



Franz Held e Ulrich E. Klotz

FEM – Istituto di Ricerca per Metalli Preziosi e Chimica dei Metalli

Franz Held (01 settembre 1956) ha studiato metallografia al Max-Planck-Institute di Stoccarda. Ha lavorato per diversi raffinatori di metalli preziosi (Degussa, Heimerle + Meule) e ha una lunga esperienza pratica nella ricerca. Lavora presso il Dipartimento di Metallurgia Fisica presso l'Istituto di Ricerca per Metalli Preziosi e Metalli Chimici (FEM) a Schwaebisch Gmuend, Germania.

Le leghe d'argento sono ampiamente usate nel settore della gioielleria e stanno presentando specifici problemi a livello di produzione. Il presente documento si propone di fornire ai produttori di articoli in argento e agli orafi delle linee guida per ottenere prodotti di qualità con un livello di scarto ridotto. Innanzitutto, verrà fatta una panoramica sulla metallurgia dell'argento e delle leghe d'argento ponendo particolare attenzione sulle proprietà specifiche dell'argento, ad esempio l'alta permeabilità ai gas. Tali proprietà sono alla base di numerosi problemi di produzione, come la risposta alla fusione o diversi tipi di porosità. Sarà data particolare evidenza alla variazione del contenuto di argento nel tipico intervallo 925-935Ag e al ruolo delle leghe aggiunte. I principi base della metallurgia forniranno le linee guida per definire le condizioni per la produzione di articoli in argento attraverso diversi processi, come la fusione e la colata, la deformazione a caldo e freddo, la ricottura, la tempra, l'invecchiamento e la brasatura. Verranno identificati i motivi di non riuscita tipici, illustrati utilizzando campioni difettosi. Quindi, verranno descritti i requisiti relativi alle leghe, alle strumentazioni e ai processi e le appropriate condizioni di lavoro sia nella produzione industriale che nel laboratorio dell'orafo.

“Capire le proprietà delle leghe d'argento per migliorare la loro lavorazione”

Franz Held e Ulrich E. Klotz

fem Research Institute for Precious Metals and Metals Chemistry
Schwaebisch Gmuend, Germania

1. INTRODUZIONE

Le leghe di argento sono largamente utilizzate nella manifattura orafa e presentano problematiche di produzione specifiche. Negli ultimi 30 anni sono state oggetto di numerose relazioni presentate alle varie edizioni del simposio di Santa Fe® inerenti argomenti come la metallurgia,^{1,2} l'ossidazione,³⁻⁵ lo sviluppo della lega^{6,7} e la microfusione.^{8,9} I riferimenti riportati rappresentano solo una selezione del vasto corpus di documenti esposti sulle leghe d'argento. La nostra ricerca si basa su questa ricca raccolta di dati e mira a fornire ai produttori di manufatti in argento e alle botteghe orafe linee guida per ottenere prodotti di alta qualità riducendo gli scarti. La prima parte del documento fornisce una panoramica della metallurgia delle leghe d'argento con particolare riguardo ad alcune proprietà specifiche come, ad esempio, la sua elevata permeabilità al gas, alle quali sono attribuibili molti problemi di produzione, tra cui le macchie di ossidazione e le differenti tipologie di porosità. L'accento verrà posto soprattutto sulla variazione del tenore di argento nell'intervallo tipico, compreso tra 925-935 Ag, e sul ruolo dei leganti. Le nozioni di base sulla metallurgia forniranno i principi guida per definire le condizioni di lavorazione dei manufatti in argento tramite processi diversi come la fusione e la colata, la deformazione a caldo e a freddo, la ricottura, la tempra, l'invecchiamento e la brasatura. Le cause più comuni dei difetti verranno illustrate tramite campioni esemplificativi. Verranno quindi descritti i requisiti per le leghe, le apparecchiature e i processi e verranno fornite istruzioni sulle condizioni di lavoro più opportune in ambito industriale e nelle botteghe orafe.

2. PROPRIETÀ DI BASE DELL'ARGENTO E DEI SUOI LEGANTI

2.1 PROPRIETÀ FISICHE

Le proprietà di base dei metalli preziosi e del rame sono riportate nella Tabella 1. L'argento appartiene ai metalli preziosi con basso punto di fusione e bassa densità. Tutti i metalli preziosi si contraddistinguono per la bassa durezza e l'elevata conducibilità termica, per la quale l'argento primeggia, seguito dal rame e dall'oro. Rispetto agli altri metalli preziosi, l'argento ha un costo molto contenuto che permette la produzione di gioielli di massa per il mercato consumer.

Proprietà	Ag	Cu	Au	Pd	Pt
Punto di fusione [°C]	962	1083	1064	1554	1772
Densità [g/cm ³] solido (20°C)	10,49	8,94	19,32	12,02	21,45
liquido (a T _m)	9,35	7,98	17,19	10,49	18,91
Variazione del volume in fusione [%]	5,0	5,1	5,5	5,9	0,5
Durezza [HV1]	26	37	25	50	48
Conducibilità termica (20°C) [W/Km]	418	398	310	75	73
Prezzo (Nov. 2017) € / g	0,46	0,007	35,07	27,78	25,83

Tabella 1 Proprietà selezionate dei metalli preziosi e del rame¹⁰⁻¹²

2.2 DIAGRAMMI DI FASE E SOLUBILITÀ DEL GAS

I diagrammi di fase sono considerati il vademecum per la progettazione dei materiali, in quanto mostrano la stabilità di determinate fasi in funzione della temperatura, della composizione, della pressione e di altre variabili in condizioni di equilibrio termico. Una fase è definita come un materiale omogeneo con determinate proprietà chimico-fisiche, come la struttura cristallina. La Figura 1 mostra il diagramma di fase del sistema Ag-Cu che comprende le tre fasi: liquida, soluzione solida ricca di argento (Ag) e soluzione solida ricca di rame (Cu). Il campo della singola fase (Cu) non viene mostrato, tuttavia la soluzione solida ricca di rame (Cu) è presente nella regione a due fasi contrassegnata con “(Ag) + (Cu)”. Tutti i diagrammi di fase riportati in questo documento sono stati calcolati mediante il software Thermo-Calc e il database SNOB3. La formazione della lega argento-rame riduce la temperatura di fusione dell'argento puro e apre un intervallo di fusione in cui (Ag) è stabile con la fase liquida (regione “L + (Ag)”). Dopo aver raggiunto un determinato tenore di rame, la temperatura del solido raggiunge un valore stabile. A questa temperatura, la fusione infine solidifica in un mix delle fasi (Ag) e (Cu) attraverso la cosiddetta reazione eutettica, L => (Ag) + (Cu), evidenziata dalla linea rossa nella Figura 1a a 779°C. Questa reazione avviene per tutte le composizioni con percentuale in massa di rame tra 8,8 e 92%. Con una composizione eutettica al 28.1% di rame, la fusione si trasforma direttamente in una miscela finemente dispersa delle due fasi solide (Ag) e (Cu), definita

come "eutettico" o spesso erroneamente come "fase eutettica". L'eutettico in effetti è un mix di due fasi. Con composizioni con tenore di rame più basso, la massa fusa lascia precipitare una fase solida della soluzione ricca di argento (Ag) di forma dendritica. Lo sviluppo delle dendriti fa sì che la massa fusa rimanente si arricchisca di rame fino a raggiungere la composizione eutettica, dove finalmente solidifica formando isole di eutettico tra le dendriti. Sulla parte ricca di rame dell'eutettico precipitano le dendriti ricche di rame al posto delle dendriti ricche di ferro.

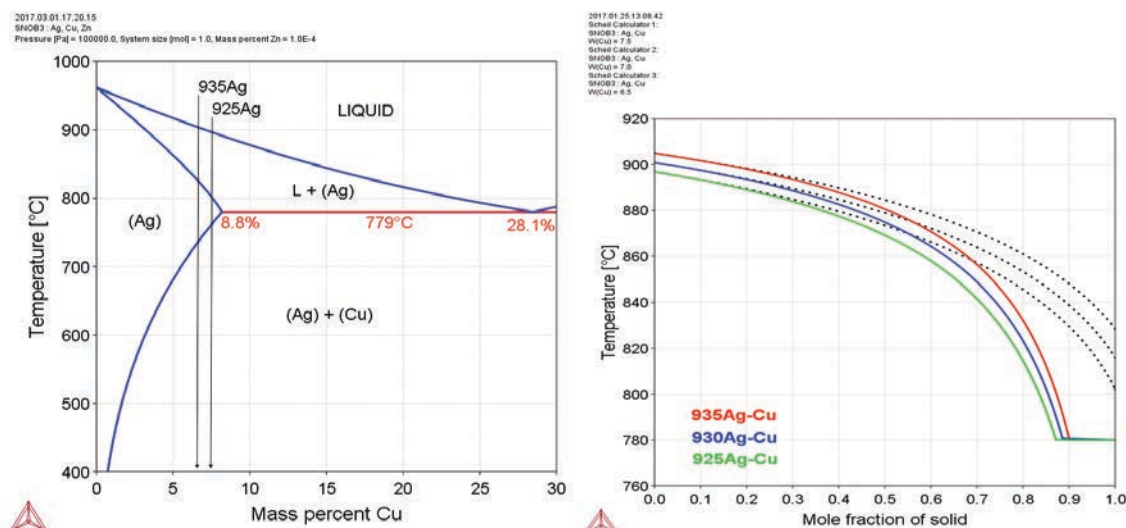


Figura 1a. Parte ricca di argento del digramma di fase Ag-Cu. b. Confronto tra gli intervalli di fusione in equilibrio (linee tratteggiate) e non in equilibrio (linee continue) delle leghe ricche di argento (simulazione Thermo-Calc)

Prendendo in considerazione l'argento sterling comune (925 Ag), il diagramma di fase nella Figura 1a mostra che questa lega inizia a solidificare a 897°C (temperatura del liquidus) e la solidificazione dovrebbe concludersi a 799°C (temperatura del solidus). Di conseguenza, in condizioni di equilibrio termico non ci si deve aspettare una reazione eutettica. Tuttavia, nella prassi, questo equilibrio termico non viene raggiunto durante il raffreddamento della massa fusa, poiché la diffusione del rame nell'argento solido è troppo lenta per consentire l'omogeneità della composizione. La maggiore velocità di raffreddamento provoca la segregazione della massa fusa da parte del rame con conseguente riduzione della temperatura del liquidus e il verificarsi della reazione eutettica. Questa solidificazione non in equilibrio viene simulata utilizzando il cosiddetto modello Scheil che presuppone l'assenza di diffusione nella fase solida durante il raffreddamento. Nella prassi, questa ipotesi non è del tutto valida, poiché la diffusione in parte si verifica a seconda della velocità di raffreddamento. Il confronto tra la solidificazione in equilibrio e non in equilibrio è riportato nella Figura 1b. Sulla base della solidificazione non in equilibrio calcolata, circa il 12% della microstruttura dovrebbe essere composto dalla miscela della fase eutettica. Il contenuto si riduce con l'aumentare del tenore di argento. La comparsa dell'eutettico riduce la temperatura del solidus della lega alla temperatura eutettica. La descrizione dettagliata dell'effetto delle condizioni di raffreddamento e del trattamento termico sulla microstruttura, oltre alle relative proprietà, è riportata nelle sezioni seguenti.

Le leghe d'argento vengono spesso fuse o ricotte in atmosfera contenente ossigeno. L'azoto è inerte con l'argento e il rame, mentre l'ossigeno reagisce e presenta una certa solubilità. Di conseguenza, sono stati presi in considerazione i diagrammi di fase Ag-O e Cu-O. I diagrammi di fase in cui sono coinvolti i gas sono condizionati da un'ulteriore variabile rappresentata dalla pressione del gas stesso. Il diagramma della fase argento-ossigeno viene mostrato nella Figura 2 per due diverse pressioni di ossigeno. La solubilità dell'ossigeno nell'argento liquido è relativamente alta in condizioni normali di pressione di 1 bar e scende sotto 80 ppm nell'argento solido. Riducendo la pressione, la solubilità dell'ossigeno si riduce in modo significativo. Ad esempio, la solubilità è di appena 3 ppm alla pressione di 1 mbar. La fusione sottovuoto può dunque ridurre il contenuto di ossigeno nell'argento.

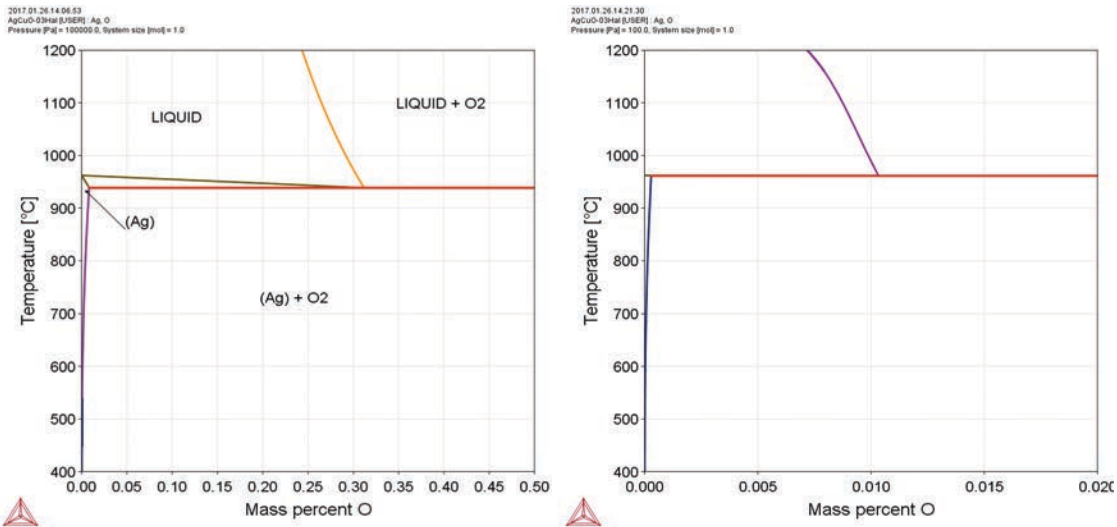


Figura 2 Diagramma della fase argento-ossigeno con le diverse pressioni di 1bar (sinistra) e 1mbar (destra). La pressione parziale dell'ossigeno è di 0,21 bar e 0,21 mbar. La solubilità dell'ossigeno nell'argento liquido e solido aumenta notevolmente con l'incremento della pressione dell'ossigeno. (Simulazione Thermo-Calc utilizzando i dati di references 13-15)

Rispetto all'argento, il rame liquido presenta una percentuale di solubilità dell'ossigeno molto elevata (Figura 3). Durante la solidificazione, la solubilità diminuisce notevolmente causando la precipitazione dell'ossido di rame rosso Cu₂O nella reazione eutettica, L => (Cu) + Cu₂O a una temperatura di 1066°C. Il rame solido possiede una solubilità dell'ossigeno pari a 60 ppm al valore massimo. Nel caso delle leghe di argento sterling, la bassa solubilità dell'ossigeno nel rame e nell'argento causa la formazione di ossido di rame, anche a bassi livelli di ossigeno. Questo effetto è ben conosciuto nel settore orafa con la definizione di firestain (macchie di ossidazione).

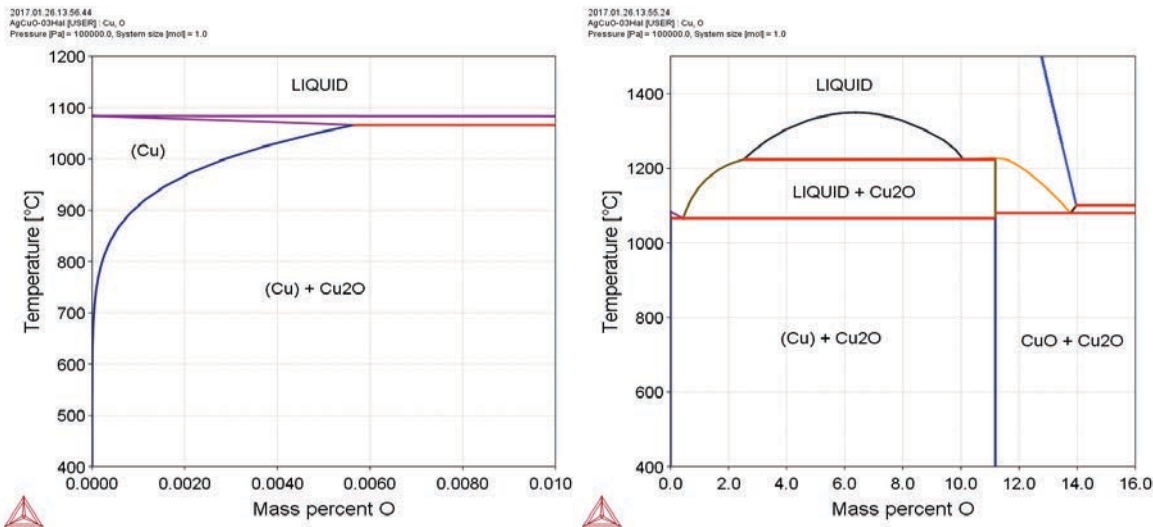


Figura 3 Sezione del diagramma di fase Cu-O sulla parte ricca di rame alla pressione di 1 bar sulla base dei calcoli eseguiti con Thermo-Calc utilizzando i dati del Riferimento 15. Il tracciato di destra mostra un ingrandimento del diagramma di fase (tracciato di sinistra) per i tenori di ossigeno tra 0 e 100 ppm.

Leghe metalliche composte da reticoli di atomi sferici con impaccamento compatto. Gli atomi di metallo hanno dimensioni simili, pertanto si sostituiscono a vicenda in cosiddette soluzioni solide. Gli atomi di gas sono molto più piccoli rispetto agli atomi di metallo. La Tabella 2 riporta alcuni raggi tipici degli atomi. Alcuni gas pertanto potrebbero dissolversi nei siti interstiziali dei metalli, ovvero nelle fessure tra gli atomi sferici. La solubilità aumenta in maniera esponenziale con la temperatura e dipende fortemente dalla pressione (Figura 4). Altri gas, come l'idrogeno, presentano una solubilità molto più bassa nell'argento. La solubilità dell'idrogeno nell'argento è circa 100 volte inferiore rispetto a quella dell'ossigeno.¹⁶

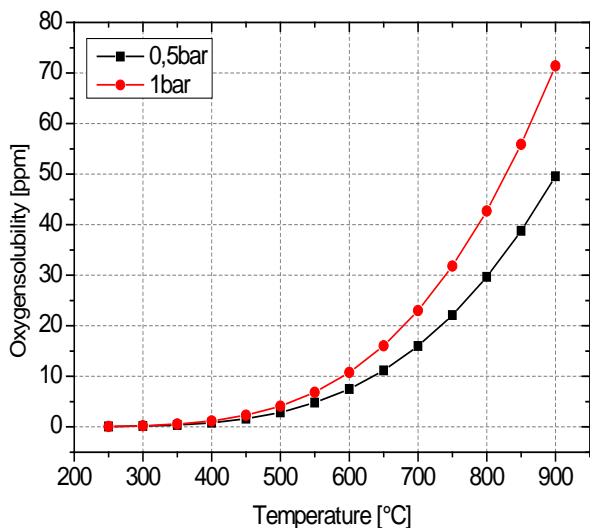


Figura 4 Solubilità dell'ossigeno nell'argento solido in funzione della temperatura e della pressione. Dati presi dal Riferimento 13 e convertiti in ppm, frazione di massa.

2.3 Diffusione

La diffusione nei metalli solidi descrive il trasporto degli atomi attraverso la matrice metallica. È controllata dalla struttura cristallina della matrice, dalle dimensioni dell'atomo, dal tipo di diffusione atomica e dalla temperatura. L'argento cristallizza formando una struttura cubica a facce centrate (CFC) in cui gli atomi sono posizionati sui bordi e il centro delle facce del cubo (Figura 5). Occorre distinguere tra due principali percorsi di diffusione: la diffusione sostitutiva e interstiziale. Nella diffusione sostitutiva gli atomi della matrice diffondono. Tutti i reticoli di cristallo possiedono delle imperfezioni, ovvero degli spazi vuoti. Questi spazi permettono agli atomi di saltare da un reticolo a un altro. Il numero di spazi vuoti aumenta in maniera esponenziale con la temperatura. La diffusione interstiziale si verifica nei siti interstiziali, ovvero negli spazi tra gli atomi della matrice. Questi spazi sono molto più piccoli del raggio dell'atomo. Di conseguenza, solo gli atomi più piccoli sono in grado di occupare questi siti e diffondere tra gli atomi della matrice.

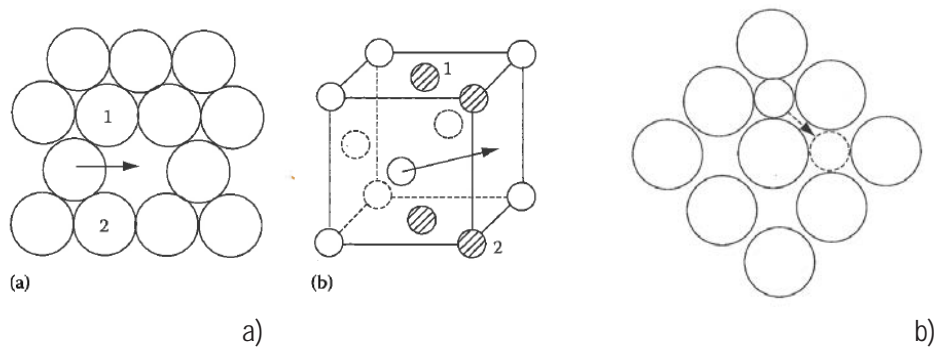


Figura 5 Meccanismi della diffusione sostitutiva (sinistra) e interstiziale (destra)17

Lo spostamento di un atomo da un sito di un reticolo a un altro prevede lo spostamento degli atomi circostanti. Con l'aumento della temperatura, la vibrazione degli atomi sul sito del reticolo aumenta, mentre la loro resistenza allo spostamento si riduce. La temperatura sembra dunque essere il fattore che influenza maggiormente la velocità di diffusione. Il coefficiente di diffusione D può essere descritto tramite un'equazione (1). Il fattore di frequenza D_0 e l'energia di attivazione Q sono parametri materiali che dipendono dal tipo di atomo e dalla matrice in cui si verifica la diffusione. R è la costante universale del gas ($8,3144 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), mentre T è la temperatura in Kelvin. Poiché D_0 e Q sono costanti, il coefficiente di diffusione di un certo atomo dipende solo dalla temperatura. Alcuni valori di diffusione di Ag, Cu, H e O nell'argento sono riportati nella Tabella 2. Gli elementi grandi come Ag e Cu devono diffondersi per sostituzione negli spazi vuoti del reticolo di argento. L'energia di attivazione Q di questo processo è piuttosto alta rispetto all'energia di attivazione per la diffusione di H e O nell'argento, che diffondono in modo interstiziale.

Equazione di Arrhenius:¹⁷ $D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$ (1)

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q}{2.3 \cdot RT}$$
 (2)

$$\bar{x} = \sqrt{Dt}$$
 (3)

Profondità di diffusione:¹⁷

Prendendo il logaritmo dell'equazione (1) la si trasforma nella semplice equazione lineare (2). Se logD viene tracciato su 1/T risulta che logD0 è l'ordinata all'origine mentre -Q/R indica la pendenza della retta. La Figura 6 mostra il coefficiente di diffusione di questi elementi come funzione della temperatura. La velocità di diffusione degli atomi è direttamente proporzionale alla grandezza del coefficiente D. Argento e rame hanno velocità di diffusione simili, mentre idrogeno e ossigeno diffondono molto più velocemente. Alla temperatura di 727°C, la velocità di diffusione dell'idrogeno e dell'ossigeno è maggiore rispetto a quella dell'argento e del rame di 3.100.000 volte.

Per avere un'idea di quanto sia rapida la diffusione degli atomi, è stata calcolata la profondità di diffusione media utilizzando l'equazione (3), dove \bar{x} rappresenta la profondità media di diffusione e t il tempo. I dati nella Tabella 3 dimostrano che ossigeno e idrogeno possono penetrare piuttosto facilmente nei manufatti di argento a 750°C. Se, ad esempio, un cassero viene estratto dal forno troppo presto, l'ossigeno potrebbe diffondere in profondità nella matrice e ossidare il rame dall'interno causando la formazione di macchie. I dati della velocità di ossidazione di 925 Ag nell'aria in funzione della temperatura sono riportati nella Figura 20.

La curva di concentrazione della diffusione dell'ossigeno nell'argento a un determinato valore di temperatura e tempo si può calcolare risolvendo la seconda legge della diffusione di Fick con condizioni limite: $C_{Ox}(a, x=0) = C_S$ e $C_{Ox}(b, x) = C_0$. C_{Ox} indica la concentrazione dell'ossigeno alla distanza x, C_S rappresenta la concentrazione superficiale dell'ossigeno mentre C_0 la concentrazione di ossigeno nella matrice. Il parametro C_S è stato impostato sul valore massimo di solubilità dell'ossigeno a una determinata temperatura (vedere Figura 4), mentre C_0 è stato impostato a 10 ppm come valore tipico per l'argento ad alta purezza degasato. Le curve di concentrazione sono state calcolate utilizzando l'equazione (4). Il termine "erf" rappresenta la funzione di errore, un integrale indefinito riportato nei manuali delle funzioni matematiche standard.

Curva di concentrazione:¹⁷ $C = C_S - (C_S - C_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ (4)

Tabella 2 Costanti di diffusione degli elementi selezionati nell'argento con l'intervallo di temperatura di validità¹⁰

Elemento	D_0 [10^{-4} m ² /s]	Q [kJ/mol]	Intervallo di temperatura	Raggio atomico [nm]
Ag	0,278	181,7	765 – 945°C (1409 – 1733F)	144
Cu	1,230	193,0	717 – 945°C (1323 – 1733F)	128
	0,029	164,1	426 – 624°C (799 – 1155F)	
H	$8,55 \cdot 10^{-3}$	30,1	674 – 850°C (1245 – 1562F)	37
O	$3,66 \cdot 10^{-3}$	46,1	407 – 867°C (765 – 1593F)	63

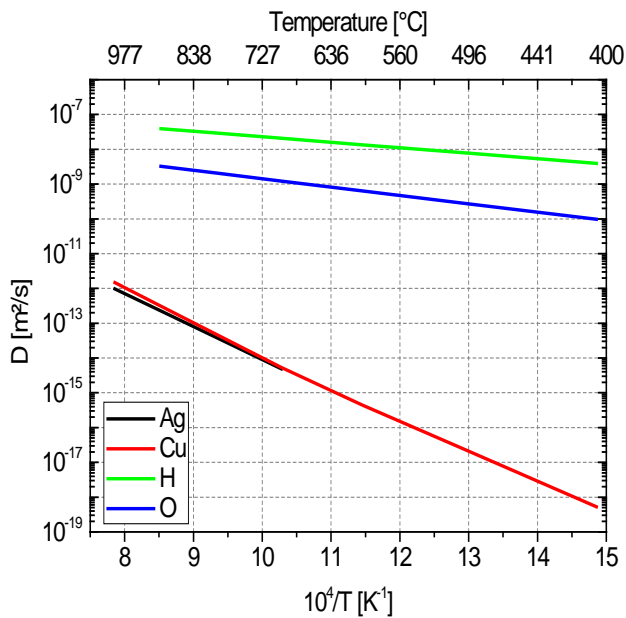


Figura 6 Coefficienti di diffusione degli elementi selezionati nell'argento come funzione della temperatura¹⁰

Tabella 3 Profondità di diffusione nell'argento solido a 750°C per elementi diversi come funzione del tempo sulla base dei dati della Tabella 2

Elemento	Profondità di diffusione a 750°C [μm]		
	1 min	3 min	10 min
Ag	1,3	2,3	4,2
Cu	1,4	2,5	4,5
H	1726	2990	5459
O	441	764	1394

Le curve di concentrazione riportate nella Figura 7 mostrano una forte correlazione con la temperatura e il tempo. A temperature pari o inferiori a 550°C, la solubilità dell'ossigeno è inferiore rispetto al tipico livello di ossigeno di 10 ppm nella matrice. L'ossigeno dovrebbe pertanto diffondere al di fuori del materiale. A temperature pari o superiori a 600°C, l'ossigeno dissolve nell'argento e si forma una curva di concentrazione tipica. Data l'elevata velocità di diffusione dell'ossigeno, la profondità di penetrazione raggiunge diversi millimetri. La cinetica della diffusione dell'ossigeno viene mostrata nella figura a destra per una temperatura di 750°C. Anche per un periodo breve di appena 1 minuto, l'ossigeno penetra nella matrice fino a una profondità di circa 1 mm. La profondità di penetrazione aumenta in modo non lineare con il tempo. Ipotizzando che lo spessore tipico di un gioiello sia di 1-3 mm e che la penetrazione avvenga da uno dei due lati, bastano appena 1-3 minuti per completare la penetrazione nel pezzo a una temperatura di 750°C.

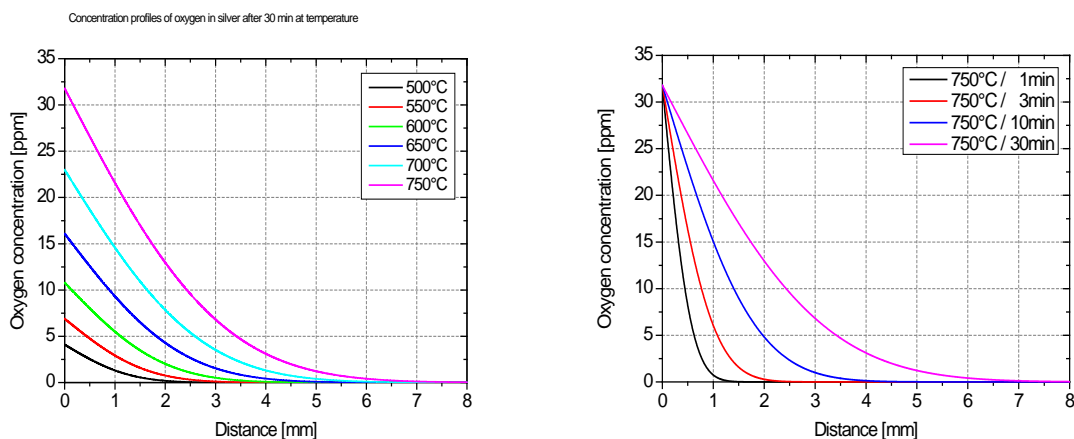


Figura 7 Le curve di concentrazione dell'ossigeno nell'argento vengono calcolate secondo l'equazione (4) dopo la ricottura in aria a una pressione normale. Sinistra: effetto della temperatura dopo la ricottura per 30 minuti in aria. Destra: effetto del tempo alla temperatura di 750°C.

3. FUSIONE E COLATA

La lavorazione delle leghe d'argento varia notevolmente tra il settore industriale e artigianale. Le sezioni seguenti illustrano quindi in maniera distinta i diversi processi di manipolazione descrivendone le specifiche problematiche. I processi principali sono la fusione e la colata delle leghe dalle materie prime, il trattamento termo-meccanico e le fasi di lavorazione finali come la giunzione. La risposta del materiale a queste fasi di lavorazione è dimostrata dalle microstrutture e dalle proprietà tipiche riscontrabili dopo determinati procedimenti. Sono infine descritti i classici difetti di lavorazione e le misure per evitarli.

3.1 MATERIE PRIME

Le materie prime sono rappresentate dai componenti acquistati dalle raffinerie per preparare una lega con una determinata composizione, i quali sono disponibili in misure e forme diverse, come l'argento elettrolitico, i granuli (grani per fusione), le lastre, ecc. (Figura 8). Il tenore di ossigeno di queste qualità è variabile e raggiunge i valori più alti nell'argento elettrolitico a causa del processo di deposizione.



Figura 8 Materia prima 999 Ag per fusione. Sinistra: argento elettrolitico, tenore di ossigeno 400 ppm. Centro: granuli di argento, tenore di ossigeno 250 ppm. Destra: barra di argento fusa sottovuoto, tenore di ossigeno 10 ppm.

I granuli sono il materiale preferenziale poiché sono facili da movimentare e dosare durante la pesatura dei componenti della lega. Permettono una facile miscelazione dei componenti nel crogiolo e fondono in modo omogeneo. I granuli vengono preparati tramite colaggio della massa fusa in acqua. Molte macchine di colaggio per gravità permettono di preparare i granuli mediante un'apposita unità di granulazione. Il colaggio del metallo caldo nell'acqua presenta alcuni risvolti negativi, soprattutto nel caso delle leghe d'argento. L'elevata solubilità dell'ossigeno e l'alta diffusività dell'ossigeno e dell'idrogeno nell'argento sono già state descritte sopra. Durante la tempra del metallo caldo, un po' d'acqua potrebbe rimanere intrappolata nei granuli e potrebbe disgregarsi nei suoi elementi idrogeno e ossigeno. La Figura 9 mostra la microstruttura di un tipico granulo nello stato di fornitura. Con un ingrandimento basso (sinistra) sono visibili le microporosità tipiche del ritiro. Il livello di ossigeno è stato fissato a 250 ppm, un valore molto più alto dei valori di solubilità riportati nella Figura 4. Ciò può essere spiegato dalla linea continua di pori di gas visibile ai confini del grano all'interno del granulo (Figura 9, a destra). Il tenore effettivo di ossigeno nei granuli di argento dipende presumibilmente dalle condizioni di produzione e potrebbe variare da lotto a lotto e da produttore a produttore.

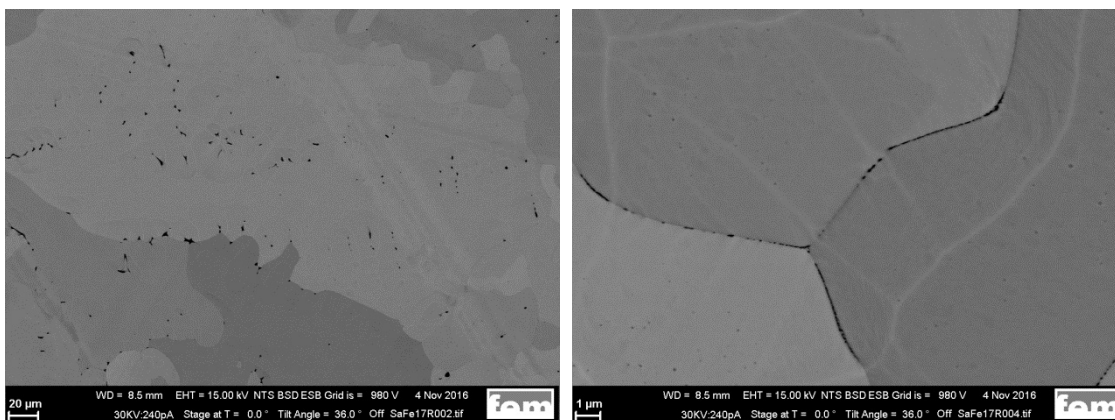


Figura 9 Immagini SEM dei granuli forniti dalla raffineria con un tenore di ossigeno di ca. 250 ppm

Il tenore più basso di ossigeno si ottiene con la fusione sottovuoto. I gas intrappolati evaporano durante la fusione e vengono rimossi dalla pompa per vuoto. In questo modo si ottengono livelli di ossigeno inferiori a 10 ppm. La Figura 8 (immagine a destra) mostra l'argento elettrolitico dopo la fusione sottovuoto. La superficie è bianca e lucida e tutte le impurità sono raccolte nelle scorie sul lato destro della barra. Al posto dei granuli è meglio impiegare le lastre come materie prime per la produzione delle leghe, poiché presentano un tenore di ossigeno nettamente inferiore.

3.2 TEST DELL'OSSIGENO

Per valutare l'effetto della sovrasaturazione dell'ossigeno nei granuli, sono stati condotti alcuni semplici test. Alcuni granuli sono stati sottoposti a ricottura a 800°C in diverse atmosfere (Figura 10). Dopo la ricottura in argon e aria, i campioni sono risultati lucidi come prima del test. Con il gas di formatura, la superficie è diventata bianca e opaca (Figura 10d). La sezione metallografica rivela un tipico segnale di fragilimento da idrogeno per tutti i granuli, ma in modo più marcato per il granulo ricotto nel gas di formatura. Il meccanismo dell'fragilimento da idrogeno consiste nella formazione di un vapore acqueo in seguito alla reazione tra idrogeno e ossigeno ($2H_2 + O_2 \Rightarrow 2H_2O$). Nel gas di formatura è presente idrogeno in eccesso che diffonde molto rapidamente nei granuli di argento e reagisce con l'ossigeno nella soluzione solida. Su quasi tutti i bordi dei grani sono presenti pori di gas. In superficie il materiale si gonfia risultando ruvido e opaco. La superficie è mostrata in dettaglio nella Figura 11. Sono visibili numerosi pori e il rigonfiamento del materiale. I pori si trovano prevalentemente sui bordi dei grani dove l'impilaggio non avviene dal momento che in queste posizioni la diffusione ha un coefficiente da 10 a 100 volte superiore. La sezione trasversale nel fascio di ioni concentrato mostra che i pori si allargano in prossimità della superficie. I pori più grandi hanno forma sferica, mentre i pori più piccoli situati più in profondità hanno forma angolare. La forma angolare corrisponde ai piani del reticolo cubico a facce centrate dell'argento ed è un effetto dell'energia superficiale.

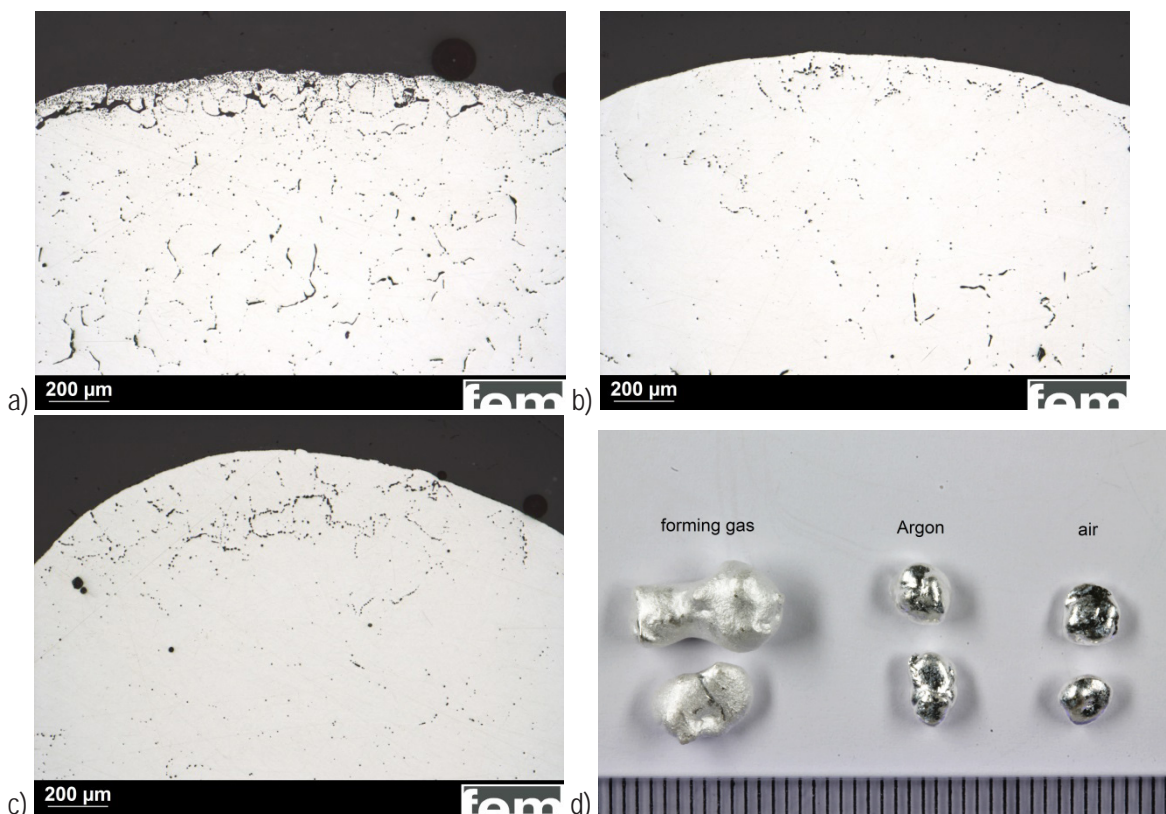


Figura 10 Ricottura dei granuli di argento a 800°C per 1 ora in a) gas di formatura (N₂+10%H₂), b) argon e c) in aria. Aspetto dei granuli dopo la ricottura d) da sinistra a destra: gas di formatura, argon, aria.

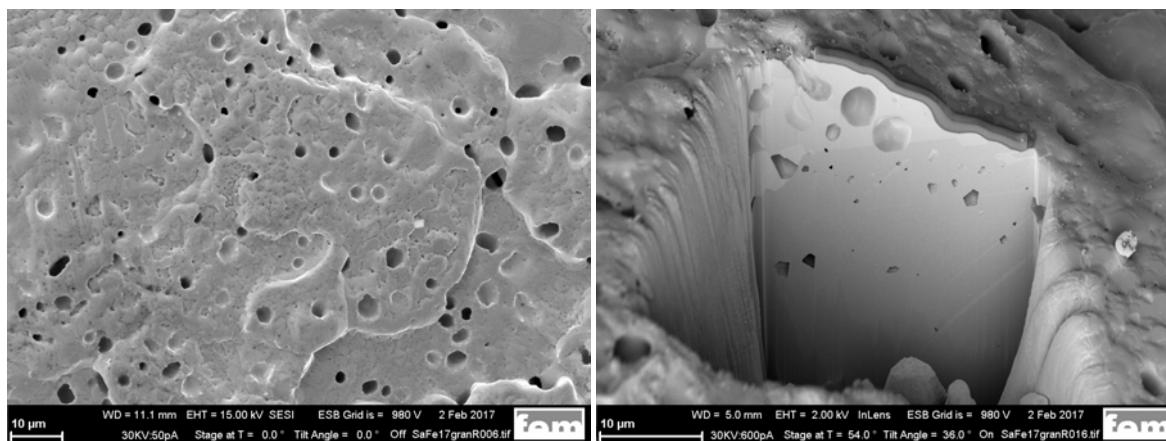


Figura 11 Immagini SEM di un granulo di argento ricotto a 800°C/1 ora in gas di formatura (N₂+10%H₂). Sinistra: superficie con numerosi pori di gas. Destra: sezione del fascio di ioni concentrato sulla superficie.

La portata dell'infragilimento da idrogeno nell'argon e in aria è nettamente inferiore. Questo perché solo gli atomi di idrogeno intrappolati sono in grado di reagire. Ciononostante, questo difetto resta problematico. Durante la produzione di leghe 925-935 da argento contenente ossigeno e rame, l'ossigeno reagisce con il rame per formare ossido di rame. Durante la fusione l'ossido di rame produce scorie o viene inglobato nella lega finale e non può essere rimosso mediante processi di ricottura. Per evitare l'infragilimento da idrogeno e l'ossidazione interna delle leghe, è necessario utilizzare argento privo di ossigeno.

3.3 APPARECCHIATURE DI FUSIONE E COLAGGIO

Del ruolo dell'atmosfera durante la fusione si è già parlato in precedenza. In generale, i risultati migliori si ottengono con forni che possono essere evacuati prima del riempimento con gas protettivo (argon o azoto), attrezzature allo stato dell'arte in ambito industriale. Vengono utilizzati quasi esclusivamente crogioli in grafite che forniscono un'atmosfera riducente grazie alla reazione della grafite con le tracce di ossigeno. Gli stampi di colaggio sono dunque realizzati generalmente in grafite, soprattutto per il colaggio continuo. Nel caso del colaggio manuale si utilizzano stampi in grafite o ferro.

I maestri orafi nelle botteghe lavorano generalmente con piccoli lotti. I forni comunemente in uso sono riscaldati elettricamente o tramite cannelli e le leghe vengono fuse all'interno di crogioli in grafite in aria. Data l'assenza dell'atmosfera protettiva, il crogiolo in grafite deve fornire l'atmosfera riducente. Le probabilità che si verifichino fenomeni di ossidazione e inglobamento di ossigeno nella massa fusa sono maggiori. Le dimensioni ridotte del lotto intensificano queste reazioni dal momento che il rapporto tra superficie e volume è maggiore rispetto ai lotti più grandi.

3.4 GRANULOMETRIA, DUREZZA E MICROSTRUTTURA

Una microstruttura tipica è composta dalla soluzione solida di argento con dendriti primarie ricche di rame e una struttura eutettica fine in due fasi (Figura 12). Le frazioni della fase primaria ricca di argento e della miscela eutettica dipendono dalle condizioni di raffreddamento. Ciò viene illustrato mediante il calcolo Scheil riportato nella Figura 1. Per le velocità di raffreddamento molto basse, la frazione della miscela eutettica sarà inferiore, mentre dopo un raffreddamento rapido con pochissimo tempo di diffusione, verrà a crearsi una microstruttura con una grossa frazione di miscela eutettica. La granulometria diminuirà con l'aumentare della velocità di raffreddamento. Gli affinatori di grano come l'iridio e il boro rivestono una grande importanza per il colaggio manuale e la microfusione. Nel colaggio continuo, l'effetto dei parametri di colaggio domina la granulometria e gli affinatori di grano svolgono un ruolo meno importante. La durezza nello stato as-cast è generalmente pari a 60-85 HV1, dipende dalle condizioni di raffreddamento e diminuisce proporzionalmente all'incremento della velocità di raffreddamento, come mostra la Figura 18.

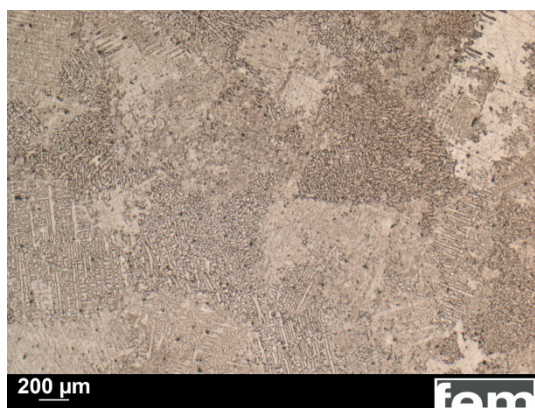


Figura 12 Microstruttura tipica as-cast di 930 Ag dopo il raffreddamento rapido

In linea generale si può affermare che la granulometria è più grezza nella microfusione rispetto al colaggio continuo. Per questo studio abbiamo realizzato una barra fusa del diametro di 15 mm che è stata ristretta fino al diametro di 5,1 mm, quindi sottoposta a ricottura a 650°C /30 min con argon e temprata in acqua. La barra è stata ulteriormente ridotta fino al diametro finale di 2,8 mm. In seguito, sulle barre deformate a freddo sono stati condotti altri trattamenti termici con temperature, tempi di tenuta, atmosfere e condizioni di raffreddamento variabili. Sono state esaminate e confrontate tre diverse leghe: 925 Ag-Cu, 930 Ag-Cu e 935 Ag-Cu. La microstruttura delle leghe di argento per microfusione così come l'effetto degli affinatori di grano e di altri leganti sono descritti dettagliatamente nella relazione Jörg Fischer-Bühner per il Simposio di Santa Fe® del 2003.¹

4. TRATTAMENTO TERMO-MECCANICO

4.1 LAVORAZIONE A FREDDO

Le lastre o i semilavorati vengono sottoposti a un trattamento termo-meccanico dopo il colaggio continuo o in lingottiera per distruggere la microstruttura e le segregazioni della fusione. La lavorazione industriale viene eseguita secondo processi operativi che descrivono le singole fasi di deformazione e le operazioni di ricottura intermedie. Le leghe d'argento vengono solitamente deformate a freddo, ovvero sottoposte a laminazione per ridurre lo spessore di almeno il 50% prima del trattamento a caldo. All'interno delle botteghe orafe, i campioni di piccole dimensioni vengono lavorati con laminatoi manuali. Il risultato della deformazione dipende dall'intensità della forza applicata e dalle dimensioni richieste. Data l'elevata duttilità di queste leghe, nella maggior parte dei casi tramite la lavorazione a freddo si può ottenere una deformazione fino al 90% senza rotture. La durezza aumenta fino a 160 HV1 e viene mantenuta una duttilità sufficiente per la piegatura. Una durezza così elevata è necessaria affinché i gioielli siano resistenti ai graffi e gli elementi in filigrana o le incastonature abbiano una rigidità sufficiente.

4.2 TRATTAMENTO A CALDO

Una volta raggiunto un certo grado di deformazione, il materiale deve essere ammorbidito mediante un trattamento termico. Si possono distinguere intervalli di trattamento termico tipici che sono tracciati in un diagramma di fase nella Figura 13. La ricottura breve e lunga vengono utilizzate per la stessa finalità, ovvero per ammorbidire una lega mediante recupero o ricristallizzazione dopo la deformazione a freddo. Le imperfezioni atomiche (le cosiddette dislocazioni) conseguenti alla deformazione a freddo vengono recuperate e si formano nuovi grani. Questo processo viene attivato con il calore ed è dipendente dal tempo. La ricottura breve a temperatura elevata e la ricottura lunga a bassa temperatura possono ottenere lo stesso effetto. A seconda delle dimensioni e della forma del materiale da sottoporre a ricottura, occorre utilizzare forni diversi.

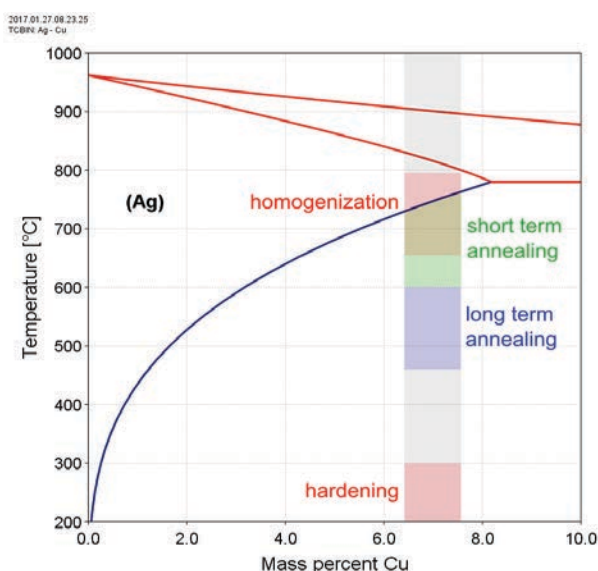


Figura 13 Intervalli tipici di trattamento termico per le leghe in argento sterling

La Figura 14 e la Tabella 4 riportano le curve di temperatura/tempo di determinati forni. I forni a funzionamento continuo lavorano a temperature relativamente alte con tempi brevi e vengono utilizzate per pezzi medio-piccoli per la ricristallizzazione, l'indurimento o la brasatura. L'atmosfera del forno è controllata e costante. Le curve termiche possono essere regolate all'interno del forno. I campioni possono essere raffreddati lentamente o temprati in acqua. Durante la tempra in acqua, i pezzi devono essere spostati per evitare l'adesione di bolle di gas in superficie che riducono la velocità di tempra. Inoltre, cosa più importante, l'acqua potrebbe disgregarsi in idrogeno e ossigeno che si dissolvono immediatamente nei pezzi caldi, con possibile infragilimento da idrogeno durante i successivi processi di ricottura, come descritto sopra per i granuli.

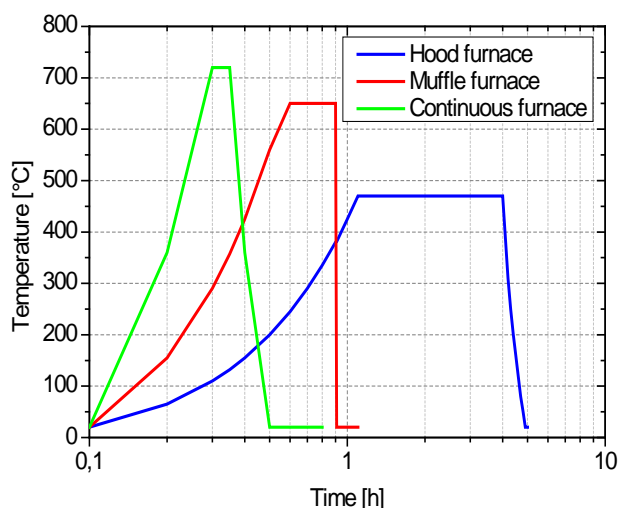


Figura 14 Tipiche caratteristiche di tempo/temperatura dei diversi tipi di forni utilizzati per il trattamento termico. Le condizioni di raffreddamento possono variare in funzione del metodo utilizzato, raffreddamento ad aria o tempra in acqua.

Tabella 4 Caratteristiche del forno e condizioni di ricottura

Tipo di forno	Intervallo di temperatura	Durata ricottura	Raffreddamento	Atmosfera	Finalità
Forno a campana	420–600°C	Raffreddamento	Lento lungo	Camera chiusa con gas inerte	Ricristallizzazione
Forno a muffola	550°C–800°C	Tempra medio/breve	In acqua	Flusso di gas inerte	Ricristallizzazione, omogeneizzazione, indurimento, brasatura
Forno continuo	600°C-780°C	Raffreddamento breve	Lento/ tempra in acqua	Flusso di gas inerte	Ricristallizzazione, omogeneizzazione, indurimento naturale, brasatura

Le fornaci a muffola vengono utilizzate per finalità simili, soprattutto per lotti più piccoli nelle botteghe orafe. Alcuni forni possono essere lavati con gas protettivo. Il forno preriscaldato viene caricato e scaricato a mano. I pezzi possono essere raffreddati in acqua, in aria o nel forno. L'atmosfera è meno controllata a causa del caricamento manuale che richiede l'apertura del forno caldo.

I forni a campana sono adatti per la ricottura di grandi lotti, ad es. bobine complete, o per la ricristallizzazione tra le singole fasi di laminazione. Il lotto viene caricato in una camera fredda che viene poi sigillata ed evacuata o lavata con gas inerte. Il forno vero e proprio è una campana posizionata sopra la camera per il riscaldamento e il raffreddamento.

In ambito industriale i trattamenti a caldo vengono svolti seguendo un grafico dettagliato per il controllo qualità. Le apparecchiature moderne permettono di svolgere controlli sofisticati della temperatura nelle diverse zone del forno e di registrare i dati per garantire la riproducibilità dei processi. L'atmosfera e le condizioni di raffreddamento possono essere controllate. Le botteghe orafe non dispongono di questo tipo di apparecchiatura e non possono controllare i processi. La temperatura di ricottura viene controllata tramite il colore del pezzo e sulla base di questo dato viene stimata la durata del processo di ricottura. L'atmosfera non può essere controllata, quindi spesso la ricottura avviene in aria o in un'atmosfera leggermente riducente utilizzando carbone vegetale. Inoltre, le condizioni di raffreddamento sono meno controllate e dipendono dalle dimensioni del pezzo. Di conseguenza, la durezza varia da pezzo a pezzo e, talvolta, si riscontrano differenze anche all'interno di uno stesso pezzo. L'ossidazione non può essere evitata; quindi le operazioni di finitura per rimuovere le macchie risultano più impegnative.

L'omogeneizzazione e l'indurimento fanno parte di un trattamento termico in due fasi. La prima fase di omogeneizzazione viene condotta attorno alla "solvus line" della fase della soluzione solida di rame (650°-780°C). Tutta o gran parte della fase ricca di rame viene portata in soluzione solida per ottenere il massimo potenziale di indurimento nella seconda fase del trattamento termico. Al fine di evitare la riprecipitazione della fase ricca di rame non appena la temperatura scende al di sotto della "solvus line", è necessario temprare il materiale alla temperatura di omogeneizzazione, altrimenti il potenziale di indurimento viene parzialmente perso. Durante l'indurimento, i precipitati della fase ricca di rame vengono finemente dispersi nella matrice di argento. L'efficacia dell'indurimento dipende dalla temperatura e dal tempo di invecchiamento, in genere pari a 0,5-2 ore. In condizioni ottimali (ad es., 300°C) si può ottenere una durezza massima di 150 HV1 rispetto al valore di 60-70 HV1 precedente all'indurimento. La descrizione dettagliata degli effetti della temperatura e del tempo di omogeneizzazione e indurimento, della precedente deformazione a freddo e della composizione della lega sulla durezza e sulla microstruttura sono riportati nel Riferimento 1.

4.3 MICROSTRUTTURA, GRANULOMETRIA E PROPRIETÀ MECCANICHE

Tutti i trattamenti termici hanno ripercussioni sulla microstruttura, la granulometria e le proprietà meccaniche a seconda della composizione della lega. Nel Riferimento 1 sono riportate molte immagini della microstruttura. Una proprietà importante da controllare durante il trattamento termico è la granulometria. Nelle leghe di Ag-Cu la fase ricca di rame agisce da affinatore di grano durante la ricottura breve e lunga. La Figura 15 mostra la sensibilità della granulometria alla temperatura di ricottura per tre diversi tenori di rame. La granulometria rimane al di sotto di 10 μm fino a 700°C. A temperature superiori, la granulometria aumenta in modo notevole, soprattutto per le leghe 930 Ag e 935 Ag, mentre la lega 925 Ag mantiene una granulometria più ridotta anche fino a 780°C. Secondo il diagramma di fase (Figura 1) la fase ricca di rame passa in soluzione solida a temperature superiori a 720°C (935 Ag). Vengono così meno gli ostacoli alla crescita del grano il quale può svilupparsi in maniera incontrollata. Le leghe con un tenore di rame maggiore presentano una temperatura del solvus superiore e mantengono una granulometria più ridotta alla stessa temperatura.

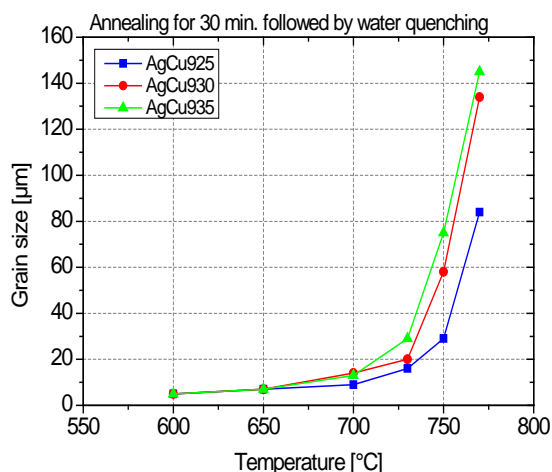


Figura 15 Granulometria delle diverse leghe laminate a freddo (deformazione del 70% prima della ricottura) come funzione della temperatura di ricottura

Le immagini della microstruttura corrispondente alla Figura 15 sono riportate nella Figura 16 e 17. La Figura 16 mostra l'effetto delle temperature di ricottura per la lega 925 Ag-Cu. Dopo la ricottura a 400°C, la granulometria è nettamente inferiore a 10 μm . La fase ricca di rame è dispersa in modo molto fine e omogeneo. A 600°C, la fase ricca di rame diventa più grezza e si trasforma in una disposizione cellulare lungo la direzione di laminazione. La fase ricca di rame inizia ad andare in soluzione man mano che la temperatura aumenta a 700°C e cresce la distanza delle strutture di precipitazione cellulare ricche di ferro. La granulometria aumenta in modo corrispondente. A 750°C, la fase ricca di rame è completamente dissolta nella soluzione solida di argento e le dimensioni e la grossezza del grano aumentano in modo incontrollato.

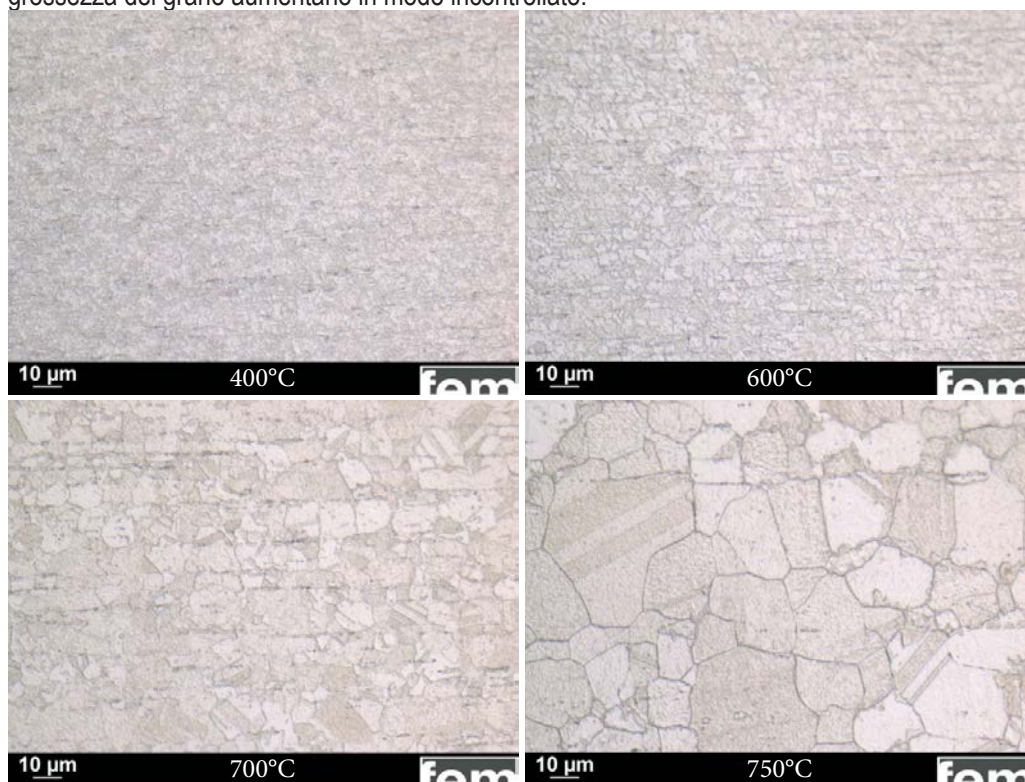


Figura 16 Microstruttura della lega 925 Ag-Cu laminata a freddo (70% di deformazione prima della ricottura per 30 minuti seguita dalla tempera in acqua) in funzione della temperatura di ricottura

La Figura 17 mostra l'effetto della composizione della lega alla temperatura di ricottura di 750°C. A questa temperatura le leghe hanno mostrato una crescita considerevole del grano poiché gran parte della fase ricca di rame era già in soluzione solida. La cinetica della crescita del grano è direttamente correlata alla cinetica della dissoluzione della fase ricca di rame. La lega 925 Ag-Cu presenta la massima frazione della fase ricca di rame secondo il diagramma di fase (Figura 1). Il processo di dissoluzione necessita di una temperatura superiore e la lega 925 Ag-Cu pertanto presenta una granulometria considerevolmente inferiore rispetto alle leghe 930 Ag-Cu e 935 Ag-Cu. Per lo stesso motivo, la lega 930 Ag-Cu ha una granulometria leggermente inferiore rispetto alla lega 935 Ag-Cu. Il recupero delle dislocazioni e la formazione di nuovi grani comporta una riduzione della resistenza e della durezza (Figura 18). Con l'aumentare della temperatura di ricottura, la durezza scende al di sotto di 60 HV1, un valore corrispondente allo stato omogeneizzato ottenuto con la ricottura dolce. È sufficiente una ricottura breve (30 minuti, tempra in acqua) e la durezza diminuisce in modo indipendente dalla durata della ricottura (30 minuti o 180 minuti). È importante notare che per ottenere una bassa durezza non è necessaria la dissoluzione completa della fase ricca di rame. Anche a una temperatura di ricottura di 750°C, le granulometrie si mantengono attorno a 30 μm. Se i campioni vengono raffreddati in aria dopo la ricottura, l'addolcimento segue la medesima curva della tempra in acqua a bassa temperatura tra 500 e 600°C. Tuttavia, dopo la ricottura a temperature pari o superiori a 700°C si riscontra un indurimento notevole in seguito al raffreddamento in aria. Tale indurimento è causato dalla riprecipitazione in situ della fase ricca di rame durante il raffreddamento dal momento che la solubilità del rame nella matrice d'argento diminuisce con la diminuzione della temperatura. La velocità di diffusione degli atomi di rame è sufficientemente elevata perché si formino piccoli precipitati che promuovono la durezza. La velocità di raffreddamento deve essere quindi scelta in funzione della finalità del trattamento termico.

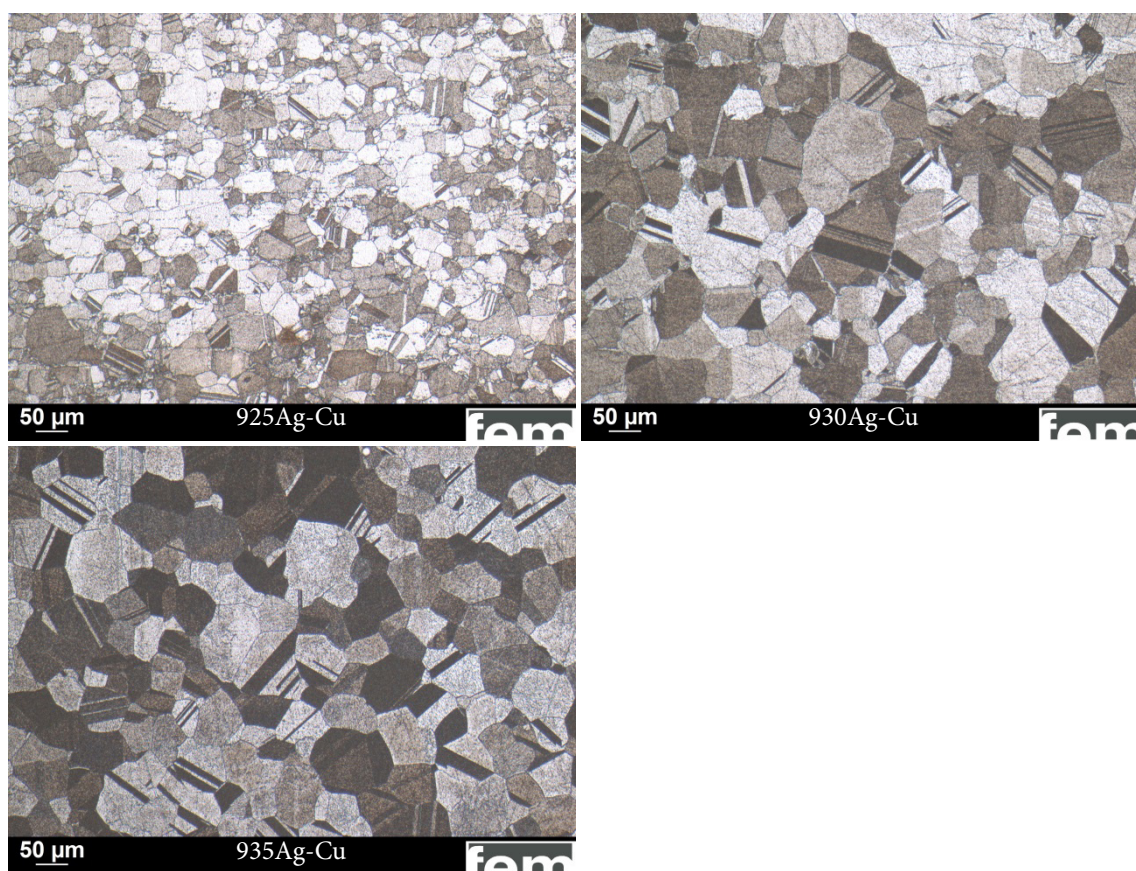


Figura 17 Microstruttura delle diverse leghe laminate a freddo (70% di deformazione prima della ricottura a 750°C/30 minuti seguita dalla tempra in acqua) in funzione della composizione della lega

Se il materiale deve rimanere morbido per i successivi trattamenti meccanici, è necessario sottoporlo a tempra. Se deve essere mantenuta una determinata durezza dopo il trattamento termico, la si può ottenere con il raffreddamento in aria. È importante notare che la durezza ottenuta durante il raffreddamento in aria è inferiore a quella raggiunta in un processo di indurimento in due fasi (100 HV1 rispetto a 150 HV1). In determinati casi, il trattamento in due fasi di omogeneizzazione + indurimento potrebbe non essere necessario. Tuttavia, questo indurimento in-situ durante il raffreddamento dipende dalla velocità di raffreddamento e, quindi, dal volume del campione. Il trattamento termico in due fasi fornisce proprietà meccaniche più uniformi, offrendo risultati ripetibili su pezzi di diverse dimensioni.

L'atmosfera, la temperatura e le condizioni di raffreddamento durante il trattamento termico influiscono in modo significativo sulla qualità della superficie dei pezzi sottoposti a trattamento termico. La Figura 19 mostra campioni sottoposti a ricottura per 30 minuti in argon a temperature diverse e successivamente raffreddati in aria. I campioni raffreddati da 750°C presentano uno strato superficiale nero di ossido di rame. Questo strato di ossido ha uno spessore di ca 3 μm, sebbene il raffreddamento richieda solo pochi secondi.

I campioni trattati a 650°C presentano una superficie marrognola senza strati di ossido visibili nella sezione metallografica. Questo esempio dimostra che il surriscaldamento fa aumentare in modo considerevole la velocità di reazione dell'ossidazione, dal momento che la velocità di diffusione dell'ossigeno aumenta in modo esponenziale con la temperatura.

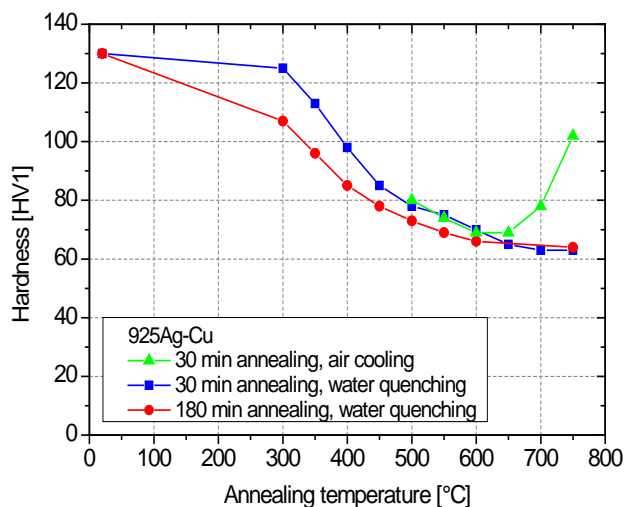


Figura 18 Addolcimento di una lega 925 Ag-Cu laminata a freddo (70% di deformazione prima della ricottura) in funzione di tempo/temperatura di ricottura e condizioni di raffreddamento

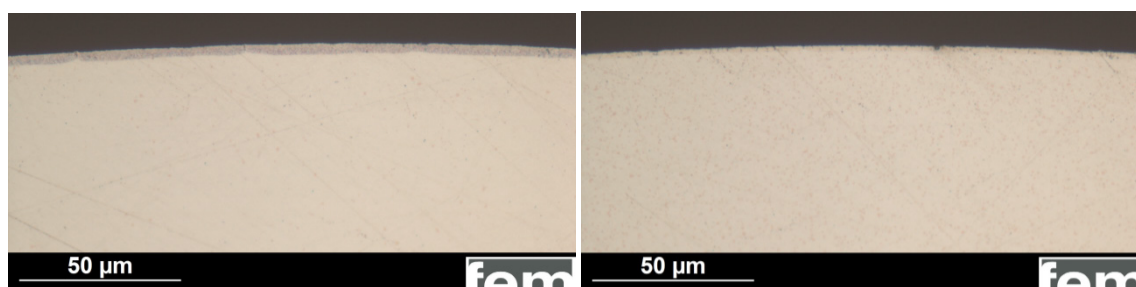


Figura 19 Ossidazione durante il raffreddamento ad aria dopo la ricottura in argon per 30 minuti. Sinistra: Temperatura di ricottura 750°C. Destra: Temperatura di ricottura 650°C.

È stata condotta una serie di trattamenti termici in aria a temperature diverse allo scopo di avere un'idea generale della cinetica dell'ossidazione (Figura 20). A temperature specifiche, queste condizioni dovrebbero fornire il massimo livello di ossidazione. L'esperimento dovrebbe aiutare a scegliere l'intervallo di temperatura idoneo per i processi di brasatura e trattamento termico in aria senza eccessiva formazione di macchie di ossidazione.

Durante la ricottura, l'ossigeno in soluzione solida nella lega (generalmente 10 ppm per l'argento ad alta purezza, fuso sottovuoto) viene dapprima consumato in seguito alla formazione di piccolissimi precipitati di ossido di rame in tutto il campione. Una volta consumato l'ossigeno in soluzione solida, l'ulteriore processo di ossidazione necessita la diffusione dell'ossigeno dalla superficie al materiale. Secondo l'equazione (1), la velocità di diffusione aumenta in maniera esponenziale con la temperatura. La profondità di diffusione dell'ossigeno è quasi lineare con la temperatura, secondo l'equazione (3) e la Figura 7. Alla temperatura di ricottura di 500°C, non si sono verificati fenomeni di ossidazione visibili. I fenomeni di ossidazione sono diventati visibili a 550°C. Sulla superficie la densità dell'ossido sembra essere superiore, mentre diminuisce verso il centro del campione (Figura 20, destra). La relazione tra la profondità di ossidazione e la temperatura è confermata dagli esperimenti e la sua linearità è mostrata nella Figura 21. Durante l'ossidazione, l'ossigeno disciolto viene consumato. Questo ne accelera la diffusione nel materiale. Le curve di diffusione calcolate indicano che questo processo è molto rapido e il tenore finale di ossigeno nel materiale è quindi molto più alto della solubilità in equilibrio.

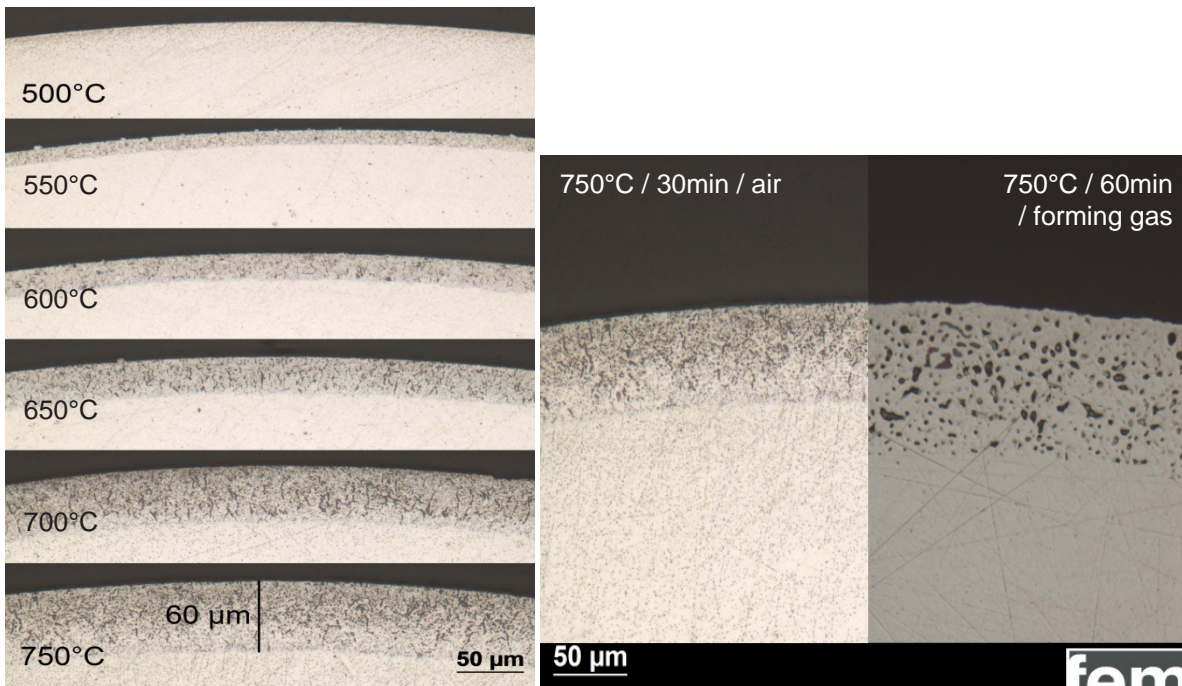


Figura 20 Sinistra: formazione di macchie di ossidazione sulla lega 925 Ag-Cu durante la ricottura in aria per 30 minuti a temperature comprese tra 500°C e 750°C. Destra: il filo ricotto a 750°C è stato successivamente sottoposto a ricottura in gas di formatura per rimuovere lo strato di ossido.

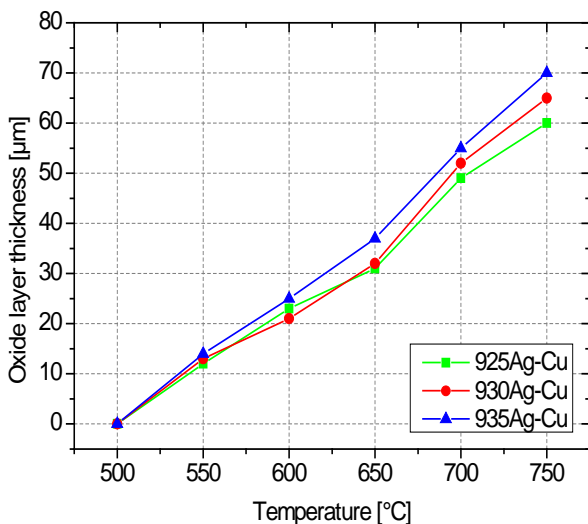


Figura 21 Lo spessore dello strato della macchia di ossidazione dopo ricottura per 30 minuti in aria è una funzione della temperatura per le diverse leghe Ag-Cu

Lo strato di ossidazione può essere ridotto mediante successiva ricottura con il gas di formatura. La Figura 20 (destra) mostra un confronto tra il campione ricotto a 750°C per 30 minuti in aria e successivamente sottoposto a ricottura alla stessa temperatura nel gas di formatura (N₂+10%H₂) per un'ora. L'idrogeno nel gas di formatura è in grado di ridurre l'ossido di rame liberando gli atomi di ossigeno in modo che possano reagire con l'idrogeno per trasformare l'acqua in vapore, il quale forma bolle di gas nella regione dove prima si trovava lo strato di ossido. Sebbene lo strato di ossido sia stato rimosso, la ricottura con gas di formatura non è adatta per riparare le macchie di ossidazione. Il campione si gonfia diventando ruvido sulla superficie, dove possono comparire anche bolle di gas e puntinature. In ambito artigianale, occorre pertanto prestare attenzione per evitare una temperatura eccessiva durante la ricottura o la brasatura in aria.

L'andamento della crescita dello strato di ossido è lineare con la temperatura (Figura 21) e dipende leggermente dal tenore di rame. Lo strato di ossido diventa leggermente più spesso se il tenore di rame diminuisce. Ciò può risultare sorprendente di primo acchito, poiché un tenore maggiore di rame dovrebbe rendere lo strato di ossido più spesso. Tuttavia, occorre ricordare che la crescita dello strato è controllata dalla diffusione. La formazione di uno strato di ossido necessita della diffusione dall'esterno nella superficie dove reagisce immediatamente con il rame.

La sezione effettiva della matrice di argento viene di conseguenza ridotta e l'ulteriore diffusione dell'ossigeno viene impedita. Se il tenore di rame è maggiore, la riduzione della sezione effettiva della fase di argento è più forte così come l'impedimento alla diffusione dell'ossigeno, il che comporta la formazione di uno strato di ossido più sottile ma più denso nella lega 925 Ag-Cu rispetto alla lega 935 Ag-Cu.

5. ULTERIORI FASI DI LAVORAZIONE

Tutti i gioielli necessitano di ulteriori fasi di lavorazione come la giunzione, l'incastonatura delle pietre o per lo meno la finitura. Questa sezione descrive alcuni esempi tipici di gioielli in argento sterling e i possibili difetti. La brasatura dei gioielli in argento (comunemente definita "saldatura" dagli orefici) viene realizzata mediante leghe per brasatura a base d'argento con diverse temperature di lavorazione. Nella letteratura scientifica americana la brasatura si distingue dalla saldatura solo per la temperatura di lavorazione. Per definizione, si parla di saldatura sotto i 450°C e di brasatura sopra i 450°C. Se sono necessarie varie fasi di brasatura per un determinato pezzo, occorrono leghe per brasatura con diverse temperature di lavorazione. Per ridurre la temperatura di lavorazione, è possibile aumentare il tenore di rame della lega di brasatura, anche se ciò riguarda solo la temperatura dell'eutettico. Di conseguenza, occorrono altri componenti come lo zinco per regolare la temperatura di lavorazione per un determinato tenore di argento. La temperatura di lavorazione va da 660°C a 770°C come riportato per le leghe fornite da un produttore (Tabella 5).

Tenore Ag	750	675	600	600	550
Temperatura di brasatura	770°C	730°C	710°C	680°C	660°C

Tabella 5 Temperatura di lavoro tipica delle leghe per brasatura senza cadmio18

In ambito industriale, la brasatura viene eseguita per lo più in forni continui o a muffole con gas protettivo. La lega di brasatura è applicata come pasta utilizzando un dosatore, per garantire una qualità costante e un'ossidazione molto limitata. Nelle botteghe orafe, il gioiello viene saldato al cannello per fondere piccoli pezzi della lega di brasatura. Il raffreddamento si ottiene tramite la riduzione del calore, l'aria o la tempra in acqua. Le macchie di ossidazione restano spesso un problema da rimuovere durante la finitura. L'obiettivo è lavorare a basse temperature e con le migliori condizioni possibili, per mantenere basso il livello di ossidazione ed evitare la necessità di rimuovere le macchie di ossidazione durante la finitura. La rimozione delle macchie di ossidazione può risultare impegnativa data la forma complessa di alcuni gioielli assemblati per brasatura (Figura 22). L'elettroplaccatura in argento talvolta è l'unico metodo per nascondere i difetti che non si possono rimuovere.

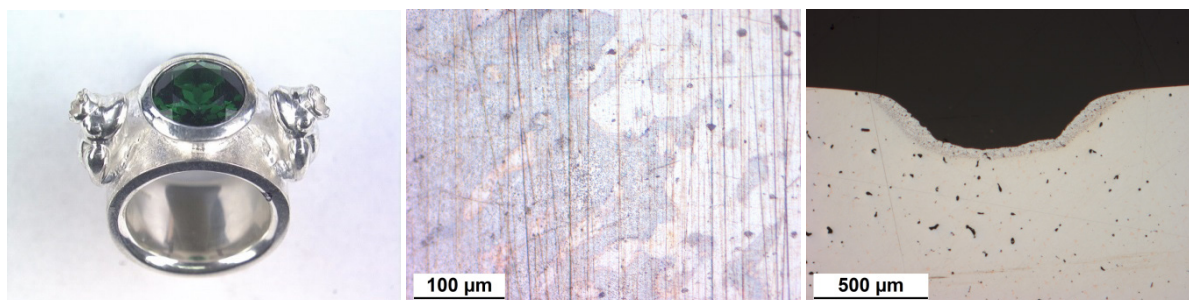


Figura 22 Sinistra: Gioiello in argento dalla forma complessa con incastonature brasate. Centro: porzione di superficie con macchie di ossidazione. Destra: sezione metallografica Lo strato della macchia di ossidazione è stato rimosso durante la lucidatura, ma la scanalatura all'interno è ancora presente.

Un esempio estremo di ossidazione interna è riportato nella Figura 23. In questo caso, lo scarto di fusione è stato riutilizzato per la microfusione dopo la rifusione e granulazione. Il materiale è stato ossidato tramite precedenti processi di colaggio e l'ossido di rame (CuO) è rimasto all'interno del materiale. CuO e argento formano un eutettico a 946°C come mostra la Figura 2 dei riferimenti 15. Di conseguenza, l'ossido di rame non rimane in sospensione come scoria nella parte alta della massa fusa dove potrebbe essere rimosso, bensì resta nella massa fusa nelle successive fasi di lavorazione. Dal momento che l'eutettico Ag + CuO possiede una temperatura di fusione più bassa della lega originale, le inclusioni di ossido tendono ad agglomerare nelle regioni interdendritiche rendendo fragile la fusione. Per rimuovere l'ossido, il materiale deve essere fuso in atmosfera riducente o con un agente deossidante. Anche se l'ossido di rame viene rimosso dalla massa fusa, è possibile attendersi che la composizione chimica della lega sia cambiata. Normalmente, il tenore di argento aumenta, ad esempio, fino al 945%. Come mostrato sopra, ciò si ripercuote sulle proprietà e sulle condizioni di lavorazione della lega. Qualora si debbano riutilizzare gli scarti, occorre prestare molta attenzione per evitare l'ossidazione in tutto il processo e per rimuovere il più possibile gli strati di ossido.



Figura 23 Canale principale di un albero in microfusione di 925 Ag-Cu completamente ossidato in seguito al riutilizzo degli scarti per la colata

6. INFLUSSO DEI LEGANTI

I recenti sviluppi condotti nell'ambito delle leghe d'argento ambiscono a rimuovere interamente o in parte il rame per migliorare la resistenza all'ossidazione.^{3,5,6} Per migliorare la colabilità, da tempo alle leghe di argento è stato aggiunto lo zinco e talvolta l'indio. Il palladio è stato aggiunto per sostituire il rame nelle leghe resistenti alla corrosione. La maggiore resistenza alla corrosione si deve principalmente alla riduzione del tenore di rame. Le prime leghe dichiarate resistenti alla corrosione sono state le leghe commercializzate con il marchio Argentium® contenenti germanio, un elemento in grado di formare uno strato di ossido passivante trasparente.¹⁹ L'effetto dei leganti sulla parte ricca di argento nel diagramma di fase Ag-Cu è mostrato nella Figura 24. Elementi come lo zinco e l'indio riducono la temperatura dell'eutettico, mentre il palladio la fa aumentare. Il legante influisce inoltre sulla solubilità del rame nell'argento. Leganti come lo zinco e il palladio sono relativamente neutri. L'indio e il germanio, tuttavia, riducono la solubilità del rame nell'argento. Inoltre, questi elementi svolgono una forte azione di segregazione della massa fusa formando eutettici a punto di fusione più basso rispetto all'eutettico Ag-Cu. Ciò può dare origine a crepe di ritiro soprattutto nelle leghe contenenti germanio.

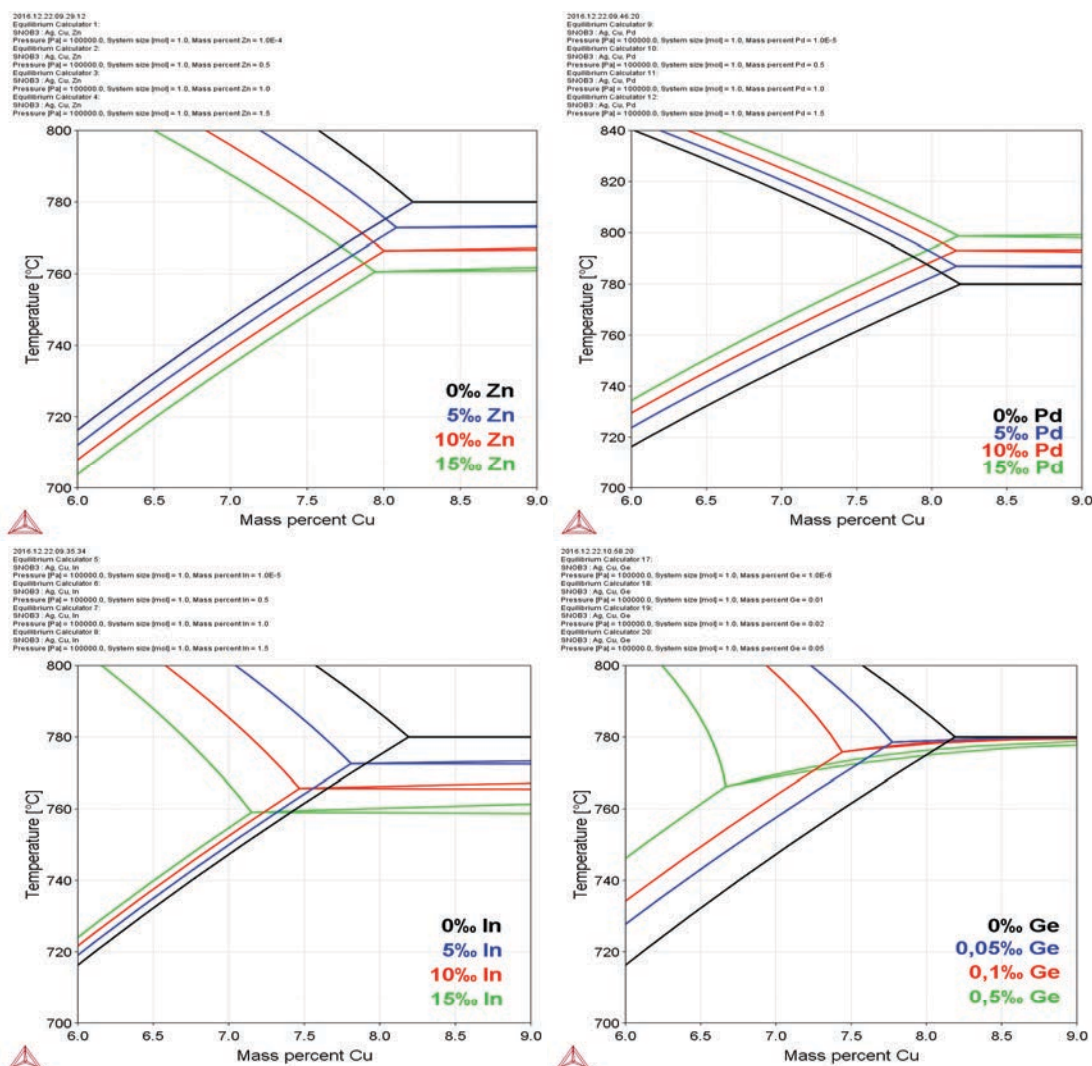


Figura 24 Effetto dei leganti sulla "solvus line" nel sistema binario Ag-Cu secondo i calcoli Thermo-Calc

Anche nel settore orafa stanno trovando applicazione metodi di produzione moderni come l'additive manufacturing. Le leghe d'argento sono le più difficili da realizzare tramite l'additive manufacturing a causa della loro elevata riflettività alla luce laser e all'elevata conducibilità termica. Lo sviluppo delle leghe punta a incrementare l'intervallo di fusione delle stesse, allo scopo di incrementare la finestra di lavorazione e ridurre la porosità. Un pezzo in filigrana realizzato con l'additive manufacturing usando una lega 925 Ag sconosciuta è stato sottoposto a brasatura (Figura 25). È stata scelta una lega per brasatura con temperatura di lavorazione di 750°C, ma si è visto che il pezzo fondeva parzialmente durante la brasatura. Dalla metallografia è emersa una fase interdendritica a basso punto di fusione ricca di germanio.

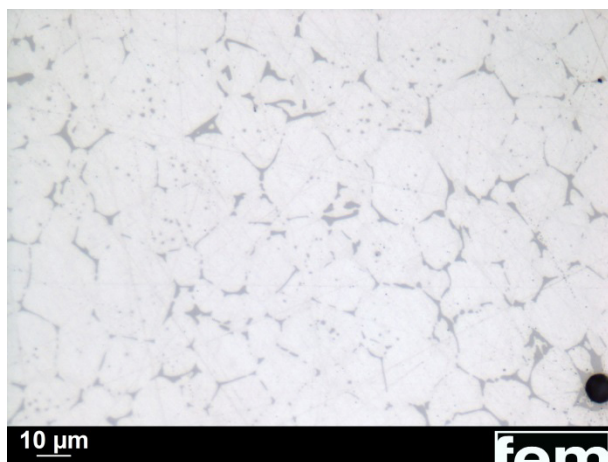


Figura 25 Microstruttura di un componente realizzato tramite additive manufacturing con una lega 925 Ag a basso punto di fusione

Per regolare la composizione della lega, in molti casi occorre intervenire sul trattamento termico e altre fasi di lavorazione. Una temperatura tipica per la ricottura di solubilizzazione dell'acciaio Sterling 925 di 730-750°C potrebbe essere troppo alta per le leghe contenenti zinco, indio o germanio e troppo bassa per le leghe contenenti palladio. I nuovi processi di lavorazione che utilizzano leghe modificate o leghe in argento resistenti all'ossidazione di ultima generazione dovranno tenere conto delle fasi di produzione in ambito industriale e nelle botteghe orafe.

7. RIASSUNTO

Il presente documento descrive le proprietà delle leghe d'argento sterling dipendenti dalle condizioni di lavorazione rappresentate dalle caratteristiche termofisiche dell'argento, dai suoi leganti e dalle impurità. Oggetto principale dello studio sono le leghe di Ag-Cu con tenore di argento pari a 925-935‰. La rinomata fase binaria Ag-Cu spiega la microstruttura in funzione delle condizioni di colata e ricottura. L'elevata diffusione di impurità come l'idrogeno e l'ossigeno e l'elevata solubilità dell'ossigeno nell'argento liquido e solido sono responsabili di determinati difetti tipici delle leghe di Ag-Cu. La ricottura in aria e persino il raffreddamento in aria possono causare una grave ossidazione sulla superficie e all'interno della lega conosciuta come fenomeno del "firestain".

In ambito industriale, le condizioni sono in genere ben controllate. Nelle botteghe orafe ciò risulta molto più difficile a causa dell'unicità dei pezzi, delle piccole dimensioni dei lotti, delle apparecchiature limitate e della grande quantità di lavoro manuale. È facile dunque che si verifichino fenomeni come il firestain o la crescita incontrollata del grano con conseguente perdita di durezza. Nei limiti del possibile, gli orafi dovrebbero prestare attenzione a non surriscaldare i campioni e a utilizzare leghe per brasatura con temperature di lavorazione basse (ad es. pari o inferiori a 650°C). Gli strati di ossido formati durante la lavorazione devono essere accuratamente rimossi mediante strumenti abrasivi. La ricottura di materiale ossidato in atmosfera riducente, come il gas di formatura, causa un infragilimento da idrogeno irreparabile. Anche l'utilizzo di granuli potrebbe causare infragilimento da idrogeno in seguito alla presenza di acqua intrappolata e all'alto tenore di ossigeno. L'utilizzo di materie prime prive di ossigeno come le lastre d'argento o le leghe pronte da raffineria, un controllo attento dell'atmosfera del forno e il fatto di evitare temperature eccessive permettono di ottenere risultati di alta qualità anche nelle botteghe orafe.

8. RIFERIMENTI

1. J. Fischer-Bühner, "An Update on Hardening of Sterling Silver Alloys by Heat Treatment," The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2003, ed. E. Bell (Albuquerque, NM, USA: Met-Chem Research, 2003).
2. A.M. Reti, "Understanding Sterling Silver," The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 1997, ed. D. Schneller (Lafayette, CO, USA: Met-Chem Research, 1997).
3. A. Basso et al., "The Tarnishing of Silver Alloys: Causes and Possibilities," The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2010, ed. E. Bell (Albuquerque, NM, USA: Met-Chem Research, 2010).
4. A. Trentin et al., "Tarnish Phenomena of Silver: Chemicals Interactions, Analysis Methods and Real-Life Estimation," The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2008, ed. E. Bell (Albuquerque, NM, USA: Met-Chem Research, 2008).
5. A. Friso, "Tarnish resistant silver 925 alloys: research result and practical applications," Jewelry Technology Forum (Vicenza, Italy: Legor Group, 2017).
6. S. Aithal et al., "Development of a Harder Sterling Silver Alloy," The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2014, ed. E. Bell and J. Haldeman (Albuquerque, NM, USA: Met-Chem Research, 2014).
7. A. Menon, "Effect of Alloying Elements and Tarnishing Effects in Sterling Silver Alloys," The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2007, ed. E. Bell (Albuquerque, NM, USA: Met-Chem Research, 2007).
8. J. Fischer-Bühner, Defect Catalogue Silver Jewellery Investment Casting (Schwäbisch Gmünd, Germany: FEM Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie, 2006).
9. J. Fischer-Bühner et al., "Silver Casting revisited: The Alloy Perspective," The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2010, ed. E. Bell (Albuquerque, NM, USA: Met-Chem Research, 2010).
10. G. Beck, Edelmetall-Taschenbuch, 2nd ed. 1995 (Degussa AG, Frankfurt und Hüthig GmbH, Heidelberg).
11. ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys, ed. J.R. Davis (ASM International, 2001).
12. Materials Data Sheet Cu-OFE (Deutsches Kupferinstitut DKI, 2005); https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/Datenblaetter/Kupfer/Cu-OFE.pdf.
13. J. Assal et al., "Thermodynamic assessment of the silver-oxygen system," Journal of the American Ceramic Society 80, no. 12 (1997): 3054-3060.
14. J. Assal et al., "Thermodynamic assessment of the Ag-Cu-O system," Journal of Phase Equilibria 19, no. 4 (1998): 351-360.
15. B. Hallstedt and L.J. Gauckler, "Revision of the thermodynamic descriptions of the Cu-O, Ag-O, Ag-Cu-O, Bi-Sr-O, Bi-Ca-O, Bi-Cu-O, Sr-Cu-O, Ca-Cu-O and Sr-Ca-Cu-O systems," Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 27, no. 2 (2003): 177-191.
16. E. Fromm and E. Gebhardt, Gase in Metallen (Springer, 1976).
17. D.A. Porter and K.E. Easterling, Phase transformations in metals and alloys, 2nd ed. (London: Chapman&Hall, 1992).
18. Technisch-wissenschaftliche Grundlagen des Goldschmiedens 1, ed. Uhren Juwelen Schmuck (Bielefelder Verlag, 2003): 141.
19. A. Cusma et al., "Study on the Correlation between Microstructure Corrosion and Wear Resistance of Ag-Cu-Ge Alloys," Coatings 5, no. 1 (2015): 78.