

# Effetto dell'attacco chimico su leghe amorfe a base Au con formazione di fasi nanocristalline

P. Rizzi, G. Fiore, I. Corazzari, I. Fenoglio, S. Kaciulis, B. Fubini, L. Battezzati

*L'interesse scientifico per le leghe preziose si è recentemente rinnovato in seguito alla scoperta di leghe multicomponenti a base oro che possono facilmente essere ottenute con una struttura amorfa. Ciò implica un miglioramento delle proprietà meccaniche del materiale amorfo rispetto al corrispondente cristallino e implica anche una migliore resistenza alla corrosione del vetro metallico prodotto.*

*In questo lavoro concentreremo la nostra attenzione sulla produzione di leghe metalliche amorfe a base oro e sul cambiamento della struttura superficiale di questi materiali sottoposti a prove di resistenza alla corrosione. Sono state individuate differenti composizioni ( $Au_{44}Cu_{36}Ti_2Si_{18}$ ;  $Au_{44}Cu_{37}Ti_1Si_{18}$ ;  $Au_{42}Cu_{29}Ti_8Si_{21}$ ;  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$ ), che mostrano una buona tendenza a formare vetri, di cui sono stati prodotti campioni in forma di nastro tramite solidificazione rapida. La struttura superficiale dei campioni, così come prodotti, è stata studiata tramite diffrattometria di raggi X ad angolo radente, mettendo in evidenza la presenza della sola fase amorfa per tutti i campioni presi in esame.*

*È stato successivamente eseguito un trattamento in sudore artificiale (0.5 % NaCl, 0.1 % acido lattico, 0.1 % urea; pH= 6.5) per una settimana seguendo la direttiva europea UNI EN 1811 del 1998. L'incubazione in sudore artificiale ha portato a modifiche della superficie, differenti a seconda dei campioni, che sono state messe in evidenza tramite diffrattometria di raggi X ad angolo radente, microscopia elettronica in scansione SEM, spettroscopia fotoelettronica XPS. Per alcune composizioni, in particolare per la lega*

*$Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$ , il trattamento ha portato alla formazione di nanocristalli di oro, aggregati superficialmente a  $SiO_2$  in particelle delle dimensioni dell'ordine del centinaio di nanometri. La dimensione e quantità di particelle che si formano sulla superficie non risulta omogenea per tutti i campioni esaminati, ma è influenzata dalla composizione della lega. La formazione di cristalli sulla superficie ha, come conseguenza, il cambiamento delle qualità estetiche della lega; in particolare si osserva un imbrunimento della superficie, tanto più marcato, tanto più alta è la quantità di precipitati formati in superficie.*

## Parole chiave:

Metalli preziosi, corrosione, caratterizzazione materiali, diffrattometria, microscopia elettronica

## INTRODUZIONE

Il contatto prolungato dei metalli con la pelle può portare a effetti di tossicità essenzialmente dovuti a reazioni di natura elettrochimica che portano al rilascio di ioni metallici in soluzione [1]. Il rilascio di ioni è influenzato dai potenziali di ossido riduzione dei metalli coinvolti, dalla precipitazione di sali insolubili e dalla formazione di ossidi passivanti sulla superficie del materiale oltre che dalla composizione del fluido biologico con cui il metallo viene in contatto. Una delle conseguenze della tossicità degli ioni metallici è la Dermatite Allergica da Contatto (DAC) [2], molto diffusa per quanto riguarda il Nichel, tanto che la percentuale e il rilascio di nichel da oggetti che possano venire in contatto con la pelle è regolata dall'Unione Europea (Direttiva Europea 94/27/EEC, 1994) [3]. La Direttiva stabilisce che il ri-

lascio di nichel non possa superare 0.5 g/(cm<sup>2</sup> settimana). Per verificare che il rilascio di nichel rimanga entro i limiti dettati dalla Direttiva Europea si utilizza una procedura standardizzata (UNI EN 1811, 1998).

Il nichel non è però l'unico elemento che possa causare allergie. Accanto a cobalto e cromo anche la DAC causata da composti dell'oro è ben documentata [4-5] anche se l'inerzia chimica dell'oro metallico riduce sensibilmente la concentrazione di ioni rilasciati e, di conseguenza, riduce il numero di casi di DAC osservati.

In questo lavoro sono state prese in considerazione leghe a base Au che sono state prodotte con struttura amorfa tramite solidificazione rapida. I metalli amorfi, grazie alla loro struttura, mostrano proprietà differenti rispetto ai corrispondenti materiali cristallini per quanto riguarda la deformazione meccanica, il comportamento magnetico e corrosivo. In questo lavoro è stato posto l'accento sulla resistenza alla corrosione che per i vetri metallici, in letteratura, viene riportata come migliorata rispetto ai corrispondenti materiali cristallini. Sono state selezionate leghe a base Au che mostrano una buona tendenza a formare vetri e che, per alcune composizioni, possono essere prodotte allo stato vetroso in forma massiva [6-9]. In vista di possibili applicazioni nel campo della gioielleria sarà dunque necessario de-

P. Rizzi, G. Fiore, I. Corazzari, I. Fenoglio,  
B. Fubini, L. Battezzati

Dipartimento di Chimica IFM e NIS, Università di Torino,  
V. Giuria 7, Torino

S. Kaciulis

Institute for the Study of Nanostructured Materials, ISMN-CNR,  
P.O. Box.10, 00016 Monterotondo Stazione, Roma

Sample	Ion release ( mol/cm <sup>2</sup> ±SE)					
	Au	Cu	Ti	Si	Ag	Pd
Au <sub>44</sub> Cu <sub>37</sub> Ti <sub>1</sub> Si <sub>18</sub>	-	0.0395±0.0002.	0.00533±0.0005	-	/	/
Au <sub>44</sub> Cu <sub>36</sub> Ti <sub>2</sub> Si <sub>18</sub>	-	0.0642±0.0091	0.00336±0.0001	-	/	/
Au <sub>42</sub> Cu <sub>29</sub> Ti <sub>8</sub> Si <sub>21</sub>	-	0.0120±0.00316	0.00129±0.00033	-	/	/
Au <sub>49</sub> Cu <sub>26.9</sub> Ag <sub>5.5</sub> Pd <sub>2.3</sub> Si <sub>16.3</sub>	-	0.0675±0.00278	/	-	-	-

**TAB. 1** *Quantità di ioni rilasciati da parte delle leghe a base Au espressa come μmol/cm<sup>2</sup> di superficie esposta. Il rilascio è stato misurato con la tecnica ICP-AES dopo un'incubazione di una settimana in sudore artificiale.*

*Ion release from Au based alloys in μmol/cm<sup>2</sup>. The release was measured by ICP-AES after incubation in artificial sweat for one week.*

terminare la resistenza alla corrosione di tali materiali, resistenza che è stata studiata tramite incubazione in sudore artificiale effettuata rispettando la norma UNI EN 1811, 1998.

## MATERIALI E METODI

Leghe a base Au (Au<sub>44</sub>Cu<sub>36</sub>Ti<sub>2</sub>Si<sub>18</sub>, Au<sub>44</sub>Cu<sub>37</sub>Ti<sub>1</sub>Si<sub>18</sub>, Au<sub>42</sub>Cu<sub>29</sub>Ti<sub>8</sub>Si<sub>21</sub>, Au<sub>49</sub>Cu<sub>26.9</sub>Ag<sub>5.5</sub>Pd<sub>2.3</sub>Si<sub>16.3</sub>) sono state prodotte per fusione in forno ad arco degli elementi puri, seguita da solidificazione rapida tramite melt-spinning ad ottenere nastri di spessore di circa 50 μm e larghezza di circa 2 mm. La struttura dei nastri così come prodotti è stata determinata tramite diffrazione di raggi X (XRD) usando la radiazione Cu K<sub>α</sub>.

È stato inoltre effettuato un accurato studio strutturale e morfologico della superficie dei campioni volto ad individuare possibili modificazioni della superficie dovute al processo corrosivo. La struttura superficiale è stata determinata tramite XRD ad angolo radente (usando ω = 1.65° e radiazione Cu K<sub>α</sub>), che ha profondità di penetrazione di una poche decine di nanometri. L'analisi è stata effettuata prima e dopo incubazione in sudore artificiale.

La morfologia superficiale dei nastri è stata studiata tramite microscopia elettronica in scansione (SEM) prima e dopo incubazione in sudore artificiale.

La composizione superficiale dei campioni è stata determinata tramite XPS prima e dopo incubazione in sudore artificiale.

Le prove di corrosione sono state effettuate seguendo la norma UNI EN 1811, 1998. Prima dell'incubazione in sudore artificiale, i nastri sono stati immersi in etanolo e lavati in bagno ad ultrasuoni per 5 minuti e, successivamente, in acqua ultrapura Milli-Q. Sono stati quindi incubati in sudore artificiale (NaCl (0.5% w/w), urea (0.1 % w/w), acido lattico (0.1% w/w), pH portato a 6.5 con ammoniacca) a 30°C per una settimana. Dopo l'incubazione la composizione della soluzione è stata determinata tramite Spettrometria di Emissione Atomica con Atomizzazione a Plasma Indotto per Radiofrequenza (ICP-AES).

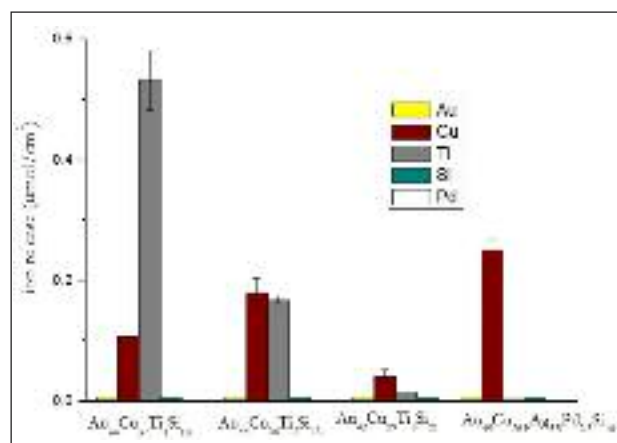
La Spettroscopia Fotoelettronica a raggi X (XPS) [10] è stata utilizzata per determinare la composizione superficiale dei nastri e la presenza di eventuali gradienti di composizione prima e dopo incubazione in sudore artificiale. Gli spettri XPS sono stati ottenuti a due angoli di take-off (90° e 30°) in modo da variare il volume di interazione con il campione. La pressione usata durante gli esperimenti è stata di 1 • 10<sup>-8</sup> Pa, incrementata a 1 • 10<sup>-5</sup> Pa durante le misure di profilo di profondità. L'energia degli ioni Ar<sup>+</sup> è stata impostata a 2.0 keV e la densità di corrente del campione a 2 • 10<sup>-3</sup> mA cm<sup>-2</sup>, che corrispondono a una velocità di sputtering di circa 0.3 nm min<sup>-1</sup>. L'identificazione del Pd negli spettri XPS è stata resa difficoltosa dalla sovrapposizione dei picchi principali del Pd (3d and 3p<sub>3/2</sub>) con il picco più intenso dell' Au (4d) e dell'O (1s); il Pd non è quindi stato quantificato assumendo che sia presente nella concentrazione nominale.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

L'esame della composizione della soluzione di sudore artificiale dopo una settimana di incubazione ha evidenziato che non si ha rilascio di Au e Si da parte di nessuna lega esaminata, mentre si osservano delle frazioni di ioni rame e titanio presenti in soluzione. Le quantità di ioni rilasciati sono riportate in Tab. 1.

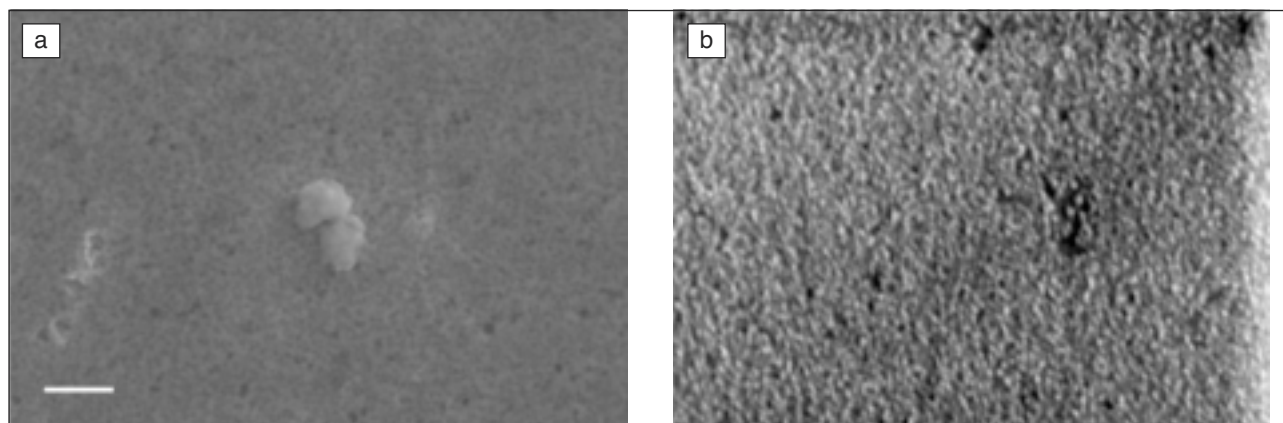
In Fig. 1 sono riportate le quantità di ioni Cu e Ti rilasciate dalle leghe, normalizzate per la percentuale in atomi con cui sono presenti nei vari campioni. Come si può osservare, nonostante in valore assoluto la quantità di ioni titanio rilasciati dalle leghe Au<sub>44</sub>Cu<sub>36</sub>Ti<sub>2</sub>Si<sub>18</sub>, Au<sub>44</sub>Cu<sub>37</sub>Ti<sub>1</sub>Si<sub>18</sub> e Au<sub>42</sub>Cu<sub>29</sub>Ti<sub>8</sub>Si<sub>21</sub> sia di circa un ordine di grandezza più bassa rispetto alla quantità di ioni rame rilasciati, se normalizziamo questa quantità per la percentuale atomica osserviamo che in proporzione si ha un maggior rilascio di titanio rispetto al rame. Il rilascio di titanio diminuisce -anche in valore assoluto- all'aumentare della sua concentrazione in lega. Questo potrebbe essere dovuto a una progressiva stabilizzazione del vetro metallico e, di conseguenza, a un progressivo aumento della resistenza alla corrosione che si ha cambiando la composizione delle leghe. Infatti partendo da Au<sub>44</sub>Cu<sub>37</sub>Ti<sub>1</sub>Si<sub>18</sub> e aumentando il tenore di Ti a scapito del Cu per arrivare alle leghe Au<sub>44</sub>Cu<sub>36</sub>Ti<sub>2</sub>Si<sub>18</sub> e Au<sub>42</sub>Cu<sub>29</sub>Ti<sub>8</sub>Si<sub>21</sub> si nota una progressiva diminuzione degli ioni rame e titanio rilasciati. La quantità maggiore di rame viene rilasciata dalla lega multicomponente Au<sub>49</sub>Cu<sub>26.9</sub>Ag<sub>5.5</sub>Pd<sub>2.3</sub>Si<sub>16.3</sub>.

Se andiamo ad esaminare la morfologia superficiale delle leghe



**FIG. 1** *Quantità di ioni Cu e Ti rilasciati dalle leghe. Le quantità di ioni rilasciati, espresse in mol, sono state normalizzate per la percentuale in atomi con cui sono presenti i singoli elementi nel campione analizzato.*

*Cu and Ti release from Au based alloys. The amount of ions released was normalised by the atomic percentage of the elements in each sample.*



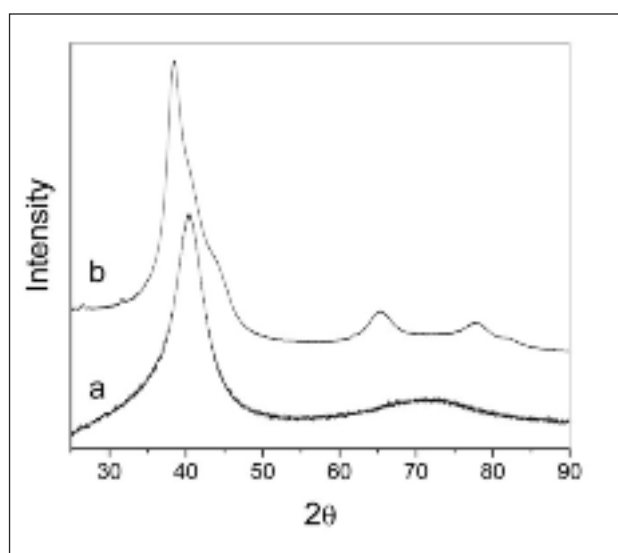
**FIG. 2** Immagine SEM di: a)  $Au_{42}Cu_{29}Ti_8Si_{21}$ ; b)  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16}$  dopo incubazione in sudore artificiale. Scala di  $0.5 \mu m$ .  
SEM image of a)  $Au_{42}Cu_{29}Ti_8Si_{21}$ ; b)  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16}$  after incubation in artificial sweat. The marker is  $0.5 \mu m$

prima dell'incubazione tutte e due le superfici del nastro appaiono senza rugosità per tutti i campioni esaminati. Dopo incubazione, invece, possiamo notare che sulla superficie dei nastri che si è solidificata lontano dalla ruota temprante (lato aria) (Fig. 2 b; lega  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$ ) si ha la presenza di agglomerati di dimensioni comprese fra i 60 e i 100 nanometri per la lega  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$ , mentre sul lato solidificatosi in contatto con la ruota temprante (lato ruota) la superficie rimane piatta. La dimensione e quantità di agglomerati diminuisce con il diminuire della quantità di rame rilasciato per cui nella lega  $Au_{44}Cu_{36}Ti_2Si_{18}$  (Fig. 2 a) si osservano agglomerati di dimensioni minori rispetto alla lega  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$ .

L'esame della superficie tramite XRD ad angolo radente mette in evidenza un cambiamento della struttura superficiale delle leghe. Prima dell'incubazione, infatti, le leghe mostravano una struttura amorfa (Fig. 3 a; lega  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$ ). Dopo l'incubazione si osserva la presenza di picchi diffrattometrici caratteristici della fase cristallina Au il cui allargamento è compatibile con la presenza di cristalli di dimensioni nanometriche.

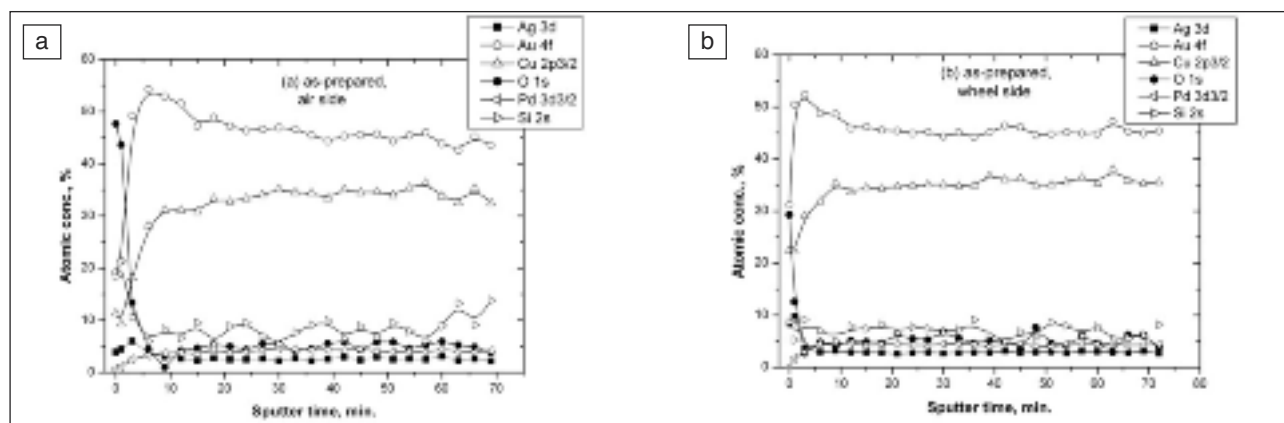
In Fig. 2 b è riportato il diffrattogramma relativo alla lega multicomponente  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$  dopo incubazione. Come per le osservazioni della superficie effettuate tramite SEM, la quantità di fase Au nanocristallina osservata tramite XRD ad angolo radente diminuisce al diminuire della quantità di ioni rilasciati in soluzione dai differenti campioni.

Sulla lega  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$  è stato effettuata, tramite XPS, una analisi quantitativa della superficie del nastro prima

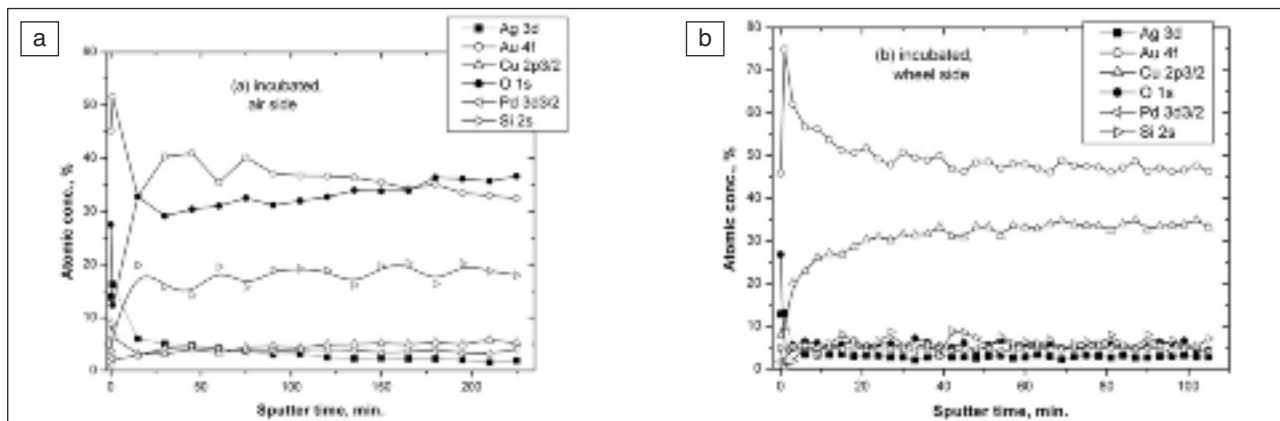


**FIG. 3** XRD ad angolo radente della lega  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$ ; a) nastro prima dell'incubazione, lato aria; b) nastro dopo incubazione, lato aria.

Parallel beam XRD of  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$ ; a) ribbon before incubation, air side; b) ribbon after incubation, air side.



**FIG. 4** Profili XPS del nastro della lega  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$  prima dell'incubazione: a) lato aria; b) lato ruota.  
XPS depth profiles of  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$  ribbon before incubation: a) air side; b) wheel side.



**FIG. 5** Profili XPS del nastro della lega  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$  dopo incubazione: a) lato aria; b) lato ruota.  
XPS depth profiles of  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$  ribbon after incubation: a) air side; b) wheel side.

e dopo incubazione, andando ad effettuare uno sputtering superficiale in modo da mettere in evidenza eventuali gradienti di concentrazione fra superficie e cuore del nastro. Il risultato è mostrato in Fig 4 per il nastro prima dell'incubazione e in Fig 5 per il nastro dopo incubazione in sudore artificiale.

Durante la preparazione del nastro tramite solidificazione rapida si potrebbero verificare dei fenomeni di segregazione degli elementi sulla superficie, dovuti essenzialmente ad una ossidazione preferenziale. Nella camera di preparazione, infatti, pur essendo stati effettuati dei lavaggi con elio, può rimanere una piccola percentuale di ossigeno. Inoltre, i due lati del nastro solidificano in condizioni leggermente differenti, uno in contatto con la ruota temprante, l'altro con l'atmosfera della camera di preparazione. Ci si può quindi aspettare di avere un gradiente di composizione fra i due lati del nastro. Dai risultati ottenuti tramite XPS risulta evidente che il lato aria del nastro è quasi completamente composto da  $SiO_2$  in uno strato superficiale di spessore stimato di circa 1 nm. Questa segregazione superficiale è probabilmente dovuta alla elevata tendenza all'ossidazione del Si rispetto agli altri elementi che compongono la lega. Se effettuiamo uno sputtering e andiamo a determinare la composizione della lega più in profondità (Fig. 4 a) osserviamo che la quantità di ossigeno decresce rapidamente per scomparire a circa 2 - 3 nm di spessore dove la composizione del nastro risulta essere quella nominale. Quindi il gradiente di concentrazione è limitato a un sottile strato superficiale sul lato aria. Andando a studiare il lato ruota, osserviamo la presenza di tutti gli elementi di lega, con un limitato arricchimento in Si e Cu, e la presenza di ossigeno, la cui concentrazione diminuisce arrivando circa a zero a 1 nm di spessore (Fig. 4 b).

Un cambiamento in composizione si osserva per tutti e due i lati del nastro dopo incubazione in sudore artificiale per una settimana. Il lato aria (Fig. 5 a) mostra la presenza di ossigeno, che forma  $SiO_2$ , fino a uno spessore di circa 50 - 70 nm dove si è fermata l'analisi XPS; accanto a silicio e ossigeno si osserva anche la presenza di oro mentre sono di poche unità percentuali le concentrazioni di rame, argento e palladio. Il lato ruota dopo incubazione mostra, in uno strato superficiale di circa 2 - 4 nm, un aumento nella concentrazione di oro e argento e una diminuzione di rame e silicio, per poi tornare alla composizione nominale. Su tutti e due i lati si osserva dunque una dissoluzione del rame e l'ossidazione del silicio. Questi risultati possono essere spiegati prendendo in considerazione i potenziali di ossidoriduzione degli elementi costituenti la lega. La reazione di ossidazione del Si a  $SiO_2$  ha il potenziale di riduzione maggiormente negativo (-0.840 V), seguito dall'argento che potrebbe formare

$AgCl$ , che ha un potenziale positivo (+0.222 V) e dal rame (+0.337 V per la coppia  $Cu^{++}/Cu$ ). Di conseguenza, durante l'incubazione, il Si comincia a formare  $SiO_2$  sulla superficie del nastro senza andare in soluzione (non viene infatti trovato tramite l'esame ICP della soluzione dopo incubazione), e gli elementi metallici possono sia precipitare in forma di sali sia dissolversi nella soluzione. Inoltre, il gradiente di composizione fra le due superfici del nastro, può favorire la formazione di celle galvaniche localizzate che promuovono una ossidazione/dissoluzione preferenziale degli elementi su un lato del nastro. Infatti il lato ruota risulta praticamente non attaccato, mentre il lato aria mostra fenomeni corrosivi almeno fino a uno spessore di 50 - 70 nm. La dissoluzione del rame e la ossidazione del silicio portano a cambiare la composizione della lega e, in particolare, spostano la lega dall'intervallo di amorfizzabilità del sistema. Ciò probabilmente favorisce la diffusione degli atomi sulla superficie e un conseguente riarrangiamento della struttura superficiale con la formazione di nanocristalli di una soluzione solida di oro, probabilmente contenente palladio e argento. La differente morfologia superficiale porta a un cambiamento dell'aspetto superficiale della lega. In particolare si osserva un imbrunimento della superficie. Per le varie leghe studiate l'imbrunimento è tanto più pronunciato, tanto più alta è la quantità di nanocristalli di oro che si formano sulla superficie del campione.

## CONCLUSIONI

Lo studio tramite ICP delle leghe di composizione  $Au_{44}Cu_{36}Ti_2Si_{18}$ ,  $Au_{44}Cu_{37}Ti_1Si_{18}$ ,  $Au_{42}Cu_{29}Ti_8Si_{21}$ ,  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$  ha messo in evidenza una diversa tendenza alla dissoluzione degli elementi in lega. In particolare si osserva una buona resistenza alla corrosione con rilascio di ioni limitato per la lega  $Au_{42}Cu_{29}Ti_8Si_{21}$ . Il rilascio di ioni è strettamente legato alla formazione di nanocristalli di oro sulla superficie dei nastri evidenziata tramite XRD e SEM.

Una analisi dettagliata della composizione superficiale della lega  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$  tramite XPS ha permesso di evidenziare la formazione di gradienti di composizione fra i due lati del nastro durante la solidificazione rapida, probabile causa della formazione di coppie galvaniche durante l'incubazione, responsabili dell'accelerata corrosione di un lato del nastro.

## RIFERIMENTI

- [1] G.N. Flint, Contact Dermatitis, 39 (1998) 213-221.
- [2] T. Fischer In: Maibach HI, Menne T (eds): Nickel and the skin: immunology and toxicology. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1989: 117-132



- [3] European Standard EN 1811: 1998D, Official J. European Commun., Brussels, Belgium, 1999
- [4] H. Möller, Contact Dermatitis 47 (2002) 63-66
- [5] C. Lidén, M. Nordenadler, L. SKARE Contact Dermatitis, 39 (1998) 281-285
- [6] J. Schroers, B.Lohwongwatana, W.L.Johnson, A.Peker, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 061912
- [7] G. Fiore, I. Ichim, L. Battezzati, J. Phys. Conf. Series 144 (2009) 012039.
- [8] G. Fiore, L. Battezzati, Adv. Eng. Mater. 9 (2007) 509.
- [9] G. Fiore, L. Battezzati, Rev. Adv. Mater. Sci. 18 (2008) 190.
- [10] S. Kaciulis, A. Mezzi, G. Fiore, I. Ichim, L. Battezzati, P. Rizzi, Surf. Interface Anal. 42 (2010) 597.

## Abstract

### Au based amorphous alloys: etching effects and nanocrystals formation

#### Keywords:

Precious metals, corrosion, characterisation of materials, X ray diffrattometry, scanning electron microscopy

Au based multicomponent alloys was recently discovered, showing a large glass forming ability, so that bulk amorphous materials can be obtained by copper mould casting. Bulk glassy alloys display an increased corrosion resistance and improved mechanical properties with respect to the conventional crystalline alloys.

In this work, structural changes of the surface of amorphous gold based alloys were studied after corrosion resistance tests in order to relate surface morphology to tarnishing of these materials.

Au gold alloys showing a large glass forming ability ( $Au_{44}Cu_{36}Ti_2Si_{18}$ ,  $Au_{44}Cu_{37}Ti_1Si_{18}$ ,  $Au_{42}Cu_{29}Ti_8Si_{21}$ ,  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$ ) were produced in ribbon form by melt spinning. The surface structure of the as quenched ribbons was determined by parallel beam X ray diffraction (parallel beam XRD) and the presence of a single amorphous phase was evidenced for all samples.

An incubation in artificial sweat was carried out for 7 days at 30 °C, following the European Standard EN 1811. The composition of the artificial sweat was 0.5 % NaCl, 0.1 % lactic acid and 0.1 % urea. The pH was adjusted to 6.5 by adding an aqueous solution of ammonia. The incubation in artificial sweat produced changes of the surface that were studied by means of parallel beam XRD, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoemission spectroscopy (XPS). The amount of ion released during incubation was determined by Inductive Coupling Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) on the sweat solution after incubation.

The  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$  alloy after incubation forms, on the ribbon surface, Au nanocrystals that aggregate with  $SiO_2$  forming particles of about 100 nm.  $Au_{44}Cu_{36}Ti_2Si_{18}$ ,  $Au_{44}Cu_{37}Ti_1Si_{18}$  and  $Au_{42}Cu_{29}Ti_8Si_{21}$  have different corrosion behaviours. Density and dimension of particles formed on the surface strictly depends on the alloy composition, so that for  $Au_{42}Cu_{29}Ti_8Si_{21}$  alloy a limited amount of agglomerates is formed. When particles are formed on the surface, a correspondent tarnishing of the material is observed that is more evident when larger amounts of particles are formed on the surface.