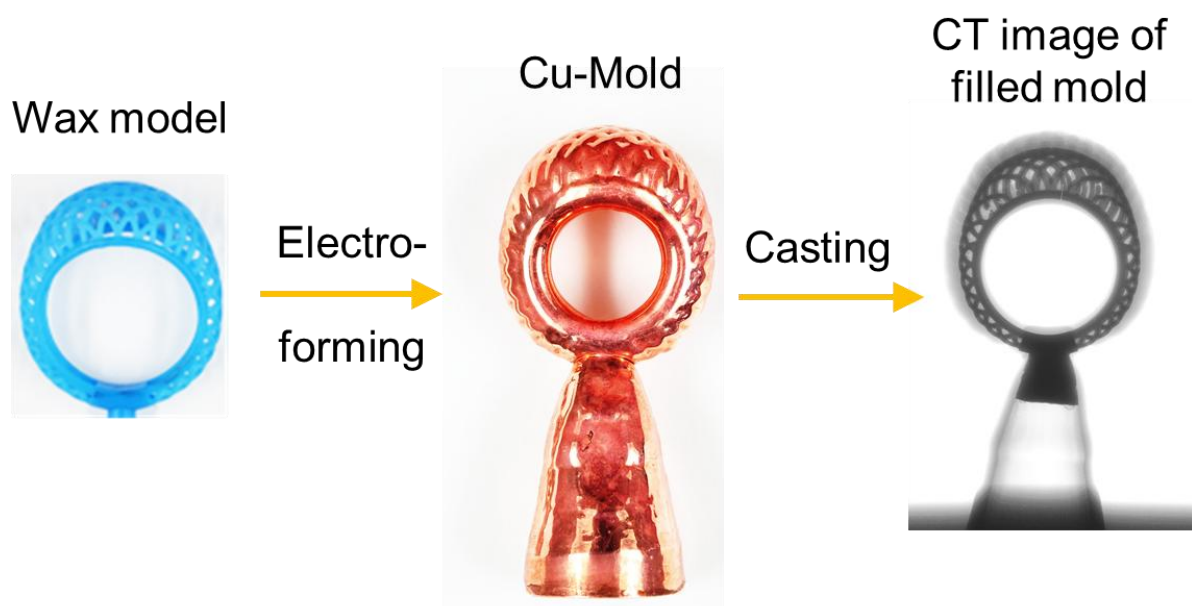


Figura 10: Nuova tecnica di fusione con stampi con perdita di metallo: modello di cera (sinistra), stampo in rame galvanof ormato (centro) e immagine CT di uno stampo in rame riempito (destra)

Nonostante la necessità di alti indici di raffreddamento e la più alta viscosità della fusione in vetro metallico, è stato ottenuto sorprendentemente un alto riempimento di forma. La Figura 11 mostra alcuni articoli di gioielleria colati con la nuova procedura di fusione.

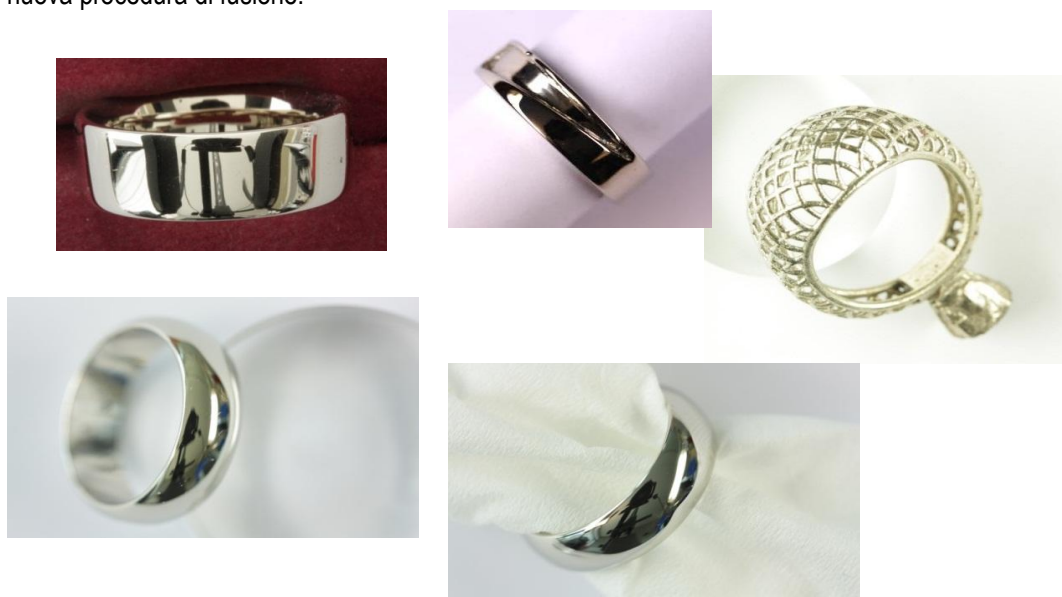


Figura 11: Prodotti di gioielleria colati presso il FEM

2. Studio del comportamento di appannatura

Le proprietà dell'Au-BMG1 relative ai prodotti di gioielleria come analizzati presso il **FEM** sono state pubblicate, in parte, nel 2010 [24]. Il colore della lega è stato quindi riferito come bianco standard o panna con un indice del giallo medio di 25,3. I nuovi test hanno rivelato che quei valori sono stati influenzati dalle condizioni di stoccaggio dei campioni. L'analisi del grado di giallo su vari campioni di recente lucidatura secondo il test standard DIN 6171 ha prodotto un indice del Giallo medio di 17,7, il quale corrisponde ad un colore oro bianco premium [25].

Per valutare in che modo l'alta durezza e le altre proprietà dei vetri metallici influiscono sull'abrasione quando indossato, i campioni di Au-BMG1 lucidati e la lega di oro bianco 18k sono stati sottoposti a test abrasivo in olio di guscio di anacardio 10 h conforme al metodo standard DIN EN 12472 per simulare il comportamento d'usura di un tipico prodotto di gioielleria. I campioni di vetro metallico hanno mostrato minore variazione a livello di ruvidità.

Tabella 1: Valori di ruvidità prima e dopo il test con olio di anacardio 10 h

Campione	lucidato		test olio di anacardio 10 h	
	Durezza HV1	R _z [μm]	R _z [μm]	Δ R _z [μm]
Lega WG 18k	221	0,13	0,37	0,24
Au-BMG1_a	361	0,27	0,31	0,04
Au-BMG1_b	358	0,14	0,19	0,05
Au-BMG1_c	353	0,13	0,24	0,11

Il successo nella fusione degli effettivi prodotti di gioielleria genera l'aspettativa che i vetri metallici debbano essere applicati nell'industria gioielliera in un futuro prevedibile. Esiste un solo svantaggio nel caso della lega Au-BMG1. Capita che la lega mostri significative variazioni di colore su scale temporali piuttosto ridotte se indossato su pelle o in seguito a conservazione prolungata a temperatura ambiente (Figura 17). Dato che questo è in genere il caso dei prodotti di gioielleria, questo effetto di appannatura è dannoso per le applicazioni diffuse nel settore della produzione di gioielli.



Figura 12: Anello di vetro metallico lucidato (sinistra) e dopo test di indossabilità a 52 giorni (destra)

Al fine di comprendere i meccanismi di fondo oltre il comportamento di appannatura, sono stati condotti studi sugli effetti di appannatura in presenza di diverse condizioni ambientali, compresi i test standard su saliva e sudore artificiali e invecchiamento di una serie di campioni in aria, Ar e sottovuoto a diverse temperature. Tuttavia, questo programma di analisi non si è concluso a questo punto e richiederà altro lavoro in futuro attraverso il quale comprendere il meccanismo di fondo di detto effetto di appannatura.

Il test su saliva e sudore artificiali è stato condotto in ottemperanza allo standard DIN EN ISO10271 e DIN EN 1811. La superficie dei campioni è stata sabbata prima del test al fine di rimuovere possibili residui di ossido dal processo di colata. Alcune parti minori non state sottoposte a sabbatura, tuttavia, a causa di alcuni pori presenti sulle superfici dei campioni, come è possibile osservare nella Figura 13. I campioni sono stati, allora, tenuti in soluzioni campione, concepite per rappresentare i fluidi biologici (sudore artificiale e saliva artificiale), a 37°C per 7 giorni e il rilascio di metallo nella soluzione è stato analizzato trascorso tale periodo.

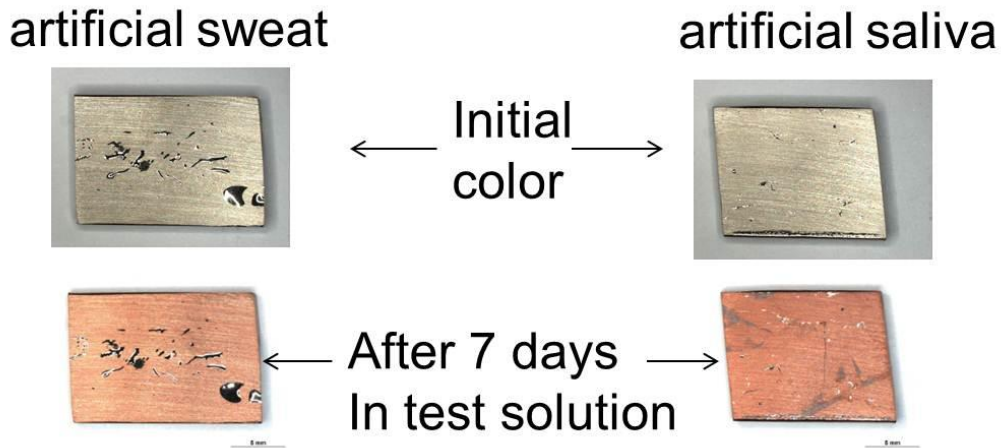


Figura 13: Campioni di Au-BMG1 sabbati prima e dopo il test in sudore artificiale e saliva artificiale (sinistra), distribuzione della concentrazione di elementi nella soluzione campione (destra)

In seguito al test, la soluzione campione viene analizzata al fine di quantificare quali componenti di lega siano solubili nei fluidi biologici. Questo test è stato definito, in origine, per esaminare se gli elementi, dannosi per la salute dell'uomo (ad esempio, nichel), si dissolvano o meno quando indossati. In questo caso, la lega non contiene elementi pericolosi, tuttavia è possibile rilevare la solubilità di elementi non preziosi rame (Cu) e silicone (Si). Due campioni per ciascuno sono stati testati indipendentemente in sudore artificiale e saliva artificiale. La soluzione campione del sudore artificiale ha mostrato una concentrazione di rame pari a, rispettivamente, 0,017 e 0,026 mg/cm², dopo il test. Per la soluzione campione della saliva artificiale, è stata rilevata una concentrazione addirittura superiore di, rispettivamente, 0,058 e 0,062 mg/cm². È stata, inoltre, rilevata una quantità di silicone piccola, se comparata, di 0,0012 – 0,0024 mg/cm²; gli elementi nobili non si sono dissolti.

I campioni mostrano un colore rossastro uniforme dell'area superficiale sabbata in seguito al test. La superficie dei pori, tuttavia, ha mantenuto il proprio colore iniziale, come è possibile osservare nella Figura 14. La superficie dei pori è compromessa e scolorita solo nei punti dove risulta danneggiata dai graffi della procedura iniziale di molatura. Anche questi graffi si mostrano di un colore rossastro.

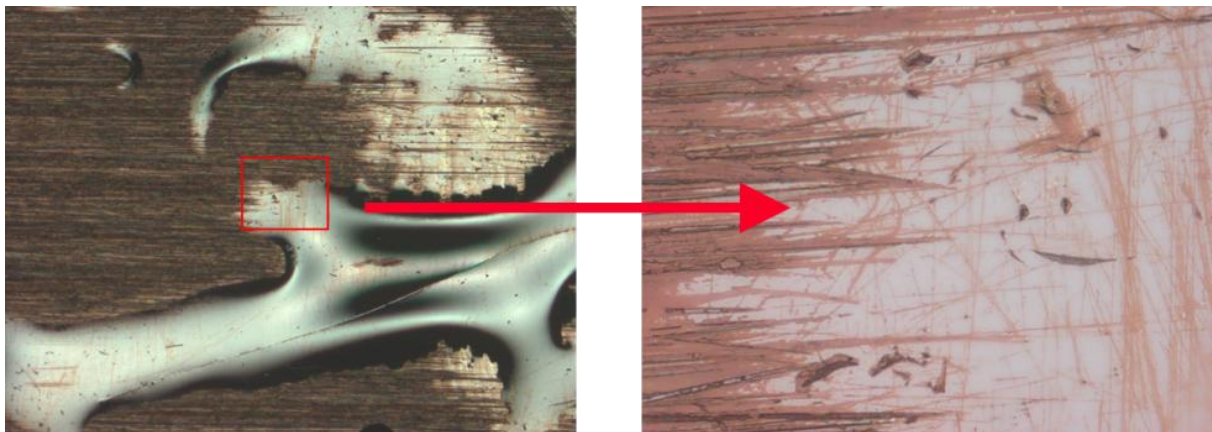


Figura 14: immagini ingrandite della superficie dei campioni in seguito a test con sudore artificiale

Una mappatura a raggi X a dispersione di energia (EDX) del rame e della distribuzione dell'ossigeno sull'interfaccia tra superficie sabbata e superficie dei pori, ha rivelato un impoverimento del rame sulla seconda superficie sabbata, mentre nei pori è stato chiaramente rilevato il rame (Figura 15 a). Nel caso dell'ossigeno, la distribuzione è risultata esattamente regredita (Figura 15 b). Rispetto alla distribuzione del silicone, non è stato possibile riscontrare alcuna relazione con la condizione della superficie (sabbata o poro) (Figura 15 c), come nel caso dei costituenti di lega nobile, Au, Pd e Ag (non mostrati qui). A partire da questa osservazione, è stato possibile concludere che sulla regione superficiale sabbata ha avuto luogo una reazione ossidante. Uno strato superficiale protettivo trasparente di SiO₂ sulla superficie porosa 'come colata' si suppone eviti l'appannatura della superficie porosa.

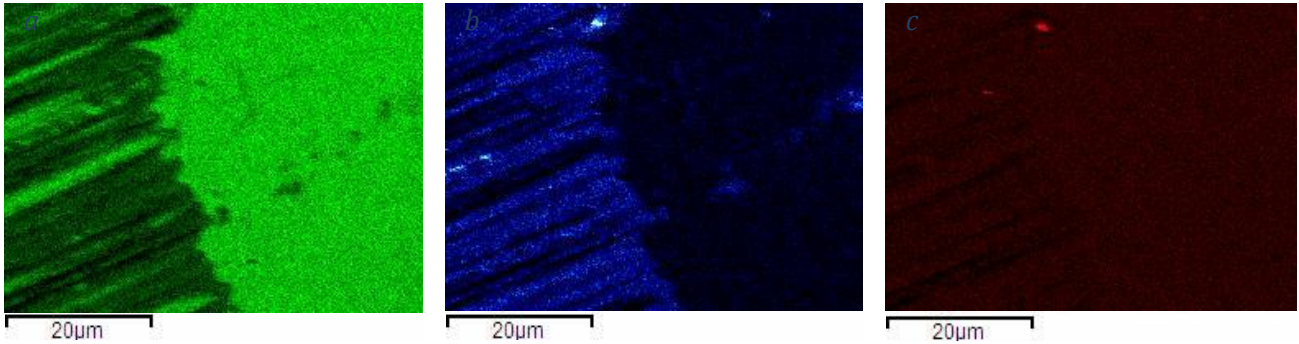


Figura 15: Mappatura EDX dopo test con sudore artificiale a) distribuzione rame b) distribuzione ossigeno c) distribuzione silicene

Esiste il sospetto della presenza di un simile strato superficiale sui granuli. Si è osservato che i granuli mantengono il rispettivo colore bianco premium per lunghi periodi di tempo a temperatura ambiente (aria) e si appannano in modo considerevolmente lento se mantenuti all'aria a 75°C. La Figura 16 mostra i granuli nella condizione 'come prodotti' a fianco dei granuli tenuti a 75°C (all'aria) per 7 giorni. Il colore non ha subito variazioni. Se smerigliati con acido idrofluoridrico (F) prima dell'invecchiamento per 7 giorni a 75°C, i granuli si appannano in modo significativo entro 7 giorni. Ciò può essere spiegato con la rimozione del presunto strato di SiO₂ mediante trattamento HF. L'ossido di silicio è noto per poter essere rimosso, in modo molto efficace, mediante smerigliatura HF, lasciando, in questo caso, i granuli senza protezione. Sebbene possa essere dimostrato che lo strato SiO₂ migliori efficacemente l'appannatura, questo non aiuta ad evitare l'appannatura degli articoli di gioielleria a causa della rimozione dello strato di colata protettivo durante la lucidatura.

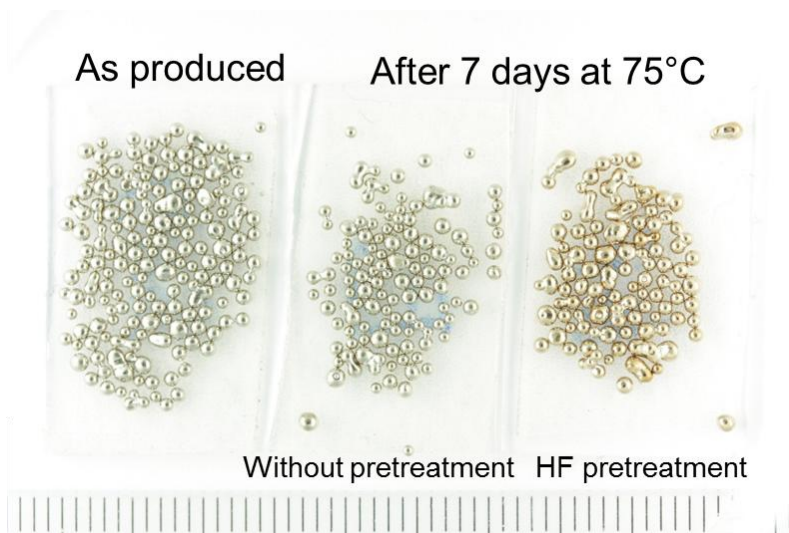


Figura 16: granuli come prodotti e dopo 7 giorni a 75°C e senza smerigliatura HF prima dell'invecchiamento

Per quantificare il comportamento di appannatura a diverse temperature, è stato impostato un altro esperimento. Campioni rettangolari sono stati tagliati da piastre di 2 mm e sono stati lucidati per ottenere una superficie liscia e pulita, priva di residui di ossido. I campioni sono stati, quindi, sottoposti a diverse condizioni ambientali, ad esempio, a diverse atmosfere a diverse temperatura, con il monitoraggio dell'Indice del Giallo. Senza sorpresa alcuna, più alta è la temperatura, più veloce è l'appannatura. Il colore è stato dapprima misurato secondo il test standard DIN 6174 in condizioni di recente smerigliatura e varie volte durante l'invecchiamento. La Figura 17 mostra lo sviluppo dell'Indice del Giallo dell'Au-BMG1 a temperatura ambiente.

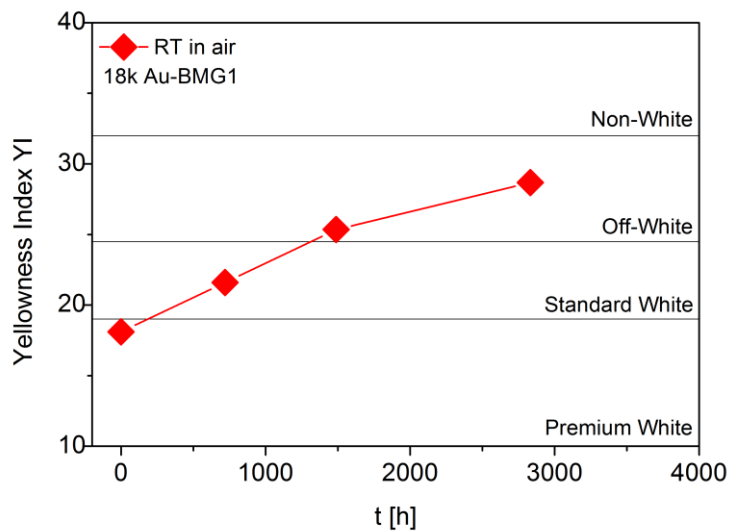


Figura 17: Sviluppo dell'Indice del Giallo (YI) dell'Au-BMG1 a temperatura ambiente

Lo studio microstrutturale delle superfici appannate ha rivelato che l'interazione tra Cu e Si causa l'inconsueto appannamento rapido dell'Au-BMG1. Come già indicato in [26-29], è stata osservata l'ossidazione del silicone a temperatura ambiente in presenza di rame e di ossigeno. Quando viene rimosso lo strato superficiale di SiO₂ dall'articolo fuso, il silicone sulla matrice di vetro metallico si ossida, rilasciando quindi Cu dalla matrice amorfa [30]. Il rame può diffondersi alla superficie dove lo stesso può reagire con l'ossigeno dall'area circostante per formare Cu₂O o Cu₂S, a seconda delle condizioni ambientali nelle quali è tenuto [31]. La Figura 18 mostra un punto di rana di corrosione chiaramente ampio sull'Au-BMG1 formatosi durante una lunga esposizione all'aria a 75°C per 327 giorni. Lo sviluppo del SiO₂ nella matrice e il Cu₂O sulla superficie sono stati rilevati mediante analisi EDX e XPS, ed è chiaramente visibile Figura 18.

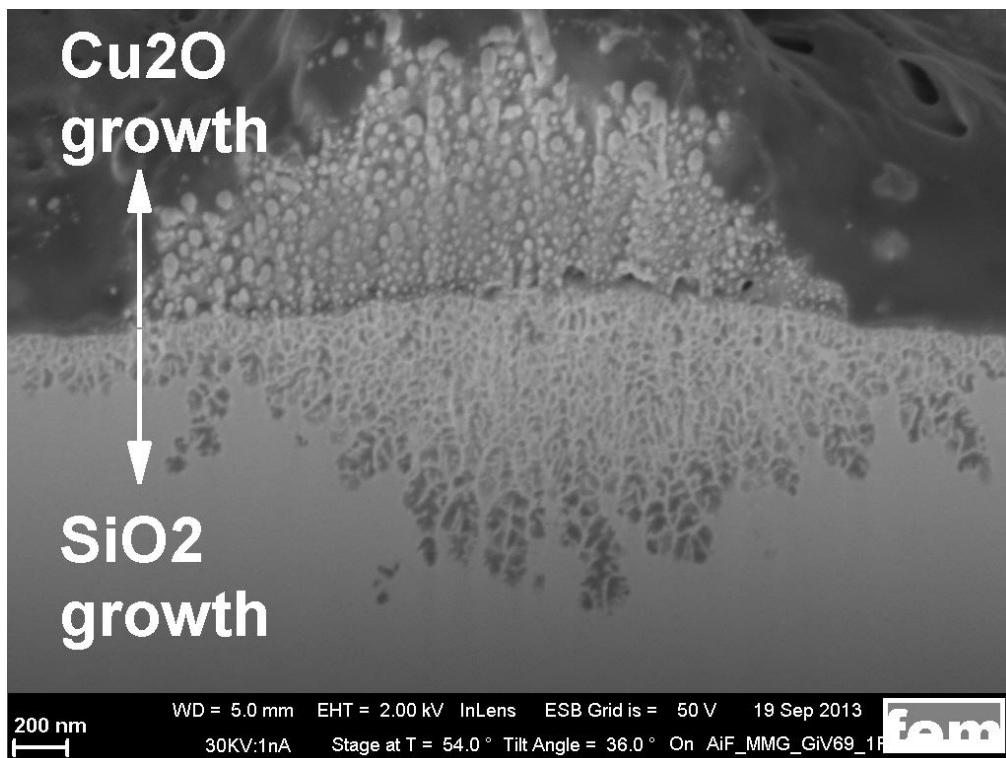


Figura 18: Punto di rana di corrosione sulla superficie dell' Au-BMG1. Il SiO₂ si sviluppa nella matrice, il Cu₂O si forma sulla superficie.

3. Riepilogo e prospettive

Le capacità di lavorazione dell'Au-BMG1 superano le aspettative. Possono essere fusi anche prodotti di gioielleria complessi, nonostante le limitazioni inerenti ad una rapida tempra della fusione, in paragone, altamente viscosa. La lega ha dimostrato di possedere un'alta tolleranza rispetto alla manipolazione nelle diverse tecniche di lavorazione, oltre ad un colore bianco di classe premium, il quale rimane altamente desiderabile per le applicazioni nel settore della gioielleria. Il test con olio di guscio di anacardio, rispetto al convenzionale oro bianco, ha dimostrato una migliore resistenza ai graffi. L'impressione generale è stata quella che le leghe di vetro metallico possono trovare facile applicazione nella fusione di gioielli, laddove sia tenuto conto delle speciali proprietà delle fusioni di vetro metallico. La composizione di lega dell'Au-BMG1, tuttavia, si appanna massicciamente quando indossato già entro brevi scale temporali. L'elemento chiave per prevenire l'appannatura dei vetri metallici a base di Au è rappresentato dalla dannosa relazione Cu-Si. È previsto lo sviluppo sistematico di nuove composizioni di lega a base di Au, resistenti all'appannatura, in base ai risultati riguardanti il meccanismo di fondo oltre l'appannatura.

4. Ringraziamenti

È rivolto il nostro ringraziamento al Ministero dell'Economia Federale Tedesco per il supporto finanziario fornito con i fondi no. AiF-IGF 16843N, al World Gold Council per le scorte di oro forniteci, necessarie per la conduzione di questo lavoro di ricerca. Vorremmo, inoltre, esprimere i nostri ringraziamenti per il supporto del prof. Busch e del suo team della cattedra di materiali metallici dell'Università di Saarland di Saarbrücken, Germania, per la fruttuosa discussione e il lavoro di ricerca in collaborazione.

5. Riferimenti

- [1] P. K. Liaw, G.W., J. Schneider, Bulk Metallic Glasses: Overcoming the Challenges to widespread Applications. JOM, 2010. **62**: p. 69-99.
- [2] Lohwongwatana, B., Liquidmetal - Hard 18K and .850 Pt alloys that can be processed like plastics or blown like glass, 2007. p. 289-303.
- [3] Schroers, J., B. Lohwongwatana, W.L. Johnson, and A. Peker, *Precious bulk metallic glasses for jewelry applications*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **449-451**: p. 235 - 238.
- [4] Lohwongwatana, B. Hard 18k and .850 Pt alloys that can be processed like plastic or blown like glass. in the Santa Fe Symposium on jewelry manufacturing 2007.
- [5] Chen, M., *A brief overview of bulk metallic glasses*. NPG Asia Mater, 2011. **3**: p. 82-90.
- [6] Klement, W., R.H. Willens, and P. Duwez, *Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys*. Nature, 1960. **187**(4740): p. 869-870.
- [7] H. Beck, J.L.C., P. Duwez, T. Egami, H.-J. Güntherodt, J. Hafner, U. Herold, W.L- Johnson, U. Köster A.P. Malozemoff, L. Meisel, J. Wong, *Glassy Metals I - Iconic Structure, Electronic Transport, and Crystallization*, ed. H.-J.G.a.H. Beck. 1981, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- [8] Nishiyama, N., K. Takenaka, H. Miura, N. Saidoh, Y. Zeng, and A. Inoue, *The world's biggest glassy alloy ever made*. Intermetallics, 2012. **30**(0): p. 19-24.
- [9] Suryanarayana, C., Inoue A., *Bulk Metallic Glasses*. 2011: CRC Press.
- [10] Turnbull, D., *Under What Conditions can a Glas be Formed?* Contemporary Physics 1969. **10**: p. 473-488.
- [11] Inoue, A. and A. Takeuchi, *Recent progress in bulk glassy alloys*. Materials Transactions, 2002. **43**(8): p. 1892-1906.
- [12] Busch, R., J. Schroers, and W.H. Wang, *Thermodynamics and kinetics of bulk metallic glass*. MRS Bulletin, 2007. **32**(8): p. 620-623.
- [13] Löffler, J.F., *Bulk metallic glasses*. Intermetallics, 2003. **11**(6): p. 529-540.
- [14] Battezzati, L., A. Castellerio, and P. Rizzi, *On the glass transition in metallic melts*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**(32-40): p. 3318 - 3326.
- [15] J. Schroers, N.P., *Amorphous Metal Alloys form like Plastics*. Advanced Materials & Processes, 2006. **61**: p. 61-63.
- [16] Ashby, M.F. and A.L. Greer, *Metallic glasses as structural materials*. Scripta Materialia, 2006. **54**(3): p. 321 - 326.
- [17] Schroers, J., B. Lohwongwatana, W.L. Johnson, and A. Peker, *Gold based bulk metallic glass*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(6): p. 061912-1 - 061912-3.
- [18] Schroers, J., T. Nguyen, S. O'Keeffe, and A. Desai, *Thermoplastic forming of bulk metallic glass--Applications for MEMS and microstructure fabrication*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **449-451**: p. 898 - 902.
- [19] Raykhtsaum, G. *Age hardenable gold alloys*. in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*. 2009. Albuquerque, USA: Met-Chem Research, Albuquerque, USA.

- [20] Patent No WO 2006/045106 A1, 2006.
- [21] Wadhwa, P., J. Heinrich, and R. Busch, Processing of copper fiber-reinforced Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5} bulk metallic glass composites. *Scripta Materialia*, 2007. **56**(1): p. 73 - 76.
- [22] Zhang, W., H. Guo, M.W. Chen, Y. Saotome, C.L. Qin, and A. Inoue, *New Au-based bulk glassy alloys with ultralow glass transition temperature*. *Scripta Materialia*, 2009. **61**(7): p. 744 - 747.
- [23] Lohwongwatana, B., J. Schroers, and W.L. Johnson, *Strain Rate Induced Crystallization in Bulk Metallic Glass-Forming Liquid*. *Phys. Rev. Lett.*, 2006. **96**(7): p. 075503.
- [24] Mozgovoy, S., J. Heinrich, U.E. Klotz, and R. Busch, Investigation of mechanical, corrosion and optical properties of an 18 carat Au-Cu-Si-Ag-Pd bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2010. **18**(12): p. 2289 - 2291.
- [25] Corti, C.W. What is a white gold? Progress on the Issues. in *The Santa Fe Symposium*.
- [26] Klotz, U.E. and M. Eisenbart. *Gold-Based Bulk Metallic Glasses: Hard Like Steel, Moldable Like Plastics*. in: *Proceedings of the Twenty-Seventh Santa Fe Symposium 2013*. Albuquerque, New Mexico.
- [27] Harper, J.M.E., et al., *Room Temperature Oxidation of Silicon Catalyzed by Cu₃Si*. *MRS Proceedings*, 1990. 187: p. 2519-2521.
- [28] Alford, T.L., et al., *Influence of interfacial copper on the room temperature oxidation of silicon*. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 1996. 79(4): p. 2074-2078.
- [29] Hinode, K., K.i. Takeda, and S. Kondo, *Abnormal room-temperature oxidation of silicon in the presence of copper*. *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2002. 20(5): p. 1653-1658.
- [30] Eisenbart, M., U.E. Klotz et al., *A colourimetric study of the tarnishing rate of 18 karat gold bulk metallic glasses*, 2013: Submitted to *Corrosion Science*.
- [31] Eisenbart, M., U.E. Klotz et al., *On the Abnormal Room Temperature Tarnishing of an 18kt Gold Bulk Metallic Glass Alloy*. in: *ISMANAM2013*, submitted to *Journal of Alloys and Compounds*: Turin.