

**CONFEDERAZIONE SVIZZERA**  
ISTITUTO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

(11) **CH** **709 207 B1**

(51) Int. Cl.: **C22C** **5/02** (2006.01)  
**C22C** **1/02** (2006.01)  
**C22F** **1/02** (2006.01)  
**C22F** **1/14** (2006.01)

**Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein**

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

(12) **FASCICOLO DEL BREVETTO**

(21) Numero della domanda:	00790/15	(73) Titolare/Titolari:	ARGOR-HERAEUS SA, via Moree 14 6850 Mendrisio (CH)
(22) Data di deposito:	02.12.2013	(72) Inventore/Inventori:	Sergio Arnaboldi, 23867 Suello (IT) Marco Nauer, 6834 Morbio Inferiore (CH) Stefano Ghiringhelli, 22070 Luisago Como (IT)
(43) Domanda pubblicata:	12.06.2014	(74) Mandatario:	Ing. Alessandro Galassi, c/o PGA S.P.A., Milano, Succursale di Lugano, via Castagnola 21c 6900 Lugano (CH)
(30) Priorità:	03.12.2012 IT RM2012A000608	(86) Domanda internazionale:	PCT/IB 2013/002683
(24) Brevetto rilasciato:	15.08.2018	(87) Pubblicazione internazionale:	WO 2014/087216
(45) Fascicolo del brevetto pubblicato:	15.08.2018		

(54) **Lega d'oro resistente alla decolorazione.**

(57) Lega per la fabbricazione di gioielli o componenti di orologi con concentrazioni minime di oro del 75% in peso, di rame fra 5% e 21%, di argento fra 0% e 21%, di ferro fra 0.5% e 4% e vanadio fra 0.1% e 2.0%, al fine di aumentare la resistenza ai tarnishing di leghe con un contenuto minimo di oro del 75% in peso in ambienti in cui sono presenti composti dello zolfo e del cloro.

## Descrizione

### Settore della tecnica

**[0001]** La presente invenzione si riferisce ad una lega per la realizzazione di gioielli e/o componenti di orologi e/o simili, con una concentrazione minima di oro del 75% in peso, una concentrazione di rame fra 5% in peso e 23% in peso, una concentrazione di argento fra 0% in peso e 21% in peso, una concentrazione di ferro fra 0.5% in peso e 4% in peso, una concentrazione di vanadio fra 0.1% in peso e 2.0% in peso, di iridio fra 0% in peso e 0.05% in peso. In una particolare forma di realizzazione dell'invenzione, la lega comprende tenori di palladio compresi fra lo 0.5% in peso ed il 4% in peso.

### Stato dell'arte

**[0002]** Grazie all'elevata duttilità, all'ottima conducibilità termica ed elettrica o all'elevata inerzia chimica, l'oro è stato da sempre utilizzato in differenti campi applicativi e laddove queste proprietà rivestono importanti funzioni tecnologiche. In particolare, le peculiari proprietà ottiche e di colore di questo elemento, sono state sfruttate fin dall'antichità per la realizzazione di oggetti decorativi.

**[0003]** Nel corso degli ultimi anni inoltre, sono state sviluppate numerose leghe d'oro con definite proprietà funzionali. Ancora oggi, molti degli studi condotti sulle leghe di oro mirano all'individuazione di particolari ed innovative composizioni chimiche, in grado di soddisfare le richieste sempre più diversificate dell'industria orologiera o dei produttori di gioielleria. In campo industriale, infatti, esigenze sempre più specifiche hanno reso indispensabile la sintesi di composizioni con innovative proprietà di colore. Il colore di una generica lega metallica è strettamente dipendente dalla sua composizione chimica, poiché le modalità di interazione fra la luce incidente ed il metallo, risultano funzione degli elementi di alligazione e dei tenori con cui essi sono presenti in lega. Ad esempio, leghe d'oro con tonalità variabili dal verde, al giallo o al rosa (leghe d'oro di colore), contengono tipicamente argento e rame, mentre elementi come il palladio, il platino, il nichel o il manganese, vengono aggiunti all'oro per la produzione di leghe bianche.

**[0004]** Grazie ai recenti sviluppi delle tecniche spettrofotometriche, il colore di un generico metallo può essere quantitativamente ed univocamente definito nel dominio tridimensionale CIE 1976  $L^* a^* b^*$ , noti i valori delle coordinate cartesiane  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  (norma ISO 7224). Il parametro  $L^*$  identifica la luminosità ed assume valori compresi fra 0 (nero) e 100 (bianco), mentre  $a^*$  e  $b^*$  rappresentano le coordinate di cromaticità. In questo spazio quindi, la scala acromatica dei grigi è individuata dai punti dall'asse  $L^*$ , dove  $a^* = b^* = 0$ , mentre  $a^*$  e  $b^*$  identificano il colore. Valori di  $a^*$  positivo indicano rosso, valori di  $a^*$  negativo indicano verde, valori di  $b^*$  positivo indicano giallo e valori di  $b^*$  negativi indicano blu. Questo sistema di valutazione del colore, permette inoltre la stima della differenza  $\Delta E^* (L^*, a^*, b^*) = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$  fra due differenti tonalità di colore.  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  rappresentano le differenze aritmetiche fra i valori delle coordinate  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  che identificano nello spazio CIE 1976  $L^* a^* b^*$  le due tonalità considerate. In generale, l'occhio umano è in grado di distinguere due differenti tonalità di colore se  $\Delta E^* (L^*, a^*, b^*) \geq 1$ .

**[0005]** Le leghe d'oro possono subire nel tempo indesiderate decolorazioni superficiali, a seguito delle interazioni chimico/fisiche che possono avvenire fra il metallo ed ambienti aggressivi in grado di promuovere fenomeni di corrosione o di tarnishing. Secondo la letteratura tecnica, («Tarnish resistance, corrosion and stress corrosion cracking of gold alloys»; Gold Bulletin, 29(2) pp. 61–68, 1996; «Chemical stability of Gold dental alloys»; Gold Bulletin, 17(2), pp. 46–54, 1984) il fenomeno di corrosione è definito come un graduale attacco chimico od elettrochimico, al seguito del quale si ha una dissoluzione continua di metallo. Differentemente, il fenomeno di tarnishing rappresenta una specifica forma di corrosione. In questo caso, le reazioni che accompagnano questo fenomeno portano alla formazione di sottili strati di ossidi, solfuri o cloruri, in grado di modificare il colore e la lucentezza superficiale delle leghe d'oro. Tali variazioni delle proprietà di colore superficiale possono essere quantificate valutando nel tempo il parametro  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$ , calcolato rispetto alle condizioni precedenti all'instaurarsi dei fenomeni corrosivi.

**[0006]** Le leghe d'oro a 18 carati vengono tradizionalmente considerate non soggette a fenomeni di corrosione ed adatte alla fabbricazione di gioielleria o componenti di orologi. In realtà studi ed osservazioni recenti sembrano non confermare queste considerazioni e dimostrano che anche elevati tenori di oro o di altri elementi nobili, non garantiscono nel tempo un'adeguata stabilità chimica in differenti condizioni di utilizzo.

**[0007]** Ad esempio, una lega standard 5N ISO 8654 a 18 carati con tenori di rame pari a 20.5% e di argento pari a 4.5% in peso, mostra un'evidente instabilità chimica anche se esposta semplicemente all'azione di una generica atmosfera ambiente. Ad una temperatura di 25 °C, le interazioni che avvengono fra il metallo e l'atmosfera ambiente sono in grado di modificare il colore superficiale della lega d'oro considerata. Queste variazioni di colore sono funzione del tempo  $t$  di esposizione all'azione aggressiva dell'atmosfera ambiente e possono essere quantificate, effettuando sulla superficie di un campione di lega 5N ISO 8654 a 18 carati, misure spettrofotometriche dei valori delle coordinate  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . I valori delle coordinate CIE 1976  $L^* a^* b^*$ , misurati ad intervalli temporali definiti, permettono di analizzare la cinetica di decolorazione della superficie del campione in esame, valutando nel tempo il parametro  $\Delta E^* (L^*, a^*, b^*) = [(L^* - L^*_0)^2 + (a^* - a^*_0)^2 + (b^* - b^*_0)^2]^{1/2}$ . Tale parametro è calcolato rispetto alle coordinate  $L^*_0$ ,  $a^*_0$ ,  $b^*_0$ , della lega in esame, misurate immediatamente dopo una levigatura ed una successiva lucidatura della superficie del campione in esame. Tale preparazione della superficie del campione è condotta fino a che non si è raggiunto un fattore di riflessione costante. Una simile preparazione della superficie del campione in analisi è indispensabile e viene effettuata per rimuovere le tracce di eventuali composti (ad es.

ossidi) che possono variare la composizione superficiale della lega, il suo colore reale e possono quindi falsare le misure sperimentali. I risultati di tali prove permettono di ottenere curve sperimentali  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*)$  vs tempo, come mostrato in fig. 1. La curva qui riportata può così essere analizzata. Il tempo  $t = 0$  corrisponde alle condizioni immediatamente successive alla lucidatura e quindi il valore di  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*, t = 0)$  è nullo. Il valore di questo parametro tende a variare notevolmente durante i primi giorni di prova. Infatti, dopo circa 5 giorni dall'inizio del test, il materiale subisce una variazione percepibile di colore  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*) \geq 1$ . Oltre questo intervallo di tempo, il valore del parametro  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*)$  continua ad aumentare, ma la velocità con cui il colore varia nel tempo diminuisce, fino a che il parametro  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*)$  si attesta quasi asintoticamente a valori inferiori a 2.5.

**[0008]** Le modalità con cui si manifestano i fenomeni corrosivi nelle leghe d'oro sono strettamente legate alla loro composizione. Al crescere dei tenori di argento, di rame o di altri elementi in grado di degradare la stabilità chimica tipica dell'oro, aumentano le possibilità di innescare fenomeni corrosivi di diversa natura. Allo stesso modo, verrà favorita anche la cinetica delle reazioni chimiche od elettrochimiche che accompagnano la variazione delle proprietà superficiali dei manufatti. Le modalità con cui si manifestano i fenomeni di tarnishing o di corrosione possono essere legate anche alle caratteristiche microstrutturali delle leghe d'oro. Da un punto di vista metallurgico, eventuali disomogeneità microstrutturali possono generare differenze di potenziale elettrico all'interno del materiale e ridurne la stabilità chimica. Per questo motivo, le soluzioni solide omogenee presentano in generale una maggiore stabilità chimica ai fenomeni corrosivi rispetto a leghe le cui microstrutture sono costituite da molteplici fasi immiscibili o da differenti componenti strutturali. Inoltre, i bordi di grano possono rappresentare dei siti preferenziali di innesco dei fenomeni corrosivi. La dimensione del grano cristallino (norma ISO 643) influenza la stabilità chimica di una lega d'oro, poiché al diminuire della dimensione media dei grani cristallini si ha un aumento dell'energia di bordo grano. Tale energia, definita come l'eccesso di energia libera della struttura policristallina rispetto al reticolo perfetto, può determinare una diminuzione della stabilità chimica della lega, aumentando le differenze di potenziale elettrochimico che si instaurano fra gli elementi di lega o fra le fasi segregate. Infine, la presenza di eventuali tensioni residue generate dal ritiro volumetrico in fase di solidificazione o dalla lavorazione per deformazione plastica a freddo del materiale, può dare origine a fenomeni di corrosione sotto sforzo e condurre ad indesiderate fratture del materiale.

**[0009]** Gli ambienti in grado di promuovere i fenomeni corrosivi delle leghe d'oro sono molteplici e legati alle loro applicazioni. Nel campo della gioielleria e dell'industria orologiera, le leghe di colore contenenti argento o rame risultano essere particolarmente soggette ai fenomeni di tarnishing. Soluzioni contenenti cloruri come l'acqua marina o in cui sono presenti tensioattivi, possono innescare in poco tempo indesiderate variazioni del colore superficiale di questa tipologia di leghe d'oro. Allo stesso modo, anche l'umidità, i vapori organici, i composti dell'ossigeno e soprattutto dello zolfo come il solfuro di idrogeno  $H_2S$  presenti nell'atmosfera ambiente, sono in grado di innescare fenomeni di tarnishing. Infine, le medesime problematiche possono insorgere dall'interazione con soluzioni organiche come il sudore, dove sono disciolti principalmente sali come il cloruro di sodio, elettroliti, acidi grassi, acido urico, ammoniaca ed urea.

**[0010]** Le leghe d'oro di colore, caratterizzate da tonalità variabili dal verde, al giallo o al rosa e tipicamente impiegate per la produzione di gioielli o di componenti di orologi, possono quindi essere caratterizzate da un'inadeguata stabilità chimica e subire nel tempo indesiderate variazioni delle proprietà di colore superficiale. La presente invenzione vuole migliorare la stabilità chimica delle leghe d'oro di colore attualmente disponibili in commercio. In particolare, l'obiettivo è l'aumento della resistenza al tarnishing di leghe con un contenuto minimo di oro del 75% in peso in ambienti in cui sono presenti composti dello zolfo o del cloro.

**[0011]** La letteratura tecnica riporta differenti composizioni chimiche, in cui elementi come il germanio, l'indio, il cobalto, il gallio, il manganese, lo zinco, lo stagno o il ferro, vengono aggiunti al sistema ternario base oro-argento-rame per ottenere particolari proprietà fisiche o funzionali. Tutte le composizioni di seguito riportate, sono espresse in peso.

**[0012]** Il documento JP 2008 179 890 A (2008) considera il germanio come un elemento in grado di aumentare la resistenza a corrosione delle leghe d'oro a 18 carati. In particolare, vengono considerate composizioni con tenori di germanio compresi fra 0,01% e 10%.

**[0013]** Anche il documento JP 2002 105 558 A (2002) riporta concentrazioni di germanio comprese fra 3% e 5%, in composizioni caratterizzate da almeno 75% di oro, da tenori di rame compresi fra 12% e 13% ed argento a bilancio. In questo caso, il germanio non viene considerato per migliorare la stabilità chimica delle leghe rosa a 18 carati, ma semplicemente per conseguire volute proprietà di colore.

**[0014]** Il documento CA 2 670 604 A1 (2011) riporta composizioni con tenori di oro compresi fra 33.3% e 83%, di indio fra 0.67% e 4.67%, stagno fino 0.9%, manganese fino 0.42%, silicio fino 0.04% e rame a bilancio. In questo caso, l'indio è utilizzato per ottenere leghe d'oro, con colori simili a quelli dei bronzi.

**[0015]** Diversamente, il documento US 7 413 505 (2008) propone leghe d'oro rosa a 14 carati, in cui oltre a rame, argento e zinco, sono presenti tenori di cobalto compresi fra il 3% e il 4%, aggiunti in lega per ottenere specifici valori di durezza. Lo stesso documento riporta analoghe leghe a 18 carati, le cui composizioni non sono però rivendicate. Per ottenere durezza e resistenze a corrosione superiori a quelle delle leghe standard utilizzate in odontoiatria, il documento JP 2009 228 088 A (2009) propone aggiunte di gallio comprese fra 0.5% e 6%, in leghe caratterizzate da tenori di oro superiori al 75%, di platino compresi fra 0.5%, di palladio fra 0.5% e 6% e rame a bilancio. Il documento JP 2001 335 861 (2001) rivendica

invece l'aggiunta di manganese in tenori compresi fra 2% e 10%, in leghe con un contenuto minimo di oro pari al 75%, di rame compreso fra 10% e 30%, argento fra 0.5% e 3%, zinco fra 0.5% e 3% ed indio fra 0.2 e 2%.

**[0016]** Infine, il documento GB 227 966 A (1985) leghe con tenori d'oro compresi fra 33% e 90%, di ferro fra 0.1% e 2.5%, argento fra 0.01% e 62.5%, rame fra 0.01% e 62.5%, zinco fra 0.01% e 25% e caratterizzate da durezza comprese fra 100 HV e 280 HV. Ancora, il documento JP 2008 308 757 (2008) considera l'aggiunta di 0.5%–5% di stagno in leghe d'oro contenenti tenori di rame compresi fra 14.5% e 36.5% e di indio fra 0.5% e 6%. In questo caso, l'invenzione rivendica semplicemente la possibilità di ottenere leghe d'oro rosa, evitando l'impiego di elementi come il nichel, il manganese ed il palladio e gli svantaggi che il loro impiego comporta. Infatti, come noto, il nichel può causare allergie, il manganese, oltre a ridurre la lavorabilità per deformazione plastica a freddo implica l'utilizzo di tecnologie produttive avanzate, mentre il palladio provoca una riduzione della luminosità superficiale.

**[0017]** Come precedentemente affermato, il palladio è un elemento tipicamente aggiunto all'oro per la sintesi delle leghe bianche. Alcuni documenti riportano l'utilizzo di questo elemento chimico anche nelle leghe d'oro di colore, poiché, anche se genera superfici scure e poco brillanti, in realtà è in grado di aumentare la resistenza ai fenomeni corrosivi.

**[0018]** Infatti, contenuti di palladio inferiori anche al 3% in peso («Effect of palladium addition on the tarnishing of dental gold alloys»; J Mater Sci-Mater, 1(3), pp. 140–145, 1990; «Effect of palladium on sulfide tarnishing of noble metal alloys»; J Biomed Mater Res, 19(8), pp. 317–934, 1985), minimizzano gli effetti del tarnishing generati da ambienti in cui sono presenti soprattutto composti dello zolfo. In questo caso, il palladio è in grado di ridurre la crescita dello strato superficiale formato principalmente da solfuri d'argento ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Al contrario di ciò che avviene per l'argento, non si ha un arricchimento superficiale di palladio, ma statisticamente è possibile osservare un aumento del tenore di tale elemento nello strato immediatamente sottostante il layer più esterno di solfuri. Questo aumento localizzato di palladio riduce la diffusione degli ioni  $\text{S}^{2-}$  dalla zona superficiale alla zona a cuore dei manufatti e conseguentemente riduce la crescita dello strato di solfuri e la variazione di colore superficiale delle leghe d'oro in cui è contenuto.

**[0019]** Ad esempio, il documento JP 60 258 435 A (1985) considera il palladio come un elemento in grado di migliorare la stabilità chimica di leghe d'oro a 18 carati, caratterizzate da tenori di rame compresi fra 15% e 30% e di argento fra 5% e 25%. In questo caso, l'invenzione riporta aggiunte di palladio comprese fra 4% e 7%. Anche il documento JP 10 245 646 A (1998) propone aggiunte di palladio comprese fra 0.3% e 5% in leghe d'oro rosa ( $L^* = 86\text{--}87$ ,  $a^* = 8\text{--}10$  e  $b^* = 17\text{--}22$ ) con tenori di oro compresi fra 75% e 75.3%, di rame fra 15% e 23% ed argento a bilancio. Questa invenzione non considera il palladio come un elemento in grado di aumentare la resistenza ai fenomeni corrosivi, ma viene riportato il suo utilizzo per aumentare la colabilità e la tenacità del materiale.

**[0020]** Infine, anche il documento EP 1 512 765 A1 (2005), fra le varie rivendicazioni riporta aggiunte di palladio inferiori al 4%. Inoltre allo stesso scopo, considera anche aggiunte di platino comprese fra 0.5% e 4%, in leghe con tenori di oro superiori al 75%, di rame compresi fra il 6% ed il 22% ed in cui possono essere presenti minime aggiunte di argento, cadmio, cromo, cobalto, ferro, indio, manganese, nichel o zinco inferiori allo 0.5%. Queste composizioni sono state sviluppate per la sintesi di leghe d'oro rosa con elevata resistenza alla variazione di colore superficiale, in ambienti in cui possono essere presenti composti del cloro.

**[0021]** Differenti documenti (WO 2009 092 920, DE 3 211 703, EP 2 251 444, DE 10 2004 050 594, DE 10 027 605 A1, EP 0 381 994, US 4 820 487) riportano aggiunte di vanadio o di altri elementi come il ferro, il cromo, lo zirconio, l'afnio, il titanio o il tantalio in leghe d'oro bianco. Nei documenti citati comunque, simili aggiunte vengono considerate esclusivamente per migliorare le caratteristiche meccaniche delle composizioni rivendicate o per ottenere particolari proprietà di colore.

### Descrizione dell'invenzione

**[0022]** La presente invenzione vuole migliorare la stabilità chimica delle leghe d'oro di colore attualmente disponibili in commercio. L'obiettivo è l'aumento della resistenza al tarnishing di leghe con un contenuto minimo di oro del 75% in peso in ambienti in cui sono presenti composti dello zolfo o del cloro.

**[0023]** In particolare, la presente invenzione si propone di aumentare la stabilità chimica delle leghe di colore ad elevata caratura, considerando l'aggiunta di ferro e vanadio al sistema base oro-argento-rame. In particolare, l'invenzione riporta le composizioni di leghe con concentrazioni d'oro superiori al 75% in peso, di rame fra 5% e 23%, di argento fra 5% e 21%, di ferro compresi fra 0.5% e 4% e di vanadio fra 0.1% e 2%.

### Descrizione delle tabelle e figure

**[0024]** TABELLA 1 riporta le composizioni e le principali caratteristiche fisiche delle leghe considerate nel presente documento. Per ogni composizione, i valori riportati nelle colonne  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , sono valutati mediante uno spettrofotometro Konica Minolta CM-3610d. Tali misure sono effettuate in condizione di riflettanza, utilizzando una sorgente luminosa D65-6504K, un angolo di osservazione di  $8^\circ$  ed un'area di misura di 8 mm (MAV). Le misure sono effettuate su campioni immediatamente dopo averne accuratamente preparato le superfici. La preparazione delle superfici dei campioni delle differenti composizioni riportate, prevede un levigatura con carte abrasive ed una successiva lucidatura. La levigatura è condotta con carte abrasive, mentre la lucidatura con paste diamantate, fino ad una granulometria di 1  $\mu\text{m}$ . Questa preparazione è condotta fino a che non si è raggiunto un fattore di riflessione costante. Una simile preparazione è indispensabile

e viene effettuata per rimuovere le tracce di eventuali composti che possono variare la composizione superficiale della lega, il suo colore reale e possono quindi falsare le misure sperimentali. I valori di durezza riportati, sono misurati dopo un incrudimento per laminazione piana del materiale pari al 70% (colonna «Incrudito 70%»), dopo un trattamento di ricottura a 680 °C (colonna «Ricotto») e dopo un trattamento termico di indurimento effettuato ad una temperatura di 300 °C (colonna «Invecchiato»). Le prove di durezza sono condotte con un carico applicato pari a 9.8 N (HV1) e mantenuto per 15 secondi, secondo quanto specificato dalla norma ISO 6507-1.

**[0025]** TABELLA 2 riporta i valori di  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  misurati dopo 150 ore di esposizione a vapori di tioacetammide (colonna «esposizione ai vapori di tioacetammide [150 ore]») e dopo 175 ore di immersione nella soluzione satura di cloruro di sodio a pH neutro e termostata a 35 °C (colonna «Immersione in soluzione acquosa satura NaCl [175 h]»). I valori dei parametri  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  riportati, sono relativi a misure spettrofotometriche dei valori delle coordinate  $L^*, a^*, b^*$  effettuate ad intervalli temporali definiti. I valori delle coordinate CIE 1976  $L^* a^* b^*$ , così ottenuti, permettono di quantificare la cinetica di decolorazione della superficie del campione in esame, valutando nel tempo il parametro  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*) = [(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2]^{1/2}$ . Tale parametro è calcolato rispetto ai valori delle coordinate  $L_o^*, a_o^*, b_o^*$ , della lega in esame (valori riportati in tabella 1).

**[0026]** Fig. 1 sono riportate le variazioni del colore superficiale di una lega 5N ISO 8654 durante l'esposizione ad una generica atmosfera ambiente a 25 °C.

**[0027]** Fig. 2 sono riportate le variazioni di colore  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  delle composizioni 5N ISO 8654, della composizione L11 e della composizione L01, valutate durante i test condotti secondo la norma ISO 4538.

**[0028]** Fig. 3 sono riportate le variazioni di colore  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  delle composizioni L01, L02, L03 e L04, valutate durante i test condotti secondo la norma ISO 4538.

**[0029]** Fig. 4 sono riportate le variazioni di colore  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  delle composizioni 3N ISO 8654 e L05, valutate durante i test condotti secondo la norma ISO 4538.

**[0030]** Fig. 5 sono riportate le variazioni di colore  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  delle composizioni 5N ISO 8654, della composizione L11 e della composizione L01, valutate durante i test condotti immergendo i differenti campioni in una soluzione satura di cloruro di sodio NaCl a pH neutro e termostata a 35 °C.

**[0031]** Fig. 6 sono riportate le variazioni di colore  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  delle composizioni L01, L03 e L06, valutate durante i test condotti immergendo i differenti campioni in una soluzione satura di cloruro di sodio NaCl a pH neutro e termostata a 35 °C.

**[0032]** Fig. 7 sono riportate le variazioni di colore  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  delle composizioni L01, L03 e L06 valutate durante i test condotti secondo la norma ISO 4538.

### Descrizione dettagliata dell'invenzione

**[0033]** Le differenti composizioni riportate nella presente invenzione vengono fuse mediante un forno ad induzione equipaggiato con un crogiolo di grafite e colate in staffe di grafite di sezione rettangolare. L'omogeneità del bagno durante la fusione è assicurato dallo stirring generato dall'induzione elettromagnetica. Gli elementi puri (Au 99.999%, Cu 99.999%, Pd 99.95%, Fe 99.99%, Ag 99.99%,  $V \geq 99.5\%$ ) vengono fusi e colati in atmosfera controllata. In particolare, le operazioni di fusione vengono effettuate solo dopo aver condotto almeno 3 cicli di condizionamento dell'atmosfera della camera di fusione. Tale condizionamento prevede il raggiungimento di un livello di vuoto fino a pressioni inferiori a  $1 \times 10^{-2}$  mbar ed una successiva saturazione parziale con argon a 500 mbar. Durante la fusione, la pressione di argon viene mantenuta a livelli di pressione compresi fra 500 mbar e 800 mbar. Giunti alla completa fusione degli elementi puri, il liquido viene surriscaldato fino ad una temperatura di circa 1250 °C, al fine di omogeneizzare la composizione chimica del bagno metallico. Durante il surriscaldamento, viene raggiunto nuovamente un livello di vuoto inferiore a  $1 \times 10^{-2}$  mbar, utile ad eliminare parte della scoria prodotta durante la fusione degli elementi puri. A questo punto, il materiale fuso viene colato all'interno della staffa in grafite, dopo ad aver nuovamente pressurizzato parzialmente la camera di fusione con argon a 800 mbar. A solidificazione avvenuta, i fusi ottenuti sono estratti dalla staffa, raffreddati rapidamente in acqua per evitare variazioni di fase allo stato solido e quindi deformati plasticamente a freddo per laminazione piana.

**[0034]** Durante il processo di lavorazione plastica a freddo, le differenti composizioni sintetizzate secondo la procedura di fusione precedentemente descritta, vengono deformate fino al 70%, sottoposte quindi ad un trattamento termico di ricottura a temperature superiori a 680 °C e successivamente raffreddate rapidamente in acqua per evitare variazione di fase allo stato solido. Durante l'intero processo di lavorazione, tutte le composizioni riportate vengono sottoposte a prove di durezza allo stato incrudito e ricotto. Ulteriori misure di durezza sono effettuate dopo un trattamento termico di indurimento effettuato ad una temperatura di 300 °C. Le prove di durezza sono condotte con un carico applicato pari a 9.8 N (HV1) e mantenuto per 15 secondi, secondo quanto specificato dalla norma ISO 6507-1.

**[0035]** Dai materiali processati mediante le procedure di lavorazione precedentemente descritte, ossia dopo fusione, laminazione, trattamento termico di ricottura e successivo rapido raffreddamento, vengono prelevati campioni da sottoporre ad analisi metallografiche. Tali campioni vengono levigati, lucidati ed analizzati per valutare le proprietà microstrutturali delle composizioni sintetizzate. Allo stesso modo, ulteriori campioni di materiale vengono prelevati dai materiali processati mediante le procedure di lavorazione precedentemente descritte e sottoposti a misure di colore ed a test di corrosione accelerati.

**[0036]** La superficie dei campioni sottoposti a misure di colore ed ai test di corrosione accelerati vengono accuratamente levigate mediante carte abrasive e successivamente lucidate con paste diamantate di granulometria fino a 1  $\mu\text{m}$ , fino a che non si è raggiunto un fattore di riflessione costante. Una simile preparazione della superficie dei campioni è indispensabile e viene effettuata per rimuovere le tracce di eventuali composti che possono inquinare la composizione superficiale della lega, il suo colore reale e falsare le misure sperimentali.

**[0037]** Le misure di colore sono effettuate mediante uno spettrofotometro Konica Minolta CM-3610d, subito dopo la preparazione dei campioni e durante i differenti test di corrosione. Tali misure sono effettuate in condizione di riflettanza, utilizzando una sorgente luminosa D65-6504K, un angolo di osservazione di/de di  $8^\circ$  ed un'area di misura di 8 mm (MAV).

**[0038]** La resistenza alla variazione di colore superficiale delle differenti composizioni proposte è valutata secondo le modalità di prova prescritte dalla norma ISO 4538. Tale norma stabilisce l'apparecchiatura e la procedura per la valutazione della resistenza alla corrosione e all'ossidazione di superfici metalliche, in atmosfera contenenti solfuri volatili. A questo scopo, i provini sono esposti ai vapori di tioacetammide  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  in un'atmosfera con umidità relativa del 75%, mantenuta attraverso la presenza di una soluzione satura di acetato di sodio triidrato  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

**[0039]** Inoltre, per valutare la resistenza alla variazione di colore superficiale in ambienti caratterizzati dalla presenza di cloruri, ulteriori test sono condotti immergendo i campioni in una soluzione satura di NaCl a pH neutro, termostata a  $35^\circ\text{C}$ .

**[0040]** Le variazioni di colore subite dalle composizioni analizzate nei test di corrosione accelerata, sono funzione del tempo  $t$  di esposizione all'azione aggressiva degli ambienti di prova. Tali variazioni possono essere valutate sperimentalmente, effettuando sulla superficie dei campioni delle leghe in esame, misure spettrofotometriche dei valori delle coordinate  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  ad intervalli temporali definiti. I valori delle coordinate CIE 1976  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , così ottenute, permettono di quantificare la cinetica di decolorazione della superficie del materiale in esame, valutando nel tempo il parametro  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*) = [(L^* - L^*_0)^2 + (a^* - a^*_0)^2 + (b^* - b^*_0)^2]^{1/2}$ . Tale parametro deve essere valutato rispetto alle coordinate  $L^*_0$ ,  $a^*_0$ ,  $b^*_0$ , del materiale in esame, misurate immediatamente dopo una levigatura con carte abrasive ed una successiva lucidatura con paste diamantate di granulometria fino a 1  $\mu\text{m}$ . Tali operazioni vengono condotte fino a che non si è raggiunto un fattore di riflessione costante. Una simile preparazione della superficie del campione è indispensabile e viene effettuata per rimuovere le tracce di eventuali composti che possono variare la composizione superficiale della lega, il suo colore reale e possono quindi falsare le misure sperimentali. I risultati di tali prove permettono di ottenere curve sperimentali  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*)$  vs tempo, indispensabili ad analizzare la cinetica di variazione del colore delle composizioni analizzate e valutarne quindi quantitativamente, la stabilità chimica negli ambienti di prova considerati.

**[0041]** Le composizioni e le principali caratteristiche fisiche delle leghe considerate nel presente documento sono riportate in tabella 1. Per le composizioni analizzate, la tabella 2 riporta invece i valori di  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  misurati dopo 150 ore di esposizione a vapori di tioacetammide e dopo 175 ore di immersione nella soluzione contenente cloruro di sodio.

**[0042]** Aggiunte di ferro e vanadio superiori rispettivamente a 1% e 0.1% in peso, permettono di ridurre la variazione del colore superficiale in atmosfera contenenti solfuri volatili. In questo modo, non si considerano aggiunte di palladio in grado di migliorare la stabilità chimica delle composizioni analizzate e si evita la diminuzione della luminosità superficiale, legata alla presenza in lega di questo elemento. Allo stesso modo, non si considerano onerose aggiunte di platino.

**[0043]** Le curve riportate in fig. 2 possono così essere analizzate. Il tempo  $t = 0$  corrisponde alle condizioni immediatamente successive alla lucidatura dei campioni 5N ISO 8654, L11, L01 e quindi il valore di  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*, t = 0)$  per le tre differenti composizioni riportate è nullo. Come è possibile osservare, dopo 150 ore di esposizione a vapori di tioacetammide, per una lega con un tenore di ferro pari a 1.8% in peso e di vanadio pari a 0.4% in peso (L01) la variazione di colore  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  è pari a 2.9. Nelle medesime condizioni una lega 5N ISO 8654 subisce una variazione pari a 5.6, mentre per una lega (L11) secondo il documento EP 1 512 765 A1 tale parametro assume un valore pari a 4.1.

**[0044]** Inoltre, per le leghe con composizione compresa in questa realizzazione dell'invenzione, la cinetica di decolorazione durante il test, differisce rispetto alle due composizioni prese come riferimento. Come è possibile osservare sempre in fig. 2, per quanto riguarda la lega 5N ISO 8654, si ha una rapida variazione del colore nelle prime 24 ore di prova. Successivamente, la cinetica di variazione del colore diminuisce, ma il parametro  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  continua ad aumentare in tutte le 150 ore di test analizzate. Anche la lega L11 mostra un analogo comportamento, ma dopo circa 120 ore di esposizione ai vapori di tioacetammide i valori del parametro  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  relativi a questa composizione si attestano su valori pressoché costanti. Diversamente, la composizione L01 stabilizza la sua variazione di colore dopo solo 80 ore di prova.

**[0045]** Ancora, la presenza di ferro nella composizione della lega permette un aumento della miscibilità del vanadio nell'oro. Mantenendo un rapporto fra il tenore di ferro e di vanadio superiore a 4, è possibile ottenere soluzioni solide ed evitare lo smiscelamento di seconde fasi.

**[0046]** Le curve riportate in fig. 3 possono così essere analizzate. Il tempo  $t = 0$  corrisponde alle condizioni immediatamente successive alla lucidatura dei campioni L01, L02, L03, L04 e quindi il valore di  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*, t = 0)$  per le quattro differenti composizioni riportate è nullo. Composizioni in cui il palladio è sostituito al ferro, mostrano una minore resistenza alla variazione di colore in ambienti caratterizzati dalla presenza di solfuri volatili. Una lega con 1.8 % di palladio in peso e 0.4% in peso di vanadio (L03) dopo 150 ore di esposizione ai vapori della tioacetammide, subisce una variazione  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  pari a 4.1 e mostra quindi una variazione del colore superficiale paragonabile alla composizione L11. In questo

caso però (fig. 3), per la composizione L03 non è possibile osservare una stabilizzazione del parametro  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  nelle prime 150 ore di test.

**[0047]** Inoltre, l'aggiunta di vanadio è indispensabile all'aumento della stabilità chimica delle composizioni considerate. In atmosfere contenenti solfuri volatili, una semplice aggiunta di ferro pari all'1.8% in peso (L02), comporta una variazione di colore del tutto equivalente a quella mostrata dalla lega di riferimento 5N ISO 8654 (fig. 3). Se il palladio viene sostituito al ferro, gli effetti generati dalla presenza di vanadio risultano meno evidenti. Come mostrato sempre in fig. 3, una composizione caratterizzata semplicemente da un tenore di palladio pari a 1.8% in peso (L04), dopo 150 ore di esposizione ai vapori della tioacetammide, subisce una variazione di colore  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  pari a 3.8. Per una composizione in cui è presente anche vanadio, tale parametro assume un valore pari a 4.1. In questo caso la presenza di vanadio non influenza la stabilità chimica del sistema quaternario oro-argento-rame-palladio. Inoltre, le composizioni L03 e L04 non sono caratterizzate semplicemente dalla medesima stabilità chimica, ma anche dalla stessa cinetica di evoluzione del colore nell'intero intervallo di prova.

**[0048]** Nel caso in cui il palladio è presente in lega in sostituzione al ferro, l'effetto del vanadio diventa apprezzabile solo in seguito all'aumento del tenore di argento ed alla diminuzione del contenuto di rame. È questo il caso di una lega con tenori di argento compresi fra 5% e 16% in peso, di palladio compresi fra 0.2% e 5% in peso e di vanadio fra 0.2% e 1.5% in peso. Le curve riportate in fig. 4 possono così essere analizzate. Il tempo  $t = 0$  corrisponde alle condizioni immediatamente successive alla lucidatura dei campioni 3N ISO 8654, L05 e quindi il valore di  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*, t = 0)$  per le due differenti composizioni riportate è nullo. Ad esempio (fig. 4), una lega con tenori di argento e rame pari a 12.5% in peso ed aggiunte di palladio e vanadio, rispettivamente pari al 1.8% e 0.4% in peso (L05), dopo 150 ore di esposizione ai vapori della tioacetammide, evidenzia una variazione di colore  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  pari a 3.6. Una lega standard 3N ISO 8654, subisce nelle stesse condizioni una variazione pari a 4.8. In questa particolare realizzazione dell'invenzione, le aggiunte di palladio permettono l'aumento della miscibilità del vanadio nell'oro.

**[0049]** I test condotti immergendo i campioni nella soluzione di cloruro di sodio (fig. 5) confermano la stabilità chimica della lega L11 riportata nel documento EP 1 512 765 A1. Dopo 175 ore di immersione nella soluzione contenente cloruri, tale composizione subisce una variazione di colore  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  pari a 1.9, mentre per una composizione 5N ISO 8654 tale parametro assume un valore pari a 3.6. Nelle medesime condizioni, la composizione L01 subisce una variazione pari a 2.7. Semplici aggiunte di ferro o vanadio, non permettono quindi l'ottimizzazione della resistenza delle leghe d'oro in soluzioni in cui sono disciolti cloruri.

**[0050]** A questo scopo, un'ulteriore realizzazione dell'invenzione considera aggiunte di palladio comprese fra 0.5% e 2% in peso, di ferro comprese fra 0.5% e 2% in peso e di vanadio comprese fra 0.1% e 1.5% in peso.

**[0051]** Una lega caratterizzata da 0.9% di ferro in peso, da 0.9% di palladio in peso e da 0.4% di vanadio in peso (L06), dopo 175 ore di immersione nella soluzione contenente cloruri, subisce una variazione di colore  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  pari a 2.1. Le curve riportate in fig. 6 possono così essere analizzate. Il tempo  $t = 0$  corrisponde alle condizioni immediatamente successive alla lucidatura dei campioni L01, L03, L06 e quindi il valore di  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*, t = 0)$  per le tre differenti composizioni riportate è nullo. Come è possibile osservare in fig. 6, la variazione del colore della lega L11 subisce una rapida variazione nelle prime 48 ore di prova e dopo circa 150 ore di immersione, i valori del parametro  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  si attestano su valori pressoché costanti. Differentemente, la composizione L06 subisce una rapida variazione del colore nelle prime 24 ore e, analogamente a quanto avviene per la composizione L11, il parametro  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  della composizione L06 si stabilizza anch'esso dopo circa 150 ore di prova.

**[0052]** Questa ulteriore realizzazione dell'invenzione permette di aumentare la resistenza alla variazione del colore in soluzioni in cui sono disciolti cloruri. Allo stesso tempo viene mantenuta comunque la stabilità chimica in ambienti contenenti solfuri volatili. Le curve riportate in fig. 7 possono così essere analizzate. Il tempo  $t = 0$  corrisponde alle condizioni immediatamente successive alla lucidatura dei campioni L01, L03, L06 e quindi il valore di  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*, t = 0)$  per le tre differenti composizioni riportate è nullo. Come riportato in fig. 7 dopo 150 ore di esposizione ai vapori di tioacetammide, la composizione L06 subisce una variazione di colore  $\Delta E(L^*, a^*, b^*)$  pari a 3.3. Tale variazione di colore si attesta su valori intermedi a quelli relativi alla composizione L01 e L03.

**[0053]** Ancora, composizioni in cui il rapporto fra la somma delle concentrazioni di ferro e di palladio e la concentrazione di vanadio è superiore a 4, sono soluzioni solide omogenee, prive di seconde fasi.

**[0054]** Sostituendo il ferro al palladio, è possibile ottenere superfici più luminose. Come riportato in tabella 1, la composizione L01 risulta caratterizzata da un parametro  $L^*$  pari a 86.66, mentre per la composizione L04 tale parametro assume valori inferiori e pari a 85.21. Sostituendo parzialmente il ferro al palladio come avviene nella composizione L06, si ottengono valori di  $L^*$  intermedi a quelli appena riportati.

**[0055]** Il ferro ed il vanadio sono elementi chimici in grado di diminuire la saturazione della tonalità delle leghe d'oro. All'aumentare della concentrazione di questi elementi, i valori delle coordinate  $a^*$  e  $b^*$  diminuiscono e si ottengono colori sempre più acromatici.

**[0056]** Per ovviare a questo problema un'ulteriore realizzazione dell'invenzione riporta composizioni in cui può non essere presente argento, in cui vi sono tenori di rame compresi fra 16% e 23% in peso, di ferro fra 0.5% e 4% in peso e di vanadio fra 0.1% ed 1% in peso. Ad esempio, la composizione L07 in cui il ferro è presente con una concentrazione pari a 2.5% in

peso ed il tenore di vanadio è pari a 0.6% in peso, è possibile ottenere un valore di  $a^*$  pari a 6.45, analogamente a quanto riportato per la composizione L01. La mancanza di argento provoca però una diminuzione del parametro  $b^*$  (giallo). Infatti, la composizione L07 è caratterizzata da un valore di  $b^*$  pari a 12.90, mentre per la composizione L01 tale parametro assume il valore di 15.49. Anche in questa particolare realizzazione dell'invenzione, considerando composizioni in cui il rapporto fra le concentrazioni di ferro e di vanadio è superiore a 4, si ottengono soluzioni solide omogenee e prive di seconde fasi.

**[0057]** Inoltre, la presenza di ferro produce un aumento della luminosità superficiale. Una lega con 2.5% in peso di palladio (L09) risulta caratterizzata da un valore di  $L^*$  pari a 83.77. La composizione L07 in cui il ferro è presente in un tenore pari a 2.5% in peso è caratterizzata da un valore di  $L^*$  pari a 86.09. Aumentando il tenore di ferro a 3.1% in peso, anche in assenza di vanadio (L08), il parametro  $L^*$  assume un valore pari a 86.33.

**[0058]** Un'ultima realizzazione dell'invenzione può comprendere tenori di iridio inferiori a 0.05% in peso. Queste aggiunte permettono un'affinazione della struttura cristallina delle composizioni considerate. La fig. 8 riporta la microstruttura di una lega con un tenore di ferro pari a 1.8% in peso di vanadio pari a 0.4% in peso e di iridio pari a 0.01% in peso, deformata plasticamente a freddo fino al 70% e ricotta a 680 °C. La composizione è caratterizzata da una dimensione di grano pari a 7 secondo la norma ISO 643. Una simile taglia di grano permette una buona lucidabilità delle superfici dei manufatti. Aggiunte superiori di iridio possono aumentare ulteriormente l'indice di taglia di grano ed avere effetti negativi sulla stabilità chimica della lega.

Lega	Composizione [% in peso]	Colore CIE $L^*a^*b^*$			Durezza HV1		
		$L^*_0$	$a^*_0$	$b^*_0$	Incrudito 70%	Ricotto	Invecchiato
L01	Au75 Ag4.1 Cu18.7 Fe1.8 V0.4	86.8 6	6.4 5	15.4 9	267	170	265
L02	Au75 Ag4.2 Cu19.0 Fe1.8	86.8 8	6.4 7	15.5 0	261	162	273
L03	Au75 Ag4.1 Cu18.7 Pd1.8 V0.4	85.5 4	7.3 2	14.1 7	256	160	285
L04	Au75 Ag4.2 Cu19.0 Pd1.8	85.2 1	8.2 3	14.4 7	254	156	298
L05	Au75 Ag11.4 Cu11.4 Pd1.8 V0.4	87.2 7	5.1 6	17.3 0	239	154	215
L06	Au75 Ag3.6 Cu19.2 Pd0.9 Fe0.9 V0.4	85.7 7	6.8 5	14.1 0	273	165	275
L07	Au75 Cu21.9 Fe2.5 V0.6	86.0 9	6.4 5	12.9 0	295	192	323
L08	Au75 Cu21.9 Fe3.1	86.3 3	5.7 8	12.7 5	272	163	302
L09	Au75 Cu22.5 Pd25	83.7 7	8.1 1	11.7 4	245	163	286

L10	Au75 Ag4.1 Cu18.7 Fe1.8 V0.4 Ir 0.01	86.8 0	6.4 3	15.4 9	265	172	260
L11	Au76 Pt3 Cu21	84.5 2	9.1 0	13.1 0	270	165	300
5N ISO 8654	Au75 Ag4.5 Cu20.5	86.9 4	9.6 0	17.5 0	230	165	325
3N ISO 8654	Au75 Ag12.5 Cu12.5	89.3 0	5.6 8	22.4 5	220	145	230

Tabella 1



Lega	Composizione [% in peso]	$\Delta E(L^*, a^*, b^*)$	
		Esposizione ai vapori di tioacetammide (150 ore)	Immersione in soluzione acquosa satura NaCl (175 ore)
L01	Au75 Ag4.1 Cu18.7 Fe1.8 V0.4	2.9	2.7
L02	Au75 Ag4.2 Cu19.0 Fe1.8	4.7	2.9
L03	Au75 Ag4.1 Cu18.7 Pd1.8 V0.4	4.1	1.8
L04	Au75 Ag4.2 Cu19.0 Pd1.8	3.3	2.4
L05	Au75 Ag11.4 Cu11.4 Pd1.8 V0.4	3.6	2.0
L06	Au75 Ag3.6 Cu19.2 Pd0.9 Fe0.9 V0.4	3.3	2.1
L07	Au75 Cu21.9 Fe2.5 V0.6	4.2	2.6
L08	Au75 Cu21.9 Fe3.1	4.4	3.0
L09	Au75 Cu22.5 Pd2.5	4.7	2.0
L11	Au76 Pt3 Cu21	4.1	1.9
5N ISO 8654	Au75 Ag4.5 Cu20.5	5.6	3.6
3N ISO 8654	Au75 Ag12.5 Cu12.5	4.8	3.3

Tabella 2

### Rivendicazioni

1. Lega d'oro per la fabbricazione di gioielli o componenti di orologi caratterizzata dal fatto di comprendere almeno i seguenti elementi con le seguenti concentrazioni percentuali in peso; l'oro uguale o superiore al 75% in peso, il rame tra 5% e 23%, l'argento tra 0% e 21%, il ferro tra 0.5% e 4% e il vanadio tra 0.1% e 2%.
2. Lega d'oro secondo la rivendicazione 1, in cui l'argento è presente con tenori compresi fra 5% e 16% in peso, il vanadio tra 0.1% e 2% in peso, caratterizzata dal fatto che è anche presente del palladio tra 0.1% e 5%.
3. Lega d'oro con tenori secondo la rivendicazione 1, in cui il ferro è presente in tenori compresi fra 0.5% e 2% in peso, il vanadio fra 0.2% e 1.5% in peso ed è anche presente del palladio fra 0.5% e 2% in peso.
4. Lega d'oro secondo le rivendicazioni 2 o 3, in cui il rapporto fra la somma delle concentrazioni di ferro e palladio e la concentrazione di vanadio è superiore a 4.
5. Lega d'oro secondo la rivendicazione 1, in cui il rame è presente in tenori compresi fra 16% e 23% in peso, il ferro fra 0.5% e 4% in peso ed il vanadio fra 0.1% ed 1% in peso.
6. Lega d'oro secondo le rivendicazioni 1, 5 in cui il rapporto fra il tenore di ferro e di vanadio è superiore a 4.
7. Lega d'oro secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere anche dell'iridio con tenori inferiori allo 0.05% in peso.
8. Procedimento per produrre una lega d'oro secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto di comprendere le fasi di;
  - a) fusione sotto agitazione, mediante un forno ad induzione equipaggiato con un crogiolo di grafite, degli elementi puri Au 99,999%, Cu 99,999%, Pd 99,95%, Fe 99,99%, Ag 99,99%, V  $\geq$  99.5% in atmosfera controllata di argon da 500 mbar a 800 mbar all'interno di un'apposita camera di fusione, quest'ultima essendo previamente sottoposta ad almeno tre cicli di condizionamento, detto condizionamento prevedendo il raggiungimento di un vuoto inferiore a  $1 \times 10^{-2}$  mbar ed una successiva saturazione parziale con argon preferibilmente a 500 mbar;

- b) Surriscaldamento del fuso omogeneizzato ad una temperatura di circa 1250 °C e a una pressione residua inferiore a  $1 \times 10^{-2}$  mbar;
  - c) Colata in atmosfera controllata, dei metalli fusi, in staffe di grafite di sezione rettangolare, previa pressurizzazione, in camera di fusione, con argon a 800 mbar;
  - d) Estrazione dalla staffa dei lingotti di lega rapidamente raffreddati, detto raffreddamento rapido avvenendo in acqua;
  - e) Deformazione fino al 70% dei lingotti di lega, secondo le precedenti rivendicazioni, indotta per lavorazione plastica a freddo, detta lavorazione plastica prevedendo la laminazione piana dei lingotti, la loro ricottura a temperature superiori a 680 °C ed il successivo rapido raffreddamento dei lingotti in acqua.
9. Procedimento secondo la precedente rivendicazione comprendente l'esecuzione di prove di durezza, durante tutte le fasi secondo la precedente rivendicazione, dette prove di durezza avvenendo allo stato incrudito, ricotto ed anche dopo un ulteriore trattamento termico effettuato a 300 °C, utilizzando un carico applicato pari ad almeno 9.8 N per un tempo di 15 secondi.
10. Procedimento secondo le rivendicazioni 8 e 9 comprendente la levigatura, la lucidatura, e l'analisi dei materiali processati detti materiali processati essendo accuratamente levigati mediante carte abrasive e successivamente lucidati con paste diamantate di granulometria pari a 1  $\mu\text{m}$ , fino al raggiungimento di un fattore di riflessione costante.

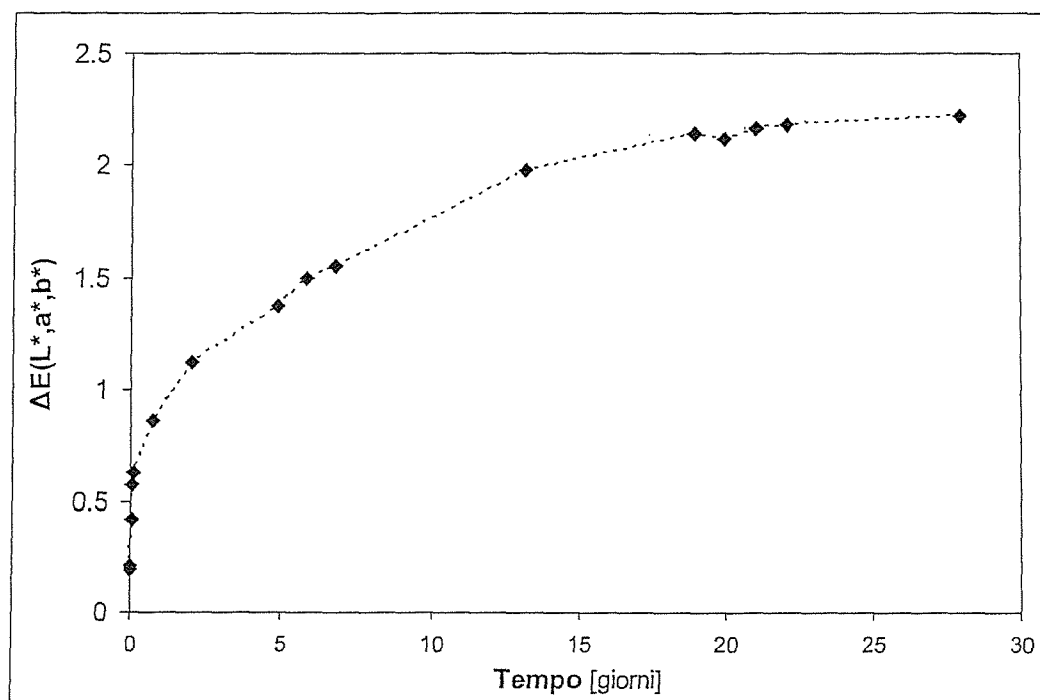


Figura 1

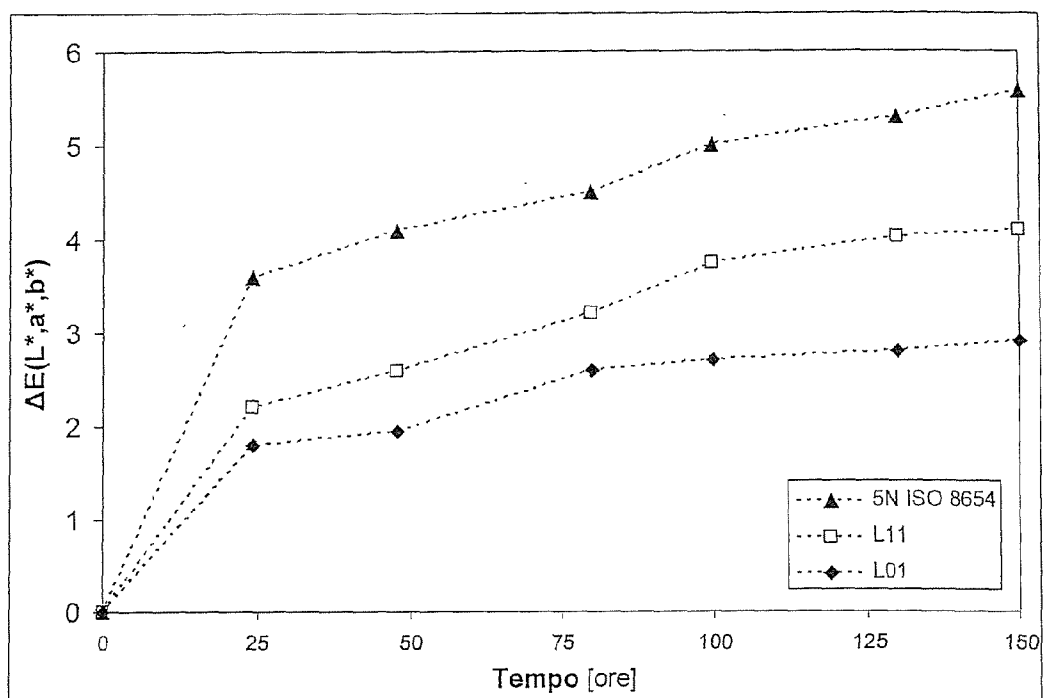


Figura 2

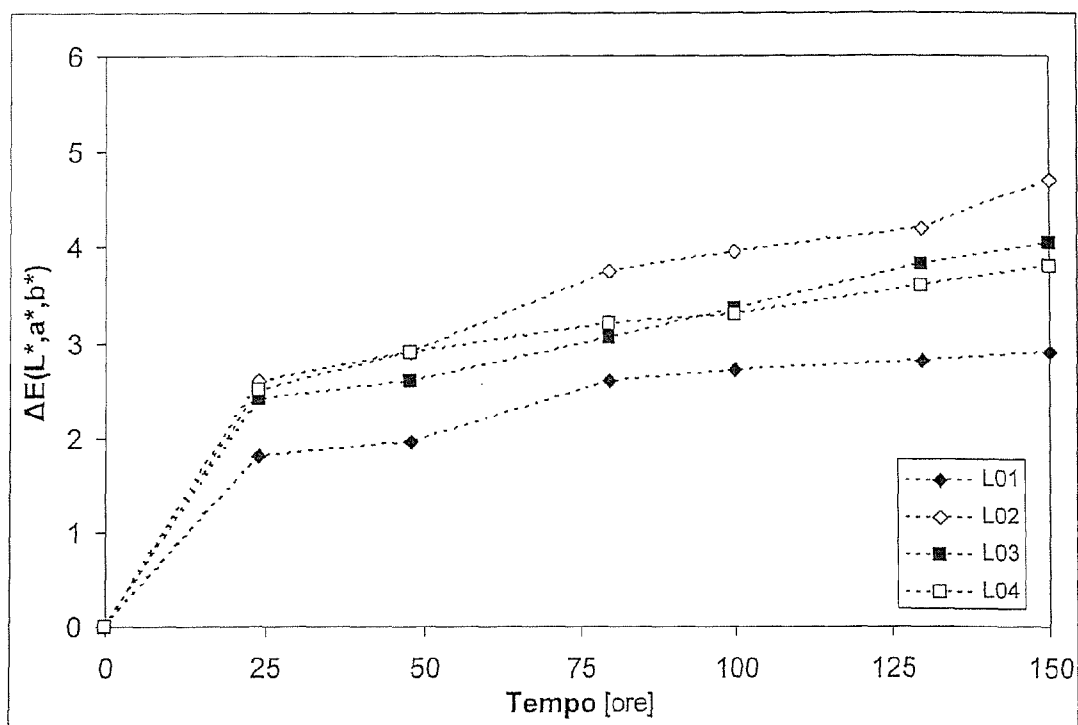


Figura 3

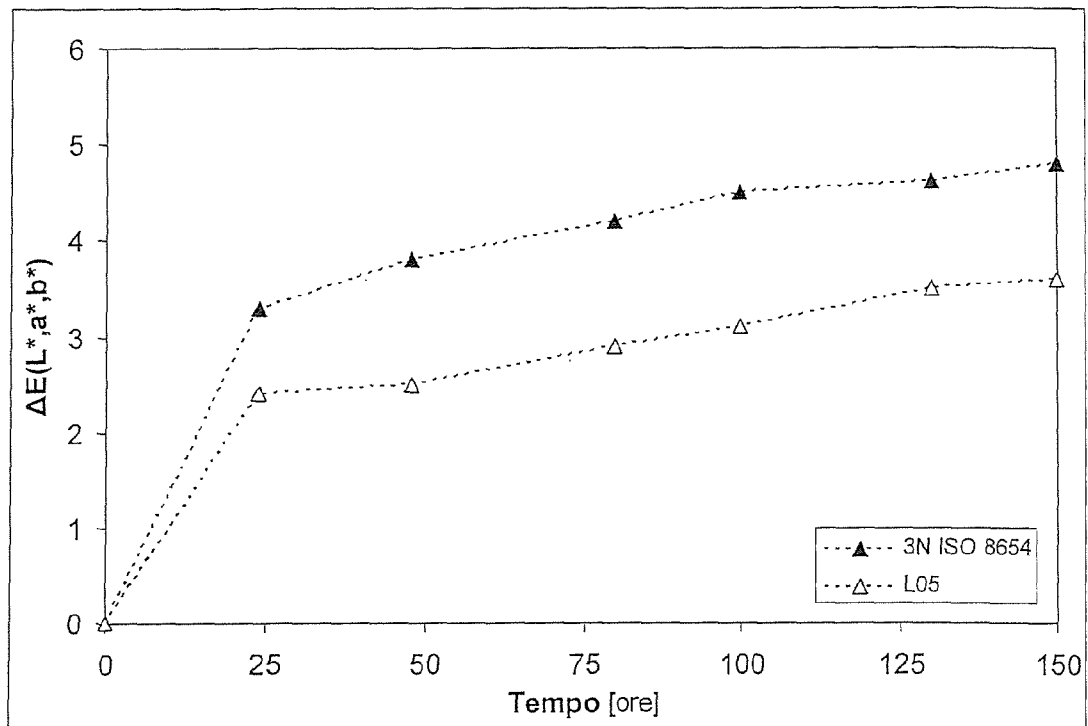


Figura 4

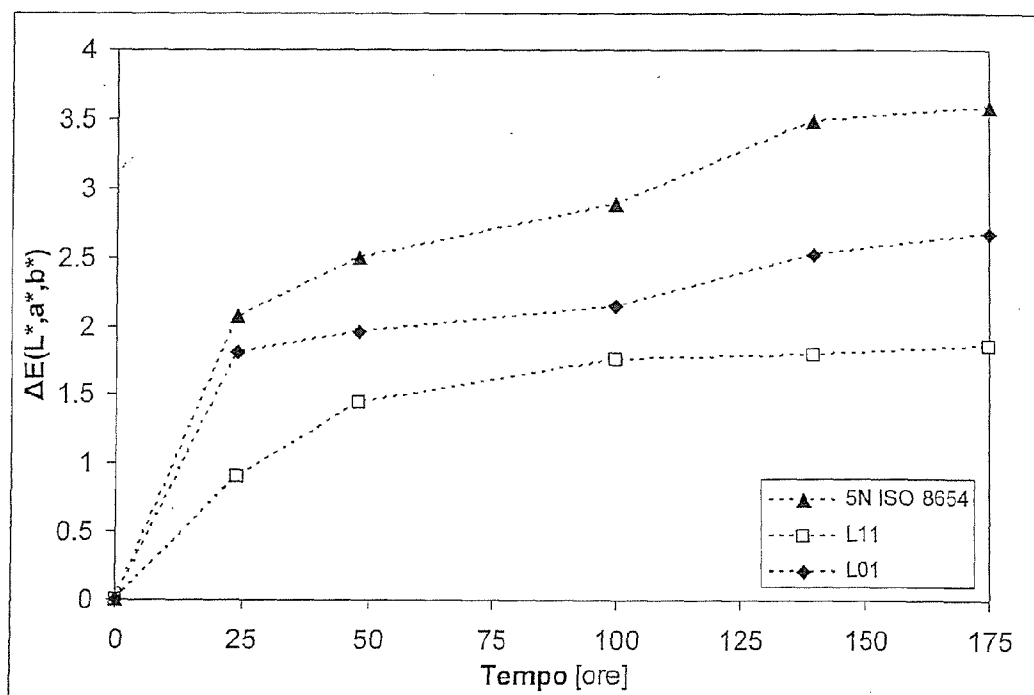


Figura 5

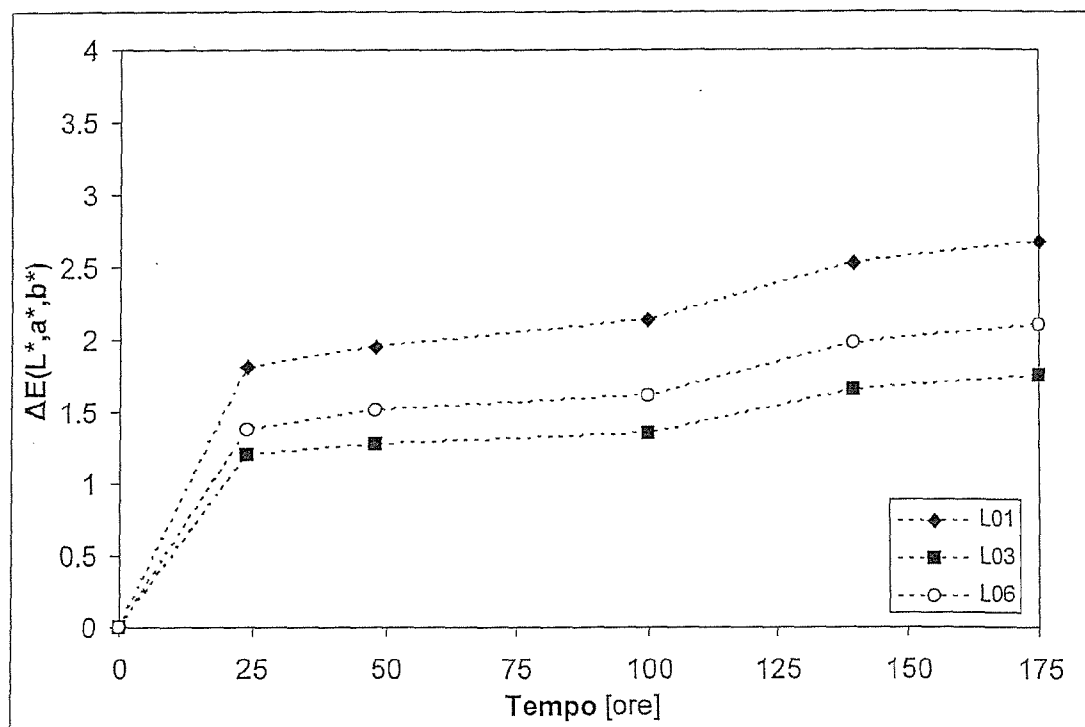


Figura 6



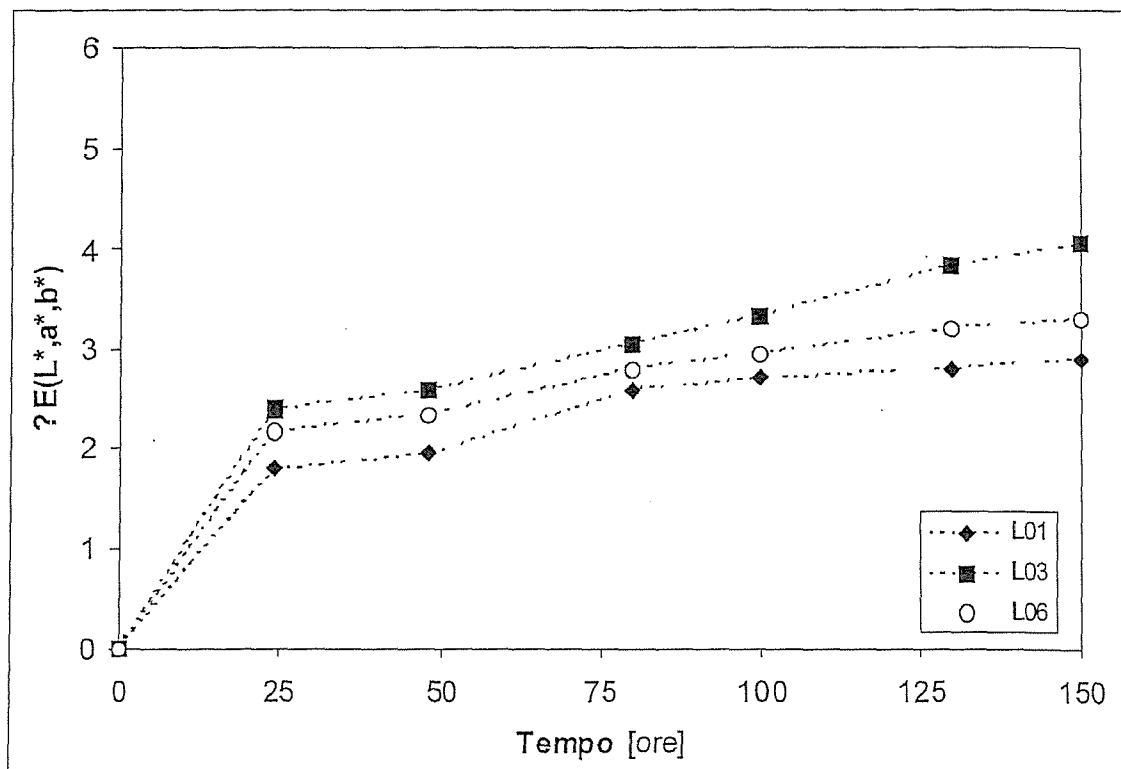


Figura 7



Figura 8