

# **UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

**DIPARTIMENTO DI INNOVAZIONE MECCANICA E GESTIONALE**

**TESI DI LAUREA IN**

**INGEGNERIA DEI MATERIALI**

(Laurea Triennale DM 509/99 – Curriculum Materiali)

## **RESISTENZA AL TARNISHING DI LEGHE D'ARGENTO MEDIANTE COMPARAZIONE ELETTROCHIMICA**

*Relatore: Dott. Irene Calliari*

*Correlatore: Dott. Riccardo Bertoncello*

**Laureando: FRANCESCO SPONZA**

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011



*Agli angeli che da lassù ci proteggono...*



# Riassunto

In questo studio si voleva valutare la possibilità di differenziare tramite tecniche elettrochimiche il comportamento di una lega d'argento resistente al fenomeno del tarnishing (Argentium® Original) rispetto a un classico Argento Sterling.

Si tratterà quindi di una indagine esplorativa, che descriva i materiali, il fenomeno ed i principali test chimici utilizzati per simularlo, valutando gli aspetti principali di questi ultimi, ed evidenziandone come limite principale i lunghi tempi di prova e la non oggettività.

Si è cercata quindi la fattibilità di utilizzo di queste tecniche elettrochimiche come test rapido per la valutazione delle proprietà di resistenza di una lega d'argento ai principali agenti chimici (idrogeno solforato in primis).



# Indice

<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>11</b>
<b>CAPITOLO 1.....</b>	<b>14</b>
<b>Gli Elementi.....</b>	<b>14</b>
1.1 L'ARGENTO.....	14
1.1.1 Storia .....	14
1.1.2 Proprietà Generali .....	15
1.1.3 Estrazione .....	16
1.1.4 Impieghi Principali .....	16
1.1.5 Precauzioni ed Effetti sulla Salute .....	18
1.2 IL RAME .....	18
1.2.1 Proprietà Generali e Produzione .....	18
1.2.2 Applicazioni .....	19
1.3 LEGHE ARGENTO-RAME .....	19
1.3.1 Proprietà Meccaniche .....	20
1.3.2 Proprietà Elettriche.....	21
1.3.3 Proprietà Chimiche.....	21
1.3.4 Trattamenti Termici.....	22
1.4 IL GERMANIO .....	22
1.5 LEGHE ARGENTO – RAME – GERMANIO .....	23
<b>CAPITOLO 2.....</b>	<b>26</b>
<b>Strumentazione Analitica.....</b>	<b>26</b>
2.1 MICROSCOPIO METALLOGRAFICO OTTICO .....	26
2.1.1 Elementi di base del microscopio metallografico ottico .....	27
2.1.1.1 Sorgenti luminose.....	27

2.1.1.2 Condensatore .....	27
2.1.1.3 Diaframmi .....	27
2.1.1.4 Illuminatori .....	27
2.1.1.5 Filtri .....	27
2.1.1.6 Obiettivi .....	28
2.1.1.7 Oculari .....	29
2.1.2 Ingrandimento e potere risolutivo lineare .....	29
2.2 IL COLORIMETRO .....	29
2.2.1 Il colore .....	29
2.2.2 Lo strumento .....	31
2.3 ICP .....	33
2.3.1 Aspetti Generali .....	33
2.3.2 Lo Strumento .....	35
<b>CAPITOLO 3.....</b>	<b>38</b>
<b>Il Tarnishing.....</b>	<b>38</b>
3.1 ASPETTI GENERALI.....	38
3.2 PREVENZIONE .....	40
3.2.1 Fattori metallurgici .....	41
<b>CAPITOLO 4.....</b>	<b>44</b>
<b>Test Chimici .....</b>	<b>44</b>
4.1 ASPETTI GENERALI.....	44
4.2 TEST DI TARNISH – ZOLFO.....	48
4.3 TEST DI TARNISH – CLORO .....	49
4.4 TEST DI TARNISH – SUDORE .....	51
4.5 TEST DI TARNISH – UV .....	52
4.6 TEST DI TARNISH – SALIVA.....	54

<b>CAPITOLO 5.....</b>	<b>56</b>
<b>Test Elettrochimici .....</b>	<b>56</b>
5.1 TERMODINAMICA E CINETICA ELETTROCHIMICA.....	56
5.2 PROCEDURA DI TEST.....	58
<b>CAPITOLO 6.....</b>	<b>62</b>
<b>Analisi e risultati.....</b>	<b>62</b>
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>67</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>69</b>



# Introduzione

Il fenomeno di annerimento dell'argento (tarnishing) è ancora un problema molto sentito tra coloro che operano con questo metallo, sia tra i produttori sia tra i consumatori. Per entrambi l'aspetto più rilevante si è manifestato nel campo della gioielleria, e nell'ultimo periodo anche nel dentale, costringendo così gli addetti ai lavori a trovare soluzioni che salvaguardassero le caratteristiche estetiche, ma anche chimiche del materiale.

La formazione di una patina bruna/nerastra sulle leghe d'argento è causata principalmente dalla reazione chimica od elettrochimica del metallo con agenti per esso aggressivi, come lo zolfo, l'ossigeno e il cloro: questo avviene a causa delle interazioni elettrochimiche che si instaurano spontaneamente tra gli elementi ed è un parametro non modificabile. Tali elementi sono presenti naturalmente in atmosfera oppure provenienti da fonti diverse, relative soprattutto ad inquinamento urbano ed industriale; infatti in presenza di S e O, sotto forma principalmente di solfuro di idrogeno  $H_2S$  e ossigeno atmosferico, sulle superfici dei manufatti si formano strati di solfuro e ossido d'argento  $Ag_2S$  e  $Ag_2O$ , e nel caso la lega contenga rame (come nella quasi totalità dei casi) tali elementi reagiscono anche con esso per formare  $Cu_2S$  e  $Cu_2O$ . Tali composti sono in effetti i formatori dello strato superficiale, il quale col progredire delle reazioni assume le colorazioni giallo/ocra, marrone, bluastro, grigio/nero, ricominciando poi questo ciclo.

Si sono cercati quindi percorsi e strumenti che permettessero la protezione del metallo prezioso. La prima idea sviluppatasi, più semplice ed immediata, è consistita nel ricoprimento del manufatto con prodotti, per la maggior parte organici, che non permettano il passaggio degli elementi responsabili del tarnishing, mediante la creazione di uno strato protettivo impermeabile. Questa possibilità, per quanto funzionale, non porta ad una soluzione finale, poiché con la normale usura e col tempo, la protezione fornita da tale strato diventa sempre più debole ed è necessario un nuovo trattamento: si è quindi considerato di partire dal principio.

In anni di sperimentazione si è visto che l'aggiunta di specifici elementi leganti è in grado di prevenire tale fenomeno, ma il limite principale è di tipo commerciale/economico, rappresentato cioè dalla richiesta del titolo della lega, il quale prevede quantità definite di metallo prezioso di base. Se così non fosse, percentuali più elevate di elementi in lega sarebbero in grado di arginare il fenomeno del tarnishing, in particolare il 40% di Palladio, il 60% di Platino e il 70% di Oro. Queste proporzioni sono però inaccettabili se si vogliono

mantenere le caratteristiche della lega come d'Argento, oltre che non comportare un aumento considerevole del costo del manufatto finale. Il passo successivo è stato quindi quello di ricercare elementi che presenti in quantità percentuali più ridotte di quelle appena viste, permettessero una protezione simile.

Il principio termodinamico per realizzare la protezione dell'argento da parte di un alligante meno nobile, è che la variazione dell'energia libera nello standard ( $\Delta G_f^0$ ) per la reazione di formazione del composto sia inferiore, in modo che sulla superficie si formi uno strato compatto che impedisca la prosecuzione della reazione. Per ottenere questo bisogna analizzare gli elementi che:

- Posseggano  $\Delta G_f^0$  dei loro ossidi e/o solfuri molto inferiori a quelli dei composti dell'argento;
- Non siano responsabili di fenomeni allergici o dannosi per la salute;
- Abbiano temperature di fusione non molto superiori all'argento;
- Risultino miscibili allo stato liquido.

Fra di essi, si evidenziano gli elementi In, Al, Ca, Zn, Sn, Mg, Ga, Ge, Cu e tra essi, quelli maggiormente usati nell'azienda dove si è svolto lo studio sono Sn, In, Si e Zn e Ge.

Per caratterizzare il comportamento delle varie leghe alla resistenza al tarnishing si effettua normalmente una serie di test di tipo chimico, variabili in funzione dell'ambiente aggressivo, i quali permettano un confronto visivo mediante la colorazione superficiale, indice dell'aggressione subita dalla lega da parte dell'ambiente di prova. Lo strato protettivo perciò deve essere il più possibile trasparente per non compromettere il colore della lega di base e non falsare i test.

Lo scopo del presente studio è caratterizzare il comportamento di leghe d'argento, applicando però metodi elettrochimici per ridurre i tempi di prova, valutando se essi diano risultati comparabili alle indagini standard. Si partirà quindi analizzando l'Argento, le sue proprietà e il suo comportamento in relazione ai vari aspetti della corrosione, per poi proseguire con la classica lega Ag-Cu Argento Sterling e con la lega testata come resistente al tarnishing ArgOrig (Argentium® Original), valutando se esistano e siano rilevanti eventuali differenze durante le prove elettrochimiche.

Studio eseguito nel laboratorio Ricerca e Sviluppo (R&D) dell'azienda LEGOR GROUP Srl di Bressanvido, VI.



# Capitolo 1

## Gli Elementi

### 1.1 L'Argento

Si darà ora una breve descrizione delle principali caratteristiche chimico-fisiche dell'elemento principe della nostra trattazione.

#### 1.1.1 Storia

L'argento è un elemento noto fin dall'antichità: il termine deriva dal latino *argentum* e dal greco *αργύριον*, "splendente, candido, bianco". Se ne trova traccia già in testi del III millennio, nel libro della Genesi, e l'analisi di resti nei siti archeologici tra l'Asia minore, e il Vicino Oriente, indica che l'argento già nel IV millennio a.C. veniva separato dal piombo, e che ne erano note le tecniche di lavorazione. Per millenni l'argento è stato perciò usato come ornamento e come materiale per utensili, come merce di scambio e come base per molti sistemi monetari. È stato a lungo considerato il secondo metallo più prezioso, dopo l'oro. Il valore dell'argento subì un brusco calo quando la scoperta di giacimenti in America Latina, tra cui le miniere di Zacatecas e Potosì in Perù, portò ad un'inflazione del metallo. L'argento dà il nome ad una nazione, l'Argentina, ed al suo principale fiume, il Rio de la Plata - dal suo nome spagnolo, plata.



**Figura 1.1** - Aspetto di una pepita di argento

### 1.1.2 Proprietà Generali

L'Argento è un elemento chimico di simbolo Ag che appartiene alla famiglia del quinto periodo della tavola periodica e alla categoria dei metalli di transizione.

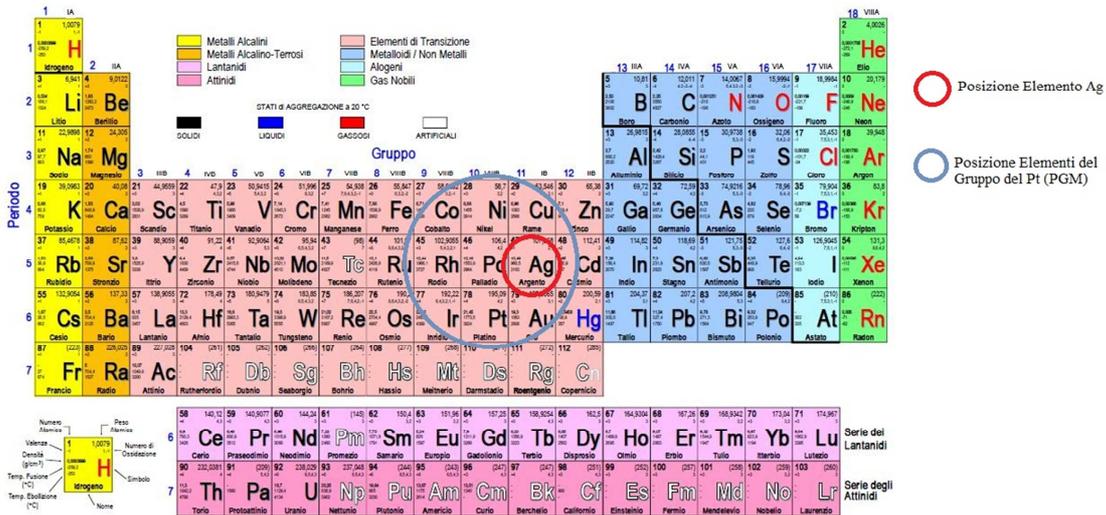


Figura 1.2 - Tavola Periodica degli Elementi e posizione elementi rilevanti

Esso ha numero atomico 47 e massa atomica relativa di 107,8683 uma; la sua configurazione elettronica è (Kr) 4d(10) 5s(1), in cui l'ultimo elettrone è responsabile dello stato di ossidazione principale dell'Argento, ovvero +1, mentre in altri casi il guscio 4d può fornire elettroni per portarsi agli stati di ossidazione 2 e 3, avvalorando il suo comportamento come metallo di transizione. L'argento ha raggio atomico di 160 pm e struttura cristallina a cubica a facce centrate (CFC) con costante di cella 0,40774 nm: tale configurazione reticolare, con un alto numero di piani e direzioni di scorrimento giustifica l'ottima formabilità meccanica.

L'argento che si trova in natura si compone di due isotopi stabili,  $^{107}\text{Ag}$  e  $^{109}\text{Ag}$ , di cui il primo è il più abbondante (51,839%) e di 28 isotopi radioattivi, la maggior parte dei quali ha un tempo di dimezzamento molto ridotto. Il decadimento si manifesta come cattura elettronica e conversione in palladio per gli isotopi più leggeri, mentre per gli altri si ha un decadimento beta con conversione in cadmio.

L'argento è un metallo molto duttile e malleabile, tenero, bianco e lucido con una lucentezza metallica bianca, accentuata dalla lucidatura, dovuta alla grande riflettanza della luce visibile. Sotto forma di film sottile, appare di colore blu o verde, diventando giallo/marrone col crescere dello spessore.

È il migliore conduttore di calore ed elettricità fra tutti i metalli, più del rame, il quale però ha maggior diffusione a causa del minor costo. Altre proprietà chimico-fisiche sono riportate in tabella 1.1:

**Tabella 1.1 - Proprietà Generali dell'Argento**

<b>Proprietà</b>	<b>Valore</b>
Densità (kg/m <sup>3</sup> )	10490 a 20 °C
Temperatura di Fusione (°C)	960.8
Coefficiente di Poisson (adim)	0.37 per materiale ricotto; 0.39 per materiale stirato
Coefficiente di espansione termica (mm/m·K)	lineare: 19.68 da 0 a 100 °C , 2061 da 100 a 500 °C
Calore Specifico (J/kg·K)	234 a 0 °C , 238 a 100 °C
Conducibilità Termica (W/m·K)	4186.8 a 0 °C
Resistività elettrica (nW·m) (filo ricotto d=2.3mm)	17.7 a 20°C
Modulo Elastico (GPa)	71
Resistenza a Trazione (MPa) (filo d=5 mm temprato 600°C)	130
Resistenza a Flessione (MPa)	55
Durezza (HV)	25 dopo ricottura a 650 °C 80-90 dopo incrudimento

### 1.1.3 Estrazione

L'argento si trova in natura sia puro sia sotto forma di composti: combinazioni con lo zolfo, l'arsenico, l'antimonio, il cloro creano svariati minerali come l'argentite (Ag<sub>2</sub>S), la silvanite, la pirargite (Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>). Le principali zone d'estrazione sfruttate da secoli sono in Perù e Norvegia, oltre che nella cordigliera americana dall'Alaska alla Bolivia, ma la principale fonte è il Messico; esistono altre miniere nelle zone della ex URSS, in cui si estrae dalle miniere di Piombo e Zinco, come avviene per la maggior parte delle miniere d'Europa dove l'argento viene ottenuto dalla lavorazione del solfuro di piombo.

La procedura di estrazione prevede il riscaldamento del minerale per ottenere la trasformazione da solfuri a solfati, dai quali viene prelevato l'argento metallico per precipitazione; un'altra modalità consiste nell'aggiungere un piccolo quantitativo di mercurio al minerale tritato per ottenere un amalgama che viene quindi separato e distillato ottenendo argento puro. Nei trattamenti di lisciviazione, l'argento viene sciolto in una soluzione di un sale (NaCN solitamente) e viene quindi fatto precipitare portando la soluzione in contatto con zinco o alluminio metallico. Oltre che dai minerali, l'argento si ottiene anche dalla raffinazione elettrolitica del rame.

### 1.1.4 Impieghi Principali

L'argento trova principalmente impiego come metallo prezioso nella monetazione e in gioielleria, in cui è protagonista di una intera branca, l'argenteria. È usato inoltre per produrre contatti ad elevata conduttività in manufatti elettrici ed elettronici, ad esempio i contatti

elettrici delle tastiere; per produrre specchi con elevata riflettanza (gli specchi comuni sono fatti con l'alluminio); per la sua malleabilità e la sua non tossicità si usa in lega con altri metalli in odontoiatria. Per le sue proprietà catalitiche, trova uso come catalizzatore in molte reazioni di ossidazione; nella produzione di batterie a lunga durata argento-zinco e argento-cadmio.

I suoi composti hanno altresì gli utilizzi più svariati: gli alogenuri, in special modo il cloruro d'argento, sono impiegati in fotografia poiché fotosensibili (l'effetto prodotto su di essi dalla luce è alla base della fotografia analogica); il fulminato d'argento è un esplosivo; il cloruro d'argento può essere reso trasparente e venire impiegato come cemento per il vetro; lo ioduro d'argento è usato per seminare le nubi per produrre la pioggia; sono in commercio pastiglie agli ioni d'argento, utilizzate, ad esempio, per la disinfezione dell'acqua. L'argento è anche un additivo alimentare (E 174), usato come colorante in particolare per caramelle e confetti rivestiti di zucchero, per ottenere un colore metallico.

L'argento viene legato con una gamma di materiali non molto ampia, i quali però gli conferiscono un'enorme varietà di proprietà. Con un'aggiunta di ossido di cadmio (fino al 20%) è usato nei contatti elettrici, ai quali l'argento impartisce la conduttività elettrica, termica e una bassa resistenza da contatto, mentre l'ossido di Cd fornisce la resistenza all'adesività e alla saldabilità, e in più la resistenza all'erosione da arco voltaico. La suscettibilità dell'argento puro alla solfonazione preclude ogni suo utilizzo nei contatti a bassa corrente e basso voltaggio (generalmente non dovrebbe essere usato sotto i 10V).

Le buone proprietà meccaniche di certe leghe con stagno e mercurio e le ridotte variazioni dimensionali che si hanno durante l'uso ne consigliano l'utilizzo per le amalgame dentali.

L'argento puro mantiene la sua posizione predominante quando si tratta di usi dove è fondamentale l'estetica (e il costo più ridotto rispetto all'oro): per questo si è cercato a lungo una lega che non si appannasse, senza successo, costringendo così all'utilizzo di rivestimenti (Rodio, polimeri, ecc.). Al contrario, rivestimenti di argento su altri materiali sono stati prodotti per una grande varietà di usi, che spaziano da conduttori elettrici a contatti, da equipaggiamenti chimici ad applicazioni catalitiche. È stato usato anche per molti anni in campi in cui fosse richiesta resistenza a corrosione o purezza, sotto forma di piastre, tubi o come rivestimento sopra rame, nickel o acciai, collegati mediante saldatura o unione allo stato solido.

### 1.1.5 Precauzioni ed Effetti sulla Salute

Sebbene l'argento abbia, in esperimenti in vitro, mostrato un effetto germicida e battericida, gli effetti dell'argento sulla salute umana possono essere molto deleteri: i composti dell'argento possono essere assorbiti nel sistema circolatorio e depositarsi in diversi tessuti dell'organismo portando all'argiria, malattia che può portare a bronchiti croniche, danni renali e sclerosi delle arterie. Per ingestione orale, l'intossicazione è rapida e provoca in progressione: vomito, dolori addominali, gastroenterite, collasso e morte. L'argento non ha alcun ruolo negli equilibri biologici degli esseri umani.

## 1.2 Il Rame

### 1.2.1 Proprietà Generali e Produzione

Il rame (Cu) è l'elemento chimico di numero atomico 29 ed è con ogni probabilità il metallo che l'umanità usa da più tempo. È un metallo rosato o rossastro, di conducibilità elettrica e termica elevatissime, superate solo da quelle dell'argento; è molto resistente alla corrosione e non è magnetico. È facilmente lavorabile, estremamente duttile e malleabile, ma non è idoneo a lavorazioni con asportazione di truciolo, perché ha una consistenza piuttosto pastosa; può essere facilmente riciclato e si combina con altri metalli a formare numerose leghe metalliche, le cui più comuni sono il bronzo e l'ottone. Alcune proprietà sono riportate in tabella 1.2:

**Tabella 1.2 - Proprietà Generali del Rame**

Massa Atomica (uma)	63,546
Raggio Atomico (pm)	135
Configurazione Elettronica	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Densità (kg/m <sup>3</sup> )	8920
Durezza Vickers (MN/m <sup>2</sup> )	369
Temperatura di Fusione (°C)	1083
Modulo Elastico (GPa)	129,8

Il rame si trova quasi sempre sotto forma di minerali e molto più raramente allo stato nativo sotto forma di pepite. I processi produttivi per passare dal minerale al metallo puro, partono dai minerali solforati, che sono i più disponibili: essi vengono frantumati e macinati e attraverso la flottazione delle polveri emulsionate, si ottengono dei fanghi che vengono essiccati e raffinati dalle impurezze. Se si vuole rame molto puro si effettua una raffinazione elettrolitica.

### 1.2.2 Applicazioni

Per le sue doti il rame è diffuso nell'impiantistica idrotermosanitaria, nella rubinetteria, nelle attrezzature per la nautica, nell'elettrotecnica e nell'elettronica, in lattoneria e in architettura, nella monetazione, nell'artigianato e nell'oggettistica, nei trasporti, in edilizia e in molti altri settori.

Gli usi più comuni sono: fili e cavi elettrici, tubature per il trasporto di acqua potabile, gas, combustibili liquidi, fluidi refrigeranti, gas medicali, ecc. I suoi composti, hanno importanti usi in chimica; il verderame (Solfato di Rame (II)) si usa come fungicida in agricoltura e per depurare l'acqua; l'aggiunta di rame nell'acciaio, fino allo 0,6%, ne aumenta la resistenza alla corrosione atmosferica; lo si utilizza negli scambiatori di calore, nei pannelli solari. È molto usato per usi ornamentali per il suo colore e la sua facile lavorabilità, per coniare monete, ma anche in applicazioni tecnologicamente avanzate, come per esempio nelle leghe a memoria di forma. Ha inoltre una importante funzione biologica per il corpo umano.

### 1.3 Leghe Argento-Rame

Per titolo si intende la percentuale minima di argento puro presente nella lega metallica che compone un oggetto: un titolo 999/1000 indica che la lega è composta del 99,9% d'argento puro. La maggior parte di gioielli e di oggetti per la casa ha invece titolo 800, 835 e 925. Questi numeri indicano la percentuale minima di argento puro che, combinato con altri elementi, compone l'oggetto: in genere la componente in rame è preponderante tra gli altri metalli usati.

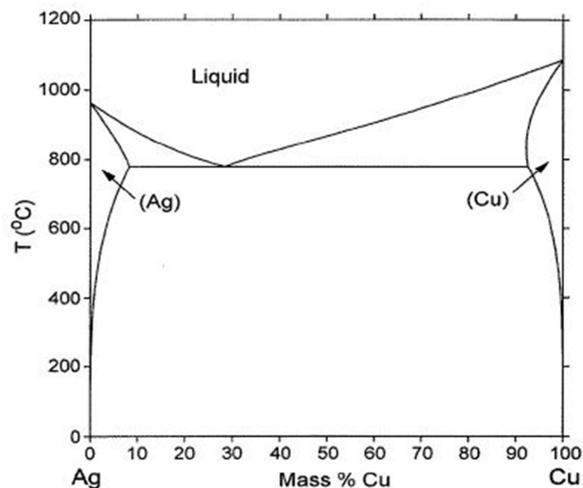


Figura 1.3 Diagramma di fase Argento-Rame

Il rame ha la capacità di indurire la lega, ma anche di abbassare considerevolmente il punto di fusione e le conducibilità termiche ed elettriche, variando in funzione alla percentuale.

La lega argento-rame più famosa è il cosiddetto Argento Sterling, il quale ha la composizione prefissata di 92,5% di Ag e 7,5% di Cu ed è impiegato nella maggior parte dei campi, oltre che fornire un riferimento rispetto ad altre leghe dei due elementi.

Un'altra lega famosa è il Coin Silver (90% Ag e 10% Cu), il quale, come si evince dal nome, è nato per la produzione di monete, ed oggi è usato per contatti elettrici per i quali non è possibile utilizzare l'argento puro.

Il Silver 800 viene utilizzato per produrre oggetti decorativi più robusti rispetto all'Argento Sterling, mentre la lega eutettica (28,1% di Cu) trova applicazioni per le leghe da saldatura grazie al suo basso punto di fusione.

### 1.3.1 Proprietà Meccaniche

Per quanto riguarda la lega “sostanzialmente pura” argento-rame come è l'Argento Sterling, i dati sperimentali evidenziano con l'aumentare del contenuto in rame, un aumento del valore di trafilatura, della resistenza a trazione (fig. 1.4) con diminuzione però dell'allungamento percentuale; effettuare un trattamento termico però, influenza il comportamento del materiale.

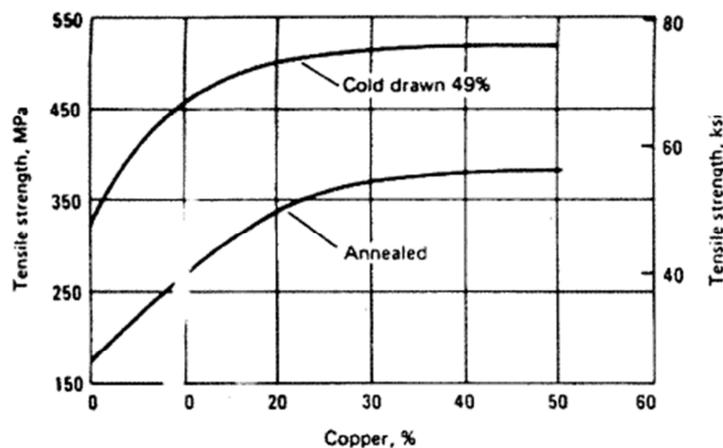


Figura 1.4 - Andamento della resistenza a trazione in funzione del contenuto in rame

La quantità di rame inserita, influenza la resistenza a trazione della lega, la quale aumenta con l'aumentare della percentuale, e varia a seconda del trattamento termico subito, raggiungendo valori più alti (500 MPa) per leghe ricotte rispetto a quelli raggiunti da leghe temprate (350 MPa).

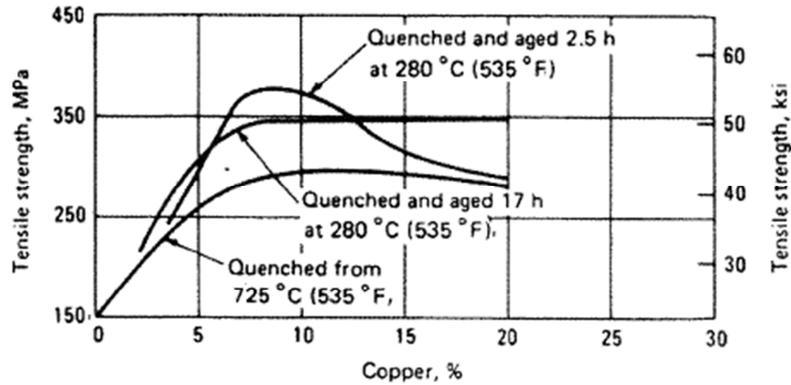


Figura 1.5 – Curva [Resistenza a trazione - %Cu] in funzione del trattamento termico applicato

Come per la resistenza a trazione, si ha un aumento anche della durezza, che può raggiungere valori di 150 HB (Durezza Brinell).

### 1.3.2 Proprietà Elettriche

L'aggiunta di rame in lega porta ad un aumento considerevole della resistività, soprattutto se esso è presente sotto forma di soluzione solida con l'argento, mentre si ha un aumento leggero se esso precipita come fase a parte (nel primo caso subendo una tempra, nel secondo, un raffreddamento lento o una leggera ricottura). Si può osservare tale comportamento in figura 1.6.

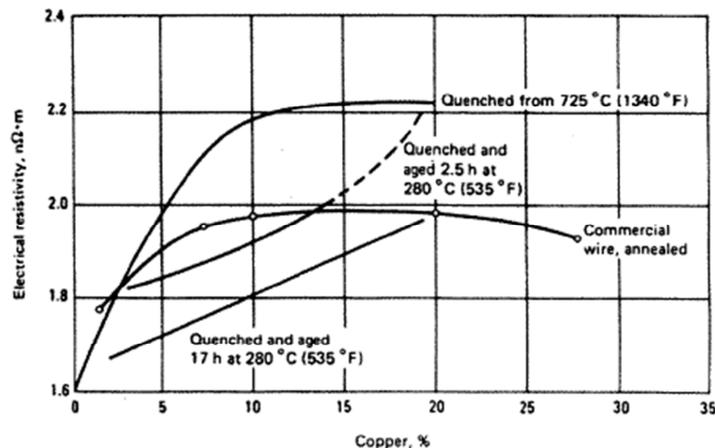


Figura 1.6 - Andamento della Resistenza Elettrica in funzione del contenuto in rame

### 1.3.3 Proprietà Chimiche

Il rame presente sotto forma di soluzione solida con l'argento ha un effetto minimo sulla resistenza a corrosione, a temperatura ambiente; se si presenta sotto forma di aree distinte si

possono avere problemi dovuti all'accoppiamento galvanico, ma la piccola differenza di potenziale esclude solitamente effetti negativi macroscopici.

Con l'aumentare della temperatura però, si può osservare l'ossidazione selettiva del rame: a 600°C esso infatti si ossida molto velocemente e permette la diffusione dell'ossigeno fino in profondità, portando al fenomeno chiamato “*firestain*” o “*firescale*”.

#### **1.3.4 Trattamenti Termici**

L'argento Sterling può essere indurito per invecchiamento senza difficoltà e parte dei pregi di questa lega, ovvero le sue apprezzabili proprietà meccaniche e non, derivano dall'indurimento per raffreddamento in aria. La solubilità del rame nell'argento a 650 °C è circa del 4 % e a 730 °C di circa del 6%. Perciò, se processato a queste temperature è bifasico, con un piccolo ammontare di fase ricca in rame dispersa nella matrice d'argento. Trattamenti di invecchiamento causano la precipitazione della fase ricca in rame e se prolungati aumentano considerevolmente la resistività elettrica.

Il Coin Silver rimane bifasico dopo qualunque trattamento di ricottura e invecchia alla stessa maniera della lega al 7,5% Cu. Entrambe le leghe rispondono ad un trattamento a 280 °C per 2 h o 1h a 300 °C. Le proprietà meccaniche sono virtualmente le stesse di quelle dello Sterling dopo il normale trattamento di ricottura a circa 650 °C, poiché la composizione della fase ricca in argento sarà la stessa. Le leghe contenenti dal 20 al 30 % di Cu hanno più fase ricca in rame e mostrano meno indurimento dopo invecchiamento.

Come evidenziato prima, la maggior parte dei trattamenti termici causano ossidazione della parte di rame della lega, in maniera abbastanza consistente, lasciando inalterato l'argento; un trattamento con acido solforico caldo può rimuovere la parte di ossido superficiale, ma non è sufficiente per gli strati più profondi: si ottiene così uno strato sottile di argento non legato che copre uno strato di ossidi Ag-Cu difficilmente rimovibili, dai quali prende appunto il nome “*firestain*” ovvero “macchie da fuoco”. Lo stesso avviene per le saldature. Da notare che la profondità dello strato raddoppia passando da 600°C a 700°C.

### **1.4 Il Germanio**

Il germanio (Ge) è l'elemento chimico di numero atomico 32; è un semimetallo, dall'aspetto lucido, duro, bianco-argenteo, con struttura cristallina CFC. Allo stato puro, il germanio è cristallino, fragile e mantiene il suo aspetto se esposto all'aria o acqua a temperatura ambiente.

Rimane inoltre inalterato se viene posto a contatto con acidi e alcali, tranne che all'acido nitrico. Altre sue proprietà sono riportate in tabella 1.3:

**Tabella 1.2 - Proprietà generali del Germanio**

Massa Atomica (uma)	72,64
Raggio Atomico (pm)	125
Configurazione Elettronica	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>
Densità (kg/m <sup>3</sup> )	5323
Durezza Vickers (MN/m <sup>2</sup> )	~300
Temperatura di Fusione (°C)	938,3
Modulo Elastico (GPa)	79,9

È importante notare che tale elemento è un semiconduttore: venne infatti largamente usato per la fabbricazione di transistor nel passato, venendo poi sostituito dal silicio. Esso presenta inoltre un comportamento chimico-fisico simile a quello dello stagno e del silicio (appartenendo tutti allo stesso gruppo della tavola periodica): come il primo, forma un gran numero di composti organometallici e come il secondo è un semiconduttore.

Si ricava commercialmente dalla polvere di lavorazione dei minerali di zinco e dai sottoprodotti di combustione di certi tipi di carbone; si può estrarre anche da altri minerali per distillazione frazionata del suo tetracloruro volatile. Questa tecnica permette la produzione di germanio ultra puro.

I suoi usi principali sono come semiconduttore, come catalizzatore per reazioni di polimerizzazione, nella spettroscopia infrarossa, grazie ad un intervallo di banda proibita nella struttura elettronica, nelle lenti degli obiettivi grandangolari delle macchine fotografiche e dei microscopi a causa dell'indice di rifrazione e delle proprietà di dispersione del suo ossido.

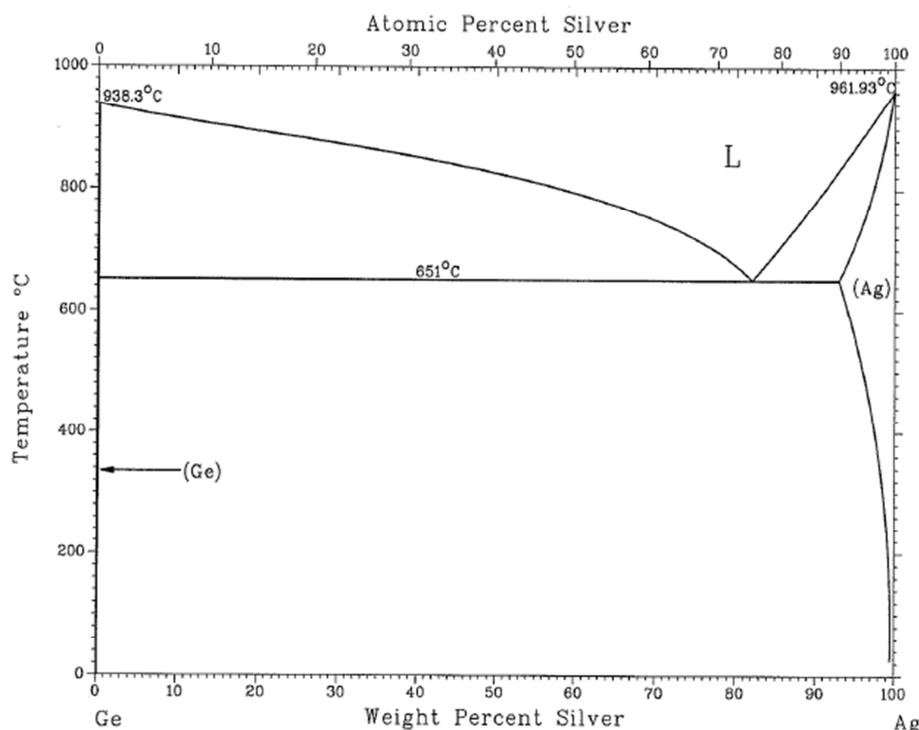
## 1.5 Leghe Argento – Rame – Germanio

Il primo utilizzo del Ge in lega fu solo con l'Ag, senza il Cu, ma i risultati furono deludenti, in quanto non forniva alcun aumento di resistenza all'Ag, portando invece ad una lega più fragile e facilmente rovinabile in lavorazione. L'unico suo aspetto positivo consisteva nell'aumentata resistenza al tarnishing zolfo: a partire da questo si è cercato un elemento che ne migliorasse le caratteristiche meccaniche, e ovviamente la prima idea è stata quella di utilizzare il Cu. L'unica lega composta da questi tre elementi che ha trovato un utilizzo commerciale è quella denominata Argentium®: essa modifica lo Sterling tradizionale (92,5% Ag + 7,5% Cu), sostituendo una parte del rame con il germanio, il tutto senza modificare i metodi di produzione. Tale lega è il frutto di una ricerca di Peter Johns presso la Scuola di Arte e Design, Middlesex University, il cui progetto è iniziato nel 1990 con la ricerca sugli

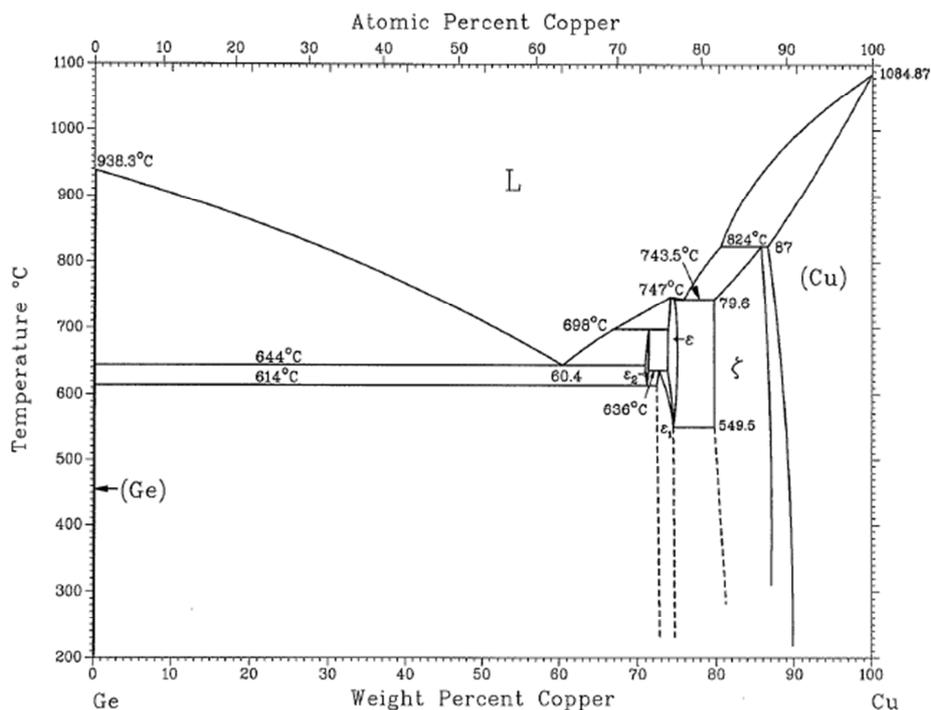
effetti di aggiunte di vari elementi nelle leghe argento. Il Germanio è stato scoperto in grado di impartire le seguenti proprietà alla lega:

- Eliminazione del fenomeno “*firescale*” (o *firestain*) (ossidazione spinta del rame);
- Alta resistenza al tarnishing zolfo, attraverso la formazione di ossidi compatti trasparenti;
- Indurimento per precipitazione e semplici proprietà termoidurenti (un raddoppio in durezza finale può essere ottenuto mediante riscaldamento a temperature ottenibili in un forno domestico – se successivo ad una omogeneizzazione a  $\sim 750^{\circ}\text{C}$ );
- Aumento della duttilità, della fluidità e della resistenza a trazione;
- Aumento della resistenza termica ed elettrica (produzione di leghe adatte per la saldatura e formatura laser);
- Vantaggi ambientali (associati al non dover rimuovere o ricoprire strati di ossido);
- Diminuzione delle temperature di liquidus e solidus (anche se non così rilevanti da inserirlo appositamente).

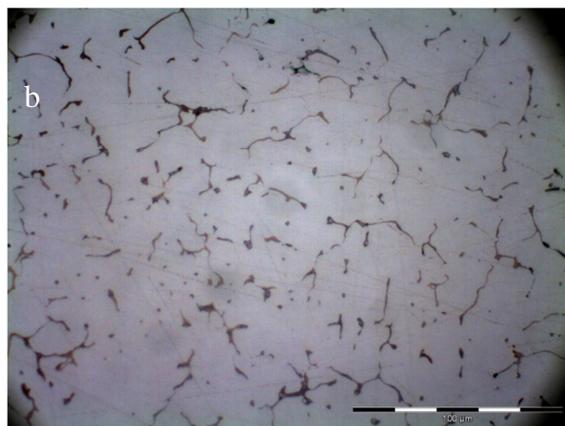
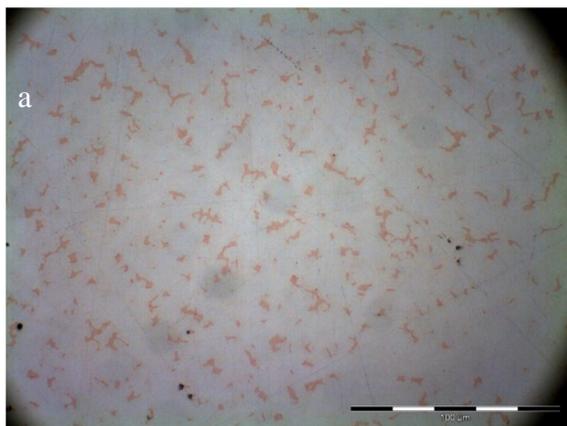
L'inserimento del Ge in lega si ha come soluzione solida nelle fasi ricche in Cu e Ag e comporta una forte variazione soprattutto della seconda fase (beta) dispersa nella matrice di fase alfa ricca di Ag, generalmente ingrandendo il grano, come è possibile vedere nei diagrammi di fase e nelle metallografie tra Sterling e Argentium (fig. 1.7, 1.8, 1.9). Il Ge infine ha un gran potere disossidante, ma non viene utilizzato a causa dell'alto costo.



**Figura 1.7** – Diagramma di fase Ge-Ag



**Figura 1.8** – Diagramma di fase Ge-Cu



**Figura 1.8** – a) Argento Sterling: è visibile la presenza del Cu– b) Argentium 935: L’inserimento del Ge all’interno della lega si combina con il Cu e ne rallenta l’ossidazione.

Per quanto riguarda il *firestain* (e altre delle proprietà sopra elencate), nonostante nel passato fosse lasciato come prova di antichità e quindi qualità, nel presente è un aspetto estetico inaccettabile e la sua assenza elimina procedure lunghe e noiose richieste invece al lavoratore che utilizza argento sterling tradizionale. Esso elimina inoltre la necessità di placcatura del prodotto finale che spesso è effettuato su manufatti. Leghe indurite possono essere “ammorbidite” mediante ricotture convenzionali e indurite nuovamente se necessario.

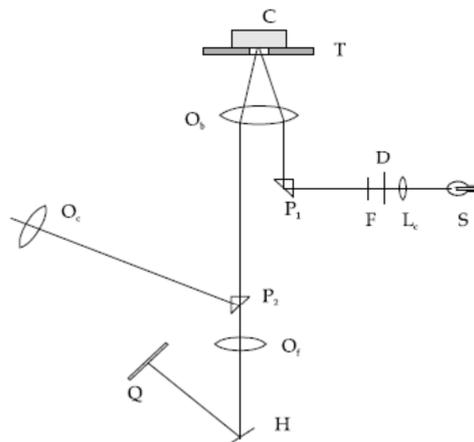
# Capitolo 2

## Strumentazione Analitica

### 2.1 Microscopio metallografico ottico

Il microscopio ottico rimane il più importante strumento per lo studio della microstruttura. Ogni esame della microstruttura dovrebbe cominciare con una osservazione al microscopio ottico con basso ingrandimento, 100X, seguita da ingrandimenti progressivamente più elevati per stimare efficacemente gli elementi base della microstruttura. Lo strumento utilizzato per lo studio nell'azienda ospitante è un *Axiotech-Zeiss*.

Il microscopio ottico può essere usato per l'esame di provini che abbiano subito una semplice lucidatura o anche l'attacco: inclusioni e fasi intermetalliche possono essere osservati senza attacco. In molti casi però l'attacco è indispensabile per l'analisi della microstruttura: un attaccante generico è normalmente usato per individuare la struttura cristallina e le fasi presenti; poi può seguire un attacco selettivo che attacca o colora specifiche fasi di interesse. Il microscopio metallografico normale è il tipo Le Chatelier a illuminazione riflessa in cui la luce è riflessa dalla superficie del campione. Consideriamo la figura 2.6 per evidenziare il percorso della luce e le parti costitutive del microscopio.



**Figura 2.1** – Schema del percorso della luce nel microscopio ottico metallografico

Dalla sorgente S il fascio luminoso è concentrato dalla lente condensatrice L<sub>c</sub>, diaframmato in D, reso monocromatico dal filtro F, deviato dal prisma a riflessione totale P<sub>1</sub> verso l'alto, indirizzato attraverso il sistema obiettivo O<sub>b</sub> che ingrandisce e risolve l'immagine, riflesso

dalla superficie del campione C appoggiato sul tavolino portaoggetti T munito di tre movimenti fondamentali: due orizzontali e uno verticale per la ricerca della posizione di fuoco. Il prisma  $P_2$  ha la duplice funzione di dirigere l'immagine ingrandita verso il sistema oculare  $O_c$  mediante il quale essa subisce un ulteriore ingrandimento, oppure verso l'oculare fotografico  $O_f$ . Nel primo caso l'osservazione viene compiuta direttamente, nel secondo si ha uno specchio H, a tiraggio di camera regolabile, che dirige l'immagine al quadro di proiezione Q (schermo computer) o ad una lastra fotografica situata al posto del quadro.

## *2.1.1 Elementi di base del microscopio metallografico ottico*

### 2.1.1.1 Sorgenti luminose

Le più comuni sorgenti luminose sono: la lampada a incandescenza, caratterizzata da basso voltaggio e alto amperaggio; la lampada puntiforme ad elevata potenza luminosa; la lampada a vapori di mercurio sotto alta pressione; la lampada ad arco con elettrodi di carbone; la lampada allo xeno.

### 2.1.1.2 Condensatore

Raccoglie, focalizza e regola la luce fra la sorgente luminosa e la superficie del campione in esame. Situato fra la sorgente e l'illuminatore da luogo a raggi sensibilmente paralleli.

### 2.1.1.3 Diaframmi

Sono due: il diaframma di campo e quello di apertura. Il primo ha la funzione di evitare l'abbagliamento dell'operatore e di ridurre le riflessioni spurie nell'obiettivo, mentre mediante il secondo è possibile ottenere un buon equilibrio fra condizioni di contrasto e di risoluzione dell'immagine poiché esso consente di variare l'intensità e l'angolo del cono di luce che giunge sull'obiettivo.

### 2.1.1.4 Illuminatori

Sono sistemi ottici che dirigono sull'obiettivo il fascio di luce proveniente dalla sorgente dopo che è stato concentrato, diaframmato e filtrato, in modo che la maggior quantità di luce possa essere riflessa dall'oggetto.

### 2.1.1.5 Filtri

Hanno la funzione di assorbire alcune radiazioni dello spettro luminoso per ridurre l'aberrazione e per aumentare il potere risolutivo lineare.

### 2.1.1.6 Obiettivi

Sono sistemi ottici centrati costituiti da numerose lenti convergenti, rigorosamente calcolate nella forma, nelle dimensioni, nelle distanze e nelle combinazioni, atti a formare immagini reali. Le principali caratteristiche di un obiettivo sono:

- l'ingrandimento: è rappresentato dal rapporto dell'immagine intermedia e la grandezza dell'oggetto. L'ingrandimento finale risulta dal prodotto degli ingrandimenti dell'obiettivo e dell'oculare, a meno di un fattore correttivo che tiene conto della lunghezza del tubo oculare.
- l'apertura numerica NA: è l'apertura angolare del cono luminoso il cui vertice è situato nel fuoco e la cui base copre la superficie utile delle lenti componenti l'obiettivo. Rappresenta la capacità dell'obiettivo di raccogliere e condensare il fascio di luce e, di conseguenza, è l'indice della luminosità dell'obiettivo, cioè della capacità di convogliare attraverso se stesso quanti più raggi di luce possibile allo scopo di dare una visione nitida dell'immagine. E' indicata dall'equazione 2.1:

$$NA = n \sin \alpha \quad (2.1)$$

essendo  $n$  l'indice di rifrazione del mezzo interposto fra la superficie dell'oggetto in esame e la lente frontale dell'obiettivo,  $\alpha$  il semiangolo sotto cui, dal centro dell'oggetto, si vede il diametro della lente frontale dell'obiettivo. A parità di lente, l'apertura è maggiore, cioè è maggiore la quantità di luce convogliata, se il mezzo interposto ha indice di rifrazione maggiore.

- il potere risolutivo lineare: è la capacità dell'obiettivo di separare distintamente due punti situati in un piano perpendicolare all'asse ottico. Si indica con la minima distanza tra due punti alla quale è possibile individuare l'uno separatamente dall'altro. Si esprime attraverso l'equazione 2.2:

$$\delta = \frac{\lambda}{2 NA} = \frac{\lambda}{2 n \sin \alpha} \quad (2.2)$$

essendo  $\lambda$  la lunghezza d'onda della luce impiegata.

- il potere risolutivo assiale: è la capacità dell'obiettivo di separare distintamente due punti su piani diversi disposti perpendicolarmente all'asse ottico. È misurato dallo spessore dello strato i cui punti risultano ugualmente a fuoco, cioè nitidi ed è espresso dall'equazione 2.3:

$$\delta_f = \frac{A_0}{G_{ob} NA} = \frac{A_0}{G_{ob} n \sin\alpha} \quad (2.3)$$

essendo  $A_0$  il potere risolutivo assiale dell'occhio,  $G_{ob}$  l'ingrandimento dell'obiettivo e  $NA$  l'apertura numerica dello stesso.

- la struttura degli obiettivi: risente della necessità di evitare la presenza di difetti tipici delle lenti semplici caratterizzate da superfici di rifrazione sferiche piuttosto che piane. Ciò può comportare una maggiore rifrazione dei raggi centrali, la suddivisione della luce bianca nei suoi componenti spettrali e quindi l'impossibilità di ottenere un'immagine nitida.

### 2.1.1.7 Oculari

Sono sistemi ottici che servono a trasformare l'immagine prodotta da un obiettivo in un'immagine comoda per l'osservazione e precisamente all'infinito o ad una distanza convenzionale di 250 mm.

### *2.1.2 Ingrandimento e potere risolutivo lineare*

L'ingrandimento del microscopio alla visione diretta è espresso dall'eq. 2.4:

$$G = \frac{G_{ob} G_{oc}}{l} \quad (2.4)$$

cioè dal prodotto degli ingrandimenti singoli dell'obiettivo e dell'oculare rapportato alla lunghezza tubolare  $l$  qualora sia diversa da 250 mm.

## **2.2 Il Colorimetro**

### *2.2.1 Il colore*

Il colore è una proprietà soggettiva associata alla percezione dell'osservatore e legata al fascio di luce colpisce il suo occhio.

Numerosi studi hanno dimostrato che le sensazioni di colore che il cervello umano percepisce sono il risultato delle combinazioni di tre componenti:

- Tinta = è l'attributo in virtù del quale la sorgente luminosa o l'oggetto riflettente la luce è definita come rosso, blu, verde, ecc. ed è determinata dalla lunghezza d'onda dominante emessa.
- Saturazione = è la componente del colore che permette di valutare quanto lo stimolo cromatico si avvicina alla percezione della lunghezza d'onda dominante pura rispetto ad un grigio della stessa luminosità. Le variazioni di saturazione fanno apparire un colore più o meno sbiadito e ingrigito. Essa può quindi essere definita come il rapporto tra il flusso luminoso monocromatico dominante e il flusso luminoso totale emesso (o riflesso o trasmesso) dal corpo in esame.
- Luminosità = è la condizione secondo il quale una sorgente appare più o meno luminosa.

Appare quindi evidente come il colore venga percepito come una grandezza caratterizzata da tre dimensioni, pertanto ogni sistema di descrizione dei colori dovrà per forza associare una terna di valori numerici indicanti le quantità di tali caratteristiche in un dato colore.

La misurazione delle caratteristiche colorimetriche delle leghe preziose può essere eseguita mediante la misurazione del fattore di riflessione: da esso infatti è possibile ottenere informazioni quantitative, mediante le coordinate CIElab,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e  $c$ . Esse rappresentano:

- $L^*$  la luminosità, variando da 0 a 100 dal nero al bianco;
- $a^*$  l'intensità delle componenti verdi e rossa (verde negativo, rosso positivo);
- $b^*$  l'intensità delle componenti gialla e blu (blu negativo, giallo positivo);
- $c$  è la croma, ovvero la componente data da:  $[a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$

Differenze relative nella perdita di colore possono essere comparate qualitativamente usando l'equazione 2.5:

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2.5)$$

Queste informazioni dipendono strettamente dalla configurazione adottata per la misurazione del fattore di riflessione. I parametri importati per eseguire una misurazione comparabile con altri strumenti sono vari, ma i più significativi sono gli angoli di illuminazione e di ricezione della luce. Infatti è ben noto che l'aspetto visivo in termini di brillantezza e di colore dipendono dall'angolo sotto il quale il campione viene osservato e dall'angolo di incidenza della luce che lo illumina. Esistono diverse configurazioni strumentali di illuminazione/rilevazione che possono essere impiegate per eseguire la misurazione della

riflettenza: la scelta dipende essenzialmente dalle proprietà riflettenti che si vogliono misurare, ad esempio le proprietà di riflessione speculare oppure quella diffusa.

L'argento ha un colore bianco in conseguenza alla sua capacità di riflettere tutta la radiazione elettromagnetica nella regione del visibile; nei metalli più in generale il colore è dovuto alla capacità di assorbire l'energia della radiazione incidente permettendo il passaggio degli elettroni alla banda di conduzione, processo che si svolge a scapito della riflessione: l'alligazione perciò ha solitamente l'effetto di decolorare la lega.

### 2.2.2 Lo strumento

Lo strumento utilizzato per lo studio nell'azienda ospitante è un *Gretagmacbeth Color i7* ed è composto dalle seguenti parti:

- Sorgenti;
- Sfera integratrice;
- Spettrografo;
- Sensori;
- Ottica di Collimazione;
- Registratore Dati.

La sorgente, o le sorgenti in generale hanno lo scopo di illuminare il campione con luce avente una sufficiente intensità a tutte le componenti spettrali necessarie per le misurazioni colorimetriche. Le sorgenti possono essere continue, come la classica lampada alogena, oppure pulsate come le lampade allo Xeno. La scelta dipende da vari fattori, quali la stabilità di segnale oppure la possibilità di effettuare misurazioni anche in presenza di un fondo luminoso ambientale confrontabile o addirittura superiore all'intensità della luce riflessa dal campione.

La sfera integratrice è spesso la componente essenziale dello strumento e determina la geometria di misurazione. Come suggerisce il termine, essa è costituita da una sfera rigida che ha lo scopo primario di raccogliere la radiazione, in questo caso, riflessa dal campione. Il termine "integrazione" è sinonimo di "tutto", ovvero la sfera è considerata integrante quando riesce a raccogliere tutta la radiazione riflessa. Ovviamente questa condizione è un'idealizzazione a cui tanto più ci si avvicina, quanto maggiore è il diametro della sfera integratrice. Più essa è grande però, tanto più tende ad assorbire la radiazione al suo interno, in quanto è maggiore la sua superficie e il numero di riflessioni. Diventa allora importante avere una superficie interna altamente riflettente, che mantenga però nel contempo

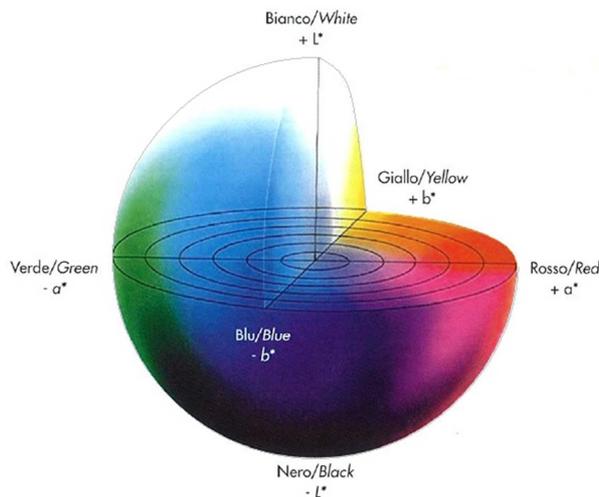
caratteristiche di diffusione della radiazione, le quali sono essenziali per una corretta integrazione. Ecco quindi che generalmente le sfere integratrici presentano delle superfici interne bianche e polverulente con coefficiente di riflessione prossimo all'unità.

Lo spettrografo è quella componente dello strumento dove la radiazione viene scomposta nelle sue componenti cromatiche. Esso è costituito generalmente oltre che da alcune componenti ottiche ausiliarie, da un reticolo di diffrazione sul quale la luce incidendo viene riflessa oppure trasmessa in più direzioni, in funzione della sua lunghezza d'onda, proprio come accade quando la luce incide su un prisma ottico.

La radiazione separata nelle sue componenti cromatiche viene rilevata da un sensore, il quale ha il compito di tradurre l'intensità della radiazione in un segnale elettrico ad esso proporzionale. I sensori possono essere a grandi linee classificati come fotoconduttori o fotovoltaici. I primi hanno trovato ampia applicazione soprattutto negli strumenti portatili, dove compaiono sotto forma di array di sensori al silicio oppure CCD. Nel primo caso il vantaggio decisivo è la possibilità di evitare l'impiego di monocromatori motorizzati per la soluzione della lunghezza d'onda della radiazione proveniente dal reticolo. In tal modo lo strumento diventa molto meno sensibile dal punto di vista meccanico, oltre che estremamente compatto; l'aspetto negativo è che limita la risoluzione spettrale, ma per le misurazioni colorimetriche questo non costituisce una limitazione a priori.

Ovviamente le varie componenti sopra descritte operano attraverso la collimazione di componenti ottiche.

Le informazioni relative alle varie grandezze colorimetriche misurate possono essere ottenute a partire dai valori di misura del fattore di riflessione alle singole lunghezze d'onda. Questi valori sono ottenuti dalla lettura del segnale corrispondente a ciascun singolo elemento del sensore ad array. Chiaramente tutto questo è possibile grazie alla possibilità di memorizzare i singoli valori di misura del fattore di riflessione spettrale. Da tali dati si possono calcolare quindi i valori di misura delle grandezze colorimetriche. Generalmente il processo di memorizzazione e calcolo viene gestito da hardware e software integrati e fornito come risultato di valore e di grafico, come ad es. in fig. 2.2.



**Figura 2.2** - Rappresentazione delle coordinate colore in una sfera

## 2.3 ICP

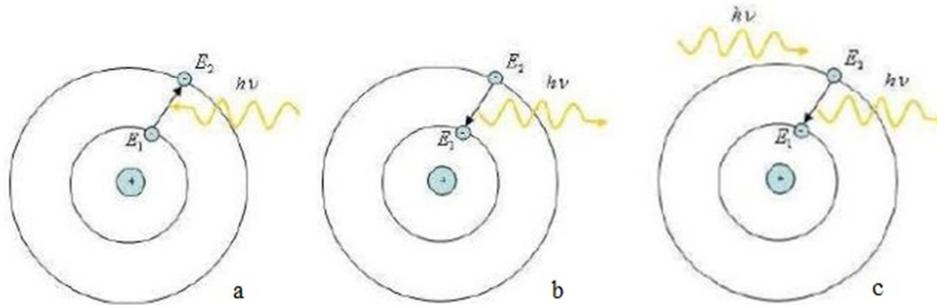
### 2.3.1 Aspetti Generali

La pratica ingegneristica dà molti esempi in cui è necessario rispondere alla domanda “quali e quanti elementi sono presenti in un dato campione?”. La spettroscopia ICP/OES (Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry) prova a rispondere a questa domanda ed è infatti la tecnica analitica più ampiamente usata per la determinazione degli elementi in tracce.

Come dice il nome essa è basata sulla spettroscopia ottica di emissione, ovvero l’interazione di una radiazione elettromagnetica da parte di atomi: in particolare viene osservata e misurata l’interazione dei fotoni con gli elettroni degli atomi interessati. Le 3 principali interazioni elettrone-fotone sono:

- Assorbimento = Questo processo avviene quando un elettrone è nello stato fondamentale (E1) e sono presenti dei fotoni: l’atomo può assorbire un fotone e portare l’elettrone ad uno stato eccitato instabile (E2) (fig. 2.3a);
- Emissione (Spontanea) = Questo processo avviene quando un elettrone è in uno stato eccitato (E2) e nessun fotone è presente: l’atomo può emettere un fotone spontaneamente per tornare alla condizione di minima energia (fig. 2.3b);

– Emissione (Stimolata) = Questo processo avviene quando un elettrone è in uno stato eccitato ( $E_2$ ) e sono presenti fotoni di circa la stessa frequenza: l'atomo può emettere un fotone addizionale decadendo ad un livello di energia inferiore (fig. 2.3c).



**Figura 2.3** - Fenomeni di interazione luce-elettrone

La relazione che lega la differenza di energia che subisce l'elettrone o posseduta dal fotone deriva dall'equazione di Planck (eq. 2.6):

$$E = h \nu = h c / \lambda \quad (2.6)$$

Con  $h$  = Costante di Planck =  $6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s;  $\nu$  = Frequenza della radiazione;  $c$  = Velocità della luce;  $\lambda$  = Lunghezza d'onda della radiazione.

Poiché ogni elemento possiede la sua specifica lunghezza d'onda, è possibile rilevare con certezza la presenza o meno di tale elemento. La regione della luce ultravioletta (UV)/visibile è quella maggiormente utilizzata per tale analisi.

Malgrado gli avanzamenti tecnologici effettuati dalla nascita dello strumento, questo non deve essere ritenuto infallibile. Questo perché dato che essa è una tecnica per l'analisi di tracce, deve essere fatta molta attenzione nella preparazione degli standard, dei bianchi, dei campioni introdotti nello strumento: parametri come la lunghezza d'onda e punti di correzione devono essere selezionati correttamente.

Nella spettrometria ad emissione ottica ICP/OES, il campione è portato a temperature sufficientemente alte da causare non solo la dissociazione in atomi del campione, ma anche un ammontare significativo di collisioni dovute all'eccitazione degli stessi. Una volta che gli atomi (ioni) sono eccitati possono decadere naturalmente verso i loro stati fondamentali, attraverso transizioni energetiche, ovvero l'emissione di radiazioni. L'intensità della luce emessa ad una specifica lunghezza d'onda è misurata e utilizzata per determinare la concentrazione dell'elemento in questione.

Uno dei maggiori vantaggi dell'OES è dato dalle proprietà d'eccitazione date dalle sorgenti ad alta temperatura: esse possono originare un gran numero di diversi livelli energetici per

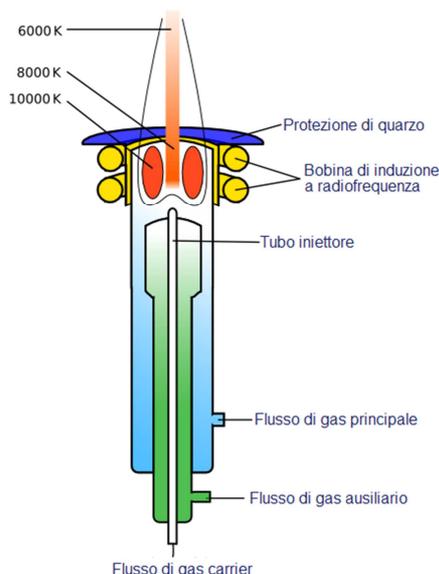
diversi elementi allo stesso tempo. D'altra parte, l'aspetto negativo è che il gran numero di lunghezze d'onda può comportare interferenze dato che esse possono risultare troppo vicine per essere misurate separatamente.

### 2.3.2 Lo Strumento

Lo strumento utilizzato per lo studio nell'azienda ospitante è un *Perkin-Elmer Optima 7200 DV*.

La sorgente che utilizza l'ICP/OES è una torcia al plasma: essa è costituita generalmente da un tubo di quarzo di diametro 12-30 mm con 3 ingressi per il gas:

- Nel canale esterno si ha il flusso di circa 8-10 l/min di Ar necessario a generare il plasma;
- Nel canale centrale si ha un flusso tangenziale di gas ausiliario di 0.5-3 l/min;
- Nel canale interno si ha un flusso laminare di gas nebulizzato di 0.1-1 l/min.

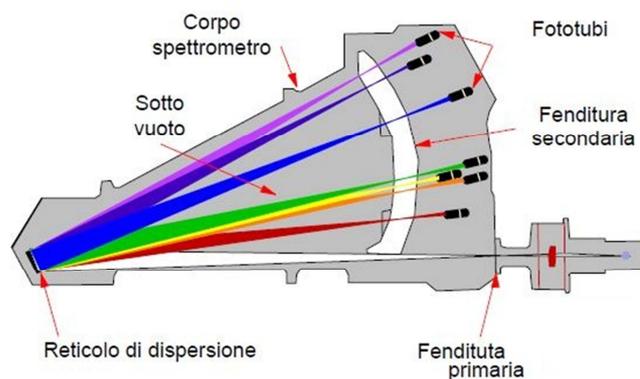


**Figura 2.4** – Schema della Torcia al Plasma dell'ICP

Il plasma viene indotto da un induttore operante a frequenze dell'ordine tra i 27-40 MHz che produce un campo magnetico  $H$  capace di eccitare un flusso di gas monoatomico (Ar). La potenza elettrica fornita all'induttore è di 1-5 kW e la temperatura del plasma nella zona analitica è dell'ordine di 5000–8000 K. Una così alta  $T$  assicura la completa atomizzazione (e parziale ionizzazione) del campione.

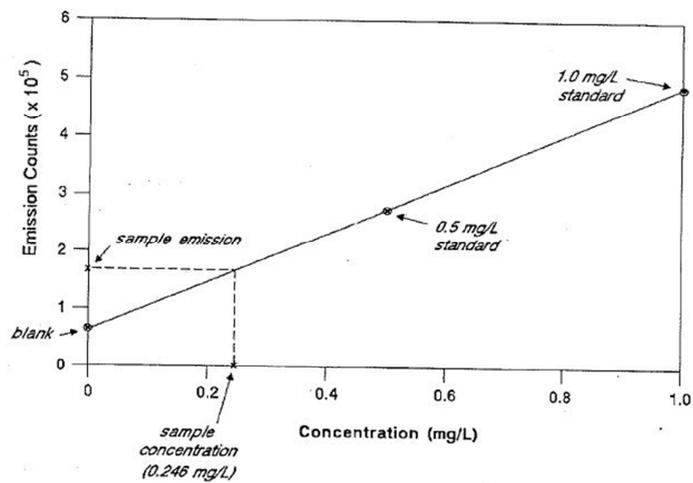
Atomi, ioni ed elettroni emessi dall'Ar, raccolti dal campo magnetico e accelerati, si scontrano tra di loro e con il flusso continuo di argon "nuovo" attraverso una reazione a catena, producendo una radiazione di fondo continua che si estende dal visibile all'UV, il cui livello di instabilità gioca un ruolo importante nel limitare la sensibilità della tecnica.

Il campione viene introdotto nello strumento sotto forma di soluzione, e mediante una pompa aspirante peristaltica (che permette di non avere il contatto diretto tra corpo pompa e fluido in esame) e una camera ciclonica che nebulizza la soluzione, si ottiene un aerosol con particelle di soluzione di diametro tra 1-10 nm. La diretta iniezione della soluzione potrebbe causare l'estinzione del plasma o comunque una peggiore efficienza di emissione a causa di una non corretta desolvatazione. L'aerosol si vaporizza per l'effetto della temperatura e dello scontro con le particelle di argon ottenendo la separazione in molecole e successivamente si atomizza. Questa energia trasmessa alle particelle del campione fa sì che si eccitino e di conseguenza emettano. La luce emessa dal plasma esce policromata a causa della presenza di vari elementi chimici: viene poi monocromata mediante reticoli di diffrazione e raccolta da sensori CCD. I singoli fasci di luce monocromatica così distinti possono essere riconosciuti: generalmente si analizzano almeno tre linee spettrali per essere sicuri che l'emissione osservata corrisponda all'elemento interessato.



**Figura 2.5** - *Schema dello Spettrometro*

L'informazione quantitativa viene ottenuta attraverso rette di calibrazione, le quali mettono in relazione l'intensità di emissione contro la concentrazione: è quindi indispensabile l'uso delle soluzioni standard, le quali indentificano il singolo elemento (o i singoli elementi) e misurano l'intensità di emissione caratteristica. Attraverso tali soluzioni si può quindi costruire una retta di calibrazione, per risalire alla concentrazione del campione incognito.



**Figura 2.6** - Esempio di retta di calibrazione degli standard ICP

# Capitolo 3

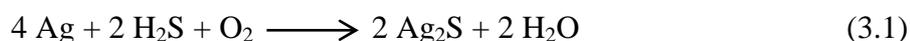
## Il Tarnishing

### 3.1 Aspetti Generali

Il tarnishing (annerimento) è un fenomeno che si presenta sulla zona superficiale di alcuni metalli, in particolar modo nell'argento, consistente nella formazione di uno strato di ossidi e solfuri. Il nome è dato dalla colorazione che tali composti provocano con la loro formazione, variando a seconda dello spessore dello strato, dal giallognolo che vira al bruno e successivamente verso colorazioni bluastre. In un senso più ampio è invece opportuno indicare come tarnishing l'insieme di tutte le reazioni in grado di causare un'alterazione del colore originario sulla superficie del manufatto.

Nonostante sia un fenomeno che non aggredisce in profondità il materiale e non comporta danni irreversibili, l'annerimento dell'argento e delle sue leghe resta un problema di grande attualità, soprattutto in un settore come quello della gioielleria in cui la ricerca di perfezione superficiale e inalterabilità sono sinonimi di qualità. Anche se, come appena detto, l'estetica è fondamentale, ad essa si aggiunge un valore psicologico dato dalla fiducia fornita dai metalli nobili, nella leggenda della loro immutabilità oltre che sicurezza economica nel tempo.

I fattori che portano al fenomeno del tarnishing sono diversi e di diversa tipologia: uno fra i principali responsabili è sicuramente la presenza in atmosfera di composti solforati, in particolare l'acido solfidrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) il quale risulta particolarmente dannoso in quanto agisce a livelli di concentrazione estremamente bassi (0,2 ppb). La sua presenza da sola però non è sufficiente: è necessaria la partecipazione dell'ossigeno ( $\text{O}_2$ ), il quale porta alla formazione di solfuro d'argento attraverso la reazione (3.1), e la presenza di umidità nell'ambiente di reazione, poiché l'acqua che si deposita sulla superficie del metallo funziona da interfaccia di scambio tra i reagenti, senza la quale non si innesca la reazione; conseguentemente essa fa aumentare la cinetica di reazione, l'estensione e lo spessore dello strato.



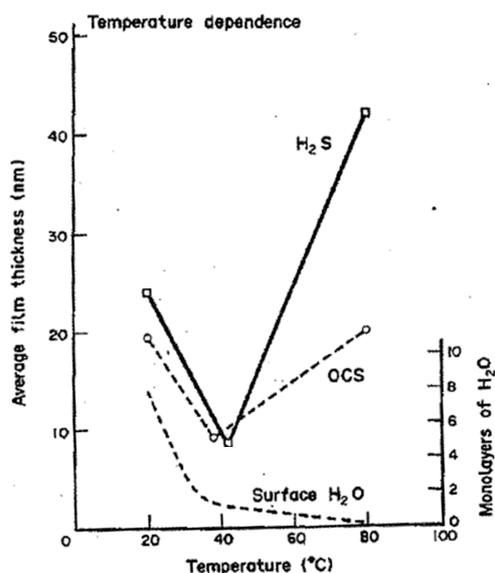
Al posto dell' $\text{H}_2\text{S}$  la reazione può svolgersi portando agli stessi effetti con la presenza di altri composti dello zolfo, dell'azoto e del cloro. Infatti la presenza nell'ambiente di componenti

inquinanti/reattivi come possono essere i gas SO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CFC, CH<sub>4</sub> e O<sub>3</sub> e polveri varie, comporta una differente composizione del film: si è visto che lo strato ottenuto attraverso una reazione in ambiente chiuso è composto da Ag<sub>2</sub>S, mentre nel caso di ambiente aperto con inquinamento esterno, si ha presenza anche di Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e AgCl, come si può vedere in tabella 3.1.

**Tabella 3.1** – *Composizione chimica della superficie reagita in funzione dell'atmosfera.*

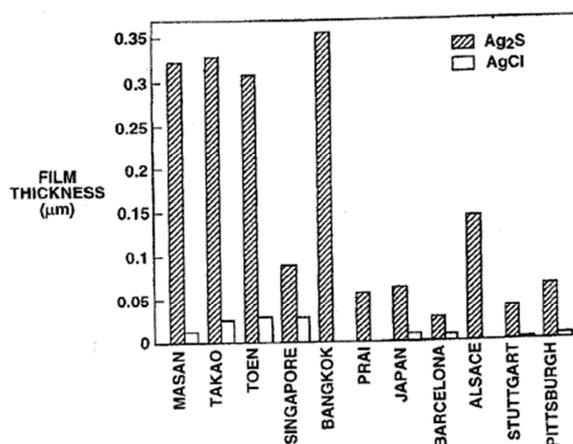
Atmosfera	Composizione del Film
H <sub>2</sub> S	Ag <sub>2</sub> S
OCS	Ag <sub>2</sub> S
H <sub>2</sub> S + SO <sub>2</sub>	98% Ag <sub>2</sub> S + 2% Ag <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> S + Cl <sub>2</sub>	90% Ag <sub>2</sub> S + 10% AgCl
H <sub>2</sub> S + SO <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	40% Ag <sub>2</sub> S + 50% AgCl + 10% Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Oltre all'acqua, anche la temperatura gioca un ruolo importante nella velocità di reazione: studi sperimentali dimostrano che con l'aumentare della temperatura da 20°C a 40°C si instaurano due tipi di meccanismi differenti, prima le condizioni tipiche della corrosione di tipo umido, poi quelle della corrosione in ambiente secco.



**Figura 3.1** - *Influenza della temperatura sullo spessore di strato soggetto a corrosione*

Da quanto visto finora si nota che la presenza di più fattori di rischio comporta un'accelerazione del fenomeno, tant'è che si può evidenziare il diverso comportamento delle leghe al tarnishing in funzione della località:



**Figura 4.2** – Variazione dello spessore di strato soggetto a corrosione in funzione della località

L'esposizione alla luce naturale o artificiale inoltre è considerata possibile causa di effetti di decolorazione dell'argento e relative leghe. La componente ultravioletta della luce può favorire la formazione di composti altamente reattivi quali l'ozono ( $O_3$ ). Nel caso della luce artificiale, le lampade ad incandescenza (a filamento tradizionale o alogene) attualmente disponibili sul mercato emettono nella regione ultravioletta in modo trascurabile, mentre altre categorie di lampade quali le lampade fluorescenti al trifosforo e quelle ai vapori di mercurio hanno una maggiore emissione di UV. Verosimilmente, la componente infrarossa della luce naturale e delle lampade ad incandescenza potrebbe esercitare un effetto di riscaldamento superficiale degli oggetti in argento (es durante l'esposizione alla luce diurna o all'interno di vetrine illuminate), aumentando la temperatura superficiale e quindi la reattività degli oggetti in argento ai vari agenti chimici presenti nell'ambiente.

### 3.2 Prevenzione

Prevenire il fenomeno del tarnish può essere ottenuto mediante due concetti base: il controllo dell'ambiente e i trattamenti superficiali.

Nel primo caso si rende necessario eliminare dall'ambiente i prodotti che emettono composti dello zolfo e polveri varie: questo è possibile solamente in spazi chiusi o isolati dall'esterno; è inoltre una procedura complicata e costosa, giustificabile solo in situazioni molto specifiche. Accorgimenti relativamente più semplici consistono nel controllo della temperatura e dell'umidità relativa.

Per quanto riguarda i trattamenti superficiali, essi sono i più semplici ed immediati metodi studiati per prevenire il fenomeno del tarnishing, come visto all'inizio della trattazione, e consistono nel ricoprimento del prodotto finito con prodotti che non permettano il passaggio

degli elementi responsabili del tarnishing, mediante la creazione di uno strato protettivo impermeabile. Tali strati devono essere resistenti alla manipolazione, facili da applicare e possibilmente di basso costo: essi sono per la maggior parte polimerici, ma anche ossidi ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ , ecc.) e metallici (Rh, Pt, Ir, Pd).

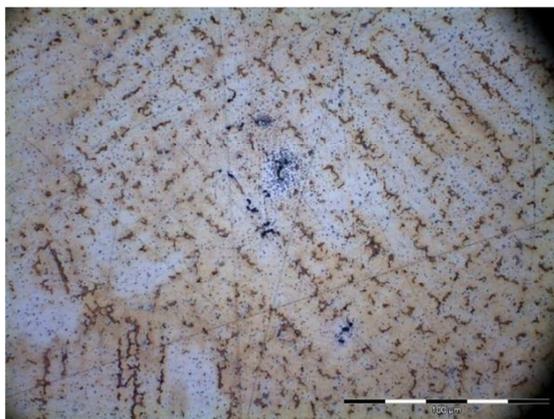
Le caratteristiche del film sono tali da creare una sorta di barriera che si interponga tra la lega sottostante e gli agenti chimici, rallentandone progressivamente l'ispessimento. Se quindi all'inizio la velocità della crescita del film di ossidazione è legata in modo particolare alla concentrazione ambientale degli agenti chimici, al procedere della reazione è la loro capacità di diffondere attraverso il film superficiale (diffusività) che diventa la componente che regola la velocità della reazione. La velocità di diffusione attraverso il film superficiale di ossidazione è dipendente da vari fattori, quali la natura dell'agente chimico, la compattezza della patina di ossidazione e la tortuosità dei pori che mettono in comunicazione l'ambiente esterno con la superficie della lega.

Questa possibilità, per quanto funzionale, non porta ad una soluzione finale, poiché con la normale usura e col tempo, la protezione fornita da tale strato diventa sempre più debole ed è necessario un nuovo trattamento: si è quindi rivalutato l'aspetto della composizione.

### *3.2.1 Fattori metallurgici*

L'aggiunta di elementi leganti, oltre che fornire migliori proprietà meccaniche, agisce anche sulla resistenza chimica, in particolare al tarnishing. Nel caso delle leghe d'argento, l'additivo più utilizzato è il rame, poiché porta ad effetti benefici sia sulle proprietà meccaniche, sia non influenzando sul colore della lega.

Dati sperimentali hanno dimostrato però come al crescere del suo contenuto in lega, la velocità di crescita del film subisca un aumento direttamente proporzionale: questo è spiegabile col fatto che anche il rame soffre dell'aggressività degli elementi inquinanti visti prima (S, Cl, N e loro ossidi) e per la sua natura meno nobile e costante d'equilibrio più sfavorevole, ne subisce gli effetti anche in misura maggiore, creando solfuri di rame di colorazione nero-blu, particolarmente visibili.



**Figura 3.3-** Lega argento-rame 925 sottoposta a test di sulfurazione mediante tioacetamide (TAA).  
(E' particolarmente evidente la reazione di sulfurazione a carico della fase ricca in rame)

Diversamente, come detto in precedenza, l'inserimento di Au, Pt, e Pd come elementi leganti porta ad un effetto positivo per limitare e ritardare l'annerimento, ma sarebbero necessarie percentuali elevate, comportando un aumento eccessivo del costo del materiale.

L'aggiunta di altri elementi in percentuali più ridotte ha portato a risultati discreti: l'utilizzo di stagno (Sn) aumenta la resistenza a trazione della lega, ma se è presente in quantità eccessive aumenta la fragilità e riduce la lavorabilità; ossidandosi genera un ossido stabile che protegge parzialmente la lega dalla formazione di  $\text{Ag}_2\text{S}$  e simili. L'indio (In) altresì migliora la resistenza al tarnishing della lega, soprattutto se utilizzato insieme allo stagno; lo zinco (Zn) svolge un'azione desolforante e disossidante durante la fusione, e lo stesso fa il silicio (Si) con effetti maggiori, ma se ne possono utilizzare percentuali inferiori, per non "rovinare" il bagno liquido.

Il germanio (Ge), aggiunto in pochi punti percentuali, ha dimostrato la capacità di salvaguardare quasi completamente il metallo dal fenomeno del tarnishing (Argentium®).

La microstruttura della lega è un altro elemento che può influire sulla resistenza al tarnishing, ad esempio viene sconsigliato l'uso di leghe polifasiche, poiché esse comportano la formazione di microcoppie galvaniche, che non sono altro che punti preferenziali per favorire la corrosione. Un materiale a grano fine e a composizione omogenea inoltre, presenta maggiore stabilità e resistenza rispetto ai fenomeni di corrosione. In linea generale, la presenza di impurezze o inclusioni può aumentare la sensibilità al fenomeno del tarnishing favorendo l'innesco della reazione.

Allo stesso modo la rugosità superficiale è fonte di maggiore tendenza all'annerimento, in quanto aumenta sia la superficie esposta, sia l'energia superficiale.

Un fattore metallurgico di una certa importanza è la porosità: essa oltre ad aumentare la superficie e l'energia della stessa, può dar vita a dei punti in cui si può manifestare un accumulo di sostanze aggressive che accelerano il processo corrosivo (*pitting corrosion*).

Per quanto riguarda invece lo stato del materiale (grezzo di fusione, incrudito, ricotto), migliori condizioni di stabilità del materiale possono essere conseguite riducendo al minimo la reattività superficiale, condizione che può essere conseguita eliminando mediante trattamento termico tutto ciò che può provocare situazioni di stress o tensione (incrudimento, ecc.).

# Capitolo 4

## Test Chimici

### 4.1 Aspetti Generali

Alla luce di quanto sopra, appare evidente che il fenomeno del tarnishing è un problema complesso e probabilmente non ancora completamente chiarito. Ciononostante, esiste la necessità di definire cosa si intenda per resistenza al tarnishing e quando una lega o un oggetto possa definirsi resistente oppure no. Il settore della gioielleria (quale quello in cui è inserita l'azienda ospitante) non possiede standard propri per effettuare valutazioni di resistenza al tarnishing, e per tale ragione vengono spesso adottati standard relativi a test di corrosione derivati dal settore degli acciai, dentale, tessile, calzaturiero e dell'occhialeria. Non è nemmeno chiaro quali siano le condizioni di prova e quali i parametri in base ai quali definire quando un oggetto possa essere considerato resistente al tarnishing o meno. Da tutta questa situazione deriva una certa confusione su cui varrebbe la pena fare chiarezza.

Una raccolta sicuramente non esaustiva delle principali norme ufficiali e metodi interni che sono stati utilizzati finora nel settore orafa argentiero è riassunta nella tabella 3.2 e può dare un'idea del quadro normativo esistente in materia di procedure per la valutazione della corrosione superficiale: le prove generalmente sono in ambiente aggressivo tale da comportare una corrosione accelerata, che, simulando il reale comportamento, dia una indicazione di "vita utile" del materiale.

**Tabella 4.1** – *Elenco delle principali norme relative alla valutazione di processi di corrosione.*

Norma di Riferimento	Descrizione prova	Agenti chimici/fisici di riferimento	Durata	Note
UNI EN ISO 4538	Prova di corrosione alla tioacetammide (prova TAA)	Idrogeno solforato (H <sub>2</sub> S)	24 h	E' probabilmente il test più utilizzato. Gli oggetti vengono inseriti all'interno di un contenitore ermetico all'interno del quale viene liberato H <sub>2</sub> S dalla decomposizione della TAA. Va considerata la tossicità della tioacetammide. Temperatura di prova: 20°C.
UNI ISO 4524-2	Prova di resistenza all'anidride solforosa	Anidride solforosa (SO <sub>2</sub> )	8 h	La prova consiste nel mantenere i campioni in oggetto all'interno di una camera termostata a 25°C, dentro la quale è posta una soluzione di tiosolfato di sodio 200 g/l e acido solforico.
Peruzzo Davis	Prova di sulfurazione	Idrogeno solforato (H <sub>2</sub> S)	4h	I campioni vengono esposti a vapori di idrogeno solforato liberati da una soluzione di solfuro di ammonio (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S. Le due fonti citate si riferiscono a condizioni di prova diverse.

Tuccillo-Nielsen	Prova di sulfurazione	Idrogeno solforato (H <sub>2</sub> S)	0.5h	I campioni sono montati su una ruota girevole e vengono ciclicamente esposti all'aria ed immersi in una soluzione di sodio solfuro Na <sub>2</sub> S. Si tratta di un test molto più aggressivo del TAA test, in quanto gli ioni S <sup>2-</sup> arrivano in contatto della superficie in quantità molto superiore ed inoltre l'alternanza soluzione-aria favorisce la reazione che porta alla formazione di solfuri di argento.
Faccenda	Test accelerato in atmosfera di zolfo	Composti solforati, cloruri, altro...	96 h max	I campioni sono sospesi all'interno di un becker contenente una soluzione al 2% di sapone per cosmesi allo zolfo. La soluzione viene fatta gorgogliare mediante immissione di aria, in modo tale che i campioni risultino immersi nella schiuma che ne deriva.
UNI EN ISO 12870	Test di resistenza al sudore artificiale	Cloruri, altro	24 h	La norma è applicata al settore dell'occhialeria. La prova consiste nel mantenere i campioni appoggiati sopra uno strato di cotone imbevuto in una soluzione simulante il sudore umano. Temperatura di prova: 50°C.
UNI EN 3160-2	Test di resistenza al sudore artificiale	Cloruri, altro	16 h	La prova consiste nel mantenere i campioni appoggiati sopra uno strato di cotone imbevuto in una soluzione simulante il sudore umano. Temperatura di prova: 40°C.
ISO 105-04	Test di resistenza al sudore artificiale	Cloruri, altro	72 h	La prova consiste nel mantenere i campioni appoggiati sopra una carta assorbente imbevuta in soluzione simulante il sudore umano.
ISO105 E-02	Resistenza all'acqua salina	Cloruri, altro		La prova consiste nel mantenere i campioni all'interno di acqua salina per 4 ore. Lo scopo di questa prova è di verificare l'eventuale danneggiamento che la presenza del sale può causare al campione.
UNI EN ISO 22775	Prova di resistenza alla corrosione			La norma è applicata al settore delle calzature/accessori metallici. La norma specifica due metodi per la determinazione della propensione di una superficie metallica di cambiare aspetto dopo la contaminazione a causa dell'inquinamento atmosferico.
ISO 105-E03	Prova di resistenza all'acqua clorata	Cloro attivo		Il test simula l'effetto di decolorazione esercitato dall'acqua clorata (test della piscina) sui tessuti. I campioni vengono immersi in acqua clorata per 1 ora.
Legor	Test di resistenza al cloro attivo	Ipoclorito di sodio	4 h	Il test valuta l'effetto aggressivo di una soluzione commerciale di varechina diluita 1/10. Il test è particolarmente aggressivo.
ISO 105-G01	Resistenza agli ossidi di azoto	Vapori di acido nitrico		Il test simula l'effetto di decolorazione esercitato dagli ossidi di azoto sui tessuti.
ISO 105-B-02 ISO 105 B-04	Xenotest - Prova di resistenza alla luce solare	Luce solare, umidità, temperatura		La prova riguarda prove di decolorazione dei tessuti in seguito ad esposizione alla luce solare in presenza di particolari condizioni climatiche. Forniscono poche informazioni utili per applicazioni su gioielli e affini
Peruzzo	Prova ai raggi UV	UV-A, UV-B, UV-C	1 h	Esposizione dei campioni ad una lampada UV ad ampio spettro. La prova simula l'effetto di un'esposizione di circa 50 ore a 3000 mt di quota nel mese di luglio. L'azione aggressiva sulla superficie è dovuta anche all'azione dell'ozono che si forma per effetto dei raggi ultravioletti.
Trentin et al.	Prova di resistenza alla luce mediante esposizione alla luce solare	Luce solare, umidità, temperatura		Versione adattata dello Xenotest. Valutazione dei risultati mediante coordinata "L" (cielab).
ISO9227	Prova di corrosione alla nebbia salina	cloruri		La prova consiste nella sprayzzazione di una soluzione di sodio cloruro sui campioni all'interno di una specifica camera climatica

CASS test	Prova di corrosione alla nebbia cupro-salina	Cloruro di sodio, acido acetico, cloruro di rame		La prova consiste nella nebulizzazione di una soluzione di sodio cloruro, acido acetico e cloruro di rame sui campioni all'interno di una specifica camera climatica. Rispetto alla ISO9227, il CASS test risulta più aggressivo.
EN4611	Resistenza al calore umido	Vapore		La prova consiste nel mantenere i campioni all'interno di una camera di prova termostata a 40°C con un'atmosfera satura di umidità per 96 ore. Lo scopo di questa prova è di verificare l'eventuale danneggiamento che la presenza dell'umidità può causare al campione.
ISO 10271	Prova di corrosione alla saliva artificiale	Cloruri, Etanolo, Acido Lattico	7 d	La prova consiste nel mantenere i campioni in un bagno termostato di una soluzione di saliva artificiale a 37°C per 7 giorni. Lo scopo di questa prova è di verificare il danneggiamento che la saliva causa al campione e la cessione che lo stesso ha nella soluzione.

L'elenco dei metodi di prova pone quindi innanzitutto il problema di estrapolare spunti utili per la definizione di test *ad hoc* per il settore orafo-argentiero. Il secondo problema è quello di definire cosa si intenda per "resistente al tarnish" e quali siano i parametri di riferimento misurabili per poterlo dire.

Va poi chiarito se la valutazione della resistenza al tarnishing debba riguardare le proprietà del materiale (la lega) oppure l'oggetto finito nel suo insieme. Nel primo caso il test dovrà escludere ogni interferenza che non riguardi la formulazione della lega; nel secondo caso la messa a punto di un test di valutazione del prodotto finale (il gioiello) dovrà tenere conto, oltre che delle caratteristiche del materiale, delle condizioni in cui è stato prodotto, del suo stato superficiale, fattori che sono in grado di pesare in modo significativo sul risultato finale, ma che non sono necessariamente o solamente legate alle caratteristiche (formulazione) del materiale (lega) utilizzato.

Infine, va messo in evidenza se la soluzione stia nella messa a punto di un test combinato in grado di simulare l'insieme dei fattori aggressivi, come accade nella realtà, oppure se sia preferibile valutare i principali fattori di aggressività in test separati.

È quindi chiaro che la messa a punto di un test combinato in grado di simulare le condizioni di vita reale e di fornire predizioni sulla resistenza al tarnishing, per quanto auspicabile, sia in realtà difficile da proporre. E' invece più plausibile l'ipotesi di basare una valutazione del tarnishing su una serie di prove di facile realizzazione, in cui i principali agenti chimici siano testati tra di loro mediante test separati, oppure in semplici combinazioni.

Sulla base delle considerazioni riportate sopra, una possibile ipotesi di test di valutazione della resistenza al tarnish applicata ai materiali (leghe d'argento) dovrebbe tenere conto dei seguenti punti:

1. Caratteristiche del campione: il materiale deve possedere superficie compatta ed esente da porosità per quanto possibile; la superficie va lucidata a specchio o comunque a livelli comparabili con i livelli di finitura adottati nel settore orafo/argentiero.
2. Agenti chimico/fisici: i campioni preparati secondo le osservazioni del punto 1 andrebbero sottoposti ai principali agenti aggressivi in prove separate di facile realizzazione. Le prove potrebbero riguardare i seguenti test:
  - Idrogeno solforato (H<sub>2</sub>S);
  - Cloro attivo;
  - Cloruri (es.: da sudore sintetico);
  - Ossidi di azoto;
  - Luce (UV, ozono), umidità, temperatura;
3. Misurazione: Le possibili strade potrebbero riguardare:
  - la misurazione dello spessore del film di reazione (es. Auger, XRF, GDOES)
  - la variazione di peso per unità di superficie
  - la misurazione della variazione di colore
4. Definizione dei valori critici per la definizione dello status di “resistente al tarnishing”:

Come visto in precedenza, differenze relative nella perdita di colore possono essere comparate qualitativamente usando la formula 2.5.

Un esempio di utilizzo del parametro  $\Delta E$  per la classificazione della resistenza al tarnishing da solforazione è fornito da criteri adottati presso il Birmingham Assay Office. Secondo la procedura elaborata, vengono definiti i seguenti valori di riferimento:

- $\Delta E < 4$ : assenza di tarnishing;
- $4 < \Delta E < 7$ : tarnishing leggero;
- $7 < \Delta E < 9.5$ : tarnishing moderato;
- $\Delta E > 9.5$ : tarnishing consistente.

Sulla base dei risultati sperimentali ottenuti dal laboratorio R&D Legor su leghe d'argento (le quali soffrono maggiormente il fenomeno del tarnish zolfo), una classificazione più realistica per questa tipologia di materiali risulta essere quella contenuta nella tabella 4.2:

**Tabella 4.2** – Valori di riferimento per la classificazione di leghe d'argento in base alla loro resistenza al test di solforazione.

	$\Delta L$	$\Delta E$
Lega ad elevata resistenza al tarnishing da solforazione	$\Delta L < 10$	$\Delta E < 20$
Lega a moderata resistenza al tarnishing da solforazione	$10 < \Delta L < 15$	$20 < \Delta E < 35$
Lega con scarsa resistenza al tarnishing da solforazione	$\Delta L > 15$	$\Delta E > 35$

Vediamo ora più in dettaglio i test chimici solitamente utilizzati come procedure standard per valutare il tarnish nell'azienda ospitante (punto 2 della valutazione di pagina precedente). Essi sono stati eseguiti comparando le due leghe in esame, l'Argento Sterling e la lega anti-tarnish Arg-orig (Argentium® Original). Nel nostro caso esse sono rappresentate da campioni di dimensioni 30x25x1,5 mm.

## 4.2 Test di Tarnish – Zolfo

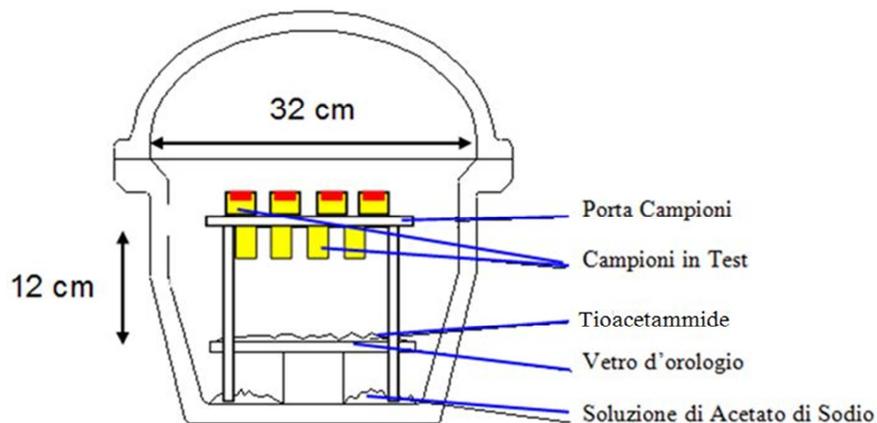
Questa procedura valuta la resistenza al tarnish delle leghe d'argento allo zolfo simulando l'interazione con inquinanti o alcuni cibi (per leghe dentali). Essa si rifà parzialmente alla normativa ISO 4538. (Lo zolfo è presente all'interno del composto Tioacetammide).

Reagenti:

- Tioacetammide ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) (TAA) in cristalli;
- Acetato di Sodio Triidrato ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) in granuli;
- Acqua demineralizzata;

Apparato:

- Camera di prova in materiale trasparente plastico (fig. 4.1)
- Incubatore



**Figura 4.1** – Schema apparato per procedura test tarnish TAA

Campioni:

I campioni in prova dovrebbero consistere preferenzialmente in superfici piane, senza porosità, e lucidate a specchio. Prima del test, i campioni subiscono un trattamento di pulizia “aggressivo” mediante una miscela di acetone, etanolo e trielina (Trattamento F1). Ad essi va aggiunto sempre un campione di riferimento: nel caso delle leghe d’argento si tratta sempre di Argento Sterling.

Procedura:

(Tutte le operazioni devono essere eseguite sotto cappa in quanto la TAA è un reagente potenzialmente cancerogeno).

Si aggiungono 30 g di Acetato di Sodio e 13 ml di acqua sul fondo della camera di prova, mischiandoli in modo che il sale passi in soluzione. Si posizionano 5 g di TAA sul vetro d’orologio e si posizionano i campioni sopra ed esso con le facce di prova esposte. Si chiude il coperchio e si inserisce in incubatrice a 20 ° C per 16 ore.

Risultati e Valutazioni:

La valutazione della corrosione e la seguente decolorazione si effettua per confronto visivo con i campioni di riferimento (avente stessa forma e sottoposto al medesimo procedimento di fabbricazione dei campioni di prova) e mediante prove colorimetriche.

### 4.3 Test di Tarnish – Cloro

Questa procedura valuta la resistenza al tarnish delle leghe d’argento allo cloro attivo, simulando l’interazione con ambienti come piscine. Essa si rifà parzialmente alla normativa ISO 105-E03.

#### Reagenti:

- Candeggina fresca (Soluzione al 5% di Ipoclorito di Sodio);
- Acqua demineralizzata.

#### Apparato:

- Bagno Termostatico (fig. 4.2);
- Becker (50-100 ml);
- Film da laboratorio (Parafilm).



**Figura 4.2** – Campioni in soluzione di Cl in bagno termostatico

#### Campioni:

I campioni in prova dovrebbero consistere preferenzialmente in superfici piane, senza porosità, e lucidate a specchio. Prima del test, i campioni subiscono il trattamento F1. Ad essi va aggiunto sempre un campione di riferimento: nel caso delle leghe d'argento si tratta sempre di Argento Sterling.

#### Procedura:

Si prepara la soluzione di ipoclorito di sodio miscelando 100  $\mu$ l di candeggina e 1000 ml di acqua demineralizzata. Si posiziona ogni campione in becher da 100 ml, legandolo con un filo di nylon per mantenerlo in piedi e omogeneizzare la reazione su entrambe le facce. Si riempiono i becher con la soluzione (a circa  $\frac{3}{4}$  del volume) e si coprono con il parafilm. Si posizionano poi nel bagno termostatico a 30 ° C per 16 ore.

#### Risultati e Valutazioni:

La valutazione della corrosione e la seguente decolorazione si effettua per confronto visivo con i campioni di riferimento (avente stessa forma e sottoposto al medesimo

procedimento di fabbricazione dei campioni di prova) e mediante prove colorimetriche.

#### 4.4 Test di Tarnish – Sudore

Questa procedura valuta la resistenza al tarnish delle leghe d'argento al sudore artificiale, simulando il normale effetto del corpo umano sulla gioielleria indossata. Essa si rifà parzialmente alla normativa ISO 12870.

Reagenti:

- Acido lattico (purezza >85%);
- Cloruro di Sodio (NaCl);
- Acqua demineralizzata.

Apparato:

- Bagno Termostatico (fig. 4.3);
- Contenitore in vetro;
- Porta campioni.

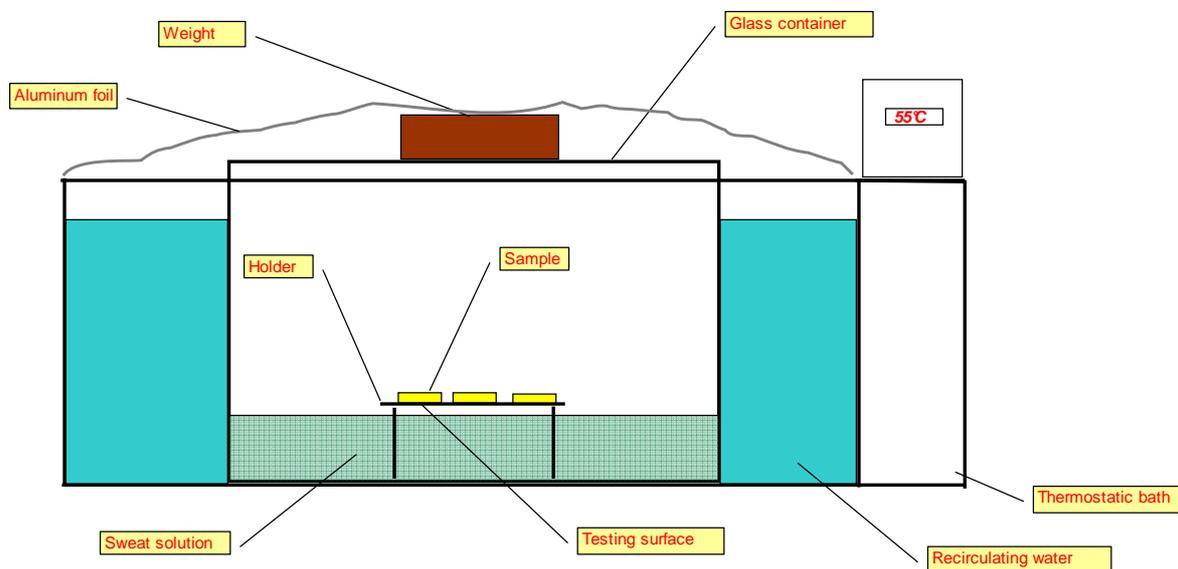


Figura 4.3 – Schema prova tarnishing sudore

Campioni:

I campioni in prova dovrebbero consistere preferenzialmente in superfici piane, senza porosità, e lucidate a specchio. Prima del test, i campioni subiscono il trattamento F1. Ad essi va aggiunto sempre un campione di riferimento: nel caso delle leghe d'argento si tratta sempre di Argento Sterling.

Procedura:

Si preparano 2 litri di soluzione di sudore artificiale sciogliendo 100 g di acido lattico e 200 g di NaCl in acqua demineralizzata. Si riempie il contenitore di vetro con tale soluzione e si posizionano i campioni sopra il supporto con la superficie in test verso la soluzione. La distanza tra la soluzione di sudore e la superficie dei campioni dovrebbe essere circa 1 cm. Si riempie il contenitore del bagno termostatico con acqua per circa l'80% della sua altezza. Si chiude il coperchio e si posizionano alcuni pesi sopra il contenitore per evitare il contenitore galleggi; si copre il bagno termostatico con un foglio di alluminio per evitare l'evaporazione dell'acqua.

Risultati e Valutazioni:

La valutazione della corrosione e la seguente decolorazione si effettua per confronto visivo con i campioni di riferimento (avente stessa forma e sottoposto al medesimo procedimento di fabbricazione dei campioni di prova) e mediante prove colorimetriche.

#### 4.5 Test di Tarnish – UV

Questa procedura valuta la resistenza al tarnish delle leghe d'argento ai raggi ultravioletti, in particolare UV-A e UV-B, simulando l'effetto dell'esposizione alla luce solare. Essa è solo una procedura interna dell'azienda.

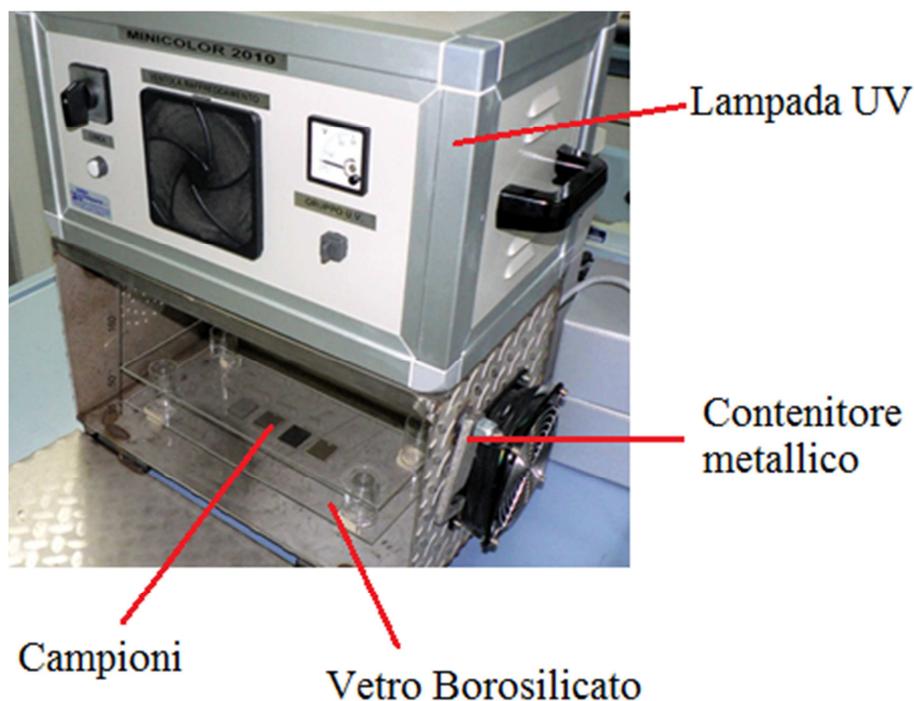


Figura 4.4 – Foto lampada UV e camera di prova

Reagenti: Nessuno

Apparato:

- Lampada ad Ultravioletti a media pressione da 500W (*Italquartz Minicolor tipo Zp 2010*) (fig. 4.4 e 4.5)
- Vetro Borosilicato (funziona da filtro per i raggi UV-C prodotti dalla lampada, normalmente non presenti in ambiente)
- Sistema di aria respirabile e ventola di ricircolo.

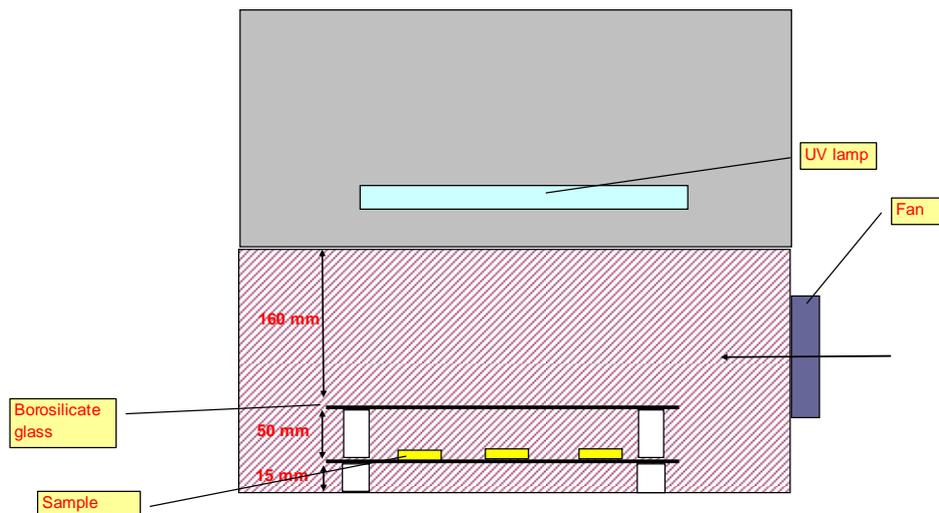


Figura 4.5 – Schema lampada UV e camera di prova

Campioni:

I campioni in prova dovrebbero consistere preferenzialmente in superfici piane, senza porosità, e lucidate a specchio. Prima del test, i campioni subiscono il trattamento F1. Ad essi va aggiunto sempre un campione di riferimento: nel caso delle leghe d'argento si tratta sempre di Argento Sterling.

Procedura:

Si posizionano i campioni nel centro della camera, con la superficie in test verso l'alto. Si colloca l'apparato sotto un sistema di flusso d'aria, si accende il sistema di ventilazione e la lampada UV: il test dura 6 h alla temperatura di 30°C.

Risultati e Valutazioni:

La valutazione della corrosione e la seguente decolorazione si effettua per confronto visivo con i campioni di riferimento (avente stessa forma e sottoposti allo stesso procedimento di fabbricazione dei campioni di prova) e mediante prove colorimetriche.

## 4.6 Test di Tarnish – Saliva

Questa procedura valuta la resistenza al tarnish delle leghe d'argento alla saliva artificiale, simulando l'effetto dell'esposizione di manufatti e componenti ortodontiche all'interno del cavo orale. Essa non fa parte delle procedure normalmente utilizzate nell'azienda ospitante, ma è applicata solamente per la categoria di prodotti legata all'ambito dentale, e come tale si rifà alla normativa ISO 10271. È di particolare importanza essendo l'unica con lo stesso ipotetico ambiente aggressivo delle prove elettrochimiche.

### Reagenti:

- Acido lattico ( $C_3H_6O_3$ ), al 90%;
- Cloruro di Sodio (NaCl);
- Acqua Demineralizzata;
- Etanolo o metanolo ( $C_2H_5OH$  o  $CH_3OH$ ).

### Apparato:

- Contenitori in Vetro Borosilicato;
- pHmetro;
- Strumentazione Analitica;
- Micrometro.

### Campioni:

Si preparano almeno due campioni piatti rettangolari con dimensioni approssimativamente di 34x13x1,5 mm, formati, finiti e trattati termicamente in relazione alle specifiche. La superficie deve essere lucidata a livello indicato dal costruttore (solitamente a specchio). Se non è possibile fornire campioni con le dimensioni sopra citate, bisogna provvedere affinché si ottenga una superficie approssimativamente equivalente ( $10,2 \text{ cm}^2$ ).

### Procedura:

Si prepara una soluzione di immersione fresca per ogni test. Si sciolgono  $10,0 \pm 0,1$  g di acido lattico e  $5,85 \pm 0,005$  g di NaCl in circa 300 ml di acqua e si diluisce a  $1000 \pm 10$  ml con acqua demineralizzata. Il pH risultante deve essere  $2,3 \pm 0,1$ : se così non è si scarta la soluzione e si controllano i reagenti.

Preparazione Campioni: gli accorgimenti si diversificano in base alla provenienza.

- Campioni colati = si rimuove ogni materozza, guida o altra sporgenza, si lucida la superficie con allumina pura di granulometria 125  $\mu\text{m}$ . (Se raccomandato si esegue un trattamento termico). Si rimuove quindi almeno 0,1 mm da ogni superficie usando le procedure metallurgiche standard a meno che i campioni non debbano essere testati alle condizioni ricevute. Si determina l'area del campione al più vicino 1%.
- Campioni lavorati, sinterizzati o elettroformati: si rimuove almeno 0,1 mm da ogni superficie usando le procedure metallurgiche standard misurando con strumenti di accuratezza 0,01 mm (micrometro). Se i pezzi sono in parti prefabbricate queste devono essere testate come tali. (Si usa carta abrasiva nuova per ogni lega). Si determina quindi l'area di ogni campione  $\pm 0,1 \text{ cm}^2$ .

In entrambi i casi si puliscono i campioni con lavaggio ad ultrasuoni per 2 min in etanolo o metanolo, risciacquando con acqua demineralizzata e asciugando con aria compressa esente da olio o acqua. Si posiziona pertanto ogni campione in un contenitore di vetro separato, approssimativamente 16 mm di diametro x 160 mm tale che i campioni non tocchino la superficie vetrosa tranne che in minima parte (se sono più pezzi si deve fare in modo che non si tocchino). Si registra il pH.

Si aggiungi la soluzione ad ogni contenitore, sufficiente da produrre 1 ml di soluzione per ogni 1  $\text{cm}^2$  di superficie del campione e se ne registra il volume  $\pm 0,1\text{ml}$ . Si chiudono i contenitori per prevenire l'evaporazione della soluzione e attraverso un bagno termostatico si mantieni a 37°C per 7 giorni  $\pm 1\text{h}$ .

Concluso il periodo si rimuovono i campioni e si registra il pH della soluzione residua.

È necessario utilizzare una strumentazione analitica di sensibilità adeguata che analizzi quantitativamente e qualitativamente la soluzione. Le impurezze presenti in concentrazione maggiore dello 0,1% devono essere riportate.

#### Risultati e Valutazioni:

Si riporta il metodo di analisi e i limiti di rivelabilità di tutti gli elementi osservati; si riporta e giustifica anche ogni deviazione dalla preparazione dei campioni o dalla procedura del test oltre che il numero di provini costituenti un campione.

Si esplicita quindi il risultato ogni elemento di ogni test separatamente in  $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 7 \text{ d}$  (oltre che tutti i dati registrati nella procedura).

# Capitolo 5

## Test Elettrochimici

Come osservato finora, si hanno prove chimiche sufficienti a dare indicazioni del comportamento al tarnishing delle leghe d'argento: si vuole stabilire quindi se prove elettrochimiche possano restituire risultati comparabili/utili per valutare lo stesso fenomeno con tempistiche più brevi.

Si vuole dare di seguito una descrizione panoramica sui meccanismi della termodinamica e cinetica elettrochimica e le interazioni che ne conseguono.

### 5.1 Termodinamica e Cinetica Elettrochimica

L'energia degli elettroni dipende in prima istanza dal potenziale elettrico esistente all'interno della fase. Tale potenziale è denominato *potenziale interno*  $\Phi_i$  e viene suddiviso in due contributi (eq. 5.1): *il potenziale esterno*  $\Psi_i$ , dovuto all'eventuale eccesso di cariche elettriche presente nella fase in questione, ed *il potenziale superficiale*  $\chi_i$ , dovuto allo strato dipolare superficiale:

$$\Phi_i = \Psi_i + \chi_i \quad (5.1)$$

In queste condizioni vale l'equazione 5.2:

$$(\tilde{\mu}_j)_i = (\mu_j)_i + z_j F \phi_i = (\mu_j)_i + z_j F \Psi_i + z_j F \chi_i = (\alpha_j)_i + z_j F \Psi_i \quad (5.2)$$

Con:  $\mu$  = Potenziale chimico;  $\tilde{\mu}$  = Potenziale Elettrochimico;  $F$  = Costante di Faraday;  
 $z$  = numero di elettroni,  $\alpha$  = Potenziale Reale.

Un *elettrodo* è un conduttore di prima specie, ovvero di tipo elettronico, (come ad esempio i metalli) usato per collegare un conduttore di seconda specie, ovvero di tipo ionico (come gli elettroliti). Generalmente la combinazione di questi due elementi è chiamata elettrodo per estensione.

L'interfaccia tra due metalli realizza sempre la condizione di equilibrio per gli elettroni, dato che essi l'attraversano facilmente consentendo, mediante l'elettrificazione delle due fasi, di compensare la differenza di potenziale reale, cioè la differenza della rispettiva Funzione

Lavoro  $\Phi$ . Nel caso di un elettrodo invece si ha necessariamente un processo ossidoriduttivo, rispettando l'eq. 5.3 ( $v$  = coefficiente stechiometrico) e per cui vale la condizione 5.4 (con  ${}^M\Delta^S\Phi_{eq}$  = differenza di potenziale interno tra metallo e soluzione all'equilibrio):

$$\sum v_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (5.3)$$

$${}^M\Delta^S\Phi_{eq} = \frac{-\Delta_r G}{nF} \quad (5.4)$$

In condizioni di interfacce impolarizzabili tale eq. è uguale alla Forza Elettromotrice ( $fem = \Delta E_{rev}$ ), la quale rappresenta il lavoro elettrico massimo possibile che quella catena galvanica può produrre in condizioni di circuito aperto (cioè se lavorasse in modo reversibile). La cella elettrochimica consente quindi di ottenere informazioni termodinamiche precise.

È fondamentale sottolineare che lo stato di equilibrio ( $E_{eq}$ ) corrisponde all'esistenza simultanea di due reazioni aventi senso inverso, che avvengono con velocità uguali e verso opposto, corrispondenti a due correnti elettriche uguali e opposte la cui intensità  $i_0$  è la *corrente di scambio*. All'equilibrio la corrente è nulla: l'elettrodo è isolato. Poiché è impossibile misurare tensioni assolute d'elettrodo, ne si utilizza uno di riferimento, formando così una pila. Questo porta però ad una condizione di non equilibrio (circuito chiuso,  $i \neq 0$ ), in cui il potenziale risente di una *sovratensione*  $\eta$  secondo l'eq. 5.5:

$$V(I) = \Delta E_{rev} \pm RI \pm \sum |\eta(I)| \quad (5.5)$$

Con  $\eta = a + b \ln i$ ,  $R$  = resistenza del circuito,  $I$  = corrente,  $V$  = potenziale.

Analizzando i vari contributi si può rilevare una sovratensione anodica relativa al fenomeno di dissoluzione del metallo ed una catodica di deposizione. Questi parametri possono dare indicazione sull'avanzamento della corrosione di un materiale, e si ricavano dall'analisi delle curve potenziale-densità di corrente (chiamate curve caratteristiche).

L'apparecchiatura necessaria per le misure di sovratensione e il *potenziostato-galvanostato*, il quale è costituito da una apparecchiatura che consente di lavorare con un sistema a tre elettrodi: l'elettrodo sotto esame (Working Electrode, WE), un controelettrodo (Counter electrode, CE) ed un elettrodo di riferimento (Reference Electrode, RE).

La funzione di CE è solo quella di chiudere il circuito, mentre quella di RE è di creare nella cella un riferimento fisso per il potenziale: RE deve pertanto essere impolarizzabile, e a tal fine attraverso esso non scorre corrente. Con questo sistema si studia solo il processo (e la relativa sovratensione) che avviene al WE (gli schemi elettrici e del processo sono visibili in

fig. 5.2 e 5.3). L'effettiva modalità di ottenimento delle curve e dei risultati è descritta di seguito.

## 5.2 Procedura di Test

Si procederà quindi seguendo la normativa ISO 10271, applicata al campo del dentale (come già detto, unica nel genere che preveda tale tipo di test). Per prima cosa è necessario conoscere la composizione delle leghe sulle quali si effettua la prova, dopodiché la procedura è molto simile alle precedenti; si riportano quindi alcune definizioni:

- Potenziale di rottura  $E_P$  = Il potenziale meno nobile al quale la vaiolatura o la corrosione per fessurazione (interstiziale), o entrambe, iniziano e si propagano: indica cioè quel valore di differenza di potenziale a cui la degradazione del materiale comincia ad essere massiva (è un valore che non deve essere superato se si vogliono evitare danni alla lega);
- Densità di corrente  $I_P$  = valore della corrente elettrica per unità di superficie che fluisce attraverso un conduttore al potenziale  $E_P$ ;
- Elettrolita = soluzione o liquido che conduce una corrente elettrica per mezzo di ioni;
- Potenziale a circuito aperto  $E_{OCP}$  = potenziale di un elettrodo misurato rispetto ad un elettrodo di riferimento o un altro elettrodo quando non passa corrente: fornisce un'indicazione generale sulla nobiltà della lega e può essere anche un valore negativo (quando cioè la nobiltà della lega stessa è molto bassa);
- $I_{300}$  = densità di corrente al valore di 300 mV di differenza di potenziale: si valuta tale punto poiché molto significativo per l'applicazione clinica reale (tanto minore è il valore, tanto migliore sarà la resistenza della lega all'aggressione nel cavo orale);
- Potenziale a corrente zero = potenziale al quale le correnti anodica e catodica sono uguali.

Reagenti:

- ✓ Acido Lattico ( $C_3H_6O_3$ ), al 90%;
- ✓ Cloruro di sodio (NaCl);
- ✓ Idrossido di Sodio (NaOH);
- ✓ Acqua Demineralizzata;
- ✓ Argon o Azoto, con contenuto di ossigeno inferiore a  $5 \times 10^{-6}$  (5 ppm).

#### Apparato:

- ✓ Cella di prova a temperatura controllata in vetro borosilicato;
- ✓ Potenziostato, con gamma di potenziali  $\pm 1600$  mV, e gamma di correnti in uscita da  $10^{-9}$  A a  $10^{-1}$  A;
- ✓ Strumento di misurazione del potenziale, con una impedenza in entrata  $>10^{11}$   $\Omega$  e sensibilità/accuratezza capace di definire un cambiamento di 1 mV, sopra un potenziale cambiamento di  $\pm 1600$  mV;
- ✓ Strumento di misurazione della corrente, capace di misurare una corrente entro l'1% del valore assoluto, sopra una gamma di correnti da  $10^{-9}$  A a  $10^{-1}$  A;
- ✓ Elettrodo di lavoro WE (Working Electrode) ovvero il campione;
- ✓ Controelettrodo CE (Counter Electrode), composto da carbone amorfo o platino ad alta purezza;
- ✓ Elettrodo di riferimento RE (Reference Electrode), a calomelano (SCE) o Ag/AgCl (SSE);
- ✓ pHmetro;

#### Preparazione dell'elettrolita:

Si disciolgono 9,0 g di NaCl in approssimativamente 950 ml d'acqua, correggendo il pH fino al valore  $7,4 \pm 0,1$  usando acido lattico o NaOH al 4%. Si diluisce quindi con acqua fino a 1000 ml.

#### Campioni:

Almeno 4 campioni (la nostra prova ne ha utilizzati 6 per tipo), provenienti se possibile da una barra colata, la cui area superficiale non deve essere inferiore a  $0,1 \text{ cm}^2$ . La superficie deve essere lucidata con allumina pura di granulometria  $125 \mu\text{m}$  per rimuovere le impurezze.

(Nel caso si procedesse per colata, si scalda la superficie della lega per il rivestimento di ceramica per 10 min in aria alla massima temperatura raccomandata ( $800-950^\circ\text{C}$ ) e si lascia raffreddare). I nostri provini provengono da una barra laminata e mediante trancia si sono ottenuti dischi di 20 mm di diametro per 2 mm di spessore.

In generale i campioni devono essere preparati con una superficie piana esposta e deve essere provveduto affinché ci sia un adatto contatto con l'apparato elettrochimico.

L'elettrodo di lavoro WE deve essere preparato in modo tale da garantire l'assenza di fessurazioni: la procedura raccomandata è l'incorporamento in resina epossidica o acrilica, la quale non abbia perdite di isolamento durante l'immersione. Invece

dell'incorporamento, un porta-campione può essere usato se l'assenza di fessurazioni è confermata dall'esame successivo al test.

Si utilizza carta abrasiva pulita per ogni lega, con la quale si rimuove almeno 0,1 mm dalla superficie libera, misurando il cambiamento di spessore con un micrometro; si finisce usando le procedure metallurgiche standard con carte abrasive bagnate al carburo di silicio, terminando con paste diamantate da 1  $\mu\text{m}$ .

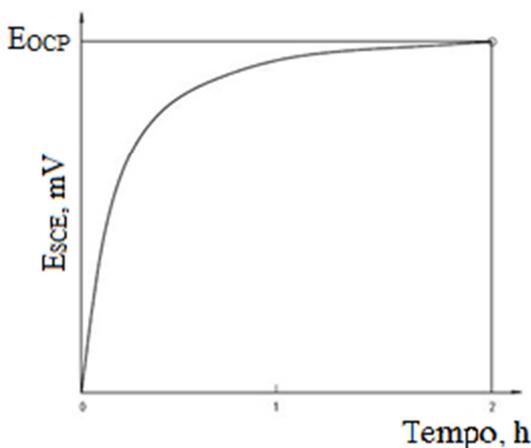
Si esamina con un microscopio ottico a 50X per eventuali fratture o fessure all'interfaccia resina/campione (si sostituisce se necessario) e si determina l'area esposta con un'accuratezza di 0,01  $\text{cm}^2$ . Si effettua quindi la pulizia delle superfici con ultrasuoni per 2 min in acqua, conservando lì i campioni fino al trasferimento in cella.

**Procedura:**

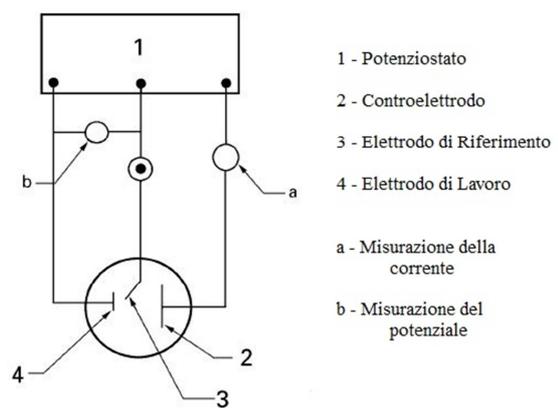
Si testa la temperatura della stanza ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ): se vi è una transizione di fase tra la temperatura della stanza e i  $37^\circ\text{C}$  allora si usa quest'ultima temperatura per il test.

Si inserisce il CE nella cella seguito dal RE, per ultimo il WE, senza immergerlo. Si attiva l'agitatore magnetico e si pompa argon o azoto alla velocità di 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Si immerge il WE nell'elettrolita, aggiustando il RE e il flusso di gas fino ad ottenere un leggero bollire. Comincia quindi la misurazione:

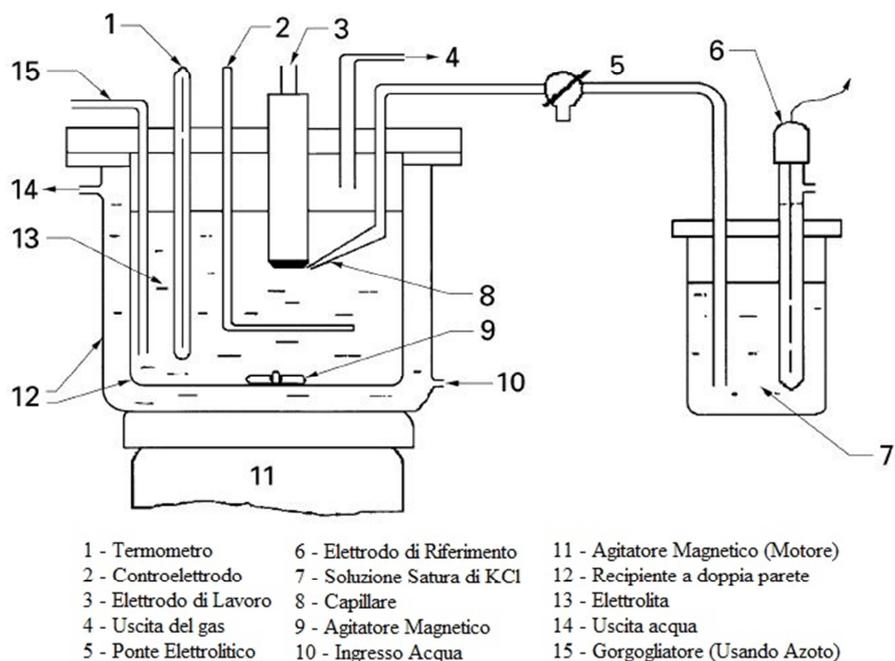
Per prima cosa si misura il potenziale a circuito aperto  $E_{\text{OCP}}$ , registrando la curva potenziale vs. tempo per 2h. Si determina  $E_{\text{OCP}}$  in mV dopo immersione per  $2\text{h} \pm 6\text{min}$ . Un esempio della curva è dato in fig. 5.1.



**Figura 5.1** – Esempio di Curva Potenziale-Tempo

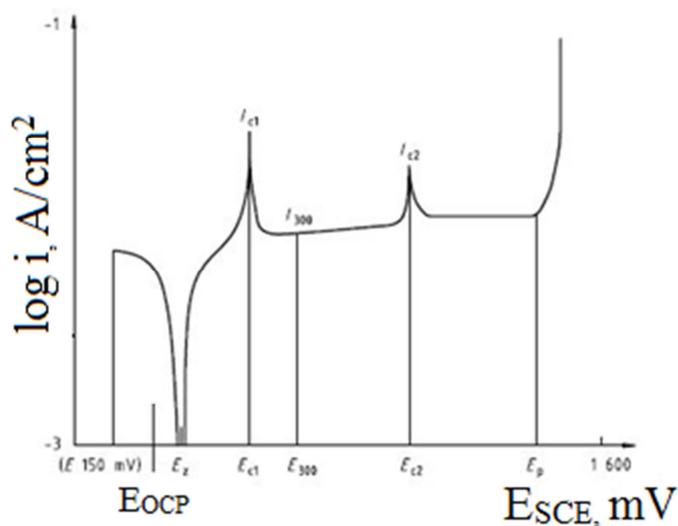


**Figura 5.2** - Schema del circuito elettrico



**Figura 5.3** - Schema della cella elettrolitica

Dopo 5 min che si è terminata la misura dell'  $E_{OCP}$  si può misurare l'andamento del potenziale (polarizzazione anodica): si avvia la scansione potenziodinamica al valore  $E = E_{OCP} - 150 \text{ mV}$ . La velocità d'analisi dovrebbe essere  $1 \text{ mV/s}$  fino ad un valore di densità di corrente di  $10^{-3} \text{ A/cm}^2$  o ad un potenziale di  $1000 \text{ mV}$  (o  $E_p + 300 \text{ mV}$ ). Si registra quindi la curva potenziale-corrente ( $E - \log i$ ). Una scansione inversa verso il potenziale originale può essere usata per ottenere informazioni sulla vaiolatura. Un esempio del grafico ( $E - \log i$ ) è presente in fig. 5.4



**Figura 5.4** – Esempio di andamento di Potenziale e Corrente durante prova potenziodinamica

# Capitolo 6

## Analisi e Risultati

In precedenza si è valutato il problema di come effettuare una misurazione del grado di tarnish: anche se le strade possibili sono tre, solo una è realmente utilizzabile.

La misurazione dello spessore del film di reazione, effettuata ad es. con gli strumenti Auger, XRF, GDOES, è poco rappresentativa della reale situazione del fenomeno sul campione, poiché con tali tecniche non si è in grado di effettuare misure sull'intera superficie del campione, e purtroppo si è visto da dati sperimentali, che il fenomeno si presenta in modo molto eterogeneo.

La misura della variazione di peso per unità di superficie sarebbe teoricamente applicabile ed è anche un metodo molto veloce; essendo però il tarnishing esclusivamente superficiale e quindi la corrosione riguarda solo alcuni micrometri, la variazione di peso è talmente piccola da richiedere bilance con limiti di rilevabilità inferiori a quelle esistenti.

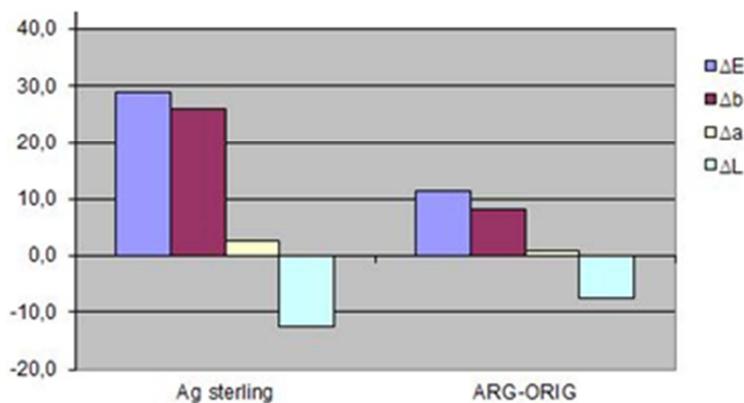
La misurazione della variazione di colore invece non presenta queste limitazioni, dando un risultato immediato, confrontabile e ripetibile; l'unico ostacolo a sfavore di questa tecnica è la necessità di avere campioni piani sui quali effettuare le prove.

Le prove al colorimetro dei nostri campioni ad es. per la prova di tarnish al TAA danno i seguenti risultati:

**Tabella 6.1** – Risultati delle prove al colorimetro per il test di tarnish zolfo

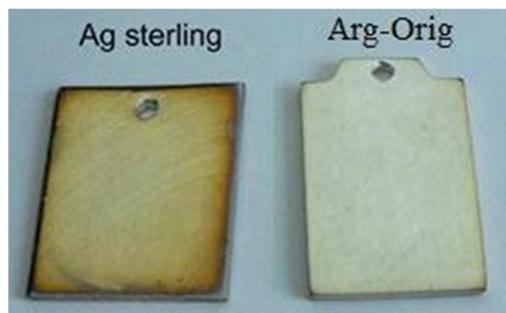
		Argento Sterling	ARG-ORIG (Argentium® Original)
<b>TAA test</b> <b>a t = 0</b>	<b>L</b>	97,2	97,5
	<b>a</b>	-0,2	-0,3
	<b>b</b>	3,6	2,5
	<b>c</b>	3,7	2,6
<b>TAA test</b> <b>a t = 16h</b>	<b>L</b>	84,7	89,8
	<b>a</b>	2,5	0,7
	<b>b</b>	29,5	10,8
	<b>c</b>	29,6	10,8
$\Delta$	$\Delta E$	28,9	11,4
	$\Delta L$	-12,5	-7,7
	$\Delta a$	2,7	1

	$\Delta b$	25,9	8,3
	$\Delta c$	25,9	8,2

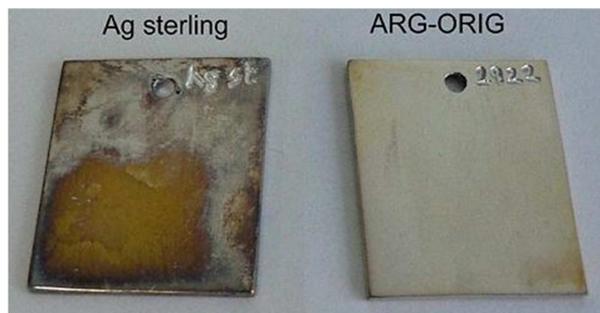


**Figura 6.1** – Variazioni delle coordinate colore nei campioni in prova

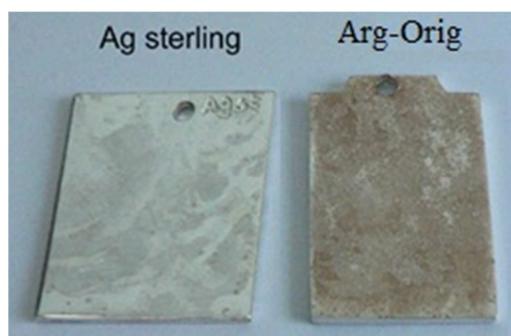
Come si evince dal grafico, il  $\Delta L$  presenta una variazione negativa: risultato del tutto prevedibile poiché la massima luminosità della lega si ha nelle condizioni iniziali, mentre dopo un attacco da parte di reagenti aggressivi, la formazione dei prodotti di corrosione di colore scuro sottrae parte della luce riflessa.



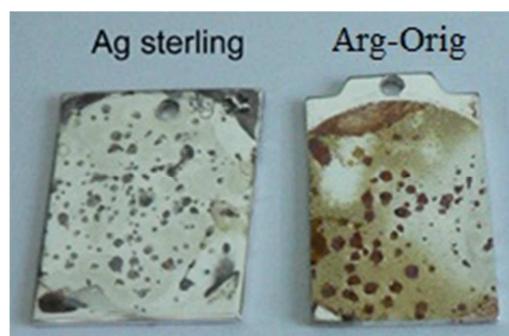
**Figura 5.2** – Provini dopo test tarnish TAA



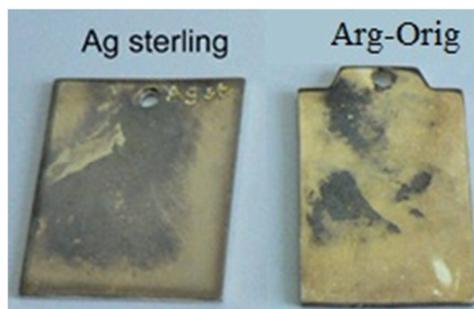
**Figura 6.3** - Provini dopo test TAA con sgrassatura fl



**Figura 6.4** – Provini dopo test tarnish Cl



**Figura 6.5** - Provini dopo test tarnish sudore



**Figura 6.6** - provini dopo test tarnish UV

Come si evince dalle fotografie dei campioni scattate a conclusione dei test, il comportamento delle due leghe si differenzia molto a seconda dell'ambiente di prova: l'Arg-Orig sembra presentare una decisa e superiore resistenza al tarnishing nelle prove con S, mentre negli ambienti contenenti Cl o cloruri, sembra manifestarsi un comportamento contrario.

I risultati della prova di corrosione statica in saliva artificiale infatti, sono per certi aspetti inattesi:

**Tabella 6.2** – Dati preliminari dei campioni

Campione	Nr.	Altezza [mm]	Lunghezza [mm]	Spessore [mm]	Area [cm <sup>2</sup> ]	Soluzione [ml]
STERLING	1	33,90	13,00	1,68	10,39	20,00
	2	34,50	13,00	1,67	10,56	20,00
	3	34,00	13,30	1,64	10,60	20,00
ARG-ORIG	1	24,70	23,00	1,14	12,45	20,00
	2	24,80	22,70	1,15	12,35	20,00
	3	24,80	22,80	1,13	12,38	20,00

**Tabella 6.3** – Concentrazione degli elementi nelle soluzioni di prova

Campione	Nr.	Elementi [mg/L]		
		Ag	Cu	Ge
STERLING	1	0,00	323,90	0,00
	2	0,00	353,90	0,00
	3	0,00	332,90	0,00
ARG-ORIG	1	0,00	992,90	240,00
	2	0,00	928,90	230,00
	3	0,00	932,90	226,00

**Tabella 6.4** – Concentrazione degli elementi nelle soluzioni di prova riferite all'effettiva area dei campioni e al volume di soluzione utilizzato

Campione	Nr.	Elementi [µg/cm <sup>2</sup> 7 giorni]			
		Ag	Cu	Ge	Somma
STERLING	1	0,00	623,49	0,00	<b>623,49</b>

	2	0,00	670,49	0,00	<b>670,49</b>
	3	0,00	628,38	0,00	<b>628,38</b>
ARG-ORIG	1	0,00	1595,08	385,56	<b>1980,63</b>
	2	0,00	1504,08	372,42	<b>1876,50</b>
	3	0,00	1506,55	364,97	<b>1871,52</b>

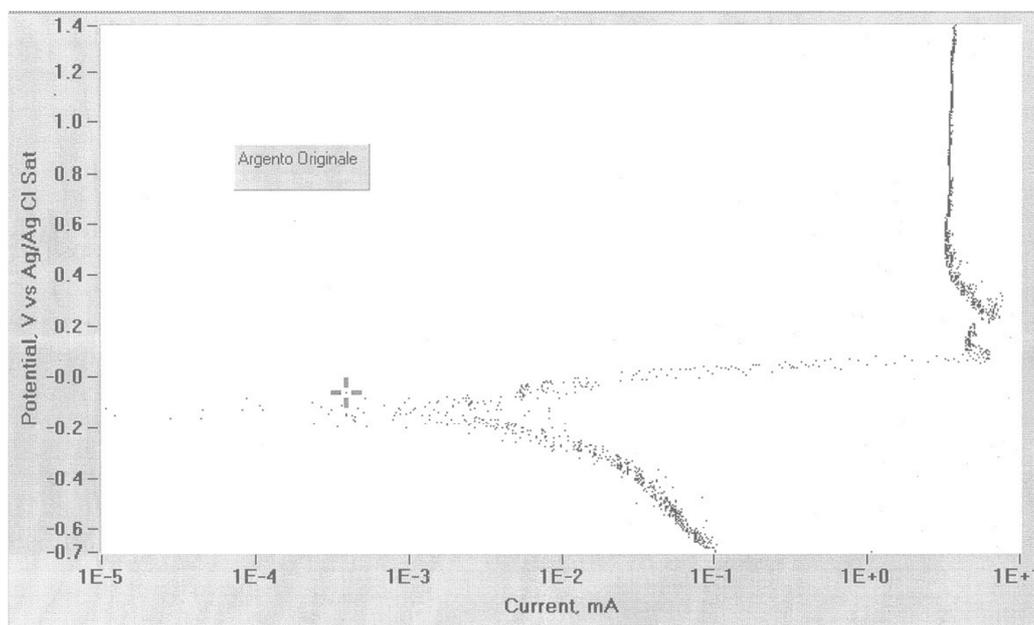
Considerato che la cessione di ioni metallici dal materiale nella saliva artificiale a  $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$  in un periodo di  $(7,0 \pm 0,1)$  giorni non dovrebbe eccedere i  $200 \mu\text{g cm}^{-2}$ , è particolarmente chiaro come i nostri campioni non siano adatti all'utilizzo come materiali per il cavo orale.

È da evidenziare come il comportamento dei campioni all'interno delle soluzioni di saliva artificiale sia cambiato radicalmente nel tempo: dopo un giorno di prova i provini di Argento Sterling erano completamente scuriti, a dimostrazione di una reazione completa, mentre quelli di Arg-Orig si presentavano ancora lucidi e della colorazione di partenza.

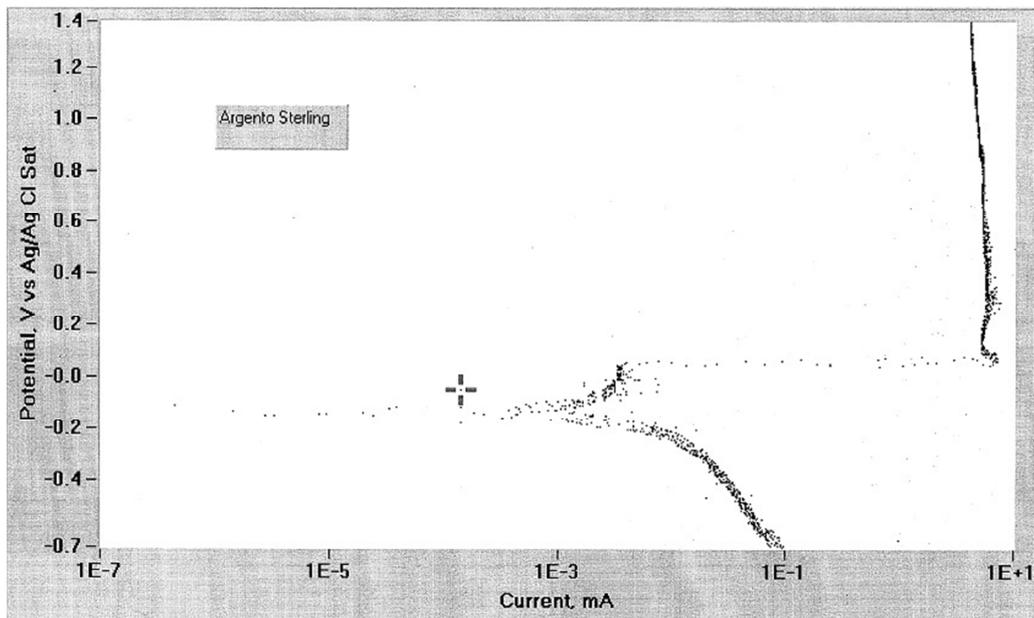
Con l'aumentare del periodo di prova però anche questi ultimi hanno manifestato il fenomeno del tarnishing in modo sempre più marcato fino ad assumere la stessa colorazione grigio scuro dei provini di Sterling corrosi. Si valutano ora i risultati delle prove elettrochimiche:

**Tabella 6.5** – Risultati delle prove elettrochimiche al potenziostato

Campione	$E_{ocp}$ (mV)	$I_{300}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )
Argentium	-200	5093	7	6,833
Ag Sterling	-180	6127	20	338,8



**Figura 6.7** – Curva Potenziale-Corrente della lega Arg-Orig



**Figura 6.8** – *Curva Potenziale-Corrente della lega Argento Sterling*

I risultati delle prove elettrochimiche (tab. 6.5 e grafici 6.7 e 6.8) mostrano in termini numerici evidenti, come il campione di Arg-Orig presenti, in tutti i parametri considerati, una minore resistenza all'ambiente di prova: un minore potenziale a circuito aperto, minor potenziale di rottura e minor densità di corrente comportano una minore energia necessaria per innescare e propagare la corrosione e quindi una maggior debolezza del materiale. Anche i grafici mostrano come la distribuzione dei punti sia più spostata a sinistra per l'Arg-Orig, ovvero verso potenziali minori.

# Conclusioni

Durante il lavoro svolto per la presente tesi si è verificato che le leghe d'argento sono facilmente soggette alla corrosione da parte di ambienti aggressivi. I dati delle prove in saliva artificiale sia in soluzione statica che elettrochimiche hanno dimostrato come la lega Arg-Orig presenti ottime proprietà di resistenza al tarnishing negli ambienti contenenti zolfo e raggi UV, ma contrariamente a questo risultato, abbia una molto scarsa resistenza negli ambienti contenenti cloro.

È rilevante osservare però, come gli ambienti di prova siano molto diversi: nel primo caso si tratta di una reazione in fase vapore umido, mentre nel secondo si valuta un reagente in fase liquida, per cui è possibile fare un confronto solo di tipo qualitativo.

L'aggiunta di Ge nella lega di Ag e la conseguente formazione del suo ossido, garantisce una iniziale protezione contro i fenomeni di tarnishing relativi a ioni di Cl; al termine della prova però la presenza del Germanio si è dimostrata dannosa/controproducente, poiché non ha garantito una superiore resistenza, ma anzi il Ge è passato in soluzione, accrescendo la massa totale rilasciata dal materiale.

Le prove di cessione hanno anche manifestato come la corrosione si sia avuta in misura più marcata nelle fasi più ricche in rame, imputando a tale elemento la maggiore responsabilità della corrosione. Le prove elettrochimiche, allo stesso modo, hanno evidenziato come per l'Arg-Orig siano necessari minori valori di densità di corrente e di differenza di potenziale, rispetto allo Sterling, per dare inizio e propagare la corrosione: ad essi infatti corrispondono minori energie e quindi minore resistenza al fenomeno.

Alla luce dei risultati e di quanto appena detto è possibile affermare che entrambe le leghe sono estremamente corrodibili in un ambiente aggressivo come quello ad es. del cavo orale, anche se esso rappresenta solo un ambiente di prova, in quanto tali leghe sono comunque inutilizzabili per altri motivi tecnologici. Tra le due, in ogni caso, quella che si è comportata meglio risulta essere la lega Argento Sterling.

Si può quindi concludere come sia ancora lontano l'obiettivo di avere una lega che abbia una buona resistenza al tarnishing in qualsiasi ambiente aggressivo, ma occorra accontentarsi di trovare la lega ideale per l'impiego previsto. Una possibile strada potrebbe essere la ricerca di un elettrolita o di un ambiente di prova che combini insieme i due elementi (S e Cl), nei quali le leghe hanno presentato comportamenti opposti.

In conclusione l'utilizzo di prove elettrochimiche come sostitute per le prove di corrosione "standard", sembra essere una buona possibilità, per la decisa riduzione dei tempi di prova e per il fatto di avere risultati in termini "elettrici" facilmente comparabili (specialmente in caso di confronto fra più campioni); d'altra parte, gli aspetti negativi che si presentano sono la complessità dell'apparecchiatura di prova e la non disponibilità degli strumenti di misura all'interno dei normali laboratori chimici.

# Bibliografia

- Normativa Internazionale ISO 10271 e ISO 22674
- Gennaro A., *Principi di Corrosione Elettrochimica – Appunti delle Lezioni*
- Corso di Caratterizzazione dei Materiali – Appunti delle Lezioni
- Leon W., *Tarnish and corrosion behaviour of dental gold alloys*, 1981
- Raub C., *Use of silver in jewelry* - Santa Fe Symposium 1989
- Peter Johns, Middlesex University, *Firestain Resistant Alloys* - Santa Fe Symposium 1995
- Metaleurop, *Resistance to tarnishing of the silver-germanium and silver-germanium-copper alloys* - Santa Fe Symposium 1997
- Hwa-Soo Kim, *The corrosion and tarnish behavior of new palladium-indium system alloys*, 2000
- Lee J.I., *Electrochemical Interaction between Silver and Sulfur in Sodium Sulfide Solutions*, 2001
- Lucien Reclaru, *Corrosion behaviour of cobalt–chromium dental alloys doped with precious metals*, 2005
- Mohit Sharma, *Electrochemical corrosion behaviour of dental/implant alloys in saline medium*, 2006
- Mohit Sharma, *Electrochemical Corrosion Behavior of Dental/Implant-Alloys in Artificial Saliva*, 2007
- Rossi S., *Localized electrochemical techniques: Theory and practical examples in corrosion studies*, 2008
- Mareci D., Sutiman D., Cailean A., Bolat G., *Comparative corrosion study of Ag-Pd and Co-Cr alloys used in dental applications* - Technical University “Gh. Asachi” Iasi, Romania, 2009
- Colic M., *The influence of the microstructure of high noble gold-platinum dental alloys on their corrosion and biocompatibility*, 2009
- Süleyman H. Tuna, *The influence of the pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys*, 2009
- Masayuki H., *Corrosion Properties of Ag-Au-Cu-Pd system alloys containing indium*, 2009
- Basso A. (2010), *Il tarnishing dell'argento: ragioni e possibilità* - Santa Fe Symposium 2010

