

Chris Corti
CORGOLD Technology,
Reading, UK

Chris Corti ha maturato oltre 38 anni di esperienza nell'industria dei metalli preziosi presso Johnson Matthey Plc e World Gold Council prima di costituire la propria società di consulenza nel 2009. Ha studiato metallurgia all'Università e ha lavorato nel settore energetico in Gran Bretagna e in Svizzera prima di dedicarsi al settore dei metalli preziosi. Ha pubblicato ed esposto una serie di presentazioni sulle tematiche della gioielleria in occasione del Jewellery Technology Forum e dei Simposi di Santa Fe.

Il trattamento termico delle leghe per gioielli in metalli preziosi è spesso menzionato nella letteratura, ma molti professionisti non hanno un'idea chiara di cosa significhi questo termine e della sua importanza nel settore dei gioielli. Si tratta di un termine spesso utilizzato dai metallurgisti per descrivere una vasta gamma di processi termici finalizzati ad alterare le proprietà di leghe per decorazioni e ingegneria per soddisfare certi requisiti. Molti conosceranno il riscaldamento e la tempra dell'acciaio per indurirlo, mentre l'invecchiamento delle leghe di acciaio e alluminio è un esempio di trattamento in due fasi largamente utilizzato per conferire maggiore forza.

Molti trattamenti comportano il riscaldamento delle leghe a determinate temperature per degli intervalli specifici e poi il conseguente raffreddamento a un dato valore che potrebbe essere rapido o lento. Nel settore dei gioielli, si ricorre spesso alla ricottura delle leghe di metalli preziosi per addolcire il materiale lavorato a freddo in modo da consentire un'ulteriore lavorazione senza il pericolo di fessurazioni o spaccature. Tuttavia, si ricorre anche ad altri tipi di ricottura, ad esempio la ricottura di distensione su articoli in lega al fine di prevenire la tensocorrosione o per aumentarne la durezza per invecchiamento. Nella fusione a cera persa, per poter bruciare gli stampi ('staffe') è necessaria una determinata temperatura e un tempo ciclo stabilito per ottenere delle fusioni ottimali. Anche questo è un esempio di trattamento termico.

Mentre la ricottura e l'invecchiamento dei metalli per gioielli sono stati illustrati durante alcune presentazioni in occasione delle passate conferenze JTF, i "perché" e i "percome" di questi trattamenti, forse, non sono stati spiegati a fondo. Esistono diversi tipi di trattamento per ricottura, ciascuno con diversi obiettivi. Questa presentazione si concentra sui trattamenti termici adottati nel settore dei gioielli e cerca di spiegare i principi sottesi agli stessi. Esempi di trattamenti termici di leghe di metalli base sono altresì qui presentati per dimostrare che questi trattamenti sono universali.

“Migliorare le proprietà dei metalli preziosi mediante trattamento termico”

Chris Corti
CORGOLD Technology,
Reading, UK

INTRODUZIONE

Un partecipante a un recente simposio sulle tecnologie nel settore dei gioielli fece un'osservazione a seguito della mia presentazione sulla Metallurgia di base¹, “Non capisco cosa sia un “trattamento termico!””. Questa sua affermazione mi ha fatto riflettere sul fatto che forse avevo dimenticato qualche passaggio importante in questa serie di presentazioni tenute in occasione dei Simposi di Santa Fe. Effettivamente, si tratta di un argomento ampiamente trattato, ma forse non del tutto chiaro e spiegato a fondo. Questa presentazione intende porre rimedio a questa lacuna.

Quindi, cosa significa “trattamento termico” e a cosa fa riferimento? In realtà, è un termine ampio che fa riferimento a qualsiasi trattamento di un metallo o una lega che comporta il riscaldamento di quest'ultimo per un certo periodo di tempo al fine di alterare alcune sue proprietà. Per spiegarla in termini più tecnici, trattamento termico è un'espressione spesso utilizzata dai metallurgisti per descrivere una vasta gamma di processi termici che servono ad alterare le proprietà di leghe per decorazioni e ingegneria nell'ottica di rispettare determinati requisiti. Il riscaldamento e la tempra dell'acciaio per indurirlo sono un esempio che risulta da un cambio di fase da austenite a martensite, un cambio di fase che comporta il taglio di atomi nei cristalli (grani). La struttura del cristallo cambia da cubico facce-centrate (FCC) a tetragonale facce-centrate (FCT). L'invecchiamento (o invecchiamento artificiale) di acciai e leghe di alluminio è un esempio di trattamento in due fasi, largamente utilizzato per conferire maggiore forza, spesso a discapito della duttilità. L'indurimento di acciaio per stampi per le operazioni di stampa è un esempio che molti di noi conosceranno. Possiamo usare questo meccanismo anche per alcune leghe per gioielli, come vedremo più avanti.

Molti trattamenti comportano il riscaldamento delle leghe a determinate temperature per determinati intervalli di tempo e poi il raffreddamento a un determinato valore che può essere rapido o lento. Nel settore dei gioielli, si ricorre spesso alla ricottura delle leghe di metalli preziosi per addolcire il materiale lavorato a freddo in modo da consentire un'ulteriore lavorazione senza il pericolo di fessurazioni o spaccature. Tuttavia, si ricorre anche ad altri tipi di ricottura, ad esempio la ricottura di distensione su articoli in lega al fine di prevenire la tensocorrosione o per aumentarne la durezza per invecchiamento tramite indurimento. Per citare un esempio non metallico: nella fusione a cera persa, per poter bruciare gli stampi ('staffe') è necessaria una determinata temperatura e un tempo ciclo stabilito per ottenere degli stampi (e, quindi, delle fusioni) di qualità. Anche questo è un trattamento termico dello stampo!

Mentre la ricottura e l'invecchiamento dei metalli per gioielli sono stati illustrati durante le passate presentazioni di “Metallurgia di base”, i “perché” e i “percome” di questi trattamenti, forse, non sono stati spiegati a fondo. Esistono diversi tipi di trattamenti per ricottura in uso, ciascuno con diversi obiettivi. Questa presentazione si concentra sui trattamenti termici usati nel settore dei gioielli e cerca di spiegare i principi sottesi agli stessi. Fornirò anche altri esempi di leghe di metalli di base utilizzate nei settori dell'ingegneria.

TIPI DI TRATTAMENTO TERMICO

Esistono molti tipi di trattamenti termici in uso nel settore metallurgico. Alcuni non sono usati per i metalli preziosi destinati ai gioielli, ad esempio, e alcuni potrebbero comportare delle atmosfere controllate per evitare l'ossidazione o per diffondere un elemento nella superficie del componente o al contrario fuori dalla lega. La carburazione di acciai al carbonio lisci per formare uno strato di superficie dura per una maggiore resistenza all'usura è un esempio di diffusione del carbonio nella superficie di acciaio mentre Sage nel 2010 ci ha fornito un esempio di diffusione dell'ossigeno al di fuori delle superficie come un modo per rimuovere le macchie da fuoco dall'argento². Il legame per diffusione di diverse leghe richiede sia temperatura che pressione per ottenere il legame metallurgico ed

è usato per realizzare materiali per mokume-gane^{3,4}. Questo è un esempio di trattamento termico per diffusione. La temperatura e la pressione sono usate anche nello stampaggio isostatico a caldo per rimuovere i difetti di fusione²⁴. Vorrei qui sottolineare che l'espressione "Trattamento termico" è un'espressione generica ed è un processo applicato per diversi motivi.

Alcuni tipi di trattamento termico che usiamo nel nostro settore comprendono:

Trattamenti di addolcimento (in genere chiamati "ricottura") per eliminare le sollecitazioni interne e ristabilire la duttilità. È compresa la ricottura completa, per ricristallizzare la microstruttura, e la ricottura di distensione per evitare le rotture da tensocorrosione negli ori in carati. Può essere importante anche il modo in cui raffreddiamo la lega dopo il ciclo di riscaldamento. Ricottura di solubilizzazione e tempra in acqua sono un'altra opzione disponibile per ottenere una condizione più dolce che deriva dallo scioglimento di fasi secondarie in fase matrice o, semplicemente, per ottenere una fase matrice a una temperatura più alta. Questo è anche il primo stadio dei trattamenti termici per ottenere un aumento di durezza con l'invecchiamento.

Trattamenti di indurimento per ottenere una maggiore forza tramite precipitazione chimica di fasi secondarie di finissime dimensioni all'interno della microstruttura. Queste fasi secondarie possono essere soluzioni solide del metallo legante principale, ma spesso possono essere fasi intermetalliche, che comprendono due o più metalli in proporzioni fisse per ottenere un composto metallico. Nelle leghe di alluminio, possono essere composti a base di alluminio-rame o -magnesio. Possiamo adottare questo approccio per indurire alcune leghe di platino, oro e anche argento. Negli acciai, spesso precipitiamo carburi e nitruri nella microstruttura per indurirli. Per i materiali per contatti elettrici a base di argento, ossidiamo internamente una lega di cadmio-argento riscaldandola in un'atmosfera ossidante per formare una dispersione di particelle di ossido di cadmio duro all'interno della struttura. In questo modo si indurisce la lega e si migliora l'erosione/usura durante le operazioni di commutazione elettrica.

Trattamenti per diffusione sono usati per diversi motivi. Innanzitutto, per uniformare le microstrutture della lega in termini di composizione chimica, ossia per rimuovere la segregazione dalla fusione. È previsto il riscaldamento ad alte temperature, ma al di sotto del diagramma della soluzione solida, per lungo tempo. Un altro motivo che abbiamo già menzionato è il legame di leghe dissimili tra loro. Anche in questo caso sono previste alte temperature per un certo periodo di tempo, ma sotto pressione. Lo scopo è incoraggiare gli atomi di ciascuna lega a diffondersi nell'altra lega, formando un forte legame metallurgico. Queste tecniche sono usate anche per creare un legame¹ per diffusione. Abbiamo parlato prima dell'utilizzo di trattamenti di diffusione superficiale per diffondere elementi nella superficie o rimuovere elementi indesiderati dalla superficie.

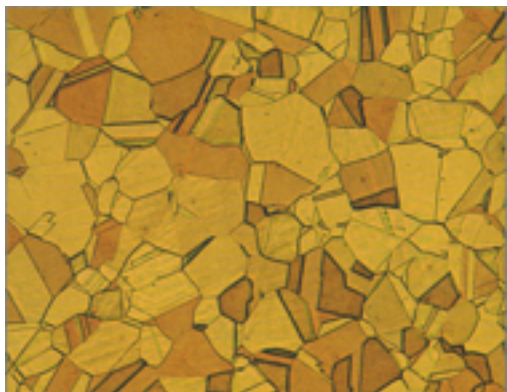
Trattamenti per decorazioni. Includo qui i trattamenti termici per ossidare la superficie per produrre effetti decorativi, come è usato per alcuni insoliti ori colorati⁵ e per produrre effetti superficiali come quelli riscontrati nelle leghe 'Spangold'⁶ che si basano su una trasformazione della fase martensitica. Non intendo aggiungere altro su questi trattamenti in questa presentazione di oggi.

RICOTTURA

I trattamenti di ricottura servono ad addolcire una lega lavorata a freddo, ad esempio per ripristinare un certo grado di duttilità perso a causa della precedente lavorazione. Lo scopo potrebbe essere quello di consentire un'ulteriore lavorazione senza il rischio di rotture o fratture, o semplicemente perché si desidera una condizione più addolcita senza tensocorrosione. Il termine "lavorazione" fa riferimento alla deformazione meccanica di una lega per cambiarne la forma. Questo processo può causare anche la rottura di una microstruttura grezza. La lavorazione può essere effettuata a caldo o a freddo e di recente¹ ho discusso della differenza tra i due tipi di lavorazione.

Per comprendere i trattamenti di ricottura, dobbiamo capire cosa succede a un metallo o una lega quando è lavorato a freddo e questo aspetto, a sua volta, impone una comprensione della natura dei metalli e delle leghe. Ripeterò qui quanto già affermato; alcuni di voi potranno, quindi, trovare questa sezione un po' ripetitiva!

Natura dei metalli: La maggior parte dei metalli e delle leghe (esistono sempre le eccezioni) è cristallina, il che vuol dire che sono composti da molti cristalli legati insieme per ottenere il massello intero di lega, Figura 1. Ogni cristallo comprende atomi dei metalli costituenti disposti in una qualche struttura di cristalli preferita. Per la maggior parte dei metalli preziosi, spesso si tratta della struttura cubica facce-centrate (FCC), ma altre strutture di cristalli di metalli comuni sono la struttura cubica corpo-centrate (BCC) e quella a reticolo compatto esagonale (CPH). L'importanza della struttura dei cristalli in relazione alla lavorazione sarà spiegata a breve. Contano anche le dimensioni, la forma e l'orientamento dei cristalli - o grani, come li chiamiamo noi metallurgisti.



1. Struttura cristallina tipica di metalli e leghe a fase unica (oro 22 kt)

Dobbiamo anche capire che i metalli puri e alcune leghe sono di unica fase, ossia comprendono dei cristalli con la stessa composizione chimica e la stessa struttura dei cristalli. Tuttavia, molte leghe sono più complesse e contengono due o più fasi, ossia cristalli di composizione chimica diversa e/o struttura di cristalli diversa, Figura 2. Ha un notevole impatto sulle proprietà anche il modo in cui queste fasi secondarie sono distribuite, in termini di dimensioni e dispersione, all'interno della microstruttura. È la manipolazione di queste fasi secondarie all'interno della microstruttura che rappresenta il cuore dei trattamenti per l'aumento della durezza con l'invecchiamento.



2. Microstruttura di una lega di rame-argento fusa in 2 fasi

Deformazione dei metalli con la lavorazione a freddo: Applicando la forza, possiamo cambiare la forma di un metallo o una lega. Possiamo farlo semplicemente piegando o martellando o arrotolando, tirando, imbutendo, estrudendo o stampando il metallo o la lega in una macchina. Per ottenere il cambio di forma imposto, devono cambiare forma anche i singoli cristalli. Durante l'arrotolamento, si allungano o diventano più sottili. Questo risultato è ottenuto con piani di cristalli preferiti all'interno di ciascun cristallo che scorrono l'uno sull'altro in più di una direzione, ossia in modo complesso. I piani che scorrono sono quelli a più stretto contatto con gli atomi e più largamente distanziati, perché è più facile rompere i loro legami interatomici. Nei cristalli cubici, esistono chiaramente diversi piani equivalenti che possono scorrere l'uno sull'altro in diverse direzioni. Parliamo di sistemi di scorrimento e del loro numero (ossia il numero di piani equivalenti X il numero di direzioni di scorrimento). È qui che la struttura del cristallo svolge un ruolo cruciale: le strutture FCC (cubiche faccia-centrate) presentano più sistemi di scorrimento rispetto ai cristalli BCC (corpo-centrati) e, a loro volta, questi ultimi ne hanno di più rispetto ai cristalli CPH (a reticolo compatto esagonale). Questo è uno dei motivi per cui i metalli preziosi tendono ad avere una buona duttilità, perché presentano una struttura FCC!

Lo scorrimento avviene con il movimento di difetti di cristalli planari chiamati dislocazioni, Figura 3, e man mano che la deformazione avanza, il numero di dislocazioni si moltiplica impedendo successivi scorrimenti, esigendo dunque una forza maggiore per deformarli ulteriormente. Questo è quello che chiamiamo incrudimento. È richiesta molta meno energia per far scorrere i piani di cristalli attraverso le dislocazioni poiché è sufficiente rompere un unico legame interatomico per volta, come una specie di cerniera che si sposta in avanti e indietro, distruggendo ogni “dente” intercollegato, uno per volta.

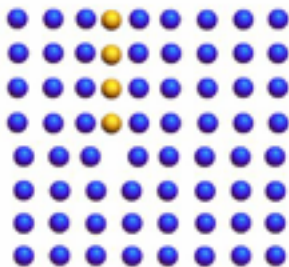


Figura 3. Schema: difetti planari nel reticolo cristallino - dislocazioni

Un metallo lavorato a freddo, quindi, è pieno di dislocazioni, ossia esistono numerosi difetti di cristalli che rendono i successivi scorrimenti di piani più difficoltosi e un principio di rotture più probabile, portando a un'eventuale frattura, a meno che non intraprendiamo le azioni necessarie per ridurre il numero di dislocazioni. Ecco perché procediamo con la ricottura!

Cosa succede con la ricottura: Fase 1: Poiché un metallo lavorato a freddo si surriscalda fino alla temperatura di ricottura, le dislocazioni cominciano a diventare mobili e si ridispongono in una configurazione meno energica. In caso di lavoro a freddo importante, si dispongono in una struttura cellulare con pareti di dislocazioni intorno a un nucleo di materiale a bassa densità di dislocazione, Figura 4. Ogni subgrano è leggermente orientato erroneamente rispetto a quello vicino all'interno del cristallo deformato. In genere, queste celle sono grandi circa un micron. Questo processo di ridisposizione contribuisce ad attenuare le sollecitazioni interne. Questo processo è noto come fase di ripristino. Ad esempio, eseguiamo la ricottura di distensione delle leghe d'oro a pochi carati a una temperatura relativamente bassa di 250°C per 30 minuti per evitare le rotture da tensocorrosione. In questo modo, cerchiamo di ripristinare la microstruttura senza ricuocere la lega completamente. Per gli ori bianchi al nickel, preveniamo rottura da choc termico durante la fase di riscaldamento del processo di ricottura riscaldando lentamente fino a circa 300°C per attenuare le sollecitazioni residue prima di procedere al riscaldamento alla temperatura di ricottura completa di 750°C.

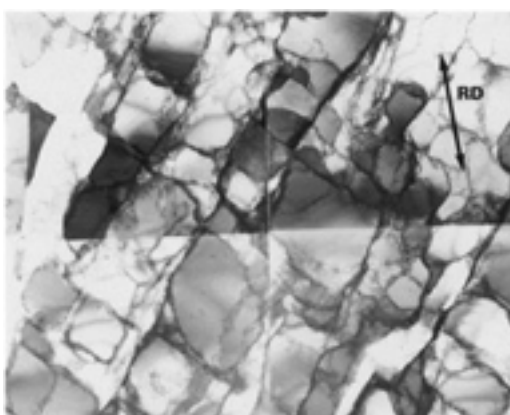


Figura 4. Struttura cellulare tipica di metalli deformati²³

Fase 2: Se lasciamo che la temperatura aumenti fino alla temperatura massima di ricottura, allora vediamo più disposizioni di dislocazioni e alcune celle cominciano ad agire come nuclei per la formazione di nuovi grani, in particolare quelle ai vecchi bordi di grano e adiacenti alle particelle dure o alle inclusioni. Questi nuclei crescono nelle regioni deformate ad alta densità di dislocazione, eliminandole fino a consumare tutto il materiale deformato e creando una nuova microstruttura di grani dolci, integri (cristalli) a bassa densità di dislocazione. Questo processo lo chiamiamo ricristallizzazione. La nuova microstruttura ha ripristinato la duttilità, consentendo un'ulteriore lavorazione a freddo.

Il numero di nuclei formati influenzerà le dimensioni dei grani ricristallizzati finali e dipende dalla quantità di lavoro a freddo e dalla temperatura di ricottura. Molti lavori a freddo e temperature di ricottura più basse favoriscono delle dimensioni più fini di grani ricristallizzati.

Se sono presenti delle fasi secondarie (o inclusioni) nella lega lavorata a freddo, queste possono influenzare la percentuale e la temperatura di ricristallizzazione⁷. Le particelle grezze ampiamente distanziate tendono ad accelerare il processo mentre quelle molto fini, ben distribuite e ravvicinate tendono a inibire il processo poiché riescono a bloccare le dislocazioni e il loro movimento. Il processo di ricristallizzazione, quindi, potrebbe durare meno e/o verificarsi a temperature più basse (accelerazione) o durare di più e/o verificarsi a temperature più alte (inibizione), a seconda delle dimensioni e della dispersione delle fasi secondarie nel materiale lavorato a freddo.

Fase 3: Se continuiamo con la ricottura a temperature più alte, le dimensioni dei grani ricristallizzati cominceranno ad aumentare, con i grani più grandi che consumeranno quelli più piccoli. Questa è quella che noi chiamiamo crescita esagerata di grani e il noto effetto della "superficie a buccia d'arancia" che a volte vediamo nei metalli per gioielli è una manifestazione di questo fenomeno. Si tratta di un problema che riscontriamo spesso durante la ricottura a torcia dove tendiamo a surriscaldare il metallo poiché non riusciamo a misurare facilmente o con precisione la temperatura di ricottura.

Ricottura di solubilizzazione: Se riscaldiamo il nostro metallo a temperature relativamente alte, ma più basse della temperatura del solidus, tenderemo a sciogliere gran parte delle nostre fasi secondarie (nelle leghe a 2 fasi) di nuovo nella soluzione solida, quindi la lega tende a diventare a un'unica fase. Illustrerò questo concetto a breve con un diagramma di fase unica. Se poi procediamo al raffreddamento rapido, ad esempio, tramite tempra in acqua, avremo tempo a sufficienza perché la fase secondaria precipiti di nuovo e manterremo una microstruttura essenzialmente a fase unica che sarà metastabile, ossia una soluzione solida sovrasatura. Questa condizione è quella di cui abbiamo bisogno esattamente per i trattamenti termici finalizzati all'aumento della durezza con l'invecchiamento.

La figura 5 è un diagramma di fase unica. Si tratta del diagramma della fase rame-argento. Vediamo che è un semplice sistema eutettico. Il termine "eutettico" deriva dal greco e significa "facile da fondere". Quella che vediamo è la linea di liquidus sotto forma di una valle che tocca la linea di solidus in un punto. Questa è la composizione eutettica e in questo punto il liquido si solidifica direttamente in una miscela solida a due fasi. Da notare che la temperatura eutettica è più bassa del punto di fusione dei due metalli puri. Se guardiamo alla composizione dell'argento Sterling - 7,5% di rame, notiamo che, a temperatura ambiente, comprende due fasi, una soluzione solida ricca di argento come dendriti primari nello stato di fusione circondata da una miscela eutettica della soluzione solida ricca di argento e una soluzione solida ricca di rame. Tuttavia, se riscaldiamo questa lega fino alle temperature di circa 800°C, la fase secondaria ricca di rame si scioglie nuovamente nella fase primaria ricca di argento (che può assorbire più rame nella sua struttura di cristalli a delle temperature così alte) e la lega diventa a fase unica. Il raffreddamento rapido evita che la fase ricca di rame precipiti nuovamente.

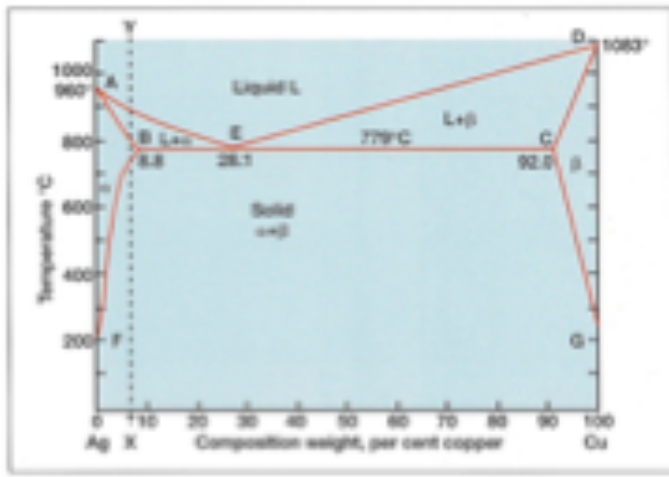


Figura 5. Un diagramma di fase semplice: il Sistema rame-argento

Questo processo si verifica quando la lega è lavorata a freddo o ricotta. Non vi è nessuna formazione di nuovi grani.

AUMENTO DI DUREZZA CON L'INVECCHIAMENTO

Questo trattamento termico è noto anche come invecchiamento artificiale poiché lo scopo consiste nel far precipitare la fase secondaria dalla soluzione solida sovrassatura in maniera controllata in modo da ottenere una dispersione fine di particelle molto piccole (submicroscopiche) della fase secondaria nei cristalli della fase primaria nonché sui bordi di grani (che sono i punti privilegiati per la precipitazione), Figura 6.

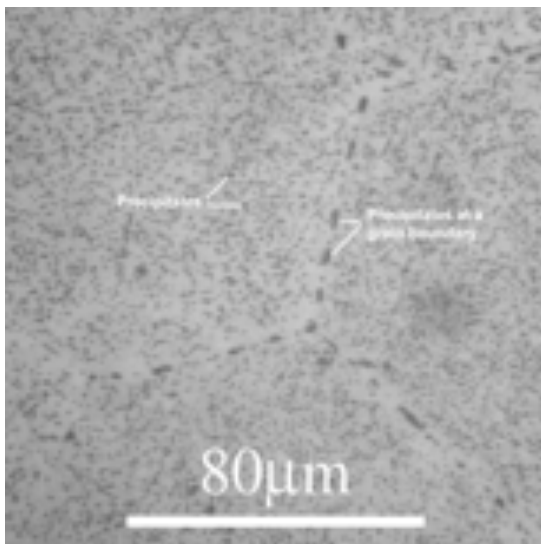


Figura 6. Schema: una curva di invecchiamento tipica durante la fase di ricottura a temperatura bassa (da Wright¹¹)

Per ottenere questo risultato, la lega deve essere una soluzione solida sovrassatura. Se procediamo con la ricottura di una tale struttura della lega a temperature relativamente basse per un periodo di tempo, la fase secondaria è nucleata e cresce, ossia precipita. Più bassa è la temperatura, più nuclei si formano della fase secondaria che possono crescere ma poiché i tassi di diffusione dipendono dalla temperatura, la fase impiegherà più tempo per precipitare completamente. Quindi, la maggior parte dei trattamenti per l'aumento della durezza con l'invecchiamento sono un compromesso tra tempo e temperatura. In caso di invecchiamento spinto, ossia se effettuiamo una ricottura per troppo tempo, la durezza massima diminuisce poiché si verifica il processo di ingrossamento di maturazione di Ostwald, ossia i precipitati aumentano in termini di dimensioni a discapito del loro numero. Una curva tipica di un invecchiamento è illustrata nella Figura 7.

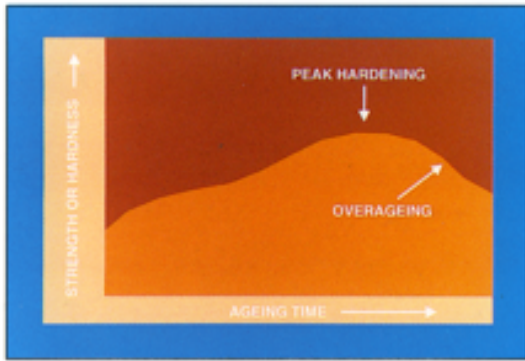


Figura 7. Precipitati in grani dopo l'invecchiamento di microleghe di oro 24K, PureGold® (da Benadin¹⁷)

Il processo di invecchiamento è, quindi, un processo in due fasi: prima di tutto, abbiamo bisogno di una soluzione sottoposta a ricottura a una temperatura elevata per breve tempo per creare la soluzione solida sovrassatura e poi a raffreddamento rapido per conservare questa condizione ed evitare che la fase secondaria precipiti in maniera incontrollata. Eseguiamo, allora, il trattamento termico dell'invecchiamento a temperature basse per un periodo di tempo stabilito per far precipitare la fase secondaria come una dispersione fine di particelle piccole, preferibilmente nei grani, non solo sui bordi dei grani, Figura 7.

Perché vogliamo la dispersione fine di particelle piccole?: La risposta è semplicemente che molte particelle piccole di fasi secondarie (di struttura cristallina diversa e/o composizione diversa) disperse nei cristalli primari bloccano le dislocazioni e impediscono il loro movimento se vengono esercitate delle sollecitazioni. Il segreto è creare molte particelle piccole (di dimensioni a livello di micron o submicron) che siano vicine, ossia con poco spazio tra le particelle. Per spostare le dislocazioni oltre le particelle occorre applicare più forza per far scorrere i piani di cristalli e quindi ottenere la deformazione. Abbiamo rafforzato e indurito il reticolo cristallino!

Chiaramente, questo effetto di indurimento è maggiore a temperatura ambiente. Se applichiamo delle sollecitazioni o effettuiamo una deformazione a temperature più alte, come nella lavorazione a caldo, rendiamo grossolani i precipitati, incrementando lo spazio tra le particelle e riducendo così il loro effetto di indurimento, e potrebbero dunque disciogliersi nuovamente se la temperatura fosse sufficientemente alta, come nella ricottura di solubilizzazione. In parole povere, questi precipitati tendono a non essere stabili a temperature più alte!

Se vogliamo rinforzare una lega operando ad alte temperature (non significativo nelle applicazioni per gioielli, ma molto importante in numerose applicazioni di ingegneria), abbiamo bisogno di dispersioni di particelle stabili a temperature molto elevate. Possono essere precipitati di fase secondaria come "gamma primo" nelle superleghe di nichel e carburi in acciai inossidabili e leghe o, preferibilmente, particelle inerti come gli ossidi. Ad alte temperature, dovremmo notare che vi è più enfasi sulla stabilizzazione della struttura dei grani poiché lo scorrimento dei bordi di grano è un importante meccanismo di deformazione dello scorrimento ad alte temperature. Le particelle dure bloccano anche i bordi di grani ("Zener"). Quindi, per le palette di turbine in superlega di nichel, è auspicabile ridurre i bordi di grano e quindi direzionalmente solidificati o, meglio ancora, sono preferibili strutture cristalline uniche, come ho spiegato in precedenza⁸.

Esempi di trattamenti termici per l'aumento della durezza con l'invecchiamento:

(1) Metalli preziosi

A] Oro in carati

La maggior parte di voi saprà che per molti ori in carati contenenti rame (fino a 18 kt), possiamo procedere con l'invecchiamento. Due sono i motivi alla base di questa scelta: (i) l'eutettica del sistema argento-rame si estende nel sistema oro-argento-rame oltre il livello dei 18 kt, determinando regioni di leghe in 2 fasi e (ii) possiamo trarre vantaggio da quello che chiamiamo una trasformazione di fasi di "ordine/disordine" che si verifica nel sistema oro-rame a circa 400°C a causa della formazione di due fasi intermetalliche, AuCu e AuCu₃. Queste fasi ordinate si verificano con gli atomi di rame che occupano punti specifici nel reticolo di oro che cambia la struttura cristallina da cubica facce-centrate a tetragonale facce-centrate. Sono dure e meno duttili ed è più difficile per le dislocazioni muoversi nei cristalli. Dovremmo notare che queste fasi possono anche sciogliere piccole quantità di argento e si estendono così anche nel sistema oro-argento-rame.

La Figura 8 mostra una sezione orizzontale isoterma del diagramma di fase ternario oro-argento-rame in cui la regione in 2 fasi derivante dal sistema eutettico argento-rame (si veda la Figura 5) è illustrata a diverse temperature tra 700°C e 350°C. I principali carati sono contrassegnati come linee. In queste aree all'esterno dei contorni, abbiamo una regione a fase unica.

Per qualsiasi carato, lo spazio sulle linee tra la curva di livello di 700° e la curva di livello di 350° rappresenta le leghe di quei carati in cui è possibile effettuare l'invecchiamento. In realtà, il range è notevolmente più ampio poiché possiamo eseguire la ricottura di solubilizzazione a temperature più alte, oltre il gap di miscibilità. McDonald e Sistare⁹ hanno prodotto numerosi diagrammi di fase pseudobinari, Figura 8, per questo sistema di leghe, mostrando chiaramente le regioni in cui è possibile il trattamento di invecchiamento a ogni carato. Come evidenziato da Grimwade¹⁰, la situazione è leggermente più complessa a causa dell'intrusione delle fasi ordinate, AuCu e AuCu₃, nel sistema ternario.

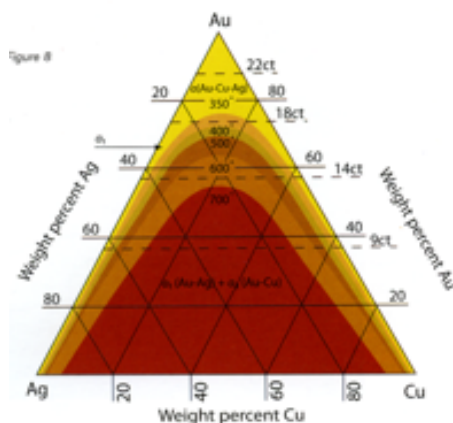


Figura 8. Sezione orizzontale isoterma del diagramma di fase ternario oro-argento-rame che mostra il range della regione in 2 fasi a diverse temperature

Dovremmo notare qui che molte leghe di oro in carati colorate commerciali contengono altri metalli leganti come lo zinco e questi possono avere un impatto sulla microstruttura. Lo zinco tende a contrarre il campo in 2 fasi⁹ ed è utilizzato per migliorare la lavorabilità degli ori in carati, soprattutto 14 kt. La regione della composizione in cui è dunque possibile l'invecchiamento si riduce.

In genere, procediamo con la ricottura di solubilizzazione degli ori in carati a temperature superiori alla linea di immiscibilità (ma al di sotto del solidus) e l'invecchiamento a basse temperature nel range compreso tra 250°C e 300°C per qualche ora. La Tabella 1 mostra l'effetto dei trattamenti di invecchiamento su alcuni ori in carati, preso da Wright¹¹. È evidente che possiamo ottenere un indurimento sostanziale con i trattamenti termici di invecchiamento, sebbene a discapito della duttilità. Un oro rosso 18 kt raddoppia in durezza e il suo carico di rottura del 72%.

Tabella 1. Effetto dell'aumento di durezza con l'invecchiamento sulle proprietà meccaniche di alcune leghe di oro 14 e 18 kt (da Wright¹¹)

Composizione, % peso			Colore	Condizione (Temp °C)	Durezza HV	Carico di rottura (alla trazione) N/mm ²	Allungamento %
Oro	Ag	Rame					
58,5	20,5	21,0	Giallo	Ricotto 650, WQ	190	580	25
				Invecchiato 360, 1 h	270	800	3
58,5	10,0	31,5 (Cu/Zn)	Rosa	Ricotto 650, WQ	148	440	35
				Invecchiato 300, 1 h	242	593	3
58,5	9,0	32,5	Rosso	Ricotto 650, WQ	160	550	45
				Invecchiato 260, 1 h	260	700	12
75,0	12,5	12,5	Giallo	Ricotto 550, WQ	150	520	40
				Invecchiato 280, 1h	230	750	15
75,0	9,0	16,0	Rosa	Ricotto 550, WQ	160	550	40
				Invecchiato 280, 1h	285	850	7
75,0	4,5	20,5	Rosso	Ricotto 550, WQ	165	550	40
				Invecchiato 280, 1 h	325	950	4

WQ – temprato in acqua.

La quantità di invecchiamento che possiamo ottenere dipende dal contenuto di rame, come illustrato nella Figura 9 per le leghe di oro 14 kt.

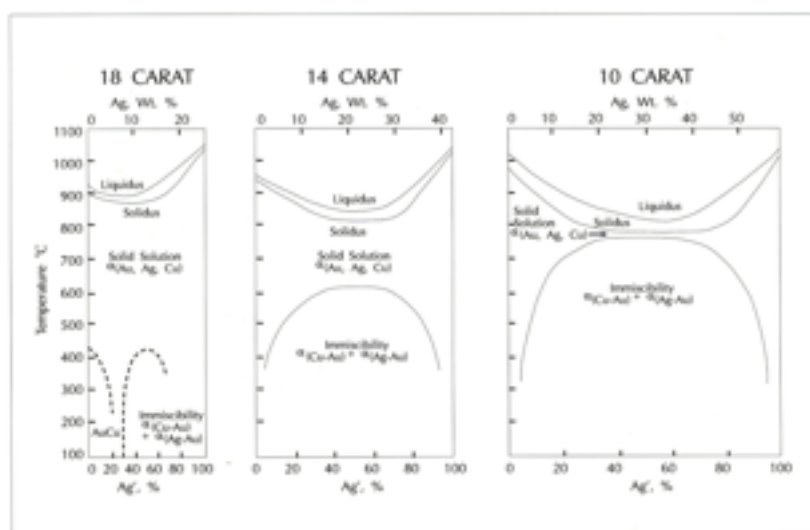


Figura 9. Invecchiamento di ori 14kt (da Wright¹¹)

Possono essere sottoposte a trattamento di invecchiamento anche altre leghe di oro in carati. Ad esempio, la lega di oro “990”, che contiene l’1% di titanio, può essere invecchiata a HV170 dopo la ricottura di 1 h a 500°C, rispetto a soltanto HV70 se ricotta12. Il trattamento di solubilizzazione è realizzato a 800°C per 1 h tempra in acqua, prima dell’invecchiamento. Il precipitato è l’intermetallico AuTi4. Possono essere invecchiati anche alcuni ori 24 kt13. Gli ori bianchi al nichel presentano un gap di miscibilità, ossia una regione in 2 fasi, nel diagramma di fase oro-nichel-rame e, quindi, molti ori bianchi al nichel possono essere sottoposti a invecchiamento. Tuttavia, una fase è una fase oro giallo-rame e comporta una perdita di candore.

B] Argento

Come già affermato, l'argento sterling (argento - 7.5% di rame) può essere soggetto a invecchiamento, come discusso da Grimwade¹⁰ e Reti¹⁴. La ricottura di solubilizzazione è realizzata a circa 730°C seguita dalla tempra in acqua. L'invecchiamento è poi effettuato a 300°C per 1h. In questo modo, si aumenta la durezza a HV140 da una durezza ricotta di circa HV70. Tuttavia, questo trattamento non può essere applicato agli oggetti di argento saldati, poiché le temperature di saldatura, in genere, sono inferiori alla temperatura di trattamento per solubilizzazione. I giunti saldati, quindi, si fonderebbero durante la ricottura di solubilizzazione. Le leghe con maggior contenuto di argento come l'argento Britannici (95.8% argento - rame) dovrebbero essere anch'esse in grado di supportare un qualche invecchiamento.

Alcune delle nuove leghe resistenti alle macchie da fuoco come Argentium® possono essere sottoposte a invecchiamento, formando precipitati di un composto di rame-germanio, Cu₅Ge₁₅. Invecchiate a 300°C, si può ottenere una durezza di HV120. Parimenti, può essere sottoposto a invecchiamento anche l'Argento puro microlegato^{16,17}.

C] Platino

La maggior parte delle leghe di platino 950 o 900 sono leghe a fase unica e quindi non possono essere soggette a invecchiamento¹⁸. Tuttavia, la lega platino - 5% oro dovrebbe essere in grado di supportare il trattamento per invecchiamento poiché presenta un elevato gap di miscibilità nel diagramma di fase che si estende a temperatura ambiente quasi fino al platino puro. Una durezza ottenuta con invecchiamento di HV300 rispetto a HV90 nello stato di ricottura è illustrata nella nota 18.

Esistono diverse leghe commerciali di platino che contengono gallio come metallo legante (ad es. si veda la Tabella 9 nella nota 18) e queste sono tutte in grado di supportare il trattamento di invecchiamento. Ad esempio, la lega 'HTA' che contiene il 4.8% (gallio + indio + rame) raggiunge una durezza di HV340 – 360 se sottoposta a invecchiamento a 700°C rispetto a HV180 nel caso di ricottura^{18, 19}.

D] Palladio

La natura delle leghe commerciali non è ancora chiara¹⁸. Alcune contengono rodio e/o gallio che presentano una solubilità solida limitata e possono essere solo in una regione a 2 fasi, ma è improbabile che vi sia una reazione sostanziale al trattamento termico per invecchiamento. Tuttavia, possono essere ancora sviluppate delle leghe migliori.

(2) Leghe di metalli di base

Fornirò alcuni esempi di leghe di metalli di base tipiche utilizzate nei settori dell'ingegneria, una lega di alluminio, una di rame e una di titanio per dimostrare che il trattamento termico per l'aumento della durezza con l'invecchiamento è quasi universale.

E] Leghe di alluminio

Esistono diversi range di base di leghe d'alluminio utilizzate nei settori dell'ingegneria sulla base dei loro metalli leganti principali. Due di queste sono serie che possono essere trattate termicamente (ossia sottoposte a invecchiamento), la serie 2XXX che rappresenta le leghe di alluminio-rame e la serie 7XXX delle leghe di alluminio-zinco-magnesio. Presenterò adesso un esempio di una lega a base di Al-Cu della serie 2XXX.

Innanzitutto, le basi: la Figura 10 è una sezione del diagramma di fase alluminio-rame e mostra una sequenza tipica di sviluppo della microstruttura durante un trattamento termico per invecchiamento di una lega di rame al 4% che è fase 2 a temperatura ambiente, comprendente una soluzione solida di alluminio primaria di fase kappa e fase theta, ossia CuAl_2 . Il trattamento di solubilizzazione a circa 550°C produce una lega a fase unica, una soluzione solida di fase κ (kappa). Quest'ultima viene tenuta come soluzione solida sovrassatura in tempra in acqua. L'invecchiamento a basse temperature, diciamo a 200°C , si traduce nella precipitazione di particelle sub-microscopiche di fase θ (theta), che non possono essere viste al microscopio ottico. Tuttavia, l'invecchiamento spinto per lunghi periodi causa l'ingrossamento delle particelle che possono allora diventare visibili con una conseguente perdita di durezza.

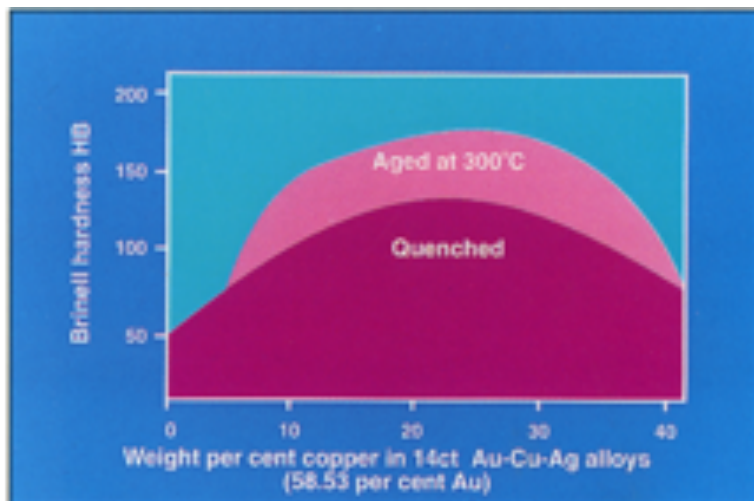


Figura 10. L'angolo di alluminio del diagramma di fase alluminio-rame e l'effetto del trattamento termico sulla microstruttura (estratto dalla nota 21)

La lega di alluminio battuto AA2618 contiene il 2.5% di rame – l'1.5% di magnesio – l'1.0% di nichel – l'1.0% di ferro – lo 0.1% di titanio ed è rinforzato con il trattamento termico per invecchiamento; presenta delle buone proprietà ad alte temperature. È usata in molte applicazioni aeronautiche inclusa la forgiatura ed è stata sviluppata per essere applicata sul Concorde supersonico.

L'invecchiamento allo stato T61 (specifico ASTM) è, in genere, effettuato con la ricottura di solubilizzazione a circa 530°C per 30 min, tempra in acqua e invecchiamento a circa 200°C per 20 ore. La tabella 2 mostra l'effetto dell'indurimento. I precipitati di indurimento sono Al_3FeNi . La Figura 11 mostra una curva di invecchiamento tipica, con l'invecchiamento eseguito a 200°C su ruote di compressore forgiate per turbocompressori diesel20. Un picco di durezza di HV150 è ottenuto a circa 17 ore, con un calo netto di durezza dopo periodi più prolungati di invecchiamento, mostrando un invecchiamento spinto a causa dell'ingrossamento delle particelle.

Tabella 2. Effetto dell'aumento di durezza con l'invecchiamento sulla sollecitazione di snervamento e la durezza della lega di alluminio AA2618

Condizione	Sollecitazione di snervamento, MPa	Durezza, HV
Soluzione trattata	120	75
Aumentato di durezza con l'invecchiamento	370	140

Soluzione trattata a 530°C per 30min, temprata in acqua e invecchiata a 200°C per 20h

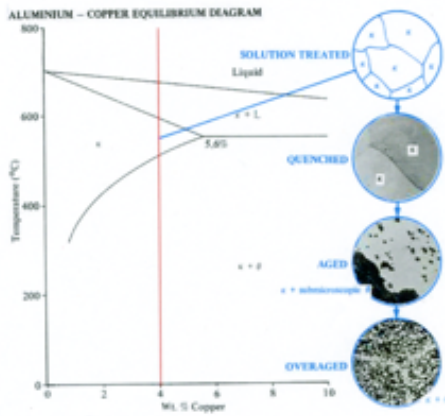


Figura 11. Curva dell'invecchiamento per la lega di alluminio AA2618, invecchiata a 200°C dopo ricottura di solubilizzazione a 530°C) (dalla nota 20)

F] Leghe di rame

L'invecchiamento svolge un ruolo cruciale per l'indurimento di diverse leghe di rame, incluse quelle per i contatti elettrici e la conduttività termica. La precipitazione delle fasi secondarie contribuisce a massimizzare la conduttività elettrica e termica della fase matrice di rame. Tra queste leghe abbiamo le leghe di rame-berillio, rame-cromo, rame-zirconio e rame-cromo-zirconio. Prenderò come esempio una lega di rame-cromo.

L'angolo di rame del diagramma di fase Cu-Cr, Figura 12, mostra che il limite della solubilità solida del cromo nel rame è molto basso, ma sale a circa lo 0.5% alla temperatura del liquidus, circa 1200 °C. Una lega commerciale tipica usata per gli elettrodi di saldatura a punti, ad esempio, è la lega C18200, che contiene 0.6-1.2% di cromo. Si tratta di una lega in 2 fasi, che comprende una fase alpha primaria ricca di rame e una fase beta ricca di cromo. In genere, è usata allo stato invecchiato e lavorato. Le proprietà tipiche, tabella 3, mostrano quasi un raddoppio della durezza e della forza dopo l'invecchiamento. Queste proprietà possono essere ulteriormente incrementate con una successiva lavorazione a freddo.

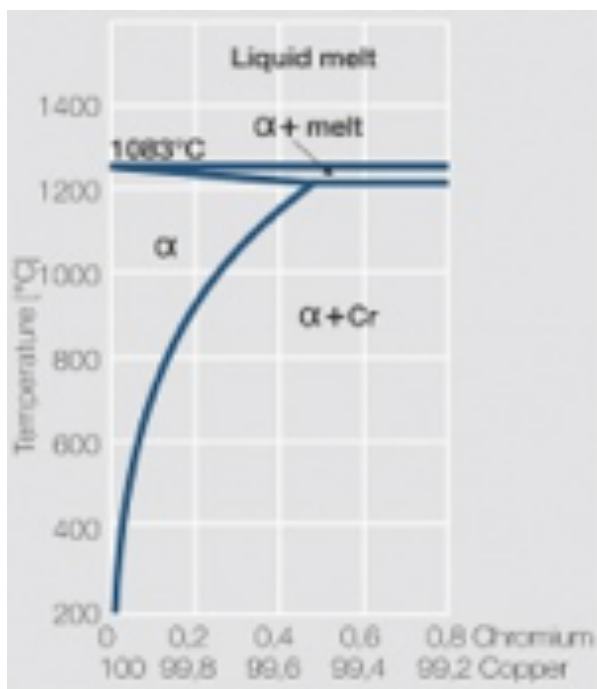


Figura 12. Diagramma di fase rame-cromo (dalla nota 22)

Tabella 3. Effetto del trattamento termico sulle proprietà meccaniche di una lega di rame-cromo C18200

Condizione	Durezza, HV	Carico di snervamento, (prova allo 0,2%), kg/mm ²	Carico di rottura (alla trazione), kg/mm ²	Allungamento, %
Soluzione trattata	68	10	24	30
Soluzione trattata e lavorata a freddo	115-130	18 -30	30 -41	4 -7
Soluzione trattata e invecchiata	115	30	42	15
Soluzione trattata, invecchiata e lavorata a freddo	135-170	37-51	42-55	2-12

La temperatura di trattamento di una soluzione tipica è 980°C, temprata in acqua. La temperatura tipica per l'aumento di durezza con l'invecchiamento è 425-500°C per 2-4 h

G] Leghe di titanio

La lega commerciale più comune per i velivoli è probabilmente la lega Ti-6Al-4V, una lega di titanio contenente il 6% di alluminio e il 4% di vanadio. Si tratta di una lega in 2 fasi che comprende una soluzione solida alpha che presenta una struttura CPH e una soluzione solida beta che è una fase BCC a temperature più alte. L'alluminio stabilizza la fase alpha mentre il vanadio stabilizza la fase beta. La lega si trasforma completamente in fase beta a circa 980°C, come illustrato nel diagramma di fase pseudobinario (Ti-6% Al) - V, Figura 13. La microstruttura può essere manipolata notevolmente con diversi trattamenti termici. In genere, la fase alpha precipita in maniera lamellare quando si raffredda dalla regione della fase beta, ma può essere grezza o fine e può anche trasformarsi in una struttura martensitica.

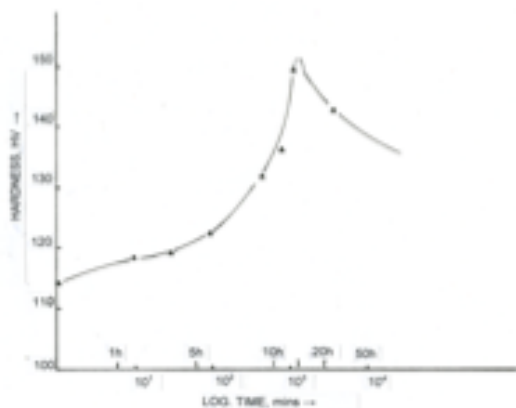


Figura 13. Diagramma di fase pseudobinario per lega Ti-6Al-4V come funzione del contenuto V

Questa lega è in genere usata in una delle 4 condizioni metallurgiche:

Ricottura continua – in genere, 1-4h a 705-790°C, raffreddamento ad aria)

Ricottura duplex - 10min a 940°C, tempra in acqua + 4h a 675°C, raffreddamento ad aria

Soluzione trattata e invecchiata, 'STI' – in genere, 10min a 940-970°C, tempra in acqua + 2-8h a 480-595°C, raffreddamento ad aria

Soluzione trattata e sottoposta a invecchiamento spinto, 'STIS' – in genere, come per la STI ma invecchiata più a lungo per rendere grezzi i precipitati

Quale condizione si usa dipende da quale equilibrio tra le proprietà meccaniche è richiesta alla temperatura di esercizio. La Tabella 3 mostra l'effetto di questi trattamenti termici sulle proprietà di trazione a temperatura ambiente di materiale forgiato isotermicamente, deformato in regime superplastico, a circa 950°C/20. Come ci si potrebbe aspettare, la lega forgiata isotermicamente è essenzialmente in stato di ricottura totale, quindi la ricottura continua (ricottura di ricristallizzazione) non ha molto effetto, ma il trattamento di

solubilizzazione e l'invecchiamento (stato "STI") migliora la forza a discapito della duttilità: tuttavia, l'effetto non è così evidente come abbiamo visto per altri metalli. Lo stato di ricottura duplex è un processo di invecchiamento ma l'invecchiamento è effettuato a temperature più alte, causando una dispersione più grezza della fase lamellare alpha.

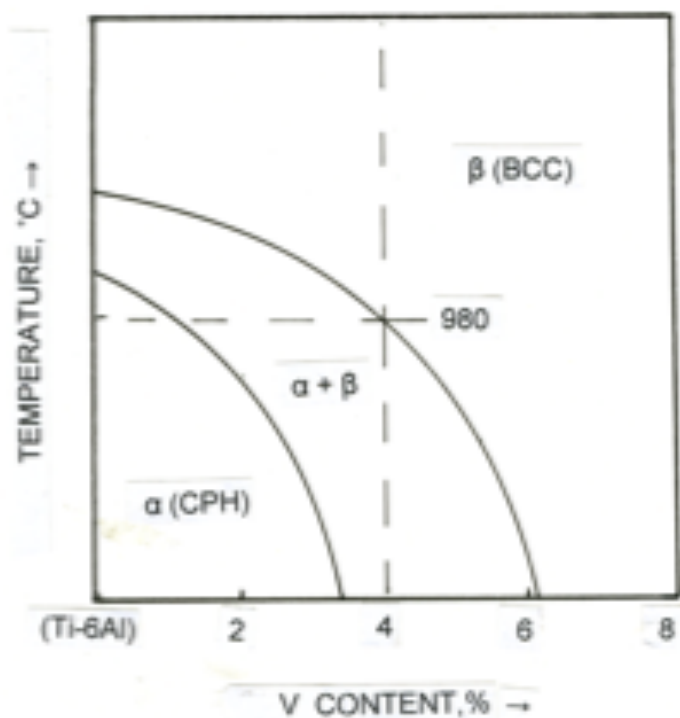


Figura 14

Tabella 4. Effetto di diversi trattamenti termici sulle proprietà di tensione di una lega Ti-6Al-4V stampata isotermicamente a 20°C

Condizione	Sollecitazione di snervamento (prova allo 0,2%), MPa	Carico di rottura (alla trazione), MPa	Allungamento, %
Come stampata isoterm.	955- 968	1018-1037	15.1-17.7
Ricottura continua	975	1028	15,7
Ricottura duplex	1033	1084	13,5
STI	1118	1195	10,6

Ricottura continua: 2h a 725°C, raffreddato ad aria

Ricottura duplex: 10min a 940°C, temprato in acqua + 4h a 675°C, raffreddato ad aria

STI (soluzione trattata e invecchiata): 10min a 940°C, temprato in acqua + 4h a 540°C, raffreddato ad aria

COMMENTI CONCLUSIVI

Questa presentazione si è concentrata sul trattamento termico delle leghe di metalli preziosi per gioielli e cerca di dimostrare che l'espressione è generica a copertura di una vasta gamma di trattamenti termici. In particolare, si è concentrata sulla ricottura e il trattamento per l'aumento della durezza con l'invecchiamento e su quello che ciò comporta, con un accento maggiore sui principi scientifici alla base degli stessi. Ci siamo concentrati sui cambiamenti nelle proprietà meccaniche che ne derivano.

Questi trattamenti sono ampiamente utilizzati anche in altre leghe di metalli di base per applicazioni d'ingegneria e sono stati illustrati anche esempi tipici di invecchiamento di leghe commerciali.

RINGRAZIAMENTI

Vorrei ringraziare Legor Group SpA per avermi invitato a parlare e per il loro straordinario supporto e la loro ospitalità. Le informazioni qui presentate sono state estratte da una serie di fonti e vorrei ringraziare gli autori per avermi permesso di usarle. Le Figure 1 & 2 sono state gentilmente offerte da Metalor SA.

NOTE

Nota: I documenti presentati al Simposio di Santa Fe possono essere scaricati gratuitamente dal sito: www.santafesymposium.org

Christopher W Corti, "Basic metallurgy of the precious metals – Part IV: Deformation processing, joining and corrosion", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2014, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2014), 111-137.

Patrick Sage, "Firescale prevention and removal", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2010, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2010), 423-437

Ad esempio, James Binnion, "Non-traditional Mokume Gane materials: diffusion bonding of iron to precious metals", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2004, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2004), 87-104.

Ad esempio, Chris Ploof, "Mokume Gane bonds: The effect of quenching on bond strengths", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2014, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2014), 389- 401

Christopher W Corti, "Blue, Black and Purple! The Special Colours of Gold", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2004, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2004), 121-133. Anche, "Blue, Black and Purple! The special colours of gold & other Precious Metals", Presentato al Jewellery Technology Forum, Vicenza, Italia, il 15 gennaio 2012. Si veda anche: C W Corti & E Van de Lingen, "Special colors of precious metal jewellery", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2016, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2016), 165-197

Mike Cortie et al, "Spangold – a jewellery alloy with an innovative surface finish", Gold Technology, No. 14, November 1994, 30-36

Christopher W Corti, PhD thesis, "Some aspects of the recrystallisation of dispersion-strengthened iron-alumina alloys", University of Surrey, U.K., May 1973; C W Corti & P Cotterill, "A re-examination of the data for the recrystallisation of copper crystals dispersed with silica", Scripta Met., 1972, 6, 1047-1050

Christopher W Corti, "Basic metallurgy of the precious metals, Part II – Development of Alloy Microstructure through Solidification and Working", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2012, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2012), 123-144

AS McDonald and G H Sistare, "The Metallurgy of some Carat Gold Alloys", Gold Bulletin, 11 (3), 1978, p66 [Scaricabile gratuitamente dall'archivio all'indirizzo <http://link.springer.com/journal/13404/11/3>]

Mark Grimwade, Introduction to Precious Metals, Brymorgen Press, Maine, USA, 2009. ISBN978-1-929565-30-6

John C Wright, Technical Manual for gold jewellery, World Gold Council, London, 1997, ristampato nel 2001 [file PDF che possono essere richiesti al World Gold Council e a me]

Si veda l'articolo su '990 Gold', Gold Technology, No 6, May 1992. [i file PDF possono essere richiesti al World Gold Council, Londra, e-mail: industry@gold.org]

Christopher W Corti, "Metallurgy of Microalloyed 24 carat Golds", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 1999, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 1999), 379 - 402. Si veda anche: Gold Bulletin, 32 (2), 1999, 39-47. [Scaricabile gratuitamente dall'archivio all'indirizzo <http://link.springer.com/journal/13404/11/3>]

Aldo Reti, "Understanding sterling silver", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 1997, ed. Dave Schneller (Albuquerque: Met-Chem Research, 1997), 339-356

Peter Johns, "Firestain resistant silver alloys", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 1997, ed. Dave Schneller (Albuquerque: Met-Chem Research, 1997), 33-67

Christopher W Corti, "Microalloying of High Carat Gold, Platinum and Silver", presentato al Jewellery Technology Forum, Vicenza, Italia, 17-18 giugno 2005. Publ. negli atti della conferenza.

John Bernadin, "Understanding Microalloys", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2005, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2005) , 53-64.

Christopher W Corti, "Basic Metallurgy of the precious metals-Part I", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2011, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2011), 145-181

Greg Normandeau & David Ueno, "Understanding Heat Treatable Platinum Alloys" in The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 1999, ed Dave Schneller (Albuquerque: Met-Chem Research, 1999), 73-103

Christopher W Corti, Internal reports, Brown Boveri Research Centre, Switzerland, 1977

Estratto da http://hsc.csu.edu.au/engineering_studies/focus/aero/2580/aluminium_alloys.html

Estratto da http://www.electrical-contacts-wiki.com/index.php/Precipitation_Hardening_Copper_Alloys

Estratto da N Hansen & D Juul Jensen, Materials Science & Technology, 2011, 27 (8), 1229-1240, publ. da Maney Ltd

Teresa Fryé, "The effects of hot isostatic pressing of platinum alloy castings on mechanical properties and microstructures", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2014, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2014), 189-209