



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN

INGEGNERIA DEI MATERIALI

**INFLUENZA DI TRATTAMENTI TERMICI SULLA
MICROSTRUTTURA E LE CARATTERISTICHE
MECCANICHE DI LEGHE D'ORO PER GIOIELLERIA**

Relatore: Prof. MANUELE DABALÀ

Correlatore: Ing. LUCA PEZZATO

Laureando: GIOVANNI MAGNABOSCO

ANNO ACCADEMICO 2013-2014

Alla mia Famiglia

Noli foras ire, in teipsum redi, in interiore homine habitat veritas. Et si tuam naturam mutabilem inveneris, trascende et teipsum. Illuc ergo tende, unde ipsum lumen rationis accenditur.

(Sant' Agostino, *De vera religione* 39,72)

INDICE

<u>1</u>	<u>SOMMARIO</u>	<u>1</u>
<u>2</u>	<u>INTRODUZIONE</u>	<u>5</u>
2.1	SALIN S.R.L.	6
2.2	L'ORO E LE SUE LEGHE	7
2.2.1	LEGHE AU-AG-CU	9
2.2.1.1	Sistemi Binari	10
2.2.1.2	Sistema ternario	13
2.2.1.3	Aggiunta di altri elementi	17
2.2.1.4	Composti intermetallici	18
2.2.2	ALTRI SISTEMI TERNARI IMPORTANTI	19
2.2.2.1	Au-Cu-Pd	19
2.2.3	LEGHE D'ORO COLORATE	23
2.2.3.1	Ossidi superficiali	27
2.3	METODI DI RAFFORZAMENTO	28
2.4	DIFETTI SU LEGHE D'ORO	30
2.4.1	DIFETTI DOVUTI A INCLUSIONI	31
2.4.2	DIFETTI DOVUTI A SEGREGAZIONI	31
2.4.3	DIFETTI DOVUTI A IMPUREZZE	32
2.4.3.1	Punti duri generati da impurezze	33
2.4.4	BUCCIA D'ARANCIA	34
<u>3</u>	<u>MATERIALI E METODI</u>	<u>35</u>
3.1	IL PROCESSO PRODUTTIVO	35
3.2	LEGA 750 5N	36
3.3	FUSIONE E COLATA	36
3.4	DEFORMAZIONE PLASTICA	38

3.4.1	LAMINAZIONE	40
3.4.2	TRAFILATURA	41
3.5	TRATTAMENTI TERMICI	41
3.5.1	TEMPRA DI SOLUZIONE	42
3.5.2	RICOTTURA DI RICRISTALLIZZAZIONE	43
3.5.3	INVECCHIAMENTO	44
<u>4</u>	<u>STRUMENTAZIONE</u>	<u>47</u>
4.1	MICROSCOPIA OTTICA METALLOGRAFICA	47
4.2	MICRODUROMETRO	50
4.3	DIFFRAZIONE A RAGGI X (XRD)	51
4.4	IL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE SEM	52
<u>5</u>	<u>RISULTATI SPERIMENTALI</u>	<u>55</u>
5.1	RICOTTURA	55
5.2	INDURIMENTO	62
5.3	INCLUSIONI	68
<u>6</u>	<u>CONCLUSIONI</u>	<u>73</u>
<u>7</u>	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>75</u>

1 SOMMARIO

Questo lavoro di tesi è sorto dalla necessità di Salin di approfondire in maniera scientifico-sperimentale i passaggi chiave della propria lavorazione orafa che nel corso degli anni è sempre stata data per assodata ma mai capita fino in fondo, allo scopo di migliorare tutto il comparto produttivo e renderlo adeguato alle attuali esigenze di mercato.

Si è quindi partiti dall'analisi delle problematiche che l'azienda aveva constatato nella produzione dei propri prodotti, verificando nel reparto di Controllo Qualità quali siano le Non Conformità che sorgono nel prodotto finito. Queste sono riportate in Tabella 1, mentre i difetti più diffusi riscontrati nei prodotti finiti sono riportati in Figura 1.

In questo lavoro di tesi è stata presa in considerazione e analizzata la produzione delle sole fibbie 5N, quali prodotto esemplificativo di tutta la produzione aziendale in quanto circa il 90% della produzione verte intorno a tale prodotto.



Figura 1. Esempi di Non Conformità riscontrate in Controllo Qualità

Tabella 1. Raccolta delle Non Conformità (NC) per le fibbie prese in esame

Raccolta Non Conformità fibbie (JLC ardillon 18mm)

da lunedì 26 maggio a a venerdì 11 luglio (47gg)					0	200	400	600
MACRO FAMIGLIA	DETTAGLIO del difetto segnalato e riscontrato	Totale						
DA INCISIONE	BAVA DA INCISIONE	0			0			
	ERRATA POSIZIONE INCISIONE	76			76			
	ANNERIMENTO DA INCISIONE	1			1			
	INCISIONE IRREGOLARE	120			120			
	INCISIONE SDOPPIATA	7			7			
	ERRATA INCISIONE LOGO O NUMERO	1			1			
		0			0			
DA LAVAGGIO	MACCHIE DA LAVAGGIO	3			3			
	PRESENZA RESIDUO PASTA LUCIDATURA	63			63			
	PRESENZA RESIDUO CHIMICO	3			3			
		0			0			
DA LUCIDATURA	SPIGOLI TROPPO STONDATI	12	1,1%		12			
	SPIGOLI TROPPO VIVI	0	0,0%		0			
	SATINATURA/CARTEGGIATURA/MOLATURA IRREGOLARE	0	0,0%		0			
	SABBIATURA INCOMPLETA/IRREGOLARE	4	0,4%		4			
	SEGNI SPAZZOLA	197	18,7%		197			
	OPACITA' / OMBRA BIANCA	121	11,5%		121			
	LUCIDO SU SABBIATURA/SATINATURA	0	0,0%		0			
	SATINATO/SABBIATO SU LUCIDO	3	0,3%		3			
	PELI DA SPAZZOLA	0	0,0%		0			
	STRISCI	549	52,1%		549			
	TRACCE SALDATURA	0	0,0%		0			
	POROSITA' SU LAMA	134	12,7%		134			
	BUCCIA D'ARANCIA	22	2,1%		22			
	TESTIMONE LAVORAZIONE CNC/ STAMPATURA	5	0,5%		5			
	INCISIONE CONSUMATA	7	0,7%		7			
	DEFORMAZIONE FORO	0	0,0%		0			
		0	1054		0			
DA CNC	DEFORMAZIONI/AMMACCATURE FACCIA O SPICCO	0			0			
	PRESENZA BAVA	0			0			
	PIANO VETRO ROVINATO	0			0			
	REHANI ROVINATO	0			0			
	BAVA RESIDUA IN PUNTI DI ACCOPPIAMENTO	0			0			
	ERRATO AVVITAMENTO FONDO	0			0			
	ERRATA PROFONDITA' VITE SU OCCHIO	0			0			
	ERRATA LAVORAZIONE CNC/ FORA LUNA	0			0			
	ERRATA MISURA FIBBIE / ATTACCHI	0			0			
	ERRATA MOBILITA' TRA ELEMENTI	0			0			
		0			0			
		0			0			
DA MANICO	BUCHE SU RANCHI	0			0			
	DIFFERENZA COLORE SALDATURA	0			0			
	TESTA VITE ROVINATA	0			0			
	ARIA TRA ELEMENTI SALDATI	0			0			
	ARIA TRA ELEMENTI ASSEMBLATI	0			0			
	SCATTO CHIUSURA NON CONFORME	0			0			
	ERRATA SALDATURA/INCOLLAGGIO COMPONENTI	0			0			
	TRACCE DI LACCA ROSSA PROTETTIVA	0			0			
	ERRATO ASSEMBLAGGIO COMPONENTI	0			0			
		0			0			
DA ASSEMBLAGGIO CO	GRASSO RESIDUO SU FILETTO	0			0			
	INCOLLAGGIO VITI NON CONFORME	0			0			
	ERRATO MONTAGGIO GIUNTO E VETRO	0			0			
	ECESSO COLLA NEL FORO FILETTATO	0			0			
	NON TENUTA CASSA	0			0			
	ERRATO IMBALLAGGIO	0			0			
		0			0			

Come surge evidente dall'analisi delle Non Conformità riscontrate nel corso di un periodo di circa due mesi lavorativi, la maggior parte dei difetti ruota intorno al reparto di lucidatura, in particolare difetti di strisci, segni di spazzola, aloni, inclusioni superficiali e l'insorgenza della cosiddetta "buccia d'arancia". Il diagramma a torta in Figura 2 rende più chiaro il confronto.

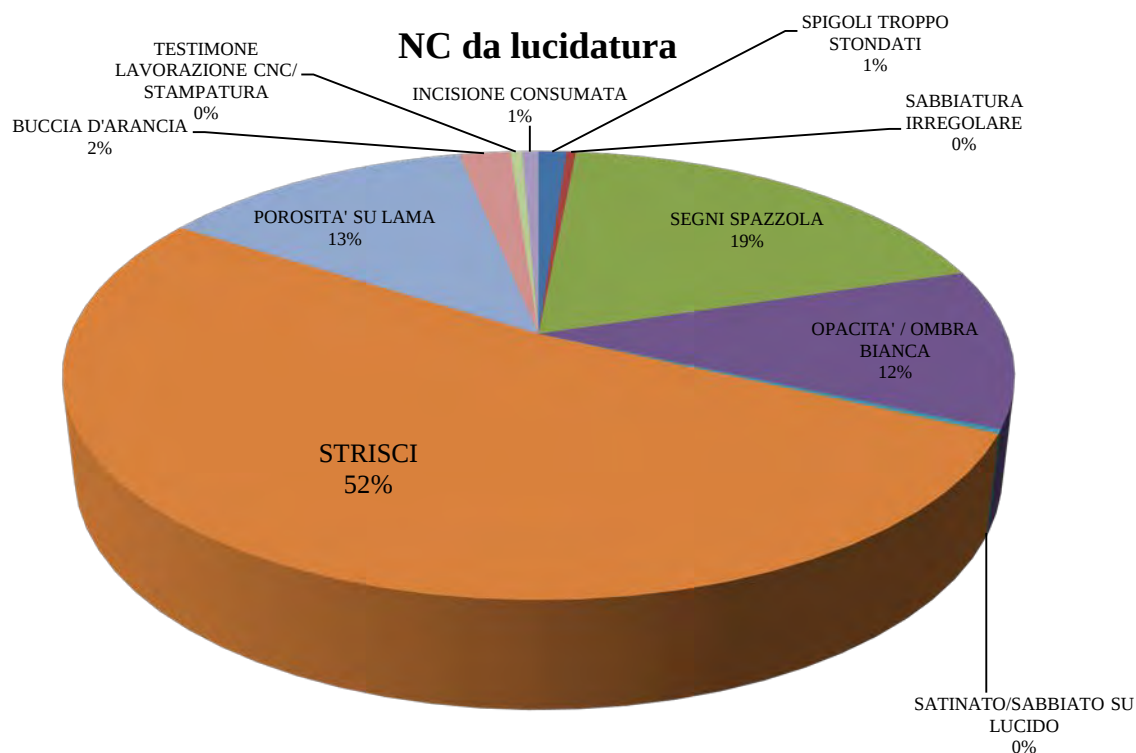


Figura 2. Grafico a torta rappresentante le percentuali di non conformità riscontrate nel reparto di lucidatura

Si è quindi passati ad analizzare come tali difettosità possano essere risolte od attenuate, agendo a monte del problema stesso.

I problemi di strisciatura, segni spazzola, incisione consumata e spigoli stondati sono molto probabilmente imputabili ad un prodotto che in fase di lucidatura presenta non adeguate caratteristiche meccaniche, in particolare una scarsa durezza dovuta presumibilmente all'assenza di trattamenti di indurimento durante il processo produttivo.

L'insorgenza della buccia d'arancia è da imputare ad una grana cristallina troppo grossa nel prodotto finito. Dopo un'attenta ricerca bibliografica si è giunti alla conclusione che il metodo di addolcimento utilizzato dall'azienda non è quello adeguato per il tipo di materiale trattato, in quanto la ricottura in forno a nastro potrebbe portare ad un effetto contrario all'addolcimento: infatti come spiegato nel Capitolo 1, un lento raffreddamento partendo dalla

Temperatura di solubilizzazione porta sì alla riduzione delle tensioni interne ma dall'altro lato porta anche alla formazione di una seconda fase ordinata e alla precipitazione di composti intermetallici, tutto a scapito della tenacità e duttilità del materiale. Inoltre una ricottura non controllata porta ad una crescita abnorme della grana cristallina dovuta all'insorgenza della ricristallizzazione secondaria e quindi al fenomeno della buccia d'arancia. Si è quindi proposta come soluzione alle problematiche riscontrate una variazione al trattamento di ricottura di ricristallizzazione adottato, testando la tempra di soluzione.

In questo modo, riducendo o addirittura eliminando i difetti sopra descritti variando unicamente i tipi di trattamenti termici utilizzati, si ottiene una riduzione delle Non Conformità di circa il 75%, a tutto vantaggio della qualità dei pezzi finiti e del tempo necessario per riprendere quelli difettosi.

2 INTRODUZIONE

Il campo orafo è un settore dell'industria che, negli ultimi dieci anni, ha subito un'elevata automazione e un notevole sviluppo dal punto di vista tecnologico. Manca, però, ancora quasi totalmente, l'ingegnerizzazione del settore, intendendo con tale termine uno studio sinergico tra le caratteristiche del materiale e le tecniche produttive, finalizzato alla determinazione di processi produttivi in grado di eliminare il casuale dalla produzione stessa. Per processo produttivo si intende l'insieme di deformazioni e trattamenti termici necessari per ottenere un materiale con la migliore microstruttura possibile ed in grado di sopportare le semplici sollecitazioni a cui, una volta trasformato in gioiello, verrà sottoposto durante l'uso quotidiano da parte del proprietario.

Lo sviluppo tecnico nell'industria del gioiello, quando presente, non manifesta peculiarità completamente innovative; la tendenza è infatti quella di adottare e modificare leghe e processi sviluppati per settori ad orientamento più ingegneristico.

Alcune ditte del settore orafo stanno cercando di affiancare a questo tipo di approccio, con il fine ultimo di sostituirlo completamente, quello che viene chiamato approccio ingegneristico, ovvero lo studio del design e del processo in base alle proprietà del materiale da utilizzare. Quindi, non la scelta del materiale dopo aver deciso il tipo di processo produttivo, ma la messa a punto di nuovi processi dopo aver deciso che si vuole utilizzare la tal lega o il tal materiale.

Nasce così la volontà da parte di un'importante azienda orafa come Salin srl di innovarsi ed evolversi per non perdere il passo nei confronti di un mercato sempre in continua crescita ed evoluzione.

2.1 Salin s.r.l.

Nata nel 1953, Salin srl è un'importante oreficeria di Vicenza che concentra il suo core business nella produzione di casse e cinturini per orologi in oro di fascia alta, confermando la sua posizione di rilievo in 50



anni di collaborazione con le maggiori aziende internazionali del settore orologeria e gioielleria tra cui: Baume & Mercier, Piaget, Jaeger Le Coultre, Ebel, Concord Movado, Bulgari, Bucherer, Ulysse Nardin, Bertolucci, Longines, Versace, Century, Vacheron Constantin, Zenith, Bulova.

Partita da un piccolo laboratorio nel centro storico dove erano impegnati tutti i membri della famiglia, l'azienda è ora insediata in uno stabilimento di 3000 mq ed impiega 60 persone che seguono tutte le fasi del processo produttivo, dalla fusione delle leghe d'oro fino alla lucidatura e spedizione del prodotto finito.

Dall'idea imprenditoriale di Romeo Ermenegildo Salin che nel 1953 decise di fare il grande salto ed "aprire bottega", c'è ora un'azienda indipendente che, ancora sotto il nome del suo fondatore, continua la tradizione con i membri di terza generazione della famiglia.

La storia aziendale passa attraverso alcune tappe fondamentali:

1920: Romeo Salin inizia a lavorare come orafo

1953: l'azienda nasce con la produzione di cinturini

Anni '60: inizia la collaborazione con le aziende svizzere di orologi

Anni '70: trasferimento nella sede attuale

Anni '80: inizia la produzione di casse per orologi

Anni '90: introduzione dei centri di lavorazione CNC



Certificata ISO 9001 e OHSAS 18001, Salin introduce dagli anni 2000 il GAR, uno strumento di consultazione che permette al cliente di conoscere esattamente gli standard di processo e di controllo: dall'ideazione alla produzione, fino all'evasione dei prodotti. Da Maggio 2014 Salin S.r.l. è diventata membro Responsible Jewellery Council per lo standard Code of Practice con lo scopo di: 'Promuovere, nel contesto della lavorazione dei

gioielli in oro e diamanti, pratiche responsabili da un punto di vista etico, sociale ed ambientale, che rispettino i diritti umani, dall'estrazione alla vendita.

Da sempre Salin affianca l'unità produttiva con un centro di progettazione e sviluppo che, oltre a sostenere la crescita continua, si offre come supporto al cliente dalla fase creativa del design alla produzione, avvalendosi della competenza di importanti Università e Laboratori certificati per l'esecuzione delle diverse prove e test. La grande esperienza unita alla continua ricerca sul miglioramento dei processi produttivi segnano l'incremento continuo della qualità del prodotto, assicurata dalle materie prime impegnate, tutte certificate, e dalla collaborazione instaurata con i laboratori di analisi delle principali Università internazionali.

2.2 L'Oro e le sue leghe ^{[1] [2]}

L'oro appartiene alla classe dei metalli nobili, cioè chimicamente inerti, ha quindi la caratteristica di rimanere stabile ad alte temperature, non ossidarsi a contatto con l'atmosfera, con l'acqua o in presenza dei comuni agenti chimici, quali acidi e basi in soluzione acquosa. Proprio grazie a questa inalterabilità del suo aspetto nel tempo, è molto usato in gioielleria. Considerando le sue caratteristiche principali (Tabella 2 e Tabella 3), si può dire che l'oro ha una densità molto elevata e, con argento e rame, è un ottimo conduttore di calore ed elettricità e risulta essere estremamente duttile e malleabile a fronte di una durezza e una resistenza meccanica piuttosto scarse.

Tabella 2. Caratteristiche fisiche dell'oro

Numero Atomico	79
Peso Atomico	196,9665
Raggio Atomico [nm]	0,144
Punto di Fusione [°C]	1064
Punto di Ebollizione [°C]	2860
Densità a 20°C [kg/m ³]	19,32
Resistività Elettrica a 20°C [$\Omega \cdot m$]	$2,35 \cdot 10^{-8}$
Conducibilità termica a 25°C [W/(m·K)]	315

Tabella 3. Caratteristiche meccaniche dell'oro

Modulo Elastico a 20°C [GPa]	78,5		
Rapporto di Poisson	0,42		
	Filo trafilato	Filo ricotto	Getto
Durezza Vickers [HV]	55-60	25-27	33-35
Resistenza a Trazione [MPa]	207-221	124-138	-
Allungamento [%]	4	39-45	-

Il costo del metallo e le modeste caratteristiche meccaniche limitano però fortemente l'uso dell'oro puro in molti campi della tecnica, per cui si preferisce impiegare le sue leghe, in particolare quelle con rame e argento: infatti, la presenza di elementi in soluzione solida indurisce l'oro, aumentandone di conseguenza la durezza e la resistenza all'abrasione.

La quantità di oro presente nelle leghe ne permette la classificazione: con titolo si identifica il rapporto tra massa di metallo prezioso fine rispetto alla massa totale della lega che compone il gioiello. È una grandezza quindi adimensionale e si esprime in millesimi. Comunemente si usa ancora classificare un gioiello in base al valore dei suoi carati; il carato non è altro che una misura di "purezza" e quantifica le parti d'oro in una lega su base 24/24. L'oro puro sarà quindi a 24 carati (24 kt), cioè contenente 24 parti d'oro su 24, che in peso si traduce in 999 g d'oro su 1000 g. Ci sono poi le leghe a 18 kt, con 750 g d'oro su 1000 g, le leghe a 14 kt, con 585 g d'oro su 1000 g e così via.

La formula per il calcolo dei carati non sarà altro che una proporzione:

$$Au_k = \frac{Au_g * 24}{1000} \quad (1)$$

dove Au_k è il valore dei carati, mentre Au_g è la quantità in grammi dell'oro contenuto in 1 kg di lega.

L'altro effetto dell'aggiunta di elementi in lega è il cambiamento di colore che passa dal giallo del metallo puro, a sfumature anche molto differenti tra loro, fatto ampiamente sfruttato in gioielleria.

Generalmente nell'ambito dell'industria orafa le leghe vengono classificate in base al loro impiego in tre gruppi principali: leghe per lavorazioni plastiche, per getti e per saldatura. Inoltre, all'interno di ognuna di queste categorie, le leghe vengono ulteriormente suddivisi in leghe auree colorate e leghe di oro bianco.

Oltre che nella gioielleria, le leghe d'oro trovano largo impiego nelle protesi dentarie e, nonostante il costo, trovano anche impieghi industriali, soprattutto nell'elettronica, anche se in questi casi si preferisce nobilitare altre leghe metalliche tramite placcatura o rivestimento galvanico.

Al fine di comprendere le caratteristiche delle leghe studiate in questo lavoro di tesi, si descrivono di seguito in dettaglio gli effetti che i diversi elementi di lega hanno sulle proprietà meccaniche e microstrutturali dell'oro.

2.2.1 Leghe Au-Ag-Cu ^{[3] [4] [5]}

Il sistema Au-Ag-Cu è alla base della maggior parte delle leghe per gioielleria e odontoiatria.

Variando il rapporto tra oro, argento e rame si possono ottenere leghe gialle, rosse o verdi. Questo sistema è anche alla base dell'oro bianco, che si ottiene tramite l'aggiunta di elementi sbiancanti, tra cui nichel e palladio. Aggiunte di altri elementi di lega sono sfruttate anche per migliorare proprietà come colabilità e durezza.

Come si vede in Figura 3, la composizione delle leghe per questo sistema è rappresentata su un diagramma di stato ternario. I vertici del triangolo di base rappresentano i metalli puri al 100%, mentre sui lati sono riportate le composizioni dei relativi sistemi binari. A partire da questa base, viene tracciato verticalmente l'asse delle temperature e, in questo modo, i diagrammi di stato binari diventano le facce laterali del prisma così formato. Il comportamento di una qualsiasi lega d'oro ternaria di questo tipo sarà rappresentato da una linea verticale che parte dal punto del piano base che rappresenta la sua composizione.

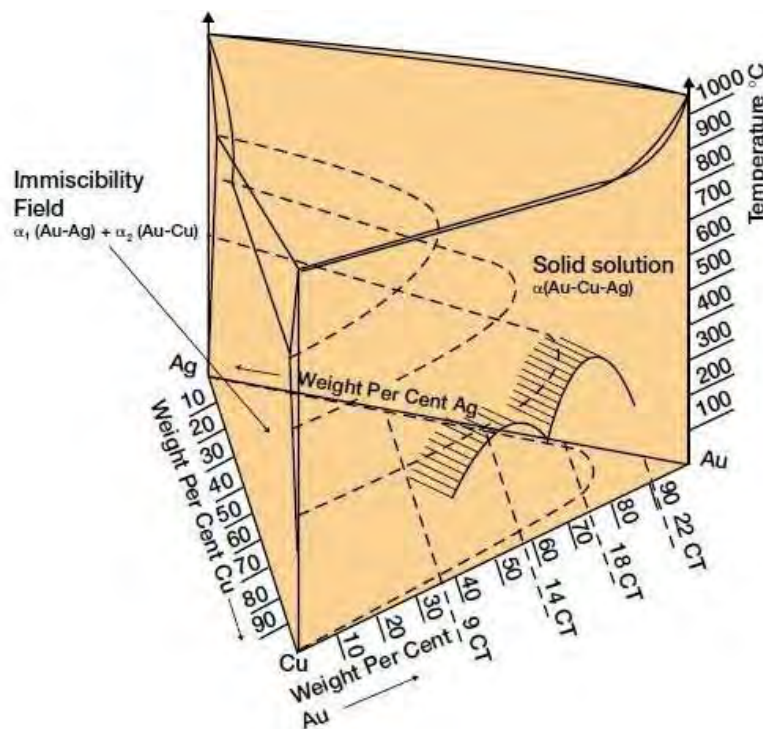


Figura 3. Diagramma di stato ternario per le leghe Au-Ag-Cu

2.2.1.1 Sistemi Binari ^[6] ^[7]

Per prima cosa si andranno ad analizzare i sistemi binari Ag-Au, Ag-Cu e Au-Cu, in modo da conoscere le fasi e i composti intermetallici che questi elementi possono formare legandosi tra loro.

Come si può vedere in Figura 4, l'oro e l'argento risultano completamente miscibili tra loro. La linea di liquidus e quella di solidus partono dalla temperatura di fusione dell'argento e arrivano a quella dell'oro con andamento monotono. La fase solida che si separa dal liquido avrà la stessa composizione chimica di quest'ultimo e presenterà un reticolo cristallino cubico a facce centrate.

Il sistema Ag-Cu, invece, è il tipico caso di parziale miscibilità allo stato solido dei due metalli, con la presenza di una orizzontale eutettica (Figura 5). Il diagramma presenta tre regioni a fase singola: il liquido e due soluzioni solide con reticolo cubico a facce centrate, una ricca di argento in cui il rame è il soluto, l'altra ricca di rame con l'argento disciolto.

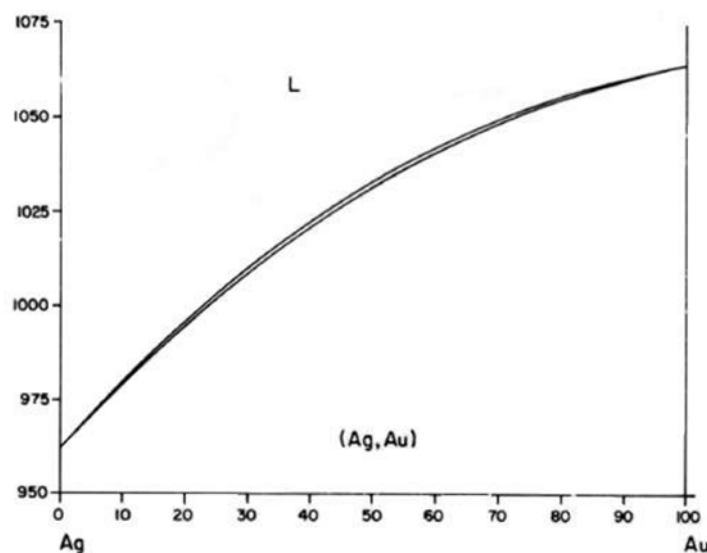


Figura 4. Diagramma di stato binario Ag-Au

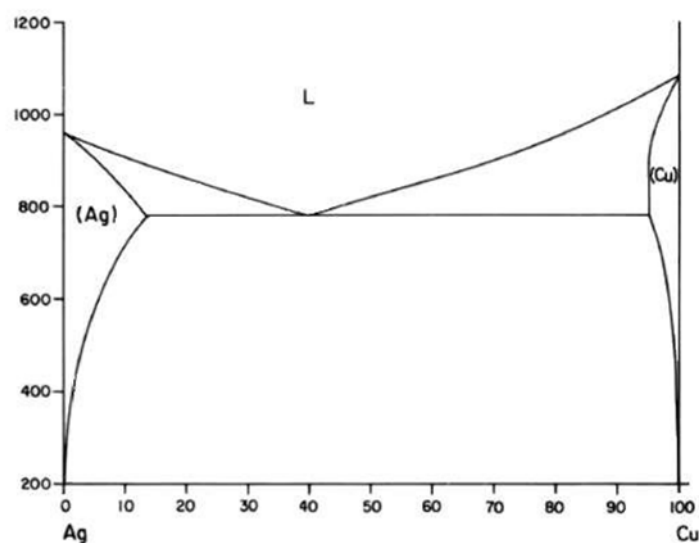


Figura 5. Diagramma di stato binario Ag-Cu

La quantità di rame che si discioglie nella fase ricca di argento, così come la quantità di argento che si può disciogliere nella fase ricca di rame, sono molto limitate: i massimi di solubilità si hanno a 780°C, temperatura corrispondente alla linea dell'eutettico. A temperatura ambiente si ottiene quindi una struttura bifasica in cui saranno presenti entrambe le soluzioni solide.

In Figura 6 è riportato il diagramma binario Au-Cu. Anche questo sistema è un caso di completa miscibilità tra i due elementi di partenza, complicato però dalla formazione delle fasi ordinate, Au_3Cu , AuCuI , AuCuII e AuCu_3 , a basse temperature.

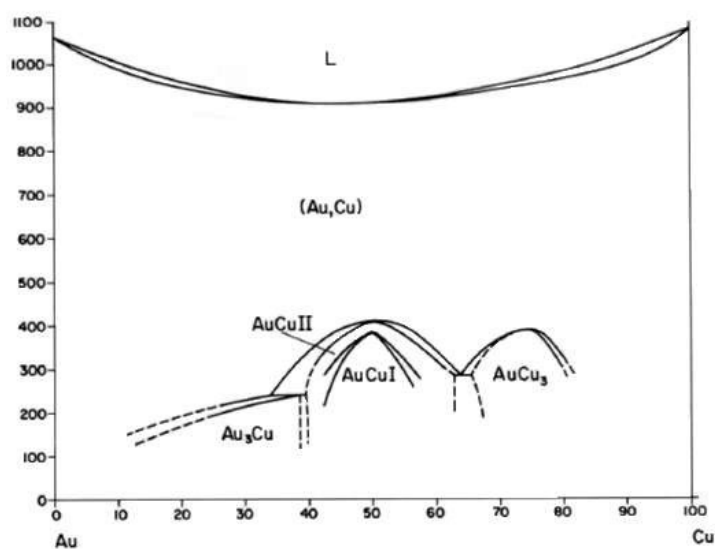


Figura 6. Diagramma di stato binario Au-Cu

I due composti Au_3Cu e AuCu_3 hanno struttura cristallina cubica a facce centrate, mentre AuCuI (Figura 7) e AuCuII hanno struttura tetragonale a facce centrate. La differenza tra le due sta nel fatto che AuCuII ha una struttura con inversione di fase, cioè i bordi di fase si alternano ogni M unità. In Figura 8 si può vedere un esempio con $M=5$.

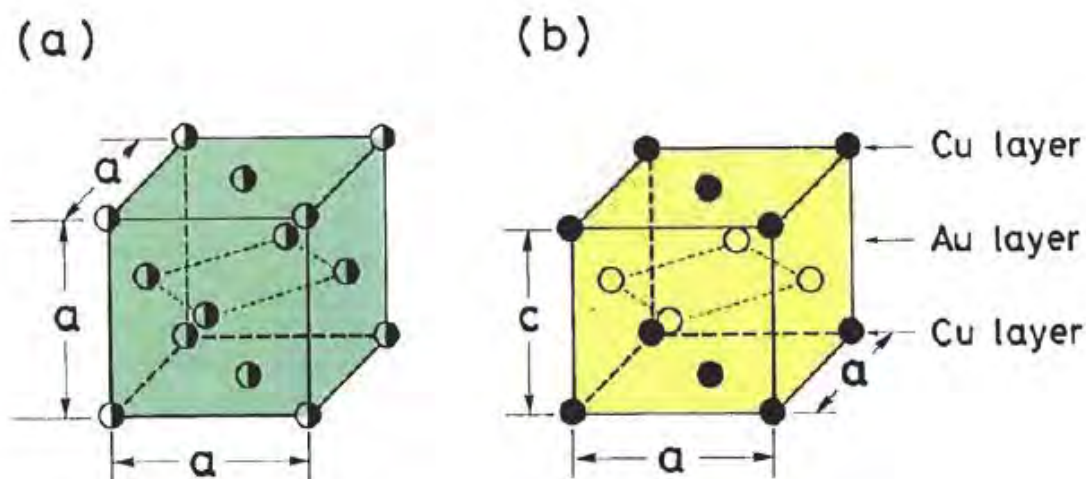


Figura 7. Rappresentazione schematica della struttura di AuCu I . (a) mostra lo stato disordinato di una struttura f.c.c., (b) è la cella unitaria della struttura AuCu I , che ha una struttura f.c.t. I cerchi vuoti e pieni indicano atomi di oro e atomi di rame

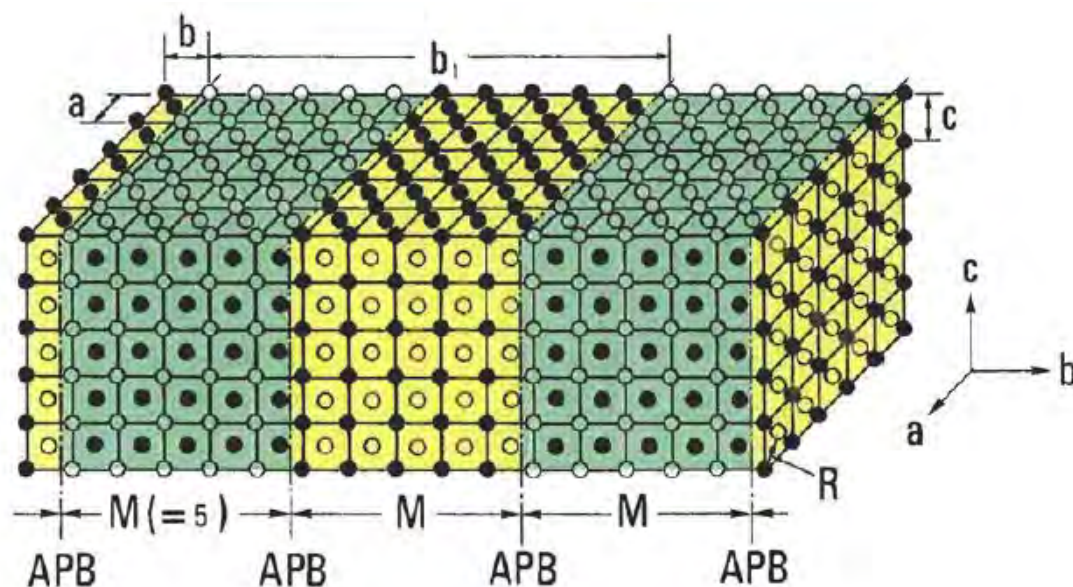


Figura 8. Rappresentazione della fase AuCuII , struttura PAP (Periodic antiphased structure), tetragonale con inversione di fase. I cerchi vuoti e pieni indicano atomi di oro e atomi di rame, rispettivamente

2.2.1.2 Sistema ternario [8] [9]

Come già detto, il sistema ternario Au-Ag-Cu viene rappresentato come un prisma che ha per base un triangolo equilatero, su cui vengono riportate le percentuali dei tre elementi, e per lati i tre diagrammi di fase binari corrispondenti. Le composizioni delle leghe riportate sulla base potranno essere sia percentuali in massa atomica che percentuali in peso. Ovviamente, per poter avere una relazione semplice con la caratura (vedi eq. (1)), è più comodo usare la percentuale in peso. Sarà quindi possibile tracciare sulla base del diagramma le rette corrispondenti ai diversi carati, come mostrato in Figura 9, dove si evidenziano diverse linee in corrispondenza dei 22kt, dei 18kt, dei 14kt e dei 9kt, riferite rispettivamente alle leghe 91,6%Au, 75%Au, 58,5%Au e 37,5%Au.

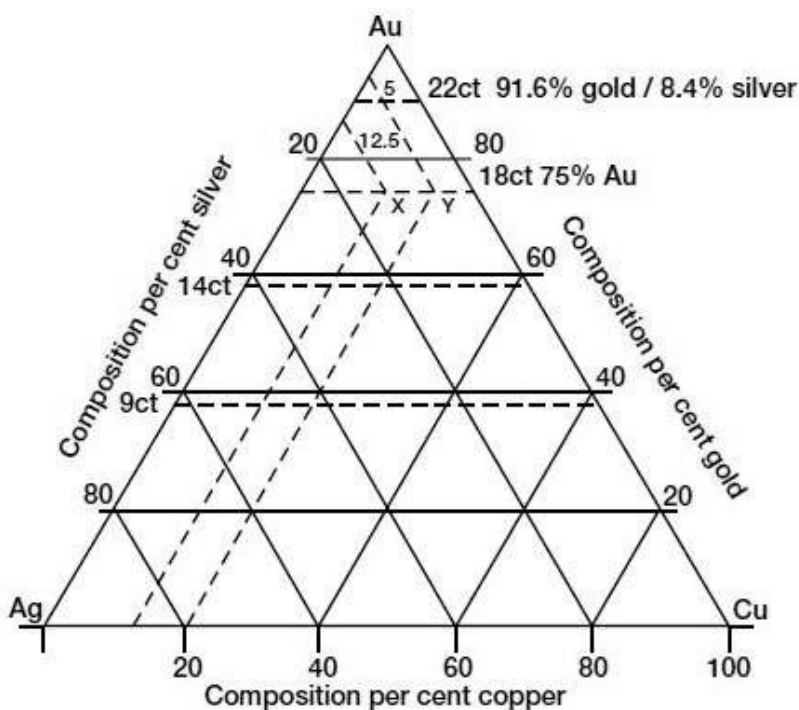


Figura 9. Base orizzontale del diagramma di stato ternario Au-Ag-Cu

Se per i sistemi binari il confine tra solido e liquido è una linea (linea di liquidus), per i sistemi ternari esso è una superficie tridimensionale, che sarà comunque possibile rappresentare sovrapposta al triangolo delle composizioni sotto forma di mappa a curve di livello per la temperatura (Figura 10). L'effetto dell'eutettico Ag-Cu su tale superficie può essere visto come una valle che si addentra nella triangolo.

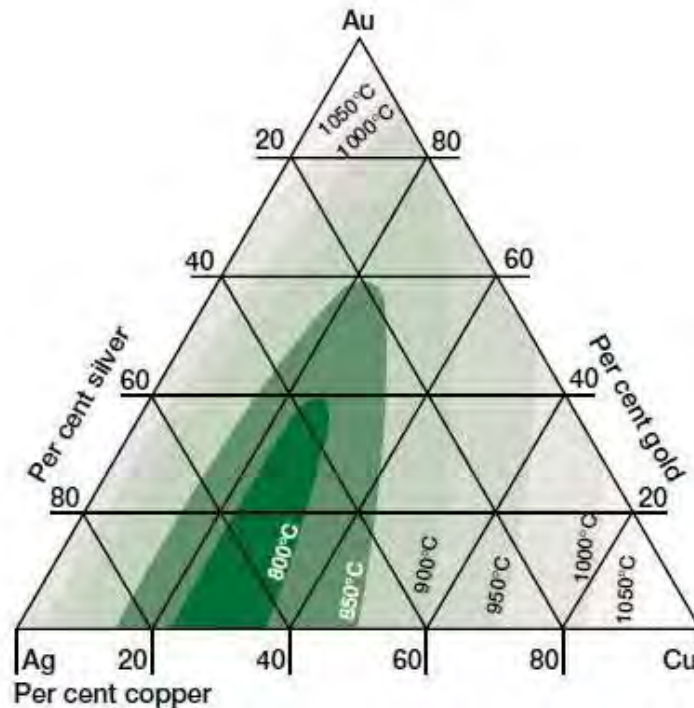


Figura 10. Rappresentazione delle temperature di liquidus del sistema ternario Au-Ag-Cu per mezzo di curve di livello della temperatura

Allo stesso modo, il campo bifasico presente nello stesso diagramma si estende all'interno del prisma, andando a formare una lacuna di miscibilità. I limiti di tale lacuna non saranno altro che le linee tratteggiate presenti in Figura 1. Come la superficie di liquidus, anche il campo di miscibilità può essere rappresentato considerando una serie di sezioni orizzontali isoterme e sovrapponendole sullo stesso grafico (Figura 11). La lacuna di miscibilità si estende all'interno del prisma tanto più, quanto più è bassa la temperatura. Passando dal campo monofasico a quello bifasico, la fase α si divide in due fasi differenti: α_1 , ricca di Au-Ag e α_2 , ricca di Au-Cu.

Analizzando il grafico in Figura 11, si può notare che le leghe a 22kt saranno formate solo da soluzioni solide monofasiche α , quelle a 18kt potranno essere bifasiche solo a temperature inferiori a 350°C, mentre quelle a 14kt, 10kt e 9kt verranno interessate dalla lacuna di miscibilità per temperature inferiori a 600-700°C, escludendo le composizioni vicine ai lati del triangolo.

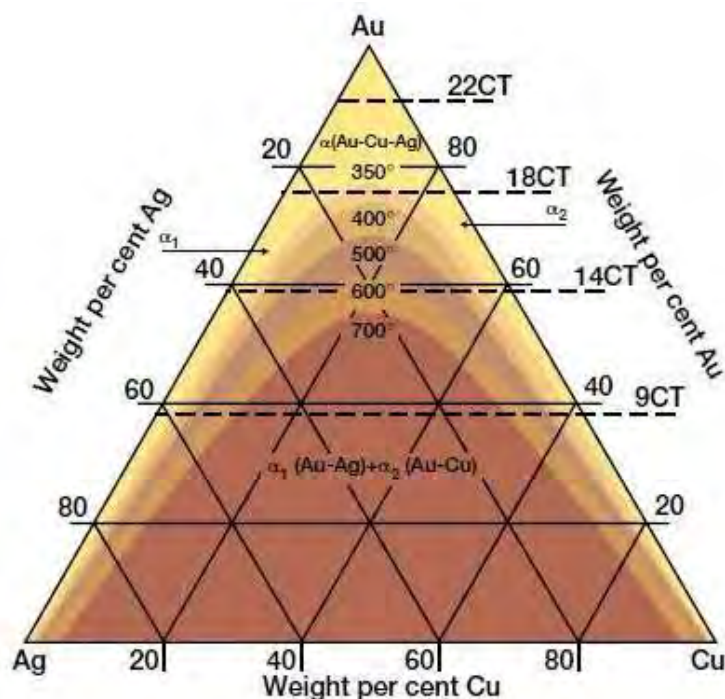


Figura 11. Proiezione delle sezioni isoterme che mostra l'ampiezza della lacuna di miscibilità nel sistema Au-Ag-Cu in funzione della temperatura

La lacuna di miscibilità risulta in realtà un po' più complicata, per via della presenza delle fasi ordinate del sistema Au-Cu, che si estendono all'interno del prisma. La fase α_2 può quindi trasformarsi, in funzione della sua composizione chimica, nelle fasi AuCuI, AuCuII o AuCu₃.

Analizzando ad esempio la sezione isoterma a 300°C (Figura 12) si osservano le fasi che si possono trovare nelle leghe a 18kt e 14kt al variare della loro composizione chimica.

Le leghe a 18kt ricche di argento saranno formate da una soluzione solida monofasica α . Aumentando la quantità di rame, le leghe entrano nel campo bifasico e hanno struttura α_1 +AuCuII. La quantità di AuCuII aumenta con l'aumentare del rame, mentre diminuisce quella di α_1 . Quando il contenuto di rame diventa abbastanza alto da superare il limite della lacuna di miscibilità le leghe risultano formate da AuCuI+AuCuII o semplicemente da AuCuI.

Un discorso simile vale anche per le leghe a 14kt che passano dall'essere monofasiche α_1 per alte percentuali di argento, a bifasiche α_1 +AuCuII per percentuali di rame tra il 5% e il 20%. Aumentando ancora il rame la struttura risulta α_1 + α_2 che diventerà α_1 +AuCu₃ tra il 30% e il 37% di rame circa. In fine, avvicinandosi al lato del diagramma che corrisponde al sistema Au-Cu, le leghe tornano ad essere monofasiche, ma di fase AuCu₃.

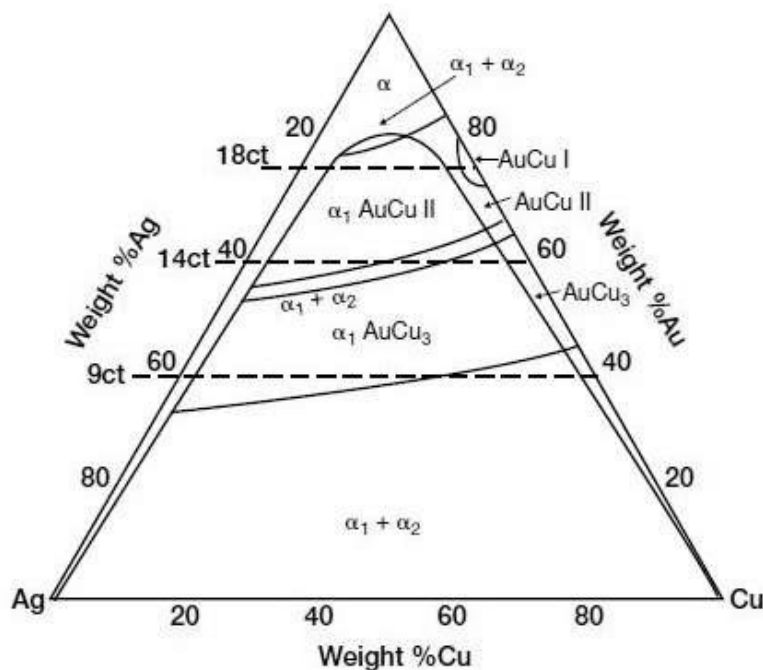


Figura 12. Sezione isoterma a 300°C

In realtà, come spiega anche Mark Grimwade (“*Gold Technology*”, n° 30, 2000 ^[3])

[...] i campi bifasici sono separati da campi trifasici, ma questi esistono solo in intervalli di concentrazione molto stretti. Per semplicità, molti autori tralasciano questi dettagli e si riferiscono solo ad $\alpha_1 + \alpha_2$ in tutta la lacuna di miscibilità.

Visto che molto spesso quando si parla di leghe d’oro ciò che conta è la quantità d’oro presente in lega, è utile rappresentare sezioni verticali del prisma corrispondenti alle specifiche carature, dette sezioni pseudo-binarie. Visto che in queste sezioni il contenuto d’oro è costante, il comportamento delle leghe dipenderà solo dalla variazione delle percentuali di rame e argento e potranno quindi essere lette come se fossero diagrammi binari.

In Figura 13 si possono vedere le sezioni pseudo-binarie per le leghe a 22kt (a), 18kt (b) e 14kt (c).

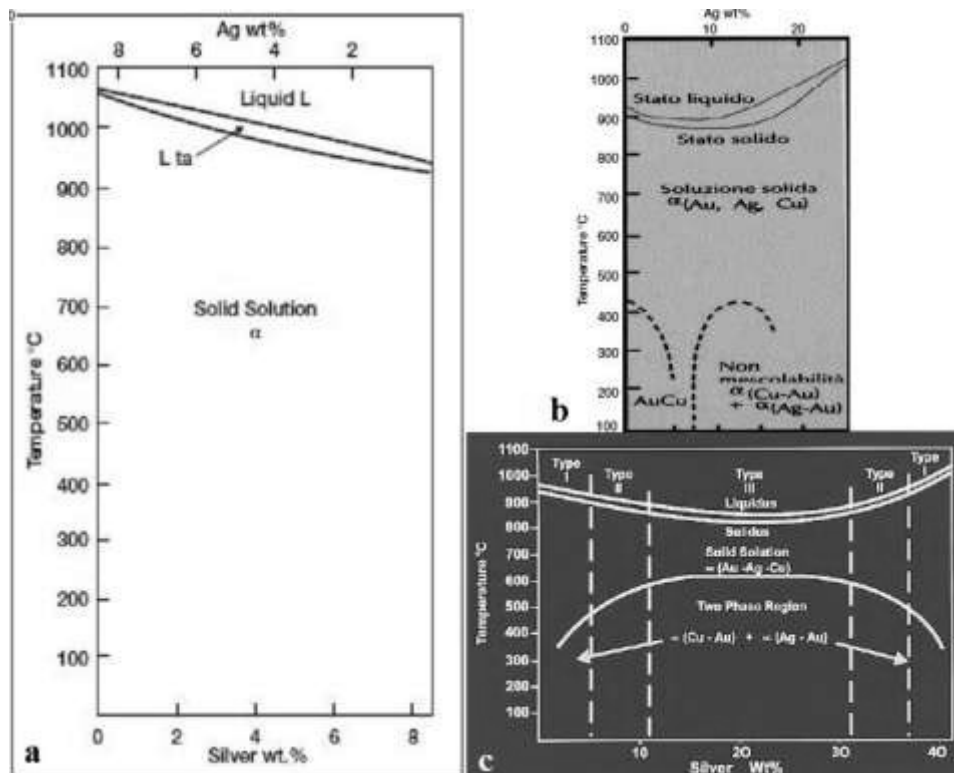


Figura 13. Sezioni pseudo-binarie per le leghe Au-Ag-Cu a 22kt (a), 18kt (b) e 14kt (c)

2.2.1.3 Aggiunta di altri elementi ^[2]

Alle leghe ternarie analizzate finora possono essere aggiunti altri elementi per modificarne le caratteristiche o il colore.

Lo **zinco** è un elemento sbiancante e viene spesso usato per rendere giallastre le leghe rosse e rossastre che presentano un eccesso di rame rispetto all'argento. È utile come disossidante e diminuisce la temperatura di fusione, cosa che lo rende particolarmente adatto alle leghe per saldatura. Diminuisce inoltre l'ampiezza della zona di immiscibilità e abbassa la temperatura del confine tra campo monobasico e bifasico. La sua presenza aumenta la duttilità delle leghe.

Altro elemento sbiancante è il **nichel**, che si trova alla base di molti ori bianchi. Questo elemento causa la perdita di duttilità e un aumento della durezza allo stato ricotto, oltre a poter causare rotture durante il trattamento termico (tensocorrosione). Può causare in più problemi di allergia, visto che lo ione nichel può combinarsi con le immunoglobine generate dal sistema immunitario.

Anche il **palladio** è un elemento sbiancante, che non causa però nessuno dei problemi allergenici causati dal nichel. Di contro il palladio è molto più costoso e causa un aumento della temperatura di fusione.

L'**iridio** è invece un affinante del grano, usato spesso nei getti. Un suo eccesso può però causare la formazione di punti duri che peggiorano la lavorabilità e causano, se superficiali, problemi estetici non trascurabili su prodotti di oreficeria.

Il **piombo**, anche in quantità molto limitate ($< 0,1\%$) può infragilire l'oro a causa della formazione della fase basso-fondente Au_2Pb , che segrega ai bordi grano.

Il **cadmio** può essere usato per le leghe da brasatura o per cambiare il colore delle leghe, portandole a una tinta verde. Il suo ossido (CdO) è però molto tossico in quanto irrita il sistema respiratorio, causa danni irreversibili ai reni e ed è classificato come cancerogeno.

2.2.1.4 Composti intermetallici

Gli intermetallici sono composti con una struttura cristallina formata dall'unione di due o più metalli che occupano, in modo periodicamente regolare, i punti di un reticolo. Sono detti anche fasi intermedie. Queste hanno uno stretto intervallo di omogeneità con una composizione stechiometrica semplice e possiedono proprietà molto differenti dai metalli che li compongono.

Sono caratterizzati da un reticolo cristallino diverso da quello dei metalli costituenti ed esistono allo stato solido in un'unica fase che, a sua volta, può formare soluzioni solide con i metalli costituenti. Nella struttura cristallina possono essere presenti vacanze, sostituzioni e inserimenti interstiziali cosicché la loro composizione non è del tutto definita ma può variare in un certo intervallo. La formula con la quale sono rappresentati rappresenta quindi il rapporto numerico medio in cui si trovano gli atomi dei metalli all'interno del reticolo cristallino.

L'intervallo di composizione di esistenza degli intermetallici deriva, oltre che dalla variabilità della composizione, anche dalla formazione di soluzioni solide con i metalli costituenti: può capitare che in un diagramma di stato non esista la fase relativa all'intermetallico puro, e quindi relativa ad una determinata composizione, ma solo soluzioni solide di esso.

La formazione di tali composti è governata da una legge statistica elaborata dal metallurgico britannico William Hume-Rothery dal quale prende il nome di Regola di Hume-Rothery: "Il rapporto tra la somma degli elettroni di valenza, dell'ultimo strato e considerando zerovalenti gli elementi dell'ottavo gruppo, dei singoli componenti di un composto intermetallico e la somma degli atomi che lo formano assume caratteristici valori costanti a ciascuno dei quali corrisponde una fase".

Le fasi che scaturiscono da tali considerazioni sono dette appunto fasi di Hume-Rothery e indicano una classe di leghe con le strutture dei diversi tipi di ottone da lui studiati e sono, tutt'oggi, un classico esempio dell'influenza sulla struttura della concentrazione degli elettroni di valenza nei metalli.

In gioielleria il più noto di questi composti è l'oro porpora, cioè la fase AuAl_2 , formato dal 79% di oro e il 21% di alluminio.

Ci sono altri due composti intermetallici dell'oro che sono colorati, AuIn_2 , che è azzurro chiaro e AuGa_2 , che ha una sfumatura bluastra. Il colore blu di questi composti viene diluito come succede per quello dell'oro porpora.

2.2.2 Altri sistemi ternari importanti ^[4] ^[7]

2.2.2.1 *Au-Cu-Pd*

La temperatura di liquidus di questo sistema ternario aumenta con la quantità di palladio presente in lega (Figura 14).

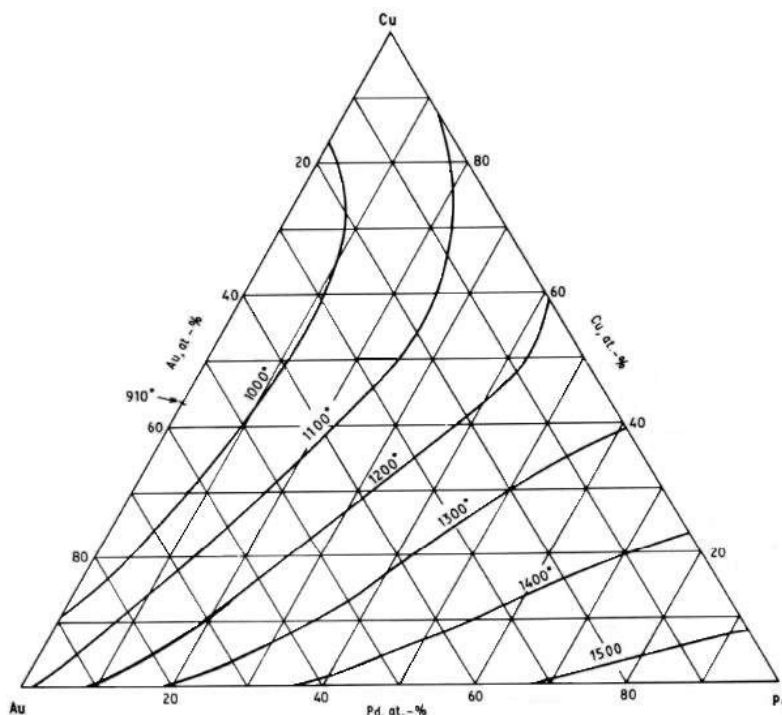


Figura 14. Rappresentazione delle temperature di liquidus del sistema ternario Au-Cu-Pd per mezzo di curve di livello della temperatura

Per quel che riguarda lo stato solido di queste leghe, si ha a che fare con le fasi ordinate che si formano sia nelle leghe Au-Cu che nelle leghe Cu-Pd.

Per quantità di rame in lega che va dal 70% allo 80%, si avrà la formazione delle fasi AuCu_3 e Cu_3Pd , entrambe con struttura cristallina cubica a facce centrate, fatto che permetterà la formazione di una soluzione solida a temperatura ambiente. La fase Cu_3Pd potrà sviluppare una struttura con inversione di fase, come succede per AuCuII , ma la presenza dell'oro in lega tenderà a ridurre questo effetto. L'aggiunta di oro nelle leghe Cu-Pd, come quella di palladio nelle leghe Au-Cu, causa inoltre un innalzamento della temperatura in cui si formano le fasi ordinate. Anche le leghe contenenti il 60% di rame subiscono un netto aumento della temperatura a cui si formano le fasi AuCu a causa della presenza del palladio. Per le leghe con il 50% di rame il discorso è un po' diverso, infatti in esse si formano fasi ordinate derivanti da AuCu (tetragonali a facce centrate) e CuPd (cubiche a facce centrate). La diversità tra le strutture cristalline impedirà la formazione di un'unica soluzione solida e di conseguenza si avrà la presenza di un campo bifasico. Scendendo ancora con la quantità di rame avremo la formazione delle sole fasi AuCu per leghe con il 40% di rame, mentre sotto il 30% non ci sarà nessuna trasformazione nello stato solido.

La formazione di queste fasi ordinate renderà possibile anche per queste leghe ternarie il trattamento termico di tempra, che permetterà di ottenere un'ininterrotta soluzione solida a temperatura ambiente.

In Figura 15, Figura 16 e Figura 17 sono riportate rispettivamente le sezioni isoterme a 550°C, 450°C e 350°C del sistema.

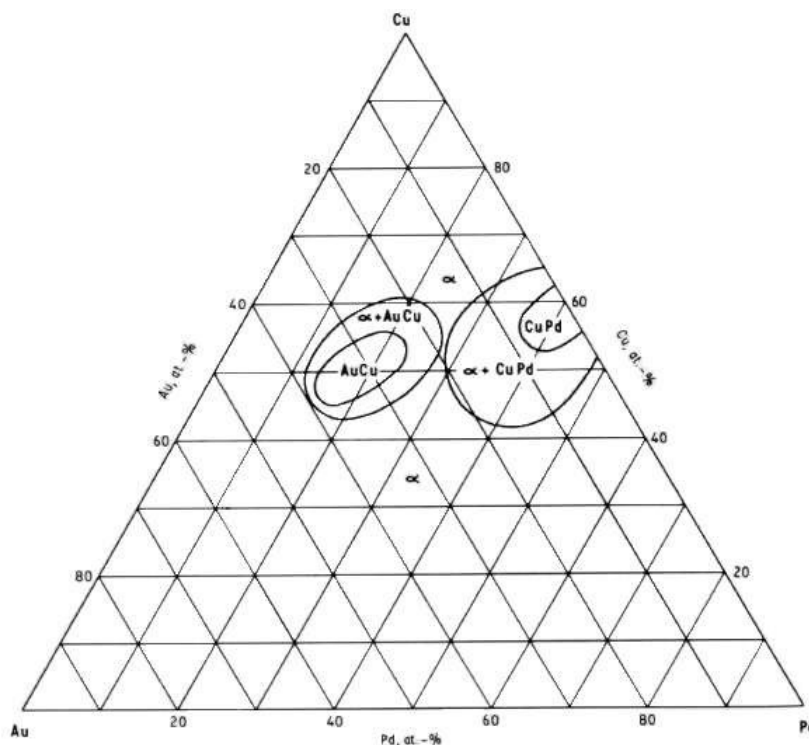


Figura 15. Sezione isoterma a 550°C del diagramma Au-Cu-Pd

La struttura ordinata basata su CuPd si espande all'interno del diagramma ternario e si può vedere la zona bifasica tra la fase disordinata α e quella ordinata. È presente anche un'area che corrisponde alle fasi ordinate basate su AuCu, circondata anch'essa da una zona bifasica in cui le fasi ordinate coesistono con la fase α . Visto che le fasi ordinate AuCu non sono stabili a questa temperatura nel sistema binario, la zona monofasica non raggiunge il lato del triangolo. Questo dimostra che effettivamente la presenza di palladio fa aumentare la temperatura a cui compaiono le fasi ordinate del sistema oro-rame.

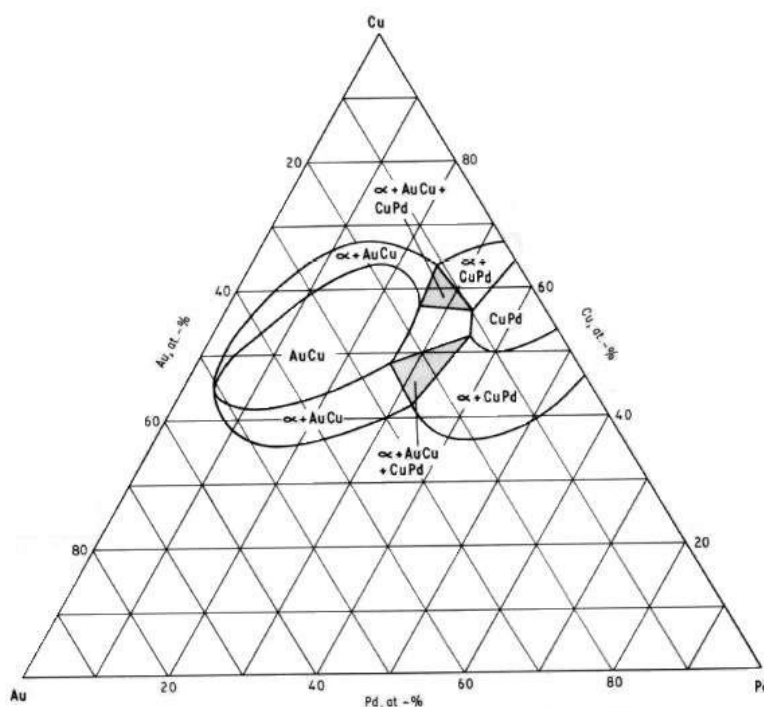


Figura 16. Sezione isoterma a 450°C del diagramma Au-Cu-Pd

Come si vede in Figura 16, a 450°C le fasi ordinate AuCu non sono stabili nel sistema binario. L'area in cui si presentano è comunque decisamente più ampia, così come è leggermente aumentata quella corrispondente alle fasi CuPd. A questa temperatura si può notare anche la formazione di una zona bifasica AuCu+CuPd e quella di due zone trifasiche.

In Figura 17 si nota invece che a 350°C si ha un ulteriore aumento dell'area dei campi contenenti le fasi ordinate e il campo monofasico corrispondente a AuCu raggiungerà il lato del triangolo, visto che la fase ordinata è stabile anche nel sistema binario oro-rame a questa temperatura.

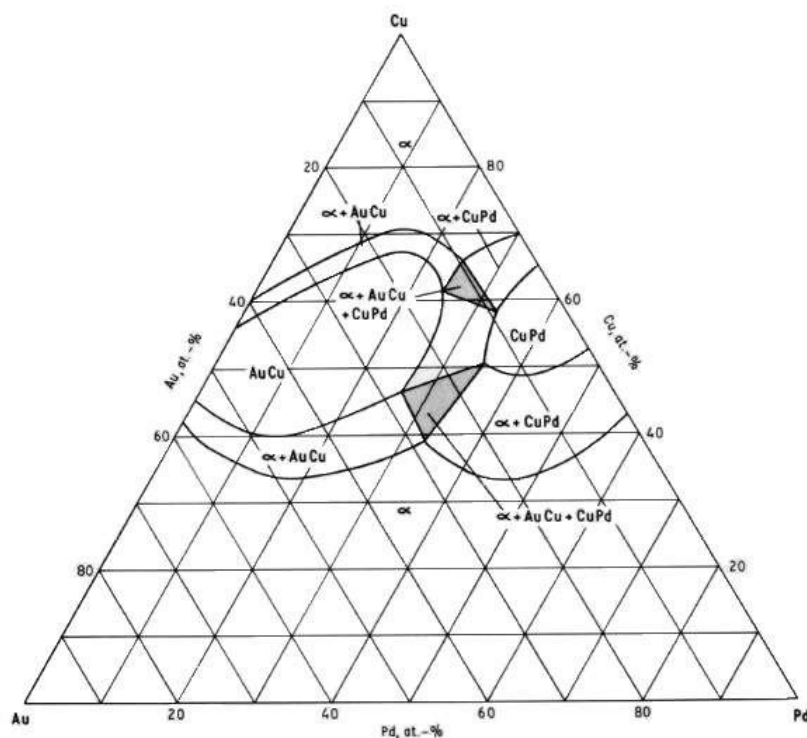


Figura 17. Sezione isoterma a 350°C del diagramma Au-Cu-Pd

2.2.3 Leghe d'oro colorate ^{[5] [10] [11] [12]}

L'aggiunta di elementi in lega all'oro permette di ottenere vari colori, che aiutano a creare effetti differenti nelle applicazioni di gioielleria. Si possono infatti ottenere leghe d'oro con diverse tonalità di giallo, verde e rosso, ori bianchi e anche di colori molto differenti da quelli convenzionali, come il blu, il nero o il porpora.

È necessario precisare che in natura solo 2 metalli sono dotati di colore: l'oro e il rame, e il colore delle leghe d'oro è il risultato della modifica dei colori di base di questi 2 metalli.

È possibile dividere le leghe d'oro colorate in tre categorie metallurgiche principali: le leghe, in cui il cambiamento di colore dipende da quali elementi in lega vengono aggiunti, i composti intermetallici e gli ossidi superficiali.

Variando la composizione delle leghe oro-argento-rame, si possono ottenere un gran numero di colori e sfumature. Le leghe più ricche di rame saranno rosse o rossastre, quelle più ricche d'argento tenderanno invece ad essere biancastre o verdognole e una grande quantità d'oro darà al metallo una sfumatura gialla (Figura 18 e Figura 19).

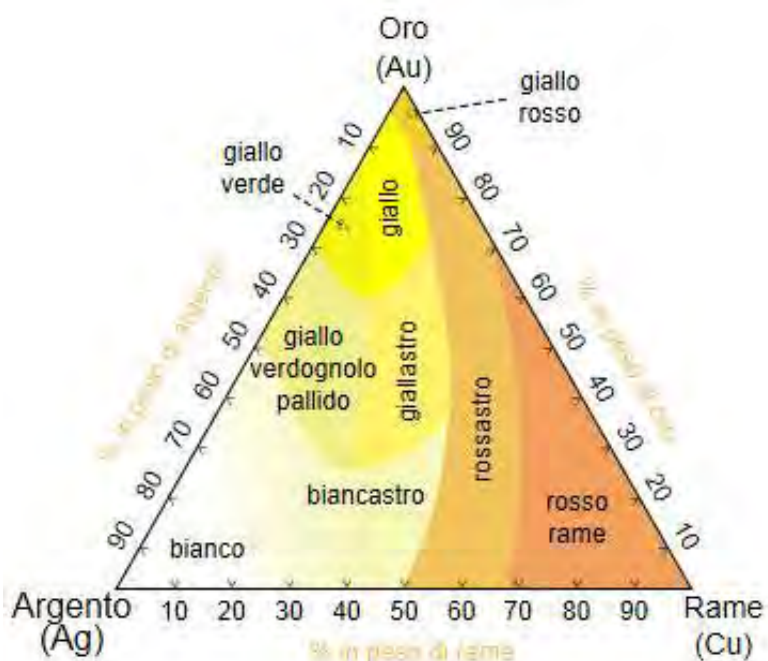


Figura 18. Relazione tra colore e composizione nel sistema ternario Au-Ag-Cu



Figura 19. Oggetti prodotti con oro a 24kt duro (a), anello in oro verde (b), orologio Carl F. Bucherer in oro rosa (c)

L'oro bianco si può ottenere tramite l'aggiunta di diversi elementi in lega, tutti con forte effetto sbiancante. Può essere sia una lega ternaria che una quaternaria e presenta un'alta resistenza meccanica. Nato originariamente in sostituzione del platino, dai primi anni settanta

è diventato sempre più comune in gioielleria e viene usato sia nei componenti, come i fermagli per collane, dove la resistenza meccanica è molto importante, che per gli oggetti puramente decorativi. Come già detto le leghe d'oro bianco sono generalmente divise tra quelle a base nichel e quelle a base palladio.

Il nichel è stato usato per ottenere l'oro bianco a causa del basso costo e del forte effetto sbiancante. Viene spesso combinato con lo zinco che deve compensare l'effetto colorante del rame, aggiunto per migliorare la lavorabilità e la deformabilità plastica di queste leghe. Questo tipo di leghe sono caratterizzate da alta durezza anche in forma di grezzi di colata, causata dalla presenza di due fasi, una ricca d'oro (Au-Cu) e una ricca di nichel (Ni-Cu). Presentano una notevole rapidità di incrudimento, che le rende poco lavorabili e causa la necessità di ricotture frequenti, e tendono a criccare a caldo. L'uso di nichel in gioielleria è andato via via scomparendo a causa delle reazioni allergiche che può causare a contatto con la pelle.

Le leghe a base di palladio sono invece tenere come grezzi di colata, hanno eccellenti duttilità e lavorabilità e non presentano il problema delle cricche a caldo. Hanno però un'alta temperatura di liquidus, un'alta densità e il palladio è piuttosto costoso.

In generale le leghe d'oro bianco si possono ottenere combinando liberamente diversi elementi a patto di ottenere le seguenti caratteristiche:

- colore bianco;
- una durezza allo stato di grezzo di colata inferiore a circa 200HV;
- una deformabilità a freddo accettabile;
- una temperatura di liquidus inferiore ai 1100°C;
- un costo accettabile degli elementi di lega.

In Tabella 4 è riportato un elenco degli altri elementi che possono essere usati per gli ori bianchi, con le loro caratteristiche principali.

Tabella 4. Possibili elementi di lega per ori bianchi

Elemento	Effetto		Osservazioni
	Colore	Lavorabilità	
Ag	Sbiancante moderato	Eccellente	Annerisce in presenza di zolfo. Sbiancante solo per leghe a bassa caratura.
Cu	Troppo rosso	Migliora la lavorabilità	-
Co	Sbiancante molto moderato	Eccellente	Aumenta la temperatura di liquidus e la durezza. Affina il grano dopo ricottura.
Cr	Sbiancante Eccellente	Impossibile	Fino al 2% non ha effetto sul colore. Temperatura di solidus superiore a 1100°C.
Fe	Sbiancante quasi completo	Da scarsa a soddisfacente	Scarsa resistenza alla corrosione. Combinato con 4-5% Pd aumenta la temperatura di solidus. Se superiore al 10%, causa durezza eccessiva e ossidazione durante il colaggio a cera persa.
In	Sbiancante moderato	Impossibile	Fino al 2% non ha effetto sul colore. Abbassa la durezza.
Sn	Sbiancante moderato	Impossibile	Infragilimento.
Zn	Sbiancante moderato	Fragile	Volatile, inadatto per il colaggio. Aumenta la tendenza alla criccatura a caldo. Ad alta concentrazione può causare fragilità. Meno del 2% migliora la colabilità a cera persa.
Al	Sbiancante molto leggero	Scarsa	Forte formazione di ossidi
Mn	Nessuno	Scarsa	Forte formazione di ossidi. Con più del 10% alta reattività. Apprezzabile effetto sbiancante associato al palladio. Se in forte quantità, suscettibile alla tensiocorrosione.
Pt	Effetto sbiancante simile al palladio	-	Metallo prezioso costoso.
Ti	Appena percettibile	Scarsa	Forte formazione di ossidi.
Nb	-	-	Aumenta la temperatura di liquidus.
Ta	Appena percettibile	Scarsa	Aumenta la temperatura di liquidus ed è molto reattivo.
V	Sbiancante energico	Impossibile	Aumenta la temperatura di liquidus, è tossico ed è molto reattivo.

La definizione del colore della superficie di un prodotto finito di una lega d'oro è in genere molto difficile, ed ha senso solo se riferita ad una serie di campioni presi come termine di

paragone. L'organizzazione svizzera "Normes Industrielles de l'Horlogerie Suisse" per prima stabilì nel 1966 una serie di composizioni standard di oro legato 18 kt denominate con i codici 2N, 3N, 4N, 5N. Di seguito anche l'industria orafa francese e tedesca (con qualche modifica) si sono adeguate a questi standard fino alla produzione della Normativa Europea EN 28654. Tale normativa è l'adozione della ISO 8654.

I campioni devono essere preparati in modo tale che il colore della superficie di ciascun campione sia in accordo con le coordinate cromatiche designate dalla norma; la norma prevede la designazione del colore mediante coordinate cromatiche e non mediante la composizione chimica della lega.

E' da notare che in un'appendice (dove si specifica che non è parte integrante della norma) viene riportato un prospetto delle composizioni chimiche approssimative delle leghe che dovrebbero essere utilizzati come campioni di colore di riferimento (Tabella 5).

Tabella 5. Designazione colore leghe d'oro secondo composizione chimica

Designazione del colore	Composizione chimica [%]		
	Au	Ag	Cu
0N	585	300 a 340	
1N	585	240 a 265	Parte
2N	750	150 a 160	
3N	750	120 a 130	Rimanente
4N	750	85 a 95	
5N	750	45 a 55	

2.2.3.1 Ossidi superficiali

Nella realizzazione di leghe d'oro colorate viene usata anche un'altra tecnica, l'ossidazione superficiale tramite trattamento termico all'aria. Per ottenere questo effetto sarà necessario mettere in lega un elemento non nobile e con una bassa resistenza all'ossidazione. Lo strato ossidato sarà però di spessore limitato e potrà quindi essere danneggiato per usura; a causa di ciò l'ossidazione superficiale dovrà essere eseguita come trattamento finale, dopo la lucidatura. Questi ossidi possono essere neri, marroni oppure blu.

2.3 Metodi di rafforzamento [3] [13] [14] [15] [16] [17] [18]

Come già detto, le caratteristiche meccaniche dell'oro sono piuttosto scarse ed è quindi necessario trovare un sistema per aumentarle.

Il metodo più semplice per aumentare la resistenza del metallo (così come delle sue leghe) è la deformazione a freddo. L'incrudimento del materiale porta infatti a un aumento di resistenza meccanica, durezza e resistenza ad usura, a scapito però di duttilità e formabilità. Inoltre, un riscaldamento successivo ad opportuna temperatura porterà alla ricristallizzazione del metallo riducendone nuovamente la resistenza.

Un altro metodo di rafforzamento è quello per soluzione solida, ovvero la formazione di leghe: sostituendo infatti atomi di solvente con atomi di soluto, si introducono deformazioni nel reticolo cristallino che aumentano con la quantità di soluto e in base alla differenza tra le dimensioni degli atomi degli elementi utilizzati. In questo modo si riesce ad ottenere un aumento della resistenza e della durezza, senza perdere troppo in duttilità. Confrontando i valori dei raggi atomici di oro, argento e rame (Tabella 6), è facile vedere che le aggiunte di rame rafforzano l'oro molto più delle aggiunte di argento, anche in condizioni di ricottura (Tabella 7).

Tabella 6. Raggi atomici nel caso di legame metallico

Metallo	Raggio Atomico [nm]
Oro	0,1442
Argento	0,1443
Rame	0,1270

Tabella 7. Effetto di rafforzamento dell'oro da parte del rame e dell'argento

	Durezza HV	Carico di Rottura [Nmm-2]	Allungamento [%]
Oro puro	23	124	45
18kt, 75%Au-25%Ag Ricotto	32	185	36
18kt, 75%Au-25%Cu Ricotto	165	514	42

L'ultimo metodo di rafforzamento che verrà preso in considerazione è quello per trattamento termico. Come è già stato detto le leghe oro-argento-rame sono monofasiche ad alta temperatura e, a seconda della loro caratura, possono diventare bifasiche se raffreddate lentamente. Questo fatto può essere sfruttato sia per rendere più duttili i materiali e quindi più facilmente lavorabili, sia per aumentarne le caratteristiche meccaniche. Le leghe d'oro di 18kt o carature inferiori possono infatti essere portate ad alte temperature (sopra i 650°C per leghe a 14kt e sopra 550°C per quelle a 18kt) in modo che entrino in campo monofasico, tramite quello che è noto come trattamento di solubilizzazione. Possono poi essere temprate, cioè raffreddate in acqua in modo che non avvenga la trasformazione di fase e il materiale resti una soluzione solida disordinata soprassatura. In questo modo si ottengono la minima durezza e la massima duttilità. È poi possibile sottoporre le leghe così temprate ad un trattamento di invecchiamento a bassa temperatura, in modo che possa aver luogo la precipitazione della seconda fase sotto forma di particelle submicroscopiche finemente disperse così da formare le fasi ordinate. In alternativa, può aver luogo la trasformazione disordine-ordine ed anche questa è accompagnata da un rilevante aumento della resistenza e della durezza (Figura 20 e Figura 21). Questi trattamenti sono indicati come indurimento per invecchiamento, e causano un notevole aumento della resistenza (Figura 22) e della durezza delle leghe (Figura 23).

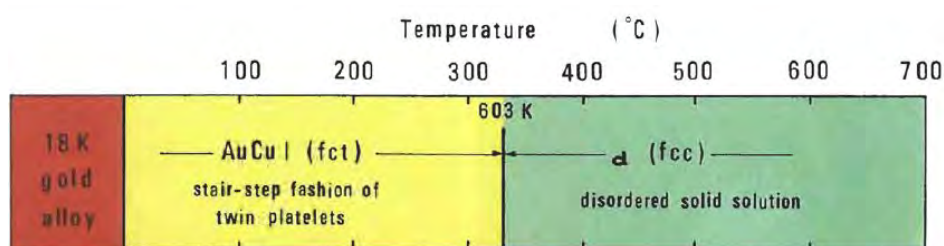


Figura 20. Una rappresentazione schematica dei meccanismi di indurimento per invecchiamento e le microstrutture associate relative alle leghe d'oro ternarie a 18 carati

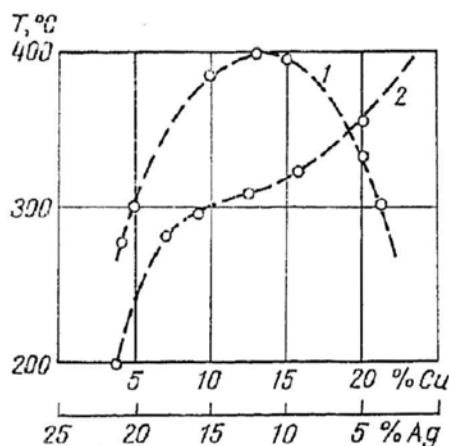


Figura 21. Temperature di transizione per la separazione di fase (1) e ordine atomico (2) per leghe d'oro 18 kt

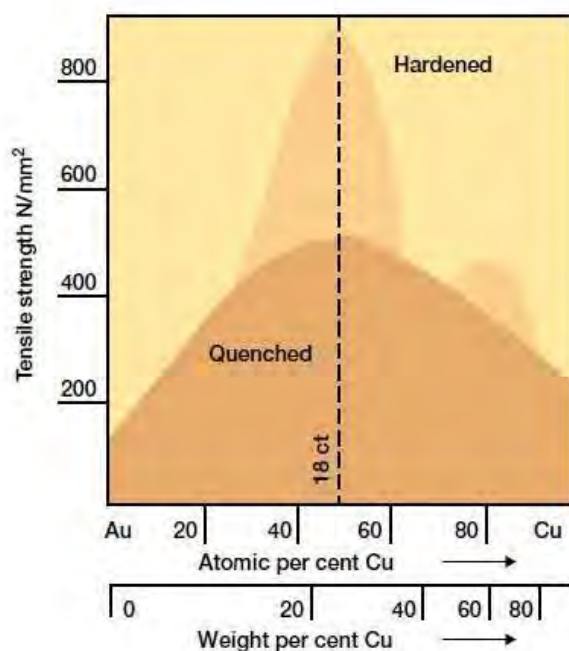


Figura 22. Effetto dei trattamenti termici sul carico di rottura delle leghe Au-Cu

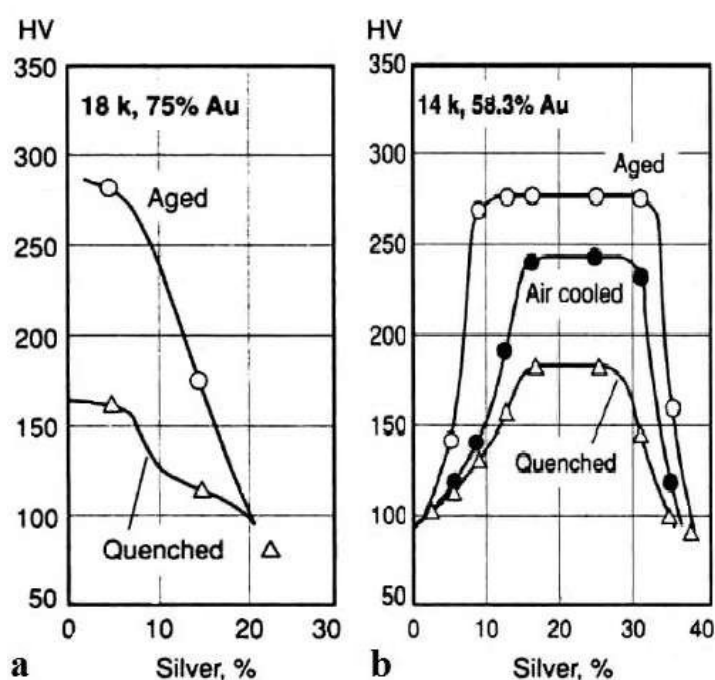


Figura 23. Effetto dei trattamenti termici sulla durezza delle leghe a 18kt (a) e 14kt (b)

2.4 Difetti su leghe d'oro ^[19]

L'intento principale nel mondo orafo, è da sempre quello di raggiungere la perfezione estetica, producendo oggetti che siano un connubio tra bellezza e qualità. Come accade in tutti i processi produttivi però, anche nella produzione delle leghe auree si può avere la comparsa

di difetti che portano allo scarto del prodotto o all'insoddisfazione del consumatore. Mai come in questo campo quindi, è importante conoscere ed evitare i difetti. La procedura corretta quando compare un problema, è quella di analizzarlo al fine di prendere provvedimenti per eliminarne le cause e prevenirne la ricomparsa. Questo è possibile solo se il difetto è ben identificato e le sue cause sono riconosciute.

2.4.1 Difetti dovuti a inclusioni

Con inclusione si intende tutto ciò di non metallico si possa trovare all'interno di una lega metallica. È chiaro dunque che i difetti dovuti ad inclusioni possono avere molteplici origini. Nel caso di lavorazioni orafe si riscontrano in particolare:

- inclusioni di refrattario
- inclusioni di grafite
- inclusioni di ossidi
- inclusioni di abrasivi

2.4.2 Difetti dovuti a segregazioni

La teoria sulle segregazioni riprende la teoria alla base del ritiro, ovvero anche la segregazione ha origine durante la fase di solidificazione. In particolare si deve far riferimento al fatto che la composizione del materiale che progressivamente solidifica è sempre differente. Come già detto, tale fenomeno si può comprendere analizzando il diagramma di fase di una lega. Quando una lega solidifica, si può prendere come regola generale, quella che il soluto, sia esso presente come impurezza o come elemento in lega, presenta una maggior solubilità allo stato liquido che allo stato solido. Questo nella maggior parte dei casi porta a dei fenomeni segregativi di elementi soluti, nella lega solida.

Ci sono fondamentalmente due ragioni alla base della non uniformità del soluto. Innanzitutto, dato che il liquido si arricchisce progressivamente di soluto, man mano che la solidificazione procede, la percentuale di soluto tende ad aumentare nelle regioni che solidificano per ultime. Tutte le fluttuazioni ad ampio raggio ricadono sotto il nome di macrosegregazioni. Più generalmente, con macrosegregazione si intende ogni variazione di composizione del metallo che si riscontra spostandosi da un punto all'altro del getto. Questo tipo di segregazione, non è sempre causata da solidificazione selettiva di costituenti alto-fondenti. In questo aspetto

possono anche rientrare effetti gravitazionali. I cristalli che si formano liberamente nel liquido, hanno spesso una densità differente rispetto al liquido stesso. Come risultato essi possono migrare verso la superficie o il fondo del fuso. Questo tipo di problema potrebbe presentarsi nei processi di microfusione, nel caso in cui non si effettui la prefusione, infatti potrebbero esserci delle differenze di titolo in oggetti posizionati in punti diversi dell'albero.

Anche in colata continua si potrebbe presentare lo stesso problema in quanto il metallo presenta un ampio fronte di solidificazione, necessario per essere trainato. Nei getti, però, non si trovano solo variazioni di composizione su lunga distanza, ma è altresì possibile avere variazioni di composizione su scala inferiore addirittura alle dimensioni cristalline. In questo caso si parla di microsegregazioni (in parte questo fenomeno è già stato descritto). Si tratta infatti di segregazioni associate alla struttura cristallina risultante dal movimento combinato dell'interfaccia solido-liquido e della zona in prossimità del sottoraffreddamento costituzionale. Un caso invece più comune di segregazione, è il cosiddetto coring causato dalla solidificazione dendritica della lega. La rapida solidificazione, in ogni caso, può drasticamente ridurre la segregazione portando anche alla totale eliminazione del problema.

Un terzo tipo di fenomeno si ha quando si riutilizza lo stesso materiale in più di una fusione. Potrebbe succedere che leghe con affinatori del grano (iridio, rutenio, renio) portino alla presenza superficiale di punti di composizione completamente differente e solitamente di durezza elevata (chiamati appunto punti duri) in quanto fusione dopo fusione si accumulano aggregandosi tra loro. Anche il silicio potrebbe presentare tale problema, infatti specialmente nelle leghe bianche, tende a reagire con il nichel e formare dei composti che all'aumentare del numero di rifusioni si accrescono formando dei punti duri.

Una considerazione importante è quella che per tutti gli elementi aggiunti in piccola quantità (parti per milione, quali affinatori e silicio) è fondamentale avere una buona omogeneizzazione in lega in quanto potrebbero, se concentrati in alcune aree, combinarsi tra loro e formare degli aggregati molto duri come sopra descritto.

2.4.3 Difetti dovuti a impurezze

Un'impurezza è un composto od un elemento della stessa natura della lega, la cui presenza nel materiale non è prevista o desiderata. Essenzialmente le cause di questo problema possono essere di due tipi:

- impurezze derivanti dalla materia prima
- contaminazione nel processo produttivo

La presenza di impurezze all'interno della lega principalmente può portare a due problemi:

- infragilimento del pezzo dovuto alla formazione di una fase fragile a bordo grano;
- formazione di punti duri.

L'infragilimento è causato dalla segregazione a bordo grano di elementi che compromettono il legame tra i grani stessi. La rottura del pezzo si verifica anche per piccoli sforzi applicati ed avviene per frattura fragile lungo i bordi dei grani indeboliti (frattura intergranulare).

L'altro problema porta alla formazione di aggregati caratterizzati da elevata durezza, i cosiddetti punti duri già visti in precedenza. La natura e la morfologia è la medesima di quelli già analizzati, la differenza sta solo nelle cause che portano alla loro formazione. Le impurezze in questo caso possono agire come nucleanti che favoriscono l'aggregazione degli affinatori in alcuni punti del metallo. Può succedere anche che tali impurezze corrispondano agli elementi che funzionano da affinatori, in tal caso si ha una saturazione di affinatore che porta alla formazione di puntini (infatti le composizioni sono calibrate, una maggiore presenza di un elemento porta alla nascita del problema).

Il piombo in particolare è un'impurezza estremamente dannosa nella produzione orafa. La concentrazione critica è legata alla composizione della lega, più elevato è il contenuto di oro e argento in lega minore è la concentrazione di piombo tollerata. L'effetto nocivo del piombo si fa maggiormente sentire dopo un trattamento termico (quale ad esempio una ricottura di solubilizzazione) in quanto il piombo ha la possibilità di diffondere a bordo grano.

2.4.3.1 Punti duri generati da impurezze

È pratica usuale riutilizzare sfridi di fusioni precedenti e portare ad affinare il materiale solo dopo un certo numero di cicli di rifusione, allo scopo di ridurre i costi di produzione. Tuttavia, durante i cicli produttivi il materiale raccoglie continuamente impurità dalle più svariate provenienze; pertanto un eccessivo riutilizzo degli sfridi carica progressivamente la lega di elementi inquinanti.

Questo effetto dannoso è ulteriormente amplificato qualora non si effettui una adeguata pulizia degli sfridi, specialmente se questi provengono da fusioni di leghe diverse da quella che si sta utilizzando. Gli elementi inquinanti hanno normalmente temperature di fusione molto più elevate rispetto a quella della lega, pertanto sono presenti nel fuso sotto forma di particelle solide. A causa della bassa solubilità delle impurezze, dovuta alla scarsa capacità del reticolo cristallino della lega base di contenere elementi estranei, si ha formazione di aggregati di particelle dure con una distribuzione molto disomogenea. Queste generano difetti superficiali quali i punti duri che peggiorano notevolmente l'aspetto del pezzo.

L'impatto estetico è ulteriormente aggravato, in quanto se si lucida un oggetto con punti duri, si ottiene il cosiddetto "effetto cometa". La lucidatrice infatti, non riesce ad asportare l'aggregato, essendo questo caratterizzato da elevata durezza, e il materiale a valle di questo forma un rilievo che appare visivamente come una cometa.

2.4.4 Buccia d'arancia

Questo difetto, ben noto nell'imbutitura d'altri materiali, si manifesta con l'apparire di una rugosità superficiale analoga, anche se con dimensioni ovviamente più ridotte, a quella tipica degli agrumi. Il fenomeno è direttamente collegato con la grossezza del grano della lamiera e si manifesta in modo sempre più visibile quanto maggiori sono le dimensioni del grano stesso. È quindi un difetto di tipo estetico e può essere evitato scegliendo un materiale con una struttura dei grani più fine.

3 MATERIALI E METODI

3.1 Il processo produttivo



Il processo di produzione dei componenti in oro seguito in Salin si compone di tre passi principali, seguiti da una serie di operazioni finali di finitura superficiale e dall'assemblaggio del prodotto. Questi tre passi sono: la fusione, per ottenere la lega desiderata, la deformazione plastica e le lavorazioni alle macchine utensili.

Il processo di fusione è comune a tutti i componenti e le uniche differenze stanno nella lega e nella forma della sezione del semilavorato ottenuto da colata continua. Durante i passaggi in fonderia vengono prelevati dei campioni per il controllo del titolo e solo se l'analisi sarà positiva si procederà alle lavorazioni successive.

I processi di deformazione plastica sono quelli che più si differenziano nella produzione di un componente rispetto a quella di un altro. A seconda del prodotto che si vuole ottenere si potranno usare laminazione, trafilatura, stampaggio, tranciatura o una combinazione di esse.

A valle di questi processi i prodotti vengono portati alle dimensioni finali tramite le macchine utensili, controllati dimensionalmente e poi finiti superficialmente tramite lucidatura, sabbiatura o processi simili.

Sia prima che dopo l'assemblaggio i componenti subiscono un ulteriore controllo per verificare che la superficie non presenti difetti.



In questo lavoro di tesi si prendono in considerazione le fasi che portano alla produzione delle fibbie di titolo 750 e di colorazione 5N, in quanto circa il 90% della produzione aziendale verte intorno alla colorazione 5N e le stesse fibbie incorporano i passaggi chiave della produzione di tutti gli altri prodotti.

3.2 Lega 750 5N ^[19]

Si tratta di una lega d'oro rosso di titolo 750‰ realizzata con prelega (Cu81Zn1) fornita da ditta esterna.

La lega ottenuta è adatta alla produzione di oggetti stampati, catene massicce e vuote, orecchini, bracciali e anelli da tubo, oggetti microfusi con e senza pietre. La colorazione rispetta il colore 5N definito dalla norma EN28654. La lega si presta all'indurimento. Può essere fusa e colata sia usando i metodi tradizionali (colata in staffa) che la colata continua; è particolarmente suggerita quando si deve utilizzare la colata continua. In microfusione può essere colata con tutte le tecniche più comuni.

La composizione esatta di questa lega è indicata in Tabella 8.

Tabella 8. Composizione chimica lega 5N

Elemento	Intervallo di valori	u.m.
Oro	75,0 - 75,2	%
Rame	20,0 - 20,5	%
Argento	4,3 - 4,6	%
Zinco	0,1 - 0,4	%
Altri elementi *	<0,1	%

* Altri elementi: si considerino tutti gli elementi ad eccezione di quelli già indicati

NEL PRODOTTO NON SONO PRESENTI CADMIO**, PIOMBO***, STAGNO, TANTALIO, TUNGSTENO, NICHEL.

** REGOLAMENTO (UE) N. 494/2011 DELLA COMMISSIONE del 20 maggio 2011

recante modifica dell'allegato XVII del regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH) per quanto riguarda il cadmio.

*** REGOLAMENTO (UE) N. 836/2012 DELLA COMMISSIONE del 18 settembre 2012

recante modifica dell'allegato XVII del regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH) per quanto riguarda il piombo.

3.3 Fusione e colata

Per ottenere la lega d'oro desiderata è necessario aggiungere la quantità d'oro coincidente con la caratura che si vuole ottenere a una prelega di base che contiene gli altri elementi della lega

nelle giuste percentuali. La prelega e parte dell'oro sono sottoforma di graniglia, mentre un'altra parte d'oro è in lastre e lingotti.

Le materie prime così preparate vengono fuse con un forno a induzione dotato di un crogiolo avvolto da una bobina che genera un campo magnetico. Facendo scorrere la corrente all'interno della bobina in maniera alternata con una frequenza delle accensioni abbastanza elevata, è possibile fondere e agitare la lega in modo da ottenere una miscela omogenea in ogni sua parte, raggiungendo la temperatura di Liquidus della lega, indicata in Tabella 9.

Durante il funzionamento del forno avviene anche il processo di lavaggio della lega: una pompa a vuoto intervalla momenti in cui introduce un film protettivo d'azoto a momenti in cui genera il vuoto in modo da degassare completamente il materiale.

Questo prima fusione in forno ad induzione permette una perfetta omogeneizzazione di tutti i componenti, necessaria per evitare segregazioni o la formazione di composizioni non costanti (soprattutto titolo errato). Quando il processo di lavaggio è finito, la lega fusa viene portata al forno di colata continua.

Il forno per la colata è composto da un crogiolo in grafite, in cui viene versata la lega fusa proveniente dal forno ad induzione, insieme a eventuali scarti della stessa lega. Ai piedi del forno si trova una vasca piena d'acqua e tra i due è presente una filiera provvista di uno o più fori della dimensione del canalino che interessa ottenere.

Il metallo fuso all'uscita dal crogiolo viene "trascinato" fuori dalla filiera da una barra di traino di grafite o acciaio e il profilo così ottenuto viene spruzzato con getti d'acqua fredda per farlo solidificare: in questo modo si ottengono alla fine del processo delle barre di lega solida, che vengono tagliate della lunghezza desiderata. A valle di questo processo vengono prelevati dei campioni, sotto forma di trucioli, per l'analisi del titolo, uno in testa e uno in coda al profilo. Solo dopo aver ottenuto la conferma che la quantità d'oro corrisponde a quella prevista dalla caratura della lega, il profilo passa alle lavorazioni successive di deformazione plastica.



Durante la colata una fiamma riducente (colore giallo) di gas metano o propano, argon o gas riducente (forming gas) vengono utilizzati per proteggere il bagno metallico dall'ossigeno. I parametri di fusione impostati nel forno sono riportati in Tabella 9.

Tabella 9. Parametri impostati sul forno per colata continua

	TABELLA DATI DI FUSIONE LEGA							TAB 07.05.01	
								R02 del 07 nov 2013	
CODICE LEGA	% ORO FINO	TEMPERATURA PRE-FUSIONE (°C)	TEMPERATURA CROGIOLO (°C)	TEMPERATURA FILIERA (°C)	RAFFREDDAMENTO FILIERA (°C)	VEL. TRAINO (M/m)	TEMPO ON (s)	TEMPO OFF (s)	PAUSA REGIME (s)
750-5N	752,0	1090	1090	650	350	0,2	0,5	0,5	0,5

L'adeguata velocità di traino permette alla lega di raffreddarsi più velocemente e di conseguenza di avere il grano più fine. Nei momenti di "STOP" del traino, quando risulta necessario tagliare il profilo, questo rimarrà per più tempo all'interno della filiera e avrà una struttura a grano più grosso dovuta al raffreddamento lento, provocandone un cambiamento di comportamento durante la successiva lavorazione a freddo.

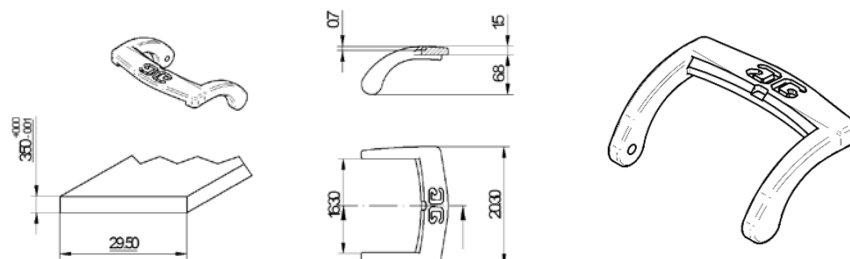
È consigliato il riutilizzo di una percentuale di sfridi non superiore al 50%. La scelta della quantità di sfridi da riutilizzare dipende dal grado di pulizia di questi, dalle tecniche di fusione e di conseguenza dallo stato di ossidazione del materiale, dalle caratteristiche meccaniche necessarie per le lavorazioni e dal grado di difettosità tollerato negli oggetti da produrre.

3.4 Deformazione plastica ^{[20] [21] [22]}

La struttura ottenuta attraverso la fusione non è però necessariamente quella definitiva: il manufatto metallico può essere infatti sottoposto a successive lavorazioni, che, modificandone la struttura cristallina, ne variano anche le caratteristiche tecnologiche. Esso può essere sottoposto ad incrudimento, ovvero deformato a freddo, in modo da fornire energia al reticolo cristallino cosicché i grani si allungano nella direzione della deformazione, rendendo il materiale più duro ma anche più fragile.

In Tabella 10 sono indicati i passaggi che portano il semilavorato da colata continua a diventare sbizzato per la successiva lavorazione alle macchine utensili.

Tabella 10. Scheda tecnica con i diversi passaggi per la lavorazione delle fibbie, dalla prima laminazione all'invio al reparto CNC

TABELLA FASI REPARTO STAMPATURA													
Codice padre	Codice elemento	Codice sbizzato	N°Dis.	Descrizione			Titolo	Colore					
FBJ7680000	MMFNJ84200		J842	CORPO FIBBIA GB			750	5N					
							N° PEZZI						
							q.tà/	lama	Peso unit. g				
							35		6.5				
							A	Ø FILO / LAMA DA COLATA s x l	FILO Ø 30 mm				
							B	Ø FILO / LAMA MISURA FINITA s x l	3,5X29,5				
							PESO LORDO g		1000				
							PESO NETTO g		230				
LAMINAZIONE / TRAFILATURA							RICOTTURA						
Fase	Descrizione	Stampo	Macchin a	spessore / foro / larghezza mm		sec.	note	forno	[°C] / [mm/min]	secondi rilevati			
1	SQUADRARE		73	23 X 23		3,2		\	\	\			
2	LAMINARE CILINDRO		443	8.00		3,9		a nastro	760/180	9,7			
3	LAMINARE CILINDRO		443	4.00		2,4		a nastro	760/300	7,5			
4	LAMINARE CILINDRO		238	3.50+00		3,5		\	\	\			
FASI DI STAMPATURA										RICOTTURA			
Fase	Descrizione	Matrice	Punzone	noyo	Bar	ton	s	quota mm	note	F.M.	forno	[°C] / [mm/min]	secondi rilevati
1	TRANCIO ESTERNO	\	\		80	\	6,3	\		\	a nastro	760/400	4,5
2	STAMPATURA1				30	19,8	25	\		96	a nastro	760/400	4,5
3	STAMPATURA2				76	50,2	20			96,5	a nastro	760/400	4,5
4	STAMPATURA3				150	99	34			95,5	\	\	\
					165	109							
					175	116							
5	TRANCIO BAVA	\	\		\	\	10			\	\	\	\

I processi di deformazione plastica subiti dai componenti in leghe d'oro avvengono a freddo. Questo spiega perché una buona deformabilità a freddo è una delle caratteristiche richieste a queste leghe allo scopo di evitare rotture, sfogliature e scaglie.

Se l'incrudimento diventa troppo elevato per poter proseguire la lavorazione, si procede con una ricottura di ricristallizzazione.

L'incrudimento si calcola come:

$$i = \frac{A_i - A_f}{A_i} 100 \quad (2)$$

dove A_i e A_f sono rispettivamente l'area iniziale e finale delle sezioni. L'area iniziale coincide con quella che il materiale aveva a valle dell'ultimo trattamento di ricottura di ricristallizzazione.

Il valore dell'incrudimento può essere calcolato a priori con la formula riportata sopra e usato per stabilire quando fare i trattamenti di addolcimenti durante la fase di progettazione o miglioramento del processo produttivo.

La deformazione a caldo, che avviene portando il materiale sopra 0,3 - 0,5 la temperatura di fusione in modo da ridurre le forze in gioco durante le lavorazioni, non viene usata in questo caso. Le leghe d'oro infatti sono materiali molto duttili ed è quindi preferibile deformarle a freddo in modo da aumentarne le proprietà meccaniche.

Nel caso delle fibbie prodotte in azienda, la lega, dopo la colata, subisce una prima lavorazione a freddo con riduzione del 50 ÷ 60% rispetto alla sua sezione iniziale. Dopo una opportuna ricottura di ricristallizzazione, si procede fino alla dimensione finale eseguendo riduzioni del 70 ÷ 80%. Viene eseguita una lavorazione a freddo almeno del 50% per evitare una tendenza all'ingrossamento del grano nella ricottura successiva.

3.4.1 Laminazione

In molti casi, le prime lavorazioni subite dal profilo dopo fusione sono di laminazione e servono per far ottenere al materiale una forma e una dimensione che lo rendano adatto alle operazioni successive. Se, ad esempio, il pezzo dovrà subire successive operazioni di trafilatura, il materiale verrà laminato per ottenere sezioni quadrate o rettangolari, se invece dovrà essere tranciato, verrà laminato fino all'ottenimento di una lastra.



Figura 24. Esempio di laminatoio utilizzato dall'azienda

Mentre per i semilavorati quadrati e rettangolari l'incrudimento si calcola con l'area iniziale e finale (vedi eq. (2)), per le lastre esso viene calcolato a partire dagli spessori, visto che il materiale è libero di muoversi in direzione trasversale e quindi le due aree necessarie per il calcolo dell'incrudimento coincidono.

A seconda del materiale lavorato e della sezione finale che si vuole ottenere, il processo prevede uno o più trattamenti di ricottura di ricristallizzazione intermedi e un trattamento di ricottura di ricristallizzazione finale, prima di passare alle successive lavorazioni.

3.4.2 Trafilatura

La trafilatura viene utilizzata dall'azienda unicamente per la produzione di filo e canne.

I semilavorati ottenuti a valle della trafilatura sono molto differenti tra loro per la forma e la dimensione della sezione, ma possono essere suddivisi in barre e matasse. Le matasse avranno sezione circolare e lunghezza molto elevata, mentre le barre, più corte, potranno presentare ogni tipo di sezione e subiscono un'ulteriore deformazione per essere raddrizzate.

I fili fanno parte della categoria delle matasse e prendono questo nome a causa della sezione molto piccola che li caratterizza.

Il numero di passaggi di trafilatura e degli addolcimenti necessari per l'ottenimento della sezione finale è variabile e dipenderà sia dalla dimensione che dalla complessità della sezione, oltre che ovviamente dal materiale lavorato.

3.5 Trattamenti termici [23] [24] [25]

Le leghe a base di oro ed altri metalli nobili presentano delle trasformazioni di fase allo stato solido che consentono di variarne le caratteristiche meccaniche mediante opportuni trattamenti termici. In particolare, la durezza, la resistenza e la duttilità della lega possono essere modificate mediante cicli di riscaldamento e raffreddamento con opportune temperature e velocità.

Tre principali tipi di trattamento termico vengono eseguiti sulla lega in esame: tempra di soluzione, ricottura di ricristallizzazione e invecchiamento.

3.5.1 Tempra di soluzione

La tempra di soluzione o solubilizzazione è un trattamento termico di ricristallizzazione che viene fatta in un forno basculante (Figura 25) che porta la lega sopra la temperatura di solubilizzazione, la mantiene in temperatura e poi la scarica in una vasca d'acqua per il raffreddamento in modo che, attraverso condizioni di non equilibrio, si inibisce la formazione della seconda fase e si ottiene, a temperatura ambiente, una sola fase solida. In questo modo è possibile ottenere la durezza minima del materiale che quindi può essere lavorato per deformazione plastica più facilmente. Per essere efficace la tempra deve essere fatta solo su materiali che hanno subito incrudimenti superiori al 50% o la ricristallizzazione non sarà significativa. Il limite massimo di incrudimento prima della ricottura è invece funzione del materiale che si sta lavorando: l'oro bianco infatti è meno deformabile dell'oro giallo o rosso e quindi potrà subire incrudimenti minori prima della tempra.



Figura 25. Forno basculante per tempra di soluzione

La scelta della temperatura di tempra è funzione di due fattori: uno, quello più prettamente metallurgico, dipende dalla temperatura di solubilizzazione dei materiali, l'altro è invece, legato a motivi prettamente produttivi; la tempra infatti risulta un “collo di bottiglia” nella produzione a causa del tempo di mantenimento e cambiare troppo spesso la temperatura del forno per seguire meglio le temperature di ricristallizzazione delle varie leghe aumenterebbe ulteriormente i tempi di attesa. A causa di ciò in Salin si preferisce mantenere la stessa

temperatura per la tempra di tutte le leghe a patto di ottenere durezza che permettano le deformazioni successive. L'oro rosso, giallo e il bianco vengono quindi ricotti a 670°C per 15 minuti, temperatura che permette una riduzione di durezza accettabile per tutte queste leghe.

3.5.2 Ricottura di ricristallizzazione

In Salin però la prassi nei trattamenti di addolcimento è utilizzare un forno a nastro che permette di operare un trattamento termico di ricottura di ricristallizzazione.

Scopo principale dei trattamenti di ricottura è di ridurre la durezza e modificare la struttura del metallo, ottenendo un equilibrio chimico e strutturale e annullando le tensioni interne al materiale.

Il trattamento consiste in un riscaldamento oltre la temperatura di ricristallizzazione che causa la completa sostituzione della struttura distorta ed incrudita (da deformazioni a freddo) con una nuova struttura, la permanenza a temperatura per il tempo necessario e un lento raffreddamento.

Il forno a nastro utilizzato da Salin per questo tipo di trattamento consiste in un nastro trasportatore sul quale vengono depositati i pezzi da ricuocere, i pezzi vengono portati all'interno di una camera di riscaldamento ad atmosfera protetta e all'uscita dalla camera vengono raffreddati lentamente sempre in atmosfera controllata.

I tempi di trattamento vengono regolati in base alla velocità del nastro trasportatore mentre la temperatura della camera di riscaldamento impostata è quella di ricristallizzazione caratteristica di ogni lega.

Le velocità e le temperature impostate sono riportate in Tabella 10.

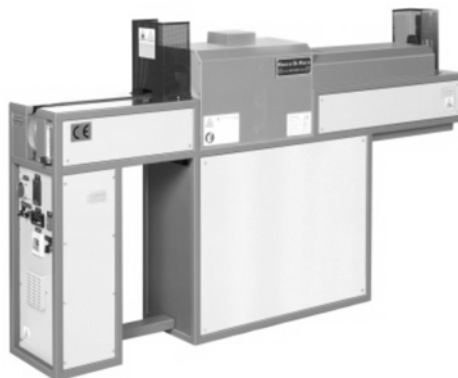


Figura 26. Forno a nastro per la ricottura

3.5.3 Invecchiamento

È un trattamento che segue quello di addolcimento. Una volta eseguito quest'ultimo, si riscalda nuovamente il materiale ad una temperatura leggermente inferiore a quella che compete alla curva di solubilità allo stato solido, per un periodo opportunamente lungo, tale da provocare la precipitazione della seconda fase solida in forma di piccole particelle sia ai bordi che dentro i grani; si raffredda poi sino a temperatura ambiente (raffreddamento che può essere lento all'interno del forno se questo è ad atmosfera controllata oppure brusco in acqua). Questo trattamento, detto di invecchiamento per precipitazione, provoca un notevole aumento della resistenza meccanica e della durezza (vedi Tabella 11), per questo viene definito come trattamento di indurimento.

L'indurimento delle leghe 5N, data la grande quantità di rame presente, in realtà avviene per la combinazione di due fenomeni, di cui uno è l'invecchiamento per precipitazione descritto in precedenza, mentre l'altro è legato alla presenza di differenti forme allotropiche della lega, stabili a temperature diverse, e fa riferimento ad una transizione di tipo ordine-disordine durante il raffreddamento della lega. In particolare si esegue prima il trattamento di addolcimento, poi si porta il materiale ad una temperatura nella quale è stabile la fase disordinata cubica facce centrate, come dal diagramma di stato, ed infine si raffredda ad una velocità tale da consentire la trasformazione allotropica ottenendo la struttura tetragonale ordinata, che determina un miglioramento delle caratteristiche meccaniche della lega stessa.

Tabella 11. Effetto dei trattamenti termici

Tipo	Stato della lega	Durezza Vickers HV ottenibile
2N	Colata	138
	Addolcita	133
	Indurita	213
5N	Colata	205
	Addolcita	209
	Indurita	320

L'indurimento è un trattamento che viene fatto a valle delle lavorazioni meccaniche e su oggetti finiti proprio a causa dell'innalzamento della durezza che ne consegue.



Figura 27. Tipico forno per indurimento

Per le leghe 5N si procede riscaldando gli oggetti a 235 °C, mantenendoli a questa temperatura per un tempo che varia tra i 60 ed i 180 minuti in funzione del valore di durezza che si desidera raggiungere; Salin utilizza come standard di durata per questo tipo di trattamento 150 minuti, come mostrato in Figura 28.

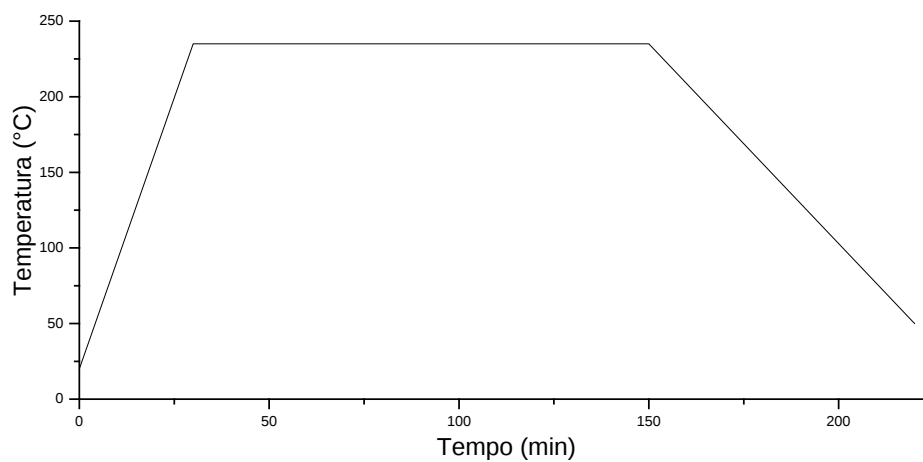


Figura 28. Andamento della Temperatura del forno in funzione del tempo nel trattamento di invecchiamento

4 STRUMENTAZIONE

Una buona conoscenza delle caratteristiche microstrutturali delle leghe per oreficeria è sempre necessaria, sia per impostare correttamente i cicli di lavorazione che per individuare le cause dei difetti, spesso di non facile comprensione. Queste considerazioni sono valide sia nel caso della lavorazione meccanica delle leghe che per il colaggio a cera persa o per colata continua.

In tale capitolo vengono illustrate le tecniche di analisi utilizzate nella caratterizzazione microstrutturale delle leghe in esame. In particolare si è utilizzato: il microscopio ottico per confrontare le diverse dimensioni dei grani, il microdurometro Vickers per valutare la microdurezza, il microscopio elettronico a scansione (SEM) per avere immagine della morfologia e un'analisi chimica puntuale (tramite analisi EDS) e infine la diffrazione ai raggi X (XRD) per individuare le fasi presenti e gli eventuali intermetallici.

4.1 Microscopia ottica metallografica

L'insieme dei “costituenti strutturali”, la loro disposizione, forma e dimensione definiscono la struttura di un materiale metallico che può essere osservata al microscopio ottico metallografico.

Per poter essere osservati al microscopio ottico i campioni devono essere adeguatamente preparati. In particolare sono necessarie le fasi di:

- Levigatura per spianare meccanicamente la superficie da analizzare. Essa viene eseguita a umido con carte abrasive di granulometria decrescente, utilizzando una lappatrice.
- Lucidatura meccanica (con un disco rotante coperto da un panno morbido, intriso di una sospensione di un abrasivo in un liquido lubrificante), chimica o elettrochimica. Tale fase è di grandissima importanza perché permette di ottenere la finitura superficiale necessaria all'osservazione al microscopio con l'eliminazione dei residui strati di metallo alterato dalle precedenti operazioni. In questo caso è stata realizzata una lucidatura meccanica.
- Attacco chimico o elettrochimico. Questa operazione viene effettuata sul campione lucidato allo scopo di mettere in evidenza, per mezzo del contrasto ottico, la struttura (cioè il bordo dei grani), la presenza di fasi diverse, la precipitazione di certi costituenti a bordo

grano. Il campione non attaccato si presenta infatti nell'immagine al microscopio come perfettamente lucido e non si vede nulla, se non le inclusioni non metalliche e le fratture. L'attacco aggredisce alcuni costituenti specifici (ad esempio discioglie il bordo grano più velocemente dei grani stessi) e permette così di individuare questi ultimi al microscopio. La scelta del tipo di attacco dipende fortemente dal tipo di metallo che si va ad osservare.

Un microscopio ottico è costituito essenzialmente da:

1. Una sorgente di illuminazione. La luce proveniente dalla lampada, focalizzata da una lente o da un sistema di lenti, deve essere deviata in modo tale da diventare coassiale con l'obiettivo; per ottenere questo si usa tipicamente uno specchio semitrasparente o un prisma. E' importante che l'illuminazione sia intensa e uniforme sulla porzione di superficie da osservare.
2. Un obiettivo. L'obiettivo è un sistema che ha la funzione di ricevere i raggi luminosi riflessi dalla superficie del campione e formare un'immagine reale ingrandita.
3. Dei filtri per eventualmente eliminare lunghezze d'onda non adatte agli obiettivi e comunque per eliminare le lunghezze d'onda maggiori, come il rosso, per non abbassare il potere risolutivo.
4. Un oculare. E' il sistema di lenti al quale si avvicina l'occhio per compiere l'osservazione.

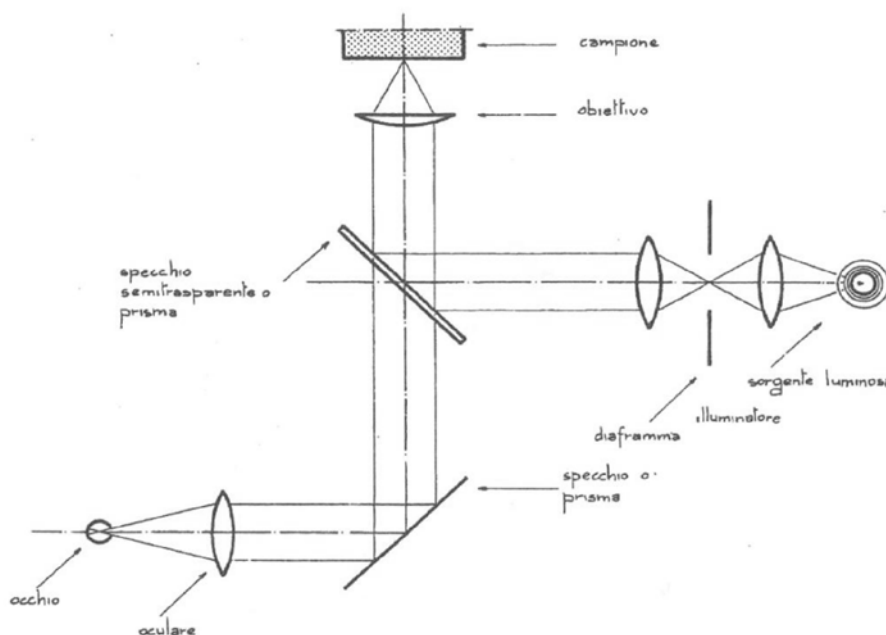


Figura 29. Schema microscopio ottico

In un microscopio ottico l'ingrandimento, definito come il rapporto tra la distanza tra due punti dell'immagine e la distanza tra gli stessi due punti misurata sulla superficie del campione, è compreso tra 50 e 1000. Si determina eseguendo il prodotto tra gli ingrandimenti dell'obiettivo e dell'oculare. Importanti parametri sono anche:

- L'apertura angolare α definita come il semiangolo formato dal cono di raggi che dalla superficie dell'oggetto entrano nella lente. Tipicamente si ha che $10^\circ < 2\alpha < 140^\circ$.
- L'apertura numerica NA di una lente definita come:

$$NA = n \sin \alpha \quad (3)$$

dove α è l'apertura angolare e n l'indice di rifrazione del mezzo posto tra l'oggetto e la lente (0,95 per obbiettivi in aria).

- Il potere risolutivo. Esso si definisce come la minima distanza tra due punti dell'oggetto distinguibili e può essere calcolato come:

$$d = 0,61 * \frac{\lambda}{NA} \quad (4)$$

Nell'espressione λ è la lunghezza d'onda della luce incidente e variandola si cambia il potere risolutivo. Dal momento che l'occhio umano può distinguere due punti solo se distano almeno 0,2mm e che il potere risolutivo dei normali microscopi ottici non scende sotto i 2000 Å l'ingrandimento massimo ottenibile con un microscopio ottico è:

$$l_{max} = \frac{d_{immagine}}{d_{oggetto}} = \frac{0,2mm}{2000\text{\AA}} = 1000 \quad (5)$$

- La profondità di campo che è la massima distanza tra due diversi punti dell'oggetto contemporaneamente a fuoco. Essa si può calcolare come:

$$PC = \frac{K}{l * NA} \quad (6)$$

con K costante.

- Le aberrazioni ottiche, che sono difetti dei sistemi ottici, indipendenti dalla perfezione costruttiva delle lenti, ma conseguenza diretta delle leggi della riflessione e di rifrazione della luce su superfici sferiche.

Il microscopio ottico utilizzato nelle analisi in questo lavoro di tesi è quello in dotazione presso il Dipartimento di Processi Chimici dell'Università degli Studi di Padova ed è un modello Leica DMRE, la macchina fotografica utilizzata per le fotografie dei campioni è una Canon EOS 7D.

4.2 Microdurometro

Il microdurometro è uno strumento destinato a misurare la durezza superficiale dei materiali.

È costituito essenzialmente da un penetratore di diamante che lascia sulla superficie del pezzo un'impronta, accoppiato ad un microscopio ottico provvisto di uno speciale reticolo per determinare le dimensioni dell'impronta stessa.

Oggi sono in uso diverse scale di misura, ognuna delle quali fa riferimento alla propria specifica metodologia. Per i materiali metallici queste sono essenzialmente tre:

- scala Brinell, con penetratore costituito da una sfera di acciaio ad alta resistenza.
- scala Rockwell, a sua volta suddiviso in altre due sotto scale, B e C, usata rispettivamente per metalli morbidi e duri, con differenti penetratori (sfera in acciaio indurito del diametro di 1/16 di pollice e diamante con punta conica con un apertura di 120°). La prova si svolge in tre steps successivi.
- scala Vickers, che permette di testare materiali anche molto duri. Il penetratore è costituito da una piramide a base quadrata con un apertura di 136°. Come per la scala Brinell, il valore di durezza si ricava come rapporto tra la forza esercitata e la superficie dell'impronta.

Concentrandosi sulla scala Vickers, usata in questa ricerca, se si indica il carico in kg, la durezza del materiale è data da

$$HV = \frac{F}{A} \cong 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (7)$$

con F in kg e d in millimetri.

Lo strumento utilizzato è un microdurometro Vickers Leitz Wetzlar.

4.3 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica di caratterizzazione molto importante che viene utilizzata per ottenere informazioni sulla struttura cristallina dei solidi: ad esempio, la determinazione delle costanti di cella, l'identificazione di fasi sconosciute, l'orientazione dei singoli cristalli, la presenza di difetti e tensioni, ecc. Inoltre è applicabile ad ogni tipo di materiale, organico o inorganico, monomerico o polimerico, purché cristallino.

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica non distruttiva utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali cristallini, in polvere e allo stato solido. Mediante questa tecnica analitica si registrano le radiazioni X diffratte da materiali cristallini, cioè aventi struttura ordinata. Ogni materiale produce uno spettro di diffrazione che ne costituisce una sorta di impronta digitale rendendo possibile l'identificazione di un materiale incognito per confronto con un database di spettri di sostanze note. Fondamentalmente la tecnica di diffrazione a raggi X si basa sulla legge di Bragg: quando un fascio di raggi X monocromatici con lunghezza d'onda (lunghezza d'onda della radiazione che viene prodotta da un tubo a raggi X) è incidente su un piano reticolare con un determinato angolo si crea una diffrazione se il cammino dei raggi riflessi dai piani successivi (con una distanza d) è un multiplo della lunghezza d'onda.

Lo studio dell'intensità di diffrazione a vari angoli permette di individuare le simmetrie del cristallo e le dimensioni della sua cella unitaria.

Per le prove è stato utilizzato un diffrattometro Siemens D5000 con lampada Cu-K α .

4.4 Il microscopio elettronico a scansione SEM

Il microscopio elettronico a scansione, o SEM (Scanning Electron Microscope), divenuto commercialmente disponibile nel 1965, è uno strumento molto diffuso ed affermato in un vastissimo campo di applicazioni, grazie soprattutto alla buona risoluzione ad elevati ingrandimenti e alla tridimensionalità topografica della superficie di campioni, anche massivi, opportunamente preparati.

Il SEM sfrutta l'azione di un fascio di elettroni ad alta energia concentrati sulla superficie da analizzare. L'interazione fascio-superficie genera molteplici segnali dai quali, opportunamente analizzati, si possono ricavare, ad esempio, informazioni sulla morfologia, sulla composizione chimica e sulla struttura cristallina.

Il SEM, tramite il fascio di elettroni, esegue una vera e propria scansione di una porzione della superficie che si vuole analizzare e fornisce come output l'intensità dei vari segnali generatisi nelle diverse posizioni della parte analizzata attraverso un'immagine bidimensionale.

Oltre ad una semplice osservazione ad elevati ingrandimenti, il SEM permette anche analisi chimiche puntuali ed estese attraverso il sistema EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Tuttavia, poiché la sonda EDS non distingue in maniera ottimale elementi con peso atomico minore di 11, risulta a volte necessario ricorrere ad un altro tipo di sonda, la WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer), laddove siano da analizzare materiali con elementi leggeri.

In un SEM il fascio di elettroni viene emesso da un filamento per effetto termoionico, accelerato dal campo elettrico esistente tra il filamento stesso (catodo) mantenuto ad un potenziale negativo, e l'anodo (il campione da analizzare) collegato a massa. Il fascio viene focalizzato in una colonna mantenuta sotto vuoto (10^{-5} torr) mediante un sistema a lenti elettromagnetiche, tipicamente due lenti condensatrici e una lente obiettivo, al fine di ottenere un fascio di sezione molto piccola. Le tensioni acceleratrici sono comprese tra 1 e 50 kV, mentre la corrente degli elettroni focalizzati è di circa 10^{-8} - 10^{-7} A.

Il fascio di elettroni scandisce la superficie del campione per effetto di due coppie di bobine di deflessione incorporate nel obiettivo che lo fanno muovere secondo righe parallele successive, permettendo l'esplorazione di una piccola regione del campione (quadrata o rettangolare). Il campione stesso può esser spostato a seconda della zona che si vuole analizzare.

Il segnale che viene emesso durante il bombardamento è raccolto da un rivelatore e la sua intensità è utilizzata per modulare la luminosità dello spot sullo schermo, in perfetta sincronia. Di fatto si ha una mappa puntuale dell'intensità dell'emissione dei diversi punti del campione.

I campioni da analizzare devono esser sufficientemente conduttori o resi tali (tipicamente mediante deposizione per evaporazione di oro o carbonio) al fine di evitare accumuli di cariche sulla superficie che possono disturbare il segnale.

Le immagini al SEM e le analisi EDS di questa ricerca sono state effettuate con un Cambridge Stereoscan 440 SEM, equipaggiato con microsonda Philips PV 800 EDS.



Figura 30. Immagine del SEM presso il Dipartimento

5 RISULTATI SPERIMENTALI

5.1 Ricottura

Innanzitutto è stata analizzata la microstruttura e la microdurezza di campioni prelevati dopo la fusione, dopo la prima laminazione, dopo la ricottura nel forno a nastro, dopo la seconda laminazione e dopo la successiva laminazione e seguente ricottura (sempre eseguita in forno a nastro) prima di passare alle macchine di tranciatura e stampatura.

Si sono inoltre analizzati diversi tipi di fusioni, la prima di oro certificato al 99,99% con la prelega con formulazione 5N nelle composizioni 75,2% e 24,8% in peso, mentre la seconda utilizzando unicamente sfridi di colorazione 5N. Tale prova è stata effettuata per evidenziare un'eventuale cambiamento nelle lavorazioni successive in termini di caratteristiche meccaniche e in particolare di durezza. Infatti con successive fusioni di materiale riciclato alcuni elementi basso fondenti potrebbero evaporare variando la composizione stessa e le proprietà meccaniche che ci si aspetta dalla lega: un classico esempio di basso fondente contenuto nella lega 5N è lo Zinco, la cui temperatura di fusione è intorno ai 420°C mentre la temperatura di ebollizione è intorno ai 907°C, si ricorda che il bagno fusorio per questo tipo di lega raggiunge i 1090°C. Inoltre la fusione ripetuta di materiale riciclato porta ad un aumento nel bagno degli elementi affinatori di grana, che se in piccola quantità vengono adeguatamente dispersi e agiscono da agenti nucleanti, ma se la quantità diventa superiore al dovuto questi tendono a coalescere creando precipitati infusibili e pregiudicando le caratteristiche meccaniche.

I parametri impostati per il forno a nastro sono: temperatura della camera di 760°C e velocità del nastro di 180mm/min per la prima ricottura e di 300mm/min per la seconda ricottura, pari a un tempo di permanenza nella camera di riscaldamento di 8 minuti e 5 minuti rispettivamente (per un tempo complessivo di trattamento termico, compreso di lento raffreddamento in atmosfera controllata, di 22 minuti e 13 minuti rispettivamente). I vari passaggi di laminazione e ricottura sono riportati in Tabella 10.

Per evidenziare la microstruttura dei provini si è utilizzato un attacco elettrochimico: soluzione di HCl al 20% Molare, differenza di potenziale di 2-2,5V e tempo di attacco tra i 10 e i 15 secondi usando come catodo un filo di platino.

Le micrografie e le durezze sono state effettuate su sezioni trasversali dei laminati. Per le micro-Vickers è stato utilizzato un peso da 100g e un tempo di indentazione di 30 secondi.

Le micro-Vickers dei campioni da prima fusione e da seconda fusione sono riportate in Tabella 12 e Tabella 13 rispettivamente e per un miglior confronto sono graficate in Figura 31.

Tabella 12. Micro-Vickers dei campioni da prima fusione

	Prima fusione									
	Billetta fusa		Dopo prima laminazione		1° laminato ricotto in forno a nastro		Dopo seconda laminazione		2° laminato ricotto in forno a nastro	
	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]
Misurazione 1	28,5	228	24,7	304	31,7	185	24,4	311	30,8	195
Misurazione 2	29,6	212	25,5	285	31,7	185	24,4	311	30,4	201
Misurazione 3	29,4	215	25,0	297	31,6	186	24,5	309	30,7	197
Misurazione 4	29,6	212	26,4	266	31,5	187	23,9	325	30,0	206
Misurazione 5	30,4	201	27,2	251	31,6	186	24,2	317	30,7	197
Media	29,5	214	25,8	281	31,6	186	24,3	315	30,5	199

Tabella 13. Micro-Vickers dei campioni da seconda fusione

	Seconda fusione (sfridi)									
	Billetta fusa		Dopo prima laminazione		1° laminato ricotto in forno a nastro		Dopo seconda laminazione		2° laminato ricotto in forno a nastro	
	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]
Misurazione 1	31,5	187	25,8	279	32,4	177	24,0	322	32,2	179
Misurazione 2	29,3	216	25,3	290	31,0	193	25,0	297	30,9	194
Misurazione 3	31,0	193	25,5	285	30,6	198	24,2	317	29,5	213
Misurazione 4	31,1	192	27,2	251	32,0	181	23,9	325	30,3	202
Misurazione 5	32,2	179	26,1	272	31,5	187	23,8	327	30,7	197
Media	31,0	193	26,0	275	31,5	187	24,2	318	30,7	197

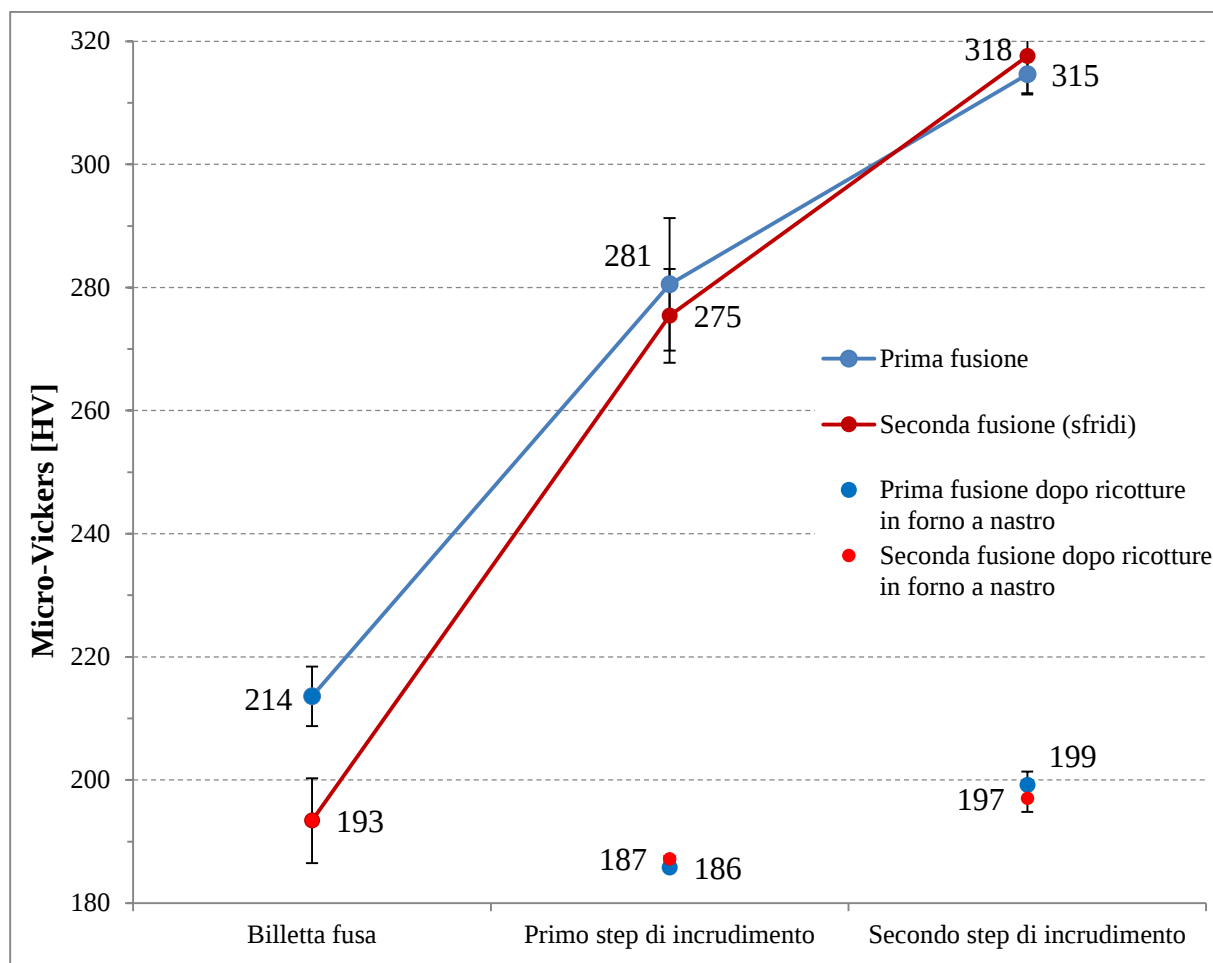


Figura 31. Andamento della microdurezza nei diversi step di lavorazione

Per quanto riguarda la microdurezza non vi sono grandi differenze tra i due tipi di fusione (lega certificata e sfridi), il margine più sensibile lo si ha nelle durezze misurate subito dopo fusione e poi via via i valori tendono ad allinearsi sia dopo incrudimento che dopo ricottura.

Si è quindi passati all'attacco elettrochimico dei campioni e all'analisi della microstruttura al microscopio ottico. Le micrografie sono riportate in Figura 32.

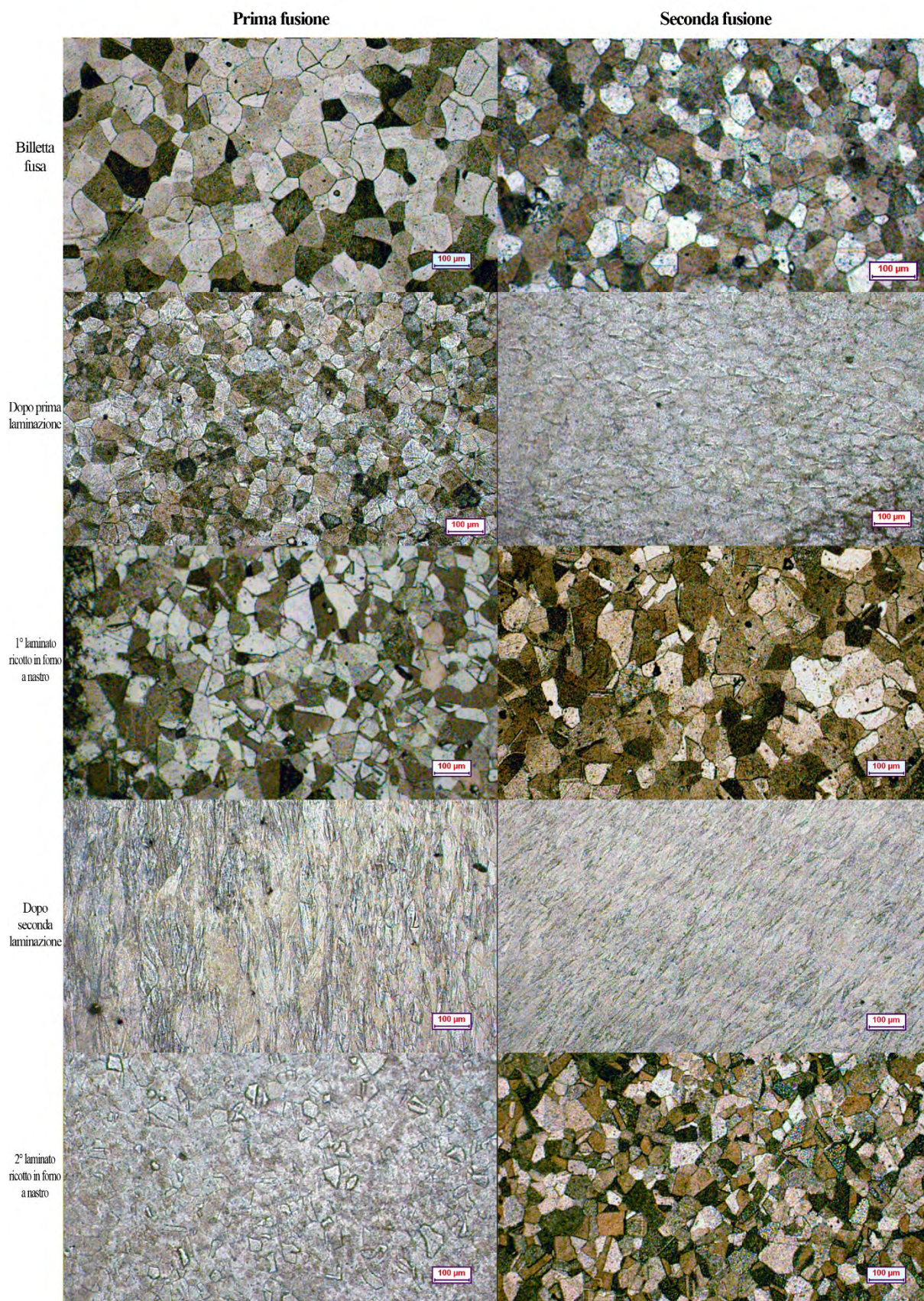


Figura 32. Micrografie comparative ad ingrandimento 100x di campioni di prima e seconda fusione

Come è evidente dalle micrografie, la struttura dopo fusione non presenta struttura dendritica, questo a causa dagli agenti nucleanti presenti nella prelega.

Per quanto riguarda la dimensione della grana cristallina, si ha un affinamento in seguito alla laminazione e ad un relativo accrescimento disomogeneo in seguito a ricottura, come del resto era lecito prevedere. In ogni caso per entrambi i tipi di fusione la struttura cristallina sembra seguire lo stesso andamento, sia in termini di dimensione dei grani sia in termini di distribuzione.

Visto che il tipo di fusione non influenza la durezza e la dimensione della grana cristallina, si è optato per proseguire l'analisi con solo materiale di prima fusione in quanto i risultati ottenuti con la fusione da sfridi sarebbero stati identici.

Si è quindi passati a sostituire i passaggi di trattamento termico di ricottura con quelli di tempra in forno statico basculante (per i parametri impostati si rimanda al Capitolo 3.5.1). Dopo ogni trattamento sono stati prelevati diversi campioni e sono state effettuate prove di micro-Vickers analoghe alle precedenti e medesimo attacco metallografico.

Le micro-Vickers dei campioni temprati in forno statico sono riportate in Tabella 14 e per un miglior confronto sono graficate in Figura 33.

Per visualizzare meglio le differenze, si sono affiancate le microdurezze e le micrografie già riportate dei campioni dopo ricottura in forno a nastro.

Tabella 14. Micro-Vickers dei campioni a diverso trattamento termico

	1° laminato ricotto in forno a nastro		1° laminato temprato in forno statico		2° laminato ricotto in forno a nastro		2° laminato temprato in forno statico	
	Diametro impronta [μm]	Micro- Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro- Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro- Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro- Vickers [HV]
Misurazione 1	31,7	185	32	181	30,8	195	31,7	185
Misurazione 2	31,7	185	31	193	30,4	201	32,1	180
Misurazione 3	31,6	186	30,6	198	30,7	197	30,7	197
Misurazione 4	31,5	187	31,6	186	30,0	206	30,5	199
Misurazione 5	31,6	186	29	221	30,7	197	30,8	195
Media	31,6	186	30,8	195,8	30,5	199	31,2	191,2

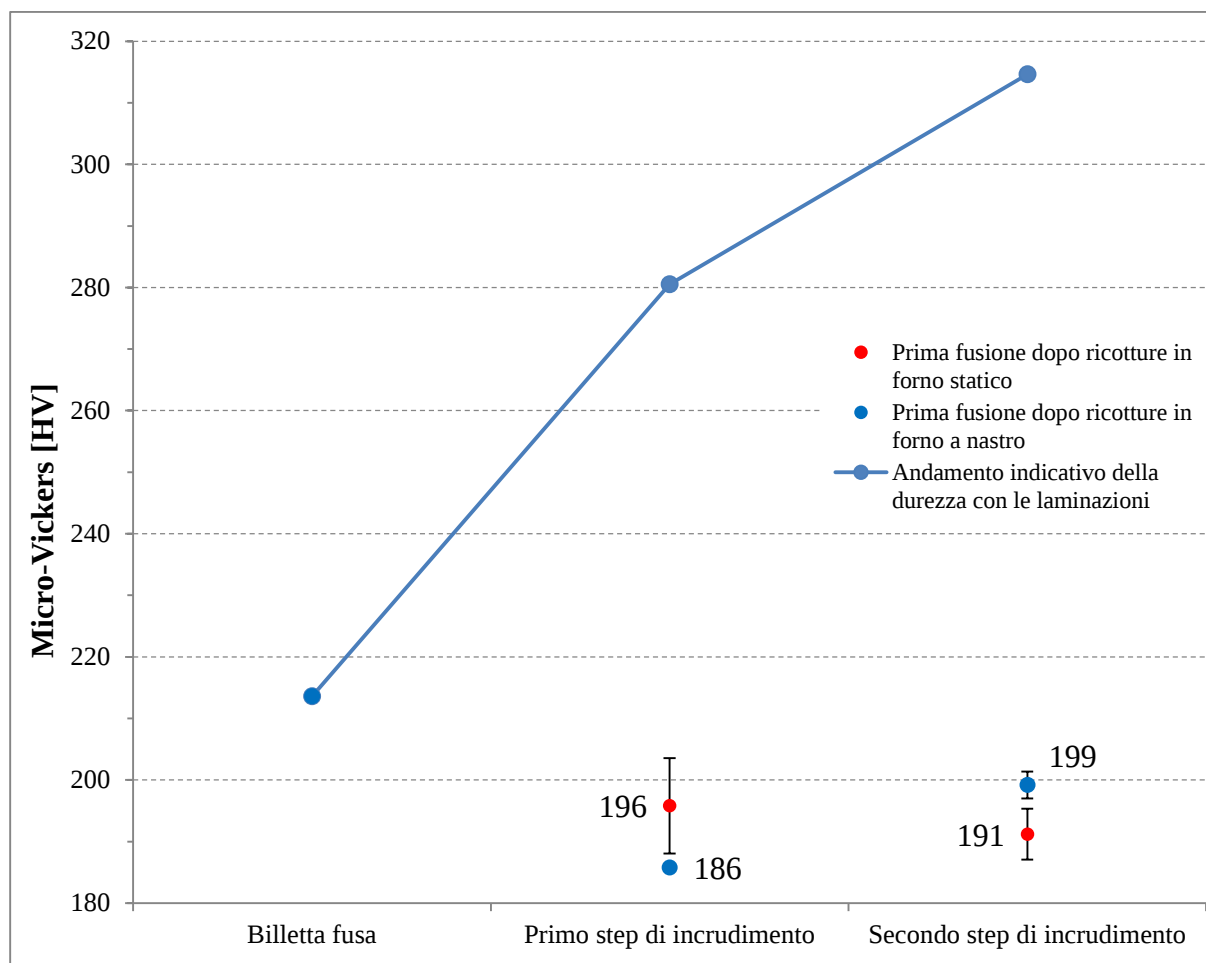


Figura 33. Andamento della microdurezza nei diversi step di lavorazione

Come si evince dal grafico, il trattamento termico di tempra porta più o meno alle stesse durezze del trattamento termico di ricottura. Questo da un lato assicura che anche il trattamento di tempra diminuisce considerevolmente la durezza del materiale incrudito, e dall'altro lato avere durezze così vicine tra trattamento di ricottura e trattamento di tempra consente di non variare i parametri di laminazione o di lavorazione successivi in seguito al tipo di trattamento termico utilizzato. Chiaramente questo aspetto è particolarmente rilevante dal punto di vista dell'applicazione industriale in quanto consente di non modificare l'intero ciclo produttivo in funzione del trattamento termico.

Si è quindi passati all'attacco elettrochimico dei campioni e all'analisi della microstruttura al microscopio ottico. Le micrografie sono riportate in Figura 34.

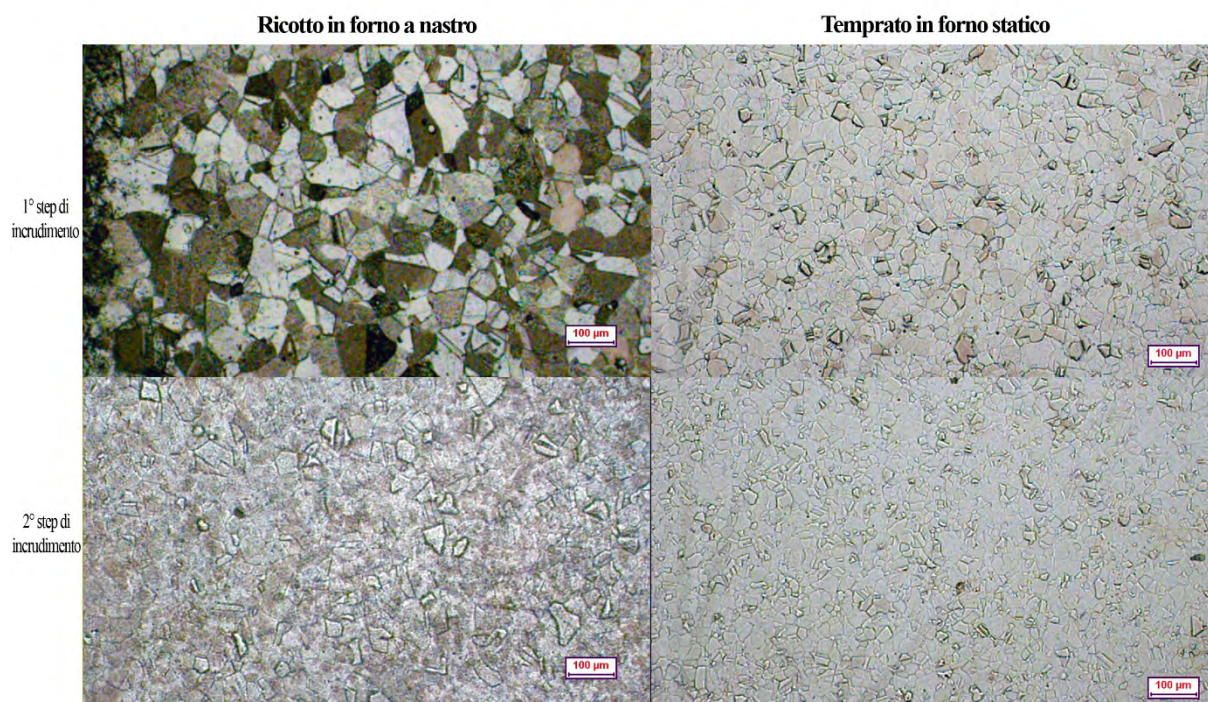


Figura 34. Micrografie comparative ad ingrandimento 100x di campioni ricotti in forno a nastro e campioni temprati in forno statico

Come si evince da Figura 34, vi è quasi un ordine di grandezza di riduzione nella dimensione della grana cristallina tra i campioni trattati con ricottura e campioni temprati, sia dopo primo step di incrudimento, sia dopo secondo step di incrudimento. Inoltre la dimensione della grana cristallina risulta più omogenea nei campioni con trattamento di tempra, segno che non sono avvenuti fenomeni di ricristallizzazione secondaria, a differenza dei campioni ricotti in forno a nastro. Infatti l'elevata temperatura e il tipo di raffreddamento utilizzato nel forno a nastro (lento, in atmosfera inerte) potrebbe aver portato ad una eccessiva ricristallizzazione con conseguente crescita abnorme della grana cristallina.

Grana più fine e omogenea è preferibile in questo tipo di lavorazioni meccaniche e questo porta ad affermare che il trattamento termico di tempra risulta da preferire rispetto al trattamento termico di ricottura. Inoltre dal punto di vista tecnologico questo non porta a variazioni nel successivo ciclo produttivo.

5.2 Indurimento

Per quanto riguarda le fibbie 5N, attualmente Salin non adotta nessun tipo di trattamento termico finale ai propri prodotti.

Come affermano Rainer Süss, Elma Van der Lingen e Lizelle Glaner, esponenti di spicco della Physical Metallurgy Division al MINTEK però

[...] The maximum hardness that can be obtained in the alloy through a combination of heat treatment and cold working, is approximately 290 HV. In the watch industry, an even harder alloy (in excess of 300 HV) is desirable, since it would simplify the final machining of watch cases and could reduce the wear of the final product.

Un trattamento termico di indurimento a fine lavorazione pertanto risulta decisamente consigliabile. In questa successiva fase si è quindi proceduto allo studio di quello che poteva essere un trattamento finale di indurimento adeguato.

Sono state testate due varianti di trattamento termico finale: la prima consiste in un trattamento di invecchiamento in forno ad atmosfera controllata i cui parametri impostati sono riportati in Figura 28, la seconda consiste in un pretrattamento di solubilizzazione delle fibbie con gli stessi parametri e metodi del trattamento di tempra del capitolo precedente seguito da un trattamento di invecchiamento sempre con i parametri riportati in Figura 28.

Questi trattamenti sono stati eseguiti dopo l'ultimo trattamento termico previsto dalla intera scheda tecnica del processo produttivo della fibbia e prima della burattatura e della lucidatura finale.

Le fibbie lucidate e finite comunemente prodotte in azienda sono state prese come Standard per questa analisi. Le fibbie definite come standard sono quindi prive di trattamento di indurimento finale e sono state in precedenza trattate con trattamento di ricottura in forno a nastro.

Le fibbie su cui si sono testati i trattamenti termici finali sono state fibbie prodotte unicamente utilizzando nell'intero processo produttivo trattamenti termici di tempra di soluzione in forno statico al posto di quello previsto da scheda tecnica, cioè il trattamento di ricottura su forno a nastro, questo per cercare di ottimizzare al meglio le caratteristiche complessive del prodotto

e per ottenere una fibbia finita che potesse essere di reale confronto in tutte le fasi con lo standard aziendale. Come si è infatti verificato e detto nel paragrafo precedente il trattamento di tempra di soluzione porta a durezza analoghe alla ricottura in forno a nastro ma consente anche di ottenere una microstruttura più fine ed omogenea.

Le micro-Vickers delle fibbie standard, delle fibbie invecchiate e delle fibbie prima solubilizzate e poi invecchiate sono riportate in Tabella 15 e per un miglior confronto sono graficate in Figura 35.

Tabella 15. Micro-Vickers dei campioni a diverso trattamento termico finale comparati con lo standard aziendale

	Fibbia standard		Fibbia prodotta con tempre in forno statico		Fibbia prodotta con tempre in forno statico + invecchiamento finale		Fibbia prodotta con tempre in forno statico + solubilizzazione e invecchiamento finale	
	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]	Diametro impronta [μm]	Micro-Vickers [HV]
Misurazione 1	27,9	238	28,6	227	25,0	297	25,7	281
Misurazione 2	27,7	242	30,3	202	25,0	297	23,5	336
Misurazione 3	28,5	228	30,0	206	24,7	304	25,0	297
Misurazione 4	29,0	221	28,1	235	24,4	311	23,5	336
Misurazione 5	28,9	222	29,4	215	25,0	297	25,3	290
Media	28,4	230	29,3	217	24,8	301	24,6	308

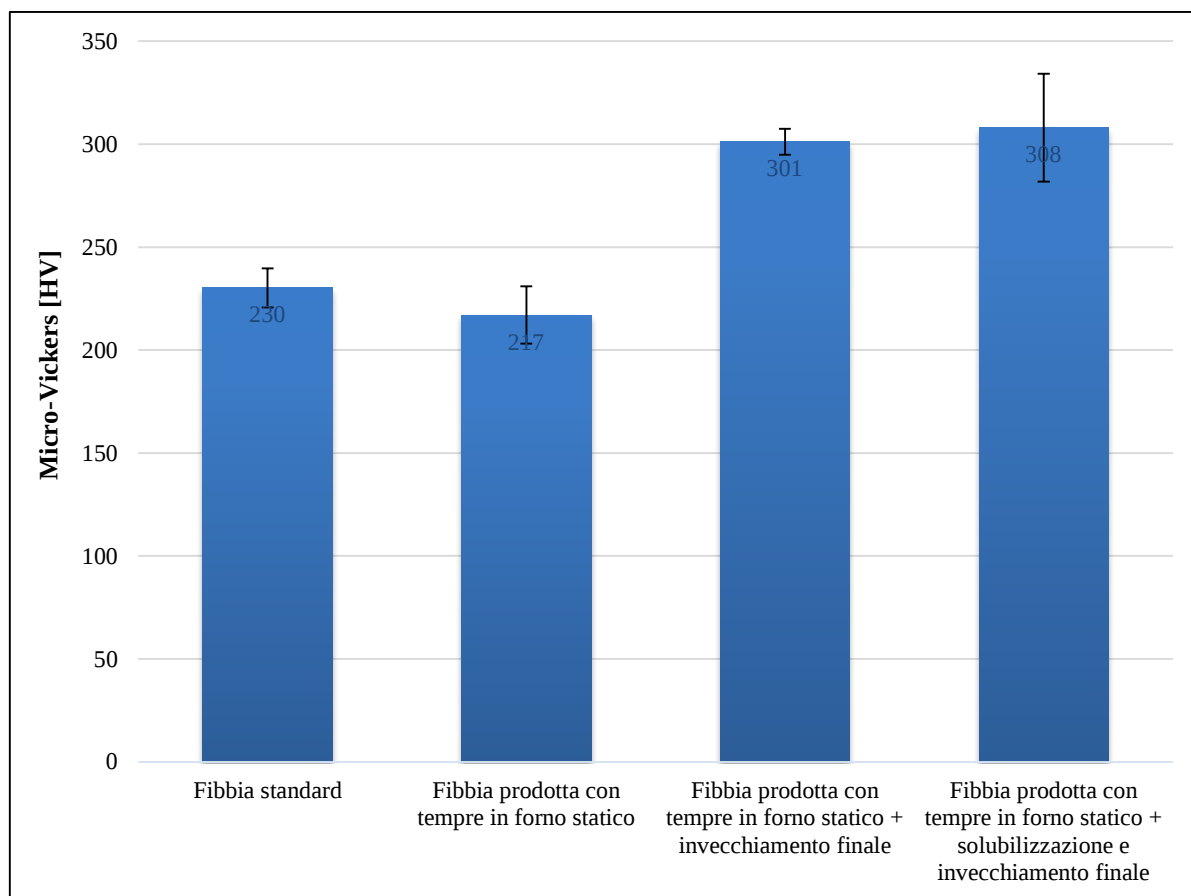


Figura 35. Istogramma che compara le diverse durezze raggiunte dalle varie fibbie analizzate

Come si rende evidente dall'istogramma, vi è un significativo incremento della durezza in seguito ai trattamenti di invecchiamento rispetto allo standard, nello specifico risulta leggermente maggiore la durezza raggiunta dalle fibbie solubilizzate ed indurite, anche se la deviazione standard mostra un più ampio intervallo di variabilità dei dati.

La durezza maggiore delle fibbie standard rispetto a quelle prodotte unicamente utilizzando trattamenti termici di tempra di soluzione è forse da attribuire al fatto che queste ultime presentano una microstruttura con un'unica fase disordinata presente, mentre le fibbie standard presentano una microstruttura con la presenza di qualche fase secondaria ordinata e intermetallico, formatasi a causa del tipo di trattamento termico eseguito, che ne aumentano la durezza.

Si è quindi passati all'attacco elettrochimico delle diverse fibbie e all'analisi della microstruttura al microscopio ottico. Le micrografie sono riportate in Figura 36.

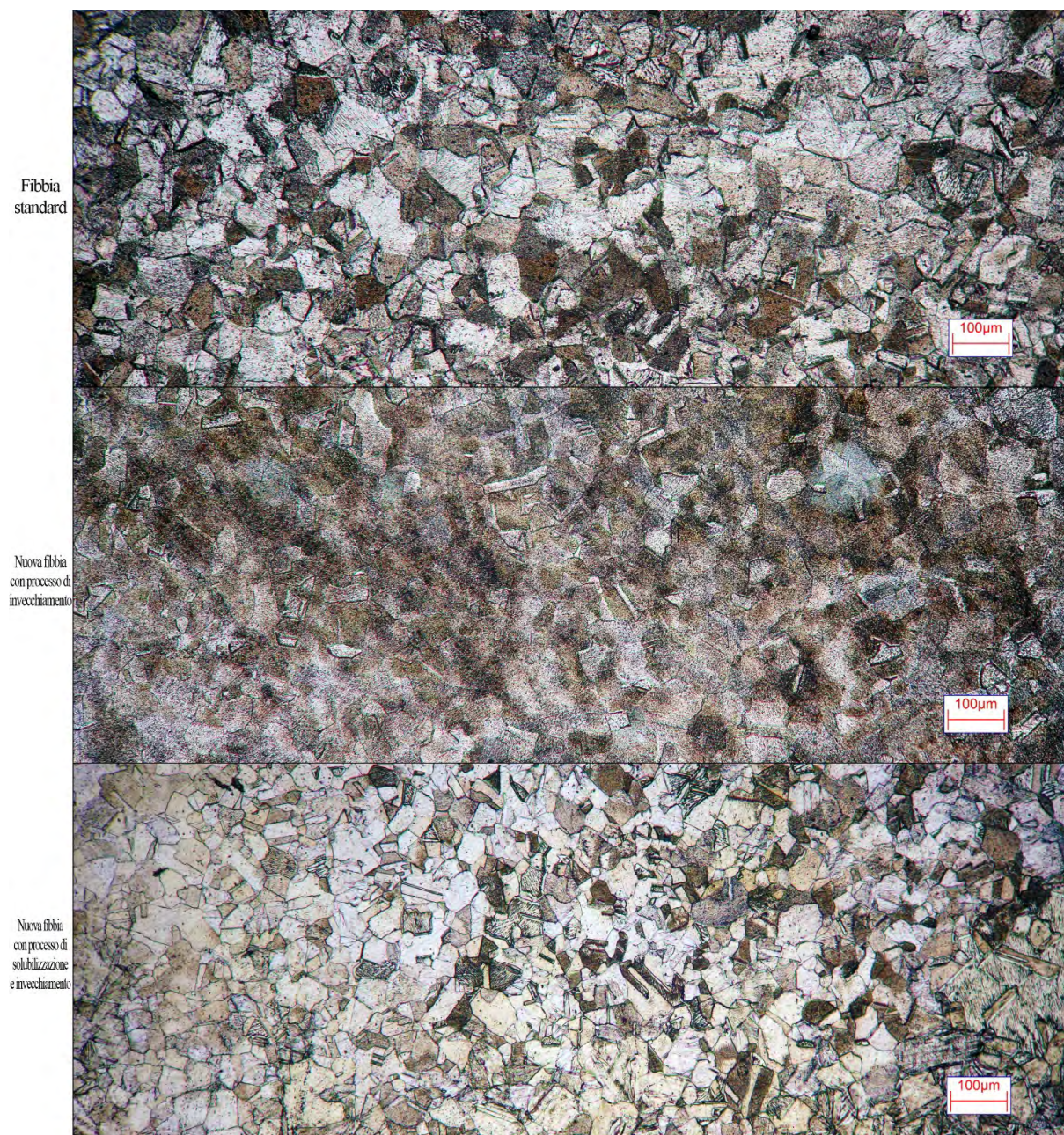


Figura 36. Micrografie comparative ad ingrandimento 100x di campioni con diversi trattamenti termici finali

Le micrografie mostrano come la fibbia standard presenti una microstruttura disomogenea e con grana di dimensione mediamente superiore rispetto alle fibbie invecchiate: quindi si rende evidente come i trattamenti termici di tempra di soluzione utilizzati nel nuovo processo produttivo mantengano una dimensione di grana significativamente inferiore rispetto allo standard e che questa dimensione venga mantenuta anche in seguito ai trattamenti termici di invecchiamento finali. Per quanto riguarda le due modalità di indurimento, non si evidenziano particolari differenze tra i due processi, se non una maggiore omogeneità nella dimensione media della grana nelle fibbie anche solubilizzate.

Si può quindi affermare che i trattamenti finali di indurimento portano come previsto a migliorare le caratteristiche meccaniche (durezza) e consentono di mantenere una microstruttura con grana fine ed omogenea.

Per valutare l'effettiva presenza di fasi secondarie e intermetallici è stata effettuata sui vari campioni un'analisi XRD. L'obiettivo è capire se effettivamente il trattamento di tempra porti ad un prodotto privo di seconde fasi o intermetallici o quanto una ricottura in forno a nastro porti alla formazione di tali seconde fasi ordinate e intermetallici. Inoltre si vuole valutare la capacità e l'entità che il trattamento di invecchiamento ha nel creare fasi secondarie e intermetallici sulle fibbie trattate.

In Figura 37 si riporta il pattern XRD delle fibbie analizzate.

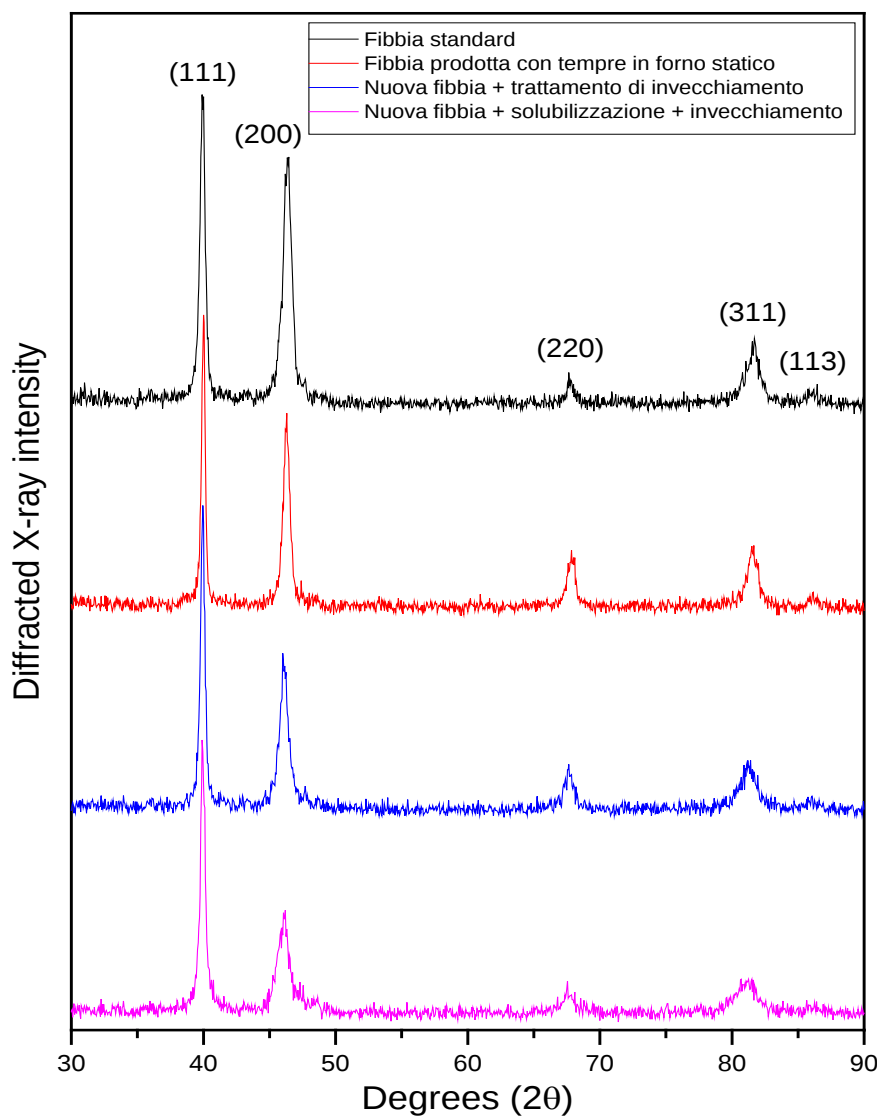


Figura 37. Pattern XRD delle diverse fibbie analizzate

Dall'analisi dei pattern non risulta possibile individuare trasformazioni ordine - disordine in quanto queste dovrebbero portare alla formazione di picchi aggiuntivi che in questo caso non sono osservabili. Per renderli evidenti bisognerebbe ricorrere ad analisi con altre lampade e operando con analisi più lente.

Si può comunque affermare che in alcuni campioni si osserva un allargamento dei picchi, questo è causato dalla presenza di grana più fine, confermando quanto visto nelle precedenti micrografie.

È da considerare come utile strumento di analisi anche la componente umana: infatti in Salin la lucidatura finale è unicamente fatta a mano da 12 operaie specializzate. Queste nel corso dello studio hanno presentato in maniera empirica i problemi che scientificamente sorgevano, e sono state fonte di conferme e di verifica. Con l'introduzione del processo di tempra in forno statico si sono accorte subito del cambiamento, non positivo, in quanto la fibbia risultava più complicata da lucidare perché tendeva ad arrotondare i bordi, prova del fatto della minor durezza della fibbia, ma la "sentivano" più omogenea, probabilmente a causa della sola fase disordinata presente nel materiale.

La prova di lucidatura con fibbia indurita invece è stata un successo: nonostante i tempi per lucidarla si allungassero, questa non tendeva a stondarsi nei bordi e, in particolare per le fibbie solubilizzate prima di indurimento, risultavano molto omogenee, a detta loro le migliori fibbie che avessero mai lucidato.

5.3 Inclusioni

Per quanto riguarda le analisi delle inclusioni non metalliche presenti sulle superfici finite e lucidate di alcuni prodotti (in particolare fibbie e casse, Figura 38) è stata effettuata una verifica al SEM con EDS.

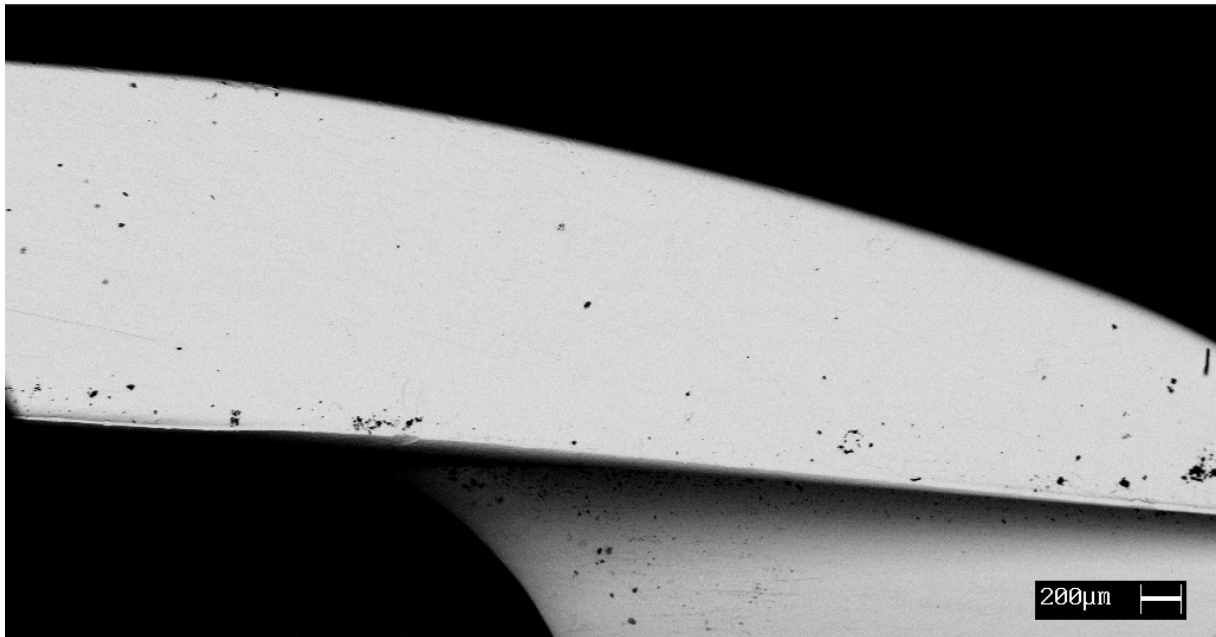


Figura 38. Lato di fibbia affetta da inclusioni

Dall'analisi degli spettri EDS si evidenzia che tre impurezze su quattro analizzate sono composte principalmente da Tungsteno. Foto e spettri sono riportati in Figura 39.

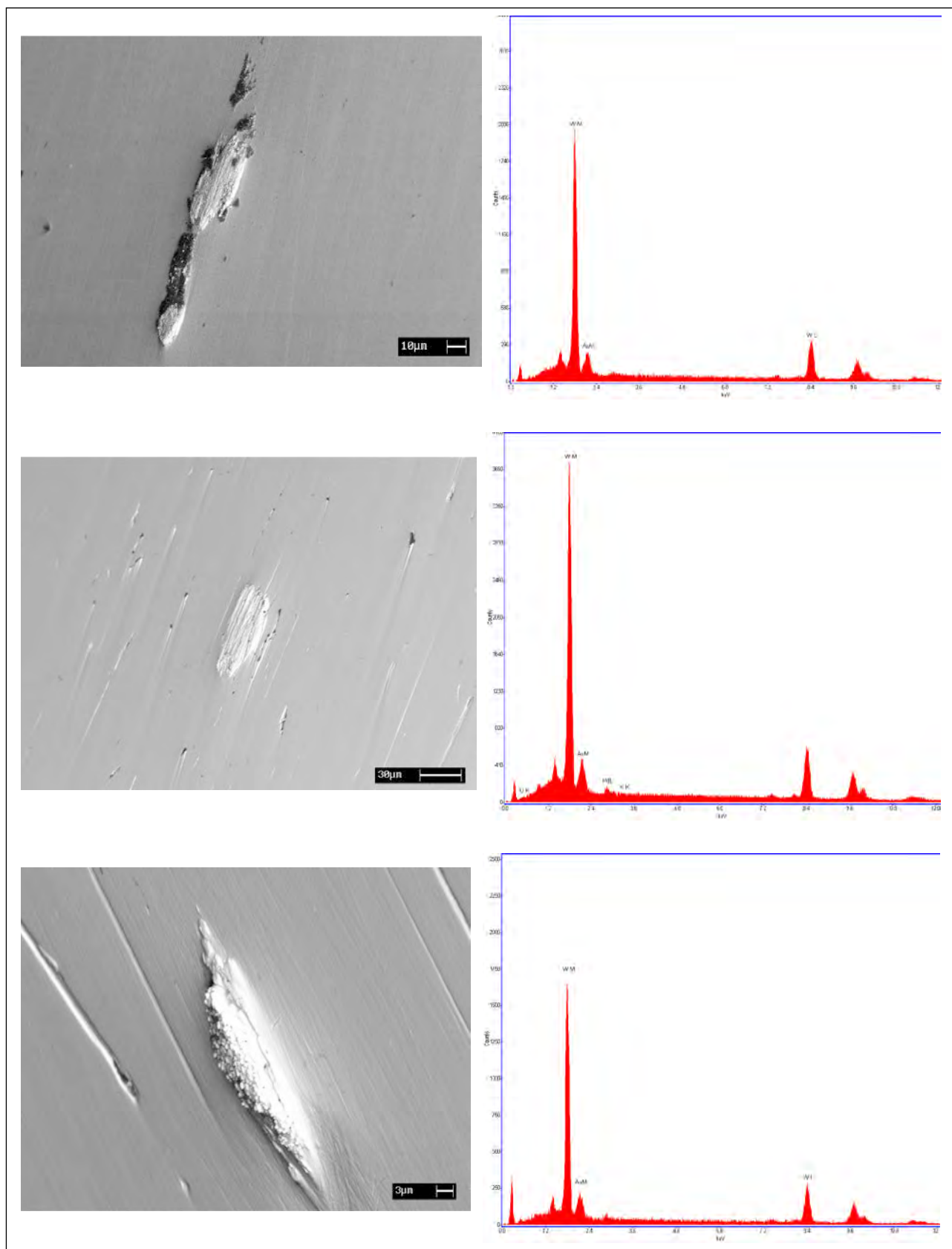


Figura 39. Foto al SEM e spettri EDS delle diverse impurezze analizzate

Mentre le altre impurezze (presenti in numero minore) sono composte da Alluminio e Ossigeno (ossido di Alluminio). Foto e spettri sono riportati in Figura 40.

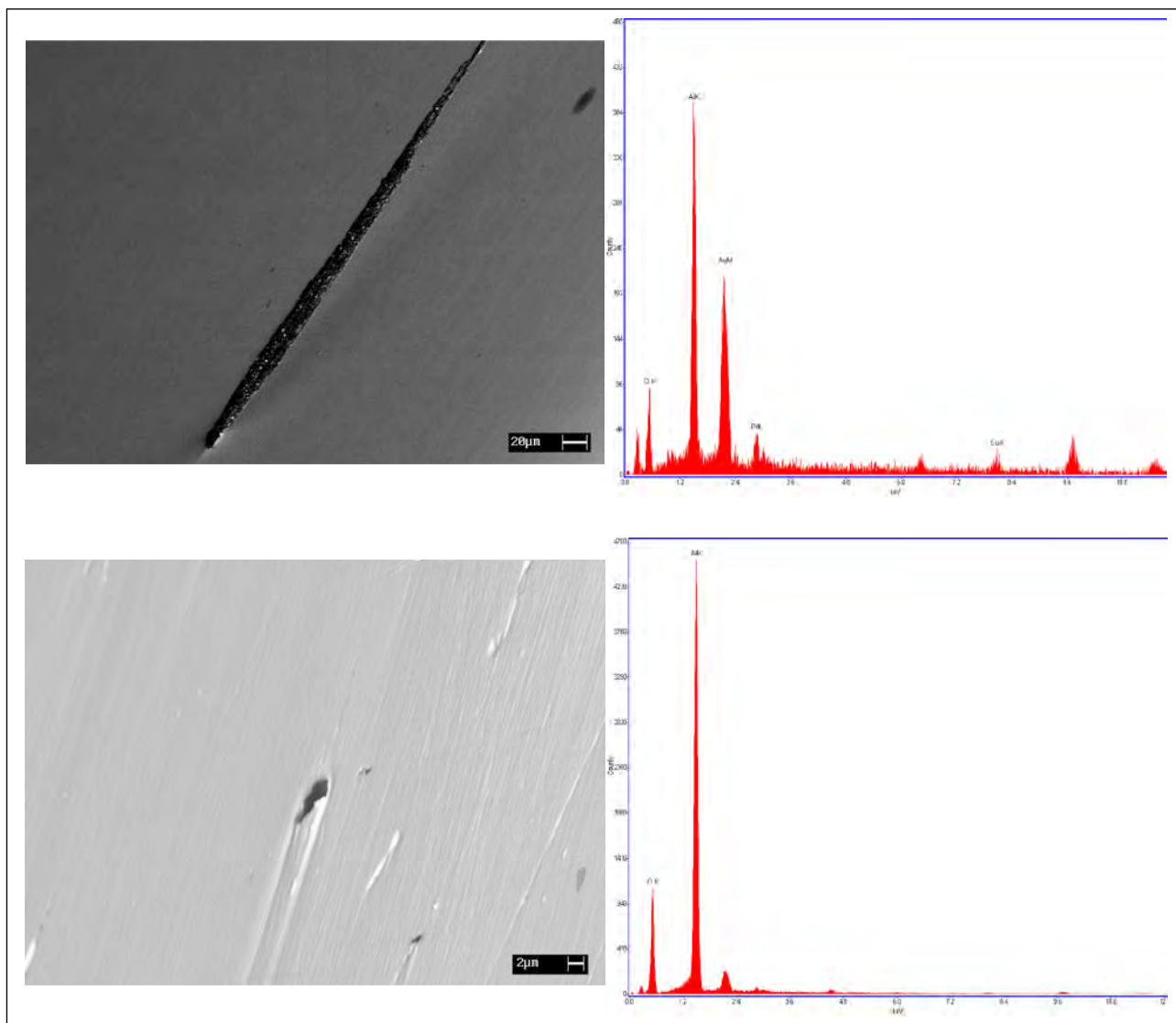


Figura 40. Altre foto al SEM e spettri EDS delle diverse impurezze analizzate

Per quanto riguarda le prime tre impurezze considerate sono probabilmente derivanti da una cattiva lavorazione alle macchine utensili, il tungsteno infatti è generalmente presente negli utensili/inserti delle macchine che lavorano per asportazione di truciolo (widia o carburo di tungsteno): tale impurezze possono essere causate da inserti di scarsa qualità o da inserti troppo usurati che “perdono” piccole quantità di materiale che va quindi a incastrarsi nel metallo in fase di lavorazione.

Da verificare comunque se le carte abrasive utilizzate in lappatura contengono particelle abrasive di tungsteno, in quanto l’ultima lavorazione prima della lucidatura è data proprio da

tali carte abrasive, che se di scarsa qualità o troppo usurate possono perdere anche loro particelle di abrasivo che vanno ad incastrarsi nel materiale in fase di lavorazione. Dalla lettura delle schede tecniche comunque le carte sembrano essere formate solo da grana di Zirconia oppure da Allumina quindi con ogni probabilità le impurezze di tungsteno sono dovute alla lavorazione con macchine utensili.

Le carte sono invece presumibilmente la causa degli altri 2 difetti riscontrati, appunto perché contenenti allumina: però dalle foto non sembrano essere presenti inclusioni, ma solo concavità riempite da pasta di allumina (usata in lucidatura per portare a finitura a specchio la superficie), segno che precedentemente erano sede di impurità che sono “saltate via” in lucidatura oppure è la stessa pasta (o grani delle carte) ad averle create.

È invece probabilmente da scartare l’ipotesi che tali impurezze arrivino dalla fusione, in quanto gli sfridi da macchine utensili non vengono utilizzati direttamente come materiale da riciclo nelle fusioni ma vengono fusi a parte e portati ad affinare.

6 CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi ha avuto come punto di partenza l'analisi delle Non Conformità che l'azienda orafa Salin di Longare (VI) constata nella produzione dei propri prodotti. Proprio dalla necessità da un lato comprendere le cause di tali problematiche e dall'altro di risolverle nasce infatti la collaborazione tra l'azienda e il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova.

Dall'analisi delle Non Conformità riscontrate nel corso di un periodo di circa due mesi lavorativi si è riscontrato che la maggior parte dei difetti ruota intorno al reparto di lucidatura, in particolare difetti di strisci, segni di spazzola, aloni, inclusioni superficiali e l'insorgenza della cosiddetta "buccia d'arancia".

Si è quindi passati ad analizzare come tali difettosità possano essere risolte od attenuate, agendo a monte del problema stesso.

Un trattamento termico di tempra di soluzione in forno statico sostitutivo al trattamento di ricottura su forno a nastro porta ad ottenere prodotti con dimensione di grana mediamente molto più fine e omogenea, portando comunque alla durezza necessaria alle successive lavorazioni meccaniche. Il cambiamento di trattamento termico risolve in questo modo il difetto da buccia d'arancia, riscontrato in azienda per un difettoso trattamento di ricottura che portava al termine della lavorazione prodotti con dimensione di grana disomogenea e fortemente ingrossata. Portando inoltre a durezza analoghe il nuovo trattamento termico non richiede modifiche sostanziali nelle fasi successive di lavorazione. Inoltre il vecchio trattamento termico, eseguito in forno a nastro e con lento raffreddamento, portava alla formazione di seconde fasi e intermetallici che rendevano il materiale più duro e meno lavorabile, quindi meno adatto alle successive lavorazioni, aspetto anche questo risolto con l'introduzione del nuovo trattamento di tempra in soluzione.

L'introduzione poi di un trattamento termico finale di indurimento porta ad ottenere un prodotto di circa 90HV più duro rispetto allo standard prodotto, in particolare un trattamento termico di solubilizzazione seguito da un trattamento termico di invecchiamento risulta ideale per mantenere inalterate le caratteristiche microstrutturali acquistate con i trattamenti termici e

le lavorazioni precedenti. I problemi di strisciatura, segni spazzola, incisione consumata e spigoli stondati che sono imputabili ad un prodotto che in fase di lucidatura presenta non adeguate caratteristiche meccaniche in questo modo sono stati risolti, portando a prodotti che non tendono a stondarsi o a strisciarsi. Inoltre la grana più fine e omogenea rende il prodotto più facilmente lucidabile.

In questo modo, riducendo o addirittura eliminando i difetti sopra descritti variando unicamente i tipi di trattamenti termici utilizzati, si ottiene una riduzione delle Non Conformità di circa il 75%, a tutto vantaggio della qualità dei pezzi finiti e del tempo necessario per riprendere quelli difettosi.

Non sono stati presi in considerazione i tempi di produzione con il nuovo ciclo proposto, la fattibilità del nuovo processo e la sua reale applicazione su scala industriale sarà la parte successiva del progetto.

Ritengo comunque che per un'azienda orafa e più in generale un'azienda che voglia puntare più sulla qualità del prodotto che sul numero di pezzi, la scelta di innovarsi nel senso di aumentare la qualità stessa dei prodotti sia la direzione da prendere.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] Autori Vari, *Grande dizionario enciclopedico UTET volume XV*, UTET, 1989, pp 69-73
- [2] Bonollo F., *Le leghe preziose*, dispense del corso di Applicazioni industriali metallurgiche, Università di Padova
- [3] Grimwade M., *Guida alla comprensione dei diagrammi di stato delle leghe: loro uso nella produzione di gioielleria – Parte 2*, Gold Technology, N. 30, 2000
- [4] Nicodemi W., Mapelli C., *Archeometallurgia*, AIM, 2009
- [5] Cristian Cretu and Elma van der Lingen, *Coloured Gold Alloys*, Gold Bulletin, December 1999, Volume 32, Issue 4, pp 115-126
- [6] Nicodemi W., *Metallurgia: Principi generali*, Zanichelli, 2004
- [7] *Phase Diagrams of Binary Gold Alloys*, eds. H. Okamoto and T.B. Massalski, ASM International, Metal Park, OH, 1987
- [8] Prince A., Raynor G.V., Evans D.S., *Phase diagrams of ternary gold alloys*, Brookfield, Vt: the Institute of metals, 1990.
- [9] John Hennig, *Phase Transformations in 18-Carat Gold Alloys Studied by Mechanical Spectroscopy*, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, THÈSE NO 4635 (2010)
- [10] W.S. Rapson, *The Metallurgy of the Coloured Carat Gold Alloys*, Gold Bulletin, 1990, 23 (4), 125-133
- [11] Normativa Europea EN 28654
- [12] A.S. McDonald and G. H. Sistare, *The Metallurgy of some Carat Gold Jewellery Alloys*, Gold Bulletin, 1978, 11 (3), 66-73
- [13] Rainer Süß, Elma van der Lingen and Lizelle Glaner, *18 carat yellow gold alloys with increased hardness*, Gold Bulletin, September 2004, Volume 37, Issue 3-4, pp 196-207

- [14] Katsuhiro Yasuda, *Age-hardening and related phase transformations in dental gold alloys*, Gold Bulletin, December 1987, Volume 20, Issue 4, pp 90-103
- [15] J.H. Hollomon and D. Turnbull, *Nucleation*, Prog. Met. Phys. Vol 4, 1953, p 333
- [16] C.J. Smithells, *Metal reference book*, Butterworth, Londra, 1962
- [17] N.J. Petch, *The Cleavage Strength of Polycrystals*, J. Iron Steel Inst. London, Vol. 173, 1953
- [18] W. Seith, *Diffusion in Metallen*, Springer-Verlag, Berlino, 1955
- [19] <http://www.progold.com/>
- [20] Antonio Barcellona, *Tecnologie generali dei materiali*, Seconda Edizione, Ed. EVerus, Palermo, 2005
- [21] *Saggio e raffinazione della gioielleria in oro*, World Gold Council, Londra, 1997
- [22] Dr Christopher W. Corti, *Saggio della gioielleria in oro – Scelta del metodo*, World Gold Council, Londra, Inghilterra
- [23] Enrica Ricci e Ruda Novakovic, *Leghe auree e loro tecnologie di lavorazione*, manuale collana P.R.O.Art, Consiglio Nazionale delle Ricerche
- [24] Ullmann, *Encyclopedia of industrial chemistry*, ed. VCH
- [25] E.O. Hall, *The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results*, Proc. Phys. Soc., Londra, vol. 64, p. 747, 1951