



# Leghe d'oro 22 carati induribili

## 1. Introduzione

Le leghe d' Oro a 22 carati non si prestano all'indurimento con i componenti usualmente utilizzati (quali Argento, Rame, Zinco, Nichel), mentre è possibile indurirle utilizzando il Cobalto (con valori superiori al 15%).

D'altra parte, l'uso del Cobalto è limitato dal fatto che quest'ultimo può essere introdotto per la formazione della lega solo in parte come lega madre (lega Cu/Co 950/50 o 900/100%), in quanto la quantità massima introducibile non consente di ottenere le condizioni per l'indurimento (per esempio, in una lega 22 carati quindi con un contenuto di Oro di 917‰ può essere introdotta con la prelega Cu/Co 900/100 solo una quantità di 8,3‰ di Cobalto). Tutto ciò senza entrare nel merito delle caratteristiche che possiede una lega contenente solamente Oro, Rame e Cobalto.

In definitiva, per ottenere un prodotto con la minima quantità di Cobalto tale da renderlo induribile, quest'ultimo deve essere introdotto direttamente durante la fusione dell'Oro con la madrelega; è chiaro quindi che l'onere del risultato viene lasciato all'abilità di chi produce tale legato, in quanto il Cobalto è un metallo che produce una elevata ossidazione superficiale, oltre a presentare una notevole difficoltà di fusione[1].

La possibilità di poter ottenere l'indurimento delle leghe a 22 carati, a partire da una madrelega, è quindi un obiettivo molto importante e tuttora non risolto. Il presente lavoro descrive il procedimento utilizzato per mettere appunto una madrelega che legata con l'oro a titolo 917‰ fornisca dopo idoneo trattamento termico un durezza paragonabile a quella di un 18 carati giallo dopo fusione. Si sottolinea che lo scopo del lavoro è di ottenere una lega 22 carati induribile e pertanto sono state effettuate solo delle misure di durezza e la rilevazione del grano cristallino, cioè si tratta di un lavoro molto pratico, nel senso che prima è stato cercato il risultato e poi (lo si sta facendo attualmente) verrà fatta la caratterizzazione completa.

## 2. Parte Sperimentale

L'Oro puro come si sa risulta essere estremamente tenero e duttile. Anche le leghe ad alto contenuto di Oro (qual è il 22 carati) risultano essere estremamente tenere in quanto la limitata quantità di lega inseribile non riesce a dare una durezza accettabile.

E' stata effettuata una preliminare ricerca bibliografica dove è emerso che attualmente si cerca di ottenere una maggiore durezza attraverso una microallegazione di elementi quali Ti, Ca, Be, Ga, Er oppure attraverso gli elementi pesanti delle terre rare[2]. Da quanto riportato in bibliografia però non esiste una lega induribile se non con una notevole quantità di Cobalto, con i problemi che tale elemento comporta (è tossico, facilmente ossidabile, occorre molta più cura per l'ottenimento di oggetti microfusi). Pertanto, visto la scarsità di notizie a riguardo e l'esperienza limitata sul 22 carati, è stata prodotta una serie di campioni per verificare quanto riportato in bibliografia. Non è stato preso in considerazione per ora l'indurimento attraverso una soluzione solida con microallegazione di vari ossidi o con l'inserimento delle terre rare. Di seguito vengo riportate le composizioni delle prime leghe testate:

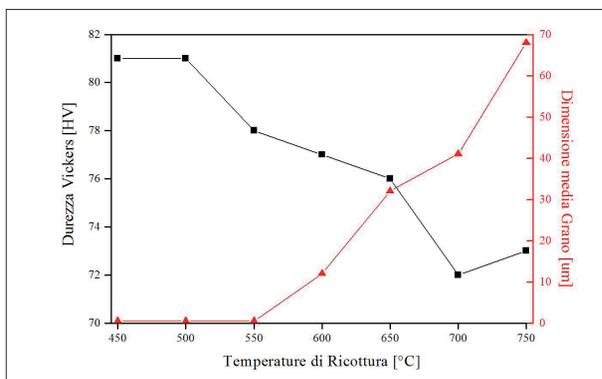
Tabella 1-Composizioni testate[‰]

Campione	Au	Ag	Zn	Cu	Co	Ir
1-Ag10Zn10	917	10	10	63	-	-
2-Ag20Zn3	917	20	3	60	-	-
3-Ag40Zn6	917	40	6	37	-	-
4-Ag60Zn10	917	60	10	13	-	-
5-Ag40Zn6Ir	917	40	6	36,85	-	0,15
6-Ag20Zn3Co3	917	20	3	57	3	-
7-Ag37Zn6Co2	917	37	6	38	2	-
8-Ag37Zn6Co1,6Ir	917	37	6	38,22	1,63	0,15
9-Zn41Co1,7Ir	917	-	41,6	39,65	1,7	0,15
10-Ag37Zn6Co20	917	37	6	20	20	0

Sono state testate tali composizioni per verificare l'eventuale induribilità del 22 carati partendo da comuni leghe quaternarie. Nelle prime 4 leghe è

stata variata la quantità di Ag e Zn (e di conseguenza del Cu) per a verificare se esiste un rapporto Cu/Ag che incrementi la durezza. Nella quinta lega è stato aggiunto un affinatore del grano per verificare una sua eventuale interazione con le durezze raggiungibili. Dalla sesta alla nona lega è stato introdotto il Cobalto in piccole quantità (utilizzando una prelega Cu/Co 950/50) per verificare se sia possibile avere un aumento di durezza con una limitata quantità di Cobalto. In particolare in queste quattro leghe si è inserito il massimo Cobalto possibile utilizzando la prelega Cu/Co di sopra. Nei campioni 8 e 9 è stata verificata l'eventuale interazione Ir-Co. Nell'ultimo campione è stato verificato se veramente con percentuali di Cobalto superiori al 15% si ha un aumento di durezza, inserendo del Cobalto puro, non utilizzando una prelega Cu/Co.

Di ogni lega sono stati fusi 100g, colati in staffa (spessore 8 mm). Quindi laminato fino ad uno spessore di 2 mm (pari ad una deformazione del 75%). A questo punto sono state tranciate varie medaglie (16x8 mm) poi ricotte a diverse temperature. Le medaglie di tutte queste prime leghe sono state ricotte alle seguenti temperature: 450, 500, 550, 600, 650, 700 e 750 °C per 18 minuti. E' stata eseguita poi la prova di durezza e la rilevazione della dimensione del grano per determinare l'idonea temperatura di ricottura. In figura 1 e 2 viene riportato l'esempio dei valori rilevati per il campione 3 (Ag40Zn6), preso come esempio (visto che ha valori di Ag e Zn medi rispetto alle composizioni analizzate), senza riportare i valori determinati per tutte le leghe (non è lo scopo del lavoro).



**Figura 1-Valori medi di durezza e dimensione del grano cristallino del campione 3-Ag40Zn6 a diverse temperature di ricottura**

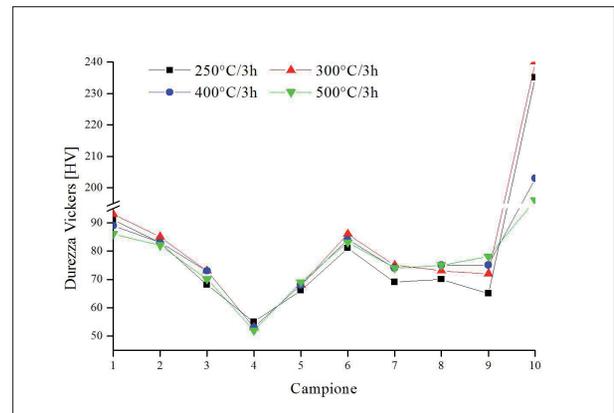
In tal modo è stata determinata la temperatura di ricottura che risulta essere di 700°C per 18 minuti (per quelle medagliette stampate) per tutte le 10 leghe testate.

E' stato pure verificata la temperatura di ricottura attraverso la TG/DTA[3] che ha confermato il risultato avuto con grano e durezze.

Pertanto, una volta verificato che anche nel 22 carati è possibile determinare la giusta tempera-

tura di ricottura attraverso il TG/DTA, le temperature di ricottura di tutti campioni saranno determinate esclusivamente attraverso il TG/DTA. Queste prime 10 leghe ricotte sono state indurite a 250, 300, 400 e 500°C per 180 minuti in modo da verificare la temperatura che fornisce la maggiore durezza. Naturalmente tutti i trattamenti termici sono stati eseguiti in forno con atmosfera protettiva (è stato utilizzato come gas protettivo l'Argon).

In figura 2 vengono riportati i valori di durezza rilevati nelle diverse condizioni:



**Figura 2- Valori di durezza rilevati dopo indurimento per 180 minuti a diverse temperature**

Dal grafico riportato si nota che per i primi 4 campioni si ha una riduzione della durezza che segue l'andamento del contenuto del Rame in lega, in particolare si hanno durezze maggiori con una maggiore quantità di Rame. Diverse quantità di Argento e Zinco non vanno ad influire sulla durezza se non per il fatto che limitano la quantità di Rame presente. Nel campione 5 l'introduzione di Iridio ha solo avuto l'effetto di affinare il grano: i valori di durezza rilevati corrispondono a quelli del campione 3, che presenta la stessa composizione ma senza Iridio. Piccole aggiunte di Cobalto non vanno ad alterare la durezza, infatti i valori di durezza rilevati per i campioni 6-9 corrispondono alla durezza raggiunta dai campioni con la medesima quantità di Rame (il picco di durezza del campione 6 corrisponde alla durezza del campione 2 che presenta una quantità di Rame molto vicina). Così come non si ha iterazione tra Ir-Co che abbia effetto sulla durezza finale. Il campione 10 con alto contenuto di Cobalto raggiunge i 250 HV confermando quanto si è visto in letteratura.

In conclusione per i prime 9 campioni si ipotizza che la durezza raggiunta risulta essere funzione della quantità di struttura ordinata che si forma in lega (è in funzione del contenuto di Rame, visto che Oro c'è ne in eccesso e dai diagrammi binari Au-Cu si ipotizza si tratti del super-reticolo CuAu3)[4]. Per quanto riguarda il campione 10 si ha l'aumento di durezza dovuto alla precipitazi-

one di particelle finemente disperse nella matrice (noto come indurimento per precipitazione o invecchiamento).

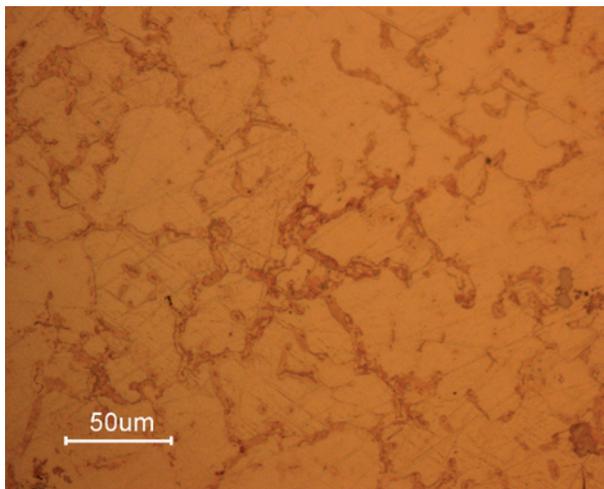
Scartato l'utilizzo di Cobalto è stata condotta una ulteriore indagine bibliografica ricercando leghe capaci di dare super-strutture ordinate. Di nostro interesse sono state trovate le seguenti: Au-Cu, Cu-Zn, Ni-Sn, Ni-Ga, Co-Pt[5]. Già verificati i risultati con Au-Cu, visto che Cu-Zn nelle quantità introdotte sembra non alterare la microstruttura del 22 carati (vedere campione 9-Zn41Co1,7Ir) è stato deciso di provare il sistema Ni-Sn.

Con la stessa preparazione dei campioni precedenti (fusioni da 100 grammi) sono state testate le composizioni riportate in tabella 2:

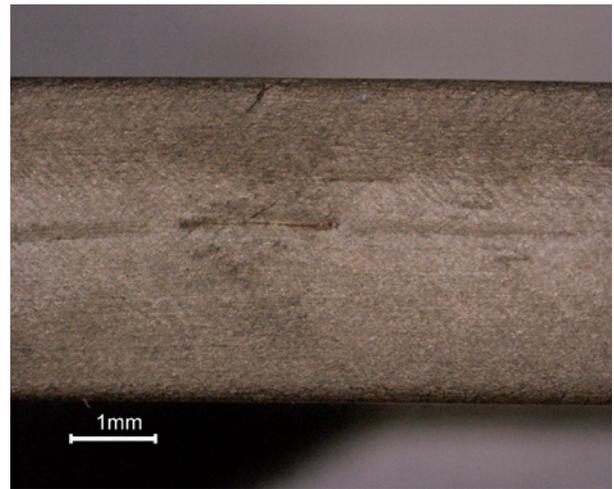
**Tabella 2-Composizioni Ni-Sn [%]**

Campione	Au	Ag	Zn	Cu	Ni	Sn	Re
11-Ni42Sn13,8Re	917	-	-	23	42	12,8	4,2
12-Ag20Zn3Ni17Sn3Re	917	20	3	39	17,1	3	0,9
13-Ag30Zn10Ni9Sn3Re	917	30	10	30	9,1	3	0,9
14-Ag30Zn10Ni4,5Sn3Re	917	30	10	36,5	4,55	1,5	0,455
15-Ag20Zn3Ni9Sn11Re	917	20	3	39	9,1	11	0,9
16-Ag20Zn3Ni4,5Sn11Re	917	20	3	44	4,55	11	0,455
17-Ag20Zn3Sn11	917	20	3	49	-	11	-
18-Ag30Zn3Ni20	917	30	3	30	20	-	-

Per primo è stato preparato il campione 11 con il procedimento già descritto. La composizione è stata pensata in modo tale da aver una lega saturata di Nichel e Stagno. Inoltre è stato aggiunto come affinatore del grano cristallino il Renio. Sono state riscontrate delle difficoltà nel deformare al 75% il campione, infatti risultava essere molto duro (comparsa di piccole frastagliature sul fianco), evidentemente c'è troppo Nichel o troppo Stagno, oppure è l'azione combinata dei 2 elementi. Il grano del campione è molto fine. In figura 3 e 4 sono riportati alcuni dettagli del campione:



**Figura 3- Micrografia del campione 11 dopo fusione in staffa**



**Figura 4- Fianco del campione 11 dopo deformazione del 60%**

Tale campione è stato ricotto a 700°C per 18 minuti (valore durezza dopo ricottura 134 HV) e quindi indurito a 250, 300 e 400°C per 180 minuti (visti i risultati delle leghe precedenti è stato scartato l'indurimento a 500°C) fornendo un valore di durezza massimo di 264 HV per un indurimento a 300°C per 180 minuti. E' stato evidente che si è inserito troppo Nichel e troppo Stagno ma la cosa importante è che ci sia stato un aumento di durezza dopo trattamento termico. Gli altri campioni sono stati pensati per determinare l'idonea quantità di Nichel e Stagno che garantiscano durezze accettabili. In particolare nel campione 12 è stato più che dimezzata la quantità di Nichel e portata a meno di un quarto la quantità di Stagno e Renio (per lo Stagno si teme la presenza di una fase bassofondente, visti i diagrammi di equilibrio, per quanto riguarda il Renio si è visto che ne basta molto meno). Inoltre sono stati inseriti Argento e Zinco. Da notare che il campione 11 risulta essere bianco, mentre lo scopo del lavoro è di ottenere una lega per Oro giallo, pertanto in ogni caso bisogna limitare la quantità di Nichel. Nel campione 13 è stata ancora dimezzata la quantità di Nichel, senza variare lo Stagno e affinatore, variando leggermente le quantità di Argento e Zinco. Nel campione 14 si è dimezzata la quantità di Nichel, Stagno e Renio rispetto al campione 13. Nei campioni 15 e 16 è stata mantenuta bassa la quantità di Nichel e si è aumentato notevolmente lo Stagno perché si preferisce ottenere una lega con il minor contenuto possibile di Nichel. Con i campioni 17 e 18 è stato verificato se la maggiore durezza dipenda dalla sola aggiunta di Nichel o dalla sola aggiunta di Stagno oppure se sia necessaria la presenza di entrambi. In figura 5 è riportato l'andamento della durezza per tali campioni, tutti induriti a 250,300,400 °C per 180 minuti dopo ricottura a 700°C per 18 minuti.

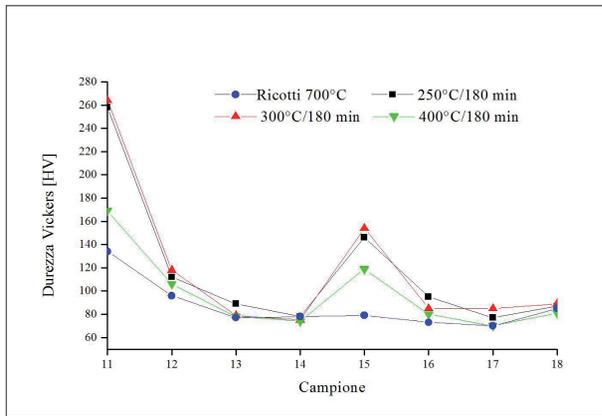


Figura 5- Valori di durezza rilevati dopo indurimento per 180 minuti a diverse temperature

Nel diagramma sono stati riportati anche i valori di durezza rilevati dopo ricottura in modo tale da poter valutare l'indurimento di ogni lega. Come si nota i campioni che hanno subito un apprezzabile indurimento presentano una quantità minima di Nichel e di Stagno, e si deve avere la presenza contemporanea di entrambi gli elementi. In particolare i campioni con un contenuto di Nichel inferiore al 9,1‰ (con contemporanea presenza di Stagno) non si induriscono, come campioni con contenuto di Stagno inferiore al 11‰ (con contemporanea presenza di Nichel) non induriscono. Il Renio probabilmente ha solo la funzione di affinare il grano e non va ad interagire con il meccanismo di indurimento. In figura 6 e 7 si possono osservare la microstruttura del campione 15- Ag20Zn3Ni9Sn11Re dopo fusione in staffa e il fianco di laminazione dopo la riduzione del 75%.

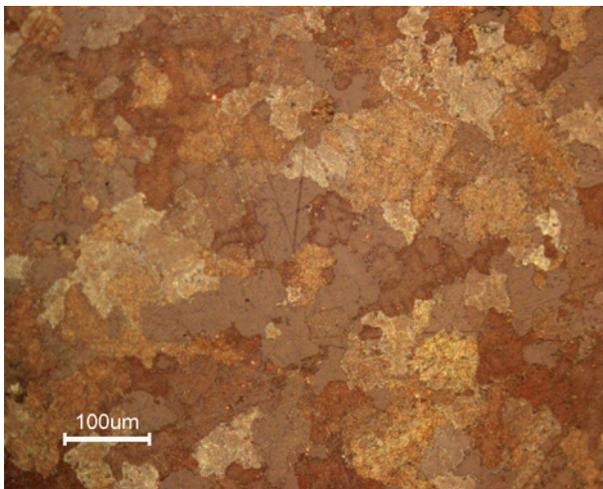


Figura 6- Micrografia del campione 15 dopo fusione in staffa

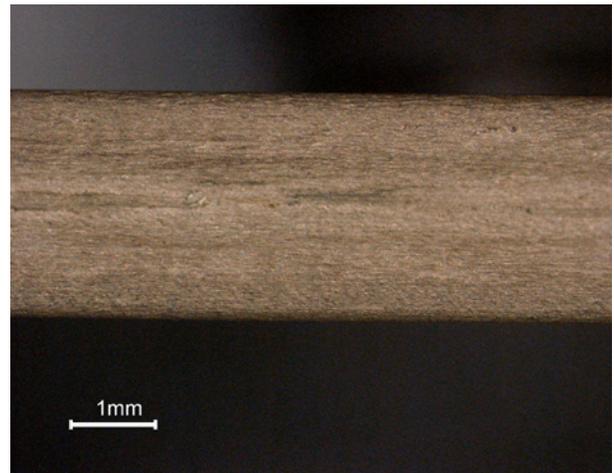


Figura 7- Fianco del campione 15 dopo deformazione del 75%

Una volta analizzato l'effetto del Ni-Sn è stato verificato anche cosa succede con l'inserimento di Ni-Ga. In tabella 3 sono riportate le composizioni testate:

Tabella 3-Composizioni Ni-Ga [%]

Campione	Au	Ag	Zn	Cu	Ni	Ga	Ir
19-Ag10Zn10Ga10Ir	917	10	10	52,85	-	10	0,15
20-Ag5Zn5Ni9Ga10Ir	917	5	5	53,75	9,1	10	0,15
21-Ag5Zn5Ni8Ga10Ir	917	5	5	54,9	8	10	0,1
22-Ag5Zn5Ni8Ga6Ir	917	5	5	58,9	8	6	0,1
23-Ag5Zn5Ni6Ga12Ir	917	5	5	54,9	6	12	0,1
24-Ag5Zn5Ni9Ga12Ir	917	5	5	51,8	9,1	12	0,1
25-Ag5Zn5Ni12Ga12Ir	917	5	5	48,9	12	12	0,1

In questo caso le composizioni sono state decise in funzione dei risultati avuti con l'inserimento di Ni-Sn; per cui, si è verificato la soglia limite di quantità di Nichel (trovata attorno al 9,1‰) e l'idonea quantità di Gallio (per lo Stagno era attorno al 11‰). Inoltre, per esperienza acquisita con altri lavori[6], con il Gallio è stato inserito un diverso affinatore del grano (precisamente Iridio). Il campione 19-Ag10Zn10Ga10Ir non ha Nichel, per verificare se si ha lo stesso eventuale indurimento. Il campione 20-Ag5Zn5Ni9Ga10Ir praticamente ha la composizione del campione con Stagno che ha fornito la massima durezza (15-Ag20Zn3Ni9Sn11Re). Nei restanti 5 campioni è stato variato il contenuto di Nichel e Gallio per capire eventuali limiti sotto i quali non si ha un aumento di durezza, e nel caso del campione 25-Ag5Zn5Ni12Ga12Ir a quali valori di durezza si può arrivare. La quantità di Argento e Zinco è stata abbassata a 5‰ per ottenere un colore giallo più carico in quanto Nichel, Gallio, Stagno sbiancano molto.

In figura 8 è riportato l'andamento della durezza per tali campioni, tutti induriti a 300 °C per 180 minuti (visti i risultati delle prove precedenti non sono stati eseguiti gli indurimenti a 250 e 400°C per 180 minuti) dopo ricottura a 700°C per 18 minuti:

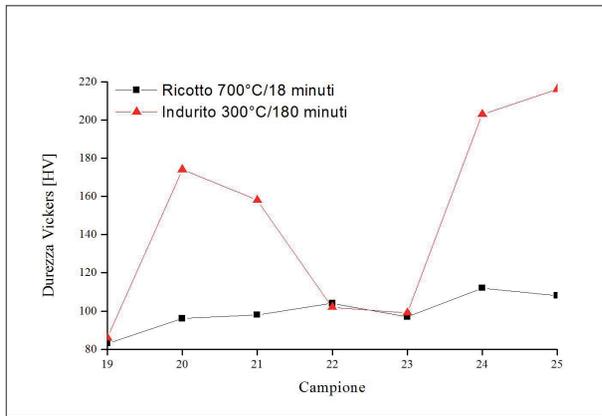


Figura 8- Valori di durezza dopo ricottura e dopo indurimento a 300°C per 180 minuti

Si nota che pure con l'inserimento di Ni-Ga è possibile ottenere un consistente indurimento attraverso trattamento termico. Il Gallio senza Nichel non riesce a conferire nessun aumento di durezza (come nel caso dello Stagno). Anche nel caso del Ni-Ga esiste una soglia minima dei 2 elementi al di sotto della quale non si ha indurimento. Nel caso del Nichel il valore limite inferiore risulta essere 8%, mentre il Gallio dovrebbe essere tra 8 e il 10% (non è stato verificato, ma si vede che nel campione 22 non aumenta la durezza, mentre nel campione 21 riesco a avere circa 160 HV solo passando dal 6% a 10% di Gallio). E' evidente poi che aumentando il contenuto di Nichel e Gallio la durezza aumenta in maniera rilevante (sembrerebbe lineare ma si hanno troppi pochi dati per dirlo), raggiungendo circa 220 HV. Dalle figure 9 e 10 si possono osservare la microstruttura del campione 21-Ag5Zn5Ni8Ga10Ir dopo fusione in staffa e il fianco di laminazione dopo la riduzione del 75%.

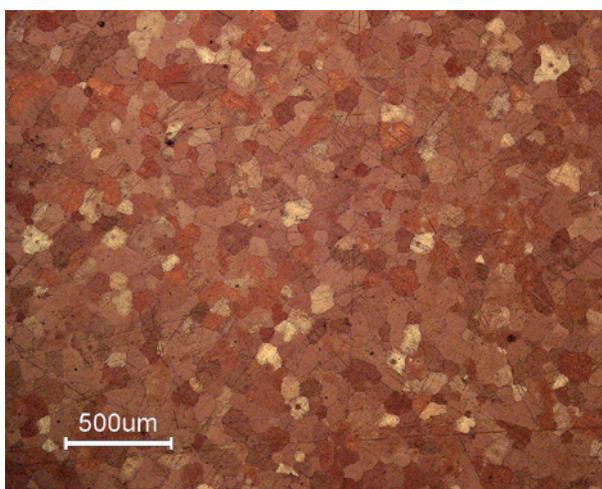


Figura 9- Micrografia del campione 21 dopo fusione in staffa

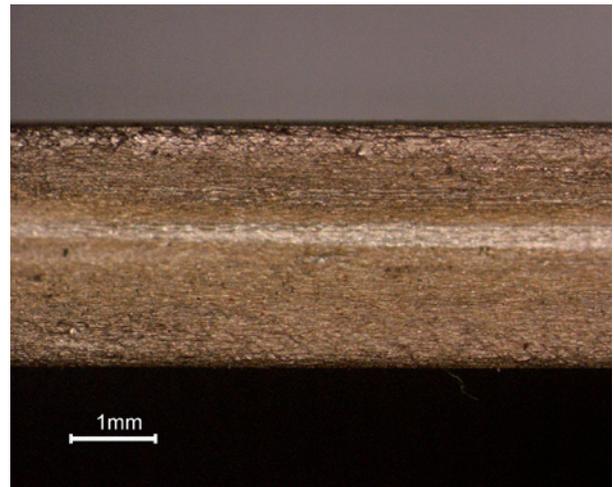


Figura 10- Fianco del campione 21 dopo deformazione del 75%

Una volta verificato che Ni-Sn oppure Ni-Ga dopo idoneo trattamento termico permettono il raggiungimento di durezza superiori ai 160 HV è stato verificato cosa succede se vengono inseriti assieme questi 3 elementi e pertanto sono state preparate le leghe di tabella 4:

Tabella 4-Composizioni con Ni-Ga-Sn [%]

Campione	Au	Ag	Zn	Cu	Ni	Ga	Sn	Re
26-Ag5Zn5Ni9Ga10Sn11Re	917	5	5	42	9,1	10	11	0,9
27-Ag5Zn5Ni9Ga10Sn7Re	917	5	5	46	9,1	10	7	0,9
28-Ag5Zn5Ni9Ga10Sn3Re	917	5	5	50	9,1	10	3	0,9
29-Ag5Zn5Ni7Ga10Sn2,3Re	917	5	5	53	7	10	2,3	0,7

Il campione 26 presenta la quantità di Ni, Ga e Sn che hanno fornito le massime durezza rilevate. Nei campioni 27 e 28 è stata diminuita la quantità di Stagno mantenendo costante i valori di Nichel e Gallio. Nel campione 29 è stata si è ridotta la quantità di Nichel e Stagno mantenendo costante il contenuto di Gallio. E' stato utilizzato come affinatore del grano il Renio.

In figura 11 è riportato l'andamento della durezza per tali campioni, tutti induriti a 300 °C per 180 minuti dopo ricottura a 700°C per 18 minuti:

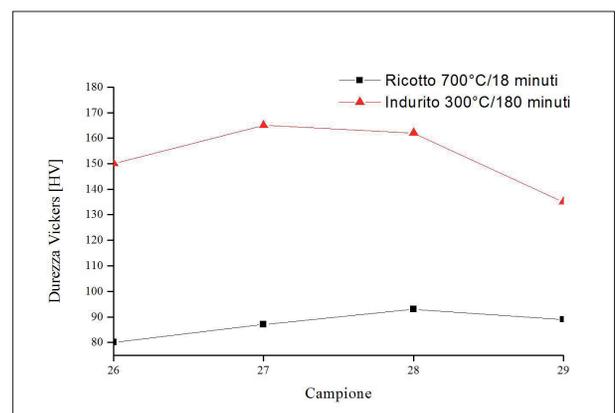


Figura 11- Valori di durezza dopo ricottura e dopo indurimento a 300°C per 180 minuti

Si osserva come diminuendo la quantità di Nichel al 7‰ la durezza diminuisca sensibilmente, confermando che probabilmente il limite inferiore del contenuto di Nichel per avere una durezza accettabile risulta essere 8‰. Inserendo Gallio e Stagno assieme non sono stati raggiunti i valori di durezza rilevati con i soli singoli elementi (naturalmente con Nichel). Sembra che lo Stagno vada ad interferire negativamente con il Gallio (per quanto riguarda la durezza) infatti il campione 26 presenta 24 HV in meno rispetto al campione 20 che ha lo stesso contenuto di Nichel e Gallio. Interessante anche il fatto che il campione 28 che presenta un contenuto di Gallio+Stagno=12,3‰ presenta 90 HV di durezza in meno rispetto al campione 25 che presenta un contenuto di Gallio del 12‰.

### 3. Discussione dei Risultati

Con le leghe tradizionali quaternarie (Au, Ag, Zn e Cu) non è possibile ottenere una maggiore durezza in quanto la quantità di madrelega legata all'oro non è sufficiente a garantire un indurimento secondo i meccanismi validi per le leghe d'oro, vale a dire:

- non si ha una quantità di Rame sufficiente a formare una super-struttura (come avviene nel 18 carati, soluzione solida di sostituzione ordinata), ma ci saranno solo limitate zone ordinate della matrice così la massima durezza raggiungibile risulta essere intorno ai 90 HV

- allo stesso tempo non si ha una quantità di Argento (e Rame) sufficiente a produrre una microstruttura indurente per precipitazione (vedi diagramma Rame-Argento).

Per quanto riguarda leghe contenenti Cobalto si è visto che solo con elevati contenuti (nell'ordine del 20‰) di Cobalto permettono il raggiungimento di elevate durezza in quanto l'indurimento avviene per precipitazione. Piccole aggiunte di Cobalto, anche associate ad altre impurezze (quali l'affinatore del grano) non fanno aumentare la durezza della lega.

L'aggiunta di Ni-Sn ha conferito alla lega una notevole durezza. Si è visto però che esiste una quantità limite al di sotto del quale non si ha indurimento. Questo limite inferiore per il Nichel è del 9‰ e per lo Stagno circa del 11‰ (ma non è stato indagato approfonditamente). In ogni caso tra le composizioni testate quella che ha fornito i maggiori valori di durezza presentava in lega 9,1‰ di Nichel e 11‰ di Stagno (sono stati raggiunti i 154 HV). In letteratura, nell'analisi del diagramma di equilibrio Ni-Sn è riportato che esiste la possibilità di avere una soluzione solida di sostituzione ordinata (in effetti le 4 regole empiriche di Hume-Rothery sono soddisfatte)[5]. Trasformando in rapporto atomico e considerando il rapporto Ni/Sn si risale alla formula chimica Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, che sot-

to i 600°C può formare un super-reticolo[4] (vedi figura 12 e 13). Pertanto si suppone che l'aumento di durezza sia dato da una precipitazione della super-struttura Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> (coerente o incoerente è da verificare). In letteratura è riportato che esiste anche un super-reticolo Cu<sub>2</sub>NiSn[7].

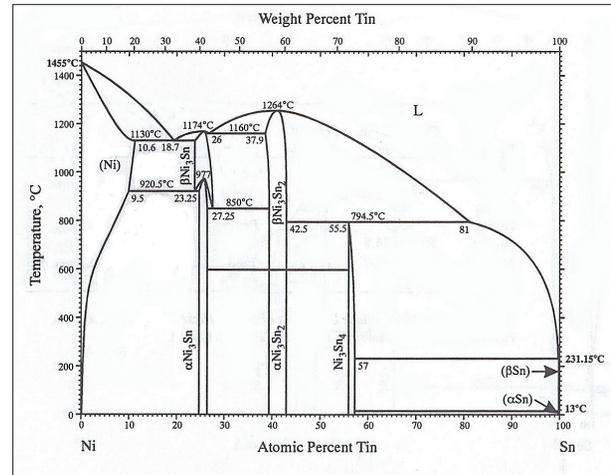


Figura12 - Diagramma di equilibrio Ni-Sn[4]

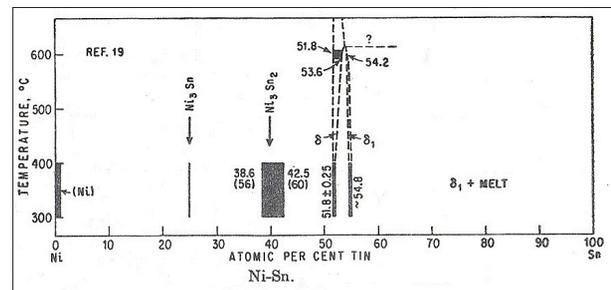


Figura13 - Parte del diagramma di equilibrio Ni-Sn che interessa alle nostre considerazioni[4]

Per quanto concerne il Gallio, in letteratura è riportato dell'esistenza di un super-reticolo Ni<sub>3</sub>Ga con Cu<sub>3</sub>Au. Questa fase ordinata (si forma per una ristretta composizione) produce una considerevole differenza nei parametri reticolari delle 2 coesistenti fasi cubiche[4][7]. Si ipotizza pertanto che il meccanismo che permette l'indurimento sia il medesimo visto sopra con lo Stagno. In particolare si è osservato che la quantità minima di Nichel inseribile è 8‰ e quella del Ga di 10‰ (durezza raggiunta 158 HV), che corrisponde ad un rapporto atomico di circa 1 vale a dire alla formula NiGa (in percentuale atomica corrisponde a 48,7% di Ni e 52,3% di Ga), e che inserendo il 12‰ di Ni e il 12‰ di Ga (si raggiunge una durezza di 218 HV) che corrisponde alla formula Ni<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>.

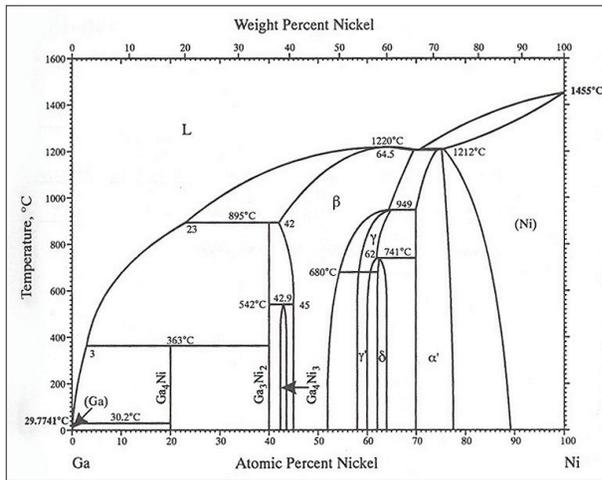


Figura14 – Diagramma di equilibrio Ni-Ga[4]

Queste ipotesi giustificerebbero il fatto che inserendo Gallio e Stagno congiuntamente la durezza non aumenta, anzi diminuisce in quanto il Nichel presente in lega non è sufficiente per le composizioni che permettono la formazione di fasi ordinate (tali intervalli di composizioni sono molto ristretti).

Visti i risultati ottenuti è stato anche verificato se Indio e Germanio possano fornire la stessa capacità di indurimento data da Gallio e Stagno. Si è verificato con Indio e Germanio perché sono i 2 elementi più vicini nella tavola periodica a Gallio e Stagno e pertanto quelli che teoricamente hanno caratteristiche più vicine (anche se l'Indio presenta un raggio atomico più grande rispetto agli altri elementi, e pertanto non soddisfa più il fattore dimensionale delle regole di Hume-Rothery). Sono stati testati 4 nuovi campioni riportati in tabella:

Tabella 5-Composizioni con Ge e In [%]

Campione	Au	Ag	Zn	Cu	Ni	In	Ge
30-Ag5Zn5Ni9Ge5	917	5	5	59	9	-	5
31-Ag5Zn5Ni9Ge15	917	5	5	49	9	-	15
32-Ag5Zn5Ni9In10	917	5	5	54	9	10	-
33-Ag5Zn5Ni9In20	917	5	5	44	9	20	-

In tali campioni è stata mantenuta costante la quantità di Argento, Zinco e Nichel (9%). Nel campione 30 sono stati inseriti 5 millesimi di Germanio mentre nel campione 31 ne sono stati inseriti 15. Nel campione 32 sono stati inseriti 10 millesimi di Indio, mentre nel campione 33 ne sono stati inseriti 20. In figura 15 è riportato l'andamento della durezza per tali campioni, tutti induriti a 300 °C per 180 minuti dopo ricottura a 700°C per 18 minuti:

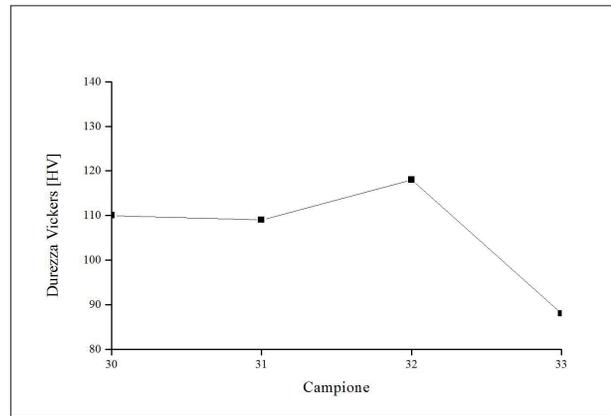


Figura 15- Valori di durezza dopo indurimento a 300°C per 180 minuti

Come si nota il Germanio non ha dato un incremento sostanziale di durezza. Probabilmente è necessaria una ulteriore analisi sistematica come è stato fatto nel caso del Gallio e dello Stagno. In ogni caso è stato osservato che le medaglie sono risultate molto ossidate dopo i vari trattamenti termici, mentre con il Gallio risultavano completamente disossidate.

Per quanto concerne l'Indio si osserva che si ha un picco di durezza inserendone un 10 millesimi, mentre raddoppiando la quantità si ha un brusco calo di durezza. Probabilmente la durezza raggiunta dipende da quale fase si forma e nel caso dell'Indio risulta fondamentale ottenere Ni3In, mentre già con 20% di Indio probabilmente si ottiene la fase NiIn (è solo un'ipotesi). In figura 16 viene riportato il diagramma di equilibrio Ni-In.

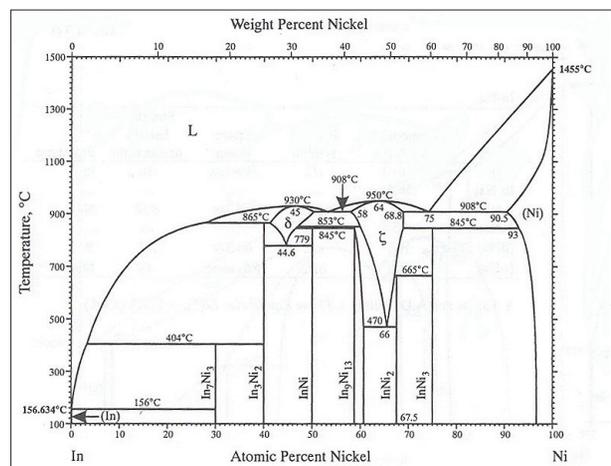


Figura16-Diagramma equilibrio Ni-In[4]

In ogni caso bisogna eseguire ulteriori indagini per verificare quanto sopra. Tutte le ipotesi fatte sono state formulate basandosi solamente su considerazioni teoriche. Oltre che con Germanio ed Indio si ipotizza che si possa avere indurimento anche con l'Antimonio (Sb)[8].

## 4. Conclusioni

I risultati ottenuti ci portano ad affermare l'indurimento di leghe d' Oro 22 carati è possibile anche senza l'uso di Cobalto (dopo idoneo trattamento termico) con l'uso di una madrelega da aggiungere all'Oro puro. Si è determinato chiaramente che associando Nichel con Gallio o con Stagno (in determinati rapporti) si possono ottenere facilmente durezze dell'ordine dei 160-170 HV (ma anche fino a 220 HV a scapito del colore), comparabili con le durezze da fusione di leghe di Oro legate 18 carati. Sono stati preparati degli alberi con leghe contenenti Ni-Sn e con Ni-Ga, per verificarne il comportamento in microfusione. I migliori risultati sono stati ottenuti con la lega Ni-Ga. La lega Ni-Sn presenta una superficie "con struttura dendritica" ed un ritiro molto evidente dopo fusione, come si vede in figura 18.

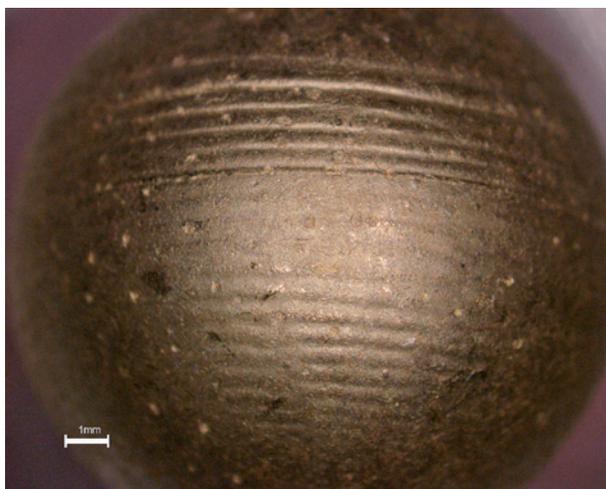


Figura 17 - Sfera ottenuta con il Campione 20-Ag5Zn5Ni9Ga10Ir

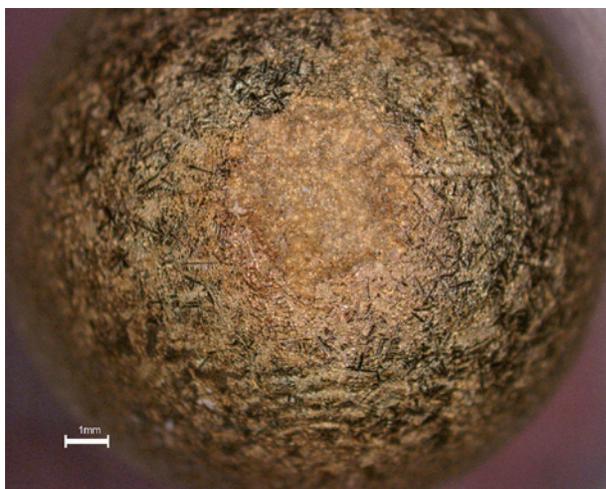


Figura 18 - Sfera ottenuta con il Campione 15-Ag20Zn3Ni9Sn11Re

Si ipotizza che tale problema dipenda dal fatto che lo Stagno produce delle fasi basso fondenti, con un ampliamento dell'intervallo di fusione. Si è inoltre utilizzato il Silicio (a diverse concentrazioni) per verificarne gli effetti[6], i cui risultati

saranno riportati in un prossimo lavoro.

Il Gallio oltre al raggiungimento di durezze maggiori rispetto allo Stagno garantisce una qualità superiore degli oggetti da microfusione.

In conclusione la madrelega per Oro giallo 22 carati indurente che fornisce i migliori risultati sia in microfusione che nelle lavorazioni per deformazione plastica risulta essere una lega con almeno 8‰ di Nichel e 10‰ di Gallio nel legato. I valori di durezza raggiunti sono superiori ai 160 HV. La possibilità di raggiungere tali durezze comporta notevoli vantaggi nel ciclo produttivo dell'oggetto come ad esempio una maggiore facilità di lavorazione (oggetti più resistenti alle ammaccature) e la possibilità di utilizzo di trattamenti di finitura meccanica (come ad esempio la burattatura e/o la finitura manuale a spazzole). Conseguentemente sarà possibile ottenere dei prodotti di elevata brillantezza.

Tali valori di durezza permettono l'ottenimento di articoli con spessori molto sottili (esempio superleggero) ed anche di articoli tipo filigrane, attualmente di difficile produzione. Bisogna inoltre considerare le possibilità della realizzazione di nuovi articoli, con forme, geometrie prima non realizzabili.

In questo lavoro sono riportate le durezze rilevate e delle ipotesi teoriche riguardo ai meccanismi di indurimento. Si stanno facendo indagini approfondite riguardanti l'applicabilità ad altre carature.

Sicuramente tale principio sarà applicato per ottenere una lega d' Oro bianco a 22 carati indurente [9].

## 5. Bibliografia

1. Brevetto ProGold n° VI2004A101 del 30/04/2004, "Leghe gialle indurenti per prodotti in materiale prezioso a ridotta difettosità"
2. C.W. Corti, "Oro a 24 carati ad alta resistenza: la metallurgia della microalligazione" Gold Technology, inverno 2001, pag.23-32
3. Daniele Maggian, "Comparison of different methods used to establish recrystallization condition of gold alloys" Atti del 17° Santa Fe Symposium, 2003 pag.197-226
4. Max Hansen & Kurt Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill 1985
5. G.M. Paolucci, Metallurgia vol.1, Libreria Progetto, Padova 2000
6. Iader Milani, Daniele Maggian, Silvano Bortolamei, Atti del Simposio di SanPietroburgo 2004, in stampa
7. Charles Barrett and T.B. Massalski, Structure of Metals 3rd revised edition, Pergamon Press 1980
8. Jörg Fischer-Bühner, FEM, comunicazioni private, 2004
9. Hubert Schuster, Jewellery Technology Institute, comunicazioni private, 2004