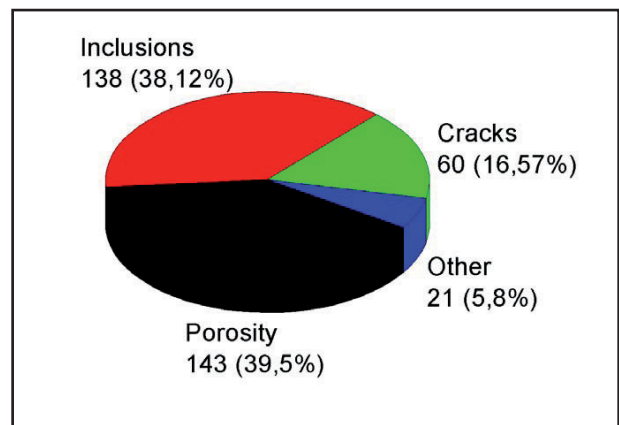


## Abstract

Nella comune pratica quotidiana l'orafo è continuamente alle prese con problematiche di ogni genere. Molto spesso ci si imbatte in difetti occasionali molto difficili da inquadrare correttamente. Questo comporta perdite di tempo e tentativi vani alla ricerca della giusta soluzione. Si è preso spunto dalla consistente mole di analisi in merito, raccolte in 10 anni di attività, per realizzare un lavoro che si concentrasse solo su quei difetti di difficile interpretazione con le comuni risorse presenti in un tipico laboratorio orafa, quali gli "hard spots". La nostra esperienza ci porta ad affermare che la definizione di "hard spots" identifica un difetto che pur presentando il medesimo aspetto (osservandolo ad occhio nudo o a piccoli ingrandimenti) è in realtà conseguenza di differenti cause. Sulla base di tali considerazioni si è realizzata una classificazione dettagliata delle varie famiglie di "hard spots" fornendo anche una serie di cause e di possibili soluzioni.

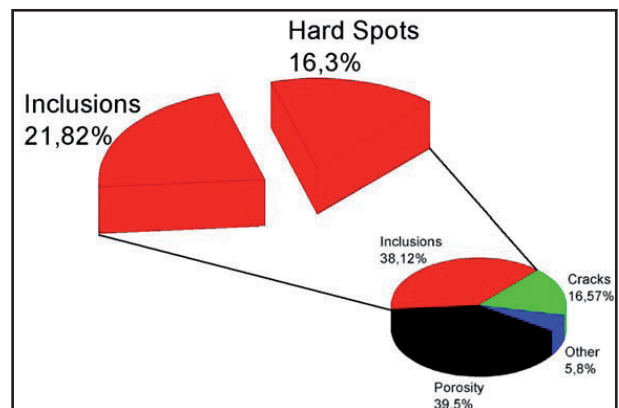
## Introduzione

Da quattro anni a questa parte, tramite l'ausilio di sistemi informatici, ci siamo dotati di un sistema che consenta un'analisi più semplice dei dati ottenuti da tutte le assistenze effettuate. Dalle statistiche abbiamo potuto notare come una percentuale dei problemi affrontati pari circa al 38% venisse descritto genericamente come un problema di inclusioni con eventuale "effetto cometa" (vedi Grafico 1).



**Grafico 1 - Distribuzione della tipologia dei difetti riscontrata dai clienti tra il 2004 ed il 2007**

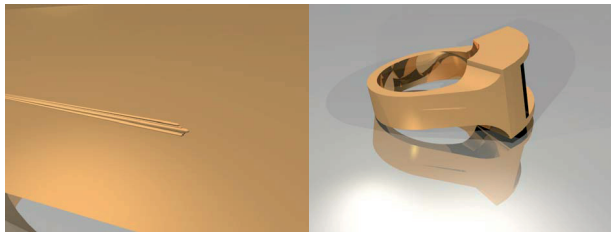
La percezione dell'occhio umano, però, o gli strumenti di uso comune in un laboratorio orafa difficilmente permettono un corretto inquadramento del problema. Difetti di natura diversa vengono spesso confusi come se fossero il medesimo difetto, o presentano sintomi del tutto simili. Ecco, dunque, come i difetti dovuti ad ossidazione vengano spesso confusi con porosità o come un "effetto cometa" debba essere ricondotto a due differenti categorie di difetto (vedi Grafico 2).



**Grafico 2 - Distribuzione reale dei difetti da "inclusioni" riscontrati tra il 2004 ed il 2007**

È in assoluto l'interpretazione di un "effetto cometa", però, quella che desta maggiori dubbi, come dimostrato dal fatto che esso viene correttamente inquadrato solo nella metà dei casi.

Questa tipologia di difetto nasconde in sé, infatti, tutta una serie di problematiche e di cause anche estremamente differenti tra loro. Come detto, con questa definizione viene descritto, più che altro un effetto finale che si presenta, ad occhio nudo o a bassi ingrandimenti, sempre nel medesimo modo, ovvero una parte della superficie in rilievo di elevata durezza con delle striature che partono da quel punto dovute all'impossibilità in fase di lucidatura di asportare la parte di metallo retrostante il "punto duro", arrecando dunque un notevole danno estetico all'oggetto prodotto impedendo la buona riuscita della finitura superficiale (vedi Figura 1).



**Figura 1 - Rappresentazione del problema dei "punti duri"**

L'effetto cometa" coinvolge uno spettro di possibili cause estremamente variegato. Può trattarsi infatti di problemi in fase di lucidatura, inclusioni di vario genere, problemi legati alle materie prime utilizzate, piuttosto che a problemi legati ad errori di utilizzo delle stesse, inquinamenti esterni, riutilizzo degli sfridi, etc... Certo, la conoscenza completa di tutto il ciclo produttivo può fornire elementi fondamentali per inquadrare correttamente il problema e di conseguenza la sua soluzione, ma nella maggior parte dei casi, allo stato attuale, in un laboratorio orafa non si dispone degli strumenti necessari ad evidenziare univocamente le cause del problema riscontrato. Per un'analisi definitiva ed esaustiva, infatti, è quasi sempre indispensabile l'ausilio di strumenti che consentano l'analisi sia visiva sia chimica ad elevati ingrandimenti. Una tecnica che sposa molto bene queste necessità è il microscopio elettronico a scansione accoppiato con un sistema di microanalisi EDAX. Questo sistema consente l'analisi chimica puntuale della zona interessata dal problema e fornisce dunque delle informazioni fondamentali (assieme alla morfologia del difetto riscontrata) per effettuare una diagnosi precisa. L'esperienza accumulata nell'utilizzo di questa tecnica ci ha suggerito l'idea di tale lavoro, redatto con lo scopo di sgombrare il campo da tutte le ambiguità che aleggiavano intorno a questo argomento, cercando di fornire un'analisi esaustiva e chiarificatrice di ciascuna sotto classe del problema. In secondo

luogo si intendeva fornire uno strumento pratico ulteriore (tramite una sorta di atlante dei "punti duri") che possa contribuire a orientarsi verso la corretta soluzione del problema in maniera più semplice ed immediata.

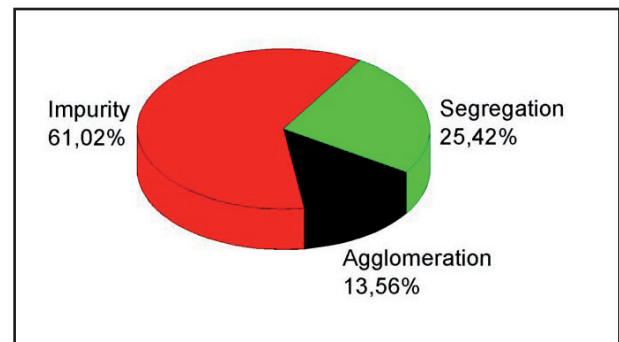
Una prima classificazione di tale problematica, può essere fatta distinguendo tra "punti duri" ed "inclusioni" (vedi Grafico 2).

Viene definito "punto duro" un agglomerato di origine metallica o intermetallica, mentre si definisce inclusione una particella di origine ceramica o comunque non-metallica.

Un'ulteriore suddivisione può essere fatta in base alla natura degli elementi che compongono tale agglomerato (vedi Grafico 3).

Si possono pertanto dividere i "punti duri" in:

- "punti duri" dovuti ad impurezze
- "punti duri" dovuti a fenomeni di segregazione
- "punti duri" dovuti a fenomeni di agglomerazione

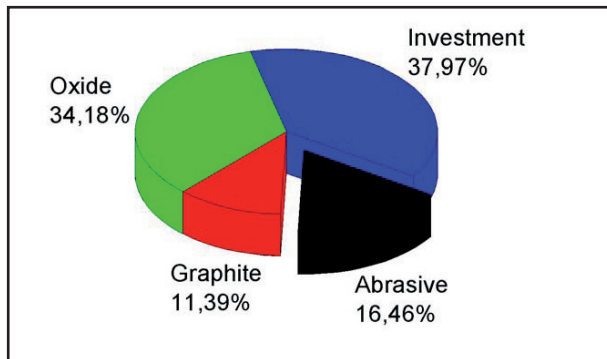


**Grafico 3 - Distribuzione dei problemi di "punti duri" in funzione della natura**

I "punti duri" dovuti a segregazione ed agglomerazione possono essere ricondotti ad elementi presenti nella materia prima, mentre, così come suggerito dal nome stesso, i "punti duri" dovuti ad impurezze sono da ricondursi ad elementi inquinanti, estranei od in ogni caso indesiderati rispetto alle materie prime. È interessante notare che più della metà dei "punti duri" ha origine da fenomeni di inquinamento

Le inclusioni possono essere distinte tra (vedi Grafico 4):

- inclusioni di abrasivi
- inclusioni di grafite
- inclusioni di ossidi
- inclusioni di refrattario



**Grafico 4 - Distribuzione dei problemi di inclusioni in funzione della natura**

Le inclusioni di refrattario riguardano i casi in cui sulla superficie degli oggetti venga rilevata la presenza di particelle di gesso usato per la produzione dei cilindri. Le inclusioni di grafite sono frutto di fenomeni di inglobamento di particelle di grafite provenienti da crogioli, filiere o agitatori. Si tratta di inclusioni di ossidi nel caso in cui il problema riscontrato sia da attribuirsi ad ossidi presenti in lega nella fase di colata, mentre le inclusioni di abrasivi raggruppano tutta una serie di problematiche correlate a difetti derivanti da un inadeguato accoppiamento materiale/abrasivo nelle fasi di finitura. Quest'ultime in particolare, vengono spesso confusi con "punti duri" propriamente detti.

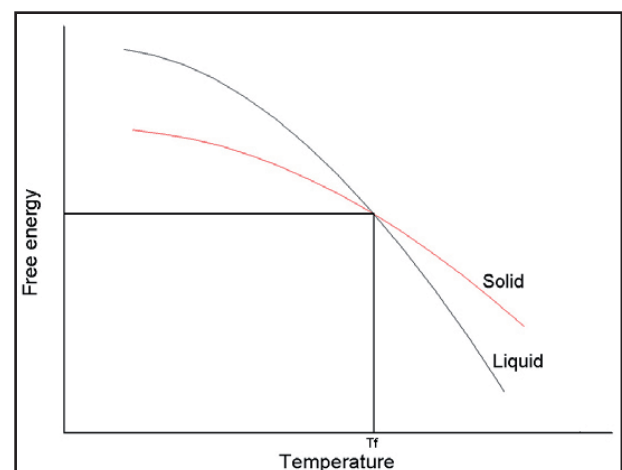
Queste discriminazioni preliminari forniscono solo un primo ordine di idee su come affrontare il problema, ed è pertanto necessario sviscerare maggiormente la questione affrontando ciascuna categoria separatamente. Prima di procedere però si ritiene opportuno chiarire un concetto che verrà utilizzato sovente, ovvero la definizione di composto intermetallico. Questa definizione risulta particolarmente importante dato che una buona parte dei "punti duri" è formata da composti intermetallici e la comprensione di cosa siano e del perché si formino può semplificare anche la comprensione più in generale del fenomeno dei "punti duri"

Dal punto di vista prettamente teorico, con il termine "composto intermetallico" viene indicato un insieme particolare di composti chimici che non rispettano le classiche regole della valenza e nemmeno la legge delle proporzioni multiple o di Dalton. Pertanto vengono anche definiti composti elettronici o composti non daltonici.

La formazione di composti intermetallici è descritta da una legge statistica elaborata dal chimico - metallurgico britannico William Hume-Rothery e in suo onore definita regola di Hume-Rothery: In pratica si tratta di composti con composizione chimica ben precisa (ad esempio  $\text{Ir}_4\text{Si}_5$ ,  $\text{Ir}_3\text{Si}_4$ ,  $\text{OsSi}_2$ , etc.)

La giustificazione dell'esistenza naturale dei composti intermetallici deriva da calcoli di chimica quantistica, che hanno dimostrato che a tali strutture competono minimi di energia potenziale e quindi dei massimi di probabilità rispetto ad altre distribuzioni atomiche teoricamente prevedibili.

Quest'ultima risulta essere una frase chiave: i composti intermetallici hanno elevatissime probabilità di formarsi. Di conseguenza, non appena le condizioni chimico - fisiche rendono possibile la formazione di tali composti si ha quasi la certezza del loro manifestarsi. La teoria alla base di quanto affermato, trattandosi di chimica quantistica, sarebbe troppo lunga ed impegnativa e non porterebbe alcun beneficio alla trattazione, ma si ritiene utile usare un'analogia per chiarire meglio questo concetto. Si prenda come esempio il fenomeno della solidificazione. Esso è guidato da precise leggi termodinamiche che coinvolgono anche un parametro definito Energia libera. L'Energia libera è una funzione di stato della materia, ovvero è capace di definire univocamente lo stato di un sistema in funzione di sole due variabili, in questo caso rappresentata da pressione e temperatura. Considerato che la maggior parte delle lavorazioni avviene a pressione atmosferica, possiamo anche ridurre le variabili ad una sola considerando la pressione costante e pari ad 1 atm. L'Energia libera rappresenta, perciò, in questa situazione l'ammontare di energia presente nella materia ad una determinata temperatura. L'energia è funzione sia della materia ma anche dello stato in cui esso si trova. L'oro, ad esempio, ha differenti energie, tra cui una riferita allo stato solido ed una riferita allo stato liquido, ma trattandosi in entrambi i casi di funzioni di stato saranno funzione della variabile temperatura. È dunque possibile disegnare in un grafico l'andamento dell'energia libera associata all'oro solido e dell'energia associata all'oro liquido in funzione della temperatura (vedi Grafico 5).



**Grafico 5 - Andamento energia libera in funzione della temperatura**

Ogni elemento in natura ha la tendenza a minimizzare la propria Energia libera. Questo concetto vale a partire dagli atomi per finire con qualunque stato fisico della materia. Deve perciò essere applicato anche al nostro caso. L'oro tenderà ad avere sempre la minore energia possibile. Questa è dunque la legge che guida i cambiamenti di fase, ma in generale qualunque tipo di trasformazione sia chimica che fisica.

Ad una temperatura inferiore a  $T_f$  l'oro allo stato liquido avrebbe un'energia libera superiore rispetto all'energia dello stato solido. Pertanto ad una temperatura  $T < T_f$  l'oro, avendo un numero maggiori di probabilità di trovarsi in uno stato a cui compete una minore energia, normalmente verrà rinvenuto allo stato solido. È importante però sottolineare che si parla sempre di probabilità. Tant'è vero che a temperature appena inferiori di  $T_f$  ( $T \sim T_f$ ) è ancora possibile trovare Au liquido visto che la differenza di energia tra i due stati non è così ampia e di conseguenza le probabilità di esistenza dei due stati non si discostano più di tanto (non per nulla è necessario sempre un certo grado di sottoraffreddamento affinché vi sia solidificazione). A temperature  $T \ll T_f$ , invece, la differenza di energia tra stato solido e stato liquido è così ampia da non lasciar adito a dubbi, vista la differente probabilità di esistenza dei due stati, da poter quasi parlare di certezza matematica. Trasportando il concetto di energie e probabilità ai composti intermetallici il passo è breve. Non si parla più di probabilità di trovare un composto allo stato solido o liquido, bensì di probabilità che esso si organizzi (allo stato solido) in maniere diverse. La differenza di energia di un composto intermetallico ed una fase normale è così ampia da poter quasi essere certi che in determinate condizioni tale composto si formerà.

Di seguito procederemo con il distinguere quali sono tutte quelle situazioni a rischio e ad identificare le relative conseguenze.

## “Punti duri” dovuti ad impurezze

### Introduzione

Si definisce impurezza un composto od un elemento della stessa natura della lega, la cui presenza nel materiale non è prevista o desiderata. Vi possono essere due differenti fonti che comportano la contaminazione del materiale:

- inquinamento derivante dalla materia prima
- inquinamenti durante il processo produttivo.

Le impurezze derivanti dalla materia prima sono in assoluto la categoria di inquinamento da cui è più difficile mettersi al riparo dato che per quanto riguarda l'approvvigionamento ci si deve in ogni caso affidare a fornitori esterni. A mag-

gior ragione è perciò indispensabile scegliere fornitori affidabili e certificati. Trattandosi di leghe è sicuramente consigliabile prestare particolare attenzione alla purezza dell'elemento preponderante nel materiale (Au o Ag nel nostro caso), pur non trascurando il rimanente, sia esso composto da madre lega o (a maggior ragione) da elementi puri.

## Processi di affinazione dell' oro

### Introduzione

L'oro è un elemento appartenente al Gruppo IB della tavola periodica (come Ag e Cu) e presenta uno stato di configurazione elettronica molto simile ai gruppi adiacenti (vedi Figura 2). Questo è uno dei motivi per cui questo elemento presenta un'affinità chimico - fisica con tutti gli elementi della famiglia dei Platinoidi. Tutti questi elementi sono comunemente utilizzati nelle leghe di metalli preziosi per svariati scopi e di conseguenza si trovano legati all'oro nel materiale che subisca un processo di affinazione. Alcuni di questi vengono inoltre rinvenuti in minerali tipicamente associati all'estrazione dell'oro quali Pirite ( $FeS_2$ ), Calcopirite ( $CuFeS_2$ ), Galena ( $PbS$ ), Sfalerite ( $Zn,FeS$ ), Arsenopirite ( $FeAsS$ )

26 2,3 AB iron 7,86 3000 <b>Fe</b> 1536 55,847	27 2,3 AB cobalt 8,9 2900 <b>Co</b> 1495 58,9332	28 2,3 Bw nickel 8,9 2730 <b>Ni</b> 1453 58,70	29 1,2 Bw copper 8,96 2595 <b>Cu</b> 1083 63,546
1,26 7,43 1,8	1,25 7,88 1,8	1,25 7,67 1,8	1,28 7,72 1,9
44 2,3,4,6,8 Aw ruthenium 12,2 4900 <b>Ru</b> 1966 101,07	45 2,3,4 AB rhodium 12,4 4500 <b>Rh</b> 1966 102,9055	46 2,4 Bw palladium 12,0 3980 <b>Pd</b> 1552 106,4	47 1 AB silver 10,5 2210 <b>Ag</b> 960,8 107,868
1,34 7,28 2,2	1,34 7,46 2,2	1,37 8,33 2,2	1,44 7,57 1,9
76 2,3,4,6,8 Aw osmium 22,6 5500 <b>Os</b> 3000 190,2	77 2,3,4,6 Bw iridium 22,5 5000 <b>Ir</b> 2454 192,22	78 2,4 Bw platinum 21,4 4530 <b>Pt</b> 1769 195,09	79 1,3 AB gold 19,3 2970 <b>Au</b> 1063 196,9665
1,35 8,7 2,2	1,36 9,1 2,2	1,39 8,96 2,2	1,36 9,22 2,4

Figura 2 - Estratto della tavola periodica degli elementi

I processi per l'affinazione delle leghe d'oro sono sostanzialmente cinque:

- inquantazione
- processo con Acqua Regia
- processo Miller
- processo elettrolitico
- processo con cella Fizzer

Si procederà ora con una breve descrizione di questo metodi per poterne capire potenzialità e limiti.

### Inquantazione

Questo metodo presuppone una prima fase in cui gli scarti d'oro vengono fusi assieme a rame e/o

argento. Questo step è necessario per ottenere una lega che contenga un quantitativo di oro inferiore al 25% (da cui il termine inquartazione). La lega ottenuta sarà a questo punto solubile in acido nitrico (HNO<sub>3</sub>), che verrà dunque utilizzato per sciogliere il materiale. Sul fondo del recipiente utilizzato per la dissoluzione si depositerà uno strato di precipitato insolubile formato sostanzialmente da oro anche se non necessariamente puro. Sarà pertanto necessaria un'ulteriore affinazione. In pratica il processo di inquartazione risulta essere una fase preliminare al processo di affinazione vera e propria che avverrà poi tramite acqua regia.

### **Processo con Aqua Regia**

Il processo con Acqua Regia può produrre potenzialmente oro di purezza fino al 99,99%. Si basa sostanzialmente sull'utilizzo di Acqua Regia (miscela di acido cloridrico e acido nitrico in rapporto 4,5:1) capace di ossidare l'oro, scioglierlo come ossido ed infine trasformarlo in cloruro d'oro (solubile). Una delle principali limitazioni di questo metodo è che il materiale di partenza deve avere un tenore di Ag inferiore al 10% per evitare che quest'ultimo blocchi la reazione di dissoluzione dell'oro, motivo per cui viene anteposta la fase di inquartazione. Il processo di inquartazione fornisce come risultato una graniglia di lega d'oro a basso tenore di Ag. Questa graniglia viene disciolta con una serie di aggiunte successive di acqua regia. Si applica questa soluzione per fare in modo di avere sempre solo un piccolo eccesso di acido, senza lasciare residui d'oro indisciolti. Si otterrà dunque una soluzione di colore giallo-verde che conterrà in sospensione un residuo di cloruri di argento, materiali non metallici, e PGM. In realtà questa fase risulta essere molto critica. Non sempre infatti si riesce a separare completamente oro e PGM a causa dell'elevata affinità che questi elementi presentano. Il metodo risulta inoltre essere particolarmente influenzato dall'abilità, esperienza e perizia dell'operatore.

Il processo prosegue con il filtraggio della soluzione per separare il liquido (contenente Au) dall'insoluto. A questo punto l'oro sarà estratto dalla soluzione mediante una riduzione chimica selettiva, tramite l'utilizzo di opportuni reattivi riducenti quali: solfato ferroso, acido ossalico, idrazina, formaldeide, etc. L'oro inizierà a precipitare in soluzione e si dovrà pertanto attendere il completamento della reazione prima di poter finalmente filtrare una graniglia composta di oro puro.

### **Processo Miller**

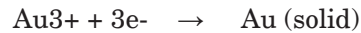
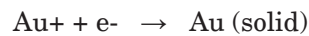
Il processo Miller è un metodo datato (risale al 1867), semplice, pericoloso e che consente il raggiungimento di risultati solo discreti. È infatti possibile raggiungere purezze pari al 99,5%

Il metodo consiste di iniettare del cloro gassoso

in un bagno fuso di lega d'oro. In questo modo risulta possibile eliminare dalla lega nella scoria, sottoforma di cloruri, i metalli non preziosi e l'argento. Questo metodo, inoltre, non consente la separazione tra Au e PGM.

### **Processo elettrolitico**

Anche questo metodo risulta essere molto datato (è stato messo a punto nel 1863), ma rappresenta ancora la migliore soluzione dal punto di vista della qualità del prodotto finale. È infatti l'unico metodo che garantisca la completa separazione tra Au e PGM. Esso comporta una dissoluzione elettrolitica che consiste nell'applicazione di una differenza di potenziale ad una cella galvanica. In questo modo si favorisce la separazione dell'oro dagli altri elementi attraverso la semireazione di riduzione riportata di seguito:



La reazione avverrà in modo tale da dissolvere un anodo composto di oro impuro in un elettrolita contenente acido cloridrico e la successiva deposizione sul catodo di oro con purezza pari al 99,99%

L'argento ed i PGM si separano come fanghi, mentre i metalli non preziosi rimangono in soluzione. Questo metodo risulta ampiamente utilizzato solo nella raffinazione dell'oro primario, ovvero quello estratto dal minerale. Viene raramente utilizzato per la raffinazione su piccola scala principalmente per motivi economici

In primo luogo l'immobilizzo dell'oro utilizzato nell'elettrolita e negli elettrodi rappresenta un fattore di rischio economico estremamente elevato. In secondo luogo, nel caso si debbano affinare normali scarti e rifiuti di produzione, prima di procedere con questo metodo è necessario un trattamento di affinazione preliminare, che consenta inoltre la produzione di anodi in lega d'oro.

### **Processo con cella Fizzer**

Questo metodo risulta essere una variante del processo elettrolitico. La cella elettrolitica viene divisa da una membrana semipermeabile che consente di separare la zona anodica da quella catodica. Così facendo il cloruro d'oro rimane nell'elettrolita non riuscendo a raggiungere e a depositarsi sul catodo. Il metodo prevede di utilizzare come anodo leghe d'oro contenenti una percentuale d'argento vicina al 10%. In questo modo è possibile ottenere una soluzione di oro e di metalli non preziosi mentre si osserva precipitazione di cloruri di argento (insolubile). La soluzione viene quindi filtrata e l'oro viene fatto precipitare tramite i medesimi reagenti utilizzati nel processo con acqua regia.

## Affinazione dell'oro – Considerazioni

Come accennato in precedenza il processo elettrolitico non viene impiegato in maniera diffusa, principalmente per motivi economici. Questo rappresenta una labilità non indifferente. Si è già accennato al fatto che dal punto di vista teorico anche con i processi per via chimica è possibile affinare Au fino ad una purezza pari a 99.99%. Questi processi però contengono una serie di variabili molto più ampia rispetto ai sistemi elettrolitici. Troppi di questi parametri sono affidati ad esperienza, abilità, coscienziosità dell'operatore. Il risultato di un processo di affinazione chimica può dunque passare da ottimo a scadente in maniera, forse, troppo incontrollata. Un altro punto di labilità è dato anche dall'analisi della materia prima e dalla conseguente marchiatura

Com'è noto sul mercato si può acquistare Au puro a differenti gradi di purezza, come definiti dalla norma ASTM B562 – 95 (2005):

- Grado 99.5 – Oro con purezza minima pari a 99.5 ‰
- Grado 99.95 – Oro con purezza minima pari a 99.95 ‰
- Grado 99.99 – Oro con purezza minima pari a 99.99 ‰
- Grado 99.995 – Oro con purezza minima pari a 99.995 ‰

Si tratta di una norma internazionale che però non vincola un produttore, dato che questi può scegliere se fornire oro puro seguendo questa norma o meno. Esistono infatti anche purezze intermedie come ad esempio 99.6, 99.7 etc.

Entrando nello specifico della norma, essa specifica che per poter definire il grado dell'oro è necessario garantire una quantità minima di oro ed inoltre accertarsi che alcuni elementi siano al di sotto di limiti ben specifici riportati nella seguente tabella (vedi Tabella 1 - Requisiti chimici specificati da ASTM B 562 – 95 (2005)):

Elementi	Concentrazione, %			
	Grado 99.5	Grado 99.95	Grado 99.99	Grado 99.995
Au, min	99.5	/	/	/
Au, min (per differenza)	/	99.95	99.99	99.995
Ag+Cu, max	/	0.04	/	/
Ag, max	/	0.035	0.009	0.001
Cu, max	/	0.02	0.005	0.001
Pd, max	/	0.02	0.005	0.001
Fe, max	/	0.05	0.002	0.001
Pb, max	/	0.05	0.002	0.001
Si, max	/	/	0.005	0.001
Mg, max	/	/	0.003	0.001
As, max	/	/	0.003	/
Bi, max	/	/	0.002	0.001

Sn, max	/	/	0.001	0.001
Cr, max	/	/	0.0003	0.0003
Ni, max	/	/	0.0003	/
Mn, max	/	/	0.0003	0.0003

**Tabella 1 - Requisiti chimici specificati da ASTM B 562 – 95 (2005)**

Come si può notare per poter marciare dell'Au come 99.5 è necessario garantire solo la percentuale di oro, il rimanente 0.5% può essere costituito di qualsivoglia elemento. I rimanenti tre gradi hanno restrizioni anche per altri elementi, tra i quali però non figurano elementi estremamente pericolosi per la formazione di “punti duri” come, Os, Ir, Ru, Re. Anche il fatto, dunque, che un produttore si rifaccia a questa normativa non è in alcun modo indice di sicurezza che la materia prima sia esente da elementi appartenenti ai PGM.

Il metodo di analisi rimane inoltre a discrezione del fornitore. Una prima soluzione è quella di eseguire una coppellazione per ricavare il titolo dell'oro. Con una normale coppellazione non si distinguono però Au e PGM. Il titolo calcolato va pertanto corretto. Bisognerebbe dunque procedere sciogliendo il campione sottoposto a coppellazione in acqua regia. Il residuo indisciolto è composto da elementi PGM. Pesando il residuo si riesce dunque a risalire al titolo reale e a calcolare a quando ammonta la percentuale complessiva dei platinoidi presenti in lega. Si tratta anche in questo caso di un metodo abbastanza instabile. Anche qui perizia ed esperienza contano una parte rilevante, oltre al fatto che si riesce a compiere solamente un'analisi semi-quantitativa.

La seconda opzione è quella di affidarsi a sistemi di analisi estremamente sensibili alle impurezze, come ad esempio ICP-OES. L'analisi viene fatta solamente sulle impurezze e la percentuale d'oro calcolata per differenza. In questo caso si ottengono sicuramente risultati più affidabili. La controindicazione è anche in questo caso rappresentata da un lievitare dei costi.

Rimane tuttavia il problema legislativo. Non c'è infatti niente che possa garantire che l'Au puro sia esente da elementi della famiglia dei platinoidi. Sono dunque questi i motivi che dovrebbero spingere a scegliere fornitori affidabili. I migliori fornitori infatti integrano innanzitutto la norma ASTM con metodiche interne che ampliano lo spettro di elementi controllati, ed in secondo luogo utilizzano metodi di analisi avanzati su Au affinato mediante processi elettrolitici.

## Qualità delle altre materie prime

Ovviamente l'attenzione per la qualità delle materie prime non può limitarsi solo al componente primario della lega (Au nella fattispecie), bensì anche agli altri el-

ementi. Anche in questo caso, dovendo affidarsi a terzi, è opportuno scegliere con cura il fornitore. Questo aspetto in linea teorica è meno critico. Gli elementi in minoranza (Cu, Ni, Zn) non presentano infatti le stesse problematiche dell'oro per quanto riguarda i problemi di affinazione. Il fatto che siano elementi ampiamente utilizzati da tutta l'industria mondiale ne assicura la disponibilità anche ad elevatissimi gradi di purezza ottenuta tramite processi elettrolitici. C'è inoltre da sottolineare come l'eventuale presenza di inquinanti, vista la bassa concentrazione di tali elementi in lega possa venire ulteriormente diluita. Ciononostante è sempre estremamente importante fare riferimento a fornitori fidati, dato che anche minime tracce di inquinante possono compromettere drasticamente il risultato. Con fornitore fidato si intende una ditta che esegua accurati controlli di qualità sia sulla materia prima, sia sul prodotto in uscita, utilizzando tecniche di analisi in grado di rilevare anche tracce minime di elementi inquinanti. Sulla base di queste premesse si potrebbe quasi concludere che sarebbe molto più pericoloso per un laboratorio orafo acquistare autonomamente tutti gli elementi necessari per la produzione delle proprie leghe. Nella maggior parte dei casi infatti un produttore di oreficeria non è attrezzato (né risulta economicamente vantaggioso attrezzarsi) di tutti gli strumenti necessari per un accurato controllo di qualità sui prodotti in ingresso, con il rischio dunque di incorrere in problemi in fase di produzione di difficile tracciabilità, considerato anche il gran numero di elementi in lega.

Una volta accertatisi della qualità delle materie prime altrettanta attenzione deve essere posta in fase di produzione. Si tratta infatti di un'ulteriore fonte di potenziali contaminazioni. Molteplici possono essere le cause, riconducibili a:

- utilizzo dei medesimi crogioli, agitatori, o più in generale utensili per leghe di diverso tipo
- mancata inerzia chimica dei materiali a contatto con il metallo fuso
- riutilizzo indiscriminato di sfridi potenzialmente inquinati

Si procederà ora con l'analizzare in dettaglio i vari casi.

### “Punti duri” generati da inquinamento derivante dalla materia prima

Il 100% dei “punti duri”, finora analizzati, dovuti ad inquinamento della materia prima è da attribuirsi ad impurezze presenti nel costituente principale della lega, in particolar modo Au. I motivi di ciò sono da ricondursi a quanto affermato in precedenza, ovvero alla difficoltà di separare questo elemento dagli altri ad esso contigui nella tavola periodica e considerazioni di natura economica.

I fattori che accomunano tutti i tipi “punti duri” dovuti ad inquinamento della materia prima sono due:

- comparsa del problema anche a seguito di fusioni che utilizzino solo metallo di prima fusione
- trasversalità del problema (comparsa del problema con leghe di tipo diverso)

Essi possono essere distinti in funzione del tipo di elementi di cui sono composti.

#### “Punti duri” generati da Osmio

L'osmio è in assoluto l'elemento più caratteristico dell'inquinamento dell'Au, o perlomeno dei suoi effetti. Quasi la totalità dei casi in cui si è riscontrato un problema di inquinamento dovuto alla materia prima, infatti, l'Os era tra gli elementi riscontrati. La morfologia di “punti duri” risultanti da un inquinamento di Osmio è altrettanto tipica. Si tratta di agglomerati:

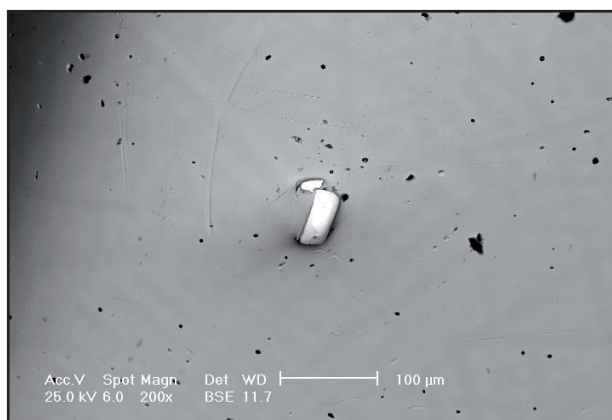
- di forma decisamente regolare e squadrata
- abbastanza isolati gli uni dagli altri
- di dimensioni notevoli (tipicamente circa 50  $\mu\text{m}$ )
- principalmente di natura intermetallica o composti da Os ed altri platinoidi o elementi contigui nella tavola periodica

Tutte le precedenti caratteristiche si manifestano ogni volta vi è la presenza di Os. Anche se la composizione chimica del difetto comprende altri elementi (Re, Fe, o altri) non si sono notate differenze nella morfologia e disposizione del “punto duro”. Per essere maggiormente precisi bisognerebbe probabilmente riferirsi inoltre ad un sistema ternario composto da Os-Ir-Ru dato che, in caso di inquinamento dovuto alla materia prima, questi tre elementi vengono quasi sempre rilevati in concomitanza. Sembra dunque che questo composto ternario sia un elemento che svolga un ruolo predominante nella formazione degli agglomerati, declinando sempre nel medesimo modo tutte le varie possibili combinazioni con altri elementi anche non appartenenti al gruppo dei platinoidi. Questo fatto può risultare evidente analizzando la seguente serie di casi pratici

#### “Caso” #1

Nell'esempio in esame si è riscontrato un problema di “punti duri” su una lega d'oro giallo 10 ct a seguito di un processo di microfusione senza pietre. La madrelega utilizzata conteneva Ag, Cu, Zn, Si.

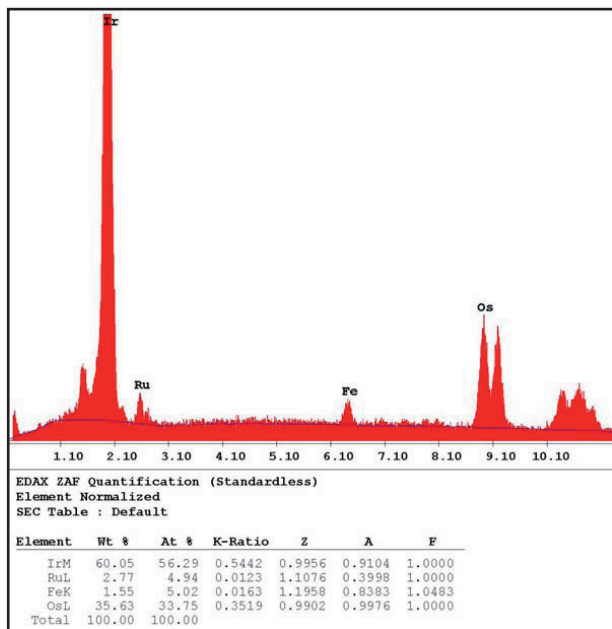
Le analisi effettuate sul pezzo hanno evidenziato la presenza di inclusioni di notevoli dimensioni disposte casualmente su tutta la superficie. Questi agglomerati presentavano una forma decisamente squadrata come è possibile apprezzare nelle figure seguenti (vedi Figura 3)



**Figura 3 - Immagine al microscopio elettronico del difetto**

Una microanalisi effettuata sul difetto ha evidenziato come questa particelle fossero formate da Os, Fe, Ir, Ru (vedi Figura 4).

Nessuno di questi elementi risultava essere presente nella madrelega, ed inoltre gli elementi responsabili del fenomeno risultavano essere quelli tipici di un inquinamento proveniente dal metallo prezioso, pertanto l'attenzione è stata rivolta sulla qualità dell'oro impiegato. Ulteriori indagini hanno confermato l'utilizzo di oro con una purezza pari a 99.95%.



**Figura 4 - Microanalisi effettuata sul difetto**

Questo caso dunque dimostra come sia estremamente importante acquistare sempre oro con una purezza pari a 99.99%. Anche lo 0.05% di impurezze, infatti, può risultare fatale per quanto riguarda il risultato finale della produzione. Potrebbe anche sembrare una percentuale da ritenersi del tutto ininfluente, quando invece possono essere sufficienti anche quantitativi di inquinanti inferiori di un ordine di grandezza per causare questo

tipo di problema.

Ove invece gli inquinanti siano presenti in percentuali decisamente elevate il problema può evidenziarsi molto bene anche ad occhio nudo come è il caso dell'esempio seguente

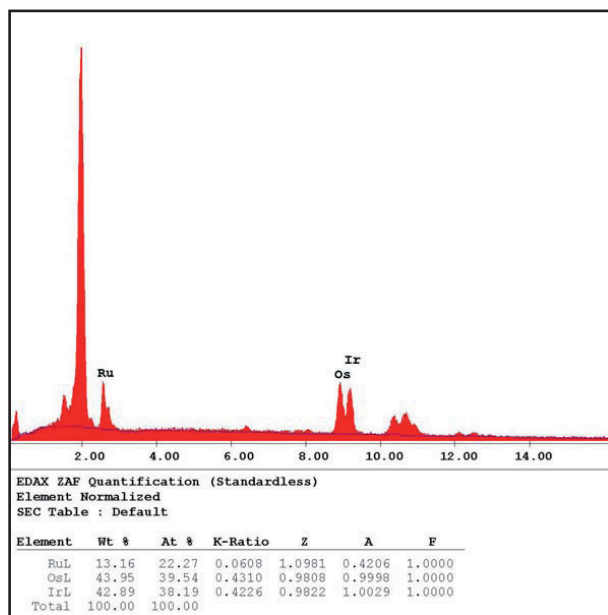
### “Caso” #2

In questo caso il problema riguardava una lega d'oro bianco 18 ct utilizzata in processi di micro-fusione senza pietre. La madrelega utilizzata conteneva Cu, Ni, Zn, Si. Tutti i pezzi del cilindro presentavano evidenti escrescenze visibili anche ad occhio nudo, come si può vedere in Figura 5.



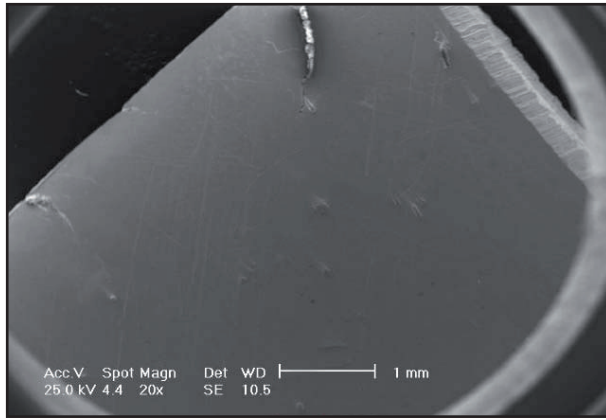
**Figura 5 - Aspetto del pezzo dopo finitura superficiale**

Anche in questo caso le analisi effettuate con l'ausilio del microscopio elettronico hanno rilevato la presenza di “punti duri” (vedi Figura 7, Figura 8, Figura 9, Figura 10) formati prevalentemente da elementi non previsti dalla composizione nominale della lega come Os, Ru, Ir (vedi Figura 6). Le analisi effettuate sulla madrelega escludevano la possibilità che fosse questa la provenienza dell'inquinamento in esame. Dato che il problema si presentava anche con fusioni effettuate utilizzando materiale completamente nuovo, l'unico indiziato rimaneva l'oro.

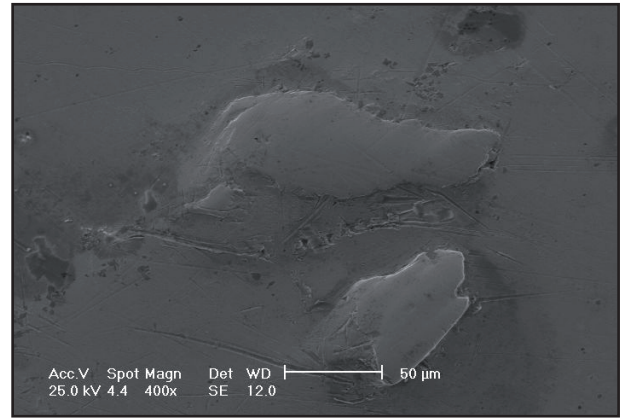


**Figura 6 - Microanalisi effettuata sul difetto**

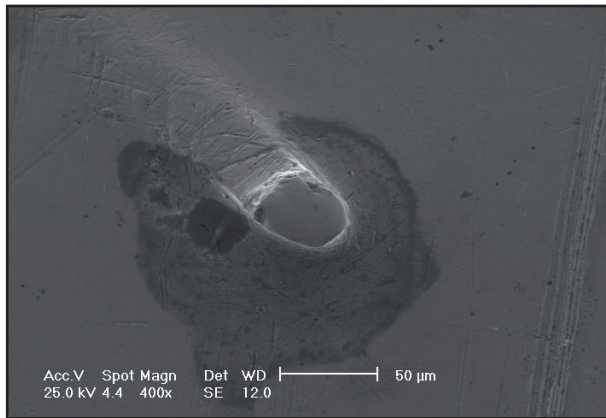




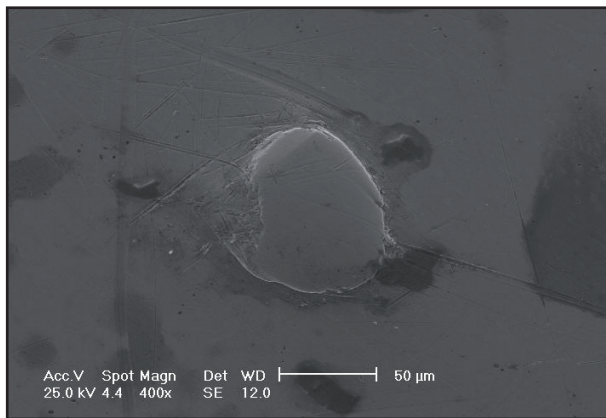
**Figura 7 - Immagine a bassi ingrandimenti del pezzo in esame**



**Figura 10 - Ingrandimento di uno dei "punti duri" riscontrati sul pezzo in esame**



**Figura 8 - Ingrandimento di uno dei "punti duri" riscontrati sul pezzo in esame**



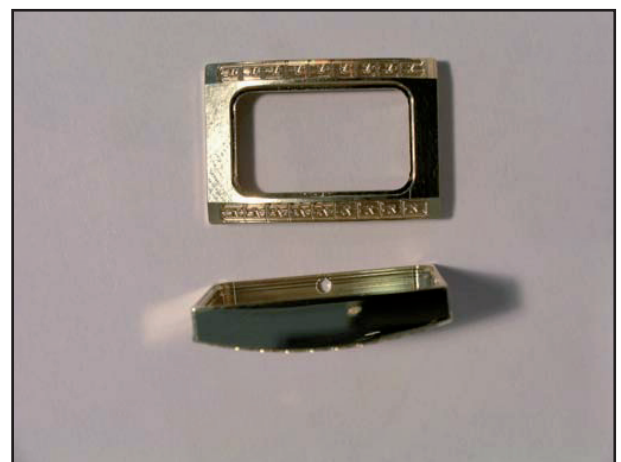
**Figura 9 - Ingrandimento di uno dei "punti duri" riscontrati sul pezzo in esame**

Come si può notare da queste foto la morfologia e la disposizione del difetto sono del tutto simili al caso visto in precedenza seppur gli elementi riscontrati nei "punti duri" non siano identici ma differiscano in questo caso per l'assenza del Fe. Si vuole porre l'attenzione su questo dettaglio per evidenziare ulteriormente il ruolo predominante del sistema Os-Ir-Ru. La presenza del Fe nel caso precedente non ha infatti in uito in maniera determinante sulla morfologia dell'agglomerato.

L'inquinamento derivante dalla materia prima può anche essere peggiorato da fenomeni di inquinamento del metallo durante i processi di lavorazione come si può apprezzare nel prossimo esempio.

### **"Caso" #3**

Questo caso riguarda dei problemi di "punti duri" riscontrati su casse di orologio in oro giallo 14 ct (vedi Figura 11).



**Figura 11 - Aspetto del pezzo in esame**

Le casse venivano prodotte con un processo produttivo che prevedeva: colata in staffa, laminazione, sbozzatura, lavorazione a macchina utensile. La madrelega utilizzata conteneva Ag, Cu, Zn, Ir. Il problema si manifestava in maniera più evidente

nel caso in cui la fusione comprendesse anche materiale di scarto. Sui pezzi in questione si sono effettuate delle analisi con l'ausilio del microscopio elettronico che hanno evidenziato come sulla superficie dei pezzi vi fosse la presenza di agglomerati composti non solo da Os-Ir-Ru ma anche da W e Fe (vedi Figura 12 e Figura 13).

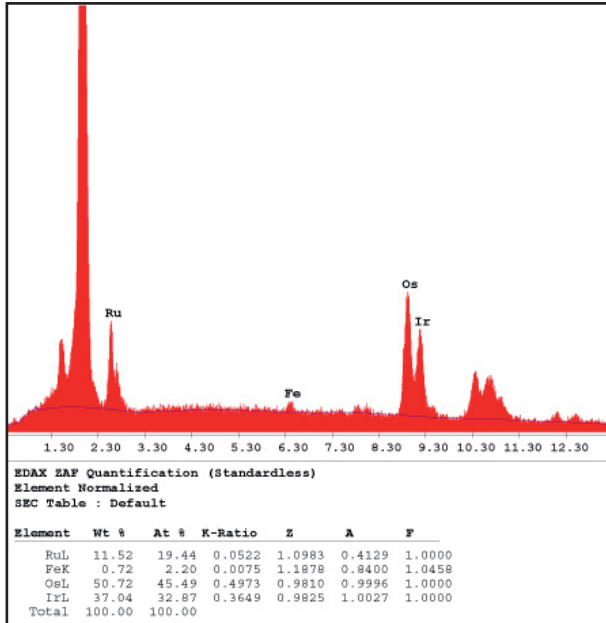


Figura 12 - Microanalisi effettuata sul difetto

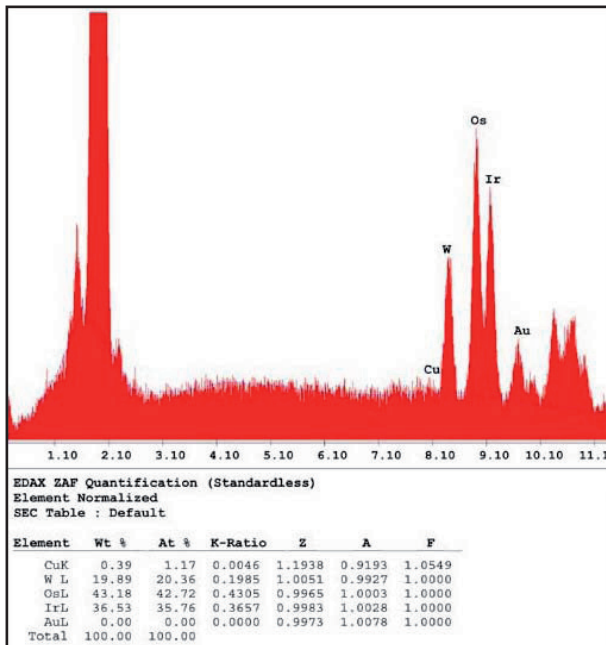


Figura 13 - Microanalisi effettuata sul difetto

Anche in questo caso la morfologia dei difetti (Figura 14, Figura 15, Figura 16) era estremamente squadrata e di notevoli dimensioni, ancora una volta tipica del composto Os-Ir-Ru nonostante la presenza di altri due elementi come Fe e W.

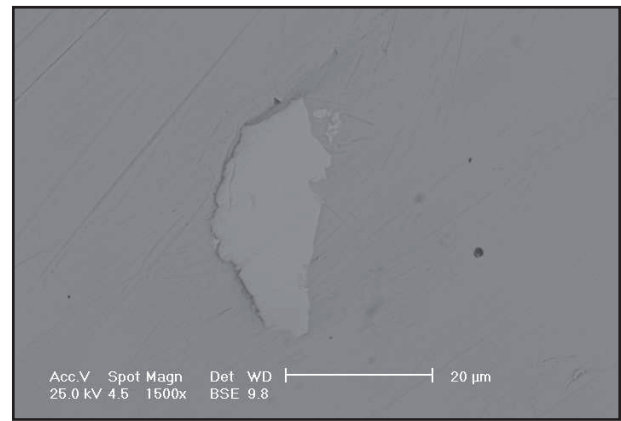


Figura 14 - Ingrandimento di uno dei "punti duri" riscontrati sul pezzo in esame

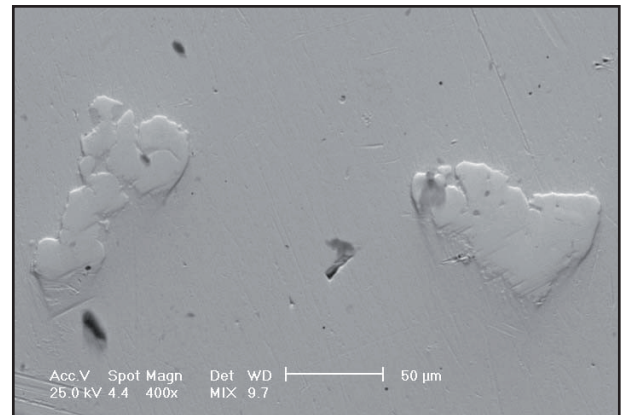


Figura 15 - Ingrandimento di uno dei "punti duri" riscontrati sul pezzo in esame

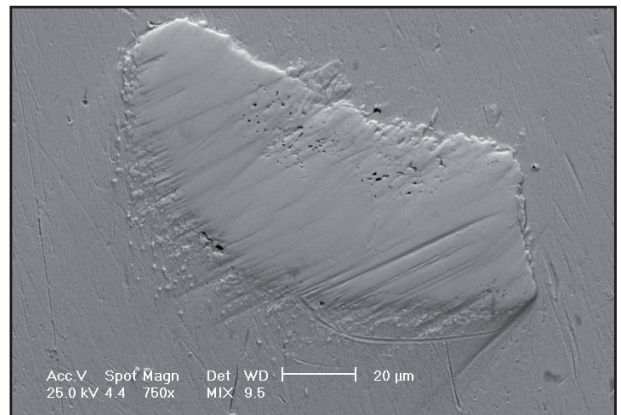


Figura 16 - Ingrandimento di uno dei "punti duri" riscontrati sul pezzo in esame

La presenza di W e Fe sarebbe in questo caso da imputarsi soprattutto al riutilizzo degli scarti. Durante le operazioni di asportazioni di truciolo, lo sfrido di lavorazione viene inquinato dalla presenza di piccole particelle di acciaio super-rapido che si staccano dall'utensile. Il riutilizzo di questo sfrido comporta il rischio dunque di portare nel bagno fuso anche piccole quantità di elementi come Fe o W. La presenza di questi due elementi può aumentare le probabilità di formazione di

“punti duri” in particolar modo se associati ad inquinamento derivante dall’oro.

Come detto in precedenza l’inquinamento dovuto alla materia prima fornisce un carattere di trasversalità al problema dei “punti duri”, ovvero è un difetto che si può presentare anche su linee diverse di produzione come evidenziato dal seguente esempio.

#### “Caso” #4

In questo caso si sono riscontrati i medesimi problemi nello stesso periodo di tempo sia con lega d’oro bianco che con lega di oro giallo 14 ct (vedi Figura 17 e Figura 18).



Figura 17 - Aspetto del pezzo in esame



Figura 18 - Aspetto del pezzo in esame

Le analisi al SEM (vedi Figura 21, Figura 22, Figura 23) e le microanalisi effettuate sui pezzi in esame non hanno fatto altro che confermare il sospetto iniziale verificando nuovamente la presenza di elementi della famiglia dei platinoidi non previsti dalla composizione nominale (vedi Figura 19 e Figura 20).

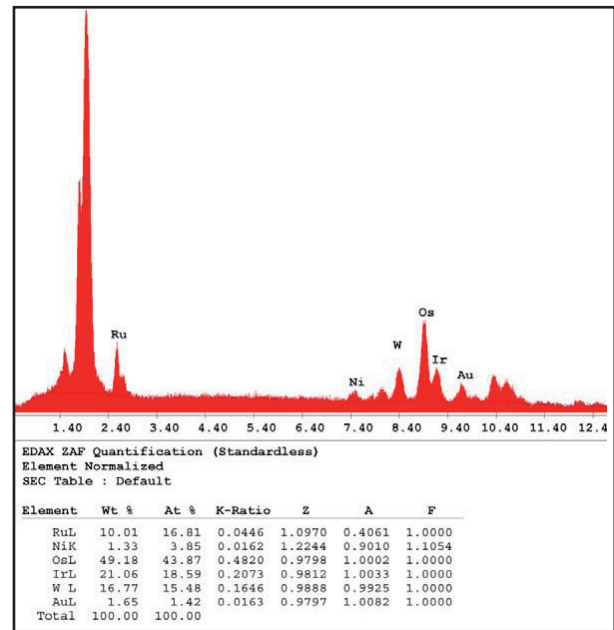


Figura 19 - Microanalisi effettuata sul pezzo in oro bianco

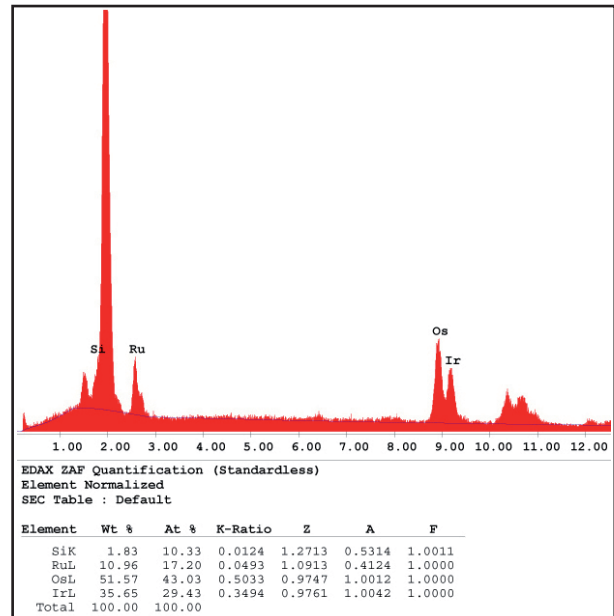


Figura 20 - Microanalisi effettuata sul pezzo in oro giallo

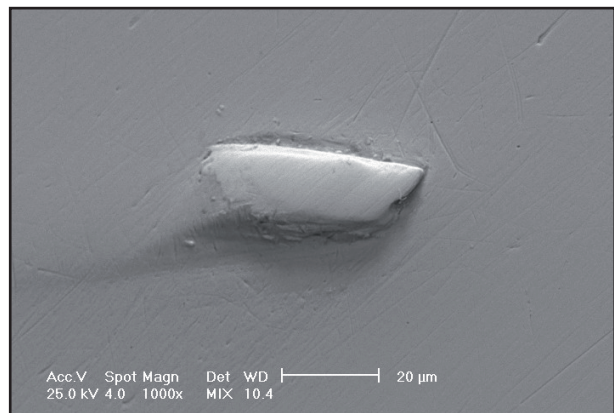
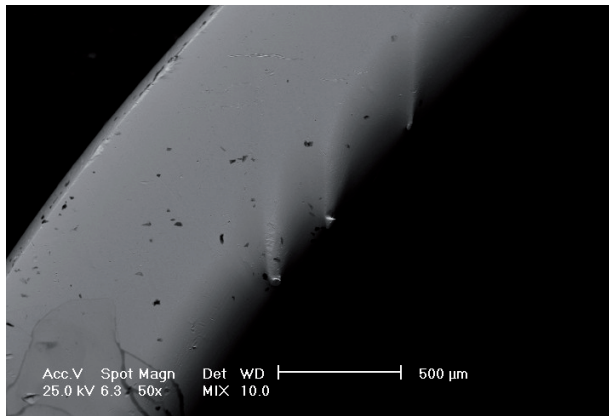
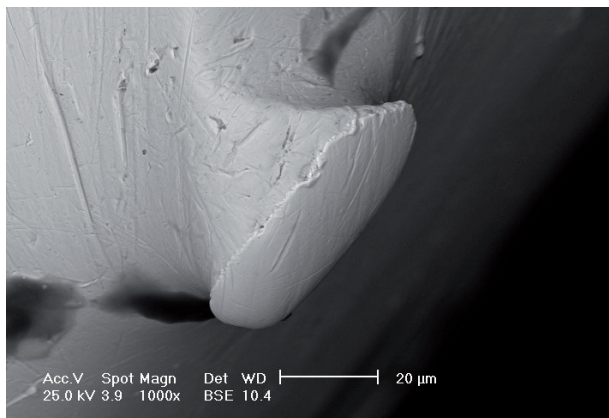


Figura 21 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in oro bianco



**Figura 22 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in oro giallo**



**Figura 23 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in oro giallo**

### “Punti duri” generati da altri elementi

I “punti duri” generati da inquinamento durante il processo produttivo differiscono sostanzialmente da tutti i casi analizzati finora soprattutto a causa del fatto che non coinvolgono mai gli stessi elementi che affiggono la casistica appena affrontata. Vi sono dunque notevoli differenze sia dal punto di vista morfologico che dal punto di vista della composizione chimica.

I fenomeni di inquinamento dovuti al processo produttivo possono essere distinti in:

- inquinamento dovuto ad utensili
- inquinamento dovuto a crogioli, stopper, filiere, agitatori
- inquinamento dovuto a contaminazione con altre leghe
- inquinamento consapevole

### “Punti duri” generati da inquinamento dovuto ad utensili

L'inquinamento dovuto ad utensili è tipico soprattutto di produzioni che prevedano processi in colata continua o lavorazioni per asportazione di truciolo. In entrambi i casi gli elementi tipici di

questo problema sono quelli presenti negli acciai da utensile, in particolar modo Fe, V, Cr, W.

Le caratteristiche dei “punti duri” dovuti ad inquinamento da utensili sono:

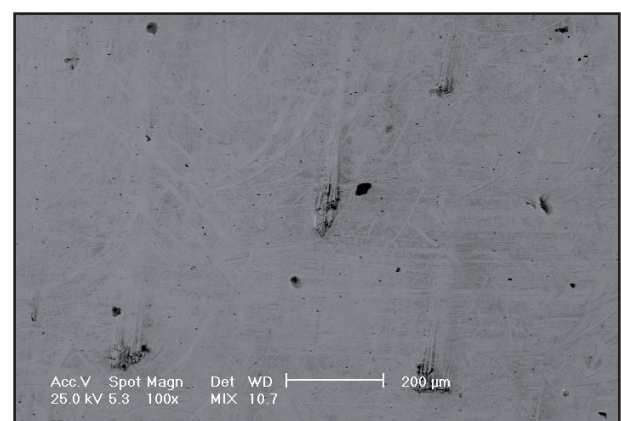
- dimensioni abbastanza ridotte (solitamente sotto i 10 µm)
- generalmente disposti in colonie
- presenti solo in caso di riutilizzo degli sfridi

Un caso tipico di questo tipo di inquinamento è già stato in parte presentato nel “Caso” #3, dove, oltre a seri problemi di inquinanti nelle materie prime si sono riscontrati anche problemi di inquinamento da parte di elementi tipici di acciai usati per la realizzazione di utensili per l'asportazione di truciolo. Il “Caso” #3 rappresenta in sostanza una situazione ibrida dove due concause hanno contribuito a generare un problema di “punti duri”, dove è, in ogni caso, difficile discernere se uno dei due fenomeni ha avuto un ruolo da protagonista o meno.

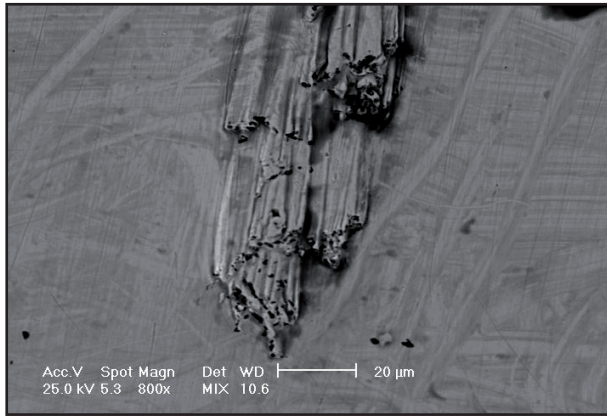
Una situazione in cui invece non vi era ambiguità è l'esempio seguente.

### “Caso” #5

In questo caso erano stati riscontrati problemi durante la finitura superficiale di oggetti ottenuti a seguito di colata continua di oro bianco 14 ct. In particolar modo a seguito di nostra richiesta era emerso che questo problema si presentava solo dopo il riutilizzo di scarti di fusioni precedenti. Questo elemento, assieme alle analisi condotte sui pezzi (vedi Figura 24 e Figura 25), indicava la possibilità di essere in presenza di inquinamento dovuto ad utensili utilizzati durante il processo produttivo

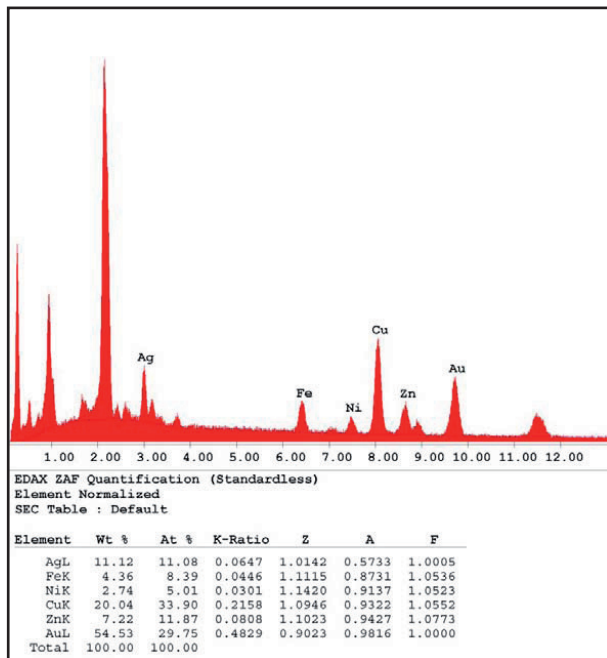


**Figura 24 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame**



**Figura 25 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame**

Le microanalisi effettuate sul difetto (vedi Figura 26), riscontrando la presenza di Fe, restringevano il campo di indagine ad oggetti in acciaio.



**Figura 26 - Microanalisi effettuata sul difetto**

Il problema era probabilmente dovuto al fatto che veniva riutilizzata anche la prima parte di profilato prodotto in colata continua. Questa porzione di materiale essendo agganciata alla barra di traino (generalmente fatta in acciaio) subisce un forte inquinamento da parte dei componenti dell'acciaio che presentano una maggiore tendenza alla diffusione. La prima parte di profilato tende ad essere dunque molto ricca in di elementi come il ferro e se riutilizzata come sfrido può generare il problema di cui sopra. Peggio ancora, molto spesso la barra di acciaio viene immersa in un crogiolo contenente lega d'oro allo scopo di fondere il metallo prezioso e recuperarlo, causando però i medesimi effetti di cui sopra.

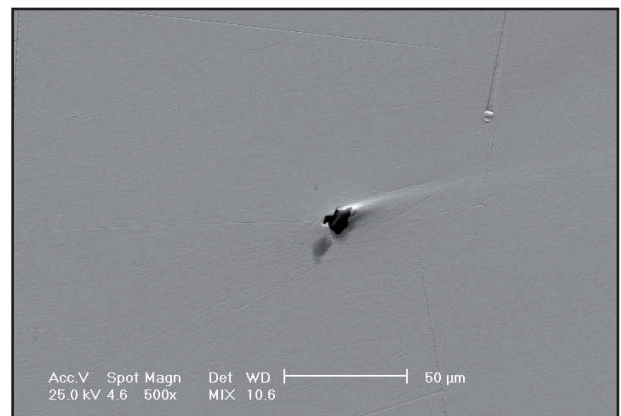
## “Caso” #6

In questo esempio, sulla superficie di anelli ottenuti tramite microfusione (vedi Figura 27) si è riscontrata la presenza di “punti duri” in seguito alle operazioni di finitura superficiale.

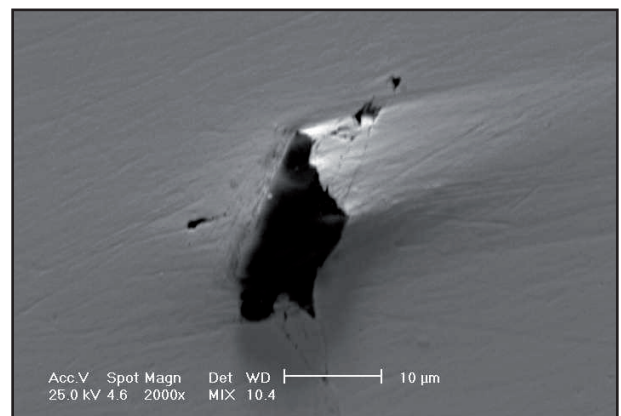


**Figura 27 - Oggetto interessato dal problema**

Un'analisi al SEM ha permesso di osservare la presenza di particelle, di forma irregolare ed appuntita, inglobate nella superficie ed emerse in fase di lucidatura (vedi Figura 28 e Figura 29). Il problema, in ogni caso, si manifestava solo a seguito di riutilizzo degli scarti.



**Figura 28 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame**



**Figura 29 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame**

Le microanalisi in questo caso hanno invece dato un risultato abbastanza sorprendente (vedi Figura 30), riscontrando la presenza dei soli Al e O.

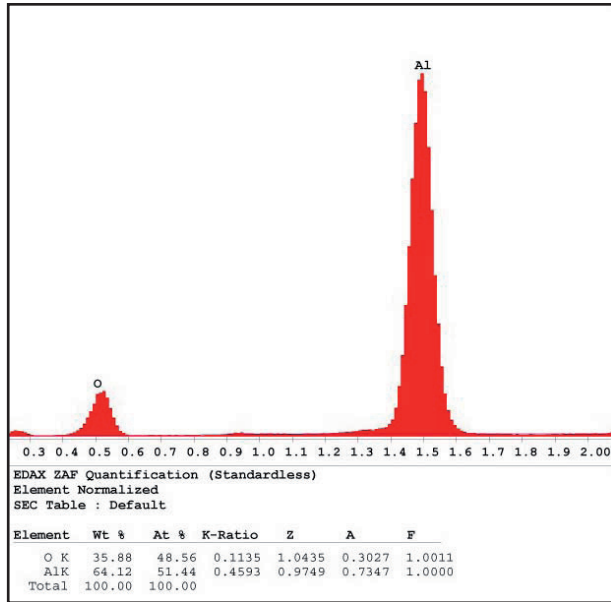


Figura 30 - Microanalisi effettuata sul difetto

Solitamente si riscontrano particelle di questo genere quando vengono commessi degli errori in fase lucidatura come verrà meglio illustrato successivamente. In questo caso invece la morfologia non combaciava perfettamente dato che le particelle risultavano inglobate piuttosto che piantate nella superficie. Si potrebbe dunque concludere che la presenza di allumina fosse dovuta alla contaminazione del materiale fuso con sfridi provenienti dal reparto di finitura. L'inquinamento essendo insolubile sarebbe dunque rimasto inglobato nel metallo per affiorare poi in fase di lucidatura.

### “Punti duri” generati da inquinamento dovuto a crogioli, stopper, filiere, agitatori

Le problematiche di questo tipo sorgono nel caso in cui le superfici che vengono a contatto con il metallo fuso non abbiano la necessaria inerzia chimica ad elevata temperatura. La grafite ad esempio fornisce elevate garanzie a riguardo. A nostro parere, non si può dire la stessa cosa, invece, di materiali come il carburo di silicio. La nostra esperienza in merito sembra suggerire che un crogiolo costituito di tale materiale abbia forti probabilità di rilasciare particelle di Si all'interno del metallo fuso, apportando dunque un elemento estraneo all'interno del materiale, o se presente, alterandone in maniera significativa la percentuale. Particolarmente soggette a questo tipo di problema sarebbero le leghe d'oro bianco contenenti Ni. Il Nichel infatti è un elemento che può formare facilmente composti intermetallici con il Si. La presenza in quantità incontrollate di tale

elemento rappresenta una condizione di estremo rischio per la nascita di “punti duri” di Siliciuri di Nichel. Come già detto in precedenza infatti la formazione di un “punto duro” è regolata da leggi probabilistiche estremamente favorevoli. Il Si può coesistere con il Ni in lega ma deve essere in percentuali ben precise. Non appena i giusti rapporti vengono superati si innesca il meccanismo di agglomerazione di questi composti intermetallici. Questi meccanismi verranno comunque discussi più approfonditamente in seguito, anche se qui ne analizzeremo uno degli aspetti.

Si può comunque già anticipare che i “punti duri” dovuti ad inquinamento derivato da crogioli, stopper, filiere o agitatori generalmente presentano le seguenti caratteristiche:

- forma tondeggiante
- tendenzialmente disposti in colonie
- dimensioni dipendenti dalla gravità dell'inquinamento (fino a circa 50 µm)
- interessano in particolar modo leghe d'oro bianco
- presenti anche con fusioni che comprendano solo materiale di prima fusione

### “Caso” #7

Il caso in questione riguarda problemi di “punti duri” su una lega d'oro bianco 18 ct in processi di microfusione senza pietre (vedi Figura 31)

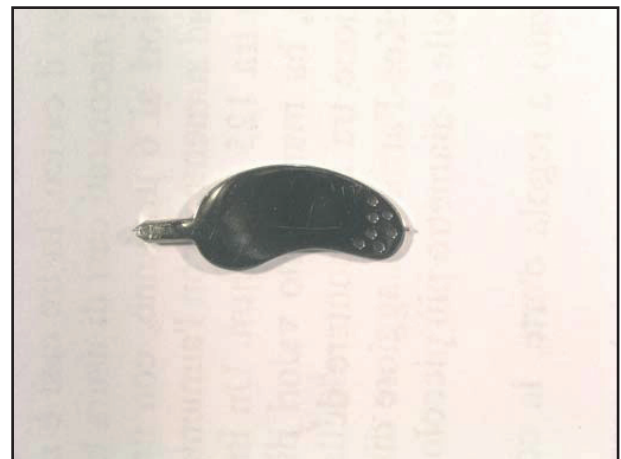
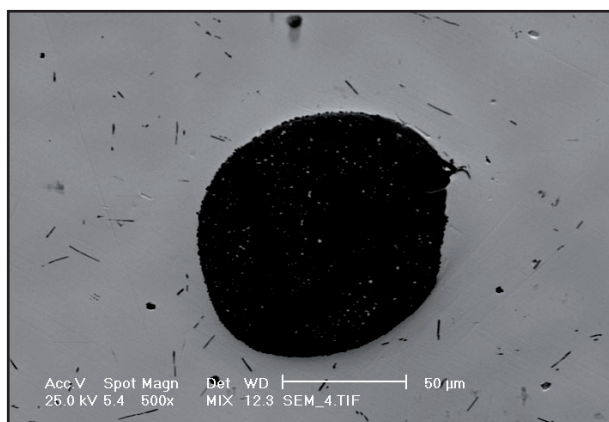


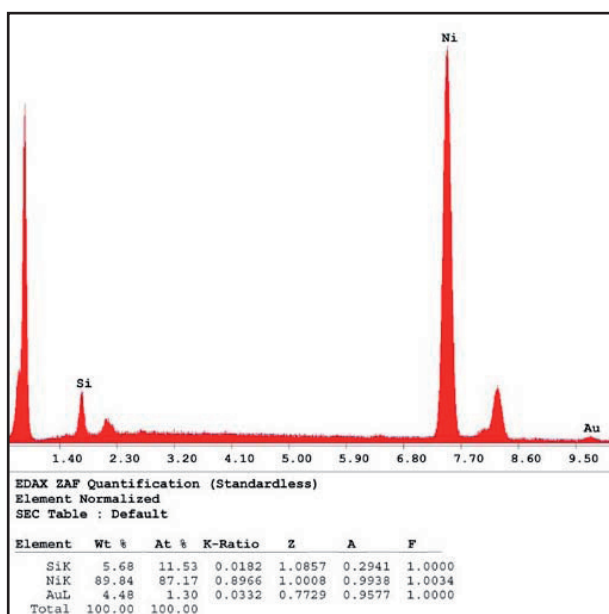
Figura 31 - Oggetto interessato dal problema

La madrelega utilizzata era composta di Ni, Zn, Cu, Si. Un'osservazione al microscopio elettronico del difetto ha rivelato la presenza di agglomerati di notevoli dimensioni (circa 80 µm) di forma circolare (vedi Figura 32).



**Figura 32 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame**

Le microanalisi effettuate sui “punti duri” hanno rivelato che questi erano composti di Ni e Si (vedi Figura 33).



**Figura 33 - Microanalisi effettuata sul difetto**

Il fatto inoltre che venissero utilizzati per la fusione crogioli in SiC ci ha fatto presupporre che il problema non fosse dovuto alla madrelega, bensì legato al rilascio di Si del crogiolo che alterava l'equilibrio tra le percentuali di Ni e Si introdotte con la madrelega. Effettuando infatti la fusione con crogioli in grafite il problema scompariva.

### “Punti duri” generati da inquinamento dovuto a contaminazione con altre leghe

I “punti duri” di questo genere si manifestano quando leghe di tipo differente vengono mescolate assieme più o meno consapevolmente. Un caso tipico ad esempio è quello di mescolare due leghe che presentano il medesimo colore e la medesima caratura, ma differiscono per quanto

riguarda l'utilizzo, ovvero una è consigliata per microfusione e l'altra per processi di deformazione plastica. In linea generale infatti conterrebbero rispettivamente Si e affinatori di grano (elementi della famiglia dei Platinoidi). In questo caso si tratta di errori macroscopici, ma anche l'utilizzo dei medesimi crogioli, stopper, filiere etc. per tipi diversi di leghe può comportare inquinamenti di questo genere, le cui caratteristiche sono le seguenti:

- forma tondeggiante
- tendenzialmente disposti in colonie
- dimensioni dipendenti dalla gravità dell'inquinamento (fino a circa 50 µm)
- presenti anche a seguito di fusioni che comprendano solo materiale fresco

### “Caso” #8

Nel seguente esempio si sono riscontrati problemi in fase di finitura a seguito di processi di microfusione senza pietre di una lega d'oro giallo 18 ct (vedi Figura 34).



**Figura 34 - Oggetto interessato dal problema**

I pezzi erano effettivamente interessati dalla presenza diffusa di agglomerati su tutta la superficie. Le dimensioni di questi difetti risultavano ragguardevoli essendo facilmente visibili ad occhio nudo. L'osservazione al microscopio elettronico ha rivelato la presenza di numerose escrescenze di forma circolare ed in elevata quantità (vedi Figura 35, Figura 36, Figura 37)

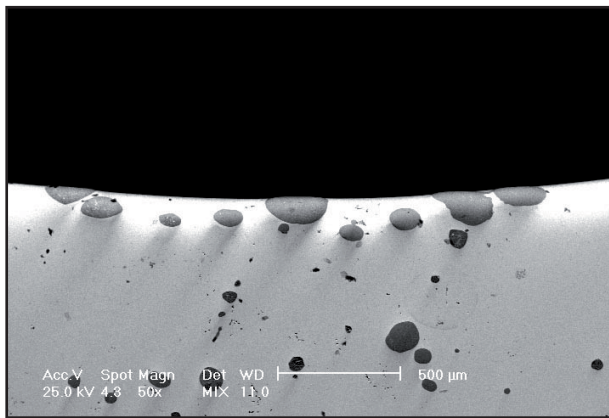


Figura 35 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame

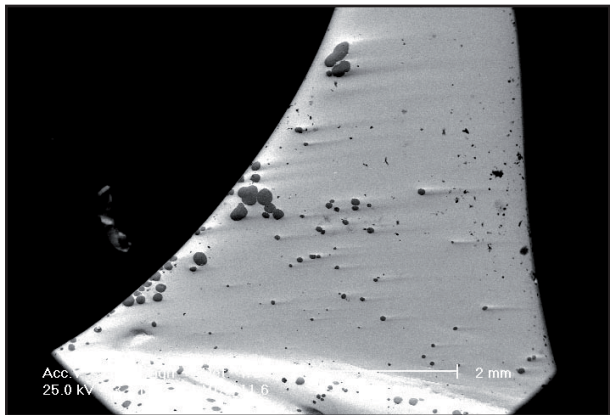


Figura 36 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame

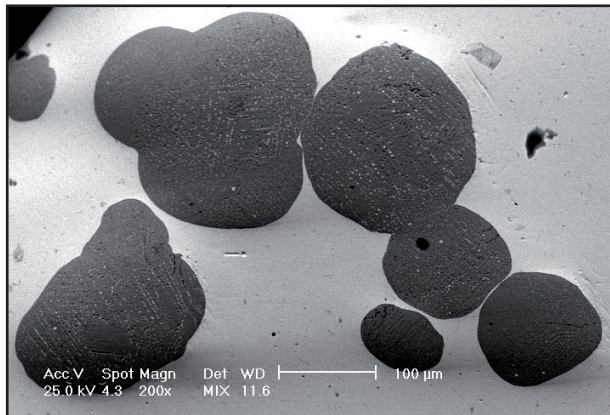


Figura 37 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame

La morfologia risulta essere del tutto simile ai “punti duri” presentati nel “Caso” #7. L’analisi chimica puntuale infatti ha rilevato la presenza di Ni e Si oltre a tracce di Co (vedi Figura 38).

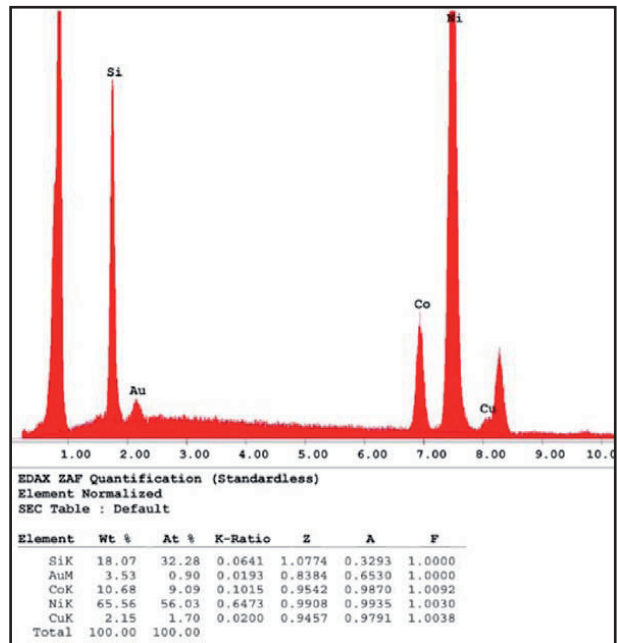


Figura 38 - Microanalisi effettuata sul difetto

Ni e Co non figuravano tra gli elementi di partenza delle madrelega e analisi più approfondite hanno rivelato che non venivano differenziati i crogioli passando da leghe d’oro bianco a leghe d’oro giallo. La presenza di Ni e Co era dunque da imputarsi ad una lega per oro bianco usata per un’altra linea di prodotti

### “Punti duri” generati da inquinamento consapevole

Un ultima tipologia di inquinamento derivante dal processo produttivo può essere individuata in quello da noi definito inquinamento consapevole. È il caso in cui vengono messi in lega di proposito alcuni elementi per tentare di migliorare alcune caratteristiche del materiale. Storicamente un esempio di inquinamento consapevole è quello relativo al Co. Il Co risulta essere un affinatore di grano (efficace solo in specifiche condizioni) oltre che un elemento capace di aumentare la durezza del materiale (deve però essere inserito in quantità abbastanza consistenti). Spesso è stato dunque utilizzato nel tentativo di migliorare le performance del materiale, ma nel caso sia introdotto dall’utente finale della lega, i rischi di peggiorare la situazione sono piuttosto elevati, come si può notare nel prossimo esempio.

### “Caso” #9

Questo caso considera un problema di “punti duri” riscontrato nella produzione di anelli tramite colata a cera persa in oro 14 ct. Nello specifico veniva utilizzata una madrelega contenente Cu, Zn, Si e il 15% di Ag. In fase di finitura sulla superficie del pezzo (vedi Figura 39) si notava la presenza di escrescenze e conseguente “effetto cometa”.





Figura 39 - Oggetto interessato dal problema

Osservate al microscopio queste escrescenze si presentavano come vaste colonie di agglomerati di piccole dimensioni (vedi Figura 40, Figura 41)

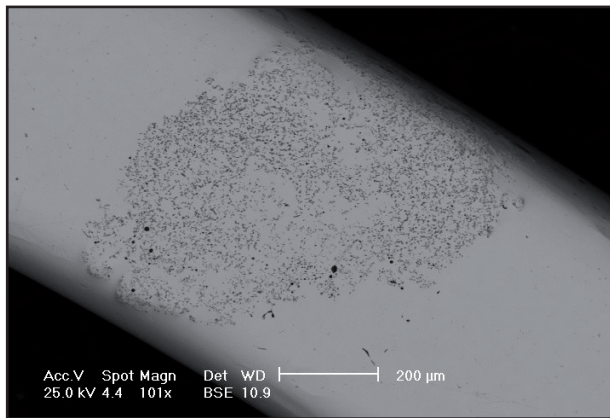


Figura 40 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame

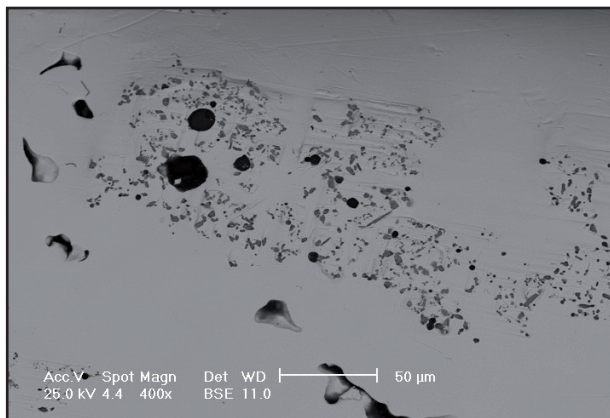


Figura 41 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame

Le microanalisi effettuate hanno riscontrato la presenza di Co e Si (vedi Figura 42)

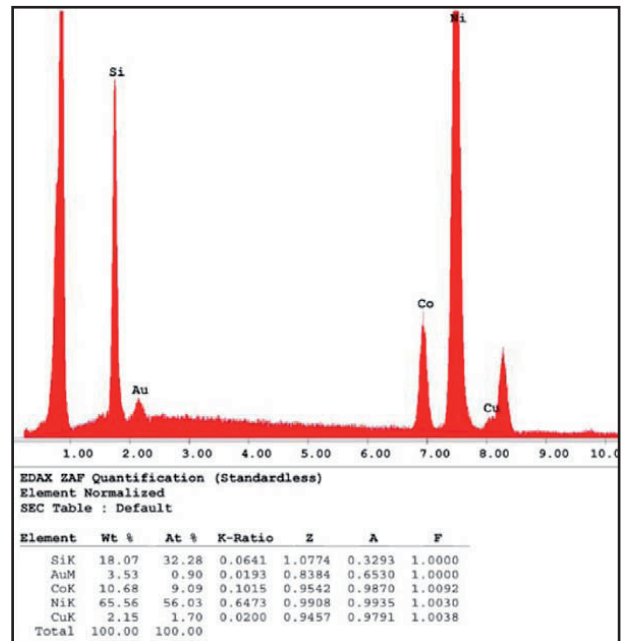


Figura 42 - Microanalisi effettuata sul difetto

Ulteriori indagini effettuate sul problema hanno evidenziato un problema di inquinamento consapevole. In questo caso infatti i pezzi non raggiungevano la durezza richiesta. Non essendo possibile effettuare dei trattamenti termici di indurimento vista la percentuale di argento troppo bassa, era stato fatto il tentativo di indurire il materiale aggiungendo Co, senza però considerare il fatto che vi potessero essere elementi in lega che presentassero elevata affinità con il Co. Il risultato è stato dunque la formazione di questi agglomerati.

### “Punti duri” da inquinamento – Meccanismi di formazione

Per provare a comprendere un po' più in dettaglio i meccanismi di formazione dei “punti duri” da inquinamento si deve ritornare al concetto di composto intermetallico. Come precedentemente accennato non appena vi sono le condizioni affinché un composto intermetallico si formi, questo ha elevatissime probabilità di accadere. Tutta la famiglia dei PGM oltre ad altri elementi del suo intorno (vedi Figura 2) forma diversi tipi di intermetallici (IrSi, NiSi, CoSi, etc...). A questo si debba aggiungere inoltre la tendenza di tutti i platinoidi a formare composti con sé stessi o altri PGM, che pur non potendo definirsi intermetallici hanno comunque altissime probabilità di formarsi a causa delle proprietà fisiche di questi elementi. In particolar modo i PGM presentano temperature di fusione alte ed una spiccata tendenza alla nucleazione ed alla coalescenza. Questo tipo di comportamento è dettato ancora una volta da quantitativi di energia libera correlati a questi composti

estremamente bassi.

È bene sottolineare ulteriormente che anche solo pochi ppm di troppo di questi elementi possono, perciò, innescare il processo di formazione dei composti succitati, processo che, una volta avviato potrebbe non limitarsi a coinvolgere solo gli inquinanti, bensì coinvolgere anche altri elementi la cui presenza in lega era assolutamente prevista e voluta e che in assenza di impurezze non avrebbero quindi comportato alcun tipo di problema. In questo caso si fa riferimento particolarmente ad elementi come Si, Ni, o a quei PGM comunemente utilizzati come affinatori di grano. Questo tipo di fenomeno può risultare maggiormente chiaro osservando le seguenti immagini (vedi Figura 43, Figura 44, Figura 45).

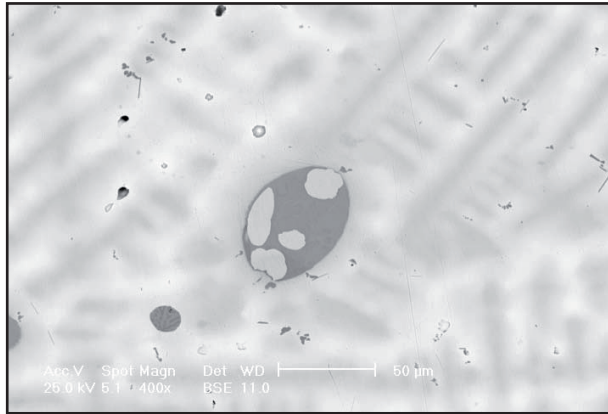


Figura 43 - Ingrandimento agglomerato Ni/Si-Ru

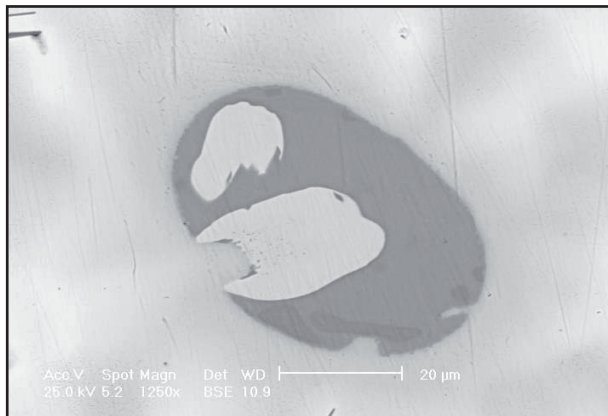


Figura 44 - Ingrandimento agglomerato Ni/Si-Ru

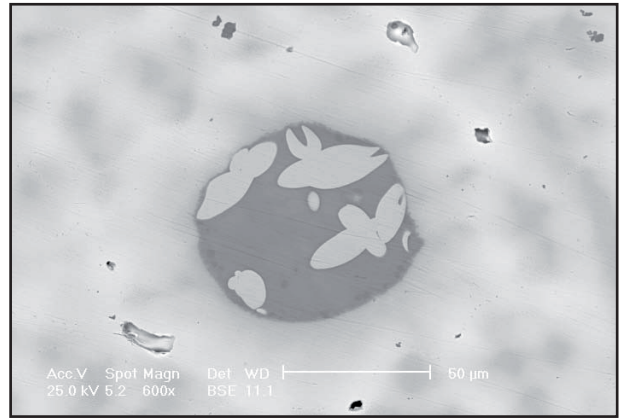


Figura 45 - Ingrandimento agglomerato Ni/Si-Ru

Queste immagini ritraggono dei “punti duri” riscontrati su oggetti in oro bianco 14 ct. In particolare su questi pezzi è stato riscontrato un fenomeno di inquinamento di Ru. Come però anticipato poc'anzi sembra che il Ru non si sia limitato a formare agglomerati a sé stanti, ma che questi agglomerati abbiano poi funzionato da nucleanti per altri elementi all'interno del metallo (Ni e Si). Questo può essere suffragato dalle differenti zone visibili nel “punto duro”. Le zone più chiare hanno già una loro morfologia ben “formata” e sono composte solamente da Ru (vedi Figura 46).

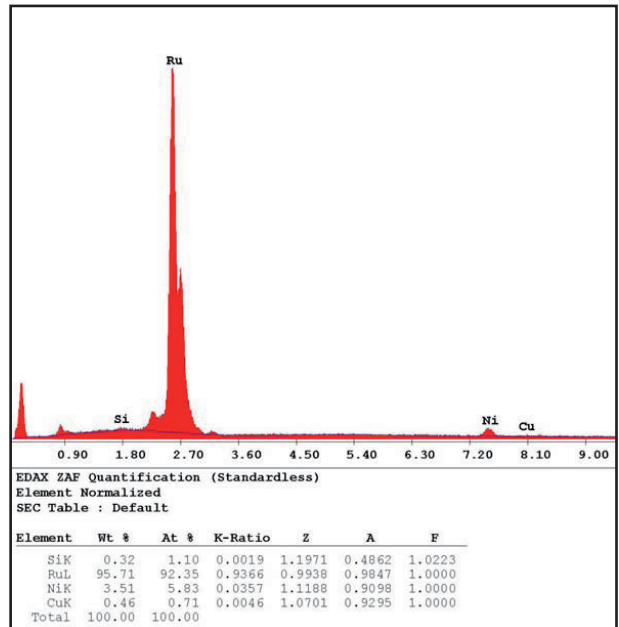


Figura 46 - Microanalisi zone chiare

Le zone scure, invece, inglobano gli agglomerati di rutenio in un composto di dimensioni maggiori e sono composte principalmente da Ni e Si oltre che da Ru (vedi Figura 47), suggerendo, pertanto, una formazione dei “punti duri” in due fasi distinte e successive; ovvero una prima fase di nucleazione del Ru che poi ha scatenato e agglomerato a sé atomi di Ni e Si.

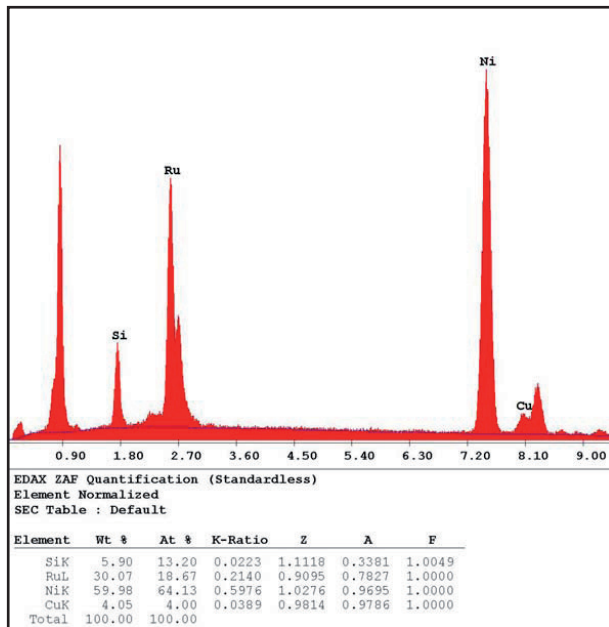


Figura 47 - Microanalisi zone scure

Risulta difficile però stabilire con certezza e precisione il meccanismo di formazione. Prendendo in esame gli aggregati a base di Ni e Si, ad esempio, si può constatare come essi si possano riscontrare sia in forma circolare che in forma aciculare o lamellare (come si potrà apprezzare in alcuni “Casi” presentati più avanti.). La morfologia circolare potrebbe essere spiegata in due modi differenti. La prima spiegazione fa di nuovo riferimento alle immagini precedenti. La forma delle zone a base di Ru sembrerebbe essere tipica di un fenomeno di solidificazione. Considerata però la forma della zona scura si potrebbe essere portati a supporre che tali particelle solide abbiano coordinato atomi di Ni e Si ancora allo stato liquido quasi come se Ni e Si riuscissero in particolari condizioni a formare un liquido immiscibile nel rimanente metallo fuso. Queste gocce poi solidificherebbero in aggregati di forma estremamente circolare. La seconda ipotesi è stata fatta sulla base di un’analogia con la morfologia della ghisa grigia. La ghisa è una lega a base di Fe e C. Un’analisi metallografia di tale materiale mostrerà una matrice di natura metallica costellata di inclusioni di grafite. Queste inclusioni possono avere differenti morfologie: sferoidale, aciculare, lamellare, vermicolare. La composizione di queste inclusioni è sempre la medesima. Durante la solidificazione della ghisa, il carbonio ha la tendenza a segregare formando queste particelle. La forma finale delle particelle è funzione del grado di raffreddamento e del grado di segregazione, di conseguenza, indirettamente funzione anche di elementi inseriti in lega in piccole percentuali. Tornando a considerare le leghe d’oro contenenti Ni e Si si può dunque comprendere come gli aggregati formati da questi due elementi possano avere forme differenti in funzione della composizione chimica nel

loro intorno e al tipo di raffreddamento. Questa seconda teoria riesce a tener dunque conto di entrambi i tipi di morfologia riscontrati.

In generale, una spiegazione di questo tipo sarebbe inoltre compatibile anche con tutte le altre tipologie di “punti duri”. Nel caso, però, di aggregati di Os-Ru-Ir non sembra che vi siano inuenze particolari da parte di altri elementi inquinanti o di microalligazione.

Bisogna però sottolineare come queste siano solo ipotesi dettate da pure osservazioni al microscopio, non suffragate da analisi dirette. Per poter gettare le basi di una teoria più solida sarebbero necessari diversi anni di studi specifici sull’argomento.

## “Punti duri” dovuti a fenomeni di agglomerazione

### Introduzione

I “punti duri” dovuti a fenomeni di agglomerazione sono da intendersi come una casistica in cui la formazione di aggregati viene scatenata dalla presenza di un elemento in concentrazioni superiori a quelle previste, a causa di fenomeni diversi da quelli dell’inquinamento. Si tratta di problematiche originate da errori procedurali in fase di lavorazione, in particolare dovuti ad eccessivo utilizzo degli sfridi.

Questa fenomenologia di “punti duri” coinvolge elementi previsti dalla composizione nominale e utilizzati o come affinatori di grano o come elementi disossidanti (Si).

Questa tipologia di difetto presenta le seguenti caratteristiche:

- forma regolare e tondeggiante
- raggruppati in colonie
- dimensioni ridotte (fino a 10  $\mu\text{m}$ )
- principalmente di natura intermetallica composti da elementi previsti dalla composizione nominale
- comparsa solo in caso di riutilizzo di sfridi

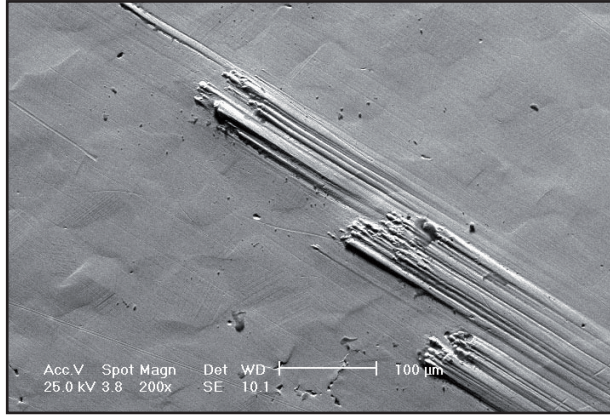
Una percentuale di sfrido troppo elevata o sfrido riutilizzato per troppe volte comportano l’introduzione in lega di fattori scatenanti l’agglomerazione di “punti duri” rimasti latenti sino a quel momento. Si preferisce, in ogni caso, discutere in dettagli i possibili meccanismi di formazione dopo aver preso in considerazione qualche esempio.

### “Caso” #10

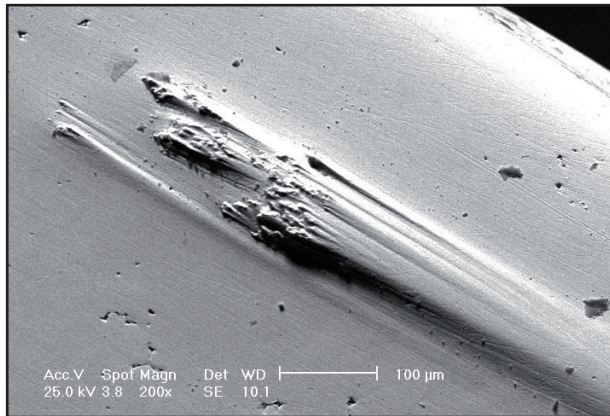
Nel caso in esame si è notata la presenza di punti duri in anelli senza pietre ottenuti tramite processi di microfusione con una lega di oro rosso 14 ct. La lega in questione conteneva Cu, Ir, Si, Zn,

Ag.

Sulla superfici dei pezzi si riscontrava la presenza di agglomerati anche di notevole dimensione. Un esame più ravvicinato tramite SEM ha permesso di osservare che in realtà si trattava di colonie formate da molteplici “punti duri” di piccola dimensione e forma tondeggiante (vedi Figura 48 e Figura 49).

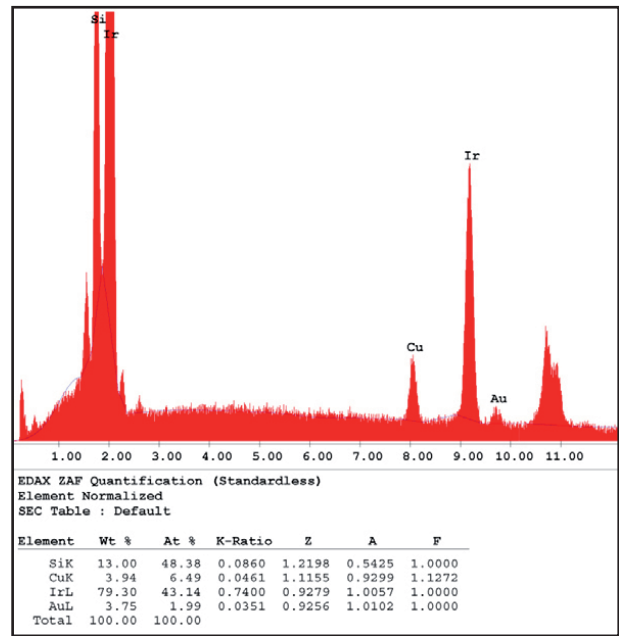


**Figura 48 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame**



**Figura 49 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame**

Le microanalisi condotte sul difetto hanno evidenziato la presenza di Ir e Si (vedi Figura 50).



**Figura 50 - Microanalisi effettuata sul difetto**

Ulteriori approfondimenti hanno messo in luce come il problema si presentasse solo nel caso in cui si utilizzassero cariche che prevedessero anche l'utilizzo di scarti ed inoltre che fosse pratica comune effettuare l'affinazione del materiale solamente ogni 2 mesi circa. Questi elementi suggerivano dunque che il fenomeno fosse dovuto a processi di agglomerazione innescati da una percentuale di sfrido troppo elevata e costituito da materiale esausto. In queste condizioni l'Ir ha dunque iniziato a reagire con se stesso e con il Si portando alla formazione delle escrescenze di cui sopra.

Non vi sono solo leghe contenenti elementi affinatori di grano che presentano fenomeni di questo tipo. Vi sono anche leghe bianche per microfusione soggette a questo tipo di problema come si può verificare nell'esempio successivo.

### “Caso” #11

In questo caso sulla superficie dei pezzi ottenuti tramite microfusione è stata riscontrata la presenza di “punti duri” (vedi Figura 51). I pezzi erano costituiti da una lega di oro bianco 18 ct contenente Ni, Cu, Zn, Si.



Figura 51 - Oggetto interessato dal problema

Un'ulteriore analisi effettuata tramite l'ausilio del SEM ha permesso di constatare come queste escrescenze non fossero altro che colonie di agglomerati di piccola dimensione (vedi Figura 52 e Figura 53)

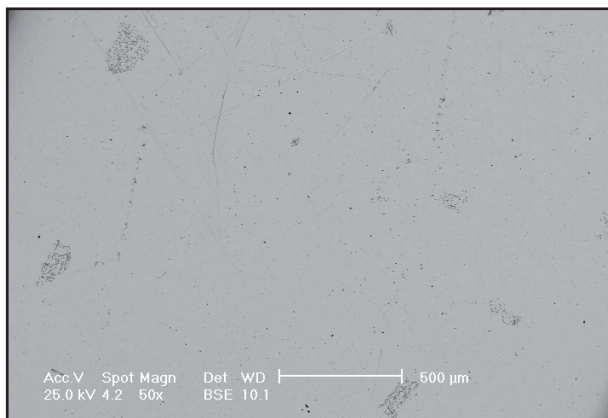


Figura 52 - Ingrandimento di uno dei "punti duri" riscontrati sul pezzo in esame

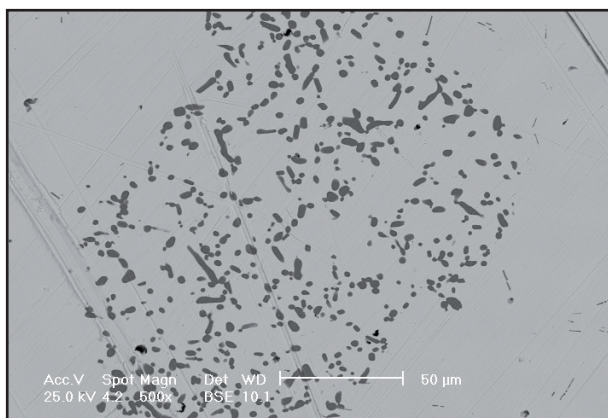


Figura 53 - Ingrandimento di uno dei "punti duri" riscontrati sul pezzo in esame

Le microanalisi effettuate, inoltre, hanno permesso di stabilire che la composizione di questi agglomerati fosse data da Ni e Si (vedi Figura 54).

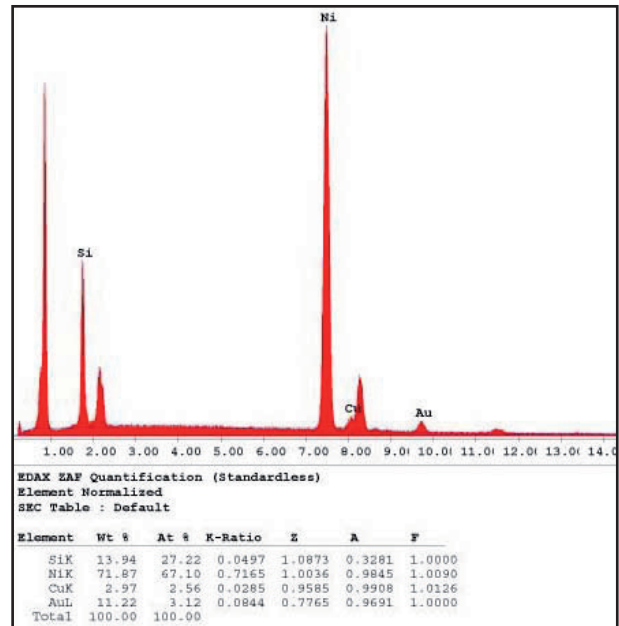


Figura 54 - Microanalisi effettuata sul difetto

Anche in questo caso gli oggetti difettosi erano composti di materiale con alle spalle una ventina di rifusioni. Il problema dunque era da imputarsi a problemi di agglomerazione accentuatisi con l'aumentare del numero di rifusioni sino a raggiungere una soglia critica che ha comportato la formazione di agglomerati che in fase di pulitura davano luogo ad "effetto cometa".

## "Punti duri" da agglomerazione – Meccanismi di formazione

Per affrontare questa parte è necessario comprendere meglio il significato di affinato di grano. Un elemento affinché funzioni come affinato di grano, deve presentare due caratteristiche fondamentali:

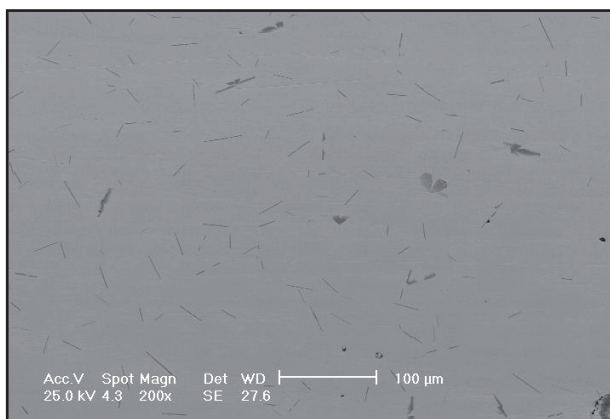
- spiccata tendenza ad agire come nucleante
- punto di fusione elevato

Tutti i PGM sono noti per essere degli affinatori di grano nei confronti delle leghe auree, tant'è vero che essi vengono inseriti di proposito per migliorare la microstruttura del materiale. Finché la distribuzione e la percentuale di questi elementi rimangono all'interno di forcelle ben precise non si presentano problemi di sorta, ma non appena queste condizioni vengono meno gli elementi nucleanti iniziano ad agire in quanto tali, ma non solo nei confronti della matrice, bensì anche nei confronti di altri elementi a loro affini. In pratica, in questa situazione vi sono particelle solide che si muovono nel bagno liquido attirando a sé altre particelle, comportando dunque la formazione di agglomerati che tendono via via ad aumentare di dimensione.

Elementi come affinatori di grano o Si vengono inseriti

in minime percentuali quasi sempre inferiori al 0.2%. Quando il materiale subisce un processo di fusione e successiva colata, si possono osservare delle piccole variazioni di composizione a causa di cali di fusione o reazioni di ossidazione (ad esempio Cu). Se dopo una sola fusione queste variazioni possono anche essere ininfluenti, lo stesso non si può dire nel caso in cui il materiale sia stato fuso diverse volte, oppure se una carica preveda più del 50% di scarti. In questa situazione anche se le variazioni di composizione sembrano di lieve entità, potrebbero assumere un ruolo significativo se paragonate ad esempio alla concentrazione di Ir. A questo si aggiunga che a causa dei fenomeni descritti in precedenza, un materiale che ha già subito delle fusioni ha probabilità molto più elevate di avere al proprio interno agglomerati anche di dimensione microscopica pronti, alla fusione successiva, ad accrescersi ulteriormente. Questo fenomeno è da ascrivere sempre agli elevati punti di fusione di affinatori di grano, ossidi o composti intermetallici. Una normale fusione infatti non raggiunge temperature sufficientemente elevate per arrivare alla fusione di questi composti. L'elevata temperatura raggiunta darebbe però una grande quantità di energia a questi composti che la userebbero per accrescersi ulteriormente ed aggregarsi. Un materiale dunque che subisca questi processi presenterebbe una quantità di questi composti via via meno distribuita con l'aumentare delle rifusioni, sino ad arrivare ad una situazione critica con la conseguente formazione di "punti duri". Un esempio di quanto descritto finora è presentato di seguito.

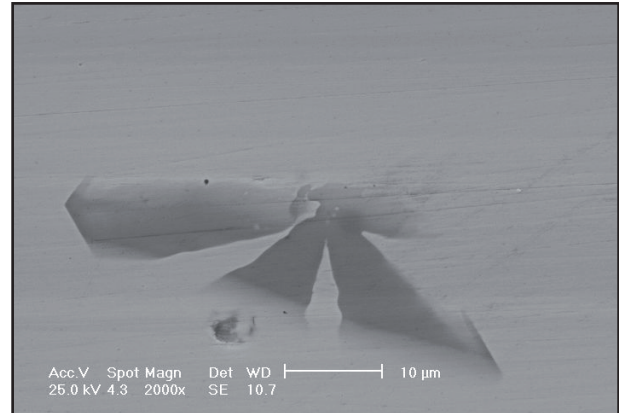
Per rendere più chiaro il fenomeno dell'agglomerazione sono state fatte delle prove di rifusioni successive analizzando ogni volta al SEM la superficie degli oggetti per verificare l'evolversi del fenomeno. Dopo le prime fusioni le superfici dei pezzi risultano scevre da difetti, ma non appena si utilizza materiale di scarto osservando al SEM le superfici si potevano già osservare i primi fenomeni di nucleazione.



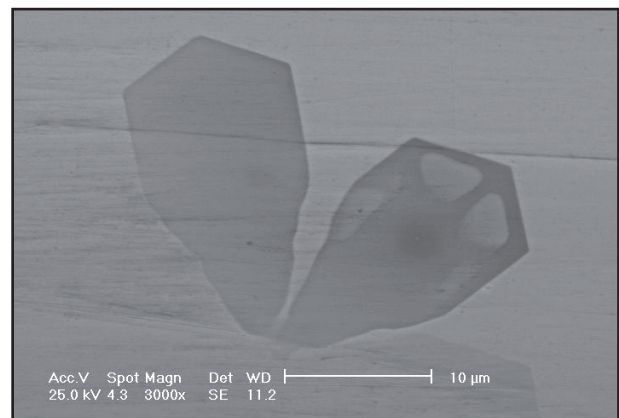
**Figura 55 - Composti intermetallici aciculari**

Come si può notare dalla figura sopra (vedi Figura 55) all'interno della matrice composta dal sistema Au-Cu-Ni si erano formate dei composti intermetallici di dimensioni estremamente ridotte di forma tendenzialmente aciculare e finemente dispersi su tutta la superficie. Questi aggregati

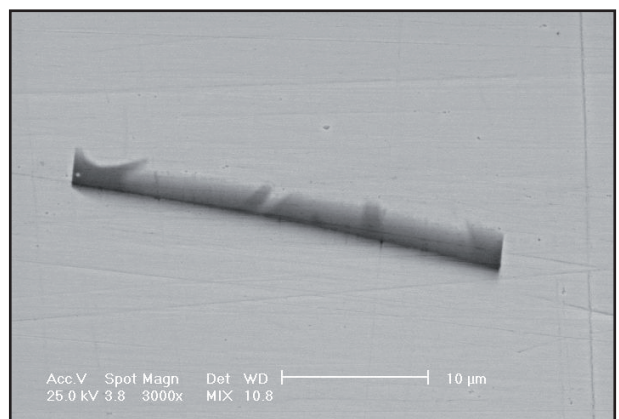
non venivano assolutamente notati ad occhio nudo dato che la loro dimensione (vedi Figura 56, Figura 57, Figura 58) e resistenza offerta durante la lucidatura non erano tali da determinare delle differenti risposte del materiale al processo di finitura superficiale (anche se di elevata durezza si suppongono di spessori molto bassi).



**Figura 56 - Composti intermetallici aciculari**



**Figura 57 - Composti intermetallici aciculari**

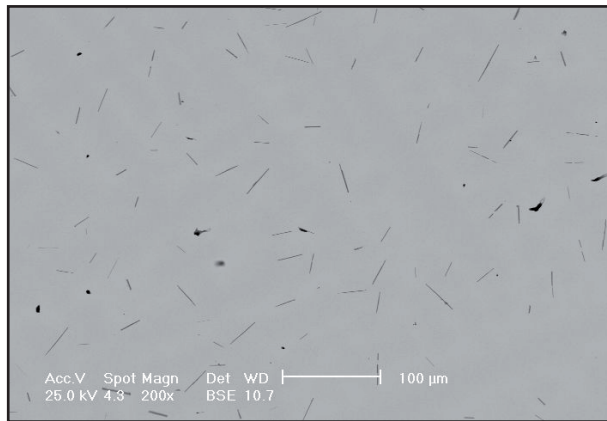


**Figura 58 - Composti intermetallici aciculari**

Tali composti erano costituiti da Ni e Si. Lo spessore di tali composti non è stato misurato direttamente, ma in questa fase si ritiene fosse di dimensioni estremamente ridotte (inferiori al micron) dato una sorta di effetto trasparenza apprezzabile durante l'osservazione al microscopio

elettronico. Sembra infatti che il fascio di elettroni oltrepassasse facilmente lo strato intermetallico risentendo anche della matrice sottostante.

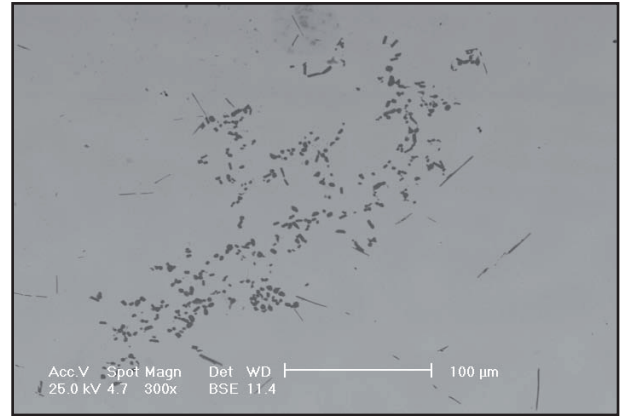
Proseguendo con le rifusioni dello stesso materiale gli aggregati hanno tempo e modo di richiamare a sé altri atomi di Ni e Si ingrandendosi ulteriormente come si può notare nella figura seguente (vedi Figura 59), ma mantenendo la medesima morfologia. Anche in questo caso questi aggregati non comportavano alcun problema in fase di finitura superficiale.



**Figura 59 - Composti intermetallici aciculari**

I problemi in fase di lucidatura sono sopraggiunti con la contemporanea variazione di morfologia dei composti intermetallici. Si suppone che questo fenomeno avvenga quando si raggiunge una situazione critica dal punto di vista della composizione in funzione dei rapporti tra i vari elementi in lega così come ipotizzato in precedenza. Non si ritiene sia necessario che vi siano variazioni di composizione macroscopica, bensì è nostra opinione che potrebbero essere sufficienti anche micro-disomogeneità, anche se si sospetta che un ruolo fondamentale possa essere giocato dall'eventuale presenza di ossidi. Mancando assolutamente dati in letteratura non si riesce ad essere più precisi a riguardo. Per poter formulare delle teorie a riguardo bisognerebbe innanzitutto effettuare un'analisi completa ed esaustiva sulla natura dei composti intermetallici che si formano, analizzandone struttura atomica, parametri di cella etc. In secondo luogo i diagrammi di fase non risultano essere sufficienti. Essi trattano infatti di fenomeni di solidificazione in situazioni di equilibrio mentre le normali pratiche di produzione risultano essere ben lungi da tale condizione. Bisognerebbe, pertanto, poter disporre di curve che stabilissero i composti che si potrebbero formare, non solo in funzione della temperatura e della composizione, ma ad esempio, anche del gradiente di raffreddamento. Una volta in possesso di tali strumenti si potrebbero formulare delle teorie più precise riguardo le composizioni di partenza ideali in funzione delle lavorazioni

e stimando anche il corretto numero di rifusioni ammissibili prima di incappare nella formazione di "punti duri". Al momento l'unica cosa che si può affermare è che continuando a riutilizzare per un numero eccessivo di volte lo stesso materiale, il sistema degenera, dando luogo alla formazione di colonie di agglomerati di forma circolare composti sempre da Ni e Si (vedi Figura 64).



**Figura 60 - Composti intermetallici sferoidali**

Il ragionamento qui affrontato per composti intermetallici a base Ni-Si può essere tranquillamente esteso anche ad altri composti intermetallici tipici di lavorazioni orafe a base di Si ed affinatori di grano (ad esempio il "Caso" #10). Ovviamente potrà cambiare la forma e disposizione di questi composti, ma la dinamica sarà del tutto analoga.

## "Punti duri" dovuti a fenomeni di segregazione

### Introduzione

I "punti duri" dovuti a fenomeni di segregazione sono da intendersi come una casistica in cui la formazione di aggregati viene promossa da differenze di composizione anche a corto raggio. Potenzialmente interessate da questo tipo di fenomeni sono tutte quelle leghe che presentano maggiori problematiche di omogeneità, ovvero leghe in bassa caratura e leghe d'oro bianco al Nichel. Anche in questo caso gli elementi che rivestono un ruolo chiave nel processo sono elementi previsti dalla composizione nominale e utilizzati o come affinatori di grano o come elementi disossidanti (Si).

Questa tipologia di difetto presenta caratteristiche chimico-fisiche del tutto simili al caso precedente ovvero:

- forma regolare e tondeggiante
- raggruppati in colonie
- dimensioni ridotte (fino a 10 µm)
- principalmente di natura intermetallica composti da elementi previsti dalla composizione nominale

La differenza sta nel fatto che essi possono comparire anche in colate con cariche che prevedano solo metallo di prima fusione.

La causa scatenante, infatti, è rappresentata da una mancanza di omogeneità. Particolarmente soggette a questo tipo di problema possono essere lavorazioni che prevedano l'utilizzo di sistemi di colata continua.

In secondo luogo si può dividere in fenomeno in due casistiche differenti:

- “punti duri” dovuti a macro-disomogeneità
- “punti duri” dovuti a micro-disomogeneità

### “Caso” #12

Questo caso riguarda la presenza di “punti duri” su anelli ottenuti tramite colata continua di una lega di oro bianco 14 contenente Ni, Cu, Zn, Ru (vedi Figura 61). Il materiale veniva caricato nel crogiolo allo stato solido senza aver prima effettuato alcuna prefusione.



Figura 61 - Oggetti interessati dal difetto

Le escrescenze esaminate al SEM hanno denotato una morfologia tondeggianti ed una disposizione in colonia (vedi Figura 62)

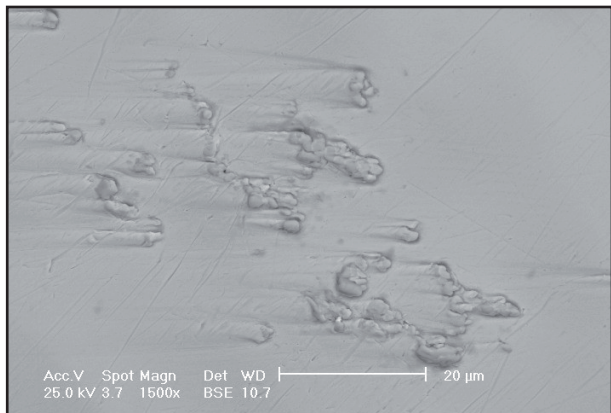


Figura 62 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame

Le microanalisi hanno evidenziato che tali ag-

glomerati erano formati prevalentemente da Ru (vedi Figura 63)

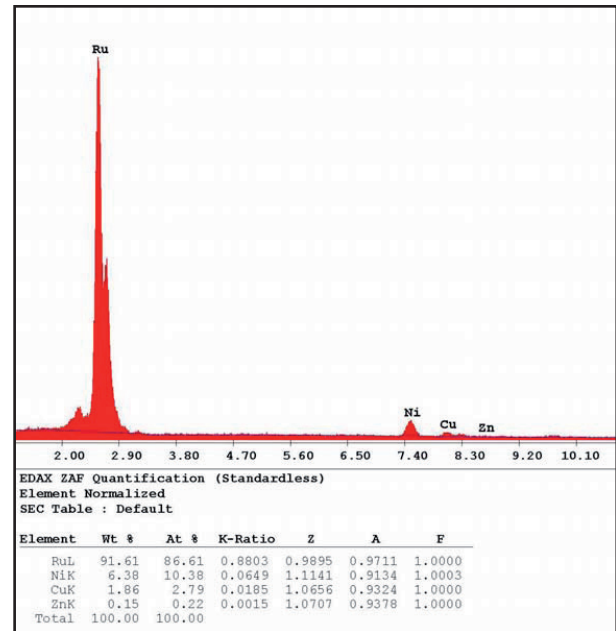


Figura 63 - Microanalisi effettuata sul difetto

Le leghe d'oro bianco contenenti Ni presentano notoriamente problemi di omogeneità composizionale, in particolar modo se in bassa caratura. A questo si deve anche aggiungere che nel caso specifico si utilizzava una colata continua. Questa tecnologia se non utilizzata correttamente presenta problemi di omogeneità dato che in assenza di mescolamento meccanico difficilmente riesce a miscelare correttamente i vari componenti della lega. Inoltre date le lunghe permanenze del metallo allo stato liquido si possono verificare fenomeni di stratificazione di elementi di differente densità.

Di conseguenza, si può ipotizzare che in questo caso il materiale sia entrato in una finestra critica per la formazione dei punti duri a causa di differenze composizionale anche minime tra differenti punti del fuso. A conferma di ciò si può aggiungere che provando a colare nelle medesime condizioni lo stesso materiale sottoposto però a prefusione il problema non si è ripresentato.

### “Punti duri” dovuti a micro-disomogeneità

Con micro-disomogeneità si intendono casi in cui vi siano fenomeni di segregazione veri e propri durante la fase di solidificazione. Questi fenomeni non sono apprezzabili effettuando dei saggi in punti diversi del getto, bensì effettuando analisi chimiche puntuali in ben determinate aree del materiale. Anche in questo caso le leghe più soggette sono le leghe in bassa caratura di oro bianco essendo queste maggiormente sensibili a fenomeni segregativi. Come accennato in precedenza, dal punto di vista tecnologico, particolarmente



sfavorevoli risultano essere processi di colata continua, caso rappresentato in parte dal “Caso” #12 oltre che dal seguente.

### Caso #13

In questo caso si sono riscontrati problemi su anelli di oro giallo 18 ct prodotti tramite colata continua. In fase di finitura superficiale si notava la presenza di agglomerati sulla superficie degli oggetti (vedi Figura 64).



Figura 64 - Oggetto interessato dal difetto

L'analisi al SEM ha evidenziato la presenza di colonie di “punti duri” di dimensioni ridotte e forma tendenzialmente circolare (vedi Figura 65, Figura 66, Figura 67).

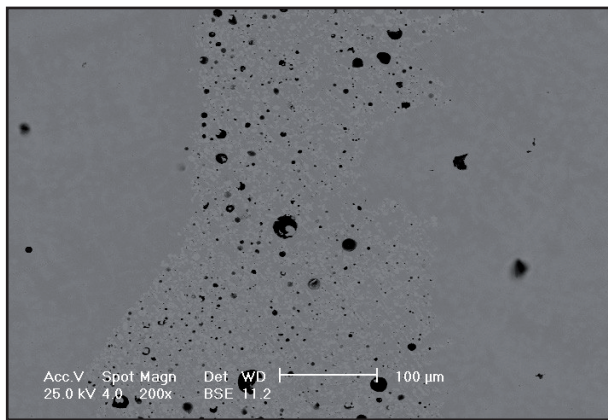


Figura 65 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame

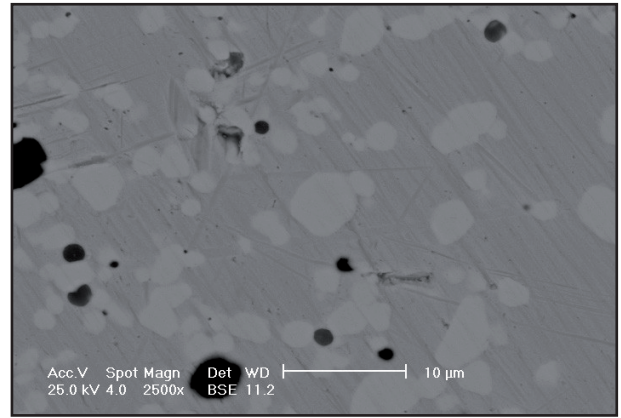


Figura 66 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame

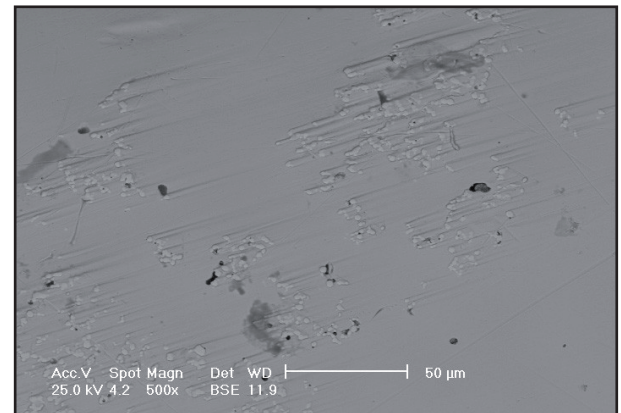


Figura 67 - Ingrandimento di uno dei “punti duri” riscontrati sul pezzo in esame

Le microanalisi indicavano come queste escrescenze fossero principalmente composte da Ir (vedi Figura 68).

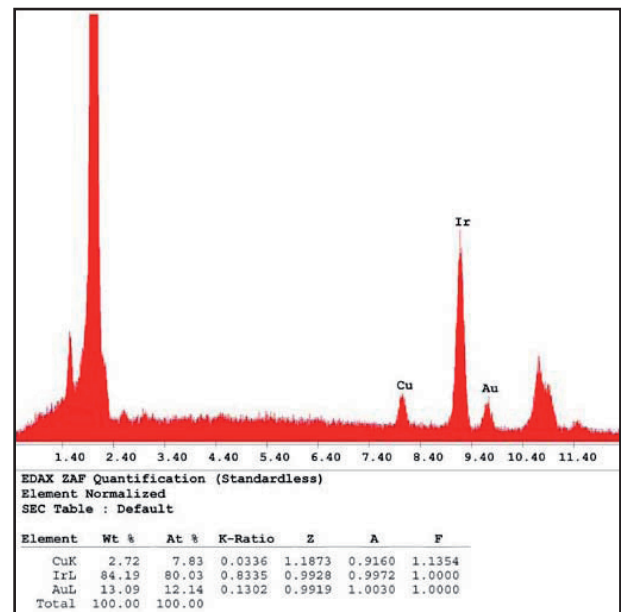


Figura 68 - Microanalisi effettuata sul difetto

In questo caso però il problema si ravvisava anche par-

tendo con metallo completamente nuovo ed effettuando prefusione. La spiegazione del problema è da ricondurre ai parametri utilizzati nella colata continua. I parametri infatti erano stati ottimizzati solamente al fine di ottenere facilmente una barra di buona qualità. Questi parametri, però, comportavano permanenze ad alta temperatura per periodi di tempo troppo elevati. Modificando i parametri della colata, in particolare alzando temperatura di fusione e prefusione, ed accorciando il tempo di raffreddamento, il problema è stato risolto.

## “Punti duri” da segregazione – Meccanismi di formazione

La dinamica di formazione di questo difetto riprende a nostro parere quella della formazione dei punti duri dovuti a fenomeni di inquinamento. Questo meccanismo potrebbe essere infatti enfatizzato dalle condizioni tecnologiche citate poco sopra, ovvero mancanza di omogeneità (assenza di prefusione) e condizioni prossime a quelle di equilibrio alle alte temperature tipiche di processi di colata continua.

Si vuole però anche riportare l'attenzione sulle immagini del “Caso” precedente. In corrispondenza degli agglomerati di Ir si è anche riscontrata la presenza di porosità di forma regolare simili ad un effetto di cavità da gas. Si vuole sottolineare che non si è trattata di una casualità. In molti casi infatti è stato notato lo stesso fenomeno, la cui interpretazione però rimane ancora oscura.

## Inclusioni di abrasivi

### Introduzione

Come già accennato in precedenza, tra i vari tipi di inclusioni, le inclusioni di abrasivi denotano molto spesso i medesimi sintomi degli altri “punti duri”, ovvero striature della superficie ed “effetto cometa”. Si ritiene doveroso, pertanto, affrontare anche questo argomento maggiormente in profondità.

Questo tipo di problematica è correlata principalmente ad errori nella fase di finitura superficiale ed è contraddistinta da “punti duri” con le seguenti caratteristiche:

- forma irregolare ed acuminata
- disposizione casuale ma maggiormente concentrata su superfici piane
- comparsa indipendente da numero di fusioni subite dal materiale
- comparsa prevalente su materiali di durezza non elevata

Un esempio pratico di problemi in fase di finitura superficiale può essere dato dal seguente

### Caso #14

In questo caso si tratta di problemi di “punti duri” sulla superficie di oggetti in lega di argento 925. Questo tipo di problema era riscontrato solamente in fase di lucidatura. L'analisi effettuata tramite l'ausilio del SEM a rilevato la presenza sulle superfici di particelle di forma decisamente appuntita (vedi Figura 69)

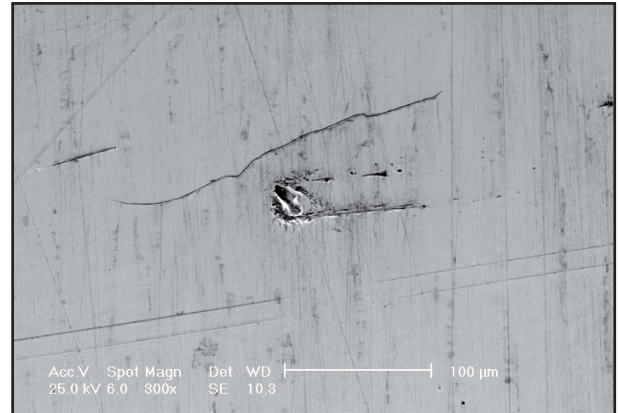


Figura 69 - Particella piantata nella superficie dell'oggetto

Le microanalisi effettuate sulla particella hanno evidenziato la presenza solo di Al e O, identificando dunque il difetto come un problema di distacco di particelle di abrasivo (vedi Figura 70).

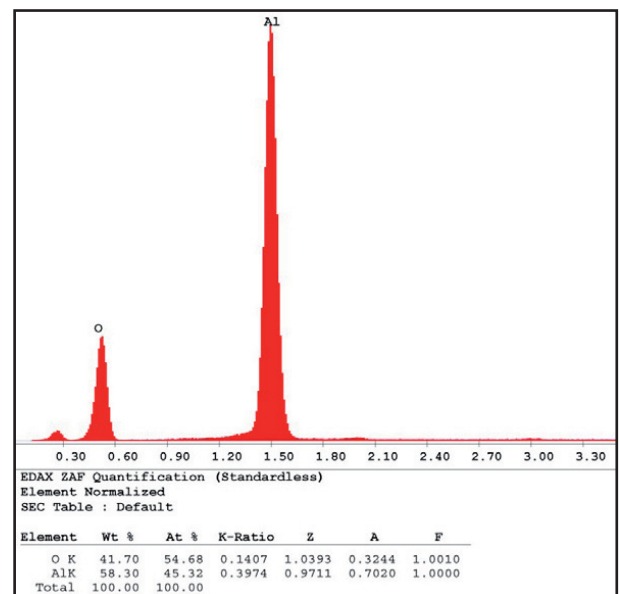


Figura 70 - Microanalisi eseguita sul difetto

Il fatto che il difetto si sia presentato su un oggetto in argento lascia presupporre che il problema fosse principalmente dovuto ad utilizzo di prodotti di durezza troppo elevata per la lucidatura di questi oggetti.

### Caso #15

In questo caso sono stati riscontrati problemi di

“punti duri” sulla superficie di oggetti in oro giallo 18 ct 3N (vedi Figura 71)

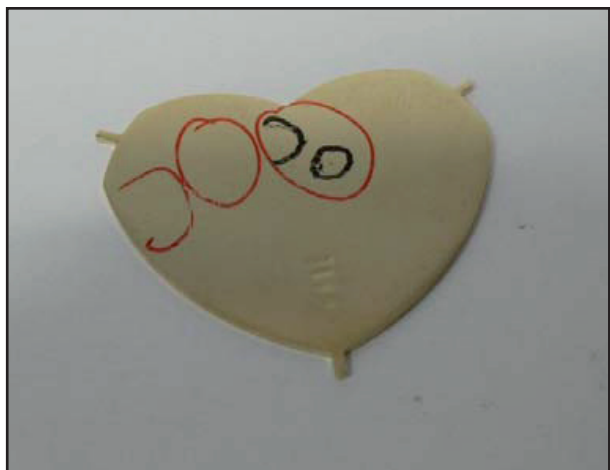


Figura 71 - Oggetto interessato dal problema in esame

Anche in questo caso un'osservazione ad elevati ingrandimenti ha permesso di riscontrare la presenza di particelle di forma irregolare ed appuntita sulla superficie dei pezzi (vedi Figura 72 e Figura 73).

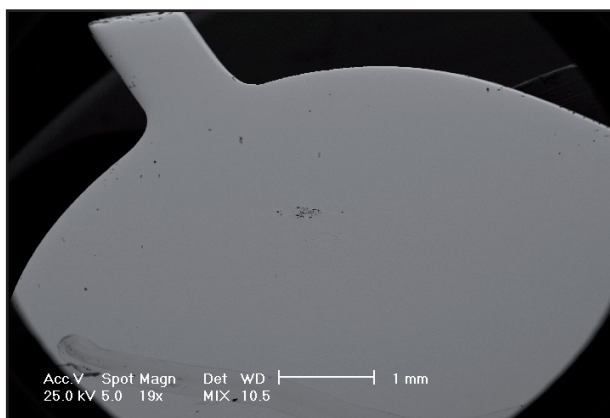


Figura 72 - Particelle piantate nella superficie dell'oggetto

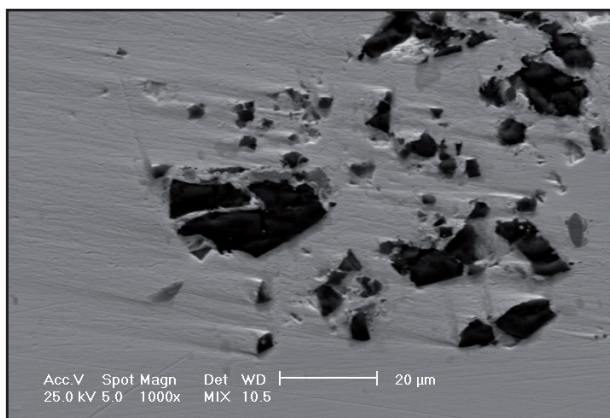


Figura 73 - Particelle piantate nella superficie dell'oggetto

L'impressione, dettata dalla morfologia e disposizione del difetto, che si trattasse di particelle di

abrasivo conficcate nella superficie è stata confermata dall'analisi chimica puntuale effettuata sulle stesse (vedi Figura 74), dato che ha individuato la sola presenza di Al e O.

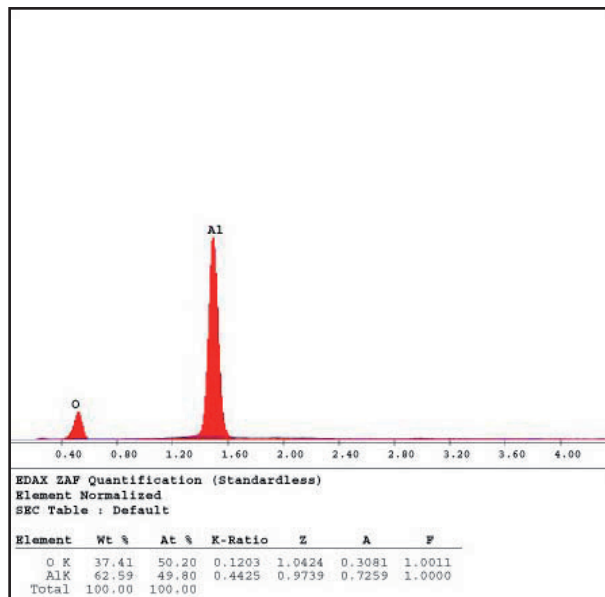


Figura 74 - Microanalisi effettuata sul difetto

In questa situazione, considerato che la durezza della lega in esame allo stato ricotto si aggira attorno ai 150 HV, è difficile pensare che il difetto fosse dovuto all'utilizzo di un abrasivo inappropriato, quanto piuttosto ad un abrasivo di scadente qualità.

Un'ulteriore esempio di questo tipo di difetti è il seguente.

### Caso # 16

Anche in questo caso, in fase di lucidatura di pezzi in oro rosso 18 ct è stata riscontrata la presenza di effetto cometa sulle superfici degli oggetti (vedi Figura 75).



Figura 75 - Oggetto interessato dal problema in esame

Le osservazioni effettuate al microscopio elettron-

ico evidenziavano la presenza di inclusioni con evidenti segni di trascinamento (vedi Figura 76, Figura 77)

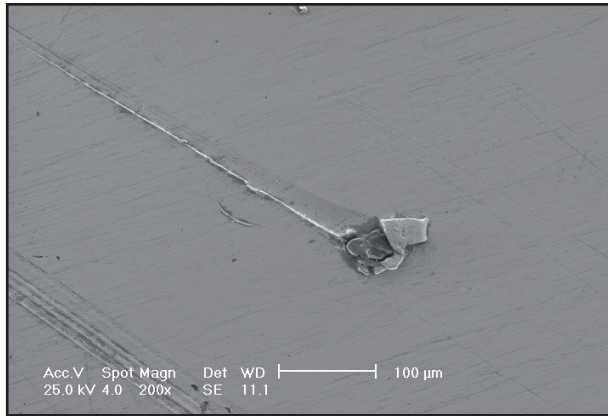


Figura 76 - Particelle piantate sulla superficie dell'oggetto

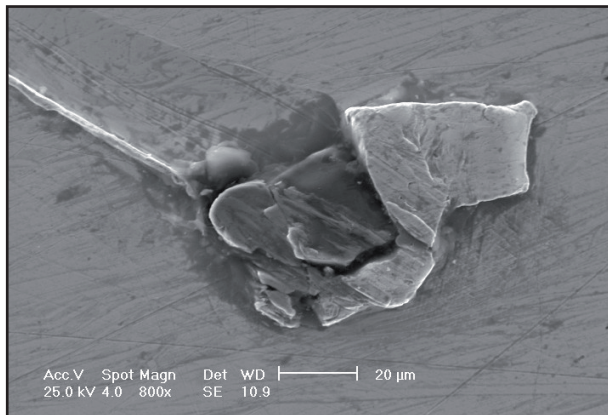


Figura 77 - Particelle piantate sulla superficie dell'oggetto

Le microanalisi effettuate sulle inclusioni hanno evidenziato la presenza di Si, Cr, Fe (vedi Figura 78).

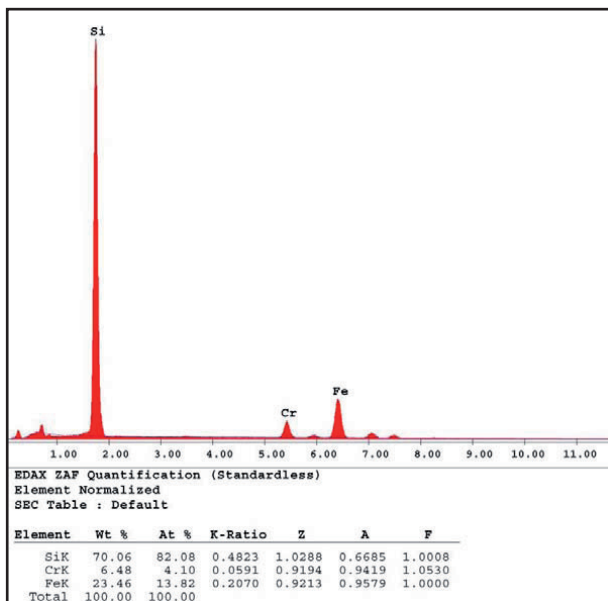


Figura 78 - Microanalisi effettuata sul difetto

Anche questi elementi (in forma ossidata) vengono utilizzati negli abrasivi, di conseguenza anche in questo caso si ritiene che il difetto fosse dovuto all'utilizzo di abrasivi troppo usurati o di qualità scadente.

### “Punti duri” da abrasivi – Meccanismi di formazione

La forma di questo tipo di inclusioni è figlia del tipo di materiale che viene utilizzato principalmente come abrasivo ovvero l'ossido di alluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), di Silicio o di Ferro. La loro disposizione ed il fatto che compaiano in particolar modo su oggetti con scarsa durezza deriva dal meccanismo con cui avviene il trascinamento e l'inclusione di queste particelle (Figura 79, Figura 80, Figura 81).

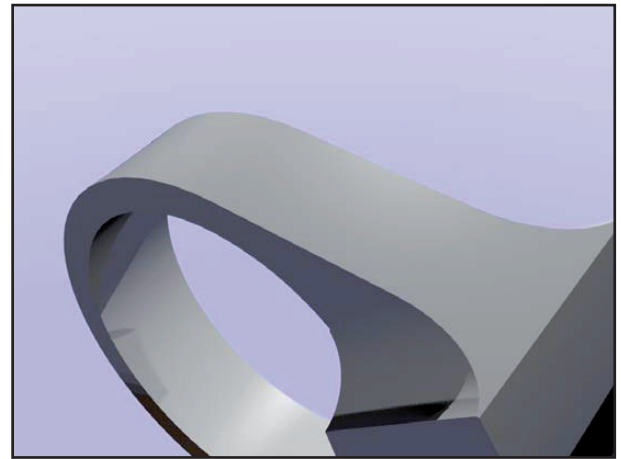


Figura 79 - Anello prima della lucidatura

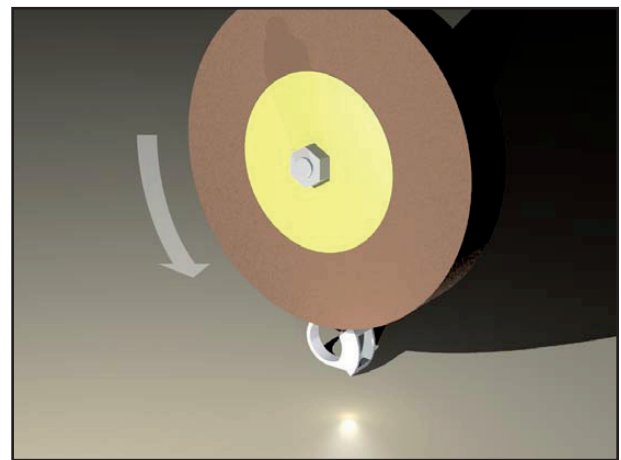
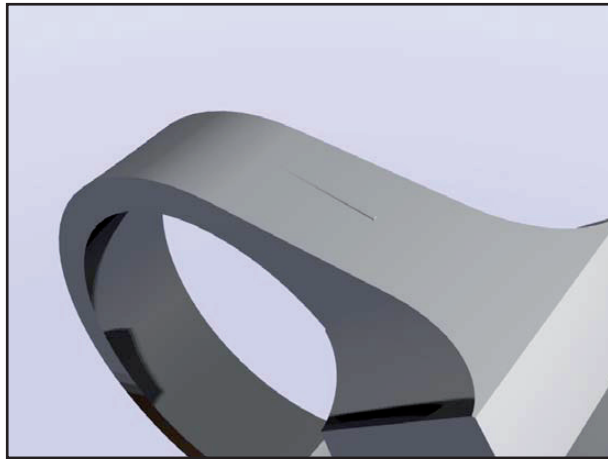
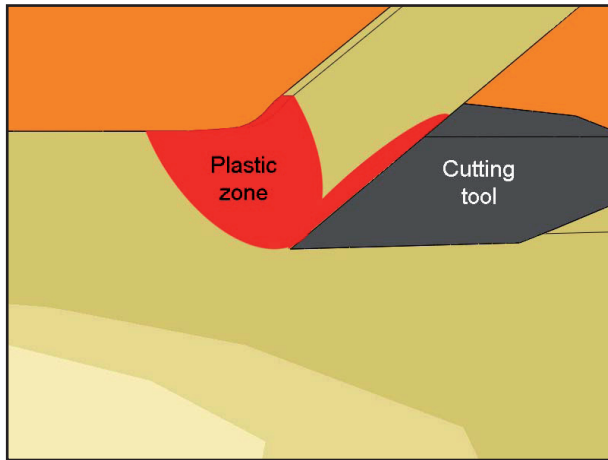


Figura 80 - Anello in fase di lucidatura



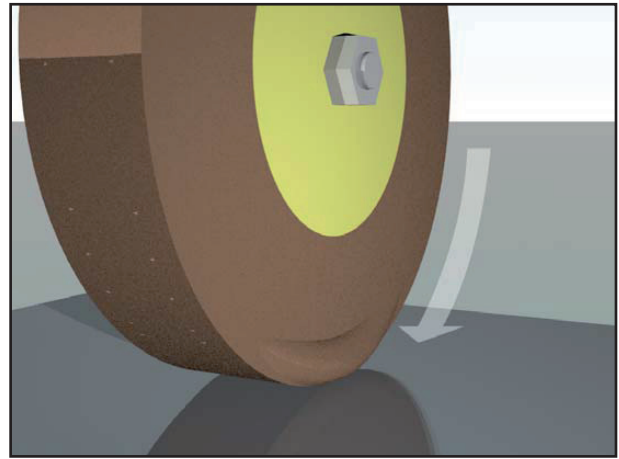
**Figura 81 - Anello con abrasivo piantato sulla superficie**

Il processo di finitura superficiale avviene secondo lo stesso tipo di criterio con cui avvengono le lavorazioni per asportazione di truciolo (Figura 82).



**Figura 82 - Stato di sforzi in operazioni per asportazione di truciolo**

La parte di materiale anteriore alla particella di abrasivo subisce una deformazione plastica con la conseguente formazione di truciolo. Nel caso in cui si utilizzino abrasivi non adatti al materiale lucidato o di scarsa qualità, ovvero con un elevato tasso di distacco delle particelle abrasive, vi sarà la tendenza di queste particelle a piantarsi nella superficie piuttosto che asportare materiale come illustrato nelle seguenti figure (Figura 83, Figura 84, Figura 85, Figura 86, Figura 87).



**Figura 83 - Raffigurazione fenomeno di impiantamento**



**Figura 84 - Raffigurazione fenomeno di impiantamento**



**Figura 85 - Raffigurazione fenomeno di impiantamento**



Figura 86 - Raffigurazione fenomeno di impiantamento

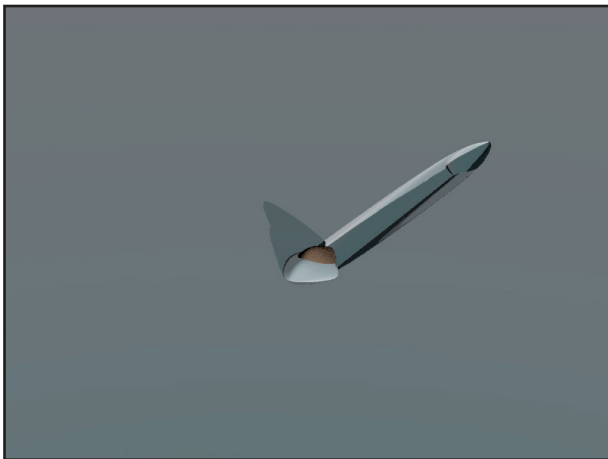


Figura 87 - Raffigurazione fenomeno di impiantamento

Un abrasivo è da ritenersi non adatto ad un determinato materiale nel caso in cui la sua durezza sia eccessiva considerando la durezza del pezzo. Particolarmente problematici, sotto questo aspetto, sono dunque oggetti con durezza inferiore ai 70-80 HV. È infatti questo il caso degli oggetti in argento 925.

Vi è inoltre anche un fattore di forma degli oggetti da lucidare che può influire sulle probabilità di piantare o meno particelle abrasive sulle superfici.

L'utilizzo di spazzole su ampie superfici piane implica una distanza di contatto di un'eventuale particella di abrasivo molto maggiore rispetto a finiture effettuate su superfici convesse dove le particelle hanno modo di venire espulse più facilmente dal sistema tribologico (vedi Figura 88 e Figura 89).

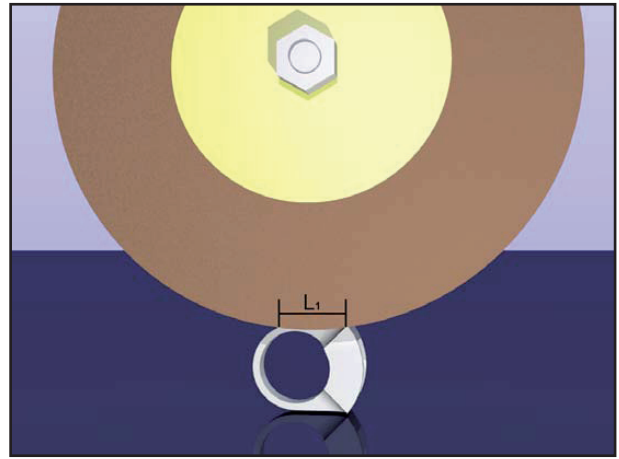


Figura 88 - Distanza percorsa da una particella di abrasivo

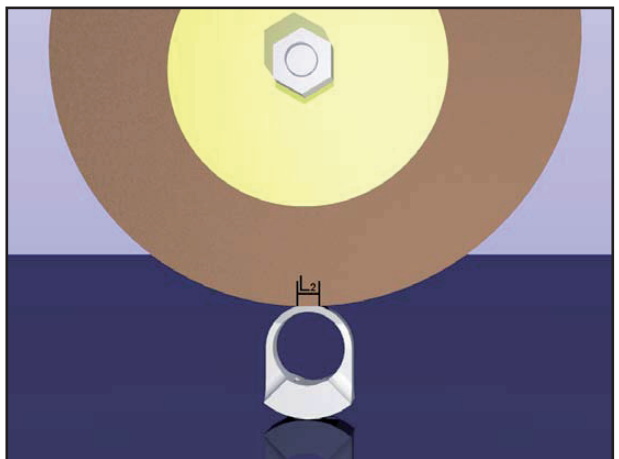


Figura 89 - Distanza percorsa da una particella di abrasivo

Non bisogna in ogni caso trascurare che anche la finitura tramite buratti può provocare questo tipo di difetto nel caso in cui non vengano impiegati i giusti prodotti e parametri di processo. In questo caso, comunque, sarà più improbabile che i pezzi presentino anche un "effetto cometa".

## Conclusioni

Come visto, dunque, non è possibile fornire una sola definizione univoca di "punto duro" che possa in qualche modo dare anche delle indicazioni sulla reale natura del problema. I casi che possono comportare questo tipo di difetti sono infatti molteplici e variegati. Come visto i fenomeni che coinvolgono inclusioni o formazioni di agglomerati nascondono tutta una serie di casistiche estremamente complesse la cui completa comprensione richiederebbe conoscenze e strumenti al momento non disponibili per quanto riguarda il mondo orafa. Per questo lavoro si è dunque partiti dall'aspetto pratico del problema, cercando però di presentare dei casi che fossero il più possibile ideali, ovvero riconducibili solamente ad una problematica ben specifica. Molto spesso, però, la

realtà quotidiana si confronta con casi ibridi in cui diversi fenomeni concorrono a causare lo stesso tipo di problema, con le relative complicazioni nell'effettuare una corretta diagnosi e di conseguenza ad eliminare il problema. Si ritiene, però, che una conoscenza approfondita dell'argomento, delle sue manifestazioni e possibili spiegazioni possa dare uno strumento in più per facilitare il compito di ciascun direttore di produzione, addetto al q.c. o artigiano che si trovi ad affrontare problematiche di questo tipo. Una maggior comprensione dei meccanismi di formazione, assieme all'esperienza e alla completa conoscenza del ciclo produttivo possono probabilmente restringere enormemente il campo delle possibili soluzioni, permettendo di effettuare interventi mirati atti a risolvere il problema, con un conseguente risparmio di energie, tempo e risorse. Tutti questi elementi potrebbero quasi arrivare a supplire la mancanza di un efficace strumento di analisi che risulterebbe comunque fuori luogo in un reparto di produzione di gioielleria.

In ogni caso, considerata l'analisi effettuata sull'argomento si possono definire delle regole comportamentali da seguire per ridurre l'incidenza di tale fenomeno.

Come già sottolineato, una buona parte dei punti duri è causata dalle materie in contatto tra loro durante la fusione, in particolare materie prime, crogioli e vari utensili. È chiara pertanto la necessità di affidarsi a fornitori affidabili per l'acquisto di questi materiali. Dal punto di vista prettamente teorico l'alternativa migliore sarebbe quella di acquistare direttamente il materiale legato dato che in questo modo vi sarebbe solo un fornitore di riferimento. Se tale soluzione risulta essere però economicamente complicata, non è altresì auspicabile l'acquisto autonomo di ciascun elemento della lega, dato l'aumento esponenziale delle variabili di processo. Mancando infatti la possibilità di effettuare un controllo sulle materie in entrata, il sorgere di un problema di "punti duri" sarebbe di più difficile soluzione. Oltre a questo, l'utilizzo di metalli puri per la produzione di leghe comprende anche tutta una serie di soluzioni tecnologiche che possono essere raggiunte solo grazie all'esperienza specifica sul campo. Problemi come la corretta concentrazione degli elementi, il grado di omogeneità e la costanza di prodotto possono essere risolti facilmente affidandosi a professionisti. Ecco dunque che la soluzione intermedia, ovvero l'acquisto di oro e madrelega, rappresenta un ottimo compromesso dal punto di vista economico e pratico. Nel mondo esistono infatti diversi produttori di preleghe che si preoccupano di fornire materiali con elevati standard qualitativi e alti gradi di purezza. Questi fornitori possono essere inoltre di supporto alla produzione, fornendo un servizio di assistenza alla clientela che possa indirizzare il produttore verso la giusta soluzione del problema, anche nei casi in

cui la formazione dei punti duri sia da attribuirsi a pratiche non corrette in fase di produzione, contribuendo così ad una soluzione più rapida ed indolore e ripristinando il prima possibile l'abituale grado di produttività del cliente.

## Referenze

1. H. Okamoto, "Phase Diagrams for Binary Alloy", ASM International.
2. L.S. Benner, T. Suzuki, K. Meguro and S. Tanaka, "Precious Metals and Technology", International Precious Metals Institute.
3. D.J. Kinneberg, S.R. Williams and D.P. Agarwal, "Origin and Effects of Impurities in High Purity Gold", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 1997, ed. D. Schneller (Lafayette, Colorado: Met-Chem Research, 1997).
4. E. Bell, "Know The Disease Before Trying The Cure. Quality Casting: Identify The Defects", Gold Bulletin 31 (2001)
5. R.E. Reed-Hill and R. Abbaschian, "Physical Metallurgy Principles", ed. Brooks/Cole.
6. ASM Handbook, Vol. 15, Casting.
7. V. Faccenda and M. Condò, "Is 'Pure' Gold Really Pure?", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2004, ed. E. Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2004).
8. D. Ott, "Handbook on Casting and Other Defects", ed. World Gold Council (1997); 55.
9. P. Raw, "The Assaying and Refining of Gold", ed. World Gold Council (1997).

