



**ANDREA BASSO**

Legor Group S.p.a.  
Bressanvido (VI).

Il Dr. **Andrea Basso** è il Responsabile tecnico della Ricerca e Sviluppo e della Produzione di Legor Group.

Nel 2003 gli è stato conferito l'Award for Excellence in Research da parte del Santa Fe Symposium.

*La nuova revisione della norma europea sul Nickel EN1811:2011 entrerà definitivamente in vigore a partire da aprile 2013. La nuova norma imporrà una drastica limitazione dei valori di cessione, creando pesanti limitazioni nell'uso del nickel in gioielleria.*

*Con il presente lavoro gli autori si propongono di fornire una panoramica della situazione attuale e di quella che si verrà a creare dopo l'entrata in vigore della nuova norma, indicando quali le possibilità che i nuovi materiali con e senza nickel e le tecnologie di produzione potranno offrire al mercato orafo, ma anche come potrà cambiare l'approccio produttivo da parte dell'utilizzatore orafo.*

# Leghe in oro bianco per oreficeria e nuova normativa EN1811:2011 sul nichel: limitazioni e possibilità

Andrea Basso, Massimo Poliero, Andrea Friso, Riccardo Bertoncello

## Riassunto

La nuova revisione della norma europea sul Nichel EN1811:2011 entrerà definitivamente in vigore a partire dal 1° aprile 2013. Essa imporrà una drastica limitazione dei valori di cessione, creando pesanti limitazioni nell'uso del nichel in gioielleria.

Con il presente lavoro gli autori si propongono di fornire una panoramica della situazione attuale e di quella che si verrà a creare dopo l'entrata in vigore della nuova legislazione, indicando quali possibilità i nuovi materiali con e senza nichel e le tecnologie di produzione potranno offrire al mercato orafa, ma anche come dovrà cambiare l'approccio produttivo da parte dell'utilizzatore orafa.

## Introduzione

Con l'introduzione del nuovo regolamento (CE) N.1907/2006 del Parlamento Europeo e del Consiglio (REACH) <sup>(1)</sup> entrato in vigore nel 2008, l'Unione Europea ha proceduto ad una sostanziale revisione della propria legislazione in materia di sostanze chimiche (13). Il nichel rientra tra quelle riconosciute dannose per la salute umana ed il suo impiego è stato pertanto assoggettato a precise restrizioni, come specificato al punto 27 dell'allegato XVII del regolamento REACH. Per determinare se un articolo contenente nichel sia conforme rispetto a tali restrizioni, il regolamento REACH indica nella EN1811:2011 (1) la norma specifica per effettuare questa verifica. La norma EN1811:2011 descrive un metodo per simulare il rilascio di nichel da tutte le parti in piercing nelle orecchie o in altre parti del corpo umano e da articoli destinati a venire in contatto diretto e prolungato con la pelle.

Rispetto alla precedente versione, la nuova norma EN1811:2011 introduce alcune importanti novità:

- L'applicazione della norma viene applicata per tutti i tipi di oggetti destinati ad entrare in contatto con parti perforate del corpo <sup>(2)</sup>;
- La composizione della soluzione di sudore sintetico viene leggermente modificata, rendendola probabilmente più aggressiva;
- Viene eliminato il fattore di correzione e viene introdotto un fattore di incertezza, determinato in una sorta di round robin test tra laboratori;
- La norma viene corredata di uno specifico allegato (allegato C) in cui viene discussa la preparazione dei campioni per il test.

---

*(1) Il 1° giugno 2007 è entrato in vigore, nei Paesi dell'Unione Europea, il Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006, che riordinava la normativa comunitaria in materia di registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche – il c.d. "Regolamento REACH" Il Titolo VIII del Regolamento (artt. 67 – 73) regola le "restrizioni relative alla fabbricazione, all'immissione sul mercato e all'uso di talune sostanze pericolose, preparati ed articoli".*

*Le sostanze per cui vigono restrizioni (sia in quanto tali, sia in quanto componente di un preparato o di un articolo), sono elencate nell'Allegato XVII.*

*L'Allegato XVII, punto 27, relativamente al nichel prevede che esso "non può essere utilizzato:*

- a) in tutti gli oggetti metallici che vengono inseriti negli orecchi perforati e in altre parti perforate del corpo umano, a meno che il tasso di cessione di nichel da tali oggetti sia inferiore a 0,2 µg/cm<sup>2</sup>/settimana (limite di migrazione);*
- b) in articoli destinati ad entrare in contatto diretto e prolungato con la pelle, quali*
  - *orecchini,*
  - *collane, bracciali e catenelle, braccialetti da caviglia,*
  - *anelli,*
  - *casse di orologi da polso, cinturini e chiusure di orologi,*
  - *bottoni automatici, fermagli, rivetti, cerniere lampo e marchi metallici, se sono applicati agli indumenti,*

*se il tasso di cessione di nichel dalle parti di questi articoli che vengono a contatto diretto e prolungato con la pelle è superiore a 0,5 µg/cm<sup>2</sup>/settimana;*

- c) *in articoli come quelli elencati alla lettera b), se hanno un rivestimento senza nichel, a meno che tale rivestimento sia sufficiente a garantire che il tasso di cessione di nichel dalle parti di tali articoli che sono a contatto diretto e prolungato con la pelle non superi 0,5 µg/cm<sup>2</sup>/settimana per un periodo di almeno due anni di uso normale dell'articolo."*

*Detti articoli non possono essere immessi sul mercato se non sono conformi alle prescrizioni indicate.*

*Le norme adottate dal CEN (Comitato Europeo per la Standardizzazione) sono usate come i metodi di prova per dimostrare la conformità degli articoli.*

*Le norme CEN utilizzate ai fini della determinazione del nichel sono:*

- *EN 12472:2009 – Metodo per la simulazione dell'usura e della corrosione per la determinazione del rilascio di nichel da articoli ricoperti*
- *EN 1811:2011 – Metodo di prova di riferimento per il rilascio di nichel da tutte le parti che vengono inserite in parti perforate del corpo umano e da articoli destinati a venire in contatto diretto e prolungato con la pelle.*

*(<sup>2</sup>) nella precedente revisione 1998 tali oggetti erano esclusi dal campo di applicazione della norma, mentre per gli oggetti destinati ad entrare in contatto con parti perforate del corpo era previsto un contenuto massimo in nichel pari allo 0.05%; successivamente, la direttiva 2004/96EC ha trasformato dal 1° aprile 2005 il limite massimo in peso in un limite massimo di cessione pari a 0.2µg/cm<sup>2</sup>/settimana, ritenendo il controllo della cessione del nichel maggiormente correlato al rischio di allergie rispetto al suo contenuto in peso nella lega.*

Pur rimanendo nominalmente invariati i valori limite della cessione (0.5 µg/cm<sup>2</sup>/settimana, con eccezione di quelli inseriti nelle parti perforate del corpo, per cui il valore di cessione massimo risulta essere di 0.2 µg/cm<sup>2</sup>/settimana), con l'applicazione di un fattore di incertezza definito dalla norma pari al 46%, ne consegue che i valori di cessione del nichel effettivamente determinati non debbano superare rispettivamente i valori di 0.28 e 0.11 µg/cm<sup>2</sup>/settimana. Nel caso in cui i valori di cessione risultino compresi tra 0.11 e 0.35 µg/cm<sup>2</sup>/settimana per gli oggetti inseriti in parti perforate del corpo e tra 0.28 e 0.88 µg/cm<sup>2</sup>/settimana per tutti gli altri oggetti, l'esito della prova non può essere considerato conclusivo, in quanto non è possibile stabilire con chiarezza se il valore di cessione sia conforme o meno alla normativa EN1811:2011 (<sup>3</sup>). La combinazione dei due nuovi elementi determina di fatto la riduzione della limite massimo di cessione di più circa 18 volte rispetto al limite di cessione consentito dalla precedente versione della normativa (Tab. I).

*Tabella I - Limiti di cessione secondo la nuova normativa EN1811:2011*

Valore di rilascio Ni (µg/cm <sup>2</sup> /sett.)	Limite secondo nuova EN1811:2011 (µg/cm <sup>2</sup> /sett.)	Risultato (Con un'incertezza del 46%)	Limite effettivo secondo vecchia norma EN1811:2008 (µg/cm <sup>2</sup> /sett)
<0,11 0,11 ÷ 0,35 >0,35	0,2 (per oggetti inseriti su parti perforate del corpo)	Conforme Non conclusivo Non conforme	2,0
<0,28 0,28 ÷ 0,88 >0,88	0,5	Conforme Non conclusivo Non conforme	5,0

*(<sup>3</sup>) E' interessante notare come, nel caso in cui i valori di cessione risultino compresi tra 0.11 e 0.35 µg/cm<sup>2</sup>/settimana per gli oggetti inseriti in parti perforate del corpo e tra 0.28 e 0.88 µg/cm<sup>2</sup>/settimana per tutti gli altri oggetti, l'esito della prova non possa essere considerato conclusivo, in quanto non è possibile stabilire con chiarezza se il valore di cessione sia conforme o meno alla normativa EN1811:2011. Cessioni che ricadano in questo range intermedio di valori rendono pertanto incerto l'esito di eventuali ipotesi di contestazione. Va però altresì precisato che oggetti il cui valore di cessione risulti non conclusivo perché compreso all'interno di suddetti intervalli, non potrebbero essere immessi sul mercato in quanto non conformi rispetto ai limiti imposti dalla normativa.*

Va considerato che l'adozione del regolamento REACH da parte di tutti gli stati membri dell'Unione Europea prescrive sanzioni sotto forma di ammenda ma che possono comportare anche l'arresto per chi fabbrica o immette nel mercato oggetti non conformi alle disposizioni previste dal regolamento (4).

(4) Art. 16 – D. Lgs. 14 settembre 2009, n. 133

*Violazione degli obblighi derivanti dall'articolo 67 del regolamento in materia di restrizione.*

*Salvo che il fatto costituisca più grave reato, il fabbricante, l'importatore, il rappresentante esclusivo o utilizzatore a valle che fabbrica, immette sul mercato o utilizza una sostanza in quanto tale o in quanto componente di un preparato o di un articolo non conformemente alle condizioni di restrizioni previste dall'Allegato XVII del regolamento al di fuori dei casi di cui all'articolo 67 del regolamento, è punito con l'arresto fino a tre mesi o con l'ammenda da 40.000 a 150.000 euro.*

## **Lo spirito della nuova norma EN1811:2011**

Nella sua nota introduttiva, la nuova revisione della norma EN1811:2011 parte dalla constatazione che le allergie da contatto causate dal nichel rappresentano la più frequente causa di allergia da contatto in Europa. I limiti di cessione imposti dalle precedenti revisioni della norma si sono dimostrati non sufficienti ad evitare reazioni di elicitazione in soggetti sensibilizzati, come dimostrato anche da ricerche effettuate internamente (2, 3). La pericolosità del nichel viene messa in relazione non al suo contenuto ma alla quantità di ioni nichel rilasciati (cessione) dall'oggetto per unità di superficie quando questo viene messo in contatto con una soluzione di sudore sintetico. Non viene quindi stabilita nessuna relazione tra contenuto di nichel e relativo valore di cessione, in quanto la cessione di ioni nichel dipende dalla composizione e dallo stato del materiale nel suo complesso e non è necessariamente correlata al suo contenuto. L'adozione dei nuovi limiti di cessione rappresenta un allineamento sicuramente più realistico tra i limiti massimi di cessione del nichel e la possibilità di prevenire l'insorgenza di fenomeni allergici, anche se non è mai possibile escludere il rischio di reazioni allergiche in soggetti particolarmente sensibili, nonostante i valori di cessione possano risultare conformi alla nuova revisione della normativa EN1811:2011.

Il regolamento REACH stabilisce (allegato XVII, N.27, punto c) che per tutti gli articoli destinati ad entrare in contatto diretto e prolungato con la pelle (con esclusione quindi degli articoli destinati ad essere inseriti nelle parti perforate del corpo) su cui è stato effettuato un deposito di altro materiale in superficie (5) (con esclusione dei depositi contenenti nichel), deve essere dimostrato che il valore di cessione non supera il limite di 0.5µg/cm<sup>2</sup>/settimana per un periodo di 2 anni di "uso normale" dell'articolo prima della sua immissione sul mercato.

La modalità per simulare un livello di usura corrispondente ad un uso normale dell'oggetto per un periodo di 2 anni viene definita dalla norma EN12472:2009.

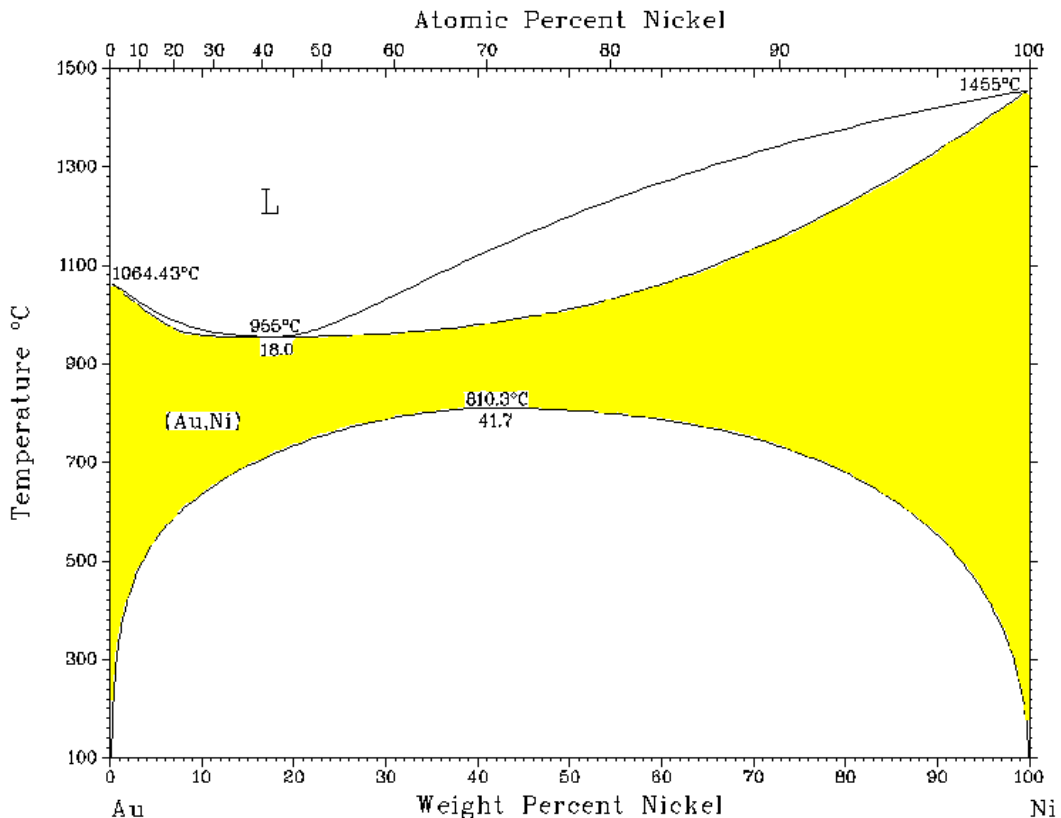
Paradossalmente, si può affermare che, rispetto alla nuova legislazione europea definita dal regolamento REACH, sarebbe possibile immettere in commercio articoli con valori di cessione superiori ai limiti consentiti dalla nuova EN1811:2011, purché rivestiti di un deposito superficiale sufficientemente robusto da superare il test di cessione EN1811:2011 dopo essere stati sottoposti al test di usura stabilito attraverso la norma EN12472:2009.

(5) D.P.R. 30 maggio 2002, n. 150, art. 38, comma 2: *Sugli oggetti in lega di metallo prezioso è fatto divieto di depositare metalli non preziosi, ad eccezione di iridio, osmio, rodio e rutenio, con il metodo di deposizione galvanica o metodi simili.*

## **Impatto della nuova EN1811:2011 sulla produzione di leghe oro bianco**

Le implicazioni sul piano metallurgico che seguiranno all'introduzione della nuova norma sono estremamente importanti. La lacuna di miscibilità tra oro e nichel (Figura 1) crea limitazioni pesanti nello sviluppo di leghe in oro bianco con valori di resistenza alla corrosione compatibili con i limiti di cessione imposti dalla nuova norma.

*Figura 1 - Diagramma di fase oro - nichel. In giallo le condizioni di composizione e temperatura alle quali i due elementi sono perfettamente miscibili tra loro, formando una struttura monofasica. Con la riduzione della temperatura, la struttura della lega diventa bifasica e come tale più suscettibile ai fenomeni di corrosione da cui può risultare un incremento significativo della cessione di ioni nichel.*



Le difficoltà di ottenere leghe contenenti nichel a bassa cessione aumentano in modo drammatico con la riduzione del contenuto in oro. Allo stato attuale delle conoscenze, è ragionevole supporre che la possibilità di realizzazione di leghe d'oro bianco contenenti nichel sarà limitato ai titoli più alti (750/1000 o superiori), per i quali esiste la possibilità di realizzazione di leghe a bassa cessione di nichel con buone possibilità di riuscita; maggiori difficoltà di riuscita si intravedono nel caso delle carature medie (585/1000), mentre si può realisticamente sostenere che l'impiego di leghe d'oro bianco con nichel alle basse carature (333, 375, 417‰) risulterà da ora in avanti alquanto improbabile.

Si prospettano quindi tre possibili ipotesi di soluzione al problema della produzione di oggetti in oro bianco:

1. Produzione di oggetti in leghe d'oro bianco "nickel-free", per i quali il rischio di allergie da nichel è uguale a zero anche nei confronti di soggetti ipersensibili;
2. Produzione di oggetti in leghe d'oro bianco contenenti nichel di tipo "standard" e rivestiti con opportuni depositi in grado di dimostrare la conformità ai limiti di cessione stabiliti dalla nuova norma EN1811:2011 dopo trattamento di usura secondo la norma EN12472:2009; Questa ipotesi consentirebbe di utilizzare leghe d'oro bianco con limiti di cessione prima del deposito di copertura non necessariamente conformi ai limiti di cessione previsti dalla EN1811:2011. La soluzione così prospettata, pur ottenendo la conformità formale ai limiti di cessione imposti dal regolamento REACH, non escluderebbe tuttavia la possibilità di determinare l'insorgenza di fenomeni allergici in soggetti predisposti dopo la naturale rimozione del rivestimento protettivo in seguito a usura dovuta all'uso dell'oggetto.
3. Produzione di oggetti in leghe d'oro bianco contenenti nichel a bassissima cessione e rivestiti. Questa terza prospettiva, se percorribile, consentirebbe il rispetto dei limiti di cessione previsti dalla nuova legislazione anche dopo la rimozione del rivestimento protettivo in seguito al normale processo di usura. Anche in questo caso, come già stato detto, non si potrebbe mai escludere in modo totale il rischio di insorgenza di possibili reazioni allergiche, ma tale rischio è tuttavia significativamente ridotto rispetto all'ipotesi 2 per il basso rilascio di ioni nichel da parte dell'oggetto anche dopo la rimozione del rivestimento protettivo.

### Possibilità di utilizzo di leghe per oro bianco nickel-free

In un simile quadro di incertezza appare spontaneo chiedersi quali possano essere le possibili alternative al nichel come metalli sbiancanti dell'oro.

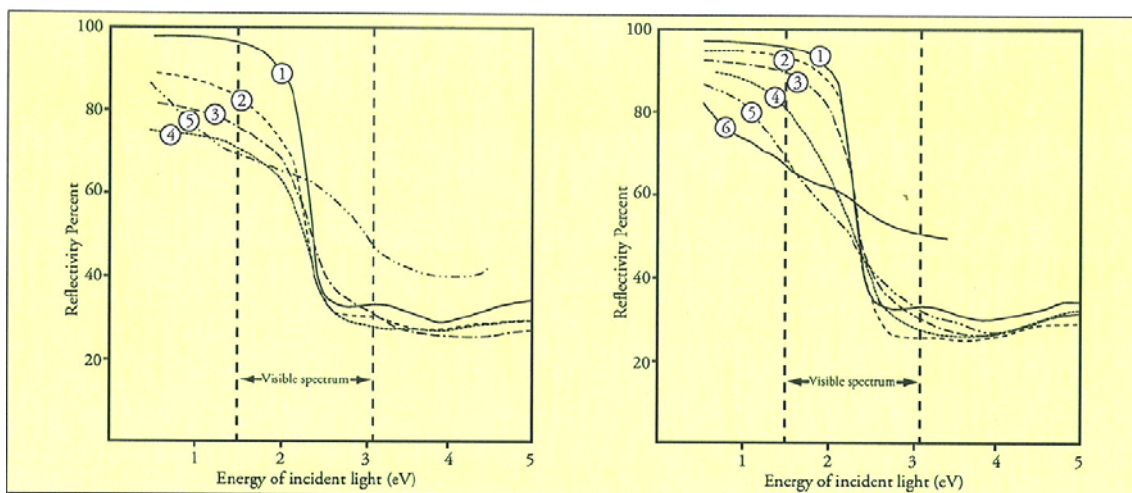
Negli ultimi quindici anni sono state esplorate diverse possibilità che prevedevano l'uso di metalli sbiancanti alternativi al nichel (10, 11, 12). Allo stato attuale delle conoscenze non è ancora stato individuato un elemento sbiancante alternativo al nichel in grado offrire la stessa versatilità d'uso del nichel ad un costo contenuto. Esistono comunque diversi altri elementi che in determinate e circoscritte condizioni di utilizzo possono rappresentare una possibile sia pur parziale alternativa al nichel come elementi sbiancanti dell'oro.

L'effetto sbiancante dipende dalla capacità di un elemento di abbassare il livello di riflettività della luce nella regione dello spettro del visibile a maggior lunghezza d'onda (zona del rosso-giallo). Nella figura 2 si possono osservare i profili di riflettività dell'oro puro (curva 1) e i profili di riflettività di leghe d'oro a crescente contenuto di nichel (grafico di sinistra) e di palladio (grafico di destra). Si può osservare come aggiunte crescenti dei due elementi producano un appiattimento del profilo di riflettività su tutta la regione del visibile, che viene percepita come un aumento del grado di bianchezza dell'oggetto osservato.

Figura 2 - Curve di riflettività per leghe d'oro contenenti nichel (a sinistra) e palladio (a destra).

A sinistra: 1-Au puro, 2-Au2at%Ni, 3-Au5at%Ni, 4-Au10at%Ni, 5-Ni puro;

A destra: 1-Au puro, 2-Au5at%Pd, Au10at%Pd, 4-Au20at%Pd, Au30at%Pd, 6-Pd puro (6, 13).



La valutazione del grado di bianco di una lega può essere effettuato attraverso lo Yellow Index <sup>(6)</sup> (YI) che è un numero scalare calcolato dallo spettrofotometro (allo stesso modo delle coordinate CIELab). Lo Yellow Index deriva da un indice utilizzato per i materiali plastici (Norma D-1925).

La scala di qualità del bianco è stata redatta da Chris Corti in collaborazione con MJSA (Manufacturers of Jewelry Society of America). In base a questo tipo di classificazione, l'oro bianco viene classificato nelle seguenti categorie:

1. Premium white, con YI inferiore a 19 (Non serve rodire).
2. Standard white, con YI compreso fra 19 e 24,5 (Rodiatura facoltativa).
3. Off white, con YI compreso fra 24,5 e 32 (Il pezzo deve venire rodito).
4. Lega gialla, con YI superiore a 32. L'oro non può più essere considerato bianco.

<sup>(6)</sup> Formula di calcolo dello Yellow Index:  $YI = 100 * (1.274641506 * X - 1.057434092 * Z) / Y - 4.5$ , Dove X, Y, Z rappresentano i tre valori tristimuli:  $X = (Coordinata\_L + 16) / 116 + (Coordinata\_a / 500)$ ;  $Y = (Coordinata\_L + 16) / 116$ ;  $Z = (Coordinata\_L + 16) / 116 - (Coordinata\_b / 200)$ .

Pur non essendo ancora stata riconosciuta ufficialmente da nessun organo normativo, questa classificazione viene considerata nella pratica come un riferimento riconosciuto dalla maggior parte degli operatori del settore. L'adozione di

questo sistema di definizione dell'oro bianco esclude quindi la possibilità di utilizzare leghe d'oro giallo come base per la produzione di oggetti d'oro bianco anche se sottoposti a trattamento di rodiatura (Figura 3).

*Figura 3 - Portachiavi in bronzo rodiato dopo 4 anni di utilizzo. E' perfettamente visibile la colorazione rossiccia della lega sottostante a seguito della progressiva usura superficiale e rimozione dello strato di rodio superficiale.*



Molti elementi possiedono proprietà sbiancanti nei confronti dell'oro. Tra i possibili agenti sbiancanti alternativi al nichel va ovviamente citato il palladio, il quale rappresenta allo stato attuale l'alternativa più valida e "nobile" all'uso del nichel, il cui inconveniente principale è rappresentato com'è noto dal costo elevato del metallo. Il palladio viene utilizzato principalmente come agente sbiancante per leghe d'oro a titolo 750‰, dove viene aggiunto in un range di concentrazione compreso tra il 10 e il 15% in lega d'oro. Il palladio viene utilizzato anche per la produzione di leghe d'oro bianco a titolo 585‰, in cui viene aggiunto in concentrazioni normalmente comprese tra l'8 e il 15% in lega d'oro. Il palladio presenta un effetto sbiancante simile come intensità a quello del nichel, con ottime proprietà meccaniche di deformabilità. Trattandosi di un metallo alto fondente (1555°C) conferisce alle leghe d'oro temperature di fusione mediamente più alte rispetto al nichel. Rispetto alle proprietà meccaniche, le leghe d'oro al palladio in titolo 750‰ presentano valori di durezza più bassi rispetto alle corrispondenti leghe d'oro bianco al nichel, diversamente da quanto si osserva nelle leghe d'oro bianco al palladio in titolo 585‰, che risultano mediamente più dure e scarsamente deformabili rispetto a quelle su base nichel. Le principali proprietà delle leghe a base d'oro bianco su base nichel e palladio sono riassunte in Tabella II.

Tabella II - Confronto tra le principali proprietà di leghe d'oro bianco con nichel e palladio come elementi sbiancanti.

Elemento sbiancante	Lega d'oro a titolo 750‰			Lega d'oro a titolo 585‰		
	% in lega	Intervallo di fusione	Range di durezza	% in lega	Intervallo di fusione	Range di durezza
Nichel (Ni)	3-12	880-970	160-240	5-12	810-960	140-200
Palladio (Pd)	10-17	970-1300	100-170	8-15	1000-1100	160-230

La possibilità infine di sviluppare leghe "ibride" contenenti sia nichel che palladio rappresenta una possibile ed interessante via di sviluppo di leghe di oro bianco, pur essendo tale configurazione poco impiegata allo stato attuale. Studi interni dimostrerebbero che leghe d'oro bianco contenenti sia nichel e palladio possiederebbero proprietà fisico-meccaniche intermedie e che l'inserimento del palladio ridurrebbe il livello di cessione del nichel.

Tra gli elementi sbiancanti dell'oro maggiormente significativi va ricordato lo zinco, che è di norma sempre presente come elemento sbiancante secondario nelle leghe d'oro bianco contenenti nichel. Lo zinco diminuisce la temperatura di liquidus, migliora la scorrevolezza della lega e svolge un moderato effetto antiossidante (5). Il suo impiego come unico agente sbiancante non è tuttavia possibile a causa di un rapido decadimento delle proprietà meccaniche all'aumentare della sua concentrazione in lega d'oro oltre il 4-5%. Concentrazioni crescenti di zinco tendono inoltre a ad aumentare il livello di porosità superficiale in oggetti microfusi, aumentano il rischio di rotture a caldo e riducono la luminosità della lega. Ad aumentare della concentrazione di zinco in lega si osservano inoltre problemi di eccessiva produzione di fumi e produzione di residui durante la fusione con incremento del calo finale.

Il gallio (7,8) è stato recentemente studiato come possibile alternativa al nichel e al palladio per le sue spiccate proprietà sbiancanti ed il suo costo relativamente contenuto. Le leghe d'oro bianco a base gallio hanno dimostrato eccellenti proprietà in termini di qualità superficiale su oggetti microfusi e una particolare idoneità alla microfusione con pietre, grazie alle basse temperature di colaggio, che riducono al minimo gli shock termici anche sulle pietre più sensibili; il suo possibile impiego è tuttavia limitato da diverse controindicazioni, tra le quali la più problematica risulta essere la bassissima temperatura di inizio fusione delle leghe d'oro ottenute, in particolare quelle a titolo 750‰ ( $T_{\text{solidus}} \approx 400^{\circ}\text{C}$ ), caratteristica che rende praticamente impossibile l'impiego di tali leghe in processi di saldatura a cannello, consentendone l'impiego solamente nei casi in cui sia possibile realizzare processi di saldatura mediante laser o auto saldatura. Meno problematico risulta il loro impiego nel titolo 585‰ ( $T_{\text{solidus}} \approx 710^{\circ}\text{C}$ ). Le leghe d'oro bianco su base gallio presentano una tendenza all'ingiallimento, per cui devono essere sottoposte a trattamento finale di rodiatura.

Il manganese (Mn) trova un certo, sia pur ristretto, campo di applicazione nella produzione di leghe di oro bianco, in particolare in processi di lavorazione meccanica. Si tratta tuttavia di un elemento problematico nell'utilizzo per la sua elevata reattività e per la consistente produzione di scoria. Possiede un'eccellente azione sbiancante, ma le leghe di oro bianco con manganese tendono rapidamente ad imbrunire in seguito ad esposizione all'aria e possiedono una scarsa resistenza alla corrosione.

Il manganese non sembra possedere proprietà allergeniche, ma è stato tuttavia segnalato un suo possibile coinvolgimento nell'insorgenza del morbo di Parkinson (9).

Il cromo (Cr) è stato studiato recentemente per le sue elevate proprietà sbiancanti e per la sua capacità di conferire eccellenti proprietà di resistenza alla corrosione alle leghe d'oro (10). Tuttavia, la sua elevata reattività con la grafite dei crogioli e la formazione di ossidi estremamente difficili da rimuovere con i normali mezzi di decapaggio rende improponibile l'impiego del cromo nel settore orafa. Non si conoscono a tutt'oggi applicazioni industriali in cui sia utilizzato il cromo come elemento sbiancante per l'oro bianco.

Il cobalto (Co) possiede un modesto potere sbiancante. Le leghe d'oro contenenti cobalto possiedono un elevato grado di bifasicità, elevata durezza e scarsa deformabilità. Essendo inoltre il cobalto un elemento con proprietà allergeniche, non può per tale ragione essere considerato un possibile elemento alternativo al nichel (11).

L'argento è considerato un elemento con moderate proprietà sbiancanti. Trova un suo impiego nella produzione di leghe d'oro nickel-free per la bassa caratura (375‰), in cui viene impiegato in concentrazioni tipicamente sull'ordine del 45-58% in lega d'oro. Si tratta di leghe moderatamente basso-fondenti, che pur possedendo eccellenti proprietà di deformabilità meccanica, si caratterizzano per valori di durezza alquanto modesti ( $\approx 100$  HV).

Il ferro (Fe) presenta ottime proprietà sbiancanti e in generale conferisce una buona deformabilità meccanica. E' tuttavia controindicato per la scarsa resistenza alla corrosione delle leghe d'oro ottenute.

Sono infine da citare come sbiancanti i seguenti elementi: indio (In), stagno (Sn), alluminio (Al), platino (Pt), titanio (Ti), tantalio (Ta), niobio (Nb), vanadio (V), i quali per varie ragioni risultano tuttavia di scarso interesse pratico per il settore orafa. Si rimanda per ulteriori approfondimenti alla letteratura scientifica esistente.



## L'uso di coating protettivi ed il loro impatto sul valore finale di cessione

Allo scopo di verificare l'effetto protettivo di depositi galvanici sulla cessione del nichel dopo trattamento ad usura, sono state effettuate prove di comparative utilizzando una lega d'oro a titolo 750‰ contenente nichel (4.25% di Ni sul legato). Sono stati determinati i livelli di cessione di piastrine di lega tal quale (senza deposito galvanico) nei diversi stati (grezzo di fusione, incrudito, ricotto, omogeneizzato) e in due diversi stati di finitura (lucidato e lappato); i campioni non rivestiti sono stati messi a confronto con lamine su cui sono stati effettuati depositi galvanici di vario tipo, che sono stati sottoposti alla prova di usura secondo la norma EN12472:2009 prima di determinare il rilascio del nichel. Le prove sono state effettuate in tre diversi laboratori indipendenti per valutare la riproducibilità dei dati ottenuti. I risultati sono riportati nella Tabella III.

*Tabella III - Risultati delle prove di cessione eseguiti su una lega d'oro bianco a titolo 750‰ contenente nichel (4.25% sul legato). Legenda delle abbreviazioni: Unc: campione tal quale (privo di deposito galvanico); Coat: con deposito galvanico; Ric: campione ricotto a 720°C x 20 min; Hom: campione solubilizzato a 820°C x 40 min.; Incr: campione allo stato incrudito dopo riduzione da laminazione del 70%, AsC: campione grezzo di fusione ottenuto mediante colaggio a cera persa; Lap: campione inglobato in resina epossidica, con finitura superficiale a 1 µm con panni metallografici; Luc: finitura a banco con panni rotativi; PdFesp+Rh: deposito galvanico a spessore di palladio + ferro (0.8 µm) seguito da deposito galvanico di rodio (0.3 µm); Agsp+Rh: deposito galvanico di argento a spessore (0.8 µm) seguito da deposito galvanico di rodio (0.3 µm); Agsp+PdFe+Rh: deposito galvanico di argento a spessore (0.8 µm) seguito da palladio + ferro a spessore (0.8 µm), seguito da deposito galvanico di rodio (0.3 µm); Ptsp+Rh: deposito galvanico di platino a spessore (0.8 µm) seguito da deposito galvanico di rodio (0.3 µm); Rhsp deposito di rodio a spessore (0.5 µm); Avg: media riferita al gruppo di valori considerati (compreso tra le due righe orizzontali); sd: deviazione standard; CV%: coefficiente di variabilità (sd/Avg) espresso in percentuale.*

Campione	Laboratorio	Coat/Uncoat	Stato	Finitura	Cessione	Avg	sd	CV
A1	A	Unc	Ric	Lap	0,231	0,221	0,034694	16%
A2	A	Unc	Ric	Lap	0,175			
A3	B	Unc	Ric	Lap	0,225			
A4	B	Unc	Ric	Lap	0,183			
A5	C	Unc	Ric	Lap	0,250			
A6	C	Unc	Ric	Lap	0,260			
A7	A	Unc	Ric	Luc	0,203	0,170	0,053046	31%
A8	A	Unc	Ric	Luc	0,262			
A9	B	Unc	Ric	Luc	0,133			
A10	B	Unc	Ric	Luc	0,131			
A11	C	Unc	Ric	Luc	0,160			
A12	C	Unc	Ric	Luc	0,130			
A13	A	Unc	Hom	Lap	0,182	0,169	0,017896	11%
A14	A	Unc	Hom	Lap	0,142			
A15	B	Unc	Hom	Lap	0,175			
A16	B	Unc	Hom	Lap	0,175			
A17	A	Unc	Hom	Luc	0,150	0,115	0,047494	41%
A18	A	Unc	Hom	Luc	0,162			
A19	B	Unc	Hom	Luc	0,080			
A20	B	Unc	Hom	Luc	0,069			
A21	A	Unc	Incr	Luc	0,153	0,130	0,029705	23%
A22	A	Unc	Incr	Luc	0,157			
A23	B	Unc	Incr	Luc	0,115			
A24	B	Unc	Incr	Luc	0,096			
A25	A	Unc	AsC	Luc	0,180	0,190	0,034067	18%
A26	A	Unc	AsC	Luc	0,240			
A27	B	Unc	AsC	Luc	0,165			
A28	B	Unc	AsC	Luc	0,174			
B29	B	Coat	Ric	PdFesp+Rh	0,016	0,030	0,016048	53%
B30	B	Coat	Ric	PdFesp+Rh	0,034			
B31	B	Coat	Ric	Agsp+Rh	0,046			
B32	B	Coat	Ric	Agsp+Rh	0,027			
B33	B	Coat	Ric	Agsp+PdFe+Rh	0,020			
B34	B	Coat	Ric	Agsp+PdFe+Rh	0,027			
B35	B	Coat	Ric	Ptsp+Rh	0,018			
B36	B	Coat	Ric	Ptsp+Rh	0,034			
B37	B	Coat	Ric	Rhsp	0,038			
B38	B	Coat	Ric	Rhsp	0,025			
B39	C	Coat	Ric	Rhsp	0,010			
B40	C	Coat	Ric	Rhsp	0,070			

I risultati riportati in Tabella III, pur non consentendo particolari elaborazioni statistiche a causa del modesto numero di dati a disposizione, lasciano tuttavia intravedere alcune interessanti prospettive di cui riassumiamo di seguito le più rilevanti:

- Esiste una certa variabilità nel confronto dei risultati tra i vari laboratori. In particolare, i dati ottenuti dal laboratorio B sono quasi sistematicamente inferiori rispetto ai laboratori A e C; ciononostante, i raggruppamenti di campioni compresi tra le linee di separazione risultano relativamente omogenei e confrontabili;
- Dal confronto dei campioni allo stato ricotto, un minor valore di cessione è stato rilevato nei campioni lucidati rispetto ai campioni lappati; una possibile spiegazione potrebbe essere la chiusura di parte della porosità superficiale causata dalla lucidatura ai panni nei primi rispetto ai secondi, con conseguente diminuzione della cessione;
- Il trattamento di omogeneizzazione sembra ridurre maggiormente i valori di cessione rispetto ai campioni ricotti;
- I campioni incruditi mostrano valori di cessione inferiori a quanto ipotizzato;
- I campioni ottenuti da processo di microfusione mostrano valori di cessione contenuti e non significativamente diversi dai campioni ottenuti per lavorazione meccanica;
- I campioni trattati con deposito galvanico mostrano una significativa riduzione della cessione di circa 7 volte rispetto alla media dei campioni ricotti e lucidati (campioni A1...A6). A causa dell'esiguo numero di campioni testati non è possibile stabilire se vi siano relazioni significative tra i valori di cessione e il tipo di deposito galvanico applicato.

In linea generale, è interessante osservare come le variazioni dei dati di cessione al variare dello stato del materiale rimangano contenute entro limiti accettabili. Una panoramica delle condizioni di superficie riscontrate sui campioni rivestiti è riportata in Figura 4.

Alla luce delle prove effettuate, il deposito galvanico di metalli su campioni di oro bianco ha contribuito in maniera significativa alla riduzione della cessione e quindi al raggiungimento della conformità rispetto alla legislazione europea. Recenti studi hanno inoltre valutato l'effetto di uno o più ulteriori deposizioni galvaniche su elementi in oro bianco già roditi, allo scopo di valutare se l'ulteriore deposito potesse ulteriormente contribuire alla diminuzione del rilascio del nichel. La motivazione di questa serie di prove era stata determinata dalla necessità di trovare possibili soluzioni per il recupero delle scorte di magazzino che avrebbero potuto risultare non conformi dopo il 1° aprile 2013. I dati sul lavoro effettuato, presentati lo scorso dicembre a Vicenza (13), hanno considerato l'effetto di diversi tipi di sovra-depositi galvanici su un oggetto ottenuto per microfusione ed un secondo oggetto ottenuto mediante lavorazione meccanica, partendo dalla stessa formulazione di lega. I risultati hanno messo in evidenza che è stato possibile ottenere un'ulteriore riduzione della cessione del nichel sull' oggetto microfuso sia mediante sovra-depositi di palladio + rodio che di argento + rodio, depositati sopra lo strato di rodatura esistente.

Nel caso della microfusione, l'oggetto studiato era costituito da un assemblaggio di componenti diversi, uniti mediante tecniche di saldature laser e a cannello. La complessità dell'assemblato ha portato a valori di cessione piuttosto alti, su cui i trattamenti galvanici hanno meglio mostrato il loro effetto barriera, pur non garantendo in tutti i casi il rispetto dei valori attesi dalla norma. Per quanto riguarda i pezzi da lavorazione meccanica, il superiore controllo di processo dato dalle ricotture e dalle saldature in forno hanno permesso in quel caso di migliorare i valori di emissività già nel pezzo tal quale. L'effetto protettivo delle sovra-deposizioni è stato sempre comunque confermato, anche se risulta numericamente meno sorprendente, trovandosi in una zona di valori che risentono in maniera significativa dell'incertezza delle misure.

*Figura 4 - Osservazioni sulle condizioni superficiali di alcuni campioni rivestiti descritti in Tabella III dopo trattamento di abrasione e test di cessione del nichel effettuati secondo norme EN12472:2009 e EN1811:2011. Figura 4a: zona di erosione superficiale centrale su campione B29 (PdFe + Rh); Figura 4b: zona di erosione sullo spigolo della piastrina su campione B32 (Ag + Rh); Figura 4c: zona di delaminazione su campione B35 (Pt + Rh); Figura 4d: zona di erosione e zona di rigatura su campione B37 (Rh); Figura 4e: zona di distacco e area di corrosione circostante su campione B38 (Rh); Figura 4f: emergenza della porosità sottostante su campione B38 (Rh).*

Figura 4a

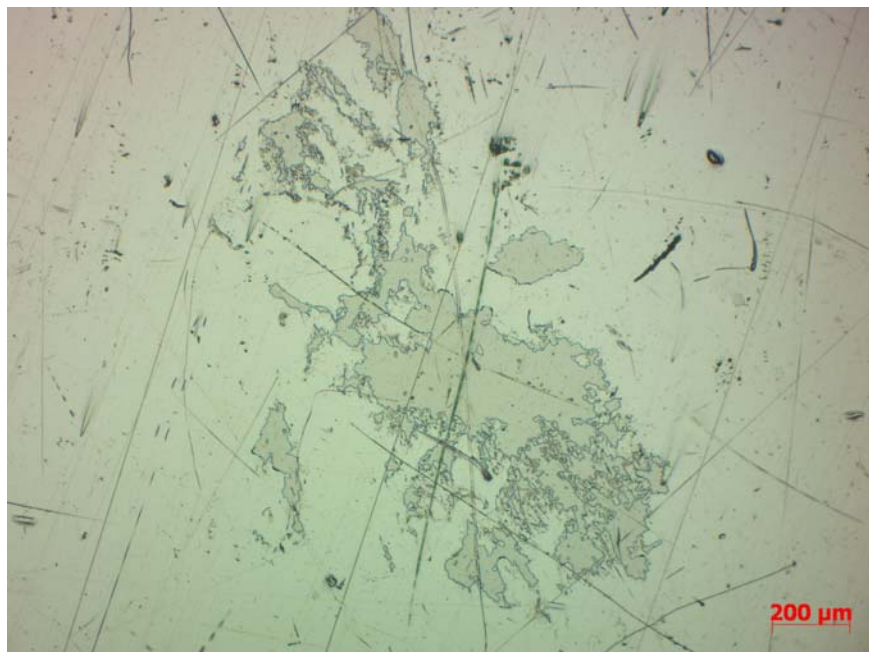


Figura 4b

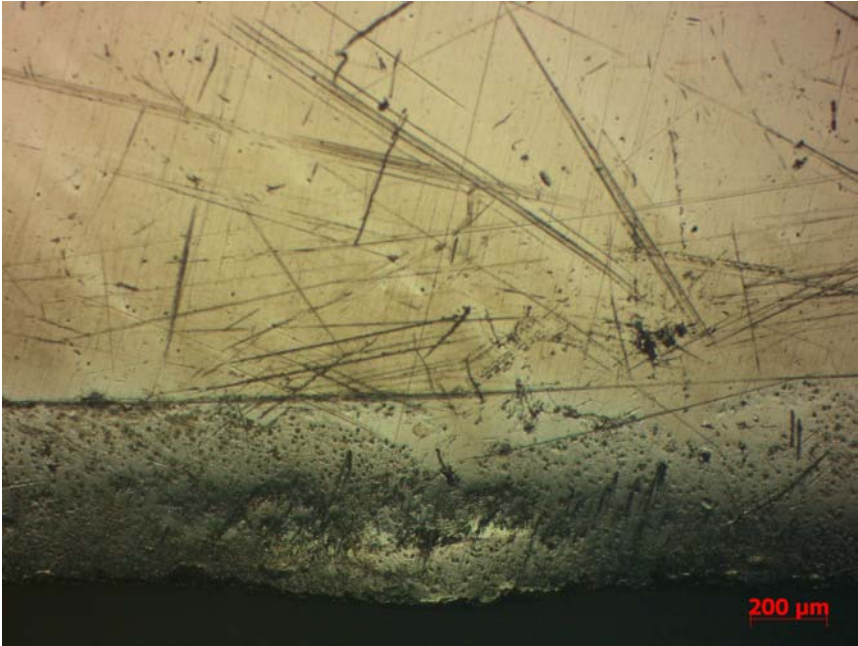


Figura 4c

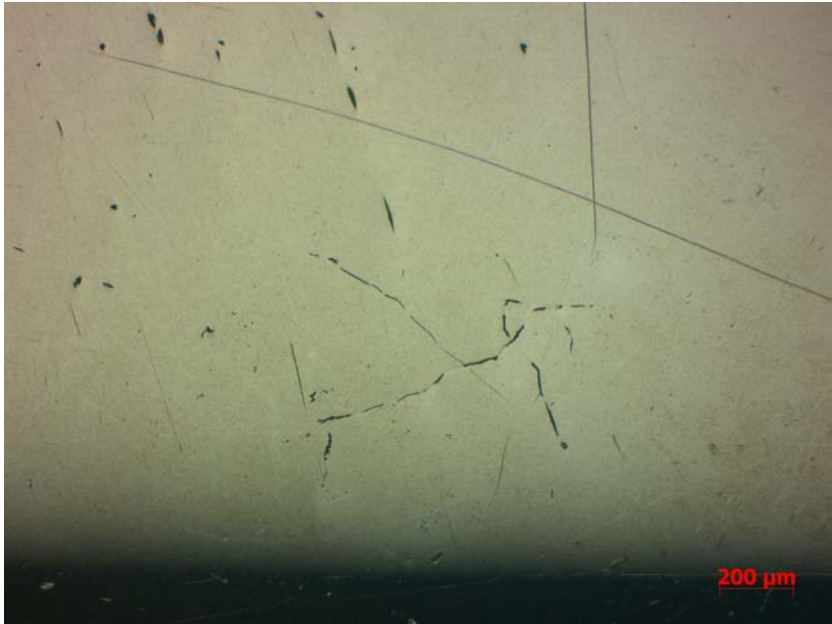


Figura 4d

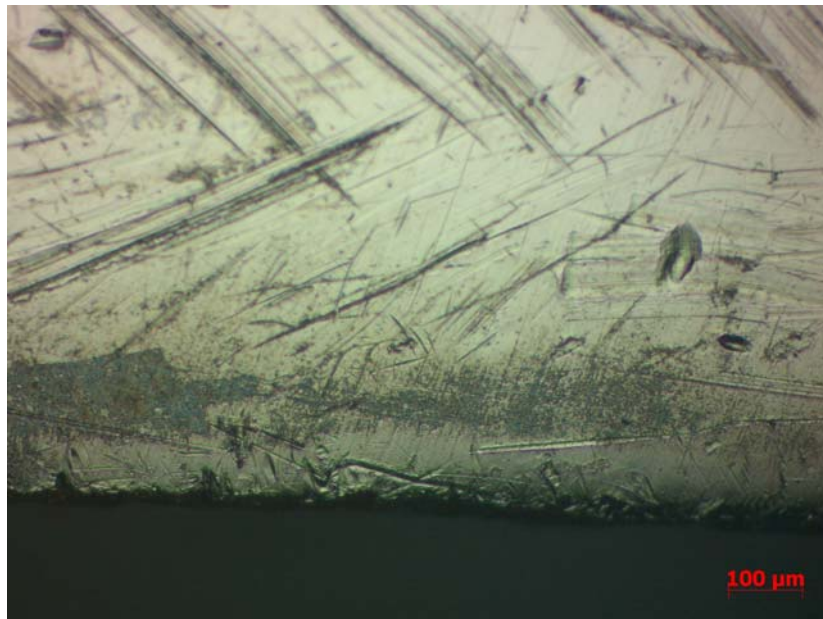


Figura 4e

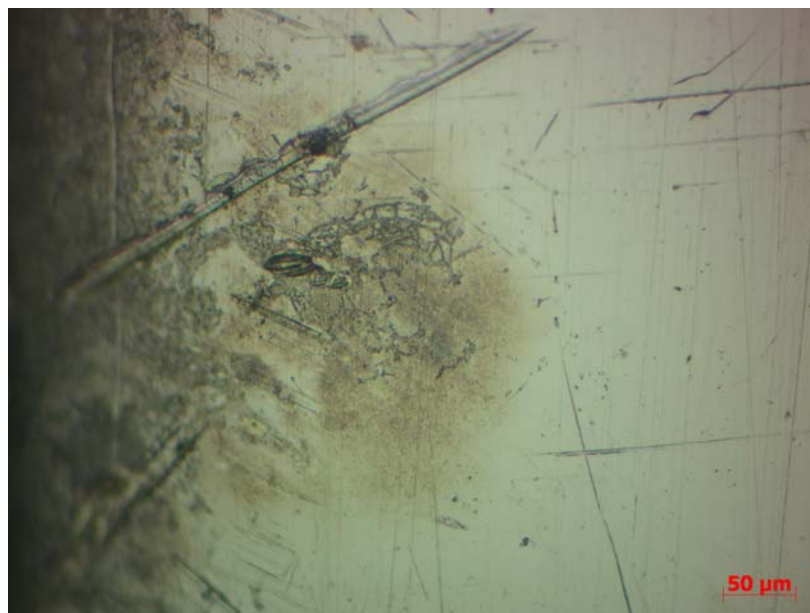
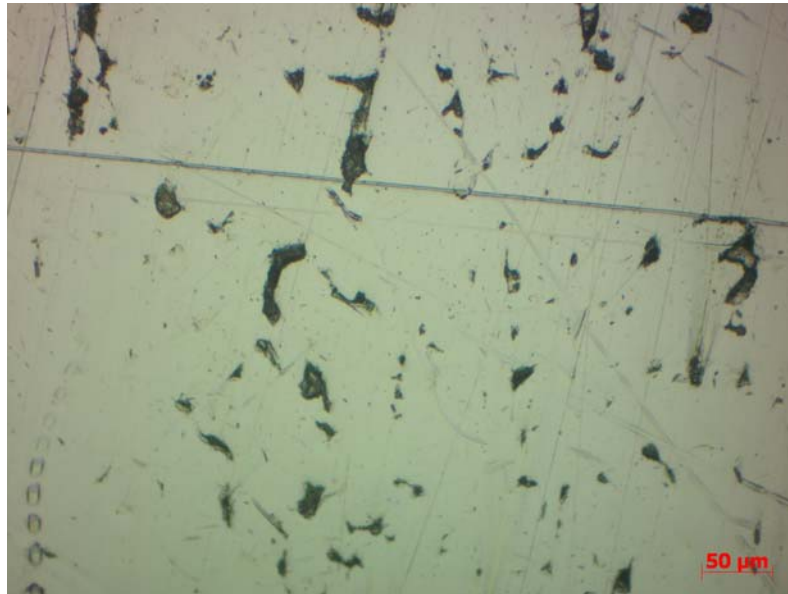


Figura 4f



#### **Possibilità di miglioramento nell'ambito delle leghe ad oro bianco contenenti nichel**

Allo stato attuale delle conoscenze metallurgiche, è ragionevolmente possibile pensare a nuove formulazioni le cui cessioni di nichel risultino inferiori ai limiti imposti dalla nuova EN1811:2011.

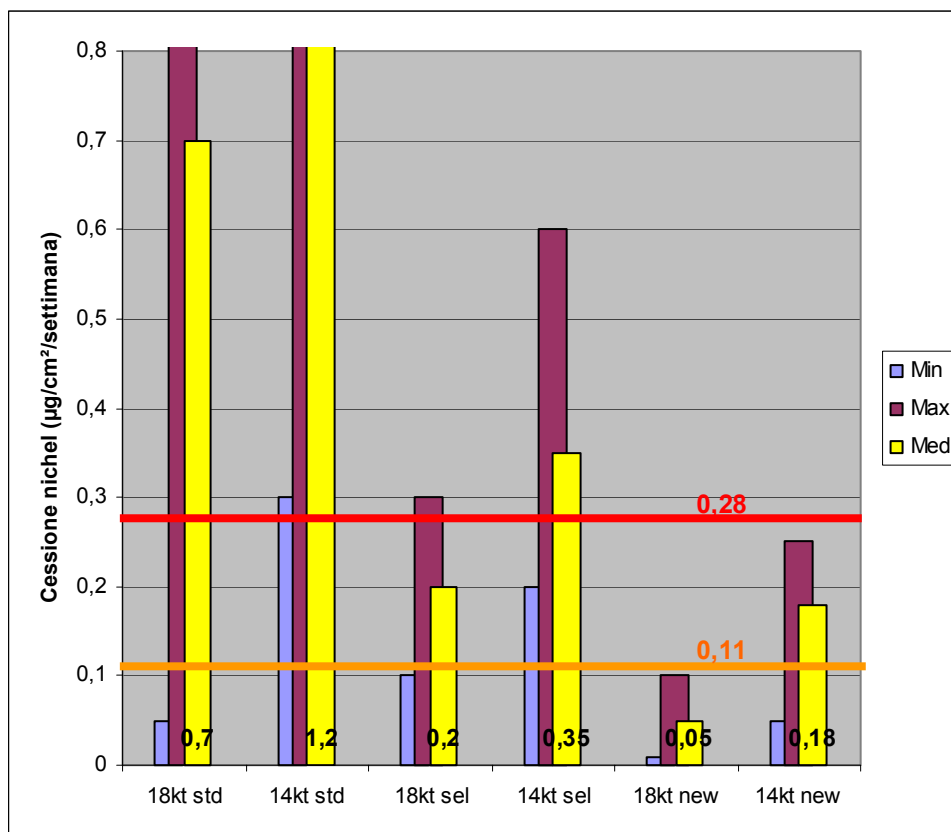
E' altrettanto verosimile supporre che la gamma di formulazioni che si renderà disponibile a partire da aprile 2013 risulterà più limitata rispetto all'attuale, in quanto alcuni tipi di formulazione non risulteranno più compatibili dal punto di vista metallurgico con l'ottenimento di leghe d'oro a bassi valori di cessione.

Le azioni di miglioramento che consentiranno di sviluppare una nuova generazione di leghe contenenti nichel a bassa cessione si basano su presupposti metallurgici i cui contenuti esulano dalla presente trattazione. Tra questi, particolarmente degna di sottolineatura risulta l'importanza dell'uso degli affinatori di grano ed il rapporto tra il contenuto di nichel e gli altri elementi di lega.

Sulla base di questi presupposti, studi effettuati all'interno dei laboratori di Ricerca e Sviluppo di Legor Group hanno portato all'individuazione di formulazioni di leghe d'oro bianco di "nuova generazione", le cui caratteristiche principali sono le seguenti:

- Valori di cessione ridotti a circa il 20-25% rispetto alle migliori leghe d'oro bianco su base nichel attualmente disponibili sul mercato (Figura 5);
- Maggior stabilità al variare dello stato del materiale e della sua forma, con oscillazione dei valori di cessione in un range più contenuto rispetto alle leghe convenzionali.

Figura 5 - Comparazione di valori di cessione del nichel. Std: valori di cessione medi riscontrati in un campione generico in leghe a titolo 750‰ (18kt std) e 585‰ (14kt std) rispettivamente; 18kt sel, 14kt sel: valori di cessione medi (Med), massimi (Max) e minimi (Min) riscontrati in oggetti prodotti con leghe d'oro bianco a bassa cessione attualmente disponibili sul mercato; 18kt new, 14kt new: valori di cessione medi, massimi e minimi riscontrati in oggetti prodotti con leghe d'oro bianco di "nuova generazione" a bassissima cessione.



Queste interessanti possibilità potranno sviluppare maggiori garanzie di sicurezza nel superamento dei limiti imposti dalla nuova norma EN1811:2011, nonostante le inevitabili fluttuazioni dei valori di cessione, dipendenti dalle specifiche situazioni d'uso.

L'introduzione di leghe d'oro bianco su base nichel di "nuova generazione" è, come già accennato, stata resa possibile dall'introduzione di elementi innovativi dalla elevata capacità di affinazione del grano cristallino. La marcata diminuzione delle dimensioni del grano cristallino è da mettersi in relazione con la significativa diminuzione dell'effetto di segregazione e quindi della generazione della coppie galvaniche responsabili dei fenomeni corrosivi che sono all'origine del rilascio del nichel. Un esempio comparativo tra una lega d'oro a titolo 750‰ attualmente sul mercato caratterizzata per un basso livello di cessione del nichel (RIF.) e alcuni esempi di leghe di "nuova generazione" sono riportati in Tabella IV e Figura 6.

Tabella IV - Confronto tra leghe d'oro bianco a titolo 750‰ contenenti nichel. RIF.: lega d'oro bianco convenzionale; A, B, C, leghe di "nuova generazione". Si può chiaramente osservare la differenza nelle dimensioni del grano cristallino e nei valori di cessione.

	RIF.	A	B	C
Grano cristallino (µm)	185±75	32±9	26±6	16±4
Cessione del nichel (µg/cm <sup>2</sup> /settimana)	0.2	0.045	0.036	0.025

Figura 6 - Grano cristallino di lega d'oro bianco a titolo 750‰ contenente nichel di tipo convenzionale (Campione RIF, Figura 6a) a confronto con di "nuova generazione (campione A, Figura 6b)". Si può chiaramente osservare la differenza nelle dimensioni del grano cristallino e nei valori di cessione.

Figura 6a

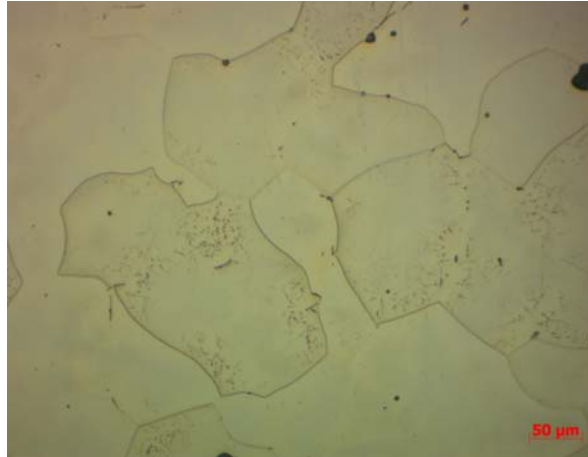


Figura 6b



Ciò premesso, l'impiego di adeguate formulazioni non può comunque prescindere dall'adozione di corrette procedure di utilizzo in processi produttivi standardizzati senza i quali non è possibile procedere alla produzione di gioielleria in oro bianco per alte carature

Il controllo di processo deve essere rigorosamente standardizzato, specialmente per quanto riguarda tutti i passaggi processuali che coinvolgono modifiche alla microstruttura, quali ricotture, deformazioni plastiche o saldature. Se non si è in grado di procedere a un controllo riproducibile delle caratteristiche microstrutturali di un pezzo, il rispetto della normativa non può essere garantito.

Diventa infine indispensabile l'effettuazione sistematica di un controllo qualità sui lotti di produzione su un numero rappresentativo di campioni suddivisi per tipologie di oggetto, al fine di ottenere una statistica realistica dei valori di cessione. La norma EN1811:2011 raccomanda di eseguire il test di cessione su almeno tre campioni per ogni lotto omogeneo di oggetti (punto 8.3.4.).

A questo proposito va sottolineato il fatto che l'unico responsabile del rispetto della normativa nei confronti del cliente finale è il produttore del gioiello o colui che immette il gioiello sul mercato.

Va infine sempre tenuto presente che, a parità di composizione, la cessione del nichel è legata ad alcuni importanti fattori:

1. **Stato del materiale:** gioca un ruolo fondamentale sull'emissività del nichel. Anche se la diversità tra i vari stati è molto influenzata dalla specifica composizione e dal grano cristallino, oggetti in stato incrudito o non correttamente omogeneizzati (strutture bifasiche) possono subire un aumento del rilascio nichel anche di 100 volte! E' sempre consigliabile quindi verificare lo stato del materiale e procedere dove possibile ad un'omogeneizzazione dei pezzi prima della lucidatura finale con un trattamento termico a temperature da 640°C a 820°C per 30-40 minuti, con atmosfera riducente. Più alta è la temperatura del trattamento, maggiore sarà la probabilità di riduzione della cessione del nichel.



2. Rugosità superficiale: Superfici lucide, piane, finite a specchio hanno generalmente una emissività inferiore. Dato che il rilascio di nichel è a tutti gli effetti un processo di corrosione, ogni forma appuntita, ogni spigolo, ogni superficie rugosa aumentano il rilascio nichel a causa del cosiddetto "effetto punta". A questo proposito è opportuno osservare che la norma prevede che il test di cessione sia effettuato sulle parti che sono a diretto e prolungato contatto con la pelle. E' pertanto possibile che la cessione di nichel effettuata su un intero oggetto che presenti una notevole complessità superficiale nella parte decorativa (es.: anello con griffe, pavè, ecc.) possa risultare molto più elevata rispetto allo stesso oggetto in cui vengano mascherate tutte le parti che non sono a diretto e prolungato contatto con la pelle. Questo aspetto non va più a nostro avviso sottovalutato, considerati i limiti estremamente ridotti che la nuova EN1811:2011 impone ai produttori. Il laboratorio che effettua il test di cessione dovrebbe documentare nel rapporto di prova (ad esempio mediante foto) le modalità di preparazione del campione e l'area considerata per il test, come peraltro richiesto dalla norma EN1811:2011 stessa ai punti 10c e 10d, relativi alla preparazione del rapporto di prova.
3. Porosità superficiale: Similmente a quanto capita per la rugosità, un oggetto privo di porosità genera un rilascio di ioni nichel inferiore a confronto di un pezzo poroso. Questo indica ancora una volta quanto importante sia l'ottenimento superfici di alta qualità, compatte e prive di difettosità superficiale.

Va infine considerata l'importanza di standardizzazione delle condizioni del processo produttivo, in cui particolare importanza va data alla uniformità dei trattamenti termici, meccanici e di finitura subiti dagli oggetti.

## Conclusioni

Il presente lavoro ha cercato di fornire una panoramica generale sulle problematiche e possibili soluzioni dall'introduzione della nuova normativa Europea EN1811:2011. Le considerazioni riportate nel presente lavoro mettono in evidenza una non facile situazione rispetto alla produzione di gioielleria in oro bianco. Dal punto di vista dei materiali, l'impiego di leghe in oro bianco nickel-free su base palladio rappresentano ancora l'alternativa più versatile (e costosa) all'impiego di leghe in oro bianco contenenti nickel. Le possibili alternative rappresentate da metalli diversi dal palladio e dal nichel per la produzione di oro bianco possono offrire soluzioni parziali e circoscritte ad applicazioni particolari. Una possibile soluzione è rappresentata da leghe contenenti nichel a bassissima cessione, cosiddette di "nuova generazione" la cui introduzione sembra realisticamente possibile nell'ambito di produzioni orafe a titolo 750‰ e, sia pur in minor misura, per il titolo 585‰.

Di grande interesse risulta inoltre l'impiego di depositi galvanici specifici di uno o più elementi in grado di abbattere significativamente i valori di cessione.

Ricordiamo infine l'importanza determinante del produttore orafo nella realizzazione di un prodotto con limiti di cessione conformi a quanto stabilito dalla legislazione europea. La standardizzazione del processo produttivo unita ad un suo controllo efficace rappresentano una condizione irrinunciabile per il conseguimento dei nuovi standard imposti dalla nuova EN1811:2011 qualora sia intenzione del produttore impiegare leghe d'oro bianco contenenti nichel.

## Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare Enrico Gelain, Chiara Malaspina, Francesco Pennisi, Martino Gardan, Jacob Hensen, Gianluca Pegoraro, Pietro Zini per il lavoro tecnico svolto.

## Bibliografia

1. Norma Europea UNI EN1811:2011. Marzo 2011. CEN/TC 347.
2. A. Basso, M. Pertile, M. Poliero. "Jewelry and health: perspectives for improvement". *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 2004*. ed. Eddie Bell (Met-Chem Research Inc.).
3. A. Basso, A. Friso, M. Poliero. "Jewelry and Health. Recent updates". *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 2006*. ed. Eddie Bell (Met-Chem Research Inc.).
4. Norma Europea EN12472:2009. Giugno 2009. CEN/TC347.
5. M. Poliero. "Leghe d'oro bianco per microfusione". *World Gold Council Symposium, Vicenza, 2001. Gold Technology 31:2*.
6. Saeger K.E., Rodies, 1977. *Gold Bulletin*, 10, 10.
7. A. Basso A, J. Fischer Buehner, M. Poliero M., "Development of 18k gold alloys without nickel and palladium". *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 2008*. ed. Eddie Bell (Met-Chem Research Inc.).
8. Brevetto Italiano per invenzione industriale N.0001385101.
9. The Merck Index, thirteen edition.
10. J. Fisher Buehner, D. Ott D. "Development of New Nickel-free Chromium-based white gold alloys. Result of a research project". *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 2001*. ed. Eddie Bell (Met-Chem Research Inc.).
11. C. Cretu, E. Van Der Lingen. "Coloured gold alloys". [www.gold.org](http://www.gold.org).
12. V. Faccenda, P. Oriani. "On nickel white gold alloys: Problems and possibilities". *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 2000*. ed. Eddie Bell (Met-Chem Research Inc.).
13. Conferenza "La norma EN1811:2011 e i nuovi limiti di cessione del nickel per le leghe di oro bianco". Relatori: E. Poma, D. Zito, M. Poliero, A. Friso, D. Maggian, C. Tommassini. Organizzata da: Centro Produttività Veneto, Vicenza 2001. [www.cpv.org](http://www.cpv.org).