



SILVIA BEZZONE – HERVE' CANTONO
Bulgari Gioielli S.p.A.

Silvia Bezzone si è laureata in ingegneria chimica al Politecnico di Torino. Dopo una breve esperienza nel campo della progettazione e processi chimici e tessili, dal 2000 lavora nella produzione di gioielli. Il suo ambito di responsabilità attuale è la produzione di semilavorati di microfusione e colata continua, con relativi reparti di produzione cere e laboratorio analisi di controllo dei metalli.

Ha partecipato a numerosi convegni nazionali ed internazionali, anche in qualità di relatrice. Dal 2012 tiene corsi di specializzazione post diploma per il settore lavorazione metalli preziosi, ambito fusione metalli preziosi, presso istituto for.al di Valenza.

Hervé Cantono si è laureato in disegno industriale presso la facoltà di Architettura del Politecnico di Milano. Dal 2000 lavora nella produzione di gioielli ed ha maturato esperienza sia nei dipartimenti creazione e progettazione, sia nel controllo e gestione dei costi. Dal 2007 il suo ambito di responsabilità è la gestione delle specifiche qualità a partire dalla fasi di progettazione fino alla verifica estetico funzionale del gioiello finito. Dal 2011 fa parte del comitato aziendale per lo sviluppo dei progetti lean manufacturing e nel 2012 ha ottenuto la certificazione six sigma green belt.

Nel 2011 in Europa è stata varata la nuova norma per il rilascio nichel e tutti gli stati europei si sono allineati al nuovo standard dal 31 marzo 2013.

Le informazioni che vengono fornite dai produttori di lega sono il valore del rilascio nichel del prodotto "as cast" ed eventualmente del prodotto deformato e ricotto. I processi di produzione di gioielli sono però più complessi ed il valore di rilascio può differire in modo significativo in funzione del processo produttivo e di assemblaggio utilizzato. Risulta pertanto interessante poter valutare il rilascio nichel analizzando i diversi cicli di lavoro.

In questo lavoro si presentano i risultati ottenuti mappando i cicli di lavorazione (fusione, saldatura cannello, laser, forno, stampaggio, tranciatura, timbratura, pulitura) col relativo quantitativo di rilascio nichel per varie leghe in oro 18 carati, similoro ed acciaio utilizzate nella produzione di gioielli.

Valutazione del rilascio nichel su oggetti di produzione

Silvia Bezzone(a), Hervé Cantono(a), Damiano Zito(b), Massimo Peruzzo(c)

(a) Bulgari Gioielli S.p.A., Valenza, Italia

(b) Progold S.p.A., Trissino, Italia

(c) Eurolab S.r.l., Vicenza, Italia

Introduzione

Il nichel è utilizzato nella produzione di leghe di gioielleria da oltre 50 anni. Alcuni dei motivi del suo impiego sono dovuti alle sue caratteristiche cromatiche, alle proprietà meccaniche ed inoltre al suo basso costo.

Dall'inizio degli anni 90 alcuni ricercatori hanno iniziato ad indicare il nichel come metallo responsabile di allergie ed hanno avviato studi sugli effetti di tale metallo sulla pelle. Per questo motivo, a partire dalla metà degli anni 90, gli stati europei hanno iniziato a lavorare su standard di rilascio nichel per limitarne la presenza in quegli oggetti che rimangono a contatto prolungato con la pelle.

Nel 1998 è stata emanata la prima norma che regolava la presenza di questo metallo nei gioielli e nelle montature degli occhiali.

Studi più recenti hanno dimostrato che una donna su quattro ed un uomo ogni dieci può manifestare allergie da contatto (ACD) con il nichel, come riportato in numerosi lavori pubblicati nei convegni JTF e SFS.

Nel 2006, inoltre, il nichel è stato inserito nelle liste REACH tra i metalli tossici; questa ulteriore indicazione ha richiesto una prima revisione della norma, che è stata emessa nel 2008.

Nel frattempo è stata avviata una commissione europea di studio (CEN TC 347 WG 1) che ha avuto come scopo l'analisi dei componenti e delle metodologie del test di rilascio e la sua successiva revisione. Nelle norme del 1998 e 2008 il valore di rilascio nichel aveva un fattore di correzione di 0,1 dovuto all'instabilità della soluzione di sudore artificiale utilizzata in fase di test. Il primo obiettivo del gruppo di lavoro è stato quello di trovare una soluzione di sudore artificiale che rimanesse stabile durante tutta la durata dell'analisi per poter eliminare il fattore correttivo.

Nel 2011 è stata emanata la nuova norma, risultato del gruppo di studio, che è entrata in vigore negli stati europei nel 2013.

Le disposizioni della norma EN 1811:2011 asseriscono che per i semilavorati che permangono a contatto prolungato con la pelle il valore di riferimento di rilascio sia $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ e che un semilavorato è conforme alla norma se ha un rilascio inferiore a $0,28 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$, un semilavorato non è conforme alla norma se il limite di rilascio è superiore a $0,88 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$, un semilavorato è in una area di non decisione se il rilascio nichel è compreso tra i valori $0,28 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ e $0,88 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$.

Le disposizioni della norma EN 1811:2011 asseriscono che per i semilavorati che sono inseriti in parti perforate del corpo umano il valore di riferimento di rilascio è $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ e che un semilavorato è conforme alla norma se ha un rilascio inferiore a $0,11 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$, un semilavorato non è conforme alla norma se il limite di rilascio è superiore a $0,35 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$, un semilavorato è in una area di non decisione se il rilascio nichel è compreso tra i valori $0,11 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ e $0,35 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$.

Con riferimento ai nuovi limiti ed analizzando i risultati di precedenti studi presentati in convegni internazionali e su riviste di settore, Bulgari ha deciso di avviare uno studio sul rilascio nichel per vari processi produttivi, vista l'esperienza e la disponibilità tecnologica presente nella produzione, in collaborazione con il produttore di leghe Progold e con il responsabile di Eurolab, laboratorio accreditato per lo svolgimento di questo test.

Lo scopo di questo lavoro è stata l'analisi del rilascio nichel per quattro leghe preziose in oro 18 carati, due leghe in simil-oro e due leghe d'acciaio in diversi processi produttivi. I risultati dello studio e l'interpretazione di questi sono presentati nelle pagine seguenti.

Analisi dei risultati oro

Per quanto concerne le leghe d'oro, si sono analizzati i comportamenti al test di rilascio di 4 leghe contenenti nichel. La scelta è ricaduta in particolare su questi metalli in quanto sono di uso comune nella produzione di gioielli. Il contenuto di nichel è variabile tra il 5 ed il 12%. Le leghe sono caratterizzate sia dalla presenza o meno di affinato di grano, di disossidanti e sono utilizzabili solo per la microfusione oppure possono essere impiegate sia in microfusione che in colata continua e sottoposte successivamente a deformazione plastica.

Le caratteristiche chimiche e la composizione delle leghe oggetto di indagine sono riportate nella Tabella 1.

Lega	Au	Ni	Zn	In	Ag	Cu	Ga	Si	affinato	valore limite [µg/cm2/week]	Microfuso [µg/cm2/week]	Solubilizzato [µg/cm2/week]	Incrudito [µg/cm2/week]	Ricotto [µg/cm2/week]
8	75,1%	5%	3%	1%	1%	16%		x	x	0,280	0,428	0,359	0,615	0,416
22	75,1%	8%	4%			13%	1%	x	x	0,280	3,069	1,819	1,385	1,913
23	75,1%	8%	4%			14%		x	x	0,280	0,584	0,569	0,771	1,202
34	75,1%	12%	5%			8%				0,280	0,722	0,788	1,179	0,684

Tabella 1: Composizione delle leghe e rilascio nichel per alcuni processi produttivi

Nella suddetta Tabella sono anche riportati i valori di rilascio forniti dal produttore di leghe madri per quattro processi di lavorazione: microfusione, solubilizzazione, incrudito, ricotto.

Analizzando i dati ottenuti si può ipotizzare che la lega 22 risulti essere la lega metallica più critica in quanto è risultata non conforme al test in nessuno dei quattro processi. Dai risultati ottenuti per le altre leghe esse risultano essere nel campo di indeterminatezza.

Questi quattro processi produttivi, tuttavia, non ricoprono la grande varietà delle lavorazioni di assemblaggio di un oggetto prezioso. Un gioiello, raramente, è solo fuso e marchiato, di solito ci si trova di fronte ad assemblaggi con saldature a laser, a fiamma o a tunnel in numero necessario per realizzare l'oggetto finito. Stessa considerazione si può fare per un'analisi dei gioielli realizzati unicamente con processo di colata a cera persa. Negli oggetti preziosi, come ad esempio le catene e le molle di chiusura dei bracciali, esistono componenti realizzati con lastre o fili da colata continua. Come riportato nell'introduzione, il rilascio nichel è direttamente legato al tipo di processo produttivo, quindi alla finitura ed ai trattamenti termici a cui è sottoposto il metallo.

Per tale motivo si è partiti da una analisi dei processi produttivi presenti in Bulgari e si sono scelti campioni rappresentativi che avessero diverse tipologie di saldature in fase di assemblaggio e si sono utilizzate per la realizzazione alcune delle leghe scelte per le analisi sperimentali. Su ogni oggetto finito si è fatto il test di rilascio nichel. Per avere un risultato attendibile dalla campagna di prove si è deciso che il numero minimo di campioni realizzati per ogni tipo di processo/lega non debba essere inferiore a 3, come prescritto dalla norma.

Il risultato di questa analisi preliminare ha portato alla costruzione della Tabella 2, di seguito riportata.

Processo	Descrizione del processo	Semilavorato	Lega	Descrizione del semilavorato	Numero di campioni
1	Microfusione; Marchiatura; Marchiatura laser	Anello	23	Anello di forma semplice	3
		Anello	22	Anello di forma complessa	3
2	Processo 1; n°2 saldate fiamma; n°1 saldata laser	Bracciale	23	Bracciale con numero elevato di componenti, molle e perni	1
		Ciondolo	22	Ciondolo di forma semplice	3
		Orecchino	23	Orecchini di forma complessa	3
3	Processo 1; n°1 saldata fiamma; n°1 saldata laser	Anello	23	Anello con numero elevato di componenti, molle e perni	3
		Anello	23	Anello di forma complessa	3
		Collana	23	Ciondolo di forma complessa e collana di forma semplice	3
4	Processo 1; n°1 saldata forno; n°1 saldata fiamma	Collana	23	Anello di forma semplice	3
5	Processo 1; n°2 saldate laser	Charm	23	Pendente di forma semplice	3
6	Processo 1; n°2 saldate laser; n°2 saldate fiamma; n°2 ricotture; n°1 stampo di forma	Bracciale	8	Bracciale con numero elevato di componenti di forma complessa	1
		Bracciale	23	Bracciale con numero elevato di componenti di forma complessa	1
7	Processo 1; n°1 saldata laser	Collana	8	Collana con numero elevato di componenti di forma complessa	1
		Ciondolo	23	Bracciale con numero elevato di componenti di forma semplice	3
8	Processo 1; n°1 saldata fiamma	Orecchino	8	Orecchini di forma complessa	4

9	Processo 1; n°1 saldata forno	Collana	22	Ciondolo di forma complessa e collana di forma semplice	3
10	Processo 1; n°2 saldate forno; n°1 saldata fiamma; n°2 saldate laser	Collana	23	Ciondolo di forma semplice e collana di forma complessa	3
		Ciondolo	8		

Tabella 2: analisi dei processi produttivi ed attribuzione leghe per prove

I risultati del test di rilascio, espressi in modo sintetico e visivo, ottenuti per i dieci processi e per le tre leghe di microfusione sono riassunti nella Tabella 3.

Legna	Processo1	Processo 7	Processo 8	Processo 9	Processo 3	Processo 5	Processo 4	Processo 2	Processo 10	Processo 6
	Fusione; marchiatura; incisione laser	Processo1; n°1 saldata laser	Processo1; n°1 saldata fiamma	Processo1; n°1 saldata forno	Processo1; n°1 saldata fiamma; n°1 saldata laser	Processo1; n°2 saldate laser	Processo1; n°1 saldata forno; n°1 saldata fiamma	Processo1; n°2 saldate fiamma; n°1 saldata laser	Processo1; n°2 saldate forno; n°1 saldata fiamma; n°2 saldate laser	Processo1; n°2 saldate laser; n°2 saldate fiamma; n°2 ricotture; n°1 deformaz plastica
23	√	√			√	√	√	√	√	√
8	indeterminato	indeterminato	indeterminato							indeterminato
22	√			indeterminato				non accettabile		

Tabella 3: risultati di rilascio nichel

Analizzando i dati ottenuti si può affermare che la lega 23 è conforme al test di rilascio per tutti i processi esaminati. Dall'esperienza e dall'analisi dei risultati che verranno riportati di seguito possiamo assumere che la lega passerebbe anche i test dopo assemblaggio con processo 8 e 9, sebbene tali processi non sono stati oggetto di indagine in questo lavoro.

Per il processo 3 e 4, relativo alla lega 23, si è analizzata a parte la componente molla, prodotta con lega 34 con processo di fusione in colata continua, laminazione e ricottura.

Le leghe 8 e 22 hanno fornito risultati incerti. La lega 22 risulta conforme al test per lavorazioni semplici, ma per lavorazioni più complesse risulta non conforme. La lega 8 risulta sempre in un campo di non decisione; i risultati per quest'ultima sono differenti da quelli ottenuti con i quattro processi semplici riportati in Tabella 1. Per la lega 8 si è proseguita l'analisi anche su componenti provenienti da fusione con colata continua, lavorazione con macchine a controllo numerico, deformazione plastica e trattamenti termici di ricottura. Tale lega, per tutti questi tipi di processo è risultata conforme al test di rilascio.

Come ulteriore paragone alla lega 8 si è analizzato, come descritto in precedenza, il rilascio nichel di componenti prodotti con la lega 34 che come riportato in Tabella 1 ha un contenuto di nichel elevato. Tale lega, date le sue caratteristiche meccaniche e di colore, è utilizzata di norma per la produzione delle molle.

Di seguito verranno analizzati i risultati del test per ogni tipo di lega e per ogni processo produttivo. Tale analisi è stata svolta per comprendere in quale misura il processo produttivo sia in grado di influenzare il risultato del test.

Nella Tabella 4 sono riportati i risultati relativi alla lega 8 ottenuti per quattro tipologie di processo di assemblaggio. Ricordiamo che tale lega ha un contenuto di nichel pari al 5% (Tabella 1).

Processo lega 8	Rilascio nichel [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$]	Limite inferiore [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$]	Valutazione
microfuso	0,428	0,28	indeterminato
1 saldata laser	0,374	0,28	indeterminato
1 saldata fiamma	0,562	0,28	indeterminato
6saldature laser+fiamma	0,825	0,28	indeterminato

Tabella 4: Lega 8- assemblaggio componenti da microfusione

Come si osserva nella Figura 1, il rilascio di nichel tende ad incrementare all'aumentare del numero di saldature. Con questa composizione ricordiamo che anche il tipo di processo di saldatura influenza il rilascio nichel. Si è osservato infatti che i valori di rilascio ottenuto per saldature fatte con fiamma sono doppi rispetto a saldature realizzate al laser.

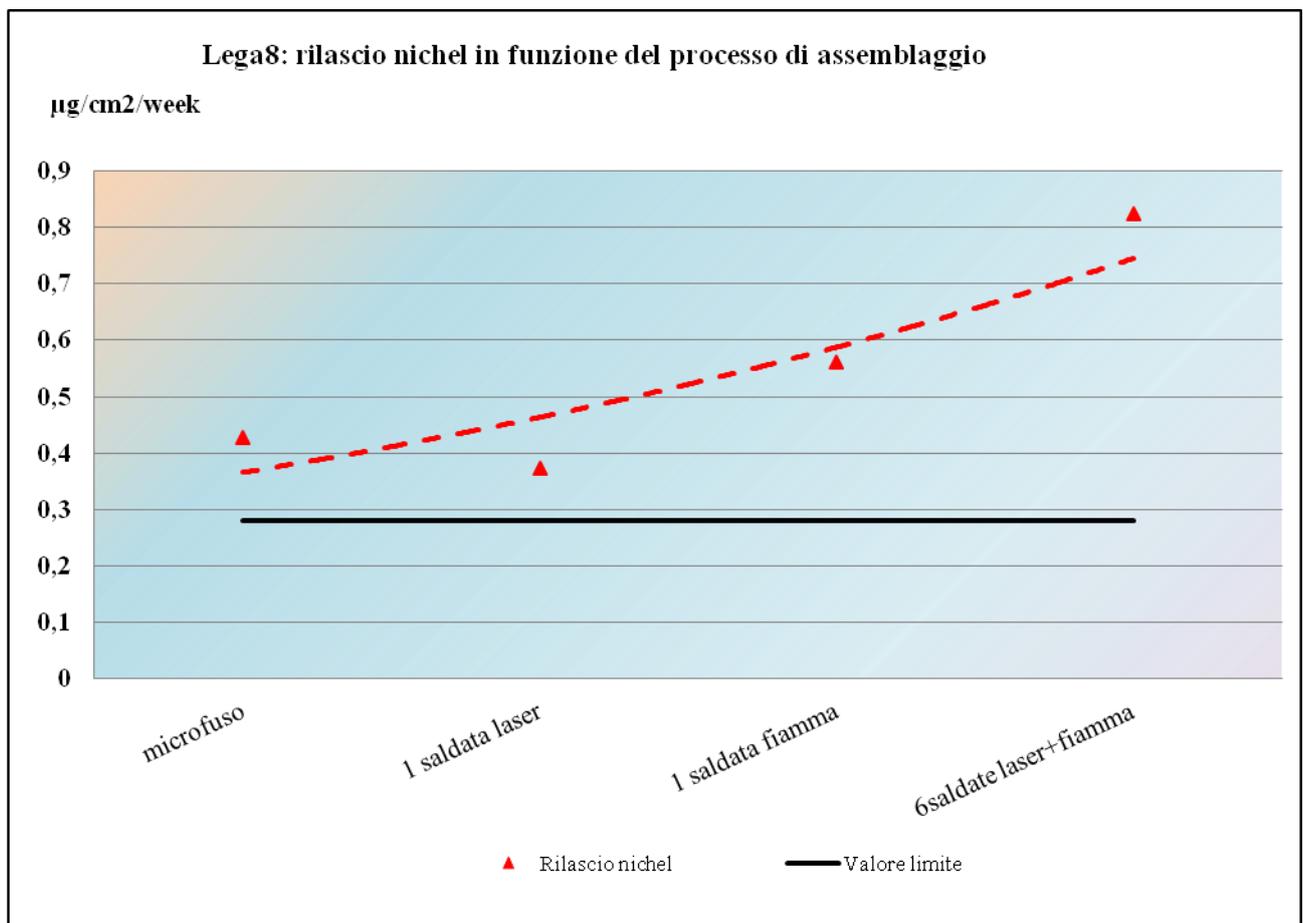


Figura 1: Lega 8, risultati

Nella Tabella 5 sono riportati i risultati di rilascio per la lega 22 per tre differenti processi di assemblaggio.

Processo lega 22	Rilascio nichel [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$]	Limite inferiore [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$]	Valutazione
microfuso	0,224	0,28	ok
1 saldata forno	0,412	0,28	indeterminato
3 saldate laser+fiamma	1,134	0,28	non conforme

Tabella 5: Lega 22- assemblaggio componenti da microfusione

Si può osservare che tale lega risulta conforme al test per il processo di sola fusione. Dai risultati ottenuti si osserva che nel momento in cui si complica l'assemblaggio, per esempio introducendo una saldatura, il valore di rilascio raddoppia. Come si evince dalla Figura 2 all'aumentare del numero di saldature il rilascio nichel aumenta in modo sensibile.

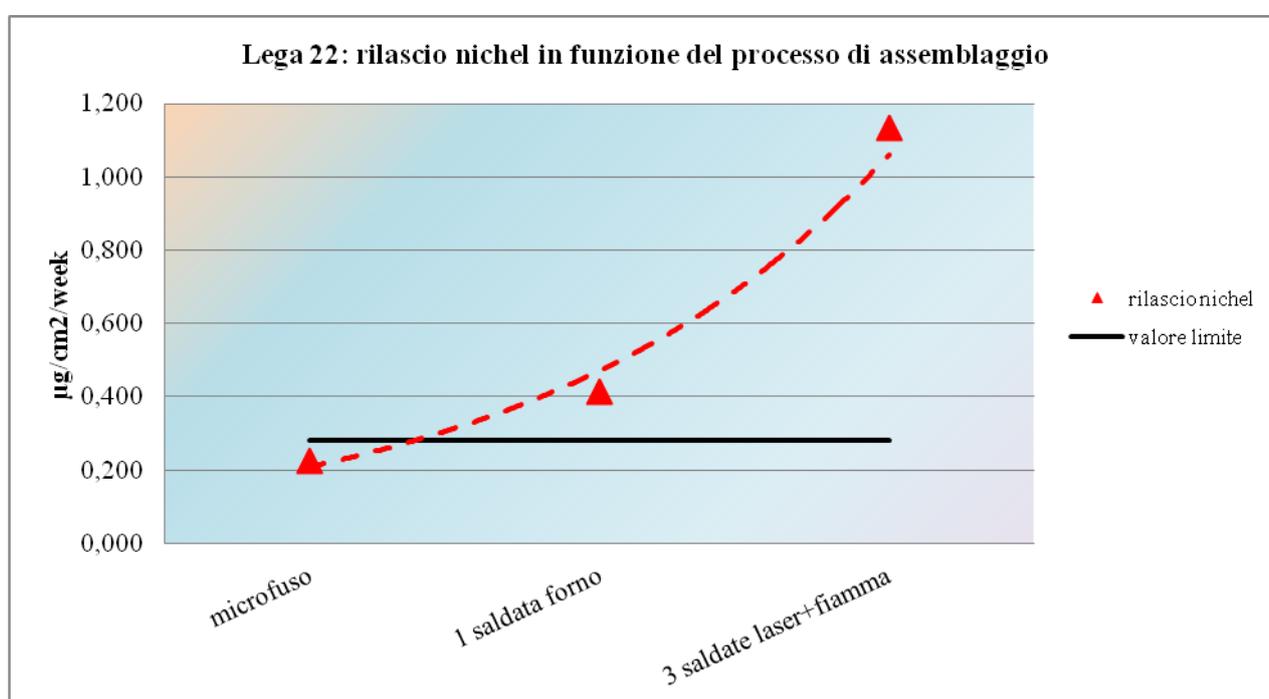


Figura 2: Lega 22, risultati

Se si paragona il comportamento della lega 8 rispetto alla lega 22, quest'ultima mostra una forte tendenza a rilasciare nichel all'aumentare delle operazioni di assemblaggio dei componenti, infatti, per la lega 22 si parte da un valore di rilascio di 0,22 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{settimana}$] per i pezzi microfusi e con tre processi di saldatura si arriva a valori di rilascio sei volte maggiori. Nel caso della lega 8 l'incremento di rilascio è del 100% dopo 6 processi di saldatura.

Di seguito sono analizzati i risultati relativi alla lega 23 utilizzata per produrre e successivamente assemblare oggetti microfusi. Il contenuto del nichel in lega è 7.5% (Tabella 1).

Nella Tabella 6 sono riportati i risultati relativi a sei differenti processi di assemblaggio. Analizzando i dati si può affermare che la lega 23 è conforme alla norma nella maggior parte dei processi di assemblaggio. Attualmente si stanno conducendo ulteriori indagini in che modo il processo di saldata laser e successiva saldata forno sia in grado di influenzare i valori di rilascio. Questo sesto processo è stato introdotto in un secondo momento per verificare il comportamento di questa lega nel caso in cui il processo di lavorazione del gioiello preveda l'esecuzione di saldature a forno e non solo di saldature a laser e fiamma.

Processo lega 23	Rilascio nichel [µg/cm2/week]	Limite inferiore [µg/cm2/week]	Valutazione
microfuso	0,233	0,28	ok
1 saldata laser	0,189	0,28	ok
2 saldate laser+forno	0,485	0,28	indeterminato
2 saldate laser+fiamma	0,138	0,28	ok
3 saldate laser+fiamma	0,147	0,28	ok
6 saldate	0,189	0,28	ok

Tabella 6: Lega 23-assemblaggio componenti da microfusione

I dati riportati in Tabella 6 sono stati utilizzati per ricavare il grafico di Figura 3. Analizzando la curva ottenuta si osserva un andamento costante del rilascio nichel in funzione del tipo di processo di assemblaggio. Per quanto concerne il numero e la metodologia di saldatura, da una prima analisi, queste non sembrano assolutamente influenzare il risultato del test.

Il comportamento di questa lega è completamente differente rispetto a quanto osservato nelle due leghe precedenti (lega 8 e lega 22), in cui era evidente la tendenza a rilasciare più nichel in funzione del numero di trattamenti termici a cui sono stati sottoposti i campioni.

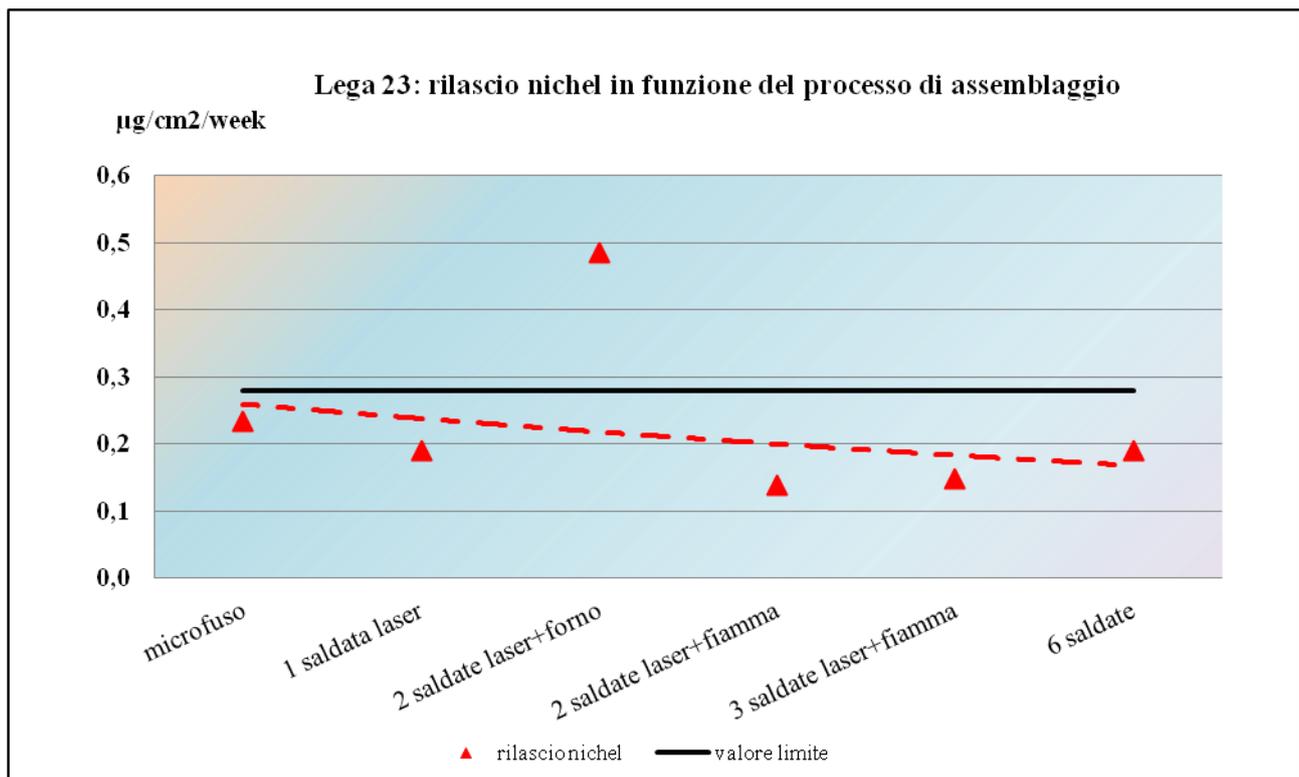


Figura 3: Lega 23, risultati

Di seguito è riportata l'analisi dei risultati ottenuti dal test di rilascio su leghe utilizzate per fusione con colata continua e successiva deformazione plastica. Le leghe oggetto di tale campagna di prove sono la lega 8 con contenuto nichel 5% e la lega 34 con contenuto di nichel 12% (Tabella 1).

Nella Tabella 7 sono riportati i risultati relativi alla lega 8 sottoposta a deformazione plastica e successivamente ad un trattamento termico di ricottura. La deformazione plastica alla quale sono stati sottoposti i campioni analizzati è stata la lavorazione per laminazione. Durante tale processo produttivo la riduzione della sezione è stata pari al 50-70%. I valori dei parametri di lavorazione quali tempi e temperature del trattamento termico sono riportati nella Tabella 7.

I risultati che si osservano per la lega 8 sottoposta a deformazione plastica sono differenti rispetto a quanto osservato per la stessa lega utilizzata in microfusione.

Legga 8 deformazione plastica	Trattamento termico	Rilascio nichel [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$]	Valutazione
1 ciclo deformazione e ricottura	650 °C - 25 min	0,419	indeterminato
2 cicli deformazione e ricottura	650 °C - 25 min	0,245	ok
3 cicli deformazione e ricottura	650 °C - 15 min	0,100	ok
4 cicli deformazione e ricottura	650 °C - 20 min	0,102	ok
5 cicli deformazione e ricottura+tranciatura	650 °C - 15 min	0,072	ok

Tabella 7: Lega 8-assemblaggio componenti da deformazione plastica

Nella Figura 4 sono riportate le curve ottenute dai valori ottenuti durante la campagna di prove e precedentemente riportati in Tabella 7. Dall'andamento di tali curve si nota che dopo due cicli di deformazione e ricottura il rilascio del nichel diventa costante e non è più influenzato da cicli termici o di deformazione.

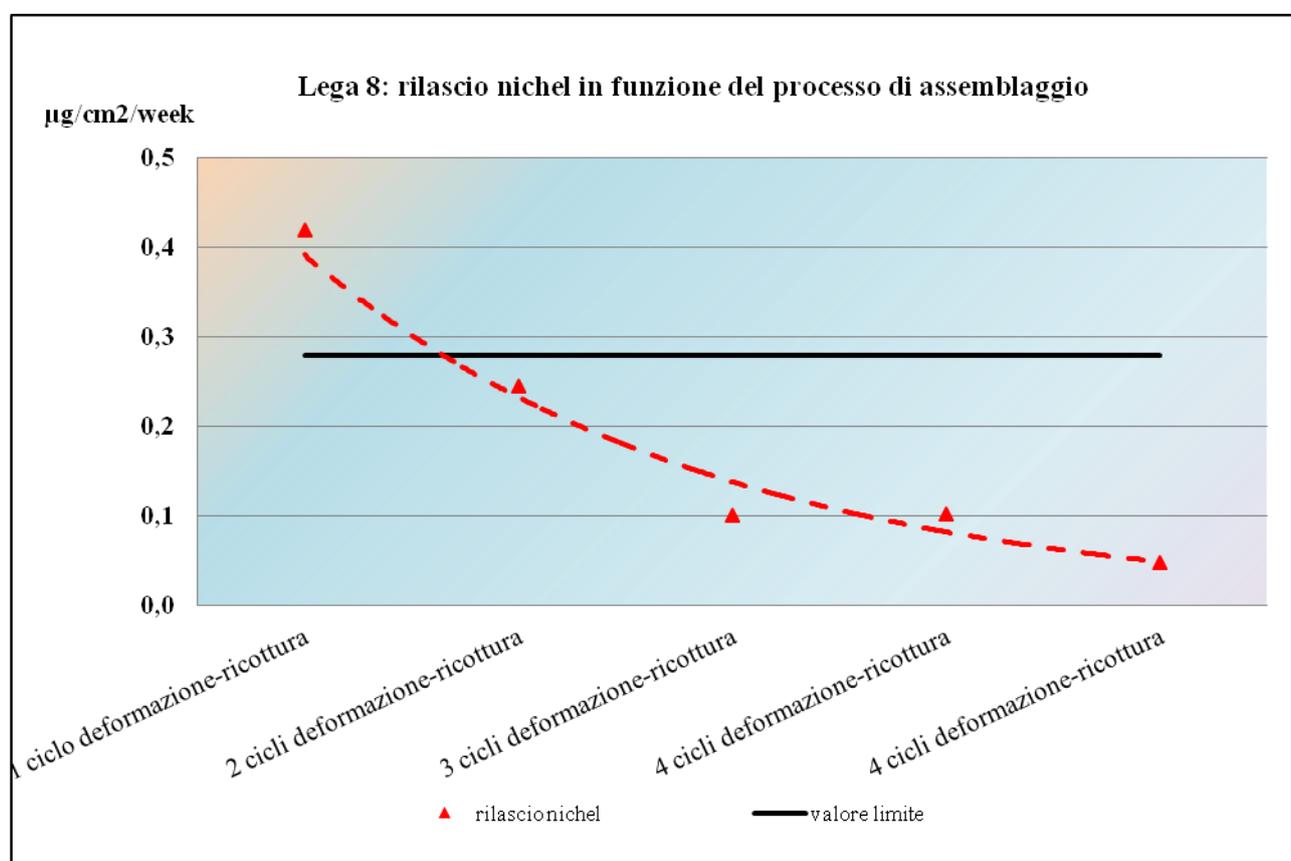


Figura 4: Lega 8, risultati

Nella Tabella 8 sono presentati i risultati ottenuti dalle prove fatte con la lega 34. Tale metallo ha un contenuto di nichel elevato, 12%, e questo tipo di lega viene normalmente utilizzata per la produzione di molle o di componenti che abbiano necessità di elevate caratteristiche meccaniche. Il test di rilascio nichel è stato condotto su pezzi laminati e ricotti, che hanno subito quattro cicli di lavorazione e che, successivamente, sono stati deformati per essere adattati ad essere inseriti in anelli.

La lega, pur avendo un elevato contenuto di nichel e pur essendo stata "stressata" per cinque cicli di laminazione e ricottura, è risultata conforme al test di rilascio nichel, come si osserva dai dati riportati in Tabella 8.

Lega 34	Processo	Trattamento termico	Rilascio nichel [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$]	Valutazione
lastra per molla	4 cicli def+ricottura		0,063	ok
Xlarge	anello $\phi 17,5$ mm	5 min - 650 °C	0,131	ok
Medium	anello $\phi 15,5$ mm	7 min - 650 °C	0,182	ok
Small	anello $\phi 14,5$ mm	8 min - 650 °C	0,249	ok

Tabella 8: Lega 34- assemblaggio component da deformazione plastica

Per comprendere quanto una copertura superficiale possa influire sul rilascio del nichel è stata analizzata l'influenza delle coperture galvaniche. In particolare, per le coperture in Rodio, si è cercato di stabilire una correlazione tra lo spessore dello strato di metallo e il rilascio di nichel. Si è inoltre deciso di ripetere le misure per stabilire quale fosse il grado di ripetibilità del test.

Analizzando l'influenza del rodio sul risultato del test di rilascio, dati riportati in Figura 5, si nota che la rodiatura, anche se di spessore, non è una barriera sufficiente ad impedire il passaggio degli ioni nichel in soluzione di sudore artificiale. Una delle ragioni di questo comportamento è che lo strato di rodio è poroso per cui non fa assolutamente un "effetto barriera" come sperato. Le uniche coperture galvaniche che danno risultati in questo senso sono platino, palladio ed argento, con un ulteriore strato di rodio di finitura, ma realizzare questo tipo di coperture galvaniche risulta essere un processo decisamente complicato che non fornisce garanzie sufficienti.

Come si nota in Figura 5 la deposizione galvanica non ha influenza per leghe che passano il test di rilascio già nella forma senza rodio.

Il test a cui sono stati sottoposti i campioni rodiati è EN12472 (che prevede un ciclo di rimozione dello strato di rodiatura) ed il successivo test EN1811:2011.

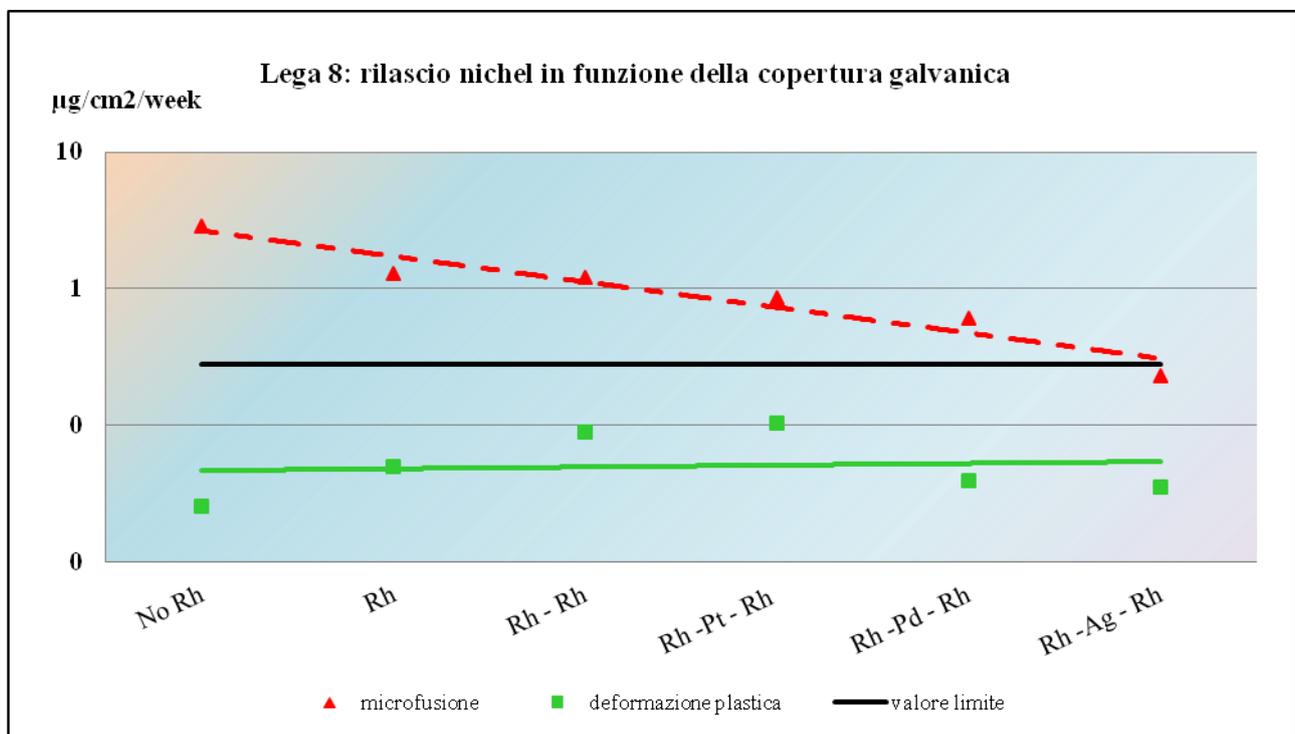


Figura 5: rilascio nichel per processi di copertura galvanica

Un'ulteriore analisi ha fatto comprendere la difficile affidabilità del risultato. Sono stati inviati 3 campioni identici, provenienti dallo stesso ciclo di assemblaggio, a cinque differenti laboratori, fornendo loro la misura della superficie. Il risultato di questo ulteriore test è riportato nella figura 7, in cui si nota che tre laboratori forniscono risultato nell'area non determinabile e due laboratori forniscono risultato al test non accettabile. Durante le nostre analisi, abbiamo definito che il risultato del test non determinabile, fosse quindi da ritenersi uguale a lega non conforme.

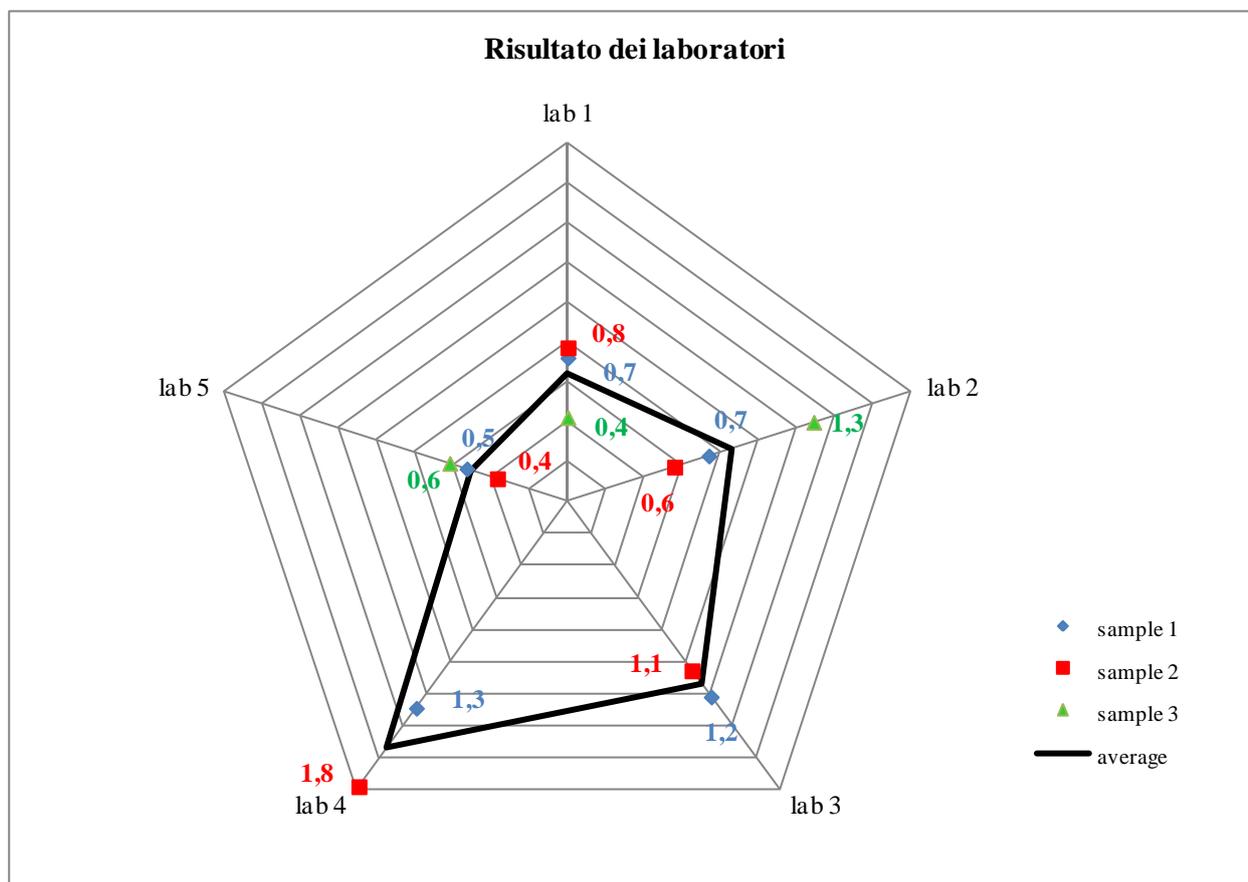


Figura 6: confronto tra laboratori

L'ultimo punto di attenzione è la ripetibilità di risultati del test. Nella figura 7 sono riportati i risultati ottenuti dai vari test. Per i pezzi sottoposti a lavorazione meccanica il risultato del test è stato costante per tutte le dodici analisi fatte, mentre per i pezzi realizzati in microfusione il risultato del test è stato variabile. Uno dei motivi di questo diverso comportamento è che le lavorazioni di trasformazione e successivo assemblaggio di pezzi lavorati meccanicamente sono ben standardizzati e ripetibili. Il processo di assemblaggio di microfusione è invece sottoposto a variazioni che dipendono dall'abilità dell'orafo e dai risultati di fusione che sono tutt'altro che standardizzati dal punto di vista della microstruttura e della superficie.

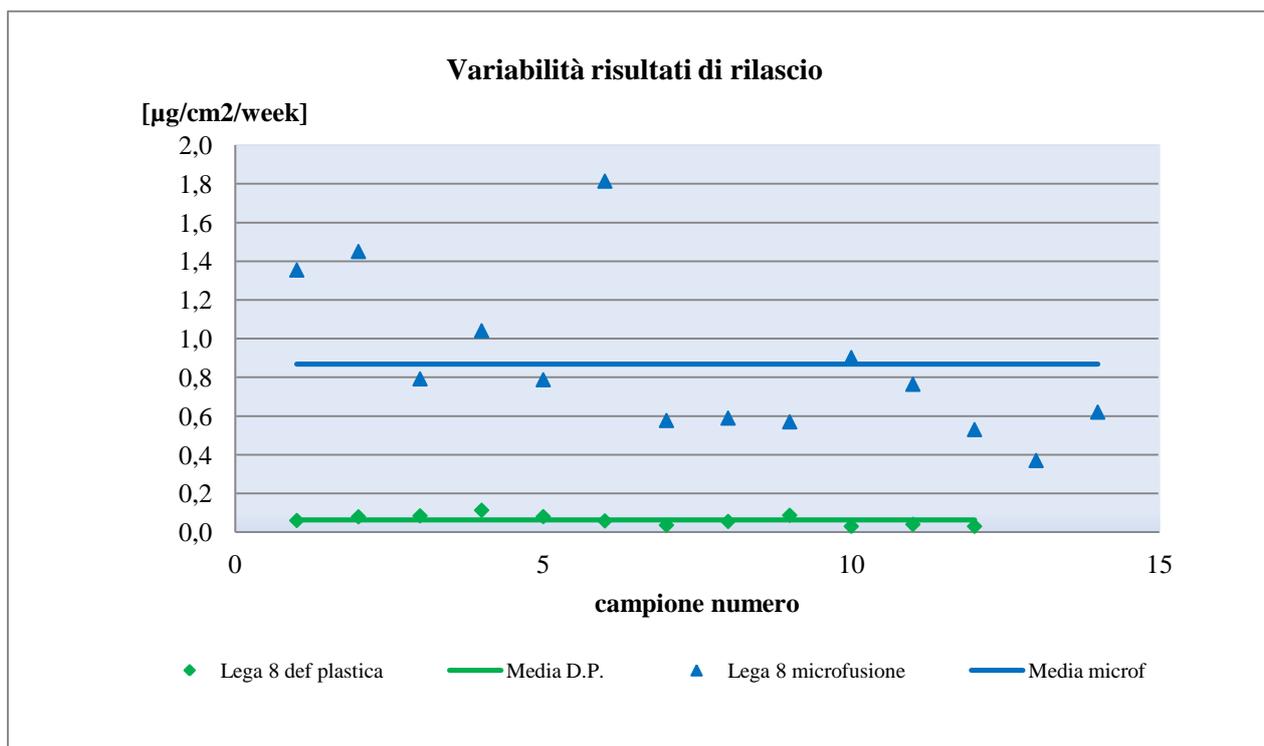


Figura 7: Lega 8- variabilità risultati di rilascio

Analisi dei risultati per metalli non preziosi

Si sono analizzate alcune tipologie di metalli non preziosi utilizzati per la produzione di gioielli. Si sono considerate due leghe impiegate per la produzione di modelli o gioielli in simil-oro, di cui una con componente nichel in lega ed una senza nichel in lega. Si sono, inoltre, analizzate due leghe di ferro normalmente utilizzate per produzione di gioielli, di casse o di componenti degli orologi.

Per tutte le tipologie di lega non preziosa si è analizzato il quantitativo di nichel rilasciato in funzione dei diversi processi produttivi e di assemblaggio, seguendo la stessa metodologia di indagine condotta per le leghe con oro.

Analisi dei risultati per metalli non preziosi: alpacca ed ottone

Come riportato in precedenza, si sono analizzate due leghe non contenenti metalli preziosi di cui una identificata con la lettera A (alpacca) ed una identificata con la lettera O (ottone). Nella Tabella 9 sono riportate le composizioni delle leghe.

La lega A ha un elevato contenuto di nichel, 10%, invece la lega O è senza nichel.

Lega	Ni	Cu	Zn	Sn	Si	Affinatore grano
A	10%	50%	40%			
O		93%		7%	Y	Y

Tabella 9: Composizione leghe non preziose

Nella tabella seguente, Tabella 10, sono riportati i processi analizzati e le caratteristiche dei pezzi su cui è stato testato il rilascio nichel. Per queste leghe sono riportati i dati del solo processo di realizzazione di semilavorati in microfusione e successivo assemblaggio con saldature a fiamma o a laser.

Processo	Descrizione del processo	Semilavorato	Legha	Descrizione del semilavorato	Numero di campioni
1	Fusione; Marchiatura; marchiatura con laser	Semilavorato	A	Semilavorato di forma complessa	3
		Semilavorato	O	Semilavorato di forma semplice	3
2	Processo smerigliatura; lucidatura	Semilavorato	A	Semilavorato di forma complessa	3
		Semilavorato	O	Semilavorato di forma semplice	3
3	Processo smerigliatura; n°1 saldata a fiamma; lucidatura	Anello	A	Anello di forma complessa	3
		Semilavorato	O	Semilavorato di forma semplice	3
4	Processo smerigliatura; n°1 saldata a cannello; n°1 saldata laser; lucidatura	Semilavorato	A	Semilavorato di forma complessa	3

Tabella 10: Analisi processi produttivi ed attribuzione leghe non preziose per prove

Nella Tabella 11 sono riportati i risultati del rilascio nichel di semilavorati realizzati con lega A.

Processo lega A	Rilascio nichel [µg/cm2/week]	Limite inferiore [µg/cm2/week]	Valutazione
as cast grezzo	24,72	0,28	non accettabile
as cast lucidato	13,25	0,28	non accettabile
1 saldata lucidato	17,03	0,28	non accettabile
2 saldate lucidato	21,22	0,28	non accettabile

Tabella 11: Lega A- assemblaggio componenti microfusione

In nessun caso la lega A ha rilascio conforme alla norma. In tutti i processi esaminati il rilascio è di 50-100 volte superiore a quanto prescritto dalla norma.

Gli stessi dati sono riportati nel grafico seguente, Figura 8. Si evidenzia un andamento di rilascio influenzato dal tipo di processo e dal tipo di finitura. Lo stesso pezzo, se lasciato grezzo, rilascia un quantitativo doppio di nichel rispetto al pezzo lucidato; questo comportamento è certamente causato dall'aumento di superficie di un pezzo lasciato al grezzo di fusione rispetto al pezzo lucidato, ma anche dalla chiusura delle microporosità dovute alla malleabilità del metallo in fase di lucidatura.

Inoltre, come osservato per le leghe in oro, i trattamenti termici e le saldature influenzano il rilascio del nichel di questo tipo di lega; all'aumentare del numero di saldate il rilascio aumenta.

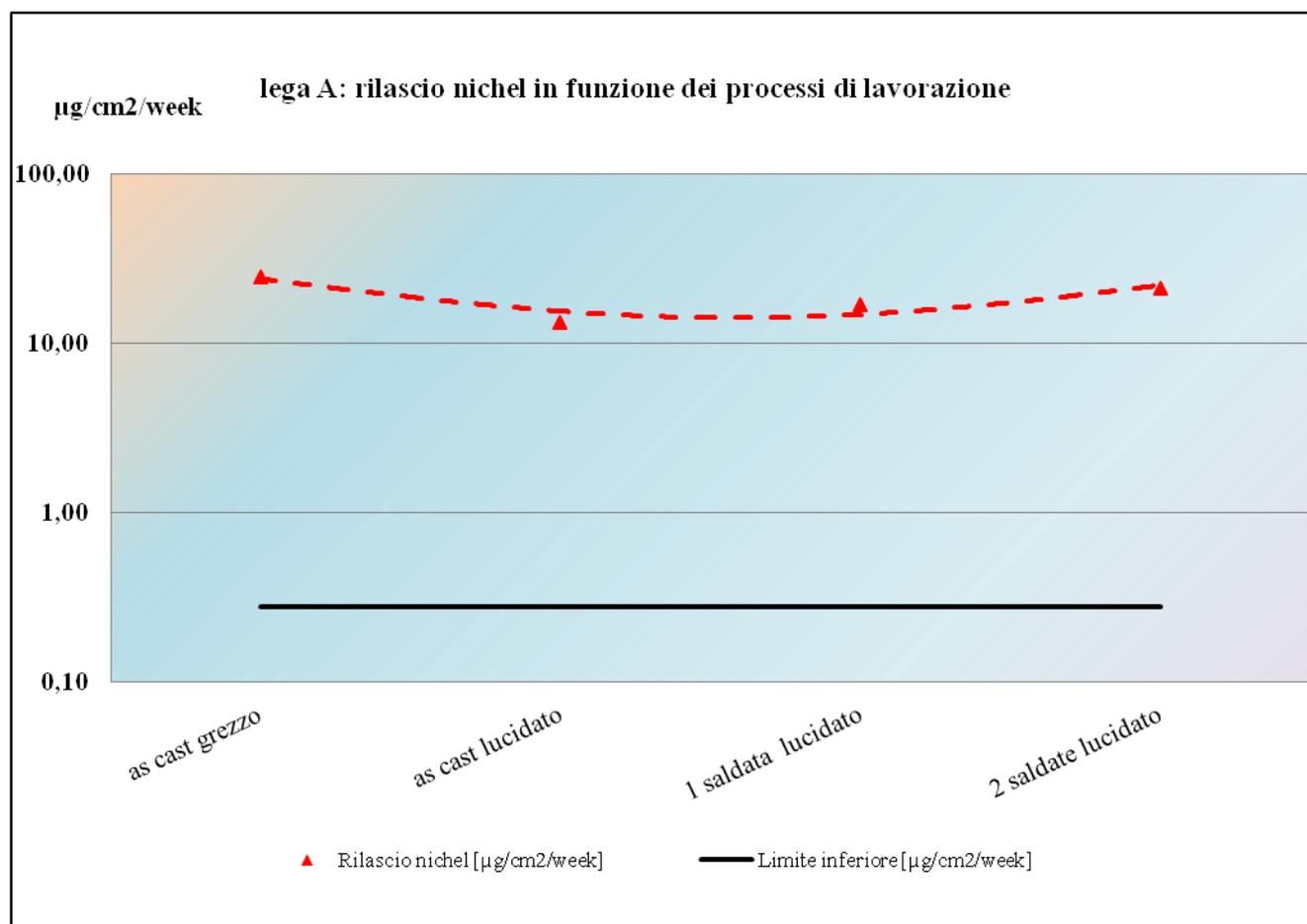


Figura 8: Lega A, risultati

Nella Tabella 12 sono riportati i risultati ottenuti al test di rilascio nichel per i semilavorati realizzati con lega O.

Processo lega O	Rilascio nichel [µg/cm²/week]	Limite inferiore [µg/cm²/week]	Valutazione
as cast grezzo	0,057	0,28	ok
as cast lucidato	0,158	0,28	ok
1 saldata lucidato	0,109	0,28	ok

Tabella 12: Lega O- assemblaggio componenti microfusione

La lega O non contiene nichel, come dichiarato dal fornitore e come rilevato con analisi, ma si è comunque avuto un dato superiore allo zero del rilascio. E' probabile che il nichel rilevato in fase di test provenga da residui presenti nel crogiolo al momento della fusione. Le fusioni, infatti sono state realizzate con lo stesso crogiolo utilizzato per le fusioni con lega A, si sono, come da prassi comune, puliti il crogiolo e l'otturatore dai residui visibili ad occhio nudo. Questo dato ci indica che i componenti delle leghe, anche se non visibili, permangono sulla superficie dei crogioli e vengono trasferiti nelle fusioni successive, per cui se si fondono in sequenza e senza cambi di materiali leghe con e senza nichel, queste ultime ne presentano percentuali anche minime che vengono rilevate in fase di analisi. Nella Figura 9 sono riportati i risultati del test.

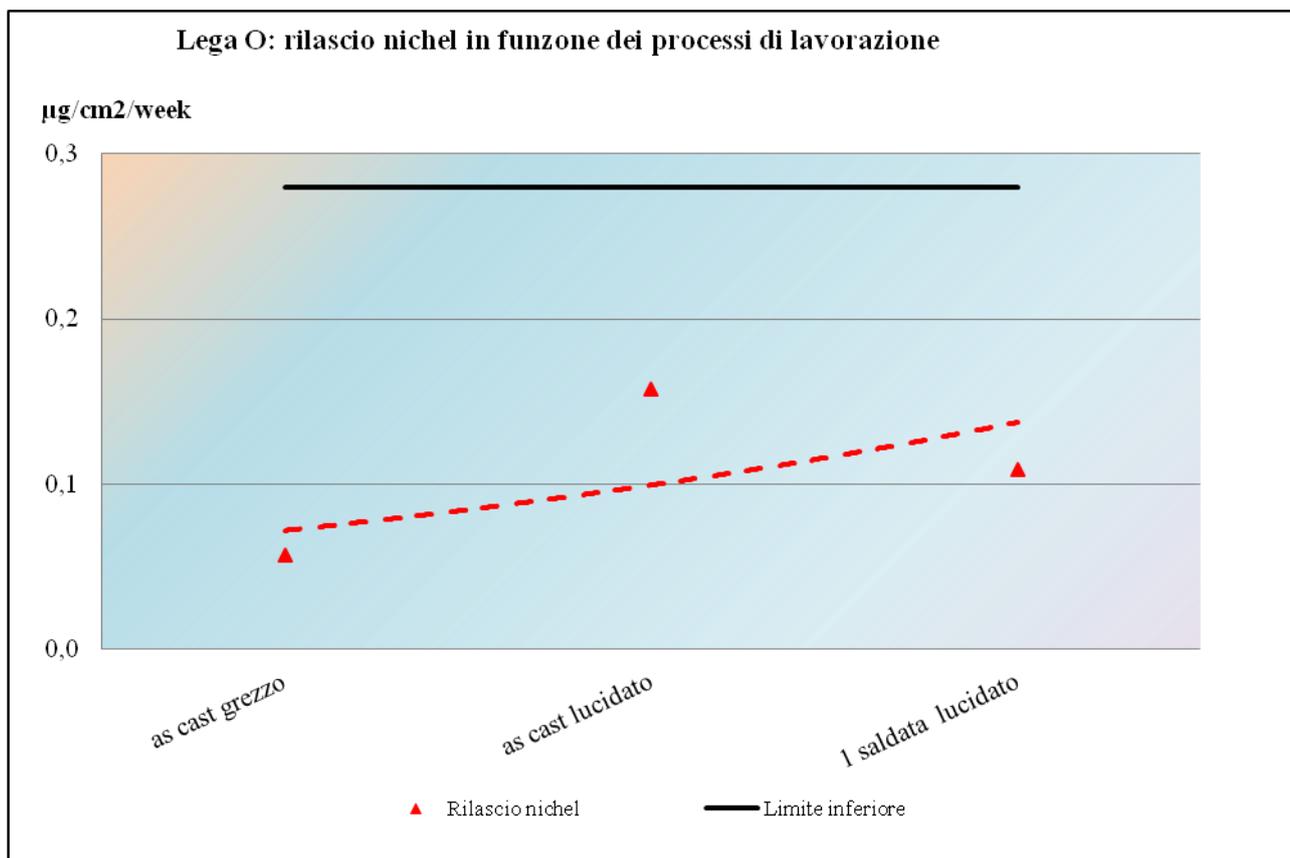


Figura 9: Lega O, risultati

Analisi dei risultati per metalli non preziosi: acciaio

Si sono analizzate due leghe di ferro generalmente utilizzate per la produzione di gioielli ed orologi. Nella tabella seguente, Tabella 13, sono riportate le composizioni nominali delle leghe che vengono identificate con le sigle M1 ed M2.

Lega	Fe	Ni	Cr	Mo	Mn	Cu	C	Si	Altri elementi
M1	62,2%	13,5%	18%	3%	2%	0.1%	0,03	1%	P+S
M2	46,1%	25%	20%	4.5%	2%	1.6%	0.02	0.7%	P+S

Tabella 13: Composizione chimica lega acciaio utilizzata per prove

Nella Tabella 14 sono riportati i processi per i quali si è analizzato il rilascio nichel.

I processi produttivi analizzati contengono sia semilavorati di microfusione, sia semilavorati preparati per le lavorazioni su macchine a controllo numerico, sia semilavorati ottenuti tramite metallurgia delle polveri.

Processo	Descrizione del processo	Semilavorato	Lega	Descrizione del semilavorato	Numero di campioni
0	Lega non lavorata	Lastra	M1	Lastra	3
1	Processo 0; Microfusione; sabbatura; smerigliatura; lucidatura	Semilavorato	M1	Semilavorato di forma semplice	3
		Semilavorato	M2	Semilavorato di forma semplice	3
2	Processo 0; lavorazione con macchine CNC; lucidatura	Semilavorato	M1	Semilavorato di forma semplice	3
3	Processo 0; lavorazione con macchine CNC; saldatura a forno; lucidatura	Ciondolo	M1	Ciondolo di forma complessa	3
		Ciondolo	M2	Ciondolo di forma semplice	3
5	Processo 0; lavorazione con macchine CNC; marchiatura laser	Semilavorato	M1	Semilavorato di forma complessa	3
5	MIM; lucidatura	Semilavorato	M1	Semilavorato di forma semplice	3

Tabella 14: Analisi processi produttivi ed attribuzione leghe non preziose per prove

Di seguito sono riportati in Tabella 15 i risultati di rilascio nichel ottenuti per i processi relativi alla lega M1

Processo lega M1	Rilascio nichel [µg/cm2/week]	Limite inferiore [µg/cm2/week]	Valutazione
lastra	0,00	0,28	ok
as cast	6,63	0,28	non accettabile
CNC	0,03	0,28	ok
CNC+saldatura	0,05	0,28	ok
CNC+laser	1,22	0,28	non accettabile
MIM	2,02	0,28	non accettabile

Tabella 15: Lega M1- assemblaggio componenti microfusione

Di seguito sono riportati in Tabella 16 i risultati al test di rilascio nichel ottenuti per i processi produttivi relativi alla lega M2

Processo lega M1	Rilascio nichel [µg/cm2/week]	Limite inferiore [µg/cm2/week]	Valutazione
as cast	1,439	0,28	non accettabile
CNC+laser	0,883	0,28	incerto

Tabella 16: Lega M2- assemblaggio componenti microfusione

Nella Figura 10 sono riportati i risultati rilevati per entrambe le leghe di acciaio.

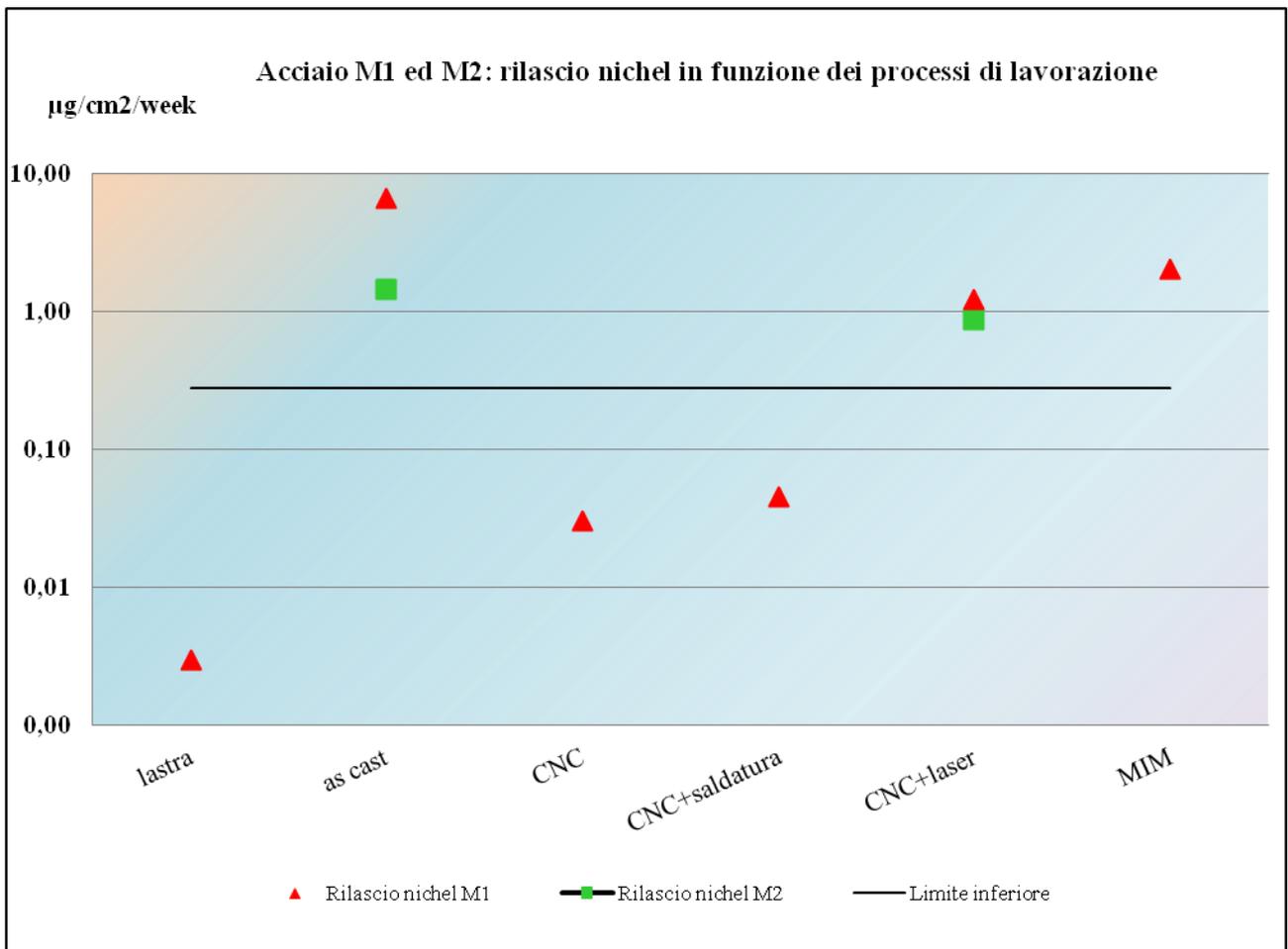


Figura 10: Lega M1 ed M2, risultati

Il rilascio della lega M1 è sensibile al tipo di lavorazione ed ai trattamenti termici localizzati, quali saldatura o incisione a laser, perché i processi di assemblaggio verificati vanno a modificare localmente la microstruttura del metallo, aumentando il rilascio del nichel nella soluzione di sudore artificiale.

Per i semilavorati realizzati con lega M1 e processati su macchine a controllo numerico, con lavorazioni di deformazione plastica e trattamenti termici successivi, il rilascio nichel è conforme alla norma. Anche gli oggetti saldati tramite processo di saldatura con forno a nastro, risultano conformi alla norma.

I semilavorati realizzati con lega M2 risultano non conformi o nella zona di non decisione. La lega M2 ha contenuto di nichel maggiore rispetto alla lega M1, ma il rilascio di questa è inferiore rispetto a quella dei semilavorati realizzati con lega M1. Anche in questo caso il rilascio del nichel non è proporzionale al quantitativo di questo metallo presente in lega, ma è legato alla struttura che si forma durante i processi di lavorazione ed i trattamenti termici.

Conclusioni

In conclusione, come si è analizzato, il rilascio nichel non è solo funzione del contenuto del nichel della lega, ma è direttamente legato alla composizione chimica (tutti gli elementi contenuti in lega), al metodo di fusione, al metodo di assemblaggio ed al numero e tipologia di trattamenti termici.

Il valore di rilascio nichel fornito dai produttori di leghe ha valore solo a scopo informativo, poichè nessun fornitore è in grado di fornire il dato di rilascio riproducendo tutti i differenti processi di fusione ed assemblaggio che vengono utilizzati nella realizzazione dei gioielli. Ogni lavorazione è tipica del gioiello ed ogni lavorazione è in funzione delle attrezzature che si hanno a disposizione. Per ogni variazione del processo, come analizzato nella Tabella 2, 10 e 14, si verificano valori di rilascio differenti, per cui si rende necessario mappare i processi e misurare il rilascio per ognuno di essi.

Concludendo, il rilascio nichel non è direttamente proporzionale al contenuto del metallo in lega, ma è strettamente legato al processo produttivo che influenza la microstruttura del materiale. Ne è esempio di questo la lega 8 che se utilizzata nel processo di microfusione non risulta conforme, ma se utilizzata nel processo di colata continua e deformazione plastica risulta conforme alla norma.

La copertura galvanica di gioielli con rodatura non rende conforme al rilascio una lega già critica in partenza.

Il processo di fusione di leghe al nichel e leghe senza nichel utilizzando gli stessi crogioli di produzione, fa sì che la presenza, anche se di lieve entità, sia rilevata in fase di test, evidenziando quanto questo test sia sensibile alla composizione chimica della lega, oltre che alla sua struttura.

Si ringraziano i colleghi della Bulgari ed i coautori per la collaborazione nella conduzione dei test nell'interpretazione dei risultati.

Referenze

Libri

Alexander A. Fisher, "Contact Dermatitis," Third Edition, Lea & Febiger, 1986

Normativa Europea

European Standard EN1811, November 1998 and November 2008, "Reference Test Method for Release of Nickel from Products Intended to Come into Direct and Prolonged Contact with the Skin"

European Standard EN12472, December 2005, "Method for the Simulation of Wear and Corrosion for the Detection of Nickel Release from Coated Items"

European Standard EN1811, March 2011, "Reference Test Method for Release of Nickel from all Post Assemblies Which are Inserted into Pierced Parts of the Human Body and Articles Intended to Come into Direct and Prolonged Contact with the Skin"

Regulation (EC) Number 1907/2006, December 2006 "Regulation Concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals"

Simposi

V. Faccenda, P. Oriani "on Nickel White Gold Alloys: Problems and Possibilities", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2000, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2000).

R. Rushforth "Don't Let Nickel Get Under Your Skin – The European Experience", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2000, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2000).

G. Raykhtsaum and D.P. Agarwal "Nichel Release Tests – How Well Do They Work?" The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2001, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2001).

A. Basso, M. Pertile and M. Poliero "Jewelry and Health: Perspectives for Improvement", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2004, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2004).

C.W. Corti "What Is a White Gold? Progress on Issues", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2005, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2005).

A. Basso, A. Friso and M. Poliero "Jewelry and Health: Recent Updates", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2006, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2006).

G. Raykhtsaum and D.P. Agarwal "White Gold Piercing Jewelry and the "Nickel Directive," 2004/96/EC", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2007, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2006).

I. Manchanda, Dippal and Bayley "Comparative Performances of Nickel-Release Test Procedures: PD CR 12471:2002 and EN 1811:1998", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2007, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2007).

M. di Siro, D. Maggian, D. Frizzo, S. Bortolamei "Characterization of 9,10,14 and 18 Karat Gold Alloys", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2010, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2010).

Articoli

P. Bagnoud, S. Nicoud, P. Ramoni, "Nickel Allergy: the European Directive and Its Consequences on Gold Coating and White Gold Alloys," Gold Technology, No 18, April 1996, pg. 11-19

P. Rotheram, "White Gold Alloys: Meeting the Demand of International Legislation," Gold Technology, No 27, Winter 1999, pg. 34-40

M. Dabalà et al "Production and Characterization of 18 Carat White Gold Alloys Conforming to European Directive 94/27 CE," www.docstoc.com/docs/28891435/Production-and-characterisation-of-18-carat-white-gold-alloys

M. Allchim, "communication to Eu Members", February 2010, www.theiaao.com/pdf/private/IAAO42.pdf

D. Manchanda, "Nickel Release Regulations EN1811:2011 – What's New", October 2011, www.thelaboratory.co.uk/pdfs/nickel%20release%20regulations%20EN1811.pdf