

Manuele Dabalà
Università degli Studi
di Padova

Professore Associato dal 2009 presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli studi di Padova. L'attività scientifica è orientata ai trattamenti superficiali dei metalli, alla corrosione dei metalli alla metallurgia delle polveri e alla produzione di nanopolveri metalliche. Al suo attivo vanta oltre 100 pubblicazioni tecnico-scientifiche. Membro dell'Associazione Italiana di Metallurgia e della European Sonochemical Society. Responsabile scientifico di numerosi progetti europei sulla produzione di nanoparticelle e sui trattamenti superficiali dei metalli.

Le leghe d'oro impiegate nella produzione delle catene influiscono sulle proprietà estetiche e meccaniche di svariati prodotti. Di fatto, la resistenza alla corrosione e la lavorabilità delle catene dipende proprio da queste proprietà ed è importante che le leghe d'oro con un'elevata resistenza alla corrosione non si deteriorino in fase di produzione. La microstruttura delle leghe influenza enormemente le proprietà meccaniche dei pezzi, che sono essenziali per garantire la lavorabilità e la qualità delle piastre. Il presente studio si è posto l'obiettivo di prendere in considerazione e ottimizzare diverse composizioni di leghe d'oro e varie fasi di ricottura nei processi di deformazione. La scelta di soluzioni idonee per l'affinamento del grano può fare la differenza per evitare comportamenti indesiderati delle leghe d'oro. Modificare i parametri di produzione e la composizione delle leghe può portare alla formazione di tensioni residue di vario livello all'interno del materiale, il che può modificare di conseguenza il comportamento delle lamine d'oro. Le microstrutture sono state analizzate al microscopio ottico metallografico (OM) e al microscopio elettronico a scansione (SEM), mentre per le variazioni delle proprietà meccaniche si è proceduto a una prova di microdurezza. Le tensioni residue sono state valutate con un'analisi XRD, mentre la resistenza alla corrosione attraverso prove di polarizzazione potenziodinamica. I risultati hanno evidenziato un'elevata omogeneità della microstruttura e un processo di ricristallizzazione ottimale, con un aumento complessivo della qualità dei prodotti semi-lavorati.

“Studio della microstruttura, delle tensioni residue, delle proprietà meccaniche e della resistenza alla corrosione delle diverse leghe d’oro impiegate nei processi industriali”

M. Dabalà*, L. Pezzato*, K. Brunelli*, F. Furlan[^], C. Cason*

* Dipartimento di Ingegneria Industriale dell’Università di Padova, Via Marzolo 9, 35131 Padova

[^] Filk S.p.A., Via Dell’industria 8, 36065 Mussolente (VI)

INTRODUZIONE

Attualmente, con l’obiettivo di migliorare la qualità dei prodotti nel settore della gioielleria, le aziende di produzione ricorrono diffusamente a metodi per la produzione in serie e macchinari moderni che aumentano la produttività e riducono i costi di produzione [1].

La produzione di gioielli d’oro inizia con il processo di fusione: le materie prime possono essere lingotti oppure fili o lamiere in lega d’oro ottenuti tramite colata continua. Prima delle fasi di finitura definitive, l’oro viene sottoposto a un processo ciclico di deformazione e ricristallizzazione. Le deformazioni meccaniche progressive possono causare una diminuzione della lavorabilità del materiale o, contrariamente, l’indurimento del prodotto. L’originale malleabilità della lega d’oro si può ripristinare con idonei trattamenti di ricottura in atmosfera controllata. Durante la fase di ricristallizzazione si possono verificare diversi fenomeni, sia positivi che negativi, come, ad esempio, un aumento eccessivo della dimensione del grano o precipitazioni di fasi indesiderate [2]. I parametri di ricottura sono dunque variabili critiche per i risultati del processo, al fine di evitare l’infragilimento del materiale. Questa ricerca si prefigge di studiare le lamine in lega d’oro utilizzate per creare la struttura per la produzione di catene cave finite.

L’intero processo di deformazione è stato condotto utilizzando un filo di ferro, necessario per supportare il prodotto semilavorato, che viene poi rimosso attraverso la dissoluzione chimica con acidi dopo il processo di saldatura. Il filo di saldatura viene inserito nel prodotto, durante il ciclo di produzione, per garantire la sigillatura dell’anello nella catena prodotta [3].

In questo lavoro, i parametri del trattamento di ricottura utilizzati dall’azienda orafa sono stati modificati. I risultati sono stati correlati alla microstruttura e alle proprietà meccaniche del materiale. Sono state esaminate due diverse leghe da 10 Kt per migliorare la lavorabilità e ottimizzare le proprietà finali dei prodotti.

Inoltre, sono state analizzate le composizioni della lega di saldatura con l’obiettivo di migliorare la bagnabilità e di studiare la modificazione che interviene nel processo di produzione.

PROCEDURA SPERIMENTALE

Abbiamo studiato 2 composizioni di leghe d’oro da 10 Kt. La lega “a” conteneva l’affinatore di grano Co e presentava un maggior tenore di Ag, mentre la lega “b” conteneva l’affinatore di grano Ru e un minor tenore di Ag. È stato possibile studiare ed eseguire l’ottimizzazione dei processi di produzione con la lega “a”. La variazione della struttura e le proprietà meccaniche delle leghe, generate dai diversi parametri di processo, sono state esaminate mediante l’analisi microstrutturale e i test di durezza. È stato inoltre mappato l’andamento nel tempo della temperatura durante il processo di ricottura. I parametri delle fasi di ricottura sono stati modificati allo scopo di ottimizzare il processo di ricristallizzazione.

Il nuovo processo ottimizzato, eseguito sulla lega “a”, è stato inoltre applicato alla lega “b” e sono stati poi confrontati i risultati ottenuti. Per i test di durezza è stato utilizzato un microduremetro LEITZ con un set di penetratori Vickers con carica da 25 g e con tempo di carica di 30 s, mentre per l’osservazione visiva è stato utilizzato un microscopio LEICA DMRE. I campioni sono stati preparati con la tecnica metallografica standard della lucidatura e sono stati successivamente sottoposti a corrosione galvanica utilizzando una soluzione a bassa concentrazione di HCl. Per studiare le microstrutture è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione Cambridge Stereoscan 440 corredato di sistema per microanalisi EDS Philips PV9800. Le tensioni residue sono state valutate utilizzando un diffrattometro a raggi x Siemens D500 con radiazione α CuK. Per valutare la resistenza alla corrosione delle leghe “a” e “b” sono state condotte prove di polarizzazione potenziodinamica in una soluzione al 10% di HCl. La soluzione simula l’ambiente del processo di svuotamento utilizzato dall’azienda per eliminare il nucleo di ferro.

Prove di polarizzazione anodica sono state condotte con un potenziostato AMEL 2549 utilizzando un elettrodo a calomelano saturo (SCE) e un elettrodo in platino come controelettrodo, con frequenza di scansione di 8×10^{-4} Vs⁻¹.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il ciclo di produzione delle catene cave inizia con la colata continua, a cui seguono vari processi di deformazione e ricottura, per finire con il processo di placcatura. Nel ciclo convenzionale il trattamento di ricottura è stato eseguito a una temperatura compresa tra 620 e 680°C.

Con l'obiettivo di controllare l'influsso dei parametri del processo di ricottura sulla suscettibilità alla rottura dei materiali, le temperature dei trattamenti di ricottura sono state modificate e sono stati eseguiti test di microdurezza e sulle tensioni residue. In particolare, i risultati migliori sono stati ottenuti con un incremento della temperatura di ricottura di 20-40°C. Con questi parametri è stato riscontrato un aumento delle dimensioni del grano, l'indicatore del miglioramento della qualità di un prodotto sottoposto a ricottura, come mostra la Fig. 1.

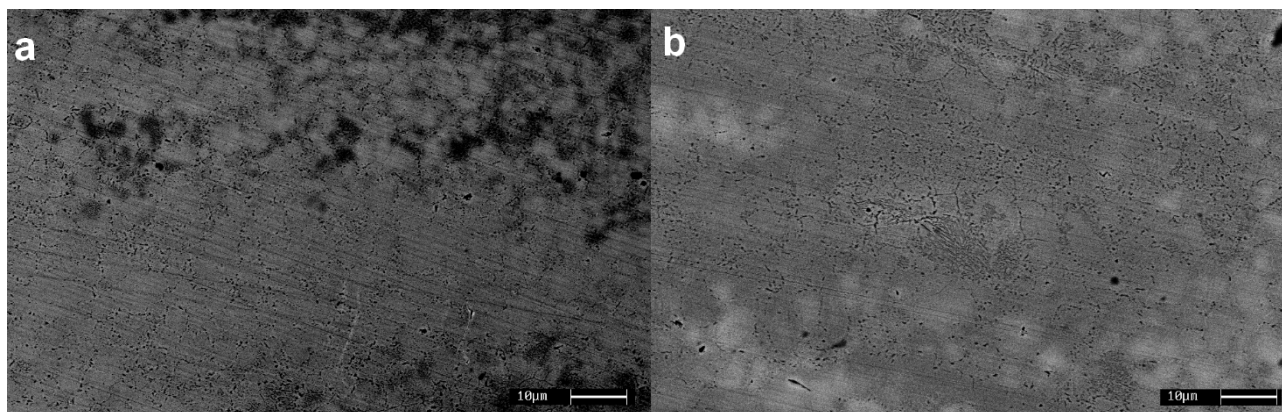


Fig. 1 - Osservazione SEM Microstruttura della lamiera in lega d'oro prodotta con il processo convenzionale (a) e con il processo ottimizzato (b)

La correlazione tra la tendenza alla fessurazione delle lamiere d'oro prodotte, durante la deformazione, e le tensioni residue generate dal processo specifico è riportata nella Tab. 1. Con l'ottimizzazione del processo, la durezza della lamiera d'oro diminuisce e si ottiene un miglioramento della lavorabilità del materiale. La variazione dei parametri di processo ha modificato la struttura del materiale e il suo comportamento.

Tab. 1 Valori di durezza e tensioni residue ottenuti con il processo di produzione standard e il processo di produzione ottimizzato per la lega in oro giallo da 10 Kt (lega a)

PROCESSO	TEST DI DUREZZA (PROCESSO STANDARD) [HV]	TEST DI DUREZZA (PROCESSO OTTIMIZZATO) [HV]	TENSIONI RESIDUE - σ (PROCESSO STANDARD) [MPA]	TENSIONI RESIDUE - σ (PROCESSO OTTIMIZZATO) [MPA]
AS-CAST	160 ± 10	160 ± 5	- 55 ± 5	- 63 ± 10
1° FASE DI LAMINAZIONE	270 ± 5	250 ± 5	58 ± 10	30 ± 2
RICOTTURA	170 ± 5	160 ± 5	- 28 ± 3	- 69 ± 7
2° FASE DI LAMINAZIONE	265 ± 10	215 ± 10	95 ± 8	70 ± 7
RICOTTURA	170 ± 5	165 ± 5	- 48 ± 6	- 62 ± 13
3° FASE DI LAMINAZIONE	255 ± 5	240 ± 5	83 ± 5	30 ± 5
RICOTTURA	170 ± 5	160 ± 5	57 ± 12	- 55 ± 8
PLACCATURA	170 ± 5	160 ± 5	-29 ± 9	- 32 ± 8
RICOTTURA	165 ± 5	150 ± 5	-51 ± 8	- 81 ± 7

Per analizzare le tensioni residue all'interno del materiale [4] è stata utilizzata la diffrattometria ai raggi x; per i risultati si veda la Tab.1. Come si può notare, passando dalle fasi di laminazione al processo di ricottura, cambia la natura delle tensioni sulla superficie del materiale. Inoltre, dopo l'ottimizzazione del processo, i risultati evidenziavano una diminuzione del valore delle tensioni di trazione superficiali, mentre le tensioni di compressione aumentavano. La variazione nella macrostruttura delle lamiere d'oro, prodotta con il processo ottimizzato, ha permesso di migliorare l'omogeneità del materiale e le sue proprietà. Sono state evitate rotture sotto il treno di laminazione, con una riduzione degli scarti di metallo.

Le lega d'oro giallo da 10 Kt, denominata lega "b", è stata sviluppata per evitare il comportamento magnetico indesiderato esibito dalle catene d'oro finite, con particolare attenzione alla lavorabilità delle lamiere. Come precedentemente indicato, è stato utilizzato un diverso affinatore di grano e la percentuale di Ag è stata ridotta. La Tab. 2 mostra i risultati ottenuti dai test di durezza e XRD eseguiti su questa lega con il precedente processo ottimizzato.

Tab. 2 Valori di durezza e tensioni residue ottenuti con il processo di produzione ottimizzato per la nuova lega in oro giallo da 10 Kt (lega b)

PROCESSO	TEST DI DUREZZA (PROCESSO OTTIMIZZATO) [HV]	TENSIONI RESIDUE – σ (PROCESSO OTTIMIZZATO) [MPA]
AS-CAST	130 ± 5	- 54 ± 10
1° FASE DI LAMINAZIONE	235 ± 10	29 ± 3
RICOTTURA	150 ± 5	- 83 ± 8
2° FASE DI LAMINAZIONE	210 ± 5	43 ± 4
RICOTTURA	140 ± 5	- 48 ± 7
3° FASE DI LAMINAZIONE	205 ± 5	14 ± 3
PLACCATURA	140 ± 5	- 48 ± 10
RICOTTURA	140 ± 5	- 90 ± 9

Il tenore di argento influisce sui fenomeni di precipitazione durante il trattamento di ricottura. Infatti, i risultati dei test eseguiti evidenziano una diminuzione della durezza e un conseguente miglioramento della lavorabilità delle lamiere d'oro. La migliore lavorabilità permette di evitare la ricottura finale prima del processo di placcatura e velocizza il processo di produzione. Dopo il processo di deformazione, passando dalla vecchia composizione con Co alla nuova con Ru, si nota una riduzione della tensione di trazione superficiale. La variazione della composizione della lega non ha influenzato solo la prima parte del processo di produzione, ma anche la creazione della lamiera a doppio strato saldata durante il processo di placcatura.

Modificando l'affinatore del grano, la qualità e l'omogeneità delle proprietà del materiale sono cambiate, poiché i due elementi possiedono un comportamento magnetico diverso. Infatti, osservando le linee di saldatura sulla superficie della lamiera in ferro, si può notare un maggior livello di uniformità e simmetria nel prodotto ottenuto con la lega d'oro "b" (Fig. 2a) rispetto all'altro realizzato con la lega d'oro "a" (Fig. 2b).

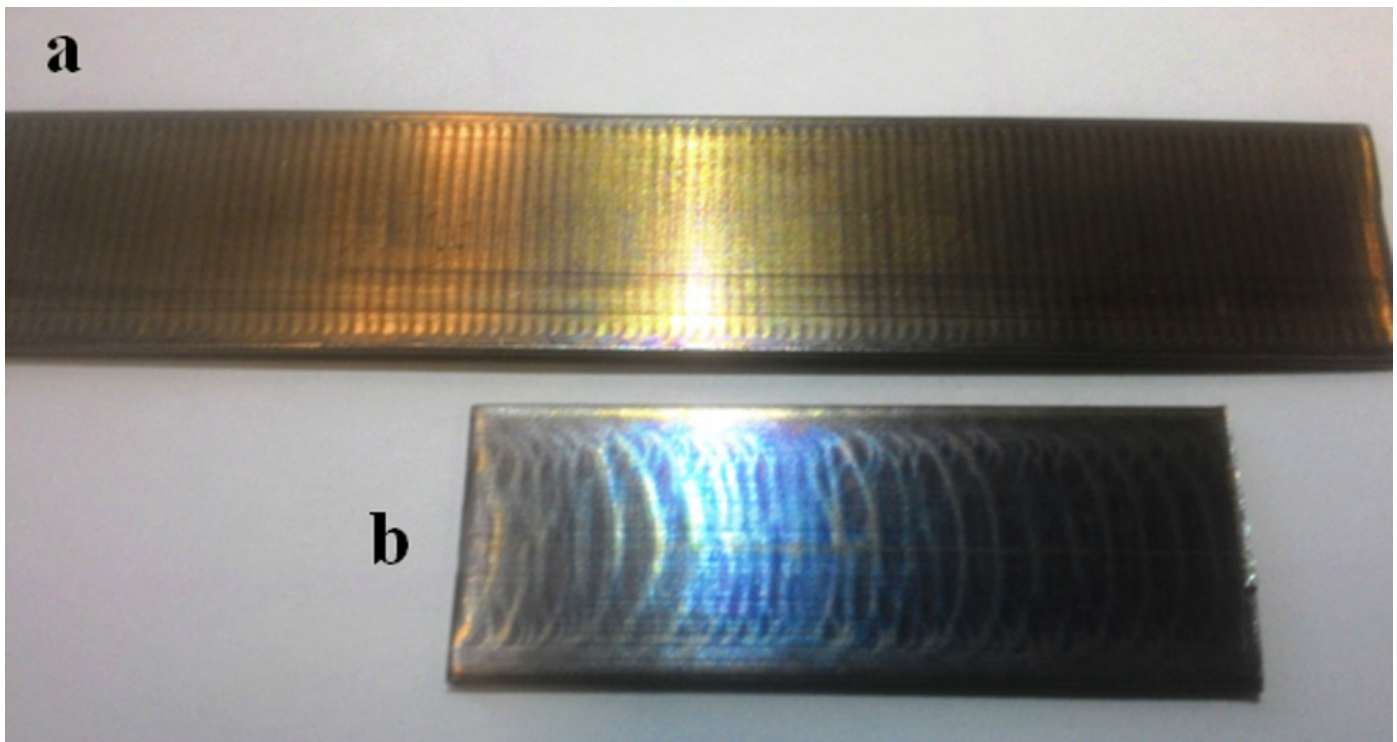


Fig. 2 – Particolare della superficie della lamiera di ferro. Linee di saldatura generate dal processo di placcatura utilizzando la lega d'oro contenente Ru (a), rispetto all'altra contenente Co (b), ottenute entrambe con il processo ottimizzato

Le microstrutture delle due leghe d'oro sono mostrate nella Fig.4. La lega d'oro "b" (Fig. 3a) esibisce un maggior livello di omogeneità nella distribuzione e nelle dimensioni del grano rispetto alla lega d'oro "a" (Fig.3b). Questa è la causa del diverso comportamento durante il processo di placcatura.

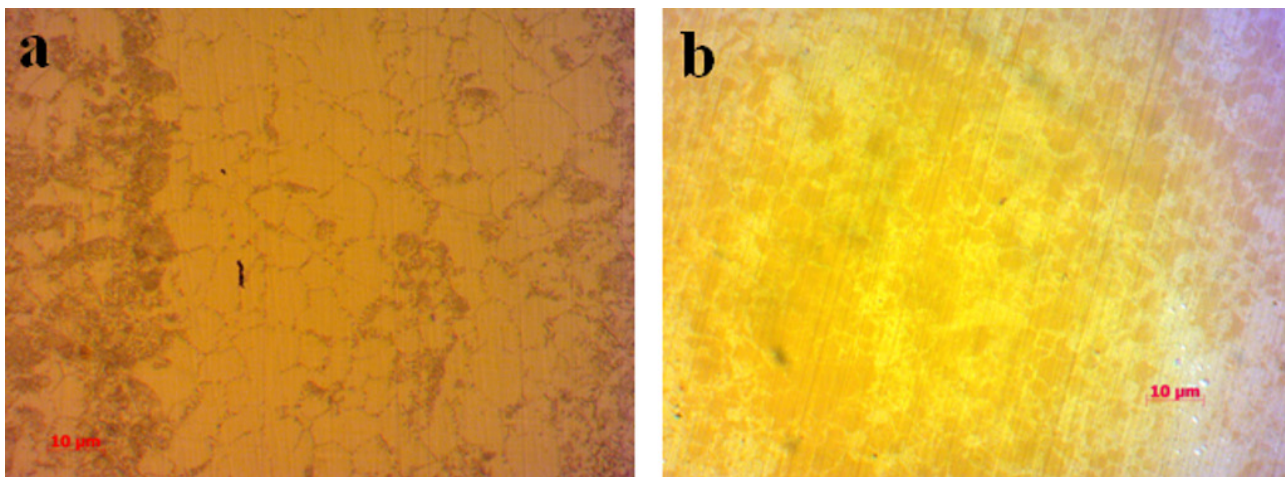


Fig. 3 - Osservazione OM Microstruttura della lamiera in lega d'oro, prodotta con il processo ottimizzato, per la lega in oro "b" (a) e la lega in oro "a" (b)

Inoltre, un'altra parte del lavoro si concentrava sull'analisi della resistenza alla corrosione delle leghe d'oro studiate. È stata utilizzata una soluzione al 10% di HCl per simulare l'ambiente del processo di svuotamento industriale.

Nel grafico 1 è riportato un confronto tra i campioni prodotti con i due diversi processi eseguiti, utilizzando la lega "a" contenente Co come affinatore del grano. Le proprietà di resistenza alla corrosione non cambiano, i diversi parametri utilizzati nel ciclo di produzione non influiscono sul comportamento alla corrosione del materiale. La differenza nelle tensioni residue, derivante dai due processi, era troppo bassa per produrre un effetto non trascurabile sulla resistenza alla corrosione [5].

Il cambiamento dell'affinatore del grano, passando dalla lega d'oro "a" alla lega d'oro "b", assicura il mantenimento dello stesso comportamento alla corrosione e della stessa qualità del prodotto semilavorato saldato. Il grafico 2 riporta le curve di polarizzazione ottenute per le due leghe prodotte con il processo di ottimizzazione dopo la placcatura.

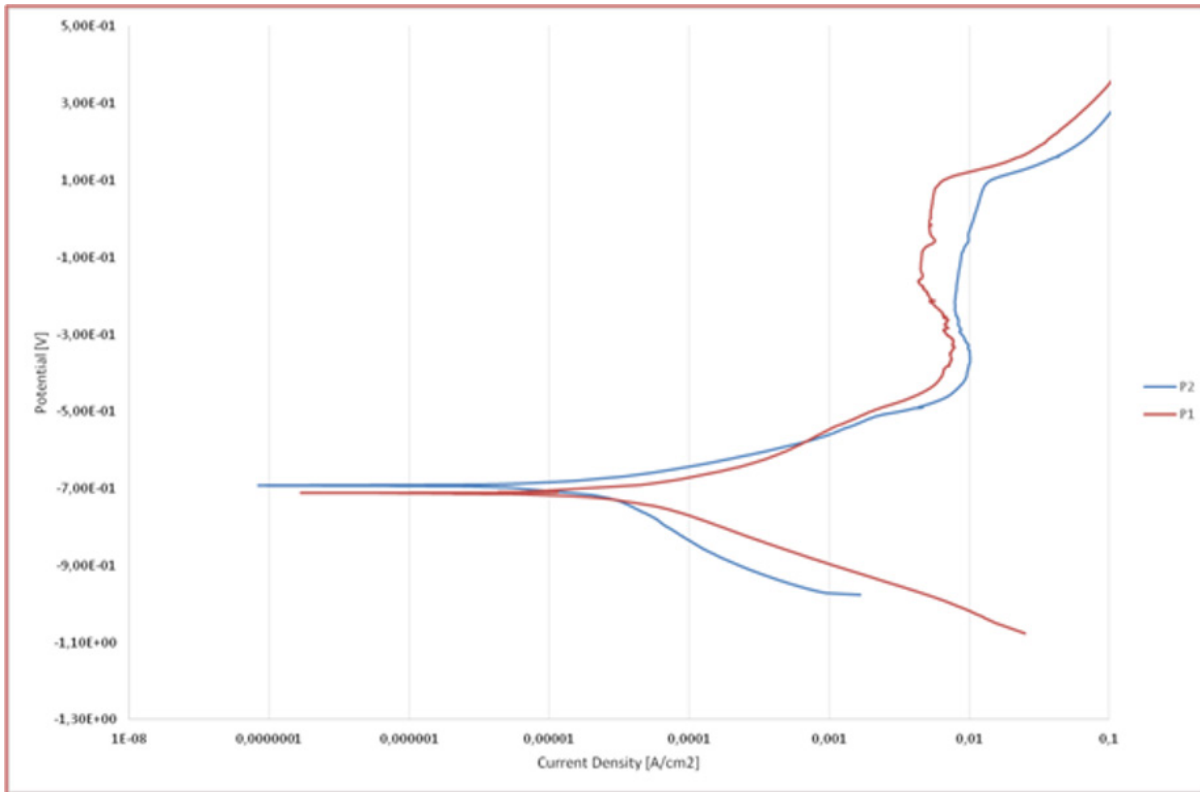


Grafico 1 – Risultati dei test di corrosione condotti sulla lamiera finita sottoposta a ricottura dopo il processo di placcatura, ottenuti con i due diversi processi di produzione. È stata analizzata la lega in oro contenente Co.

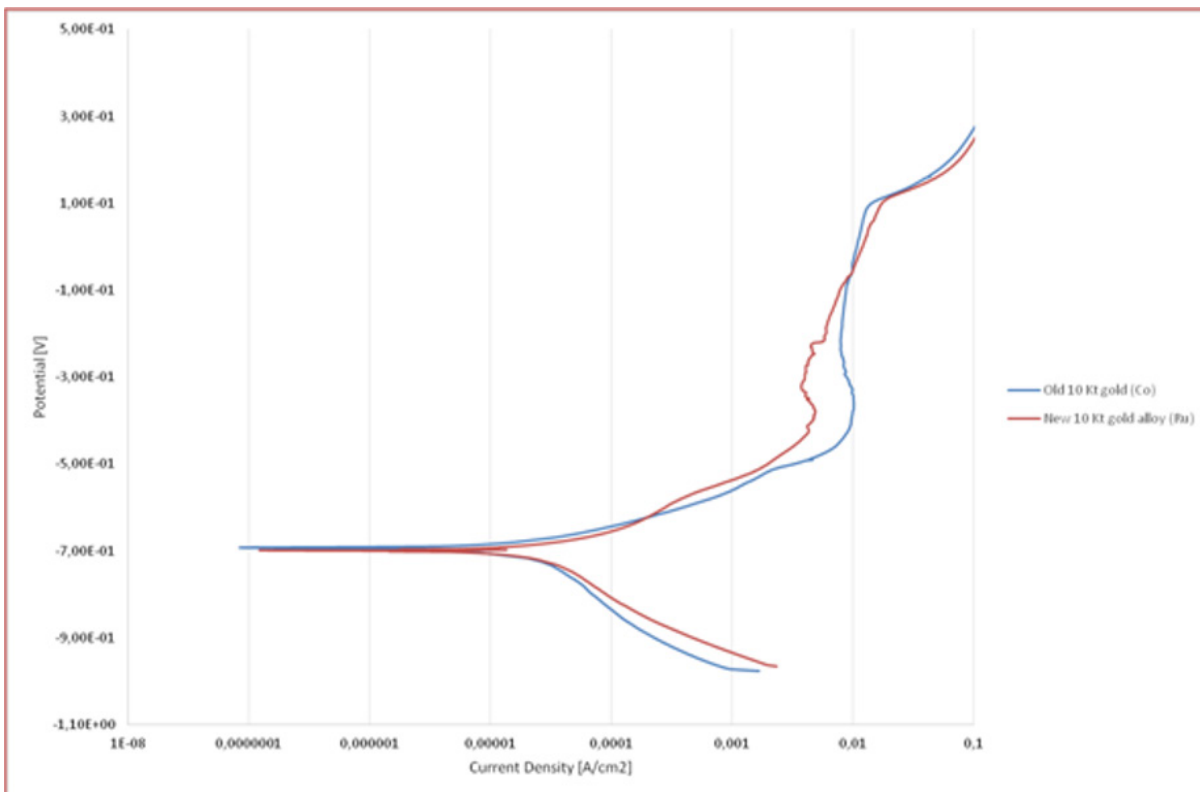


Grafico 2 - Test di polarizzazione potenziodinamica sulla lamiera finita sottoposta a ricottura dopo il processo di placcatura. Sono state testate le due diverse composizioni di leghe d'oro ottenute con il nuovo processo di produzione ottimizzato.

CONCLUSIONI

Il cambiamento dei parametri di produzione, con l'ottimizzazione del processo di ricottura, ha permesso di migliorare la qualità e l'efficienza del ciclo di produzione industriale. Ciò ha avuto ripercussioni sulla durezza, sulla duttilità, sulla lavorabilità e sull'omogeneità delle microstrutture delle leghe d'oro.

L'ottimizzazione del processo ha permesso di ridurre le tensioni residue generate sulla superficie del materiale e un incremento delle dimensioni del grano, un indicatore dell'idoneità dei trattamenti di ricottura. In questo modo aumenta la lavorabilità delle lamiere d'oro e si evitano fessurazioni durante il processo di deformazione.

Le proprietà di corrosione rimangono sostanzialmente le stesse. L'utilizzo di un diverso affinatore del grano nella lega ha prodotto una migliore omogeneità delle microstrutture e una migliore uniformità delle proprietà durante il ciclo di produzione, soprattutto nel processo di placcatura. Inoltre ha consentito di evitare il comportamento magnetico indesiderato delle catene finite. In questo caso, poi, le proprietà di resistenza alla corrosione non sono cambiate. Modificando l'affinatore del grano è stato possibile mantenere la stessa qualità del prodotto semilavorato dopo il processo di svuotamento.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Manufacturing karat gold machine chain, P. Taimsalu, Aurum, No. 15, 1983, 43-46.
- [2] Gold Usage, W. S. Rapson and T. Groenewald, Academic Press, London, 1978.
- [3] Hollow karat gold jewelry from strip and tube, P. Raw, Gold Technology, No. 35, Summer 2002, 3-10.
- [4] Residual Stress – Measurement by Diffraction and Interpretation. Materials Research and Engineering, I.C. Noyan and J.B. Cohen (1987), Springer-Verlag, New York Inc.
- [5] Effect of microstructure and residual stresses, generated from different annealing and deformation processes, on the corrosion and mechanical properties of gold welding alloy wires, C. Cason, L. Pezzato, M. Breda, F. Furlan, M. Dabalà, Gold Bulletin, December 2015, Volume 48, Issue 3-4, pp 135-145.

Grafici