

# Sviluppo di processi termomeccanici in sostituzione agli affinatori di grano in leghe d'oro 14 carati

a cura di: M. Pigato, L. Pezzato, C. Cason, M. Dabalà

L'uso di affinatori di grano come l'iridio in leghe d'oro 14 ct è una pratica ormai comune nelle applicazioni industriali anche nel campo della gioielleria. L'utilizzo di questi elementi porta però ad un aumento dei costi delle materie prime ed è richiesta una maggiore attenzione nelle fasi di solidificazione, durante l'affinamento e il riciclo del materiale. Lo scopo di questo lavoro è dimostrare che attraverso l'ottimizzazione dei processi termomeccanici è possibile ottenere un risultato paragonabile in termini di lavorabilità, proprietà meccaniche ed estetiche a quello ottenuto con l'affinatore. Lo studio si è concentrato sulla valutazione della crescita del grano nei processi di ricristallizzazione durante ricottura di laminati a freddo, esaminando anche la fase di fusione e l'effetto delle diverse velocità di raffreddamento durante colata. I campioni, dopo i diversi trattamenti termo-meccanici, sono stati caratterizzati in termini di microstruttura, granulometria, micro-durezza e colore confrontando i risultati con quelli di una lega contenente iridio, presa come riferimento.

**PAROLE CHIAVE:** LEGHE D'ORO, AFFINATORI DI GRANO, TRATTAMENTI TERMICI, DEFORMAZIONE, MICROSTRUTTURA

L'uso di affinatori di grano in leghe d'oro 14 carati nella produzione di articoli mediante deformazione a freddo e processi di colata è oggi una pratica comune nella lavorazione di leghe preziose per la gioielleria [1], [2]. Questi elementi possono agire nella fase di solidificazione e ricristallizzazione. Considerando lo stadio di solidificazione i migliori risultati sono ottenibili utilizzando piccole quantità d'iridio e/o rutenio, caratterizzati da alte temperature di fusione e bassa solubilità nelle leghe d'oro, che garantiscono una riduzione del grano cristallino favorendo la formazione di centri di nucleazione durante il raffreddamento e una maggiore stabilità del nucleo di solidificazione. [3] Durante la ricristallizzazione, grazie alla loro tendenza a segregare e precipitare a bordo grano, questi elementi sono in grado di rallentare la crescita del grano durante la ricottura [4]. Tuttavia, gli affinatori di grano sono comunemente molto costosi e un impiego scorretto può creare una serie di effetti collaterali, ad esempio, la loro tendenza a segregare e precipitare in fragilisce il materiale e/o crea punti duri che complicano le fasi di finitura superficiale [5]. Molti studi sono presenti in letteratura sul controllo della crescita del grano in prodotti per la gioielleria. In particolare, si concentrano sull'uso di affinatori di grano [2], [4] o sull'ottimizzazione del proces-

**Mirko Pigato, Luca Pezzato,  
Manuele Dabalà**

Dipartimento d'Ingegneria Industriale,  
Università degli Studi di Padova, Padova (Italia)

**Claudio Cason**

Filk S.p.a., Via dell'Industria 8, 36065 Mussolente (VI) (Italia)

so termo-meccanico di formatura [6], [7]. Non sono tuttavia presenti nella letteratura scientifica studi per quanto riguarda il confronto dei due metodi di affinazione del grano sulla stessa tipologia di lega. Questo lavoro si propone di analizzare come l'utilizzo di affinatori, in questo caso l'iridio, possa essere sostituito da processi termomeccanici attraverso l'ottimizzazione del processo produttivo, permettendo così di ridurre i costi delle materie prime e di evitare completamente le problematiche sopra descritte. Per fare ciò si sono paragonate due leghe 14 ct (una contenente iridio e l'altra no) in termini di granulometria, durezza e colore. In questo lavoro si è studiato il comportamento di queste due leghe nelle fasi preliminari del processo di produzione di catene d'oro vuote. Tale processo è caratterizzato da una colata in continuo succeduta da tre fasi di laminazione intervallate da

due ricotture, si conclude con una saldatura ad una lamina di ferro e con una ricottura finale. Si è infine studiato l'effetto del tempo di ricottura sulla dimensione della grana, durante la prima e seconda ricottura, con l'obiettivo di contrastare l'aumento della dimensione media del grano dovuta all'assenza di affinatore.

## MATERIALI E METODI

### Materiali

Si sono studiate 2 leghe d'oro 14 ct una con affinatore (fornito sottoforma di pre-lega con rame e zinco) e una senza, quest'ultima caratterizzata inoltre da una maggiore quantità d'argento ed una inferiore di rame. Gli intervalli di composizione si possono osservare nella Tab. 1.

**Tab.1** - Composizione leghe 14 ct / Chemical composition of 14 kt alloys.

Lega	Au‰	Cu‰	Ag‰	Zn‰	Ir‰
Con affinatore (Lega A)	585	306 - 307	62 - 63	45 - 46	0,4
Senza affinatore (Lega B)	585	304 - 305	64 - 65	45 - 46	-

### Procedura Sperimentale

I forni di colata utilizzati per la realizzazione delle lamine sono forni ad induzione uno con uscita orizzontale e l'altro con uscita verticale. Entrambi i forni sono dotati di getti d'acqua che raffredda immediatamente la piastra dopo solidificazione, in uscita dalla trafila del crogiolo. Il laminatoio utilizzato per le riduzioni di spessore ha 5 coppie di rulli regolabili ed è stato utilizzato per tutte le riduzioni di spessore. I forni di ricottura sono forni a resistenza con atmosfera riducente (N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>), dove i trattamenti avvengono batch e sono muniti di vasche d'acqua dove in uscita dalla camera calda i prodotti vengono temprati per immersione. La campionatura è stata effettuata tagliando le lastre dopo ogni fase di lavorazione, producendo campioni con una lunghezza di circa 3 cm e una larghezza variabile a seconda della fase studiata. Le prove dei tempi di ricottura sono state effettuate in forno batch a singola resistenza, tagliando dalla lamina un campione di 3 cm di lunghezza e ricuocendolo con una matassa di 5 kg di ferro per simulare l'inerzia termica del carico durante la produzione, e successivamente raffreddati in acqua. Per analizzare la microstruttura dei campioni, questi sono stati montati in resina fenolica, lucidati con carte abrasive (grit 500, 800, 1200, 4000) e lappati con panni e sospensioni diamantate (6 e 1 µm). Una volta lucidato il campione, la superficie è stata

attaccata mediante attacco elettrochimico (20% HCl a 1V per 10 - 20 secondi, a seconda dei campioni). L'osservazione al microscopio ottico (OM) è stata eseguita con LEICA DMRE. La valutazione della microdurezza è stata eseguita con un micro-durometro Vickers Leitz Wetzlar con un carico di 500g. Il calcolo della dimensione del grano è stato eseguito secondo il metodo ASTM E112-13. Per determinare il colore della lega orafa, le coordinate CIElab sono state identificate utilizzando uno spettrofotometro KONIKA MINOLTA CM 2600d-C. Le misurazioni sono state effettuate con un illuminante D65 che rappresenta lo standard che simula la luce diurna, con un'inclinazione del campione di 10 ° in modalità Speculare Inclusa.

### Il processo produttivo

Come accennato in precedenza, i forni utilizzati per fondere le leghe sono forni ad induzione uno ad output orizzontale ed uno verticale. La lamina in uscita dallo stampo è guidata da rulli che regolano l'uscita discontinua della barra. Successivamente la lamina subisce una riduzione di spessore, che avviene gradualmente intervallando le deformazioni a processi di ricottura. I dettagli del processo produttivo con le diverse fasi di lavorazione a freddo e ricottura sono riassunti nella Tab 2. Al termine delle fasi descritte in questa tabella,

la lamina viene accoppiata, tramite processo di saldatura a punti ("palaccatura"), ad una lamina di ferro che funge d'anima di rinforzo durante le successive deformazioni e viene successivamente eliminata mediante dissoluzione in acido cloridrico per produrre catene vuote. Dopo l'accoppiamento, le lamine vengono ricotte in forno continuo a 930°C per circa 2 minuti, all'uscita la lamina viene immediatamente raffreddata con getti d'acqua.

In questo lavoro sono stati caratterizzati campioni dopo ogni step del processo produttivo in termini di microstruttura e durezza per valutare la possibilità di eliminare l'affinatore di grano. Inoltre, per la prima fase di ricottura sono stati testati diversi tempi di ricottura, compresi tra 5 e 40 minuti per la lega senza iridio, al fine di ottimizzare il processo. Questi campioni sono stati caratterizzati in termini di microstruttura e durezza.

**Tab.2** - Parametri di processo / Parameters of the process

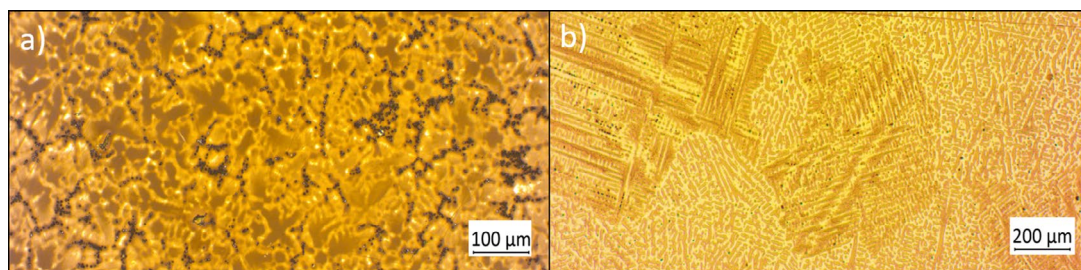
<b>1° Rolling</b>	<b>Intial thickness</b>	<b>Final thickness</b>	<b>Section reduction %</b>
	5,7 mm	2,5 mm	50%
<b>1° Annealing</b>	<b>Annealing Temperature</b>		<b>Annealing Time</b>
	660°C		45 min
<b>2° Rolling</b>	<b>Intial thickness</b>	<b>Final thickness</b>	<b>Section reduction %</b>
	2,5 mm	0,85mm	65%
<b>2° Annealing</b>	<b>Annealing Temperature</b>		<b>Annealing Time</b>
	660°C		45 min
<b>3° Rolling</b>	<b>Intial thickness</b>	<b>Final thickness</b>	<b>Section reduction %</b>
	0,85mm	0,55mm	35%

**Risultati sperimentali**

Le leghe riportate in Tab.1 sono state scelte per studiare la sostituzione dell'affinatore in oro 14 carati. Si è deciso di non variare notevolmente la composizione della lega priva d'iridio per non modificarne drasticamente le caratteristiche cromatiche e meccaniche. Secondo la definizione di Ag' data da McDonald e Sistare [8], questa lega è di tipo II ma al confine con il tipo I. In quest'area le caratteristiche

della lega possono cambiare rapidamente, soprattutto se la lega è sottoposta a un trattamento d'invecchiamento. Si è quindi deciso di testare una lega priva d'iridio aumentando leggermente la quantità di argento e riducendo il contenuto di rame, questo permette di aumentarne leggermente la durezza e rendere più rigido il materiale nelle successive fasi di lavorazione.

**Colata**



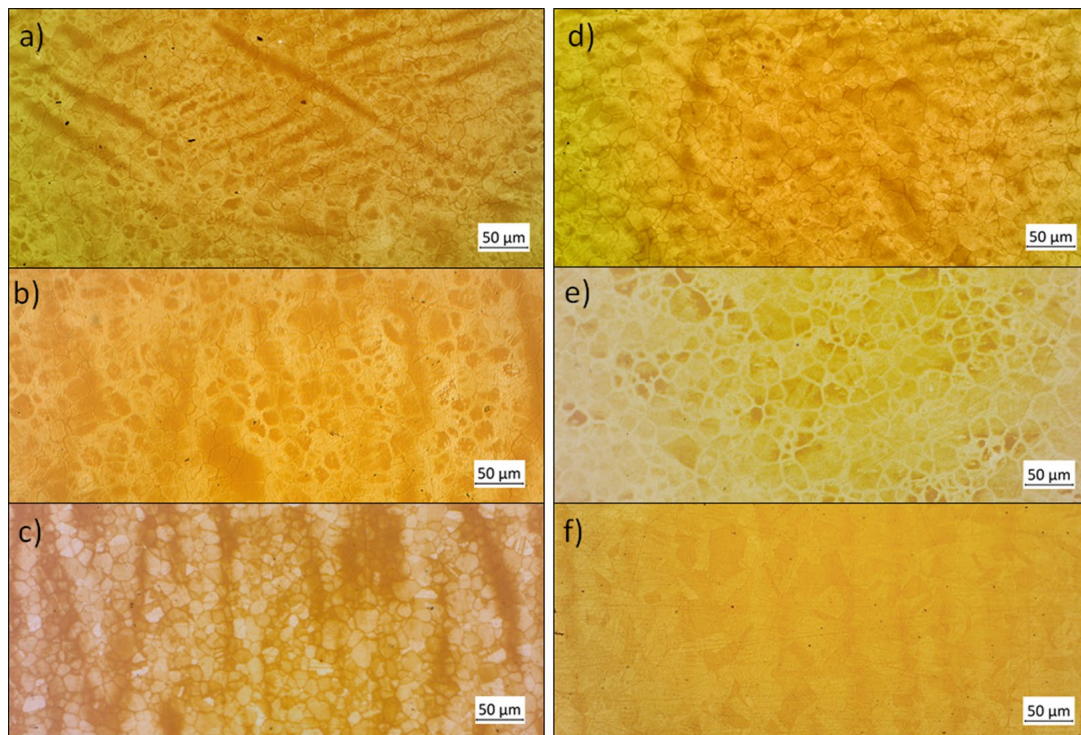
**Fig.1** - Micrografie grezzi di colata con temperatura della base del grogiolo di 910°C: a) Con iridio forno verticale temperatura trafilatura 700°C b) Senza iridio forno orizzontale a temperatura di trafilatura 670°C / Microstructures of as cast samples at crucible's base temperature of 910°C: a) Refined, in horizontal furnace at die's temperature of 700°C b) Not refined, in vertical furnace at die's temperature of 670°C.

Il forno verticale permette di avere una velocità di raffreddamento maggiore grazie alle migliori prestazioni della trafila, ma l'assenza d'iridio influisce negativamente sulla dimensione dei grani, vedesi immagini e valori di temperature delle trafile in Fig. 1. In entrambi i casi, la presenza cospicua di soluti forma una marcata segregazione dendritica evidenziata durante l'attacco metallografico.

### Ricotture

La microstruttura della lega con e senza affinatore dopo

le varie ricotture si può osservare nelle immagini di Fig.2. Entrambe le leghe mostrano una dimensione dei cristalli uniforme durante tutte le ricristallizzazioni. Dalle micrografie riportate in Fig.2 si nota che con la prima riduzione di spessore, pur avendo densità di bordo grano notevolmente diverse, le due leghe sviluppano un analogo numero di centri di nucleazione, ottenendo durante ricristallizzazione una microstruttura simile ( Fig 2a e 2b).



**Fig.2** - Microstrutture di ricottura e la grandezza media dei grani: Prima ricottura: a) Affinato  $12 \pm 2 \mu\text{m}$ , d) Non affinato  $17 \pm 3 \mu\text{m}$ . Seconda ricottura: b) Affinato  $17 \pm 1 \mu\text{m}$ , e) Non affinato  $21 \pm 2 \mu\text{m}$ . Ultima ricottura: c) Affinato  $13 \pm 1 \mu\text{m}$ , f) Non affinato  $18 \pm 2 \mu\text{m}$  / Annealing microstructures and average grain size: First annealing: a) Refined  $12 \pm 2 \mu\text{m}$ , d) Not Refined  $17 \pm 3 \mu\text{m}$ . Second annealing: b) refined  $17 \pm 1 \mu\text{m}$ , e) Not refined  $21 \pm 2 \mu\text{m}$ . Last annealing: c) Refined  $13 \pm 1 \mu\text{m}$ , f) Not refined  $18 \pm 2 \mu\text{m}$ .

La seconda ricottura provoca un piccolo aumento della dimensione media del grano in entrambe le leghe, come si può notare nelle micrografie di Fig. 2b e 2e. Dopo la ricottura del placcato si ottiene una microstruttura ricristal-

lizzata fine in entrambe le leghe con una leggera diminuzione della dimensione dei nuovi grani formati (Fig. 2c e 2f).

**Tab.3** - Coordinate CIELab delle leghe 14 carti / Coordinates CIELab of 14 alloys

Lega	L	a	b	Delta E
Con affinatore	88,97	5,4	19,9	1,3
Senza affinatore	89,84	5,01	18,9	

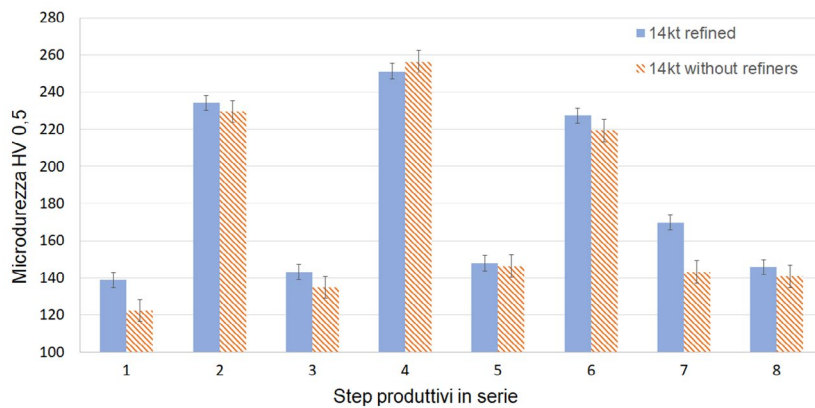
**Analisi colorimetriche**

Il cambiamento di colore dovuto alla variazione della composizione è ai limiti della percezione fisiologica dell'occhio umano ( $\Delta E > 1$  [9]) e quindi in virtù della leggera variazione le due leghe possono essere definite cromaticamente identiche (vedasi coordinate CIE Lab riportate in Tab.3). L'aggiunta d'argento a discapito del rame, seppur impercettibilmente, riduce il valore "a" passando quindi da un colore rosso ad un colore più verde.

**Durezza**

I test di durezza (Fig.3) mostrano in entrambi i casi un

buon recupero grazie ai trattamenti di ricottura. Le due leghe hanno un comportamento simile: i valori più alti raggiunti dopo le laminazioni e i valori più bassi dopo le ricotture delle due leghe coincidono nei limiti dell'errore. Nel campione di colata non affinata si ha una durezza leggermente inferiore, probabilmente a causa di una maggiore dimensione granulometrica e di una ridotta segregazione dovuta ad un rapido raffreddamento. Il campione di placcatura presenta due valori diversi perché questo processo può variare notevolmente a seconda dei parametri che l'operatore imposta durante l'elaborazione secondo necessità tecniche.



**Fig.3** - Durezza campioni dopo ogni step produttivo. 1) Fusione, 2) 1a Laminazione, 3) 1a Ricottura 4) 2a Laminazione 5) 2a Ricottura 6) 3a Laminazione, 7) Placcatura, 8) Ricottura Placcato/ Hardness of samples during production steps. 1) Casting, 2) 1a Rolling, 3) 1a Annealing 4) 2a Rolling, 5) 2a Annealing, 6) 3a Rolling, 7) Spot welding with iron foil, 8) Annealing of spot welded.

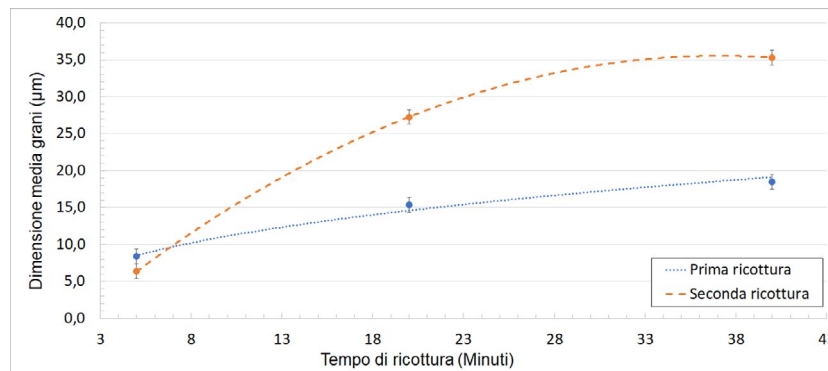
**Test sul tempo di ricottura**

**Tab.4** - Prove di durezza in funzione del tempo di ricottura / Hardness tests at different annealing times.

Campione	Tempo di ricottura	Durezza (HV 500)	Errore (Dev. Standar)
A- Prima ricottura	5 min	150	8
B- Prima ricottura	20 min	135	6
C- Prima ricottura	40 min	142	3
A- Seconda ricottura	5 min	153	2
B- Seconda ricottura	20 min	139	5
C-Seconda ricottura	40 min	152	3

Le prove di durezza sui test di ricottura mostrano un recupero delle tensioni della struttura pressoché invariate a tutti i tempi studiati (Tab 4). Da ciò si può concludere che i tempi con cui avviene la ricristallizzazione e si recupera l'incrudimento sono molto brevi. La prima ricottura è caratterizzata da un materiale di partenza a grani dendritici di grandi dimensioni e preventivamente laminato con ridu-

zione di sezione del 50%. Le prove sono state eseguite a 5, 20 e 40 minuti a 660 ° C con successivo raffreddamento in acqua. La seconda ricottura è invece effettuata su lastre con grana iniziale di dimensioni ridotte rispetto al caso precedente e paragonabili alla dimensione finale, temperate in acqua dopo ricottura e preventivamente laminate con riduzione di sezione del 65%.



**Fig.4** - Andamento della dimensione media dei grani nella prima (linea continua) e seconda ricottura (linea tratteggiata) / Trend of the grain size in the first and second annealing in relation with annealing time.

Si osserva in Fig.4 che le due ricotture hanno due differenti velocità d'ingrossamento. Confrontando i campioni a 5 minuti, la seconda ricottura sembra avere una grana leggermente inferiore probabilmente a causa di un aumento della densità del bordo del grano e di un maggior grado di indurimento (formazione di un maggior numero di nuclei di ricristallizzazione). Successivamente nella prima ricottura il grano s'ingrossa più lentamente, probabilmente a causa della segregazione dendritica a grana grossolana che caratterizza la struttura di partenza, che rallenta la velocità di crescita dei domini cristallini. Inoltre un minor grado di deformazione e una grana grossolana rallentano la ricristallizzazione e probabilmente anche la fase di crescita, a causa di una diversa tessitura della nuova struttura formatasi.[10]

## CONCLUSIONI

Le leghe da 14 carati mostrano fin dalla prima ricottura una grana molto fine paragonabile a quella con iridio e un buon grado di omogeneità. In questo caso, le prove di ricottura hanno dimostrato che è possibile, riducendo

i tempi di ricottura, ridurre il grano senza alterare il recupero delle tensioni e portando a termine la ricristallizzazione in tutte le ricotture. Da queste prove si può anche osservare che le velocità di crescita dei cristalli durante i trattamenti termici sono notevolmente diverse. Una grana inizialmente più fine nella seconda ricottura porta poi repentinamente ad invertire i risultati a causa di un forte aumento di dimensione. Le probabili cause di questo comportamento possono essere la grana di partenza molto più fine nel caso della seconda ricottura e la struttura dendritica a grana grossa della prima ricottura. Nel caso in esame è possibile evitare l'utilizzo di affinatori e ottenere un risultato con le stesse caratteristiche microstrutturali e colorimetriche, rendendo il processo meno costoso e senza i problemi legati alla precipitazione di fasi refrattarie secondarie. Inoltre è possibile ridurre ulteriormente le dimensioni dei domini cristallini dopo ricristallizzazione, riducendo il tempo di ricottura senza compromettere il recupero della lavorabilità e ottenendo sempre una microstruttura completamente ricristallizzata.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] C.W. Corti, Jewellery Alloys – Past, Present and Future, in: Jewel. Mater. Congr., 2019: pp. 1–24.
- [2] M. Riabkina, L. Gal-Or, Y. Fishman, G. Iram, Grain-refined recrystallized 14-carat gold alloy, Gold Bull. 17 (1984) 62–69.
- [3] J.P. Nielsen, J.J. Tuccillo, Grain Size in Cast Gold Alloys, J. Dent. Res. 45 (1966) 964–969..
- [4] D. Ott, C.J. Raub, Grain size of gold and gold alloys - A review and some recent developments, Gold Bull. 14 (1981) 69–74.
- [5] D. Ott, Optimising Gold Alloys for Manufacturing - Ganoksin Jewelry Making Community, (n.d.). <https://www.ganoksin.com/article/optimising-gold-alloys-for-manufacturing/>.
- [6] L. Pezzato, G. Magnabosco, K. Brunelli, M. Breda, M. Dabalà, Microstructure and Mechanical Properties of a 18Kt 5N Gold Alloy After Different Heat Treatments, Metallogr. Microstruct. Anal. 5 (2016) 116–123.
- [7] C. Cason, L. Pezzato, K. Brunelli, F. Furlan, M. Dabalà, Effect of the composition and production process parameters on the microstructure, residual stresses, and mechanical and corrosion properties of gold alloys used in industrial jewelry processes, Gold Bull. 50 (2017) 259–266..
- [8] A.S. McDonald, G.H. Sistare, The metallurgy of some carat gold jewellery alloys, Gold Bull. 11 (1978) 128–131.
- [9] R.M. German, M.M. Guzowski, D.C. Wright, The colour of gold-silver-copper alloys, Gold Bull. 13 (1980) 113–116.
- [10] F.J. HUMPHREYS, M. HATHERLY., Recrystallization and Related Annealing Phenomena, 2nd ed., 1995.

# Development of thermo-mechanical processes as an alternative to grain refiners in 14 carats gold alloys

The use of grain refiners such as iridium in 14 Kt gold alloys is now a common practice in industrial applications also in goldsmith industry. However, the use of these elements leads to an increase in the costs of raw materials and greater attention is required during the solidification phases and when refining and recycling of the material it's necessary. This work aims to demonstrate that through the optimization of thermomechanical processes it is possible to obtain a result comparable in terms of workability, mechanical and aesthetic properties to that obtained with the refiner. The study focused on evaluating grain growth in recrystallization processes during annealing after cold rolling, also examining the melting phase and the effect of different cooling rates during casting. The samples after the different thermo-mechanical treatments were characterized in terms of microstructure, crystals size, micro-hardness and colour properties by comparing the results with those of an alloy containing iridium.

**KEYWORDS:** GOLD ALLOY, GRAIN REFINERS, HEAT TREATMENT, DEFORMATION, MICROSTRUCTURE