

POLITECNICO DI MILANO
Scuola del Design
Corso di Laurea Magistrale in Design & Engineering



SEGNI IN SUPERFICIE

Analisi e caratterizzazione delle superfici di metalli semipreziosi
per applicazioni nel settore della gioielleria

Francesca Randone
Matricola 798974
A.A. 2014 - 2015

Relatore: Prof. Barbara Del Curto
Correlatori: Prof. MariaPia Pedferri
Prof. Maria Vittoria Diamanti

Ai miei genitori

INDICE

. Elenco delle figure	V
. Elenco delle tabelle	VII
. Elenco dei grafici	IX
. Elenco delle foto	XI
. Abstract	XV
. Introduzione	XVII
1. IL GIOIELLO OGGI	3
1.1 Il paesaggio del gioiello oggi	3
1.1.1 Cosa si intende per Gioiello: dall'unita' moderna alla frammentazione postmoderna	5
1.1.2 Il Gioiello e il progetto di design	11
1.1.3 Il processo di brandizzazione del gioiello	17
1.2 Il contesto attuale e il mercato del settore orafa italiano	26
1.2.1 La filiera del gioiello	27
1.2.2 Il mercato orafa italiano	34
2. IL GIOIELLO IN METALLO	49
2.1 Il gioiello contemporaneo in metallo	49
2.1.1 Metalli tradizionali per la gioielleria	50
2.1.2 Tecnologie tradizionali	67
2.1.3 Metalli innovativi per il settore dei preziosi	79
2.1.4 Tecnologie innovative	92
2.1.5 Proprietà dei metalli a confronto	97
2.2 Gioielli contemporanei tra design, materiali e tecnologie	98
2.2.1 Stato dell'arte dei gioielli tra design e metalli tradizionali	98
2.2.2 Stato dell'arte dei gioielli tra design e metalli innovativi	112

3. L' OSSIDAZIONE ANODICA	127
3.1 Considerazioni generali sull'ossidazione anodica	127
3.1.1 Il fenomeno dell'ossidazione anodica dei metalli semipreziosi per via elettrochimica	128
3.1.2 Come si forma lo strato di ossido nel processo di ossidazione anodica	131
3.1.3 Spessori e scale cromatiche	137
3.2 Percezione e rappresentazione del colore	139
3.2.1 Tipologie di colorazione	140
3.2.2 Il fenomeno d'interferenza	141
3.2.3 Le caratteristiche del colore	143
3.2.4 Lo spazio colorimetrico del sistema CIELaB	146
3.3 Metodi di misurazione del colore	148
3.3.1 Lo Spettrofotometro	148
3.3.2 Lo Stereomicroscopio	149
3.3.3 Il Microscopio ottico	152
 BRIEF PROGETTUALE	 154
. Definizione del contesto d'uso	154
. Definizione dell'utente	154
. Definizione dei parametri sperimentali	156
 4. PROVE DI DEFINIZIONE QUANTITATIVA DELL'USURA DI CAMPIONI IN TITANIO	 159
4.1 Setup prove	159
4.1.1 Materiali e metodi	161
4.1.2 Agenti usuranti utilizzati	164
4.2 Tipologie e risultati Setup prove 30V	175
4.2.1 Prove d'usura Tipo 1	181

4.2.2	Prova di ri-anodizzazione post prove d'usura Tipo 1	204
4.2.3	Prove d'usura Tipo 2	215
4.2.4	Prova di ri-anodizzazione post prove d'usura Tipo 2	223
4.2.5	Prove d'usura Tipo 3	227
4.3	Risultati ottenuti Setup prove V_{max}	235
4.3.1	Risultati prove d'usura Tipo 1	235
4.3.2	Risultati prove d'usura Tipo 2	244
5.	PROVE D'USURA SU CAMPIONI DI TITANIO	253
5.1	Prove d'usura voltaggi definiti	256
5.1.1	Materiali e metodi	257
5.1.2	Agenti usuranti utilizzati	257
5.2	Tipologie prove d'usura su campioni di Titanio	258
5.3	Risultati prove d'usura Tipo 1 su campioni di Titanio	259
5.3.1	P1: Voltaggi funzionali, agente abrasivo A, anodizzazione 1, NH_4BF_4 (3,25%)	260
5.3.2	P2: Voltaggi funzionali, agente abrasivo B, anodizzazione 1, NH_4BF_4 (3,35%)	266
5.3.3	P3: Voltaggi funzionali, agente abrasivo C, anodizzazione 1, NH_4BF_4 (3,25%)	272
5.3.4	P4: Voltaggi funzionali, agente abrasivo B, anodizzazione 2, NH_4BF_4 (3,25%)	282
5.3.5	P5: Voltaggio 25V, agente abrasivo B, anodizzazione 1, H_2SO_4 (0,5 M)	290
5.3.6	P6: Voltaggio 25V, agente abrasivo C, anodizzazione 1, H_2SO_4 (0,5 M)	292
5.3.7	P7: Voltaggio 90V, agente abrasivo B, anodizzazione 3, H_2SO_4 (0,5 M)	294
5.3.8	P8: Voltaggio 90V, agente abrasivo C, anodizzazione 3, H_2SO_4 (0,5 M)	296
5.3.9	P9: Voltaggio 25V, agente abrasivo B, anodizzazione 1, H_2SO_4 (0,5 M)	298
5.3.10	P10: Voltaggio 25V, agente abrasivo C, anodizzazione 1, H_2SO_4 (0,5 M)	300
5.3.11	P11: Voltaggio 90V, agente abrasivo B, anodizzazione 3, H_2SO_4 (0,5 M)	302
5.3.12	P12: Voltaggio 90V, agente abrasivo C, anodizzazione 3, H_2SO_4 (0,5 M)	304
5.4	Risultati prove d'usura Tipo 3 su campioni di Titanio	312
5.4.1	P13: Voltaggi funzionali, anodizzazione 4, NH_4BF_4 (3,25%)	314
5.4.2	P14: Voltaggi funzionali, anodizzazione 4, H_2SO_4 (0,5 M)	320

6. PROVE D'USURA IN CAMPIONI DI NIOBIO, TANTALIO E ZIRCONIO	331
6.1 Prove d'usura voltaggi definiti in Nb, Ta e Zr	331
6.1.1 Materiali e metodi	333
6.1.2 Agenti usuranti utilizzati	336
6.2 Tipologie prove d'usura su campioni di Nb, Ta e Zr	337
6.3 Risultati prove d'usura Tipo 1 su campioni di Nb, Ta e Zr	337
6.3.1 P15: Niobio, voltaggi funzionali, agente abrasivo B, $H_2SO_4 (0.5M)$	340
6.3.2 P16: Niobio, voltaggi funzionali, agente abrasivo C, $H_2SO_4 (0.5M)$	346
6.3.3 P17: Tantalio, voltaggi funzionali, agente abrasivo B, $H_2SO_4 (0.5M)$	355
6.3.4 P18: Tantalio, voltaggi funzionali, agente abrasivo C, $H_2SO_4 (0.5M)$	361
6.3.5 P19: Zirconio, voltaggi funzionali, agente abrasivo B, $H_2SO_4 (0.5M)$	367
6.3.6 P20: Zirconio, voltaggi funzionali, agente abrasivo C, $H_2SO_4 (0.5M)$	373
6.4 Risultati prove d'usura Tipo 3 su campioni di Nb, Ta e Zr	383
6.4.1 P21: Niobio, voltaggi 25V-90V, anodizzazione 4, $H_2SO_4 (0.5M)$	385
6.4.2 P22: Niobio, voltaggi 25V-90V, anodizzazione 4, $H_2SO_4 (0.5M)$	388
6.4.3 P23: Tantalio, voltaggi 25V-90V, anodizzazione 4, $H_2SO_4 (0.5M)$	391
7. CONCLUSIONI	399
7.1 Da gioiello usurato a gioiello ri-colorato	395
7.1.1 Calcolo della variazione del colore, scala cromatica, $NH_4BF_4 (3,25\%)$	397
7.1.2 Prove di ri-anodizzazione voltaggi definiti	402
. Conclusioni	415
. Bibliografia	418
. Sitografia	421
. Glossario	422

Elenco delle figure

CAPITOLO 1

1.1	Tiara in platino e diamanti	12
1.2	Piastrina in acciaio D&G	13
1.3	Mappatura delle province italiane per incidenza degli addetti della filiera ORAFA sul totale di addetti extra agricoli nel 2010.	27

Fonte: Elaborazione su dati Istat, Unionfiliere, I numeri mai visti delle filiere oreficeria, tac, nautica, edilizia sostenibile

CAPITOLO 2

2.1	Oro giallo	52
2.2	Oro bianco	53
2.3	Oro rosa	54
2.4	Argento	55
2.5	Platino	57
2.6	Anello Rebecca in Bronzo	60
2.7	Acciaio Inox AISI 316L	64
2.8	Rasoio con lama in acciaio damasco	66
2.9	Titanio	81
2.10	Niobio	85
2.11	Tantalio	88
2.12	Zirconio	91
2.13	Anello Gaia, Damiani	99
2.14	Bracciale Double, Chimento	99
2.15	Anelli B. Zero 1, Bulgari	100
2.16	Bracciale A, M.Bonili, M.Cielo	100
2.17	Anello Armadillo, M.Bonoli, M.Cielo	101
2.18	Anello Bloom, Gabriele De Vecchi	101
2.19	Anello Triplo, M. Zito, Micro Valle	102
2.20	Spilla Dalla periferia al centro, A. Astori	103
2.21	Collezione Bottone a pressione, F. Angi	103
2.22	Collana Senzafine, Lella e Massimo Vignelli	104
2.23	Collana Seicento, Lella Valle Vignelli	104
2.24	Fede nuziale, Eternal Platinum Collection, S. Asti	105
2.25	Fede Eternal Platinum Collection, A. Astori	106
2.26	Fede Eternal Platinum Collection, A. Citterio	106
2.27	Bracciale Lyberty, Rebecca	107
2.28	Anello Sakura, Bliss	108
2.29	Collezione Pizzo, Bliss	108

2.30	Collana Steel Blast, Breil	109
2.31	Anello Secretly, Breil	110
2.32	Orecchini Ducale, Morellato	110
2.33	Collana Fiato sul collo, Alessi	111
2.34	Bracciale Global Bracelet, P. Ulian	111
2.35	Bracciale Spirale, G. Montebello	112
2.36	Collezione anelli Revolution rings, Alfieri & St. John	113
2.37	Bracciale in titanio, M. Zanin	114
2.38	Anello Ghiaccio, M. Bonoli, M. Cielo	114
2.39	Anello Titanidi, F. Cammarata	115
2.40	Anello in titanio, M. Castiglioni	115
2.41	Orecchini TiLuce, V. Masconale, C. Passaro	116
2.42	Spilla in titanio, R. Tornquist	116
2.43	Anello Silk 24, S. Lucchetta	117
2.44	Bracciale in titanio, G. Vigna	117
2.45	Anello in titanio, N. Tojofuku	118
2.46	Collana in titanio, P. Tassi	118
2.47	Spilla in titanio, B. Paganin	119
2.48	Ciondolo in niobio, argento e oro, D. Smallcombe	120
2.49	Orecchini in niobio e oro, A. Craxford	120
2.50	Anelli IR_Profile, M. Sheetikoff	121
2.51	Collezione Zoom, M. Sheetikoff	121
2.52	Collana Articulated necklace, M. Sheetikoff	122
2.53	Collana in tantalio e oro, R. Bakker	123
2.54	Fede nuziale in tantalio e oro, Grew & Co.	123
2.55	Anello Black ring, Stonebrook Jewelry	124

CAPITOLO 3

3.1	Palle (omaggio a Leonardo da Vinci), Pietro Pedefferri - 1996 - cm. 40x40	129
3.2	Scintillii tra le onde, Pietro e MariaPia Pedefferri - 2001 - cm. 28x30	129
3.3	Nel blu fiorito, Pietro Pedefferri - 2005 - cm. 20x20	130
3.4	Processo di ossidazione anodica	132
3.5	Proprietà dello spessore dell'ossido in relazione alla tensione di cella applicata	136
3.6	Prima scala cromatica titanio, grado 2, NH_4BF_4 7,5%, 10mA/cm ²	138
3.7	Schema illustrativo del fenomeno d'interferenza: i raggi provenienti dalla sorgente S, vengono riflessi sulla superficie esterna dello strato di ossido e dalla sottostante superficie del titanio (o metallo refrattario in genere), raggiungono il punto P, dopo aver effettuato percorsi diversi per cui risultano sfasati a seconda dello spessore dell'ossido (se L è il cristallino dell'occhio, il punto P giace sulla retina)	142
3.8	Cerchio cromatico di Newton	144

3.9	Cerchio cromatico e saturazione	144
3.10	Cerchio cromatico, saturazione e luminosità	145
3.11	Sfera del sistema CIELab composta dai tre assi L^* , a^* e b^*	146
3.12	Individuazione della coordinate polari h e C^* riferite ad un generico punto P	147
3.13	Spettrofotometro Konica Minolta CM2600d	149
3.14	Stereomicroscopio Leica DFC290	151
3.15	Microscopio ottico Leica DMLM	152

CAPITOLO 4

4.1	Dimensione campioni Setup	162
4.2	Divisione area campioni Setup	163
4.3	Simulazione applicazione paste abrasive sulla superficie del campione anodizzato	163
4.4	Elemento abrasivo A: Dentifricio Durban alle erbe	164
4.5	pH= 7 dentifricio prove Setup	165
4.6	pH= 3,8 detergente Lysoform Bagno gel	168
4.7	Elemento abrasivo B: Lysoform Bagno gel	168
4.8	pH= 5,6 Sudore sintetico, pH= 4,2 - 5,6 pelle, fino a picchi di neutralità	170
4.9	Risultati sudore sintetico agenti usuranti a confronto	174
4.10	Coefficiente d'attrito, $\mu = F/N$ (Legge di Amontons)	176
4.11	Spazzolino Braun Oral-B Pro 200	183
4.12	Particolari funzionamento spazzolino elettrico Braun Oral-B Pro 2000	184
4.13	Tipologia di setole Oral-B intercambiabili presenti in commercio	184
4.14	Setole Oral B Braun Sensitive Extra Soft	184
4.15	Sistema rigido	185
4.16	Dimensioni placchetta porta campione	186
4.17	Dimensioni gamba	186
4.18	Dimensioni Porta campione	187
4.19	Esempio di sistema rigido + (porta campione + campione Setup Ti)	188
4.20	Prove d'usura tipo 1 con l'applicazione del dentifricio (sopra) e del Lysoform (sotto)	191
4.21	Configurazione campione 1, prova A	194
4.22	Configurazione campione 1, prova B	197
4.23	Configurazione campione 2, prova C	200
4.24	Micrografie allo stereomicroscopio di ossidi di Titanio anodizzati a 30 V in (1, 2) $H_2SO_{4(0.7M)}$ e (3)	203
4.25	Micrografie allo stereomicroscopio di ossidi di Titanio anodizzati a 30 V in $H_2SO_{4(0.7M)}$ (1, 2) e $H_2SO_{4(2M)}$ (3), soggetti ad usura di Tipo 1 con dentifricio (1), con Lysoform (2) e con sudore sintetico (3) successivamente ri-anodizzati a 20V e 30V.	214
4.26	Modelli di interazione tra una superficie corrosiva e una superficie usurata	216
4.27	Campione 2, prova 2C + portacampione	218
4.28	Prove d'usura tipo 2 con l'applicazione del Lysoform	219
4.29	Configurazione campione 3, prova A	221
4.30	Esemplificazione del movimento del Pin contro il disco	229
4.31	Dimensioni Porta campione - Scala 1:1	230
4.32	Dimensioni Pin Scala 2:1	231

4.33	Campioni 25 V, 60V, 90 V (NH ₄ BF ₄ (3.25%)) e porta campioni	232
4.34	Disco metallico con portadischi metallici a cui sono stati fissati i portacampioni per mezzo degli appositi grani;	233
4.35	Parete in PMMA inserita al disco metallico;	233
4.36	Pin montati a pressione nella guarnizione e poi avvitati sul braccio dell' OrthoPOD	233
4.37	Macchina Ortho-POD	234
4.38	Piatto della macchina su cui posizionare il portadischi	234
4.39	Vista d'insieme componenti prova Pin On Disk	234
4.40	Configurazione campione 3, prova A	237
4.41	Configurazione campione 3, prova B	239
4.42	Configurazione campione 4, prova C	241
4.43	Micrografie allo stereomicroscopio di ossidi di Ti anodizzati a $V_{max} \approx 100V$ in H ₂ SO ₄ (0.7M) soggetti ad usura di Tipo 1 con dentifricio (1), Lysoform (2) e sudore sintetico (3)	243
4.44	Configurazione campione 3, prova A	245
4.45	Configurazione campione 3, prova B	247
4.46	Configurazione campione 3, prova C	249
4.47	Micrografie allo stereomicroscopio di ossidi di Titanio anodizzati a $V_{max} \approx 100V$ in H ₂ SO ₄ (0.7M) soggetti ad usura di Tipo 1 con dentifricio (1), Lysoform (2) e sudore sintetico (3)	251

CAPITOLO 5

5.1	Schematizzazione colorazioni campioni funzionali in Ti, grado 2, Sx 25 V, Centro 60 V, Dx 90 V	255
5.2	Dimensione campioni funzionali	257
5.3	Configurazione campione P1	260
5.4	Configurazione campione P2	266
5.5	Configurazione campione P3	272
5.6	Configurazione campione P4	282
5.7	Configurazione campione P5	290
5.8	Configurazione campione P6	292
5.9	Configurazione campione P7	294
5.10	Configurazione campione P8	296
5.11	Configurazione campione P9	298
5.12	Configurazione campione P10	300
5.13	Configurazione campione P11	302
5.14	Configurazione campione P12	304
5.15	Micrografie allo stereomicroscopio di campioni di Titanio anodizzati a 25 V in NH ₄ BF ₄ (3,25%) (1) e in H ₂ SO ₄ (0,5 M) (2) soggetti a 12' d'usura di Tipo 1 e sudore sintetico;	309
5.16	Micrografie allo stereomicroscopio di campioni di Titanio anodizzati a 25 V in NH ₄ BF ₄ (3,25%) (3) e in H ₂ SO ₄ (0,5 M) (4) soggetti a 12' d'usura di Tipo 1 e Lysoform;	310
5.17	Micrografie allo stereomicroscopio di campioni di Titanio anodizzati a 90 V in NH ₄ BF ₄ (3,25%) (5) e in H ₂ SO ₄ (0,5 M) (6) soggetti a 12' d'usura di Tipo 1 e sudore sintetico;	310
5.18	Micrografie allo stereomicroscopio e microscopio ottico, di campioni di Titanio anodizzati a 90V in NH ₄ BF ₄ (3,25%) (7) e in H ₂ SO ₄ (0,5 M) (8) soggetti a 12' d' usura in Lysoform e Tool abrasivo rotante;	311
5.19	Configurazione porta campioni e sostegno metallico prove Pin On Disk pre-usura campioni Ti;	313
5.20	Macroscopie, microscopie tramite stereomicroscopio (6x) e microscopio ottico (50x) di campioni di Ti soggetti ad usura per strisciamento, prove di tipo Pin On Disk.	326

CAPITOLO 6

6.1	Dimensione campioni finali in Niobio	333
6.2	Viste applicazione lysoform su campione di Niobio anodizzato a 25 V	338
6.3	Schematizzazione campioni utilizzati, relative colorazioni assunte e agenti abrasivi prove finali	339
6.4	Configurazione campione P15	340
6.5	Configurazione campione P16	346
6.6	Configurazione campione P17	355
6.7	Configurazione campione P18	361
6.8	Configurazione campione P19	367
6.9	Configurazione campione P20	373
6.10	Configurazione porta campioni e sostegno metallico prove Pin On Disk pre-usura campioni di Niobio in basso a Sx, Tantalio in basso a Dx e Zirconio in alto.	385
6.11	Macroscopie, microscopie tramite stereomicroscopio (6x) e microscopio ottico (50x) di campioni di Nb, Ta e Zr soggetti ad usura per strisciamento, prove di tipo Pin On Disk. Simulazione di 8 mesi d'utilizzo di un gioiello in Ti a contatto con la pelle, ipotizzando chei venga indossato un giorno a settimana subisca un urto al minuto. Tot. cicli effettuati = 12600 s	395

CAPITOLO 7

7.1	Prima scala cromatica titanio, grado 2, in $\text{NH}_4\text{BF}_4(7,5\%)$, $10\text{mA}/\text{cm}^2$	408
-----	--	-----

Elenco delle tabelle

CAPITOLO 1

1.1	Valutazione del portafoglio marchi delle aziende italiane di medie dimensioni operanti in settori in cui il brand rappresentata un vettore critico di sviluppo. <i>Fonte: www.lcmadvisors.eu - Il valore del brand nelle medie imprese italiane eccellenti</i>	19
1.2	Tonnellate di oro lavorato dal 2003 al 2013 <i>Fonte: www.federoraf.it</i>	28
1.3	Il peso dell'oreficeria italiana in Europa (2001) <i>Fonte: Servizio studi e ricerche Banca Intesa su dati Eurostat</i>	34
1.4	Previsioni sui consumi (var% a prezzi costanti) <i>Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013</i>	37

CAPITOLO 2

2.1	Caratteristiche principali dell'oro	52
2.2	Caratteristiche principali dell' argento	55
2.3	Caratteristiche principali del platino	57
2.4	Caratteristiche principali del bronzo	60
2.5	Caratteristiche principali dell' acciaio inox AISI 316L	64
2.6	Caratteristiche principali del Titanio	81
2.7	Caratteristiche principali del Niobio	85
2.8	Caratteristiche principali del Tantalio	88
2.9	Caratteristiche principali dello Zirconio	91
2.10	Caratteristiche principali dell' Oro, Argento, Platino, Bronzo e Acciaio Inox AISI 316L	97
2.11	Caratteristiche principali del Titanio, Niobio, Tantalio e Zirconio	97
2.12	Stato dell'arte di gioielli in Oro	98
2.13	Stato dell'arte di gioielli in Argento	102
2.14	Stato dell'arte di gioielli in Platino	105
2.15	Stato dell'arte di gioielli in Bronzo	107
2.16	Stato dell'arte di gioielli in Acciaio Inox AISI 316L	109
2.17	Stato dell'arte di gioielli in Titanio	113
2.18	Stato dell'arte di gioielli in Niobio	119
2.19	Stato dell'arte di gioielli in Tantalio e Zirconio	122

CAPITOLO 3

3.1	Tipi di ossidazione e relativo spessore in nm <i>Fonte: Lino Bresciani, L'ossidazione anodica dell'Alluminio, Quaderni di elettrochimica, Editoriale Delfino, Milano, 1958</i>	133
3.2	Prima scala cromatica	137

BRIEF

Brief 1	Valori d'usura calcolati per un anello in Titanio indossato un giorno a settimana per 12 h consecutive, per un totale di 52 giorni all'anno.	156
---------	--	-----

CAPITOLO 4

4.1	Parametri di anodizzazione campioni 1, 2, 3 e 4	162
4.2	Componenti base di una pasta dentifricia <i>Fonte: http://www.hiluxsoluzionidentali.it</i>	166
4.3	Componenti base dentifricio Durban alle erbe aromatiche <i>Fonte: http://www.conter.com</i>	167
4.4	Componenti base Lysoform Bagno gel <i>Fonte: http://www.unilever.com</i>	169
4.5	Componenti base del Sudore sintetico <i>Fonte: Used by EU (especially for nickel release work) is defined by EN 1811</i>	171
4.6	Tabella riassuntiva della classificazione dei fenomeni d'usura <i>Fonte: F. Masiello, M.A. Politi, Tribologia e applicazioni tribologiche Parte2, Tesi di Laurea Triennale, Facoltà di Ingegneria, Corso di Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Lecce, A.A: 2003 - 2004</i>	178
4.7	Tabella riassuntiva delle diverse tipologie di prove d'usura effettuate nel seguente progetto di tesi in relazione ai processi d'usura interessati	179
4.8	Prove sperimentali a confronto con gli scenari d'utilizzo del titanio per applicazioni in gioielleria	180
4.9	Prove Setup 30 V Tipo 1	192
4.10	Risultati Campione 1, prova A	194
4.11	Risultati Campione 1, prova B	197
4.12	Risultati Campione 1, prova C	200
4.13	Prove di ri-anodizzazione 20V, 25V, 30V post prove d'usura Tipo 1	205
4.14	Risultati Campione 1, prova ri-anodizzazione H ₂ SO ₄ (0.5M) post prove d'usura Tipo 1 A	206
4.15	Risultati Campione 1, prova ri-anodizzazione H ₂ SO ₄ (0.5M) post prove d'usura Tipo 1 B	209
4.16	Risultati Campione 1, prova ri-anodizzazione H ₂ SO ₄ (0.5M) post prove d'usura Tipo 1 C	212
4.17	Prove Setup 30 V Tipo 2	220
4.18	Risultati Campione 3, prova 2C	221
4.19	Prove di ri-anodizzazione 20V, 25V, 30V post prove d'usura Tipo 1	224
4.20	Risultati Campione 1, prova ri-anodizzazione H ₂ SO ₄ (0.5M) post prove d'usura Tipo 1 C	225
4.21	Parametri sperimentali prove Pin On Disk su campioni di Ti, grado 2	229
4.22	Prove Setup 30 V Tipo 1	236
4.23	Risultati Campione 3, prova A	237
4.24	Risultati Campione 3, prova B	239
4.25	Risultati Campione 3, prova C	241
4.26	Prove Setup Vmax Tipo 2	244
4.27	Risultati Campione 3, prova 2A	245
4.28	Risultati Campione 3, prova 2B	247
4.29	Risultati Campione 3, prova 2C	249

CAPITOLO 5

5.1	Potenziali di cella, spessori ossido e colorazioni campioni funzionali <i>Fonte: P. Pedefferri, Titaniocromia (e altre cose), Interlinea edizioni, Novara, 1999</i>	255
5.2	Prove sperimentali funzioanali, tipo: Tool abrasivo rotante	256
5.3	Tabella riassuntiva delle diverse tipologie di prove d'usura funzionali in relazione ai processi d'usura interessati	258
5.4	Prove sperimentali funzioanali, tipo 1: Tool abrasivo rotante	259
5.5	Risultati prova funzionale P1, 25 V	260
5.6	Risultati prova funzionale P1, 60 V	262
5.7	Risultati prova funzionale P1, 90 V	264
5.8	Risultati prova funzionale P2, 25 V	266
5.9	Risultati prova funzionale P2, 60V	268
5.10	Risultati prova funzionale P2, 90V	270
5.11	Risultati prova funzionale P3, 25 V	272
5.12	Risultati prova funzionale P3, 60 V	274
5.13	Risultati prova funzionale P3, 90 V	276
5.14	Risultati prove funzionali P1-P3 a confronto	281
5.15	Risultati prova funzionale P4, 60 V	282
5.16	Risultati prova funzionale P4, 60 V	284
5.17	Risultati prova funzionale P4, 90 V	286
5.18	Risultati prova funzionale P4 a confronto	289
5.19	Risultati prova funzionale P5, 25 V	290
5.20	Risultati prova funzionale P6, 25 V	292
5.21	Risultati prova funzionale P7, 90 V	294
5.22	Risultati prova funzionale P8, 25 V	296
5.23	Risultati prova funzionale P9, 25 V	298
5.24	Risultati prova funzionale P10, 25 V	300
5.25	Risultati prova funzionale P11, 90 V	302
5.26	Risultati prova funzionale P12, 90 V	304
5.27	Risultati prove funzionali P5-P12 a confronto	308
5.28	Prove sperimentali funzionali tipo 3 Pin On Disk	312
5.29	Risultati prova funzionale P13, 25 V	314
5.30	Risultati prova funzionale P13, 60 V	316
5.31	Risultati prova funzionale P13, 90 V	318
5.32	Risultati prova funzionale P14, 25 V	320
5.33	Risultati prova funzionale P14, 60 V	322
5.34	Risultati prova funzionale P14, 90 V	324
5.35	Risultati prove funzionali P13-P14 a confronto	327

CAPITOLO 6

6.1	Tensione di cella, spessori ossido e colorazioni campioni <i>Fonte: P. Pedefferri, Titaniocromia (e altre cose), Interlinea edizioni, Novara, 1999</i>	331
-----	---	-----

6.2	Parametri di anodizzazione e delle prove d'usura effettuate su campioni di Niobio, Tantalio e Zirconio	332
6.3	Parametri di anodizzazione campioni 1, 2, 3 in Niobio	334
6.4	Parametri di anodizzazione campioni 1, 2, 3 in Tantalio	335
6.5	Parametri di anodizzazione campioni 1, 2, 3 in Zirconio	336
6.6	Tabella riassuntiva delle diverse tipologie di prove d'usura finali in relazione ai processi d'usura interessati	337
6.7	Risultati prova finale P15, 25V	340
6.8	Risultati prova finale P15, 60V	342
6.9	Risultati prova finale P15, 90V	344
6.10	Risultati prova finale P16, 25V	346
6.11	Risultati prova finale P16, 60V	348
6.12	Risultati prova finale P16, 90V	350
6.13	Risultati prova finale P17, 25V	355
6.14	Risultati prova finale P17, 60V	357
6.15	Risultati prova finale P17, 90V	359
6.16	Risultati prova finale P18, 25V	361
6.17	Risultati prova finale P18, 90V	363
6.18	Risultati prova finale P19, 25V	367
6.19	Risultati prova finale P19, 60V	369
6.20	Risultati prova finale P19, 90V	371
6.21	Risultati prova finale P20, 25V	373
6.22	Risultati prova finale P20, 60V	375
6.23	Risultati prova finale P20, 90V	377
6.24	Prove sperimentali funzionali, tipo 3: Pin On Disk	383
6.25	Risultati prova finale P21, 25V	385
6.26	Risultati prova finale P21, 90V	386
6.27	Risultati prova finale P22, 25V	388
6.28	Risultati prova finale P22, 90V	389
6.29	Risultati prova finale P23, 25V	391
6.30	Risultati prova finale P23, 90V	392
6.31	Risultati anodizzazioni Zr a 90 V in $\text{NH}_4\text{BF}_4(3,25\%)$, $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5M)$ vecchia e $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5M)$ nuova	398
6.32	Valori dello spessore dell'ossido in relazione ai cicli effettuati per il trattamento in acqua a 100°C di un campione di Zr anodizzato a 90V in $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5M)$	399

CAPITOLO 7

7.1	ΔE in relazione al voltaggio V_2	407
7.2	ΔE accettabili e quasi accettabili	410
7.3	Risultati anodizzazione voltaggi definiti e individuazione voltaggi di ri-anodizzazione	410
7.4	Risultati anodizzazione voltaggi definiti	412
7.5	Risultati anodizzazione e ri-anodizzazione voltaggi definiti	413
7.6	Risultati anodizzazione e ri-anodizzazione voltaggi definiti	414

Elenco dei grafici

CAPITOLO 1

1.1	Le fasi del processo di sviluppo di un gioiello <i>Fonte: Alba Cappellieri, Il gioiello oggi: arte, moda, design, Electa, Milano, 2010</i>	13
1.2	Analisi delle diverse tipologie di comunicazione pubblicitaria	24
1.3	Evoluzione dal 2000- 2012 delle esportazioni internazionali di oreficeria/ bigiotteria <i>Fonte: Dati ISTAT, 2000-2012 elaborazione di Alessandra Pilloni, L'involuzione del settore orafa in Italia, BullionVault, 2013</i>	31
1.4	Paesi esportatori "vincenti" e "perdenti" nel commercio mondiale di oreficeria e gioielleria (variazioni quote 2007-2012, prezzi correnti) <i>Fonte: DW Ulisse, uda.studiabo.it</i>	32
1.5	Evoluzione della produzione e del fatturato del settore orafa * (var%) <i>Fonte: Intesa Sanpaolo da dati ISTAT, 2013</i>	35
1.6	Divergenza tra ordini dall'estero e dal mercato interno <i>Fonte: ISTAT, Markit ed elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013</i>	36
1.7	Evoluzione dei prezzi (var%) <i>Fonte: ISTAT, elaborazione Intesa Sanpaolo, 2013</i>	37
1.8	Quotazioni dei metalli preziosi (\$) <i>Fonte: LBM, Mattheys</i>	38
1.9	Spesa media mensile delle famiglie italiane (var% 2002-2012 e livelli 2012) <i>Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013</i>	39
1.10	Spesa media mensile delle famiglie italiane per argenteria, gioielleria, bigiotteria e orologi (var% 2002-2012 e livelli 2012) <i>Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013</i>	40
1.11	Evoluzione delle esportazioni di gioielli* (Gennaio-Luglio 2013, var% a prezzi correnti) <i>Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013</i>	41
1.12	Evoluzione delle esportazioni di gioielli * (Gennaio-Luglio 2013, var % a prezzi correnti) <i>Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013</i>	42
1.13	Evoluzione delle esportazioni di oreficeria/ bigiotteria dei distretti* (var % a prezzi correnti) <i>Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013</i>	43
1.14	Evoluzione delle esportazioni di oreficeria/ bigiotteria * delal provincia di Vicenza (1° semestre 2013, var% a prezzi correnti) <i>Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013</i>	44
1.15	Saldo commerciale nell'oreficeria (milioni di euro) <i>Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013</i>	44
1.16	Quote di mercato dell'Italia sui principali importatori di gioielli in oro 2008-2012 (% dollari correnti) <i>Fonte: UNCTAD, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013</i>	45

CAPITOLO 2

2.1	Tecnologie di formatura e finitura associate ai metalli tradizionali impiegati per il settore della gioielleria	68
2.2	Tecnologie di formatura e finitura associate ai metalli innovativi impiegati per il settore della gioielleria	93

CAPITOLO 3

3.1	Grafici dell'andamento del voltaggio e corrente in funzione del tempo, il punto V_i rappresenta il raggiungimento del voltaggio impostato	133
-----	---	-----

CAPITOLO 4

4.1	Diagramma cromatico pre usura e post usura pari a 1 ciclo= 2 minuti di azione del tool abrasivo rotante + dentifricio	195
4.2	Variazione dell'indice di rifrazione per lunghezze d'onda di due strati d'ossido	195
4.3	Diagramma cromatico pre usura e post usura pari a 6 cicli= 12 minuti di azione del tool abrasivo rotante + lysoform	198
4.4	Variazione dell'indice di rifrazione per lunghezze d'onda di sette strati d'ossido	198
4.5	Diagramma cromatico pre usura e post usura pari a 6 cicli = 12 minuti di azione del tool abrasivo rotante + sudore sintetico	201
4.6	Variazione dell'indice di rifrazione per lunghezze d'onda di 7 strati d'ossido	201
4.7	Diagramma cromatico ri-anodizzazione $H_2SO_4(0,5M)$ 20V, 25V, 30V post usura Dentifricio	206
4.8	Diagramma cromatico ri-anodizzazione $H_2SO_4(0,5M)$ 20V, 25V, 30V post usura Lysoform	209
4.9	Diagramma cromatico ri-anodizzazione $H_2SO_4(0,5M)$ 20V, 25V, 30V post usura Sudore Sintetico	212
4.10	Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 2C	221
4.11	Diagramma cromatico ri-anodizzazione $H_2SO_4(0,5M)$ 20V, 25V, 30V post usura Sudore Sintetico	225
4.12	Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 1A	237
4.13	Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 1B	239
4.14	Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 1C	241
4.15	Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 2A	245
4.16	Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 2B	247
4.17	Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 2C	249

CAPITOLO 5

5.1	Diagramma cromatico P1, 25 V	260
5.2	Diagramma cromatico P1, 60 V	262
5.3	Diagramma cromatico P1, 90 V	264
5.4	Diagramma cromatico P2, 25 V	266

5.5	Diagramma cromatico P2, 60V	268
5.6	Diagramma cromatico P2, 90 V	270
5.7	Diagramma cromatico P3, 25 V	272
5.8	Diagramma cromatico P3, 60 V	274
5.9	Diagramma cromatico P3, 90 V	276
5.10	Diagramma cromatico P4, 25 V	282
5.11	Diagramma cromatico P4, 60 V	284
5.12	Diagramma cromatico P4, 90 V	286
5.13	Diagramma cromatico P5, 25 V	290
5.14	Diagramma cromatico P6, 25 V	292
5.15	Diagramma cromatico P7, 90 V	294
5.16	Diagramma cromatico P8, 25 V	296
5.17	Diagramma cromatico P9, 25 V	298
5.18	Diagramma cromatico P10, 25 V	300
5.19	Diagramma cromatico P11, 90 V	302
5.20	Diagramma cromatico P12, 90 V	304
5.21	Diagramma cromatico P13, 25 V	314
5.22	Diagramma cromatico P13, 60 V	316
5.23	Diagramma cromatico P13, 90 V	318
5.24	Diagramma cromatico P14, 25 V	320
5.25	Diagramma cromatico P14, 60 V	322
5.26	Diagramma cromatico P14, 90 V	324

CAPITOLO 6

6.1	Diagramma cromatico P15, 25V	340
6.2	Diagramma cromatico P15, 60V	342
6.3	Diagramma cromatico P15, 90V	344
6.4	Diagramma cromatico P16, 25V	346
6.5	Diagramma cromatico P16, 60V	348
6.6	Diagramma cromatico P16, 90V	350
6.7	Diagramma cromatico P17, 25V	355
6.8	Diagramma cromatico P17, 60V	357
6.9	Diagramma cromatico P17, 90V	359
6.10	Diagramma cromatico P18, 25V	361
6.11	Diagramma cromatico P18, 90V	263
6.12	Diagramma cromatico P19, 25V	267
6.13	Diagramma cromatico P19, 60V	369
6.14	Diagramma cromatico P19, 90V	371
6.15	Diagramma cromatico P20, 25V	373
6.16	Diagramma cromatico P20, 60V	375
6.17	Diagramma cromatico P20, 90V	377

6.18	Diagramma cromatico P21, 25V	385
6.19	Diagramma cromatico P21, 90V	386
6.20	Diagramma cromatico P21, 25V	388
6.21	Diagramma cromatico P22, 90V	389
6.22	Diagramma cromatico P23, 25V	391
6.23	Diagramma cromatico P23, 90V	392
6.24	(Sx) Riflettanza vs lunghezze d'onda di ossidi di Zr accresciuti in NH_4BF_4 e H_2SO_4 a 25 V (Dx) Diagramma cromatico di ossidi di Zr accresciuti in NH_4BF_4 e H_2SO_4 a 25 V	397
6.25	(Sx) Riflettanza vs lunghezze d'onda di ossidi di Zr accresciuti in NH_4BF_4 e H_2SO_4 a 90V (Dx) Diagramma cromatico di ossidi di Zr accresciuti in NH_4BF_4 e H_2SO_4 a 90 V	398
6.26	Riflettanza vs lunghezze d'onda di ossido di Zr a 90V accresciuto in H_2SO_4 soggetto a trattamento in acqua a 100°C	400
6.27	Diagramma cromatico di ossido di Zr a 90V accresciuto in H_2SO_4 soggetto a trattamento in acqua a 100°C	400

CAPITOLO 7

7.1	$\Delta E/V_2$	406
7.2	Zoom ΔE compreso tra 0 e 7	409
7.3	h^* vs V_2	411
7.4	Diagramma cromatico campioni con voltaggio V_2	412
7.5	Diagramma cromatico voltaggi V_2 in relazione ai voltaggi di ri-anodizzazione V_1	413
7.6	Diagramma cromatico voltaggi V_2 in relazione ai voltaggi di ri-anodizzazione V_1	414

Elenco delle foto

1	Campione 1, prova A, Stereo 6x	196
2	Campione 1, prova A, Stereo 12x	196
3	Campione 1, prova A, Ottico 50x, Area 1	196
4	Campione 1, prova A, Ottico 50 x, Area 2	196
5	Campione 2, prova B, Stereo 6x	199
6	Campione 2, prova B, Stereo 12x	199
7	Campione 2, prova B, Ottico 50x, Area 1	199
8	Campione 2, prova B, Ottico 50 x, Area 2	199
9	Campione 2, prova C, Stereo 6x	202
10	Campione 2, prova C, Stereo 12x	202
11	Campione 2, prova C, Ottico 50x	202
12	Campione 2, prova C, Ottico 100x	202
13	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 6x	207
14	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 12x	207
15	Ri-anodizzazione 30 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 6x	207
16	Ri-anodizzazione 30 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 12x	207
17	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Ottico 50x	208
18	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Ottico 100x	208
19	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Ottico 50x	208
20	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Ottico 100x	208
21	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 6x	210
22	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 12x	210
23	Ri-anodizzazione 30 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 6x	210
24	Ri-anodizzazione 30 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 12x	210
25	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Ottico 50x	211
26	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Ottico 100x	211
27	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Ottico 50x	211
28	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Ottico 100x	211
29	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 6x	213
30	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 12x	213
31	Ri-anodizzazione 30 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 6x	213
32	Ri-anodizzazione 30 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 12x	213
33	Prova Setup V _{max} Tipo 1A, Stereo 6x	222
34	Prova Setup V _{max} Tipo 1A, Stereo 12x	222
35	Prova Setup V _{max} Tipo 1A, Ottico 50x	222
36	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 6x	226
37	Ri-anodizzazione 20 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Stereo 12x	226
38	Ri-anodizzazione 30 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Ottico 50x	226
39	Ri-anodizzazione 30 V, H ₂ SO ₄ (0.5M), Ottico 100x	226
40	Prova Setup V _{max} Tipo 1A, Stereo 6x	238
41	Prova Setup V _{max} Tipo 1A, Stereo 12x	238
42	Prova Setup V _{max} Tipo 1A, Ottico 50x	238
43	Prova Setup V _{max} Tipo 1A, Ottico 100x	238
44	Prova Setup V _{max} Tipo 1B, Stereo 6x	240

45	Prova Setup Vmax Tipo 1B, Ottico 50x	240
46	Prova Setup Vmax Tipo 1B, Ottico 100x	240
47	Prova Setup Vmax Tipo 1C, Stereo 6x	242
48	Prova Setup Vmax Tipo 1C, Stereo 12x	242
49	Prova Setup Vmax Tipo 1C, Ottico 50x	242
50	Prova Setup Vmax Tipo 1C, Ottico 100x	242
51	Prova Setup Vmax Tipo 2A, Stereo 6x	246
52	Prova Setup Vmax Tipo 2A, Stereo 12x	246
53	Prova Setup Vmax Tipo 2A, Ottico 50x	246
54	Prova Setup Vmax Tipo 2B, Stereo 6x	248
55	Prova Setup Vmax Tipo 1A, Ottico 50x	248
56	Prova Setup Vmax Tipo 2C, Stereo 6x	250
57	Prova Setup Vmax Tipo 2C, Stereo 12x	250
58	Prova Setup Vmax Tipo 1A, Ottico 50x	250
59	Prova funzionale P1 25V, Stereo 6x	261
60	Prova funzionale P1 60V, Ottico 50x, Area 1	261
61	Prova funzionale P1 60V, Ottico 50x, Area 2	261
62	Prova funzionale P1 60V, Ottico 50x, Area 3	261
63	Prova funzionale P1 60V, Stereo 6x	263
64	Prova funzionale P1 60V, Ottico 50x, Area 1	263
65	Prova funzionale P1 60V, Ottico 50x, Area 2	263
66	Prova funzionale P1 60V, Ottico 100x, Area 3	263
67	Prova funzionale P1, 90V, Stereo 6x	265
68	Prova funzionale P1, 90V, Ottico 50x, Area 1	265
69	Prova funzionale P1, 90V, Ottico 50x, Area 2	265
70	Prova funzionale P1, 90V, Ottico 100x, Area 3	265
71	Prova funzionale P2, 25V, Stereo 6x	267
72	Prova funzionale P2, 25V, Ottico 50x, Area 2	267
73	Prova funzionale P2, 25V, Ottico 50x, Area 1 F	267
74	Prova funzionale P2, 25V, Ottico 100x, Area 1	267
75	Prova funzionale P2, 60V, Stereo 6x	269
76	Prova funzionale P2, 60V, Ottico 50x, Area 1	269
77	Prova funzionale P2, 90V, Stereo 6x	271
78	Prova funzionale P2, 90V, Ottico 50x, Area 1	271
79	Prova funzionale P2, 90V, Ottico 100x, Area 2	271
80	Prova funzionale P3, 25V, Stereo 6x	273
81	Prova funzionale P3, 25V, Stereo 12x	273
82	Prova funzionale P3, 25V, Ottico 50x, Area 2	273
83	Prova funzionale P3, 25V, Ottico 100x, Area 3	273
84	Prova funzionale P3, 60V, Stereo 6x	275
85	Prova funzionale P3, 60V, Stereo 12x, Area 1	275
86	Prova funzionale P3, 60V, Ottico 50x, Area 2	275
87	Prova funzionale P3, 60V, Ottico 100x, Area 3	275
88	Prova funzionale P3, 90V, Stereo 6x	277

89	Prova funzionale P3, 90V, Stereo 12x, Area 1	277
90	Prova funzionale P3, 90V, Ottico 50x, Area 2	277
91	Prova funzionale P3, 90V, Ottico 100x, Area 3	277
92	Prova funzionale P4, 25V, Stereo 6x	283
93	Prova funzionale P4, 25V, Ottico 50x, Area1	283
94	Prova funzionale P4, 25V, Ottico 50x, Area 2	283
95	Prova funzionale P4, 25V, Ottico 50x, Area 3	283
96	Prova funzionale P4, 25V, Ottico 50x, Area4	283
97	Prova funzionale P4, 60V, Stereo 6x	285
98	Prova funzionale P4, 60V, Ottico 50x, Area 1	285
99	Prova funzionale P4, 60V, Ottico 100x, Area 4	285
100	Prova funzionale P2, 25V, Ottico 50x, Area 2	285
101	Prova funzionale P2, 25V, Ottico 50x, Area 3	285
102	Prova funzionale P4, 90V, Stereo 6x	287
103	Prova funzionale P4, 90V, Stereo 12x, Area 1	287
104	Prova funzionale P4, 90V, Ottico 50x, Area2	287
105	Prova funzionale P4, 90V, Ottico 100x, Area5	287
106	Prova funzionale P4, 90V, Ottico 50x, Area 3	287
107	Prova funzionale P4, 90V, Ottico 50x, Area 4	287
108	Prova funzionale P5, 25V, Stereo 6x	291
109	Prova funzionale P5, 25V, Stereo 12x, Area 1	291
110	Prova funzionale P5, 25V, Ottico 50x, Area 2	291
111	Prova funzionale P5, 25V, Ottico 50x, Area 3	291
112	Prova funzionale P5, 25V, Ottico 50x, Area 4	291
113	Prova funzionale P5,25V, Ottico 100x, Area 5	291
114	Prova funzionale P6, 25V, Stereo 6x	293
115	Prova funzionale P6, 25V, Stereo 12x, Area 1	293
116	Prova funzionale P6, 25V, Ottico 50x, Area 2	293
117	Prova funzionale P6, 25V, Ottico 100x, Area 3	293
118	Prova funzionale P6, 25V, Ottico 50x, Area4	293
119	Prove funzionale P6, 25V, Ottico 100x, Area 5	293
120	Prova funzionale P7, 90V, Stereo 6x	295
121	Prova funzionale P7, 90V, Stereo 12x, Area 1	295
122	Prova funzionale P7, 90V, Stereo 6x	295
123	Prova funzionale P7, 90V, Ottico 50x, Area3	295
124	Prova funzionale P7, 90V, Ottico 50x, Area 4	295
125	Prova funzionale P7, 90V, Ottico 50x, Area 5	295
126	Prova funzionale P8, 90V, Stereo 6x	297
127	Prova funzionale P8, 90V, Stereo 12x, Area 1	297
128	Prova funzionale P8,90V, Ottico 50x, Area 2	297
129	Prova funzionale P8,90V, Ottico 50x, Area 3	297
130	Prova funzionale P8,90V, Ottico 100x, Area 4	297
131	Prova funzionale P9 pre, 25V, Stereo 6x	299
132	Prova funzionale P9 post, 25V, Stereo 6x	299

134	Prova funzionale P9, 25V, Ottico 100x, Area 2	299
135	Prova funzionale P9, 25V, Ottico 50x, Area 1a	299
136	Prova funzionale P9, 25V, Ottico 50x, Area 2a	299
137	Prova funzionale P9 pre, 25V, Stereo 6x	299
138	Prova funzionale P10 post, 25V, Stereo 6x	301
139	Prova funzionale P10, 25V, Ottico 50x, Area1	301
140	Prova funzionale P10, 25V, Ottico 100x,Area2	301
141	Prova funzionale P10, 25V, Ottico 50x, Area 1a	301
142	Prova funzionale P10, 25V, Ottico 50x, Area 1b	301
143	Prova funzionale P11 pre, 90V, Stereo 6x	303
144	Prova funzionale P11 post, 90V, Stereo 12x	303
145	Prova funzionale P11, 90V, Ottico 50x, Area 1	303
146	Prova funzionale P11, 90V, Ottico 100x,Area2	303
147	Prova funzionale P11, 90V, Ottico 50x, Area 1a	303
148	Prova funzionale P12 pre, 90V, Stereo 6x	305
149	Prova funzionale P12 post, 90V, Stereo 12x	305
150	Prova funzionale P12, 90V, Ottico 50x, Area 1	305
151	Prova funzionale P12, 90V, Ottico 100x,Area 2	305
152	Prova funzionale P12, 90V, Ottico 50x, Area 1a	305
153	Prova funzionale P12, 90V, Ottico 50x, Area 1b	305
154	Prova P15, 25V, Stereo 6x	341
155	Prova P15, 25V, Stereo 12x	341
156	Prova P15, 25V, Ottico 50x, Area 2	341
157	Prova P15, 25V, Ottico 100x, Area 2	341
158	Prova P15, 60V, Stereo 6x	343
159	Prova P15, 60V, Stereo 12x	343
160	Prova P15, 60V, Ottico 60x, Area 2	343
161	Prova P15, 60V,Ottico 60x, Area 2	343
162	Prova P15, 90V, Stereo 6x	345
163	Prova P15, 90V, Stereo 12x	345
164	Prova P15, 90V, Ottico 60x, Area 2	345
165	Prova P15, 90V,Ottico 60x, Area 2	345
166	Prova P16, 25V, Stereo 6x	347
167	Prova P16, 25V, Stereo 12x	347
168	Prova P16, 25V, Ottico 50x, Area 2	347
169	Prova P16, 25V, Ottico 100x, Area 2	347
170	Prova P16, 60V, Stereo 6x	349
171	Prova P16, 60V, Stereo 12x	349
172	Prova P16, 60V, Ottico 50x, Area 2	349
173	Prova P16, 60V, Ottico 100x, Area 2	349
174	Prova P16, 90V, Stereo 6x	351
175	Prova P16, 90V, Stereo 12x	351
176	Prova P16, 90V, Ottico 50x, Area 2	351
177	Prova P16, 90V, Ottico 100x, Area 2	

178	Prova P17, 25V, Stereo 6x	356
179	Prova P17, 25V, Stereo 12x	356
180	Prova P17, 25V, Ottico 50x, Area 2	356
181	Prova P17, 25V, Ottico 100x, Area 2	356
182	Prova P17, 60V, Stereo 6x	358
183	Prova P17, 60V, Stereo 12x	358
184	Prova P17, 60V, Ottico 50x, Area 2	358
185	Prova P17, 60V, Ottico 100x, Area 2	358
186	Prova P17, 90V, Stereo 6x	360
187	Prova P17, 90V, Stereo 12x	360
188	Prova P17, 90V, Ottico 50x, Area 2	360
189	Prova P17, 90V, Ottico 100x, Area 2	360
190	Prova P18, 25V, Stereo 6x	362
191	Prova P18, 25V, Stereo 12x	362
192	Prova P18, 25V, Ottico 50x, Area 2	362
193	Prova P18, 25V, Ottico 100x, Area 2	362
194	Prova P18, 90V, Stereo 6x	364
195	Prova P18, 90V, Stereo 12x	364
196	Prova P18, 90V, Ottico 50x, Area 2	364
197	Prova P18, 90V, Ottico 100x, Area 2	364
198	Prova P19, 25V, Stereo 6x	368
199	Prova P19, 25V, Stereo 12x	368
200	Prova P19, 25V, Ottico 50x, Area 2	368
201	Prova P19, 25V, Ottico 100x, Area 2	368
202	Prova P19, 60V, Stereo 6x	370
203	Prova P19, 60V, Stereo 12x	370
204	Prova P19, 60V, Ottico 50x, Area 2	370
205	Prova P19, 60V, Ottico 100x, Area 2	370
206	Prova P19, 90V, Stereo 6x	372
207	Prova P19, 90V, Stereo 12x	372
208	Prova P19, 90V, Ottico 50x, Area 2	372
209	Prova P19, 90V, Ottico 100x, Area 2	372
210	Prova P20, 25V, Stereo 6x	374
211	Prova P20, 25V, Stereo 12x	374
212	Prova P20, 25V, Ottico 50x, Area 2	374
213	Prova P20, 25V, Ottico 100x, Area 2	374
214	Prova P20, 60V, Stereo 6x	376
215	Prova P20, 60V, Stereo 12x	376
216	Prova P20, 60V, Ottico 50x, Area 2	376
217	Prova P20, 60V, Ottico 100x, Area 2	376
218	Prova P20, 90V, Stereo 6x	378
219	Prova P20, 90V, Stereo 12	378
220	Prova P20, 90V, Ottico 50x, Area 2	378
221	Prova P20, 90V, Ottico 100x, Area 2	378

Abstract

Oggetto di questa tesi è lo studio, l'analisi e la caratterizzazione di gioielli in metalli semipreziosi quali Titanio, Niobio, Tantalio e Zirconio. Questi materiali sono oggetto d'interesse per il settore della gioielleria grazie alla possibilità di modificare le proprietà di superficie e assumere colorazioni caratteristiche per interferenza della luce in seguito a trattamenti di ossidazione anodica, oltre a presentare costi inferiori rispetto ai metalli preziosi.

A causa dell'azione del tempo, i gioielli possono diventare opachi, graffiarsi e alcune parti possono usarsi a contatto con la pelle, o a contatto con altre superfici e agenti usuranti. Occorre proteggere i preziosi dagli urti, ma la quotidianità rende impossibile un controllo totale della superficie del manufatto.

Lo scopo di questo progetto di tesi è di simulare a livello sperimentale le modalità d'usura cui possono andare incontro i preziosi in seguito all'applicazione di diversi agenti abrasivi, individuando il metallo che presenta una variazione dello strato di ossido minore e garantisce il mantenimento a lungo termine della morfologia superficiale del prezioso. Le prove effettuate hanno come obiettivo di verificare sperimentalmente l'usura a fatica superficiale, da corrosione e per strisciamento simulando le reali condizioni cui un prezioso può andare incontro.

Nella prima parte dell'elaborato viene analizzato il contesto del gioiello oggi, il mercato del settore orafa e le caratteristiche dei metalli utilizzati in questo settore. Tra le tecnologie di finitura superficiale è descritto il processo di ossidazione anodica con riferimenti alla percezione e rappresentazione del colore.

Nella fase sperimentale sono stati definiti i parametri di anodizzazione, ovvero i voltaggi, la soluzione elettrolitica e la densità di corrente che garantiscono una durabilità maggiore dell'ossido metallico soggetto a prove d'usura con dentifricio, Lysoform e sudore sintetico.

Infine è stato individuato un metodo per ripristinare la colorazione del prezioso rispetto le tecniche di decapaggio e ri-anodizzazione verificate in letteratura.

Abstract

The thesis addresses the issue of metal jewellery in Titanium, Niobium, Tantalum and Zirconium, focusing on modifying the semi-precious metal surface properties and analyse the interference colors as consequence of anodic oxidation treatments for the jewellery industry.

The semi-precious jewels are subjected to long-lasting conditions: they can lose original lustre becoming opaque, staining and scratching and some parts can be worn out by skin contact, or by different surfaces or scraping agents. To take care of jewellery is essential to avoid collisions, but the total surface control makes an utopia to achieve during the daily routine.

The aim of the research is to investigate experimentally the wear mode, identifying the best metal with minimum variation level of the oxide layer and surface morphology. The tests examine the fatigue surface wear, the corrosion and the sliding wear, simulating the conditions in which a precious may suffer.

In the first part it has been analysed the current jewel context and the gold market, the different categories of metals used in this field, with a focus on the anodic oxidation surface process, the perception and the representation of the color.

In the experimentation phase, they have been investigated the more efficient parameters of anodic oxidation, like the voltages, the electrolyte and the current density to apply to the metal surface for the wear tests with abrasive agents, like toothpaste, Lysoform and synthetic sweat. Finally, it has been identified an alternative way to restore the initial color of the precious than the pickling and re-anodizing widely techniques verified in the literature.

Introduzione

Il sistema gioiello a cui questo progetto di tesi fa riferimento, si basa su una logica dedicata all'innovazione dei materiali e delle tecnologie, così da poter realizzare prodotti finiti in grado di differenziarsi nell'offerta di mercato.

In particolare, nel primo capitolo, viene analizzato il paesaggio contemporaneo legato al mondo dei preziosi, a partire dal significato di gioiello oggi, analizzando poi le relazioni tra il mondo del gioiello e quello del design, il rapporto tra il brand e il gioiello-prodotto e il contesto attuale del mercato orafa italiano.

A seguire nel secondo capitolo vengono esaminati i materiali metallici utilizzati per realizzare preziosi di gioielleria, con particolare riferimento alle tecnologie produttive e di finitura superficiale. I metalli da analizzare sono stati suddivisi in due categorie distinte:

- Metalli preziosi tradizionali (Oro, Argento e Platino) e altri metalli, come il Bronzo e l'Acciaio;
- Metalli semipreziosi innovativi per il settore dei gioielli, a partire dal Titanio, fino al Niobio, Tantalio e Zirconio.

Infine sono stati esaminati alcuni gioielli appartenenti alle due categorie individuate così da maturare una visione completa sullo stato dell'arte relativo al settore della gioielleria.

L'introduzione di nuove tecnologie esalta l'importanza che assumono i trattamenti superficiali rispetto alla resistenza dei materiali di cui un gioiello è composto, a tal proposito nel terzo capitolo è stato analizzato nel dettaglio il processo di finitura utilizzato, quale l'ossidazione anodica. Questa tecnologia permette di modificare lo strato superficiale di ossido che si viene a formare spontaneamente, accrescendone lo spessore da qualche nanometro fino a centinaia di nanometri, modificandone le proprietà di superficie e assumendo colorazioni per interferenza della luce. Infatti lo strato d'ossido accresciuto anodicamente, di per sé è incolore, una volta colpito dai raggi della luce, assume delle colorazioni caratteristiche in relazione allo spessore d'ossido.

Sulla base dei contenuti teorici esposti nei capitoli iniziali è stato definito il brief di progetto, individuando il contesto d'uso, l'utente e i parametri sperimentali che si vogliono soddisfare durante le prove in laboratorio. A tal proposito nel quarto capitolo, vengono descritte diverse tipologie d'usura ed individuati tra i parametri di anodizzazione, ovvero tra i voltaggi, soluzioni elettrolitiche e densità di corrente, quelli che garantiscono una durabilità maggiore dello strato superficiale. È stato quindi effettuato un Setup delle prove, verificando l'usura su campioni in Titanio di grado 2.

In seguito sono state effettuate prove che hanno avuto come obiettivo la quantificazione delle diverse tipologie d'usura rispetto al tipo di agente abrasivo utilizzato su campioni in Titanio di grado 2, anodizzati a voltaggi definiti.

Sono quindi emersi i parametri per il miglior processo di anodizzazione al fine di garantire una maggiore durabilità dello strato di ossido metallico soggetto, rispettivamente, ad usura a fatica superficiale per mezzo di un Tool abrasivo rotante, e usura per strisciamento attraverso prove di tipo Pin On Disk.

In seguito, alla serie di campioni in Niobio, Tantalio e Zirconio sono stati applicati i parametri di anodizzazione individuati dalle prove su campioni di Titanio e sono state applicate le medesime tipologie d'usura.

L'analisi e la caratterizzazione delle superfici dei metalli in questione ha fornito i valori per individuare il metallo semi-prezioso che presenta un buon compromesso in termini di morfologia superficiale e strato dell'ossido in seguito alle diverse tipologie d'usura applicate, sia quindi garanzia di durabilità e nuova possibilità progettuale nel settore dei preziosi.

Infine è stato individuato un metodo per ripristinare la colorazione pre-usura di un gioiello rispetto le tecniche di decapaggio e ri-anodizzazione ampiamente verificate in letteratura.

1.

IL GIOIELLO OGGI

1. IL GIOIELLO OGGI

In un mercato internazionale sempre più competitivo, è necessario differenziarsi nell'offerta per emergere fra tante realtà produttive. Il settore della gioielleria non fa eccezione: i preziosi oggi, hanno acquisito un valore aggiunto in grado di rispondere all'attuale domanda di mercato. In particolare, in questo primo capitolo, viene analizzato il paesaggio contemporaneo legato al mondo dei gioielli, a partire dal significato di gioiello oggi, analizzando poi le relazioni tra il mondo del gioiello e quello del design, il rapporto tra il brand e il gioiello-prodotto e il contesto attuale del mercato orafa italiano. Nel paragrafo successivo vengono esaminate due categorie di materiali metallici: i metalli nobili e i metalli semi-nobili, con particolare attenzione al Titanio, come materiale di riferimento, al Niobio, al Tantalio e allo Zirconio e le corrispondenti tecnologie produttive e di ossidazione anodica superficiale. Infine viene esaminato lo stato dell'arte dei gioielli appartenenti alle due categorie individuate così da maturare una visione completa sullo stato dell'arte relativo al settore della gioielleria.

1.1 Il paesaggio del gioiello oggi

Dopo l'esaltazione degli anni '90, la nazione prende coscienza sulla forte crisi competitiva che il modello economico italiano sta subendo, investendo importanti settori produttivi. Molti di questi settori hanno rappresentato nel passato un punto di forza finanziaria, d'immagine e di stile del paese, cooperando all'affermazione in tutto il mondo del concetto di *Made in Italy*.

La crisi generale del modello produttivo italiano che stiamo vivendo soffre le conseguenze della concorrenza internazionale, in particolare del mercato asiatico, e dell'impreparazione a tale confronto competitivo. Si parla di crisi della domanda del mercato interno e della perdita di appeal nei principali mercati di sbocco delle esportazioni.

Uno dei settori di rilievo del *Made in Italy* che ha maggiormente sofferto il cambiamento del modello produttivo a partire dalla seconda metà degli anni '90, è il settore orafa, settore in cui l'Italia è emersa nella storia per eccellenza creativa e qualitativa del prodotto, dominando per decenni i commerci esteri tanto da detenere una quota di mercato pari a circa il 30% del commercio mondiale, che in pochi anni si è quasi dimezzata a favore dei paesi asiatici con bassi costi di manodopera.

Dall' entrata in scena di nuovi mercati internazionali, sono emersi i fenomeni critici sedimentati nel modello orafa con la conseguente perdita di posizioni nel quadro competitivo mondiale:

- il nanismo delle imprese orafe italiane (più di 10.000 aziende con meno di 5 addetti medi per azienda);
- la conseguente bassa efficienza gestionale e produttiva;
- l'incapacità e la lentezza nello sviluppare una forte identità del prodotto e della marca, rifugiandosi in una sterile copiatura per paura di innovazione;
- l'ostilità di aggregazione con altre aziende;
- l'assenza di un management forte e professionale. [1]

Si tratta di un sistema che non è stato in grado, quindi, di spostare prontamente i propri valori d'eccellenza qualitativa ed estetica del prodotto fisico su quei valori immateriali, vessillo delle richieste emergenti da parte dei consumatori del XXI secolo.

E' evidente l'errore strategico del sistema orafa italiano che si è concentrato esclusivamente sull'eccellenza produttiva interna, errore determinato, da una parte, dalla crescita delle competenze produttive estere dei paesi a bassi costi di manodopera e dall'altra dall'emergere dei nuovi valori immateriali, richiesti dai consumatori del nuovo millennio fino a questo momento non analizzati.

Si è quindi persa quella competitività caratteristica del prodotto Made in Italy, e risulta evidente lo sforzo che il sistema orafa italiano ha dovuto compiere per riacquisire importanza nel panorama nazionale ed internazionale, sforzo che dopo la crisi del 2008 ha già preso avvio grazie all'individuazione da parte delle aziende di nuovi percorsi vincenti attraverso l'attuazione di nuove politiche manageriali.

“Già ora d'altronde abbiamo evidenza di come, pur nell'ambito di questa globale situazione di difficoltà, molti siano i fenomeni importanti di successo: quello dei produttori che hanno saputo mettere la propria competenza al servizio delle grandi marche internazionali divenendone spesso partners e condividendone i successi; quello delle marche che hanno saputo costituire nel medio e alto di gamma una identità e riconoscibilità apprezzata dal consumatore, creando in Italia e all'estero fenomeni forti; quello di chi con brillanti operazioni di marketing ha saputo valorizzare un prodotto povero, talora neppure contraddistinto da materiali nobili, creando un forte valore aggiunto di marca nel quale segmenti di consumatori si identificano; quello di chi ha saputo sfruttare i fenomeni distributivi ad alto potenziale di crescita in competizione con la distribuzione tradizionale” [1]

[1] Luana Carcano Antono Catalani Paolo Varacca Capello, *Il gioiello italiano ad una svolta. Dalla crisi alla costruzione di nuove opportunità*, FrancoAngeli, Milano, 2005

E' chiaro come l'eccellenza produttiva non basti a rendere un'azienda competitiva, è necessario sviluppare una strategia di differenziazione per la creazione di una forte identità aziendale percepita ed apprezzata da parte del consumatore. Piuttosto che seguire le vecchie tendenze vi è la necessità di crearne di nuove.

E' proprio in questo panorama, che è compito del Design trovare i giusti compromessi per realizzare un prodotto differenziato, in cui si raggiunga un equilibrio tra il valore immateriale del XXI secolo del gioiello-prodotto e la componente fisica che lo caratterizza in quanto manufatto.

“Dal confine tra materiale ed immateriale nasce il progetto di un gioiello, dall'unione della componente fisica e spirituale prende forma un vero e proprio progetto di design”. [2]

Sebbene la componente immateriale detiene un' ampia percentuale riguardo le scelte progettuali per la realizzazione di un gioiello, questo progetto di tesi analizza principalmente la restante percentuale focalizzata sulla componente fisica che caratterizza un gioiello, rendendolo progetto di quegli stessi componenti spirituali. Si tratta quindi di un approccio al mondo del gioiello basato su una logica dedita all' innovazione dei materiali e delle tecnologie, così da realizzare prodotti finiti in cui è la componente fisica ad essere seguita da quella spirituale, creando un connubio di valori e differenziandosi nell'offerta.

1.1.1 Cosa si intende per gioiello: dall' unità moderna alla frammentazione postmoderna

Secondo il dizionario italiano Treccani: *“ Un gioiello è un ornamento di metallo prezioso lavorato, spesso adorno di una o più gemme, destinato a ornare le mani, le braccia, il collo, la fronte, ecc.. (anelli, orecchini, collier, diademi, ecc.) ”* [3]

Diversamente, a questo significato univoco, si contrappone una definizione frammentaria:

“ La contemporaneità definisce il gioiello come elemento di congiunzione tra simbolo figurativo e manufatto su cui investire, tra immateriale e materiale..la messa in discussione dell'unitarietà del gioiello a favore dell' irriducibile molteplicità (...) Che ci piaccia o no la contemporaneità orafa è fondata sulla compresenza di valori diversi, dove la nobiltà dei metalli e delle gemme non è più condizione necessaria e sufficiente a sancire il valore di un oggetto e a rendere esaustiva, se non a livello lessicale la differenza tra un gioiello e un non gioiello. Nella contemporaneità postmaterialista il valore del materiale è stato affiancato da quello del progetto [...]

[2] Alba Cappellieri, *Il gioiello oggi: arte, moda, design*, Electa, Milano, 2010

[3] Definizione di gioiello. Dizionario italiano Treccani - www.treccani.it

progetto che, se evidentemente non basta a rendere prezioso un oggetto in termini di valore di scambio, di fatto ne trasferisce la pluralità dei valori” [4]

E' proprio a causa della poliedricità di significati e di connotazioni possibili che un gioiello può assumere, che risulta difficile la categorizzazione e l'appartenenza ad una categoria merceologica ben definita. Possiamo ritrovare storicamente l'origine delle molteplici modalità di intendere il gioiello oggi, nella frammentazione che ha investito tutti i campi della realtà a partire dalla metà del '900.

Una possibile origine si ritrova nelle teorie del filosofo francese J. F. Lyotard, del 1979, in cui viene sancito il concetto di Postmoderno come la fine dei *Grandi Racconti*, ovvero la maniera moderna di spiegare il mondo attraverso l'applicazione dei principi unitari. [5]

Per *Grandi Racconti* si indicano le grandi correnti teoriche attraverso cui la modernità ha cercato di offrire una spiegazione filosofico-politica del sapere cercando di ridurre la realtà ad un principio unitario. Spiegazioni che il filosofo francese, per evidenziarne il carattere universale chiama metaracconti o metanarrazioni (*métarécits*) riducibili a due archetipi principali: il modello illuministico e quello idealistico, oscillante tra queste due vi è il marxismo. Ma parlare di Postmoderno, implica necessariamente la definizione per differenza del concetto di modernità, in quanto non è un concetto che si autodefinisce: alla base di ogni filosofia postmoderna, vi è una specifica interpretazione della modernità sulla quale concordano, almeno in linea generale, i suoi principi teorici.

Secondo i postmoderni, la modernità (cioè il periodo da Cartesio a Nietzsche) si indentifica in alcune direttrici fondamentali:

- dalla tendenza a credere a visioni onnicomprensive del mondo (idealismo, marxismo, ecc..)
- dalla tendenza a pensare in termini di novità e superamento, ossia paragonare al nuovo ciò che è migliore, e peggiore ciò che è trascorso;
- dalla tendenza di concepire la storia in termini di emancipazione, ossia come percorso verso la libertà, l'eguaglianza e il raggiungimento del benessere sociale (la diffusione dei lumi, la rivoluzione proletaria, le conquiste della scienza, ecc...)
- dalla tendenza a concepire l'uomo come dominatore della natura e dall'esaltazione della scienza e con la parallela identificazione della ragione con la ragione scientifica;
- dalla tendenza a pensare secondo le categorie di unità e totalità, che si manifesta in un'uniformazione delle particolarità e delle diversità.

[4] Alba Cappellieri, *Gioiello italiano contemporaneo. Tecniche e materiali tra arte e design*, Skira, Milano, 2008

[5] Jean -Francois Lyotard, *La Condition postmoderne: Rapport sur le savoir*, Minuit, Parigi, 1979

Alle idee caratteristiche del modernismo si contrappongono quelle postmoderne di:

- sfiducia dei macro-saperi onnicomprensivi e legittimanti e proposta di forme deboli di razionalità, basate sulla convinzione dell'inesistenza di fondamenti ultimi e unitari del sapere e dell'agire;
- rifiuto dell'enfasi del nuovo e della categoria del superamento. Tant'è che il postmoderno intende essere la fine di tutte le avanguardie;
- rinuncia a concepire la storia come processo universale e necessario;
- rifiuto di identificare la ragione con la ragione tecnico-scientifica e di concepire l'uomo come padrone incontrastato dell'ambiente;
- privilegiamento del paradigma della molteplicità rispetto al paradigma dell'unità. Consapevolezza che si traduce in una difesa della pluralità, delle frammentazioni e dell'esaltazione della differenza.
- per quanto concerne la dimensione etica, i postmoderni, in antitesi alle pretese universalistiche della modernità, si sforzano di far valere i diritti della pluralità e della differenza, e quindi della tolleranza. [6]

Come simboli di questo mondo frammentario postmodernista in cui viviamo, vissuto senza nostalgie per l'unità perduta, i postmoderni scelgono figure come Orfeo (il mitico semidio che continua a cantare anche dopo la morte per smembramento) o la Torre di Babele (emblema della proliferazione di linguaggi e di un mondo diversificato e sconnesso). Il fondamento che giustifica la molteplicità postmodernista è il nomadismo teorico:

"Il nomadismo teorico è proprio di un pensiero che si muove liberamente e trasversalmente su un territorio divenuto accessibile per la rivoluzione delle distanze in seguito allo sviluppo delle tecnologie comunicative - che è divenuto, cioè, villaggio globale- territorio di conoscenze che si ibridano, contaminano, intrecciano" [7]

Divenuto il postmoderno, una sorta di categoria universale atta ad esprimere il clima e l'atmosfera del nostro tempo, anche la definizione di gioiello ha acquisito valenze frammentarie postmaterialistiche: mentre nel periodo della Modernità, il gioiello poteva definirsi tale solo se realizzato in metalli nobili (oro, argento e platino) e gemme preziose; nella Postmodernità in cui viviamo, cade l'unicità legata esclusivamente all'uso dei materiali nobili tradizionali quali i metalli preziosi e subentrano nuovi materiali, appartenenti a diverse categorie merceologiche, nuove tecnologie innovative e nuovi significati e funzioni sociali.

Dal punto di vista sociale ed economico sono state individuate le diverse tipologie di valore del gioiello: da quello economico ed estetico, a quello simbolico e comunicativo. Tali componenti contribuiscono alla definizione di gioiello, sia che si privilegi l'importanza dei materiali impiegati che le tecnologie di produzione al fine di esaltare la persona che li indossa.

[6] Nicola Abbagnano Giovanni Fornero, *Itinerari di filosofia*, Paravia, Torino, 2003

[7] G. Chiurazzi, *Il postmoderno*, Paravia Scriptorium, Torino, 1999

Negli ultimi anni il consumatore sembra privilegiare il valore di ornamento del gioiello, puntando proprio sul carattere dell'oggetto, sulla sua funzione comunicativa e sulla forza della marca. A partire dai produttori fino ai designer, dettaglianti e consumatori, il gioiello assume diverse valenze, a volte anche contraddittorie, ciò dipende dalle differenti strategie di differenziazione

che ogni singola azienda esprime attraverso il proprio prodotto. Proprio per tale ragione, da ognuna deriva una definizione di gioiello differente, a seconda della capacità di differenziazione: concetti di gioiello diversi, creati e comunicati con linguaggi caratteristici, si alternano nel panorama della produzione orafa italiana.

A tal proposito vengono analizzate le differenti definizioni di gioiello che ciascuna azienda possiede. In primo luogo troviamo le definizioni date da aziende che manifestano un orientamento più tradizionale:

" Il gioiello è emozione, associazione di significati, linguaggio.

Il gioiello è un simbolo di perennità dovuto alla sua particolare natura: l'oro, i diamanti sono per sempre. Il gioiello è futuro perchè è perenne [...] Il gioiello ha insito il concetto di gioia, già presente nel nome stesso sia per chi acquista sia per chi lo regala. È qualcosa che comunica gioia e felicità in mod più intenso rispetto ad altri beni. Non è solo istinto o emozione. Il gioiello è emozione e materia. " [8]

Come si può constatare, gli elementi atti alla definizione tradizionale di gioiello sono strettamente legati all'uso di materiali preziosi e al valore simbolico dell'oggetto. Entrambi cooperano in percentuali differenti alla ricerca di

un'emozione legata all'atto di ricevere in dono un gioiello e rivivere attraverso un oggetto prezioso i ricordi e le emozioni di momenti particolari, vissuti nella vita di un individuo (nascita, matrimonio, ecc...).

Diversamente, è possibile individuare altre definizioni di gioiello discostanti dalla tradizione, da parte di coloro i quali analizzano i consumatori e traducono i loro bisogni in nuovi prodotti. Per i designer infatti, sarebbe proprio la materia preziosa la discriminante principale nella distinzione tra gioiello e accessorio moda. Un oggetto realizzato in materiale non nobile non può essere annoverato come gioiello, ma venir percepito come oggetto accessorio, nonostante la forte componente innovativa e creativa che lo caratterizza.

Secondo questa visione, infatti, aziende come il gruppo Testi s.p.a o ancora il gruppo Binda producono gioielli che di fatto non sono dei veri e propri gioielli, a causa del materiale non prezioso in cui sono realizzati (Acciaio, ecc..). Si tratta di oggetti di design che secondo la visione tradizionale non adempiono alla funzione di gioiello nel quotidiano di ogni singolo consumatore ma di decorazione, di moda facilmente alternabile e sostituibile.

[8] Luana Carcano Antono Catalani Paolo Varacca Capello, *Il gioiello italiano ad una svolta. Dalla crisi alla costruzione di nuove opportunità*, FrancoAngeli, Milano, 2005. Ivi pag. 4.

Diversamente, un grammo d'oro di DoDo può essere ritenuto tale, non per la marca o il design ma per il materiale di cui è costituito. Pertanto questa separazione ha determinato la distinzione tra bigiotteria e gioiello: mentre la prima fa parte dell'accessorio moda e ha una funzione strettamente decorativa, temporanea, facilmente sostituibile, di completamento del look di una persona e dal carattere fortemente creativo. Può avere le stesse caratteristiche formali del gioiello, può essere realizzata in materiali diversi e con diverse tecnologie produttive (una pietra nell'accessorio viene incollata e non incassata come nel gioiello) e avere diverse motivazioni d'acquisto (si tratta di un acquisto non fine a se stesso, come avviene per l'acquisto di un gioiello emozionale, ma un acquisto per scopo, ad esempio di completamento all'abito). Il gioiello propriamente detto ha un valore e una personalità propria che interagisce con l'anima della persona e rimane a memoria di un evento importante.

Un'altro significato di gioiello emerge a seconda del luogo d'acquisto (gioielleria/ bigiotteria/ profumeria). Ad esempio un gioiello-accessorio è un prodotto d'acciaio acquistato in gioielleria mentre lo stesso oggetto acquistato in profumeria viene definito bigiotteria.

Infine un'ulteriore significato emerge dalla visione del consumatore, a seconda se la funzione d'uso è destinata ad essere di investimento o di ornamento della persona. Infatti nei due casi oltre al significato anche il processo d'acquisto risulta essere differente; in termini di investimento si punta sulla preziosità della pietra, sul materiale nobile e sulla qualità della fattura, caratteristiche tipiche per oggetti a lungo tempo, se invece si pensa al gioiello come accessorio, a prescindere dal materiale e dalla fattura, si pone attenzione principalmente alla ricerca di qualcosa che causi soddisfazione nell'immediato; di norma tale impatto emotivo si manifesta attraverso una ricerca stilistica, innovazione nei materiali e nelle finiture superficiali.

Evidente appare il divario che sussiste tra la maniera di intendere il gioiello legata alla tradizione del mondo orafo e quella di intendere il gioiello-accessorio, il primo esprime attraverso la preziosità del materiale e la qualità della fattura l'elemento discriminante tra ciò che è vero gioiello e ciò che appartiene al mondo del gioiello-accessorio. Il gioiello in quanto tale è simbolo di:

- perennità, per l'utilizzo di materie nobili, es. "i diamanti sono per sempre";
- valore economico, per il valore intrinseco dell'oggetto a causa del materiale prezioso di cui è composto;
- appartenenza culturale, per la sua dimensione estetica;
- lusso, perchè l'acquisto di un gioiello è fine a se stesso, pur essendo "un oggetto superfluo, detiene il potere del piacere: deve dar piacere a chi lo regala e a chi lo riceve" [9]

[9] Luana Carcano Antono Catalani Paolo Varacca Capello, *Il gioiello italiano ad una svolta. Dalla crisi alla costruzione di nuove opportunità*, FrancoAngeli, Milano, 2005. Ivi pag. 4.

Il gioiello-accessorio, invece ha la funzione di raccontare e comunicare attraverso l'insieme dell'abbigliamento il carattere del consumatore che lo indossa. La contemporaneità esprime il bisogno di vivere "gioielli facili", realizzati in materiali non nobili, con una forte componente innovativa e creativa, il cui uso è limitato ad archi temporali circoscritti, facilmente sostituibili, da abbinare e mostrare come dei veri e propri gioielli e utilizzarli come dei veri e propri oggetti appartenenti al mondo della moda. Per accentuare la capacità di accompagnare, anche da protagonista, l'abbigliamento quotidiano, il nuovo attore deve cercare linguaggi differenti.

Il cambiamento d'orientamento da parte dell'utente finale, sempre più dedito ai valori intangibili e dell'immediato, tende ad allontanare il valore materiale del gioiello e ad esaltarne quelli immateriali (emozione e contenuto simbolico) attraverso l'utilizzo di nuove forme, esprimendo un mondo in continua evoluzione, tenendo più alla moda, al piacere, al benessere e alla capacità di comunicare il senso di appartenenza a un gruppo. Poiché l'evoluzione estetica si fonda sulla capacità di progettare una proposta innovativa, di separazione con ciò che il mercato già offre, il compito dei designer è quello di conoscere ciò che la tradizione ha realizzato e mescolarlo con i contenuti innovativi appartenenti anche ad altri settori merceologici, pertanto è possibile quindi definire il gioiello come prodotto, non più appartenente al mondo di un'élite circoscritta, ma a quello dell' industrial design.

1.1.2 Il Gioiello e il progetto di design

“ Tutto è progettato e quindi tutto è design. Ne deriva una dimensione diffusa e interstiziale del design che include ambiti eterogenei, passaggi di scala repentini e orizzonti aperti. Il gioiello non può esimersi dall'incontro con il design, soprattutto con quello italiano che ha fondato una nuova visione degli oggetti e dei comportamenti d'uso, ha disegnato nuovi paesaggi domestici e anticipato scenari di consumo innovativi.” [10]

Il tipo di relazione che si viene a creare tra il gioiello e il design rappresenta il risultato formale, funzionale, tecnologico e prestazionale alla richiesta d'innovazione da parte del consumatore che l'impresa deve tenere in considerazione. Nonostante il processo industriale dedito alla realizzazione del prodotto gioiello, circolano ancora luoghi comuni che tendono ad allontanare i due mondi, soprattutto tra le piccole e medie imprese del territorio italiano; diversamente, le grandi aziende più attente a sperimentare le tecnologie innovative e i trasferimenti di conoscenza propri del design, ne riconoscono il plus-valore aggiunto.

A tal proposito esistono pareri discordanti, tra la componente più tradizionale del tessuto produttivo orafa italiano (che pone l'attenzione sulle differenze storiche e sulle differenze delle filosofie operative che hanno caratterizzato i due diversi settori, cercando di allontanare l'uno dall'altro, definendo quindi la linea di demarcazione tra il mondo del gioiello e quello del Design:

- Il primo punto critico riguarda l'esclusiva appartenenza dei gioielli alla tradizione e il design alla modernità;
- In secondo luogo, il gioiello si può definire tale solo se realizzato in metalli preziosi (oro, argento e platino) e pietre preziose, mentre il design si fonda su tecnologie industriali e materiali innovativi;
- Il terzo è quello che sancisce l'esclusiva produzione su piccola serie dei gioielli e la contrapposizione del mondo del design, secondo cui si punterebbe sempre e solo sulla produzione in serie. [11]

Secondo questa prospettiva estremistica, la possibilità di congiunzione tra i due mondi risulterebbe essere ben lontana; fortunatamente, in seguito alla crisi dell'ultimo decennio, il mercato del lusso si è trovato costretto a dar avvio al processo di avvicinamento dei due settori per poter fronteggiare il momento di disagio economico. Infatti, in seguito alla crisi del settore orafa, causata dai cambiamenti geopolitici degli ultimi anni e del sopravvento dei “nuovi ricchi” (cinesi, indiani, russi), le imprese hanno cercato nuove strategie d'innovazione e nuove alleanze culturali. Sono stati introdotti principi affini ad altri settori, come quello della moda o dell'industrial design, generando la crisi dei principi tradizionali che sancivano la netta separazione tra i due mondi.

[10] Corrado Facco, *Il design italiano incontra il gioiello*, Introduzione, Marsilio, Venezia, 2013

[11] Alba Cappellieri, *Gioiello italiano contemporaneo. Tecniche e materiali tra arte e design*, Skira, Milano, 2008. Ivi pag. 6.

“ Il mondo cambia, quindi anche i ricchi piangono. La diffusione della cultura democratica in tutto il mondo ha a sua volta messo in crisi le più consolidate categorie di valore; sistemi di riferimento che hanno avuto origine nell'aristocrazia e sono state diffuse sui mercati nel XVIII secolo dagli effetti della Rivoluzione francese. Valori quindi rapinati dalle corti reali e imitati da vaste aree sociali. Ma questi valori si sono sempre portati dietro una sorta di peccato originale, costituito proprio dalla loro origine nobiliare, contestata, criticata, ma mai del tutto sostituita con ideali alternativi. Così il mercato del lusso continua a essere ricco ma fragile, in espansione su canali separati e quasi clandestini. A volte il confronto tra il design e il mondo dei gioielli sembra ripetere i riti di questo antico scontro sociale, tra aristocrazia e popolo, che oggi mi sembra del tutto improponibile (se non comico)” [12]

Indossare un gioiello significa non solo relazionarsi al suo valore materiale, ma relazionarsi con il valore spirituale della persona che lo indossa. Essendo improponibile il tentativo di relegarlo alla sfera del superfluo, viene garantita l'appartenenza del gioiello al mondo del design così da affrontare questioni che fino ad ora non sono state considerate, come quelle legate al progetto di un gioiello di design.

Si può notare, come siano emerse le potenzialità di un nuovo settore, in cui la centralità del progetto rappresenta l'elemento di innovazione e distinzione.

È possibile annoverare come gioiello sia una tiara in platino e diamanti che una piastrina di Dolce e Gabbana, pendente della collezione Proud, sebbene le differenze risultino essere sostanziali tra i due oggetti, il primo infatti è emblema del lusso aristocratico, oggetto unico e distintivo dal prezzo esorbitante ma appropriato per l'unicità delle gemme e la qualità della manifattura, il secondo è un accessorio di stagione, transitorio ed effimero, dal prezzo di appena settanta euro, prodotto in serie industriale.



Figura 1.1 Tiara in platino e diamanti

[12] Andrea Branzi, Rivista *"Interni"*, Articolo, Mondadori, Milano, Novembre, 2005



Figura 1.2 Piastrina in acciaio D&G

E' evidente come lo scenario culturale contemporaneo in cui viviamo ha individuato la compresenza di valori tangibili come i materiali, il costo, la riproducibilità, la durata, ecc.. e valori intangibili come il design, il valore, la marca. La piastrina dei marinai americani in acciaio, con il logo D&G è un prodotto industriale realizzato in serie, piccola o grande, commissionato da un'azienda. La realizzazione 3D avviene in fase di prototipo o di modello di studio, che vede la cooperazione di un committente e di un progettista, il cui obiettivo è di rispondere alle esigenze dell'impresa (strategiche, formali, tecnologiche, produttive, comunicative) dettate dai bisogni del consumatore. Il progettista deve riuscire a trovare i giusti compromessi progettuali tra i vincoli dettati dai processi produttivi e l'identità dell' azienda. Le modalità tramite cui viene sviluppato il progetto di design di un gioiello vengono definite secondo la sequenza:



Grafico 1.1: Le fasi del processo di sviluppo di un gioiello

Fonte: Alba Cappellieri, *Il gioiello oggi: arte, moda, design*, Electa, Milano, 2010

La prima fase del processo di sviluppo di un prodotto-gioiello ha inizio con l'individuazione dei bisogni del target di riferimento, individuato attraverso l'analisi dei dati di vendita, delle ricerche di mercato, delle inchieste, dell'analisi dei competitor, delle scoperte di nuove tendenze emergenti sui nuovi materiali, sulle nuove tecnologie e sugli ambiti trasversali da cui poter trasferire innovazioni formali e

tecnologiche. Una volta analizzate le suggestioni esterne, vengono aggiunti i vincoli interni al progetto dettati dal committente, infatti progettare per un'azienda significa conoscere a fondo la filosofia aziendale e immedesimarsi in essa così da non sviluppare progetti distaccati e sconnessi alla filosofia aziendale. In seguito vengono interpretate le linee guida del management trasferendole al progetto.

Si procede poi con l'analisi della concorrenza per macro aree di business - posizionamento di prezzo e segmentazione-strategia di comunicazione, strategie distributive differenti per canale a seconda della tipologia di prodotto lanciato. Effettuata l'analisi dei competitor ed incrociati i dati relativi al proprio portafoglio prodotti dell'azienda, si passa alla formulazione del brief di progetto, fondamentale per ottenere un risultato finale vincente, sebbene sia considerata al fase finale delle analisi di marketing, in realtà segna l'inizio della fase di progettazione che deve contenere tre linee guida:

- *" La struttura della nuova collezione con schede dettagliate per singola linea;*
- *La definizione di una linea programmatica sulla base degli obiettivi di vendita per il periodo successivo ai 12 mesi;*
- *La ristrutturazione dell'offerta alla luce dei nuovi inserimenti di prodotto e della cosiddetta fase di pruning del listino". [7]*

Il brief presenta gli elementi cardini del progetto, esprime il contesto d'utilizzo del prodotto di consumo, i bisogni da soddisfare, i materiali da usare, le tecnologie produttive: rappresenta l'inizio dello sviluppo del progetto. La fase di progettazione inizia con la definizione del contesto, ovvero una proiezione dell'unione dei bisogni, dei valori da trasferire, dell'idea creativa e del carattere del nuovo brand al fine di sviluppare i progetti della collezione.

Definendo i temi e le linee dell collezione, il designer è in grado a questo punto di procedere alla stesura grafica

sottoforma di schizzi delle diverse linee individuate, che andranno analizzate insieme al marketing, allo sviluppo prodotto e alla produzione per verificarne la fattibilità tecnica e la continuità della filosofia aziendale.

Gli schizzi scelti saranno sviluppati sottoforma di concept, definendo graficamente un vero e proprio progetto di massima corredato di documentazione che spieghi le forme, i volumi, i materiali, i colori e le finiture del gioiello. Partendo da una rappresentazione bidimensionale in scala si passa alla fase di modellizzazione tridimensionale, fissando i termini di confronto entro i quali definire gli obiettivi e le reazioni vincolanti tra qualità, tempi e costi si sviluppo del prodotto orafa. L'utilizzo di software di modellizzazione basati su tecnologie CAD (Computer Aided Design) a basso costo hanno contribuito a rendere più facile e veloce la configurazione, rispetto alle tecniche della tradizione, precedentemente allo sviluppo di tecnologie CAD, in questa fase venivano realizzati dei bozzetti di studio e modelli in

[13] P.Philips, *Creating the Perfect Design Brief, Managing Design for Strategic Advance*, Allworth Press, New York, 2004

cera eseguiti a mano, l'avvento dell'utilizzo di modellatori tridimensionali computerizzati consente di da ricercare una forma finale e dei criteri di qualità sempre maggiori per il progetto senza dover necessariamente ripetere tutti i passaggi del progetto stesso. La digitalizzazione delle forme e delle superfici crea sofisticate relazioni fra il sistema e il mondo reale, lo stesso avviene per l'inserimento del progetto 3D all'interno di una scena virtuale così da simulare effetti di luce, materiali e texture e restituire un effetto estetico realistico; le immagini così create, rappresentano uno strumento efficace per dialogare con il cliente.

In questa fase è possibile supportare la creazione del progetto con la realizzazione di modelli di studio e prototipi, realizzati attraverso l'uso di macchine a controllo numerico di tipo CAM (Computer Aided Manufacturing). Il tutto può essere realizzato in outsourcing, ovvero esternalizzando alcune fasi del processo produttivo e ricorrendo ad altre imprese per la realizzazione dei prototipi. La Prototipazione Rapida, o RP (Rapid Prototyping) consiste in un insieme di tecniche industriali e rappresenta per il settore orafico, la tecnica di maggior efficienza, sia nella realizzazione di modelli di studio intermedio, che nella generazione di pezzi, da cui avviare la produzione in serie. E' inoltre così possibile procedere ad una valutazione formale, volumetrica e di fattibilità tecnica del progetto. La tecnica più diffusa è la stereolitografia, STL tramite cui è possibile realizzare in polimero in resina di nylon o in altri polimeri il prototipo, fedele al modello virtuale, applicabile per la produzione in serie tramite la tecnica di Microfusione.

Le numerose soluzioni di creazione e gestione della filiera produttiva mettono a disposizione del comparto orafico un certo numero di tecniche e soluzioni che sfociano nell'ottimizzazione della fase di industrializzazione. L'integrazione dei moderni sistemi di Information Technology^A consente di amministrare con maggior efficacia la fase del processo produttivo così da migliorare la gestione degli errori e ridurre i costi di avvio del processo di industrializzazione.

Dopo avere prototipato il pezzo e analizzato eventuali presenze di difetti, si passa alla fase di ingegnerizzazione così da mettere in pratica le soluzioni tecniche utili per ridurre al minimo tempi e costi di produzione. In questa fase, le caratteristiche estetiche e dimensionali di un prodotto possono subire delle variazioni, in modo tale da ridurre il progetto a criteri di fattibilità tecnica. Dopo aver definito la geometria e l'estetica del prodotto, si passa alla scelta del materiale finale da utilizzare e delle finiture superficiali, e si definiscono ipotetici semilavorati da assemblare.

Per quanto riguarda la produzione di prodotti di oreficeria e di gioielleria, la tecnica sicuramente più utilizzata per la produzione in serie è la Microfusione a cera persa grazie alla possibilità di ottenere prodotti ad alte prestazioni in tempi di produzione molto ridotti. Gli oggetti microfusi se realizzati, tenendo presente tutte le regole produttive relative alla tecnologia, richiederanno a termine del processo solamente l'assemblaggio finale.

A *Information Technology*: Sono parte dei sistemi di informazione e comunicazione tecnologica i processi che sviluppando nuove forme di prodotto e processo come: i nuovi prodotti software, i processi CAD e CAM e i sistemi tecnologici e tecnici per la realizzazione di test di verifica di fattibilità e dei prodotti;

A tal proposito è ancora necessaria l'integrazione tra i processi industriali e quelli artigianali, ad esempio: nella realizzazione del calco in gomma, o nell'estrazione dei pezzi, o nell'eventuale finitura, nonché assemblaggio o incastonatura delle pietre.

La possibilità di creare una standardizzazione dei componenti base permette tuttavia di realizzare un ampio numero di varianti e personalizzazioni da parte del cliente.

La fase di chiusura del processo industriale termina con il lancio sul mercato del prodotto finale. Le tempistiche del lancio di un nuovo prodotto di gioielleria sono imposte dalle manifestazioni fieristiche che determinano i cicli d'innovazione dei prodotti. Per quanto riguarda le tempistiche relative alle singole fasi, la maggiore criticità risiede nella definizione dei bisogni da soddisfare e nei briefing da sviluppare. Inoltre risulta essere critico il passaggio dalla fase di prototipazione alla produzione industriale, più o meno limitata. Tale problema si ripercuote sull'allungamento delle tempistiche e del lancio del prodotto sul mercato e sull'aumento del prezzo finale del prodotto.

L'innovazione del prodotto che se ne ricava, determina il plus-valore che il consumatore ricerca nei prodotti-gioielli del XXI secolo, si tratta di quella componente immateriale, emersa durante le analisi di mercato e durante lo studio delle caratteristiche e delle necessità del segmento di mercato individuato. [14]

Si possono individuare due tipi di innovazione relative allo sviluppo del prodotto di gioielleria:

- *"Le innovazioni radicali, basate su concetti totalmente nuovi;*
- *Le innovazioni incrementali, gradualmente, che avvengono step by step, per evoluzione graduale, facilmente anticipabili."* [15]

In particolare per le nuove aziende che si affacciano sul mercato, il prodotto è l'elemento di maggior influenza, pertanto dovranno realizzare un prodotto, basato su innovazioni radicali da lanciare sul mercato, al fine di fidelizzare il consumatore.

Diversamente, una realtà già presente sul mercato, bisognerà tener conto della tradizione progettuale, e sviluppare innovazione incrementale per continuità, ovvero step by step, effettuando un'evoluzione graduale e non di rottura con il prodotto lanciato in precedenza. Innovare non solo l'estetica del prodotto, ma anche il tipo di materiale: pensare quindi a materiali diversi, in cui realizzare i manufatti finali per mezzo delle medesime tecnologie produttive fattibili dall'azienda.

[14] Alba Cappellieri, *Il gioiello oggi: arte, moda, design*, Electa, Milano, 2010. Ivi pag. 5

[15] Luana Carcano Antono Catalani Paolo Varacca Capello, *Il gioiello italiano ad una svolta. Dalla crisi alla costruzione di nuove opportunità*, FrancoAngeli, Milano, 2005. Ivi pag. 4.

Bisogna tenere in considerazione all'interno del concetto d'innovazione, oltre alla componente stilistica, dei materiali e delle tecnologie, vi è un'altra componente legata alla distribuzione, ritenuta obsoleta, antiquata e confusa.

Innovare nella distribuzione e nella commercializzazione vorrà dire effettuare delle scelte radicali in quanto il fenomeno di globalizzazione ha un forte impatto anche sul settore della gioielleria, così da introdurre le vendite su cataloghi, tramite internet o tramite le grandi catene di negozi.

1.1.3 Il processo di brandizzazione del gioiello

Nei precedenti paragrafi è emersa la nuova componente immateriale che i consumatori del XXI secolo ricercano all'interno del prodotto di gioielleria. L'evoluzione dei canoni di tendenza della società ha causato un cambiamento delle esigenze del consumatore ed ha influenzato anche il settore del lusso. Lo sviluppo delle nuove tecnologie di comunicazione, dei processi produttivi e dei sistemi di distribuzione hanno aperto nuovi orizzonti e possibilità anche dal punto di vista dell'internazionalizzazione e della creazione di prodotti innovativi capaci di rispondere all'attuale domanda di mercato.

E' possibile annoverare il processo di brandizzazione del gioiello come la tendenza più significativa che ha intrapreso il settore orafa in quest'ultimo decennio. Si tratta di un processo che ha fatto fatica a decollare a causa del tradizionalismo che per decenni ha caratterizzato il settore, venuto meno a partire dalla seconda metà degli anni '90, necessario per far fronte alla concorrenza, ai meccanismi innescati dalla globalizzazione e dalle tecniche del marketing, che hanno provato essere di grande successo in tanti altri settori merceologici.

Il processo di brandizzazione analizza gli elementi più utilizzati per raccontare l'identità del prodotto e il rapporto tra il marchio e la sua clientela. Uno dei fattori primari che permette alle aziende di essere competitive sul mercato è il brand. Generalmente le aziende del settore orafa della tradizione non hanno mai adottato una vera e propria strategia di consapevolezza del marchio, privilegiando la qualità intrinseca dei prodotti. Diversamente, la marca risulta essere il fattore risultante da un sistema di segni e di comportamenti capace di creare un valore percepibile dal consumatore, mettendo in relazione il prodotto e il prezzo con un sistema astratto.

Ogni marca possiede dei benefici, materiali o immateriali, la sua natura deriva da tre fattori:

- " *Benefici funzionali*;
- *Valori rappresentativi di una visione individuale (amicizia, fedeltà, amore, ecc...) o in riferimento alla proiezione dell'individuo nel mondo sociale (successo economico, status, cultura, ecc...)*
- *Scelte stilistiche* " [16]

Risulta essere sinonimo di garanzia di qualità del prodotto, rassicurando il consumatore, la marca permette di rappresentare e trasmettere il complesso sistema di valori a cui fa riferimento. E' necessario che questi valori raggiungano il consumatore in maniera efficace e coordinata a partire dai diversi mezzi di promozione utilizzati fino al punto vendita, che diventa il luogo ideale in cui il consumatore entra in relazione con il brand e con il prodotto stesso, attraverso il supporto del rivenditore competente e aggiornato.

Secondo ICM Advisors^B, la società di valutazione e servizi strategici di ICM International, i beni immateriali rappresentano in media oltre il 50% del valore di mercato dei principali settori del Made in Italy (alimentari e bevande, abbigliamento, calzature e pelletteria, mobili, gioielleria e oreficeria). Il brand ha un ruolo chiave per differenziare in maniera rilevante la singola offerta aziendale, determinandone il successo e la sostenibilità economica nel tempo. Il marchio rappresenta infatti dal 50 al 70% del valore intangibile totale con apici in aziende "totally brand-driven" in cui arriva a coprire l'80-90%.

ICM Advisors ha individuato un campione d'analisi composto da oltre 900 società operanti nel settore made in Italy. Alimentari e bevande (55%), Abbigliamento (19%), Calzature e pelletteria (11%), Mobili (11%), Gioielleria e oreficeria (4%). Le aziende campione sono state analizzate secondo criteri di performance economica (crescita del fatturato e redditività) e marketing (forza del brand) e solo quelle che hanno dimostrato l'eccellenza in entrambi i parametri sono entrate a far parte della classifica delle medie imprese italiane eccellenti. In particolare, per quanto riguarda l'analisi del marketing, si è analizzato da un punto di vista quanti/qualitativo il portafoglio marchi delle aziende utilizzando il Brand Equity Score®; metodologia sviluppata da ICM Advisors che, tramite l'analisi dei parametri significativi (attrattività e potenzialità del mercato, posizionamento e gli elementi di differenziazione dell'offerta, impatto sul business, immagine e modalità di gestione del brand) assegna un punteggio rappresentativo della forza, delle potenzialità e dei rischi del brand.

[16] ICM Research , *Il valore del brand nelle medie imprese italiane eccellenti*, Ricerca economico-finanziaria
 B ICM Advisors: Gruppo internazionale di servizi professionali specializzati nella valutazione, valorizzazione e finanza dei beni immateriali e della proprietà intellettuale, competitive intelligence, innovazione e trasferimento tecnologico.

Società	Settore	Principali marchi registrati	Valore aziendale (€ milioni) (EV)	Valore portafoglio marchi (€ milioni) (BV)	BV/EV %	
 BREIL	GRUPPO BINDA	Gioielli	Breil, Dont' Touch my Breil, Tribe by Breil, Wylar Vetta	218,3	149,5	68,5%
 Pomellato	GRUPPO POMELLATO	Gioielli	Pomellato, Le Lucciole di Pomellato, Il Ciondoliere	222,9	123,9	55,6%
 LIU.JO	GRUPPO LIU.JO	Abbigliamento	Lui.Jo	173,8	103,2	59,4%
 Calligaris	GRUPPO CALLIGARIS	Mobili	Calligaris, Calligaris Italian Living, Calligaris dal 1923	215,0	98,0	45,6%
 MORELLATO	GRUPPO MORELLATO	Gioielli	Morellato, Felsina, Gioielli da Vivere	170,1	84,0	49,4%
 PATRIZIA PEPE	GRUPPO TESSILFORM	Abbigliamento	Patrizia Pepe, Sale & Pepe	132,0	82,2	62,3%
 DOCKSTEPS	ZEIS EXCELSA	Calzature	Zeis Excelsa, Zeis House, Cult, Docksteps, Sonora	147,3	78,8	53,5%
 MOLINARI	MOLINARI ITALIA	Bevande	Molinari, Molinari Sambuca Extra, Molinari Sambuca Caffè	116,5	65,2	56,0%
 Fornarina	GRUPPO FORNARI	Abbigliamento/ Calzature	Fornarina, Fornarina Girl, La Fornarina	130,3	60,0	46,0%
 Sant'Anna	FONTI DI VINADIO	Bevande	Acqua minerale Sant'Anna di Vinadio, Cime Bianche, Altissima	109,2	57,9	53,1%
 Kiton	GRUPPO CIRO PAONE	Abbigliamento	Kiton, Napoli Kiton	112,0	46,3	41,3%
 Chronotech	GLOBAL WATCH INDUSTRIES	Gioielli	Chronotech, Chronotech Prisma, CT Chronotech, Blue Voice	71,5	40,6	56,8%
 PAOLONI	GRUPPO MANIFATTURA PAOLONI	Abbigliamento	Paoloni, Manuel Ritz Pipò	88,1	40,4	45,8%
 Yamamay	INTICOM	Abbigliamento	Yamamay, NYYN	55,3	33,8	61,1%
 braccialini	BRACCIALINI (GRUPPO ANTICHI PELLETTIERI)*	Pelletteria	Braccialini, Tua	42,9	31,3	73,0%
 Galbusera	GRUPPO GALBUSERA	Alimentari	Galbusera, Galbusera Salute, Percorso Salute	71,4	27,6	38,6%
 ICAM	ICAM	Alimentari	Icam, Vanini, Mini Dessert, Gold Rose, Blue Rose, Caribe	63,5	26,2	41,3%
 BRAULIO	CASONI FABBRICAZIONE LIQUORI	Bevande	Casoni, Braulio, Sorbest, Caboco	55,6	26,1	46,9%
 PEDRALI	PEDRALI	Mobili	Pedrali	42,6	24,2	56,9%
 FLEXFORM	FLEXFORM	Mobili	Flexform (marchio non registrato)	53,6	24,2	45,1%
 VALSOIA	VALSOIA	Alimentari	Valsoia, Valsoia Bontà e Salute, Rys, Soiattiva, Vitasoya	43,8	23,1	52,9%
 MUTTI	MUTTI	Alimentari	Mutti, Mutti Parma, Mutti Solo Pomodoro	60,7	22,5	37,1%
 SARTORI	CASA VINICOLA SARTORI	Bevande	Sartori, Murari, Regolo, Vernus, Villamura, Reius	47,4	18,0	38,0%
 MORATO	MORATO PANE	Alimentari	Morato, Spuntinelle, Bruschelle	40,1	15,8	39,3%
 ACETUM	ACETUM	Alimentari	Acetum, Cantine Motta, Dimodena, Blaze	41,2	15,4	37,4%
 SPAZIO SEI	SPAZIO SEI	Abbigliamento	Parrot, M.P.D., Ki6?, Lu-ma!	28,6	14,8	51,9%
 MARNI	GRUPPO MARNI	Abbigliamento	Marni	30,6	12,5	40,8%

* nel campione è stata inclusa Braccialini S.r.l. e non il Gruppo Antichi Pellettieri al quale essa appartiene in quanto per il Gruppo non sono disponibili i dati completi dal 2002 al 2005

Tabella 1.1 Valutazione del portafoglio marchi delle aziende italiane di medie dimensioni operanti in settori in cui il brand rappresentava un vettore critico di sviluppo.

Fonte: www.lcmadvisors.eu - Il valore del brand nelle medie imprese italiane eccellenti

Tra le aziende individuate con fatturato compreso tra 30 e 290 milioni di euro, 10 si sono distinte per le proprie performance in termini di crescita del fatturato (CAGR ricavi >9,3%) e redditività (Net margin medio >2,9 %) 4 sono risultate eccellenti anche dal punto di vista della gestione del marchio:

- Binda (valore del portafoglio marchi: 149,5 mln€)
- Pomellato (123,9 mln€)
- Morellato (84 mln€),
- Global Watch Industries (40,6 mln€)

Afferma ICM Advisors:

" Molte aziende, che non hanno una tradizione ed un'expertise diretta nel gioiello, fanno leva su azioni di marketing e comunicazione che le posizionino con successo agli occhi del cliente fra i maggiori brand del cosiddetto "lusso di massa"; gioielli per uso quotidiano, economicamente accessibili a tutti e caratterizzati da un forte contenuto stilistico e di design. First mover in tal senso è stato il gruppo Binda, con la famosa collezione di gioielli e orologi Breil e la celebre campagna pubblicitaria legata ad una donna sicura di sé, determinata "Toglietemi tutto ma non il mio Breil". Il brand Breil ha acquisito così in modo definitivo una sua personalità, associata in modo inequivocabile ad un insieme di fattori intangibili capaci di creare nella mente del consumatore un valore che va ben oltre i semplici attributi di prodotto. Ciò ha anche permesso al marchio di staccarsi dal prodotto e comunicare un'identità autonoma, consentendo al Gruppo Binda di attuare una strategia di brand extension con il lancio della linea di gioielli Breil Stones e della linea di borse Breil. Anche Morellato, nata negli anni '30 come azienda specializzata nella produzione di cinturini per orologi, settore in cui è oggi leader mondiale rifornendo le più prestigiose case orologiere, nel 2001 decide di cavalcare il fenomeno del "gioiello-moda". Inizia a produrre gioielli "easy to wear" per un target giovane e internazionale, ottenendo un enorme successo commerciale con la linea Daily Chic Morellato; gioielli da vivere con gioia e libertà, resi straordinari dall'aggiunta di glamour e fantasia". [17]

Il gioiello tradizionale, quello legato alle ricorrenze, inteso come bene rifugio non aveva avuto sinora bisogno di essere spiegato o pubblicizzato né promosso con particolari strategie di marketing. La sua comunicazione era abitualmente semplice. Infatti per questi oggetti preziosi, che appartengono piuttosto alla categoria dei prodotti "indispensabili" e vengono abitualmente commercializzati seguendo strategie di competitività basate sul prezzo, è attualmente in corso la diatriba sull'efficacia o meno della promozione del marchio di gioielli legati alla tradizione. Più che promuovere, può danneggiare l'immagine dei gioielli in questione perché percepiti come più costosi del dovuto.

[17] ICM Research , *Il valore del portafoglio marchi delle medie imprese del settore oreficeria e gioielleria*, www.icm-research.com/brandintelligencesystem/gioielli.html

Diversamente, risulta essere efficace la comunicazione di prodotti ad alto contenuto emotivo, dall'identità originale e differenziata. Il gioiello lifestyle si giustifica non soltanto attraverso la preziosità o meno dei suoi materiali e la sua simbologia, ma anche e soprattutto, per il suo contesto d'uso, per la sua capacità di rappresentare la carica di emozioni, di identità e il mondo di riferimento dei singoli brand. I gioielli-accessori diventano prodotti che esprimono un valore aggiunto pari al valore emotivo che rappresentano e in quanto tali sono slegati dall'obiettività tra il rapporto materiale/prezzo. In essi si

percepisce una qualità che il pubblico è più o meno desideroso di possedere e quindi disposto a pagare, in funzione della capacità del brand di inserirsi nella sfera di aspettative dei clienti e soddisfare le sue personali esigenze.

La comunicazione del gioiello diventa a questo punto significativa, mostrando i diversi significati che i beni di lusso rappresentano, abbandonando la visione ristretta del gioiello rituale, il cui acquisto è dettato dalle occasioni d'uso abitudinarie, si passa quindi da un contesto più tradizionale e restrittivo ad uno in cui il "lusso" diventa il protagonista del quotidiano grazie al nuovo equilibrio che ogni oggetto-gioiello deve trovare tra simbolo/ bene rifugio e prodotto/accessorio moda in quanto vessillo di quei valori immateriali espressi dai consumatori. [18]

Gli elementi che formano questo mix di significati sono la forma, il valore ornamentale dell'oggetto, le caratteristiche intrinseche dei suoi materiali, il tipo di tecnologia produttiva e provenienza di produzione, così come l'occasione d'acquisto e d'uso dell'oggetto. Data la sua natura emotivamente preziosa e prestigiosa, il gioiello è entrato indiscutibilmente a far parte dell'insieme di oggetti che compongono lo scenario produttivo italiano e deve pertanto essere in grado di inserirsi nel sistema complesso e articolato che lo rappresenta.

Per far ciò, ogni brand del gioiello deve essere in grado di proporsi come trend setter, come grande protagonista capace di interpretare lo stile di vita contemporaneo del consumatore. Con l'avvento del nuovo millennio il gioiello è entrato a far parte dello scenario commerciale in maniera consistente attraverso i canali promozionali tipici del settore moda, divenendo gioiello-accessorio, è diventato parte integrante dei trend di consumo caratteristici del settore moda. Bisogna però distinguere il settore del gioiello da quello della moda, il primo non viene ridotto ad un satellite del secondo, bensì emerge nelle logiche del marketing, della produzione e della distribuzione tipiche del settore del lusso.

Facendo sempre riferimento ai valori intramontabili tipici del settore orafa italiano, quali: eccellenza manifatturiera, uso di tecnologie innovative, durezza, raffinatezza, gusto eccelso e prestigio, è necessario sottolineare l'indipendenza del manufatto di gioielleria così da seguire un percorso piuttosto slegato dal concetto di moda. La vicinanza al mondo della moda lo ha reso molto più dinamico e propo

[18] Beatriz Biagi, *Il gioiello nell'era della comunicazione*, Jewelry Technology Forum, Gennaio, 2009

sitivo nell'interpretare se stesso con spirito innovativo rispetto alla tradizione.

Ruolo dei designer/progettisti è quello di sviluppare concetti più sentiti delle tendenze stilistiche attuali. Un nuovo modo di integrare il colore, di combinare le forme, di giocare con concetti spontanei e casual, raccontare la propria storia con una narrazione chiara e in grado di cogliere l'attenzione e di stupire. Il messaggio principale deve spostarsi dal rituale, dalle ricorrenze, dal bene d'investimento verso il contesto d'uso, il valore delle emozioni, il desiderio della persona esaltando la forza espressiva più individuale.

Per questo motivo nell'immagine promozionale l'attenzione si sposta dall'oggetto come punto focale all'identità del marchio che lo propone. Una nuova libertà che ha bisogno di brand che facciano sognare, prodotti che diano delle emozioni, luoghi d'acquisto che offrano esperienze che vadano oltre

la disponibilità della merce esposta. Negli anni 2000 si vede l'ingresso dei fashion brand come Gucci, Chanel e Dior, ecc... in quel mondo fino a quel momento ristretto ai soli produttori di gioielleria. Un'invasione di campo che determinerà un grande vantaggio per questi marchi della moda, i quali utilizzano la forza del loro nome oltre che le reti mediatiche. Si determina così un'offerta variegata che necessita un continuo aggiornamento stagionale delle collezioni, ci si muove verso una ricerca di messaggi in grado di veicolare i nuovi prodotti.

“ È così che il gioiello rivela profili inediti, assume forme improbabili, dilata superfici, esplose di colori: è il profumo visuale dell'oggetto a stimolare i sogni, non la sua misura geometrica nè il suo spokesman. Con lo sviluppo di software di post produzione fotografica i risultati diventano ancora più artistici e visionari, a volte veri e propri racconti condensati in uno scatto (...) l'aumento dell'offerta crea consumatori più nomadi tra i prodotti e meno fedeli ai marchi, più reattivi ai meccanismi emotivi che alcuni messaggi riescono ad innescare, ma non per questo passivi o meno accorti in termini di spesa. La partita oggi si gioca sui valori aggiunti che l'ornamento riesce a trasmettere a prescindere dalla materia prima e dal design, che si impongono solo quando la comunicazione riesce a valorizzarli senza esplicitarli didascalicamente” [19]

Dall'analisi e mappatura delle immagini promozionali è possibile individuare le aree d'identità del marchio più diffuse. Nel settore del gioiello possiamo costruire una mappa su 2 ass, vedi Grafico 1.2 pagina 24:

- l'asse orizzontale indica la maniera di esporre il gioiello, idealmente possiamo riporre in un'estremo dell'asse la fotografia del prodotto, tramite cui è possibile mostrare il dettaglio dell'oggetto ed evidenziare la qualità di formatura, di finitura superficiale e dei materiali utilizzati. Si tratta di una maniera di comunicare ormai utilizzata su larga scala, piuttosto convenzionale. All'estremo opposto dell'asse, idealmente, troviamo l'immagine che mostra in primo piano la personalità e carattere

[19] Marina Bigi, Ilaria Danieli, *Gioiello italiano contemporaneo. Tecniche e materiali tra arti e design*, Saggio, Skira, Milano, 2008

della persona che interpreta l'oggetto, diventando protagonista, portatore dei valori del marchio e dell'oggetto stesso. In mezzo, una vasta gamma di forme intermedie, in cui il corpo e/o la mano diventa supporto espositivo, il volto più o meno espressivo, l'ambientazione più o meno caratterizzante;

- l'asse verticale indica il grado di contestualizzazione del prodotto. All'estremo superiore si posizionano le aziende con un alto grado di fidelizzazione e notorietà che comunicano soprattutto attraverso il proprio marchio, mettendo in primo piano il logo, i colori e simboli che lo caratterizzano. All'estremo inferiore troviamo le aziende che si propongono con immagini evocative, di forte potere narrativo. A questo gruppo appartengono i marchi che raccontano una storia con la quale il cliente finale si può identificare. [20]

[20] Beatriz Biagi, *Il gioiello nell'era della comunicazione*, Jewelry Technology Forum, Gennaio, 2009. Ivi pag. 20

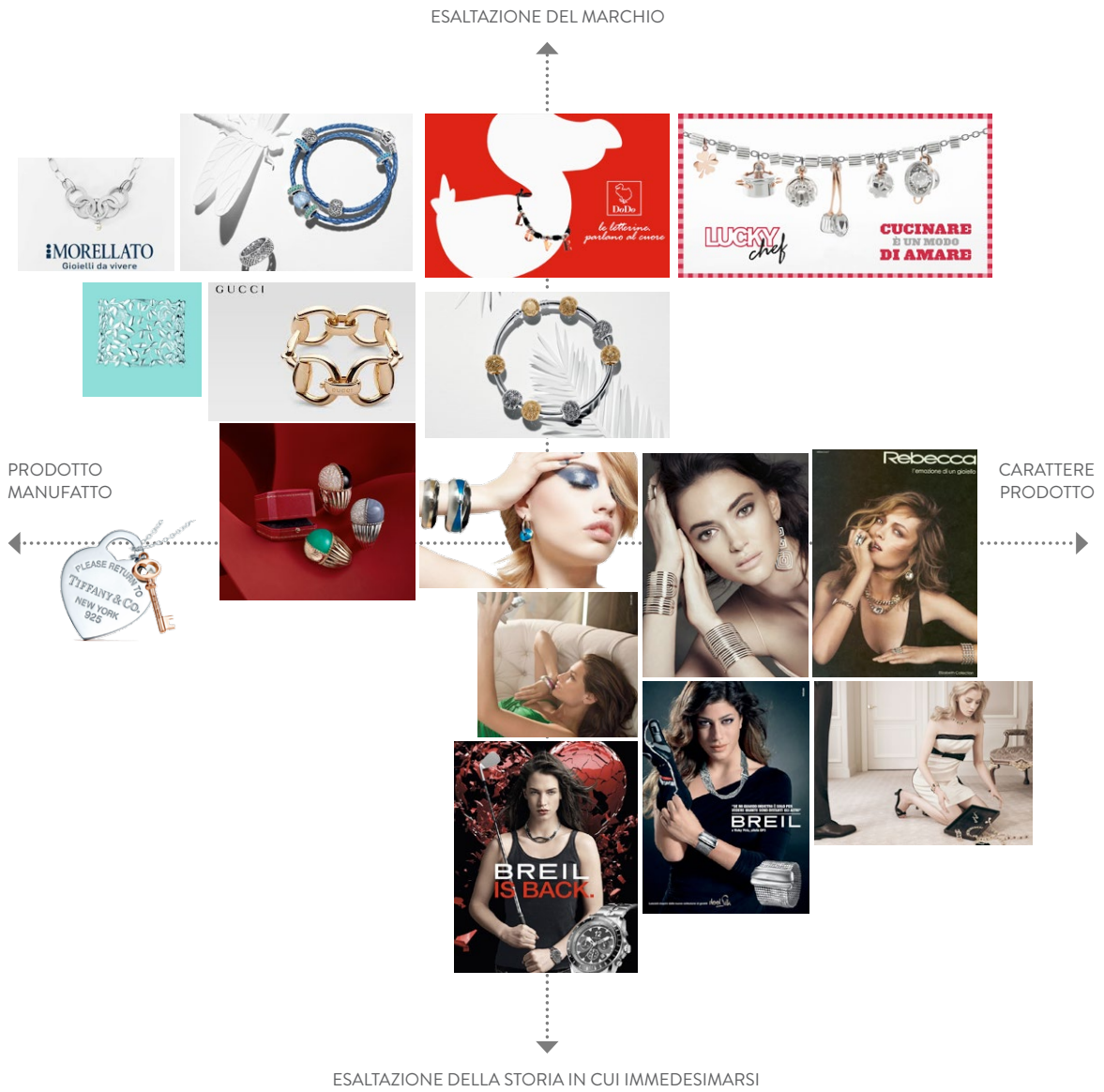


Grafico 1.2 Analisi delle diverse tipologie di comunicazione pubblicitaria

Analizzando questa mappa possiamo osservare come l'attenzione si sposti dall'oggetto stesso alla raffigurazione del suo contesto e del suo significato. Le immagini promozionali non utilizzano più semplicemente lo stile dell'oggetto ma illustrano il contesto, la situazione in cui viene indossato, il rapporto che si instaura tra le persone, il concetto emotivo che rappresenta. E' di uso comune l'uso di testimonial alla cui personalità viene associato il valore degli oggetti. Questo determina un cambiamento di rappresentazione, che porterà i grandi marchi come Damiani a scegliere la nuova strada di tendenza, scegliendo di rappresentare il proprio nome tramite altrui personalità, tra i testimonial Damiani nella storia: Jennifer Aniston, Brad Pitt, Sharon Stone, Gwyneth Paltrow, , ecc..

Ma non sarà il solo brand ad intraprendere questa campagna mediatica. La corsa ai volti famosi da parte dei brand, a cui far indossare i propri gioielli e su cui investire ingenti budget proporzionati al prestigio del brand stesso, si sviluppa il product placement, ovvero la persuasione ad indossare determinati monili dietro lauta ricompensa. I messaggi pubblicitari diventano molto più sofisticati, interpretano il desiderio individuale della clientela.

A questo proposito si creano associazioni di valori al sistema di vita del segmento di riferimento, quindi diventa cruciale conoscere molto bene gli individui, potenziali acquirenti dei prodotti. Fate urbane, benefattori, cavalieri o bellezze evocano sogni e benessere alla portata di tutti. Il cosiddetto mood o umore e ambientazione molto sfruttato nel mondo della moda diventa principale portatore dei valori intangibili, ma imprescindibili, per entrare in quella sfera dell'acquisto spontaneo, del edonismo che si auto-celebra e premia, delle gratificazioni più ricercate e desiderabili. Seguendo le tendenze stilistiche e della comunicazione nel settore della moda vediamo che i grandi filoni da interpretare fanno riferimento in modo deciso alle ambientazioni, agli stati d'animo, ai temi di grande attualità. Da una parte si lavora sul tema dell'essenziale con la sua espressione nel bianco e nero, lineare, dello stile pulito ed elegante. Dall'altra parte troviamo il mix culturale e tecnologico con una esplosione di colore che utilizza le combinazioni diforme, concetti e motivi senza restrizioni.

Il passato e futuro si ricongiunge in delle proposte ibride e coraggiose, poco convenzionali e attraenti. L'ordinario quotidiano viene riproposto in chiave kitsch e giocosa, dando agli oggetti un'aura di straordinaria ricercatezza. Il prezioso può e deve spiccare utilizzando grafiche dai colori contrastanti, effetti di luce, ambientazioni tecno oppure rêtro, seguendo il tema d'ispirazione dell'artista e del marchio che lo concepisce. L'immagine del gioiello deve soprattutto meravigliare con i suoi racconti, emozionare per la sua preziosità, farsi vedere in tutto il suo splendore.

1.2 Il contesto attuale e il mercato del settore orafa italiano

Il settore orafa rappresenta una realtà importante all'interno del panorama industriale Made in Italy, avendo partecipato per anni alla formazione della forza economica del paese. Il saldo del settore è stato nel 2003 di 3067 milioni di euro, rappresentando il 14% del saldo del Sistema Moda. [21]

Sono localizzate in Italia il 35% delle imprese attive nel settore in Europa e oltre il 40% della produzione europea. Fatto cento il peso del settore dell'oreficeria sul totale del manifatturiero europeo (compresi i nuovi membri dell'Unione), si evidenzia come il peso della produzione orafa italiana, sul totale delle aziende manifatturiere italiane, è quasi tre volte maggiore rispetto al valore medio europeo. [22]

Nonostante il primato italiano, negli ultimi anni il settore è stato caratterizzato da importanti dinamiche:

- la contrazione continua della domanda e della produzione nazionale;
- la perdita di competitività sui mercati internazionali;
- il fenomeno della brandizzazione legato all'ingresso di nuovi attori provenienti dal mondo della moda e da diversi ambiti;
- l'evoluzione delle richieste del consumatore, sempre più ricercate e incostanti.

L'Italia è focalizzata prevalentemente nella produzione di oggetti finiti e catename, siano essi gioielleria e parti in metallo prezioso, che oggetti per la casa in oro e/o argento. Il settore orafa italiano è stato in grado di valorizzare le proprie competenze specifiche concentrandole in una categoria e diversificandosi in segmenti complementari. Data l'assenza di materie prime sul territorio nazionale, il Paese si rivolge ai mercati internazionali soprattutto per l'approvvigionamento di materie prime (pietre e metalli): importa perle coltivate e già lavorate da Giappone, Cina ed Hong Kong; pietre preziose e semipreziose da Svizzera, Thailandia, India, Hong Kong e Cina, in particolare, dalla Svizzera e dalla Thailandia vengono importati rubini, zaffiri e smeraldi, mentre dai restanti paesi le altre pietre preziose lavorate; i diamanti vengono importati da Belgio, Israele e Svizzera, mentre le pietre sintetiche vengono importate da Cina e Svizzera. Per quanto riguarda i metalli preziosi, l'oro viene importato dalla Svizzera e dal Sudafrica, mentre l'argento dalla Germania e dalla Svizzera. Dal 1998 al 2012 la produzione orafa italiana è calata dell'80%, alla fine degli anni '90 l'Italia era tra i maggiori produttori di oreficeria nel mondo, e il maggiore in Europa, e rappresentava il 10% della domanda globale, lavorando volumi che superavano le 500 tonnellate all'anno. [23]

[21] Banca Intesa, *Servizio Studi e Ricerche*

[22] Luana Carcano Antono Catalani Paolo Varacca Capello, *Il gioiello italiano ad una svolta. Dalla crisi alla costruzione di nuove opportunità*, FrancoAngeli, Milano, 2005. Ivi pag. 4.

[23] Silvia Moretto, *L'oreficeria italiana e il mercato cinese, con un repertorio terminologico cinese - italiano relativo ai processi e alle tecniche produttive*, Tesi di Laurea specialistica, Facoltà di Lingue e istituzioni economiche e giuridiche dell'Asia e dell' Africa Mediterranea, Università Ca' Foscari Venezia, A.A. 2013/ 2014

1.2.1 La filiera del gioiello

La filiera orafa italiana ha un'importante capacità produttiva nel 2010 nella filiera orafa si contano 87.360 addetti. Il fatturato delle sole attività principali è pari 15,4 miliardi di euro. Nel 2012 le unità locali si riducono fino a 28.559, secondo i dati Infocamere.

Le province in cui la filiera Orafa riveste un ruolo di rilievo in termini di incidenza di addetti sul totale di addetti extra agricoli (2010) sono, chiaramente: Arezzo (8,1%; Italia 0,5%), Alessandria (4,9%) Vicenza (2%) Caserta (0,8%) e Firenze (0,8%).

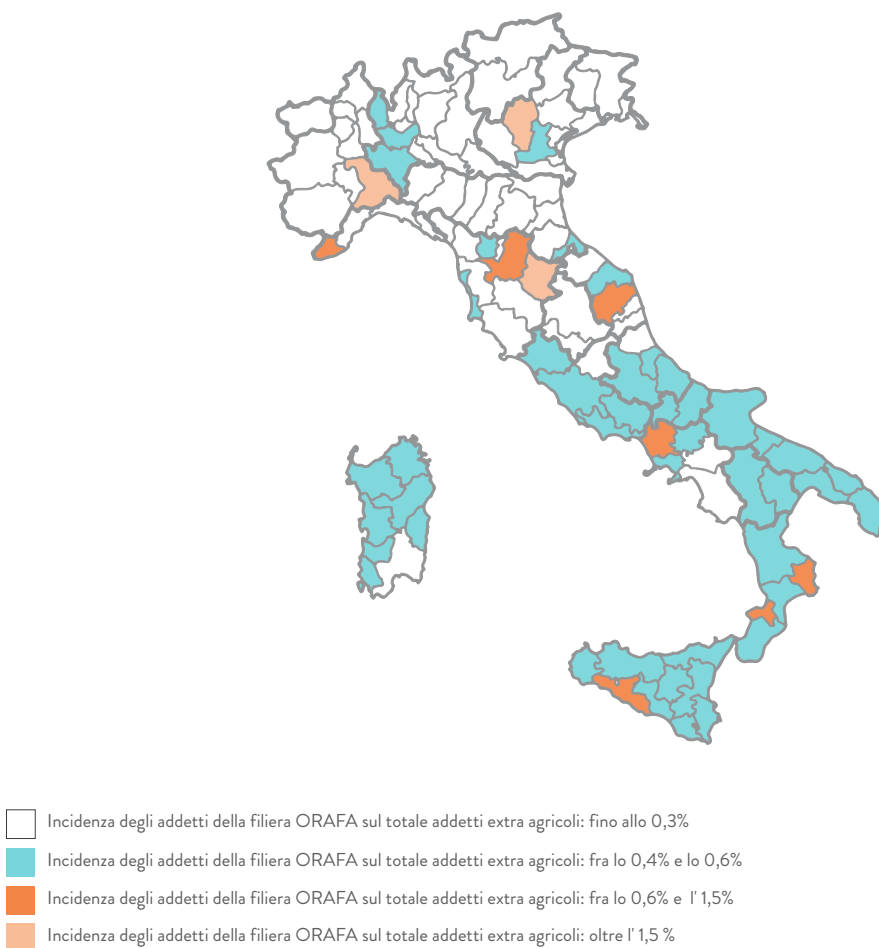


Figura 1.3 Mappatura delle province italiane per incidenza degli addetti della filiera ORAFA sul totale di addetti extra agricoli nel 2010
Fonte: Elaborazione su dati Istat, Unionfiliera, *I numeri mai visti delle filiereoreficeria, tac, nautica, edilizia sostenibile*,

In valore assoluto, le province in cui opera il maggior numero di addetti della filiera Orafa sono Arezzo, Alessandria, Vicenza, Roma e Milano; in queste province, lavora il 40,7% degli addetti della filiera. [24]

Gli ultimi dieci anni hanno compromesso duramente la leadership italiana nel settore: la grave crisi economica ha costretto circa 3.400 aziende orafe a chiudere mentre la globalizzazione avvenuta a partire dagli anni 2000 ha provocato l'intensificazione della competizione da parte dei nuovi Paesi emergenti est asiatici.

	2003	2013	%
Cina	194	498,4	+15%
India	496,7	618,2	+24%
Italia	323,8	86,2	-73%

Tabella 1.2 Tonnellate di oro lavorato dal 2003 al 2013
Fonte: www.federorafafi.it

Nonostante la crisi, il settore è riuscito a far fronte alla competizione extraeuropea, mantenendo alti standard qualitativi e di originalità, alta qualità non solo di prodotto e design, ma anche di sistema, come ad esempio la tracciabilità delle materie prime. L'Italia detiene un fatturato settoriale di circa 6,3 miliardi di euro pari al 6,6% dell'intero settore moda/accessori.

"Dopo il recupero del 2010-2011, nel 2012 il fatturato si è chiuso in calo (-2%) a causa della forte flessione delle vendite interne (-12,4%) che rispetto al 2007 sono calate del 38%. Rispetto al livello pre-crisi del 2007, il fatturato attuale rimane ancora inferiore del 18%". [24]

I criteri per classificare le imprese del settore sono molteplici e si dividono per:

- *Tecnologie utilizzate in possesso da un'azienda:* Condizionano il manufatto finale da realizzare e differenziano le aziende in catena, più strutturate ed automatizzate, capaci di realizzare l'intero ciclo di lavorazione, o aziende che producono oreficeria/gioielleria in cui è ancora presente una certa manualità nelle lavorazioni, le quali possono lavorare sia a ciclo completo che rivolgersi a terzisti specializzati, realizzando internamente le ultime fasi di lavorazione a maggior valore aggiunto (finitura, pulitura, ecc...)

[24] Confindustria Federorafafi, *Settore orafa argentiero e gioielliero. Scheda riassuntiva andamento comparto*, Milano, Gennaio 2014

- *Grado di integrazione verticale*: Per integrazione verticale si intendono quelle aziende che svolgono al proprio interno tutte le fasi del ciclo produttivo, tra queste ritroviamo anche imprese a bassa integrazione, specializzate cioè in una o più fasi di lavorazione.
- *Grado di diversificazione^C*: Operano nel settore sia aziende specializzate nella produzione di determinati prodotti (oreficeria/ gioielleria) sia aziende diversificate nell'offerta (oreficeria/ orologeria), (oreficeria/orologeria), ecc..
- *Strutture proprietarie e i modelli manageriali*: In Italia la maggior parte delle imprese orafe sono piccole-medie imprese a conduzione familiare, in numero minore sono quelle imprese la cui conduzione manageriale risulta quindi essere esterna alla famiglia di controllo. [25]

Oltre agli elementi citati, ve ne sono altri che si possono prendere in considerazione ai fini della classificazione:

- le dimensioni (Piccole, medie e grandi con più di 100 addetti)
- la specializzazione produttiva (Catene, oreficerie, gioiellerie, etc..)
- la localizzazione (In aree distrettuali, come Valenza, Vicenza e Arezzo, o non distrettuali)

I distretti produttivi territoriali sono caratterizzati da:

- un rapporto particolare con il mercato che riconosce le caratterizzazioni stilistiche nelle lavorazioni del territorio del distretto;
- economie di agglomerazione, cioè la presenza concentrata in un unico territorio di una serie di attività specializzate che incentivino la formazione di un mercato del lavoro, la creazione di infrastrutture dedicate e lo sviluppo di servizi ausiliari (es. trasporti, installazione e riparazione di macchinari, negozi specializzati, scuole professionali, associazioni di categoria). [26]

C *Grado di diversificazione*: Un'impresa viene definita diversificata quando opera in settori diversi (per esempio gioielleria e pelletteria). Un'azienda può diversificare in un settore simile (per esempio gioielleria e orologeria) ed in questo caso si parla di diversificazione correlata; oppure può decidere di operare in un settore più lontano da quello originario (gioielleria e arredamento) ed in questo caso si parla di diversificazione non correlata. La diversificazione può avvenire per crescita interna oppure esterna, attraverso acquisizioni.

[25] Luana Carcano Antono Catalani Paolo Varacca Capello, *Il gioiello italiano ad una svolta. Dalla crisi alla costruzione di nuove opportunità*, FrancoAngeli, Milano, 2005. Ivi pag. 4.

[26] Silvia Moretto, *L'oreficeria italiana e il mercato cinese, con un repertorio terminologico cinese - italiano relativo ai processi e alle tecniche produttive*, Tesi di Laurea specialistica, Facoltà di Lingue e istituzioni economiche e giuridiche dell'Asia e dell' Africa Mediterranea, Università Ca' Foscari Venezia, A.A. 2013/ 2014. Ivi pag. 26

In Italia i principali distretti orafi sono sei: Arezzo, Milano, Napoli, Roma, Napoli, Valenza Po e Vicenza. E' possibile stimare in base al distretto di produzione delle percentuali di merce prodotta in relazione alla tipologia di manufatto finale di specializzazione, in particolare:

- "Il polo di Arezzo fa parte del polo produttivo toscano dell'oro che si estende fino ad altri 12 comuni tra i quali Castiglion Fiorentino, Cortona, Pergine Valdarno. Le aziende locali sono specializzate quasi esclusivamente nella produzione di catene e monili in oro cavo.
- Il polo di Valenza Po lavora circa l'80% delle pietre preziose importate in Italia. Grazie ad una tradizione orafa di oltre 150 anni, il distretto può vantare un vasto patrimonio di know-how tecnico e professionale.
- Infine, il polo orafico di Torre del Greco conta circa 400 aziende di varie dimensioni, famoso per la lavorazione del corallo e per i cammei di pietre dure lavorate a bassorilievo.
- Il polo di Vicenza è specializzato nell'oreficeria di fascia medio-alta. Il settore comprende circa 1000 imprese, in buona parte artigiane e piccole imprese. Sono presenti anche numerose imprese di media dimensione che producono catename. 90% dell'oro lavorato nel distretto di Vicenza, di cui metà del totale importato in Italia, è destinato ai mercati esteri. E' famosa per la lavorazione dell'oro 18 carati e detiene il primato nella produzione di casse per orologi (30% dell'output dell'intero distretto)". [27]

Il declino della domanda è stato causato da diversi cambiamenti del mercato, tra cui l'aumento del prezzo dell'oro, la concorrenza di beni di consumo legati per esempio alla tecnologia, e la crisi economica che ha causato una biforcazione del mercato da una parte sul segmento dei beni poco costosi e dall'altra sul segmento di più alta qualità e costo. Nel 2000 l'Italia soddisfaceva il 40% del consumo occidentale e circa un quarto della domanda mondiale di orficeria e gioielleria, mentre nel 2012 ha soddisfatto solo il 10% del consumo occidentale e il 6,6% di quello mondiale. Ad esempio, nel 2000, le importazioni dell'Italia costituivano un terzo del mercato statunitense, ora rappresentano solo un decimo delle importazioni americane, sostituite principalmente da prodotti provenienti da Cina, Hong Kong e India, vedi Grafico 1.3.

[27] Silvia Moretto, *L'oreficeria italiana e il mercato cinese, con un repertorio terminologico cinese - italiano relativo ai processi e alle tecniche produttive*, Tesi di Laurea specialistica, Facoltà di Lingue e istituzioni economiche e giuridiche dell'Asia e dell'Africa Mediterranea, Università Ca' Foscari Venezia, A.A. 2013/ 2014. Ivi pag. 26

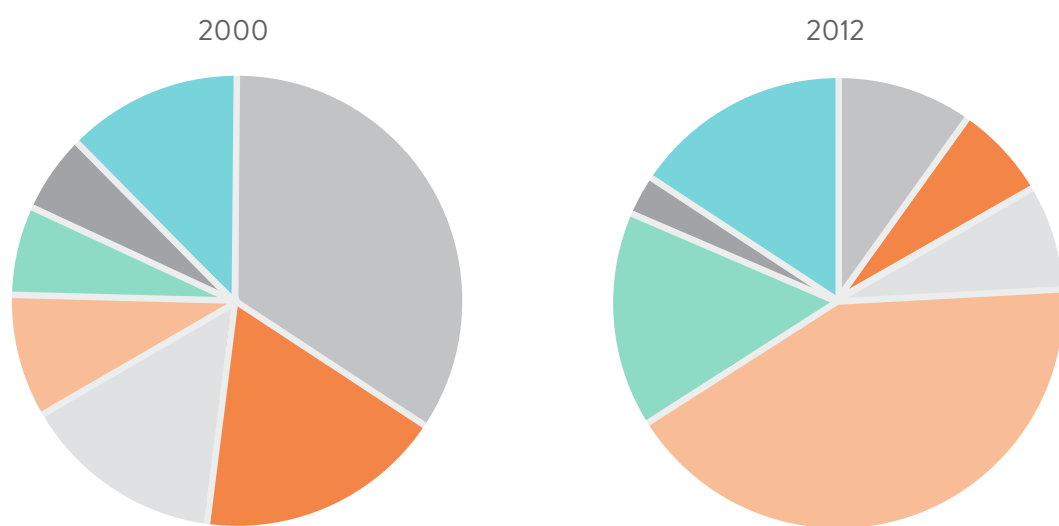
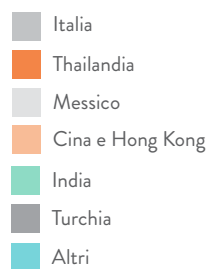


Grafico 1.3 Evoluzione dal 2000- 2012 delle esportazioni internazionali di orficeria/ bigiotteria

Fonte: Dati ISTAT, 2000-2012 elaborazione di Alessandra Pilloni,
L'evoluzione del settore orafa in Italia, BullionVault, 2013

I Paesi concorrenti che risultano vincenti sono India e Cina: nel quinquennio 2007- 2012, le esportazioni indiane e cinesi di prodotti di oreficeria e gioielleria hanno guadagnato rispettivamente 10 e più di 8 punti percentuali di quote, mentre l'Italia è risultato il paese concorrente che ha perduto più quote nel commercio internazionale del settore, con una flessione di ben 6 punti. A trainare le vendite indiane e cinesi a livello internazionale è stato l'aumento della domanda di importazioni di Emirati Arabi Uniti e di Hong Kong. [28]

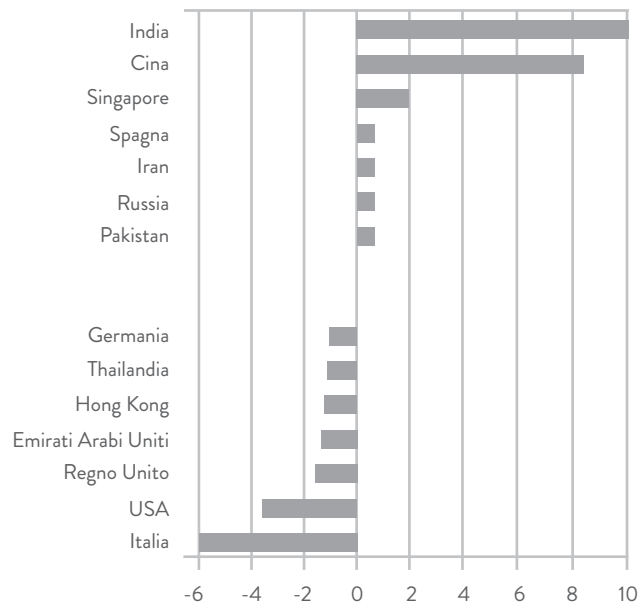


Grafico 1.4 Paesi esportatori “vincenti” e “perdenti” nel commercio mondiale di oreficeria e gioielleria (variazioni quote 2007-2012, prezzi correnti)
Fonte: DW Ulisse, uda.studiabo.it

[28] Marcello Antonioni, *Oreficeria e Gioielleria italiana: un settore che sembra non cogliere appieno le opportunità di vendita offerte dal commercio mondiale*, www.blogulisse.it, Giugno 2013

Sul mercato di Hong Kong, la Cina è il leader indiscusso con il 60% delle quote, mentre l'Italia è tra i principali competitor perdenti del mercato, passando dal 2° posto del 2000 al 7° posto del 2012 nella graduatoria dei principali paesi partner. Nell'ultimo quinquennio invece, altri paesi concorrenti europei, come la Svizzera hanno saputo preservare il proprio posizionamento sui mercati internazionali: sul mercato degli Emirati Arabi, ad esempio, le esportazioni svizzere sono cresciute in media del +34% all'anno, contro il +14% dell'Italia, mentre le vendite svizzere rivolte ad Hong Kong sono cresciute in media del +32%, contro il +9.5% dell'Italia [29]

Nonostante la grave crisi economica, un'indagine dell'Università di Verona ha evidenziato che la situazione del settore orafa italiano dal 2013 è migliorata, le esportazioni orafe nella prima metà dell'anno 2014 sono aumentate del 6%, in termini di valore, per un totale di oltre 2 miliardi di euro, rispetto allo stesso periodo dell'anno precedente. In termini di quantità, le esportazioni sono aumentate del 2,6% per un totale di quasi 2 tonnellate. L'Italia attualmente è il principale produttore ed esportatore di prodotti orafi in Europa. Per quanto riguarda i singoli mercati, è aumentato l'export del 12% verso gli Stati Uniti, del 32% verso gli Emirati Arabi e del 20% verso Hong Kong. [30]

[29] Marcello Antonioni, *Oreficeria e Gioielleria italiana: un settore che sembra non cogliere appieno le opportunità di vendita offerte dal commercio mondiale*, www.blogulisse.it, Giugno 2013. Ivi pag. 30

[30] Chiara Di Martino, *Gioiello italiano: Segnali positivi per l'export che promettono stabilità*, *Preziosa magazine*, Napoli, Ottobre 2014, www.preziosamagazine.com

1.2.2 Il mercato orafa italiano

Il 70% della produzione nazionale di gioielli è destinato ai mercati internazionali, diversamente la domanda interna negli ultimi anni è in costante decremento, questo disequilibrio economico ha causato dei cambiamenti tra i consumi di gioielleria, sensibili ai cicli economici. Solo nel periodo 2005-2010 il settore ha subito una perdita del 13,24% sull'intero Paese a causa della riduzione del potere d'acquisto della classe media. Le cause vanno ricercate nell'aumento del prezzo dell'oro, così che i consumatori sono stati indirizzati verso prodotti realizzati in materiali preziosi sostitutivi come l'argento, o in leghe (rame e stagno, rame e alluminio, rame e zinco) o ancora in metalli semi-preziosi e nel cambiamento delle abitudini di consumo relative alle ricorrenze che tradizionalmente erano associate all'acquisto di prodotti d'oro, come battesimi, matrimoni, anniversari ecc... [31]

Paese	N° Imprese	Valore della produzione	Indice di specializzazione *
Italia	35%	42%	278
Germania	10%	10%	41
Spagna	10%	7%	92
Francia	10%	12%	73
Regno Unito	5%	11%	86
Portogallo	4%	2%	174
Altri	26%	16%	/
Unione Europea	100%	100%	100

Tabella 1.3 Il peso dell'oreficeria italiana in Europa (2001)
Fonte: Servizio studi e ricerche Banca Intesa su dati Eurostat

*L'indice di specializzazione descrive l'importanza dell'industria produttiva orafa nei singoli Paesi europei, ovvero quanto i diversi Paesi sono specializzati nella produzione di oggetti orafi. Il termine di confronto è rappresentato dal valore associato all'importanza dell'oreficeria in Europa rispetto al totale della produzione manifatturiera.

[31] GRD Strategia, *Le dinamiche strategiche della "Gold Industry"*, www.gdrstrategia.com, Vicenza, 6 Maggio 2011

■ Produzione
■ Fatturato

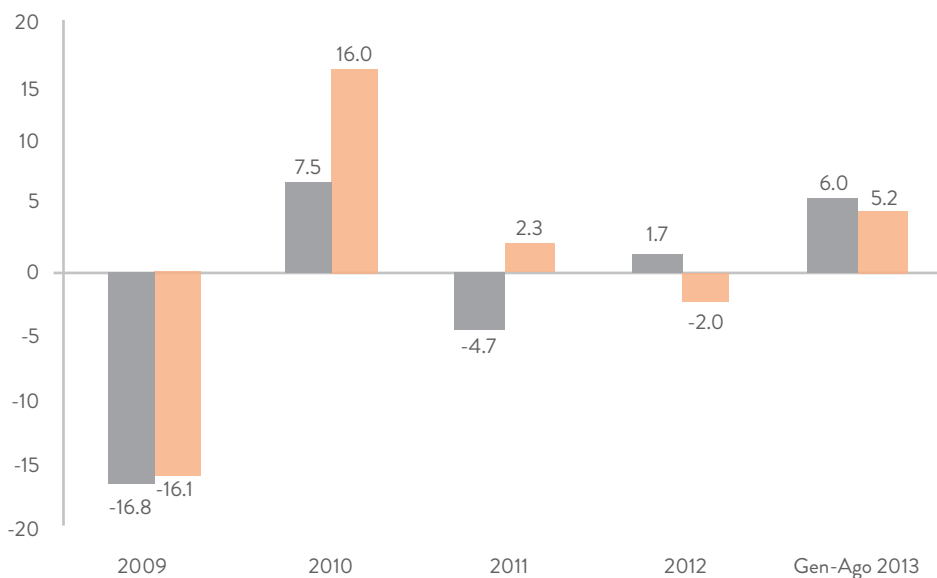


Grafico 1.5 Evoluzione della produzione e del fatturato del settore orafa in Italia * (var%)

Fonte: Intesa Sanpaolo da dati ISTAT, 2013

* I dati si riferiscono al codice ATECO 32.1 che comprende la fabbricazione di gioielli, bigiotteria e articoli connessi e la lavorazione di pietre preziose.

Il 2013 per la gioielleria italiana è stato un anno di crescita dopo la profonda crisi degli ultimi anni. Nei primi 9 mesi il fatturato delle imprese di gioielleria e bigiotteria ha registrato un incremento del 5,2%, coprendo il 6% della produzione, grazie ad un aumento nell'export. Ad ottobre del 2013 l'incremento è stato addirittura dell'11,6%. Sono aumentate le esportazioni negli Emirati Arabi Uniti (+32%), Stati Uniti (+12%) e Hong Kong (+20%). [32]

[32] Silvia Moretto, *Loreficeria italiana e il mercato cinese, con un repertorio terminologico cinese - italiano relativo ai processi e alle tecniche produttive*, Tesi di Laurea specialistica, Facoltà di Lingue e istituzioni economiche e giuridiche dell'Asia e dell'Africa Mediterranea, Università Ca' Foscari Venezia, A.A. 2013/ 2014. Ivi pag. 26

Il recupero si stima che verrà trainato dalla domanda estera, i giudizi delle imprese sull'andamento degli ordini dall'estero e le indicazioni sulla domanda mondiale concordano nel segnalare un'accelerazione dell'esport italiano a partire dalla fine del 2013 e inizio del 2014. La situazione degli ordini domestici segnala possibili recuperi. [33]

■ PMI man., ord. est. (Sx)
 ■ PMI man., ord. int. (Dx)

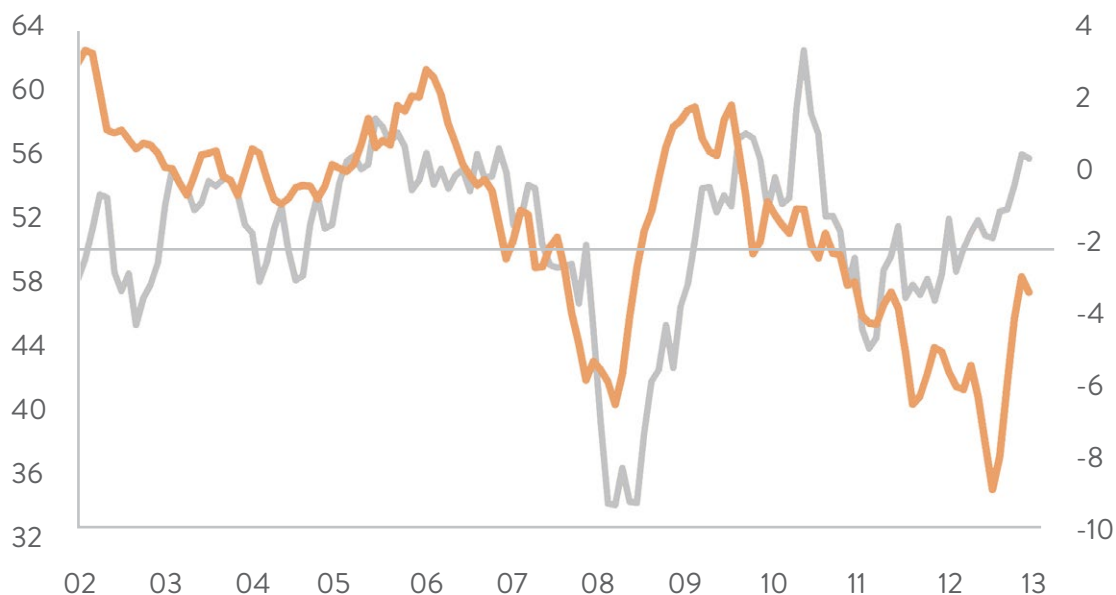


Grafico 1.6 Divergenza tra ordini dall'estero e dal mercato interno
 Fonte: ISTAT, Markit ed elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013

[33] Stefania Trenti, *Le prospettive del settore orafa nell'attuale contesto macroeconomico*, Intesa Sanpaolo, Centro Produttività Veneto, Gruppo di studio Settore Orafo, Vicenza, Novembre 2013

Nel 2014 si è manifestato un ritorno in positivo dei consumi delle famiglie italiane, dopo i tre anni precedenti di calo. I ritmi di crescita avviati sono ancora molto deboli (+0,2%), condizionati dall'elevato livello di disoccupazione e dalla volontà di ricostruire il risparmio eroso durante la fase peggiore della crisi. [34]

	2012	2013	2014
Consumi delle famiglie	-4.3	-2.5	0.2
Reddito disponibile reale	-4.6	-1.3	0.1
Disoccupazione (%)	10.6	12.1	12.3
Tasso di risparmio (%)	8.4	9.4	9.4

Tabella 1.4 Previsioni sui consumi (var% a prezzi costanti)
Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013

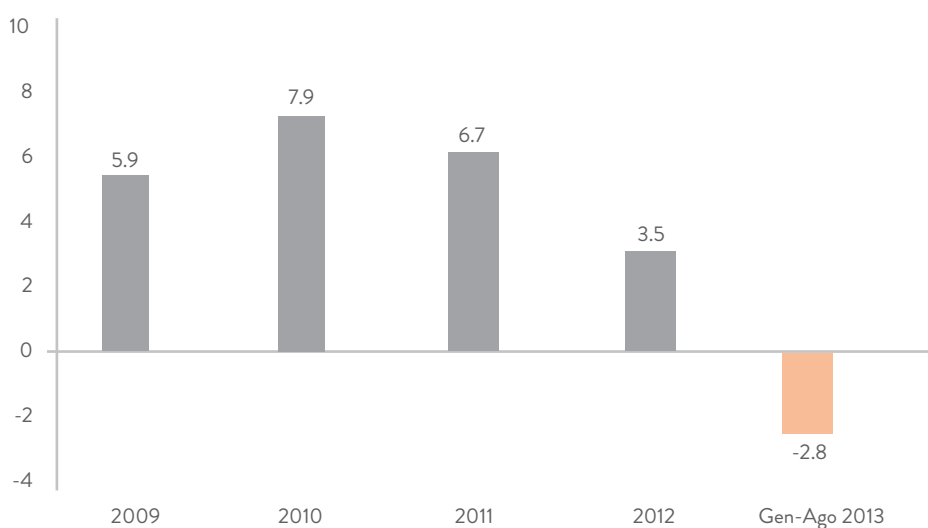


Grafico 1.7 Evoluzione dei prezzi (var%)
Fonte: ISTAT, elaborazione Intesa Sanpaolo, 2013

* I dati si riferiscono al codice ATECO 32.1 che comprende la fabbricazione di gioielli, bigiotteria e articoli connessi e la lavorazione di pietre preziose.

[34] Stefania Trenti, *Le prospettive del settore orafa nell'attuale contesto macroeconomico*, Intesa Sanpaolo, Centro Produttività Veneto, Gruppo di studio Settore Orafo, Vicenza, Novembre 2013. Ivi pag. 36.

Alla fine del 2013 si è anche verificato il rientro dei prezzi dei preziosi, rispetto ai valori raggiunti nel 2011-2012.

- Oro (ounce)
- Platino (troy ounce)
- Argento (cent/ounce, sc.Dx)

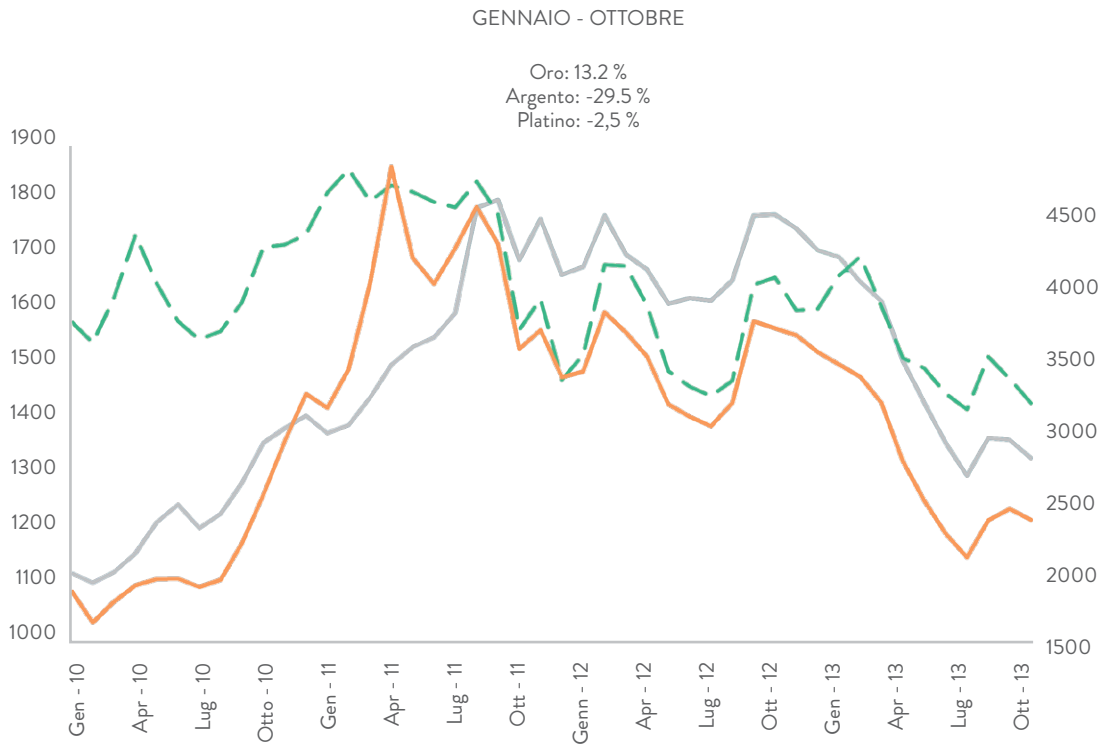


Grafico 1.8 Quotazioni dei metalli preziosi (\$)
Fonte: LBM, Mattheys

In questo panorama, i consumi interni dei preziosi risultano essere ridotti ai minimi. Le spese per il comparto di gioielleria, bigiotteria, argenteria e orologi sono tra i comparti di spesa più sacrificati dalle famiglie italiane, a favore di spese obbligate come l'energia, l'abitazione, spese mediche, ecc...

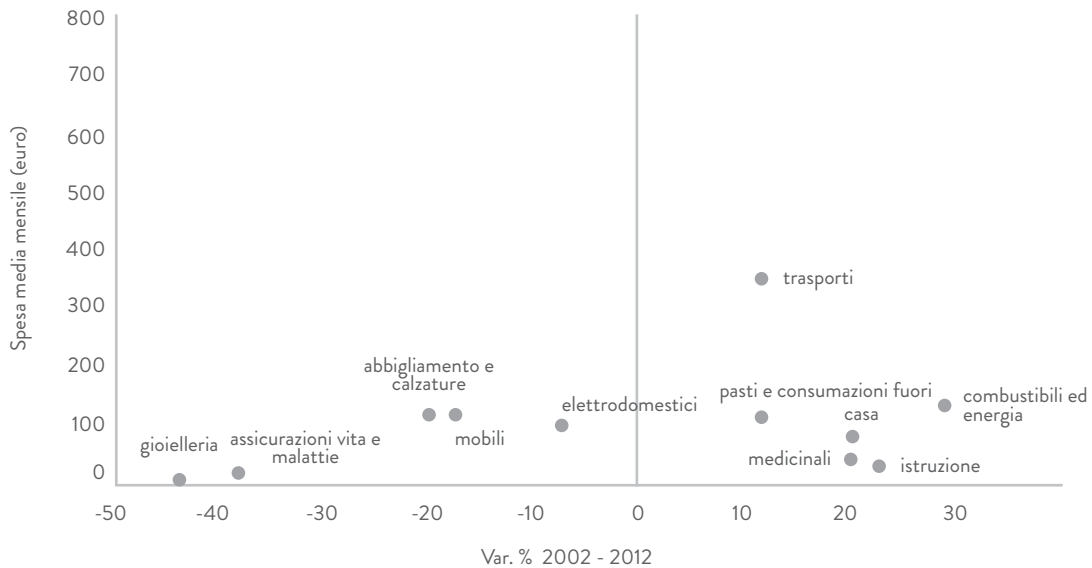


Grafico 1.9 Spesa media mensile delle famiglie italiane (var% 2002-2012 e livelli 2012)

Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013

E' possibile constatare nel Grafico 1.9. la disaffezione nei confronti di questi prodotti che ha colpito categorie importanti dal punto di vista della spesa come i giovani single e le coppie senza figli (35-64 anni). Diversamente i single in età da lavoro e le coppie anziane manifestano interesse economico per questi prodotti nonostante il momento di stabilizzazione economica. Grazie all' Unione Europea le esportazioni continuano a crescere, in particolare extra UE ad Hong Kong, Singapore, Emirati Arabi Uniti e Algeria. [35]

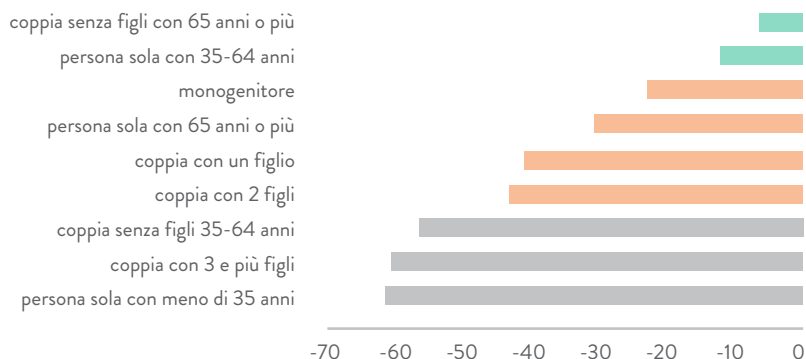


Grafico 1.10 Spesa media mensile delle famiglie italiane per argenteria, gioielleria, bigiotteria e orologi (var% 2002-2012 e livelli 2012)

Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013

[35] Stefania Trenti, *Le prospettive del settore orafa nell'attuale contesto macroeconomico*, Intesa Sanpaolo, Centro Produttività Veneto, Gruppo di studio Settore Orafo, Vicenza, Novembre 2013. Ivi pag. 35

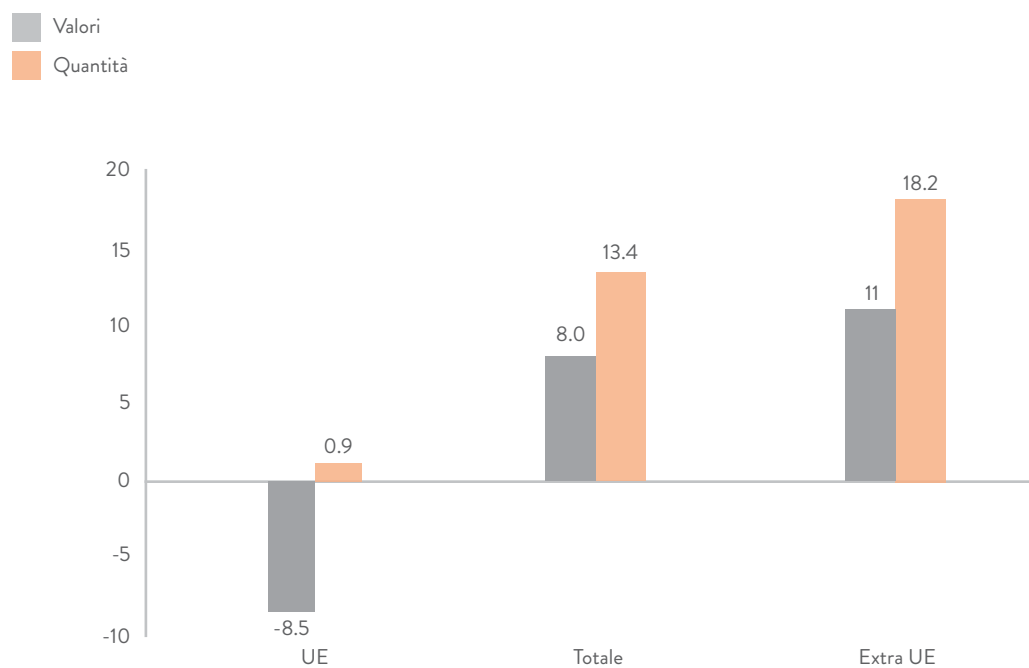


Grafico 1.11 Evoluzione delle esportazioni di gioielli* (Gennaio-Luglio 2013, var% a prezzi correnti)

Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013

* Codice HS711319

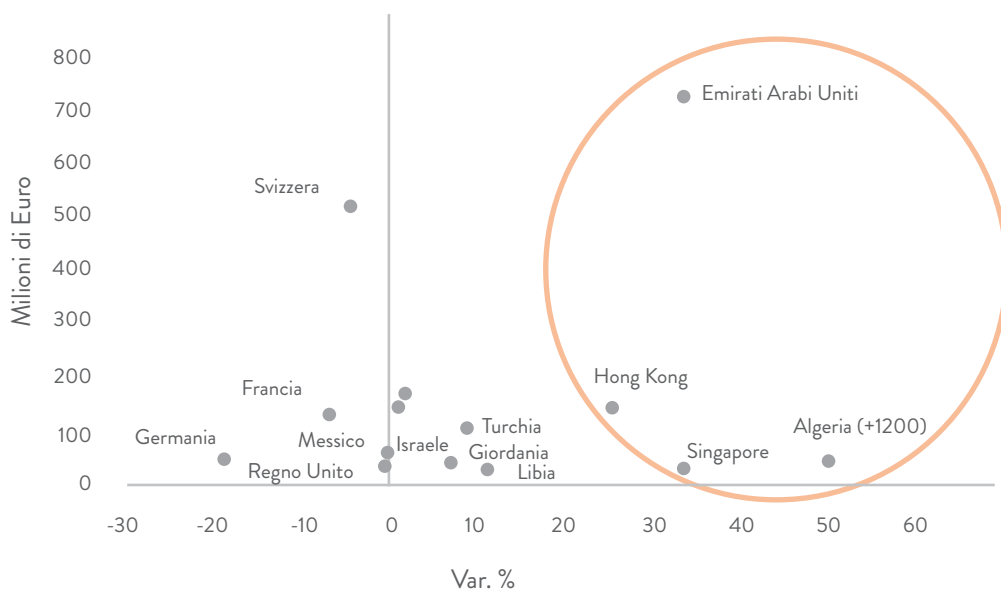


Grafico 1.12: Evoluzione delle esportazioni di gioielli * (Gennaio-Luglio 2013, var % a prezzi correnti)

Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013

* Codice HS711319

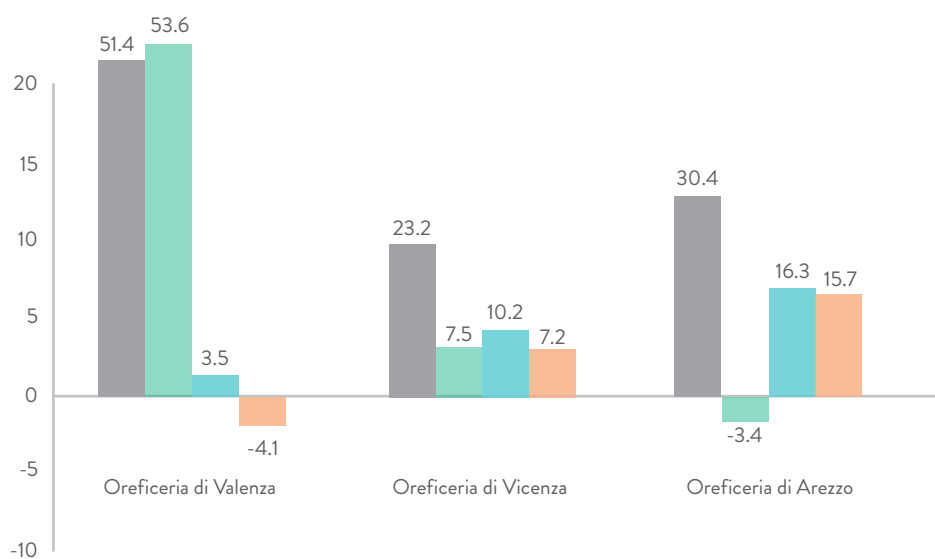
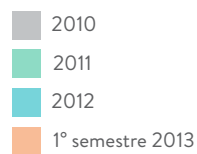


Grafico 1.13 Evoluzione delle esportazioni di oreficeria/ bigiotteria dei distretti* (var % a prezzi correnti)

Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013

* I dati si riferiscono al codice ATECO 32.1 che comprende la fabbricazione di gioielli, bigiotteria e articoli connessi e la lavorazione di pietre preziose.

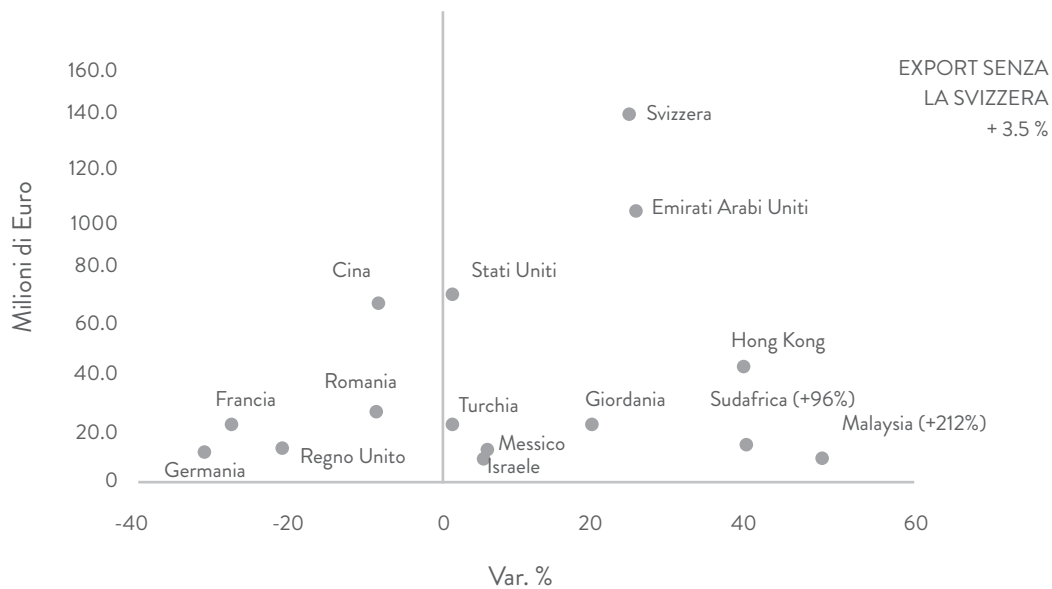


Grafico 1.14 Evoluzione delle esportazioni di oreficeria/ bigiotteria * delal provincia di Vicenza (1° semestre 2013, var% a prezzi correnti)
Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013

* I dati si riferiscono al codice ATECO 32.1 che comprende la fabbricazione di gioielli, bigiotteria e la lavorazione di pietre preziose.

■ Valori (mi. Euro) Sx
■ Quantità (ton) Dx

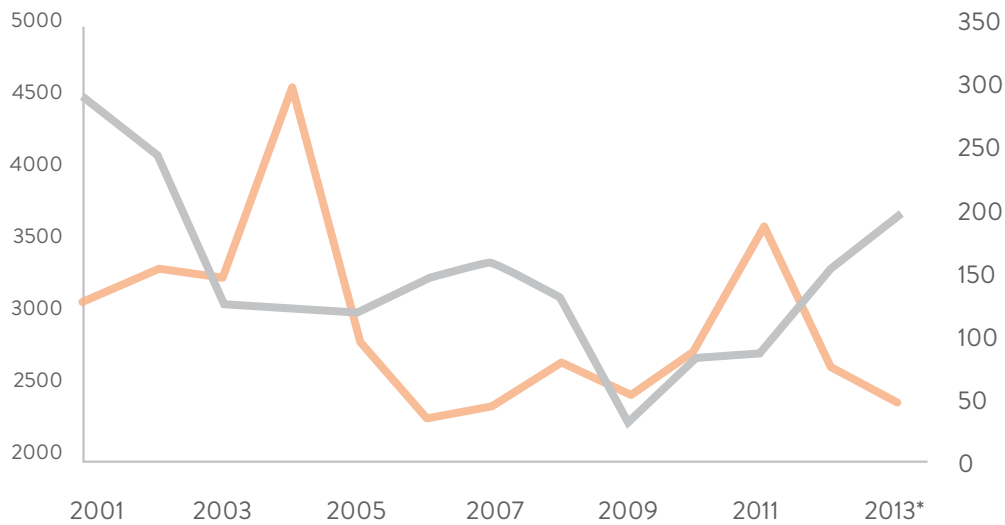


Grafico 1.15 Saldo commerciale nell'oreficeria (milioni di euro)
Fonte: ISTAT, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013

* Codice HS711319

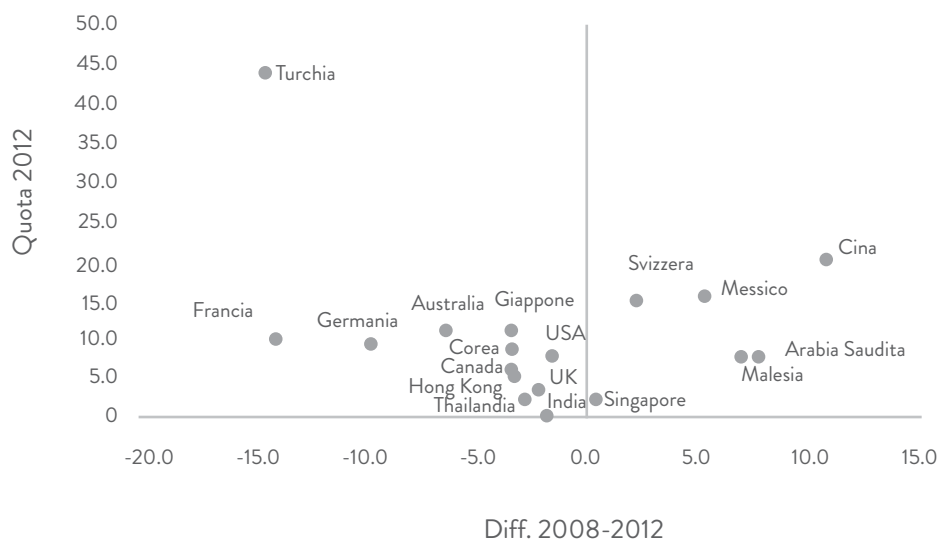


Grafico 1.16 Quote di mercato dell'Italia sui principali importatori di gioielli in oro 2008-2012 (% dollari correnti)

Fonte: UNCTAD, elaborazioni Intesa Sanpaolo, 2013

* I dati si riferiscono al codice ATECO 32.1 che comprende la fabbricazione di gioielli, bigiotteria e articoli connessi e la lavorazione di pietre preziose.

Dai dati forniti da ISTAT, elaborazione di Intesa SanPaolo è possibile constatare che il ciclo mondiale è previsto in accelerazione nel prossimo biennio, per l'Italia la strada verso la ripresa è ancora lunga, malgrado alcuni segnali di miglioramento: l'espansione si manterrà comunque su livelli inferiori a quelli di Francia e Germania. Nota di rilievo si ha per il settore orafa, nonostante la penalizzazione della domanda interna, sta sperimentando una crescita della produzione, legata all'esport verso i mercati della non UE. Anche Vicenza sta registrando un andamento positivo delle esportazioni, seppure meno brillante rispetto ad Arezzo e con ancora la Svizzera come mercato principale. Ancora una volta l'export si rivelerà il principale driver della crescita del settore orafa, in uno scenario favorevole di domanda, cambio dell'euro in progressivo indebolimento e rientro dei prezzi dell'imput. Una maggiore diversificazione dell'offerta e degli sbocchi potrebbe aiutare a meglio cogliere queste opportunità.

2.

IL GIOIELLO IN METALLO

2. IL GIOIELLO IN METALLO

La tradizione dell'arte orafa ha radici profonde e gelosamente custodite da millenni di storia: l'uomo ha sempre cercato, fin dai tempi più remoti, di adornarsi con oggetti la cui rarità o la difficile reperibilità conferivano personalità, importanza e prestigio, nell'ambito di una comunità che esigeva l'istituzione di gradi gerarchici o l'attribuzione di incarichi preminenti. Sembra strano, ma l'uomo pensò dapprima ad adornarsi e poi a vestirsi. Nella Preistoria, l'attenzione degli ornamenti era rivolta ad oggetti di difficile reperibilità costituiti da conchiglie, denti di pesce e di felini o le zanne di mammut, le cui origini risalgono a circa ventimila anni a.C. Il gioielliere di quei tempi era prettamente un lapidario (tagliatore o levigatore di pietre). Occorre attendere fino all'Età del bronzo per vedere l'applicazione di tecniche di lavorazione dei metalli che arricchiscono il continuo uso degli antichi ornamenti.

"Quando circa 2000 anni a.C. ci si è impadroniti della tecnologia per la lavorazione dei metalli, l'uomo è passato dalla lunga fase dell'età della pietra a quella del rame e del bronzo prima e del ferro poi. Se queste sono le grandi ere che hanno cadenzato il passo della preistoria e delle prime fasi della storia dell'umanità, non da meno lo sono state scoperte relative alla produzione di materiali come le ceramiche, le fibre tessili, la carta e le plastiche" [36]

2.1 Il gioiello contemporaneo in metallo

In questo capitolo vengono analizzati i materiali metallici utilizzati per realizzare preziosi di gioielleria, con particolare riferimento alle tecnologie produttive e di finitura superficiale. In particolare, i metalli da analizzare sono stati suddivisi in due categorie distinte tenendo presente il campo di applicazione individuato:

- metalli tradizionali preziosi (Oro, Argento e Platino) e altri metalli, come il Bronzo e l'Acciaio, il cui uso recente ha determinato la nascita di una nuova maniera di intendere il gioiello contemporaneo;
- metalli semi-preziosi innovativi per il settore dei preziosi, a partire dal Titanio, fino al Niobio, Tantalio e Zirconio.

[36] Michela Benaglia, Paola Strammiello, *Il gioiello dei sensi*, Tesi di laurea in Disegno Industriale, Politecnico di Milano, A.A.2003/2004

2.1.1 Metalli tradizionali per la gioielleria

Nel Capitolo 1 sono state elencate diverse definizioni di gioiello, una tra queste è tratta dal dizionario italiano Treccani, che esprime una visione più tradizionale di intendere il prezioso, secondo cui:

“ Un gioiello è un ornamento di metallo prezioso lavorato, spesso adorno di una o più gemme, destinato a ornare le mani, le braccia, il collo, la fronte, ecc.. (anelli, orecchini, collier, diademi, ecc.)” [37]

Il gioiello legato alla tradizione è prima di ogni altra cosa un metallo. Fino a non molti anni fa, si considerava gioiello solo quel manufatto realizzato in metalli preziosi e pietre preziose. Come si può constatare, gli elementi atti alla definizione tradizionale di gioiello sono strettamente legati all'uso di materiali preziosi e gemme preziose che insieme cooperano alla ricerca di un'emozione legata all'atto di ricevere in dono un gioiello, e rivivere attraverso un oggetto prezioso, i ricordi e le sensazioni di momenti particolari vissuti.

Di seguito vengono elencati i materiali preziosi utilizzati tradizionalmente nell'ambito della gioielleria, quali: Oro, Argento e Platino, le cui proprietà e caratteristiche vengono descritte nel seguente paragrafo. Con l'avvento del nuovo millennio, la necessità d'innovazione di stile e di tecnologica, ha determinato l'introduzione di materiali supportati da tecnologie di formatura e finitura che permettessero una produzione in grande serie, come il Bronzo e l'Acciaio Inox, metalli non preziosi appartenenti a settori merceologici differenti da quello della gioielleria.

La realizzazione da parte dei brand di gioielli in Bronzo e Acciaio Inox ha sancito il superamento della maniera tradizionale di intendere il gioiello e l'inizio della rivoluzione tecnologica che caratterizza la società industriale odierna. Fattori fondamentali e d'esaltazione del gioiello diventano le caratteristiche meccaniche e le tecniche industriali di formatura e finitura relative ai nuovi materiali.

“ Il valore di un materiale è dato dalle sue proprietà, dalla resistenza all'uso, dalla durata nel tempo, dalla durezza, dalla lavorabilità (...) questi parametri riguardano il contesto d'uso, quello geografico e il momento storico. Così se un laccio attaccato a un dente di leone poteva essere molto ambito nella preistoria, un bracciale di acciaio fu lo status simbol negli anni 80, per il costo del materiale e la sua difficoltà di lavorazione”. [38]

[37] Definizione di gioiello. Dizionario italiano Treccani - www.treccani.it. lvi pag. 5

[38] Jaione Aguirregabiria, *Tecnologie innovative di formatura e finitura di gioielli in titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2009-2010

Metalli preziosi

I metalli preziosi sono materiali per caratteristiche e rarità molto costosi. Nell'ambito dei monili sono utilizzati per realizzare anelli, collane, bracciali, orecchini, spille, ecc... Fin dall'antichità, 20.000 a.C., l'uomo ha cercato di adornarsi con oggetti preziosi, non di uso comune, che esaltassero le qualità della persona che li indossava, simboli di potere, importanza e prestigio all'interno della società in cui viveva. Prima della scoperta dei metalli preziosi, l'uso di conchiglie, denti di pesce, zanne di mammut erano la principale materia di ornamento dell'uomo preistorico, capace di lavorare la pietra e di intagliarla, realizzando una molteplicità d'ornamenti.

Il primo metallo ad essere usato per scopi decorativi fu l'oro a partire dall'anno 5000 a.C grazie alla facilità di lavorazione e alle qualità visive possedute. Oltre all'oro, tra i metalli nobili, troviamo l'argento e il platino, quest'ultimo in particolare risulta avere sul mercato contemporaneo un alto valore da un punto di vista economico, a causa della rarità sulla crosta terrestre. Scoperti in periodi storici differenti, questi metalli ordinariamente non vengono impiegati allo stato puro, ma combinati con altri elementi per ottenere delle leghe che abbiano migliori o speciali caratteristiche di lavorabilità così da esaltarne le qualità fisico-meccaniche, come la durezza, la malleabilità, l'inalterabilità, la tenacia, e così via. Prima di raggiungere il loro stadio finale, subiscono delle lavorazioni di formatura e finitura superficiale che caratterizzano il manufatto e ne garantiscono il valore aggiunto. Non formano ossidi nè a contatto con l'acqua, nè ad alte temperature, resistono bene alla corrosione degli acidi, risultano essere inalterabili nel tempo. Possiedono la caratteristica di non combinarsi facilmente con altri elementi a causa del loro stato atomico stabile. Si dividono in:

- Oro
- Argento
- Platino

Oro

"L'oro è stato il primo metallo prezioso ad essere lavorato dall'uomo, essendo disponibile in pepite che non richiedevano fusione. Per la sua rarità e lucentezza e per la capacità di resistere alla corrosione, è stato tenuto in gran conto da molte culture". [39]

[39] Tim McCreight, *Manuale di oreficeria e di lavorazione dei metalli*, Tecniche Nuove, Milano, 1991

L'oro è un metallo nobile utilizzato in oreficeria, si può trovare generalmente lavorato in lega con altri metalli per aumentarne le caratteristiche di resistenza e semplificarne la lavorabilità, è l'unico metallo che si presenta in natura colorato, ovvero dotato di tinta giallastra in massa, oltre al Rame e alle sue leghe e al Cesio. Allo stato puro è incorruttibile, ovvero non arrugginisce, eterno, inalterabile, omogeneo e facilmente trasportabile. L'oro, un metallo morbido e altamente malleabile, non perde facilmente la lucentezza ed è disponibile in una varietà di colori, resistente all'acqua, all'aria e agli acidi.



Figura 2.1 Oro giallo

Proprietà	Valori
Prezzo *	33,96 €/gr
Densità	19,32 g/cm ³
Durezza	2,5 (scala di Mohs)
T. fusione	1064 °C

Tabella 2.1 Caratteristiche principali dell'oro

* Fonte: [http://www.ilsole24ore.com/finanza e mercati/materie-prime](http://www.ilsole24ore.com/finanza_e_mercati/materie-prime) ultimo aggiornamento 15 Giugno 2015

L'oro è più caro della maggior parte dei metalli preziosi e la sua morbidezza lo pone in condizioni di rischio riguardo la possibilità di subire piccole rotture. Possiede un'elevata conducibilità elettrica ed è molto riflettente nei confronti della radiazione rossa, di conseguenza ritarda il riscaldamento e presenta qualche problematica nelle lavorazioni con radiazioni laser. Viene fuso alla temperatura di 1.064 °C,

la sua densità è di 19,32 kg/dm³ e solo i metalli del gruppo del platino sono più pesanti dell'oro. Risulta essere facilmente saldabile, a causa della bassa durezza e resistenza meccanica non viene mai utilizzato singolarmente per la realizzazione di gioielli, infatti l'utilizzo di elementi di lega causano variazioni della durezza e del colore caratteristico. Più comunemente viene additivato con argento e rame. Solo intorno al 1700 si è scoperto il primo reagente dell'oro, una miscela di acido cloridrico e acido nitrico, ($1/4 \text{ HNO}_3 + 3/4 \text{ HCl}$) in grado di discioglierlo. Ma il suo mito non venne minimamente destabilizzato, anzi quasi a sottolineare la sua eccezionalità, al reagente venne attribuito il nome di "acqua regia". [40]



Figura 2.2 Oro bianco

Le variazioni di colori che si possono ottenere sono:

- Oro giallo: argento e rame
- Giallo pallido: poco rame molto argento
- Oro rosa: molto rame poco argento
- Oro rosso: rame
- Oro bianco: palladio
- Oro verde: argento
- Oro lilla: alluminio
- Oro blu: cobalto

[40] Jaione Aguirregabiria, *Tecnologie innovative di formatura e finitura di gioielli in titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2009-2010. Ivi pag. 50

Le leghe sono diverse sia in funzione dei metalli che vengono associati all'oro, sia in funzione della quantità d'oro impiegato. Il rapporto tra la quantità di oro e quella di altri metalli presenti nella lega si chiama titolo. Il titolo viene espresso in millesimi ed è la quantità d'oro presente nella lega (unione con altri metalli) di cui è composto il gioiello in millesimi per grammo (‰). Il carato (Kt) è un'unità di misura che corrisponde a 41.6 millesimi di grammo di oro nella lega. Ad esempio l'oro italiano a 18 carati equivale alla presenza di 750 parti di oro contro 250 parti di altro metallo in lega nelle 1000 parti della lega di cui è composto il monile (18 Kt). [41]



Figura 2.3 Oro rosa

Diversamente è possibile trovare una caratura “più leggera” che oscilla dai 9 Kt dei paesi poveri ai 14 Kt di paesi come la Francia e l'Inghilterra. Ciò significa che un gioiello possiede meno oro e costi inferiori d'acquisto. Qui di seguito sono indicati, con entrambe le definizioni, i titoli più comunemente usati per la realizzazione di gioielli:

- 8 carati = 333 millesimi di grammo
- 12 carati = 500 millesimi di grammo
- 14 carati = 585 millesimi di grammo
- 18 carati = 750 millesimi di grammo
- 22 carati = 916 millesimi di grammo
- 24 carati = 999 millesimi di grammo

[41] Jaione Aguirregabiria, *Tecnologie innovative di formatura e finitura di gioielli in titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2009-2010. Ivi pag 50

Argento

"L' argento era noto nel mondo antico come *argentum*, ed era ritenuto più prezioso dell'oro poichè appariva raramente in natura" [42]

È un metallo di transizione tenero, bianco e lucido. Si trova in natura sia puro che sotto forma di minerale.

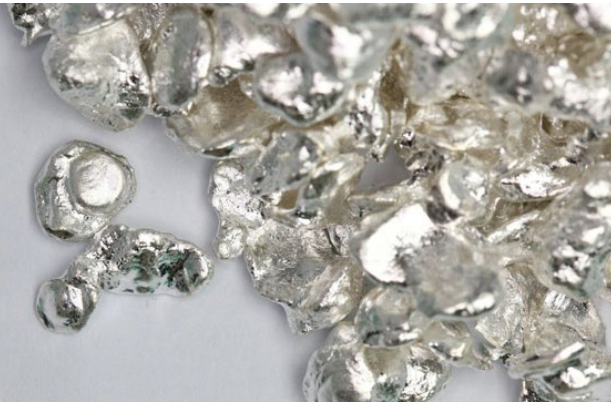


Figura 2.4 Argento

Proprietà	Valori
Prezzo*	0,46 €/gr
Densità	10,49 g/cm ³
Durezza	2,5 (scala di Mohs)
T. fusione	961,78 °C

Tabella 2.2 Caratteristiche principali dell' argento

* Fonte: [http://www.ilsole24ore.com/finanza e mercati/materie-prime](http://www.ilsole24ore.com/finanza_e_mercati/materie-prime) ultimo aggiornamento 15 Giugno 2015

[42] Storia dei materiali - <http://www.mater.unimib.it>

Possiede grande duttilità e malleabilità, appena più duro dell'oro, possiede una lucentezza metallica bianca che viene accentuata dal trattamento superficiale di lucidatura. Ha la maggiore conducibilità elettrica tra tutti i metalli, superiore persino a quella del rame la cui commercializzazione risulta essere maggiore a causa del minor costo. Stabile in acqua e aria, scurisce se esposto all'ozono, all'acido solforico o all'aria contenente composti di zolfo. Per evitare l'ossidazione superficiale, eliminare i riflessi paglierini e garantire maggiore brillantezza, il materiale subisce generalmente un trattamento superficiale, attraverso elettrolisi, effettuato mediante un sale del rodio. Il materiale viene così rivestito da un sottilissimo strato di rodio per mezzo di un bagno galvanico. Talvolta la rodiatura viene utilizzata per aumentarne la lucentezza e la resistenza ad abrasione e ossidazione. Viene utilizzato in gioielleria per la sua lucentezza, allo stato puro è assolutamente atossico. Come avviene per l'oro, l'argento è spesso combinato in leghe, generalmente si trova insieme al rame così da indurire la lega senza perdere la lucentezza. Il più usato in oreficeria è l'argento al titolo di 925/ 1000.

Platino

“ Il platino è un metallo denso e di colore bianco con un’alta resistenza alla corrosione. Quando gli invasori spagnoli vi si sono imbattuti in America nel 1538, lo chiamarono “platina” perché il suo aspetto era simile a quello dell’argento (in spagnolo plata)” [43]

Il platino è un metallo duttile, identificato con il simbolo (Pt), possiede un’elevata resistenza alla corrosione e all’ossidazione, nonché la duttilità e malleabilità lo rendono ricercato in molti campi che spaziano dalla gioielleria (si pensi agli anelli e alle fedi nuziali in platino), all’ortodonzia, alla medicina ed all’alta tecnologia in genere. Il platino è tra i più preziosi metalli, basti pensare che possiede un valore maggiore di quello dell’oro. L’alto costo è giustificato dal fatto che consta di un complesso processo di estrazione e lavorazione.

E’ un metallo raro, ogni anno nel mondo vengono estratte circa 130 tonnellate di platino, rispetto alle 3300 tonnellate circa di oro. Attualmente esso proviene in massima parte dal Sud Africa, mentre, dai tempi della scoperta del metallo, la leadership della produzione è andata, nell’ordine, alla Colombia, alla Russia e al Canada. Occorrono 8 settimane e 10 tonnellate di roccia per produrre una singola oncia, pari a 31,1 grammi di platino, mentre si estraggono solo 5 tonnellate d’oro per ottenere la stessa quantità.

[43] Tim McCreight, *Manuale di oreficeria e di lavorazione dei metalli*, Tecniche Nuove, Milano, 1991. Ivi pag. 51

E' un metallo puro, i gioielli in platino sono generalmente puri al 95%, a confronto l'oro a 18 carati è puro al 75%. Nessun metallo in gioielleria è utilizzato completamente puro, ma sotto forma di lega., al contrario il platino, dando luogo a poche leghe, mantiene la sua purezza e non cambia aspetto o colore, conservando la propria brillantezza per anni. Quanto detto sta ad indicare che un oggetto in platino contiene 950 parti di metallo puro e solo 50 di altri metalli in lega, a paragone, l'oro a 18 carati contiene 750 parti d' oro e 250 parti di altri metalli.

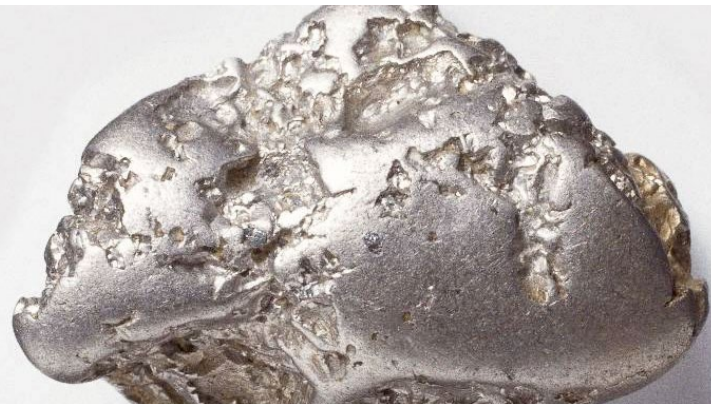


Figura 2.5 Platino

Proprietà	Valori
Prezzo *	41,8 €/g
Densità	21,45 g/cm ³
Durezza	3,5 (scala di Mohs)
T. fusione	1768,2 °C

Tabella 2.3 Caratteristiche principali del platino

*Fonte: [http://www.ilsole24ore.com/finanza e mercati/materie-primie](http://www.ilsole24ore.com/finanza_e_mercati/materie-primie) ultimo aggiornamento 15 Giugno 2015

- Metallo pesante, dal peso specifico pari a 21,45 g/cm³, a paragone l'oro ha un peso specifico pari a 19,3 g/cm³ e l'argento 10,5 g/cm³. Un cubo di 15 cm di platino pesa 75 Kg, più o meno il peso di una persona.
- E' refrattario al calore: il suo punto di fusione è collocato intorno ai 1768°C, contro i 1066°C dell'oro e i 961°C dell'argento, ed è il più elevato tra i metalli ad eccezione dell'osmio. Questo è il motivo per il quale, dopo la sua scoperta, non fu semplice riuscire a fonderlo e quindi a lavorarlo.
- E' inossidabile: risulta praticamente inattaccabile dalla quasi totalità degli acidi. E' per questo motivo che, fin dal secolo scorso, il metallo viene utilizzato nella realizzazione dei bollitori per la concentrazione dell'acido solforico. Inoltre è evidente come una simile caratteristica sia particolarmente apprezzata in gioielleria.
- E' duttile: una volta fuso, può essere lavorato in fogli o fili sottilissimi, senza perdere la sua resistenza. Si consideri che da un grammo di metallo si può ricavare un filo di oltre due chilometri di lunghezza. Tale caratteristica ha permesso la realizzazione di tessuti in platino.
- E' anallergico: grazie alle sue caratteristiche intrinseche e alla sua purezza, è tollerato da qualunque tipo di pelle. Per lo stesso motivo viene largamente usato in campo medico (sono realizzati in platino, ad esempio, i pace-maker), non viene attaccato dalla reazione ossidante del sangue e possiede un'eccellente conduttività e compatibilità con il tessuto vivente.
- E' eterno: non si consuma e offre garanzie di sicurezza per l'incastonatura delle pietre preziose. Alcune delle gemme più preziose del mondo sono incastonate in platino, Tutti i metalli preziosi si segnano nel tempo e il platino non fa eccezione. Tuttavia, mentre l'oro si rovina per dispersione e col tempo si consuma riducendo parzialmente il suo volume, il platino si segna per compressione e non perde assolutamente peso.

Per tutti questi motivi, primi fra tutti la rarità, il platino è un metallo particolarmente costoso. Ma ci sono altri fattori che concorrono in modo significativo nella determinazione del suo prezzo. Innanzitutto considerando l'alto grado di purezza ed il peso specifico, è calcolabile che la realizzazione di un orologio in platino richieda, rispetto ad un identico in oro, un'aggiunta supplementare di materia prima del 28,5%. Inoltre, restando in campo orologiero, si deve considerare che la fase di stampaggio di una cassa in platino comporta una particolare regolazione della pressa, una maggiore usura dell'utensile impiegato, una più accurata pulizia della strumentazione tecnica nonché tempi più lunghi e costi elevati

per il riciclaggio degli scarti (da 8 a 10 settimane in rapporto ai pochi giorni necessari per il riciclaggio dell'oro. Complessivamente si può affermare che la realizzazione di un orologio in platino è almeno tre volte più onerosa di quella di un orologio in oro, con ovvie conseguenze sul costo finale. Per una complessa serie di ragioni, che si possono ricavare da quanto è stato detto fino ad ora, i gioielli in platino restano appannaggio delle più importanti case costruttrici e vengono realizzati in serie strettamente limitate. [44]

Metalli non preziosi

Negli ultimi decenni molte aziende hanno sviluppato strategie di differenziazione per far fronte alla saturazione di richiesta da parte del mercato. Per far ciò hanno concentrato l'attenzione sull'innovazione del prodotto, sulla sperimentazione dei materiali utilizzati e sulle tecnologie atte alla realizzazione del manufatto finale utilizzando tipologie di metalli appartenenti a settori merceologici differenti

" Acciaio, rame, ottone, bronzo e molti altri metalli vengono sempre più spesso, sostituiti all'oro o all'argento per la realizzazione di gioielli e monili. Molti di questi derivano dall'ambito delle arti applicate, altri dai settori dell'industria meccanica, in altri ancora l'applicazione appare sperimentale e non del tutto codificata. Le differenti specifiche e caratteristiche di questi materiali permettono di esplorare soluzioni inedite, introducendo nuove tecniche che si combinano con le competenze tradizionali dell'oreficeria" [45]

Si dividono in:

- Bronzo
- Acciaio inossidabile e le sue leghe

[44 -45] Jaione Aguirregabiria, *Tecnologie innovative di formatura e finitura di gioielli in titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2009-2010. Ivi pag. 50.

Bronzo

" È una lega di rame e stagno ed è stata importante per lo sviluppo della civiltà diverse migliaia di anni fa. Dette il suo nome alla terza fase dello sviluppo dell'uomo (Età del bronzo) successiva al Neolitico e Paleolitico e fu ottenuto nel 3.000 a.C" [46]



Figura 2.6 Anello Rebecca in Bronzo

Proprietà	Valori
Prezzo*	0,005 €/g
Densità	8,8 g/cm ³
Durezza	3 (scala di Mohs)
T. fusione	880 - 1020 °C

Tabella 2.4 Caratteristiche principali del bronzo

* Fonte: www.lme.com (London metal exchange) aggiornamento del 12 Giugno 2015

E' una lega metallica a base di rame in cui il metallo aggiuntivo in percentuale più alta è lo stagno, fino all' 8-9% per applicazioni legate al mondo della gioielleria, a livello industriale, si arriva a produrre bronzi con tenori fino al 30% di stagno.

[46] Tim McCreight, *Manuale di oreficeria e di lavorazione dei metalli*, Tecniche Nuove, Milano, 1991. Ivi pag. 51

Spesso il termine bronzo viene inteso come lega rame-stagno dando luogo a leghe con buone caratteristiche meccaniche, oltre ad essere più duro dei suoi componenti iniziali principali, è possibile fonderlo e possiede grande resistenza alla corrosione. Queste leghe sono lavorabili plasticamente e si possono laminare, estrarre, forgiare, stampare e trafilare. Variando la percentuale del rame e dello stagno è possibile ottenere leghe con proprietà diverse. Infatti aumentando ulteriormente il tenore di stagno, la durezza raggiunge livelli tali da consentire solo pezzi ottenuti per fusione, chiamati anche getti.

Anche se la denominazione bronzo dovrebbe riferirsi solo alle leghe rame-stagno, per comodità si è soliti chiamare bronzi anche quelle leghe caratterizzate dalla presenza di un altro metallo di lega diverso dallo stagno o in aggiunta a quest'ultimo, detti bronzi speciali. Vengono, infatti, sovente aggiunti altri elementi alla lega base onde poterle variare, e migliorare, le proprietà meccaniche e chimiche. Tali elementi sono, tipicamente, il piombo, lo zinco, il manganese, il fosforo, il nickel e il silicio. Il termine Bronzo si estende anche alle leghe rame-alluminio, leghe a base di rame che contengono, rispettivamente, percentuali di alluminio variabili dal 5 al 12% (ed eventualmente ferro, nichel, manganese, silicio, ecc.).

Come si è visto, quindi, il bronzo è un termine che racchiude in sé un'ampia varietà di leghe metalliche delle proprietà estremamente variabili.

Il colore varia da:

- Rosso rame (con % di Sn meno del 5%);
- Giallo oro (con % di Sn dal 5-10%);
- Giallo chiaro (con % di Sn dal 10-25%);
- Bianco (con % di Sn > del 25%)

Si classifica in:

- Bronzo comune: legato al rame e allo stagno;
- Bronzo speciale: lega di rame e stagno e in aggiunta altri elementi che migliorano le caratteristiche meccaniche e tecnologiche;

Tra i bronzi comuni o bronzi allo stagno, per applicazioni nel settore della gioielleria troviamo il bronzo (3-8% di stagno), originariamente utilizzato per la coniazione di monete e di medaglie, partendo da toncini ottenuti per laminazione; questa lega è dotata di buona resistenza all'usura e ha un aspetto e una lucentezza soddisfacenti, per cui viene anche usata per realizzare barre, aste, fili per articoli ornamentali e di bigiotteria.

Tra i bronzi speciali o leghe di rame e stagno e in aggiunta altri elementi che migliorano le caratteristiche meccaniche per applicazioni nel settore della gioielleria troviamo:

- Bronzi da oreficeria: leghe costituite principalmente da rame e zinco (per cui dovrebbero essere chiamati ottoni) di colore rosa-dorato, facili da lavorare, agevolmente trasformabili in aste e fili. Ricordiamo il Similoro (rame 84-89%, zinco 9-10%, stagno 1-7%) e il Tombacco, detto anche Oro falso (rame 72-95% e il resto zinco, salvo piccole aggiunte di stagno e di piombo), usato per finta doratura; ridotto in fili, viene usato anche per confezionare tessuti. [47]

Ai gioielli realizzati in bronzo, in seguito al processo di formatura tradizionale per microfusione, si effettuano ulteriori procedimenti per garantire il corretto comportamento e il mantenimento delle caratteristiche del materiale di base. Uno tra questi è il processo galvanico (processo elettrochimico con il quale si deposita un sottile strato di metallo, solitamente anticorrosivo, sul metallo base), viene depositato un sottile strato di metallo prezioso, quale: oro, rodio, palladio o rutenio così da assumere le caratteristiche, l'aspetto e la colorazione finale. E' bene sottolineare che prima di depositare il metallo prezioso, si effettua la deposizione di altri metalli, lo scopo è quello di uniformare la superficie dello stesso, chiudendo le porosità del materiale e rendendo impercettibili le spazzolature effettuate superficialmente, la deposizione di questi metalli intermedi da avvio ad un primo deposito anticorrosivo a basso costo. A partire dal Bronzo base (strato più interno) avremo i seguenti depositi:

- A Rame alcalino - basso spessore
- B Rame acido - alto spessore
- C Bronzo bianco o giallo (a seconda che poi si rifinisca con l'Oro o il Rodio) - medio spessore
- D A questo punto le strade si dividono tra la finitura gialla a base di oro (rosa o color champagne) oppure finitura bianca (con palladio o rodio), oppure nera con rutenio

Infine il prezioso in bronzo, opportunamente ricorperato è sottoposto ad un trattamento finale denominato comunemente " antitarnish", si tratta di una sottilissima pellicola chimicamente elettrodepositata che possiede varie funzioni:

- minore improntabilità
- maggiore scivolamento delle sostanze sulla superficie
- maggiore protezione dai raggi UV, dallo smog, dall'umidità
- maggiore protezione del colore
- maggiore protezione dal sudore
- praticamente invisibile ad occhio nudo e quindi nessuna alterazione dell'estetica del gioiello. [48]

[47] Michele Cuzzoni - www.campanologia.it, tratto da: L. Mugnani, *Manuale pratico di fonderia*, Milano, 1928, M. Cavallini, F. Iacoviello, *Materiali Metallici*, Francesco Ciolfi Editore, Cassino, W. Nicodemi, *Metallurgia*, Masson, Milano, 1997, A. Cigada, T. Pastore, *Struttura e proprietà dei materiali metallici*, McGraw-Hill, Milano, 2012

[48] Rebecca gioielli, *Comunicazione ufficiale relativa ai depositi galvanici*, Gruppo Testi S.p.a

Acciaio inossidabile e le sue leghe

L'acciaio è una lega ferro-carbonio prodotta allo stato fuso con tenore di carbonio inferiore del 2,11 %, diversamente le leghe contenenti una percentuale maggiore di carbonio prendono il nome di ghise. L'acciaio è stato utilizzato per la prima volta nel settore della gioielleria nella Germania dell'Ottocento, sostituendo i gioielli in oro dell'epoca. Nel Novecento, i primi brand produttori di gioielli in acciaio, hanno iniziato con la produzione di orologi, esemplificativo è il caso Breil o Morellato, difatti questi gioielli hanno di solito una parte realizzata in materiali preziosi, quali oro o diamanti. [49]

Come accennato, l'acciaio trova attualmente largo uso nel settore della gioielleria, il termine non-scientifico, utilizzato per indicare la tipologia di acciaio utilizzato, è "Acciaio chirurgico", il termine fa riferimento alle classificazioni specifiche, quali:

- Acciaio AISI 316 L
- Acciaio AISI 316 LVM

E' stato preso in analisi anche un particolare tipo di acciaio:

- Acciaio Damascato

Acciaio Inox AISI 316L

L'acciaio AISI 316L è un acciaio inossidabile al Cromo (Cr), Nichel (Ni), Molibdeno (Mo), austenitico, non temprabile, induribile mediante deformazione a freddo, più duro dell'oro e dell'argento, difficile da danneggiare rispetto ai metalli preziosi sopra citati.

L'acciaio chirurgico o medico viene usato anche come impianto nel campo della chirurgia grazie alla presenza di Nichel, il colore caratteristico è identico a quello dell'acciaio inossidabile abituale. La sua composizione chimica lo rende quasi esente da graffi e gli permette di sopportare con maggiore efficienza gli elementi corrosivi come il sudore, la polvere e l'umidità. È resistente alla corrosione e altamente ipoallergenico, il che significa che sono ridotte al minimo le cause di reazioni allergiche.

[49] Jaione Aguirregabiria, *Tecnologie innovative di formatura e finitura di gioielli in titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2009-2010. Ivi pag. 50

Non è poroso, resistente alle macchie e le sostanze depositate in superficie possono essere rimosse con estrema facilità. Questa qualità è particolarmente importante poichè polvere, sporco e microbi non penetrano la superficie del metallo, rendendolo quindi estremamente igienico e facile da sterilizzare. La saldabilità è ottima e non richiede nessun trattamento dopo la saldatura. Adatto a forti deformazioni a freddo e per particolari destinati ad essere saldati grazie alla resistenza alla corrosione intercristallina di cui gode.



Figura 2.7 Acciaio Inox AISI 316L

Proprietà	Valori
Prezzo*	2,52 €/g
Densità	8 g/cm ³
Durezza	5,5 - 6 (scala di Mohs)
T. fusione	1435 °C

Tabella 2.5 Caratteristiche principali dell'acciaio inox AISI 316L

* Fonte: www.fastop.it - *Torneria meccanica di precisione* aggiornamento del 15 Giugno 2015

Resistente alla corrosione in atmosfera e in una grande varietà di sali, acidi organici e sostanze alimentari. Possiede una buona resistenza all'ossidazione a temperature fino a 850°C in condizioni di servizio continuo e fino a 800°C in condizioni di servizio intermittente. [50]

[50] Cogne Acciai Speciali S.p.a, *Scheda tecnica Acciaio inossidabile AISI 316L*, Codice : IMCO316L - 1.4404

Acciaio Inox AISI 316 LVM

Considerato come di "grado medicale", questo Acciaio Inox 316 viene fuso sottovuoto, infatti la sigla "LVM" si riferisce a "low carbon vacuum manufacture" per ottenere livelli estremamente alti di purezza e pulizia superficiale. Gode di un'ottima resistenza in ambienti fisiologici, alla corrosione generale e intergranulare, alla corrosione nelle indentature e nelle fessurazioni, data l'applicazione nel settore odontoiatrico oltre che in quello della gioielleria. La differenza con il precedente è la tecnologia di fusione sottovuoto da cui prende il nome.

Acciaio Damascato

Verrebbe quasi naturale collegare il termine "Damasco" all'antica città di Damasco in Siria e abbinarlo al famoso tessuto omonimo, con il quale ha in comune, più che il disegno, l'effetto mazzato della sua superficie. Ma per entrambi questi prodotti Damasco non è stato necessariamente luogo di fabbricazione. Da quella città, strategico punto di incontro di importanti vie commerciali fino al XIV secolo, molti prodotti dell'artigianato orientale venivano smistati verso l'Occidente: fra questi le famose armi bianche che mercanti, viaggiatori e probabilmente anche i crociati chiamarono genericamente "di Damasco". Le sue origini, così come lo conosciamo oggi, fanno risalire questo acciaio all'anno mille, quando la tecnica di lavorazione indiana era arrivata in medio oriente e ulteriormente raffinata dando origine all'acciaio Damasco. La qualità di quelle armi era tanto alta che il damasco divenne mitico in Europa. Con questa tecnica sono realizzati prestigiosi pezzi, esemplari conservati nei musei, e quelli costruiti oggi dai più famosi forgiatori, facendo nascere voci leggendarie sulle sue straordinarie proprietà esoteriche.

La lama in Damasco Saldato è la prima tecnica di siderurgia che venne usata dall'uomo che univa un amalgama di ferro, acciaio e scorie di fusione e con una lenta forgiatura lo allungava e lo ripiegava su sé stesso per infinite volte. La tecnica probabilmente nota alle popolazioni etrusche venne usata anche dai fabbri celti e da quelli romani, germani e non venne dimenticata nemmeno durante l'epoca medievale.

Grazie all'incontro con l'oriente, durante il periodo delle Crociate, la tecnica si migliorò notevolmente. Oggi è ancora utilizzata per una complicata e preziosa produzione artigianale. I coltelli così prodotti sono particolarmente ricercati, per questo motivo diventano, il più delle volte, oggetti da collezione.

"A steel originally made in Damascus. It is composed of layers of very pure iron and steel, worked with great care by heating and extraordinary forging, such as twisting, doubling, etc..." [51]

L'acciaio damasco (o damascato) a cui si fa riferimento nell'estratto si basa su un' antica tecnica di lavorazione con cui si poteva conciliare in un' unica lama, flessibilità e durezza, resistenza agli urti e a rottura e durata del filo.



Figura 2.8 Rasoio con lama in acciaio damasco

Si può pertanto affermare che l'acciaio damasco o damascato è la denominazione impropria utilizzata per la tecnica dell'acciaio a pacchetto. Questo tipo di acciaio si ottiene alternando strati di acciaio duro a strati di acciaio dolce, preparando un set di lamine che vengono saldate alla forgia a circa 1250°C. Raggiunta la giusta temperatura, tramite colpi di martello ed incudine, tutti gli strati diventano un blocco unico. In un secondo momento, sempre tramite martello ed incudine, si plasma la forma del blocco schiacciandolo e allungandolo ulteriormente. Raggiunta una certa lunghezza, si incide a metà e si ripiega su sé stesso il blocco formato, effettuando così una nuova saldatura alla forgia. Ad ogni passaggio si raddoppia il numero degli strati. Il processo si ripete fino ad ottenere il numero di strati desiderato (da pochi a migliaia di strati, a seconda dell'uso cui è destinato il metallo). In generale il tradizionale acciaio damascato è difficile a lavorarsi, questa è una conseguenza della sua tessitura cristallina. La maniera di battere l'acciaio esercita grande influenza sulla configurazione dei disegni possibili da ottenere.

[51] Simpson Bolland, *The Encyclopedia of Founding and Dictionary of Foundry Terms Used in the Practice of Moulding*, Forgotten Books, Londra, 1894

Un pacchetto iniziale di 5 strati saldato, dopo la 1° piegatura, diventa di 10 strati, dopo la 2° piegatura di 20 strati, ecc.. Alla fine dal pacchetto si forgia la lama, la cui forma viene poi perfezionata e rifinita alla mola. L'ultima fase è la tempra che caratterizza la durezza dell'acciaio: si scalda la lama ad una precisa temperatura e successivamente si raffredda bruscamente in olio o acqua. Dopo, segue la lucidatura ed un eventuale bagno in acido così da evidenziare le caratteristiche marezzature del damasco. Le venature uniche sulla superficie dei metalli sono una conseguenza del processo di forgiatura. Comunemente viene usato per realizzare spade, coltelli e gioielleria.

2.1.2 Tecnologie tradizionali

In questo paragrafo sono state individuate le tecnologie tradizionali per la realizzazione dei gioielli. È necessario effettuare una distinzione tra le tecnologie di formatura e finitura superficiale relative ai metalli tradizionali per applicazioni nel settore della gioielleria descritti nel paragrafo precedente. Per ogni tecnologia è stata fornita una breve descrizione del processo tecnologico. In particolare le tecnologie di formatura individuate si dividono in:

- Tecnologie di deformazione plastica
- Processi di fusione
- Incisione, taglio e traforo laser
- Elettroformatura

Diversamente, le tecnologie di finitura superficiale si dividono in:

- Agemina
- Cesellatura
- Filigrana
- Granulazione
- Incisione
- Niello
- Smalto a gran fuoco
- Traforo
- Sabbiatura
- Pallinatura
- Burattatura o vibrofinitura
- Elettrolucidatura

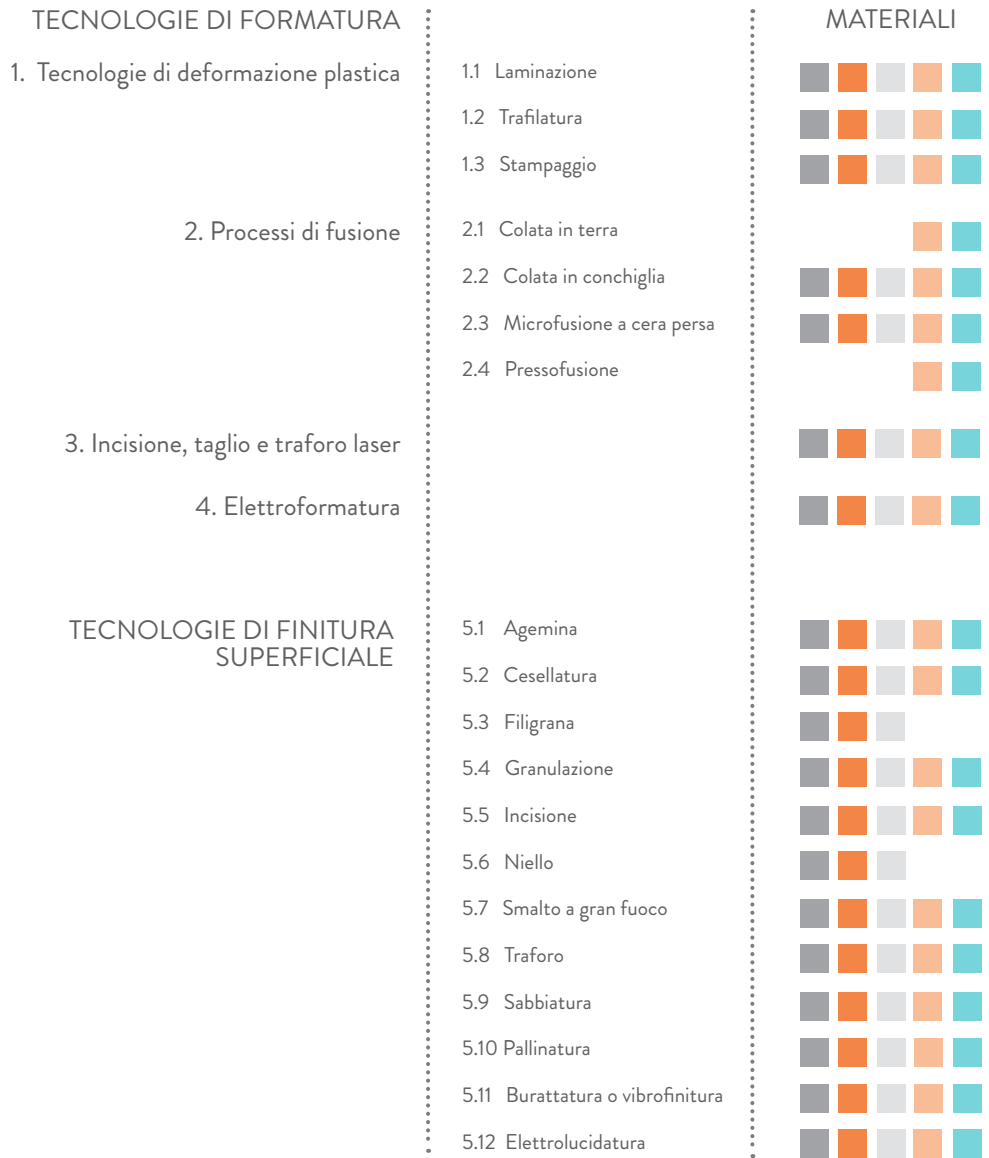


Grafico 2.1 Tecnologie di formatura e finitura associate ai metalli tradizionali impiegati per il settore della gioielleria

Tecnologie di deformazione plastica

La deformazione plastica è una fase molto importante del ciclo produttivo orafa, molte delle sottoparti che compongono un gioiello sono formate secondo uno o più metodi sotto citati.

Laminazione

Il lingotto di materiale metallico, proveniente dalla fase di fusione, viene fatto passare attraverso due cilindri così da ridurre lo spessore in fogli più o meno sottili. Questa operazione a caldo, ripetuta n volte, consente di ottenere una struttura cristallina a grana più fine e regolare, rispetto quella iniziale del lingotto. I cilindri utilizzati possono essere posizionati parallelamente o no a seconda del risultato desiderato. Normalmente il materiale richiede ricottura a fine trattamento. [52]

Trafilatura

Si esegue costringendo il materiale a passare attraverso un foro calibrato, detto “trafila”, dotato di sezione più piccola rispetto a quella del materiale. Normalmente utilizzata dai catenisti, può presentare anche 20 o più passaggi. Normalmente il materiale richiede ricottura a fine trattamento.

Trancitura

Consente, tramite l’uso di un punzone e di una matrice, di realizzare sulla lamiera fori o pezzi pieni di forma anche complessa in tempi e costi contenuti. Ad ogni lavorazione viene prodotto uno o più pezzi e del materiale di scarto, detto sfrido. Tra matrice e punzone deve sussistere un gioco ben preciso: un gioco troppo alto causerebbe l’inflessione dei bordi della lamiera e presenza di bave in eccesso, al contrario si provocherebbe non tanto un aumento della forza di trancitura quanto più una usura veloce dell’utensile e della matrice. [53]

Stampaggio

E’ nome collettivo per vari processi di produzione industriale eterogenei che hanno in comune il fatto di usare come utensile una forma permanente detta stampo.

[52] Jaione Aguirregabiria, *Tecnologie innovative di formatura e finitura di gioielli in titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2009-2010. Ivi pag. 50

[53] Marco Cavallaro, *Dispense del corso di Design for Manufacturing*, Facoltà di Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2012-2013

Nello stampaggio inteso come trasformazione plastica di pezzi metallici, lavorati tramite pressione applicata dagli utensili di una pressa, rientrano:

- Trasformazione di pezzi a sezione varia: forgiatura a stampo;
- Trasformazione di pezzi a sezione bassa: stampaggio vero e proprio di lamiere, ecc...

Tra le varie lavorazioni che rientrano in quest'ultima ci sono la trancitura, la punzonatura, la coniazione, l'imbutitura e tutte le lavorazioni simili che sono effettuate su lastre di metallo mediante un utensile composto da punzone e matrice. Il vantaggio di questa tecnologia risiede nella possibilità di evitarne altri tipi di lavorazione, come la fusione e le lavorazioni alle macchine utensili.

Processi di fusione

L'origine della tecnologia di formazione di gioielli per fusione risale al 2000 a.C., segnando l'origine della metallurgia. Il primo materiale a subire trattamenti di formazione con questa tecnologia produttiva fu il rame in Mesopotamia meridionale. Ad oggi, i processi di fusione di colata per gravità hanno assunto un ruolo fondamentale per la produzione di manufatti di gioielleria. Necessitano di materiali con una buona resistenza meccanica, rigidità, resistenza all'usura e alla corrosione, buona resistenza alle alte temperature e una buona affidabilità strutturale. Vengono utilizzati per ottenere manufatti dalle forme complicate in quanto soddisfano i requisiti estetici, ottimizzano la resistenza e semplificano gli assieme. Inoltre è possibile ottenere una flessibilità nel volume di produzione a seconda dei diversi processi utilizzati. La tecnologia di fusione a cera persa utilizza nuove tecniche di produzione sviluppatasi in epoca moderna, come l'utilizzo di gomme vulcanizzate determinanti per lo sviluppo della produzione in serie o la realizzazione di modelli in cera e dell'impasto del refrattario sottovuoto, o le fonditrici sottovuoto permettendo di mettere a punto sofisticati metodi di produzione dei quali si è servita l'industria orafa.

Colata in terra

La fusione a cera persa in terra da fonderia è una tecnica antica finalizzata alla produzione di modelli di grandi dimensioni, non utilizza metalli costosi come l'oro, ma metalli come l'ottone e il bronzo e l'acciaio, a causa dell'elevata quantità di materiale da utilizzare.

Viene preparata una forma in terra da fonderia comprendente:

- un' impronta (per le superfici esterne)
- una o più anime (per eventuali fori e aperture)

Il materiale è portato a fusione in un forno e colato nella forma, in seguito raffreddato così da solidificarsi e formare il getto. L'ultimo processo prevede l'estrazione del getto dalla forma a perdere.

Il ciclo del processo è così articolato:

- formatura staffa inferiore
- formatura staffa superiore
- estrazione del modello
- posa dell'anima
- colata del metallo fuso
- estrazione del getto

Questo processo di fusione prevede un volume di produzione di piccole quantità con modelli in legno e formature a mano, mentre serie da 2000-3000 pezzi con modelli metallici e formatura metallica.

Le caratteristiche dei manufatti finali sono:

- ampia varietà di dimensioni e pesi (da 100 g a 100 t)
- spessori di parete elevati >3 mm
- scarsa finitura e precisione e necessita di lavorazioni successive [54]

Colata in conchiglia

Diversamente dal procedimento precedentemente descritto, la fusione in osso di seppia, anticamente si prestava alla formazione di manufatti che non necessitano ulteriori trattamenti secondari. E' un processo economico e relativamente rapido e permette di ottenere il modello finale.

Per osso di seppia si intendeva la conchiglia bianca interna al comune mollusco, che si modella intorno al corpo dell'animale, duro da una parte e abbastanza tenero dall'altra, così da ricevere l'impronta dell'oggetto da fondere.

[54] Marco Cavallaro, *Dispense del corso di Design for Manufacturing*, Facoltà di Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2012-2013. Ivi pag. 69

Oggi la forma della conchiglia è uno stampo metallico permanente con eventuali anime a perdere, il metallo fuso viene colato nello stampo, in seguito si solidifica e raffredda.

Gli stampi utilizzati possono essere costituiti in acciaio o in ghisa, con eventuali rivestimenti ceramici ed aperture manuali o automatiche. Le anime possono essere metalliche, composte da forme semplici, o in sabbia, forme complesse. Le caratteristiche principali del processo di fusione della colata in conchiglia sono:

- produzione di componenti di dimensioni medio-piccole
- spessori di parete > 3mm
- finitura superficiale elevate e tolleranze ristrette
- necessità di stampi (più costosi tra i modelli di fusione)
- tempo del ciclo ridotto
- produzione di migliaia di pezzi, fino a 20.000 - 30.000 pezzi se di piccole dimensioni [55]

Microfusione a cera persa

Il termine “microfusione a cera persa” è diventato quasi un’esclusiva del campo orafa: la riproduzione di oggetti di piccole dimensioni permette di ottenere centinaia di fusioni per volta; quindi il suo impiego è rivolto alla piccola e media produzione di oggetti finiti o semilavorati. Viene utilizzata per la realizzazione di componenti complessi geometricamente. Le fasi del processo si suddividono secondo lo schema seguente:

- Iniezione della cera all’interno dello stampo;
- I modelli sono assemblati a grappolo, collegati per mezzo dei canali di iniezione;
- Si ottiene poi un guscio ceramico refrattario, monolitico, attorno ai modelli in cera;
- In seguito all’essiccazione, la cera viene fatta evacuare così che il guscio ceramico presenti al suo interno delle cavità che riproducono in negativo l’esatta forma dei modelli in cera;
- Le forme, così ottenute, vengono poste in appositi forni per la cottura ad alta temperatura e riempite di metallo fuso;
- In seguito al raffreddamento, viene demolito il guscio ceramico, liberando i pezzi dal materiale refrattario;
- I pezzi vengono poi separati dai canali di colata a mezzo di troncatura con dischi abrasivi;
- Viene poi effettuata l’asportazione dei residui di materozza, di sbavature ed effettuata la finitura di ogni singolo particolare;
- Seguono trattamenti termici finali

[55] Marco Cavallaro, *Dispense del corso di Design for Manufacturing*, Facoltà di Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2012-2013. Ivi pag. 69

- In ultima analisi vengono effettuati i controlli dimensionali, visivi, strutturali, analitici, micrografici e radiografici che completano il ciclo produttivo. [58]

Pressofusione

Il metallo fuso viene iniettato ad alta pressione in uno stampo, il materiale riempie velocemente l'impronta dello stampo, una volta a contatto con le pareti inizia a raffreddarsi. La solidificazione del materiale produce un pezzo solido, che viene estratto dallo stampo. In ultima analisi verranno separati dai pressofusi le bave e i canali di alimentazione mediante tranciatura. Si distinguono due tipi di processi:

- *Pressofusione a camera fredda*: il metallo fuso è trasferito dal forno in una camera di compressione immediatamente prima dell'iniezione. Il vantaggio è la ridotta durata del contatto tra metallo e macchina con possibilità di trattare materiali a temperatura di fusione $>400^{\circ}\text{C}$. Gli svantaggi del processo è il tempo richiesto dalla colata del metallo fuso nella camera e lo sfido all'estremità della camera di compressione (biscotto).
- *Pressofusione a camera calda*: la camera di compressione è immersa nel metallo fuso contenuto in una camera riscaldata. Il vantaggio risiede nell'aver un processo semplice e rapido e una minima quantità di sfridi. Lo svantaggio è la maggiore usura delle pareti in acciaio della macchina, che limita l'utilizzo a leghe bassofondenti (Zn, Pb, Sn) o a bassa solubilità di ferro (Mg).

Incisione, taglio e traforo laser

Queste lavorazioni rappresentano l'evoluzione delle tradizionali tecniche omonime, che si avvalgono ora di tecnologie laser e di complessi sistemi a controllo numerico. Si possono effettuare solo su superfici piane, in quanto l'azione del fascio laser risulta efficace solo se proiettato perpendicolarmente ai piani da trattare. Le tecnologie sfruttano l'azione di un raggio laser, che asporta un sottile strato di materiale, ottenendo così lavori d'incisione grazie al movimento del fascio, regolato da un sistema ottico in grado di tradurre gli input da un modello bidimensionale disegnato su software. Potenziando l'azione del raggio è possibile ritagliare e traforare le lastre metalliche per creare forme e decori. Tali tecnologie riducono sensibilmente i tempi di lavorazione e l'impiego di manodopera specializzata. La qualità del lavoro finito è assicurata da sistemi a controllo numerico. [56]

[56] Jaione Aguirregabiria, *Tecnologie innovative di formatura e finitura di gioielli in titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2009-2010. Ivi pag. 50

Elettroformatura

L'elettroformatura è il processo di produzione o riproduzione di oggetti mediante il elettrodeposizione di metallo su mandrino successivamente separato dall'elettrodeposito, in modo da ottenere oggetti cavi. E' adatta per creare oggetti cavi dal volume consistente, oggetti che altrimenti risulterebbero troppo pesanti. Solo i recenti sviluppi tecnologici hanno conferito all'elettroformatura quelle caratteristiche di accuratezza e facilità di impiego, ponendola come valida alternativa nei casi in cui la conformazione dei pezzi renda difficoltosi e poco concorrenziali i metodi di formatura tradizionalmente adottati nel campo dell'oreficeria.

Come caratteristica distintiva possiede un' elevata precisione che consente di riprodurre dettagli della matrice con una risoluzione di 0,5 mm garantendo definizioni di immagine praticamente perfette. Possono essere quindi ricreate forme tridimensionali (e quindi immagini sia in positivo che in negativo) con conformazione geometrica e caratteristiche fisiche non ottenibili con le tecniche produttive tradizionali; la presenza di eventuali sottosquadri, fonte di notevoli difficoltà nella produzione degli oggetti con le tecniche di formatura tradizionali. Attraverso un processo galvanico di elettrolisi viene depositato uno strato di lega preziosa su una matrice prodotta con materiali economici, generalmente cere metallizzate o leghe metalliche bassofondenti.

Tali materiali vengono eliminati con un processo di corrosione chimicofisica che mantiene inalterato il metallo prezioso e rende cavo il suo interno. Gli oggetti e le parti così realizzati subiscono un successivo trattamento termico di ricottura e tempra che garantisce la resistenza meccanica del gioiello finito. L'elettroformatura consente di riprodurre i dettagli formali della matrice garantendone la riproduzione fedele. [57]

[57] Jaione Aguirregabiria, *Tecnologie innovative di formatura e finitura di gioielli in titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2009-2010. Ivi pag. 50

Tecnologie di finitura superficiale

Agemina

Questa tecnica permette di ottenere decorazioni su di una superficie metallica o di legno, mediante l'uso di solchi, precedentemente impressi a bulino sulla superficie del materiale, fili e lamine d'oro o d'argento sono battute ed inserite al loro interno. La superficie decorata viene poi trattata con abrasivi che levigano e appiattiscono le irregolarità e gli eccessi di metallo.

Cesellatura

Il cesello è lo strumento utilizzato per scolpire e decorare la superficie dei metalli preziosi, costituito da un'asta metallica alle cui estremità è piana e arrotondata. La cesellatura permette di plasmare i metalli, senza intaccare la superficie e senza asportare materiale. Durante il procedimento, il cesello viene battuto sul metallo da un apposito martelletto; la punta piatta dello strumento deforma la superficie producendo cavità e rientranze. Utilizzata generalmente per decorare, con motivi in bassorilievo, le superfici di un manufatto o per rifinire oggetti tridimensionali realizzati con la tecnica della microfusione. La resa finale permette di ottenere dettagli minuziosi e particolareggiati, che appaiono come scolpiti e plasmati nel metallo. [58]

Filigrana

Si tratta di una delle tecniche orafe più antiche, adatta per metalli preziosi, quali oro e argento, tramite cui vengono realizzate strutture composte da sottili fili del metallo prezioso selezionato, ottenute curvando o intrecciando i filamenti di metallo (oro, argento) e riunendoli nei punti di contatto con saldature. Generalmente protetto da un'intelaiatura di fili metallici più spessi, può essere a giorno o applicato su lamina. [59]

[58] Jaione Aguirregabiria, *Tecnologie innovative di formatura e finitura di gioielli in titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2009-2010. Ivi pag. 50

[59] Definizione di Filigrana, Dizionario Treccani, www.treccani.it

Granulazione

Consiste nel realizzare e saldare microscopiche sfere metalliche sulla superficie del gioiello così da creare motivi di linee e di contorni che si organizzano in soggetti figurati o astratti. Una volta realizzate, le piccole sfere d'oro, vengono disposte e saldate sul metallo. In un crogiuolo viene composta una miscela di polvere d'oro fino e polvere di carbone. Il composto viene poi scaldato con la fiamma per ottenere la fusione delle particelle auree che, grazie al carbone, rimangono separate assumendo forma sferica. In un secondo tempo queste sono disposte sulla superficie da ornare, seguendo minuziosi disegni curvilinei.

Incisione

Ci si avvale del bulino, uno strumento tagliente che scava il metallo, asportandone una parte della superficie tramite la battitura di un martelletto. Con l'incisione si ottengono decorazioni scavate sulle superfici, piane o curve, dei manufatti in metallo e dei gioielli, o si rifiniscono oggetti tridimensionali realizzati con la tecnica della microfusione.

Niello

Si utilizza per eseguire decorazioni su manufatti d'oro e, più di frequente, d'argento. Lavoro di oreficeria che consiste nel riempire i solchi di una incisione a bulino su lamina d'argento o d'oro con un composto nero (detto anch'esso niello) di rame rosso, argento fino, piombo, zolfo croceo e un po' di borace; adoperato dagli antichi come elemento decorativo nei lavori di ageminatura, e mai a sé stante, ebbe nel '400 una particolare diffusione in Italia, dove fu applicato, con notevoli risultati artistici, oltre che agli oggetti di culto, anche a quelli profani.

Smalto a gran fuoco

Permette di decorare le superfici dei metalli con uno strato vetroso policromo che viene cotto sul manufatto. Il materiale di base è costituito da una miscela di sostanze vetrose e sabbia di silice, arricchita da ossidi metallici, che fungono da coloranti, e altre sostanze chimiche che aumentano la durezza e la resistenza del decoro finito. L'impasto ottenuto viene steso, ancora umido, sulla superficie metallica dell'oggetto da decorare. Questo viene poi inserito in un forno di piccole dimensioni per cuocere la

miscela che, fondendosi, genera la smaltatura. La fase di cottura deve essere effettuata a temperatura controllata poiché, a seconda della miscela composta, si determinano variazioni che modificano il punto di fusione. Accade infatti che le diverse colorazioni dello smalto sullo stesso oggetto rendano necessari varipassaggi nel forno, a temperature gradualmente inferiori. Successive levigature e lucidature, effettuate con mole abrasive e spazzole rotanti, assicurano la massima brillantezza degli smalti. [21]

Trafofo

Trame traforate vengono prodotte su lastre metalliche. In primo luogo la lastra viene incisa con bulini che creano il disegno; ornamento organizzato in zone e settori circoscritti da un contorno inciso. Attraverso l'uso di un punteruolo si praticano aperture che forano la lastra in punti definiti così da delimitare le zone che devono essere traforate. Attraverso l'uso di una sottile lama di un seghetto ad arco, si taglia la lastra a partire dal foro generato in precedenza e si seguono i contorni incisi. Una volta effettuato il taglio, si limano i bordi disomogenei a causa della lama seghettata. In ultima fase avviene la lucidatura delle superfici traforate.

Sabbiatura

La sabbiatura è un procedimento meccanico con il quale si erode la parte più superficiale di un materiale (solitamente ossido, vernice, calcificazioni, un rivestimento galvanico o plastico, ecc.) tramite l'abrasione dovuta ad un getto di sabbia e aria direzionata al pezzo da trattare. Al termine dell'operazione il materiale sottostante allo strato rimosso risulta completamente scoperto.

Pallinatura

La pallinatura (chiamata anche shot-peening) consiste nel martellamento superficiale eseguito a freddo mediante un violento getto di pallini sferici di ghisa, acciaio, vetro o più raramente, ceramica. Tale trattamento, insomma, per quanto riguarda le modalità di esecuzione assomiglia alla sabbiatura, mentre per lo scopo che si prefigge è più simile alla rullatura, operando più sulla plasticità che sull'abrasione. I pezzi che si possono sottoporre al processo sono prevalentemente pezzi in acciaio, ma anche eccezionalmente pezzi in bronzo, ottone, titanio, alluminio e varie leghe.

Burattatura o vibrofinitura

La burattatura, o barilatura, o vibrofinitura, o più modernamente il “mass-metal finishing”, è un trattamento superficiale per il miglioramento delle superfici: per la sbavatura, per la levigatura e per rendere la superficie più uniforme. Viene condotta tramite inserti granulari di varie forme, dimensione e composizione (chiamati anche chips o media) posti insieme con i particolari da lavorare all'interno di appositi macchinari denominati buratti. In alcuni casi, viene aggiunta una soluzione liquida di un prodotto chimico per favorire il contatto tra il pezzo e i media, agendo da ammortizzatore, migliorando la lubrificazione o interagendo chimicamente in funzione delle sue caratteristiche. Per azione combinata di rotazione ed attrito, gli inserti granulari asportano le bave uniformando la superficie dei particolari secondo le specifiche desiderate.

Elettrolucidatura

È un processo galvanico applicabile agli acciai austenitici, martensitici, ferritici, oltre che a rame ed alluminio. Consiste in un passaggio di corrente continua fornita da un raddrizzatore in una miscela di acidi inorganici forti opportunamente inibiti, e consente un progressivo livellamento dei picchi di rugosità. La lucidatura elettrochimica prevede l'asportazione selettiva di materiale dalla superficie (di norma nell'ordine di 0,5-1 micron) attraverso il passaggio di corrente elettrica mentre il pezzo è immerso come polo anodico in una soluzione elettrolitica. Il trattamento di elettrolucidatura permette di separare il reticolo cristallino costituente il metallo atomo per atomo, con un attacco più rapido nelle aree ad alta densità di corrente (zone corrispondenti a microbave) ed un attacco più blando in quelle a bassa densità di corrente. Il risultato finale è una riduzione del profilo di rugosità ed una brillantatura della superficie. [60]

[60] Jaione Aguirregabiria, *Tecnologie innovative di formatura e finitura di gioielli in titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2009-2010. Ivi pag. 50

2.1.3 Metalli innovativi per il settore dei preziosi

L'analisi della realtà contemporanea legata al settore della gioielleria prevede l'utilizzo di metalli semi-preziosi per il gioiello-accessorio, il quale ha la funzione di raccontare e comunicare attraverso l'insieme dell'abbigliamento il carattere del consumatore che lo indossa. Poichè l'evoluzione progettuale si fonda sulla capacità di progettare una proposta innovativa, di separazione con ciò che il mercato già offre, il compito delle aziende è quello di conoscere ciò che la tradizione ha realizzato e mescolarlo con i contenuti innovativi materici e tecnologici appartenenti ai settori merceologici differenti.

Come nel design e nella moda, anche nella gioielleria si ricercano nuovi materiali per la produzione di manufatti tecnologicamente “alla moda”. In questo paragrafo verranno analizzati nel dettaglio metalli semi-preziosi, quali:

- Titanio
- Niobio
- Tantalio
- Zirconio

Sono detti metalli reattivi e possiedono la singolare capacità di sviluppare strati di superficie di uno spessore preciso e controllabile quando caricati da tensioni elettriche. Costituiscono una valida alternativa ai metalli legati alla tradizione dei preziosi, assumono colori che vanno dal bianco al grigio, al blu, al giallo ed al rosso, possiedono proprietà tecnologiche che li differenziano e possiedono alcune caratteristiche peculiari che li contraddistinguono: sono tutti soggetti ad ossidazione anodica tramite cui si ottengono delle colorazioni superficiali per interferenza, sono tutti anallergenici in quanto non reagiscono con i fluidi corporei e pertanto dispongono di proprietà che li rendono oggetto di interesse per il settore della gioielleria.

I metalli semipreziosi, poco noti o sconosciuti al grosso pubblico, hanno anche un sapore esotico che può essere opportunamente utilizzato per scopi promozionali del prodotto. I colori di questi strati di ossido risultano pertanto essere prevedibili, gestibili e permanenti.

Per la loro lavorabilità e altre qualità, in particolare Titanio e Niobio, sono interessanti per gli orefici. Infatti sviluppano film di ossido dallo spessore costante, specifico ed uniforme. Una volta formato lo strato di ossido superficiale risulta essere inerte e tende a rimanere invariato se non soggetto ad ulteriori tensioni elettriche.

Lo strato di ossido è estremamente sottile, nell'ordine di milionesimo di centimetro e anche meno. Ad occhio nudo non la si può vedere ma si possono osservare i risultati di questo strato che riflette la luce che l'attraversa e che da esso viene riflessa.

Il Titanio possiede un colore argento ed è caratterizzato da un alto rapporto tra leggerezza e resistenza meccanica, il Tantalio ha un colore grigio azzurro ed è duro e duttile, il Niobio o Columbio ha un colore azzurro ed è un metallo tenero, duttile, molto facile da lavorare e formare, infine lo Zirconio ha un colore bianco-grigio, duro e resistente alla corrosione.

Titanio

" Nell' immaginario collettivo e nel sentire comune, il titanio è legato per lo più ad un'idea di pesantezza e grandiosità. Sarà per le radici etimologiche che lo collegano ai Titani, i giganteschi figli della terra primordiale, ma titanico è un aggettivo che evoca - anche a voler tralasciare il mitico transatlantico inabissatosi nell'Oceano Atlantico nell'aprile 1912 - qualcosa di talmente grande da costituire di fatto una sfida all'ordine delle cose [...] L'arte orafa lo scopre relativamente tardi, e subito illumina alcune sue qualità precedentemente rimaste in ombra: la leggerezza, l'indefornabilità, la versatilità cromatica. Ciò che era o sembrava gigantesco scopre insomma, grazie all'arte del gioiello, la parte più minuscola e leggera di sé. Scopre, si potrebbe arrivare a dire, la propria costitutiva ambiguità ". [61]



Figura 2.9 Titanio

Proprietà	Valori
Prezzo *	7,5 - 9,07 €/g
Densità	4,54 g/cm ³
T. fusione	1672 °C
Modulo di Young	100 - 105 GPa
Limite elastico	205 MPa
Durezza	6 (scala di Mohs)

Tabella 2.6 Caratteristiche principali del Titanio

* Fonte: www. GoodFellow.com

[61] Silvana Anecchiarico, prefazione tratta da "Titani preziosi tra tecnologia e ornamento" a cura di Alba Cappellieri, 2010, Electa, Milano

Fonte: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/ferro-titanium>

* Fonte: www.GoodFellow.com

" Solo due metalli sono di per sè colorati: l'oro e il rame. Tutti gli altri, una sessantina, si presentano con tonalità più o meno chiare, tutte comprese tra il grigio e il bianco. Le cose non cambiano quando si va a considerare le leghe. Oltre a quelle ben note a base di rame - come gli ottoni o i bronzi - e a quelle a base di oro utilizzate in gioielleria, pochissime altre lo sono". [62]

Il titanio è un metallo dalle caratteristiche singolari, è per abbondanza il nono elemento presente sulla crosta terrestre e il quarto tra i metalli strutturali dopo alluminio, ferro, magnesio. Nonostante la scoperta del metallo risale alla fine del Settecento, il suo sviluppo da un punto di vista commerciale ha subito una diffusione più lenta, infatti bisognerà aspettare più di un secolo prima di poterlo usare in applicazioni commerciali a causa della tendenza del materiale a reagire con l'ossigeno e l'azoto presenti nell'atmosfera.

Possiede un colore argento ed è caratterizzato da un alto rapporto tra leggerezza e resistenza meccanica, viene inserito nell'intervallo compreso tra le leghe d alluminio e gli acciai: infatti possiede una resistenza meccanica pari a quella dell'acciaio ma risulta essere più leggero di quest' ultimo, vedi Tabella 2.5 e 2.6. E' un metallo duttile e possiede una bassa conduttività termica ed elettrica. Si differenzia dagli altri metalli per le caratteristiche legate alla leggerezza, l'inossidabilità, la modesta espansione termica, l'elevata resistenza meccanica e agli agenti atmosferici, l'amagneticità e la biocompatibilità. Un'altra caratteristica è la memoria di forma che si manifesta quando esso è in lega con il nichel, così da essere applicato in molteplici meccanismi in cui è richiesto il controllo automatico della temperatura. Possiede inoltre ottime proprietà acustiche. Il titanio e le sue leghe sono annoverati tra i metalli che non causano sensibilizzazione, le cui proprietà chimico-fisiche dell'ossido superficiale ostacolano la crescita di batteri e microrganismi. Proprietà importante dell'ossido di Titanio, TiO_2 , è la capacità di modulare la propria affinità con l'acqua a seconda di come la superficie su cui è applicato venga illuminata, conferendole proprietà autopulenti. [63]

La superficie del titanio è normalmente ricoperta da un film protettivo di biossido di titanio, TiO_2 , duro e uniforme di pochi nanometri di spessore. Si distingue per le proprietà di superficie, in particolare possiede eccezionale resistenza alla corrosione a causa dell'ossido che lo rende immune da corrosione in ambienti acidi, basici oltre che in condizioni atmosferiche. Si può verificare il caso in cui lo spessore dell'ossido raggiunga determinati valori da essere isolante rispetto al passaggio della corrente, in alcuni punti deboli si verificheranno rotture localizzate. Queste scariche elettriche provocano micro-fusioni locali con rimescolamento di elementi provenienti dall'ossido. La morfologia dell'ossido appare micro-porosa e la composizione dell'ossido superficiale perde la sua stechiometria e si arricchisce di elementi presenti nell'elettrolita. Selezionando il giusto elettrolita è possibile variare le proprietà dell'ossido da formare che può risultare essere arricchito di elementi quali calcio, fosforo e magnesio favorendo i processi osteointegrativi. [64]

[62] Pietro Pedefferri, *Disegni su Titanio, Colori su Titanio, Movimenti su Titanio*, Clup, Milano, 1981, 1982, 1984

[63] Barbara Del Curto, *Il Titanio e le sue proprietà* tratto da *Titani preziosi tra tecnologia e ornamento*, Electa, Milano, 2010

[64] Paola Garbagnoli, *Sviluppo di tecnologie industrializzabili per l'anodizzazione a disegno del titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2008-2009.

Il biossido di titanio possiede inoltre proprietà fotocatalitiche, ossia funge da catalizzatore attivato dall'assorbimento della luce. Le reazioni da esso catalizzate sono reazioni di ossidazione di sostanze inquinanti presenti nell'atmosfera, degradate rapidamente, trasformate in sostanze inerti evitando l'accumulo. Questo tipo di reazioni si manifestano solo in presenza di ossido cristallino, diversamente gli ossidi sviluppati per via anodica sono amorfi. E' possibile effettuare l'anodizzazione del titanio ad elevati voltaggi, utilizzando come elettrolita acidi come l'acido solforico, generando la crescita di uno strato di ossido parzialmente cristallino e conferendo all'ossido proprietà fotocatalitiche. [65]

E' possibile accrescere il film superficiale attraverso il processo di ossidazione anodica. Di seguito viene fornita una breve descrizione del processo:

- Il metallo da ossidare, anodo di cui bisogna accrescere il film di ossido, viene collegato elettricamente ad un catodo di metallo dalle buone qualità di conduzione elettronica e inerte chimicamente alle condizioni che si creano nella soluzione elettrolitica, deve avere inoltre una superficie esterna maggiore rispetto all'anodo così da creare all'interno della cella una distribuzione uniforme delle linee di flusso della corrente;
- Entrambi sono immersi in una soluzione elettrolitica, sono collegati ad un generatore di corrente continua, in seguito alla chiusura del circuito, si genera un ispessimento della superficie di TiO_2 trasparente, che però verrà percepita dall'occhio umano con una colorazione caratteristica a seconda dei diversi potenziali di anodizzazione applicati.
- Le colorazioni caratteristiche e i giochi di colore che l'occhio umano percepisce dipendono dal fenomeno d'interferenza, in grado di creare una vasta gamma di effetti possibili sulla superficie del metallo. [66]

Il titanio si trova sia allo stato commercialmente puro (MCP), da grado 1 a grado 4, è possibile trovarlo anche in lega con altri elementi (da grado 5 a grado 34), così da aumentare la resistenza meccanica. La lega grado 5, Ti_6Al_4V (titanio, alluminio, vanadio) è quella più conosciuta e usata attualmente.

Caratteristiche principali

- leggerezza
- alta resistenza meccanica
- durabilità senza necessità di manutenzione

[65] Alberto Cigada, Enrico Sandrini, *Trattamenti di anodizzazione del titanio*, materiale informativo Alu build S.r.l

[66] Barbara Del Curto, *Nanotecnologie e materiali funzionanti. Strumenti per una nuova progettualità*, Epitesto, Milano, 2008

- resistenza a corrosione
- amagneticità
- biocompatibilità
- tenacità
- espansione termica moderata
- resistenza all'infragilimento a basse temperature
- possibilità di formatura per fusione e colata
- possibilità di formatura per metallurgia delle polveri
- saldabilità
- ottime proprietà acustiche
- versatilità di colorazione per interferenza con necessità di pretrattamenti

Niobio

"Il Niobio, ancora chiamato Colombio negli Stati Uniti, è l'elemento numero 41 e in natura si trova spesso sotto forma combinata con il tantalio(...) viene classificato come metallo refrattario data l'alta temperatura di fusione, è stato usato inizialmente per applicazioni ad alta temperatura, oggi, grazie all'elevata densità, alla grande resistenza agli agenti chimici e alla durezza dei carburi, viene usato in molti altri campi d'applicazione. E' un metallo duttile, grigio, lucente, che assume una sfumatura bluastra quando rimane esposto all'aria a temperatura ambiente per tempi prolungati". [67]



Figura 2.10 Niobio

Proprietà	Valori
Prezzo *	13,76 €/g
Densità **	8,57 g/cm ³
T. fusione	2470 °C
Modulo di Young	105 GPa
Limite elastico	75 - 95 MPa
Durezza	6.5 (scala di Mohs)

Tabella 2.7 Caratteristiche principali del Niobio

* Fonte: www.GoodFellow.com

[67] Sandro Monteforte, *Il Niobio. Metallurgia dei Metalli non Ferrosi*, Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Trento, A.A. 2004/2005

* Fonte: www.GoodFellow.com

** Fonte: Chiranjib Kumar Gupta, *Chemical Metallurgy*, Wiley-Vch, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003

Nel 1801 il Niobio viene isolato dal chimico inglese C.Hatchett, poi battezzato da John Winthrop, primo governatore del Connecticut, Colombio, il metallo in onore a Cristoforo Colombo. Nel 1802 è scoperto dal chimico svedese A.G.Ekeberg, il tantalio; la prossimità chimica del tantalio e del niobio hanno mantenuto a lungo una confusione, tanto da indurre il chimico W.H.Wollaston a sostenere che si trattasse dello stesso elemento. Nel 1844 è H.Rose che, mentre studiava le tantaliti e le colombiti, ritorna con successo ad isolare il niobio e il tantalio e a distinguere così i due elementi. Dato che Rose non era al corrente del precedente lavoro di Hatchett, diede all'elemento il nuovo nome di niobio in onore della figlia del re Tantalo, personaggio della mitologia greca. Nonostante la decisione nel 1948 dell'Unione internazionale di chimica pura ed applicata (IUPAC), che raccomandò l'impiego della denominazione niobio (Nb), la parola colombio (Cb) è ancora a volte utilizzata dagli esperti di metallurgia e nell'industria americana. Bisognerà attendere gli anni '50 e la corsa verso lo spazio per aumentare l'interesse nei confronti di questo metallo, grazie alle sue caratteristiche di metallo refrattario leggero. Sono infatti prodotte le prime superleghe per applicazioni aerospaziali. È un metallo polivalente e forma ossidi stabili come pentossido di niobio, biossido di niobio, e ossido di niobio. Il pentossido di Niobio è la materia prima per la produzione di niobio propriamente detto, esistono due leghe a base di niobio:

- la lega Niobio-Nichel, utilizzata come lega madre per l'elaborazione di superleghe sotto vuoto;
- la lega Niobio-Titanio, utilizzata come lega superconduttrice

È un metallo reattivo, se esposto all'aria forma un ossido estremamente stabile che migliora la sua resistenza alla corrosione, viene rapidamente disciolto dall'acido fluoridrico e dall'acido nitrico, al di sopra dei 200 °C reagisce con il cloro e con il boro. Possiede delle proprietà chimiche molto simili a quelle del Tantalio, viene estratto dalla niobite e viene principalmente impiegato nella produzione di leghe metalliche speciali ed in saldature ad elevata resistenza. Tende a formare truciolo, a causa del suo basso indice d'incrudimento, può essere formato e stampato pur facendo attenzione ad una corretta lubrificazione in quanto tende ad incendiarsi. Il metodo più efficace di saldatura è la saldatura Tig, facendo molta attenzione nel ricoprire di gas inerte la faccia soggetta a saldatura e rispettivamente la faccia opposta.

Viene utilizzato in primo luogo per la deposizione di film antiriflesso per applicazioni che vanno dai vetri per l'architettura, alle lenti e ai filtri. In particolare la proprietà che lo rende interessante anche nel campo della gioielleria è la capacità di possedere colori durevoli, permanenti nel tempo e iridescenti. Il processo di ottenimento di questi colori si ottiene anodizzando selettivamente la superficie del metallo così come per il titanio. Infatti maggiore è la tensione di anodizzazione, più elevato sarà lo spessore dell'ossido costituitosi. Lo strato di ossido trasparente che si forma ha un indice di rifrazione elevato e quando viene colpito dalla luce, dipendentemente dal suo spessore, produce per interferenza una vasta gamma di colori.

Questi variano dai colori più brillanti come il fucsia e il porpora a colori più tenui come il verde e il turchese. La differenza tra i risultati delle colorazioni tra niobio e titanio risiede nella necessità per il titanio di un pretrattamento con acido fluoridrico o acido nitrico, prima di ottenere dei buoni risultati di colorazione; pretrattamento non necessario per il niobio, il quale può subire direttamente colorazioni per interferenza. Inoltre viene usato anche per la produzione di diamanti sintetici. [68]

In relazione ai due secoli che lo separa dalla scoperta, è un metallo nuovo, è apparso nel quotidiano soltanto da un trentennio, offre prospettive importanti e tecnologicamente stimolanti, quali: i superconduttori, le superleghe, la microelettronica, l'optoelettronica e la gioielleria.

Caratteristiche principali:

- bassa densità (rispetto a tutti i metalli refrattari)
- alto punto di fusione
- ottima resistenza chimica agli acidi concentrati e metalli alcalini liquidi
- buona malleabilità
- biocompatibilità
- saldabilità
- versatilità di colorazione per interferenza senza necessità di pretrattamenti

Tantalio

Il tantalio è un elemento relativamente raro, non si trova mai libero in natura, ma sottoforma di composti corrispondenti. È un metallo grigio-bianco, lucente, malleabile, duttile e molto duro. È due volte più pesante dell'acciaio e quattro volte più pesante del titanio. L'aria e l'acqua alla temperatura ordinaria non lo attaccano sensibilmente.

Si trova in natura associato al Niobio in diversi minerali. Occupa il 47° posto per abbondanza sulla crosta terrestre, in percentuale pari al $2,9 \cdot 10^{-4}$. I minerali più importanti sono i tantalocolumbati di manganese e ferro, che a seconda della predominante presenza di niobio o tantalio, prendono il nome di Niobite (per gli americani Columbite) o di Tantalite, (FeTa_2O_6). La tantalite è prodotta principalmente in Australia dell'ovest, in Brasile, in Nigeria e nello Zaire, nella quale si trova combinata con il niobio, dal quale viene separata utilizzando opportuni solventi (metil isobutilchetone) o per cristallizzazioni selettive. Scaldato all'aria comincia ad ossidarsi sopra i 100°C e a temperatura più elevata brucia. Sopra i 250°C assorbe idrogeno in notevoli quantità diventando più chiaro, cristallino e fragile. [69]

[68] Sandro Monteforte, *Il Niobio. Metallurgia dei Metalli non Ferrosi*, Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Trento, A.A. 2004/2005. Ivi pag. 85

[69] G. Vittorio Villavecchia G. Eigenmann, *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata*, Volume 7, Hoepli, Milano, 1977

Esistono due leghe del tantalio che sono particolarmente adatte per applicazioni specifiche:

97% Tantalio; 2.5% Tungsteno

Questa lega è utile in applicazioni in cui la resistenza alle alte temperatura del metallo puro è insufficiente. Possiede un'alta resistenza della corrosione e buona lavorabilità. Ha inoltre una resistenza meccanica più alta rispetto a quella che il tantalio puro può offrire. Infatti, rispetto al metallo puro la resistenza a trazione è maggiore del 40% fino a 1600°C, mentre l'allungamento a rottura rimane pressoché lo stesso. Viene utilizzata per la costruzione di scambiatori di calore.



Figura 2.11 Tantalio

Proprietà	Valori
Prezzo*	19,5 €/g
Densità	16,6 g/cm ³
T. fusione	3020 °C
Modulo di Young	175 - 190 GPa
Limite elastico	345 - 1060 MPa
Durezza	6.5 (scala di Mohs)

Tabella 2.8 Caratteristiche principali del Tantalio

* Fonte: www.GoodFellow.com

90% Tantalio; 10% Tungsteno

Questa lega può essere utilizzata nelle applicazioni a temperatura elevata fino a 4500°F (pari a 2482.2 °C) e possiede alta resistenza in ambienti corrosivi. Ha approssimativamente due volte la resistenza a trazione del tantalio puro, tuttavia mantiene la stessa resistenza alla corrosione e duttilità. A differenza del metallo puro e della lega col 2,5% di tungsteno non è disponibile in molte forme. Inoltre, il suo costo è nettamente superiore rispetto alla lega prima descritta.

Le principali proprietà fisiche del tantalio che ne determinano la sua utilità in molte applicazioni sono le seguenti:

- *Resistenza alla corrosione*
E' quasi completamente immune dall'attacco di acidi.
Si comporta come il vetro nella resistenza agli acidi ed è inoltre resistente all'attacco di molti metalli liquidi come: Li (sotto i 1000°C), ThMg (sotto i 850°C), U (sotto i 1400°C), Zn (sotto i 450°C), Pb (sotto i 850°C), Bi (sotto i 500°C) e Hg (sotto i 600°C)
- *Buona conducibilità termica*
Conduce il calore più delle leghe del nichel e degli acciai inossidabili. Ecco perché uno scambiatore di calore al tantalio trasporta flussi di calore in maniera continua senza comportare alcun tempo morto.
- *Alto Punto di fusione*
3020 °C è il punto di fusione del tantalio che viene superato solamente dal tungsteno (3410.0°C) e dal renio (3167 °C).
- *Caratteristiche superiori di "Gettering"*
Il tantalio assorbe molto bene i gas ed i vapori circostanti a temperature elevate. I fabbricatori di valvole hanno riconosciuto la capacità del metallo di mantenere l'alto vuoto all'interno delle valvole.
- *Duro, durevole e duttile*
Il tantalio supera per duttilità, lavorabilità e nella saldabilità la maggior parte degli altri metalli refrattari.

Nonostante sia un metallo molto elettropositivo, è quasi immune all'attacco chimico a temperature al di sotto dei 150 °C. Il tantalio è virtualmente resistente alla corrosione grazie a una pellicola di ossido che si forma sulla superficie. È amagnetico, resistente al calore e alla corrosione, isolante e può contenere cariche elettriche. Quest'ultima proprietà è quella che rende il tantalio così importante, gli isolanti che possono contenere cariche elettriche sono chiamati dielettrici.

Al di sopra di circa 150 °C è attaccato dall'acido solforico concentrato e da altri acidi, dalle soluzioni alcaline concentrate e dagli alcali fusi, mentre a temperature ancora più elevate reagisce facilmente con l'ossigeno e con gli alogeni. Nonostante il suo alto costo, il tantalio metallico ha impieghi in alcune leghe speciali resistenti alle alte temperature (per esempio la lega con il 10% di tungsteno), allo stato puro nell'industria chimica per rivestimenti di forni e scambiatori di calore che devono operare in ambiente corrosivo acido, nella fabbricazione di condensatori elettrolitici e per applicazioni biomediche (fili per suture, viti e piastre ossee). Composti del tantalio hanno importanti applicazioni in elettronica. [70]

Viene usato per dispositivi elettronici, i vetri resistenti al calore e i convertitori catalitici dei veicoli. Questi materiali sono la parte essenziale dei condensatori, i componenti fondamentali di tutti i circuiti elettronici che possiamo trovare nei computer o in tutti i dispositivi mobili di comunicazione. viene utilizzato nel settore medico per l'elevata resistenza alla corrosione [71]

Zirconio

Lo zirconio, il cui nome deriva dal minerale zircone, fu evidenziato come nuovo elemento nel 1787 da M.H. Klaproth, ma solo nel 1824 fu preparato allo stato elementare, molto impuro, da J.J. Berzelius. Successivamente (a partire dal 1914) furono messi a punto metodi di preparazione del metallo pressoché puro (contenente impurezze di afnio); a partire dagli anni '40 divenne infine possibile la preparazione di zirconio esente da afnio. Lo zirconio è un metallo molto forte, malleabile, duttile, di colore argento-grigio brillante. Le relative proprietà chimiche e fisiche sono simili a quelle del titanio, l'elemento sopra di esso nel gruppo IVb della tavola periodica.

In natura, non si trova libero, ma in composti corrispondenti al suo stato di ossidazione +4, lo zirconio è un elemento relativamente abbondante (anche se raramente concentrato), che costituisce lo 0,015-0,020% della crosta terrestre. Il suo minerale principale è lo zircone $ZrSiO_4$, presente in depositi sabbiosi.

[70] Andrea Gatto Maria Elena Pacchioni, *Il Nuovo produzione metalmeccanica*, Cappelli Editore, Padova
 [71] G. Vittorio Villavecchia G. Eigenmann, *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata*, Volume 7, Hoepli, Milano, 1977. Ivi pag. 87

È estremamente resistente al calore ed alla corrosione. È più leggero dell'acciaio con una durezza comparabile a quella del rame. Quando è finemente diviso tende ad infiammarsi spontaneamente in aria se viene esposto ad alte temperature. Lo zirconio non si dissolve in acidi e alcali. È un buon conduttore di calore ed elettricità, ha un'elevata temperatura di fusione pari a circa 1850°C.

Lo zirconio forma composti sia inorganici sia organici corrispondenti agli stati di ossidazione 0, +1, +2, +3, +4, quest'ultimo è il più stabile ed importante. Mentre il diossido di zirconio, ZrO_2 , costituisce in natura il minerale baddeleyte. Dato il suo elevato punto di fusione e le sue buone proprietà meccaniche, trova utilizzo nelle industrie del vetro e della ceramica come materiale abrasivo e refrattario; è inoltre impiegato per la preparazione di ossidi misti (detti zirconati), utilizzati per le loro proprietà piro e piezoelettriche e di conducibilità elettrolitica a elevata temperatura. È anche sfruttato per la produzione di gemme sintetiche aventi proprietà ottiche simili a quelle del diamante.

Il silicato, $ZrSiO_4$, è il più importante composto dello zirconio, costituendo tra l'altro lo zirconio; viene largamente utilizzato come pigmento ceramico (p.e. in campo sanitario), come refrattario per forni nell'industria del vetro e dell'acciaio, come abrasivo, e per la preparazione dello zirconio metallico e di suoi composti.



Figura 2.12 Zirconio

Proprietà	Valori
Prezzo*	9,89 €/g
Densità	6,51 g/cm ³
T. fusione	1855 °C
Modulo di Young	96- 102 GPa
Limite elastico	135 - 310 MPa
Durezza	5 (scala Mohs)

Tabella 2.9 Caratteristiche principali dello Zirconio

* Fonte: www.GoodFellow.com

2.1.4 Tecnologie innovative

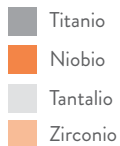
In questo paragrafo vengono analizzate le tecnologie innovative per la realizzazione di gioielli in metalli semi-preziosi. E' necessario effettuare una distinzione tra le tecnologie di formatura e finitura superficiale e tipo di colorazione relative ai materiali innovativi per applicazioni legate al settore della gioielleria.

In particolare le tecnologie di formatura individuate si dividono in:

- DM (Direct Manufacturing)
- Stereolitografia
- Stampaggio a caldo
- MIM (Metal injection molding)
- Taglio laser
- Microfusione

Diversamente, le tecnologie di finitura superficiale si dividono in:

- Sabbiatura
- Pallinatura
- Burattatura
- Elettrolucidatura



TECNOLOGIE DI FORMATURA

1. DM (Direct Manufacturing)
2. Stereolitografia
3. Stampaggio a caldo
4. MIM (Metal injection molding)
5. Taglio laser
6. Microfusione

TECNOLOGIE DI FINITURA
SUPERFICIALE

7. Sabbiatura
8. Pallinatura
9. Burattatura o vibrofinitura
10. Elettrolucidatura

COLORAZIONE

11. Ossidazione anodica
12. Anodic Spark deposition
13. PVD (Physical vapour deposition)

MATERIALI

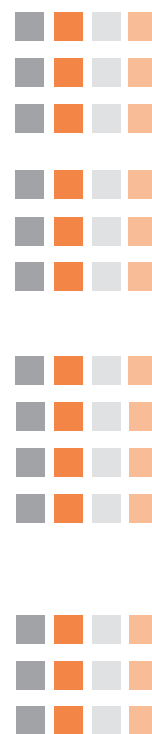


Grafico 2.2 Tecnologie di formatura e finitura associate ai metalli innovativi impiegati per il settore della gioielleria

Tecnologie di formatura

DM (Direct Manufacturing)

Sono tecnologie di formatura innovative tramite cui è possibile realizzare pezzi tridimensionali a partire da qualsiasi forma a partire da polveri metalliche saldate tra loro strato per strato, utilizzando apposite sorgenti d'energia (laser o electron beam) seguendo il disegno CAD dell'oggetto. Queste tecniche consentono di ottenere prodotti massivi ad elevata densità, con caratteristiche metallurgiche identiche a quelle dei particolari realizzabili con i processi di produzione tradizionali. Non richiedono la creazione di stampi, sono particolarmente adatte per la produzione di pezzi singoli o di piccole serie. La possibilità di realizzare pezzi di qualsiasi forma (anche cavi, con vuoti interni e sottosquadra) rendono queste tecnologie vantaggiose (e a volte insostituibili) anche per produzioni per grandi volumi di produzione. [72]

Microfusione

E' una tecnologia che permette la modellazione di un metallo allo stato fuso costringendolo a solidificare entro una cavità appositamente creata in materiale refrattario. Ideale per la produzione di pezzi di piccole dimensioni per volumi di produzione in serie piccoli/medi di oggetti finiti o manufatti da assemblare.

Tecnologia adatta per la realizzazione di prodotti di gioielleria e odontotecnici per la produzione di oggetti in metallo e leghe con temperatura di fusione inferiore a 1300 °C. La microfusione del Titanio e degli altri metalli semi-preziosi richiede degli accorgimenti a causa degli elevati punti di fusione, nel caso del Ti, ad esempio 1700°C, e della reattività con l'ossigeno.

- A partire dal file parametrico o modello fisico tramite stereolitografia si realizza il modello in cera e si crea uno stampo in gomma;
- Sfruttando la tecnologia di prototipazione rapida di modelli in cera è possibile produrre pezzi personalizzati;
- Si procede alla creazione di canali di alimentazione, alla deposizione del materiale refrattario sul modello in cera e alla sua cottura.
- Come ultimo step, si ha la fusione del metallo semi-prezioso in atmosfera inerte e alla successiva colata nello stampo refrattario posto sotto vuoto.
- Una volta raffreddato il metallo, bisognerà eliminare i sostegni e rifinire la superficie del pezzo.

[72] Barbara Del Curto, *La filiera della produzione di gioielli in Titanio tratto da Titani preziosi tra tecnologia e ornamento*, Electa, Milano, 2010

Stereolitografia (SLA)

La stereolitografia si basa sulla fotopolimerizzazione di resine acriliche o epossidiche allo stato liquido mediante laser. Lo spessore degli strati varia da 0,05 a 0,15 mm. Si ottiene una buona finitura, buona precisione e finezza di dettagli. I pezzi ottenuti possono essere trasparenti. Ci possono essere delle varietà nei materiali e nelle modalità di costruzione. Per ridurre il tempo di costruzione il laser polimerizza solo i contorni esterni delle superfici e li collega con una struttura a nido d'ape. Il pezzo viene poi esposto a raggi UV mediante apposite lampade in modo da completare la polimerizzazione. La stereolitografia è la più diffusa nel settore dell'oreficeria, poiché consente di ottenere una costante verifica in fase progettuale, riducendo sensibilmente i tempi, oltre a trovare immediata applicazione nelle tecniche di microfusione a cera persa: i modelli in cera si producono direttamente tramite la SLA.

Stampaggio a caldo

Si tratta di una tecnologia di deformazione plastica ad alta temperatura per un semilavorato metallico. La deformazione si verifica tramite l'utilizzo di stampi appositi, il materiale riscaldato e rammollito, viene compresso contro lo stampo, così da conferirgli una forma desiderata. Nel progettare lo stampo bisogna considerare la facilità di estrazione con cui deve essere estratto il pezzo. I due mezzi stampi vengono applicati alla mazza e all'incudine, pistoni della macchina. Processo adatto solo per grandi lotti di produzione, a causa del costo elevato degli stampi realizzati in materiali duri e molto costosi. Adatto per la realizzazione di forme piene e semplici senza la presenza di sottosquadra con spessori che possono variare dai 2 ai 100 mm.

MIM (Metal injection molding)

Il MIM consente di ottenere oggetti in metallo mediante l'utilizzo di stampi e di estrusori simili a quelli utilizzati per materiali polimerici. Il metallo viene iniettato sotto forma di polvere con l'aggiunta di un legante polimerico, una volta aperto lo stampo si ottiene l'oggetto "al verde", ovvero una massa di polvere stampata tenuta insieme dal legante polimerico con resistenza meccanica pari a zero. Il pezzo estremamente delicato, viene cotto, per ben due cicli: il primo per rimuovere il legante polimerico, il secondo per ottenere la sinterizzazione finale del componente e ottenere la compattezza finale del componente con densità di poco inferiore a quella del fuso. Lo stampo da realizzare per questa tecnologia è meno costoso rispetto a quello dello stampaggio a caldo, permette di ottenere forme complesse pari in complessità a quelle ricavate dallo stampaggio ad iniezione di materie plastiche.

Taglio laser

Tecnologia comune e diffusa che utilizza laser di potenza. Rappresenta l'evoluzione della tradizionale tecnica omonima ma che utilizza un laser e un sistema a controllo numerico. L'energia applicata al materiale viene assorbita nella zona in cui il fascio laser è focalizzato, trasformandola in calore così da provocare localmente un rapido aumento di temperatura del pezzo. La fusione e/o vaporizzazione della zona di interazione determinano la formazione di un foro che può essere cieco o passante. Questo processo è predominante nell'industria manifatturiera, consentendo l'ottenimento di forme piane dalle geometrie più diversificate a partire da fogli di lamiera piana.

Tecnologie di finitura superficiale

Per sabbatura, pallinatura, burattatura ed elettrolucidatura vedi paragrafo 2.1.2, pag. 77-78.

2.1.5 Proprietà dei metalli a confronto

Di seguito, nelle Tabelle 2.10 e 2.11 vengono elencate le proprietà principali dei metalli tradizionali per il settore della gioielleria, quali oro, argento, platino, bronzo e acciaio inox AISI 316L e i metalli innovativi, quali titanio, niobio, tantalio e zirconio. È possibile effettuare un paragone tra i diversi metalli presi in analisi in termini di proprietà caratteristiche.

Proprietà	Oro	Argento	Platino	Bronzo	Acciaio AISI 316L
Prezzo (€/g)	33,96 *	0,46 *	41,8 *	0,005 **	2,52 ***
Densità (g/cm ³)	19,32	10,49	21,45	8,8	8
T. fusione (°C)	1064	962	1768	880-1020	1435
Durezza (Scala di Mohs)	2,5	2,5	3,5	3	5,5 - 6

Tabella 2.10 Caratteristiche principali dell' Oro, Argento, Platino, Bronzo e Acciaio Inox AISI 316L

Proprietà	Titanio	Niobio	Tantalio	Zirconio
Prezzo (€/g) ****	7,5 - 9,07	13,76	19,5	9,89
Densità (g/cm ³)	4,54	8,57	16,6	6,51
T. fusione (°C)	1672	2470	3020	1855
Modulo di Young (GPa)	100 - 105	105	175 - 190	96 - 102
Limite elastico (Mpa)	205	75 - 95	345 - 1060	135 - 310
Durezza (Scala di Mohs)	6	6,5	6,5	5

Tabella 2.11 Caratteristiche principali del Titanio, Niobio, Tantalio e Zirconio

* Fonte: [www.ilsale24ore.com/finanza e mercati/materie-primarie](http://www.ilsale24ore.com/finanza_e_mercati/materie-primarie) aggiornamento del 15 Giugno 2015

** Fonte: www.lme.com (London metal exchange) aggiornamento del 12 Giugno 2015

*** Fonte: www.fastop.it - Torneria meccanica di precisione aggiornamento del 15 Giugno 2015

**** Fonte: www.GoodFellow.com aggiornamento del 15 Giugno 2015

2.2 Gioielli contemporanei tra design, materiali e tecnologie

In questo paragrafo vengono individuati e suddivisi i gioielli contemporanei in categorie materiche. Dall'oro, all'argento e al platino, fino al bronzo e all'acciaio per quanto riguarda la componente più tradizionale di intendere il gioiello, si passa, poi, a gioielli in Titanio, Niobio, Tantalio e Zirconio per la visione più innovativa.

Per ogni reziioso è stata individuata la categoria materica, il designer e/o i brand caratteristici, inoltre è stata fornita una descrizione del prodotto-gioiello.

2.2.1 Stato dell'arte dei gioielli tra design e metalli tradizionali

Di seguito, nella Tabella 2.11, vengono elencati i preziosi in oro che sono stati presi in analisi nel seguente paragrafo. A seguire, nelle Tabelle 2.12, 2.13, 1.14 e 2.15 sono elencate le caratteristiche di preziosi in Argento, Platino, Bronzo e Acciaio AISI 316 .

Materiale	Categoria	Designer/ Brand	Nome	Anno
Oro	Metalli preziosi	Damiani	Gaia	2005
		Chimento	Double	2006
		Bulgari	B.zero 1	2001
		M.Bonoli - M.Cielo	A	2001
		M.Bonoli - M.Cielo	Armadillo	2001
		Gabriele De Vecchi	Bloom	2000

Tabella 2.12 Stato dell'arte di gioielli in Oro

Gaia, 2005

Materiale: Oro

Designer/ Brand: Damiani



Anello con elementi solidi realizzati in microfusione d'oro, sciolti, trattenuti da anelli laterali che ne consentono la rotazione a 360 gradi. Caratteristica peculiare è l'assemblaggio personalizzabile del manufatto: il numero degli elementi non varia, cambiano invece le proporzioni dell'anello e il modo di indossarlo, lasciando la libertà al consumatore di scegliere la maniera di indossarlo.

Double, 2006

Materiale: Oro

Designer/ Brand: Chimento

Tutti i gioielli della collezione "Double" sono formati da maglie composte da elementi rettangolari di sezione quadrata. I componenti sono realizzati in microfusione di oro giallo e concatenati da perni in oro bianco. Chiusura per mezzo di clip d'oro giallo. Finiture rodiate sulla superficie esterna



Figura 2.13 Anello *Gaia*, Damiani

Figura 2.14 bracciale *Double*, Chimento

B.Zero 1, 2001

Materiale: Oro

Designer/ Brand: Bulgari

Anello in oro giallo a fascia costituito da un corpo flessibile a volute in "tuboglass" alle cui estremità vengono fissate due ghiera circolari da supporto dell'insieme.



A, 2001

Materiale: Oro

Designer: M. Bonoli, M. Cielo

Bracciale in oro bianco rodato realizzato attraverso la tranciatura e la calandratura di lastre d'oro. Costituito dalla successione di elementi degradanti, presenta una fodera interna in oro bianco.



Figura 2.15 Anelli *B.Zero 1*, Bulgari

Figura 2.16 Bracciale *A*, M.Bonoli, M.Cielo

Armadillo, 2001

Materiale: Oro, Diamanti

Designer: M. Bonoli, M. Cielo

Anello simmetrico costituito in oro bianco/blu 750/1000 composto da una fascia degradè in lastra d'oro microfusa cosparsa di diamanti ct. 4,21 LJWA003. Su questa è imperniato un sistema di cerniere basculanti a molla che mantengono aperte due valve mobili telescopiche costituite in elementi in lastra d'oro blu realizzato per tranciatura e calandratura. Oggetto cinetico

in grado di modificare la geometria a seconda dei movimenti effettuati dalla mano così da mantenere un'interazione con il manufatto. Esiste inoltre in diverse versioni di colorazione

*Bloom, 2000*

Materiale: Oro, Diamanti

Designer: Gabriele de Vecchi

Anello in oro bianco rodiato, di forma ellittica realizzato con la tecnica della microfusione. La particolarità del prodotto è la scomposizione dei diversi piani ellittici di cui è composto, così da mostrare i diamanti di cui è composto tramite configurazioni sempre diverse. Il gioiello si muove seguendo il gesto della mano e mostrando sempre nuove configurazioni e giochi di luce. Segnalato per l'edizione "Compasso d'Oro" del 2001

Figura 2.17 Anello *Armadillo*, M.Bonoli, M.CieloFigura 2.18 Anello *Bloom*, Gabriele De Vecchi

	Categoria	Designer/ Brand	Nome	Anno
Argento	Metalli preziosi	Marco Zito	Triplo	2013
		Antonia Astor	Dalla periferia al centro	2013
		Federico Angi	Bottone a pressione	2013
		Lella e Massimo Vignelli	Senzafine	1992
		Lella Valle Vignelli	Seicento	2003

Tabella 2.13 Stato dell'arte di gioielli in Argento

Triplo, 2013

Materiale: Argento

Designer: Marco Zito

Brand: Micro Valle

Un anello, tre taglie, tre modi diversi d'indossarlo. Tre fori di diversa dimensione, un gioco per alternare la posizione tra le dita o per trovare la propria giusta taglia. Forme morbide naturali al tatto, ottenute per sottrazione di volumi organici. Una piccola architettura a portata di mano.

Progetto realizzato per la mostra "Il Design Italiano Incontra Il Gioiello" a cura di Alba CapPELLARI e Marco Romanelli.

Dimensioni
ø 40 x h 25 mm



Dalla periferia al centro, 2013

Materiale: Argento

Designer: Antonia Astori

Spilla

Argento e topazio
per Lovato Eugenio



Bottone a pressione, 2013

Materiale: Argento

Designer: Federico Angi

Collana, orecchini e anello
Argento e finiture galvaniche
per Eurosilver



Figura 2.19 Sx, Anello Triplo, M. Zito, Micro Valle

Figura 2.20 Spilla *Dalla periferia al centro*, A. Astori

Figura 2.21 Collezione *Bottone a pressione*, F. Angi

Senzafine, 1992

Materiale: Argento

Designer: Lella e Massimo
Vignelli



Seicento, 2003

Materiale: Argento

Designer: Lella Valle Vignelli

Collana per San Lorenzo



Figura 2.22 Collana *Senzafine*, Lella e Massimo Vignelli

Figura 2.23 Collana *Seicento*, Lella Valle Vignelli

Figura 2.24 Fede nuziale, Eternal Platinum Collection, S. Asti

	Categoria	Designer/ Brand	Nome	Anno
Bronzo	Metalli preziosi	Sergio Asti	Fede	2008
		Antonia Astori	Fede	2008
		Antonio Citterio	Fede	2008

Tabella 2.14 Stato dell'arte di gioielli in Platino

Fede, 2008
Eternal Platinum Collection

Materiale: Platino
 Designer: Sergio Asti

Fede creata sul concetto dell'interpretazione dell'amore. Una fede in platino dal movimento ondulato interrotta da una linea a zig-zag che sdoppia i livelli pensata dall'Architetto Asti Sergio per Platinum. "Ogni oggetto ha sempre qualcosa da dire. Qualcuno ascolta, qualcuno fa finta di niente e tira dritto."



Fede, 2008

Eternal Platinum Collection

Materiale: Platino

Designer: Antonia Astori

Una fede in platino composta da due elementi geometrici ad incastro rappresentanti le ruote degli ingranaggi di un motore disegnata dall'Architetto Antonia Astori per Platinum.



Fede, 2008

Eternal Platinum Collection

Materiale: Platino

Designer: Antonio Citterio

Una fede in platino decorata da uno smalto arancione al suo interno ideata dall'Architetto Antonio Citterio per Platinum.



Figura 2.25 Fede *Eternal Platinum Collection*, A. Astori
Figura 2.26 Fede *Eternal Platinum Collection*, A. Citterio
Figura 2.27 Bracciale *Lyberty*, Rebecca

	Categoria	Designer/ Brand	Nome	Anno
Bronzo	Altri metalli	Rebecca	Liberty	/
		Bliss	Sakura collection	/
		Bliss	Pizzo collection	/

Tabella 2.15 Stato dell'arte di gioielli in Bronzo

Lyberty

Materiale: Bronzo rodiato

Brand: Rebecca

Bracciale in bronzo placcato oro



Sakura

Materiale: Bronzo placcato oro

Brand: Bliss

Anello collezione Sakura, Bliss presenta una nuova collezione il cui design si caratterizza per l'ispirazione orientale. La nuova linea di gioielli è realizzata in bronzo placcato oro.



Pizzo

Materiale: Bronzo placcato oro

Brand: Bliss

Anello e bracciale collezione Pizzo, Bliss presenta la collezione di gioielli e accessori Bliss Pizzo, che ricorda esattamente la lavorazione dei pizzi antichi.



Figura 2.28 Anello Sakura, Bliss

Figura 2.29 Collezione Pizzo, Bliss

Figura 2.30 Collana Steel Blast, Breil

	Categoria	Designer/ Brand	Nome	Anno
Acciaio Inox 316L	Altri metalli	Breil	Steel Blast	2001
		Breil	Secretly collection	2012
		Morellato	Ducale	2013
		Mario Trimarchi	Fiato sul collo	2011
		Paolo Ulian	Global Bracelet	2013
		Giancarlo Montebello	Spirale	2006

Tabella 2.16 Stato dell'arte di gioielli in Acciaio Inox AISI 316L

Steel Blast, 2001

Materiale: Acciaio Inox AISI 316L

Brand: Breil

Pendente in forma quadrangolare in acciaio spazzolato con foro circolare. Elemento di sostegno e girocollo in filo d'acciaio armonico.

Tecnologie di formatura:

- Microfusione
- Foratura

Tecnologia di finitura:

- Spazzolatura meccanica



Anello Secretly, 2012

Materiale

Guscio: Acciaio Inox AISI 316L

Interno: Alluminio

Brand: Breil

La collezione Secretly Collection aggiunge ai bracciali, gli anelli abbinati: si tratta di fedine colorate dal guscio in Acciaio Inox AISI 316 L e dalla parte interna in alluminio satinato e colorato. Le combinazioni di colore disponibili sono fucsia/verde e oro/blu.



Ducale, 2013

Materiale: Acciaio Inox AISI 316L, pietre preziose e rivestimento PVD oro e rosa

Brand: Morellato

Tecnologia di formatura:

- Microfusione

Tecnologia di finitura:

- Physical Vapour Deposition (PVD)



Figura 2.31 Anello Secretly, Breil

Figura 2.32 Orecchini Ducale, Morellato

Fiato sul collo, 2011

Materiale: Acciaio Inox
AISI 316L

Designer: Mario Trimarchi
Brand: Alessi

Tecnologia di formatura:

- Taglio laser

Tecnologia di finitura:

- Lucidatura



Global Bracelet, 2013

Materiale: Acciaio Inox
AISI 316L

Designer: Paolo Ulian

Il design di questo bracciale, tagliato in due parti tramite taglio laser, allungate le corrispettive parti e saldate insieme, simboleggia il globo. Le linee di taglio laser riferiscono all'equatore e le altre linee geografiche che vengono utilizzate per la navigazione e la comunicazione rappresentano anche la nostra rete globale in continua espansione.

Tecnologia di formatura:

- Taglio laser
- Curvatura
- Saldatura

Tecnologia di finitura:

- Lucidatura



Figura 2.33 Collana *Fiato sul collo*, Alessi

Figura 2.34 Bracciale *Global Bracelet*, P. Ulian

Spirale - Superleggeri, 2006

Materiale: Acciaio Inox AISI
316L, oro

Designer: G. Montebello

Bracciale costituito da elementi circolari in lamina d'acciaio inox. Gli elementi aperti, per concatenarsi tra loro, sono cuciti con un filo in oro giallo lucido con chiusura a gemello in lastra d'oro giallo satinato. Il decoro a traforo realizzato sulle superfici metalliche con procedimento chimico, evola le trasparenze della tradizionale tecnica artigianale della filigrana.



2.2.2 Stato dell'arte dei gioielli tra design e metalli innovativi

Di seguito, nella Tabella 2.15 vengono elencati i preziosi in titanio che sono stati presi in analisi nel seguente paragrafo. A seguire, nelle Tabelle 2.16, 2.17 e 2.18 sono elencate le caratteristiche di prezioni in Niobio, tantalio e Zirconio.

Materiale	Categoria	Designer/ Brand	Nome/ Tipo	Anno
Titanio	Metalli semi-preziosi	Alfieri & St. John	Revolution rings	2007
		Formafantama	Bracciale	Esposti in occasione della mostra "Titani preziosi" a cura di Alba Cappellieri Triennale di Milano 17 giugno -1 agosto 2010
		M. Bonoli - M.Cielo	Ghiaccio	
		F. Cammarata	Titanidi	
		Monica Castiglioni	Anello	
		Masconale - Passaro	TiLuce	
		Stefania Lucchetta	Silk 24	
		Giorgio Vigna	Bracciale	
		Natsuko Tojofuku	Anello	
		Panteha Tassi	Collana	
		Barbara Paganin	Spilla	

Tabella 2.17 Stato dell'arte di gioielli in Titanio

Revolution rings, 2007

Materiale: Titanio, oro bianco, diamanti
Designer: Alfieri & St. John

Anello composto da una fascia in oro bianco rodiato sulla quale si apre un fiore composto da petali in titanio anodizzato. Parte centrale di forma stellata in oro bianco rodiato e diamanti.

Colorazione:

- Ossidazione anodica (petali)

Tecnologia di finitura:

- Lucidatura (anello)

Tecnologia di formatura petali:

- Microfusione

Figura 2.35 Bracciale *Spirale*, G. MontebelloFigura 2.36 Collezione anelli *Revolution rings*, Alfieri & St. John

Bracciale

Materiale: Titanio

Designer: M. Zanin

Bracciale in Titanio realizzato in un unico pezzo di dimensioni di 11 cm di altezza. La geometria complessa e le grandi dimensioni del pezzo esaltano le potenzialità della tecnologia SLM^D.

Tecnologia di produzione:

- SLM

Tecnologia di finitura:

- TiColor 35



Ghiaccio

Materiale: Titanio, oro, diamanti

Designer: M. Bonoli, M. Cielo

Bracciale in Titanio realizzato da 30 moduli di diverse dimensioni, alcuni sono progettati per accogliere il modulo limitrofo. La leggerezza della materia è il fulcro del progetto.

Tecnologia di finitura:

- Lucidatura manuale
- TiColor 20



Tecnologia di produzione:

- SLM

D SLM: è una tecnologia simile al rapid prototyping per i polimeri, in grado di realizzare pezzi metallici massivi a piena resistenza.

- Richiede solo normali file 3d;
- Utilizza particelle metalliche (titanio, ma anche tantalio, zirconio,oro);
- Non necessita la realizzazione di stampi;
- Adatta per produzione di pezzi in piccola serie (anche singoli)

Titanidi

Materiale: Titanio

Designer: Fabio Cammarata

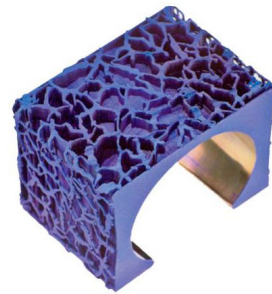
Ispirato dalle donne della mitologia greca, il gioiello sembra essere ricavato da un blocco unico di titanio sulla cui superficie si intreccia figure femminili traforate. Pieni e vuoti si contrappongono, movimento e leggerezza esaltando le potenzialità della tecnologia SLM. Il rigore geometrico del gioiello rivendica la forza dei titani, mentre il colore blu/viola rimanda alla mitologica potenza planetaria.

Tecnologia di formatura:

- SLM

Tecnologia di finitura:

- TiColor 90L

*Anello*

Materiale: Titanio

Designer: M. Castiglioni

Sfruttando la leggerezza e le potenzialità cromatiche uniche del titanio, è nato questo anello. Traslando i volumi e le geometrie caratteristici dello stile della designera, solitamente del bronzo, con cui è solita realizzare i suoi manufatti, si è passati ad un gioiello in materiale semi prezioso.

Tecnologia di formatura:

- SLM

Tecnologia di finitura:

- Elettrolucidatura



Figura 2.37 Bracciale in titanio, M. Zanin

Figura 2.38 Anello *Ghiaccio*, M. Bonoli, M. Cielo

Figura 2.39 Anello *Titanidi*, F. Cammarata

Figura 2.40 Anello in titanio, M. Castiglioni

TiLuce

Materiale: Titanio

Designer: V. Masconale,
C. Passaro

Orecchini in Titanio anodizzato, vuoti all' interno, grazie alla tecnologia di produzione è stato possibile realizzare il prodotto con una libertà formale così da generare una geometria complessa di grandi dimensioni che lasci trapelare le potenzialità della tecnologia produttiva utilizzata. La geometria esalta le potenzialità del materiale, diventando la vera caratteristica della superficie del pezzo.

Tecnologia di formatura:

- SLM

Tecnologia di finitura:

- Lucidatura manuale
- Colorazione artistica
MariaPia Pedeferri



Spilla

Materiale: Titanio

Designer: Rossella Tornquist

Spilla in Titanio vuota dalle geometrie complesse e di grandi dimensioni.

Tecnologia di formatura:

- SLM

Tecnologia di finitura:

- Sabbiatura
- TiColor 100

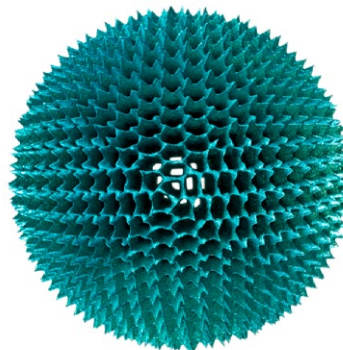


Figura 2.41 Orecchini *TiLuce*, V. Masconale, C. Passaro

Figura 2.42 Spilla in titanio, R. Tornquist

Silk 24

Materiale: Titanio

Designer: Stefania Lucchetta

Anello in Titanio realizzato in un unico pezzo con superfici sottili e piatte dalle dimensioni voluminose.

Tecnologia di produzione:

- SLM (Direct Manufacturing)

Tecnologia di finitura:

- Lucidatura manuale



Bracciale

Materiale: Titanio

Designer: Giorgio Vigna

Tecnologia di produzione:

- Direct Manufacturing

Tecnologia di finitura:

- Burattatura
- Colorazione artistica
MP. Pedferri



Figura 2.43 Anello *Silk 24*, S. Lucchetta
Figura 2.44 Bracciale in titanio, G. Vigna

Anello

Materiale: Titanio
Designer: Natsuko Tojofuku

Anello in Titanio realizzato in un unico pezzo, di grandi dimensioni e forato per avere maggiore leggerezza, manualità e portabilità.

Tecnologia di produzione:

- SLM (Direct Manufacturing)

Tecnologia di finitura

- TiBlack



Collana

Materiale: Titanio
Designer: Pantea Tassi

Tecnologia di produzione:

- Direct Manufacturing

Tecnologia di finitura:

- Pallinatura esterna
- Sabbatura interna
- Lucidatura manuale



Figura 2.45 Anello in titanio, N. Tojofuku

Figura 2.46 Collana in titanio, P. Tassi

Figura 2.47 Spilla in titanio, B. Paganin

Spilla

Materiale: Titanio

Designer: Barbara Paganin

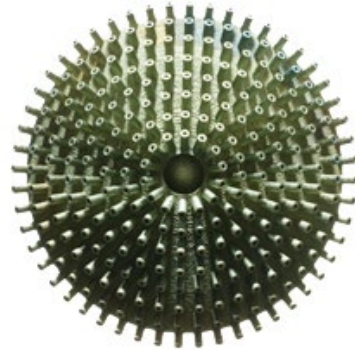
Spilla in Titanio vuota dalla geometrie complessa e di grandi consistenti.

Tecnologia di produzione:

- SLM

Tecnologia di finitura:

- Sabbiatura
- TiColor 50



	Categoria	Designer/ Brand	Nome / Tipo	Anno
Niobio	Metalli semi-preziosi	David Smallcombe	Ciondolo	/
		Alan Craxford	Orecchini	1984
		Marina Sheetikoff	IR_Profile	2012
		Marina Sheetikoff	Zoom, 2012	2012
		Marina Sheetikoff	Articulated necklace	2014

Tabella 2.18 Stato dell'arte di gioielli in Niobio

Ciondolo

Materiale: Niobio, argento e oro

Designer: David Smallcombe

Oro 14 Kt, argento e niobio ossidato sono i materiali che costituiscono questo ciondolo. I tre strati sono sospesi, consentendo un certo movimento. La notevole caratteristica è l'anodizzazione del niobio che crea un colore iridescente. Una volta che il niobio è stato anodizzato, il colore rimane molto stabile.



Orecchini, 1984

Materiale: Niobio, oro

Designer: Alan Craxford

Paio di orecchini con superficie del metallo Niobio scanalata in cui è stato effettuato un trattamento di colorazione anodica.

Dimensioni (L. 16 x H.100) mm

I colori cangianti nella superficie di niobio colorato si ottengono immergendo gli orecchini in un bagno anodico e facendo passare correnti elettriche controllate attraverso il metallo.



Figura 2.48 Ciondolo in niobio, argento e oro, D. Smallcombe

Figura 2.49 Orecchini in niobio e oro, A. Craxford

IR_Profile

Materiale: Niobio

Designer: M. Sheetikoff

Si tratta di una serie di anelli realizzati in niobio dalla designer Marina Sheetikoff, ciascuno di un colore diverso con raffigurato il profilo di una persona: ogni serie personalizzabile è così composta dai profili dei membri della famiglia, degli amici, ecc...

*Zoom, 2012*

Materiale: Niobio, argento

Designer: M. Sheetikoff

Collana e anelli, 2012

Questa serie di collana e anelli unisce due metalli, argento e niobio, alternando ad angoli retti, Argento, curve colorate in Niobio. Questo lavoro è stato pubblicato nel libro "Materiali Innovativi" Contemporary Jewellery Arte, edito da CYP International UK nel 2012.



Figura 2.50 Anelli *IR_Profile*, M. Sheetikoff

Figura 2.51 Collezione *Zoom*, M. Sheetikoff

Articulated necklace, 2014

Materiale: Niobio, argento

Designer: M. Sheetikoff

Questa collana è composta da pannelli di niobio ossidati anodicamente, rivettati insieme in modo da permettere l'articolazione delle sue sezioni; questo a sua volta, permette a chi lo indossa di manipolare la sua forma a piacimento, creando forme diverse da indossare

Questa collana faceva parte della mostra di apertura della galleria Thomas Cohn, inaugurata a San Paolo, in Brasile, nel 2014.



Materiale	Categoria	Designer/ Brand	Nome	Anno
Tantalio	Metalli semi-preziosi	R. Bakker	Collana	2015
Tantalio		Grew & Co.	Fede	2015
Zirconio		Stonebrook Jewelry	Balck ring	/

Tabella 2.19 Stato dell'arte di gioielli in Tantalio e Zirconio

Collana, 2005

Materiale: Tantalio e oro

Designer: Ralph Bakker

Collana realizzata in piastrine di metallo tantalio, collegate per mezzo di un filo d'oro. Si tratta di manufatti prodotti in piccole serie e addirittura pezzi unici.



Fede, 2015

Materiale: Tantalio e oro

Designer: Grew & Co.

Fede nuziale dalle faccie esterne sfaccettate in tantalio e una fodera interna in oro giallo.



Figura 2.52 Collana *Articulated necklace*, M. Sheetikoff

Figura 2.53 Collana in tantalio e oro, R. Bakker

Figura 2.54 Fede nuziale in tantalio e oro, Grew & Co.

Black ring

Materiale: Zirconio

Brand: Stonebrook Jewelry



Figura 2.55 Anello *Black ring*, Stonebrook Jewelry

3.

L' OSSIDAZIONE ANODICA

3. L'OSSIDAZIONE ANODICA

La finitura e i trattamenti superficiali negli ultimi anni hanno assunto una notevole importanza nel settore della gioielleria a tal punto che l'aspetto accattivante di un prodotto è diventato sinonimo di innovazione progettuale. Da processi "opzionali" sono diventati processi "necessari" per la realizzazione dei preziosi; le cause di questo cambiamento vanno ricercate, da un lato nel progresso tecnologico, e dall'altro, nella forte richiesta da parte del consumatore di differenziazione dell'offerta. L'introduzione di nuove tecnologie esalta l'importanza che assumono i trattamenti superficiali rispetto all'utilizzabilità e alla resistenza dei materiali di cui un gioiello è composto.

Un processo di finitura sviluppatosi tra i metalli semi-preziosi per il settore dei preziosi, Titanio, Niobio, Tantalio e Zirconio, è l'ossidazione anodica. Questa tecnologia permette di modificare lo strato superficiale di ossido che si viene a formare spontaneamente, accrescendone lo spessore da qualche nanometro fino a centinaia di nanometri, modificandone le proprietà di superficie, quali la resistenza a corrosione e assumendo colorazioni caratteristiche per interferenza della luce, infatti lo strato d'ossido accresciuto anodicamente di per sé è incolore, una volta colpito dai raggi della luce, assume delle colorazioni caratteristiche in relazione allo spessore di ossido.

3.1 Considerazioni generali sull'ossidazione anodica dei metalli

La colorazione dei metalli semipreziosi ha assunto notevole importanza in questi ultimi trent'anni, da quando, a partire dal Titanio, inizialmente utilizzato solo in campo militare nei settori aerospaziale e aeronautico, la sua applicazione è diventata di uso comune. Ha trovato infatti impiego nei campi più disparati, da quello chimico ed elettrochimico, a quelli meccanico, petrolchimico, energetico, dei trasporti aerei, terrestri e marini, architettonico, del restauro dei monumenti, alimentare, biomedico, sportivo e nel settore della gioielleria; ovvero in tutti quei settori in cui sono necessarie le sue caratteristiche di leggerezza, resistenza meccanica, inossidabilità e ipoallergenicità.

L'ossidazione che si sviluppa sullo strato di ossido di titanio per via elettrolitica, si può verificare anche negli altri metalli sopra citati. Possedendo, infatti le medesime caratteristiche, Niobio (Nb), Tantalio (Ta) e Zirconio (Zr) sono anch'essi soggetti alla formazione di un film d'ossido protettivo dallo spessore variabile, da qualche nanometro fino a pochi micron.

I gioielli sono sottoposti a procedure di finitura tramite colorazione elettrochimica per mezzo del processo di anodizzazione. Questo processo è già stato studiato dagli autori, e vari gioielli in titanio anodizzato e dipinti sono stati prodotti da Pietro Pedefferri in questi ultimi anni (Figura 3.1, 3.2, 3.3, 3.4). A tal proposito è possibile effettuare una profonda analisi dell'influenza dei parametri di anodizzazione sui colori che si possono ottenere.

In questo progetto di tesi, l'analisi del processo di colorazione anodica è finalizzata all'applicazione sui metalli semi-preziosi quali Titanio, Niobio, Tantalio e Zirconio al fine di ricercare quali tra questi sviluppi anodicamente un assido metallico dalle caratteristiche morfologiche migliori per applicazioni legate al settore della gioielleria. Il Titanio verrà preso come riferimento funzionale per la messa a punto del processo di anodizzazione, analizzando le singole fasi del processo, le modalità di formazione e le proprietà morfologiche dello strato dell'ossido accresciuto per via anodica.

3.1.1 Il fenomeno dell'ossidazione anodica dei metalli

“ Ho iniziato ad occuparmi della colorazione del titanio nel 1967. Trascorsi pochi mesi, dopo aver individuato i principi sottostanti all'ottenimento dei colori, ho scoperto che due ricercatori inglesi, Cotton e Hayfield mi avevano preceduto. Proprio allora ho osservato che il titanio nel colore dei suoi ossidi poteva conservare “memoria” delle condizioni iniziali di funzionamento , e che questa proprietà consentiva la registrazione sulla sua superficie di movimenti di liquidi.[...]La gamma di colori e le loro intensità e luminosità sono state estese e aumentate, le piastrine di pochi centimetri sono diventate lastre o composizioni che raggiungono il metro; è diventato possibile sostituire alcune tinte con altre, e accanto a quelle usuali perfettamente stabili, produrne alcune che, invece si modificano nel tempo(...) Il colore su titanio pare scaturire da una sorgente luminosa molecolarmente diffusa. In realtà è la luce di ritorno: una restituzione in cui si verifica una modifica che fa vedere ciò che non si vedeva. Quasi che il dono stesso della luce fosse ripagato da una esplosione gioiosa di colori. Ciò che accade nei opimi attimi del processo elettrochimico lascia un'impronta indelebile sulla superficie del metallo; una sorta di sinopia che l'ulteriore trattamento non può modificare”... “ Il titanio sottoposto a determinati trattamenti elettrochimici è sostanzialmente inattaccabile dagli agenti atmosferici; si ha in sostanza una sorta di congiunzione di attimo e di eternità, quasi che il metallo condividesse un altro dato della condizione umana: il per sempre che è ogni momento della nostra vita.” [73]

Il Titanio, ma anche di altri metalli semi-preziosi, quali: il Niobio, il Tantalio e lo Zirconio sono soggetti a ricoprirsi superficialmente di uno strato di ossido protettivo dello spessore di pochi nanometri. Questi film si possono ottenere per via termica o elettrochimica.

[73] Pietro Pedefferri, *Titaniocromia (e altre cose)*, Interlinea, Novara, 1999

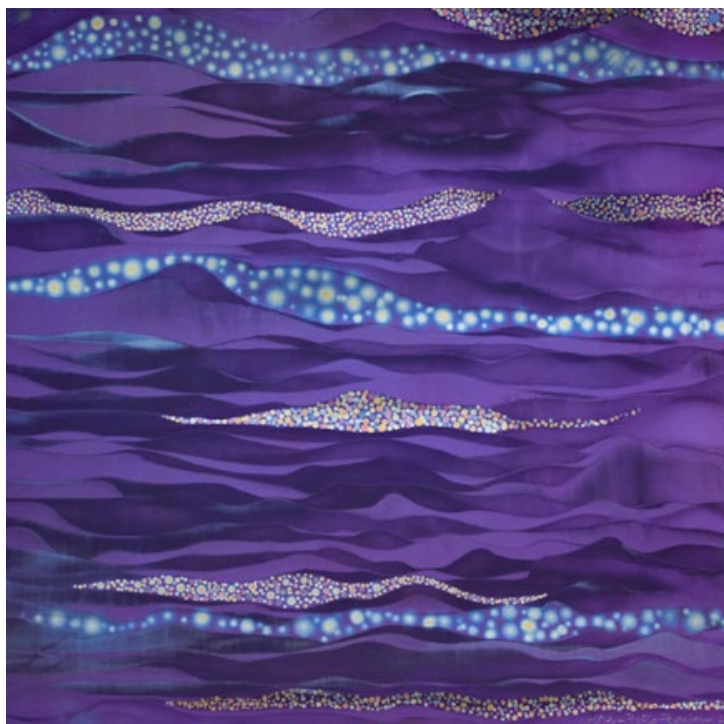
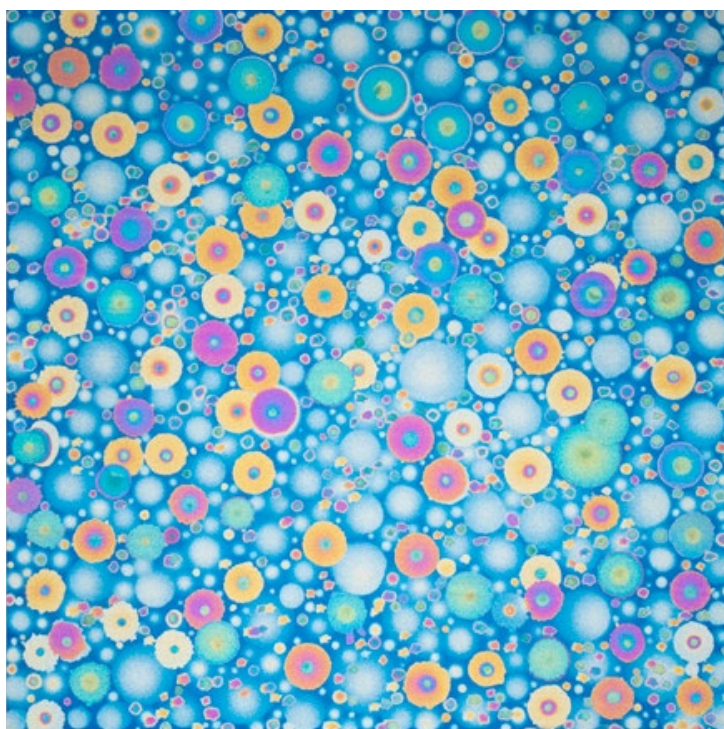


Figura 3.1 *Palle* (omaggio a Leonardo da Vinci), Pietro Pedferri - 1996 - cm. 40x40
Figura 3.2 *Scintilli tra le onde*, Pietro e MariaPia Pedferri - 2001 - cm. 28x30



Figura 3.3 *Nel blu fiorito*, Pietro Pedferri - 2005 - cm. 20x20

Secondo il primo, riscaldando il Titanio all'aria lo spessore del film raggiunge valori sufficienti a dare una prima tenue colorazione gialla già a 500°C. Salendo con la temperatura e quindi con lo spessore del film le tinte di interferenza divengono via via giallo-oro poi marrone quindi porpora, bruno, celeste, rosa, verde fino ad assumere attorno ai 900°C una colorazione grigio-marrone. Al di sopra dei 900°C sono ancora presenti le colorazioni ma queste appaiono degradate.

La tecnica più utilizzata per ottenere la colorazione dei metalli semi-preziosi in maniera controllata e riproducibile è quella di ossidarli elettrochimicamente, il processo prende il nome di "Ossidazione anodica", consentendo così di ottenere un'ampia scala di colorazioni per interferenza.

"L'ossidazione anodica è un processo elettrochimico realizzato per ricoprire la superficie di alcuni metalli e leghe con un film protettivo dallo spessore di pochi nanometri." [74]

[74] Pietro Pedferri, *Ossidazione anodica*, Il Meeting sul Titanio, Organizzato dalla GTT, Torino, 5 Novembre 1986

Il processo consiste nel collegare elettricamente il metallo da ossidare, anodo, e un catodo metallico rispettivamente polo positivo e negativo ad un generatore di corrente continua. I due elementi sono immersi in una soluzione elettrolitica, chiuso il circuito, si attiva il processo di ossidazione. Per ottenere dei buoni risultati del film di ossido è necessario trattare preventivamente il Titanio, sgrassato e decapato eventualmente, procedimento non necessario per il Niobio. L'ossido si colora per interferenza, i colorazioni variabili a seconda dello spessore dell'ossido.

“ In sostanza si constatò che era possibile ottenere strati di ossido del tutto simile a quelli naturali immergendo l'alluminio in soluzioni diverse e collegandolo al polo positivo di una sorgente di energia elettrica” [75]

3.1.2 Come si forma lo strato di ossido nel processo di ossidazione anodica

L'anodizzazione per via elettrolitica si realizza collegando elettricamente il metallo da ossidare, la cui superficie è stata preventivamente sgrassata per mezzo di acetone, ad un generatore di corrente continua, che permetta il passaggio di elettroni. Il metallo da ossidare anodicamente funge da polo positivo (anodo), mentre il controlettrodo di un metallo conduttore (catodo) viene collegato ad un polo negativo di una lastra, inerte alla soluzione elettrochimica in cui sarà immerso il circuito considerato.

E' bene considerare che il catodo utilizzato sia di un materiale che oltre ad una buona proprietà di conduzione elettrica, sia inerte all'ambiente elettrolitico in cui viene immerso e abbia una superficie esterna che si estende per un'area maggiore di quella dell'anodo, così da creare una distribuzione uniforme delle linee di flusso della corrente.

Nel momento in cui si chiude il circuito, i due elementi, immersi precedentemente in una soluzione acquosa di un acido (soluzione elettrolitica acida), es. acido solforico (H_2SO_4), fungono rispettivamente da anodo, collegato al polo positivo del generatore, e da catodo, collegato al polo negativo.

La differenza di potenziale imposta tramite il generatore di corrente causa l'ossidazione degli atomi di Titanio, a partire dalla superficie dell'anodo, in ioni positivi (Ti^{4+}) ed elettroni ($4e^-$). Gli ioni Ti^{4+} reagiscono legandosi con l'ossigeno presente nella soluzione elettrolitica, creando un film di TiO_2 sulla superficie dell'anodo, mentre gli elettroni passano, attraverso il circuito elettrico, al catodo, dove reagiscono generando fenomeni di riduzione quali lo sviluppo di idrogeno.

[75] Lino Bresciani, *L'ossidazione anodica dell'Alluminio*, Quaderni di elettrochimica, Editoriale Delfino, Milano, 1958

Durante il processo, sia la quantità di carica circolata tra i due elettrodi che il voltaggio aumentano per vincere la resistenza provocata dallo strato di ossido che cresce man mano sulla superficie dell'anodo, fino al raggiungimento del voltaggio impostato; a questo punto il voltaggio si stabilizza e la corrente scambiata tra i due elettrodi diminuisce fino ad annullarsi. [76]

Questo tipo di processo è normalmente eseguito in condizioni galvanostatiche, ossia imponendo un determinato valore di densità di corrente costante nel tempo fino al raggiungimento del voltaggio impostato.

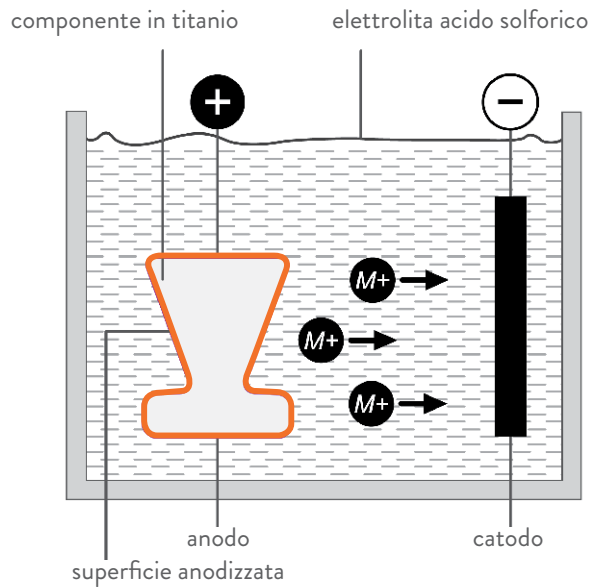


Figura 3.4. Processo di ossidazione anodica

[76] Paola Garbagnoli, *Sviluppo di tecnologie industrializzabili per l'anodizzazione a disegno del titanio*, Tesi di Laurea specialistica in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2008/2009. Ivi pag.82

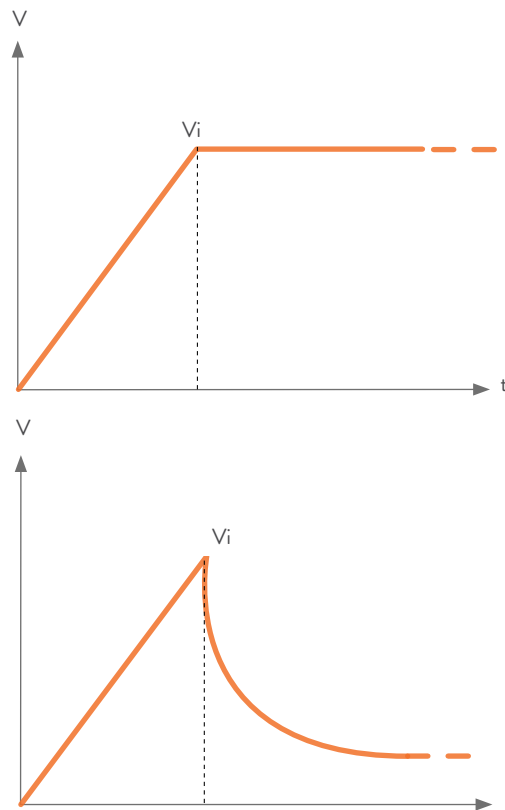


Grafico 3.1 Grafici dell'andamento del voltaggio e corrente in funzione del tempo, il punto V_i rappresenta il raggiungimento del voltaggio impostato

I risultati ottenuti mediante il processo elettrochimico, quali il valore dello spessore dell'ossido sono di gran lunga superiori rispetto agli spessori dei film ottenuti per via naturale o chimica.

Tipo di ossidazione	Spessore in nm
Strato di ossido formatosi naturalmente	20 - 40
Strato di ossido ottenuto per via chimica	1000 - 2000
Strato di ossido ottenuto con un processo elettrochimico di una certa durata	15000 - 17000

Tabella 3.1 Tipi di ossidazione e relativo spessore in nm

FONTE: Lino Bresciani, *L'ossidazione anodica dell'Alluminio*, Quaderni di elettrochimica, Editoriale Delfino, Milano, 1958

Diversi sono i parametri che si possono utilizzare per accrescere elettroliticamente uno strato di ossido di titanio. Le condizioni sperimentali che maggiormente influenzano il carattere di un ossido sono:

- Il tipo di soluzione impiegata (Ph, concentrazione e tipo di ioni contenuti);
- La densità di corrente imposta;
- Le differenze di potenziale tra anodo e catodo raggiunta a fine prova;
- La temperatura [77-78]

Infatti come soluzione elettrolitica è possibile utilizzare diversi tipi di soluzioni acquose purchè siano dotate di conducibilità e non risultino troppo aggressive nei confronti del metallo da ossidare. Le soluzioni che hanno trovato maggior impiego sono quelle di acido solforico o fosforico (1-5% in peso) e assicurano i migliori risultati, è possibile inoltre utilizzare anche soluzioni di solfato d'ammonio, solfato di magnesio, bicarbonato di sodio (5-15% in peso).

Come contro-elettrodo è possibile utilizzare diversi materiali la cui funzione è quella di porre bassa resistenza allo scambio di corrente con la soluzione elettrolitica e non subire danni nelle soluzioni spesso aggressive. Nonostante il materiale ideale risulta il titanio attivato, presenta un' elevata stabilità chimica al passaggio di corrente elettrica, non richiede rigenerazione e sopporta voltaggi di corrente elevati senza deteriorarsi.

La differenza di potenziale e la densità di corrente applicata possono variare entro un ampio intervallo di valori, essendo il potenziale di polarizzazione compreso tra pochi volt e 250 V a seconda delle caratteristiche richieste di ossido. Infatti, i potenziali bassi (1-130 V) permettono l'ottenimento di un ossido amorfo liscio, circa 3-100 nm di spessore, il cui colore cambia in funzione dello spessore e, di conseguenza, della tensione applicata (colore di interferenza).

Al contrario per potenziali elevati (100-250 V), in combinazione con alte densità di corrente, sono i parametri utilizzati nel processo di Anodic Spark Deposition (ASD), che portano alla formazione di un ossido che può variare da poche decine a centinaia di micrometri di spessore. Le sue caratteristiche superficiali hanno un aspetto vetroso e la superficie presenta dei fori a causa della creazione di archi elettrici. Tali archi partono dai siti deboli dell' ossido pre-esistente e si spostano su tutta la superficie, lasciando fori nel punto in cui viene generato l' arco e fusione localizzata dell'ossido a causa della elevata densità di energia (densità di corrente pari a 104 A /cm², le temperature raggiungono valori vicini a 7727 °C.

[77] J.L. Delplancke, R. Winand, *Electrochim. Acta* (1988) 33., T. Shibata,

[78] Y.C. Zhu, *Corros. Sci.* (1995) 37.

La fusione locale dell'ossido permette agli ioni presenti nell'elettrolita di entrare nell'ossido in formazione, modificando così la sua composizione chimica e strutturale [79].

L'Anodic Spark Deposition viene utilizzata per creare un rivestimento ceramico isolante di substrato quale Titanio, Niobio, ecc.. sulla superficie dell'elettrodo positivo di una cella elettrolitica. Diversamente dall'Ossidazione Anodica, precedentemente descritta, utilizza una densità di corrente e alto potenziale maggiori rispetto al precedente. Ciò causa sulla superficie del materiale la comparsa di scintille e la modifica delle caratteristiche morfologiche e strutturali dell'ossido dall'elevato spessore con perdita di colorazione per interferenza. Questo trattamento permette di creare un film di spessore elevato, compatto e con maggiore durezza così da migliorare la resistenza all'usura e alla corrosione per sfregamento del pezzo, ottenendo effetti tattili differenti, ma con perdita di colorazione superficiale. In particolare, questo lavoro di tesi si concentra sull'elettrolita, acido solforico, con formazione di fasi cristalline nello strato di ossido di TiO_2 . L'impatto dei parametri di processo sarà studiata nel seguente capitolo, al fine di massimizzare il raggiungimento di tali strutture. Il fine è di garantire una morfologia superficiale quanto più resistente ai trattamenti, postumi all'anodizzazione, d'usura superficiale e garantirne un corretto funzionamento del metallo per applicazioni nel settore dei preziosi.

Inoltre è stata messa a punto un'altra tecnologia di colorazione, chiamata Physical Vapour Deposition (PVD), o metallizzazione da fase vapore è un processo mediante il quale si deposita sul componente un sottile strato metallico, tipicamente spesso pochi micron. I materiali vengono portati a temperature, variabili tra $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, alle quali vaporizzano e, sotto forma di vapore, sono trasportati attraverso una camera sottovuoto o, a bassa pressione; quando i vapori raggiungono la superficie dell'oggetto da rivestire condensano, formando un film. I riporti superficiali ottenuti, possono presentare elevata durezza, oltre che una vasta gamma di colori, a seconda della natura della specie che si vuole depositare, è possibile ottenere per la superficie differenti colori.

Un ossido di un metallo refrattario formatosi artificialmente per ossidazione anodica, può presentare diverse caratteristiche a seconda delle condizioni sperimentali (variando alcuni parametri come gli elementi di lega del metallo, le dimensioni e l'orientamento dei suoi grani cristallini, la microgeometria superficiale, i pretrattamenti, la composizione del bagno di ossidazione e imponendo valori bassi o alti di potenziale o densità di corrente).

[79] M.V. Diamanti, M.P. Pedeferrì, *Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation*, Corrosion Science 49 (2007)

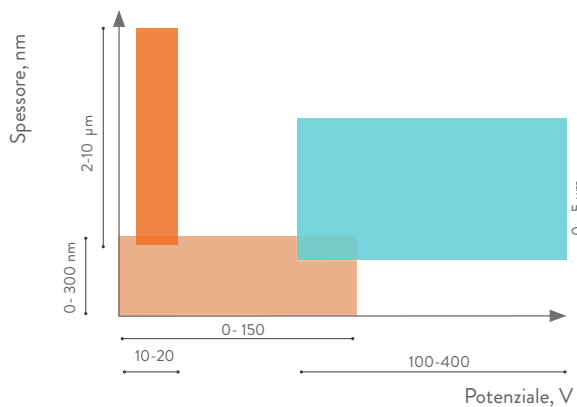
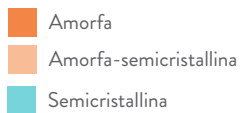
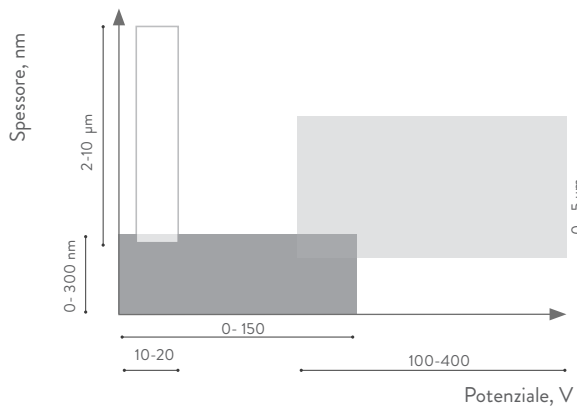
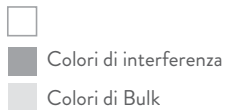


Figura 3.5 Proprietà dello spessore dell'ossido in relazione alla tensione di cella applicata

3.1.3 Spessori e scale cromatiche

Attivando anodicamente il titanio in una soluzione salina, al crescere del potenziale applicato aumenta lo spessore dell'ossido che il processo anodico forma sul metallo. Se si applica un voltaggio compreso tra 0 e 130-140 V lo spessore del film si modifica da pochi nanometri a qualche centinaio di nanometri e si ottengono le tinte, definite della *Prima scala cromatica*, che variano nella sequenza: dall'oro, al porpora, al blu, all'azzurro, all'argento, al giallo, al rosa, al violetto, al cobalto, al verde, al rosa, al grigio, come è indicato nella Figura 3.7.

Colori	Potenziale (V)
Oro	10
Porpora	15
Blu	20
Azzurro	25
Argento	35
Giallo	45
Rosa	70
Violetto	80
Turchese	90
Verde	100
Rosa	120
Grigio	130

Tabella 3.2 Prima scala cromatica

Applicando voltaggi superiori a 150 V si ottengono tonalità marroni o grigie dovute alla perdita di colore d'interferenza con strati di ossido o troppo spessi o troppo disomogeni o entrambi. Esiste però la possibilità di ottenere su titanio anche una seconda scala di colori. In genere, quando il titanio, e i metalli refrattari, vengono ossidati in ambienti opportuni, sviluppano la caratteristica singolare di conservare "memoria" nel colore dei suoi ossidi delle condizioni iniziali di ossidazione.



Figura 3.6 Prima scala cromatica titanio, grado 2, NH_4BF_4 47,5%, 10mA/cm²

Infatti, se il potenziale a cui inizia l'ossidazione è superiore ad una soglia critica non si ottengono i colori della scala cromatica prima descritta ma altre tonalità che in relazione al valore del potenziale finale variano all'interno di quella è stata chiamata *Seconda scala cromatica* che va dal rosso al turchese, al blu, al celeste, all'argento attraverso tutta una serie di tinte intermedie.

La seconda scala cromatica è più ricca di sfumature della prima perché le tinte finali vengono a dipendere da tutta la storia elettrochimica subita dall'ossido, oltre che da numerosi altri fattori come: lo stato di superficie, la composizione e la temperatura del bagno, il tipo di metallo refrattario usato, ecc. Questa particolare sensibilità della seconda scala da una parte ritorna utile per allargare il campo delle sfumature ottenibili; dall'altra rende abbastanza difficile il controllo e quindi la riproduzione esatta di

una particolare tinta. Ad ogni modo la seconda scala presenta sempre toni più caldi e più morbidi di quelli della prima. I film ottenuti risultano peraltro più porosi e molto meno resistenti rispetto a quelli della prima scala. La disponibilità della seconda scala, accanto alla prima, consente di estendere notevolmente la gamma di colori disponibili. Ma c'è di più. Infatti, mentre è possibile passare all'interno della seconda scala - esattamente come all'interno della prima - da un colore al successivo, non è invece possibile passare da colori di una scala a quelli dell'altra. Pertanto una volta che il funzionamento anodico è iniziato ad un certo potenziale rimane stabilito per sempre se si otterranno colori della prima o della seconda scala. Di conseguenza pur imponendo identiche condizioni di ossidazione anche per tempi prolungati ad aree della stessa piastra "marcate" in modo diverso - e questo può essere fatto ad esempio con un pennello opportunamente adattato per trasportare corrente e portato a potenziali superiori e/o inferiori alla soglia critica, si possono variare i toni cromatici ma sempre all'interno della propria scala e perciò senza mai cancellare le differenze cromatiche esistenti tra le aree diversamente "marcate". [80]

3.2 Percezione e rappresentazione del colore

Il colore non viene definito come grandezza fisica ma come qualità esperienziale legata alla sensazione visiva. Nasce dalla luce che colpisce un oggetto in parte assorbita e in parte viene riflessa e trasmessa ai recettori cromatici all'interno dell'occhio umano. Questi ultimi trasformano la luce assorbita in impulsi che percorrono le vie nervose fino a raggiungere il sistema nervoso, dove vengono interpretati gli impulsi e sviluppata come output un'impressione cromatica. Dal punto di vista prettamente biologico il colore si genera pertanto nell'occhio dell'osservatore e costituisce un'impressione sensoriale.

A proposito di impressione sensoriale: ciascun individuo "percepisce" il colore in modo differente. Tale fenomeno non è riconducibile solamente al fatto che non esistono mai due occhi uguali tra loro, ma anche all'interpretazione che uno stesso individuo può percepire differentemente in momenti diversi in base allo stato d'animo legati a quel momento. Il colore stesso può pertanto generare sensazioni differenti.

Definendo il valore sostanziale ed estetico di un corpo, naturale o artificiale, con valutazioni e possibilità di riproduzione esatta, lo studio del colore ha determinato la nascita della colorimetria, disciplina

che a partire dall'ottica, alla fisiologia, alla psicologia, sviluppa una determinazione quantitativa e oggettiva del colore.

[80] Pietro Pedefferri, *Ossidazione anodica*, Il Meeting sul Titanio, Organizzato dalla GTT, Torino, 5 Novembre 1986. Ivi pag 130

3.2.1 Tipologie di colorazione

La maggior parte dei metalli presenti in natura assume delle colorazioni che variano dal grigio scuro al bianco, fanno eccezione l'oro e il rame, il Titanio non ossidato presenta una colorazione grigio chiara, il Niobio o Columbio ha un colore grigio lucente, il Tantalio ha un colore grigio-azzurro ed infine lo Zirconio ha un colore bianco-grigio. Lo stesso vale per le leghe metalliche: solamente le leghe di rame, e poche altre eccezioni come le leghe dell'indio con platino, palladio e oro assumono colorazioni particolari, rispettivamente di colore giallo, rosa e azzuro.

Tuttavia in alcuni casi le superfici dei metalli possono ricoprirsì spontaneamente di ossidi colorati, ed è ciò che si verifica sulla superficie del ferro ricoperto dalla ruggine o del rame che si colora con una patina verde o nera a seconda dello stato di ossidazione. Esiste però un'altra categoria di metalli, detti appunto metalli refrattari, che in seguito al processo elettrolitico di ossidazione anodica possono colorarsi dando luogo a:

- Colorazioni per interferenza della luce o colorazioni interferenziali (vedi paragrafo 3.2.2);
- Colorazioni per assorbimento, attraverso opportuni sistemi di tintura, effettuate attraverso l'uso di coloranti organici o inorganici, senza passaggio ulteriore di corrente elettrica. In questa trattazione ci soffermeremo sul principio fisico della colorazione per interferenza piuttosto che per assorbimento.

A titolo informativo, è bene sapere che la colorazione per assorbimento non necessita di particolari apparecchiature, essendo sufficiente un recipiente più o meno grande, in cui sia contenuta la soluzione acquosa del colorante scelto. Per poter colorare con buoni risultati la superficie del metallo, è necessario in primo luogo, che lo strato di ossido sia ben formato ed uniforme, può accadere in alcuni punti in cui si siano verificati dei surriscaldamenti locali dovuti a cause diverse, come la scarsa agitazione del bagno, presenza di parti di metalli estranei, tensioni troppo forti in relazione alle dimensioni dei pezzi.

Se si verifica ciò il pezzo si colorerà non uniformemente con tonalità più cupe nei punti critici e risulterà inutilizzabile. [81]

A seconda del tipo di sostanza che genera il colore vengono suddivise in:

- 1) *Colorazioni organiche*
- 2) *Colorazioni inorganiche*

[81] Lino Bresciani, L'ossidazione anodica dell'Alluminio, Quaderni di elettrochimica, Editoriale Delfino, Milano, 1958
Ivi pag. 131

Per le *colorazioni organiche* si impiegano dei coloranti organici, solubili in acqua, aventi elevata solidità alla luce (oltre la scala 8 di riferimento). Queste sostanze chimiche entrano nei pori dell'ossido di alluminio (non fissato) e formano dei veri e propri legami chimici di vario tipo:

- sostituendo con anioni gli ossidrili presenti nello strato di ossido
- formando legami covalenti
- venendo adsorbiti da forze elettrostatiche (tipo Van Der Waals)

La bontà del risultato ottenibile con questo trattamento dipende da diversi parametri:

- spessore dell'ossido;
- solidità alla luce del colorante impiegato;
- condizioni operative, quali concentrazione, pH, tempo e temperatura

Per le *colorazioni inorganiche* si ha la precipitazione di composti metallici all'interno dei pori di ossido. Non offrono una gamma di tonalità di colore così ampia come i coloranti organici, però presentano generalmente una maggiore solidità alla luce ed al calore.

Diversamente la colorazione per interferenza si verifica in quei metalli in cui si è formato spontaneamente sulla superficie un sottile strato di ossido trasparente. È il caso del Titanio, Niobio, Tantalio e Zirconio: grazie all'ossidazione anodica, il film aumenta di spessore e di conseguenza cambia il proprio colore caratteristico in seguito all'interferenza con i raggi luminosi. Il cambiamento della colorazione varia all'aumentare del potenziale di anodizzazione applicato secondo i valori della prima scala cromatica. Lo spessore e, quindi, il colore dipendono pertanto dal potenziale applicato. [82]

3.2.2 Il fenomeno d'interferenza

Il processo di anodizzazione può conferire colorazioni a superfici di metalli semi-refrattati grazie al raggiungimento di condizioni di interferenza tra la luce riflessa all'interfaccia ossido-aria e la porzione della luce incidente che viene rifratta dalla ossido e poi riflessa dall'interfaccia metallo-ossido. Infatti, quando la superficie del titanio viene irradiata dal fascio luminoso, al nostro occhio arrivano delle onde luminose sovrapposte: una riflessa dalla faccia superiore del film a contatto con l'atmosfera, e l'altra prima rifratta

[82] Barbara Del Curto, Nanotecnologie e materiali funzionanti. Strumenti per una nuova progettualità, Epitesto, Milano.

dalla faccia superiore e poi riflessa da quella inferiore, a contatto con il metallo. La seconda onda luminosa effettua un doppio attraversamento dell'ossido ed esce in fase con l'altra nell'ipotesi di compiere un numero pari di mezze lunghezze d'onda della radiazione in questione; se ciò non si verifica, risulta essere fuori fase, se invece ne compie un numero dispari, in opposizione di fase. Di conseguenza si possono verificare due casi, quando le due oscillazioni sono in perfetta sincronia, le due onde si sovrappongono, si verifica un'interferenza additiva, quanto le due onde non sono in perfetta sincronia, ovvero a cresta corrisponde valle e viceversa, si verifica un'interferenza sottrattiva. E' possibile anche avere delle situazioni intermedie in cui a seconda dei casi si avrà un'interferenza additiva o sottrattiva con corrispettivo rafforzamento o affievolimento di determinate bande di colori. Questo si verifica in modo diverso per le diversi componenti cromatiche della luce bianca, essendo ognuna associata ad una differente lunghezza d'onda. Ciò provoca l'eliminazione di una o più componenti cromatiche e la comparsa del colore complementare. [83]

Il risultato di questo processo è la comparsa di colori sulla superficie anodizzata; la tonalità generata dipende dai componenti spettrali della luce incidente che sono o indebolite o rafforzate dalla interferenza, e quindi dalla differenza dei percorsi ottici, ossia dallo spessore dell'ossido. Il colore di interferenza non si verifica quando lo spessore dell'ossido supera alcune centinaia di nanometri. Quindi per ottenere colori di interferenza con intensità adeguata, un singolo processo di anodizzazione non è sufficiente.

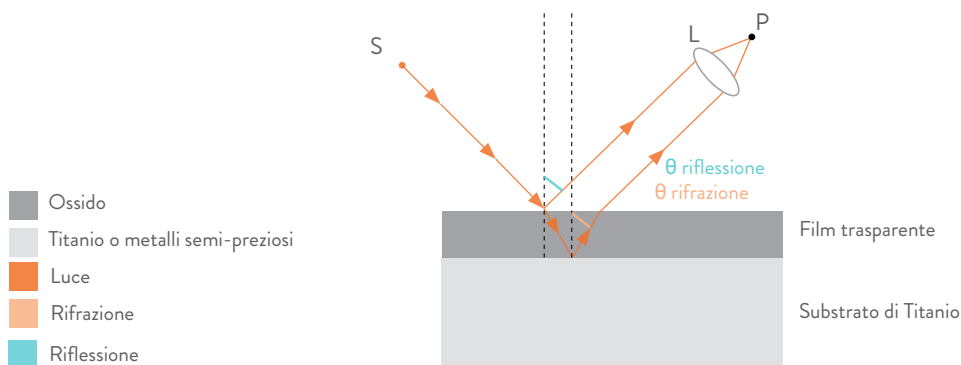


Figura 3.7 Schema illustrativo del fenomeno d'interferenza: i raggi provenienti dalla sorgente S, vengono riflessi sulla superficie esterna dello strato di ossido e dalla sottostante superficie del titanio (o metallo refrattario in genere), raggiungono il punto P, dopo aver effettuato percorsi diversi per cui risultano sfasati a seconda dello spessore dell'ossido (e se L è il cristallino dell'occhio, il punto P giace sulla retina)

[83] Paola Garbagnoli, *Sviluppo di tecnologie industrializzabili per l'anodizzazione a disegno del titanio*, Tesi di Laurea specialistica in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2008/2009. Ivi pag. 82

In conclusione i colori d'interferenza dipendono dalla natura e dallo spessore del film e non dalla presenza di pigmenti. Superando valori dell'ordine di grandezza delle lunghezze d'onda del visibile, il fenomeno d'interferenza non si verifica sulla superficie ossidata del metallo tanto da apparire nuovamente grigia. Essendo lo spessore del film dipendente al voltaggio applicato, il colore assunto dalla superficie del titanio (e dai metalli refrattari in genere) è una conseguenza del voltaggio applicato. [84]

3.2.3 Le caratteristiche del colore

“ Il colore è esperienziale, non appartiene né alla materia, né alla luce, né a noi senzienti, ma si crea e risiede nel nostro incontro ” [85]

Il colore occorre a definire il valore sostanziale ed estetico di un corpo, sia naturale che artificiale, e la pratica impone che esso sia valutato e riprodotto con esattezza. A supporto dell'oggettiva riproducibilità del colore è nata la colorimetria, una disciplina articolata che spazia dall'ottica alla fisiologia alla psicologia, il cui obiettivo è la specificazione quantitativa e oggettiva del colore.

Attualmente esistono diverse modalità e strumentazioni che permettono di effettuare una misura oggettiva del colore; nel seguente lavoro è stato utilizzato il sistema proposto dalla Commission Internationale de l' Eclairage, (CIE), 1931, secondo cui il colore di un oggetto si definisce dalla corrispondenza per ciascun punto colore di una terna di valori numerici. Gli attributi misurabili del colore sono tre:

- *Tinta (o lunghezza d'onda dominante):* è l'attributo di un colore per il quale un colore si distingue da un altro. Le tinte elementari distinguibili sono quelle visibili nello spettro del visibile: rosso, arancione, giallo, verde, blu, viola. La sequenza torna al punto iniziale, così che è possibile posizionare tutti i colori in un cerchio detto cerchio delle tinte. Da un punto di vista fisico, una tinta è determinata dalla lunghezza d'onda della radiazione del visibile ad essa associata. Bianco, nero e tutte le sfumature di grigio compresi tra i due estremi vengono precepiti come assenza di colore e sono detti acromatici. La prima rappresentazione circolare del colore risale al cerchio cromatico di Isaac Newton che dispose i colori spettrali dal rosso al violetto prendendo in considerazione anche la saturazione. Le tinte possibili sono in numero infinito ma l'occhio umano è in grado di percepirne

[84] Paola Garbagnoli, *Sviluppo di tecnologie industrializzabili per l'anodizzazione a disegno del titanio*, Tesi di Laurea specialistica in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2008/2009. Ivi pag. 82

[85] Barbara Del Curto, *Nanotecnologie e materiali funzionanti. Strumenti per una nuova progettualità*, Epitesto, Milano. Ivi pag. 141

circa 200 a causa della confusione e difficoltà nella distinzione tra una tinta troppo vicini all'altra. [86];

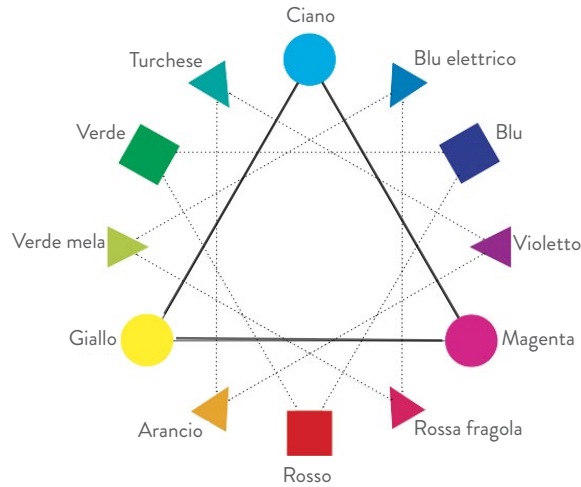


Figura 3.8 Cerchio cromatico di Newton

- *Saturazione (o purezza)*: indica la carica o intensità del colore, esprime pertanto il grado di purezza di un dato colore, ovvero la concentrazione della tinta rispetto al contenuto di bianco. La saturazione di un colore è, dunque, una proporzione tra la componente cromatica pura della lunghezza d'onda dominante e la luce bianca necessaria per ottenere tale colore. Il concetto, o la dimensione della saturazione può essere incorporata al cerchio delle tinte considerando il centro del cerchio grigio e i colori più saturi, più lontani dal grigio. Gli attributi della saturazione sono dunque: saturo, tonale e medio.

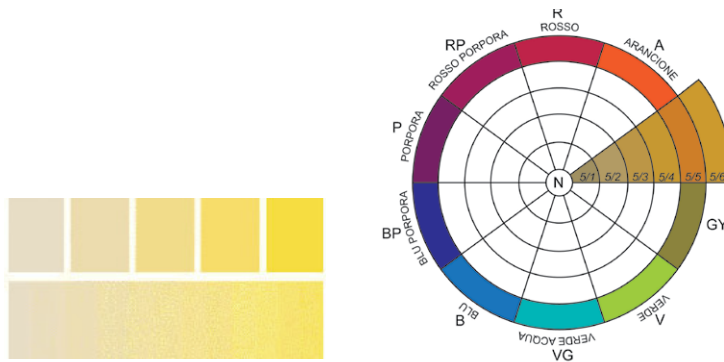


Figura 3.9 Cerchio cromatico e saturazione

[86] Barbara Del Curto, *Dispense del corso di Nanotecnologie e materiali funzionali per il design*, Facoltà di Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2013-2014

- *Luminosità (o chiarezza)*: Indica la terza dimensione della percezione del colore, indica la quantità di luce che un colore sembra riflettere, ossia la luminosità. La chiarezza può essere vista come separata dalle dimensioni cromatiche. Risulta essere più intuitiva la comprensione se si considerano in primo luogo i colori come bianco, grigio e nero. Nel cerchio di rappresentazione, ordineremo questi colori acromatici, ovvero senza tinta e saturazione, verticalmente, dal bianco in alto, passando dal grigio chiaro, al grigio scuro fino al nero. Gli attributi della chiarezza sono: chiaro-medio-scuro [87]

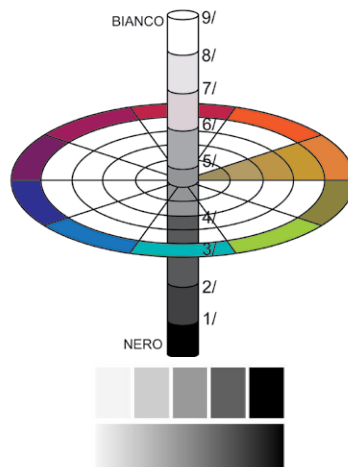


Figura 3.10 Cerchio cromatico, saturazione e luminosità

[87] Gruppo Tintometer, *Una guida alla comprensione dell'espressione del colore* - www.lovibondcolour.com

3.2.4 Lo spazio colorimetrico del sistema CIELAB

Uno dei più conosciuti sistemi per la misurazione del colore di un oggetto è lo spazio colorimetrico $L^*a^*b^*$, proposto dalla Commission Internationale de l'Eclairage, proposto nel 1976 definisce il colore di un oggetto facendo corrispondere a tre valori numerici, tre punti colore ed è attualmente usato in tutti i campi d'utilizzo e applicazione per studi cromatici. Tale metodo si fonda sul principio secondo il quale il risultato finale di un colore è dato dalla miscelazione di tre luci colorate aventi composizioni spettrali molto diverse così da non poter riprodurre alcuna per combinazione delle altre due (Sorgenti Primarie). I tre numeri misurano la sensazione di colore provata da un osservatore che sviluppa una visione dei colori secondo standard comuni (Osservatore Normale o Standard).

Lo spazio colorimetrico CIE Lab viene rappresentato tridimensionalmente sferico, formato da tre assi: L^* , che indica la luminosità, a^* e b^* che sono le coordinate di cromaticità: $+a^*$ è la direzione del rosso, $-a^*$ quella del verde, $+b^*$ è la direzione del giallo, $-b^*$ quella del blu.

Mentre il valore di L^* viene rappresentato sull'asse verticale della sfera, i valori di a^* e b^* danno luogo alla sezione orizzontale. Il centro di ogni piano è acromatico ($a^*=b^*=0$; $0 \leq L^* \leq 100$), ciò significa che sull'asse L^* si trova l'intera scala di grigi, si procede dal centro ($L^*=0$) verso l'esterno al bianco ($L^*=100$).
Figura 3.12

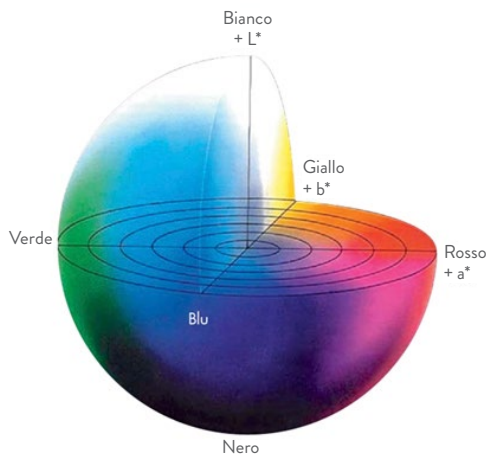


Figura 3.11 Sfera del sistema CIELab composta dai tre assi L^* , a^* e b^*

A luminosità costante, ovvero $L^* = \text{costante}$, all'aumentare del valore assoluto di a^* e b^* , ovvero allontanandosi dal centro del piano) la saturazione del colore aumenta. Figura 3.13

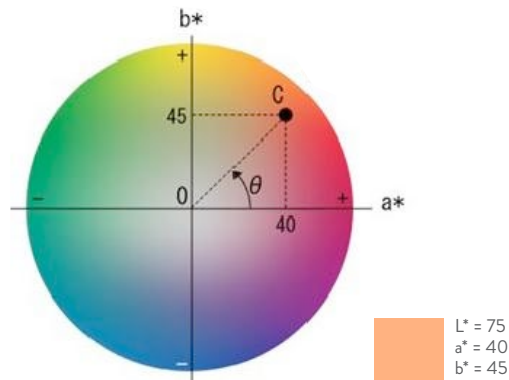


Figura 3.12 Individuazione della coordinate polari h e C^* riferite ad un generico punto P

Nel sistema CIE Lab, le differenze di colore, ΔE , di un oggetto sono espresse in termini di distanza tra due punti dello spazio colorimetro e vengono definite dalla seguente equazione:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

dove ΔL^* , Δa^* e Δb^* corrispondono alla differenza dei valori di L^* , a^* e b^* dei colori nello spazio. Esistono altre coordinate, il sistema CIE Lab propone anche due coordinate polari h (hue) e C^* (chroma), che sono collocate all'interno del piano bidimensionale di cromaticità a^*b^* e rappresentano rispettivamente la tinta e la saturazione del colore. [88]

[88] Barbara Del Curto, *Dispense del corso di Nanotecnologie e materiali funzionali per il design*, Facoltà di Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2013-2014. Ivi pag. 144

3.3 Metodi di misurazione del colore

Come già accennato, è possibile effettuare misure colorimetriche sui campioni trattati, in particolare sulla superficie del film di ossido accresciuto per via anodica. In particolare, ad ogni misurazione si ottiene un preciso valore dei parametri L^* , a^* , b^* .

Questi sono parametri convenzionali di misura del colore all'interno dello spazio colore CIE proposto nel 1976 dal CIE (Commission Internationale De l'Eclairage).

CIE è uno spazio colore-opponente dove L^* indica la luminosità ed a^* e b^* le dimensioni colore opposte, basate sulle coordinate dello spazio colore non lineare compresso CIE XYZ (1931).

In esso sono inclusi tutti i colori percepibili, per cui anche i gamut (insieme dei colori riproducibili in un determinato spazio colore) RGB e CYMK.

a^* varia dal rosso al verde

b^* varia dal giallo al blu

3.3.1 Lo Spettrofotometro

Per ottenere le coordinate L^* , a^* , b^* si è utilizzato uno spettrofotometro portatile CM 2600d prodotto da Konica-Minolta. La spettrofotometria è la tecnica che si basa sulla misura diretta dell'intensità del colore in termini di potere di assorbimento della luce da parte di una data superficie in una regione specifica dello spettro. Questo significa che eseguendo un rilievo spettrofotometrico su una qualsiasi superficie si otterrà sperimentalmente la frazione dell'intensità di radiazione visibile che la superficie riflette per diffusione alle diverse lunghezze d'onda. Dalla modifica della distribuzione spettrale della radiazione riflessa rispetto a quella della radiazione incidente bianca dipende infatti il colore della superficie stessa.

Utilizzando il software "Spectra Magic NX" è stato possibile tradurre la misura del colore in dati in formato digitale per poi rielaborarli con "Microsoft Excel". Nel dettaglio, i dati ottenuti (L^* , a^* , b^*) sono stati utilizzati per ottenere i valori di variazione colorimetrica ad ogni misurazione e valutare quindi in maniera oggettiva la differenza di colore rispetto a quello iniziale. Il dato più utile e significativo che fornisce una visione d'insieme è la variazione di colore, ΔE , che, relazionata ad una misura di partenza, ne quantifica univocamente il discostamento.

Non sempre, in ogni caso, a ΔE prossimi allo zero corrispondono superfici che hanno mantenuto il colore iniziale.

Il colore del campione trattato può, per effetto dell'irraggiamento e/o del trattamento, virare rispetto a quello originale.

Per verificare questo fenomeno si potranno calcolare ΔL^* , Δa^* , Δb^* sondando il discostamento di una precisa coordinata rispetto all'iniziale. [92]

$$\Delta E = [(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2]^{1/2}$$



Figura 3.13 Spettrofotometro Konica Minolta CM2600d

3.3.2 Lo Stereomicroscopio

Lo Stereomicroscopio Leica Microsystems DFC290 è un microscopio digitale a colori, fornito di un sistema di telecamere che offrono una visione diretta delle immagini tramite tecnologia FireWire. Questo nuovo sistema di fotocamere di generazione delle immagini utilizza un sensore atto a fornire la documentazione desiderata e la presentazione in tempo reale. La flessibilità della fotocamera permette di integrarlo facilmente con qualsiasi sistema computerizzato. Con l'alto ritmo della tecnologia, è diventato sempre più importante la registrazione digitale sottoforma di fotografie.

[89] Francesco Pulvirenti, *Rivestimenti autopulenti nanostrutturati: sperimentazioni e applicazioni in campo civile*, Laurea specialistica in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2013/2014

Caratteristiche principali

- Veloce, colori in tempo reale ed immagini dal vivo
- 3 Megapixel risoluzione standard (2048 × 1536 Megapixel)
- 1024 × 768 anteprima in tempo reale fino a 25fps (a seconda delle dimensioni dello schermo e tempo d'esposizione)
- Diversi formati delle immagini, da VGA a 7 megapixel)
- Sensore CMOS con Bayer Array RGB
- Conversione analogico-digitale a 10 bit per la riproduzione fedele dei colori
- Immagini a colori o in scala di grigi
- Un'area di pixel di grandi dimensioni per l'alta sensibilità
- Tempi di integrazione di 0,1 msec a 1 secondo
- Interfaccia utente intuitiva con funzioni di editing di immagini
- Focus finder digitale
- Istogramma online per l'ottimizzazione delle immagini
- Possibilità di correzione delle ombre
- Interfaccia FireWire per compatibilità con un'ampia gamma di computer
- Impostazioni personalizzabili, multiutente e riproducibili
- Contenitore metallico ultra compatto

Alta risoluzione dell'immagine

Leica DFC290 offre immagini nitide e ricche di contrasto che rivelano il dettaglio più minuto. La rappresentazione del colore, la geometria dell'immagine e le dimensioni garantiscono risultati accurati per l'analisi delle immagini e la misurazione da effettuare. Il fulcro della macchina è costituito da un sensore 1/2" CMOS e l'immagine è digitalizzata attraverso un convertitore AD a 10 bit che offre una gamma dinamica. 600: 1. Ciò equivale a più di 9 punti di apertura analogici e rivela i dettagli più fini per oggetti ricchi di contrasto.

Video in tempo reale

Leica DFC290 fornisce immagini in tempo reale e prive di sfarfallio in modo che possano essere messe a fuoco ed orientate direttamente tramite lo schermo del computer. Con una velocità in tempo

reale al di sopra di 25 fotogrammi al secondo, l'immagine microscopica viene riprodotta a video (a seconda delle dimensioni del video dal vivo e il tempo di esposizione).

Conservazione delle impostazioni individuali d'immagine

Il bilanciamento automatico del bianco e la luminosità possono essere regolati e forniscono immagini precise. In alternativa, l'utente può definire un'area di riferimento liberamente posizionabile. L'istogramma online offre una funzione per la regolazione interattiva di gamma, insieme al contrasto e alla luminosità. Inoltre è possibile salvare delle impostazioni dell'immagine individuali in appositi file di configurazione e rinominarli in qualsiasi momento.

Software potente per PC

Il potente software Leica Application Suite (LAS), incluso di fotocamera, fornisce una vasta gamma di cattura di immagini e funzioni di elaborazione. Le immagini catturate possono essere modificate, stampate o archiviate e riprodotte in qualsiasi momento, pur mantenendo una perfetta qualità. Il driver è dotato di macchina fotografica TWAIN che può essere utilizzata per trasferire immagini da Leica IM50, tramite il comando "Gestione immagini" ad altri programmi di elaborazione delle immagini. [90]



Figura 3.14 Stereomicroscopio Leica DFC290

[90] www.leica-microsystems.com/DFC290

3.3.3 Il Microscopio Ottico



Figura 3.15 Microscopio ottico Leica DM LM

La morfologia e l'uniformità della colorazione del film e quindi la colorazione dei granuli sono stati studiati mediante un microscopio ottico. Lo strumento utilizzato è un modello Leica DMLM, caratterizzato da lenti ottiche che consentono uno zoom da 50X a 1000 X. È stato utilizzato in combinazione con la sua fotocamera digitale DEC 290 e il relativo software Leica al fine di avere una riproduzione affidabile dell'aspetto superficiale.

Il Microscopio Ottico Leica DM LM è un sistema di microscopi moderni dal design modulare che lo rende adatto per una vasta gamma di applicazioni, da quelle legate alla scienza dei materiali ad attività di ricerca sperimentale. Le caratteristiche chiave del Leica DM LM sono la modularità, un potenziale d'applicazione universale, la stabilità, l'ergonomia e sistemi ottici eccellenti.

Le diverse opzioni di configurazione si basano su un sistema su misura per tutte le applicazioni dei microscopi industriali. Il DM LM Leica offre una vasta gamma di tecnologie innovative e idee pratiche:

- HC ottica infinito
- Obiettivi speciali (1,6x a 250x)

- 20, 22 e 25 mm di campo visivo
- Illuminazione alogena 100W
- Adattamento e stabilizzazione automatico della tensione
- Base di ceramica rivestita ruotabile
- Impostazioni di altezza del palco flessibili (fino a 100 mm) per oggetti di grandi dimensioni [91]

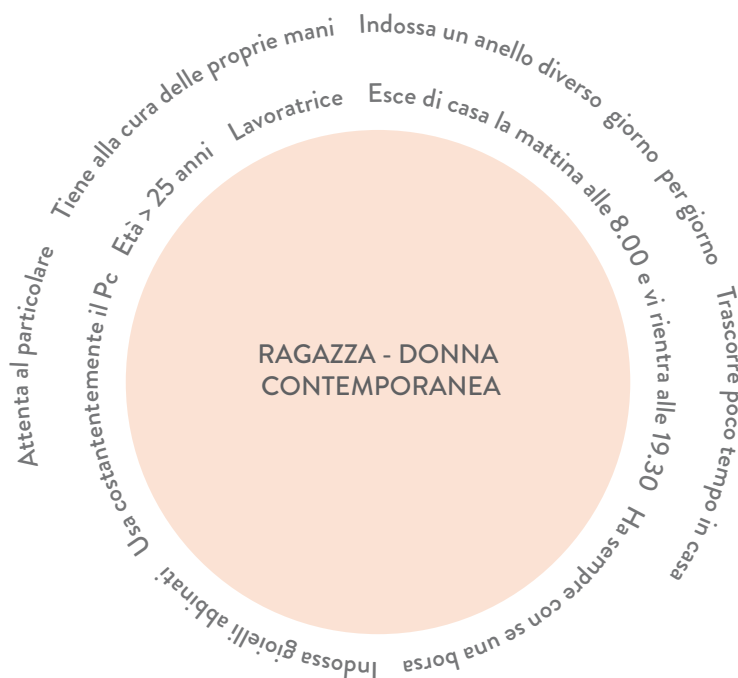
[91] www.leica DM LM.com

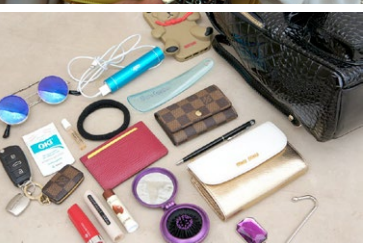
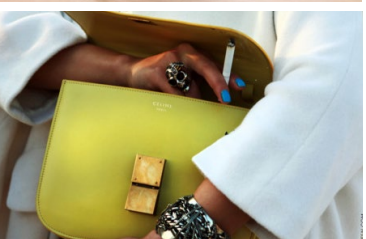
BRIEF PROGETTUALE

Definizione del contesto d'uso

I gioielli in metalli semi-preziosi, come tutti i prodotti finiti sono sottoposti all'azione del tempo, possono infatti perdere la loro lucentezza originale diventando opachi, macchiandosi, graffiandosi ed alcune parti possono perfino usurarsi in seguito all'utilizzo quotidiano a contatto con la pelle, con altre superfici di contatto e con diversi agenti usuranti (acqua, detersivi, cibi, ecc..). Occorre avere cura di proteggere i propri gioielli dagli urti contro superfici dure ed evitare il contatto con le superfici abrasive, ma la quotidianità rende impossibile un controllo totale della superficie del manufatto. Questo progetto di tesi vuole quantificare in termini d'usura i graffi di cui si ricopre un prezioso in metallo semi-prezioso ed individuare tra Titanio, Niobio, Tantalio e Zirconio, il metallo che garantisce maggiore durabilità se sottoposto ad usura quotidiana a contatto con altre superfici. La classe di gioielli dei metalli sopra elencati assume caratteristiche colorazioni superficiali dello strato di ossido accresciuto per via anodica. L'usura che ne deriva su questa tipologia di metalli è caratterizzata dalla variazione di spessore dello strato di ossido, visivamente percepibile come perdita di colorazione superficiale nelle aree maggiormente soggette ad urti, graffi, ecc..

Definizione dell'utente





Definizione dei parametri sperimentali

Ipotizzando l'uso medio settimanale di un anello pari ad un giorno, costituito da 12 h, e ipotizzando che ogni anello sia soggetto ad un urto al minuto (quando cerchiamo qualcosa dentro la borsa, colpiamo la superficie del tavolo con la mano o ancora quando sfiliamo l'anello del dito per riporlo nel portagioie, ecc..) si ottiene un totale di 720 urti subiti in un giorno.

Moltiplicando quindi il numero di urti in un giorno per il numero di giorni totale in cui viene indossato un anello in un anno, si ottiene il numero di urti che subisce un anello in un anno d'utilizzo, pari a 37440 urti all'anno.

Di seguito sono stati riassunti i parametri controllabili che quantificano in numero di urti a cui nella realtà potrebbe andare incontro un gioiello metallico.

Parametri reali anello in Titanio	Valori
N° urti al minuto	1 urto
N° urti in un' ora	(1×60) urti = 60 urti
N° urti in un giorno (12 h)	(60×12) urti = 720 urti
N° di giorni a settimana in cui si indossa uno stesso anello	1 giorno
N° di settimane in un anno	52 settimane
N° di giorni all' anno in cui si indossa uno stesso anello	$(1 \times 52) = 52$ giorni
Ore d'urto che riceve un anello in un anno (h)	$(720 \times 52) = 37440$ urti/s $37440 / 60 = 624$ ' = 10,5 h
Secondi d'urto che riceve un anello in un mese (s)	$(10,5 \text{ h} / 12 \text{ mesi}) = (0,875 \times 3600) \text{ s} = 3150 \text{ s}$

Tabella Brief1 Valori d'usura calcolati per un anello in Titanio indossato un giorno a settimana per 12 h consecutive, per un totale di 52 giorni all'anno.

Come si evince, in un anno un anello in metallo semi-prezioso si ipotizza venga indossato 52 giorni, subendo un urto al minuto, subirà in un mese 3150 secondi d'urto.

4.

SETUP PROVE SPERIMENTALI

4. PROVE DI DEFINIZIONE QUANTITATIVA DELL'USURA DI CAMPIONI IN TITANIO

Sulla base delle considerazioni effettuate sull'utilizzabilità dei gioielli in metallo, si faccia riferimento al Brief progettuale di pag. 154-157, sono emersi i parametri da applicare nella fase di sperimentazione. A tal proposito in questo capitolo, si vogliono individuare i metodi d'usura più efficienti in termini di durabilità superficiale del film di ossido, distinguendo quindi tra i parametri di anodizzazione, quale garantisce una durabilità dello strato superficiale. Tale confronto verrà effettuato in relazione all'usura che si verifica su campioni in Titanio, di grado 2. Viene quindi proposta una visualizzazione delle coordinate a^* e b^* di cromaticità, si faccia riferimento al paragrafo 3.2.4, e il valore dello spessore dell'ossido (d), pre e post usura.

E' evidente come l'obiettivo delle prove di messa a punto è quello di far emergere le tecniche idonee affinché non si verifichi usura. Le restanti tecniche che invece evidenziano un'usura caratteristica, verranno ulteriormente indagate, attraverso successivi test in laboratorio, espressi nel Capitolo 5.

Pertanto le tecniche che non evidenziano un'usura caratteristica non verranno utilizzate per le prove successive. Questo "fallimento", se così vogliamo chiamarlo, di alcuni metodi rispetto ad altri, in realtà bisogna intenderlo positivamente: infatti, a valori d'usura pari a zero, corrisponde la capacità dell'ossido metallico di resistere ai fattori esterni applicati. Ovvero, un gioiello costituito in quello stesso metallo e sottoposto alla medesima tipologia di trattamenti anodici, al verificarsi delle stesse tipologie d'usura non subirà variazioni superficiali e deterioramento del manufatto stesso.

4.1 Setup prove

In primo luogo sono state effettuate delle PROVE SETUP d'usura, utilizzando campioni di Titanio di grado 2, secondo la classificazione ASTM, delle dimensioni (20 x 50) mm e dello spessore di 0,5 mm.

I campioni utilizzati per le prove Setup variano in termini di concentrazione della soluzione elettrolitica utilizzata, quale acido solforico, H_2SO_4 , con concentrazione molare pari a 1 M e 0,25 M per campioni con potenziale di polarizzazione applicato rispettivamente di 30 Volt, diversamente per campioni anodizzati con potenziale di polarizzazione V_{max} , pari a circa 100 Volt, si è utilizzato acido solforico, H_2SO_4 con concentrazione molare pari a 0,7 M.

In seguito, attraverso l'uso di un Tool abrasivo rotante con una velocità di rotazione pari a 8800 rpm sono stati applicati su diverse aree dei campioni tre diversi agenti usuranti, quali: Dentifricio, Lysoform e Sudore sintetico. Le prove d'usura Setup sono state effettuate per verificare l'effetto dei diversi agenti sulla superficie anodizzata dei campioni in questione a differenti voltaggi.

Ogni prova Setup è costituita da 6 fasi d'usura, dalla durata di 2 minuti ciascuno. Per ogni fase d'usura è stata effettuata una caratterizzazione dello strato di ossido che mira ad una piena comprensione delle proprietà cromatiche. Queste sono state determinate per via spettrofotometrica, in grado di definire in maniera precisa e oggettiva il colore della superficie (standard CIELab). Inoltre attraverso le curve di riflettanza, è stato possibile misurare lo spessore dello strato d'ossido pre e post usura. Infatti, lo spessore può essere calcolato sulla base della posizione dei massimi e minimi nello spettro di riflettanza, che a loro volta sono determinati dalla legge di Bragg^E per interferenza costruttiva e distruttiva. [92]

Le misure di spettrofotometria sono state effettuate per mezzo di uno spettrofotometro Konica Minolta CM-2600d, capace di effettuare analisi di precisione del colore macroscopico assunto dalla superficie in questione. I dati forniti da questo strumento consistono nelle coordinate L^* , a^* , e b^* , appartenenti allo spazio colorimetrico CIELAB definito nel 1976: come definito dalla Commissione Internationale de l'Éclairage nel 1931, questi tre valori numerici determinano univocamente il colore di una superficie per una sorgente illuminante e un osservatore specifico.

Inoltre al termine di ogni prova Setup sono state investigate attraverso uno Stereomicroscopio e un Microscopio ottico la morfologia e il colore in scala microscopica. Per lo Stereomicroscopio è stato utilizzato un obiettivo con risoluzione da 6x e 12x, e per il Microscopio ottico è stato utilizzato un obiettivo con risoluzione da 50x e 100x. Pertanto, il colore risultante dalle immagini rappresenta effettivamente la colorazione dei singoli grani.

In seguito, alle prove funzionali Setup d'usura tramite il Tool abrasivo rotante, sono state effettuate delle ulteriori prove Setup su campioni anodizzati con i medesimi parametri di anodizzazione precedentemente descritti. Queste ulteriori prove sono state effettuate senza l'utilizzo di alcun sistema d'abrasione indotto meccanicamente.

E *Legge di Bragg*: facendo incidere un'opportuna onda elettromagnetica su di un cristallo si osservano fenomeni di interferenza, causati dalla riflessione di onde da parte di piani cristallini diversi ma paralleli. Questo fenomeno fu interpretato per la prima volta da William Henry Bragg e suo figlio William Lawrence nel 1913, riassunta nella cosiddetta legge di Bragg: $n\lambda = 2d\sin(\theta)$

θ (theta) è l'angolo che il fascio incidente forma col piano cristallino,

λ (lambda) è la lunghezza d'onda della radiazione,

d è la distanza tra due piani adiacenti;

n indica l'ordine della diffrazione (tipicamente solo quello per $n=1$ è apprezzabile).

La formula si spiega in maniera analitica considerando una differenza di cammino ottico pari a $2d\sin(\theta)$

[92] M.V. Diamanti, B. Del Curto, M. Ormellese, M.P. Pedferri, *Photoactive and colored anodic oxides on titanium for architectural and design applications*, Clean Technology, 2008

Sono stati quindi applicati su diverse aree dei campioni tre diversi agenti usuranti, quali: Dentifricio, Lysoform e sudore sintetico e lasciati agire sulla superficie, per un totale di 12 minuti, pari al tempo impiegato per le prove effettuate in precedenza. In tal maniera si è voluto verificare l'eventuale modifica della caratterizzazione dello strato dell'ossido.

In seguito sono state poi misurate le proprietà cromatiche per via spettrofotometrica in scala macroscopica, lo spessore dell'ossido attraverso i massimi e i minimi nello spettro di riflettanza, e la morfologia e il colore in scala microscopica attraverso l'utilizzo dello Stereomicroscopio e Microscopio ottico. La finalità delle prove sperimentali Setup è stata quella di testare la capacità, delle due tipologie di campioni anodizzati in precedenza a potenziali di cella differenti, rispettivamente 30 V e V_{max} , pari a circa 100V, di resistere o meno all'usura effettuata meccanicamente da un Tool abrasivo rotante e dai tre agenti abrasivi, attraverso la misurazione dello strato dell'ossido e la misurazione del colore secondo le coordinate CIE_{LaB}, e confrontare i valori ottenuti dalle prime tipologie di prove con quelli ottenuti dalle prove di applicazione superficiale dei medesimi agenti usuranti.

Effettuando quindi un confronto in termini di spessore dell'ossido e variazione del colore, si può valutare l'influenza del supporto rotante sulla superficie dei campioni anodizzati ricoperti da quegli stessi agenti abrasivi con cui può venire a contatto un gioiello nel medesimo Titanio indossato quotidianamente.

4.1.1 Materiali e metodi

Sono stati tagliati da un foglio di titanio, di purezza commerciale (grado 2), secondo la classificazione ASTM, provini rettangolari (20 x 50 mm), dello spessore di 0,5 mm.

[...] " Il titanio di grado 2 risulta essere il grado più disponibile e facilmente lavorabile di titanio, la cui composizione nominale, in termini di impurità percentuale massima consentita, è: O <0,25% - N <0,03% - H <0,015% - Fe <0.3% " [93]

La polarizzazione galvanostatica dei campioni è stata ottenuta utilizzando un amperostato (modello Eutron Rivoli, Italia). I campioni sono stati anodizzati imponendo una densità di corrente pari a 400 mA e potenziale di cella compreso tra 10 V a V_{max} , pari a circa 100V. La soluzione elettrolitica utilizzata è l'acido solforico, H_2SO_4 , con concentrazione pari a 0.7 M e 2 M. Tutti gli esperimenti di anodizzazione sono stati eseguiti a temperatura ambiente.

[93] Maria V. Diamanti, Barbara Del Curto, MariaPia Pedeferrì, *Interference Colors of Thin Oxide Layers on Titanium*, Wiley Periodicals, Volume 33, Number 3, June 2008.

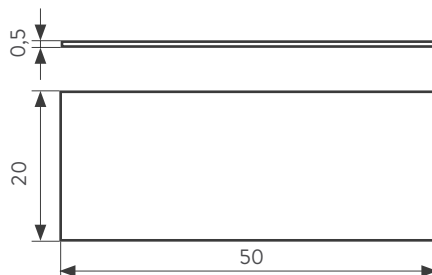


Fig. 4.1 Dimensione campioni Setup

Sono stati selezionati due voltaggi Setup su cui effettuare le prove d'usura iniziali:

CAMPIONE 1	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	30 V
Densità di corrente	400 mA
CAMPIONE 2	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (2 M)
Potenziale di cella	30 V
Densità di corrente	400 mA
CAMPIONE 3	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	V _{max} ≈ 100V
Densità di corrente	800 mA
CAMPIONE 4	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	V _{max} ≈ 100V
Densità di corrente	800 mA

Tabella 4.1 Parametri di anodizzazione campioni 1, 2, 3 e 4

Come si può constatare il campione 1 e 2 sono stati anodizzati allo stesso potenziale di cella ma in soluzioni elettrolitiche con differenti concentrazioni molari, mentre il campione 3 e 4 sono stati anodizzati allo stesso potenziale di cella e con la medesima concentrazione di soluzione elettrolitica, pari a 0.7 M.

La superficie dei campioni è stata sgrassata con acetone prima dell'avvio delle prove d'usura Setup. Inoltre la superficie di ogni campione è stata suddivisa in due aree differenti così da poter testare l'effetto dei diversi agenti usuranti su un medesimo campione anodizzato.

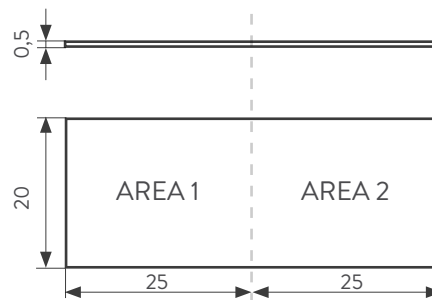


Fig. 4.2 Divisione area campioni Setup

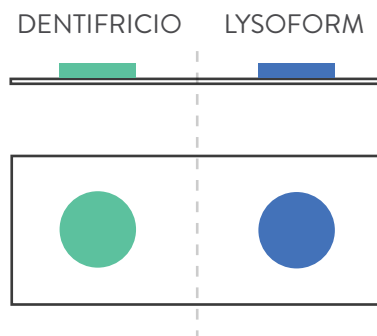


Fig. 4.3 Simulazione applicazione paste abrasive sulla superficie del campione anodizzato

4.1.2 Agenti usuranti utilizzati

Di seguito vengono elencati e descritti nel dettaglio gli agenti abrasivi utilizzati per effettuare le prove d'usura Setup che simulano quanto può accadere nella vita reale. Infatti un gioiello viene comunemente indossato durante l'intera durata della giornata e viene sottoposto all'azione della pelle, dell'acqua, dei detersivi, dei cibi, ecc...

- A. Dentifricio
- B. Detergente Lysoform Bagno Gel
- C. Sudore Sintetico

A. Dentifricio

Il dentifricio è una pasta detergente per i denti. Il dentifricio deve possedere un potere abrasivo basso, specie in presenza di recessioni gengivali. Tale valore viene espresso da una sigla e da un numero: RDA 50 indica un'alta abrasività, 25 ne indica una bassa. I dentifrici a base di fluoro, servono a contrastare la carie. Il fluoro, infatti, ha la capacità di fissarsi allo smalto dei denti rendendolo più duro e più resistente alla carie. I dentifrici qualificati come sbiancanti, invece, sono notevolmente abrasivi. Usati saltuariamente possono servire a togliere dallo smalto le macchie di tè, di caffè, di fumo, ecc.; non serve, invece, usarli abitualmente nella speranza di modificare il colore naturale dei denti, rendendoli più bianchi.



Fig. 4.4 Elemento abrasivo A: Dentifricio Durban alle erbe

Proprietà

Alla pasta base di un buon dentifricio si richiede sostanzialmente di avere un sapore gradevole, di non irritare le mucose, di non contenere abrasivi in quantità eccessiva, di possedere un pH stabile intorno a 7,0 e di non arrecare danno, sia localmente che all'organismo, anche dopo un uso prolungato.

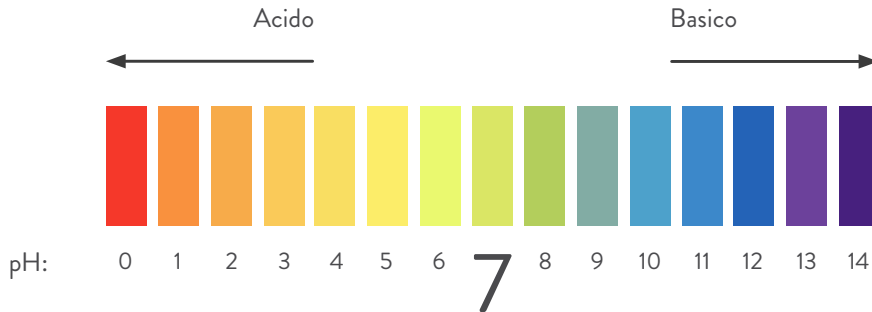


Fig. 4.5 pH= 7 dentifricio prove Setup

Infatti, il pH del cavo orale durante l'utilizzazione di un dentifricio deve essere il più vicino possibile a quello della saliva ma in ogni caso compreso sempre tra 6,5 e 8,0.

Dentifrici troppo alcalini possono infatti irritare le mucose e rammollire i tessuti parodontali mentre dentifrici troppo acidi incrementerebbero i processi di solubilizzazione dell'idrossiapatite dello smalto. Le specifiche funzioni (antiplacca, antitartaro, ecc.) vengono invece generalmente assolte da singoli componenti aggiunti alla formulazione.

Le paste devono presentarsi lisce ed omogenee, stendersi sullo spazzolino molto facilmente aderendo alle setole, senza però espandersi. La consistenza deve essere tale che la pasta possa venire estrusa facilmente con una leggera compressione del tubetto flessibile; non vi devono essere grumi che impediscano al prodotto di disperdersi uniformemente nell'acqua di sciacquatura e che potrebbero inoltre insinuarsi in qualche anfratto della cavità orale dopo l'operazione di igiene orale. [94]

[94] <http://www.hiluxsoluzionidentali.it/doc/dentif&compon.pdf>

Composizione

I dentifrici sono stati commercializzati nel tempo in diverse forme di somministrazione: liquidi, in polvere o granuli e in pasta o gel [...] I dentifrici in commercio sono oggi quasi esclusivamente in forma di pasta o di gel (contenente una minima quantità di abrasivi), e i componenti base presenti normalmente nella loro formulazione sono riportati in Tabella 4.2.

Componenti	%
UMETTANTI, CONSERVANTI E LUBRIFICANTI	(20-30%)
LEGANTI O ADDENSANTI	(1-2%)
ASTRINGENTI	
COLORANTI	
AROMATIZZANTI O CORRETTIVI DEL SAPORE	(1-2%)
DOLCIFICANTI	(1-3%)
ABRASIVI	(20-40%)
DETERGENTI	(1-2%)

Tabella 4.2 Componenti base di una pasta dentifricia
 FONTE: <http://www.hiluxsoluzionidentali.it>

A questi composti formanti la cosiddetta formulazione base vengono oggi quasi sempre aggiunti farmaci (o sostanze medicamentose o principi attivi) in una quantità che varia dall' 1 al 3% del totale. In particolare la composizione del dentifricio utilizzato per le prove Setup, quale dentifricio Durban's alle erbe, prodotto dalla Conter S.p.a. Oral Care Div. – Lodi Vecchio (LO), è costituito dagli ingredienti in Tabella 4.3. [95]

[95] <http://www.conter.com>

Ingredienti	Funzioni
CARBONATO DI CALCIO	Abrasivo, agente tampone, opacizzante, pulizia orale
ACQUA	Solvente
SORBITOLO ^F	Umettante
SILICE IDRATA ^G	Abrasivo, assorbente, opacizzante, viscosizzante
LAURIL SOLFATO DI SODIO ^H	Denaturante, emulsionante, tensioattivo
MONOFLUOROFOSFATO DI SODIO ^I	Remineralizzante
AROMA	/
GOMMA DI CELLULOSA	Legante, stabilizzante emulsioni, filmante, viscosizzante
SALVIA OFFICINALIS	Antisettica e cicatrizzante
SACCARINA SODICA ^L	Dolcificante artificiale
METILPARABEN ^M	Conservante
PROPILPARABEN ^M	Conservante
GLICOLE PROPILENICO ^N	Umettante, solvente
CI 47005 ^O	Colorante cosmetico
CI 42051 ^P	Colorante cosmetico

Tabella 4.3 Componenti base dentifricio Durban alle erbe aromatiche
 FONTE: <http://www.conter.com/>

- F *Sorbitolo*: Composto chimico organico, alcol polivalente (detto anche glucitolo), derivato da un monosaccaride a 6 atomi di carbonio. Si trova in natura nelle ciliegie, nelle mele, ecc... Il potere calorico ed edulcorante del s. è ca. il 60% di quello del saccarosio; ha proprietà osmotiche (trattiene acqua) ed è privo di potere cariogeno.
- G *Silice idrata*: o levilite è una silice precipitata idrata amorfa, ottenuta per la neutralizzazione di una soluzione di silicato di sodio. Dopo l'asciugatura e l'attivazione la levilite si presenta come una polvere bianca ultra fine. La texture e la struttura porosa le conferiscono le seguenti proprietà: potere assorbente sui liquidi (oli, solventi, ecc...), a contatto con i gas (vapor acqueo) e potere disperdente e passivante.
- H *Lauril Solfato di Sodio*: è un tensioattivo usato in molte famiglie di prodotti come dentifrici, shampoo, schiuma da barba e bolle di sapone grazie al suo effetto schiumogeno;
- I *Monofluorofosfato di sodio*: è un sale del fluoro. E' usato per la capacità remineralizzante sui denti ed in questo dentifricio è contenuto nella percentuale dell'1,11%;
- L *Saccarina Sodica*: è il sale di sodio della saccarina, la quale è un dolcificante artificiale;
- M *Metilparaben, Propilparaben*: appartengono alla classe dei parabeni. Vengono utilizzati come conservanti alimentari e antimicrobici nei cosmetici e nei prodotti per l'igiene personale;
- N *Glicole propilenico*: è una sostanza di origine sintetica. Solitamente è usato come solvente per l'estrazione degli estratti vegetali;
- O *CI 47005*: Colorante Giallo Liquido – E104 (conservante E211, correttore d'acidità E260), un composto chimico eterociclico aromatico che assume il codice riportato sottoforma di colorante cosmetico;
- P *CI 42051*: Colorante Blu Liquido – E131 (conservante E211, correttore d'acidità E260) che assume il codice riportato sottoforma di colorante cosmetico

B. Detergente Lysoform Bagno Gel

Lysoform Azione Bagno Gel è un gel liquido che pulisce a fondo tutte le superfici del bagno per un pulito sicuro senza strofinare. Rimuove sporco, germi e batteri. Usato quotidianamente previene la formazione del calcare, mantenendo le superfici d'applicazione brillanti, lasciando un profumo caratteristico nell'ambiente circostante. Il valore di pH, per la soluzione concentrata, è di 3.8, risulta pertanto essere più acido rispetto al valore del valore di pH del dentifricio Durban's alle erbe, pari a 7.

Proprietà

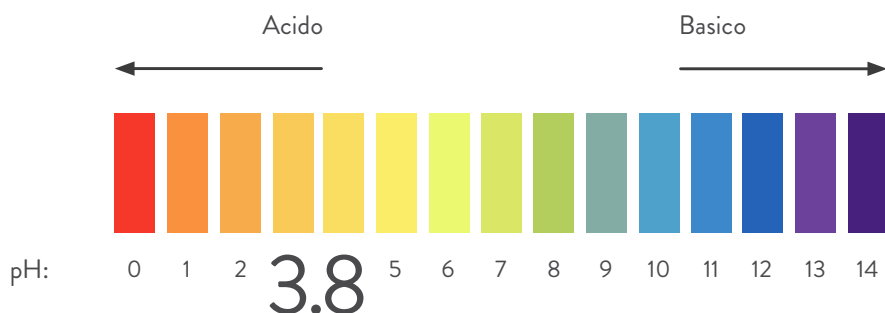


Fig. 4.6 pH= 3.8 detergente Lysoform Bagno gel

La Tabella 4.4 nella pagina seguente mostra gli ingredienti in ordine decrescente del detergente bagno, a partire dal primo dall'alto, presente in maggior quantità nel detergente in termini %, fino al più basso, meno presente in termini di concentrazione. [96]



Fig. 4.7 Elemento abrasivo B: Lysoform Bagno gel

[96] <http://www.unilever.com>

Ingredienti	Funzioni
ACQUA	Solvente
CITRATO MONOSODICO ^Q	Regolatore del pH
UNDECETH-10	Emulsionante
C9-11 PARETH-5	Tensioattivo ^R
ACIDO CITRICO	/
LAURAMIDOPROPYL BETAINE	Tensioattivo ^R
IDROSSIETILCELLULOSA ^S	Agente Regolatore di Viscosità
PROFUMO	Fragranza
TETRASODIO EDTA ^T	Sequestrante ^U
HEXYL CINNAMAL ^V	Sapore
BENZISOTHIAZOLINONE ^Z	Preservante
SIMETICONE	Agente antischiuma
CI 42090 ^Y	Colorante

Tabella 4.4 Componenti base Lysoform Bagno gel

FONTE: <http://www.unilever.com/>

- N.B. Tutte le definizioni provengono dal glossario <http://www.unilever.com>
- Q *Citrato monosodico*: è un sale dell'acido citrico, si trova sotto forma di polvere granulata ed inodore fine o cristallina bianca. Viene usato nell'industria alimentare come regolatore di acidità, nell'industria di lavaggio come agente di sgrassatura;
- R *Tensioattivo*: Dotato della caratteristica di abbassa la tensione superficiale dell'acqua per favorire la pulizia, bagnare le superfici, generare schiuma ed emulsificare (sospendere uniformemente un liquido in un altro);
- S *Idrossietilcellulosa*: è un derivato della cellulosa che si differenzia da quest'ultima per il fatto che i gruppi idrossilici del polimero sono stati sostituiti da gruppi idrossietilici, i quali le impediscono di cristallizzarsi. È altamente idrofila ed ha proprietà addensanti e gelificanti.
- T *Tetrasodio Edta (EDTA)*: è un tetracarbossilico dotato inoltre di due doppietti elettronici (donatori di Lewis) appartenenti all'azoto. A temperatura ambiente si presenta come una polvere cristallina moderatamente solubile in acqua, cui impartisce una reazione acida: una sospensione di 10 grammi di EDTA in un litro di acqua ha pH circa 2,5. L'EDTA è viceversa solubile nelle soluzioni alcaline sotto forma di anione policarbossilato.
- U *Sequestrante*: Evita, reagendo con essi, che gli ioni metallici causino effetti indesiderati sulle prestazioni e proprietà del prodotto.
- V *Hexyl Cinnamal*: è una fragranza contenuta in molte profumazioni che rendono più gradevoli prodotti cosmetici di ogni tipo, da quelli dedicati alla detersione, a quelli per la cura del corpo e del viso.
- Z *Benzisothiazolinone (BIT)*: è un diffuso biocida, ha una modalità di azione microbica e fungicida. È ampiamente usato come conservante, ad esempio in vernici a emulsione, stucchi, inchiostri e soluzioni di sviluppo fotografico e per la pulizia della casa, detersivi per bucato, smacchiatori e ammorbidenti;
- Y *CI 42090*: è un colorante di sintesi che si ottiene dagli idrocarburi aromatici derivanti dal petrolio, ha una struttura chimica simile a quella del Fast Green FCF (CI 42053). Polvere di colore blu, solubile in acqua, glicerolo e glicoli e poco in etanolo. È utilizzato in ambito cosmetico per conferire ai prodotti una colorazione blu-azzurra.

C. Sudore Sintetico

Il gioielli vengono per loro natura a contatto con la pelle costantemente. La simulazione di sudore sintetico viene realizzata con l'attuale metodo di produzione standardizzato in conformità alla Norma ENI 1811, "Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin", British-Adopted European Standard del 04/15/1999. [97]

Questo prodotto viene applicato principalmente nel metodo di prova per testare la solidità del colore nelle merci usate.

È bene effettuare un paragone in termini di pH della pelle e di sudore sintetico.

Il pH della pelle si attesta a valori fisiologici leggermente acidi, normalmente compresi tra 4,2 e 5,6, con punte fino alla neutralità. L'ampiezza di questo intervallo è spiegabile sulla base dei moltissimi fattori capaci di influenzare il pH cutaneo.

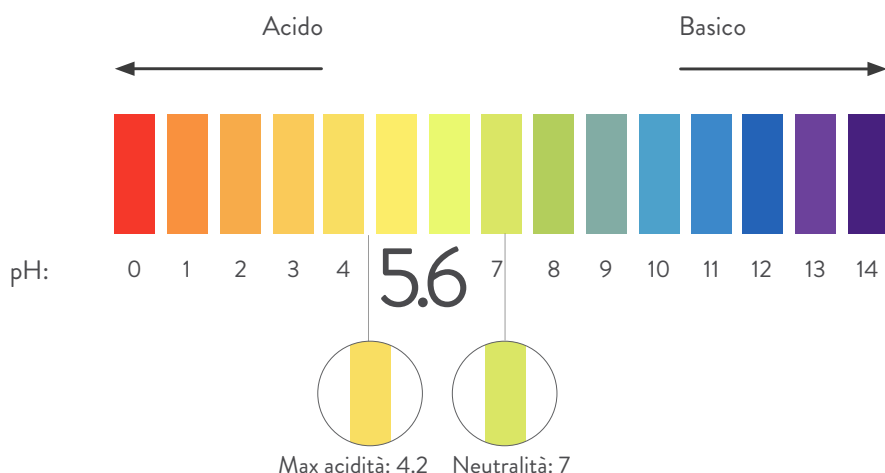


Fig. 4.8 pH= 5,6 Sudore sintetico, pH= 4,2 - 5,6 pelle, fino a picchi di neutralità

Il grado di acidità della pelle riconosce infatti un certo grado di variabilità intra ed interindividuale; il pH cutaneo varia ad esempio sulla base della regione corporea considerata, della stagione, del sesso, delle fasi del ciclo mestruale, dei cosmetici e dei detersivi utilizzati, della flora batterica residente e del grado di sudorazione. [98]

[97] Norma EN 1811, Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin, British-Adopted European Standard del 04/15/1999

[98] <http://www.cottonusa.org>

Composizione

La composizione di sudore sintetico usata è stata definita dalla NORMA EN 1811.

Componenti	%
CLORURO DI SODIO, NaCl	0,5
UREA	0,1
ACIDO LATTICO	0,1

Tabella 4.5 Componenti base del Sudore sintetico

FONTE: Used by EU (especially for nickel release work) is defined by EN 1811

Per aggiustare il pH della soluzione, la NORMA EN 1811 prevede l'utilizzo di Idrossido d'ammonio, NH_4OH . [99]

Per preparare la soluzione di sudore sintetico, come tutti i miscugli omogenei, costituiti da un solvente e uno o più soluti, bisogna conoscere la proporzione tra le diverse componenti, per cui è importante conoscere la concentrazione della soluzione, una grandezza che esprime il rapporto tra la quantità di soluto e la quantità di soluzione o di solvente. Pertanto nota la composizione % è stato possibile preparare una soluzione a concentrazione nota.

Materiali e strumenti

- . Bilancia di precisione
- . Cilindro graduato in vetro da 50 mL
- . Becher da 1500 ml
- . Contenitore in plastica da 2500 ml
- . Acqua distillata
- . Cloruro di sodio
- . Urea
- . Acido lattico
- . Pipetta
- . Agitatore magnetico
- . Idrossido di potassio

[99] Norma EN 1811, Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin, British-Adopted European Standard del 04/15/1999. Ivi pag. 170

Esecuzione

Per preparare una soluzione a concentrazione nota bisogna fare alcuni calcoli (proporzioni, percentuali) ed eseguire semplici procedure. È necessario, comunque, fare attenzione all'unità di misura utilizzata per esprimere la concentrazione:

Percentuale in massa (massa soluto in grammi/100 g soluzione)

Quindi prepariamo 2 l di una soluzione al 1% in peso.

Questo risultato si è ottenuto partendo da una soluzione allo 0,1%, in peso contiene 2 g di soluto in 2 kg di soluzione totale desiderata (2 kg = 2000g = 2l).

Infatti una soluzione al 1% in peso contiene 1 g di soluto in 100 g di soluzione; dovendo preparare 2000 ml di soluzione, applichiamo la seguente proporzione (essendo la soluzione diluita, consideriamo la sua densità pari a quella dell'acqua: i 2000 ml di soluzione richiesti corrisponderanno a 2000 g):

$$1 \text{ g (soluto)} : 100 \text{ g (soluzione)} = X \text{ g (soluto)} : 2000 \text{ g (soluzione)}$$

da cui si ricava:

$$X \text{ g (soluto)} = 1 \times 2000 / 100 = 20 \text{ g (soluto)}$$

Essendo necessario lo 0,1 % in massa d'Urea si ha che:

$$\begin{array}{l} 1 \% \longrightarrow 20\text{g} \\ 0,1 \% \longrightarrow 2 \text{ g} \end{array}$$

Pertanto in 2000 ml di una soluzione di Sudore sintetico allo 0,1% in peso conterranno perciò 2 g di Urea.

Essendo necessario lo 0,5 % in massa di Cloruro di sodio (NaCl) si ha che:

$$0,5 \% \longrightarrow 10 \text{ g}$$

Lo stesso per quanto riguarda la percentuale in massa dell'Acido lattico:

$$0,1 \% \longrightarrow 2 \text{ g}$$

E' possibile passare alla procedura operativa:

1. Versiamo 1100 ml di acqua distillata nel becher da 1500 ml;
2. Mettiamo un foglio di carta sulla bilancia,
3. Tarriamo la bilancia di precisione da laboratorio e versiamo sopra di essa 2 g di Urea;
4. Versiamo 2 g di Urea nel becher precedentemente riempito di 1100 ml d'acqua;
5. Versiamo poi 10 g di Cloruro di Sodio, NaCl, nello stesso becher graduato;
6. Versiamo infine 2 g di Acido Lattico nel becher graduato;
7. Misuriamo il pH della soluzione per mezzo della cartina tornasole;
8. Il pH misurato è pari a 5,5;
9. Secondo la Norma EN 1811, il ph della soluzione di Sudore sintetico deve essere pari a 6.6, inoltre considerando i range del valore di pH della pelle, possiamo considerare validi range di pH da 5,6 a 6,6
10. Posizioniamo il becher sopra l'agitatore magnetico ed inseriamo all'interno il magnete;
11. Per innalzare il pH è necessario introdurre 7 g di idrossido di potassio, all'interno del becher graduato;
12. Azioniamo l'agitatore a velocità compresa tra 5 e 6 finchè l'idrossido di potassio non si sarà disciolto del tutto nella soluzione;
13. Spegliamo l'agitatore, tiriamo fuori il magnete e versiamo la soluzione in un contenitore dalla capacità di 2200 l circa;
14. Aggiungiamo 900 ml d'acqua distillata così da arrivare a 2000 ml di soluzione desiderata;
15. Chiudiamo il contenitore attraverso l'apposito tappo e conserviamo in luoghi a temperatura controllata;
16. Infine ripuliamo i contenitori utilizzati con acqua.

Confronto dei risultati

Come si può constatare dalla Figura 4.9, i tre diversi agenti usuranti possiedono tre diversi pH, il dentifricio pur avendo pH neutro, pari a 7 possiede all'interno della composizione degli agenti usuranti in percentuali che variano dal 20 al 40 % che causano maggior attrito con le superfici di contatto rispetto al Lysoform e al Sudore sintetico. Diversamente il pH del Lysoform risulta essere il più acido tra i tre, ma diversamente dal Dentifricio non presenta all'interno della composizione agenti usuranti, infine il pH del Sudore sintetico è in linea con il range di valori del pH della pelle.

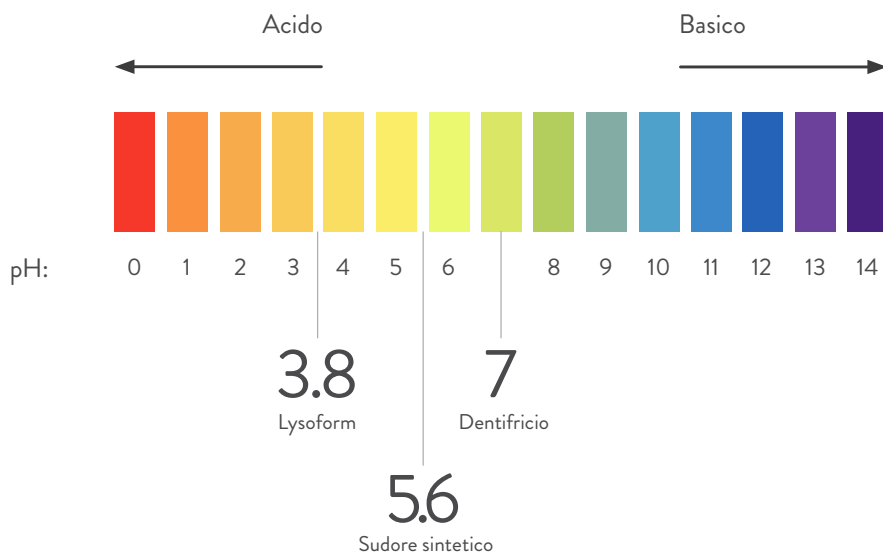


Fig. 4.9 Risultati sudore sintetico agenti usuranti a confronto

4.2 Tipologie e risultati prove Setup 30V

Le superfici costituiscono la parte fondamentale degli oggetti che determinano le proprietà di contatto, attrito e usura dei componenti e in base alla loro caratterizzazione determinano la durata della loro vita. L'usura avviene quando le superfici di un corpo vengono danneggiate da un altro corpo a contatto. Questo comporta 'generalmente' la formazione di frammenti di usura, che abbandonano il sistema tribologico. [100]

Tali frammenti possono avere dimensioni, a partire da qualche mm, o in scala nanometrica a seconda del tipo di substrato considerato. Nel seguente progetto di tesi si parla di usura in scala nanometrica, in quanto il substrato considerato, quale ossido di titanio accresciuto per via anodica, risulta possedere uno spessore che varia da qualche nm a poche centinaia di nanometri in base ai parametri di anodizzazione imposti.

A tal proposito, la formazione di frammenti d'usura sarà percepibile in termini di rimozione dello strato dell'ossido e quindi dalla conseguente diminuzione di spessore, calcolata secondo la legge di Bragg^E, o addirittura attraverso la totale rimozione dello spessore dell'ossido, percepibile come una perdita di colore sulla parte usurata maggiormente.

Le caratteristiche del moto relativo tra i corpi a contatto definiscono i diversi processi di usura. La Tribologia è infatti definita come la scienza e la tecnologia delle superfici a contatto e in moto relativo.

La parola Tribologia, deriva dal greco 'Τριβος' (tribos) che significa 'strofinamento' e 'λόγος' (logos) che significa 'ragionamento'.

Risulta quindi chiaro che, nella nostra economia, è molto importante l'interazione tra superfici in moto relativo, in quanto ogni componente in movimento implica usura. Analizzando i guasti nelle macchine si scopre come, nella maggior parte dei casi, la rottura e l'arresto siano associati a interazioni tra parti in movimento quali ingranaggi, cuscinetti, giunti, camme, frizioni, sigillanti, ecc...

Anche il corpo umano contiene superfici interagenti in moto relativo, basti pensare a tutte le articolazioni presenti. Un'osservazione generale, derivata da innumerevoli esperimenti, è che nello studio dell'usura occorre valutare:

- le caratteristiche dei film che si hanno tra i corpi in contatto;
- le conseguenze del "fallimento" del film (che in genere è usualmente riscontrabile con attrito

[100] Giovanni Straffellini, *Attrito e usura. Metodologie di progettazione e controllo*, Tecniche nuove, Milano, 2005

ed usura severa) oppure l'assenza di un film. La formazione di una pellicola tra ogni coppia di oggetti, che scorrono l'uno sull'altro, è un fenomeno naturale e la si ottiene anche senza l'intervento umano. Questo meccanismo è fondamentale per prevenire l'azione degli elevati carichi di taglio agenti all'interfaccia tra due corpi rigidi in movimento relativo. [101]

La nascita della tribologia può essere fatta risalire alla costruzione delle piramidi egizie, se non addirittura, migliaia di anni prima, all'uso di trapani ad arco, cosicché i complessi ingranaggi con ruote dentate e cuscinetti a sfera progettati da Leonardo da Vinci e il cronometro del XVIII sec., dotato di una ruota dentata autolubrificante di legno, potrebbero essere già definiti come moderni. Leonardo da Vinci annotò le leggi che governano il moto di blocchi che scorrono su superfici piane, illustrando in un abbozzo l'indipendenza dell'attrito dall'area apparente di contatto tra corpi in frizione. [102]

Fu però il fisico francese Guillaume Amontons a pubblicare per la prima volta, nel 1699, la legge dell'attrito per superfici solide che scorrono l'una sull'altra:

$$F = \mu N$$

dove F è la forza d'attrito, N è il carico normale e μ è il coefficiente di attrito.

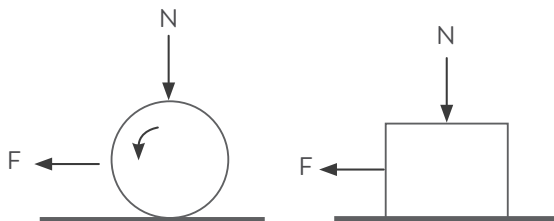


Fig. 4.10 Coefficiente d'attrito, $\mu = F/N$ (Legge di Amontons)

[101] A. De Maio, *Analisi sperimentale del comportamento ad usura di materiali compositi a matrice polimerica*, Tesi di Dottorato, Dipartimento di Ingegneria dei materiali e della produzione, Università degli Studi di Napoli "Federico II", A.A. 2007-2008

[102] Mario Da Prada, *Novità strumentali e applicazioni in tribologia*, CSM instruments, Thecnical workshop, Brescia, 2010

Le leggi che governano l' attrito sono rispettivamente:

1. La forza d'attrito è proporzionale alla forza normale; [103]
2. La forza d'attrito non dipende dall'area di contatto; [104]
3. La forza d'attrito non dipende dalla velocità relativa di strisciamento di un corpo sull'altro [105]

Anche Amontons concluse che la forza di attrito è indipendente dall'area apparente di contatto: due oggetti del medesimo materiale, ma con superfici di contatto diverse, se hanno pesi uguali subiscono la stessa forza di attrito. Insieme a quelle di Amontons, va ricordata la legge stabilita nel 1785 dal fisico francese Charles Augustin Coulomb: per velocità di scorrimento ordinarie, la forza di attrito è indipendente dalla velocità.

Alla fine degli anni Ottanta del Novecento, vi è stata una rinascita d'interesse in aree fondamentali della tribologia, grazie a nuove tecniche sperimentali e teoriche, che hanno consentito di studiare la forza d'attrito in geometrie ben definite persino su scala nanometrica.

Un settore di ricerca importante è volto allo sviluppo di soluzioni innovative atte a contrastare in modo efficace la presenza di attrito e di usura negli apparati meccanici, che, oltre a provocare malfunzionamenti, danneggiamenti e perdite di rendimento, si traduce in un significativo aumento dei costi di esercizio, generalmente superiore a quello dovuto alle rotture dei componenti. Una maggiore attenzione per i fenomeni di attrito e di usura consentirebbe ai paesi sviluppati un risparmio economico fino all'1,6% del loro prodotto interno lordo, in considerazione del fatto che spesso, non appena alcune componenti di un sistema meccanico si consumano, l'intero sistema viene distrutto o scartato. Gli effetti dell'attrito e dell'usura sono di grande interesse anche in relazione alla qualità della vita e alla sicurezza. [109]

Nella Tabella 4.6 a pagina 180 viene effettuata una classificazione generale dei fenomeni d'usura che si possono verificare.

[103-104] Amontons Guillaume (1663-1705), *Legge sull'attrito*, equivale sostanzialmente alla successiva legge di Coulomb-Morin, memoria all'Accademia Reale di Parigi, 1969

[105] Charles Augustin Coulomb (1736-1806), *Leggi sull'attrito*, *Théorie des machines simples*, 1785

[106] Mario Da Prada, *Novità strumentali e applicazioni in tribologia*, *CSM instruments*, Technical workshop, Brescia, 2010. Ivi pag. 178

Natura del corpo antagonista	Tipi di contatto	Tipi di moto	Variante del tipo di moto	Modi di usura	Meccanismi di usura coinvolti
SOLIDO	Strisciamento	Unidirezionale	CONTINUO DISCONTNUO	Usura da strisciamento	ABRASIONE ADESIONE DEFORMAZIONE DELAMINAZIONE
		Alternato	PICCOLA AMPIEZZA GRANDE AMPIEZZA	Usura da sfregamento	ABRASIONE ADESIONE COROSIONE DELAMINAZIONE
	Rotolamento	Unidirezionale	CONTINUO	Usura da rotolamento	ADESIONE DEFORMAZIONE DELAMINAZIONE
		Alternato	PICCOLA AMPIEZZA GRANDE AMPIEZZA		FATICA SUPERFICIALE
	Urto	Singolo	/	Usura da urto	ABRASIONE DEFORMAZIONE
		Plurimo			Usura da martellamento
FLUIDO + PARTICELLE SOLIDE	Strisciamento	/	/	Usura da erosione	EROSIONE
	Urto				EROSIONE ABRASIVA EROSIONE DA CAVITAZIONE EROSIONE DA FLUIDO
FLUIDO + ALTRO FLUIDO	Strisciamento	/	/		DEFORMAZIONE CORROSIONE
	Urto	Ripetuto			FATICA SUPERFICIALE

Tabella 4.6 Tabella riassuntiva della classificazione dei fenomeni d'usura

FONTE: F. Masiello, M.A. Politi, *Tribologia e applicazioni tribologiche Parte2*, Tesi di Laurea Triennale, Facoltà di Ingegneria, Corso di Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Lecce, A.A: 2003 - 2004

In particolare, le prove sperimentali d'usura effettuate nel seguente progetto di tesi si distinguono in:

Prove d'usura	Strumentazione	Processi d'usura
Tipo 1	Tool abrasivo rotante	Usura a fatica superficiale
Tipo 2	Usura spontanea per applicazione di agenti usuranti	Usura da corrosione
Tipo 3	Pin On Disk	Usura per strisciamento

Tabella 4.7 Tabella riassuntiva delle diverse tipologie di prove d'usura effettuate nel seguente progetto di tesi in relazione ai processi d'usura interessati

Ogni singola prova verte a testare sperimentalmente determinati comportamenti elencati nella Tabella 4.8 nella pagina successiva, a cui potrebbero andare in contro le superfici dei gioielli in Titanio durante l'uso quotidiano tanto da comprometterne l'efficienza in termini della morfologia dello strato dell'ossido e dell'omogeneità del colore caratteristico. Infatti, vengono riassunti i possibili comportamenti e situazioni reali a cui può incorrere un gioiello in titanio associati alle prove sperimentali testate.

Il fine è quello garantire una durata in termini di efficienza del gioiello in titanio studiando i diversi casi a cui esso può incorrere durante l'uso quotidiano e individuando dei nuovi scenari d'azione.

	Effetto sperimentale	Campo reale
Ossidazione anodica	<ul style="list-style-type: none"> • Anodizzazione iniziale • Decapaggio • Rianodizzazione 	Nell' eventualità che un gioiello in Titanio si usuri superficialmente e lo strato dell'ossido risulti danneggiato tanto da rimuovere localmente o del tutto il colore caratteristico, si vuole capire se decapando e rianodizzando l'intero gioiello ne risulta deteriorato il colore;
1. Tool abrasivo rotante	Usura a fatica superficiale	<ul style="list-style-type: none"> • Lysoform: per applicazioni legate al settore dei gioielli; • Dentifricio: alternativa al Lysoform; • Sudore sintetico: applicazioni legate al mondo dei gioielli; <p>Si vuole simulare l'uso di gioielli in Titanio a contatto con agenti abrasivi come il detergente per il bagno, o il dentifricio o semplicemente il sudore delle mani durante azioni quotidiane, come la pulizia di superfici per mezzo di spugne, spazzole per lavare i piatti, retine disincrostanti, ecc..</p>
2. Usura spontanea agenti usuranti	Usura da corrosione (APPLICAZIONE DELL'AGENTE USURANTE SU DETERMINATE AREE DEL CAMPIONE PER UN TEMPO PARI A 12 MINUTI)	Si vuole simulare la corrosione attraverso lo sviluppo di una reazione chimica che si verifica tra il substrato ed un agente corrosivo, che può essere un reagente chimico.
3. Pin On Disk	Usura per strisciamento	<p>Prova di durabilità dei gioielli in archi temporali elevati</p> <p>Es. Ipotizzando l'uso medio settimanale di un anello pari a poco più di un giorno (12h), per 4 mesi d'utilizzo avremo un utilizzo in h pari a 17,6 h. Ipotizzando che un anello in titanio sia soggetto ad un urto al minuto (60s), in un giorno riceverà un totale di 720 urti.</p>

Tabella 4.8 Prove sperimentali a confronto con gli scenari d'utilizzo del titanio per applicazioni in gioielleria

4.2.1 Prove d'usura Tipo 1

Per questa tipologia di prove d'usura di Tipo 1 si è voluto riprodurre il processo d'usura a fatica superficiale. La scelta del processo d'usura è stata determinata dalla volontà di simulare l'uso di gioielli in Titanio a contatto con agenti abrasivi come il detergente per il bagno Lysoform Bagno Gel, una alternativa al Lysoform è stata individuata nella pasta abrasiva, quale dentifricio.

E' stata utilizzata anche la soluzione di sudore sintetico per simulare l'usura a cui potrebbe incorrere un gioiello a contatto con la pelle durante azioni quotidiane, come la pulizia di superfici per mezzo di spugne, spazzole per lavare i piatti, retine disincrostanti, ecc..

Il processo di usura a fatica è caratterizzato da contatti, accompagnati da sforzi locali molto elevati, che si ripetono per un gran numero di volte nel corso di uno strisciamento o di un rotolamento, e le particelle d'usura sono generate dalla propagazione di cricche di fatica.

E' stato adattata come strumentazione un Tool abrasivo rotante, realizzato a partire da un comune spazzolino elettrico ad azione abrasiva, adattato per la finalità delle prove desiderate, e all'applicazione coordinata di agenti usuranti, quali: Dentifricio, Lysoform e Sudore sintetico al fine di monitorare l'usura dello strato dell'ossido di titanio, accresciuto per via anodica.

In seguito ad ogni prova d'usura effettuata su un determinato campione, sono state effettuate misurazioni del colore e dello spessore dello strato superficiale dell'ossido, vedi paragrafo 3.3, attraverso uno Spettrofotometro, analizzando infine nel dettaglio la morfologia superficiale dello strato dell'ossido e del colore attraverso uno Stereo Microscopio 6x e 12x, e un Microscopio Ottico, a risoluzione 50x e 100x.

Usura a fatica superficiale

In molti casi di contatti ben lubrificati l'adesione tra le due superfici è trascurabile, ma c'è tuttavia un'usura significativa. Infatti, l'usura per fatica superficiale è un meccanismo tipico dei sistemi a contatto localizzato caratterizzato da condizioni di rotolamento-strisciamento e carichi variabili o alternati. Questo fenomeno è causato dalle deformazioni subite dalle asperità e dagli strati superficiali del corpo usurato quando le superfici sono in contatto; i contatti, accompagnati da sforzi locali molto elevati, si ripetono per un gran numero di volte nel corso di uno strisciamento o di un rotolamento, e le particelle d'usura sono generate dalla propagazione di cricche di fatica e la propagazione di microlesioni. [110]

[107] A. De Maio, *Analisi sperimentale del comportamento ad usura di materiali compositi a matrice polimerica*, Tesi di Dottorato, Dipartimento di Ingegneria dei materiali e della produzione, Università degli Studi di Napoli "Federico II", A.A. 2007-2008. Ivi pag. 176

[...] Tale tipo d'usura si manifesta in due forme principali; la macroscopica e la microscopica. La prima è dovuta alla non conformità degli elementi di macchine impegnati in rotolamenti e strisciamenti, è la forma più importante e dannosa in quanto si manifesta con guasti alle macchine. L'usura per fatica microscopica è simile alla prima ma è associata al contatto di singole asperità degli elementi non conformi di macchine. L'usura in queste condizioni è determinata dai meccanismi di iniziazione della cricca, crescita della cricca e frattura che con il tempo, danno luogo a sfaldamenti superficiali ed alla formazione di larghe cavità. [108]

Tool abrasivo rotante

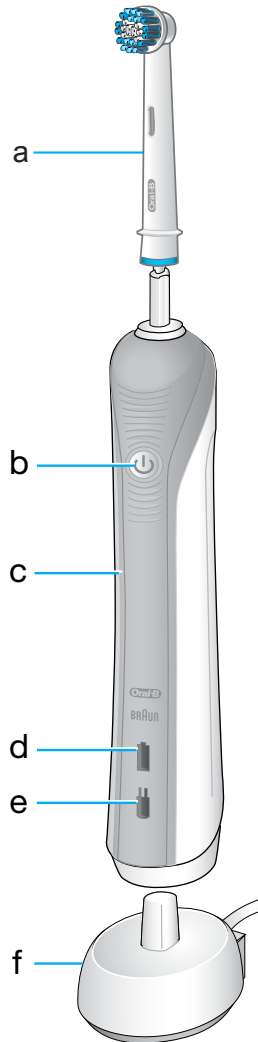
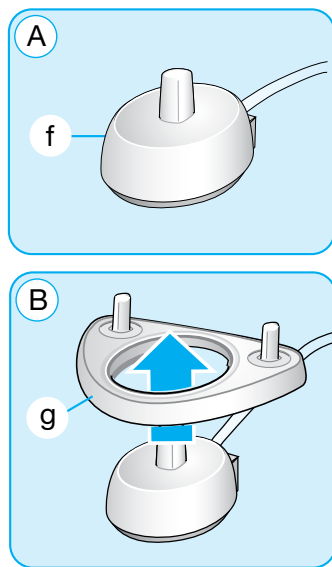
Il Tool abrasivo rotante è un sistema evoluto ed adattato dei normali spazzolini elettrici. Sfrutta infatti il funzionamento dei comuni spazzolini elettrici per l'igiene orale domiciliare la cui testina rotonda a setole differenziate sono mosse da un motore interno alimentato da una batteria ricaricabile.

Lo spazzolino elettrico è uno strumento per l'igiene orale domiciliare, i movimenti che lo caratterizzano sono l'oscillazione, rotazione e pulsazione. I principali produttori di spazzolini elettrici sono Oral-B, Braun e Philips che ogni anno presentano nuovi strumenti per l'igiene orale corredati di molteplici funzionalità ed accessori a prezzi differenti per accontentare tutti i consumatori.

Lo spazzolino in dotazione per effettuate le prove sperimentale è il modello Braun Oral-B Pro 2000, Type: 3756F44921521, caratterizzato da testine Oral-B Sensitive e da una velocità di rotazione della testina pari a 8800 rpm. Si avvale dell'uso di un trasformatore che alimenta lo strumento mediante un cavo. [109]

[108] F. Masiello, M.A. Politi, *Tribologia e applicazioni tribologiche Parte2*, Tesi di Laurea Triennale, Facoltà di Ingegneria, Corso di Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Lecce, A.A: 2003 - 2004.

[109] <http://www.az-oralb.it>



a. Testina: munita di setole che ruotano, vibrano od oscillano ad una certa frequenza, 8800 rpm.

b. Tasto di accensione

c. Corpo dello spazzolino elettrico: contiene un motore che, collegato alle batterie di alimentazione, trasmette alla testina sovrastante il movimento oscillatorio/rotatorio.

d. Segnalatore livello di batteria

e. Segnalatore carica attiva

f. Base: trasformatore alimentato da corrente elettrica, collegato alle prese elettriche per mezzo di un cavo

Fig. 4.11 Spazzolino Braun Oral-B Pro 200

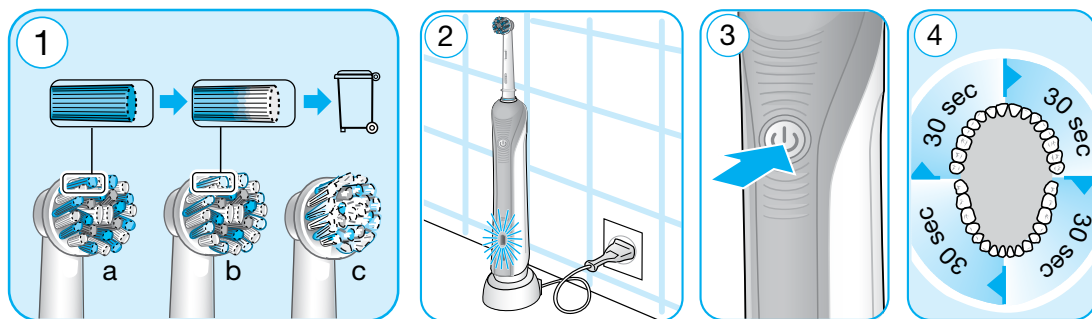


Fig. 4.12 Particolari funzionamento spazzolino elettrico Braun Oral-B Pro 2000

Basta appoggiare la testina su ogni singola parte in cui viene suddivisa l'arcata, si veda Figura 4.12, per circa 30 secondi affinché le setole possano effettuare un'accurata pulizia in soli 2 minuti per tutta la bocca ogni 30 secondi lo spazzolino effettua una pulsazione per la scansione del tempo d'utilizzo emettendo un suono diverso da quello della rotazione usuale. In tal maniera è possibile essere a conoscenza del tempo impiegato per la pulizia.

Esistono diverse tipologie di testine intercambiabili, la scelta delle setole da utilizzare è ricaduta sulle setole Oral B Braun Sensitive Extra Soft (Figura 4.14), per distribuzione delle setole, per angolo di contatto che si viene a formare tra le setole e la superficie interessata e per il materiale in fibre sintetiche di cui sono costituite le setole.

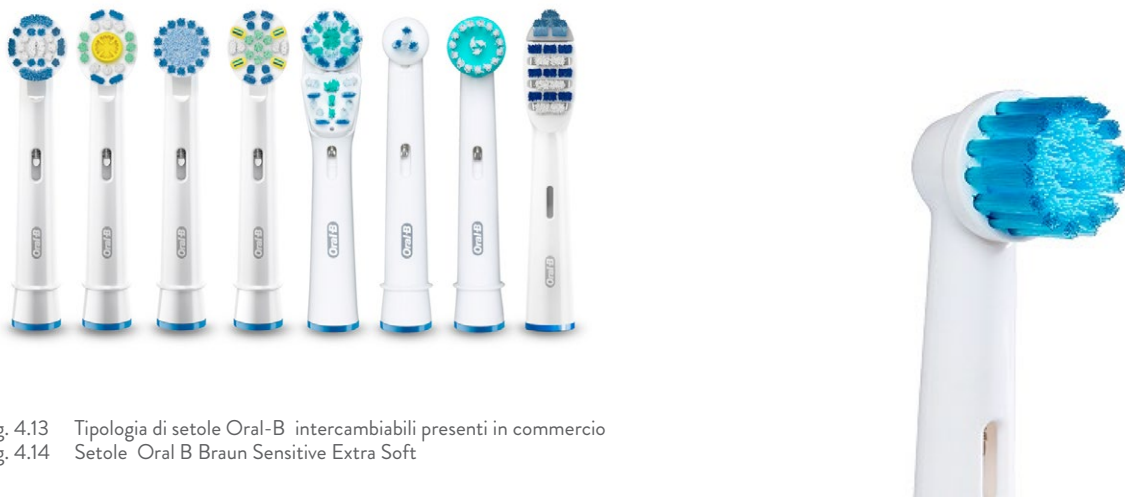


Fig. 4.13 Tipologia di setole Oral-B intercambiabili presenti in commercio

Fig. 4.14 Setole Oral B Braun Sensitive Extra Soft

E' necessario pertanto adattare il funzionamento dello spazzolino elettrico descritto, il corpo verticale del sistema preesistente Braun Oral-B Pro 2000 è stato quindi agganciato da un moschettone in plastica, microfix max. 30mm Wolfcraft[®] Gmbh., così da creare un corpo fisso con il moschettone, che a sua volta verrà fissato tramite una colata in resina e ghiaia a formare un unico corpo rigido. Il parallelepipedo risultante avrà dimensioni pari a (180x40x50)mm.

Così facendo si è creato un sistema rigido tra i tre elementi e si è garantito il funzionamento orizzontale dello spazzolino elettrico, piuttosto che verticale, necessario per effettuare le prove di usura di ripetibilità nelle medesime condizioni di contatto. Inoltre il fissaggio al moschettone è stato necessario per mantenere la fruizione dello strumento alla base così da effettuare la ricarica della batteria una volta scarico del tutto.

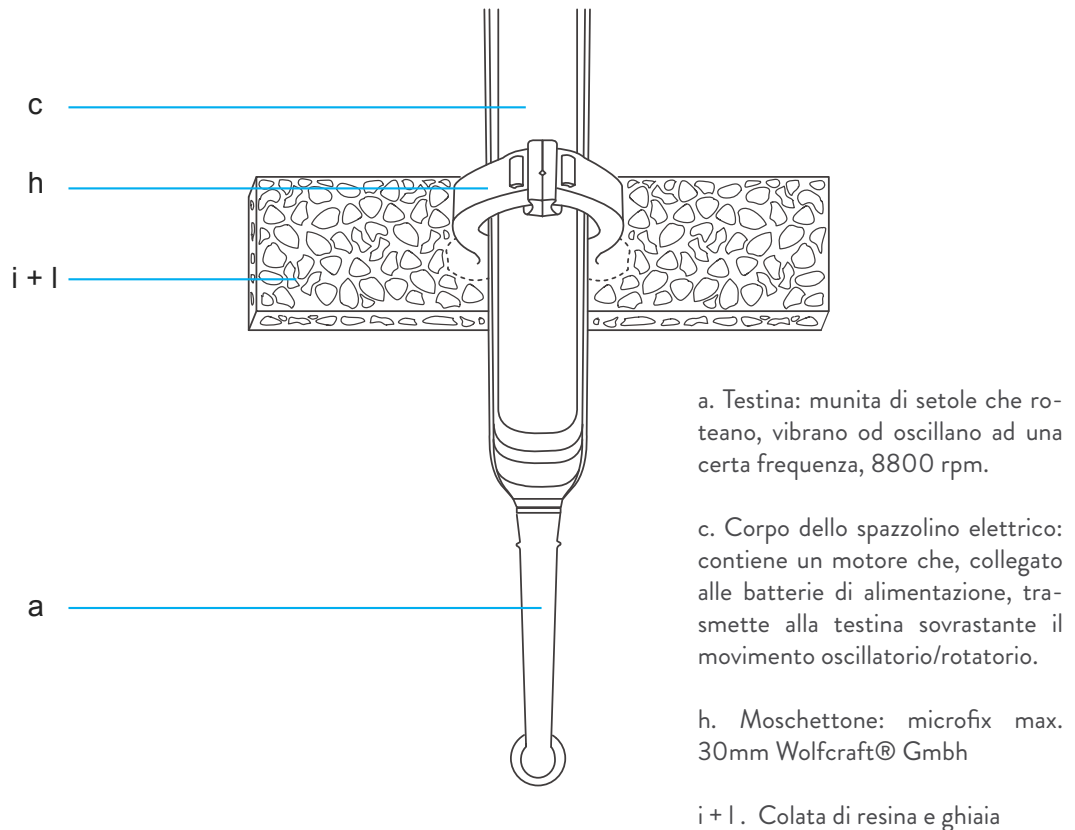


Fig. 4.15 Sistema rigido

E' stato poi realizzato il porta campioni , attraverso una placchetta metallica in alluminio dotata di foto centrale, Figura 4.16, e quattro gambe di supporto a partire da una barra piena dalla sezione quadrata (15 x 15)mm in materiale PVC. Il tutto è stato assemblato usando della colla Loctite, Supe Attack Gel, adatta per incollare gomma, pelle, legno, metallo, porcellana, carta e plastica.

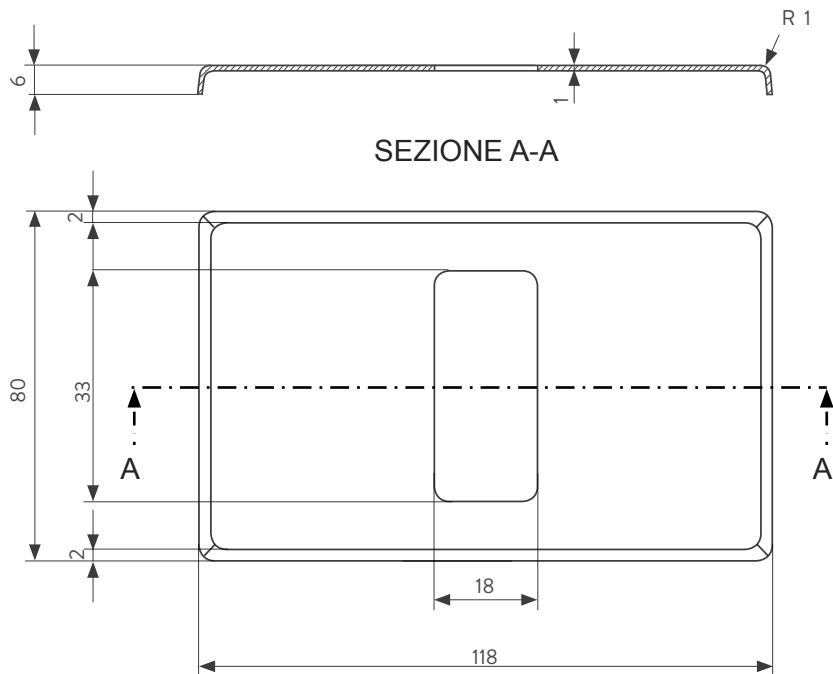


Fig. 4.16 Dimensioni placchetta porta campione

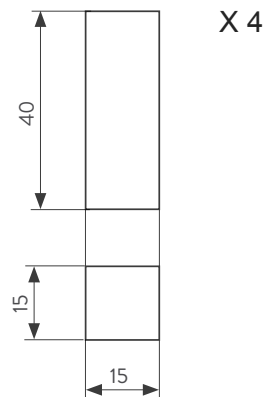


Fig. 4.17 Dimensioni gamba

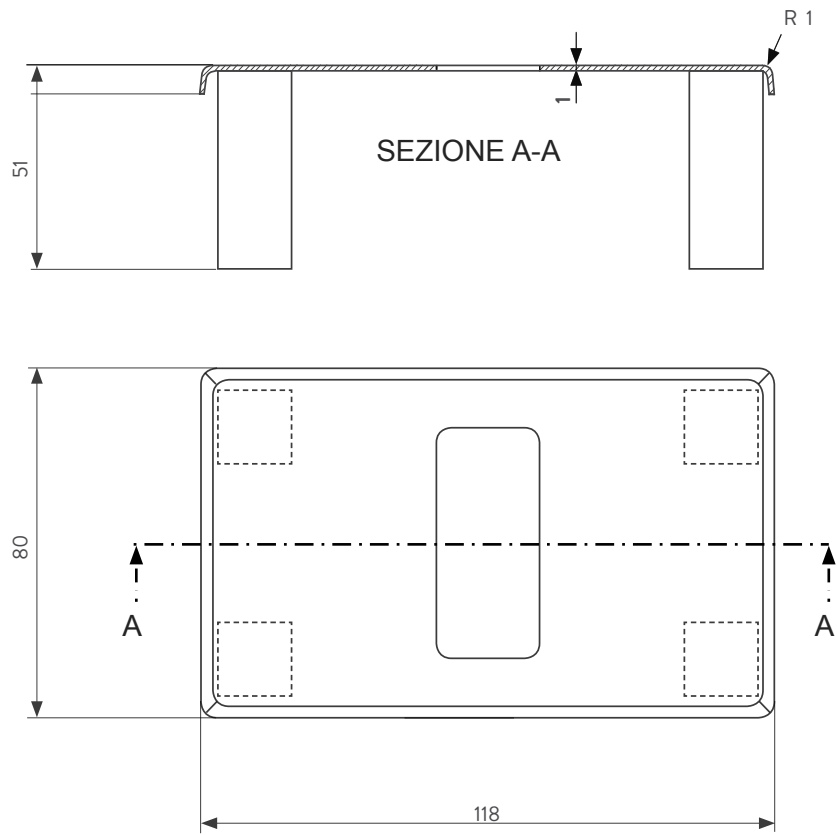


Fig. 4.18 Dimensioni Porta campione

a. Testina: munita di setole che ruotano, vibrano od oscillano ad una certa frequenza, 8800 rpm.

c. Corpo dello spazzolino elettrico: contiene un motore che, collegato alle batterie di alimentazione, trasmette alla testina sovrastante il movimento oscillatorio/rotatorio.

h. Moschettone: microfix max. 30mm Wolfcraft® GmbH

i + l. Colata di resina e ghiaia

m. Porta campione in alluminio

n. Campione Setup Ti

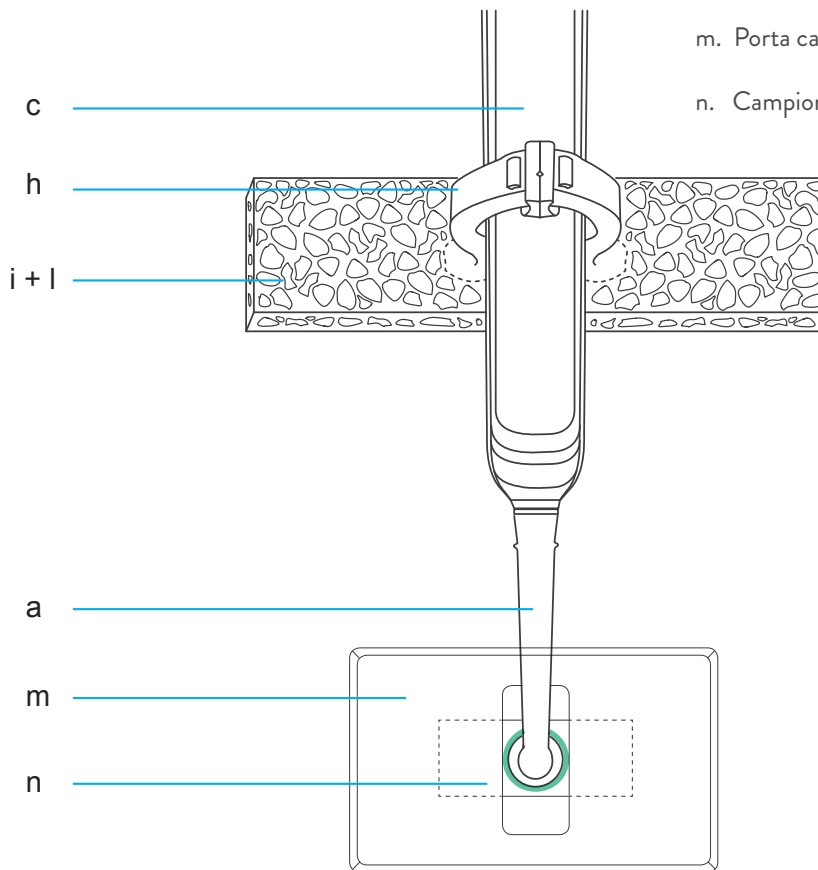
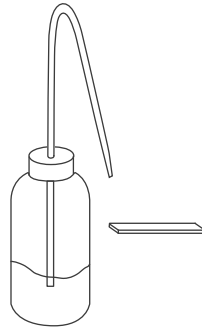


Fig. 4.19 Esempio di sistema rigido + (porta campione + campione Setup Ti) + agente usurante (Dentifricio)

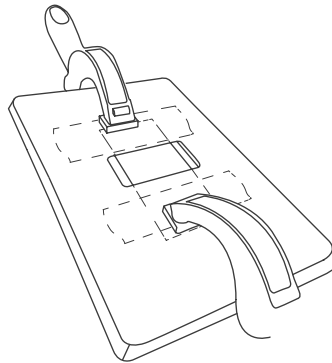
Esecuzione

Per ogni prova effettuata è stato seguito un procedimento standard esecutivo:

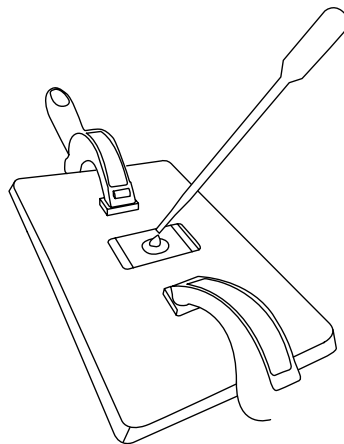
1. La superficie del campione, precedentemente anodizzato, è stata sgrassata per mezzo di acetone e carta assorbente; in seguito sono state effettuate le misurazioni del colore, tempo 0' d'usura, per mezzo di uno spettrofotometro Konica Minolta;



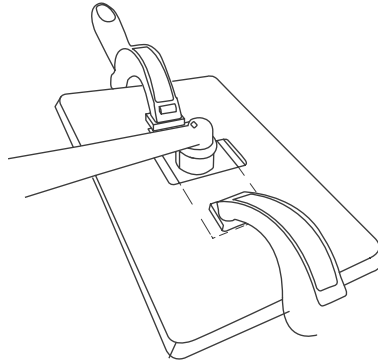
2. Il campione è stato collegato al portacampione per mezzo di scotch di carta e poi fissato con gli appositi morsetti in plastica;



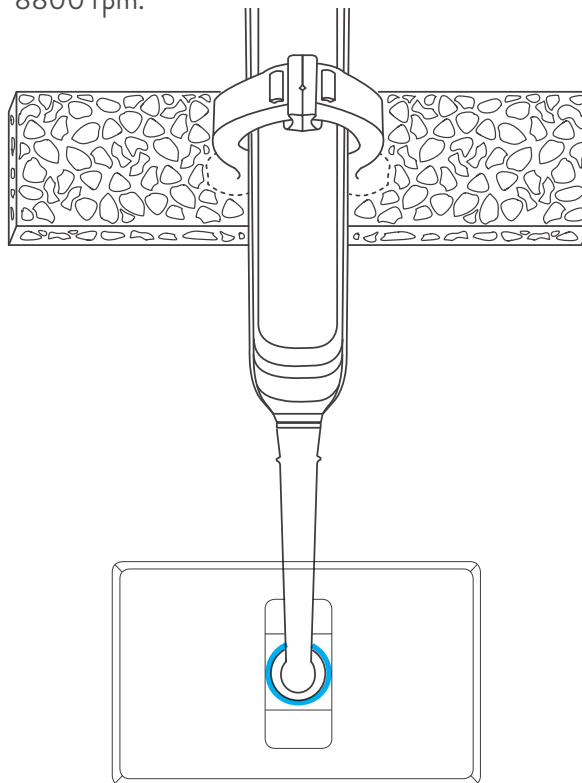
3. In seguito vengo versati sopra la superficie gli agenti usuranti, il dentifricio tramite l'apposito estrusore, diversamente per il Lysoform e sudore sintetico sono state versate 2-3 gocce per mezzo di una pipetta contagocce;



4. E' stato posizionata la testina del Tool abrasivo rotante così da centrare esattamente la superficie del campione e l'agente usurante;



5. Una volta effettuato ciò, è possibile premere il tasto start ed effettuare ciclo per ciclo le prove d'usura. Ogni ciclo ha la durata di 2', considerando che la testina del Tool abrasivo rotante ruota con una velocità di 8800 rpm.



6. Al termine di ogni ciclo d'usura, viene monitorato lo strato dell'ossido del campione rilevando la misurazione del colore per mezzo di uno spettrofotometro Konica Minolta.

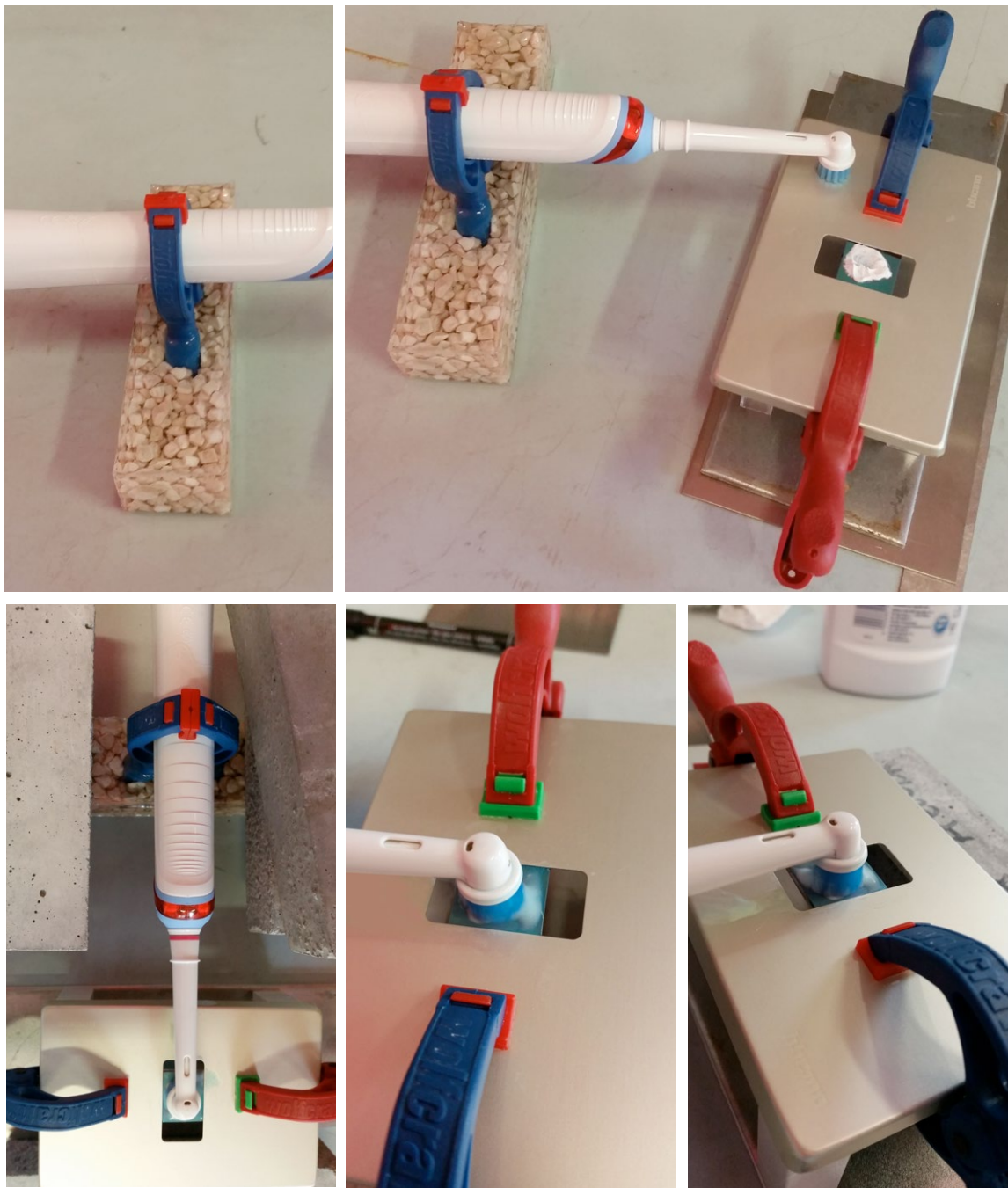


Fig. 4.20 Prove d'usura tipo 1 con l'applicazione del dentifricio (sopra) e del Lysoform (sotto)

Prova Setup 30V Tipo 1

CAMPIONE 1	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	30 V
Densità di corrente	400 mA

CAMPIONE 2	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (2 M)
Potenziale di cella	30 V
Densità di corrente	400 mA

STRUMENTAZIONE	
Nome	Tool abrasivo rotante
Velocità di rotazione	8800 rpm

TIPO DI PROVA	AGENTI USURANTI	
Prova A	Dentifricio	CAMPIONE 1
Prova B	Lysoform	CAMPIONE 1
Prova C	Sudore sintetico	CAMPIONE 2

CICLI	
Prova A	0 minuti 2 minuti
Prova B	0 minuti 2 minuti 4 minuti 6 minuti 8 minuti 10 minuti 12 minuti
Prova C	

RISULTATI	Strumento	Monitoraggio colore e ossido
Prova A	SPETTROFOTOMETRO	a*, b*, d (spessore ossido)
Prova B	STEREO MICROSCOPIO	Foto 6x, 12x
Prova C	MICROSCOPIO OTTICO	Foto 50x, 100x

Tabella 4.9 Prove Setup 30 V Tipo 1

Risultati

Prova A : Tool abrasivo rotante + dentifricio

Un'analisi quantitativa degli attributi di colore è stata eseguita sui campioni anodizzati secondo i parametri espressi nella Tabella 4.9. Il colore è stato misurato mediante uno spettrofotometro (Konica Minolta CM-2600d; sorgente luminosa, D65), i valori sono stati in seguito elaborati applicando il sistema standard CIE Lab, come spiegato nel paragrafo 3.3. La sezione trasversale del diagramma è generalmente utilizzata per avere una migliore rappresentazione ed evidenziare le singole coordinate di cromaticità a^* e b^* ; inoltre, altri due quantitativi supplementari possono essere rappresentati su di esso, vale a dire la tonalità (HAB) e il croma ($c^* ab$) [110]

I dati raccolti dalle prove spettrofotometriche sono riassunti nei Grafici 4.1 e 4.2 nelle pagine a seguire. In particolare nel Grafico 4.1, le coordinate di cromaticità a^* e b^* , come spiegato nel paragrafo 3.2.4, individuano un punto nel piano associato ad un colore di interferenza corrispondente ad una data tensione di anodizzazione. Osservando lo spazio colore, dopo 2 minuti d'usura per mezzo del tool abrasivo rotante, si può osservare che la tinta tende ad avvicinarsi verso il centro del grafico acromatico, percepibile come perdita di colore. È anche interessante considerare gli spettri di riflettanza delle superfici anodizzate, vedi Grafico 4.2, cioè il rapporto percentuale fra la luce riflessa dalla superficie e la radiazione riflessa da una superficie perfettamente bianca in condizioni di illuminazione identiche, in funzione della lunghezza d'onda: l'andamento sinusoidale di questi spettri conferma l'origine dei colori corrispondenti, cioè il fenomeno di interferenza, vedi paragrafo 3.2.2.

In questa tipologia di prove, è stato utilizzato come agente abrasivo il dentifricio, con pH pari a 7. Pur avendo pH neutro possiede all'interno della composizione degli agenti usuranti in percentuali che variano dal 20 al 40 % che causano maggior attrito con le superfici di contatto rispetto agli altri agenti usuranti selezionati, Lysoform e al Sudore sintetico.

La morfologia e colore a scala microscopica sono stati esaminati attraverso uno stereomicroscopio e un microscopio ottico. Mentre per lo stereomicroscopio è stata usata una lente obiettivo con un ingrandimento pari a 6x e 12x, per il microscopio ottico è stata utilizzata una lente obiettivo con un ingrandimento pari a 50x. Nessun filtro di luce è stata utilizzato, pertanto, il colore risultante dalle immagini è effettivamente rappresentativo della colorazione dei singoli grani. (Foto 1,2,3,4, pag. 196).

[110] Maria V. Diamanti, Barbara Del Curto, MariaPia Pedeferrì, *Interference Colors of Thin Oxide Layers on Titanium*, Wiley Periodicals, Volume 33, Number 3, June 2008. Ivi pag. 161

Dalle curve espresse nel Grafico 4.2 è possibile constatare cosa avviene allo strato di ossido dopo solo un ciclo di prova con Tool abrasivo rotante più dentifricio, è possibile calcolare lo spessore dell'ossido attraverso un'analisi matematica della posizione di ciascun massimo e minimo della curva di riflettanza.

DENTIFRICIO



Fig. 4.21 Configurazione campione 1, prova A

CAMPIONE 1	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	30 V
Densità di corrente	400 mA

Cicli	0 th	1 ^{max th}	a*(D65)	b*(D65)	d _{avg} (nm)
0'	590	370	7,62	-24,53	69
2'	550	/	8,08	-17,34	61

Tabella 4.10 Risultati Campione 1, prova A

Per esempio dopo aver effettuato 2' di prova (curva in rosso), la curva di riflettanza mostra un minimo a 560 nm ed un massimo a 370 nm. Questi possono essere considerati rispettivamente come minimo di ordine zero, in quanto è il primo che appare nello spettro allo spessore dell'ossido più basso, e come massimo di ordine uno. Attraverso la legge di Bragg, vedi Glossario E, sono stati calcolati i valori dell'ossido, evidenziando una riduzione dello spessore dell'ossido dell'ordine di 8 nm.

A 30 V il campione è blu, l'ossido di Ti in seguito del trattamento d'usura di Tipo 1, nelle aree prossime all'usura ha una tonalità leggermente diversa perché il valore di di cromaticità tende verso il rosso, $+a^*$, rispetto a quello pre-trattamento, inoltre il colore dell'ossido è meno saturo perché C^* è più basso. Dalle micrografie è possibile visualizzare che vi è asportazione totale di materiale nell'area di applicazione del Tool abrasivo rotante.

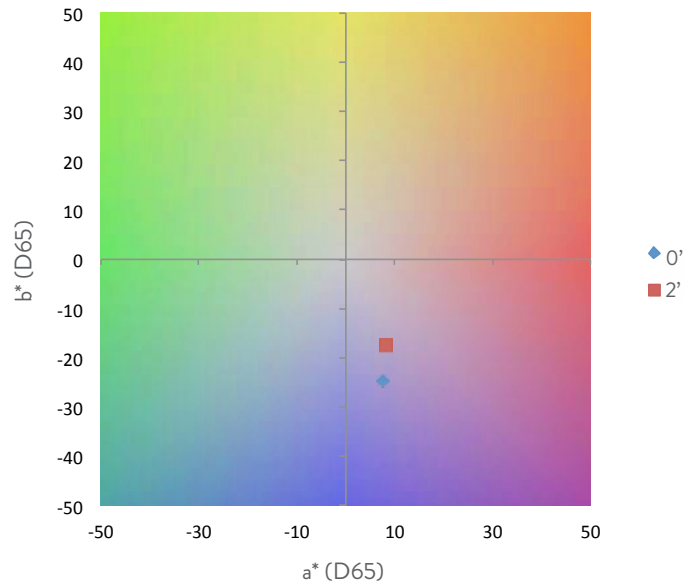


Grafico 4.1 Diagramma cromatico pre usura e post usura pari a 1 ciclo= 2 minuti di azione del tool abrasivo rotante + dentifricio

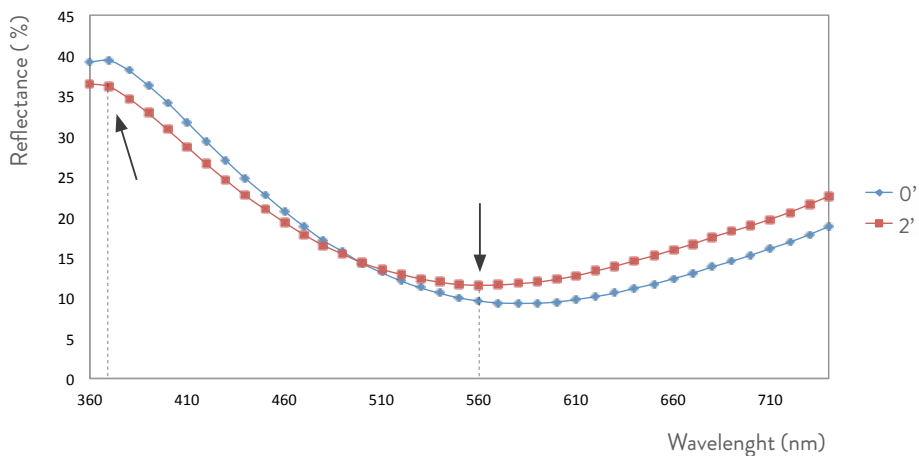


Grafico 4.2 Variazione dell'indice di rifrazione per lunghezze d'onda di due strati d'ossido

PROVA SETUP 30V

Tipo 1A

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

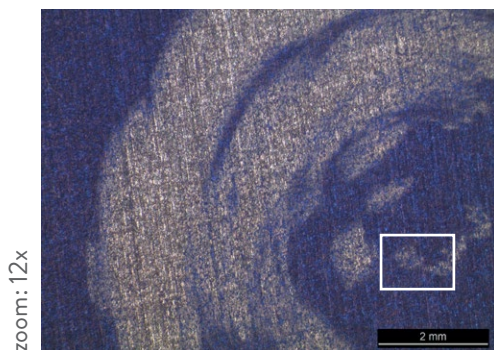
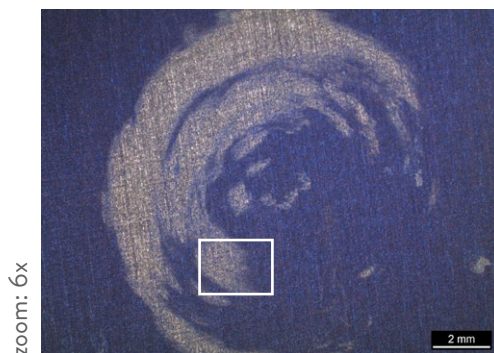


Foto 1 Campione 1, prova A, Stereo 6x
Foto 2 Campione 1, prova A, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm

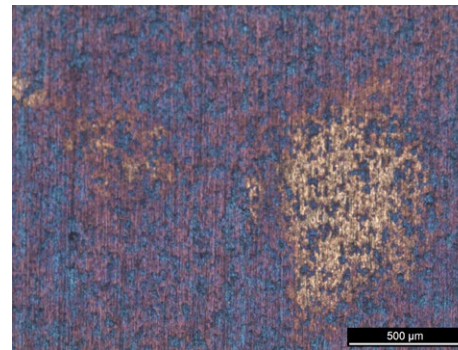
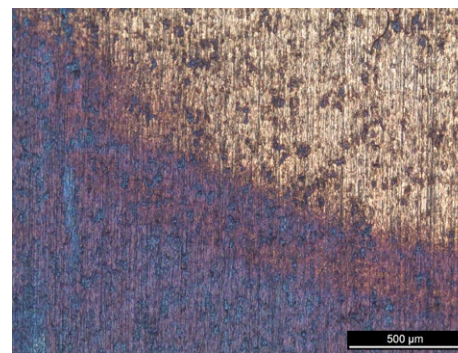


Foto 3 Campione 1, prova A, Ottico 50x, Area 1
Foto 4 Campione 1, prova A, Ottico 50x, Area 2

Prova B : Tool abrasivo rotante + Lysoform

In questa tipologia di prove, è stato utilizzato come agente abrasivo il Lysoform, con pH pari a 3,8. A 30 V il campione è blu, l'ossido di Ti in seguito del trattamento d'usura di Tipo 1, assume una tonalità che varia leggermente verso il rosso, +a*, mentre la saturazione si mantiene costante.



Fig. 4.22 Configurazione campione 1, prova B

CAMPIONE 1	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	30 V
Densità di corrente	400 mA

Cicli	0 th	1max th	a* (D65)	b* (D65)	d avg (nm)
0'	590	368	6,59	-25,68	70
2'	580	/	8,19	-25,08	65
4'	590	370	5,73	-26,19	70
6'	600	370	4,44	-26,51	71
8'	600	370	4,95	-25,88	71
10'	580	366	8,29	-25,55	69
12'	580	368	6,17	-23,67	69

Tabella 4.11 Risultati Campione 1, prova B

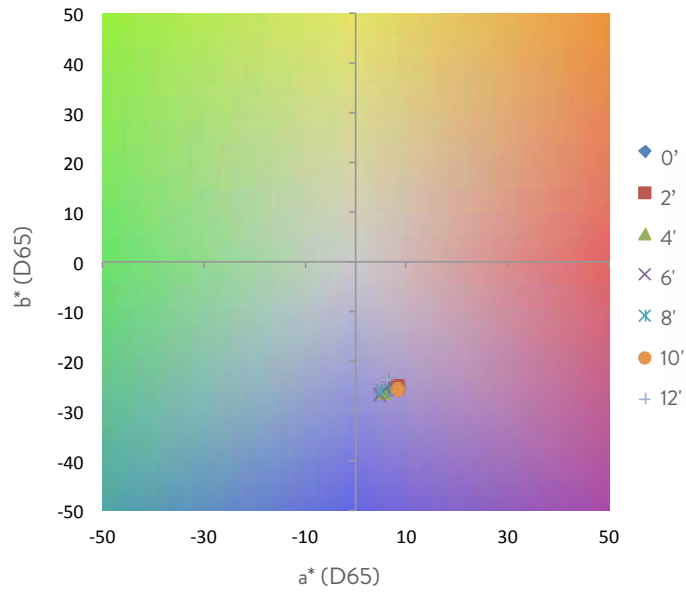


Grafico 4.3 Diagramma cromatico pre usura e post usura pari a 6 cicli= 12 minuti di azione del tool abrasivo rotante + lysoform

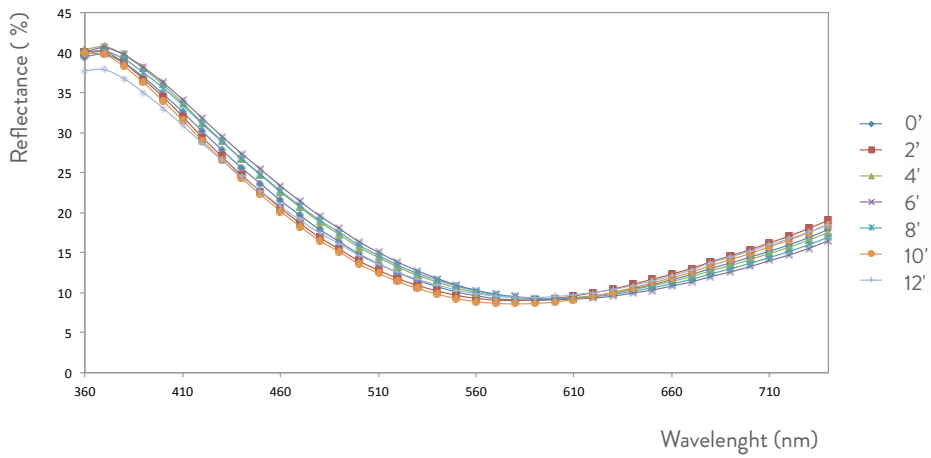


Grafico 4.4 Variazione dell'indice di rifrazione per lunghezze d'onda di sette strati d'ossido

PROVA SETUP 30V

Tipo 1B

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

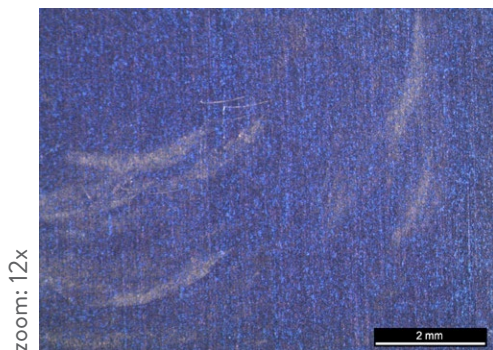


Foto 5 Campione 2, prova B, Stereo 6x
Foto 6 Campione 2, prova B, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm

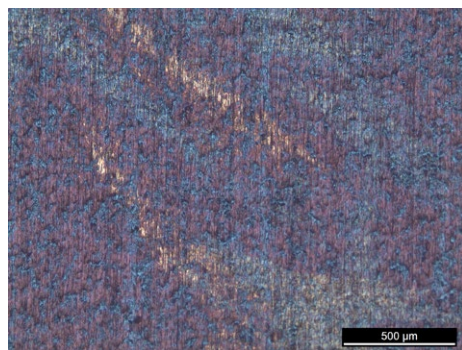
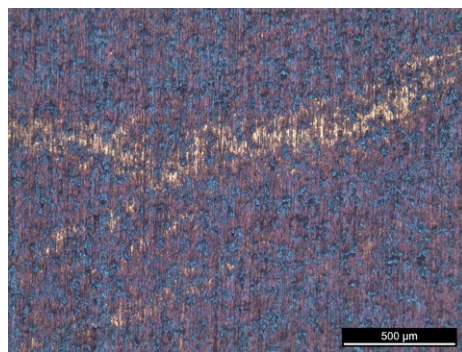


Foto 7 Campione 2, prova B, Ottico 50x, Area 1
Foto 8 Campione 2, prova B, Ottico 50 x, Area 2

Prova C: Tool abrasivo rotante + sudore sintetico

In questa tipologia C di prove, è stato utilizzato come agente abrasivo il sudore sintetico, con pH pari a 5,6. A 30 V il campione è blu chiaro, la variazione del colore è legata alla diversa concentrazione molare della soluzione elettrolitica, pari a 2M rispetto all'acido solforico utilizzato per anodizzare i campioni delle prove d'usura in dentifricio e lysoform, pari a 0.7 M.



Fig. 4.23 Configurazione campione 2, prova C

CAMPIONE 2	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (2 M)
Potenziale di cella	30 V
Densità di corrente	400 mA

Cicli	0 th	1max th	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	724	410	-7,22	-19,01	84
2'	724	410	-7,41	-19,21	84
4'	730	410	-7,64	-18,38	84
6'	730	410	-7,57	-19,29	84
8'	730	410	-7,59	-18,41	84
10'	730	410	-7,62	-19,08	84
12'	724	405	-7,67	-19,38	83

Tabella 4.12 Risultati Campione 1, prova C

In seguito del trattamento d'usura di Tipo 1, l'ossido di Ti creato a 10 mA cm⁻² mantiene una tonalità e saturazione costante, ciò significa che le prove effettuate non modificano lo spessore dell'ossido, come si può vedere dalla Tabella 4.12 e la morfologia superficiale del campione rimane invariata.

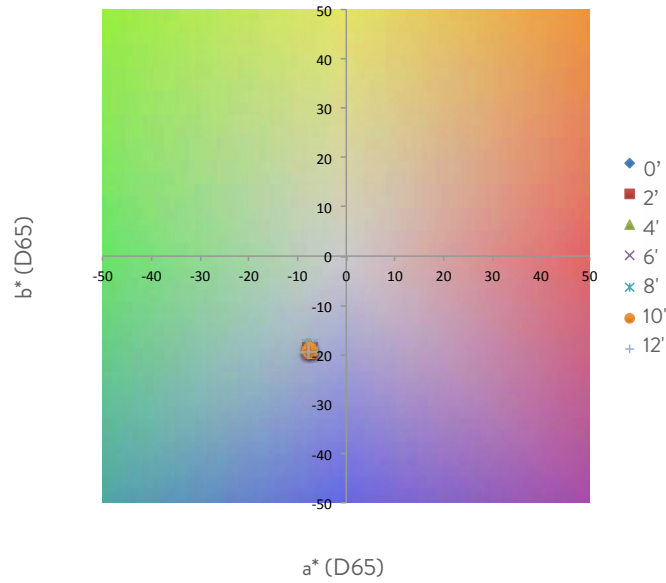


Grafico 4.5 Diagramma cromatico pre usura e post usura pari a 6 cicli = 12 minuti di azione del tool abrasivo rotante + sudore sintetico

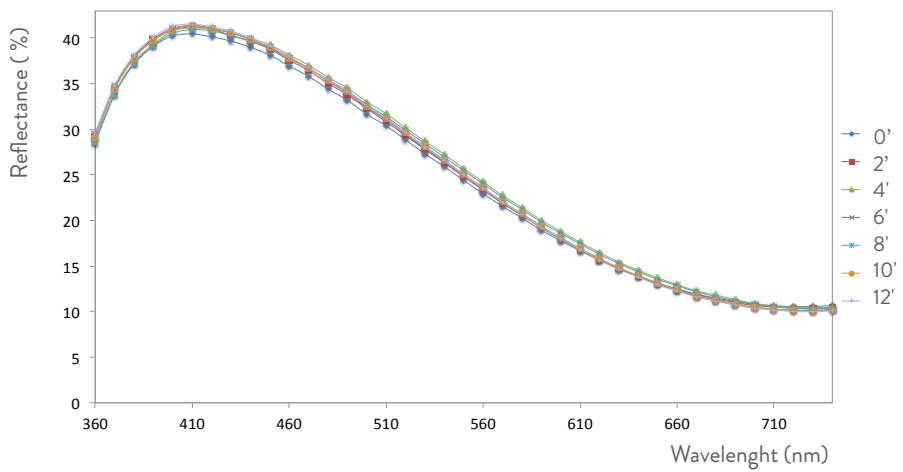


Grafico 4.6 Variazione dell'indice di rifrazione per lunghezze d'onda di 7 strati d'ossido

PROVA SETUP 30V

Tipo 1C

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

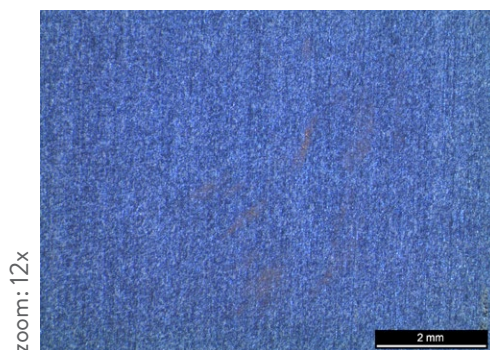
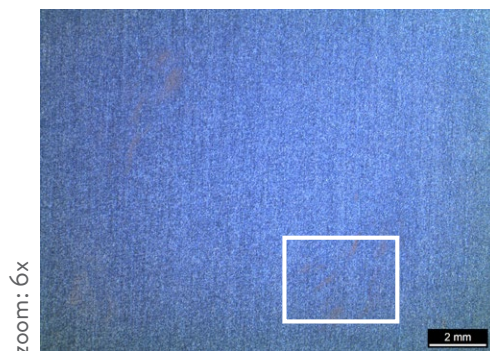


Foto 9 Campione 2, prova C, Stereo 6x
Foto 10 Campione 2, prova C, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

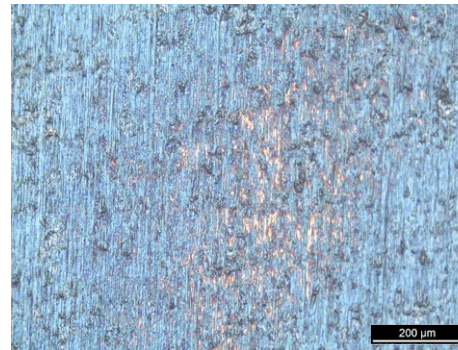
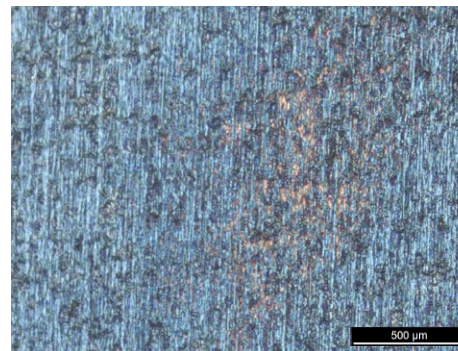


Foto 11 Campione 2, prova C, Ottico 50x
Foto 12 Campione 2, prova C, Ottico 100x

Dai risultati sperimentali delle prove di Tipo 1, su campioni di Titanio, anodizzati a voltaggio definito 30 V e soluzione elettrolitica acido solforico, H_2SO_4 (0.7 M), è emerso che:

1. l'azione combinata del Tool abrasivo rotante e del dentifricio sull'ossido metallico causa una variazione dello spessore pari a 8 nm dopo un solo ciclo di prove, pari ad un tempo di 2 minuti;
2. Tool abrasivo rotante e Lysoform causano una variazione di 2 nm, dopo 6 cicli d'usura, pari ad un tempo di 12 minuti;
3. Tool abrasivo rotante e sudore sintetico causano una variazione dello spessore dell'ossido pari ad 1 nm, dopo 6 cicli d'usura.

N.B. Trattandosi di prove sperimentali è da considerare un margine d'errore tollerabile, pertanto la variazione di 1 nm viene quantificata come nulla.



Fig. 4.24 Micrografie allo stereomicroscopio di ossidi di Titanio anodizzati a 30 V in (1, 2) $H_2SO_4(0.7M)$ e (3) $H_2SO_4(2M)$ soggetti ad usura di Tipo 1 con dentifricio (1), Lysoform (2) e sudore sintetico (3)

4.2.2 Prove di ri-anodizzazione post prove d'usura Tipo 1

Per questa tipologia di prove si è voluto constatare se ri-anodizzando il campione post usura si viene a ricreare lo strato di ossido della medesima colorazione di quella iniziale nella zona usurata o no, e cosa si manifesta nello strato di ossido circostante che non ha subito usura.

Nell'eventualità che un gioiello in Titanio si usuri superficialmente e lo strato di ossido risulti danneggiato tanto da rimuovere localmente o del tutto il colore caratteristico, si vuole constatare cosa avviene se si ri-anodizza l'intero gioiello, senza effettuare quindi dei trattamenti intermedi di decapaggio dell'intero gioiello, che garantiscono la perfetta ricolorazione del metallo ma con impiego di tempo maggiore e più fasi di lavorazione)

Si sono quindi imposti dei potenziali di cella più bassi rispetto a quello iniziale di 30 V. Inizialmente i campioni 1 e 2, utilizzati per le prove d'usura di Tipo 1, anodizzati con un potenziale di cella pari a 30 V, sono stati ri-anodizzati post usura di Tipo 1 a potenziale pari a 20V, più basso di 10 V rispetto l'anodizzazione iniziale. In seguito sono state effettuate le misure del colore e dello strato dell'ossido. In seguito, si è effettuata un'ulteriore ri-anodizzazione in soluzione elettrolitica $H_2SO_{4(0,5M)}$ del medesimo campione a potenziale di cella pari a 25 V, 5 V maggiore rispetto la precedente, e ancora nuovamente a 30 V.

In questo modo si è verificato quale sia il voltaggio che permette la ri-colorazione della parte usurata e cosa avviene alla parte non usurata in seguito al processo descritto. I valori ottenuti dalle misurazione tramite uno spettrofotometro sono stati in seguito elaborati applicando il sistema standard CIELab, vedi Capitolo 3, paragrafo 3.2.4.

Prove di ri-anodizzazione in $H_2SO_4(0.5M)$ post prove d'usura Tipo 1

CAMPIONE 1		
Dimensioni campione		(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica		H_2SO_4 (0.7 M)
Potenziale di cella		30 V
Densità di corrente		400 mA
Usura 1A		Tool abrasivo rotante + Dentifricio
Usura 1B		Tool abrasivo rotante + Lysoform

CAMPIONE 2		
Dimensioni campione		(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica		H_2SO_4 (2 M)
Potenziale di cella		30 V
Densità di corrente		400 mA
Usura 1C		Tool abrasivo rotante + Sudore sintetico

TIPO DI PROVA	Soluzione elettrolitica
Ri-anodizzazione $H_2SO_4(0.5M)$ - 20V	$H_2SO_4(0.5M)$
Ri-anodizzazione $H_2SO_4(0.5M)$ - 25 V	$H_2SO_4(0.5M)$
Ri-anodizzazione $H_2SO_4(0.5M)$ - 30V	$H_2SO_4(0.5M)$

RISULTATI	Strumento	Monitoraggio colore e ossido
Ri-anodizzazione 20V, 25V, 30V	SPETTROFOTOMETRO	a*, b*, d (spessore ossido)
	STEREO MICROSCOPIO	Foto 6x, 12x
	MICROSCOPIO OTTICO	Foto 50x, 100x

Tabella 4.13 Prove di ri-anodizzazione 20V, 25V, 30V post prove d'usura Tipo 1

Prove di ri-anodizzazione in $H_2SO_4(0,5M)$ post prove d'usura Tipo 1 con Tool abrasivo rotante + Lysoform

CAMPIONE 1	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.5 M)
Potenziale di cella	20, 25, 30 V
Densità di corrente	400 mA
Usura 1 A	Tool abrasivo rotante + dentifricio

Tipo di prova	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
Post usura A	8,08	-17,34	63
Rian. 20V	2,66	-24,64	71
Rian. 25V	-6,65	-19,15	N/A
Rian. 30V	-7,97	-5,61	N/A

N.B. Non è stato possibile effettuare le misurazioni spettrofotometriche dell'area usurata ri-anodizzata a 25 e 30V a causa delle dimensioni ridotte della superficie in questione. E' possibile constatare l'accrescimento dell'ossido dalle micrografie a pag. 207-208

Tabella 4.14 Risultati Campione 1, prova ri-anodizzazione $H_2SO_4(0,5M)$ post prove d'usura Tipo 1 A

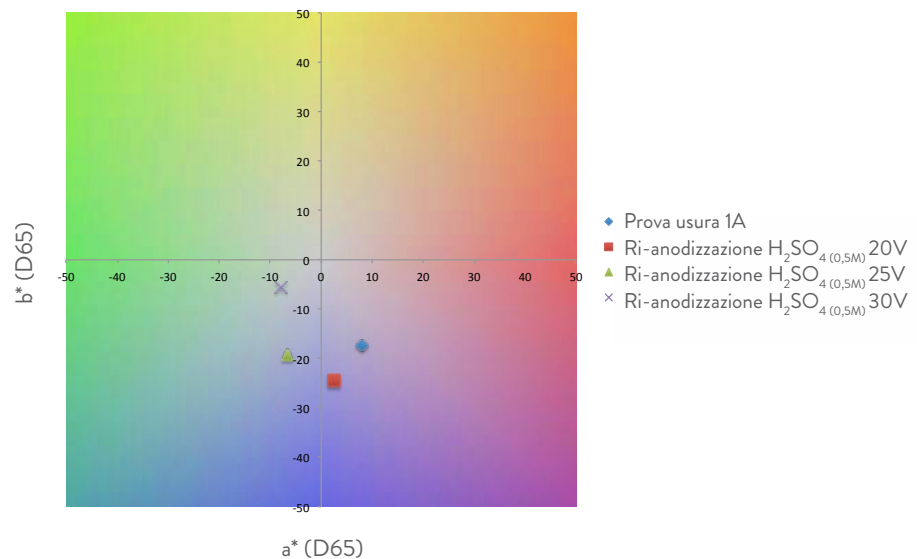


Grafico 4.7 Diagramma cromatico ri-anodizzazione $H_2SO_4(0,5M)$ 20V, 25V, 30V post usura Dentifricio

Dallo spazio colore emerge che ri-anodizzando a 20V, la tinta tende verso valori di $-b^*$, ovvero verso il blu e la saturazione aumenta, a 25V la saturazione diminuisce, a 30V la tinta varia verso valori di $-a^*$ e la saturazione diminuisce ulteriormente.

PROVA DI RI-ANODIZZAZIONE

 $H_2SO_4(0,5M)$ - 20V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

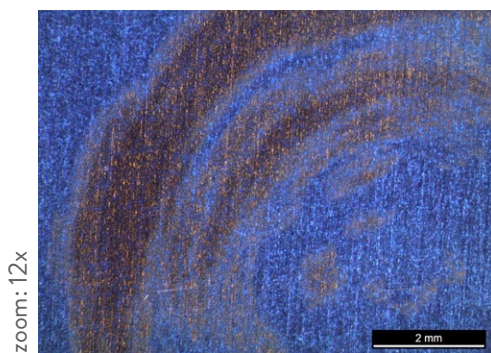
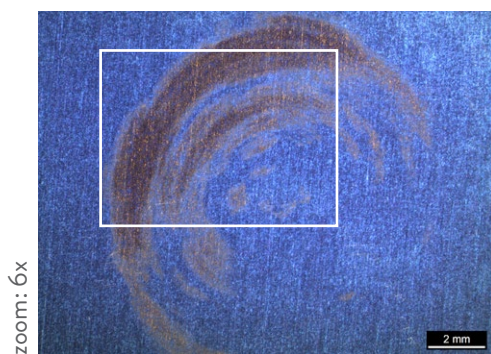


Foto 13 Ri-anodizzazione 20 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Stereo 6x
 Foto 14 Ri-anodizzazione 20 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Stereo

PROVA DI RI-ANODIZZAZIONE

 $H_2SO_4(0,5M)$ - 30V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

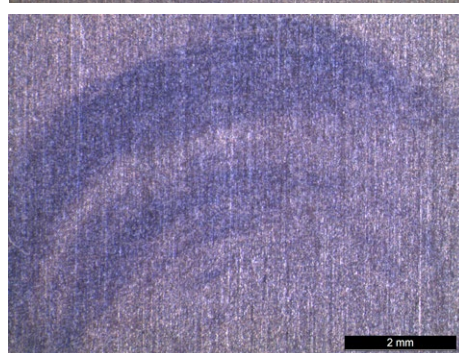
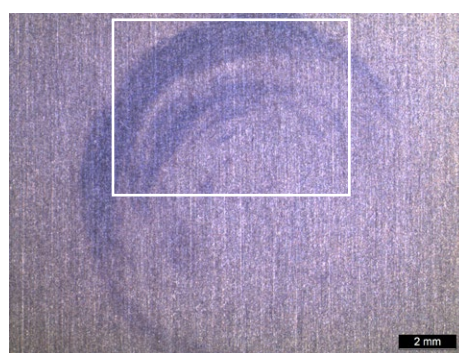


Foto 15 Ri anodizzazione 30 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Stereo 6x
 Foto 16 Ri anodizzazione 30 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Stereo 12x

PROVA DI RI-ANODIZZAZIONE

 $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M}) - 20\text{V}$

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

Regolazione esposizione	
Esposizione	80ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

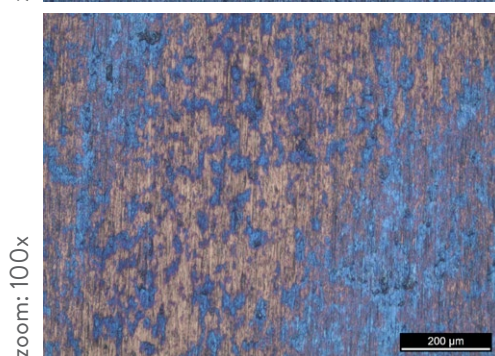
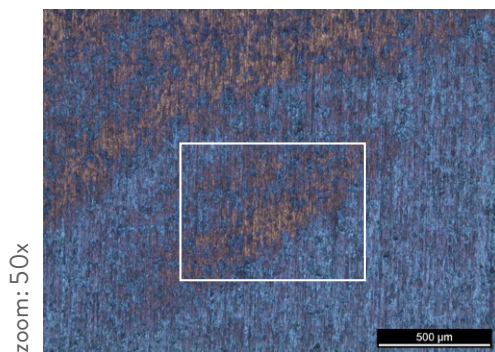


Foto 17 Ri-anodizzazione 20 V, $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M})$, Ottico 50x
 Foto 18 Ri-anodizzazione 20 V, $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M})$, Ottico 100x

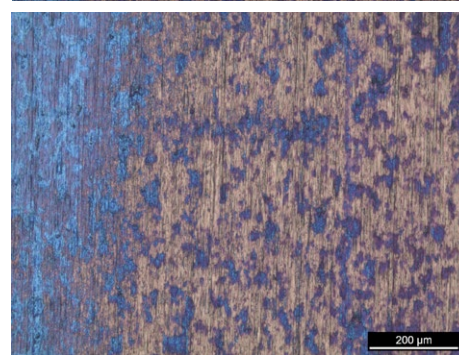
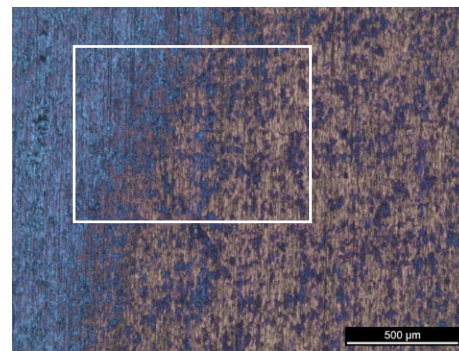


Foto 19 Ri-anodizzazione 20 V, $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M})$, Ottico 50x
 Foto 20 Ri-anodizzazione 20 V, $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M})$, Ottico 100x

Prove di ri-anodizzazione in $H_2SO_4(0,5M)$ post prove d'usura Tipo 1 con Tool abrasivo rotante + Lysoform

CAMPIONE 1	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	$H_2SO_4(0.5 M)$
Potenziale di cella	20, 25, 30 V
Densità di corrente	400 mA
Usura 1 B	Tool abrasivo rotante + lysoform

Nome prova	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
Post usura B	6,17	-23,67	69
Rian. 20V	-0,21	-27,82	74
Rian. 25V	-8,3	-17,52	N/A
Rian. 30V	-7,96	-3,61	N/A

Tabella 4.15 Risultati Campione 1, prova ri-anodizzazione $H_2SO_4(0,5M)$ post prove d'usura Tipo 1 B

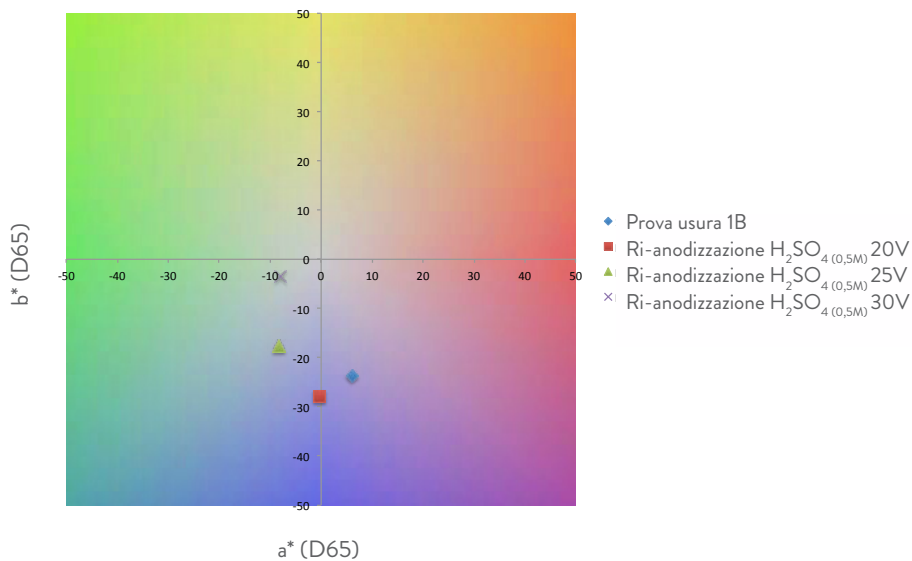


Grafico 4.8 Diagramma cromatico ri-anodizzazione $H_2SO_4(0,5M)$ 20V, 25V, 30V post usura Lysoform
 Dallo spazio colore emerge che ri-anodizzando a 20V, la tinta tende verso valori di $-b^*$, ovvero verso il blu e la saturazione aumenta, a 25V la saturazione diminuisce e la tinta si sposta verso valori di $-a^*$, a 30V la tinta si mantiene costante rispetto la precedente e la saturazione diminuisce ulteriormente.

PROVA DI RI-ANODIZZAZIONE

 $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M})$ - 20V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

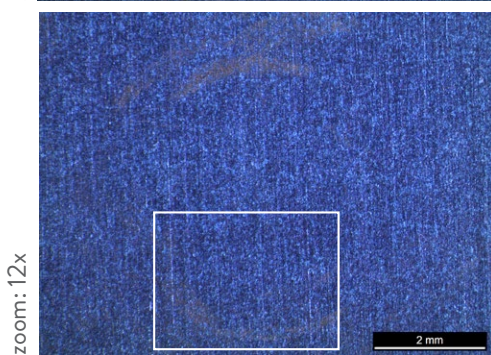
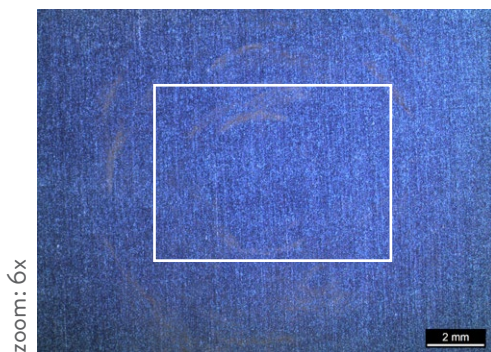


Foto 21 Ri-anodizzazione 20 V, $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M})$, Stereo 6x
 Foto 22 Ri-anodizzazione 20 V, $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M})$, Stereo 12x

PROVA DI RI-ANODIZZAZIONE

 $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M})$ - 30V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

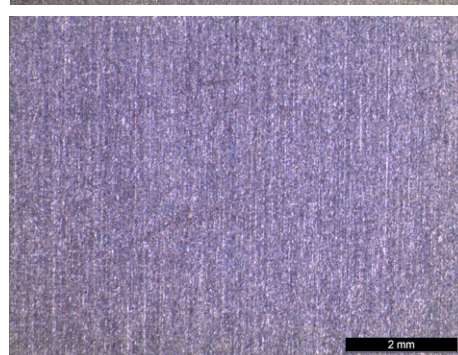
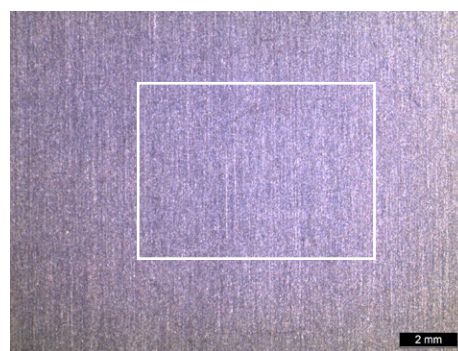


Foto 23 Ri-anodizzazione 30 V, $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M})$, Stereo 6x
 Foto 24 Ri-anodizzazione 30 V, $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M})$, Stereo 12x

PROVA DI RI-ANODIZZAZIONE

$H_2SO_4(0,5M)$ - 20V

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

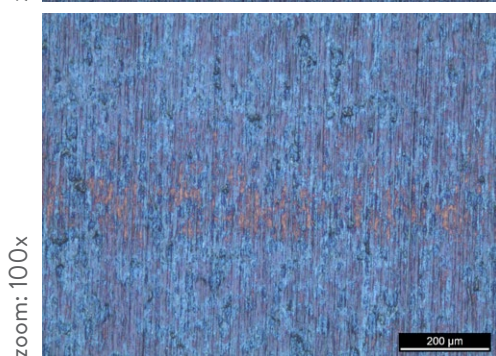
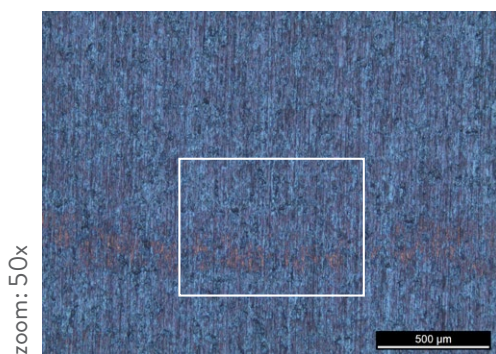


Foto 25 Ri-anodizzazione 20 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Ottico 50x
 Foto 26 Ri-anodizzazione 20 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Ottico 100x

Prove di ri-anodizzazione in $H_2SO_4(0,5M)$ post prove d'usura Tipo 1 con Tool abrasivo rotante + sudore sintetico

CAMPIONE 2			
Dimensioni campione	(20 x 50) mm		
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.5 M)		
Potenziale di cella	20, 25, 30 V		
Densità di corrente	400 mA		
Usura 1 C	Tool abrasivo rotante + sudore sintetico		
Tipo di prova	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
Post usura C	-7,67	-19,38	83
Rian. 20V	-8,06	-15,99	83

Tabella 4.16 Risultati Campione 1, prova ri anodizzazione $H_2SO_4(0,5M)$ post prove d'usura Tipo 1 C

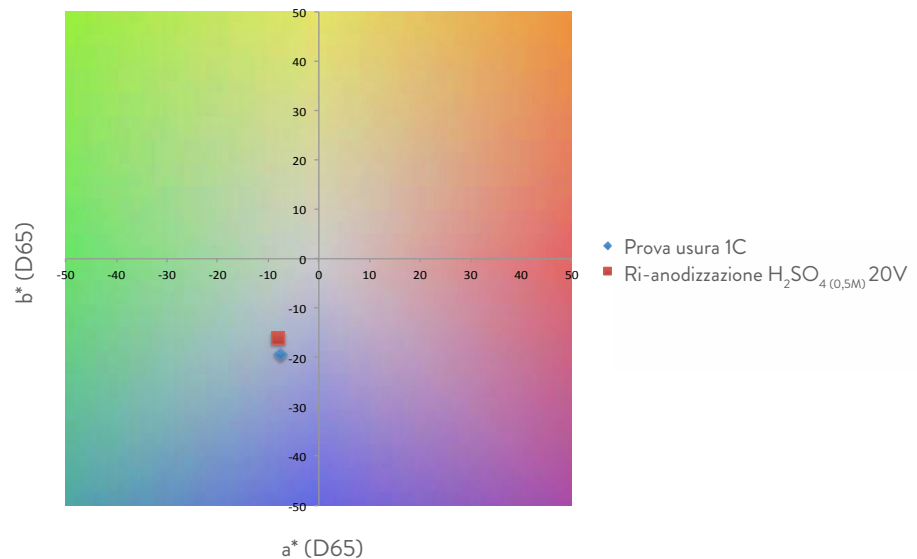


Grafico 4.9 Diagramma cromatico ri-anodizzazione $H_2SO_4(0,5M)$ 20V post usura Sudore Sintetico
Dallo spazio colore emerge che ri-anodizzando a 20V la saturazione diminuisce

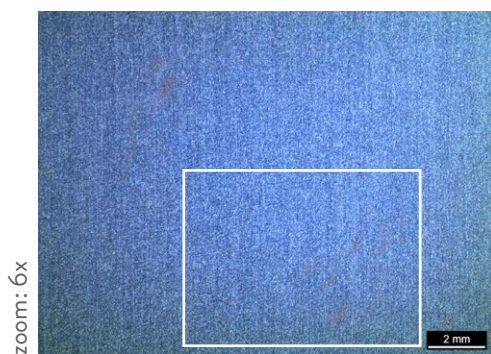
PROVA DI RI-ANODIZZAZIONE

 $H_2SO_4(0,5M)$ - 20V

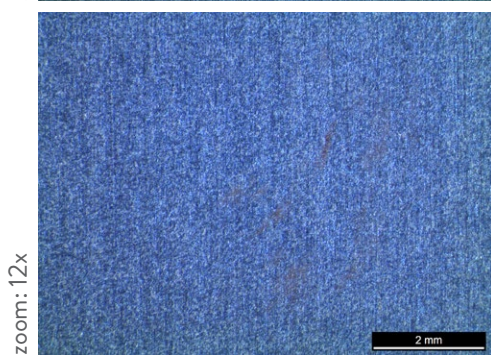
Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm



zoom: 6x



zoom: 12x

Foto 29 Ri-anodizzazione 20 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Stereo 6x
Foto 30 Ri-anodizzazione 20 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Stereo 12x

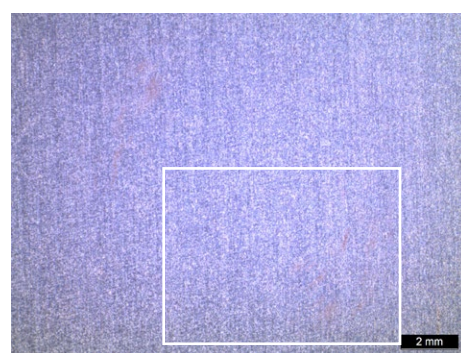
PROVA DI RI-ANODIZZAZIONE

 $H_2SO_4(0,5M)$ - 30V

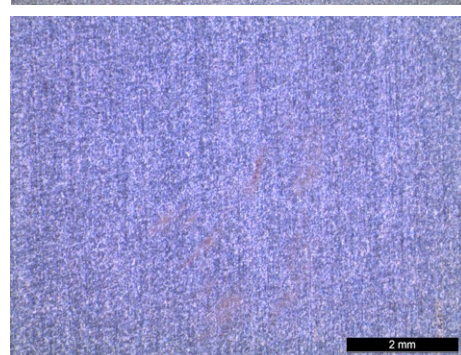
Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm



zoom: 6x



zoom: 12x

Foto 31 Ri-anodizzazione 30 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Stereo 6x
Foto 32 Ri-anodizzazione 30 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Stereo 12x

In conclusione si è cercato di individuare post-usura un metodo per ripristinare la colorazione dei campioni pre-usura rispetto le tecniche di decapaggio e ri-anodizzazione verificate in letteratura. Sono state quindi effettuate su campioni anodizzati pre-usura a 30 V, delle prove di ri-anodizzazione a 20, 25 e 30 V nella medesima soluzione elettrolitica. Si è constatato la crescita dell'ossido sulla parte usurata e una variazione della tinta sulla restante parte non usurata. Non è stato possibile effettuare le misurazioni spettrofotometriche dell'area usurata ri-anodizzata a causa delle dimensioni ridotte della superficie in questione. E' possibile però constatare l'accrescimento dell'ossido dalle micrografie allo stereomicroscopio, Figura 4.25

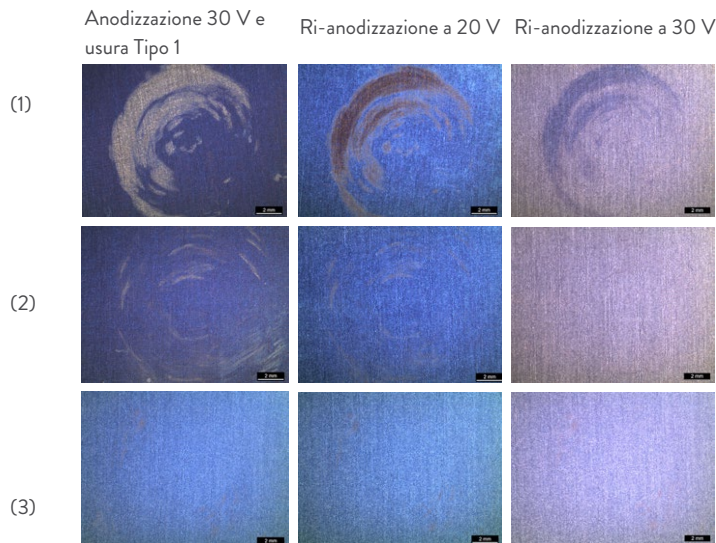


Fig. 4.25 Micrografie allo stereomicroscopio di ossidi di Titanio anodizzati a 30 V in $H_2SO_4(0.7M)$ (1, 2) e $H_2SO_4(2M)$ (3), soggetti ad usura di Tipo 1 con dentifricio (1), con Lysoform (2) e con sudore sintetico (3) successivamente ri-anodizzati a 20V e 30V.

4.2.3 Prove d'usura Tipo 2

Per la tipologia di prove d'usura di Tipo 2 si è voluto riprodurre il processo d'usura da corrosione, verificando attraverso l'applicazione dei tre diversi agenti usuranti, quali Dentifricio, Lysoform e Sudore Sintetico, su determinate aree dei campioni per un tempo di applicazione pari a 12 minuti cosa avviene allo strato dell'ossido di Ti.

La scelta del processo è stata dettata dalla volontà di verificare la corrosione dei tre diversi agenti usuranti attraverso lo sviluppo della reazione chimica che si verifica tra il materiale eroso e l'agente chimico usurante applicato.

Usura da corrosione

La causa fondamentale dell'usura corrosiva è lo sviluppo di una reazione chimica tra il materiale eroso ed un agente corrosivo, che può essere un reagente chimico, un lubrificante reattivo, o anche l'aria. Questo tipo d'usura ha la sorprendente caratteristica di una rapida usura e di una diminuzione del coefficiente di attrito.

Le reazioni chimiche superficiali se non controllate, portano ad un considerevole detrimento del materiale sottoposto al fenomeno. Se un metallo viene corrosivo produce sulla propria superficie un film; se nello stesso momento tale superficie subisce fenomeni di sfregamento allora si può avere uno dei seguenti meccanismi:

- Si può formare un film lubrificante resistente che inibisce sia l'ulteriore corrosione che l'usura;
- Si può ottenere un film debole che ha un tempo di vita corto sotto lo sfregamento, in questo modo si hanno velocità di usura molto elevate dovute ai regolari cicli di formazione e distruzione di tali film; in questo caso il coefficiente di attrito può essere basso o meno;
- Lo strato protettivo superficiale può essere eroso e si può così avere una coppia galvanica tra il film rimanente e il substrato sottostante che porta ad una rapida corrosione della zona usurata sulla superficie; [...]

Il processo corrosivo e di usura possono agire indipendentemente portando ad un danneggiamento del materiale che è semplicemente la somma di questi due processi considerati agenti separatamente. Questi modelli ipotetici di usura corrosiva sono rappresentati schematicamente in Figura 4.24.

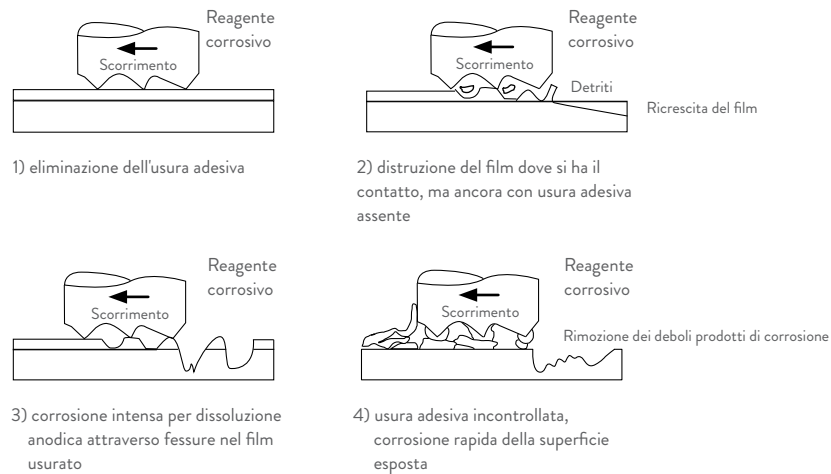


Fig. 4.26 Modelli di interazione tra una superficie corrosiva e una superficie usurata

[...] Il primo processo è regolato dalla formazione di un film resistente e lubrificante. Se tale film prevale allora il contatto è ben lubrificato e l'usura corrosiva non ha luogo. Sfortunatamente i prodotti di corrosione che danno film resistenti sono molto pochi così che in pratica questo caso risulta essere molto raro. Il secondo processo è legato alla formazione sotto contatto di sfregamento di uno strato di prodotti di corrosione sacrificale o con un tempo di vita breve. Questo è il più comune dei processi di usura corrosiva poiché molti film di corrosione sono costituiti da ossidi fragili o da altri composti ionici. Per esempio, gli ossidi del ferro sono estremamente fragili anche a temperature molto alte. Il terzo processo è ciò che si ha in mezzi altamente corrosivi, mentre il quarto processo è in effetti limitato a sostanze estremamente corrosive dove i prodotti di corrosione sono eccessivamente deboli e probabilmente solubili nello stesso mezzo corrosivo.

È molto improbabile che l'usura e la corrosione, se si verificano nello stesso sistema, possano procedere in maniera completamente indipendente, poiché il calore e l'agitazione meccanica generati da uno sfregamento accelerano quasi inevitabilmente la corrosione [111].

[111] G.W.Stachowiak a.W.Batchelor, *Engineering tribology*, Elsevier Applied Science, Londra e New York, pp 637-645.

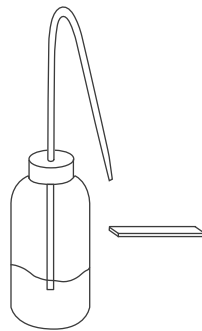
La formazione e la seguente distruzione di film di corrosione sacrificali o con tempo di vita breve è la più comune forma di usura corrosiva. Questo tipo di usura può essere modellata come un processo di graduale costruzione di un film superficiale seguita da una quasi istantanea disgregazione del film dopo un periodo critico di tempo ossia di un numero minimo di contatti richiesti.

Perciò molti film di corrosione si passivano o cessano di crescere oltre un certo spessore e si ottiene un danneggiamento del materiale molto più rapido che nella corrosione statica da sola.

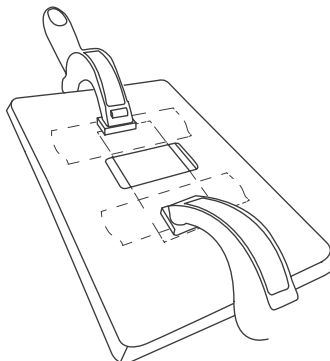
Esecuzione

Per ogni prova effettuata è stato seguito un procedimento standard esecutivo:

1. La superficie del campione, precedentemente anodizzato, è stata sgrassata per mezzo di acetone e carta assorbente; in seguito sono state effettuate le misurazioni del colore, tempo 0 minuti d'usura per mezzo di uno spettrofotometro Konica Minolta;



2. Il campione è stato collegato al porta campione per mezzo di scoach di carta e poi fissato con appositi morsetti in plastica;



3. In seguito è stato versato sopra la superficie del campione l' agente usurante, dentifricio o Lysoform o sudore sintetico, mentre il dentifricio è stato versato attraverso l'apposito estrusore di cui è dotato, per il Lysoform e il sudore sintetico sono state versate con una pipetta graduata 2-3 gocce di agente; E' stato quindi azionato il timer, 12 minuti e a fine processo è stata ripulita la superficie con acqua e carta assorbente e rimisurata la colorzione superficiale attraverso l'uso dello spettrofotometro;

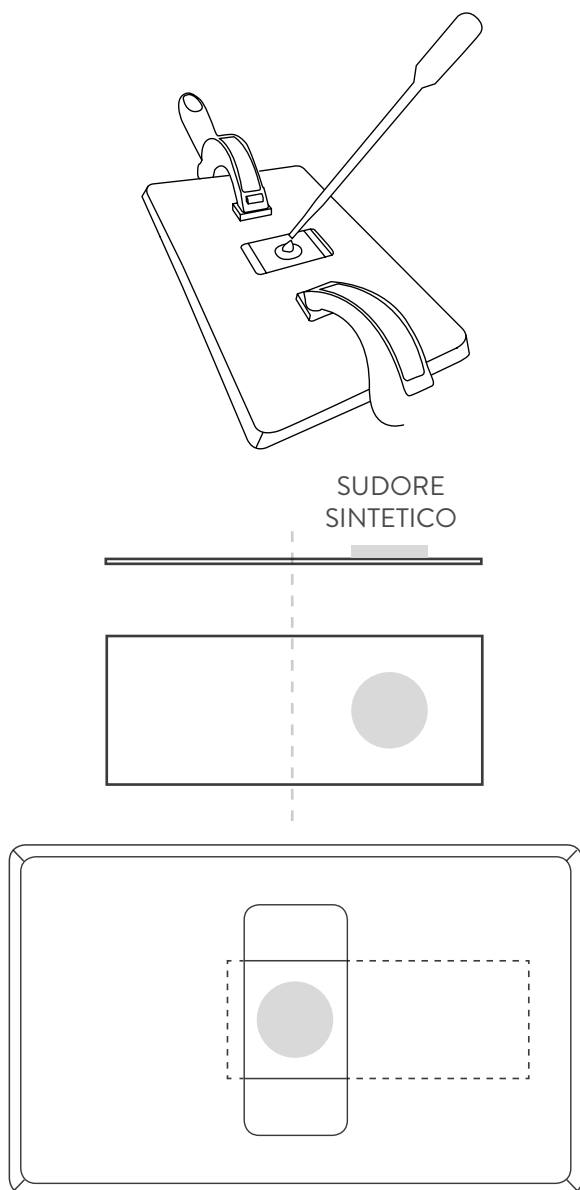


Fig. 4.27 Campione 2, prova 2C + portacampione

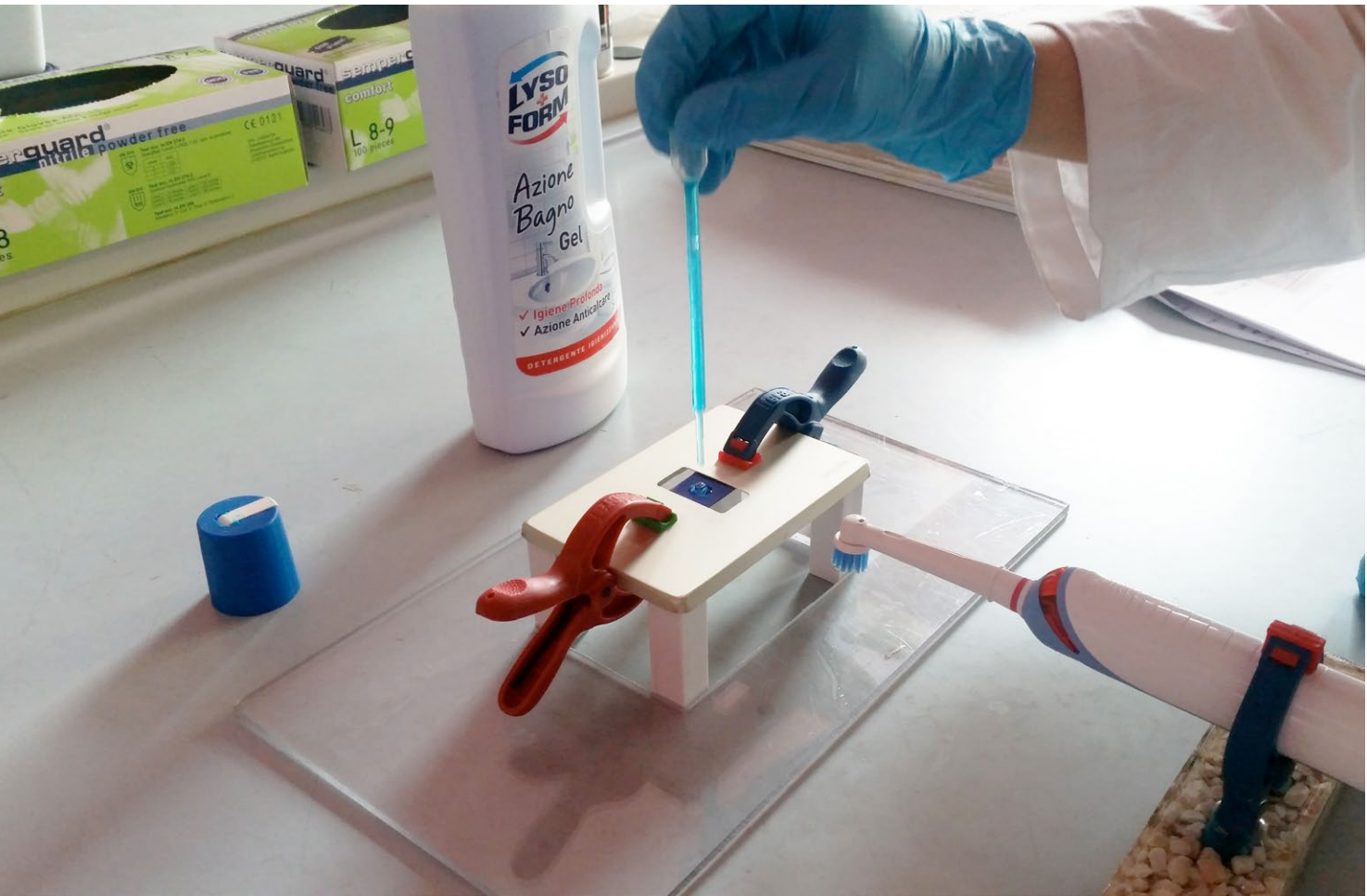


Fig. 4.28 Prove d'usura tipo 2 con l'applicazione del Lysoform

Prova Setup 30V Tipo 2

CAMPIONE 2	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	30V
Densità di corrente	400 mA

TIPO DI PROVA	AGENTI USURANTI	
Prova C	Sudore sintetico	CAMPIONE 2

CICLI	
Prova C	0 minuti 12 minuti

RISULTATI	Strumento	
Prova C	SPETTROFOTOMETRO	a*, b*, d (spessore ossido)
	STEREO MICROSCOPIO	Foto 6x, 12x
	MICROSCOPIO OTTICO	Foto 50x, 100x

Tabella 4.17 Prove Setup 30 V Tipo 2

Si può constatare dallo spazio colore, Grafico 4.10, che la tonalità e la saturazione in seguito all'azione di sudore sintetico per 12 minuti sulla superficie dei campione in Ti anodizzato a 30 V non variano, in termini di spessore d'ossido l'applicazione determina una variazione di 1 nm dello strato di ossido, da 84 a 83 nm, considerata nulla ai fini sperimentali. Si può quindi concludere che l'usura per corrosione non si manifesta sul campione analizzato e la morfologia superficiale non viene modificata.



Fig. 4.29 Configurazione campione 3, prova A

CAMPIONE 2	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	30 V
Densità di corrente	400 mA

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	7,04	-17,51	84
12'	-6,82	-18,27	83

Tabella 4.18 Risultati Campione 3, prova 2C

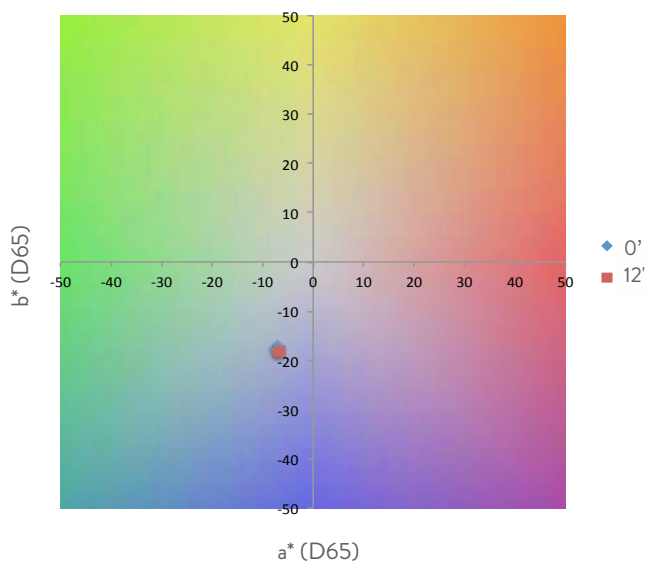


Grafico 4.10 Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 2C

PROVA SETUP 30 V

Tipo 2C

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

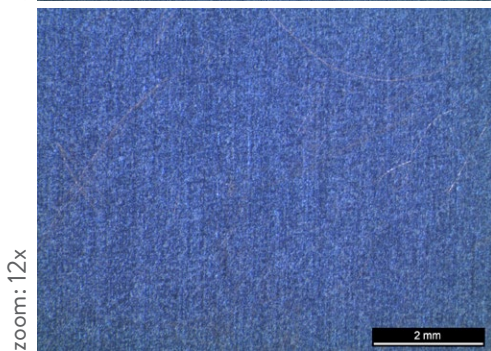
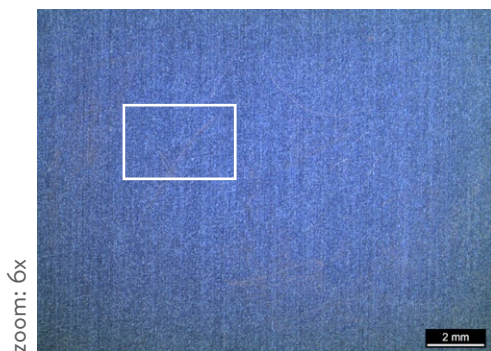


Foto 33 Prova Setup Vmax Tipo 1A, Stereo 6x
Foto 34 Prova Setup Vmax Tipo 1A, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm

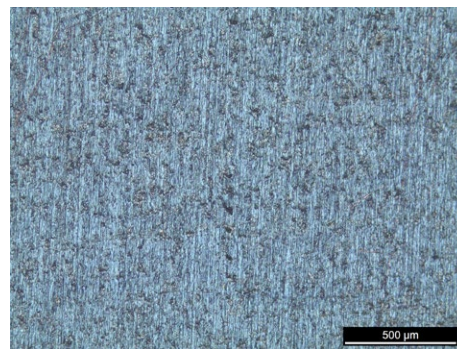


Foto 35 Prova Setup Vmax Tipo 1A, Ottico 50x

4.2.4 Prove di ri-anodizzazione post prove d'usura Tipo 2

Per questa tipologia di prove si è voluto constatare, nell'eventualità che un gioiello in Titanio si usuri superficialmente e lo strato di ossido risulti danneggiato tanto da rimuovere localmente o del tutto il colore caratteristico, rianodizzando l'intero gioiello, senza effettuare quindi dei trattamenti intermedi di decapaggio dell'intero gioiello (che ci garantiscono la perfetta ricolorazione del metallo ma con impiego di tempo maggiore e più fasi di lavorazione), se si viene a ricreare lo strato di ossido della medesima colorazione di quella iniziale nella zona usurata o no, e cosa si manifesta nello strato di ossido circostante che non ha subito usura.

Si sono quindi imposti dei potenziali di cella più bassi rispetto a quello iniziale di 30 V.

Inizialmente il campioni 1 e 2, utilizzati per le prove d'usura di Tipo 1 (vedi Tabella 4.1), anodizzati con un potenziale di cella pari a 30 V, sono stati rianodizzati post usura di Tipo 1 a potenziale pari a 20V, più basso di 10 V rispetto l'anodizzazione iniziale. In seguito sono state effettuate le misure del colore e dello strato dell'ossido.

In seguito, si è effettuata una ri-anodizzazione in soluzione elettrolitica $H_2SO_{4(0,5M)}$ del medesimo campione a potenziale di cella pari a 25 V, 5 V maggiore rispetto la precedente, e ancora nuovamente a 30 V.

In questo modo si è potuto constatare quale sia il voltaggio che permette la ri-colorazione della parte usurata e cosa avviene alla parte non usurata in seguito al processo descritto.

I valori ottenuti dalle misurazioni allo spettrofotometro sono stati in seguito elaborati applicando il sistema standard CIELab, vedi Capitolo 3, paragrafo 3.2.4.

Prove di ri-anodizzazione $H_2SO_4(0.5M)$ post prove d'usura Tipo 2

CAMPIONE 4	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.7 M)
Potenziale di cella	Vmax
Densità di corrente	800 mA
Usura 1C	Tool abrasivo rotante + Sudore sintetico

TIPO DI PROVA	Soluzione elettrolitica
Ri-anodizzazione $H_2SO_4(0.5M)$ - 20V	$H_2SO_4(0.5M)$
Ri-anodizzazione $H_2SO_4(0.5M)$ - 25 V	$H_2SO_4(0.5M)$
Ri-anodizzazione $H_2SO_4(0.5M)$ - 30V	$H_2SO_4(0.5M)$

RISULTATI	Strumento	Monitoraggio colore e d ossido
Ri-anodizzazione 20V, 25V, 30V	SPETTROFOTOMETRO	a*, b*, d (spessore ossido)
	STEREO MICROSCOPIO	Foto 6x, 12x
	MICROSCOPIO OTTICO	Foto 50x, 100x

Tabella 4.19 Prove di ri-anodizzazione 20V, 25V, 30V post prove d'usura Tipo 1

Si può constatare dallo spazio colore, Grafico 4.11, che la tonalità a seguito del processo di ri-anodizzazione a 20V in $H_2SO_4(0.5M)$ della superficie dei campione in Ti anodizzato inizialmente a 30 V in $H_2SO_4(0.7M)$ varia di poco e a la saturazione tende a diminuire. In termini di spessore d'ossido non si verifica alcuna variazione.

CAMPIONE 2		
Dimensioni campione	(20 x 50) mm	
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.5 M)	
Potenziale di cella	20, 25, 30 V	
Densità di corrente	400 mA	
Usura 2C	Tool abrasivo rotante + sudore sintetico	

Tipo di prova	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
Post usura C	-7,67	-19,38	83
Rian. 20V	-8,06	-15,99	83

Tabella 4.20 Risultati Campione 1, prova ri-anodizzazione $H_2SO_4(0,5M)$ post prove d'usura Tipo 1 C

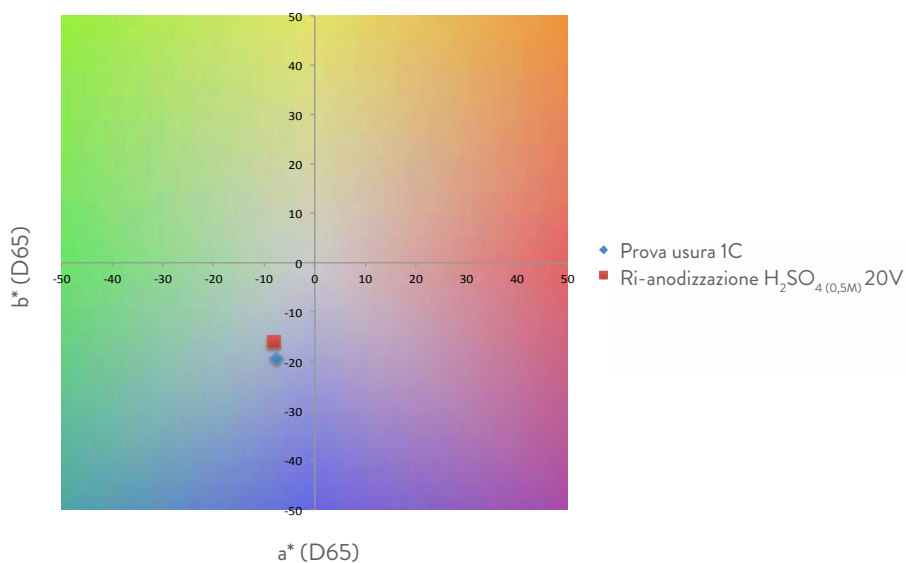


Grafico 4.11 Diagramma cromatico ri-anodizzazione $H_2SO_4(0,5M)$ 20V, 25V, 30V post usura Sudore Sintetico

PROVA DI RI-ANODIZZAZIONE

 $H_2SO_4(0,5M)$ - 20V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

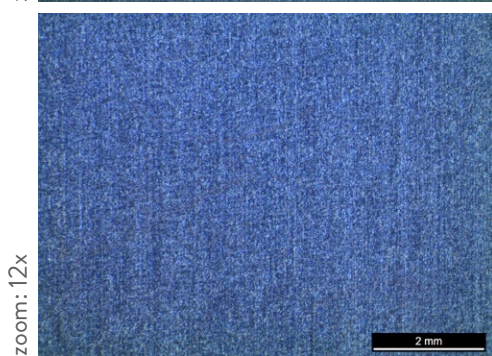
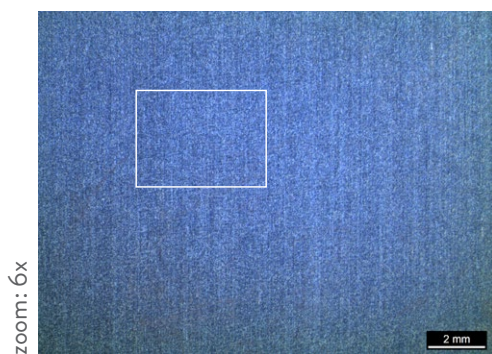


Foto 36 Ri-anodizzazione 20 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Stereo 6x
 Foto 37 Ri-anodizzazione 20 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

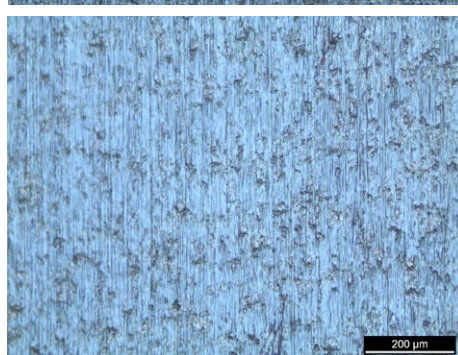
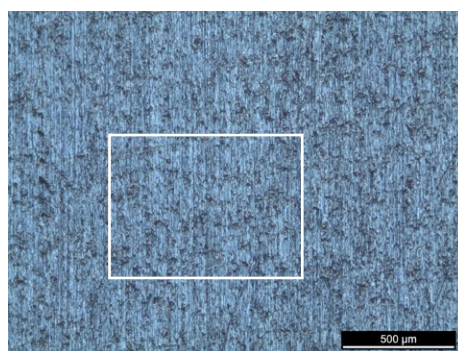


Foto 38 Ri-anodizzazione 30 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Ottico 50x
 Foto 39 Ri-anodizzazione 30 V, $H_2SO_4(0,5M)$, Ottico 100x

4.2.5 Prove d'usura Tipo 3

Le prove d'usura di tipo 3, Pin On Disk (PON), letteralmente perno contro disco, sviluppano un processo d'usura per strisciamento. Per effettuare questa tipologia di prove è stata utilizzata una macchina di prova AMTI Ortho-POD.

Ogni singola prova verte a testare sperimentalmente il comportamento a cui potrebbe andare in contro la superficie di un gioiello in Titanio durante l'uso quotidiano, tanto da comprometterne l'efficienza in termini della morfologia dello strato di ossido e dell'omogeneità del colore caratteristico. Il fine è quello di garantire, tramite una mappatura completa degli scenari d'utilizzo, una durata in termini di efficienza del gioiello attraverso la quantificazione del tasso d'usura espresso sottoforma di spessore dell'ossido superficiale.

E' necessario precisare che nel Setup delle prove non viene applicato il metodo d'usura di Tipo 3, diversamente, a partire dalle prove d'usura su campioni di Titanio ed in seguito su Niobio, Tantalio e Zirconio troverà ampia applicazione, vedi Capitolo 5 e Capitolo 6. Di seguito viene fornita la spiegazione del processo.

La configurazione di prova Pin On Disk è costituita da un perno a forma cilindrica (dal diametro tipico di 9 mm), che viene passato contro un disco fisso. Il contatto può essere di tipo conforme o non conforme; in quest'ultimo caso il perno è solitamente costituito da una sfera. Nel caso di contatto conforme utilizzato per questa tipologia di prove, i bordi del contatto devono essere smussati, per evitare effetti dovuti alla concentrazione di sforzo.

Il coefficiente d'attrito, il tasso di usura per strisciamento o la resistenza all'usura non sono proprietà di un materiale, ma dipendono dal sistema tribologico, cioè dal tipo di accoppiamento, dalle caratteristiche superficiali dei materiali a contatto (compresa l'eventuale presenza di lubrificazione) L'usura dipende quindi dalle condizioni dello scorrimento: anche piccoli cambiamenti possono far cambiare i meccanismi di usura. [112]

Ogni prova di tipo Pin On Disk ha dei parametri che la caratterizzano e che dipendono essenzialmente dal tipo di contatto che si vuole simulare:

- Durezza del materiale
- Modulo elastico
- Rugosità superficiale
- Trattamenti superficiali

[112] Giovanni Straffelini, *Attrito e usura. Metodologie di progettazione e controllo*, Tecniche nuove, Milano, 2005.

- Velocità di rotazione
- Meccanismo di usura
- Stress locale
- Aria di contatto
- Carico applicato
- Lubrificanti
- Ambiente

Tra questi è bene distinguere quali siano dei parametri controllabili e quali invece siano i valori in uscita che esprimono il tasso di usura del campione in questione. Il fine della prova è simulare le reali condizioni d'attrito per applicazioni legate al settore della gioielleria simulando l'urto di un gioiello contro una superficie.

Secondo i parametri espressi nella Tabella I, pag. 156 della parte di Brief progettuale, si ipotizza che un anello in metallo venga indossato 52 giorni in un anno. Ipotizzando inoltre, che un gioiello può subire un urto al minuto, è stato calcolato il numero di secondi d'urto che può subire nell'arco di una mensilità un prezioso in metallo, pari a 3150.

Questo valore è necessario per l'impostazione delle prove sperimentali Pin On Disk da effettuare. Se il Pin compie un movimento completo con una frequenza pari a 0.5 Hertz, ovvero in 2 secondi effettua uno spostamento completo di tipo segmento, effettuando lo stesso percorso per 2 volte, per riprodurre i secondi d'urto che subisce un anello in un mese, pari a 3150 s, bisognerà impostare una durata della prova pari a:

$$3150 \text{ s} / 2 = 1575 \text{ cicli (secondi)}$$

Per riprodurre due mesi d'usura bisognerà impostare una durata della prova pari a:

$$1575 \text{ cicli (s)} \times 2 = 3150 \text{ cicli}$$

Di seguito nella Tabella 4.21 con espressi i parametri imposti per la prova d'usura Pin On Disk di Tipo 3.

Parametri sperimentali	Valori
Carico applicato	Carico costante 5 N
Percorso Pin	Segmento
Frequenza di uno spostamento completo del Pin	0.5 Hertz (2 secondi)
Cicli (secondo) pari a 2 mesi d'usura	3150 s
Mesi d'usura monitorati	8
Lubrificante	Sudore sintetico
Temperatura	Temperatura ambiente

Tabella 4.21 Parametri sperimentali prove Pin On Disk su campioni di Ti, grado 2

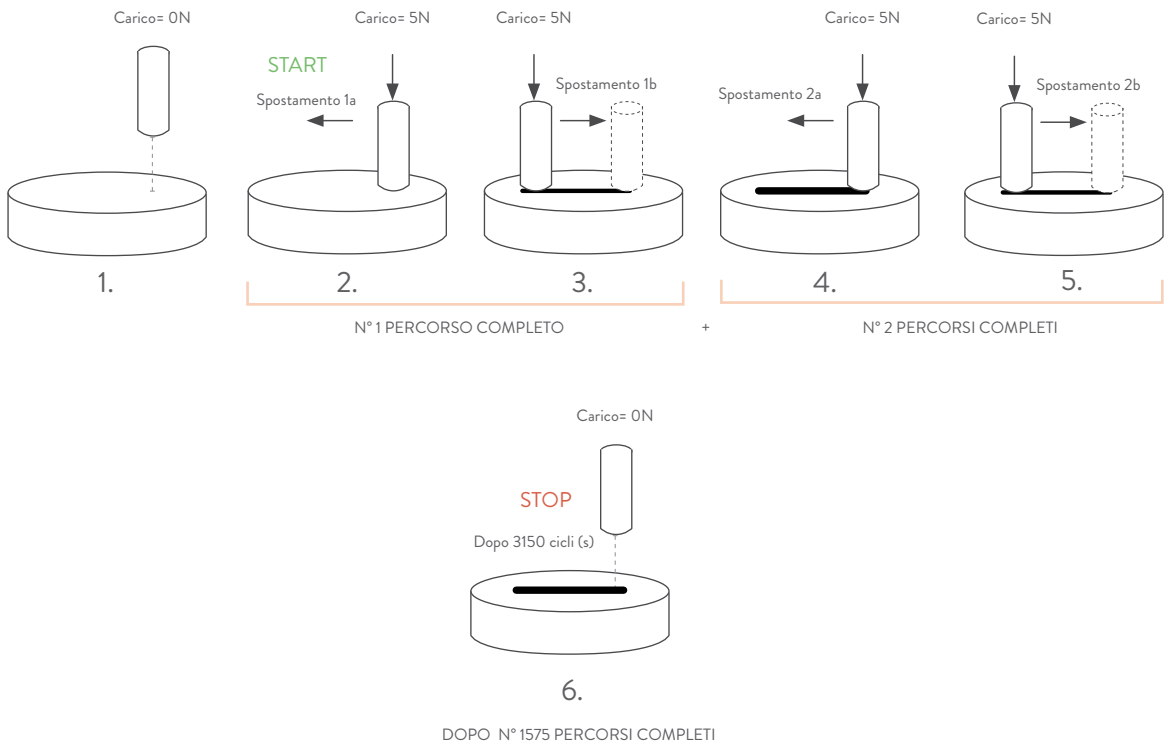


Fig. 4.30 Esempificazione del movimento del Pin contro il disco

Disco

Per la realizzazione del disco è stata utilizzata una barra in Polietilene (PE) dalla sezione circolare con diametro pari a 45 mm. Attraverso l'uso di una sega circolare sono stati successivamente ricavati n° 6 dischi dello spessore di 5 mm. In seguito attraverso l'uso di una fresatrice è stato ricavato su ogni disco/portacampioni, un alloggiamento, dalle dimensioni pari a (21 x 21) mm e profondità di 0,5 mm entro cui riporre il campione di titanio precedentemente anodizzato.

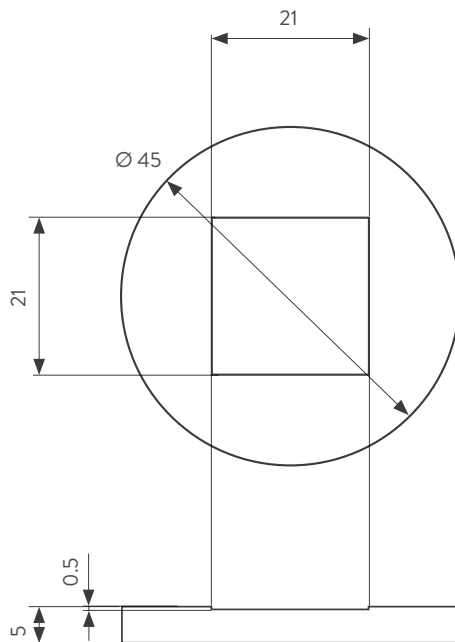


Fig. 4.31 Dimensioni Porta campione
Scala 1:1

Perno

Per la realizzazione del pin è stata utilizzata una barra in Polipropilene (PP) dalla sezione circolare con diametro pari a 9 mm. Attraverso una sega circolare sono stati successivamente ricavati n° 6 Pin con altezza pari a 24 mm, in seguito sono stati smussati i bordi inferiori, per evitare effetti dovuti alla concentrazione di sforzo. L'angolo di smusso è pari a 45° .

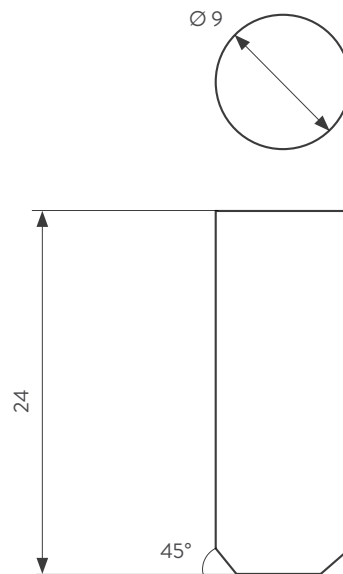


Fig. 4.32 Dimensioni Pin
Scala 2:1

Esecuzione

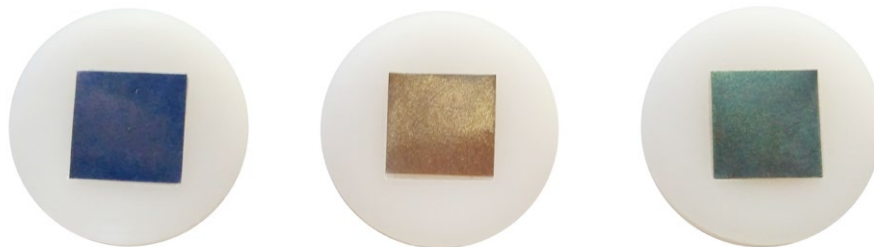


Fig. 4.33 Campioni 25 V, 60V, 90 V (NH_4BF_4 (3.25%)) e porta campioni

Montaggio portadischi e verifica della tenuta

- Sovrapporre il disco metallico di base e il portadischi e avvitare;
- Inserire i provini e fissarli con i grani in acciaio, all'inizio di ogni prova segnare lateralmente il disco in corrispondenza del punto di fissaggio, vedi Figura 4.34;
- Inserire la parete in PMMA sul disco metallico di base, vedi Figura 4.35;
- Controllare la tenuta: versare un pò d'acqua distillata, attendere almeno 30 min e verificare eventuali perdite.

Montaggio sull'OrthoPOD

- Posizionare il portadischi sul piatto della macchina, vedi Figura 4.36
- Verificare corrispondenza disco-pin
- Montare i pin (inserire a pressione il pin nella guarnizione e poi avvitarlo sul braccio dell' OrthoPOD), vedi Figura 4.37;
- Accendere la macchina (lato SYSTEM) + Actuator Power, vedi Figura 4.38
- Aprire l'aria compressa (accendere il compressore, mandare in pressione, aprire il rubinetto);
- Aggiungere il lubrificante (acqua o siero)
- Abbassare la parte superiore della macchina fino a qualche mm del cilindro in PMMA, vedi Figura 4.39
- Serrare i tre fermi laterali
- Azionare la macchina

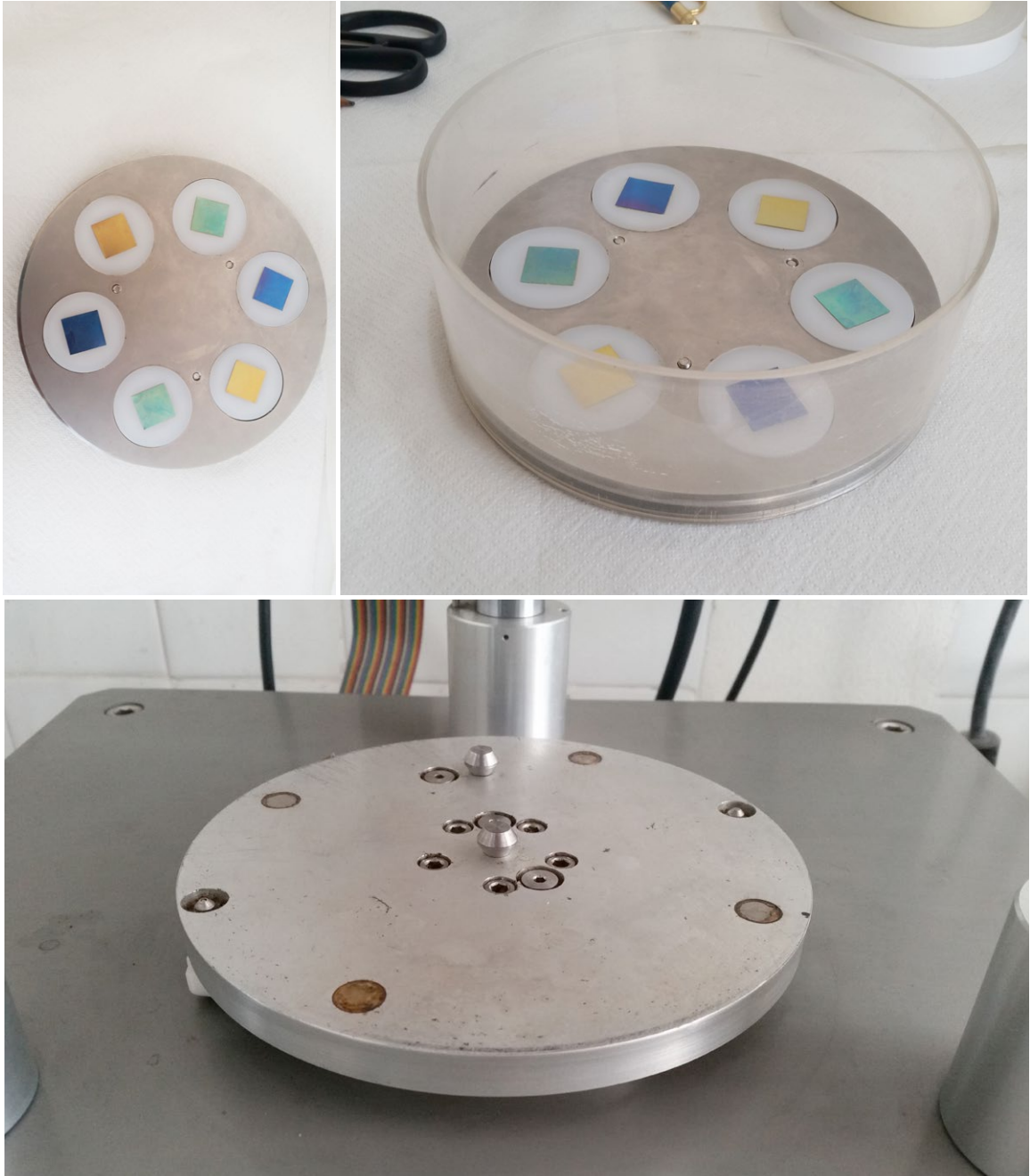


Fig. 4.34 Disco metallico con portadischi metallici a cui sono stati fissati i portacampioni per mezzo degli appositi grani;
 Fig. 4.35 Parete in PMMA inserita al disco metallico;
 Fig. 4.36 Piatto della macchina su cui posizionare il portadischi

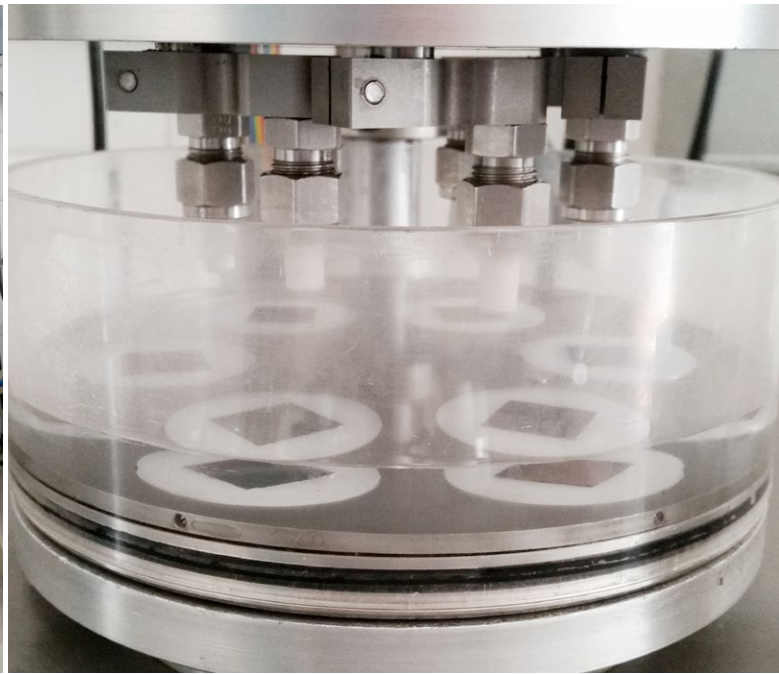


Fig. 4.37 Pin montati a pressione nella guarnizione e poi avvitati sul braccio dell' OrthoPOD

Fig. 4.38 Macchina Ortho-POD

Fig. 4.39 Vista d'insieme componenti prova Pin On Disk

4.3 Risultati ottenuti prove Setup V_{\max}

Un'analisi quantitativa degli attributi di colore è stata eseguita anche su campioni anodizzati secondo i parametri espressi nella Tabella 4.23. Si è scelto di utilizzare dei campioni soggetti a trattamenti preventivi di ossidazione anodica con potenziale di anodizzazione V_{\max} , pari a circa 100 V, densità di corrente pari a 800 mA e come soluzione elettrolitica acido solforico, H_2SO_4 , con una concentrazione molare pari a 0.7 M.

Il procedimento di misurazione del colorazione è il medesimo effettuato per le prove Setup 30V, quindi per campioni anodizzati con potenziali di cella pari a 30V.

I valori ottenuti dalle misurazioni allo spettrofotometro sono stati in seguito elaborati applicando il sistema standard CIELab, vedi Capitolo 3, paragrafo 3.2.4.

Come per il Setup delle prove precedenti, anche per questa tipologia di prove si è voluto testare il metodo d'usura di Tipo 1 e di Tipo 2. Rispettivamente per la prima tipologia di prove si è voluto simulare l'uso di gioielli in Titanio a contatto con agenti abrasivi, infatti attraverso l'uso del Tool abrasivo rotante è stata riproposta un'usura a fatica superficiale, vedi paragrafo 4.2.1., diversamente per la seconda tipologia si è voluto sperimentare la corrosione spontanea, vedi paragrafo 4.2.3

4.3.1 Risultati prove d'usura Tipo 1

Per la tipologia di prova d'usura Tipo 1 vedi paragrafo 4.2.1. Sono state effettuate prove d'usura tramite:

- Tool abrasivo rotante + dentifricio;
- Tool abrasivo rotante + Lysoform;
- Tool abrasivo rotante + sudore sintetico

per un totale di 6 cicli d'usura da 2 minuti ciascuno.

Prova Setup $V_{\max} \approx 100 \text{ V}$ - Tipo 1

CAMPIONE 3	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.7 M)
Potenziale di cella	V_{\max}
Densità di corrente	800 mA

CAMPIONE 4	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.7 M)
Potenziale di cella	V_{\max}
Densità di corrente	800 mA

STRUMENTAZIONE	
Nome	Tool abrasivo rotante
Velocità di rotazione	8800 rpm

TIPO DI PROVA	AGENTI USURANTI	
Prova A	Dentifricio	CAMPIONE 1
Prova B	Lysoform	CAMPIONE 1
Prova C	Sudore sintetico	CAMPIONE 2

CICLI	
Prova A	0 minuti
Prova B	2 minuti
Prova C	4 minuti
	6 minuti
	8 minuti
	10 minuti
	12 minuti

RISULTATI	Strumento	Monitoraggio colore e ossido
Prova A	SPETTROFOTOMETRO	a^* , b^* , d (spessore ossido)
Prova B	STEREO MICROSCOPIO	Foto 6x, 12x
Prova C	MICROSCOPIO OTTICO	Foto 50x, 100x

Tabella 4.22 Prove Setup 30 V Tipo 1

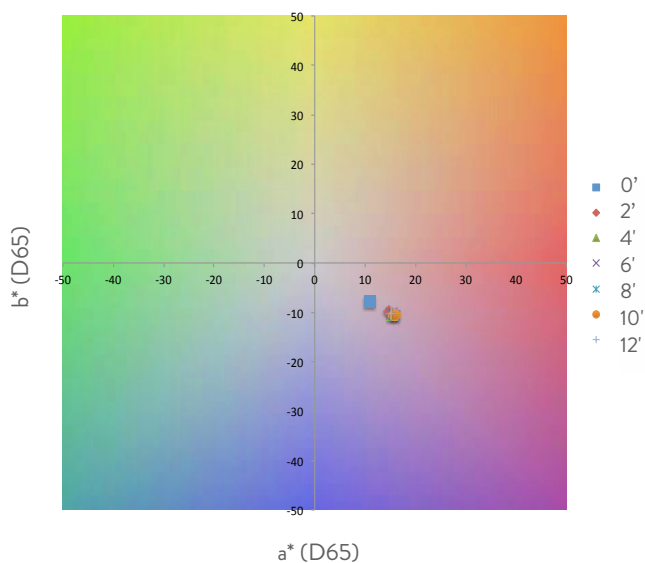


Fig. 4.40 Configurazione campione 3, prova A

CAMPIONE 3	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	V _{max} ≈ 100V
Densità di corrente	800 mA

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	10,81	-7,93	178
2'	14,67	-9,92	174
4'	15,4	-10,42	174
6'	15,32	-10,32	174
8'	15,86	-10,84	174
10'	15,89	-10,57	174
12'	15,15	-10,37	174

Tabella 4.23 Risultati Campione 3, prova 1A

Grafico 4.12 Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 1A

Dallo spazio colore è possibile osservare che a seguito delle prove d'usura la saturazione aumenta e la tonalità nella parte usurata si sposta verso valori di $-b^*$, ovvero verso il blu

PROVA SETUP V_{max} ≈ 100 V

Agente usurante: dentifricio

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

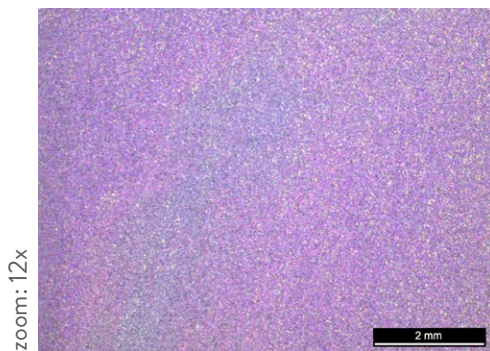
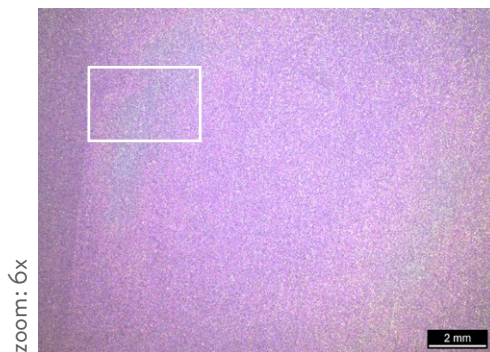


Foto 40 Prova Setup V_{max} Tipo 1A, Stereo 6x
Foto 41 Prova Setup V_{max} Tipo 1A, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2mm

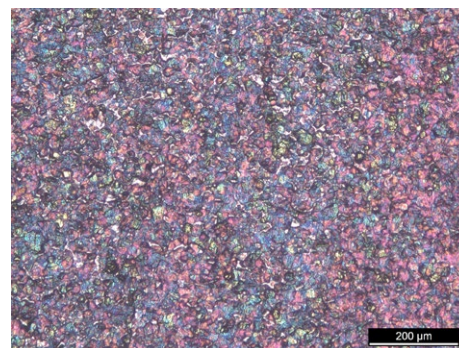
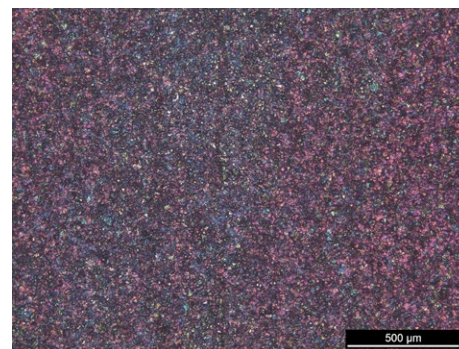


Foto 42 Prova Setup V_{max} Tipo 1A, Ottico 50x
Foto 43 Prova Setup V_{max} Tipo 1A, Ottico 100x

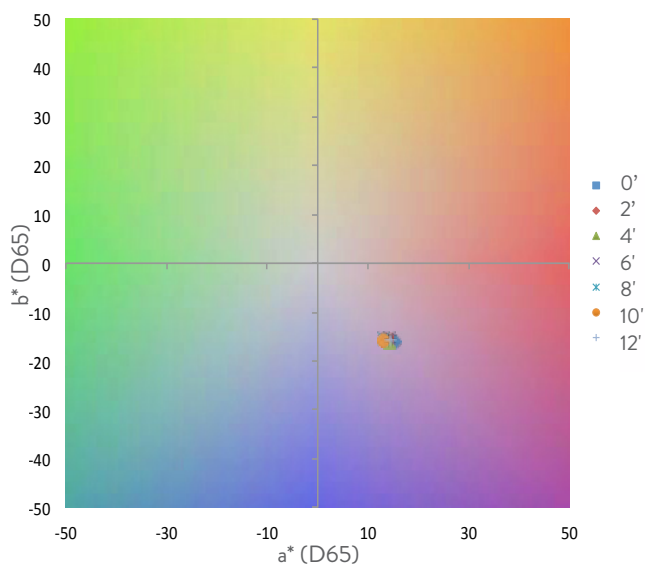


Fig. 4.41 Configurazione campione 3, prova B

CAMPIONE 3	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	V _{max} ≈ 100V
Densità di corrente	800 mA

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	15,22	-16,08	186
2'	13,82	-15,79	187
4'	14,05	-15,97	187
6'	14,1	-15,4	187
8'	13,08	-15,43	187
10'	13	-15,64	187
12'	14,41	-15,75	185

Tabella 4.24 Risultati Campione 3, prova 1B


 Grafico 4.13 Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 1B

Dallo spazio colore è possibile osservare che la tonalità rimane invariata e la saturazione diminuisce lievemente

PROVA SETUP $V_{max} \approx 100 \text{ V}$

Agente usurante: Lysoform

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

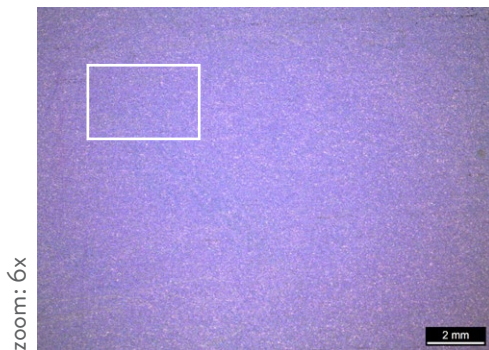


Foto 44 Prova Setup Vmax Tipo 1B, Stereo 6x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

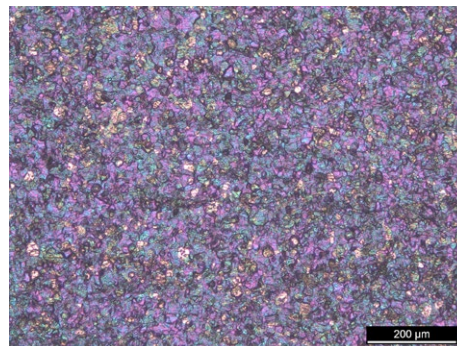
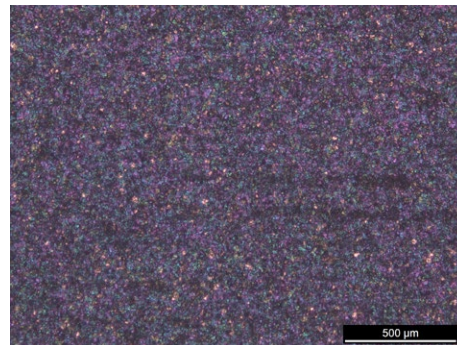


Foto 45 Prova Setup Vmax Tipo 1B, Ottico 50x
Foto 46 Prova Setup Vmax Tipo 1B, Ottico 100x

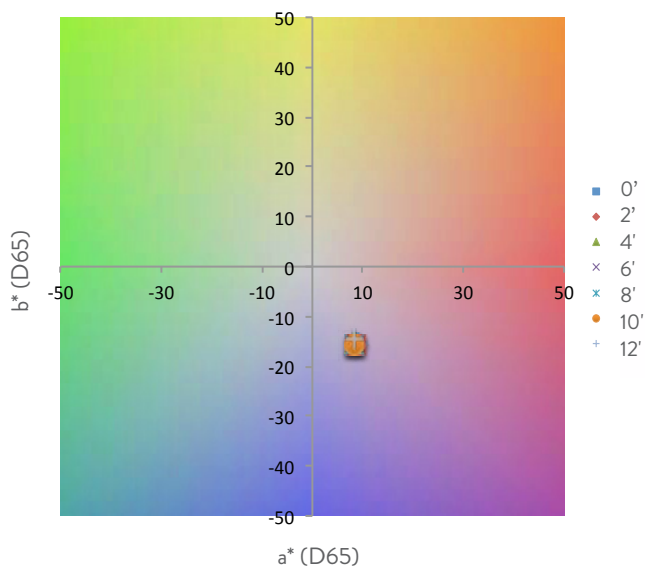
SUDORE
 SINTETICO


Fig. 4.42 Configurazione campione 4, prova C

CAMPIONE 4	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	V _{max} ≈ 100V
Densità di corrente	800 mA

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	9,04	-15,25	200
2'	8,55	-15,55	201
4'	8,12	-15,46	201
6'	8,13	-15,55	201
8'	8,25	-15,65	201
10'	8,46	-15,74	201
12'	8,38	-14,54	200

Tabella 4.25 Risultati Campione 3, prova 1C


 Grafico 4.14 Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 1C

Dallo spazio colore è possibile osservare che la tonalità e la saturazione rimangono invariate in seguito ai trattamenti d'usura

PROVA SETUP V_{max} ≈ 100 V

Agente usurante: sudore sintetico

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

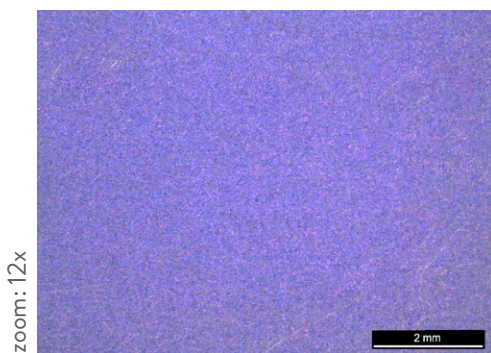


Foto 47 Prova Setup V_{max} Tipo 1C, Stereo 6x
Foto 48 Prova Setup V_{max} Tipo 1C, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

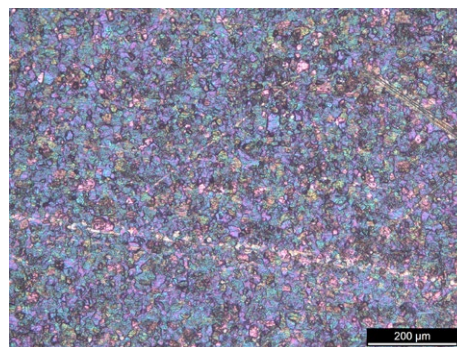
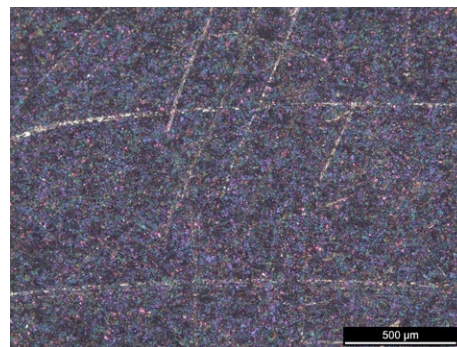


Foto 49 Prova Setup V_{max} Tipo 1C, Ottico 50x
Foto 50 Prova Setup V_{max} Tipo 1C, Ottico 100x

Per i campioni di Titanio di grado 2 anodizzati a $V_{\max} \approx 100$ V, il comportamento ad usura di Tipo 1 verifica una variazione dello spessore dell'ossido in minore entità rispetto al campione anodizzato a 30V a parità di cicli effettuati, Figura 4.43

1. la prova in dentifricio e Tool abrasivo rotante manifesta una variazione dell'ordine di 4 nm dopo 6 cicli d'usura, pari a 12', contro gli 8 nm del campione a 30V, dopo un solo ciclo di prove. Dalle micrografie allo stereomicroscopio risulta evidente l'area che ha subito la variazione dello spessore, dallo spazio colore, (4) la tinta tende verso valori di $-b^*$, ovvero verso il blu e la saturazione aumenta;
2. la prova in Lysoform e Tool abrasivo rotante causa una variazione dello strato d'ossido di 1 nm dopo 6 cicli d'usura, che come tale verrà definita nulla;
3. la prova in sudore sintetico e Tool abrasivo rotante, dopo 6 cicli d'usura pari a 12', non causa alcuna variazione dello spessore dell'ossido in analogia alla prova in Lysoform (2);

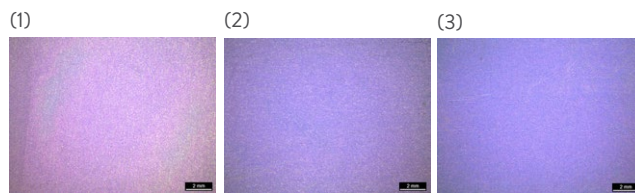
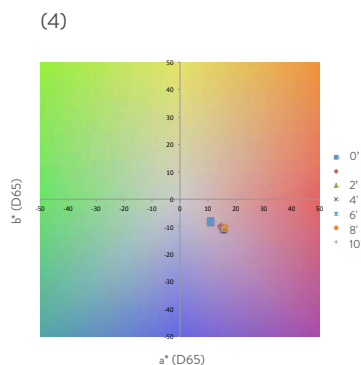


Fig. 4.43 Micrografie allo stereomicroscopio di ossidi di Ti anodizzati a $V_{\max} \approx 100$ V in $H_2SO_4(0.7M)$ soggetti ad usura di Tipo 1 con dentifricio (1), Lysoform (2) e sudore sintetico (3)



4.3.2 Risultati prove d'usura Tipo 2

Per la tipologia di prove d'usura di Tipo 2, si veda paragrafo 4.2.3. Sono state effettuate prove d'usura per applicazione superficiale di dentifricio, Lysoform e sudore sintetico per un totale di 1 ciclo d'usura da 12 minuti.

Prova Setup $V_{\max} \approx 100 \text{ V}$ - Tipo 2

CAMPIONE 2		
Dimensioni campione	(20 x 50) mm	
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.7 M)	
Potenziale di cella	30V	
Densità di corrente	400 mA	

TIPO DI PROVA	AGENTI USURANTI	
Prova A	Deentifricio	CAMPIONE 3
Prova B	Lysoform	CAMPIONE 3
Prova C	Sudore sintetico	CAMPIONE 4

CICLI		
Prova A	0 minuti	
Prova B	12 minuti	
Prova C		

RISULTATI	Strumento	Monitoraggio colore e d ossido
Prova A	SPETTROFOTOMETRO	a^* , b^* , d (spessore ossido)
Prova B	STEREO MICROSCOPIO	Foto 6x, 12x
Prova C	MICROSCOPIO OTTICO	Foto 50x, 100x

Tabella 4.26 Prove Setup V_{\max} Tipo 2

DENTIFRICIO

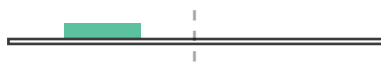


Fig. 4.44 Configurazione campione 3, prova A

CAMPIONE 2	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	30 V
Densità di corrente	400 mA

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	9,54	-12,37	179
12'	13,92	-14,83	178

Tabella 4.27 Risultati Campione 3, prova 2A

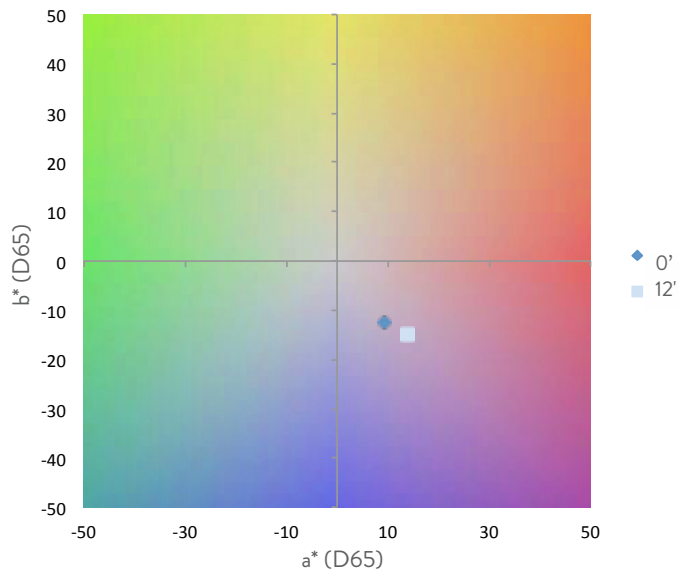


Grafico 4.15 Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 2A
 Dallo spazio colore è possibile osservare la saturazione aumenta lievemente

PROVA SETUP V_{max} ≈ 100 V

Agente usurante: dentifricio

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

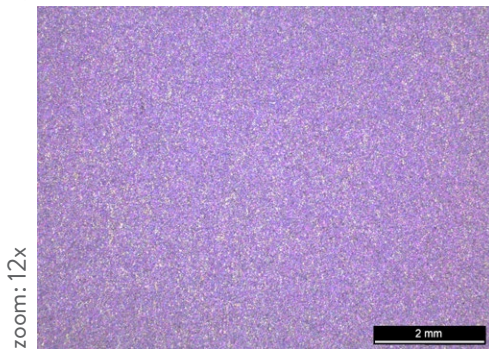


Foto 51 Prova Setup Vmax Tipo 2A, Stereo 6x
Foto 52 Prova Setup Vmax Tipo 2A, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm

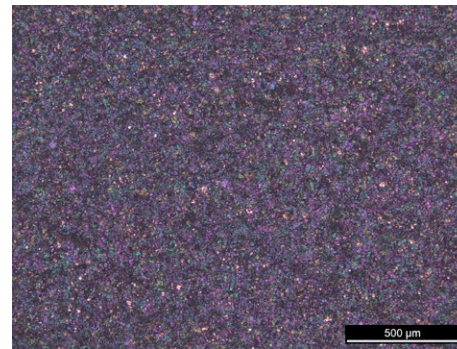


Foto 53 Prova Setup Vmax Tipo 2A, Ottico 50x

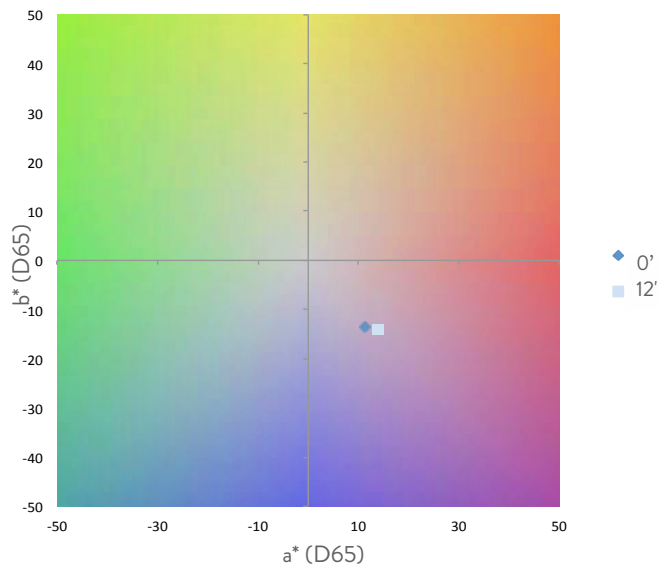


Fig. 4.45 Configurazione campione 3, prova B

CAMPIONE 2	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	30 V
Densità di corrente	400 mA

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	11,34	-13,46	188
12'	13,89	-14,03	187

Tabella 4.28 Risultati Campione 3, prova 2B


 Grafico 4.16 Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 2B

Dallo spazio colore è possibile osservare che la saturazione aumenta lievemente ma in minor entità rispetto al trattamento in dentifricio precedentemente descritto

PROVA SETUP $V_{\max} \approx 100 \text{ V}$

Agente usurante: Lysoform

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm



Foto 54 Prova Setup V_{\max} Tipo 2B, Stereo 6x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm

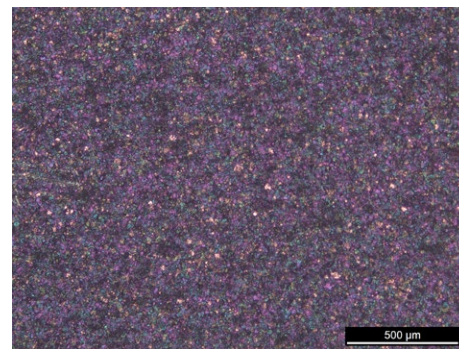


Foto 55 Prova Setup V_{\max} Tipo 2B, Ottico 50x

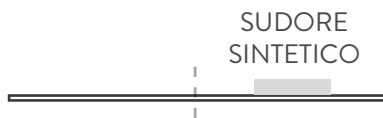
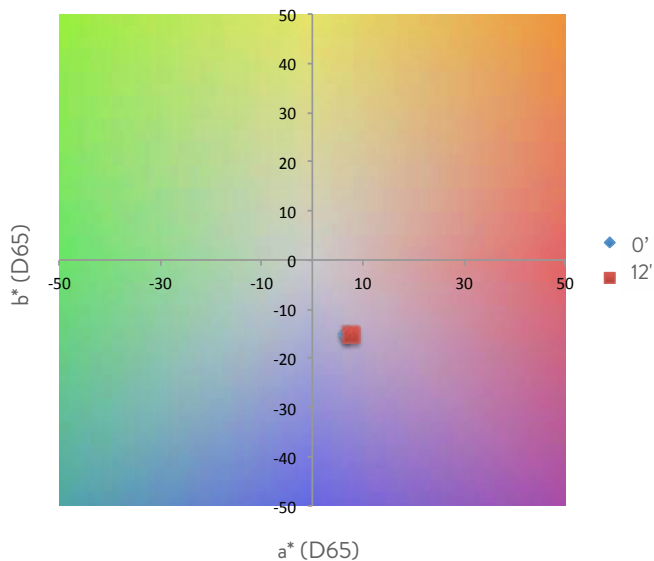


Fig. 4.46 Configurazione campione 3, prova C

CAMPIONE 2	
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.7 M)
Potenziale di cella	30 V
Densità di corrente	400 mA

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	7,04	-17,51	84
12'	-6,82	-18,27	83

Tabella 4.29 Risultati Campione 3, prova 2C


 Grafico 4.17 Diagramma cromatico prove Setup V_{max} tipo 2C

Dallo spazio colore è possibile osservare che la tonalità e la saturazione dello strato d'ossido di Ti a V_{max} rimangono invariate

PROVA SETUP $V_{\max} \approx 100 \text{ V}$

Agente usurante: sudore sintetico

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm



Foto 56 Prova Setup V_{\max} Tipo 2C, Stereo 6x
Foto 57 Prova Setup V_{\max} Tipo 2C, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm

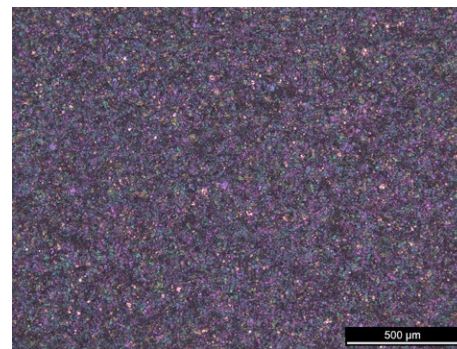


Foto 58 Prova Setup V_{\max} Tipo 2C, Ottico 50x

Dalle prove di Tipo 2 su campioni di Ti anodizzati a $V_{\max} \approx 100V$ in $H_2SO_4(0.7M)$, è emerso che l'applicazione di dentifricio (1), Lysoform (2) e sudore sintetico (3) sulla superficie per un tempo pari a 12' determina una variazione di 1 nm dello strato di ossido, considerata nulla ai fini sperimentali.

Si può quindi concludere che l'usura per corrosione non si manifesta in questa tipologia di campioni.

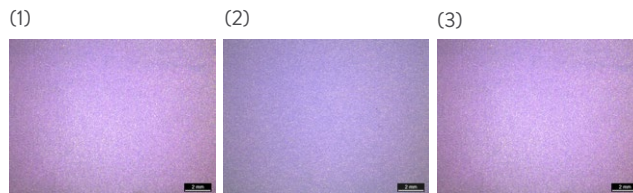


Fig. 4.47 Micrografie allo stereomicroscopio di ossidi di Titanio anodizzati a $V_{\max} \approx 100V$ in $H_2SO_4(0.7M)$ soggetti ad usura di Tipo 1 con dentifricio (1), Lysoform (2) e sudore sintetico (3)

5.

PROVE D'USURA IN CAMPIONI DI TITANIO

5. PROVE D'USURA SU CAMPIONI DI TITANIO

Dopo aver studiato il comportamento ad usura di Tipo 1, 2 e 3 vedi paragrafo 4.2.1, 4.2.3 e 4.2.5, sono stati individuati i parametri di anodizzazione da applicare alla nuova serie di prove funzionali e i metodi d'usura che danno luogo ad una riduzione dello spessore dell'ossido del metallo.

Sono stati quindi selezionati tre tensioni di cella corrispondenti a tre colorazioni caratteristiche, secondo la Prima scala cromatica, che si desidera ottenere su campioni di Titanio grado 2 dalle dimensioni (20 x 20) mm e spessore 0,5 mm.

I tre voltaggi selezionati e relativi spessori d'ossido associati si distinguono in:

Potenziale	Spessore ossido	Colori
25 Volt	70-80 nm	Azzurro-Blu
60 Volt	150 nm	Giallo-Rosa
90 Volt	210-220 nm	Violetto -Turchese

Tabella 5.1 Potenziali di cella, spessori ossido e colorazioni campioni funzionali
 FONTE: P. Pedferri, *Titanocromia (e altre cose)*, Interlinea edizioni, Novara, 1999



Figura 5.1 Schematizzazione colorazioni campioni funzionali in Ti, grado 2, Sx 25 V, Centro 60 V, Dx 90 V

Inoltre, i campioni anodizzati per questa serie di prove funzionali variano in termini di parametri di anodizzazione, vedi Tabella 5.2.

Le prove d'usura su campioni di Titanio hanno la finalità di individuare i parametri per il miglior processo di anodizzazione al fine di garantire una maggiore durabilità dello strato di ossido metallico soggetto a prove d'usura di Tipo 1 e di Tipo 3, per una spiegazione più approfondita delle tipologie d'usura si faccia riferimento ai paragrafi 4.2.1 e 4.2.5.

5.1 Prove d'usura voltaggi definiti

Nella Tabella 5.2 vengono elencate le prove d'usura effettuate di Tipo 1 e di Tipo 3, ed i relativi para-

Nome	Potenziale	Usura	Agente usurante	Processo	Elettrolita	Densità di corrente	
P1	25, 60, 90 V	Tool abrasivo rotante	A: Dentifricio	Anodizzazione 1	NH_4BF_4 (3,25%)	10 mA/cm ²	
P2	25, 60, 90 V		B: Lysoform	Anodizzazione 1	NH_4BF_4 (3,25%)		
P3	25, 60, 90 V		C: Sudore sintetico	Anodizzazione 1	NH_4BF_4 (3,25%)		
P4	25, 60, 90 V		B: Lysoform	Anodizzazione 2	NH_4BF_4 (3,25%)		
P5	25 V		B: Lysoform	Anodizzazione 1	H_2SO_4 (0,5 M)		
P6	25 V		C: Sudore sintetico	Anodizzazione 1	H_2SO_4 (0,5 M)		
P7	90V		B: Lysoform	Anodizzazione 3	H_2SO_4 (0,5 M)		
P8	90V		C: Sudore sintetico	Anodizzazione 3	H_2SO_4 (0,5 M)		
RIP5	25V		B: Lysoform	Anodizzazione 1	H_2SO_4 (0,5 M)		
RIP6	25V		C: Sudore sintetico	Anodizzazione 1	H_2SO_4 (0,5 M)		
RIP7	90V		B: Lysoform	Anodizzazione 3	H_2SO_4 (0,5 M)		
RIP8	90V		C: Sudore sintetico	Anodizzazione 3	H_2SO_4 (0,5 M)		
P9	25, 60, 90 V		Pin On	C: Sudore sintetico	Anodizzazione 4		NH_4BF_4 (3,25%)
P10	25, 60, 90 V		Disk	C: Sudore sintetico	Anodizzazione 4		H_2SO_4 (0,5 M)

Tabella 5.2 Prove sperimentali funzionali, tipo: Tool abrasivo rotante

Anodizzazione 1: Il nuovo campione è Anodizzato, Decapato e Anodizzato nuovamente;

Anodizzazione 2: Il nuovo campione è Decapato in primo luogo, Anodizzato, Decapato e Anodizzato nuovamente;

Anodizzazione 3: Il nuovo campione è Anodizzato, Decapato in una soluzione in agitazione e nuovamente Anodizzato

Anodizzazione 4: Il nuovo campione è Anodizzato secondo i parametri elencati;

5.1.1 Materiali e metodi

Per le prove finali sono stati utilizzati campioni di Titanio di grado 2, secondo la classificazione ASTM, dalle dimensioni (20 x 20) mm e spessore 0,5 mm.

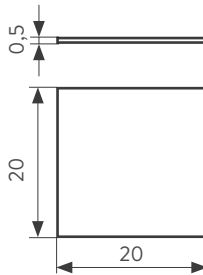


Fig. 5.2 Dimensione campioni funzionali

5.1.2 Agenti usuranti utilizzati

Di seguito vengono elencati gli agenti abrasivi utilizzati per effettuare le prove d'usura in campioni di Titanio, per una spiegazione più approfondita si faccia riferimento al paragrafo 4.1.2.

- Dentifricio
- Detergente Lysoform Bagno Gel
- Sudore Sintetico

5.2 Tipologie prove d'usura su campioni di Titanio

Le prove d'usura effettuate si dividono in:

Prove d'usura	Strumentazione	Processi d'usura
Tipo 1	Tool abrasivo rotante	Usura a fatica superficiale
Tipo 3	Pin On Disk	Usura per strisciamento

Tabella 5.3 Tabella riassuntiva delle diverse tipologie di prove d'usura funzionali in relazione ai processi d'usura interessati

Come si può constatare dalla Tabella 5.3, la tipologia di prove effettuate non prevede quelle di Tipo 2, vedi paragrafo 4.2.3. Infatti, sulla base dei risultati emersi dal Setup delle prove, vedi paragrafo 4.2.3 e 4.3.2, l'abrasione per corrosione risulta essere nulla sulla superficie dei campioni Setup.

Pertanto, si è deciso di scartare la tipologia d'usura di Tipo 2 e di concentrarsi sul Tipo 1 e 3. Per la tipologia di prove d'usura di Tipo 1 si fa riferimento alla spiegazione del paragrafo 4.2.1, mentre per la tipologia di prove d'usura di Tipo 3 si fa riferimento alla spiegazione del paragrafo 4.2.5.

Ogni singola prova verte a testare sperimentalmente i comportamenti elencati nel Brief progettuale, a cui potrebbero andare incontro le superfici dei gioielli in Titanio durante l'uso quotidiano a contatto con la pelle, oppure con agenti abrasivi, tanto da compromettere l'efficienza in termini della morfologia dello strato di ossido e dell'omogeneità del colore caratteristico dei preziosi.

Il fine è quello di garantire una mappatura completa degli scenari d'utilizzo del gioiello in Titanio e una durata in termini di efficienza attraverso lo studio delle diverse tipologie d'usura.

5.3 Risultati prove d'usura Tipo 1 su campioni di Titanio

Le prove d'usura di Tipo 1 svolte si dividono in:

Nome	Potenziale	Usura	Agente usurante	Processo *	Elettrolita	Densità di corrente
P1	25, 60, 90 V	Tool abrasivo rotante	A: Dentifricio	Anodizzazione 1	NH_4BF_4 (3,25%)	10 mA/ cm ²
P2	25, 60, 90 V		B: Lysoform	Anodizzazione 1	NH_4BF_4 (3,25%)	
P3	25, 60, 90 V		C: Sudore sintetico	Anodizzazione 1	NH_4BF_4 (3,25%)	
P4	25, 60, 90 V		B: Lysoform	Anodizzazione 2	NH_4BF_4 (3,25%)	
P5	25 V		B: Lysoform	Anodizzazione 1	H_2SO_4 (0.5 M)	
P6	25 V		C: Sudore sintetico	Anodizzazione 1	H_2SO_4 (0.5 M)	
P7	90V		B: Lysoform	Anodizzazione 3	H_2SO_4 (0.5 M)	
P8	90V		C: Sudore sintetico	Anodizzazione 3	H_2SO_4 (0.5 M)	
P9	25V		B: Lysoform	Anodizzazione 1	H_2SO_4 (0.5 M)	
P10	25V		C: Sudore sintetico	Anodizzazione 1	H_2SO_4 (0.5 M)	
P11	90V		B: Lysoform	Anodizzazione 3	H_2SO_4 (0.5 M)	
P12	90V		C: Sudore sintetico	Anodizzazione 3	H_2SO_4 (0.5 M)	

CICLI	
Prova A: Dentifricio Prova B: Lysoform Prova C: Sudore sintetico	0 minuti 2 minuti (4 minuti) a discrezione del tipo di prova (6 minuti) a discrezione del tipo di prova (8 minuti) a discrezione del tipo di prova (10 minuti) a discrezione del tipo di prova (12 minuti) a discrezione del tipo di prova

RISULTATI	Strumento	Monitoraggio colore e spessore ossido
Prova A	SPETTROFOTOMETRO	a*, b*, d (spessore ossido)
Prova B	STEREO MICROSCOPIO	Foto 6x, 12x
Prova C	MICROSCOPIO OTTICO	Foto 50x, 100x

Tabella 5.4 Prove sperimentali funzionali, tipo 1: Tool abrasivo rotante

Anodizzazione 1: Il nuovo campione è stato Anodizzato, Decapato e Anodizzato nuovamente;

Anodizzazione 2: Il nuovo campione è stato Decapato in primo luogo, Anodizzato, Decapato e Anodizzato nuovamente;

Anodizzazione 3: Il nuovo campione è stato Anodizzato, Decapato in una soluzione in agitazione e nuovamente Anodizzato

5.3.1 P1 Voltaggi funzionali, agente abrasivo A, anodizzazione 1*, elettrolita NH_4BF_4 (3,25%)

DENTIFRICIO



Fig. 5.3 Configurazione campione P1

P1 - 25	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Dentifricio (A)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-7,62	-29,65	77
2'	-4,8	-31,36	75

Tabella 5.5 Risultati prova funzionale P1, 25 V

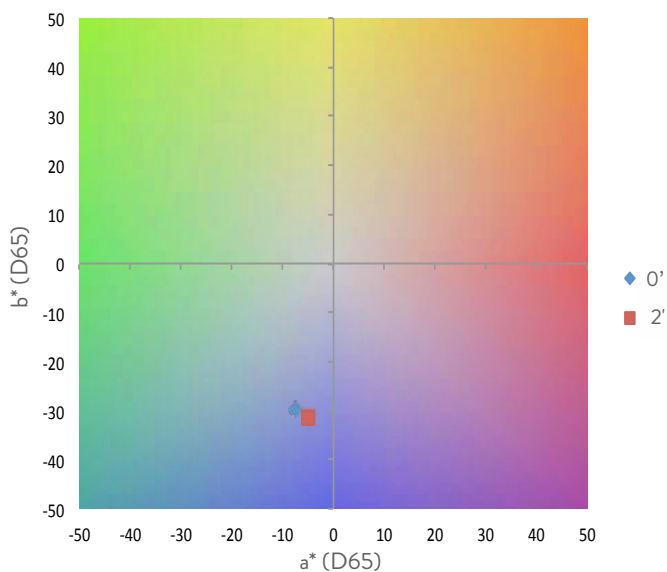


Grafico 5.1 Diagramma cromatico P1, 25 V

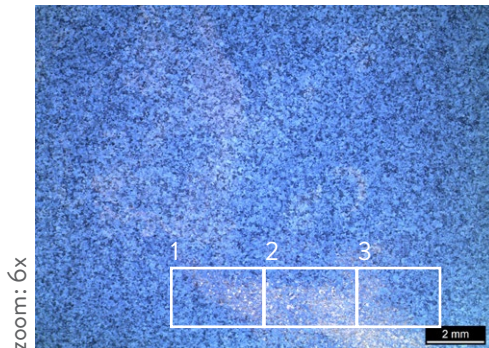
Dallo spazio colore è possibile osservare che la saturazione diminuisce nelle aree soggette ad usura e la tonalità tende verso valori di $-b^*$, ovvero verso il blu

N.B. * Anodizzazione 1: il nuovo campione viene Anodizzato, Decapato e Anodizzato nuovamente

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm



Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm

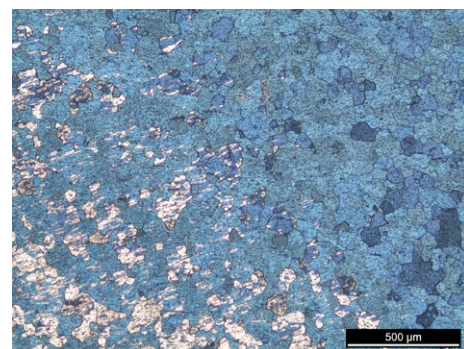
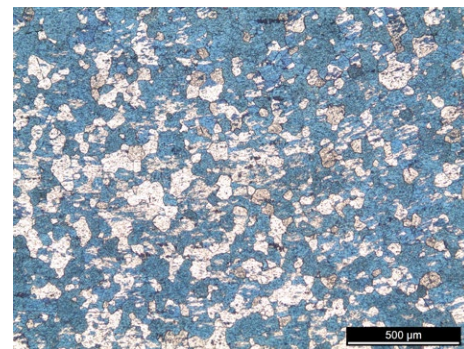
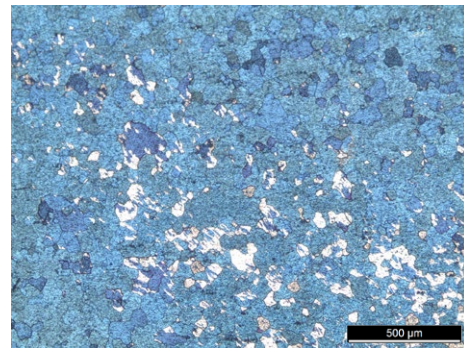


Foto 59 Prova funzionale P1 25V, Stereo 6x
 Foto 60 Prova funzionale P1 60V, Ottico 50x, Area 1
 Foto 61 Prova funzionale P1 60V, Ottico 50x, Area 2
 Foto 62 Prova funzionale P1 60V, Ottico 50x, Area 3

DENTIFRICIO



P1 - 60	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	60 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Dentifricio (A)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	11,04	31,01	150
2'	7,15	31,11	147

Tabella 5.6 Risultati prova funzionale P1, 60 V

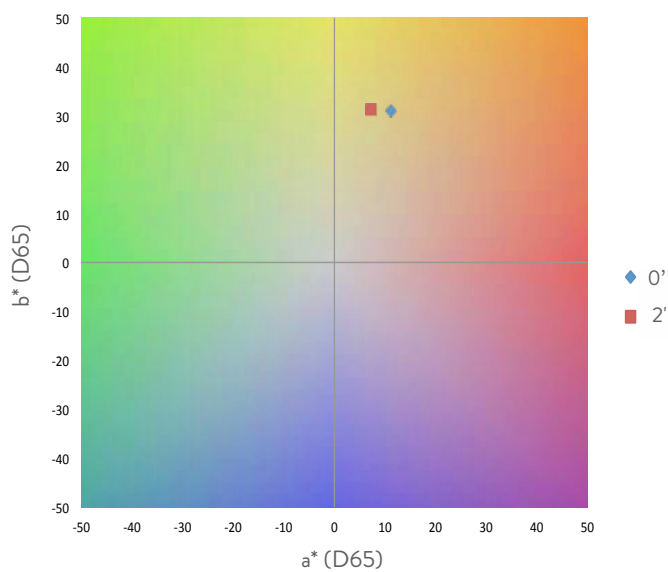


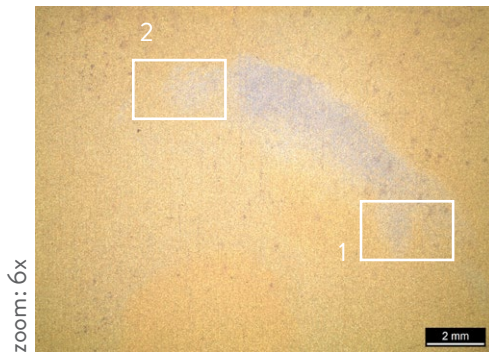
Grafico 5.2 Diagramma cromatico P1, 60 V

Dallo spazio colorosi si evidenzia una diminuzione della saturazione

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm



Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

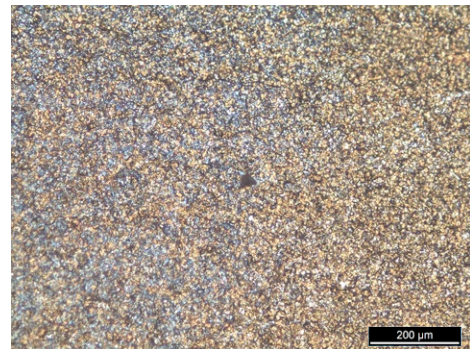
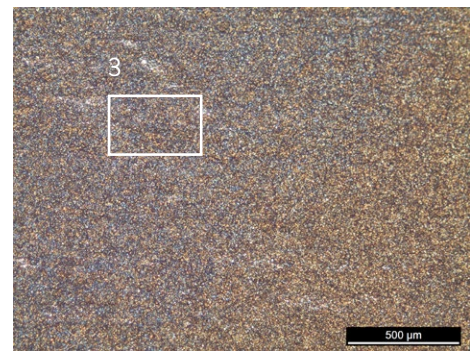
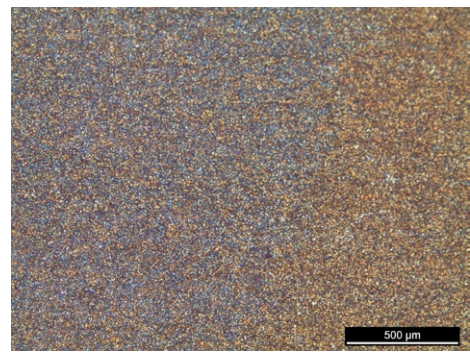


Foto 63 Prova funzionale P1 60V, Stereo 6x
 Foto 64 Prova funzionale P1 60V, Ottico 50x, Area 1
 Foto 65 Prova funzionale P1 60V, Ottico 50x, Area 2
 Foto 66 Prova funzionale P1 60V, Ottico 100x, Area 3

DENTIFRICIO



P1 - 90	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Dentifricio (A)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-26,24	-1,11	219
2'	-23,95	-2,86	217

Tabella 5.7 Risultati prova funzionale P1, 90 V

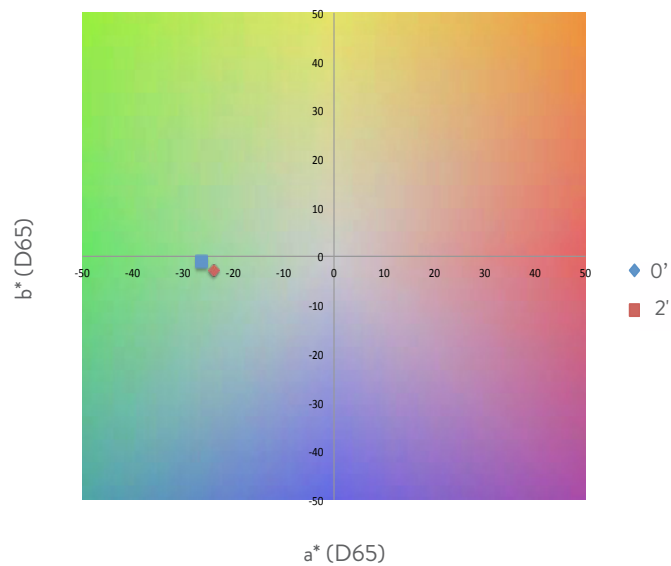


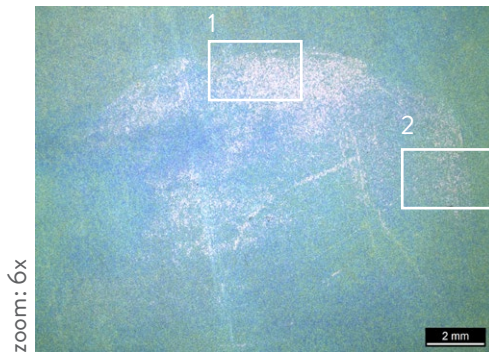
Grafico 5.3 Diagramma cromatico P1, 90 V

Dallo spazio colore si evidenzia una diminuzione della saturazione

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm



Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

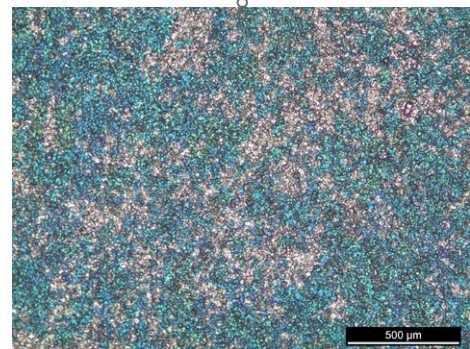
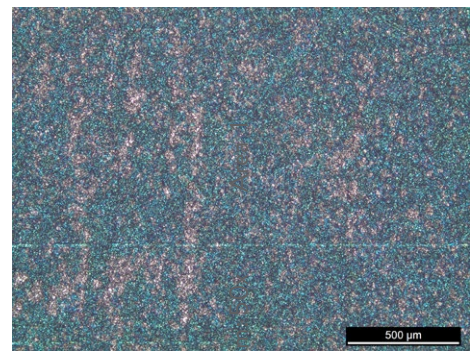
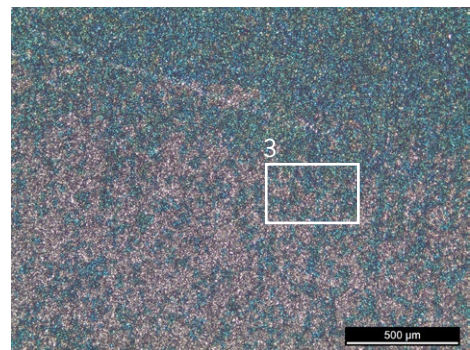


Foto 67 Prova funzionale P1, 90V, Stereo 6x
 Foto 68 Prova funzionale P1, 90V, Ottico 50x, Area 1
 Foto 69 Prova funzionale P1, 90V, Ottico 50x, Area 2
 Foto 70 Prova funzionale P1, 90V, Ottico 100x, Area 3

5.3.2 P2 Voltaggi funzionali, agente abrasivo B, anodizzazione 1*, elettrolita NH_4BF_4 (3,25%)

LYSOFORM



Fig. 5.4 Configurazione campione P2

P2 - 25	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-7,62	-29,65	78
2'	-6,85	-33,66	76
4'	-7,34	-34,37	75
6'	-7,17	-34,48	75
8'	-7,22	-32,24	75
10'	-7,22	-34,41	76
12'	-6,72	-34,06	75

Tabella 5.8 Risultati prova funzionale P2, 25 V

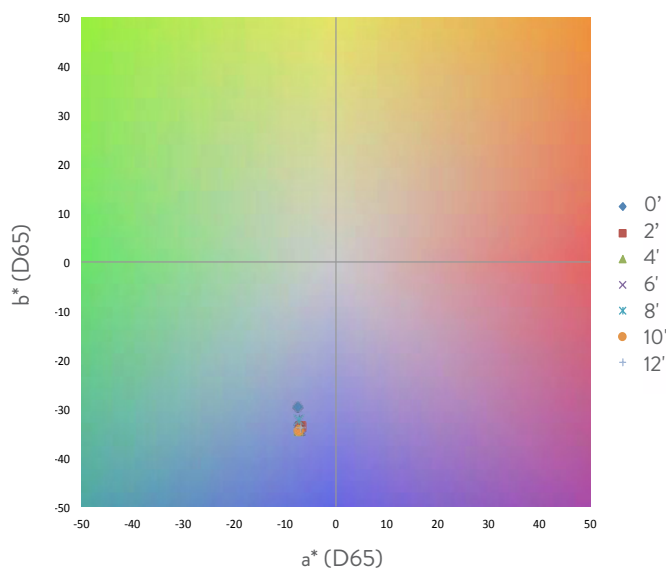
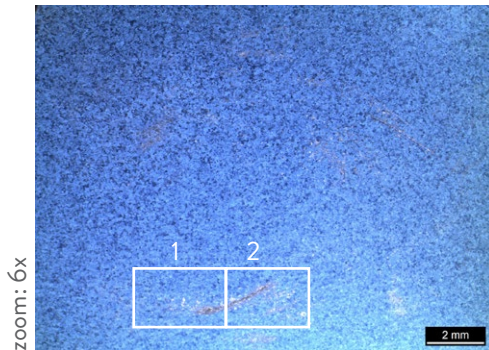


Grafico 5.4 Diagramma cromatico P2, 25 V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm



Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

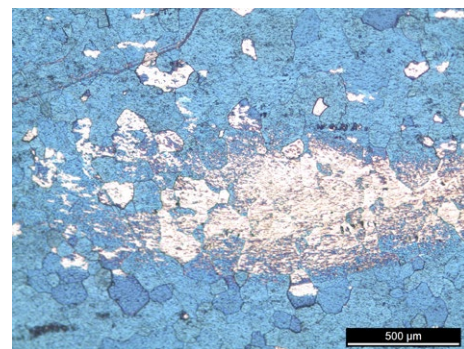
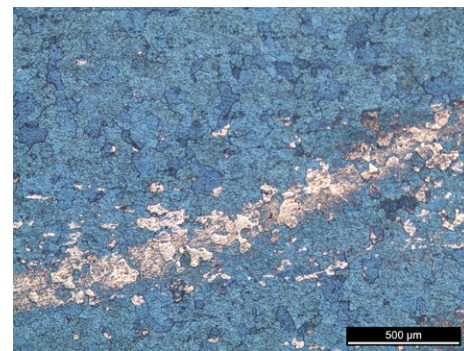
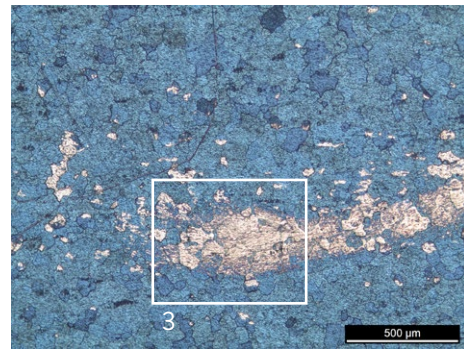


Foto 71 Prova funzionale P2, 25V, Stereo 6x
 Foto 72 Prova funzionale P2, 25V, Ottico 50x, Area 2
 Foto 73 Prova funzionale P2, 25V, Ottico 50x, Area 1
 Foto 74 Prova funzionale P2, 25V, Ottico 100x, Area 1

LYSOFORM



P2 - 60	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	60 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	11,04	31,01	150
2'	11,09	31,65	150
4'	10,82	31,52	150
6'	11,43	30,84	150
8'	11,32	29,28	150
10'	10,29	26,74	149
12'	9,01	31,76	148

Tabella 5.9 Risultati prova funzionale P2, 60V

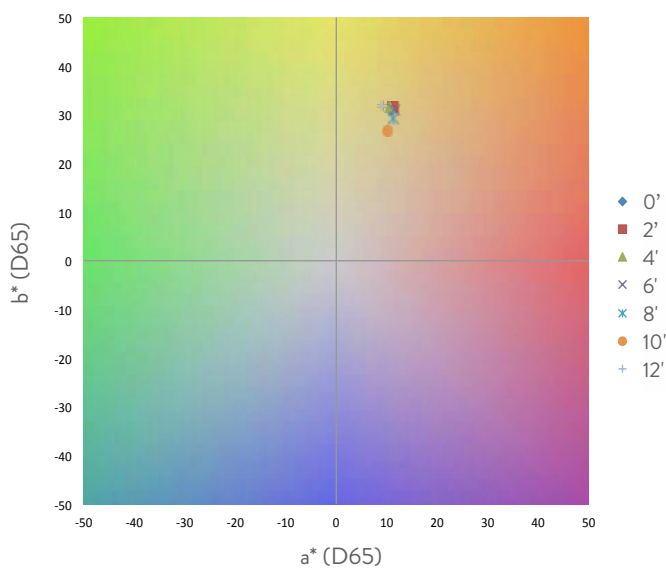


Grafico 5.5 Diagramma cromatico P2, 60V

Dallo spazio cromatico si visualizza una diminuzione della saturazione nelle aree soggette ad usura

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

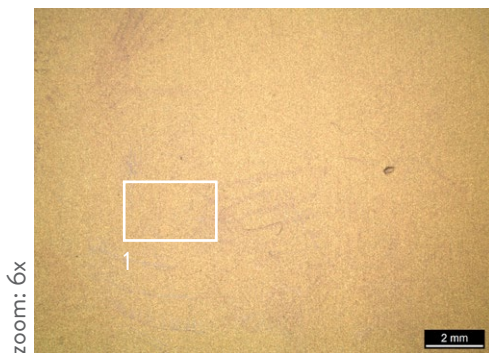


Foto 75 Prova funzionale P2, 60V, Stereo 6x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm

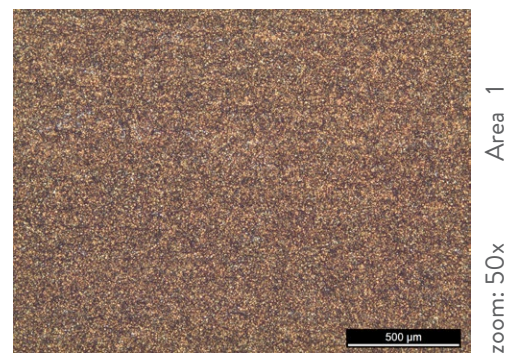


Foto 76 Prova funzionale P2, 60V, Ottico 50x, Area 1

LYSOFORM



P2 - 90	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-23,82	3,67	225
2'	-27,84	-0,85	220
4'	-27,79	-1,03	220
6'	-23,64	3,32	223
8'	-24,54	1,21	221
10'	-27,72	-1,29	219
12'	-26,38	-1,23	218

Tabella 5.10 Risultati prova funzionale P2, 90V

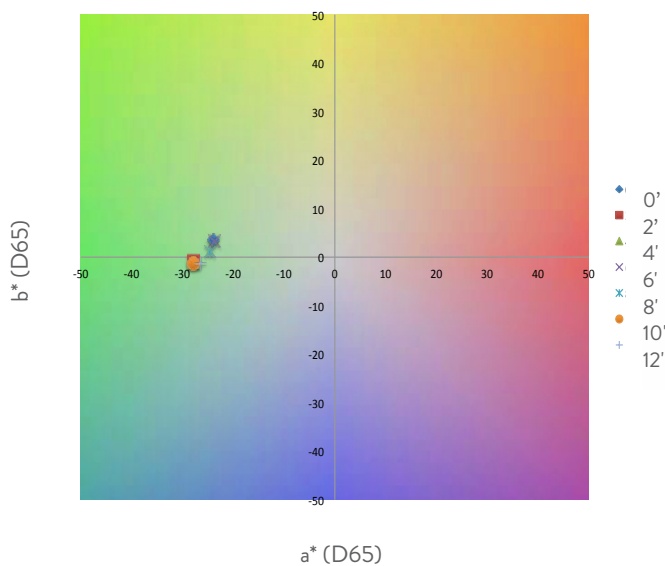


Grafico 5.6 Diagramma cromatico P2, 90 V

Dallo spazio colore è possibile visualizzare una variazione della tinta verso valori di +b*, ovvero verso il giallo nelle aree usurate e una diminuzione della saturazione

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm



Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

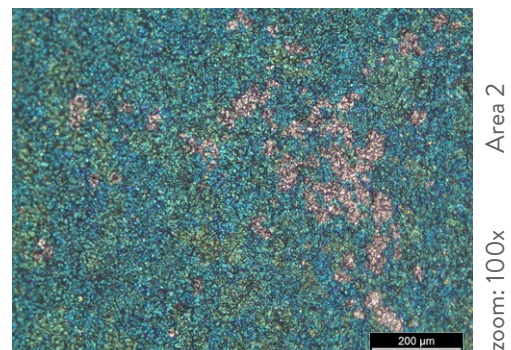
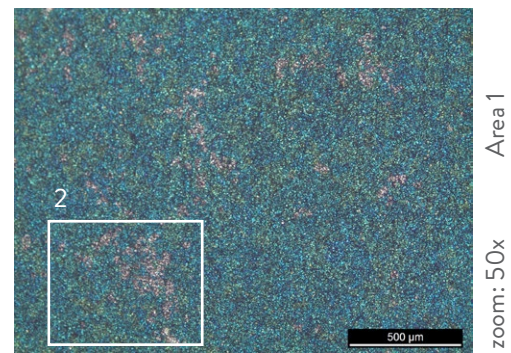


Foto 77 Prova funzionale P2, 90V, Stereo 6x
 Foto 78 Prova funzionale P2, 90V, Ottico 50x, Area 1
 Foto 79 Prova funzionale P2, 90V, Ottico 100x, Area 2

5.3.3 P3 Voltaggi funzionali, agente abrasivo C, anodizzazione 1*, elettrolita NH_4BF_4 (3,25%)

SUDORE SINTETICO



Fig. 5.5 Configurazione campione P3

P3 - 25	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	4,07	-33,25	74
12'	-4,76	-28,71	72

N.B. La variazione di spessore pari ad 1 nm non viene considerata tale, infatti si tratta di prove sperimentali che come tali mantengono, seppur minimo, un margine d'errore tollerabile.

Tabella 5.11 Risultati prova funzionale P3, 25 V

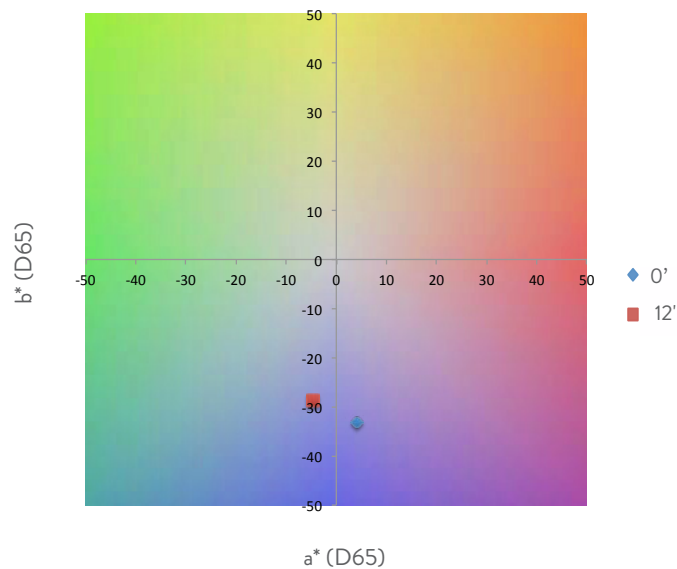


Grafico 5.7 Diagramma cromatico P3, 25 V

Dallo spazio colore, è evidente che la tinta tende verso valori di $-a^*$, ovvero verso il verde e la saturazione tende a diminuire

N.B. * Anodizzazione 1: il nuovo campione viene Anodizzato, Decapato e Anodizzato nuovamente

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

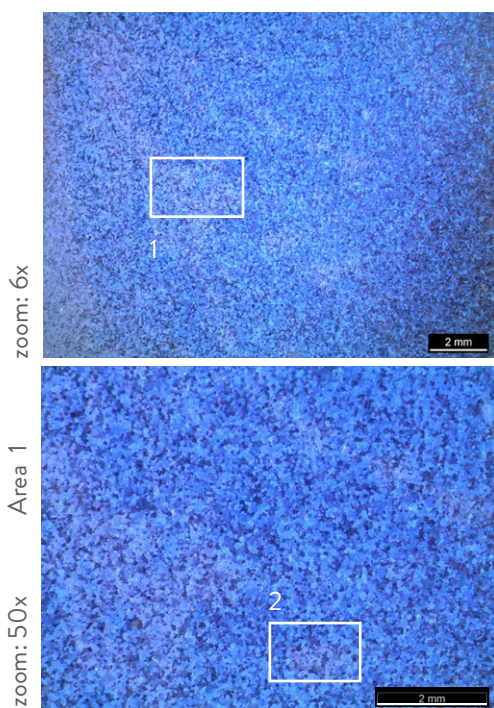


Foto 80 Prova funzionale P3, 25V, Stereo 6x
Foto 81 Prova funzionale P3, 25V, Stereo 12x

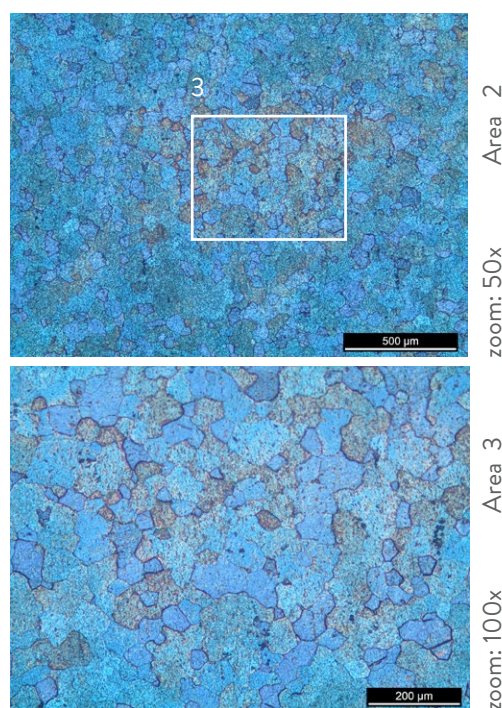


Foto 82 Prova funzionale P3, 25V, Ottico 50x, Area 2
Foto 83 Prova funzionale P3, 25V, Ottico 100x, Area 3

SUDORE SINTETICO



P3 - 60	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	60 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	5,25	35,8	147
12'	10,58	27,71	148

N.B. La variazione di spessore pari ad 1 nm non viene considerata tale, infatti si tratta di prove sperimentali che come tali mantengono, seppur minimo, un margine d'errore tollerabile.

Tabella 5.12 Risultati prova funzionale P3, 60 V

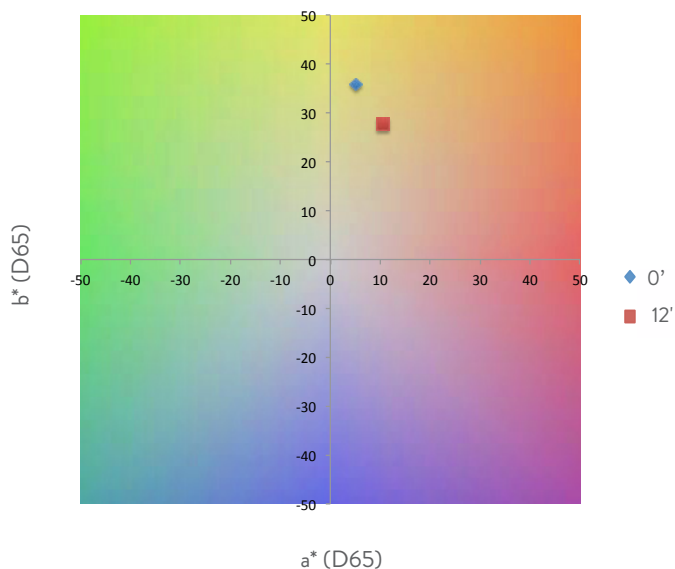


Grafico 5.8 Diagramma cromatico P3, 60 V

Dallo spazio colore, è evidente che la tinta tende verso valori di + a^* , ovvero verso il rosso e la saturazione tende a diminuire

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

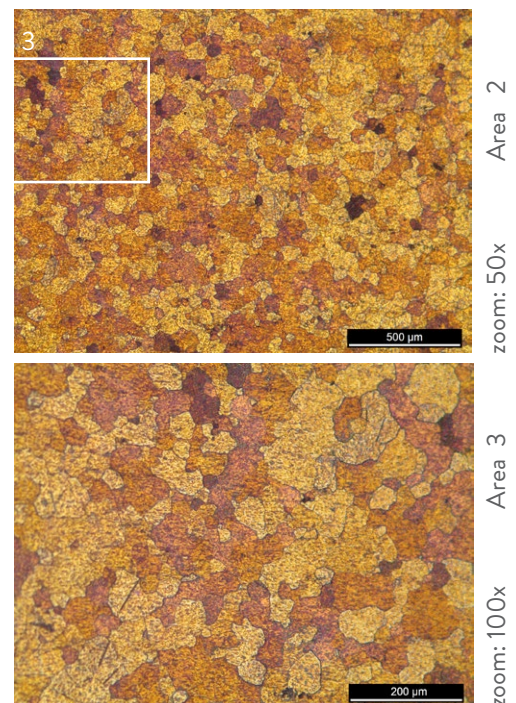
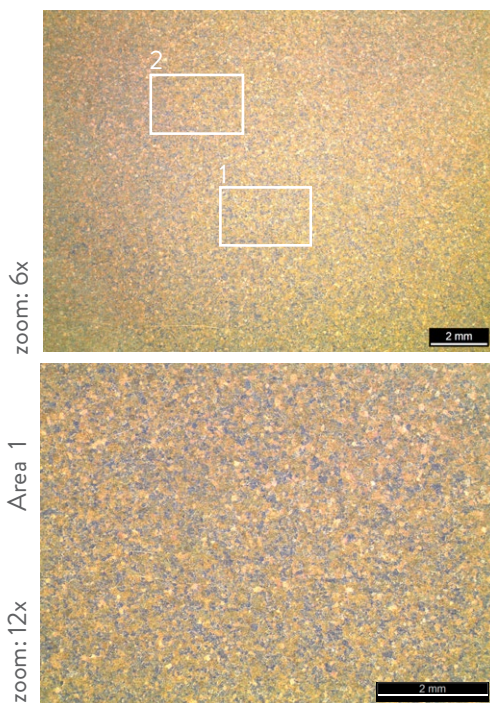


Foto 84 Prova funzionale P3, 60V, Stereo 6x
 Foto 85 Prova funzionale P3, 60V, Stereo 12x, Area 1

SUDORE SINTETICO



P3 - 90	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	60 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-24,96	35,8	220
12'	-13,15	12,44	221

N.B. La variazione di spessore pari ad 1 nm non viene considerata tale, infatti si tratta di prove sperimentali che come tali mantengono, seppur minimo, un margine d'errore tollerabile.

Tabella 5.13 Risultati prova funzionale P3, 90 V

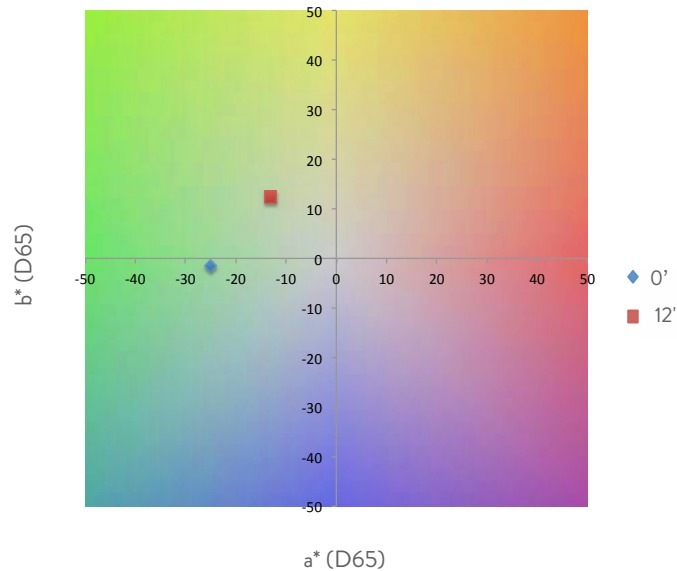


Grafico 5.9 Diagramma cromatico P3, 90 V

Dallo spazio colore, è evidente che la tinta tende verso valori di +b*, ovvero verso il giallo e la saturazione si abbassa

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

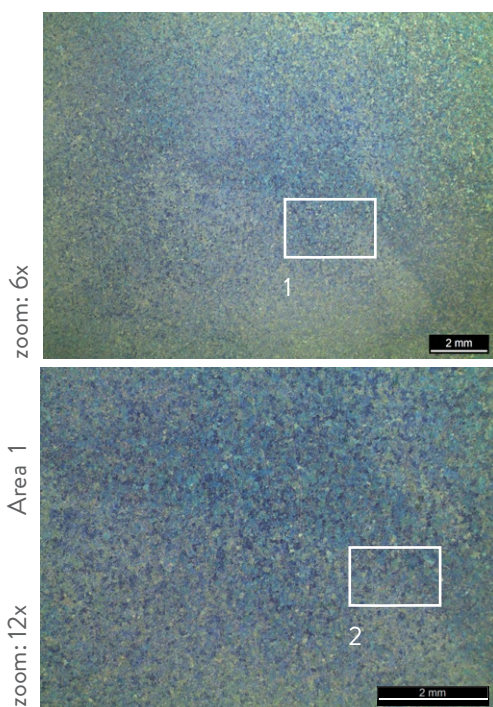


Foto 88 Prova funzionale P3, 90V, Stereo 6x
Foto 89 Prova funzionale P3, 90V, Stereo 12x, Area 1

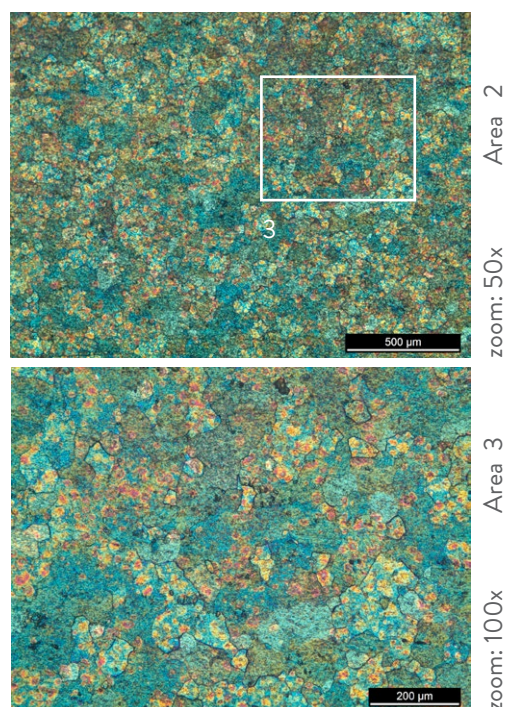
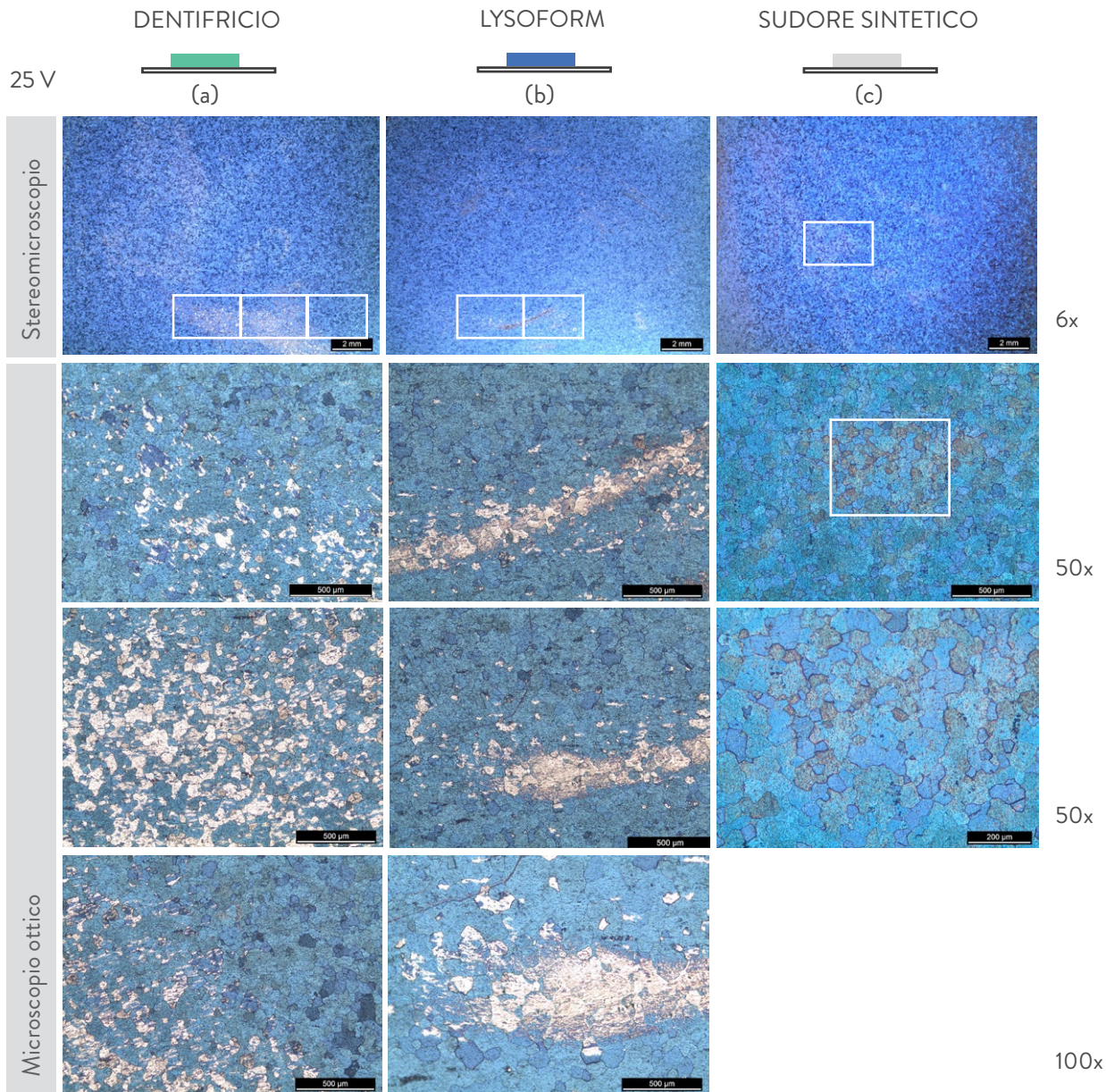
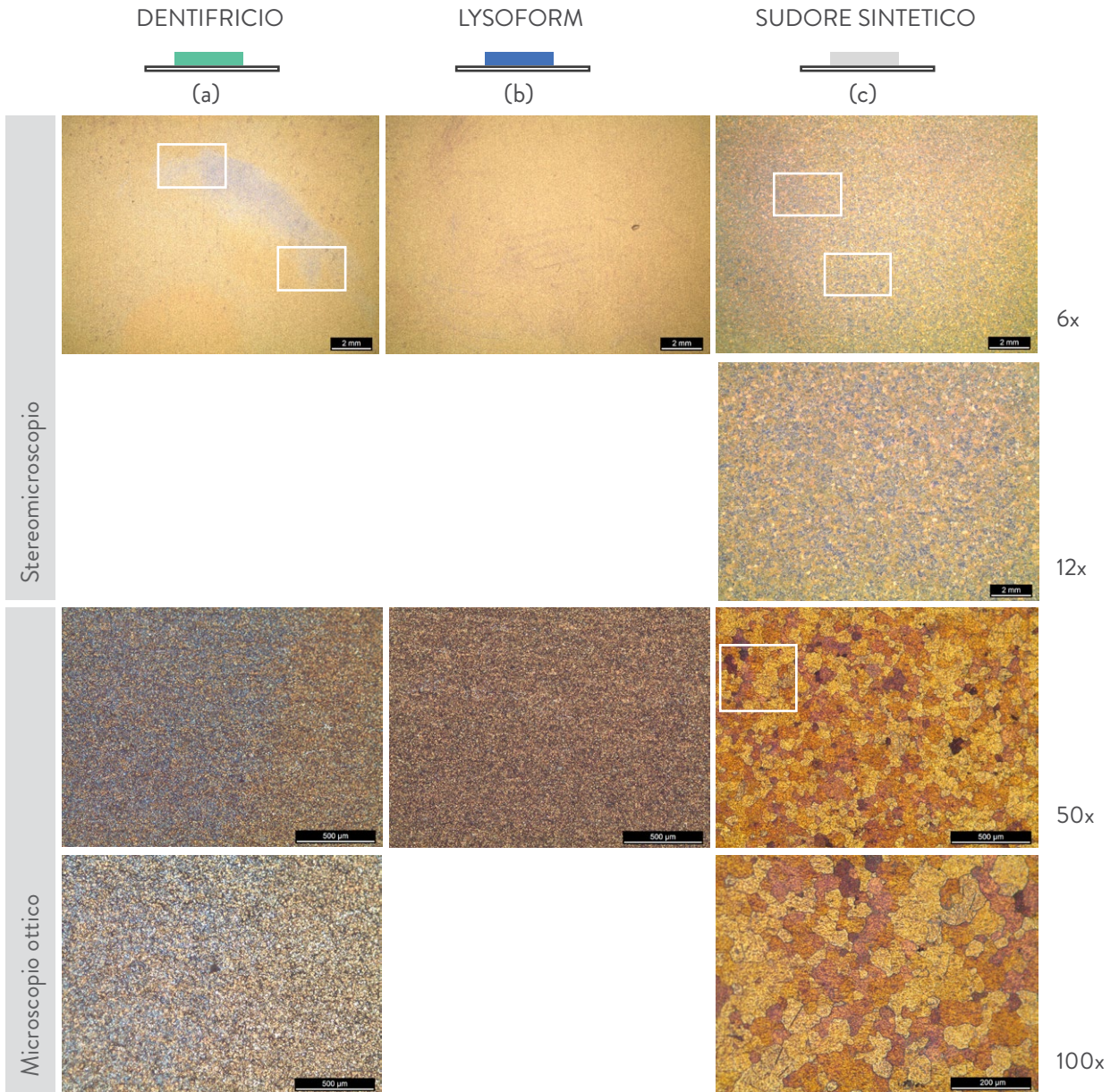


Foto 90 Prova funzionale P3, 90V, Ottico 50x, Area 2
Foto 91 Prova funzionale P3, 90V, Ottico 100x, Area 3



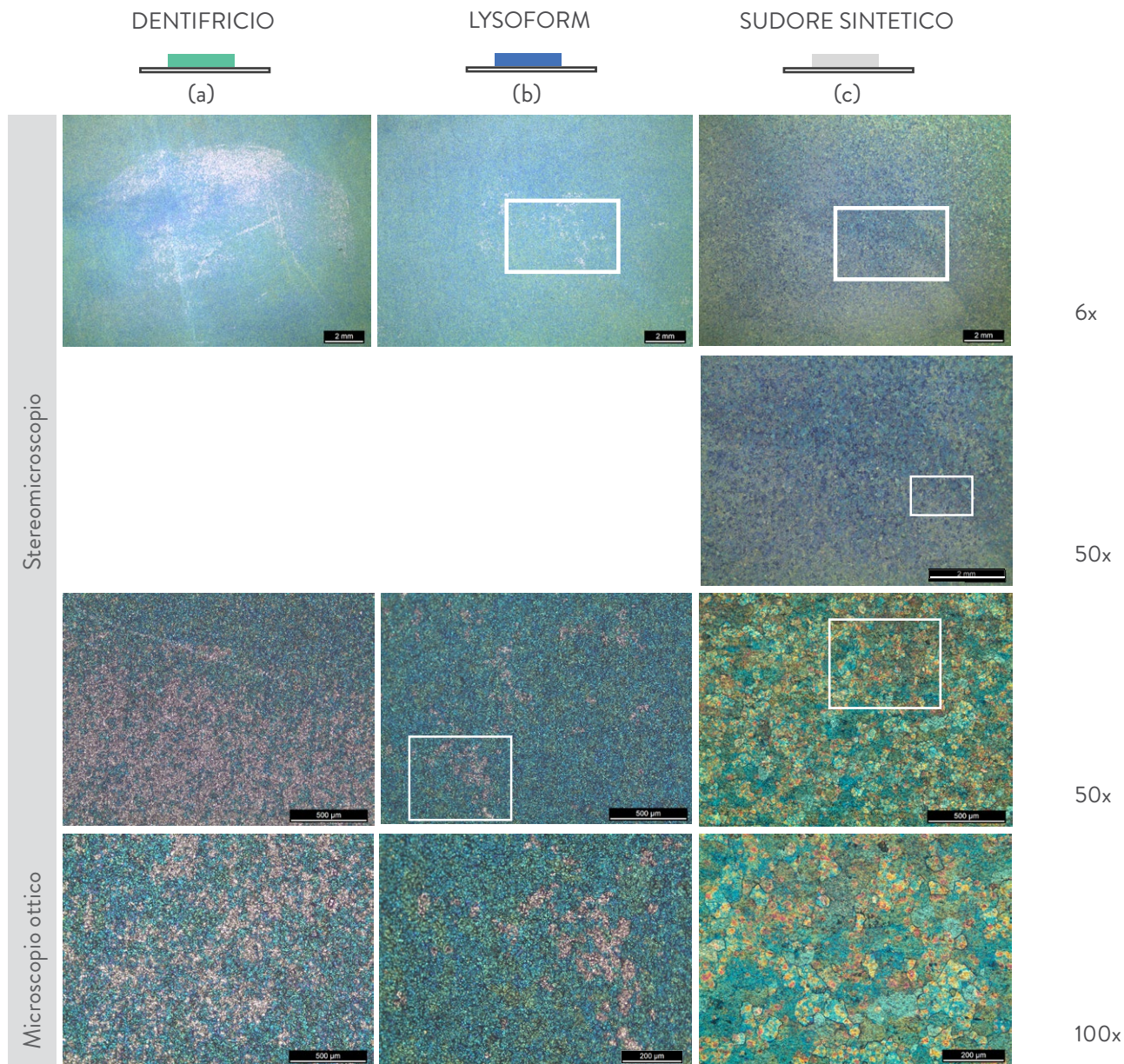
L'usura a cui è soggetto ossido di Ti anodizzato a 25 V in NH_4BF_4 (3,25%) varia in base al tipo di agente abrasivo utilizzato. Infatti dalle micrografie l'asportazione di ossido viene confermata, in particolare su campioni soggetti a prove di Tipo 1 con Tool abrasivo rotante e dentifricio (a) e Lysoform (b), in particolare si verifica che:

- (a) dopo 2' d'usura con dentifricio, lo spessore dell'ossido varia da 77 a 75 nm (a);
- (b) dopo 12' d'usura con Lysoform, si ottiene una variazione di 3 nm, lo spessore varia da 78 a 75 nm, (b);
- (c) dopo 12' d'usura con sudore sintetico si manifesta una variazione dello spessore pari ad 1 nm, i valori oscillano da 74 a 72 nm. Osservando lo spazio color, percepibile anche dalle micrografie, si può osservare che la tonalità tende verso -a*, ovvero verso il verde.



Dalle micrografie per ossidi di Ti anodizzati a 60 V in NH_4BF_4 (3,25%) soggetti a prove di Tipo 1 con Tool abrasivo rotante e dentifricio (a) si evidenzia l'asportazione dello strato d'ossido superficiale. In particolare si verifica che:

- dopo 2' d'usura con dentifricio, lo spessore dell'ossido varia da 150 a 147 nm;
- dopo 12' d'usura in Lysoform si verifica una variazione dell'ordine di 2 nm, da 150 a 148 nm;
- in analogia a quanto avviene per campioni a 25 V, le prove in sudore sintetico, dopo 12' d'usura variano lo spessore dello strato d'ossido di 1 nm, che viene considerato nullo. Osservando lo spazio colore, e anche dalle micrografie, si può constatare che la tonalità tende ad avvicinarsi verso il rosso.



Dalle micrografie per ossidi di Ti anodizzati a 90 V in NH_4BF_4 (3,25%), soggetti a prove di Tipo 1 con Tool abrasivo rotante è evidente l'asportazione d'ossido superficiale per prove in dentifricio (a) e Lysoform (b), rispetto le medesime in sudore sintetico (c).

Si verifica che:

- (a) lo spessore dell'ossido varia da 219 a 217 nm dopo solo un ciclo di prove in dentifricio;
- (b) lo spessore dell'ossido varia da 225 a 218 nm dopo 12' d'usura con Lysoform.
- (c) lo spessore dell'ossido dopo 12' minuti d'usura è dell'ordine di 1 nm, ovvero nulla. Si può invece notare dallo spazio colore e dalle micrografie che la tonalità tende ad avvicinarsi verso valori di +b*, ovvero verso il giallo.

		25 V	60 V	90 V
	Cicli	d avg (nm)	d avg (nm)	d avg (nm)
Dentifricio	0'	77	150	219
	2'	75	147	218
Lysoform	0'	78	150	225
	2'	76	150	220
	4'	75	150	220
	6'	75	150	223
	8'	75	150	221
	10'	76	149	219
Sudore sintetico	12'	75	148	218
	0'	72	147	147
	12'	73	148	148

Tabella 5.14 Risultati prove funzionali P1-P3 a confronto

5.3.4 P4 Voltaggi funzionali, agente abrasivo B, Anodizzazione 2, elettrolita NH_4BF_4 (3,25%)

LYSOFORM



Fig. 5.6 Configurazione campione P4

P4 - 25	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-5,06	-27,87	75
2'	-5,06	-31,16	74
4'	-2,87	-31,67	73

Tabella 5.15 Risultati prova funzionale P4, 60 V

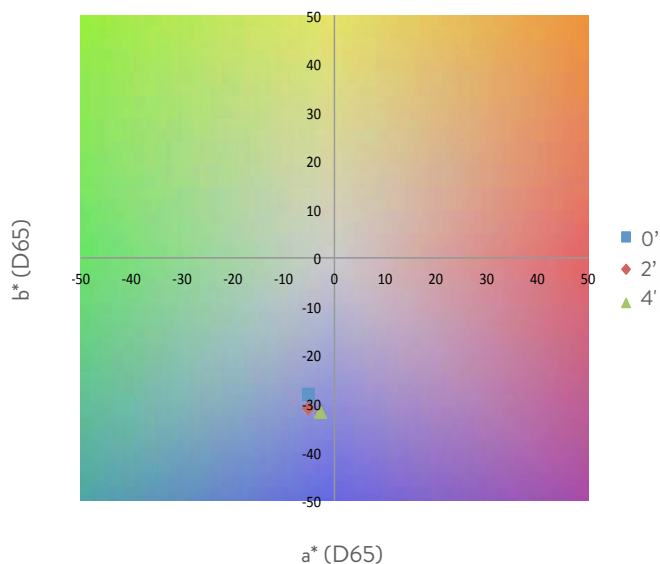


Grafico 5.10 Diagramma cromatico P4 25 V

Dallo spazio colore, è evidente che la tinta tende verso valori di $-b^*$, ovvero verso il blu e la saturazione aumenta di poco. Ciò evidenzia una variazione dello strato dell'ossido, che tende ad assumere colorazioni caratteristiche di spessori d'ossido inferiori a 25 V.

N.B. * Anodizzazione 2: il nuovo campione viene Decapato, Anodizzato, decapato nuovamente e Anodizzato ancora

Stereomicroscopio

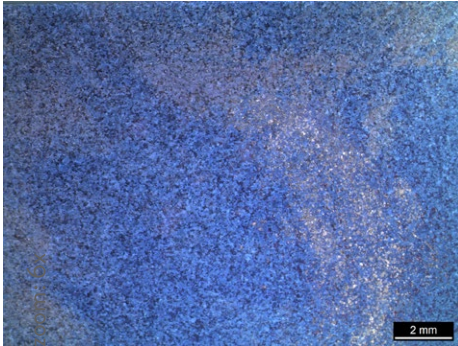


Foto 92 Prova funzionale P4, 25V, Stereo 6x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

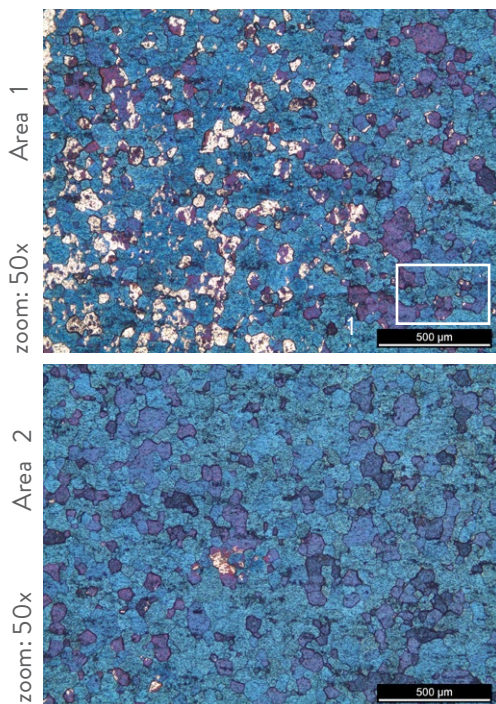


Foto 93 Prova funzionale P4, 25V, Ottico 50x, Area1
Foto 94 Prova funzionale P4, 25V, Ottico 50x, Area 2

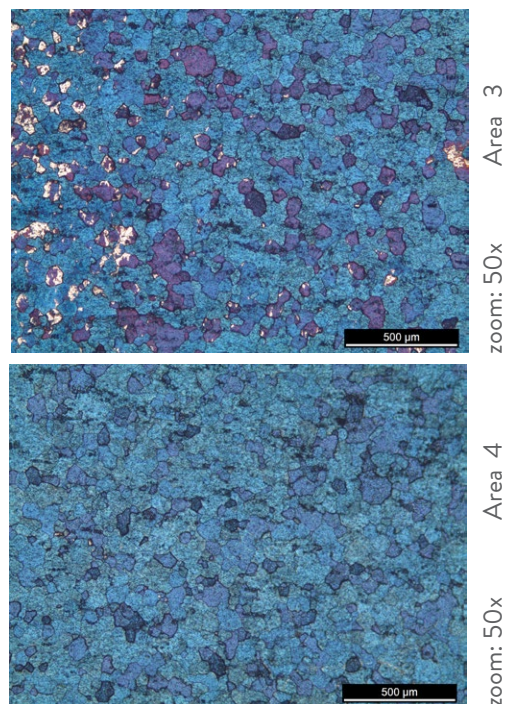


Foto 95 Prova funzionale P4, 25V, Ottico 50x, Area 3
Foto 96 Prova funzionale P4, 25V, Ottico 50x, Area4

P4 - 60	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	9,07	31,82	148
2'	1,25	25,21	142
4'	1,86	18,94	142
6'	1,86	18,94	142
8'	1,02	21,73	142

Tabella 5.16 Risultati prova funzionale P4, 60 V

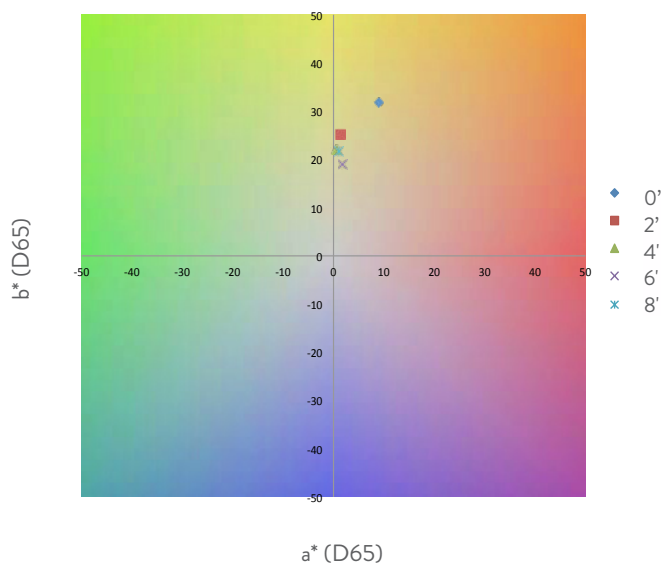


Grafico 5.11 Diagramma cromatico P4, 60 V

Dallo spazio colore, è evidente che la tinta tende verso centro acromatico, confermando l'asportazione dello strato d'ossido e la saturazione diminuisce

Stereomicroscopio

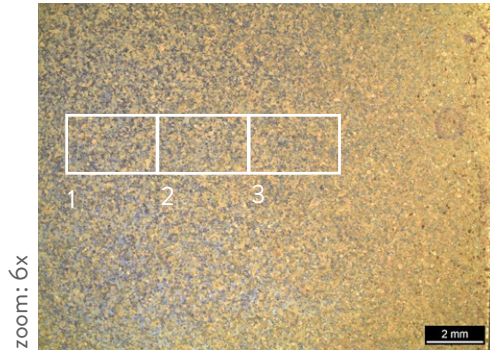


Foto 97 Prova funzionale P4, 60V, Stereo 6x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

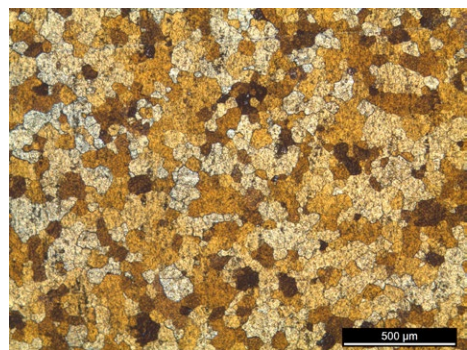
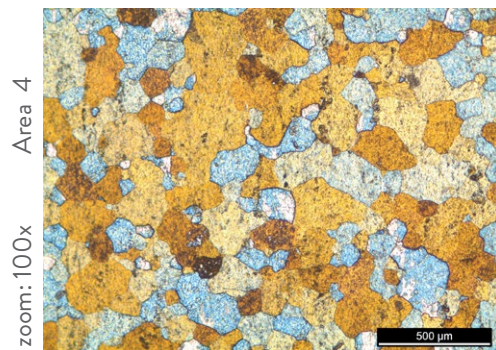
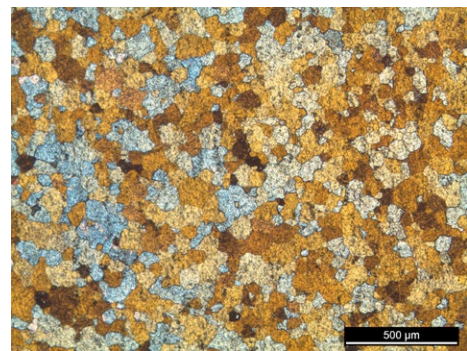
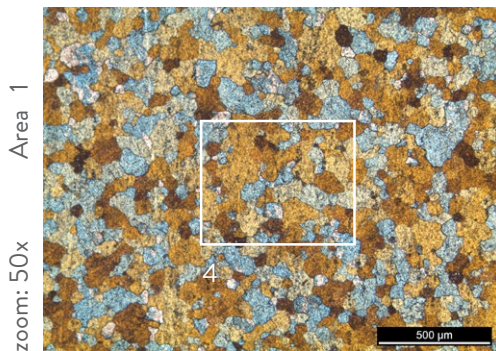


Foto 98 Prova funzionale P4, 60V, Ottico 50x, Area 1
Foto 99 Prova funzionale P4, 60V, Ottico 100x, Area 4

Foto 100 Prova funzionale P2, 25V, Ottico 50x, Area 2
Foto 101 Prova funzionale P2, 25V, Ottico 50x, Area 3

P4 - 90	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH ₄ BF ₄ (3,25%)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-26,36	6,03	223
2'	-27,41	4,52	223
4'	-22,72	10,46	N/A
6'	-25,54	7,45	224
8'	-24,06	8,82	225

N.B. A causa della non uniformità della superficie, vi sono aree più scure di altre, vedi Foto 102 e 103, pertanto il valore dello spessore assume dei valori contrastanti.

Tabella 5.17 Risultati prova funzionale P4, 90 V

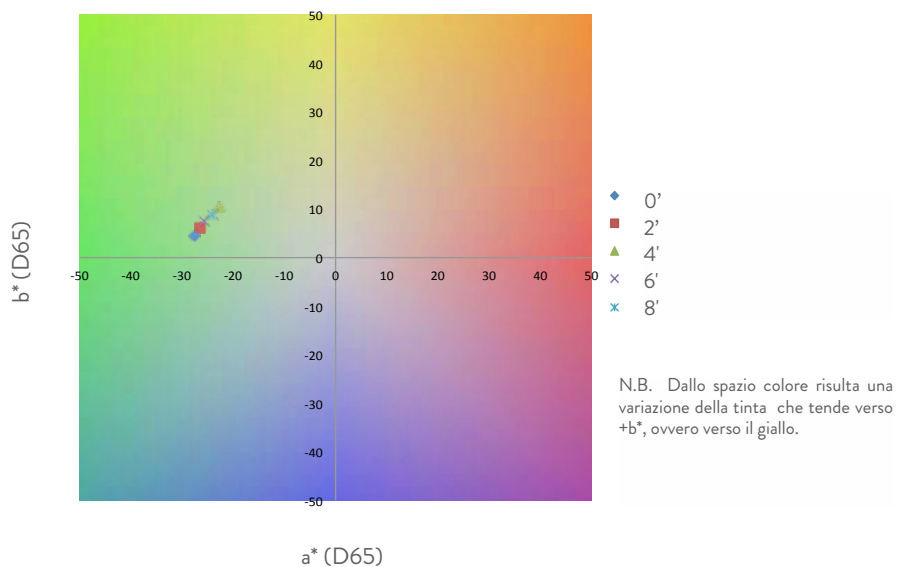


Grafico 5.12 Diagramma cromatico P4, 90 V

Dallo spazio colore, è evidente che la tinta tende verso valori di +b*, ovvero verso il giallo e la saturazione tende a diminuire

Stereomicroscopio

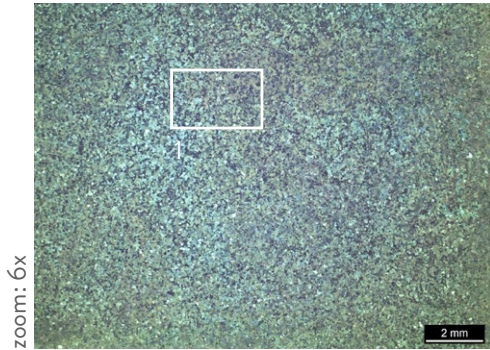


Foto 102 Prova funzionale P4, 90V, Stereo 6x

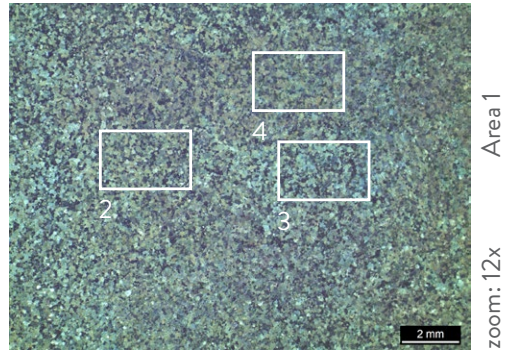


Foto 103 Prova funzionale P4, 90V, Stereo 12x, Area 1

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

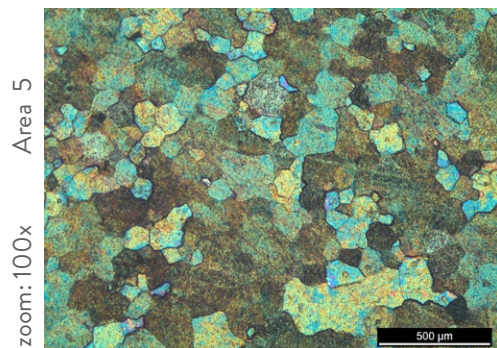
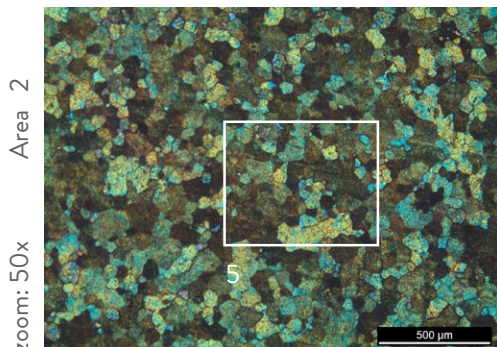


Foto 104 Prova funzionale P4, 90V, Ottico 50x, Area2
Foto 105 Prova funzionale P4, 90V, Ottico 100x, Area5

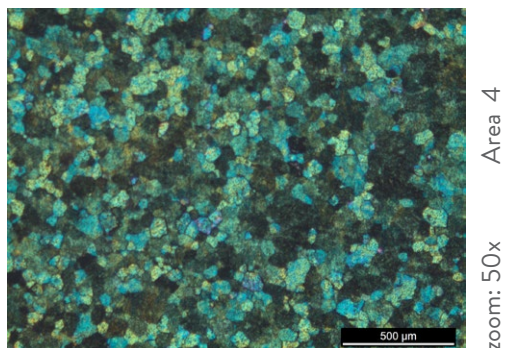
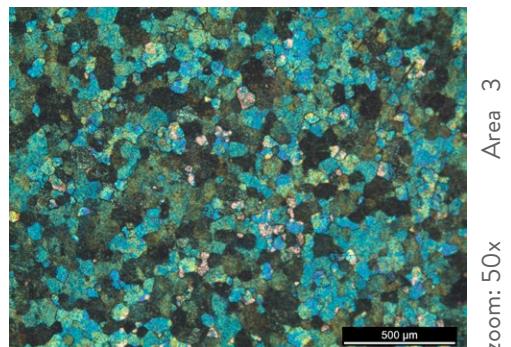


Foto 106 Prova funzionale P4, 90V, Ottico 50x, Area 3
Foto 107 Prova funzionale P4, 90V, Ottico 50x, Area 4

LYSOFORM



(a)

LYSOFORM



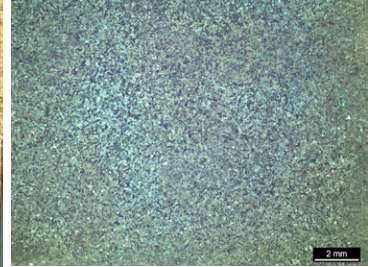
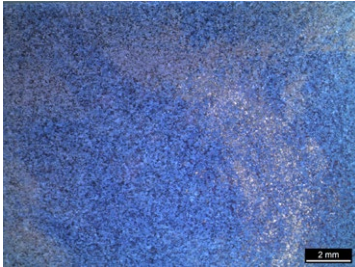
(b)

LYSOFORM

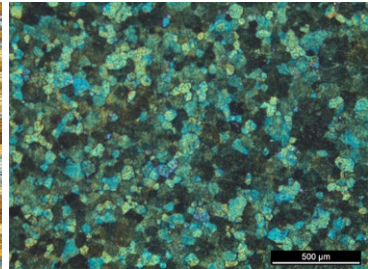
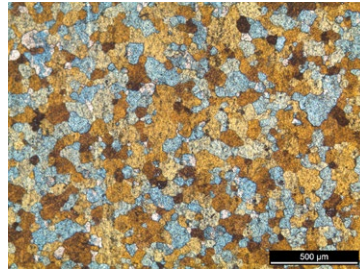
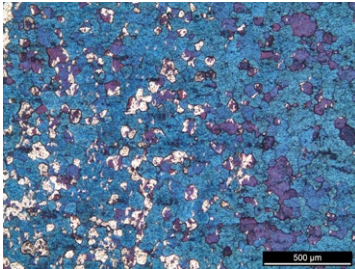


(c)

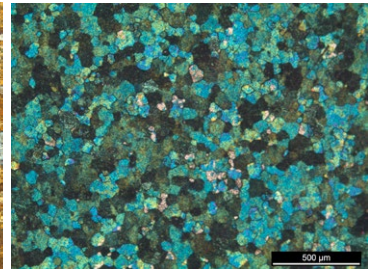
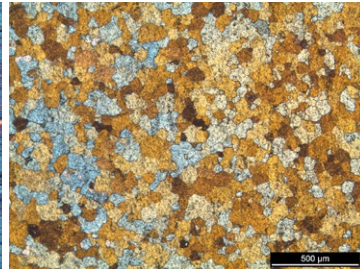
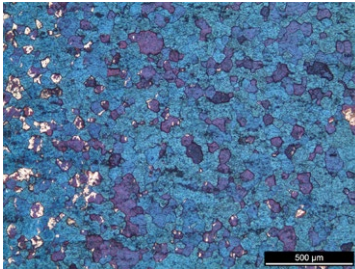
Stereomicroscopio



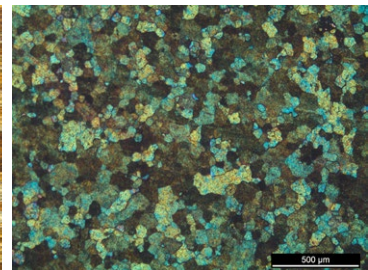
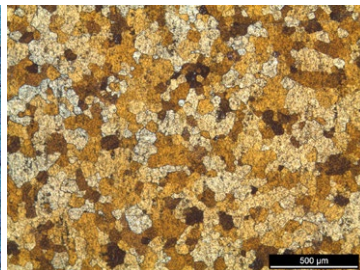
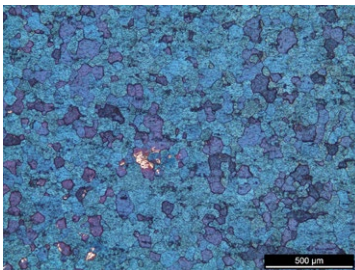
6x



50x

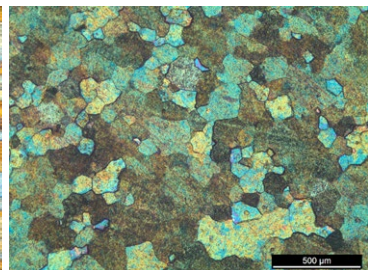
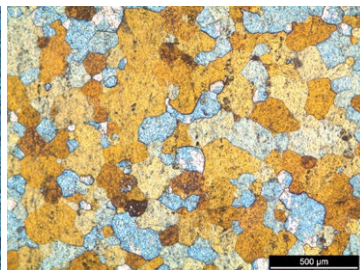
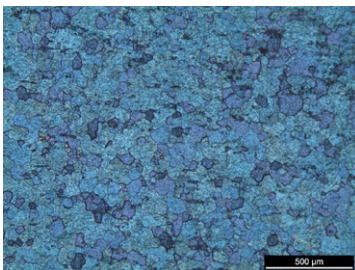


50x



50x

Microscopio ottico



100x

Dalle prove di ripetibilità effettuate per campioni di Titanio dai voltaggi 25, 60 e 90 V, anodizzati in NH_4BF_4 (3,25%), è stata verificata l'azione invasiva del Tool abrasivo rotante e Lysoform sulla superficie dei campioni in questione, vedi Tabella 5.18. Vengono confermati i valori della variazione dello spessore dell'ossido espressi nelle prove precedenti.

- (a) Un campione in Ti anodizzato a 25 V in NH_4BF_4 (3,25%), dopo 4 minuti di prove con Lysoform e Tool abrasivo rotante manifesta una variazione di spessore da 75 nm a 73 nm.
- (b) Un campione di Ti anodizzato a 60 V in NH_4BF_4 (3,25%), dopo 8 minuti d'usura, manifesta una variazione dello spessore dell'ossido dell'ordine di 6 nm.
- (c) Il campione di Ti anodizzato a 90 V in NH_4BF_4 (3,25%) a causa della non uniformità della superficie, le misurazioni spettrofotometriche rilevano uno spessore dell'ossido dai valori contrastanti per i diversi cicli d'usura effettuati.

		25 V	60 V	90 V
Lysoform		d avg (nm)	d avg (nm)	d avg (nm)
Cicli	0'	75	148	223
	2'	74	142	223
	4'	73	142	227
	6'	/	142	224
	8'	/	142	225

Tabella 5.18 Risultati prova funzionale P4 a confronto

5.3.5 P5 Voltaggio 25 V, agente abrasivo B, Anodizzazione 1, elettrolita $H_2SO_4(0.5M)$

LYSOFORM



Fig. 5.7 Configurazione campione P5

P5 - 25	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	$H_2SO_4(0.5M)$
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	1,14	-25,27	73
2'	1,44	-24,76	72
4'	1,26	-25,21	72
6'	-0,38	-24,86	73
8'	0,95	-25,25	72
10'	1,19	-25,87	72
12'	2,5	-24,78	71

Tabella 5.19 Risultati prova funzionale P5, 25 V

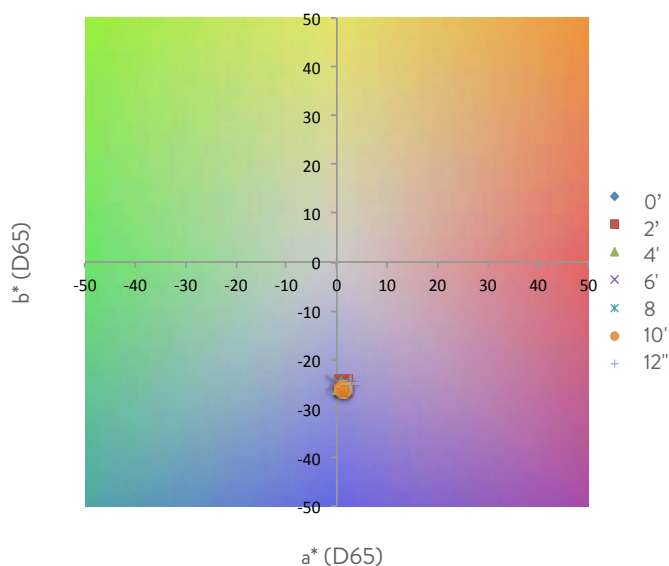


Grafico 5.13 Diagramma cromatico P5, 25 V

La tonalità e la saturazione non variano

Stereomicroscopio

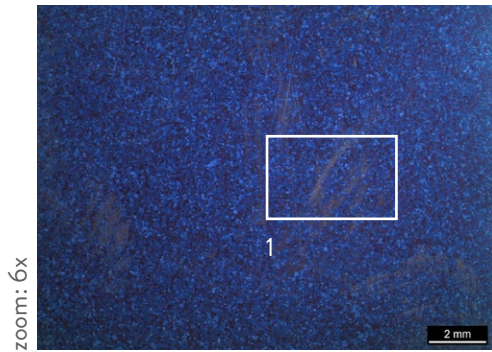


Foto 108 Prova funzionale P5, 25V, Stereo 6x

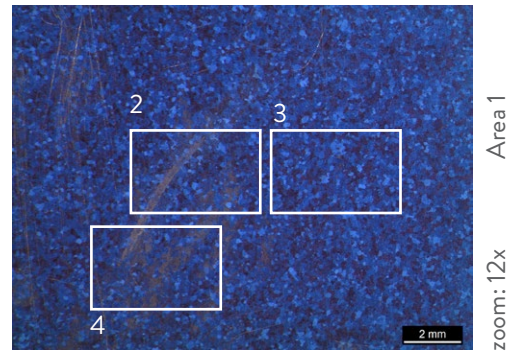


Foto 109 Prova funzionale P5, 25V, Stereo 12x, Area 1

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

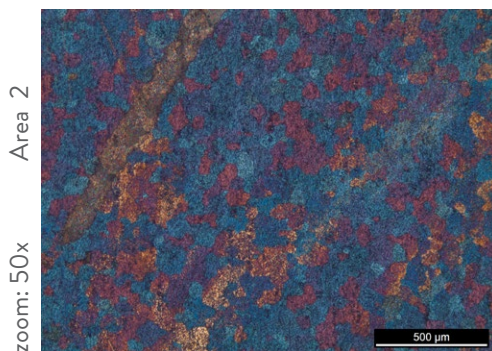


Foto 110 Prova funzionale P5, 25V, Ottico 50x, Area 2
Foto 111 Prova funzionale P5, 25V, Ottico 50x, Area 3

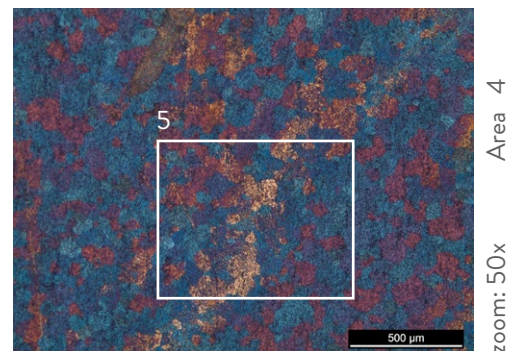
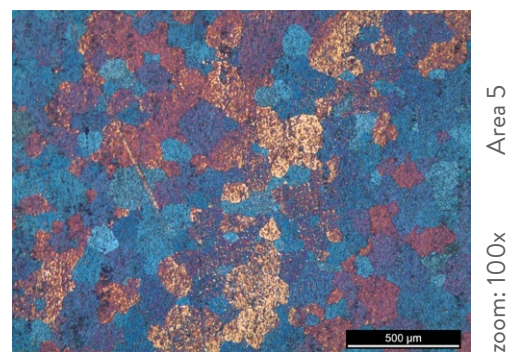
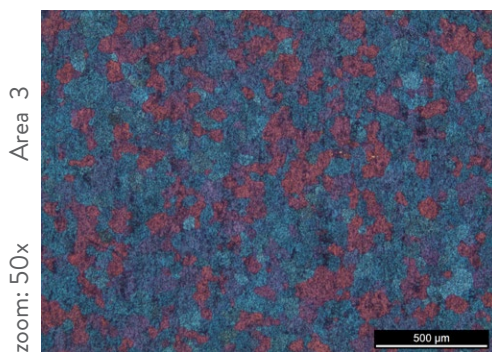


Foto 112 Prova funzionale P5, 25V, Ottico 50x, Area 4
Foto 113 Prova funzionale P5, 25V, Ottico 100x, Area 5



5.3.6 P6 Voltaggio 25 V, agente abrasivo C, Anodizzazione 1, elettrolita H_2SO_4 (0,5M)

SUDORE SINTETICO



Fig. 5.8 Configurazione campione P6

P6 - 25	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0,5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	0,11	-33,01	73
2'	-1,01	-33,51	73
4'	-0,84	-33,98	73
6'	-0,52	34,1	73
8'	-1,53	-34,68	73
10'	0,54	-33,74	72
12'	0,04	-33,76	72

Tabella 5.20 Risultati prova funzionale P6, 25 V

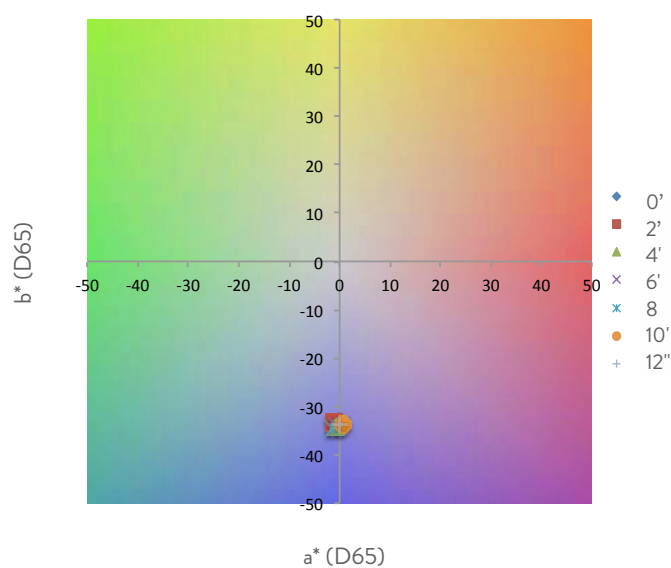


Grafico 5.14 Diagramma cromatico P6, 25 V

Dallo spazio colore è evidente che la tonalità e la saturazione non variano

Stereomicroscopio

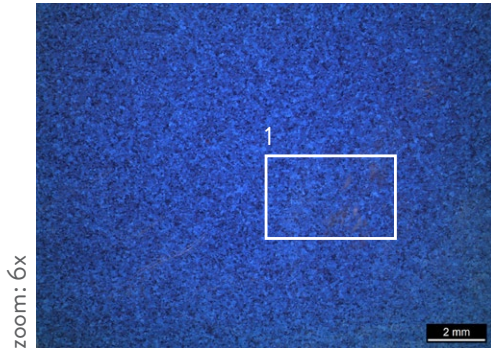


Foto 114 Prova funzionale P6, 25V, Stereo 6x

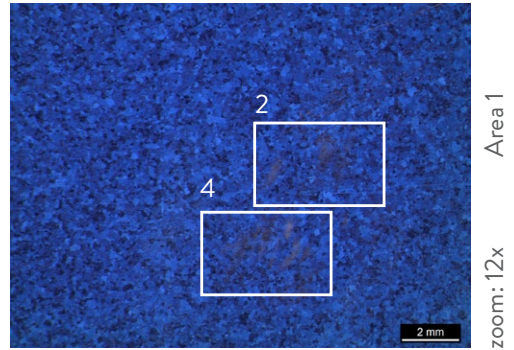


Foto 115 Prova funzionale P6, 25V, Stereo 12x, Area 1

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

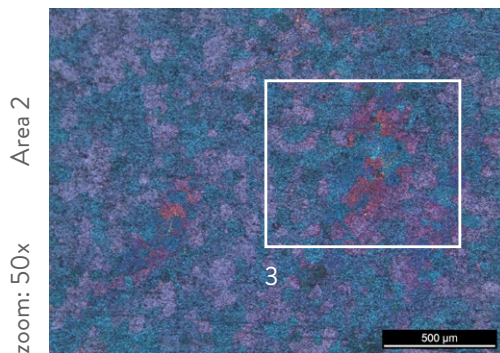


Foto 116 Prova funzionale P6, 25V, Ottico 50x, Area 2
Foto 117 Prova funzionale P6, 25V, Ottico 100x, Area 3

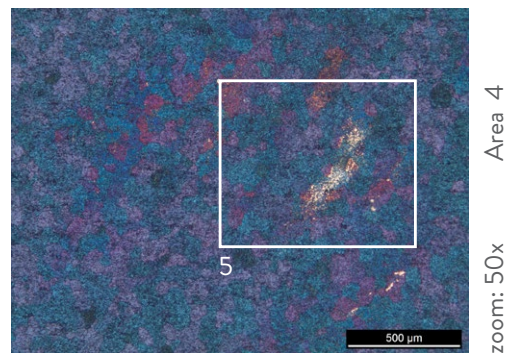
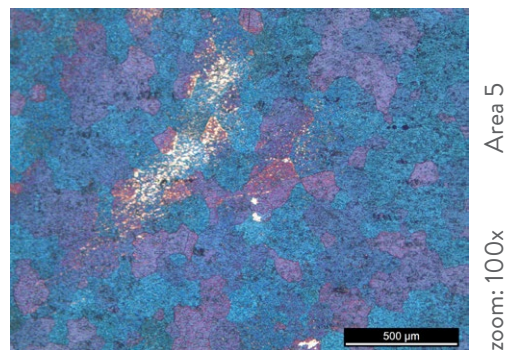
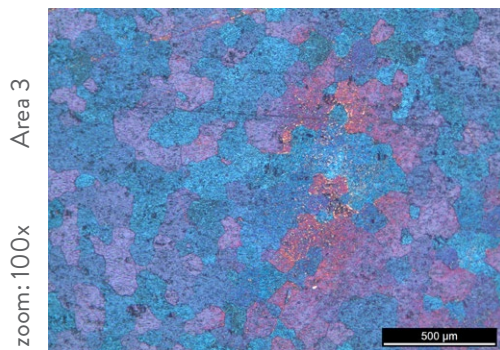


Foto 118 Prova funzionale P6, 25V, Ottico 50x, Area 4
Foto 119 Prova funzionale P6, 25V, Ottico 100x, Area 5



5.3.7 P7 Voltaggio 25 V, agente abrasivo B, Anodizzazione 3, elettrolita $H_2SO_4(0.5M)$

LYSOFORM



Fig. 5.9 Configurazione campione P7

P7 - 90	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	$H_2SO_4(0.5M)$
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	14,94	-7,1	172
2'	13,84	-6,88	173
4'	14,16	-6,72	172
6'	13,82	-7,07	172
8'	13,71	-6,66	172
10'	12,63	-7,57	173
12'	13,97	-7,37	172

Tabella 5.21 Risultati prova funzionale P7, 90 V

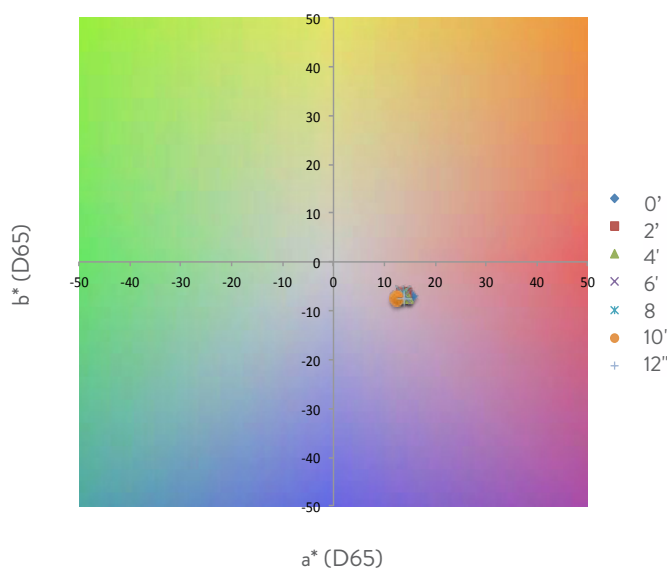


Grafico 5.15 Diagramma cromatico P7, 90 V
Non si verifica variazione della tonalità e della saturazione

Stereomicroscopio

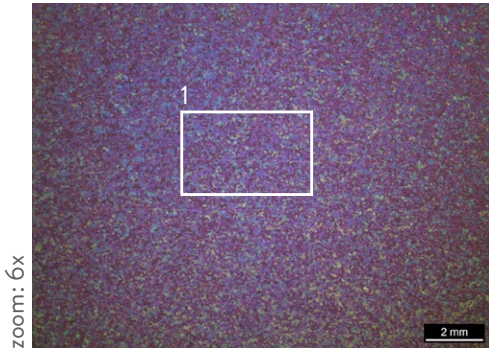


Foto 120 Prova funzionale P7, 90V, Stereo 6x

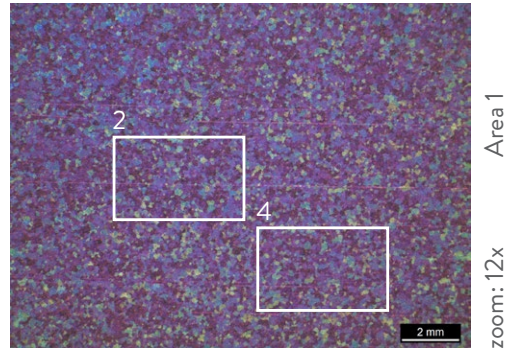


Foto 121 Prova funzionale P7, 90V, Stereo 12x, Area 1

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

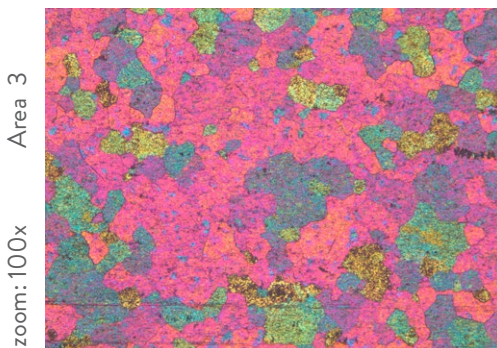
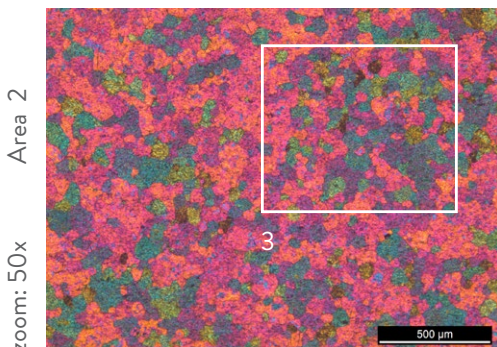


Foto 122 Prova funzionale P7, 90V, Stereo 6x
Foto 123 Prova funzionale P7, 90V, Ottico 50x, Area3

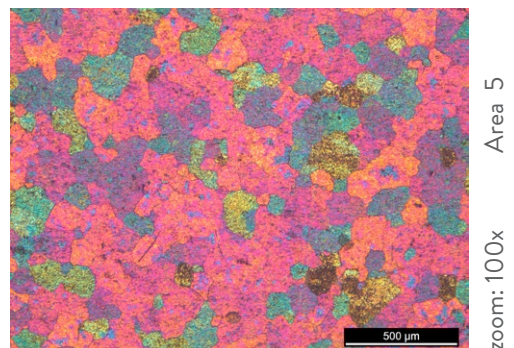
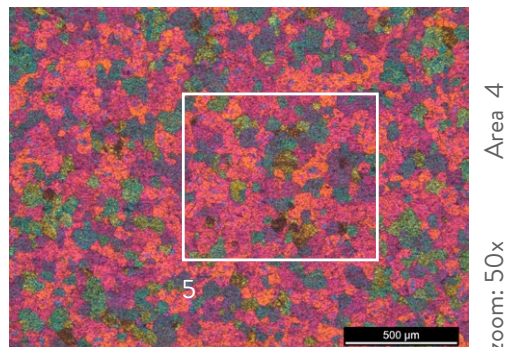


Foto 124 Prova funzionale P7, 90V, Ottico 50x, Area 4
Foto 125 Prova funzionale P7, 90V, Ottico 50x, Area 5

5.3.8 P8 Voltaggio 25 V, agente abrasivo B, Anodizzazione 3, elettrolita $H_2SO_4(0.5M)$

SUDORE SINTETICO



Fig. 5.10 Configurazione campione P8

P8 - 90	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	$H_2SO_4(0.5M)$
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	15,55	-12,37	178
2'	14,5	-14,05	178
4'	14,64	-13,4	178
6'	14,57	-13,63	178
8'	14,79	-13,31	178
10'	15,19	-13,58	178
12'	15,42	-13,91	178

Tabella 5.22 Risultati prova funzionale P8, 90 V

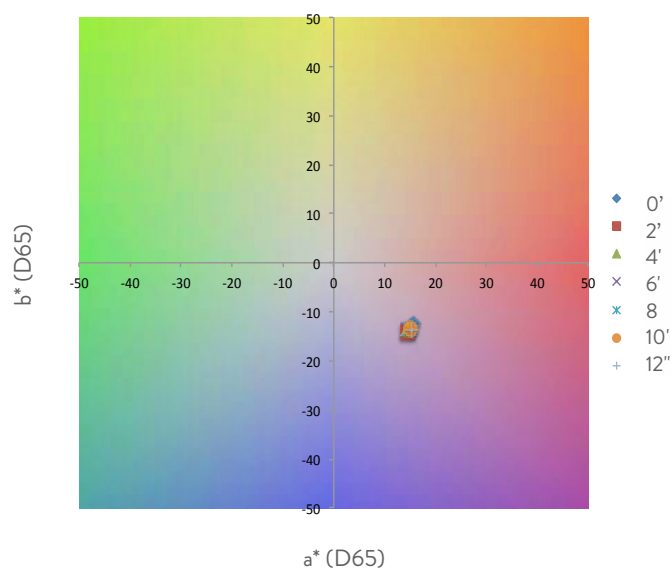


Grafico 5.16 Diagramma cromatico P8, 25 V

Dallo spazio colore è evidente che la tonalità e la saturazione non variano

Stereomicroscopio

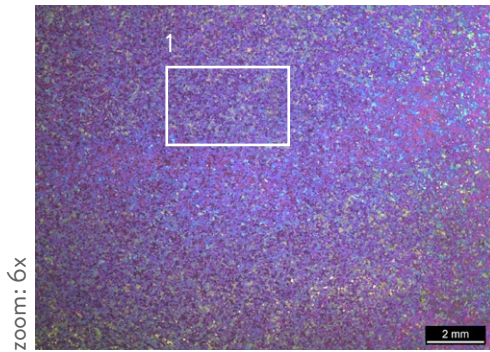


Foto 126 Prova funzionale P8, 90V, Stereo 6x

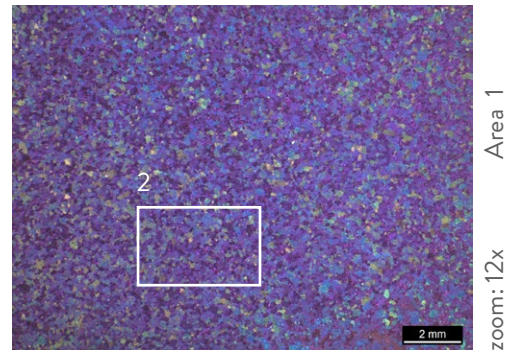


Foto 127 Prova funzionale P8, 90V, Stereo 12x, Area 1

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

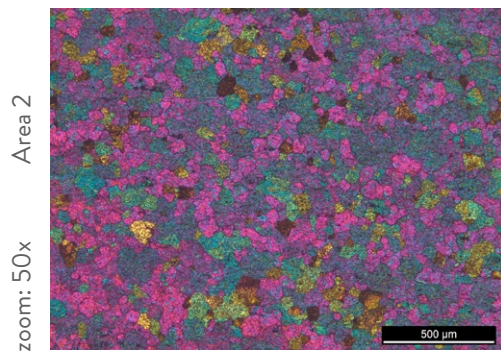
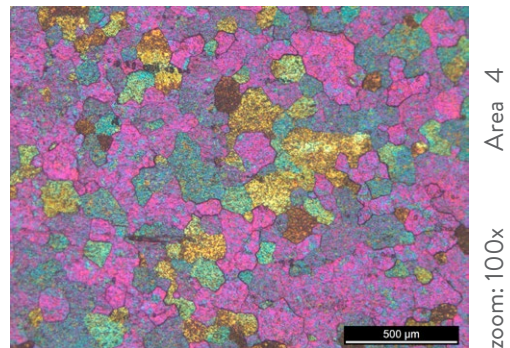
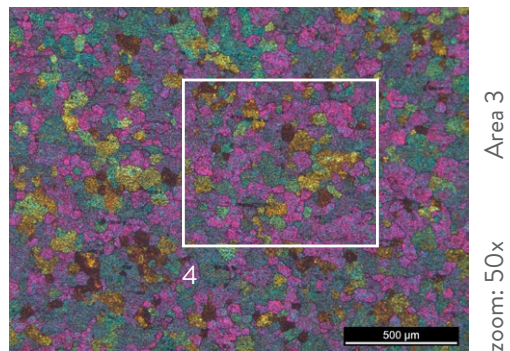


Foto 128 Prova funzionale P8,90V, Ottico 50x, Area 2
 Foto 129 Prova funzionale P8,90V, Ottico 50x, Area 3
 Foto 130 Prova funzionale P8,90V, Ottico 100x, Area 4



5.3.9 P9 Voltaggio 25 V, agente abrasivo B, Anodizzazione 1, elettrolita $H_2SO_4(0.5M)$

LYSOFORM



Fig. 5.11 Configurazione campione P9

P9 - 25	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	$H_2SO_4(0.5M)$
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-1,77	25,03	74
2'	-0,73	- 2 6 , 0 5	73
4'	-0,4	- 2 6 , 0 3	73
6'	-1,37	-26,23	74
8'	-0,1	-26,82	73
10'	-0,47	-26,65	73
12'	0,11	-26,94	73

Tabella 5.23 Risultati prova funzionale P9, 25 V

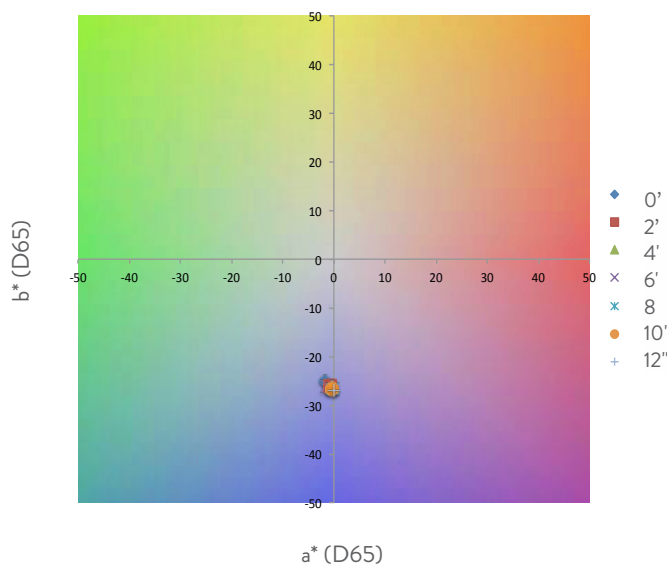


Grafico 5.17 Diagramma cromatico P9, 25 V

Dallo spazio colore è evidente che la tinta e la saturazione non variano

PRE USURA
Stereomicroscopio

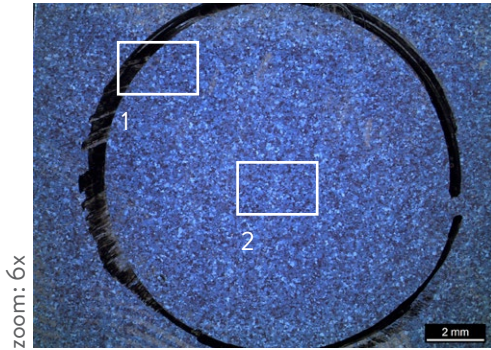


Foto 131 Prova funzionale P9 pre, 25V, Stereo 6x

POST USURA

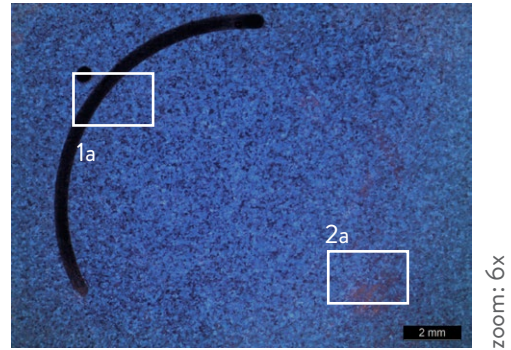


Foto 132 Prova funzionale P9 post, 25V, Stereo 6x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

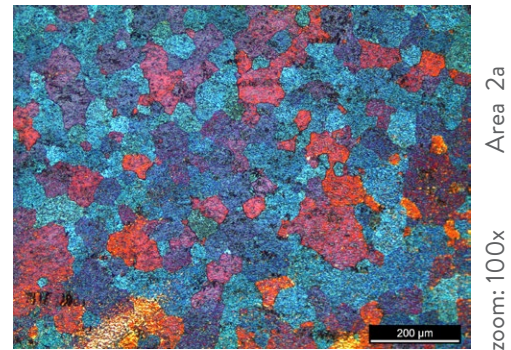
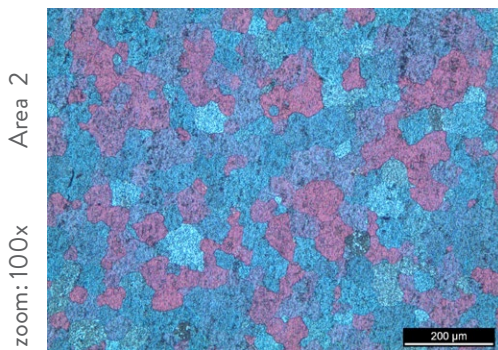
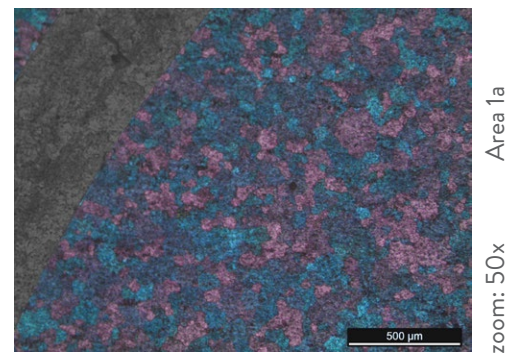
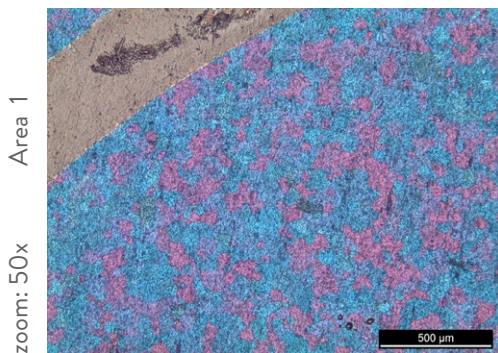


Foto 133 Prova funzionale P9, 25V, Ottico 50x, Area 1
Foto 134 Prova funzionale P9, 25V, Ottico 100x, Area 2

Foto 135 Prova funzionale P9, 25V, Ottico 50x, Area 1a
Foto 136 Prova funzionale P9, 25V, Ottico 100x, Area 2a

5.3.10 P10 Voltaggio 25 V, agente abrasivo C, Anodizzazione 1, elettrolita H_2SO_4 (0.5M)

SUDORE SINTETICO



Fig. 5.12 Configurazione campione P10

P10 - 25	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	0,14	-31,97	73
2'	-0,63	-30,86	73
4'	-0,06	-31,27	73
6'	0,37	-31,75	73
8'	-0,1	-31,13	73
10'	-1,65	-28,23	73
12'	-0,03	-31,18	73

Tabella 5.24 Risultati prova funzionale P10, 25 V

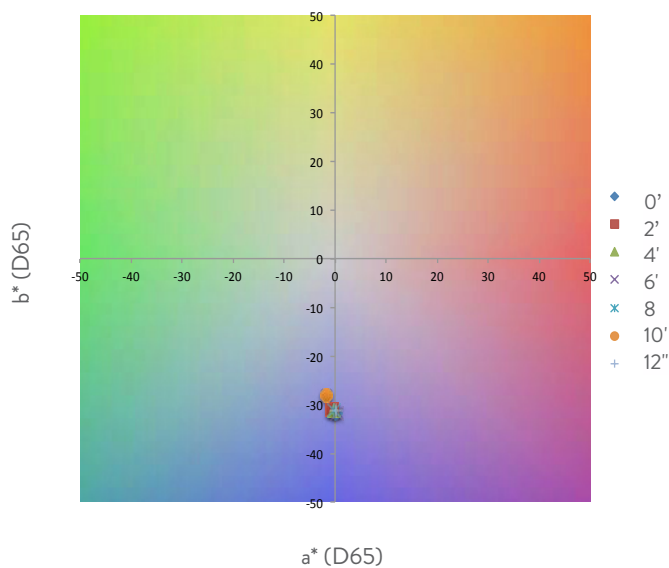


Grafico 5.18 Diagramma cromatico P10, 25 V
 Dallo spazio colore è evidente che la tinta e la saturazione non variano

PRE USURA
Stereomicroscopio

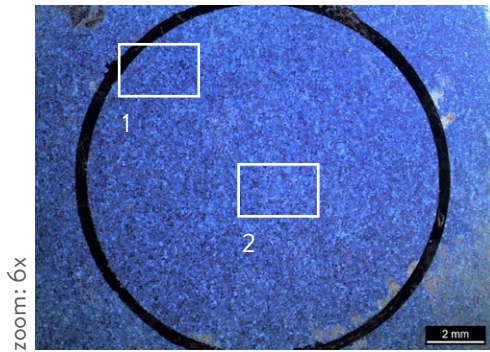


Foto 137 Prova funzionale P10 pre, 25V, Stereo 6x

POST USURA

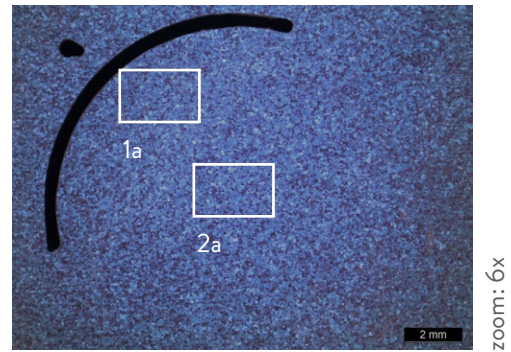


Foto 138 Prova funzionale P10 post, 25V, Stereo 6x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

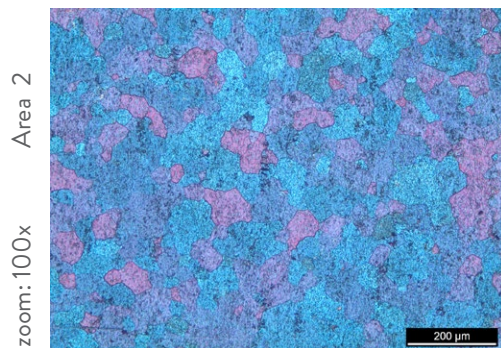
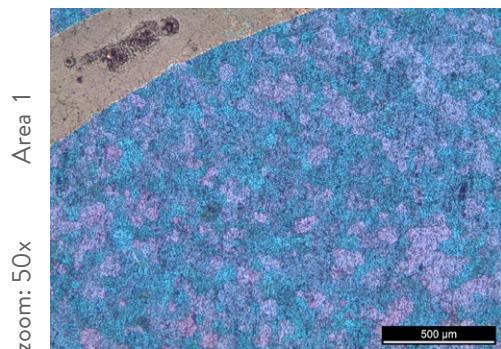


Foto 139 Prova funzionale P10, 25V, Ottico 50x, Area1
Foto 140 Prova funzionale P10, 25V, Ottico 100x, Area2

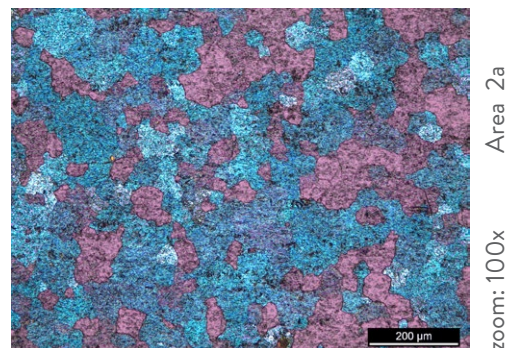
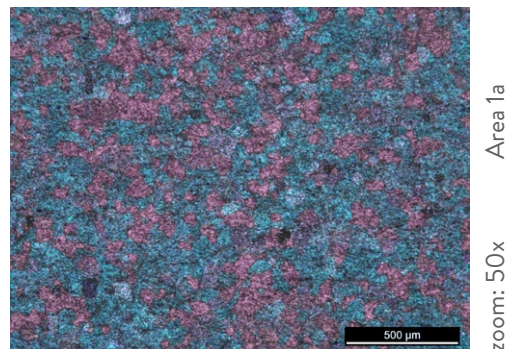


Foto 141 Prova funzionale P10, 25V, Ottico 50x, Area 1a
Foto 142 Prova funzionale P10, 25V, Ottico 100x, Area 1b

5.3.11 P11 Voltaggio 90 V, agente abrasivo B, Anodizzazione 3, elettrolita $H_2SO_4(0.5M)$

LYSOFORM



Fig. 5.13 Configurazione campione P11

P11 - 90	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	$H_2SO_4(0.5M)$
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	16,79	-9,25	172
2'	16,59	-10,18	172
4'	16,67	-8,95	171
6'	15,52	-7,67	171
8'	14	-6,01	171
10'	16,85	-8,84	171
12'	12,16	-6,97	171

Tabella 5.25 Risultati prova funzionale P11, 90 V

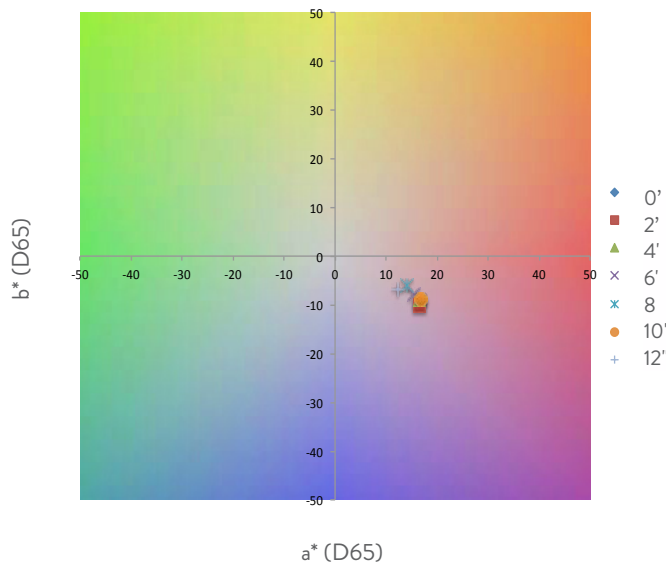


Grafico 5.19 Diagramma cromatico P11, 90 V

PRE USURA
Stereomicroscopio

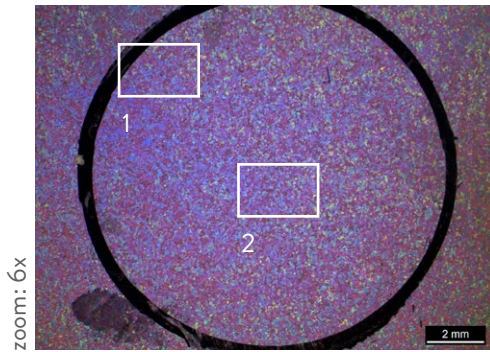


Foto 143 Prova funzionale P11 pre, 90V, Stereo 6x

POST USURA

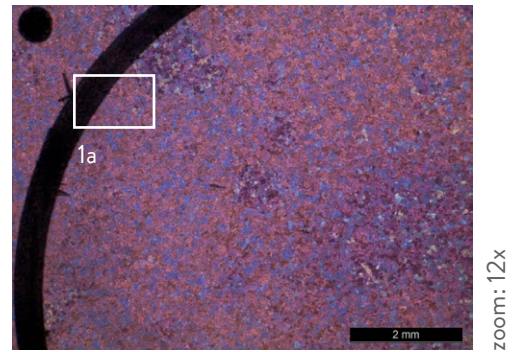


Foto 144 Prova funzionale P11 post, 90V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

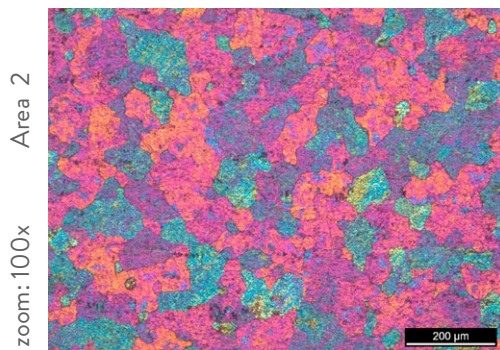
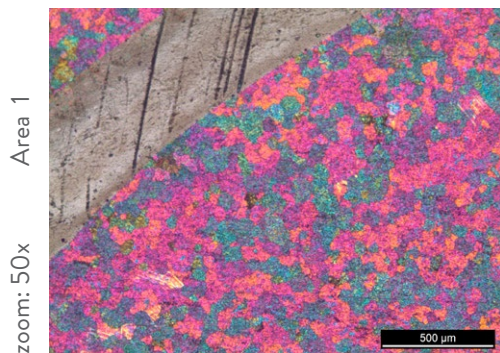


Foto 145 Prova funzionale P11, 90V, Ottico 50x, Area 1
Foto 146 Prova funzionale P11, 90V, Ottico 100x, Area 2

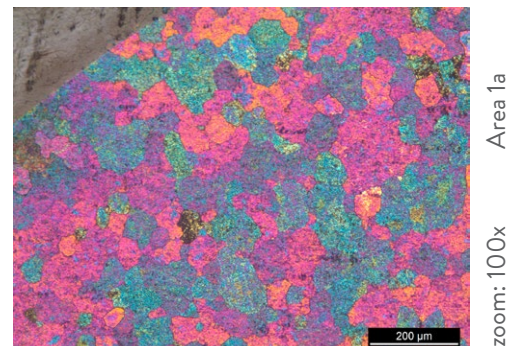


Foto 147 Prova funzionale P11, 90V, Ottico 50x, Area 1a

5.3.12 P12 Voltaggio 90 V, agente abrasivo C, Anodizzazione 3, elettrolita $H_2SO_4(0.5M)$

SUDORE SINTETICO



Fig. 5.14 Configurazione campione P12

P10	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	$H_2SO_4(0.5M)$
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	14,48	-9,93	173
2'	14,6	-9,98	173
4'	14,54	-9,9	173
6'	14,54	-9,7	173
8'	13,25	- 9 , 7 9	173
10'	14,31	- 9 , 7 3	173
12'	14,13	-10,09	173

Tabella 5.26 Risultati prova funzionale P12, 90 V

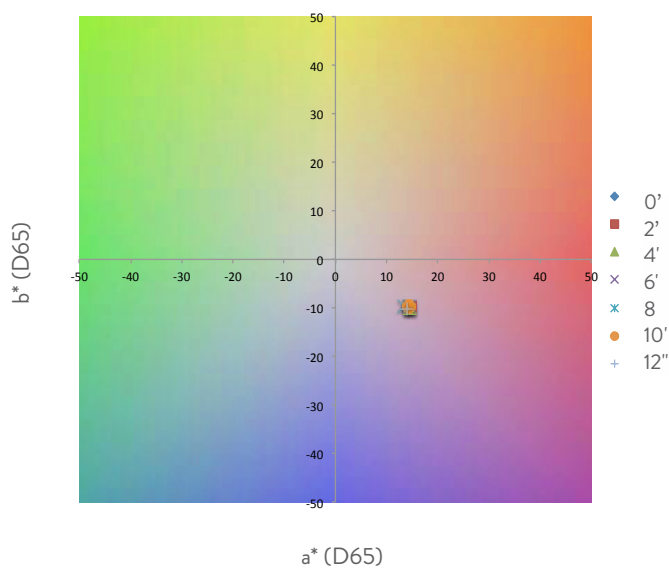


Grafico 5.20 Diagramma cromatico P12, 90 V

Dallo spazio colore è evidente che la tinta e la saturazione non variano

PRE USURA
Stereomicroscopio

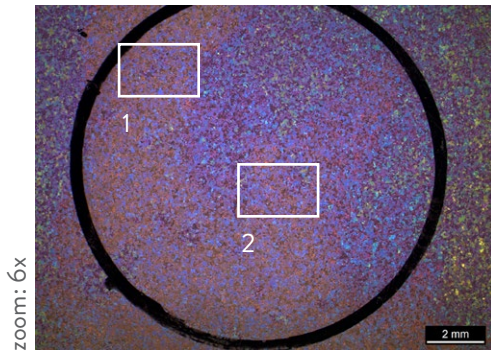


Foto 148 Prova funzionale P12 pre, 90V, Stereo 6x

POST USURA

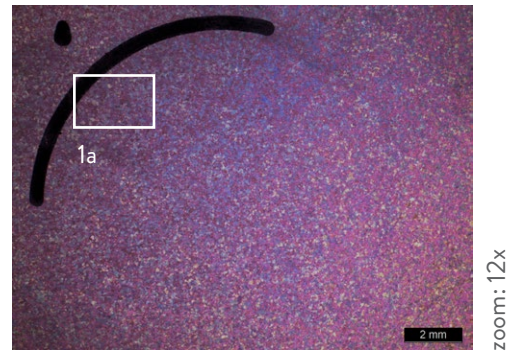


Foto 149 Prova funzionale P12 post, 90V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

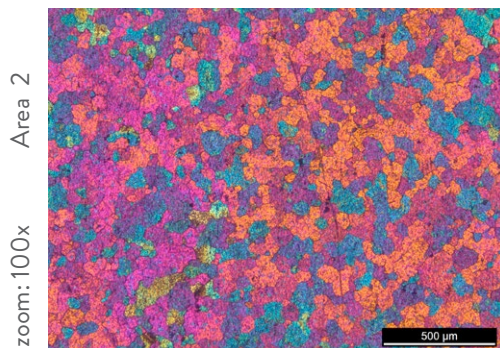
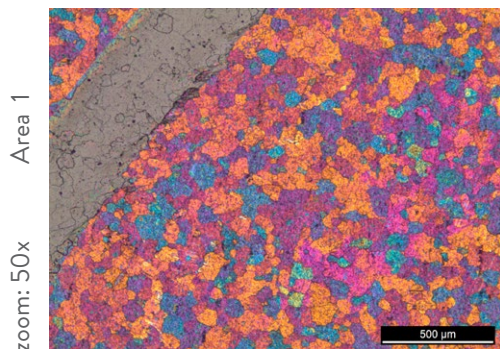


Foto 150 Prova funzionale P12, 90V, Ottico 50x, Area 1
Foto 151 Prova funzionale P12, 90V, Ottico 100x, Area 2

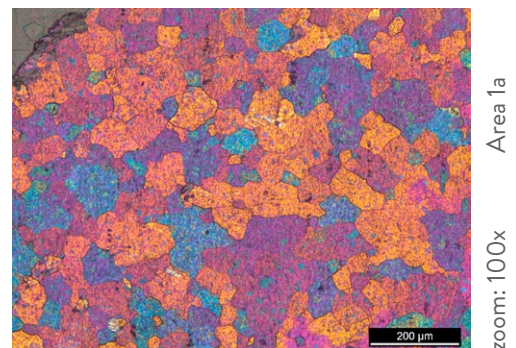


Foto 152 Prova funzionale P12, 90V, Ottico 50x, Area 1a
Foto 153 Prova funzionale P12, 90V, Ottico 50x, Area 1b

LYSOFORM



(a)

SUDORE SINTETICO



(b)

LYSOFORM



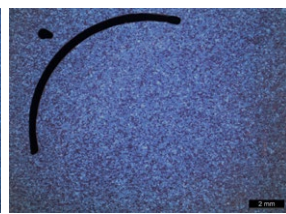
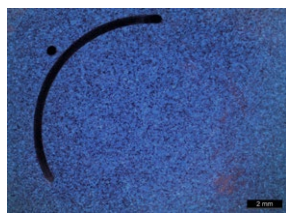
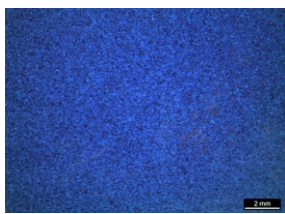
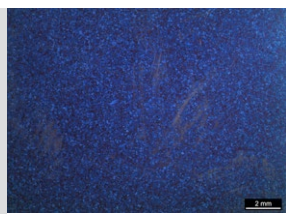
(a₁)

SUDORE SINTETICO

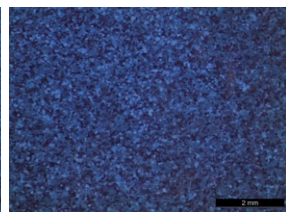
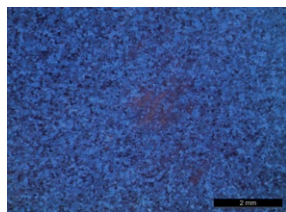
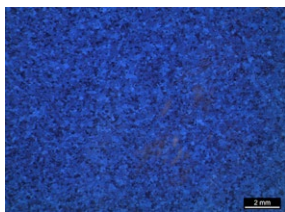
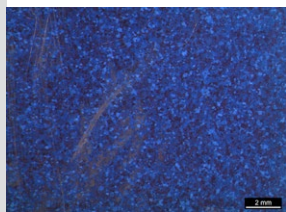


(b₁)

Stereomicroscopio

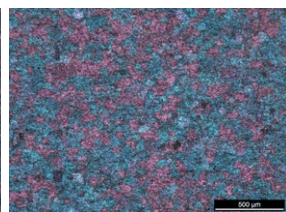
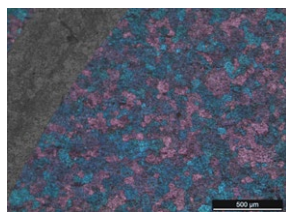
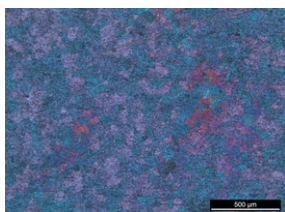
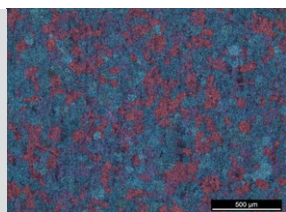


6x

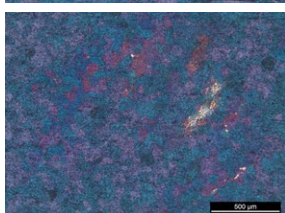
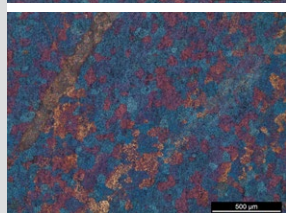


12x

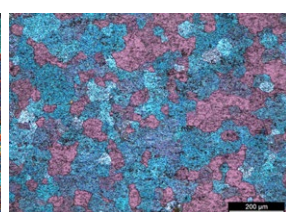
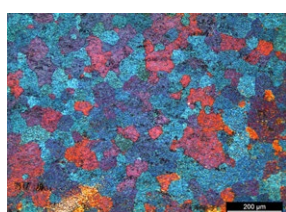
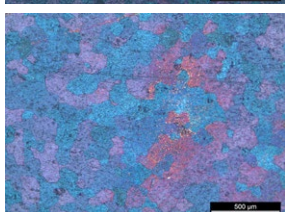
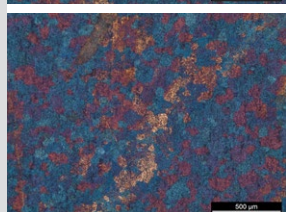
Microscopio ottico



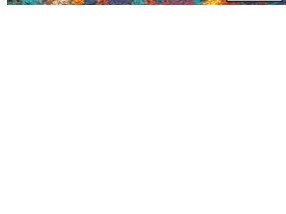
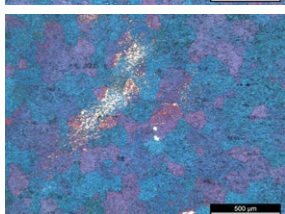
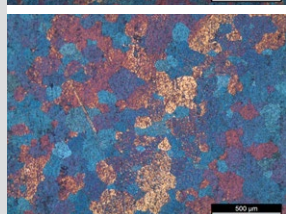
50x



50x



100x



100x

LYSOFORM

SUDORE SINTETICO

LYSOFORM

SUDORE SINTETICO

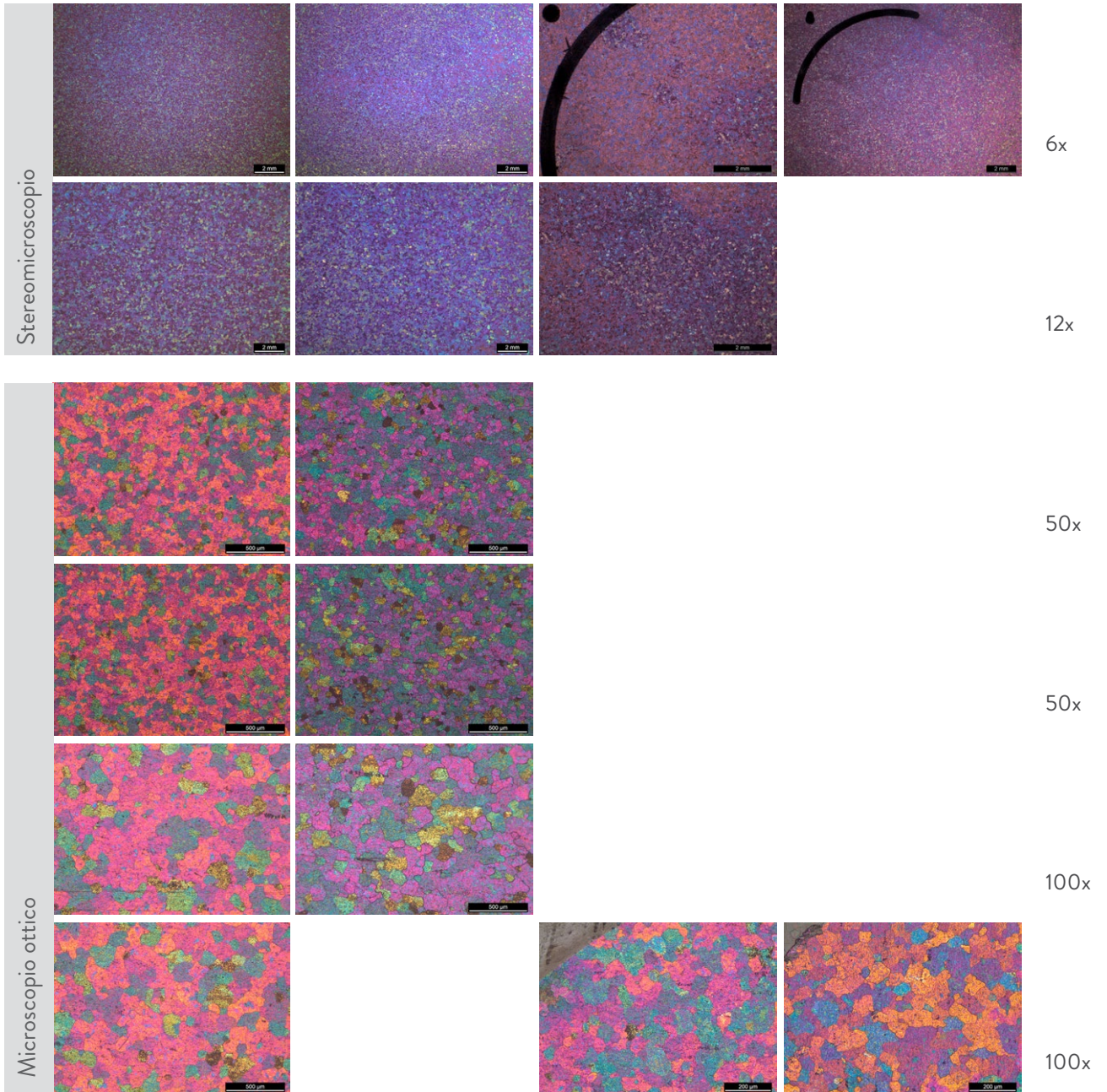


(c)

(d)

(c₁)

(d₁)



Dalle ulteriori prove d'usura di Tipo 1 su campioni di Titanio di grado 2, anodizzati a 25, 60 e 90 V in acido solforico, $H_2SO_{4(0.5M)}$, vedi Tabella 5.27, è emerso che:

		25 V	RIP. 25 V	90 V	RIP. 90 V	
		Cicli	d avg (nm)	d avg (nm)	d avg (nm)	d avg (nm)
Lysoform	0'	72	74	172	172	
	2'	72	73	173	172	
	4'	72	73	172	171	
	6'	73	74	172	171	
	8'	73	73	172	171	
	10'	73	73	173	171	
	12'	71	73	172	171	
Sudore sintetico	0'	73	73	178	173	
	2'	73	73	178	173	
	4'	73	73	178	173	
	6'	73	73	178	173	
	8'	73	73	178	173	
	10'	72	73	178	173	
	12'	72	73	178	173	

Tabella 5.27 Risultati prova funzionali P5-P12 a confronto

- (a) Un campione in Ti anodizzato a 25 V in $H_2SO_{4(0.5M)}$ dopo essere stato soggetto a 12' di prove in Lysoform e Tool abrasivo rotante, varia lo spessore da 73-72 nm a 71 nm;
- (b) Diversamente un campione in Ti, dai medesimi parametri di anodizzazione, soggetto a 12' di prove in sudore sintetico e Tool abrasivo rotante, varia lo spessore dell'ossido dell'ordine di un solo nanometro.

Ciò mostra come l'azione del sudore sintetico sia meno invasiva rispetto a quella del Lysoform sulla superficie del metallo. In seguito sono state effettuate le medesime prove d'usura su campioni di Ti anodizzati a 90 V in $H_2SO_{4(0.5M)}$

- (c) Dopo 6 cicli di prove in Lysoform e Tool abrasivo rotante, la variazione dello spessore dell'ossido è nulla, il valore si mantiene costante a 172-173 nm;
- (d) Dopo 6 cicli di prove in sudore sintetico e Tool abrasivo rotante, la variazione dello spessore dell'ossido è nulla, il valore dello spessore si mantiene costante a 178 nm.

Inoltre sono state effettuate delle prove di riproducibilità per verificare i risultati ottenuti, rispettivamente:

- (a.) Prove in Lysoform e Tool abrasivo rotante: il campione di Ti a 25 V in $H_2SO_{4(0.5M)}$ manifesta una variazione dello spessore dell'ossido nulla, dell'ordine di 1 nm;
- (b.) Prove in sudore sintetico e Tool abrasivo rotante: il campione di Ti a 25 V in $H_2SO_{4(0.5M)}$ una variazione dello spessore nulla;
- (c.) Prove in Lysoform e Tool abrasivo rotante: il campione di Ti a 90 V in $H_2SO_{4(0.5M)}$ manifesta una variazione dello spessore nulla;
- (d.) Prove in sudore sintetico e Tool abrasivo rotante: il campione di Ti a 90 V in $H_2SO_{4(0.5M)}$ manifesta una variazione dello spessore dell'ossido dell'ordine di 1 nm, che come tale viene definita nulla;

Confronto risultati ottenuti prove d'usura di Tipo 1 su campioni di Titanio

È possibile quindi effettuare un confronto tra i risultati ottenuti dalle prove d'usura di Tipo 1 per campioni di Titanio anodizzati a 25 V e 90 V, nelle due soluzioni utilizzate, NH_4BF_4 e H_2SO_4 .

Osservando le micrografie allo stereomicroscopio, Figura 5.15, si nota come ad occhio nudo il colore dell'ossido a 25 V è simile per entrambi i film prodotti con le due diverse soluzioni acide. Effettuando invece un confronto della superficie in seguito all'azione del sudore sintetico e Tool abrasivo rotante, si può constatare che per il campione di Ti (1) anodizzato a 25 V in $NH_4BF_4(3,25\%)$ ha una variazione dello spessore d'ossido dell'ordine di 2 nm, da 74 a 72, mentre per il campione di Ti (2) anodizzato a 25 V in $H_2SO_{4(0.5M)}$ la variazione è dell'ordine di 1 nm, ovvero nulla.

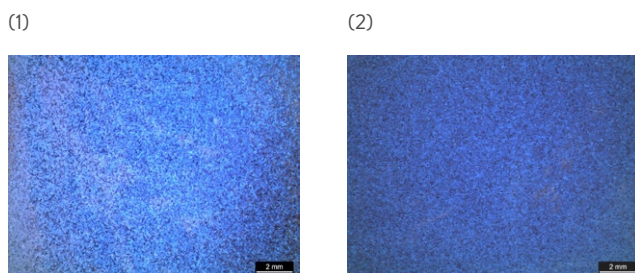


Figura 5.15 Micrografie allo stereomicroscopio di campioni di Titanio anodizzati a 25 V in $NH_4BF_4(3,25\%)$ (1) e in $H_2SO_{4(0.5M)}$ (2) soggetti a 12' d'usura di Tipo 1 e sudore sintetico.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti in Lysoform su campioni di Titanio, anodizzati a 25 V nelle due soluzioni utilizzate, NH_4BF_4 e H_2SO_4 si può constatare dalle micrografie, Figura 5.16, che il campione di Ti (3) in $NH_4BF_4(3,25\%)$ ha una variazione dello spessore d'ossido dell'ordine di 2 nm, da 75 a 73, risultati simili si ottengono per il campione di Ti (4) anodizzato in $H_2SO_{4(0.5M)}$, la variazione dell'ossido è dell'ordine di 2 nm, da 73 a 71. Risulta evidente che a parità di variazione d'ossido la superficie del campione anodizzato in $H_2SO_{4(0.5M)}$ è più omogenea rispetto a quella in $NH_4BF_4(3,25\%)$.

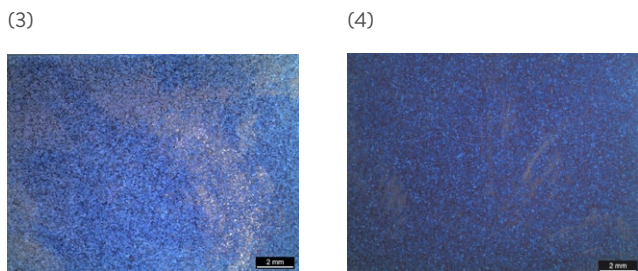


Figura 5.16 Micrografie allo stereomicroscopio di campioni di Titanio anodizzati a 25 V in NH_4BF_4 (3,25%) (3) e in H_2SO_4 (0,5 M) (4) soggetti a 12' d'usura di Tipo 1 e Lysoform.

Infine, prendendo in analisi i campioni a 90V, anodizzati nelle medesime soluzioni, e considerando le tonalità e le saturazioni dei colori di interferenza, i migliori ossidi sono ottenuti in NH_4BF_4 (5). Infatti, questo elettrolita offre ampio assortimento di colori, perché le alte tensioni sono facilmente raggiungibili. Pertanto, non è facile determinare un colore standard valido apriori per tensioni elevate perché dipende dal tipo di elettrolita che si utilizza durante il processo di anodizzazione. Infatti l'ossido ottenuto in H_2SO_4 assume una colorazione tendente al viola. L'elettrolita NH_4BF_4 permette invece una più ampia varietà di tonalità rispetto all'altra soluzione usata. Sebbene l'anodizzazione in NH_4BF_4 è stata identificata come il processo che sviluppa i migliori colori di interferenza, l'elettrolita H_2SO_4 invece sviluppa uno strato d'ossido di Ti (6) più omogeneo, in grado di resistere all'azione meccanica indotta da Tool abrasivo rotante e agenti abrasivi. Infatti si può constatare che per entrambi i campioni di Ti (5, 6) anodizzati a 90 V in NH_4BF_4 (3,25%) e H_2SO_4 (0,5 M) la variazione dello spessore dell'ossido è dell'ordine di 1 nm, ovvero nulla.

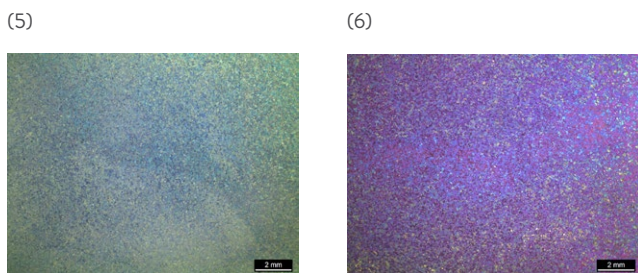


Figura 5.17 Micrografie allo stereomicroscopio di campioni di Titanio anodizzati a 90 V in NH_4BF_4 (3,25%) (5) e in H_2SO_4 (0,5 M) (6) soggetti a 12' d'usura di Tipo 1 e sudore sintetico.

Infine, effettuando un confronto della superficie dei campioni di Ti in seguito all'azione del Lysoform e Tool abrasivo rotante, si può constatare che il campione di Ti (7) anodizzato a 90 V in NH_4BF_4 (3,25%) ha una variazione dello spessore d'ossido dell'ordine di 7 nm, da 225 a 218 nm, mentre per il campione di Ti (8) anodizzato a 90 V in H_2SO_4 (0,5M) la variazione è dell'ordine di 1 nm, ovvero nulla.

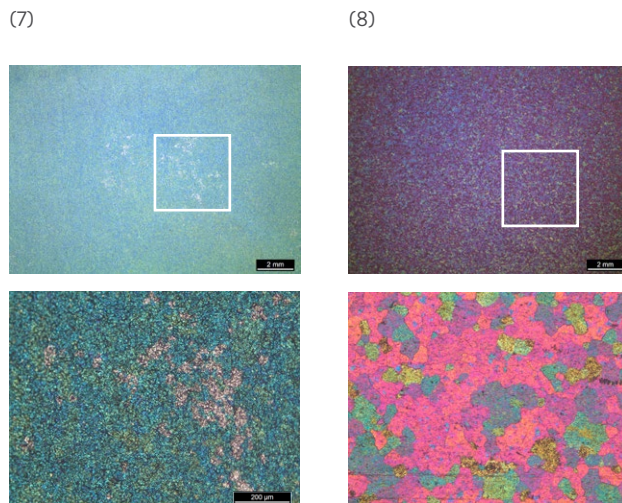


Figura 5.18 Micrografie allo stereomicroscopio e microscopio ottico di campioni di Titanio anodizzati a 90 V in NH_4BF_4 (3,25%) (7) e in H_2SO_4 (0,5M) (8) soggetti a 12' d'usura in Lysoform e Tool abrasivo rotante

Confrontando tutti i parametri di processo, dalla variazione dello spessore dell'ossido alla morfologia superficiale, alla tonalità e saturazione post-usura si può concludere che l'elettrolita H_2SO_4 dà vita a strati di ossido di Titanio più resistenti rispetto a quelli accresciuti anodicamente in NH_4BF_4 , garantendo quindi una maggiore durabilità per i gioielli realizzati nel medesimo metallo e parametri di anodizzazione.

5.4 Risultati prove d'usura Tipo 3 su campioni di Titanio

Le prove d'usura di Tipo 3 su campioni di Titanio, Pin On Disk, effettuate si dividono in:

Nome	Potenziale	Usura	Agente usurante	Processo	Elettrolita	Densità di corrente
P13	25, 60, 90 V	Pin On	Sudore Sintetico	Anodizzazione	NH_4BF_4 (3,25%)	10 mA/cm ²
P14	25, 60, 90 V	Disk	Sudore Sintetico	Anodizzazione	H_2SO_4 (0,5 M)	

CICLI	
Prova C: Sudore sintetico	2 mesi d'usura = 3150 cicli (s) 4 mesi d'usura = (2x3150) cicli (s) 6 mesi d'usura = (3x3150) cicli (s) 8 mesi d'usura = (4x3150) cicli (s)

RISULTATI	Strumento	Monitoraggio colore e spessore ossido
Prova C	SPETTROFOTOMETRO	a*, b*, d (spessore ossido)
	STEREO MICROSCOPIO	Foto 6x, 12x
	MICROSCOPIO OTTICO	Foto 50x, 100x

Tabella 5.28 Prove sperimentali funzionali tipo 3 Pin On Disk



Fig. 5.19 Configurazione porta campioni e sostegno metallico prove Pin On Disk pre-usura campioni Ti

5.4.1 P13 Voltaggi funzionali, agente abrasivo C, elettrolita NH_4BF_4 (3,25%)

P13 - 25	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico

Cicli (s)	a* (D65)	b* (D65)	d avg (nm)
0	4,69	-28,87	70
3150	3,64	-28,89	69
2 x 3150	3,61	-29,28	69
3 x 3150	3,56	-27,41	69
4 x 3150	3,41	-27,87	69

N.B. I risultati contrastanti rispetto il comportamento evidenziato dalle micrografie dipende dalla superficie d'usura estesa.

Tabella 5.29 Risultati prova funzionale P10, 25 V

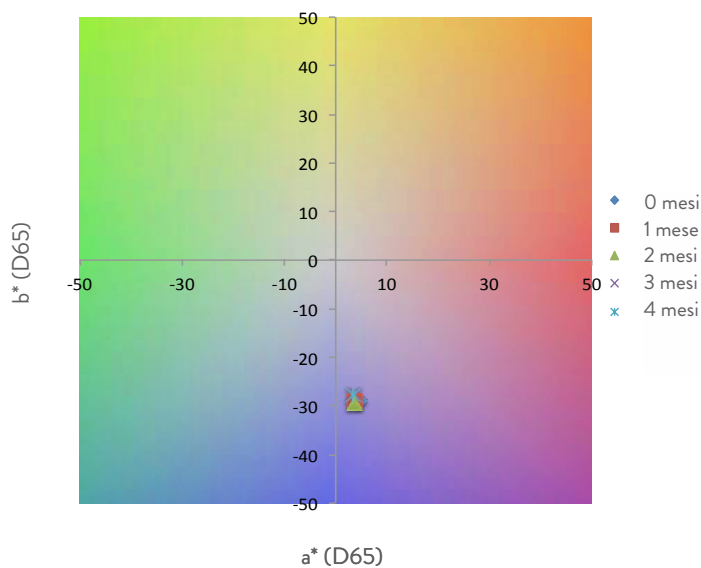
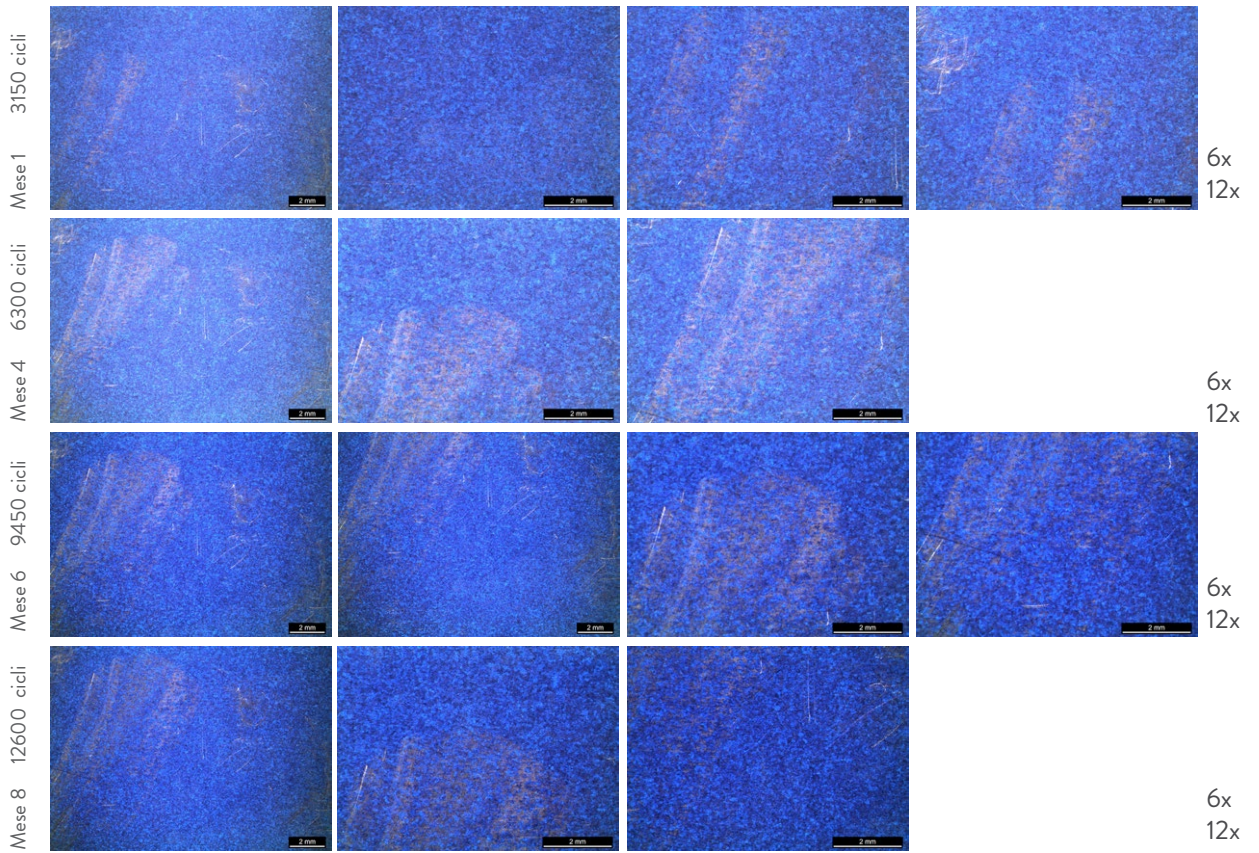
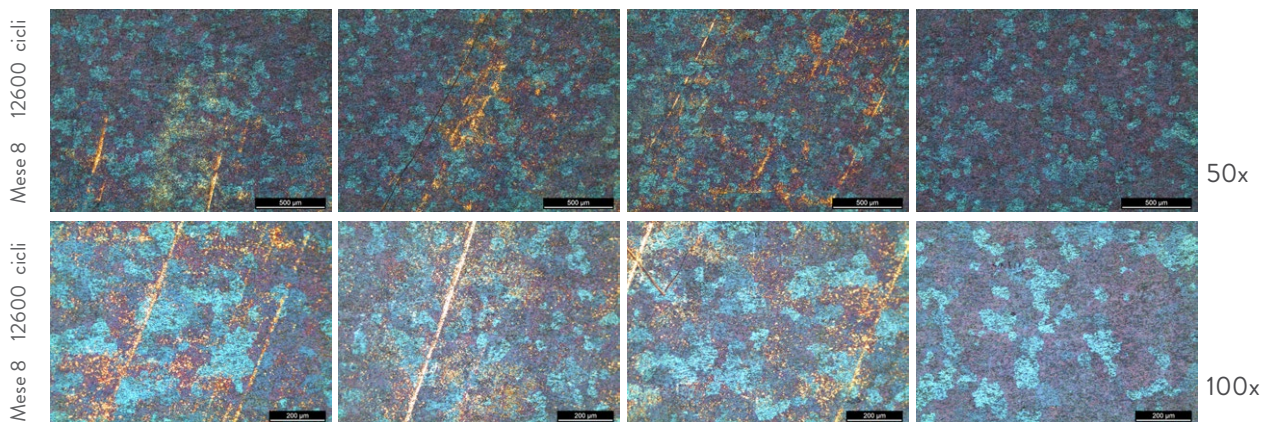


Grafico 5.21 Diagramma cromatico P13, 25 V

Stereomicroscopio



Microscopio ottico



P13 - 60	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	60 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico

Cicli (s)	a* (D65)	b* (D65)	d avg (nm)
0	5,03	21,76	148
3150	5,42	20,44	147
2 x 3150	5,41	22,34	147
3 x 3150	5,17	21,32	147
4 x 3150	5,43	20,94	147

N.B. I risultati contrastanti rispetto il comportamento evidenziato dalle micrografie dipende dalla superficie d'usura estesa.

Tabella 5.30 Risultati prova funzionale P13, 60 V

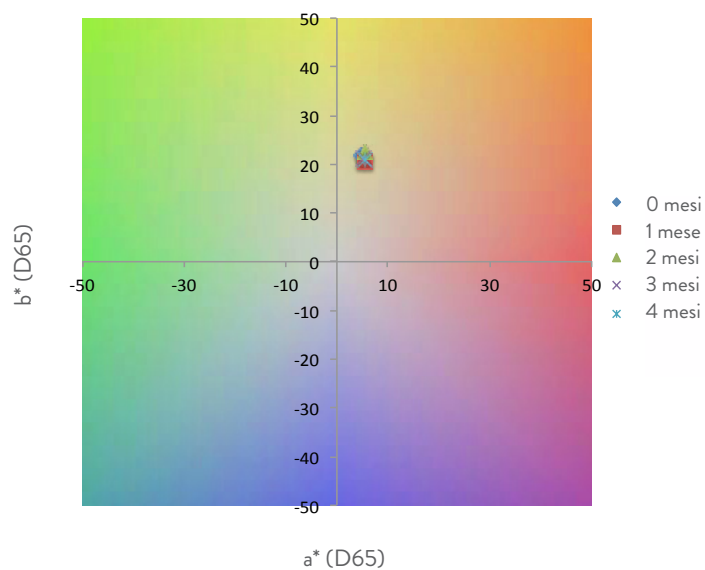
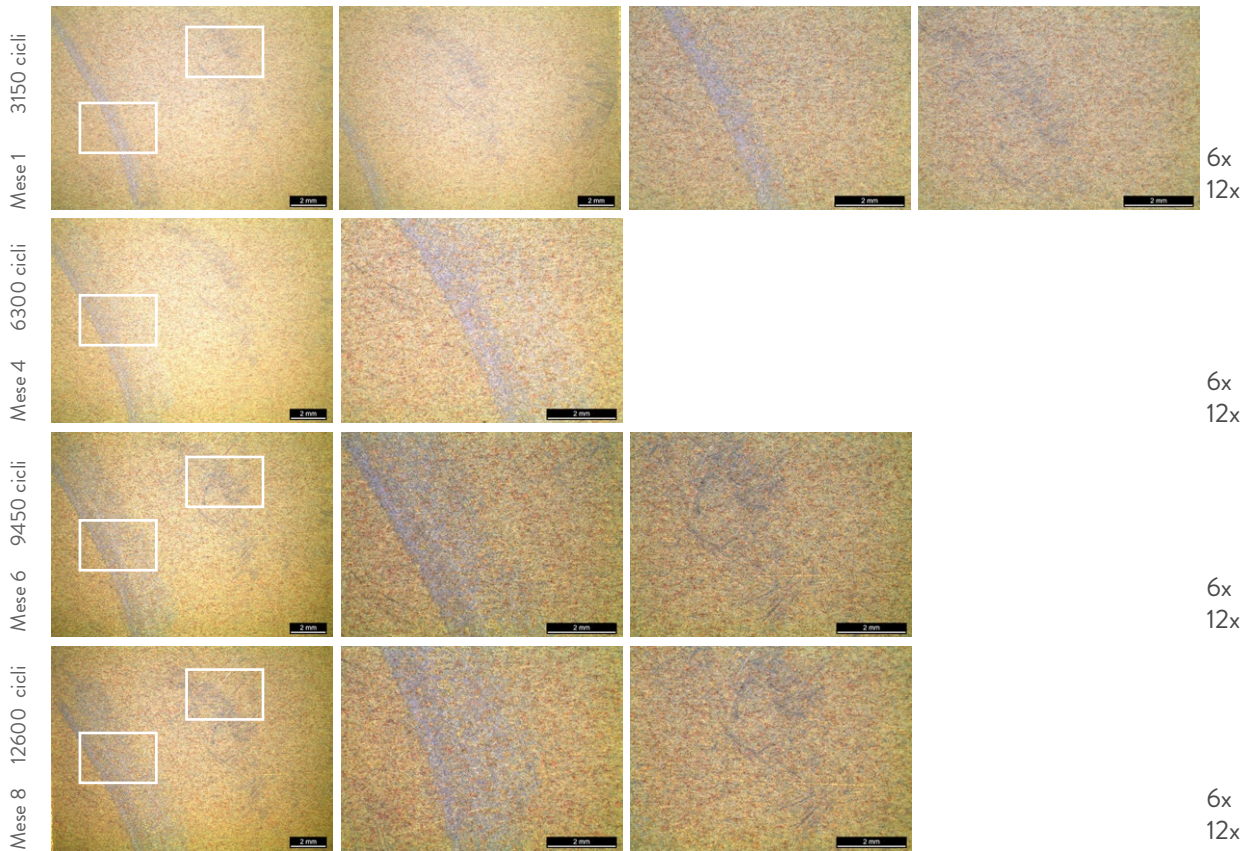
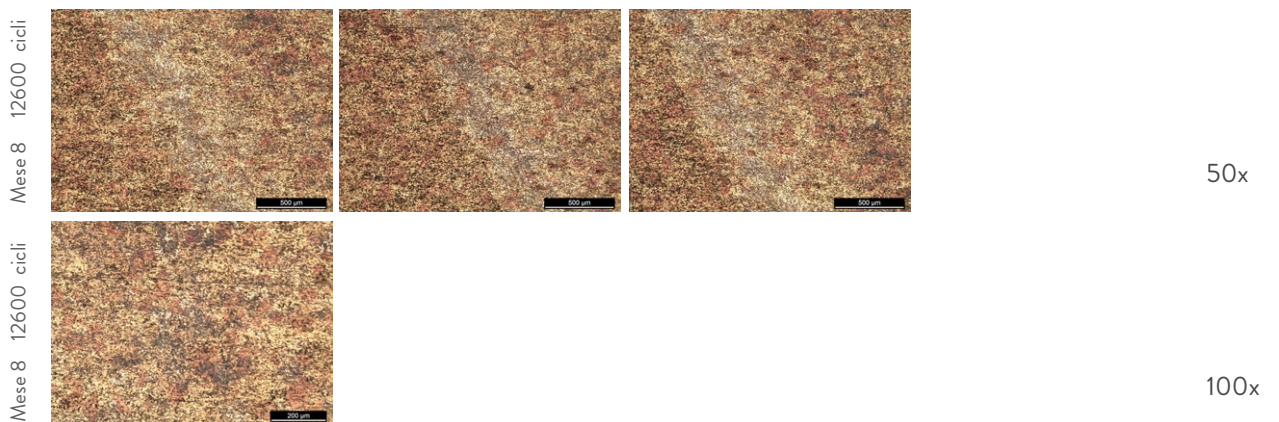


Grafico 5.22 Diagramma cromatico P13, 60 V

Stereomicroscopio



Microscopio ottico



P13 - 90	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	NH_4BF_4 (3,25%)
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico

Cicli (s)	a* (D65)	b* (D65)	d avg (nm)
0	-10,78	2,76	226
3150	-6,74	6,5	220
2 x 3150	-4,27	7,1	220
3 x 3150	-7,94	8	220
4 x 3150	-8,98	8,6	220

Tabella 5.31 Risultati prova funzionale P13, 90 V

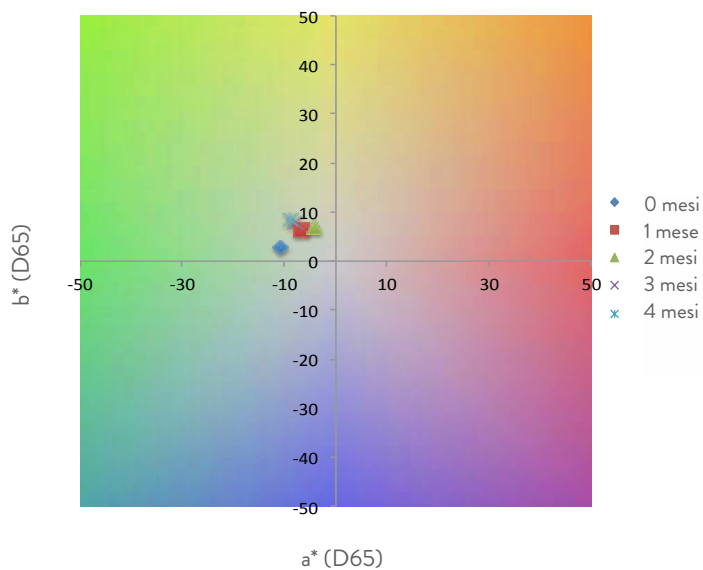
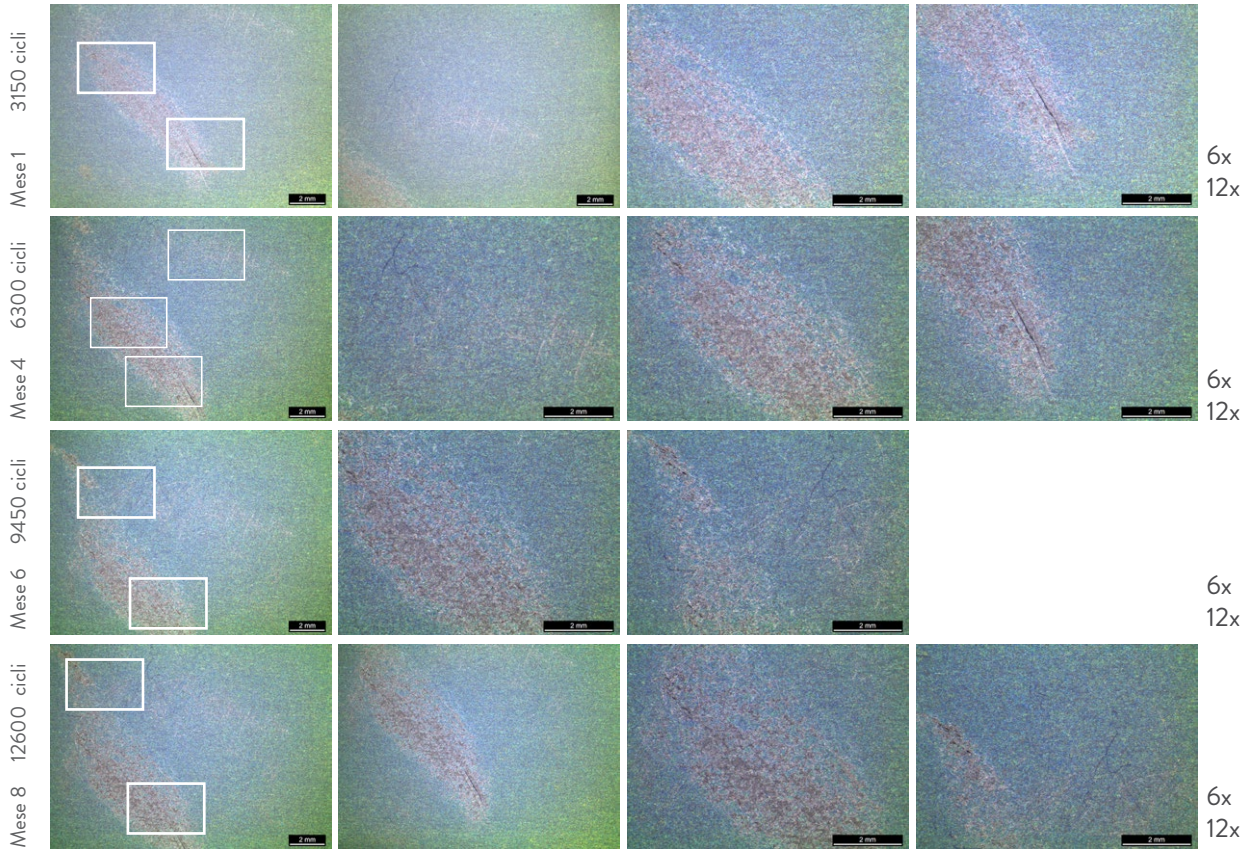
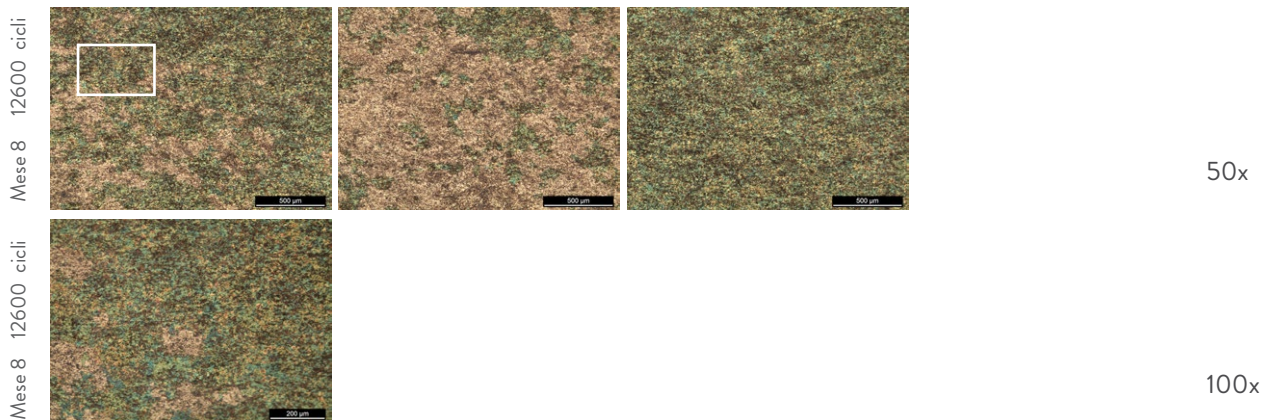


Grafico 5.23 Diagramma cromatico P13, 90 V

Stereomicroscopio



Microscopio ottico



5.4.2 P14 Voltaggi funzionali, agente abrasivo C, elettrolita $H_2SO_{4(0.5M)}$

P14 - 25	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	$H_2SO_{4(0.5M)}$
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico

Cicli (s)	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0	6,15	-17,82	71
3150	4,5	-16,25	70
2 x 3150	4,49	-20,57	70
3 x 3150	3,91	-15,85	70
4 x 3150	3,48	-16,27	70

N.B. I risultati contrastanti rispetto il comportamento evidenziato dalle micrografie dipende dalla superficie d'usura estesa.

Tabella 5.32 Risultati prova funzionale P14, 25 V

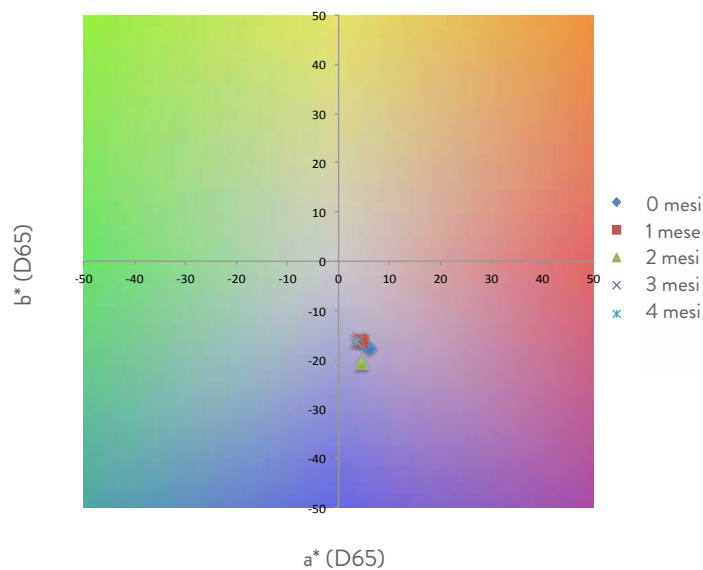
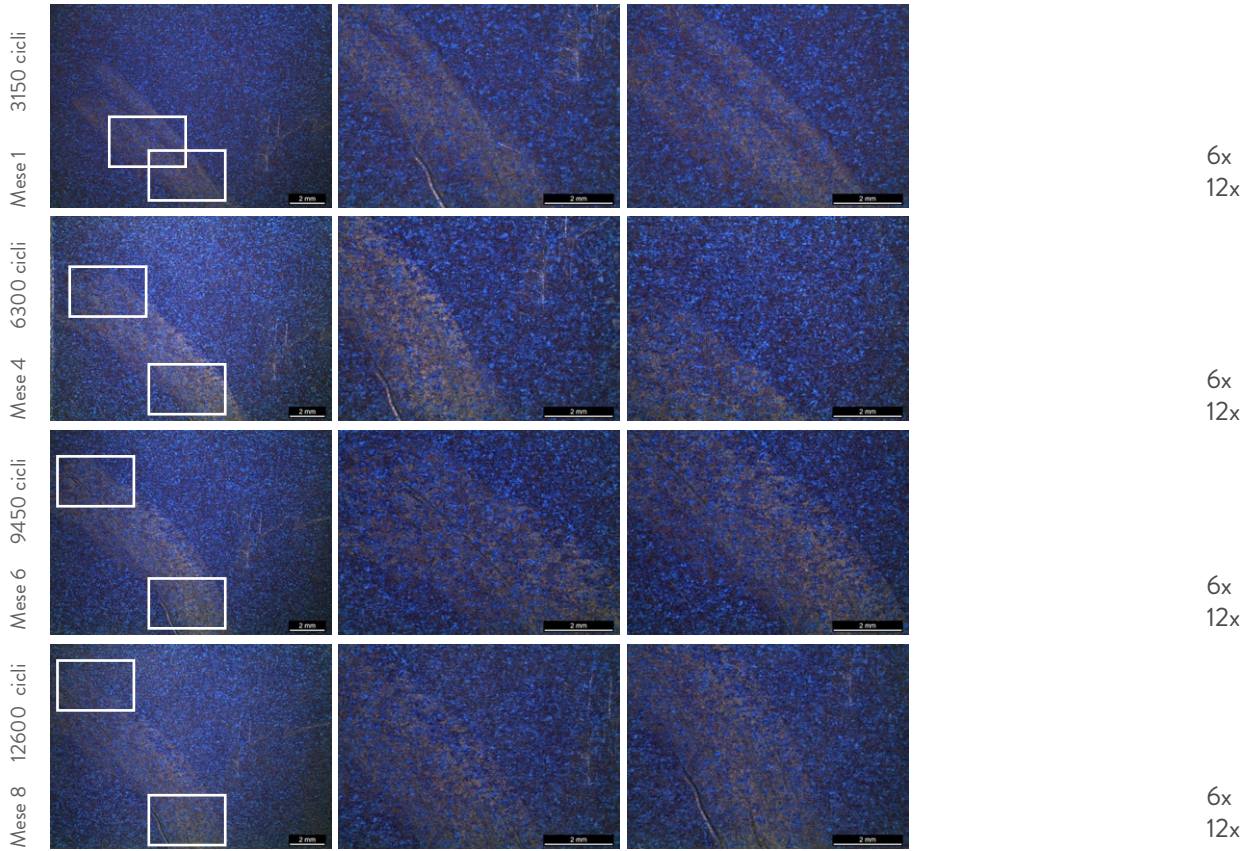
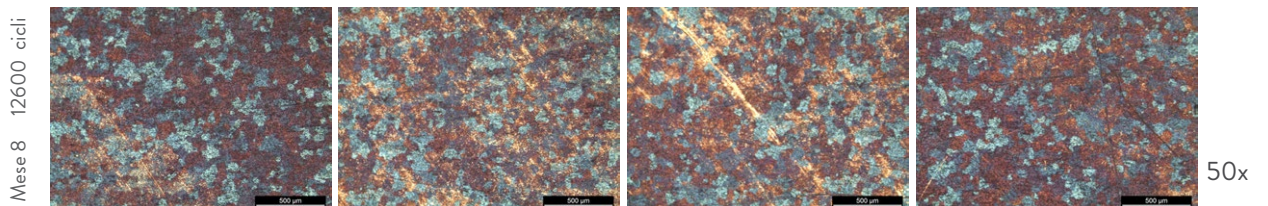


Grafico 5.24 Diagramma cromatico P14, 25 V

Stereomicroscopio



Microscopio ottico



P14 - 60	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0,5M)
Potenziale di cella	60 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico

Cicli (s)	a* (D65)	b* (D65)	d avg (nm)
0	-4,7	9,46	119
3150	-4,37	9,42	119
2 x 3150	-4,75	9,63	119
3 x 3150	-4,74	9,85	119
4 x 3150	-4,39	9,95	119

N.B. I risultati contrastanti rispetto il comportamento evidenziato dalle micrografie dipende dalla superficie d'usura estesa.

Tabella 5.33 Risultati prova funzionale P14, 60 V

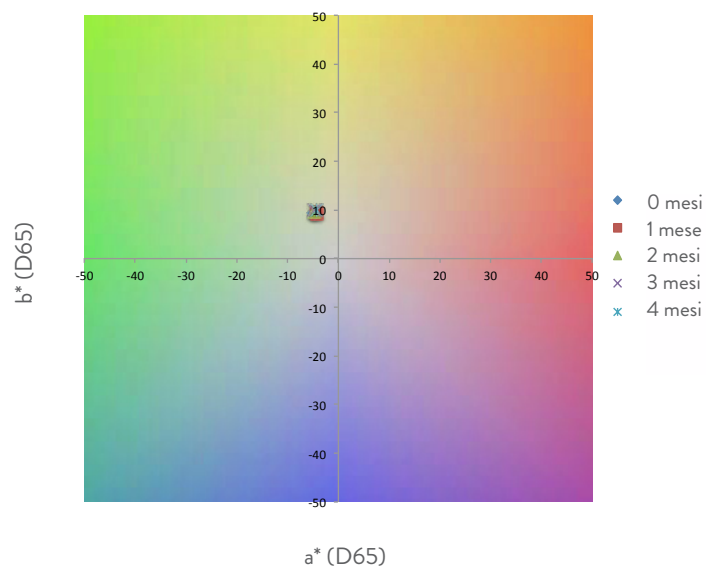
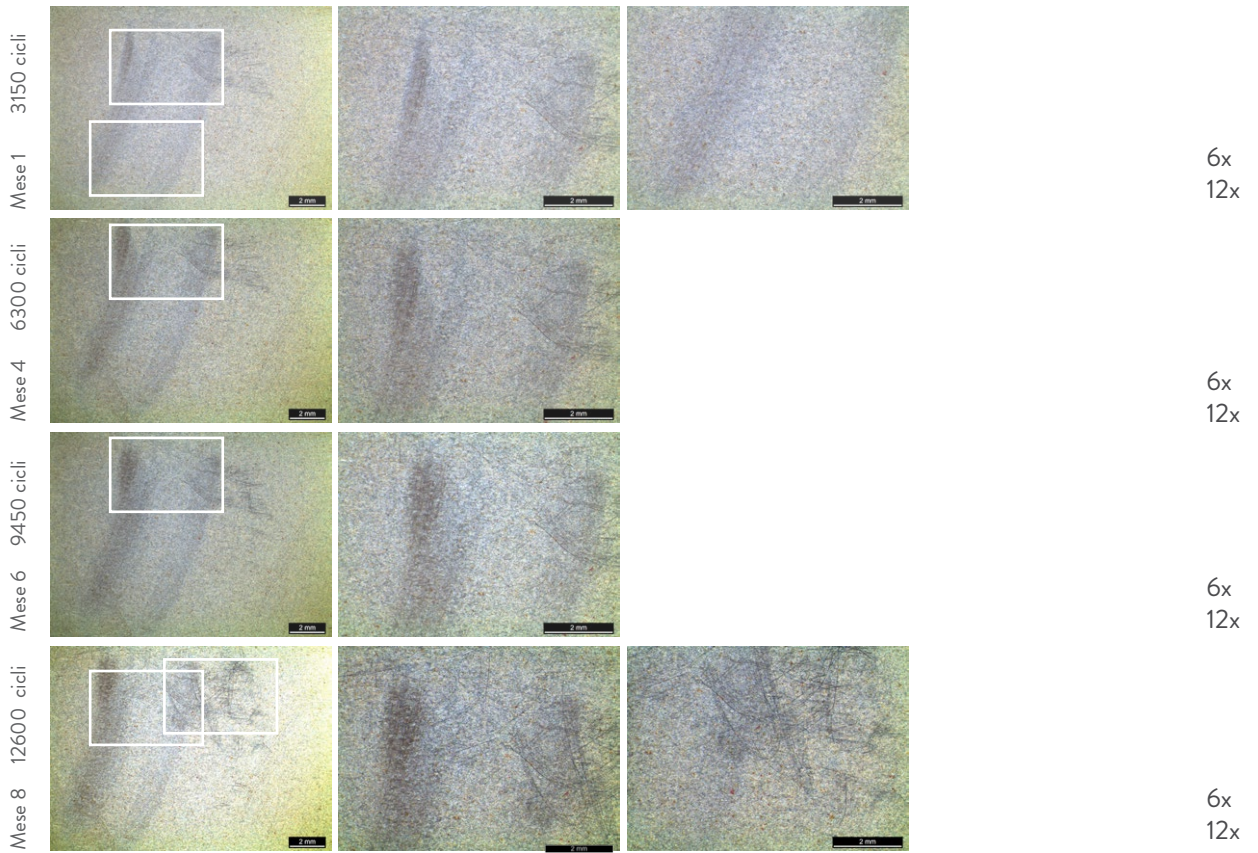


Grafico 5.25 Diagramma cromatico P14, 60 V

Stereomicroscopio



Microscopio ottico



P14 - 90	
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0,5M)
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico

Cicli (s)	a* (D65)	b* (D65)	d avg (nm)
0	15	-11,97	183
3150	12,07	-14,08	184
2 x 3150	11,12	-13,79	184
3 x 3150	12,23	-14,12	184
4 x 3150	12,83	-14,02	184

N.B. Essendo la superficie non omogenea le misure spettrofotometriche risultano essere difficoltose.

Tabella 5.34 Risultati prova funzionale P14, 90 V

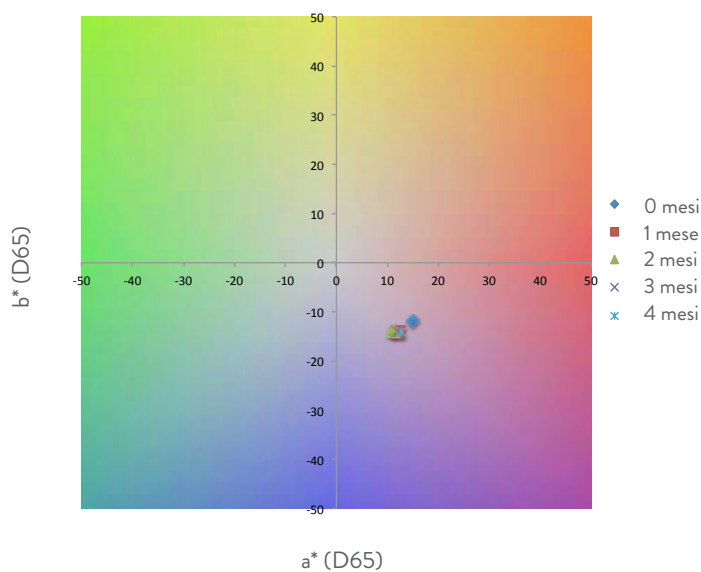
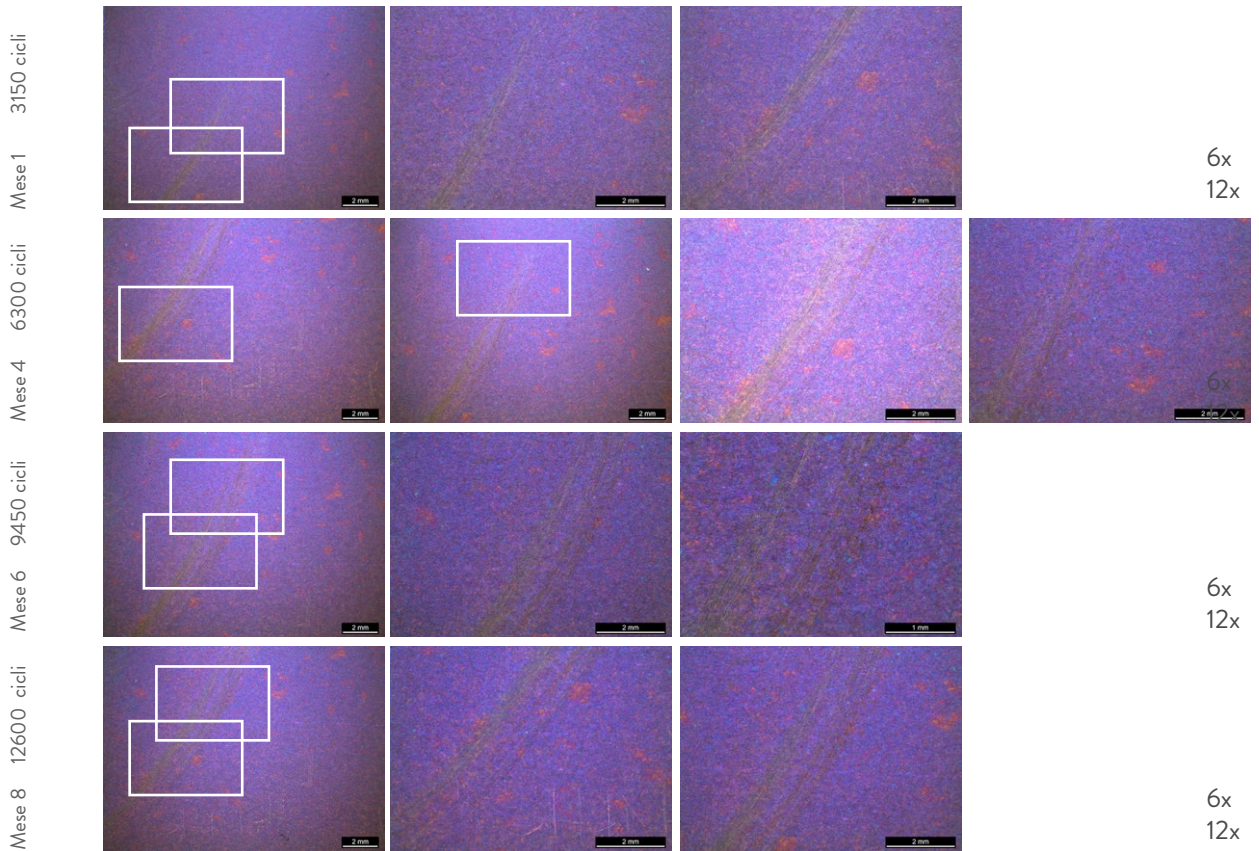
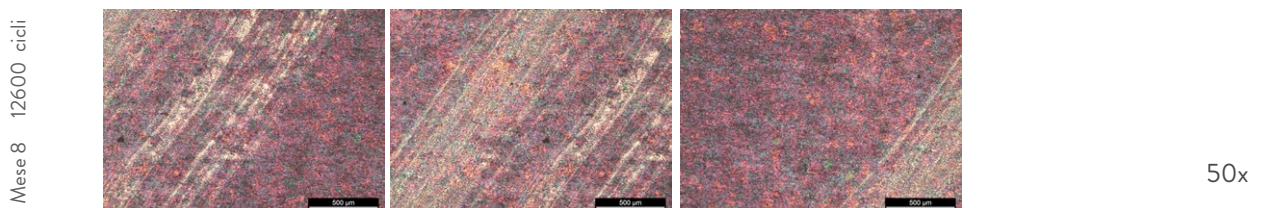


Grafico 5.26 Diagramma cromatico P14, 90 V

Stereomicroscopio



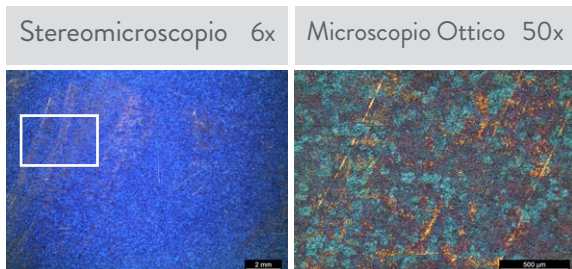
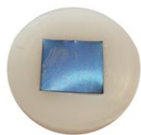
Microscopio ottico



SUDORE SINTETICO

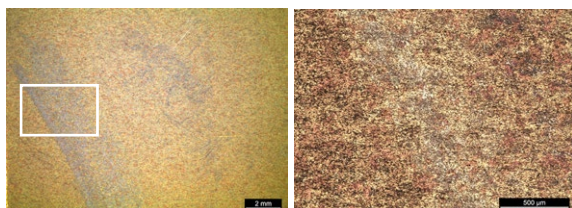
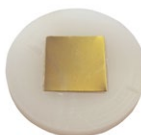
TITANIO

25 V
 NH_4BF_4 (3,35%)



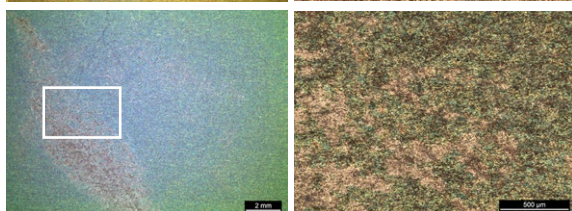
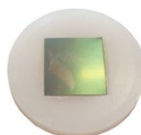
(1)

60 V
 NH_4BF_4 (3,35%)



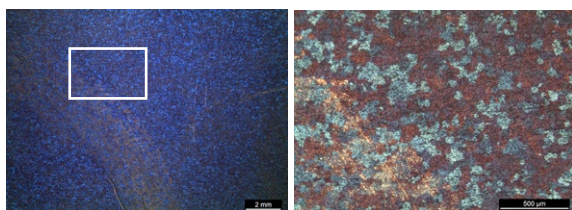
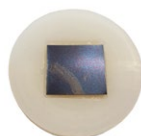
(2)

90 V
 NH_4BF_4 (3,35%)



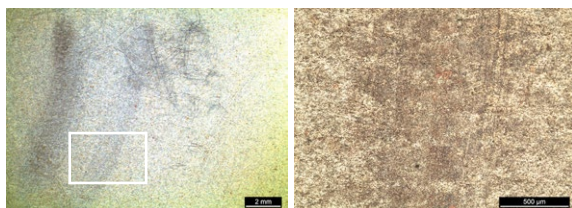
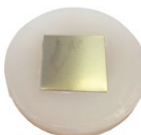
(3)

25 V
 H_2SO_4 (0.5M)



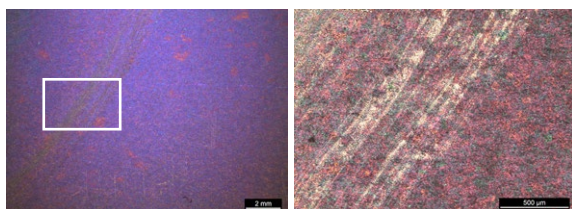
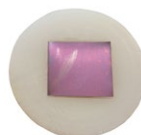
(4)

60 V
 H_2SO_4 (0.5M)



(5)

90 V
 H_2SO_4 (0.5M)



(6)

Fig. 5.20 Macroscopie, microscopie tramite stereomicroscopio (6x) e microscopio ottico (50x) di campioni di Ti soggetti ad usura per strisciamento, prove di tipo Pin On Disk. Simulazione di 8 mesi d'utilizzo di un gioiello in Ti a contatto con la pelle, ipotizzando che venga indossato un giorno a settimana subisca un urto al minuto. Tot. cicli d'usura effettuati = 12600 s

È bene fare una premessa riguardo i valori dello spessore d'ossido calcolati, essendo la superficie dei campioni non omogenea, le misurazioni spettrofotometriche risultano essere difficoltose, pertanto i dati riscontrati devono essere considerati a posteriori la visualizzazione microscopica delle superfici dei campioni, che invece evidenziano il reale comportamento ad usura della morfologia superficiale.

		25 V	60 V	90 V
NH_4BF_4 (3,25 %)	Cicli (s)	d avg (nm)	d avg (nm)	d avg (nm)
	0	70	148	226
	3150	69	147	220
	2 x 3150	69	147	220
	3 x 3150	69	147	220
H_2SO_4 (0,5M)	4 x 3150	69	147	226
	0	71	119	183
	3150	70	119	184
	2 x 3150	70	119	184
	3 x 3150	70	119	184
	4 x 3150	70	119	184

Tabella 5.35 Risultati prova funzionali P13-P14 a confronto

Dal confronto della superficie dei campioni di Ti soggetti ad usura per strisciamento, attraverso prove di tipo Pin On Disk si può constatare la variazione dello spessore d'ossido, simulando 8 mesi d'utilizzo di un gioiello del medesimo materiale, a contatto con la pelle, e ipotizzando chi venga indossato un giorno a settimana e subisca un urto al minuto. Tot. cicli d'usura effettuati = 12600 s.

Dalle misurazioni spettrofotometriche sono emersi valori delle variazioni dello spessore d'ossido poco attendibili in quanto l'area usurata è estesa e le misurazioni sono il risultato della media del colore misurato:

- Il campione in Ti (1) anodizzato a 25 V in NH_4BF_4 (3,25%) ha una variazione dello spessore d'ossido dell'ordine di 1 nm, da 70 a 69 nm, anche il campione in Ti (4) anodizzato nel medesimo voltaggio in H_2SO_4 (0,5M) ha una variazione dell'ordine di 1 nm.
- Il campione di Ti (2) anodizzato a 60 V in NH_4BF_4 (3,25%) ha una variazione è dell'ordine di 1 nm, mentre il campione in Ti (5) anodizzato nel medesimo voltaggio in H_2SO_4 (0,5M) mantiene uno spessore costante;
- Il campione di Ti (3) anodizzato a 90 V in NH_4BF_4 (3,25%) ha una variazione è dell'ordine di 6 nm, mentre il campione in Ti (6) anodizzato nel medesimo voltaggio in H_2SO_4 (0,5M) mantiene uno spessore costante, i valori oscillano da 184 a 183 nm.

I campioni in Titanio anodizzati in NH_4BF_4 (3,25%) tendano ad usurarsi maggiormente rispetto a quelli anodizzati in H_2SO_4 (0,5M) fatta eccezione del campione con voltaggio pari a 25 V che si usura per un'area estesa.

6.

PROVE D'USURA IN CAMPIONI DI
NIOBIO, TANTALIO E ZIRCONIO

6. PROVE D'USURA IN CAMPIONI DI NIOBIO, TANTALIO E ZIRCONIO

Questo progetto di tesi fa riferimento a gioielli in Titanio, Niobio, Tantalio e Zirconio, vedi paragrafo 2.1.3, si tratta di metalli semi-preziosi oggetto di interesse per il settore della gioielleria.

Durante le prove effettuate nelle precedenti fasi sperimentali, sono stati utilizzati campioni di Titanio di grado 2, vedi Capitolo 5, soggetti a processi d'usura di Tipo 1 e 3, vedi paragrafo 4.2.1 e 4.2.5. Dai risultati ottenuti si è concluso che i campioni che manifestano una variazione dello spessore dell'ossido minore sono quelli che utilizzano come soluzione elettrolitica, Acido solforico, H_2SO_4 , con concentrazione molare pari a 0.5 M e densità di corrente applicata pari a $10mA/cm^2$.

Pertanto alla nuova serie di campioni in Niobio, Tantalio e Zirconio verranno applicati i medesimi parametri di anodizzazione e tipologie di prove d'usura, rispettivamente di Tipo 1 e 3.

6.1 Prove d'usura voltaggi definiti in Nb, Ta e Zr

Nella Tabella 6.1, vengono elencate le tensioni di cella, spessori d'ossido e colorazioni relative a campioni in metalli semi-preziosi. Si evince come siano state selezionate le medesime tensioni di cella utilizzate per le prove d'usura su campioni di Titanio, vedi Capitolo 5, così da poter effettuare un paragone in termini di colorazione, morfologia dello strato d'ossido e relativo spessore pre e post usura.

Potenziale	Spessore ossido	Colori
25 Volt	70-80 nm	Azzurro-Blu
60 Volt	150 nm	Giallo-Rosa
90 Volt	210-220 nm	Violetto -Turchese

Tabella 6.1 Tensione di cella, spessori ossido e colorazioni campioni Nb, Ta e Zr
 FONTE: P. Pedeferrì, *Titaniocromia (e altre cose)*, Interlinea edizioni, Novara, 1999

Le prove d'usura in campioni di Nb, Ta e Zr hanno la finalità di individuare il metallo semi-prezioso in cui si abbia un buon compromesso in termini di morfologia superficiale e strato dell'ossido e sia garanzia di durabilità in seguito a prove d'usura di Tipo 1, vedi paragrafo 4.2.1, e di Tipo 3, vedi paragrafo 4.2.5.

Nella Tabella 6.2 vengono elencate le prove d'usura effettuate ed i relativi parametri imposti.

Niobio (Nb), Tantalio (Ta), Zirconio (Zr)		
Dimensioni campione	(20 x 20) mm	
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5 M)	
Tensione di cella	25 V, 60V, 90V	
Densità di corrente (10mA/cm ²)	10mA/ cm ²	
TIPO DI PROVA	AGENTI USURANTI	
Tipo 1: Tool abrasivo rotante	Lysoform Sudore sintetico	
Tipo 3: Pin On Disk	Sudore sintetico	
CICLI		
Tipo 1	0 minuti 2 minuti 4 minuti 6 minuti 8 minuti 10 minuti 12 minuti	
Tipo 3	0 secondi 2 mesi d'usura = 3150 secondi 4 mesi d'usura = 2 x 3150 secondi 6 mesi d'usura = 3 x 3150 secondi 8 mesi d'usura = 4 x 3150 secondi	
RISULTATI	Strumento	Monitoraggio colore e ossido
Tipo 1	SPETTROFOTOMETRO	a*, b*, d (spessore ossido)
Tipo 3	STEREO MICROSCOPIO	Foto 6x, 12x
	MICROSCOPIO OTTICO	Foto 50x, 100x

Tabella 6.2 Parametri di anodizzazione e delle prove d'usura effettuate su campioni di Niobio, Tantalio e Zirconio

6.1.1 Materiali e metodi

Sono stati tagliati da un foglio di Niobio, grado di purezza 99,9 %, dalle dimensioni iniziali di (100 x 100) mm dello spessore di 0,25 mm, acquistato dall'azienda Goodfellow Cambridge Limited, presso Huntingdon in Inghilterra, provini quadrangolari (20 x 20 mm), dello spessore di 0,25 mm.

In seguito i medesimi sono stati soggetti a trattamenti elettrolitici di colorazione anodica secondo i parametri espressi dalla Tabella 6.4.

La polarizzazione galvanostatica dei campioni è stata ottenuta utilizzando un amperostato (modello Eutron Rivoli, Italia). I campioni sono stati anodizzati imponendo una densità di corrente pari a 80 mA e tensione di cella pari rispettivamente, per il Campione 1, 25V, per il Campione 2, 60V e per il Campione 3, 90V. La soluzione elettrolitica utilizzata è l'acido solforico, H_2SO_4 , con concentrazione molare pari a 0.5 M. Tutti gli esperimenti di anodizzazione sono stati eseguiti a temperatura ambiente

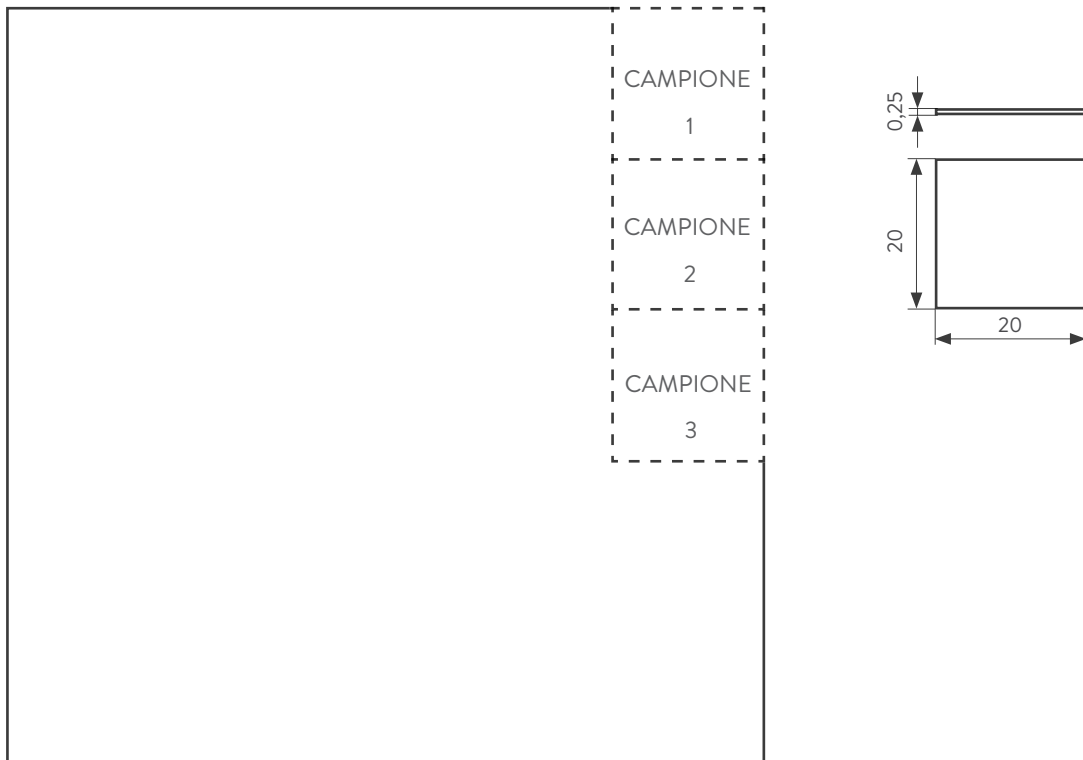


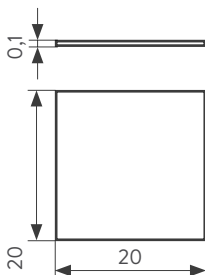
Fig. 6.1 Dimension e campioni finali in Niobio

CAMPIONE 1	Niobio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	10 mA/ cm ²
CAMPIONE 2	Niobio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5 M)
Potenziale di cella	60 V
Densità di corrente	10 mA/ cm ²
CAMPIONE 3	Niobio
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5 M)
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	10 mA/ cm ²

Tabella 6.3 Parametri di anodizzazione campioni 1, 2, 3 in Niobio

Sono stati poi tagliati da un foglio di Tantalio, grado di purezza 99,9 %, dalle dimensioni iniziali di (100 x 100) mm dello spessore di 0,10 mm, acquistato dall'azienda Goodfellow Cambridge Limited, presso Huntingdon in Inghilterra, provini quadrangolari (20 x 20 mm), dello spessore di 0,10 mm.

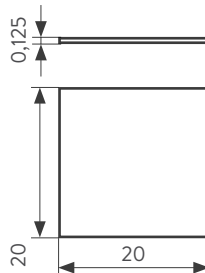
In seguito i medesimi sono stati soggetti a trattamenti elettrolitici di colorazione anodica secondo i parametri espressi dalla Tabella 6.4.



CAMPIONE 4	Tantalo
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	10 mA/ cm ²
CAMPIONE 5	Tantalo
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5 M)
Potenziale di cella	60 V
Densità di corrente	10 mA/ cm ²
CAMPIONE 6	Tantalo
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5 M)
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	10 mA/ cm ²

Tabella 6.4 Parametri di anodizzazione campioni 1, 2, 3 in Tantalo

Infine sono stati tagliati da un foglio di Zirconio, grado di purezza 99,2%, dalle dimensioni iniziali di (150 x 150) mm dello spessore di 0,125 mm, acquistato dall'azienda Goodfellow Cambridge Limited, presso Huntingdon in Inghilterra, provini quadrangolari (20 x 20 mm), dello spessore di 0,125 mm. In seguito i medesimi sono stati soggetti a trattamenti elettrolitici di colorazione anodica secondo i parametri espressi dalla Tabella 6.5.



CAMPIONE 7	Zirconio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	10 mA/ cm ²
CAMPIONE 8	Zirconio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5 M)
Potenziale di cella	60 V
Densità di corrente	10 mA/ cm ²
CAMPIONE 9	Zirconio
Dimensioni campione	(20 x 50) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5 M)
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	10 mA/ cm ²

Tabella 6.5 Parametri di anodizzazione campioni 1, 2, 3 in Zirconio

6.1.2 Agenti usuranti utilizzati

Di seguito vengono elencati gli agenti abrasivi utilizzati per effettuare le prove d'usura in campioni di Titanio, per una spiegazione più approfondita si faccia riferimento al paragrafo 4.1.2.

- Detergente Lysoform Bagno Gel
- Sudore Sintetico

6.2 Tipologie prove d'usura su campioni di Nb, Ta e Zr

Per la tipologia di prove effettuate si faccia riferimento al paragrafo 5.2

6.3 Risultati prove d'usura Tipo 1 su campioni di Nb, Ta e Zr

Le prove d'usura di Tipo 1 svolte si dividono in:

Nome	Potenziale	Usura	Agente usurante	Campione	Elettrolita	Densità di corrente
P15	25, 60, 90 V	Tool abrasivo rotante	B: Lysoform	Niobio	$H_2SO_4 (0.5M)$	10 mA/cm ²
P16	25, 60, 90 V		C: Sudore sintetico	Niobio	$H_2SO_4 (0.5M)$	
P17	25, 60, 90 V		B: Lysoform	Tantalio	$H_2SO_4 (0.5M)$	
P18	25, 60, 90 V		C: Sudore sintetico	Tantalio	$H_2SO_4 (0.5M)$	
P19	25, 60, 90 V		B: Lysoform	Zirconio	$H_2SO_4 (0.5M)$	
P20	25, 60, 90 V		C: Sudore sintetico	Zirconio	$H_2SO_4 (0.5M)$	

CICLI	
Prova B: Lysoform Prova C: Sudore sintetico	0 minuti 2 minuti 4 minuti 6 minuti 8 minuti 10 minuti 12 minuti

RISULTATI	Strumento	Monitoraggio colore e spessore ossido
	SPETTROFOTOMETRO	a*, b*, d (spessore ossido)
	STEREO MICROSCOPIO	Foto 6x, 12x
	MICROSCOPIO OTTICO	Foto 50x, 100x

Tabella 6.6 Prove finali, tipo 1: Tool abrasivo rotante

LYSOFORM



Fig 6.2 Viste applicazione lysoform su campione di Niobio anodizzato a 25 V

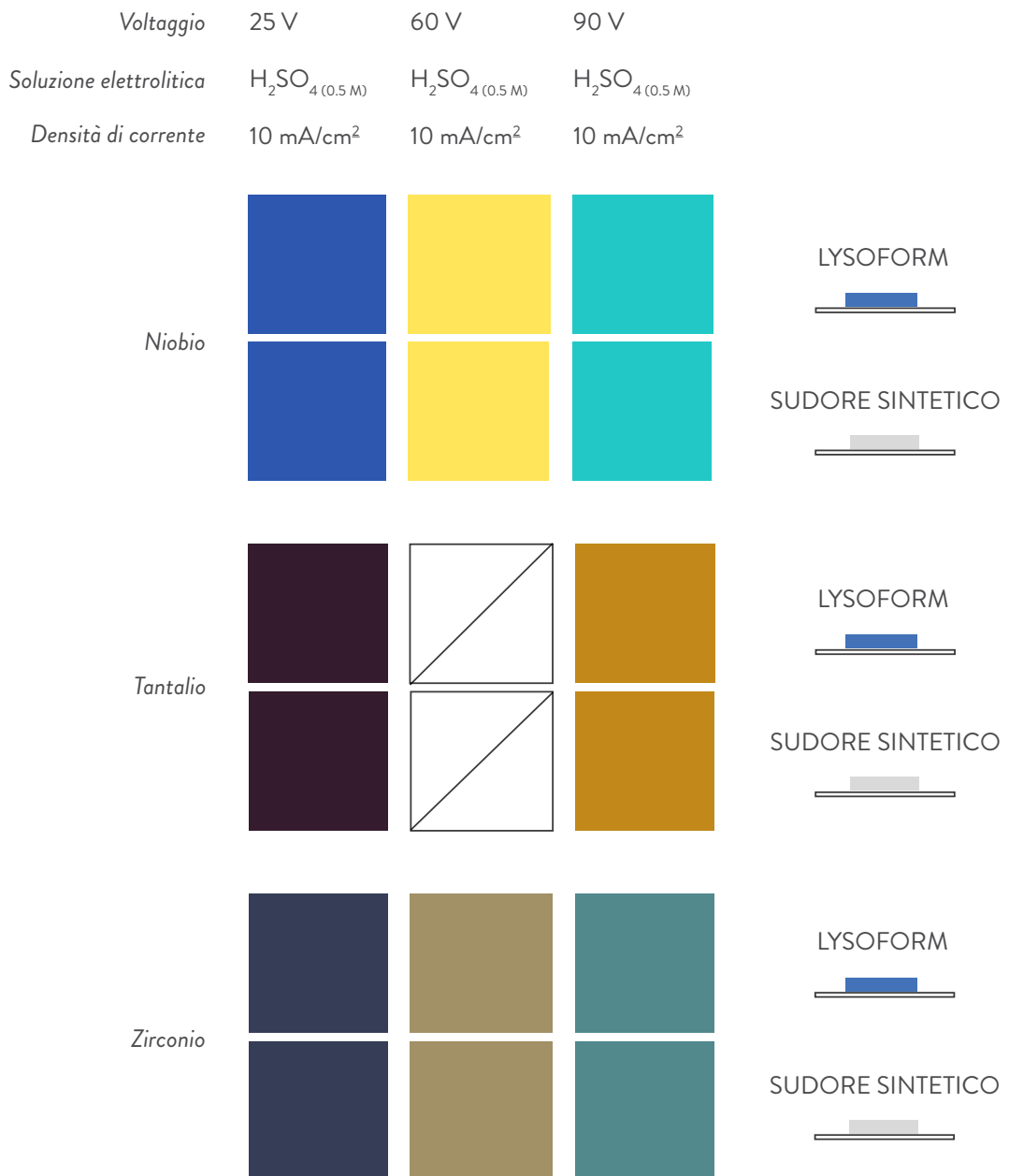


Fig. 6.3 Schematizzazione campioni utilizzati, relative colorazioni assunte e agenti abrasivi prove finali

N.B. Risulta evidente come i campioni in Tantalio assumano delle colorazioni e relativi spessori d'ossido differenti rispetto i campioni in Niobio, Zirconio e Titanio, (per i risultati in Titanio vedi Capitolo 5). Inoltre nel campione di Tantalio ,anodizzato a 60 V, non si è verificato il processo di anodizzazione.

6.3.1 P15 Niobio, voltaggi funzionali, agente abrasivo B, elettrolita H_2SO_4 (0.5M)

LYSOFORM



Fig. 6.4 Configurazione campione P15

P15 -25	Niobio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	10 mA/cm ²
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-1,74	-37,27	74
2'	-2,62	-37,5	72
4'	-2,56	-37,56	72
6'	-2,15	-38,2	N/A
8'	-2,51	-37,9	72
10'	-2,76	-37,32	72
12'	-2,7	-37,66	72

Tabella 6.7 Risultati prova finale P15, 25V

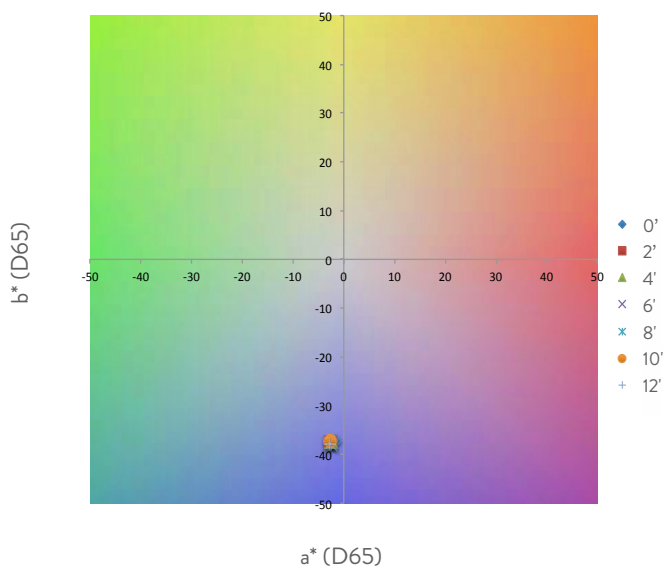


Grafico 6.1 Diagramma cromatico P15, 25V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

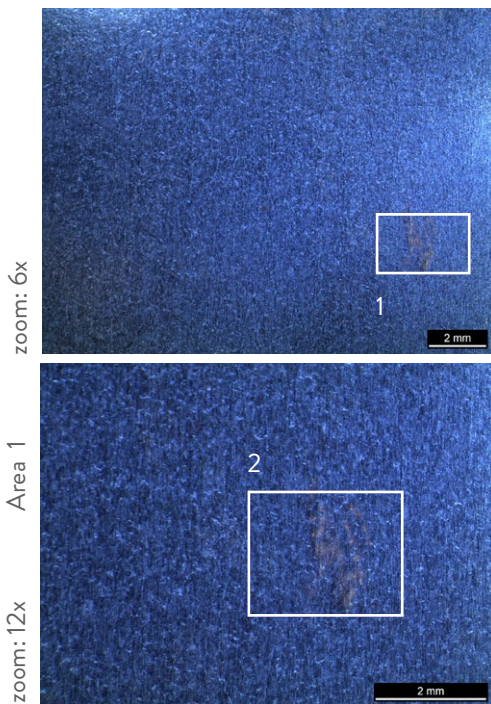


Foto 154 Prova P15, 25V, Stereo 6x
Foto 155 Prova P15, 25V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

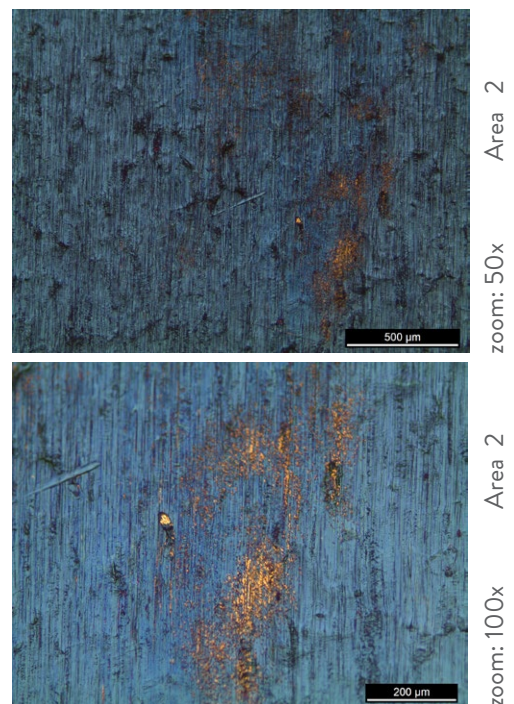


Foto 156 Prova P15, 25V, Ottico 50x, Area 2
Foto 157 Prova P15, 25V, Ottico 100x, Area 2

LYSOFORM



P15 - 60	Niobio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5M)
Potenziale di cella	60 V
Densità di corrente	10 mA/cm ²
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	10,73	48,72	147
2'	10,9	47,74	147
4'	11,07	47,72	147
6'	10,4	48,97	147
8'	10,34	48,32	147
10'	10,94	47,41	147
12'	10,2	48,6	147

Tabella 6.8 Risultati prova finale P15, 60V

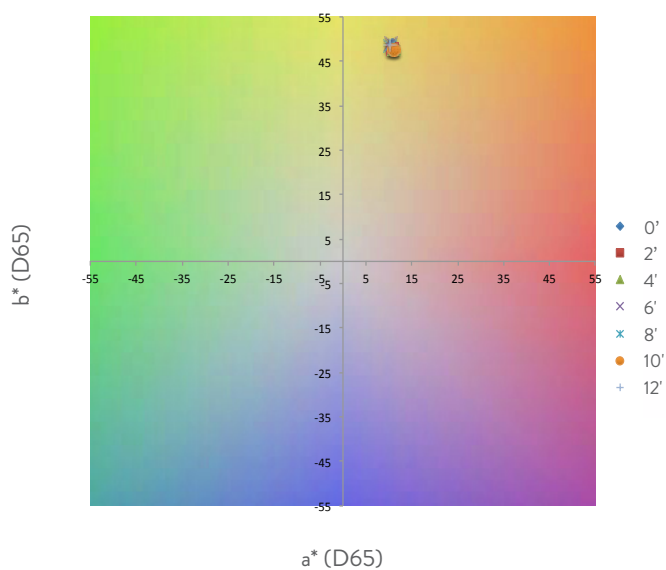


Grafico 6.2 Diagramma cromatico P15, 60V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

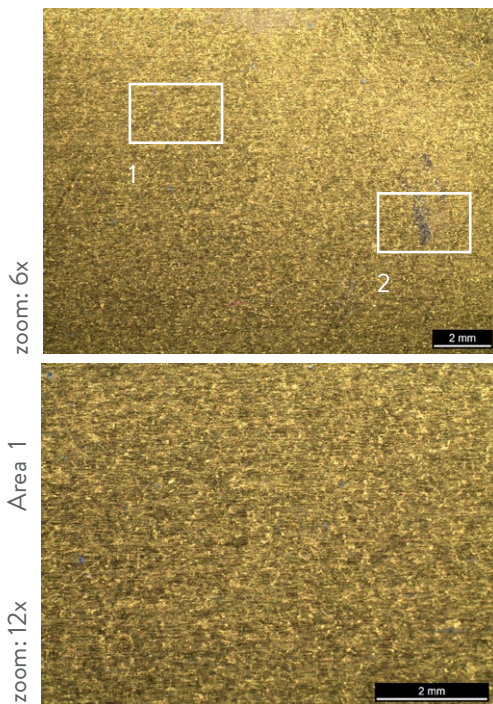


Foto 158 Prova P15, 60V, Stereo 6x
Foto 159 Prova P15, 60V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

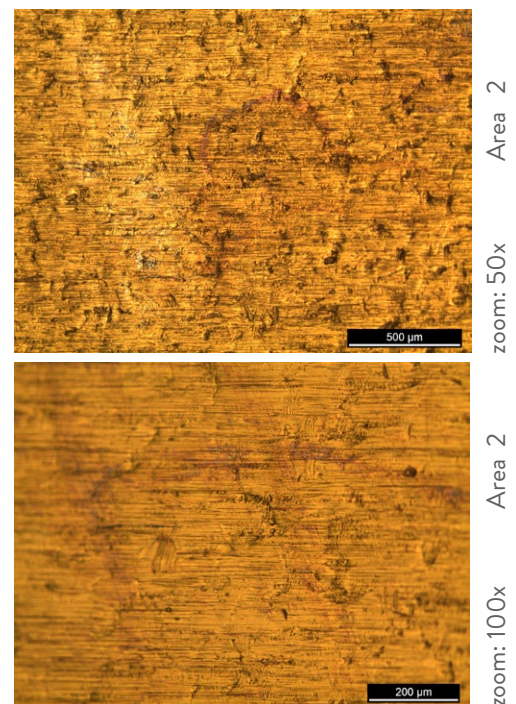


Foto 160 Prova P15, 60V, Ottico 60x, Area 2
Foto 161 Prova P15, 60V, Ottico 60x, Area 2

LYSOFORM



P15 - 90	Niobio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5M)
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	10 mA/cm ²
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-38,18	5,2	219
2'	-36,88	5,97	219
4'	-38,05	4,35	219
6'	-37,63	5,02	219
8'	-36,72	7,64	220
10'	-37,76	4,8	220
12'	-38,11	5,07	219

Tabella 6.9 Risultati prova finale P15, 90V

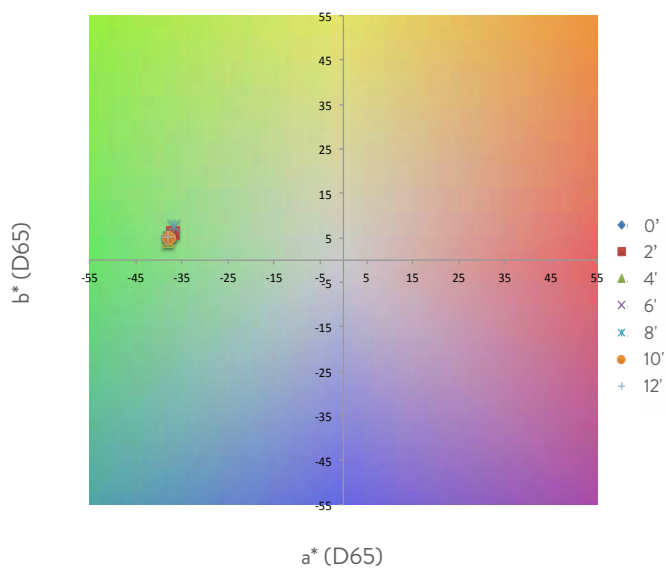


Grafico 6.3 Diagramma cromatico P15, 90V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

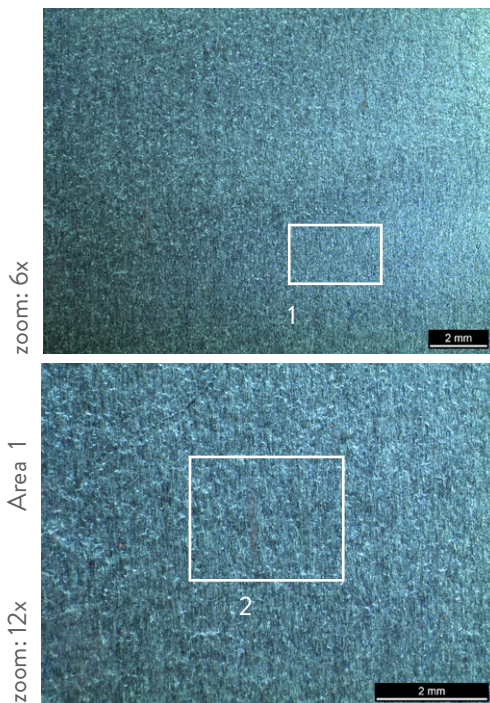


Foto 162 Prova P15, 90V, Stereo 6x
Foto 163 Prova P15, 90V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

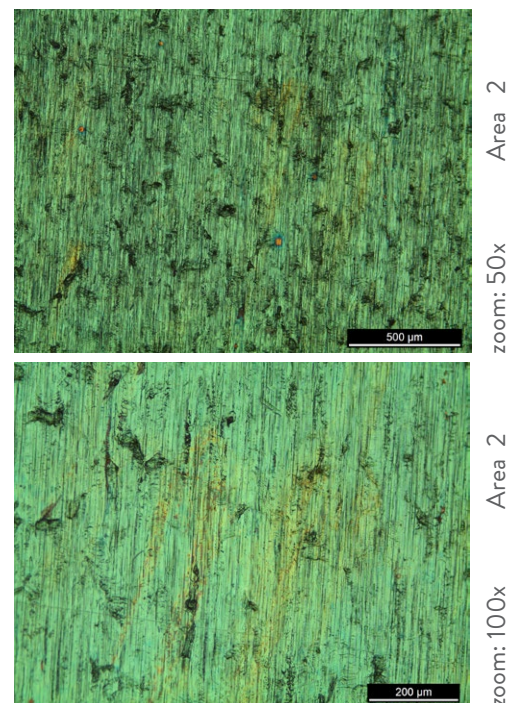


Foto 164 Prova P15, 90V, Ottico 60x, Area 2
Foto 165 Prova P15, 90V, Ottico 60x, Area 2

6.3.2 P16 Niobio, voltaggi funzionali, agente abrasivo C, elettrolita H_2SO_4 (0.5M)

SUDORE SINTETICO



Fig. 6.5 Configurazione campione P16

P16 - 25	Niobio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	10 mA/cm ²
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-1,34	-37,89	74
2'	-2,04	-37,84	74
4'	-1,88	-37,85	74
6'	-1,76	-37,88	74
8'	-2,09	-37,68	74
10'	-2,11	-37,68	74
12'	-2,29	-37,08	74

Tabella 6.10 Risultati prova finale P16, 25V

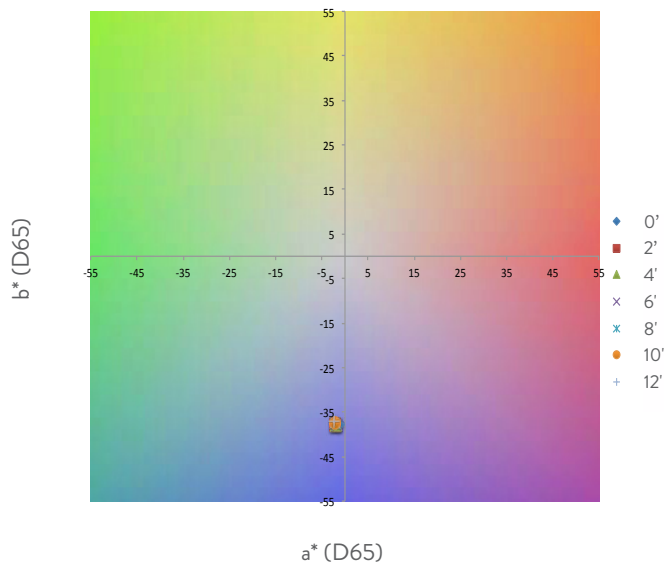


Grafico 6.4 Diagramma cromatico P16, 25V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

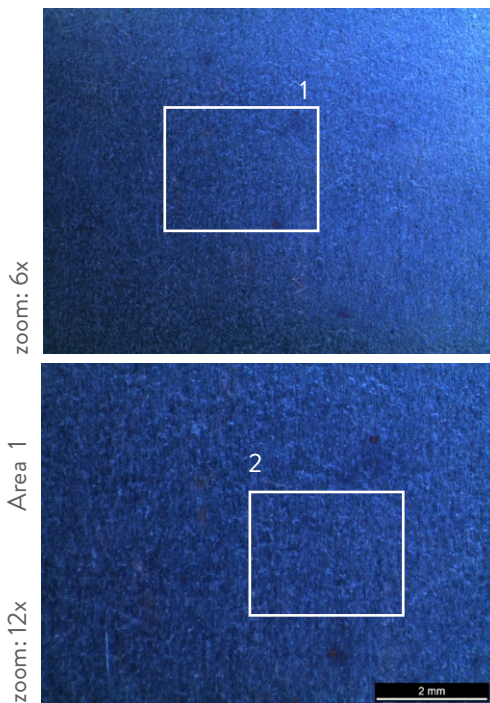


Foto 166 Prova P16, 25V, Stereo 6x
Foto 167 Prova P16, 25V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

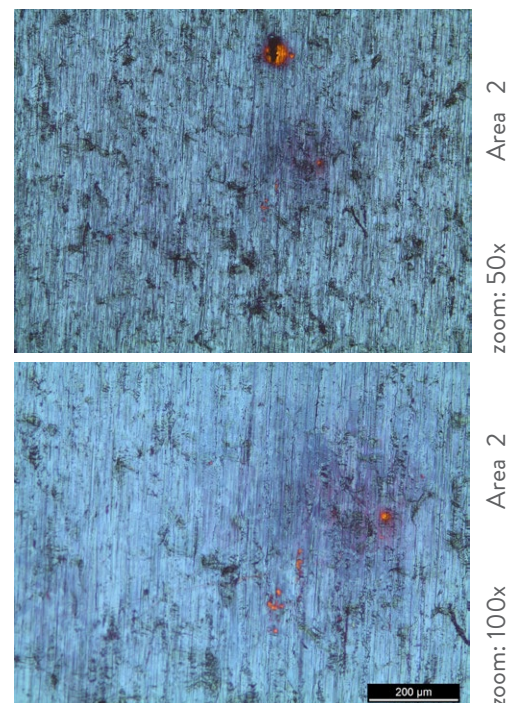


Foto 168 Prova P16, 25V, Ottico 50x, Area 2
Foto 169 Prova P16, 25V, Ottico 100x, Area 2

SUDORE SINTETICO



P16 - 60	Niobio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5M)
Potenziale di cella	60 V
Densità di corrente	10 mA/cm ²
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	10,01	50,87	148
2'	11,74	47,46	148
4'	10,62	49,42	148
6'	10,55	49,67	148
8'	10,04	50,64	148
10'	9,94	50,88	148
12'	9,76	51,07	148

Tabella 6.11 Risultati prova finale P16, 60V

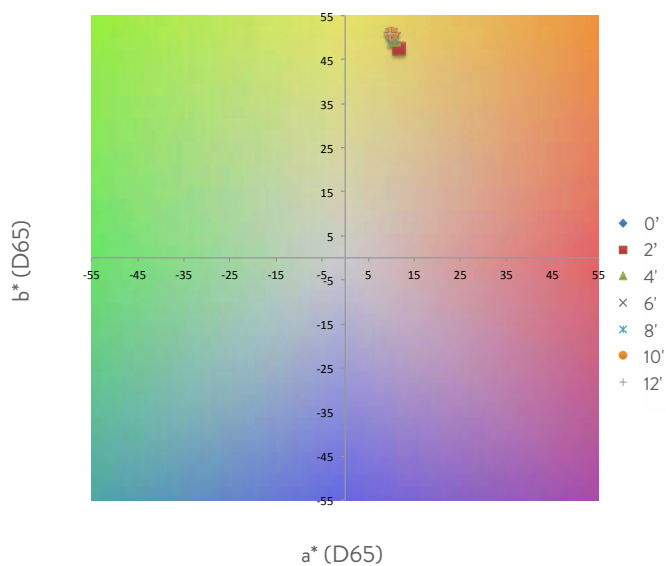


Grafico 6.5 Diagramma cromatico P16, 60V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

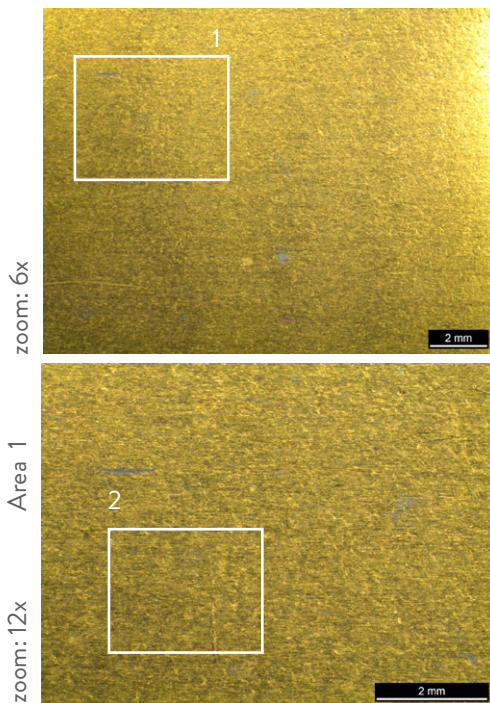


Foto 170 Prova P16, 60V, Stereo 6x
Foto 171 Prova P16, 60V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

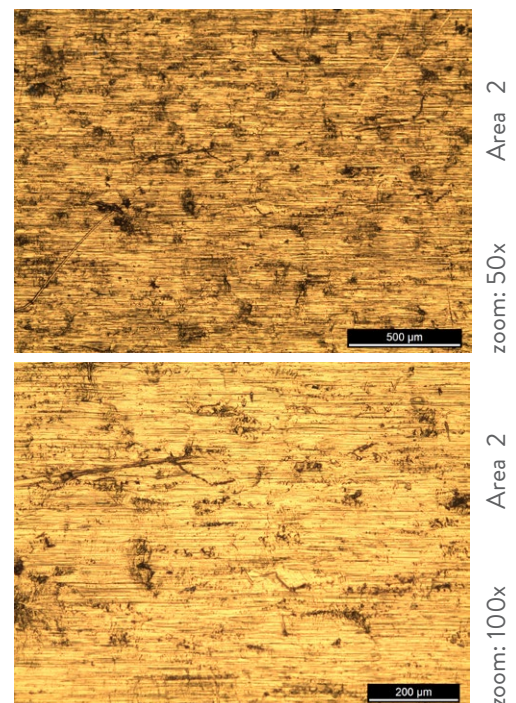


Foto 172 Prova P16, 60V, Ottico 50x, Area 2
Foto 173 Prova P16, 60V, Ottico 100x, Area 2

SUDORE SINTETICO



P16 - 90	Niobio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5M)
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	10 mA/cm ²
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-39,45	5,34	219
2'	-39,48	5,05	219
4'	-39,52	4,66	218
6'	-39,63	4,42	218
8'	-39,31	4,89	219
10'	-39,46	4,78	218
12'	-39,21	5,62	219

Tabella 6.12 Risultati prova finale P16, 90V

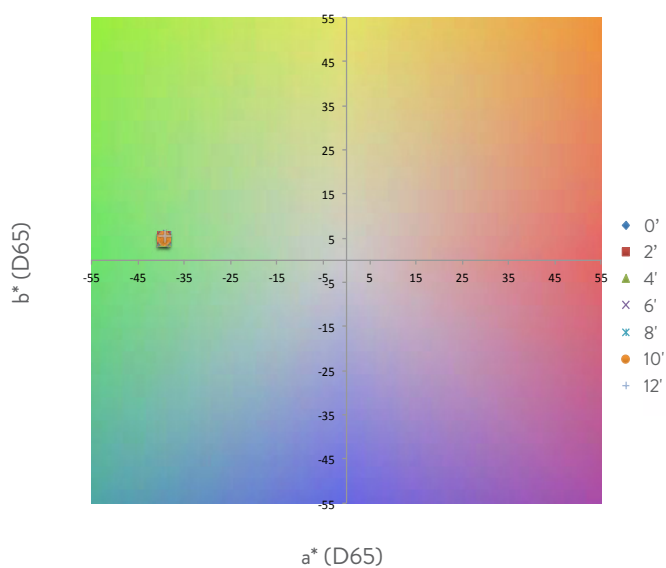


Grafico 6.6 Diagramma cromatico P16, 90V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

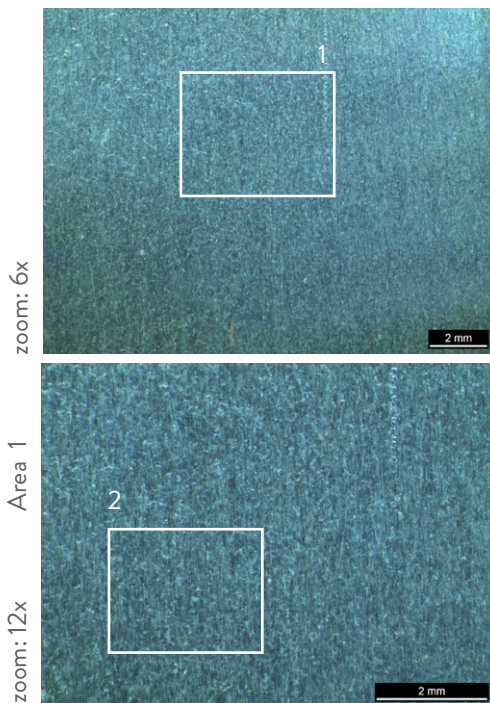


Foto 174 Prova P16, 90V, Stereo 6x
Foto 175 Prova P16, 90V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

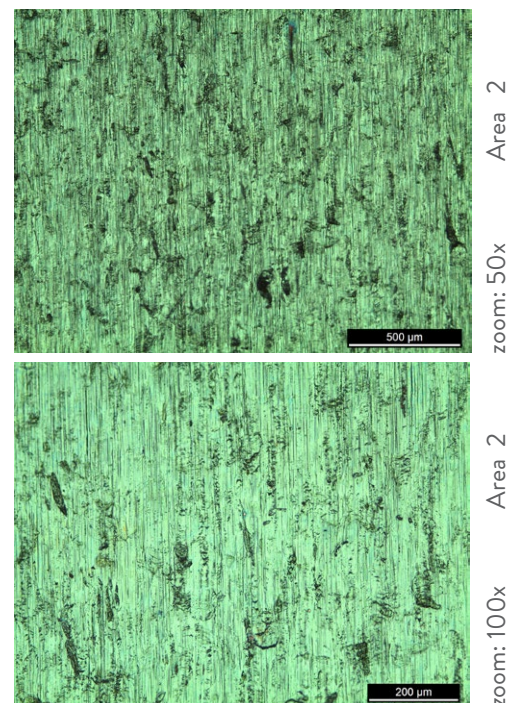
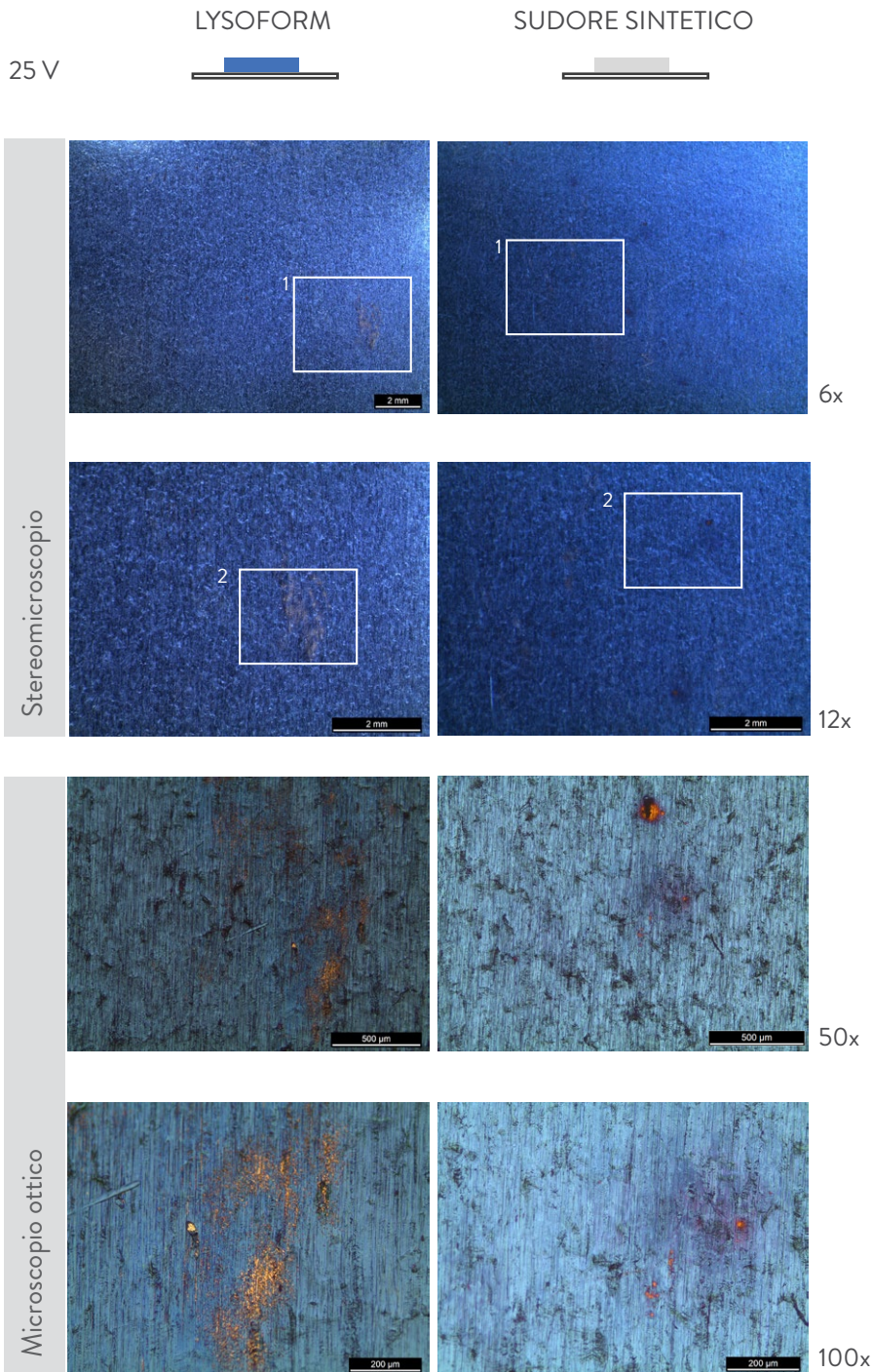


Foto 176 Prova P16, 90V, Ottico 50x, Area 2
Foto 177 Prova P16, 90V, Ottico 100x, Area 2



Come si può osservare dalle micrografie, i test in laboratorio su campioni di Niobio, con voltaggio pari a 25 V, hanno evidenziato una buona resistenza da parte dello strato di ossido superficiale nei confronti dell'azione abrasiva indotta meccanicamente per mezzo del Tool abrasivo rotante e agenti abrasivi, quali Lysoform e sudore sintetico rispetto alle medesime prove effettuate su campioni di Titanio, di grado 2, vedi paragrafo 5.3.

Bisogna però distinguere i risultati ottenuti utilizzando, come agente abrasivo, il detergente Lysoform e sudore sintetico.

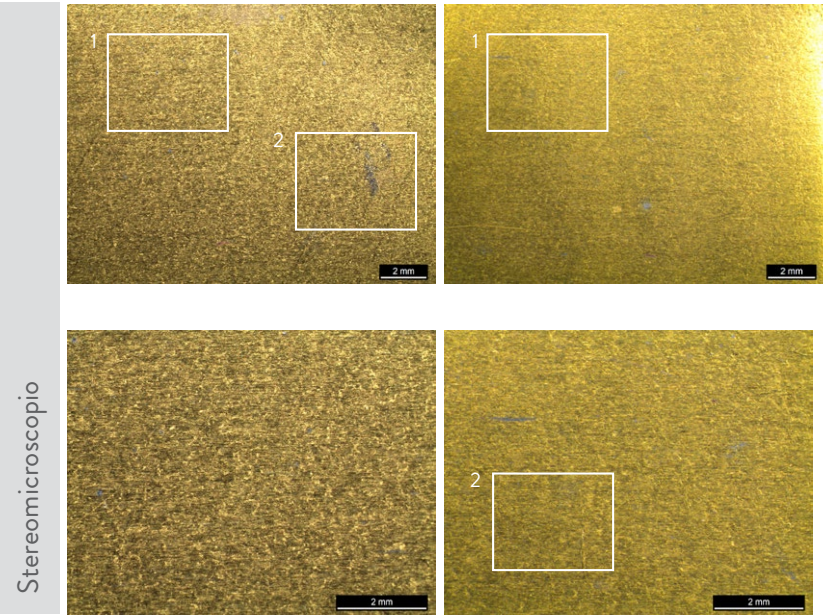
Per il primo tipo di prove si passa da uno spessore iniziale dello strato d'ossido di 74 nm ad uno spessore pari a 72 nm.

Diversamente, nelle prove in sudore sintetico lo spessore dell'ossido superficiale non varia, si mantiene costante con un valore pari a 74 nm.

Ciò è dovuto sicuramente al diverso valore di pH dei singoli agenti, vedi paragrafo 4.1.2:

- pH Lysoform: 3,8
- pH Sudore sintetico: 5,6

Osservando lo spazio colore, non si evidenzia una variazione della tinta, si mantiene costante per valori di $-b^*$, ovvero di blu.

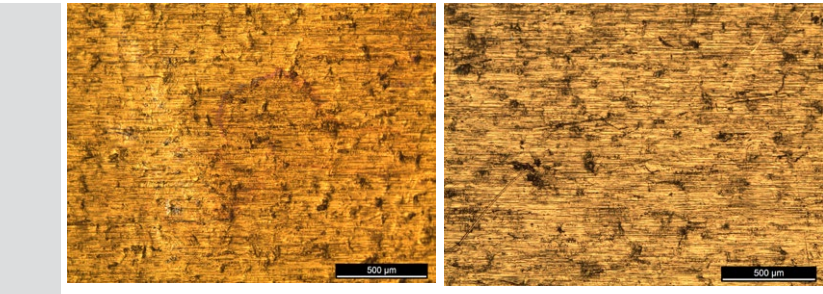


I test in laboratorio su campioni di Niobio, con voltaggio pari a 60V, evidenziano la tendenza da parte del campione di mantenere inalterata la superficie, sia che venga trattato con Lysoform che con sudore sintetico.

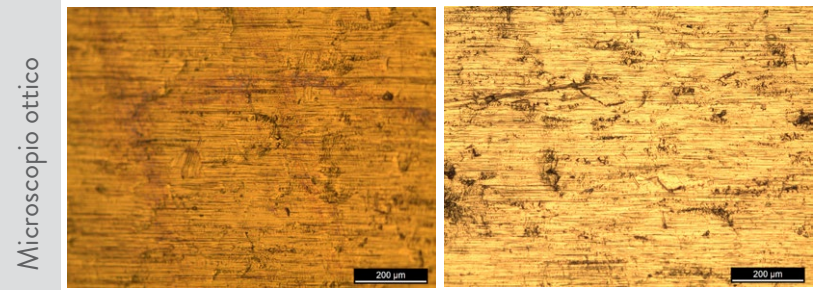
Per il primo infatti, lo spessore dell'ossido, pari a 147 nm rimane costante per tutti e 12' d'usura. Il rettangolo di selezione 2 evidenzia un'imperfezione nel materiale che durante la fase di anodizzazione non ha permesso all'ossido di niobio di svilupparsi.

Lo stesso si verifica per le prove in sudore sintetico, lo spessore dell'ossido non varia e si mantiene costante a 148 nm.

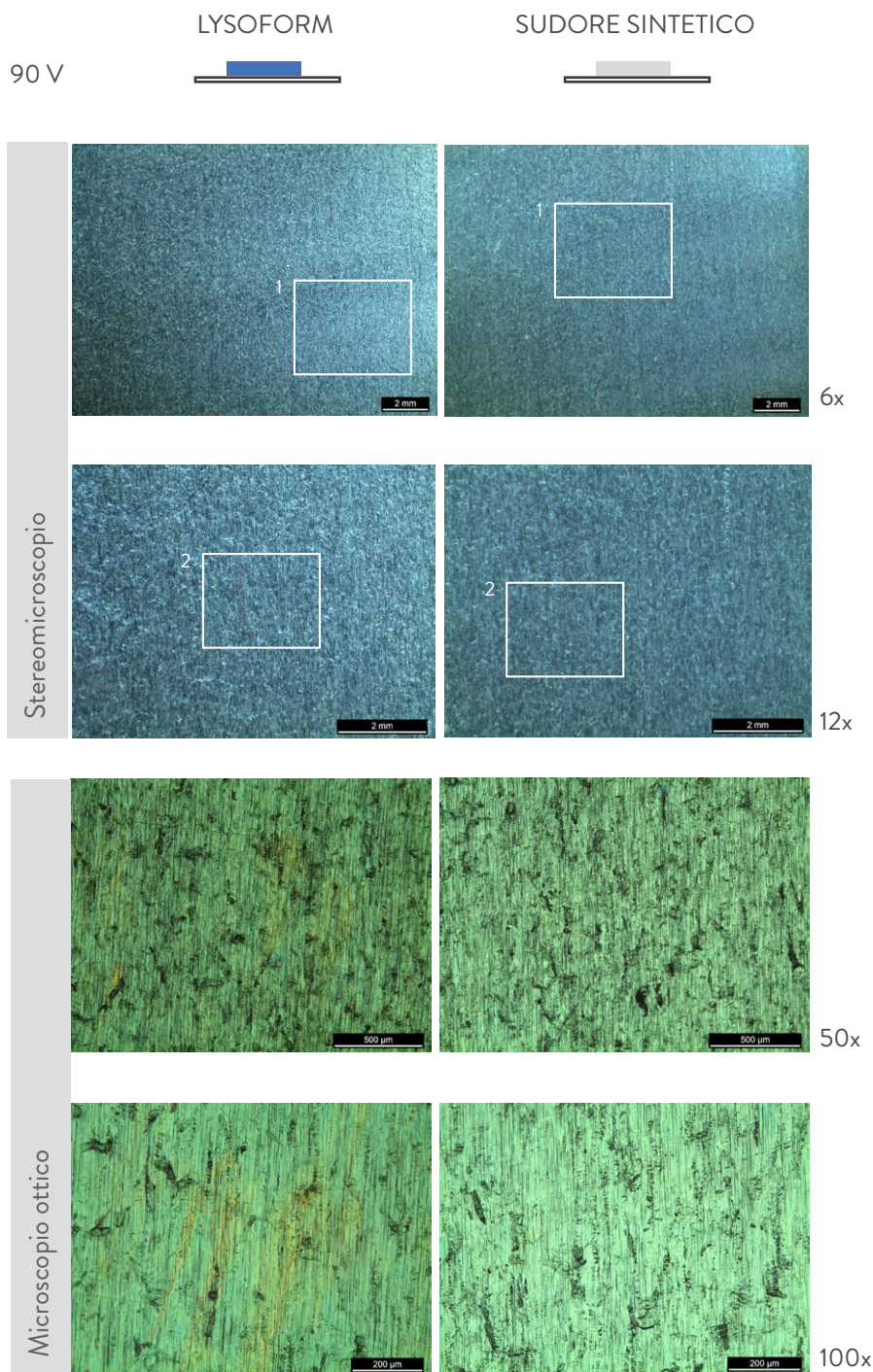
N.B. La variazione di 1 nm tra i due spessori d'ossido viene considerata nulla in quanto si tratta di prove sperimentali e bisogna considerare un margine minimo d'errore.



50x



100x



I test in laboratorio su campioni di Niobio, con voltaggio pari a 90V, evidenziano la tendenza da parte del campione di mantenere inalterata la superficie.

Per il primo infatti, lo spessore dell'ossido, pari a 219 nm rimane costante per tutti e 12' d'usura.

Lo stesso si verifica per le prove in sudore sintetico, lo spessore dell'ossido non varia e si mantiene costante a 219 nm.

N.B. La variazione di 1 nm tra le ogni singolo ciclo di prove viene considerata nulla in quanto si tratta di prove sperimentali e bisogna considerare un margine minimo d'errore.

Osservando lo spazio colore, emerge che la tinta si mantiene costante per valori di $-a^*$, ovvero verso il verde.

6.3.3 P17 Tantalio, voltaggi funzionali, agente abrasivo B, elettrolita H_2SO_4 (0.5M)

LYSOFORM



Fig. 6.6 Configurazione campione P17

P17 - 25	Tantalio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	10 mA/cm ²
Tipo di abrasivo	Lysoform(B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	17,56	-0,23	53
2'	19,16	-2,7	53
4'	18,98	-5,75	53
6'	20,86	-4,38	53
8'	17,12	-9,46	56
10'	17,26	-6,52	56
12'	17,28	-5	55

N.B. Le aree d'usura sono estese, pertanto le misurazioni risultano essere difficoltose.

Tabella 6.13 Risultati prova finale P17, 25V

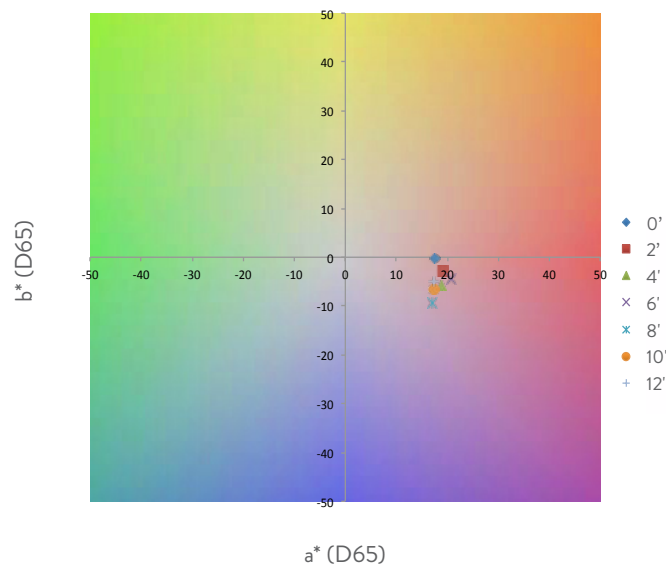


Grafico 6.7 Diagramma cromatico P17, 25V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

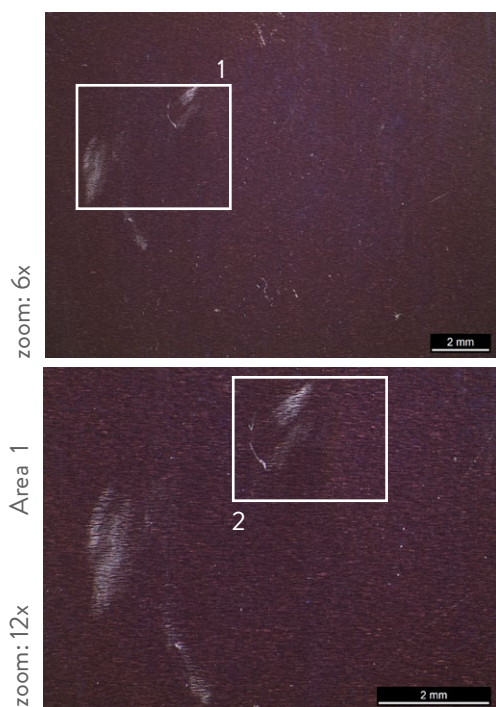


Foto 178 Prova P17, 25V, Stereo 6x
Foto 179 Prova P17, 25V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

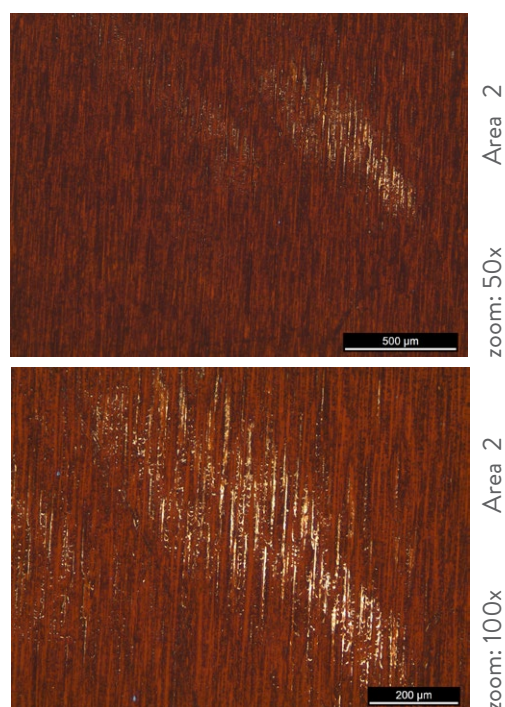


Foto 180 Prova P17, 25V, Ottico 50x, Area 2
Foto 181 Prova P17, 25V, Ottico 100x, Area 2

LYSOFORM



P18- 60	Tantalo
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0,5M)
Potenziale di cella	60 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform(B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-1,32	-1,79	N/A
2'	-1,4	-1,84	N/A
4'	-1,03	1,24	N/A
6'	-1,38	-0,7	N/A
8'	-1,39	-0,4	N/A
10'	-1,18	0,74	N/A
12'	-1,1	1,17	N/A

N.B. Non si è verificata l'ossidazione

Tabella 6.14 Risultati prova finale P17, 60V

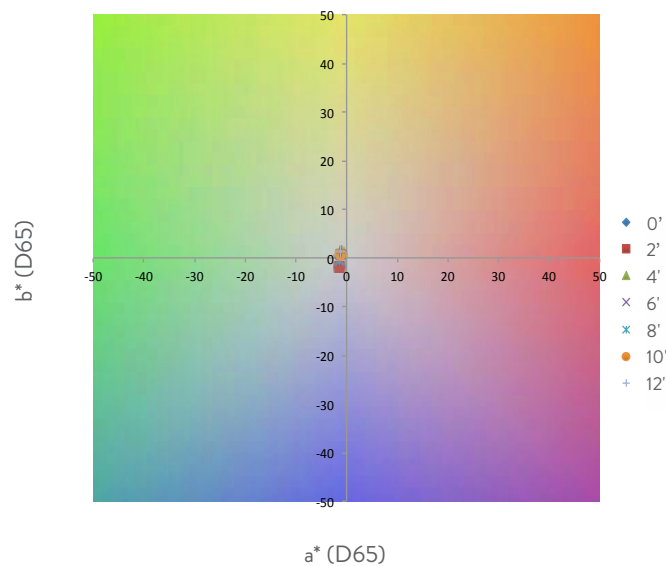


Grafico 6.8 Diagramma cromatico P17, 60V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

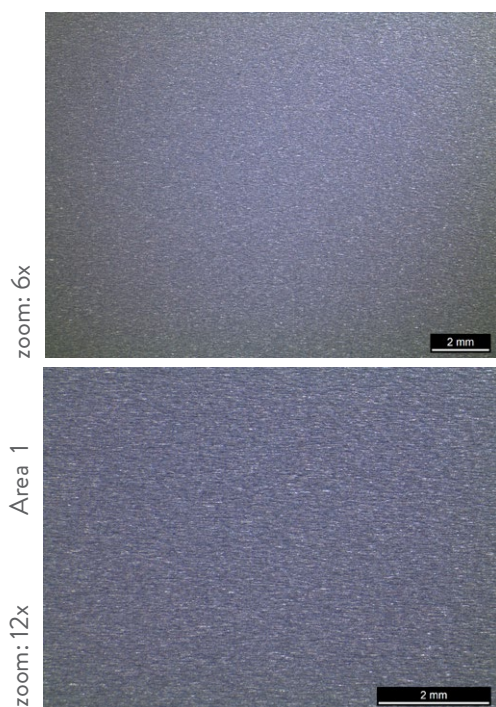


Foto 182 Prova P17, 60V, Stereo 6x
Foto 183 Prova P17, 60V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

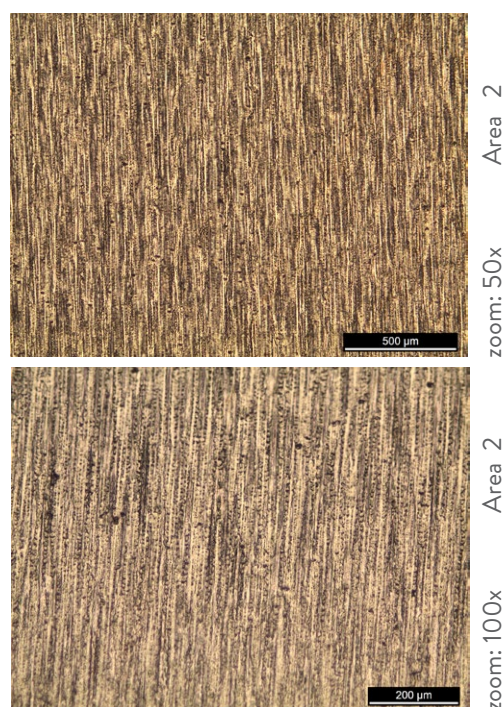


Foto 184 Prova P17, 60V, Ottico 50x, Area 2
Foto 185 Prova P17, 60V, Ottico 100x, Area 2

LYSOFORM



P17 - 90	Tantalo
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0,5M)
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform(B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	18,5	46,9	149
2'	18,86	44,85	149
4'	19,02	47,35	149
6'	18,24	48,46	149
8'	18,48	48,32	149
10'	19,07	46,48	149
12'	19,66	44,86	149

Tabella 6.15 Risultati prova finale P17, 90V

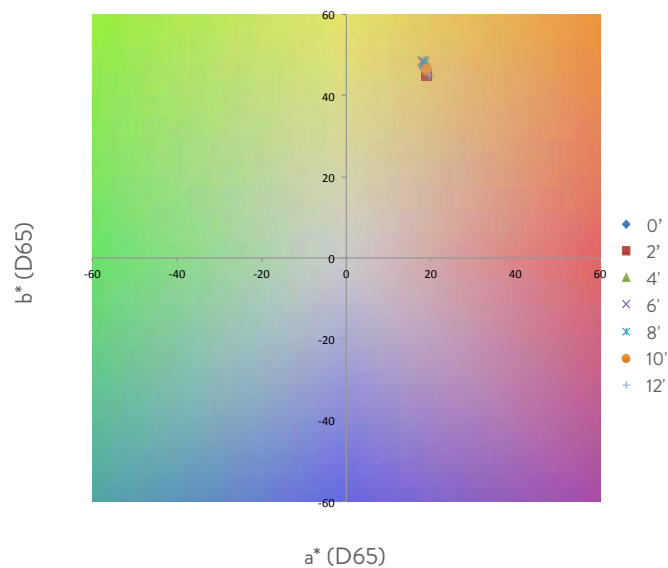


Grafico 6.9 Diagramma cromatico P17, 90V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

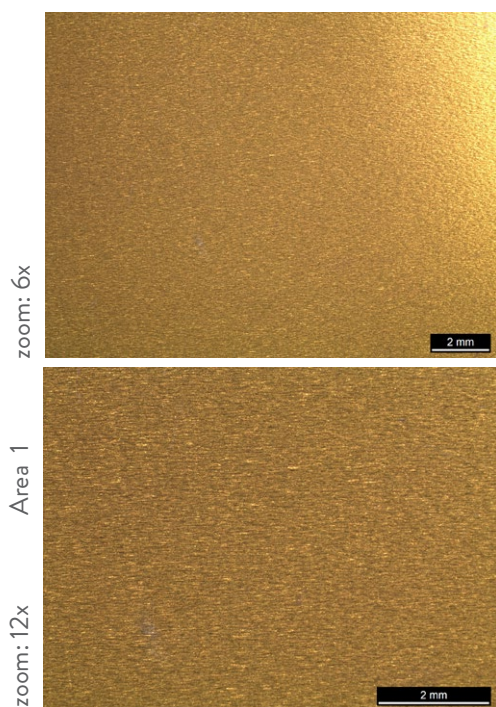


Foto 186 Prova P17, 90V, Stereo 6x
Foto 187 Prova P17, 90V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

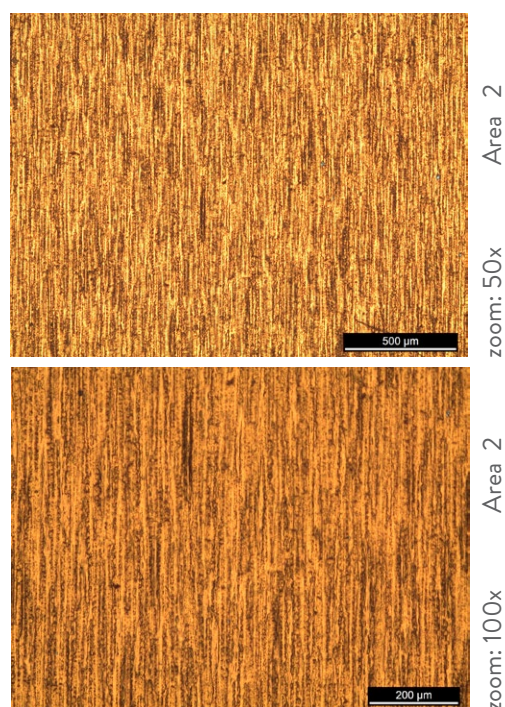


Foto 188 Prova P17, 90V, Ottico 50x, Area 2
Foto 189 Prova P17, 90V, Ottico 100x, Area 2

6.3.4 P18 Tantalio, voltaggi funzionali, agente abrasivo C, elettrolita H_2SO_4 (0.5M)

SUDORE SINTETICO



Fig. 6.7 Configurazione campione P18

P18 - 25	Tantalio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	17,11	-0,08	53
2'	19,34	0,1	53
4'	19,31	0,7	53
6'	19,04	0,15	53
8'	19,55	-1,07	53
10'	18,67	-1,96	53
12'	19,16	-0,17	53

Tabella 6.16 Risultati prova finale P18, 25V

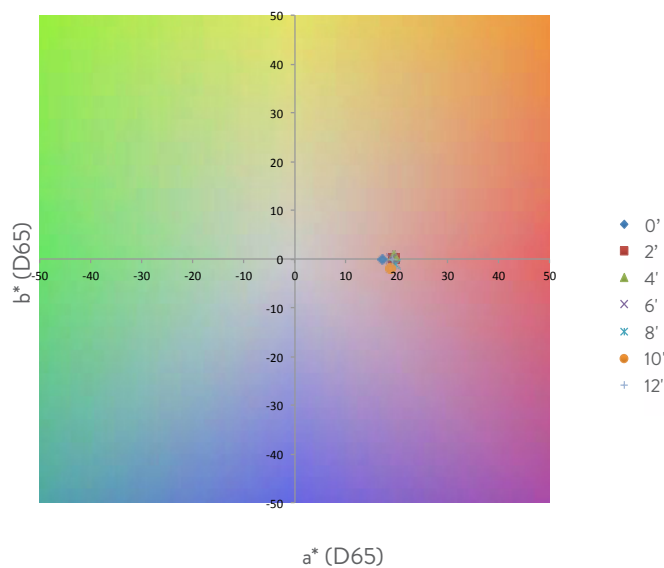


Grafico 6.10 Diagramma cromatico P18, 25V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

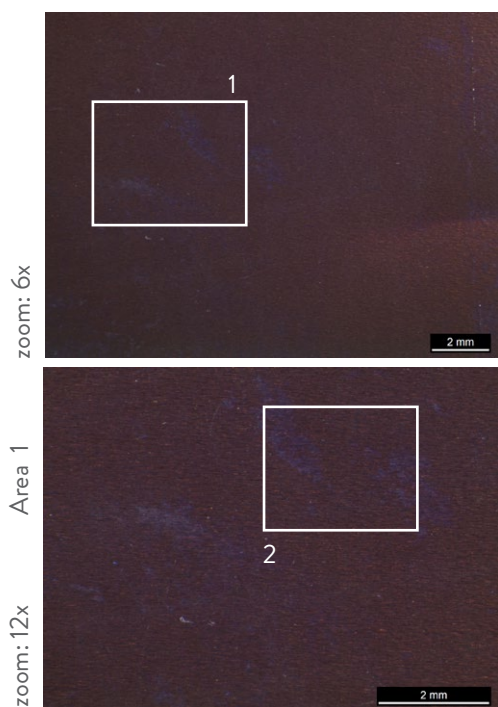


Foto 190 Prova P18, 25V, Stereo 6x
Foto 191 Prova P18, 25V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

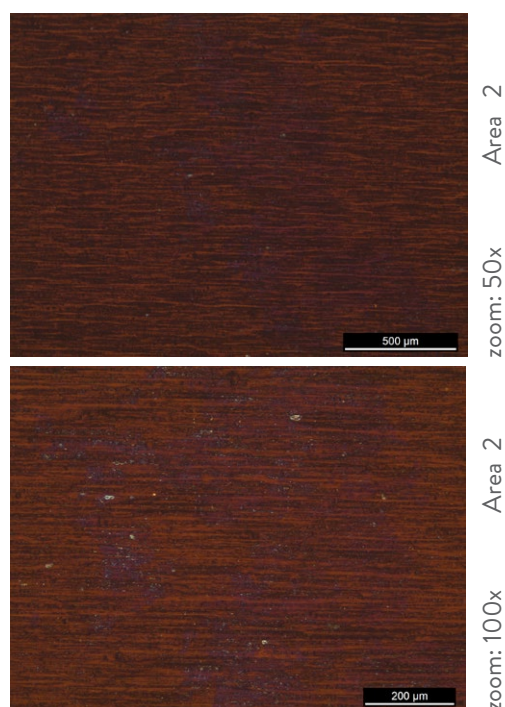


Foto 192 Prova P18, 25V, Ottico 50x, Area 2
Foto 193 Prova P18, 25V, Ottico 100x, Area 2

SUDORE SINTETICO



P18 - 90	Tantalo
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0,5M)
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	17,9	48,12	148
2'	18,52	46,94	148
4'	18,12	48,4	148
6'	17,84	49,39	148
8'	17,86	49,24	148
10'	18,12	48,53	148
12'	17,86	49,04	148

Tabella 6.17 Risultati prova finale P18, 90V

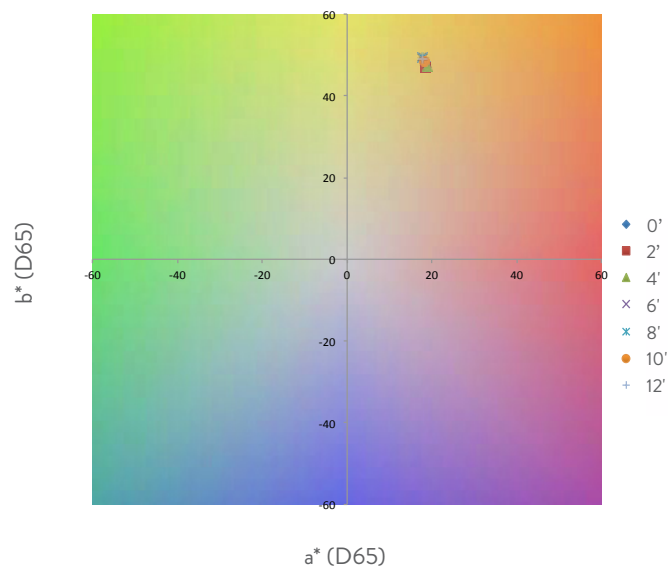


Grafico 6.11 Diagramma cromatico P18, 90V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

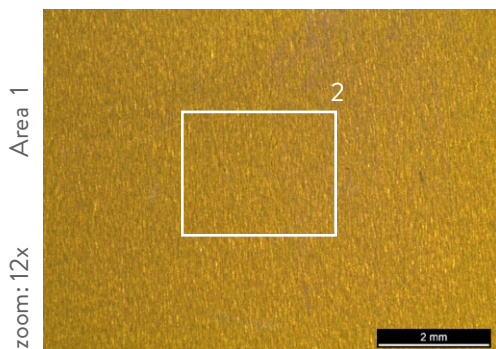
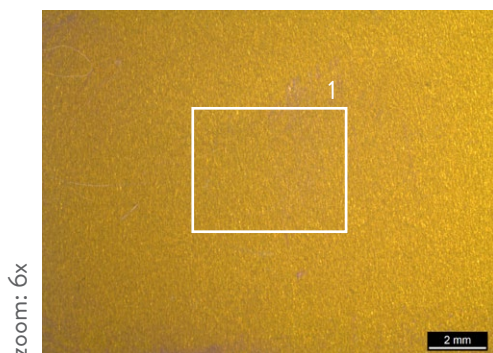


Foto 194 Prova P18, 90V, Stereo 6x
Foto 195 Prova P18, 90V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

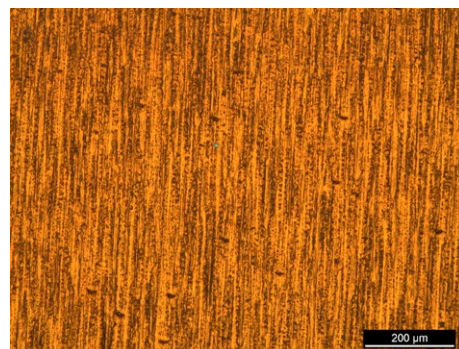
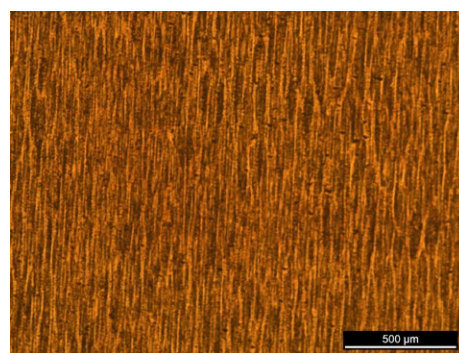
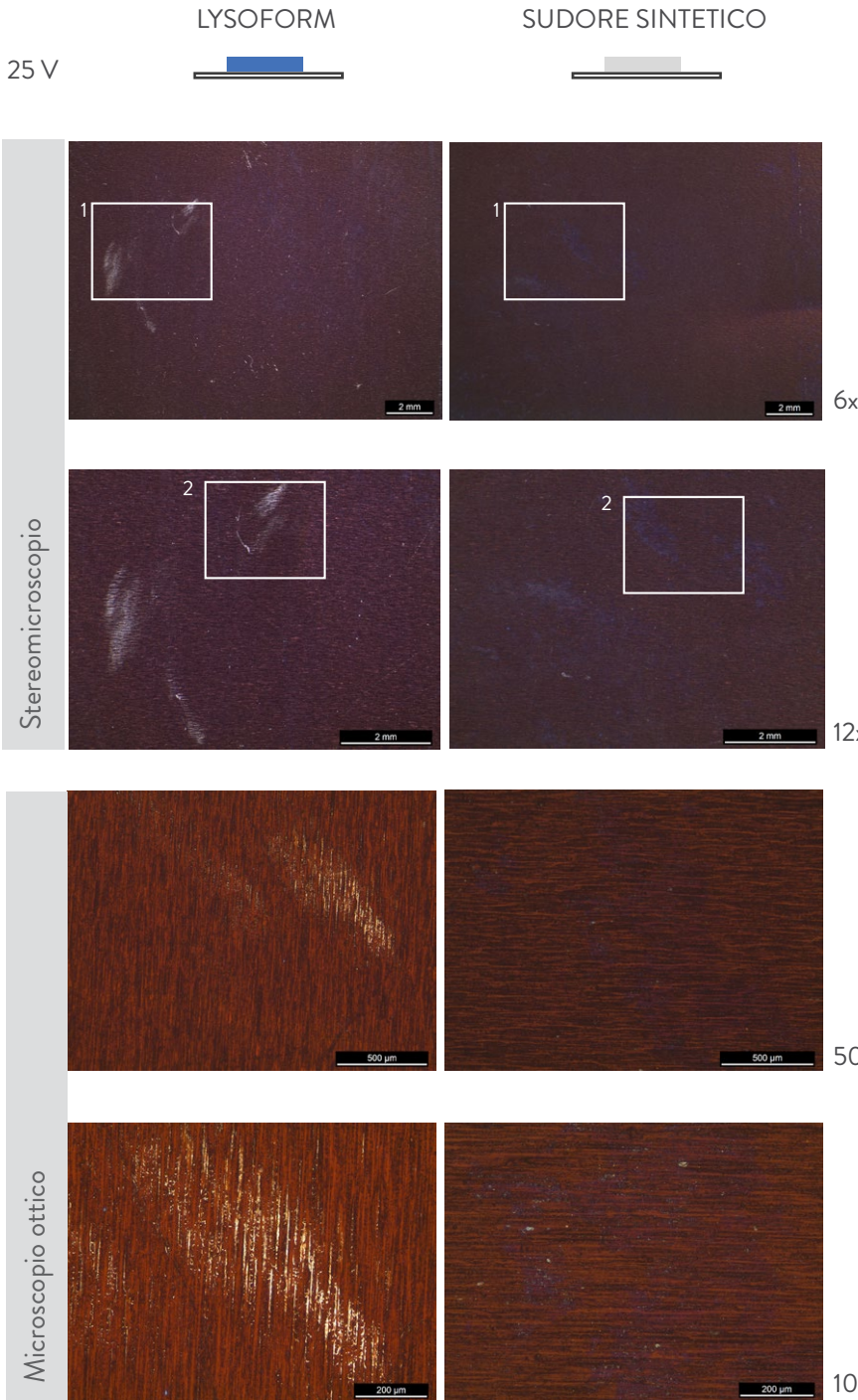


Foto 196 Prova P18, 90V, Ottico 50x, Area 2
Foto 197 Prova P18, 90V, Ottico 100x, Area 2



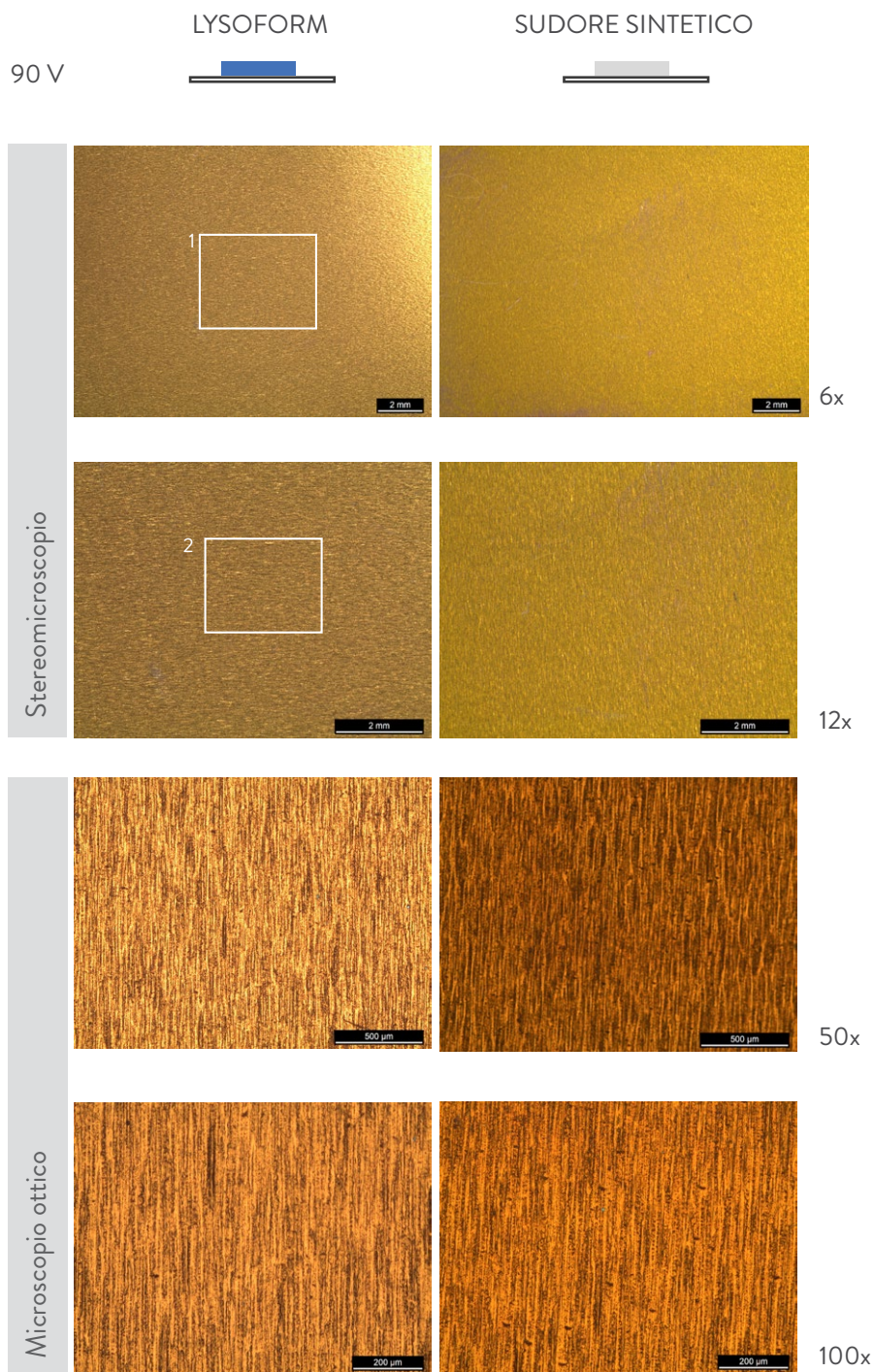
Come si può osservare dalle micrografie allo Stereomicroscopio e al Microscopio ottico, i test in laboratorio su campioni di Tantalio, con voltaggio pari a 25 V, hanno evidenziato una variazione dello strato di ossido in seguito all'azione abrasiva indotta per mezzo del Tool abrasivo rotante e lysoform. Diversamente si hanno dei risultati migliori per campioni di Tantalio a 25V soggetti ad usura in sudore sintetico e Tool abrasivo rotante.

Per il primo ciclo di prove infatti è ben visibile ad occhio nudo l'asportazione di ossido. Dalle curve di riflettanza, i dati in merito allo spessore non risultano essere attendibili a causa dell'estensione. Osservando lo spazio colore si evidenzia una tendenza della tinta verso valori $-b^*$, ovvero verso il blu.

Diversamente, nelle prove in sudore sintetico lo spessore dell'ossido superficiale rimane costante a 53 nm.

Inoltre è necessario effettuare una considerazione in merito alle differenti colorazioni che assume un campione di Tantalio anodizzato a 25V con i medesimi parametri di un'altro in Niobio.

Prendendo i valori di a^* e b^* pre-usura avremo per il Tantalio, una tinta che assume valori di $+a^*$, ovvero di rosso, mentre per il Niobio, la tinta assume valori pari a $-b^*$, ovvero di blu. Gli spessori dello strato d'ossido cambia, per il Niobio è pari a 73 nm, mentre per il Tantalio a 54 nm.



I test in laboratorio su campioni di Tantalio, con voltaggio pari a 90V evidenziano la tendenza da parte del campione di mantenere inalterata la superficie.

Per il primo infatti trattato con Lysoform, lo spessore dell'ossido, pari a 149 nm rimane costante per tutti e 12' d'usura.

Lo stesso si verifica per le prove in sudore sintetico, lo spessore dell'ossido non varia e si mantiene costante a 148 nm.

N.B. La variazione di 1 nm tra le ogni singolo ciclo di prove viene considerata nulla in quanto si tratta di prove sperimentali e bisogna considerare un margine minimo d'errore.

Le differenti colorazioni che assume un campione di Tantalio anodizzato a 90V con i medesimi parametri di un'altrin Niobio, evidenziano differenti spessori caratteristici.

Anche per il campione a 90 V, le colorazioni assunte dal Tantalio seguono una scala cromatica differente, infatti, dai valori di a^* e b^* avremo per il Tantalio, assume una tinta che dal giallo tende verso il rosso, $+a^*$, ovvero di rosso, mentre per il Niobio, la tinta assume valori pari a $-a^*$, ovvero di verde. Gli spessori dello strato d'ossido cambia, per il Niobio è pari a 219 nm, mentre per il Tantalio 149 nm.

6.3.5 P19 Zirconio, voltaggi funzionali, agente abrasivo B, elettrolita H_2SO_4 (0.5M)

LYSOFORM



Fig. 6.8 Configurazione campione P19

P19 - 25	Zirconio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	3,18	-13,27	70
2'	2,55	-13,41	71
4'	1,91	-14,24	70
6'	1,73	-13,8	68
8'	1	-12,61	68
10'	0,77	-15,56	68
12'	1,65	-12,64	68

Tabella 6.18 Risultati prova finale P19, 25V

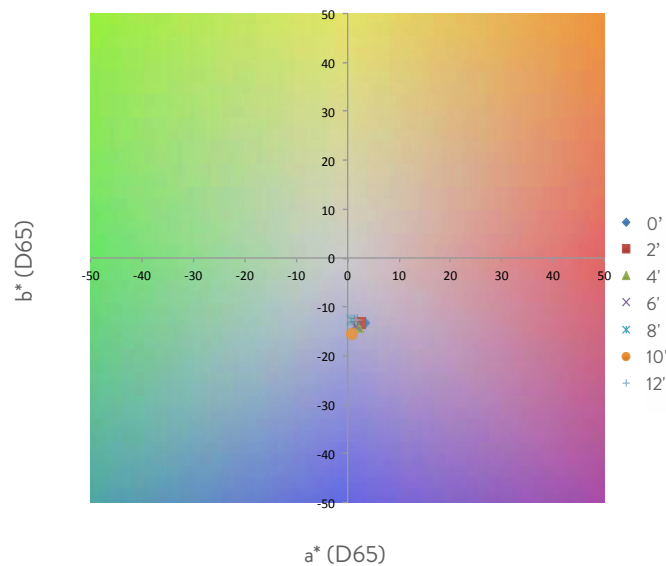


Grafico 6.12 Diagramma cromatico P19, 25V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

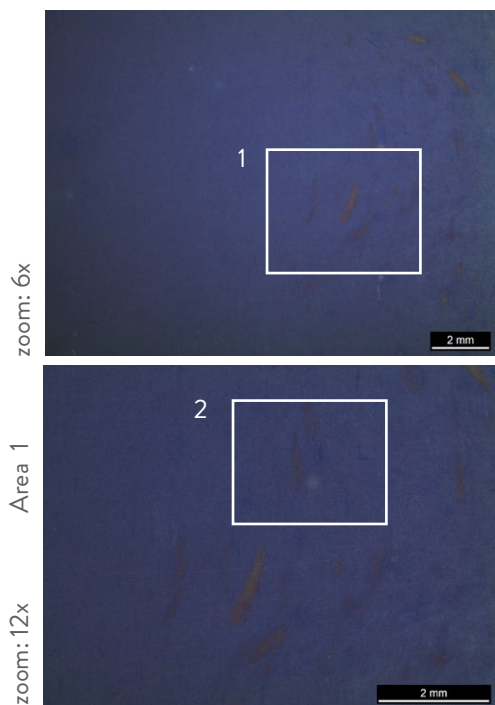


Foto 198 Prova P19, 25V, Stereo 6x
Foto 199 Prova P19, 25V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

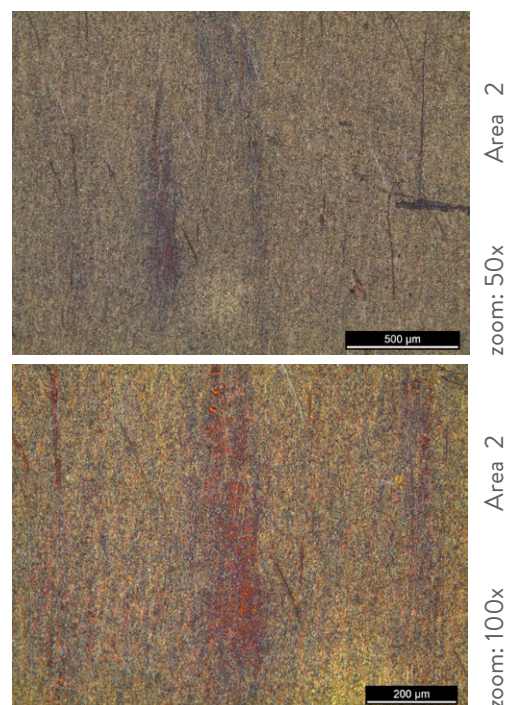


Foto 200 Prova P19, 25V, Ottico 50x, Area 2
Foto 201 Prova P19, 25V, Ottico 100x, Area 2

LYSOFORM



P19 - 60	Zirconio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0,5M)
Potenziale di cella	60V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	1,44	16,48	129
2'	2,06	15,97	129
4'	2,25	15,88	129
6'	2,61	15,31	129
8'	2,74	14,96	130
10'	2,56	15,59	130
12'	2,66	15,59	130

Tabella 6.19 Risultati prova finale P19, 60V

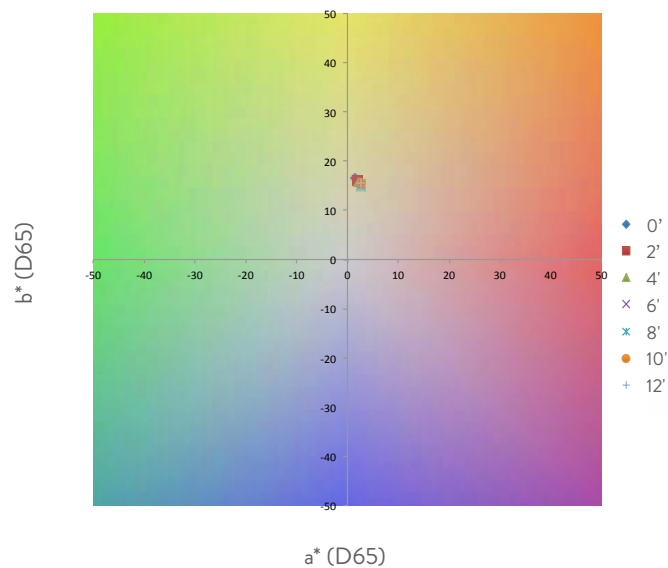


Grafico 6.13 Diagramma cromatico P19, 60V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

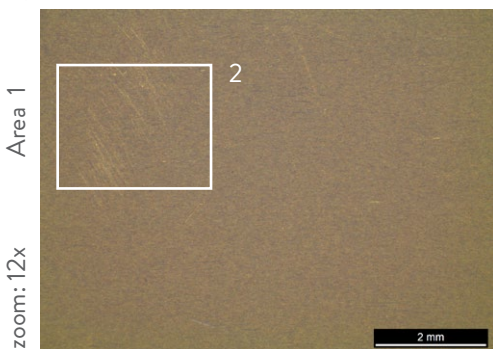
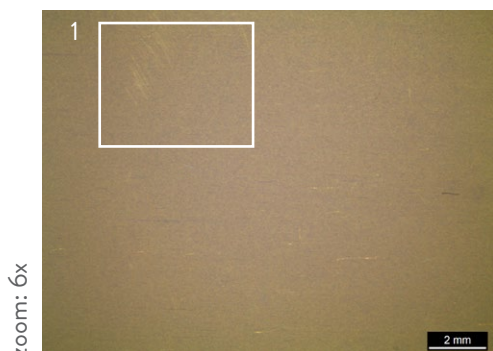


Foto 202 Prova P19, 60V, Stereo 6x
Foto 203 Prova P19, 60V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

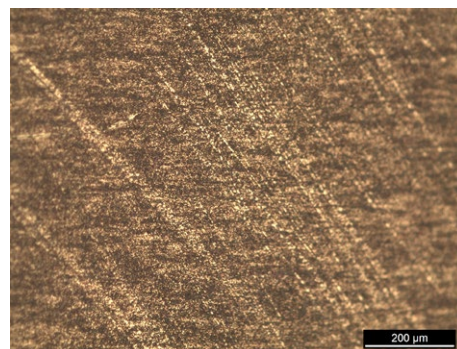
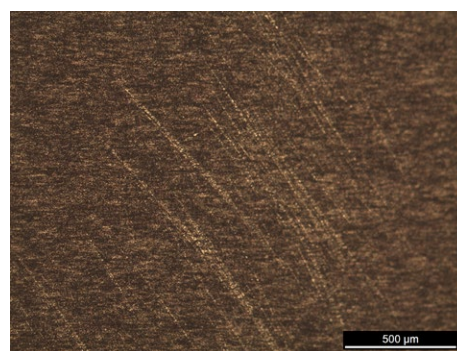


Foto 204 Prova P19, 60V, Ottico 50x, Area 2
Foto 205 Prova P19, 60V, Ottico 100x, Area 2

LYSOFORM



P19 - 90	Zirconio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0,5M)
Potenziale di cella	90V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Lysoform (B)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-2,07	-2,92	203
2'	-2,23	1,11	200
4'	-3,65	0,38	200
6'	-4,3	0	201
8'	-3,66	0,38	201
10'	-3,98	0,47	201
12'	-3,93	0,56	201

Tabella 6.20 Risultati prova finale P19, 90V

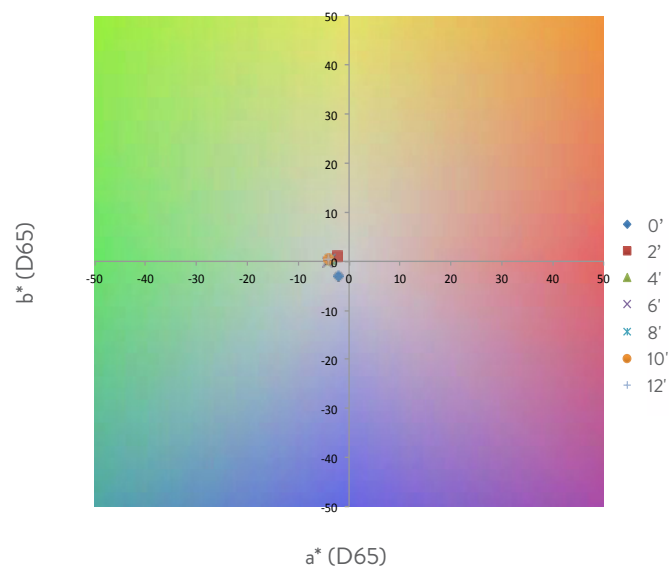


Grafico 6.14 Diagramma cromatico P19, 90V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

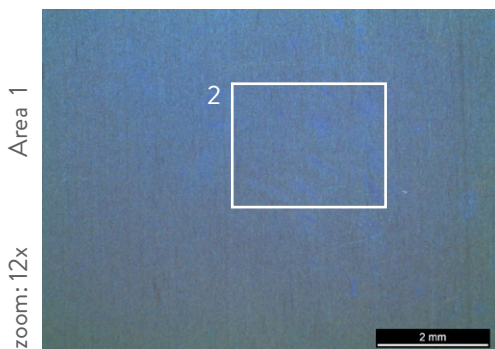
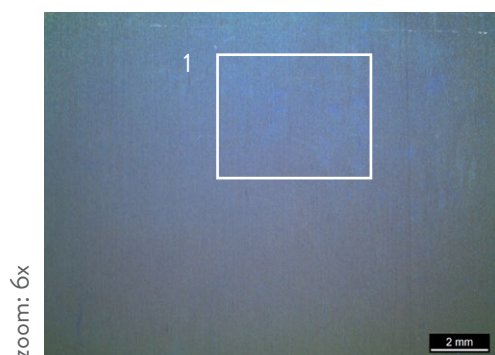


Foto 206 Prova P19, 90V, Stereo 6x
Foto 207 Prova P19, 90V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

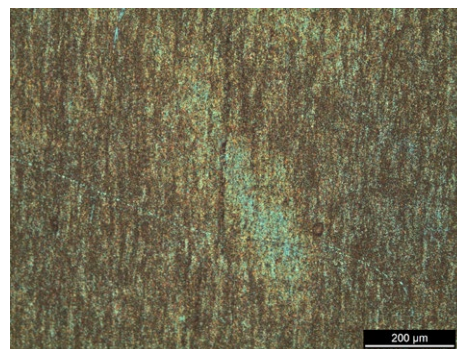
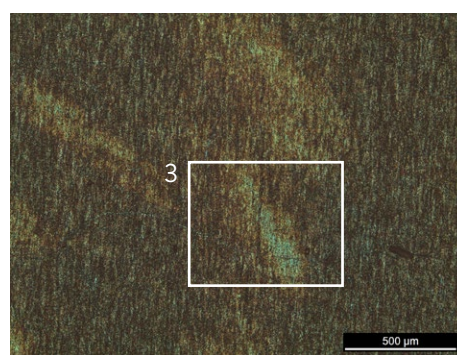


Foto 208 Prova P19, 90V, Ottico 50x, Area 2
Foto 209 Prova P19, 90V, Ottico 100x, Area 2

6.3.6 P20 Zirconio, voltaggi funzionali, agente abrasivo C, elettrolita $H_2SO_4 (0.5M)$

SUDORE SINTETICO



Fig. 6.9 Configurazione campione P20

P20 - 25	Zirconio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	$H_2SO_4 (0.5M)$
Potenziale di cella	25V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	1,86	-14,99	69
2'	1,42	-16,87	70
4'	1,44	-17,24	70
6'	0,83	-16,91	70
8'	0,62	-16,78	70
10'	0,83	-16,29	70
12'	0,28	-16,74	70

N.B. I valori sono stati rilevati nella zona meno usurata a causa della superficie non omogenea

Tabella 6.21 Risultati prova finale P20, 25V

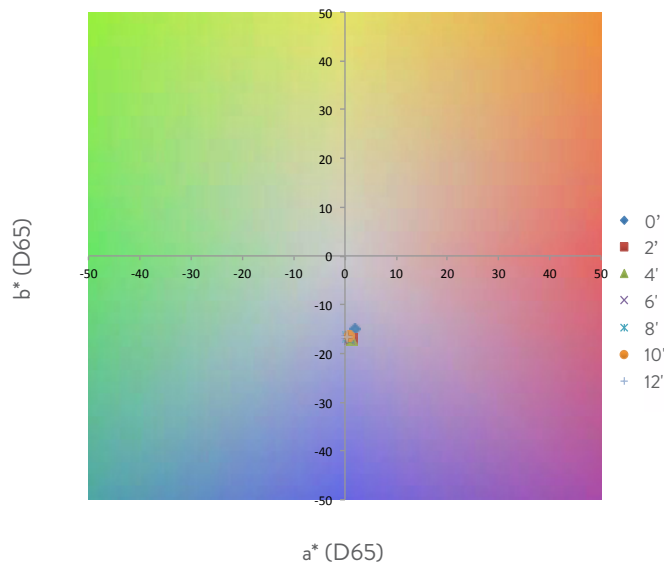


Grafico 6.15 Diagramma cromatico P20, 25V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

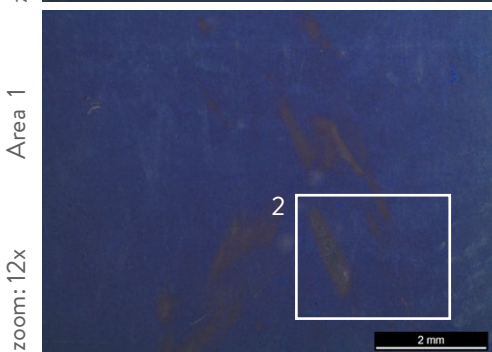
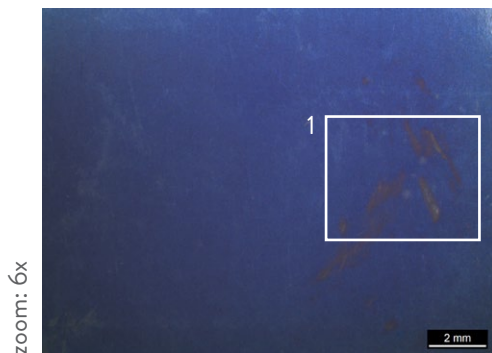


Foto 210 Prova P20, 25V, Stereo 6x
Foto 211 Prova P20, 25V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

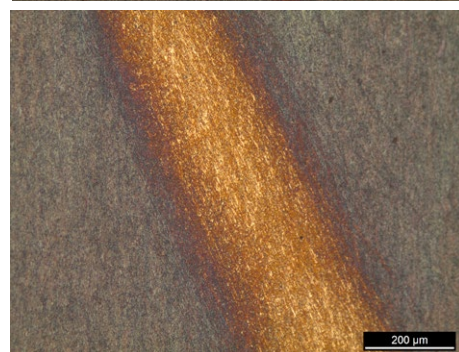
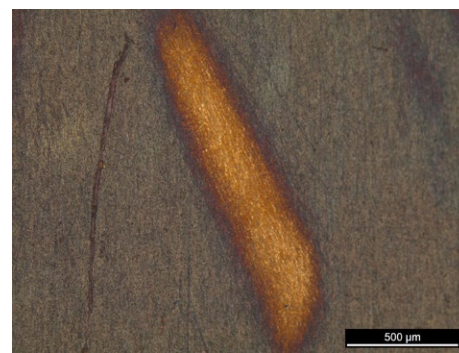


Foto 212 Prova P20, 25V, Ottico 50x, Area 2
Foto 213 Prova P20, 25V, Ottico 100x, Area 2

SUDORE SINTETICO



P20 - 60	Zirconio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0,5M)
Potenziale di cella	60V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	2,02	13,9	130
2'	2,23	14,06	130
4'	2,3	13,77	129
6'	2,35	14,14	129
8'	2,37	14,51	129
10'	2,47	13,64	129
12'	2,47	14,25	129

Tabella 6.22 Risultati prova finale P20, 60V

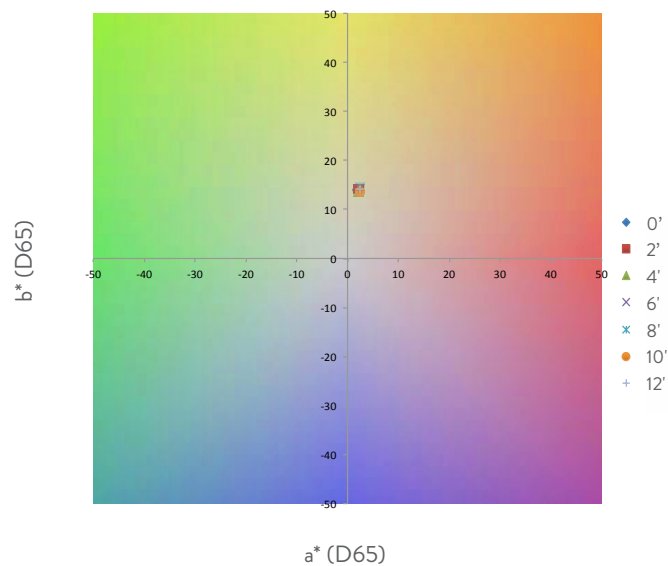


Grafico 6.16 Diagramma cromatico P20, 60V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

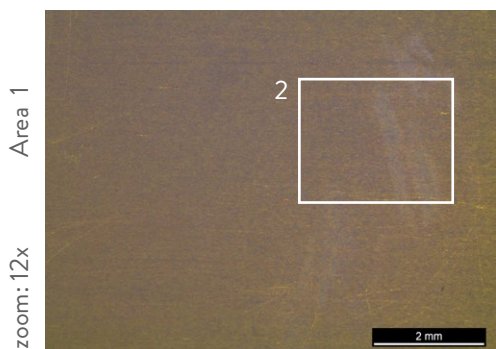
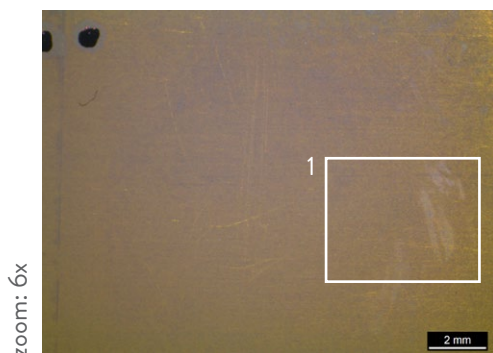


Foto 214 Prova P20, 60V, Stereo 6x
Foto 215 Prova P20, 60V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

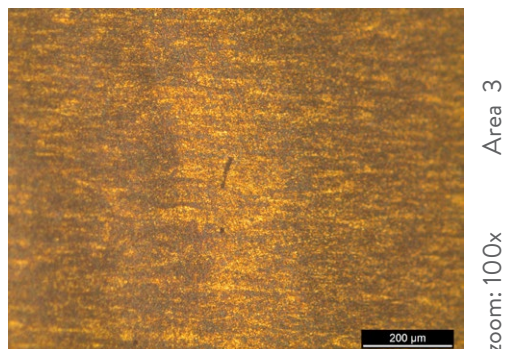
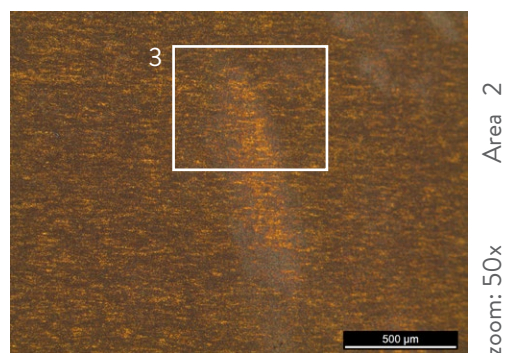


Foto 216 Prova P20, 60V, Ottico 50x, Area 2
Foto 217 Prova P20, 60V, Ottico 100x, Area 2

SUDORE SINTETICO



P20 - 90	Zirconio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0,5M)
Potenziale di cella	60V
Densità di corrente	80 mA
Tipo di abrasivo	Sudore sintetico (C)

Cicli	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-3,39	0,04	N/A
2'	-3,46	-0,03	N/A
4'	-3,8	0,23	N/A
6'	-3,87	0,36	N/A
8'	-3,83	0,44	N/A
10'	-3,46	0,62	N/A
12'	-3,56	0,9	N/A

N.B. Non è stato possibile calcolare il valore dello spessore dell'ossido a causa della superficie non omogenea. Risulta evidente, dal Grafico 6.17 che la tinta tende verso il centro acromatico .

Tabella 6.23 Risultati prova finale P20, 90V

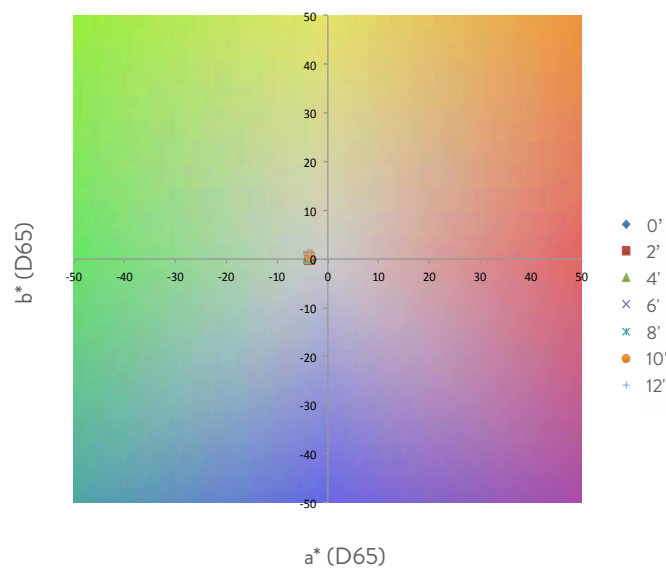


Grafico 6.17 Diagramma cromatico P20, 90V

Stereomicroscopio

Regolazione esposizione	
Esposizione	106,9 ms
Guadagno	1.0 x
Saturazione	1.25
Gamma	0.89

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Stereo 6x, 12x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	2 mm

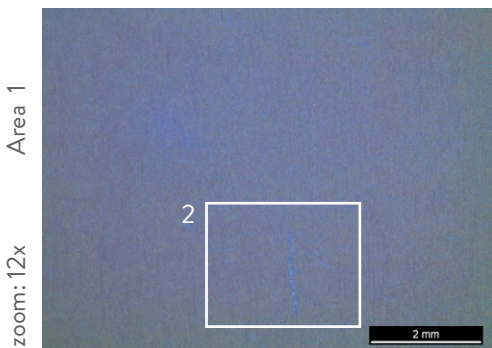
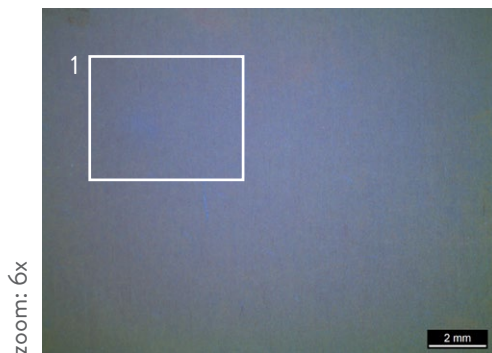


Foto 218 Prova P20, 90V, Stereo 6x
Foto 219 Prova P20, 90V, Stereo 12x

Microscopio ottico

Regolazione esposizione	
Esposizione	80 ms
Guadagno	1.2 x
Saturazione	2.30
Gamma	0.55

Impostazione di calibrazione	
Tipo	Calcolata
Configurazione	Ottico 50x, 100x
Lunghezza effettiva della linea calcolata	0.5 mm, 0.2 mm

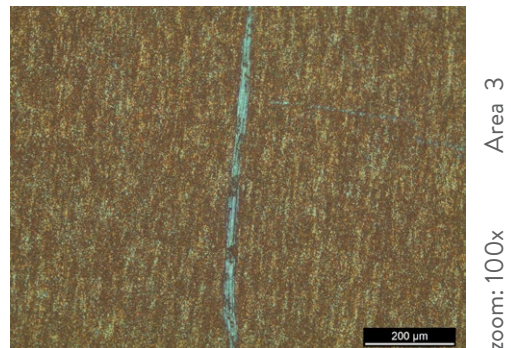
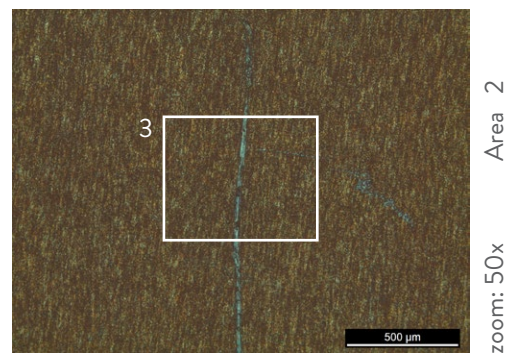
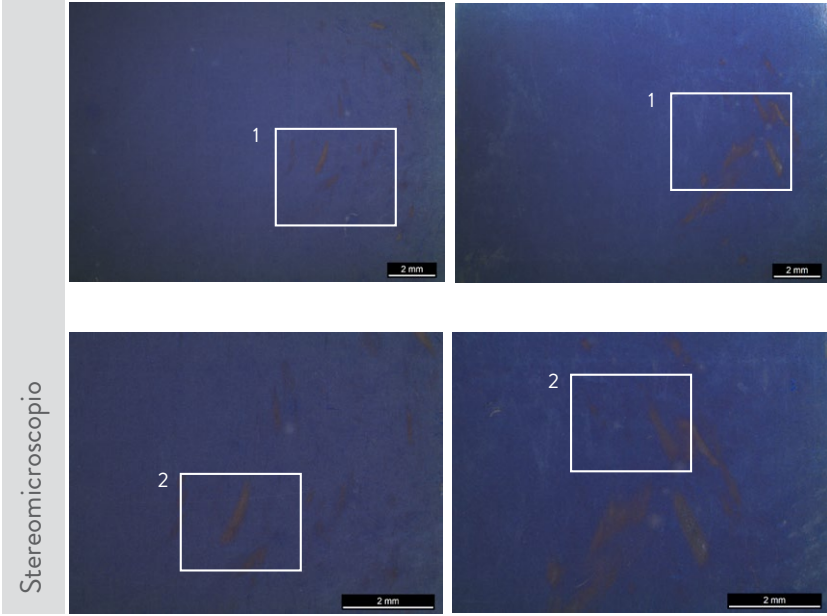


Foto 220 Prova P20, 90V, Ottico 50x, Area 2
Foto 221 Prova P20, 90V, Ottico 100x, Area 2

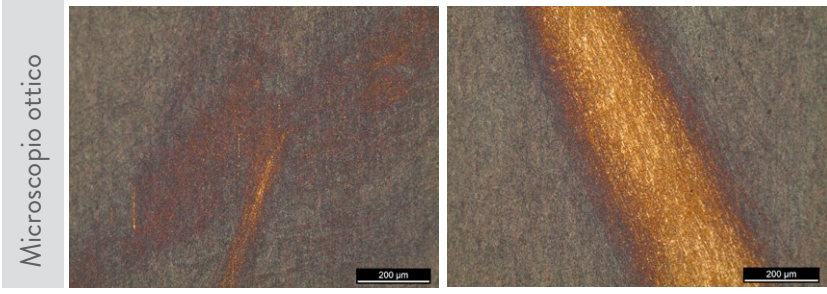
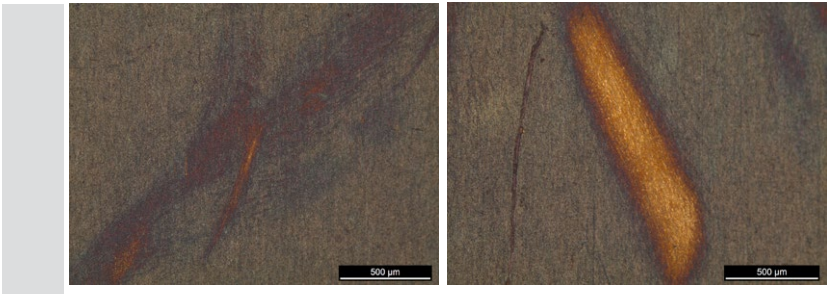


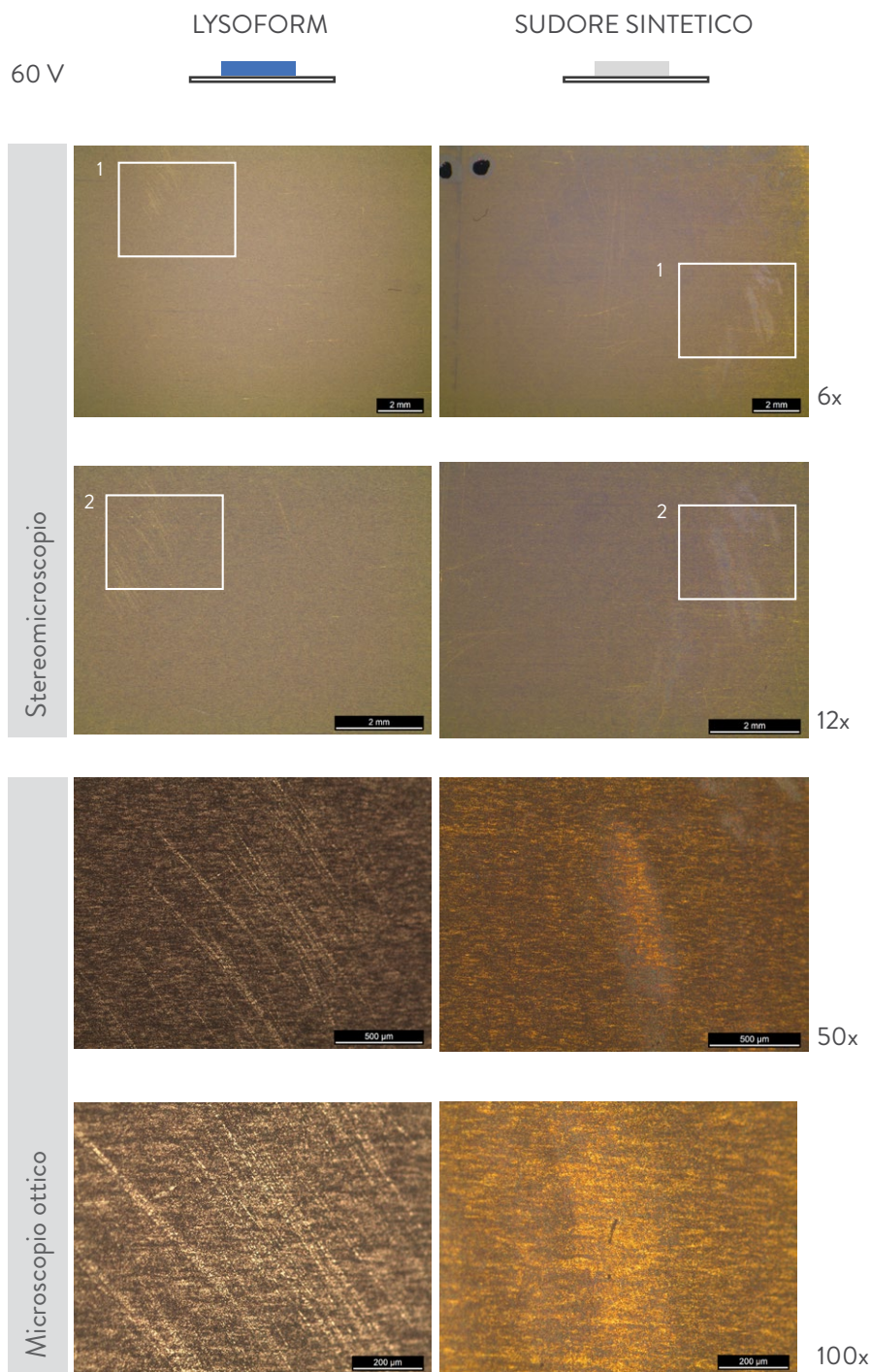
Come si può osservare dalle micrografie allo Stereomicroscopio e al Microscopio ottico, i test in laboratorio su campioni di Zirconio, con voltaggio pari a 25 V, hanno evidenziato una variazione dello spessore dell'ossido superficiale nei confronti dell'azione abrasiva indotta per mezzo del Tool abrasivo rotante e lysoform o sudore sintetico.

Per i campioni trattati con lysoform si verifica una variazione da 70 nm, spessore iniziale pre-usura a 68 nm, post-usura.

I risultati in sudore sintetico sono stati rilevati nella zona meno usurata a causa delle aree estese d'usura.

Dalle micrografie emerge un'usura caratteristica con conseguente asportazione di ossido superficiale.





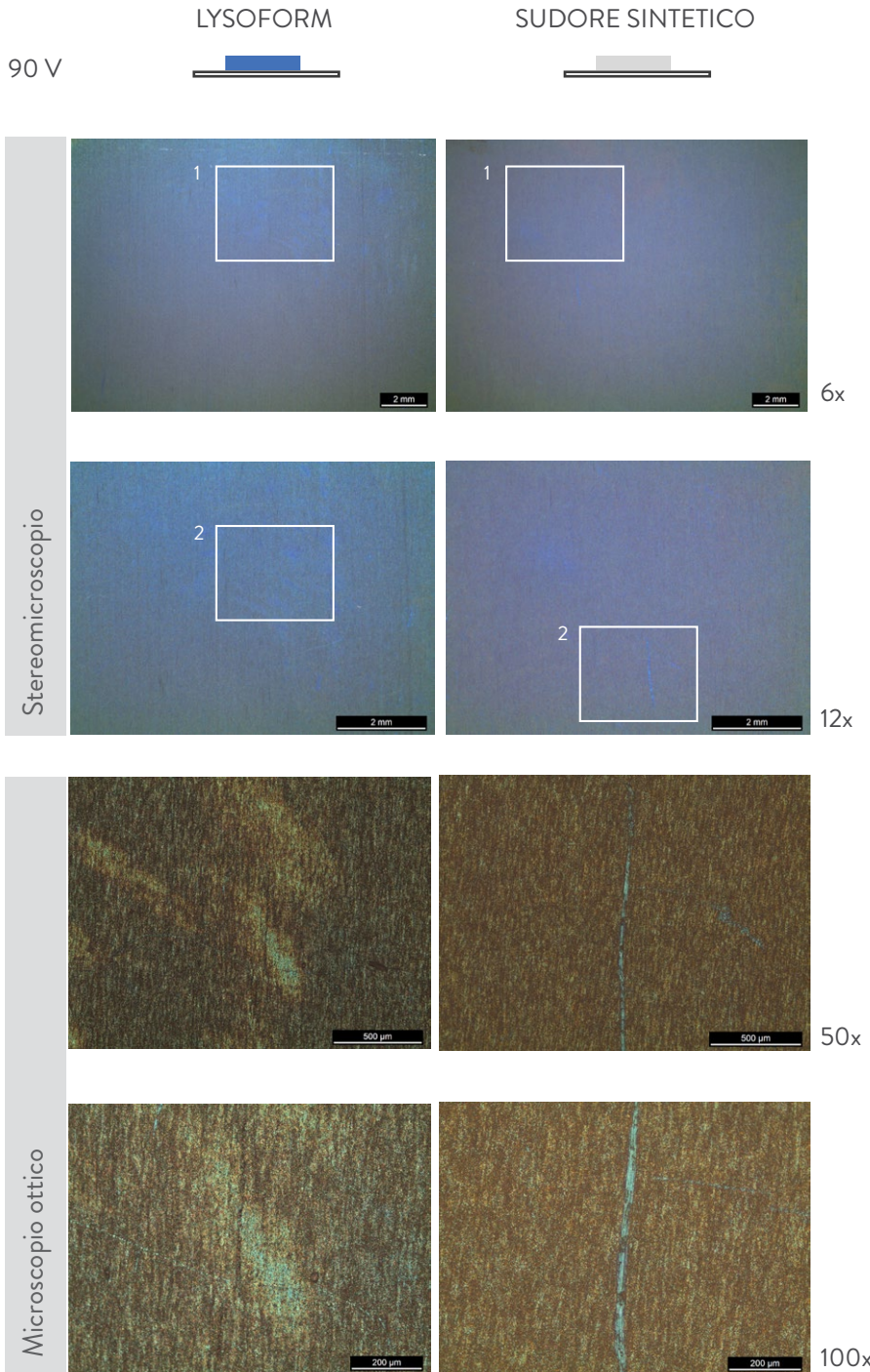
I test in laboratorio su campioni di Zirconio, con voltaggio pari a 60V, evidenziano per le prove in Lysoform una variazione dello spessore dell'ossido nulla, i valori iniziali pre-usura dello spessore sono pari a 129 nm, post usura 130 nm.

Nelle prove in sudore sintetico lo spessore dell'ossido varia da 131 nm pre-usura a 129 nm post-usura.

Osservando lo spazio colore, Grafico 6.16, emerge una tendenza della tinta, pre-usura e post usura verso il centro acromatico.

Bisogna pertanto fare delle considerazioni, dalle microscopie risulta evidente la formazione di una "pellicola opaca" sullo strato di ossido anodizzato venutasi a creare presumibilmente alla fine del processo di anodizzazione che funge da copertura nei confronti dell'esatto colore della superficie.

Una volta eseguite le prove d'usura la pellicola "opaca" viene asportata, lasciando intravedere uno strato di ossido dalla colorazione caratteristica.



Tale effetto risulta molto più evidente in campioni di Tantalio anodizzati con voltaggio pari a 90 V.

I test in laboratorio hanno evidenziato, per le prove in Lysoform, una variazione dello spessore dell'ossido, da valori pre-usura di 203 nm, a valori di 201-200 nm post- usura.

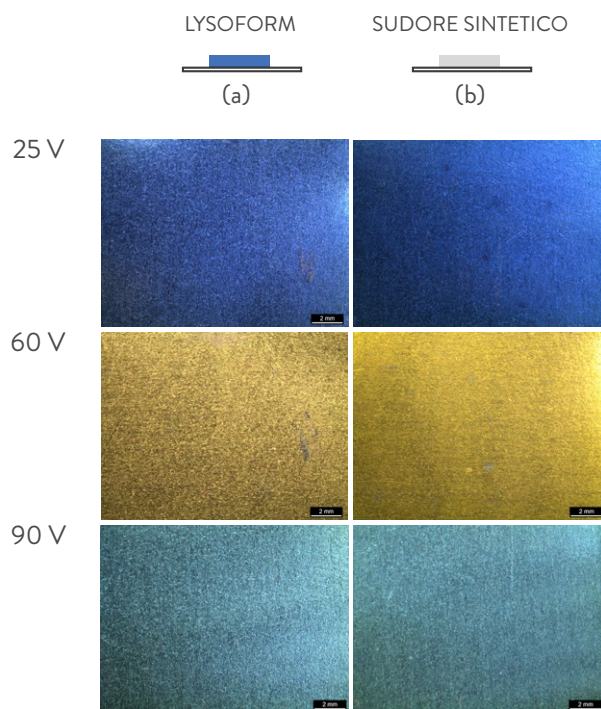
Osservando lo spazio colore, Grafico 6.17, per questa tipologia di prove emerge una tendenza della tinta, a spostarsi, dal centro acromatico, verso -a*. Ciò conferma quanto detto nei precedenti risultati per campioni di Zirconio a 60V, infatti dalle microscopie risulta evidente la formazione di una "pellicola opaca" sullo strato di ossido anodizzato venutasi a creare presumibilmente alla fine del processo di anodizzazione che funge da membrana per lo strato di ossido sottostante, evidente solo dopo aver subito il processo d'usura.

L'usura con Lysoform è più invasiva rispetto a quello in sudore sintetico, pertanto dalle micrografie emergono aree più estese di asportazione della pellicola opaca e visualizzazione del colore caratteristico.

Pertanto per quest tipologia di prove si parla più d' usura dello strato opaco che dello strato dell'ossido.

Conclusioni prove d'usura Tipo1

Tra i tre metalli delle prove finali, il Niobio risulta essere il migliore per applicazioni nel settore della gioielleria, per migliore si intende che possiede una capacità di mantenere inalterato lo strato d'ossido superficiale accresciuto per via anodica, vedi Tabella 6.10, 6.11 e 6.12.



Come si può osservare dalle micrografie (a) e (b) allo Stereomicroscopio, effettuate tramite una lente obiettivo con zoom pari a 6x, i test in laboratorio su campioni di Niobio, con voltaggio pari a 25 V, 60V, 90V in H_2SO_4 0.5M hanno evidenziato una buona resistenza dello strato di ossido nei confronti dell'azione abrasiva indotta meccanicamente dal Tool abrasivo rotante e agenti abrasivi, quali lysoform e sudore sintetico rispetto alle medesime prove effettuate su campioni di Titanio, Tantalio e Zirconio.

Di seguito vengono elencati i valori dello spessore dell'ossido in seguito all'azione del Tool abrasivo rotante e rispettivi agenti abrasivi per un tempo pari a per 12'.

- Il campione di Nb anodizzato a 25 V, soggetto ad usura di Tipo 1 con Lysoform varia lo spessore da 74 a 72 nm; la medesima prova in sudore sintetico ha evidenziato una variazione dello spessore dell'ossido nulla, infatti lo spessore dell'ossido si mantiene costante a 74 nm

- Il campione di Nb anodizzato a 60 V, soggetto ad usura di Tipo 1 con Lysoform ha evidenziato una variazione dello spessore dell'ossido nulla, il medesimo risultato è emerso dalle prove in sudore sintetico, il valore dell'ossido è pari a 148 nm;
- Per il campione di Nb, anodizzato a 90 V si verificano i medesimi risultati, infatti lo spessore dell'ossido non varia in seguito all'azione indotta dal Tool abrasivo rotante e agenti abrasivi, si mantiene costante a 219 nm;

Pertanto dall'analisi e caratterizzazione delle superfici dei metalli in questione si evince che il metallo semiprezioso in cui si ha un buon compromesso in termini di morfologia superficiale, strato dell'ossido e riproducibilità della tinta, sia garanzia di durabilità e nuova possibilità progettuale nel settore dei preziosi è il Niobio.

6.4 Risultati prove d'usura finali Tipo 3

Le prove d'usura finali Pin On Disk svolte si dividono in:

Nome	Potenziale	Usura	Agente usurante	Processo	Elettrolita	Densità di corrente
P21	25, 90 V	Pin On Disk	Sudore Sintetico	Anodizzazione	$H_2SO_4 (0.5M)$	10 mA/cm ²
P22	25, 90 V		Sudore Sintetico	Anodizzazione	$H_2SO_4 (0.5M)$	
P23	25, 90 V		Sudore Sintetico	Anodizzazione	$H_2SO_4 (0.5M)$	

CICLI	
Prova C: Sudore sintetico	2 mesi d'usura = 3150 cicli (s) 4 mesi d'usura = (2x3150) cicli (s) 6 mesi d'usura = (3x3150) cicli (s) 8 mesi d'usura = (4x3150) cicli (s)

RISULTATI	Strumento	Monitoraggio colore e spessore ossido
Prova C	SPETTROFOTOMETRO	a*, b*, d (spessore ossido)
	STEREO MICROSCOPIO	Foto 6x, 12x
	MICROSCOPIO OTTICO	Foto 50x, 100x

Tabella 6.24 Prove sperimentali funzionali, tipo 3: Pin On Disk

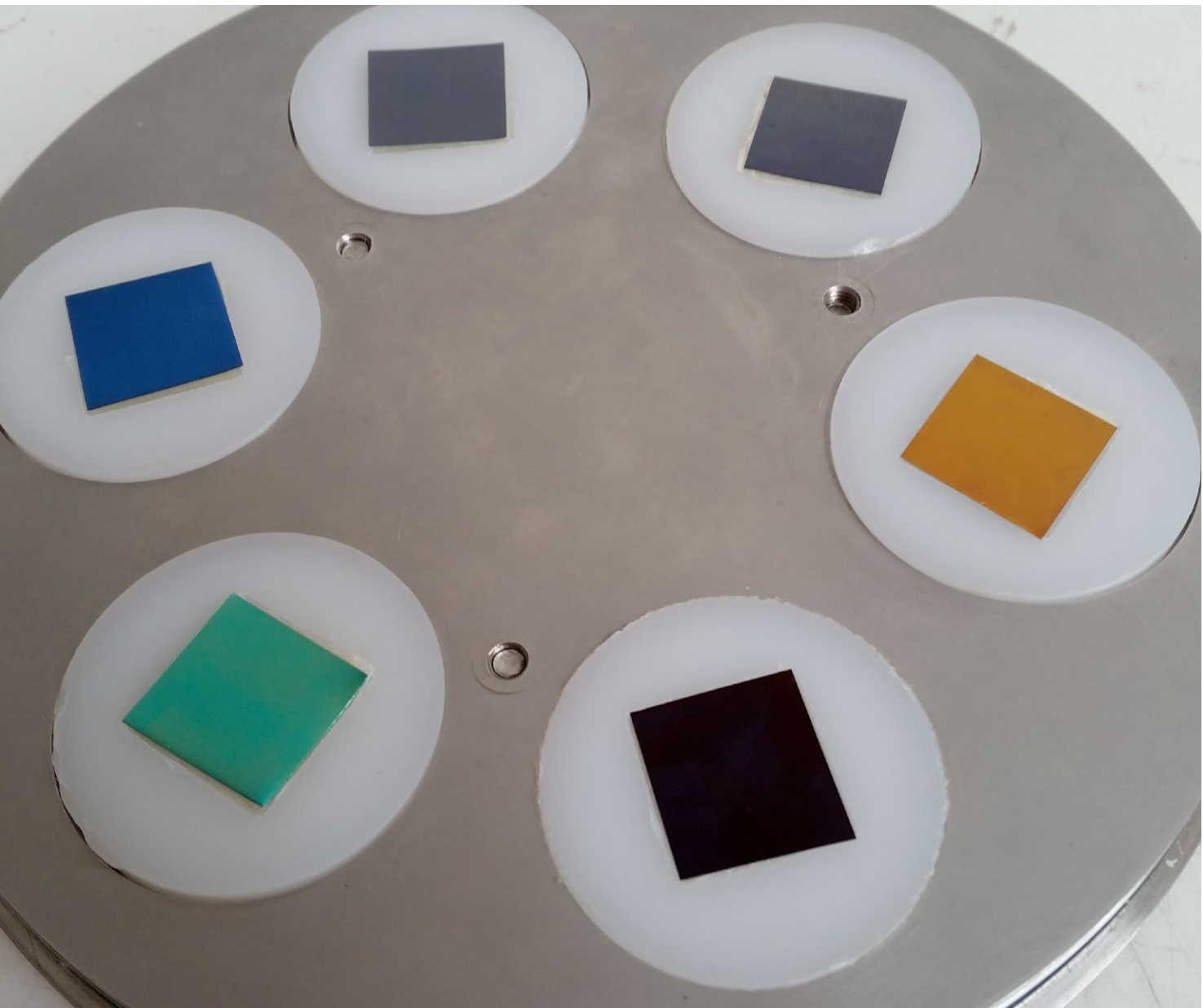


Fig. 6.10 Configurazione porta campioni e sostegno metallico prove Pin On Disk pre-usura campioni di Niobio in basso a Sx, Tantalio in basso a Dx e Zirconio in alto

6.4.1 P21 Niobio, voltaggi finali, lubrificante C, elettrolita H_2SO_4 (0,5M)

P21 - 25V	Niobio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0,5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	10mA/cm ²
Lubrificante	Sudore sintetico (C)

Cicli (s)	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-1,44	-37,98	73
3150	-1,91	-35,32	73
6300	-1,77	-35,95	73
9450	-1,34	-35,8	73
12600	-1,81	-36,11	73

Tabella 6.25 Risultati prova finale P21, 25V

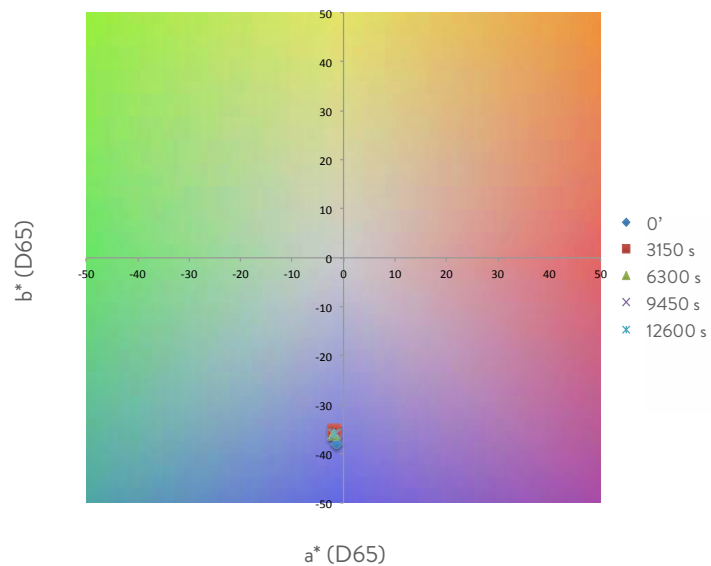


Grafico 6.18 Diagramma cromatico P21, 25V

P21 - 90V	Niobio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5M)
Potenziale di cella	90V
Densità di corrente	10mA/cm ²
Lubrificante	Sudore sintetico (C)

Cicli (s)	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	-38,08	12,09	223
3150	-36,37	11,36	222
6300	-35,6	11,47	222
9450	-35,56	12,13	222
12600	-35,75	10,87	222

Tabella 6.26 Risultati prova finale P21, 90V

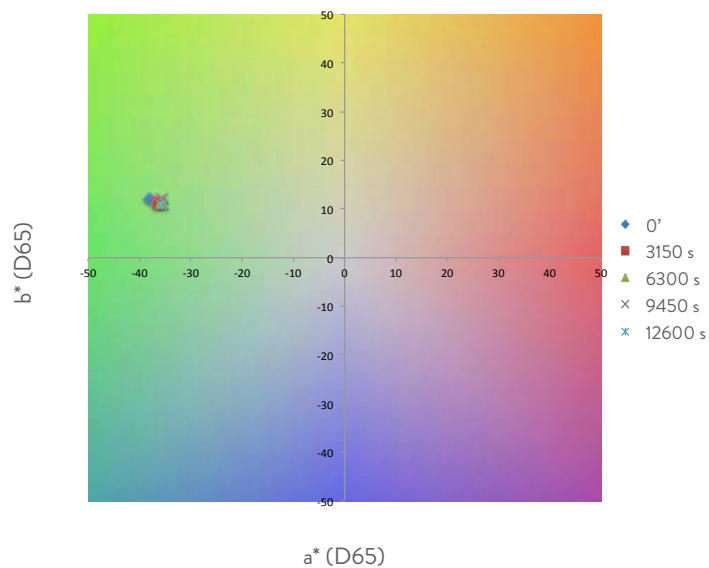
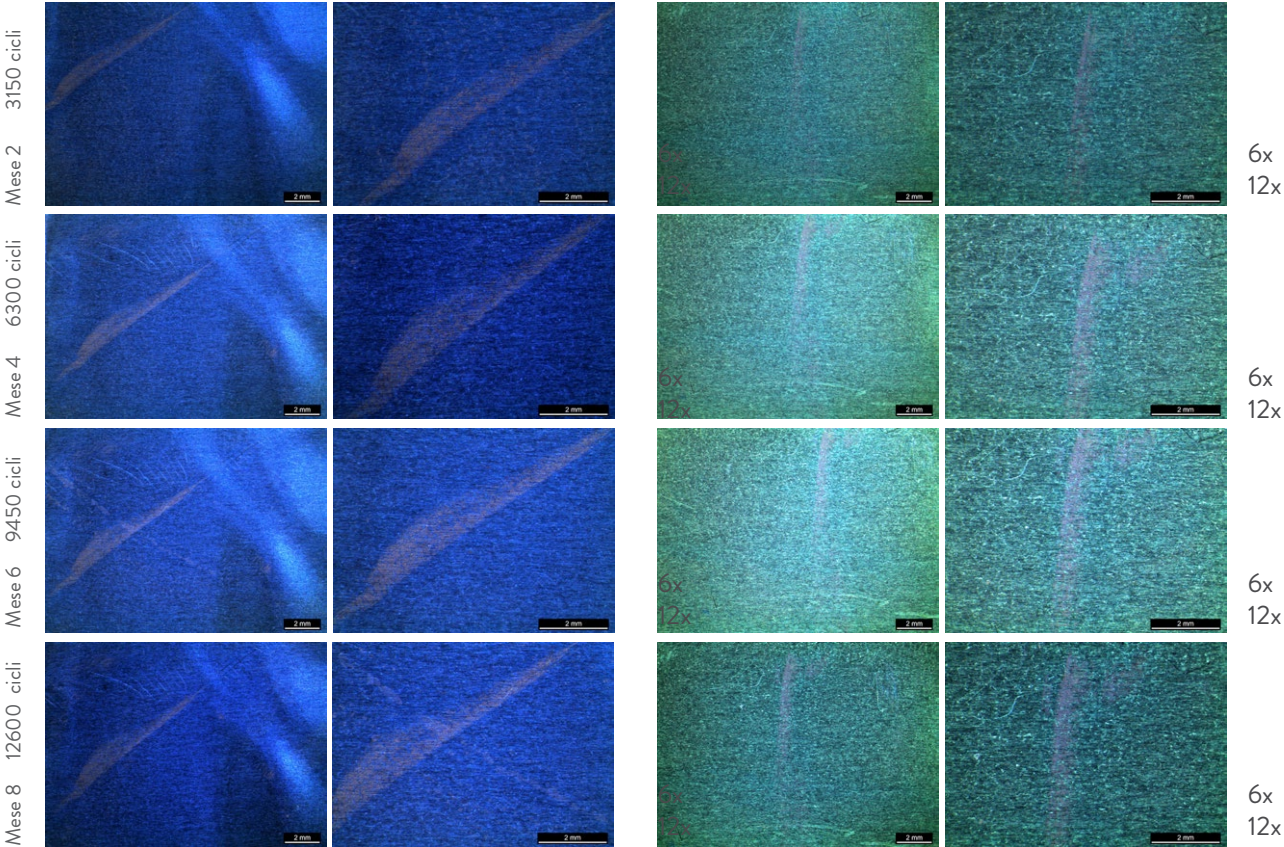


Grafico 6.19 Diagramma cromatico P21, 25V

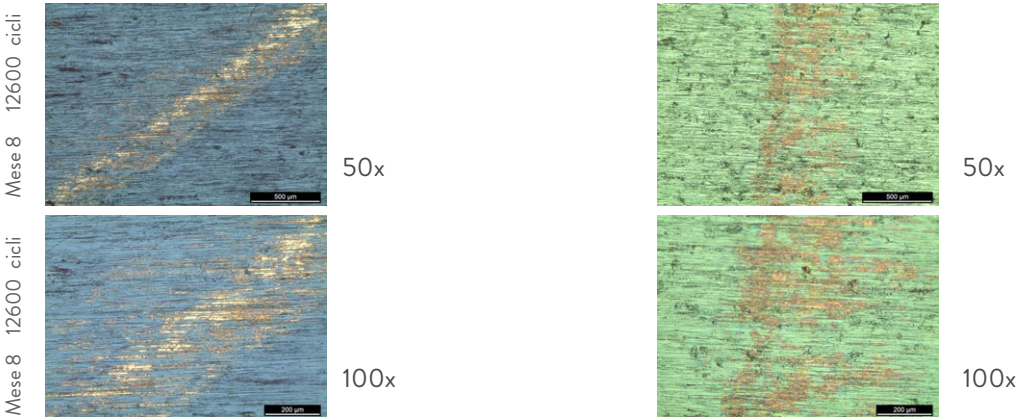
Niobio - 25 V

Niobio - 90 V

Stereomicroscopio



Microscopio Ottico



6.4.2 P22 Tantalio, voltaggi finali, lubrificante C, elettrolita H_2SO_4 (0.5M)

P22 - 25 V	Tantalio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0.5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	10mA/cm ²
Lubrificante	Sudore sintetico (C)

Cicli (s)	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	19,49	-2,51	53
3150	15,52	-9,12	55
6300	14,78	-8,51	56
9450	15,88	-6,46	56
12600	15,66	-9,95	56

N.B. Il calcolo dello spessore dell'ossido presenta valori discordanti a causa della non uniformità della superficie

Tabella 6.27 Risultati prova finale P22, 25V

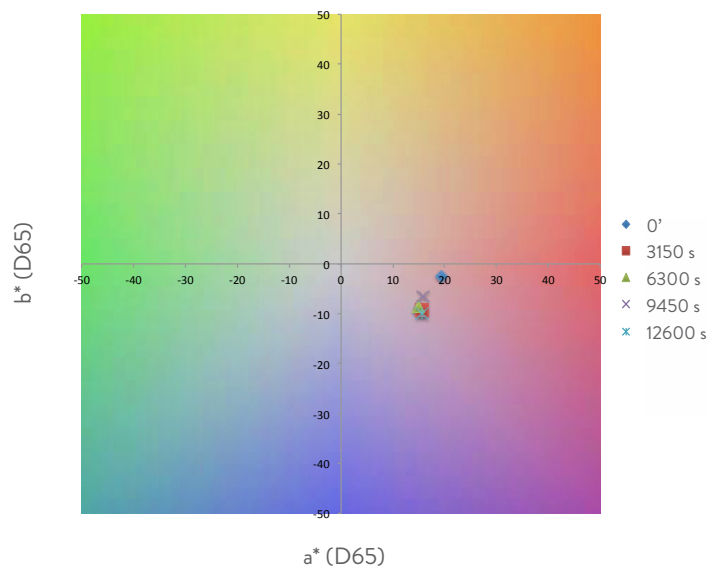


Grafico 6.20 Diagramma cromatico P22, 25V

P22 - 90 V	Tantalo
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0,5M)
Potenziale di cella	90 V
Densità di corrente	10mA/cm ²
Lubrificante	Sudore sintetico (C)

Cicli (s)	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	26,82	30,07	150
3150	28,6	23,77	151
6300	29,68	21,68	151
9450	30,41	19,88	151
12600	27,83	23,91	151

Tabella 6.28 Risultati prova finale P22, 90V

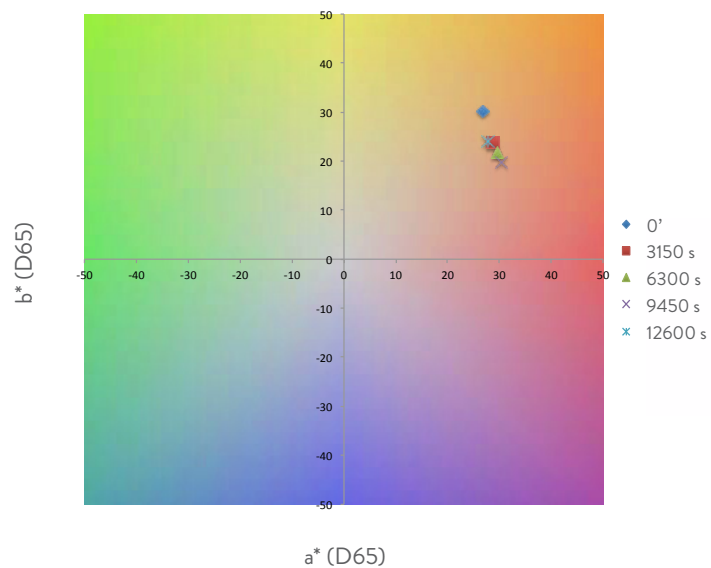
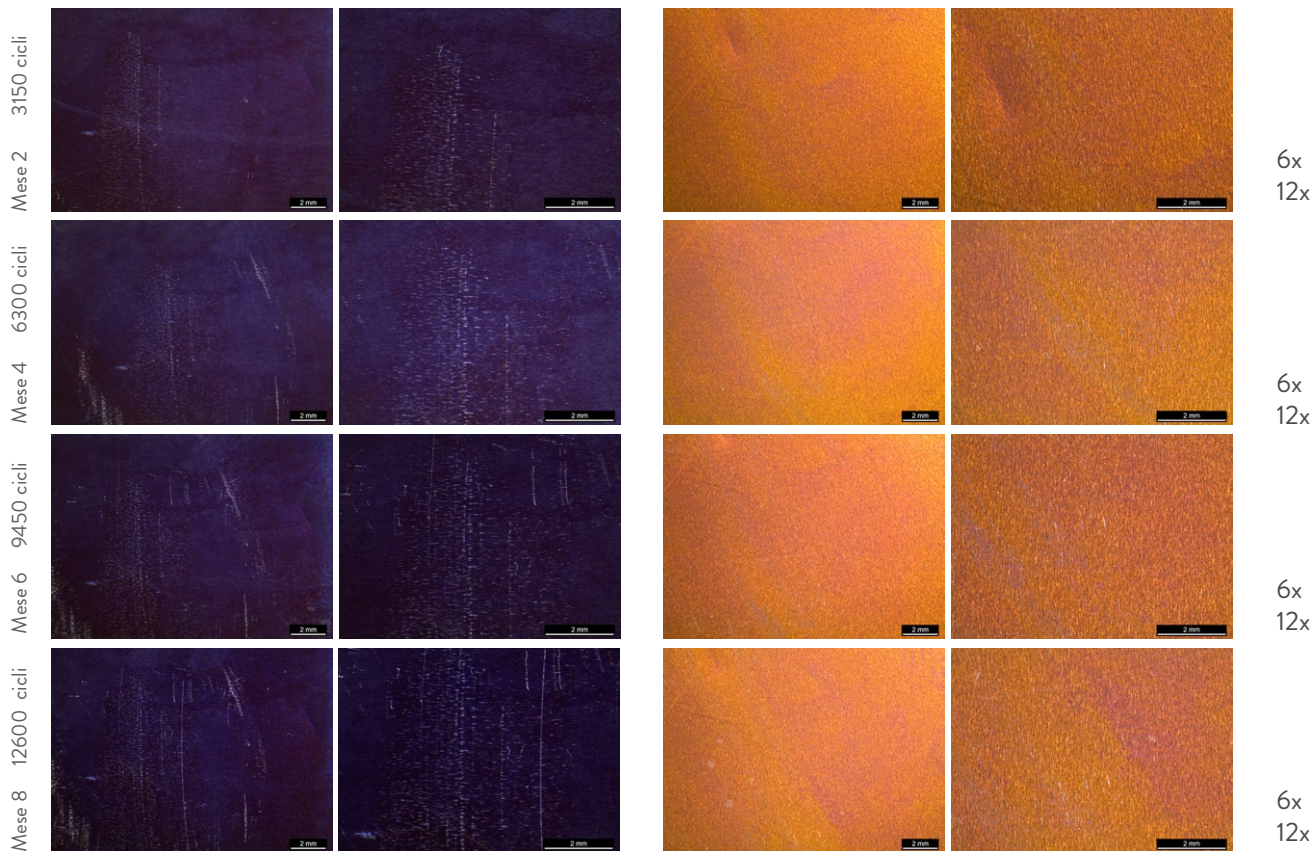


Grafico 6.21 Diagramma cromatico P22, 25V

25 V

90 V

Stereomicroscopio



Microscopio Ottico



6.4.3 P23 Zirconio, voltaggi finali, lubrificante C, elettrolita H_2SO_4 (0,5M)

P23 - 25 V	Zirconio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H_2SO_4 (0,5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	10mA/cm ²
Lubrificante	Sudore sintetico (C)

Cicli (s)	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0'	0,54	-6,38	76
3150	-1,25	-8,26	77
6300	0,57	-8,92	70
9450	0,7	-10,33	70
12600	0,6	-8,77	70

Tabella 6.29 Risultati prova finale P23, 25V

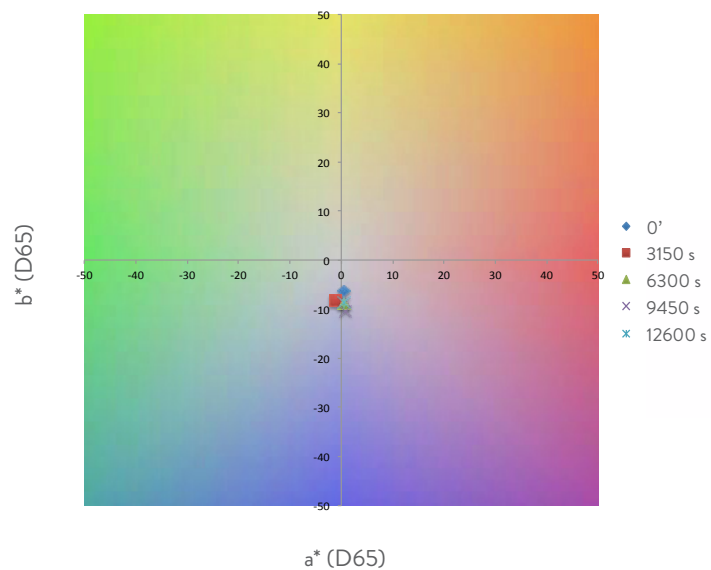


Grafico 6.22 Diagramma cromatico P23, 25V

P23 - 90 V	Zirconio
Dimensioni campione	(20 x 20) mm
Soluzione Elettrolitica	H ₂ SO ₄ (0.5M)
Potenziale di cella	25 V
Densità di corrente	10mA/cm ²
Lubrificante	Sudore sintetico (C)

Cicli (s)	a*(D65)	b*(D65)	d avg (nm)
0	-6,68	-4,64	200
3150	-6,35	3,41	211
6300	-6,81	2,07	211
9450	-6,9	1,27	211
12600	-6,1	2,75	211

N.B. Lo spessore dell'ossido tende a crescere perchè la "pellicola opaca" sullo strato di ossido anodizzato, viene usurata lasciando intravedere il reale colore dei campioni. Pertanto per quest tipologia di prove si parla d' usura dello strato opaco.

Tabella 6.30 Risultati prova finale P23, 90V

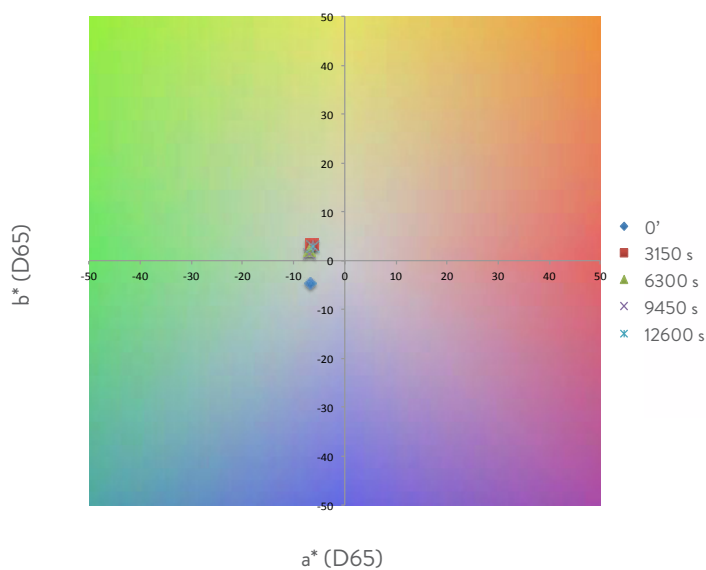
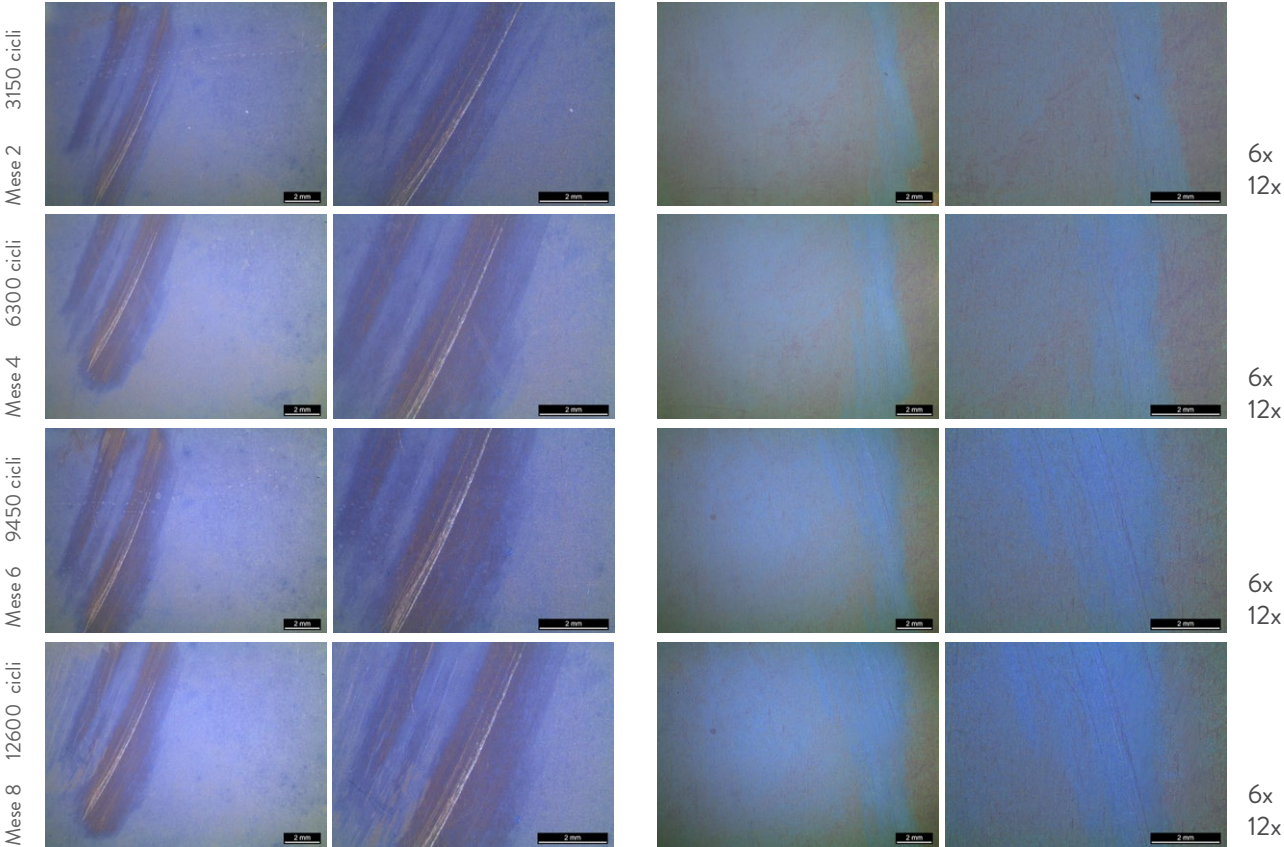


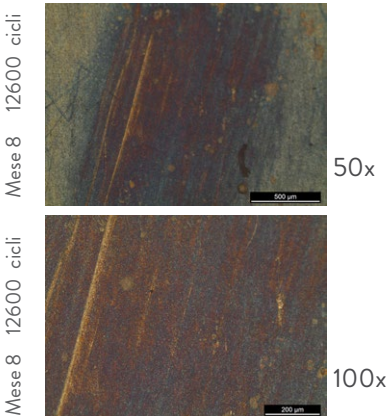
Grafico 6.23 Diagramma cromatico P23, 25V

25 V

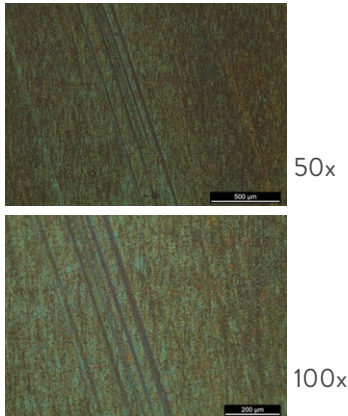
Stereomicroscopio



Microscopio Ottico



Microscopio Ottico



SUDORE SINTETICO

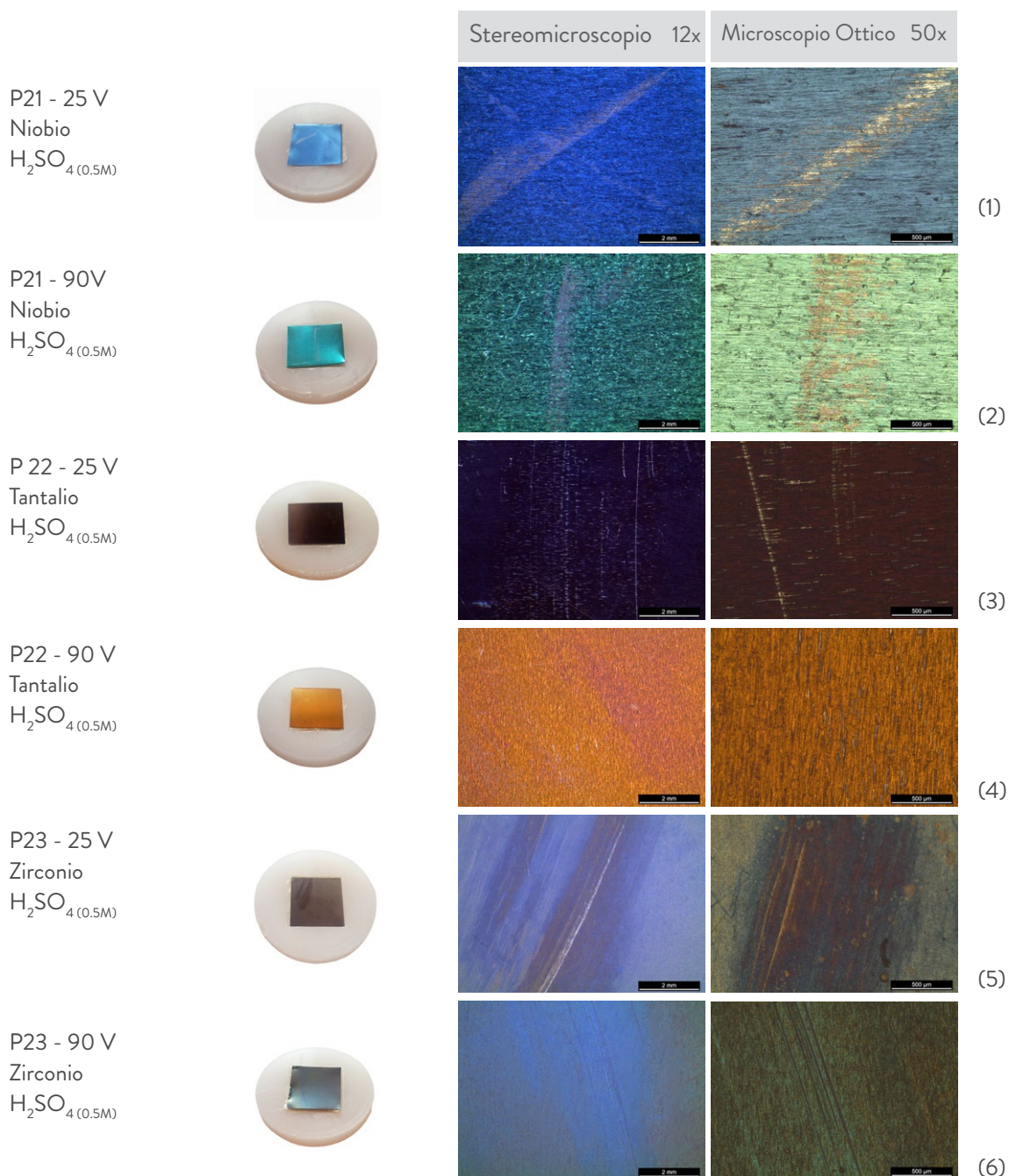
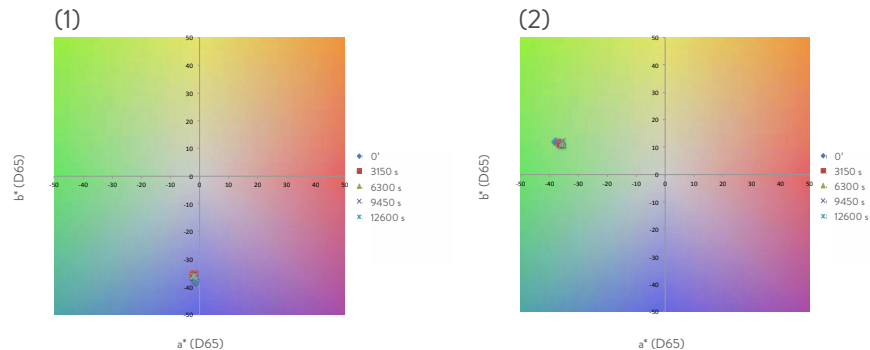


Fig. 6.11 Macroscopie, microscopie tramite stereomicroscopio (6x) e microscopio ottico (50x) di campioni di Nb, Ta e Zr soggetti ad usura per strisciamento, prove di tipo Pin On Disk. Simulazione di 8 mesi d'utilizzo di un gioiello in Ti a contatto con la pelle, ipotizzando chei venga indossato un giorno a settimana subisca un urto al minuto. Tot. cicli effettuati = 12600 s

È bene fare una premessa riguardo i valori dello spessore d'ossido calcolati, essendo le aree usurate estese e non omogenee, le misurazioni spettrofotometriche risultano essere difficoltose, pertanto i dati riscontrati devono essere considerati a posteriori la visualizzazione microscopica delle superfici dei campioni, che invece evidenzia il reale comportamento ad usura della morfologia superficiale.

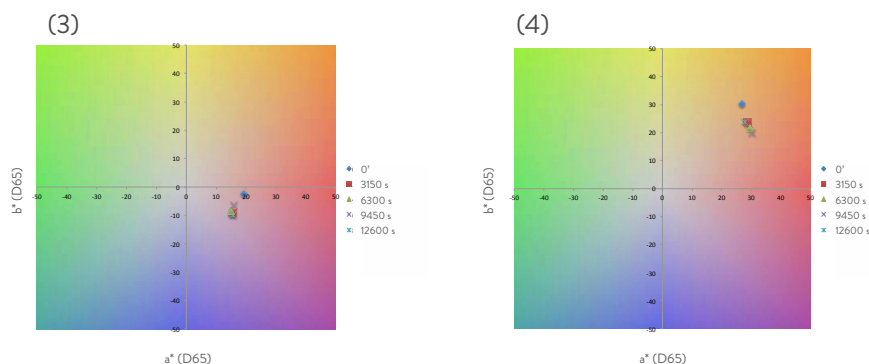
- 1 - 2 Il campione di Niobio a 25V, in seguito a (4 x 3150) cicli d'usura, mostra una variazione dello spessore pari a zero, infatti lo strato di ossido si mantiene a 73 nm, eccetto una piccola variazione nell'area di applicazione del Pin rispetto le medesime prove in Ti, Ta e Zr. Non è possibile effettuare le misurazione del colore per aree così ridotte, si può osservare però, dal Grafico (1), che la tinta si mantiene costante in $-b^*$, ovvero sul blu, inoltre anche la saturazione non varia in seguito al processo d'usura;



I campioni di Niobio a 90 V manifestano una variazione dello spessore dell'ordine di 1 nm, che come tale viene definita nulla. Nel Grafico (2) si può osservare che la tonalità e la saturazione non variano;

- 3 - 4 I campioni di Tantalio, 25 V e 90 V, hanno subito i medesimi cicli d'usura dei campioni in Niobio. Dalle micrografie si manifestano una superficie usurata per campioni a 25 V, mentre per campioni anodizzati a 90 V la superficie non evidenzia segni in superficie d'usura. I primi presentano valori dello spessore dell'ossido non attendibili dalle misurazioni spettrofotometriche a causa della superficie non uniforme. I campioni a 90 V, invece presentano una variazione dello spessore dell'ossido nulla, lo spessore dell'ossido si mantiene costante a 150 nm. Osservando lo spazio colore per il campione a 25 V, Grafico (3), la tinta tende verso valori di $-b^*$, ovvero verso il blu, mentre per il campione a 90V, Grafico(4), in seguito ai cicli d'usura, la tinta tende verso valori $+a^*$, evidenziando la tendenza ad assumere tonalità verso il rosso.

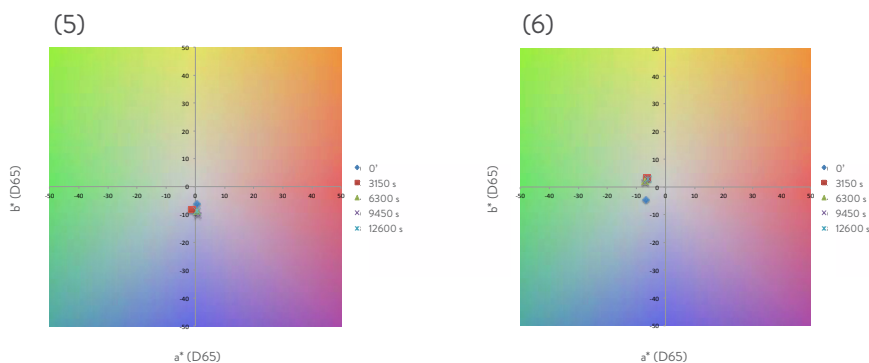
Bisogna fare delle considerazioni sulla differente scala cromatica rispetto a campioni di Niobio, Titanio o Zirconio. Infatti il Tantalio assume delle colorazioni in seguito al processo di anodizzazione differenti dagli altri metalli semipreziosi, sebbene i parametri di anodizzazione siano i medesimi degli altri campioni (voltaggi imposti e soluzione elettrolitica utilizzata).



Infatti lo spessore dello strato di ossido nel campione di Ta anodizzato a 25V in $H_2SO_4(0.5M)$ è pari a 53 nm, contro i 73 nm di quello in Nb, anodizzato nei medesimi parametri. Per il campione di Ta anodizzato a 90 V nel medesimo elettrolita, lo spessore dell'ossido è di 150 nm, contro i 223 del Nb.

5 - 6 I campioni di Zirconio, 25 V e 90 V, in seguito a (4 x 3150) cicli d'usura, manifestano delle caratteristiche singolari. Osservando lo spazio colore, Grafico (5), relativo al campione anodizzato a 25 V, emerge una tendenza della tinta verso il blu. Il punto di partenza della tinta dallo spazio colore, pre usura si colloca nel centro del grafico acromatico. Dalle microscopie è evidente un "film" sullo strato di ossido anodizzato, venutosi a creare presumibilmente durante il processo di anodizzazione che funge da copertura nei confronti dell'esatto colore della superficie. In seguito alle prove d'usura Pin On Disk, il film opaco viene meno e lascia intravedere la reale colorazione e strato d'ossido. Lo spessore dell'ossido varia da 76 a 77 nm, infatti dopo 3150 cicli vi è l'eliminazione della pellicola opaca, in seguito il valore dello strato dell'ossido scende a 70 nm, ciò significa che asportato il film di copertura, lo strato di ossido viene successivamente usurato, lasciando intravedere il substrato metallico di partenza.

Il campione di Zirconio anodizzato a 90 V presenta la medesima membrana opaca del campione a 25 V ma comportamento ad usura differente. Infatti la variazione dello strato dell'ossido che si verifica, non arriva ad asportare totalmente il film d'ossido. Dalla Tabella (6) la variazione dello spessore tende a crescere, da 200 nm pre-usura a 211 nm post usura, evidenziando quando detto.



Pertanto dall'analisi e dalla caratterizzazione delle superfici dei metalli in questione, in seguito ad usura di Tipo 3, il Niobio si conferma il metallo semiprezioso che mantiene inalterata la superficie in seguito all'usura per strisciamento, simulando le reali condizioni a cui è soggetto un gioiello nell'arco di mesi.

Analizzando il fattore economico, tra i metalli semipreziosi, il Nb ha un prezzo sul mercato pari a 13,76 €/g maggiore del Titanio, che si aggira intorno ai 7,5 - 9,07 €/g del Titanio e dello Zirconio, 9,89 €/g. Risulta però, essere più conveniente del Tantalio, il cui prezzo sul mercato è di 19,5 €/g.

Approfondimento Zirconio

Si è deciso di effettuare delle ulteriori prove di anodizzazione su campioni di Zirconio soluzione elettrolitica differente rispetto quella utilizzata per anodizzare i campioni soggetti ad usura delle prove precedentemente descritte. E' stato anodizzato un campione di Zr a 25 V in NH_4BF_4 (3,25%). I valori di cromaticità e lo spessore dell'ossido sono stati in seguito confrontati con quelli del medesimo campione anodizzato in soluzione elettrolitica differente, H_2SO_4 (0,5M).

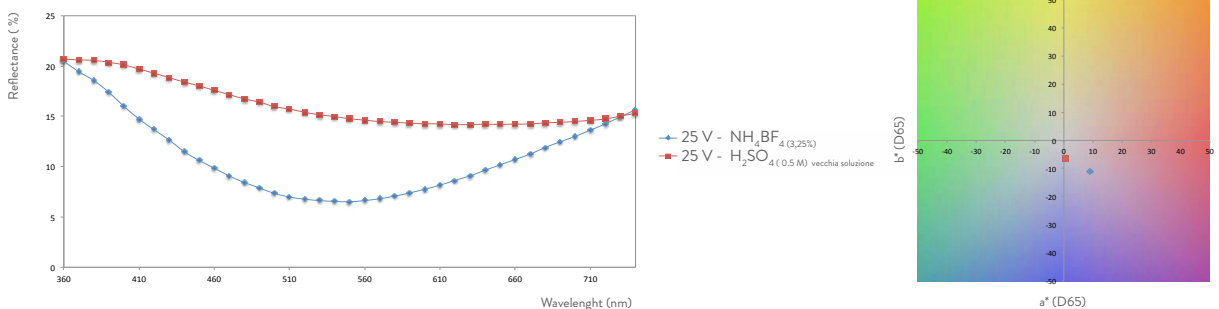


Grafico 6.24 (Sx) Riflettanza vs lunghezze d'onda di ossidi di Zr accresciuti in NH_4BF_4 e H_2SO_4 a 25 V
(Dx) Diagramma cromatico di ossidi di Zr accresciuti in NH_4BF_4 e H_2SO_4 a 25 V

Dalle curve di riflettanza, Grafico 6.23, è possibile calcolare lo spessore dell'ossido per il campione di Zr anodizzato a 25 V nelle diverse soluzioni elettrolitiche sperimentate. In soluzione NH_4BF_4 (3,25%), lo spessore dell'ossido che si forma è di 61 nm, diversamente per il campione anodizzato in H_2SO_4 (0,5M) non è possibile calcolare lo spessore dell'ossido a causa dell'andamento della curva di riflettanza, in quanto i massimi e i minimi non sono distinguibili. Dallo spazio colore, la tonalità per il campione anodizzato in NH_4BF_4 (3,25%) assume un valore che tende verso $+a^*$, ovvero verso il rosso e saturazione maggiore.

Diversamente per il campione anodizzato in H_2SO_4 (0,5M) la tinta si posiziona nel centro acromatico. Risulta evidente che lo “strato” che funge da copertura all'ossido vero e proprio di Zr si verifica solo in anodizzazioni in acido solforico, diversamente l'anodizzazione a 25V in ammonio tetrafluoroborato sviluppa un film di ossido più saturo dalla tonalità che tende verso $+a^*$, ovvero verso il rosso.

Name	$a^*(D65)$	$b^*(D65)$	1st min	2nd max	2nd min	d avg (nm)
90V - NH_4BF_4 (3,25%)	-4,57	-3,56	610	480	/	208
90V - H_2SO_4 (0,5M) vecchia	-6,68	-4,64	610	480	370	200
90V - H_2SO_4 (0,5M) nuova	-4,47	-5,23	600	470	/	205

Tabella 6.31 Risultati anodizzazioni Zr a 90 V in NH_4BF_4 (3,25%), H_2SO_4 (0,5M) vecchia e H_2SO_4 (0,5M) nuova

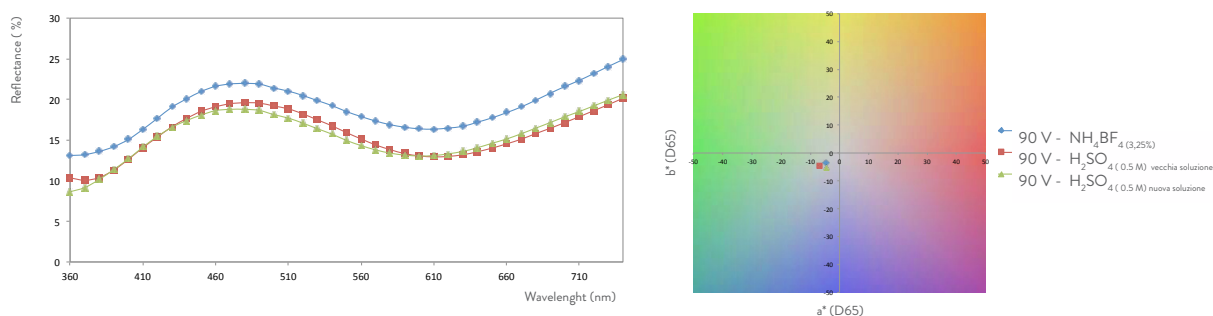


Grafico 6.25 (Sx) Riflettanza vs lunghezze d'onda di ossidi di Zr accresciuti in NH_4BF_4 e H_2SO_4 a 90V
(Dx) Diagramma cromatico di ossidi di Zr accresciuti in NH_4BF_4 e H_2SO_4 a 90 V

Sono stati poi anodizzati ulteriori campioni di Zr a 90 V in NH_4BF_4 (3,25%) e in una nuova soluzione di H_2SO_4 (0,5M), le misurazioni spettrofotometriche di entrambi, sono state confrontate con quelle del campione anodizzato in una vecchia soluzione di H_2SO_4 (0,5M).

Dalle curve di riflettanza, Grafico 6.2, si evidenzia un andamento simile delle curve, si nota però che il campione anodizzato in NH_4BF_4 (3,25%) sia più saturo rispetto a quelli evidenziati in H_2SO_4 (0,5M). Nella Tabella 6.31 viene espresso il valore dello spessore dell'ossido, rispettivamente:

- per il campione di Zr anodizzato in NH_4BF_4 (3,25%) il valore è pari a 208 nm;
- il campione anodizzato in una vecchia soluzione di H_2SO_4 (0,5M), ha un valore di 200 nm, mentre il campione anodizzato in una nuova soluzione di H_2SO_4 (0,5M) ha uno spessore di 205 nm;

Dallo spazio colore, è evidente che entrambi i tre campioni hanno una tinta che tende verso il centro acromatico del grafico, confermando lo strato d'ossido evidenziato dalle prove d'usura Pin On Disk. Pertanto si può confermare che per voltaggi elevati si verifica sul metallo in questione, per entrambe le soluzioni utilizzate, la formazione di uno strato di copertura del reale film d'ossido.

Sono state effettuate delle ulteriori prove sul campione di Zr anodizzato a 90 V nella vecchia soluzione di $H_2SO_{4(0.5M)}$, per eliminare la patina superficiale formata sull'ossido di Zirconio in fase di anodizzazione. È stata portata ad ebollizione dell'acqua ed è stato inserito all'interno il campione in questione. Sono stati effettuati dei cicli dell'ordine di 10 minuti ciascuno, al termine di ogni ciclo sono state effettuate le misure spettrofotometriche, per un totale di 90'. Dai massimi e minimi delle curve di riflettanza è stato calcolato lo spessore del valore dell'ossido, si può notare dalla Tabella 6.32 che l'ossido in seguito al trattamento in acqua bollente tende a crescere, dalle curve di riflettanza, Grafico 6.26, si nota che i picchi si appiattiscono in seguito al trattamento e che l'ossidazione prosegue. Infatti lo spessore varia da 200 nm a 228-233 nm in seguito al trattamento effettuato.

Tempo	1st min	2nd max	2nd min	d avg (nm)
0'	610	480	370	200
10'	660	540	/	233
20'	660	530	/	230
30'	660	530	/	230
40'	660	540	/	233
50'	660	540	/	233
60'	660	530	/	230
70'	660	520	/	228
80'	660	520	/	228
90'	660	520	/	228

Tabella 6.32 Valori dello spessore dell'ossido in relazione ai cicli effettuati per il trattamento in acqua a 100°C di un campione di Zr anodizzato a 90V in $H_2SO_{4(0.5M)}$

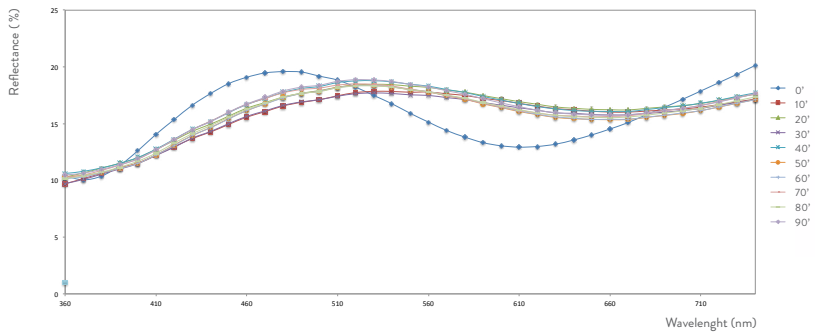


Grafico 6.26 Riflettanza vs lunghezze d'onda di ossido di Zr a 90V accresciuto in H_2SO_4 soggetto a trattamento in acqua a $100^\circ C$

Osservando lo spazio colore, Grafico 6.27, la tinta tende verso valori di $+b^*$.

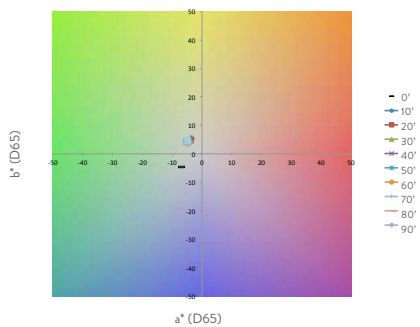


Grafico 6.27 Diagramma cromatico di ossido di Zr a 90V accresciuto in H_2SO_4 soggetto a trattamento in acqua a $100^\circ C$

7.

CONCLUSIONI

7. CONCLUSIONI

Nei precedenti capitoli è stata quantificata l'usura in termini di variazione dello spessore dello strato d'ossido e della morfologia superficiale. È stato individuato il metallo semi-prezioso che ha evidenziato un buon comportamento in termini di mantenimento della morfologia e dello strato dell'ossido, garantendo durabilità a seguito delle prove d'usura di Tipo 1 e di Tipo 3, si faccia riferimento ai paragrafi 4.2.1 e 4.2.5), nuova possibilità progettuale nel settore del preziosi.

7.1 Da gioiello usurato a gioiello ri-colorato

È possibile inoltre individuare un metodo per tentare di ripristinare le condizioni iniziali pre-usura dello strato d'ossido asportato e una possibile via da intraprendere nel caso di usura di gioielli in metalli semi-preziosi.

Di seguito vengono elencate le prove di anodizzazione effettuate e decapaggio effettuate su campioni di Titanio:

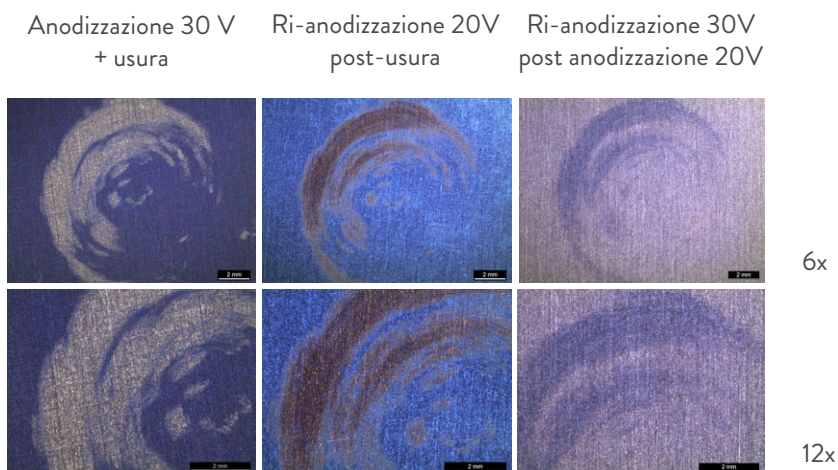
- Anodizzazione 1: Il nuovo campione è stato anodizzato in $H_2SO_4 (0.5M)$, decapato in (HF, 2.5 % - HNO_3 , 17.5 %) e anodizzato nuovamente in $H_2SO_4 (0.5M)$;
- Anodizzazione 2: Il nuovo campione è stato decapato in (HF, 2.5 % - HNO_3 , 17.5 %) in primo luogo, anodizzato in $H_2SO_4 (0.5M)$, decapato in (HF, 2.5 % - HNO_3 , 17.5 %) e anodizzato nuovamente in $H_2SO_4 (0.5M)$;
- Anodizzazione 3: Il nuovo campione è stato anodizzato in $H_2SO_4 (0.5M)$, decapato in (HF, 2.5 % - HNO_3 , 17.5 %) in agitazione e nuovamente anodizzato in $H_2SO_4 (0.5M)$;

Dalle prove effettuate è emerso che processo di decapaggio elimina lo strato d'ossido superficiale e ripristina le condizioni del metallo pre-anodizzazione, in tal maniera, ri-anodizzando con i medesimi parametri utilizzati per la prima anodizzazione è possibile avere la stessa colorazione, spessore d'ossido e brillantezza che il campione possedeva pre-usura. Nell'eventualità che un gioiello in Ti, Nb, Ta o Zr si usuri superficialmente e lo strato di ossido risulti danneggiato tanto da rimuovere localmente o del

tutto il colore caratteristico, è possibile effettuare dei trattamenti intermedi di decapaggio dell'intero gioiello e poi nuovamente trattamenti di colorazione anodica, garantendo la perfetta ricolorazione del metallo con le medesime caratteristiche iniziali. Lo stesso si verifica in un gioiello usurato, schermando la parte non usurata ed effettuando la ri-anodizzazione della parte usurata si ha la formazione dello strato d'ossido del medesimo spessore imposto dal voltaggio selezionato.

Questi metodi risolutivi presentano delle debolezze e limiti, infatti, il primo, risulta essere conveniente nel caso in cui il gioiello sia composto da un unico pezzo in metallo semi-prezioso così da poterlo immergere in una soluzione di decapaggio e ri-anodizzarlo al voltaggio iniziale. La situazione si complica nel caso in cui il gioiello in questione sia il risultato di più parti assemblate tra loro con diverse colorazioni e decori superficiali, decapando l'intero gioiello, sia la parte usurata che quella non usurata, anche le parti decorate non usurate subirebbero il processo di eliminazione dello strato d'ossido. Per quanto riguarda, la possibilità di schermare la parte non usurata ed effettuare il processo di anodizzazione localizzata, bisogna prendere in considerazione la possibilità di isolare la parte non usurata senza danneggiare il substrato, non è detto che sia sempre possibile isolare la parte danneggiata, i tempi ed i costi maggiori di realizzazione del processo.

A tal proposito è stato sperimentato nelle prove Setup la ri-anodizzazione che un campione di Titanio, di grado 2, vedi paragrafo 4.2.2. Di seguito vengono riportate le micrografie dello strato d'ossido a 30V usurato con dentifricio e Tool abrasivo rotante, ri-anodizzato a 20 V e successivamente ri-anodizzato nuovamente a 30 V.



7.1.1 Calcolo della variazione del colore, scala cromatica, NH_4BF_4 (3,25%)

Sulla base dei risultati sperimentali della tabella 7.3, si è voluto in primo luogo rappresentare la variazione di colore, ΔE , vedi paragrafo 3.3, per la scala di colore di campioni di Titanio, di grado 2, anodizzati in NH_4BF_4 , con concentrazione pari a 7,5 % e tensioni di cella da 3V a 117 V, ogni campione è stato anodizzato con un voltaggio + 3V rispetto al precedente., vedi Grafico 7.1 pagina seguente.

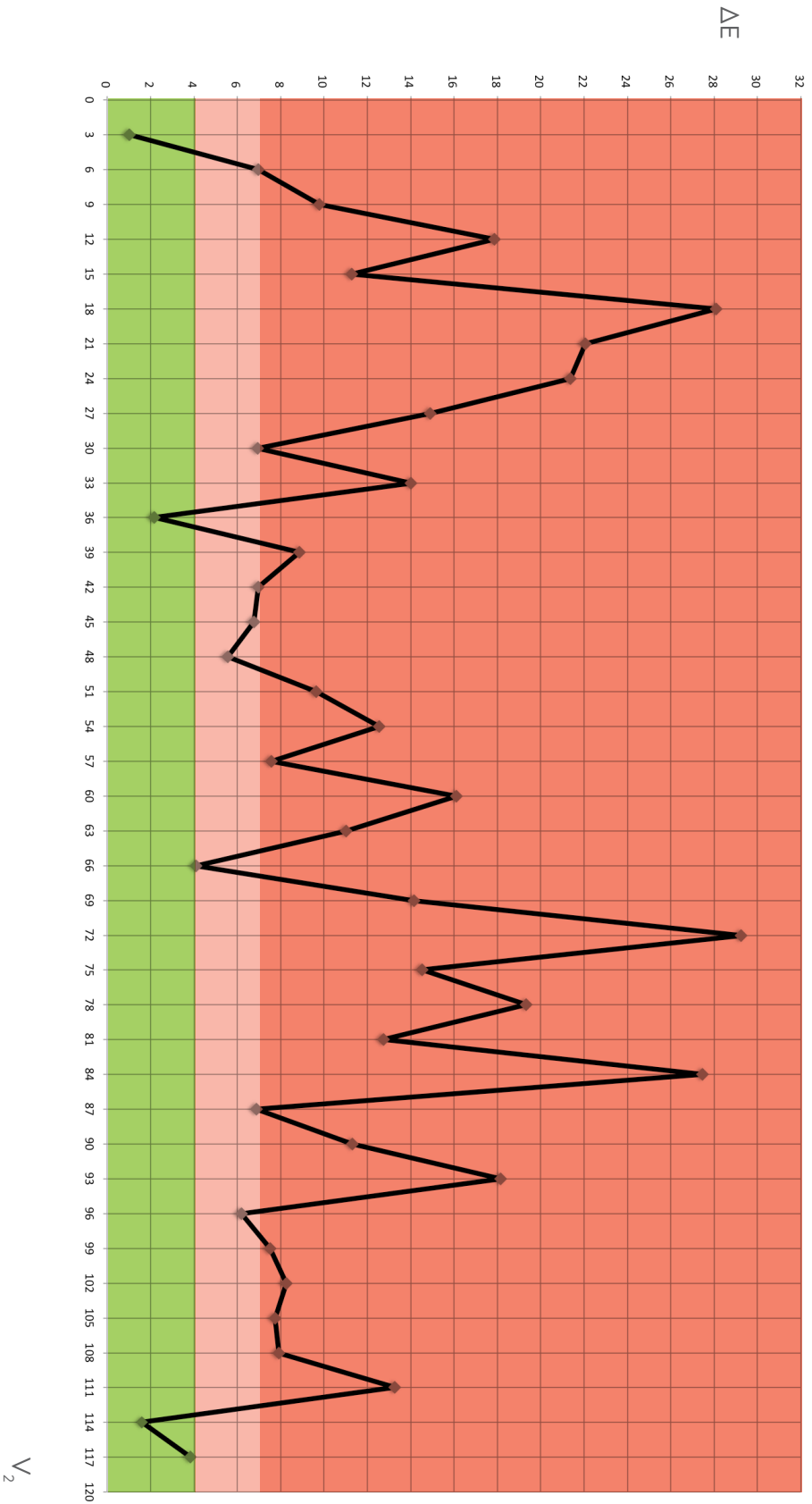


Grafico 7.1 ΔE vs V_2

- ΔE Accettabile, tra 0 - 4
- ΔE Quasi accettabile, tra 4 - 7
- ΔE Non accettabile, > 7

Voltaggi	ΔE
3	1,0
6	7,0
9	9,8
12	17,9
15	11,3
18	28,1
21	22,1
24	21,4
27	14,9
30	6,9
33	14,0
36	2,2
39	8,9
42	7,0
45	6,8
48	5,6
51	9,6
54	12,6
57	7,6
60	16,1
63	11,0
66	4,1
69	14,2
72	29,2
75	14,5
78	19,3
81	12,7
84	27,5
87	6,9
90	11,3
93	18,2
96	6,2
99	7,5
102	8,3
105	7,8
108	7,9
111	13,3
114	1,6
117	3,8

■	ΔE Non accettabile
■	ΔE Quasi accettabile
■	ΔE Accettabile

Tabella 7.1 ΔE in relazione al voltaggio V_2



Figura 7.1 Prima scala cromatica titanio, grado 2, $\text{NH}_4\text{BF}_{4(7.5\%)}$ $10\text{mA}/\text{cm}^2$

Dal Grafico 7.2 emergono i valori della differenza di colore accettabili, quasi accettabili e non accettabile tra campioni anodizzato ad un voltaggio V_2 da 3 a 117 V, e successivamente ri-anodizzati al voltaggio V_1 pari a $(V_2 - 3\text{ V})$

Ad esempio per un campione di Titanio, grado 2, anodizzato in $\text{NH}_4\text{BF}_{4(7.5\%)}$ ad un potenziale V_1 pari a 63 V, si voluto calcolare la variazione di colore, ΔE , tra il medesimo campione ri-anodizzato a 60 V e lo stesso anodizzato in primo luogo a 63 V. Pertanto sull'asse delle ascisse, V_2 corrisponde al potenziale max di anodizzazione e V_1 al potenziale di ri-anodizzazione min. Pertanto la variazione di colore, ΔE , risulta essere accettabile per voltaggi pari a 3, 36, 66, 114 e 117 V mentre risulta essere quasi accettabile per voltaggi pari a 6, 30, 42, 45, 48, 87 e 96 V.

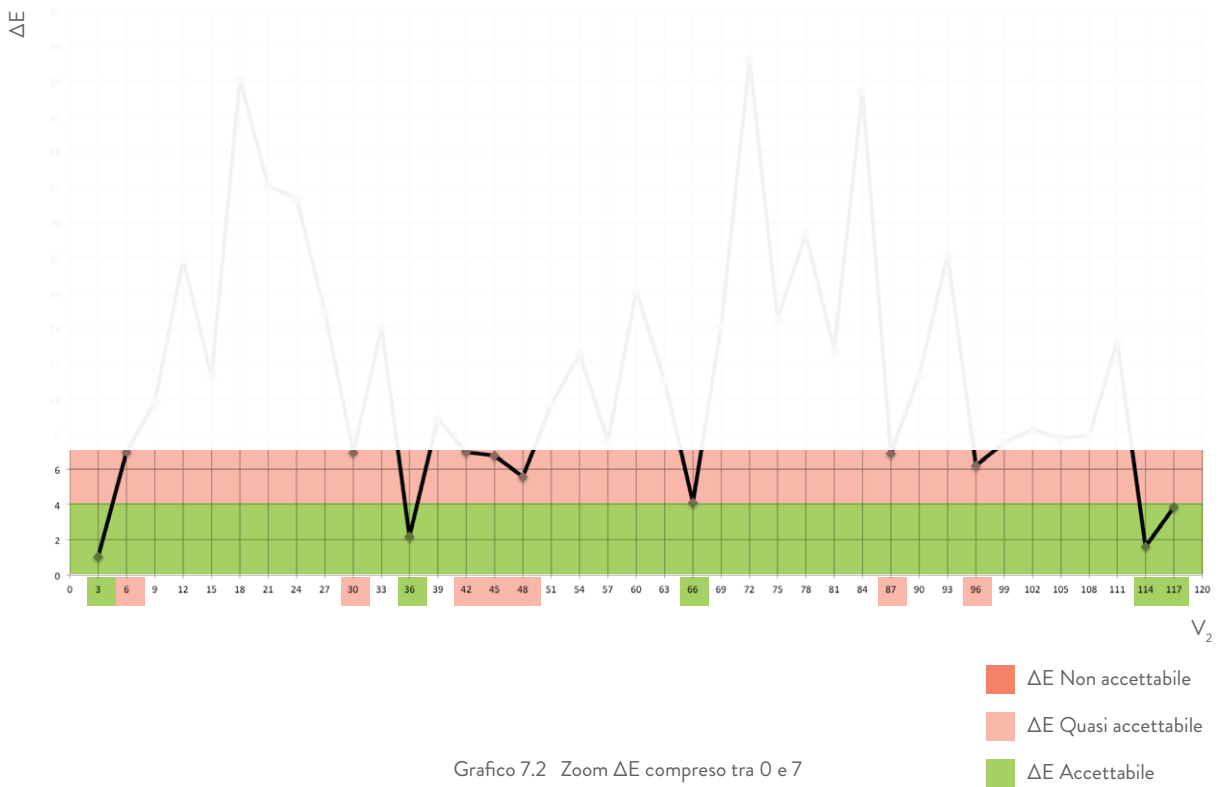
Pertanto si avrà che la variazione di colore, vedi paragrafo 3.3 sarà uguale a:

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

dove $\Delta L^* = L_{v_2} - L_{v_1}$

$\Delta a^* = a_{v_2} - a_{v_1}$

$\Delta b^* = b_{v_2} - b_{v_1}$



Voltaggi	ΔE
3	1,0
6	7,0
30	6,9
36	2,2
42	7,0
45	6,8
48	5,6
66	4,1
87	16,9
96	6,2
114	71,6
117	3,8

■ ΔE Quasi accettabile
■ ΔE Accettabile

Tabella 7.2 ΔE accettabili e quasi accettabili

7.1.2 Prove di rianodizzazione voltaggi definiti

Sulla base di queste considerazioni, nel Grafico 7.4 sono stati individuati per i voltaggi V_2 con ΔE compreso tra 0 e 7, i valori di h^* , dove h^* rappresenta l'angolo del colore, inteso come tono di colore (hue), ovvero la sensazione visiva che permette l'attribuzione dei colori (blu, viola, giallo, arancio, ecc.) A valori di ΔE accettabili e quasi accettabili, corrisponde un valore h^* , per quel valore è stata tracciata una linea ad h^* costante e sono stati selezionati i valori dei voltaggi V_1 che incontrano la linea. I voltaggi V_1 rispetto V_2 hanno la stessa tonalità di colore, pertanto ri-anodizzando i campioni a voltaggi pari a V_1 , si attendono colorazioni con valori di a^* e b^* pressoché uguali.

V_2	V_1
60	14
66	15
69	17
75	21
81	27
84	41
93	47
102	59

Tabella 7.3 Risultati anodizzazione voltaggi definiti e individuazione voltaggi di ri-anodizzazione

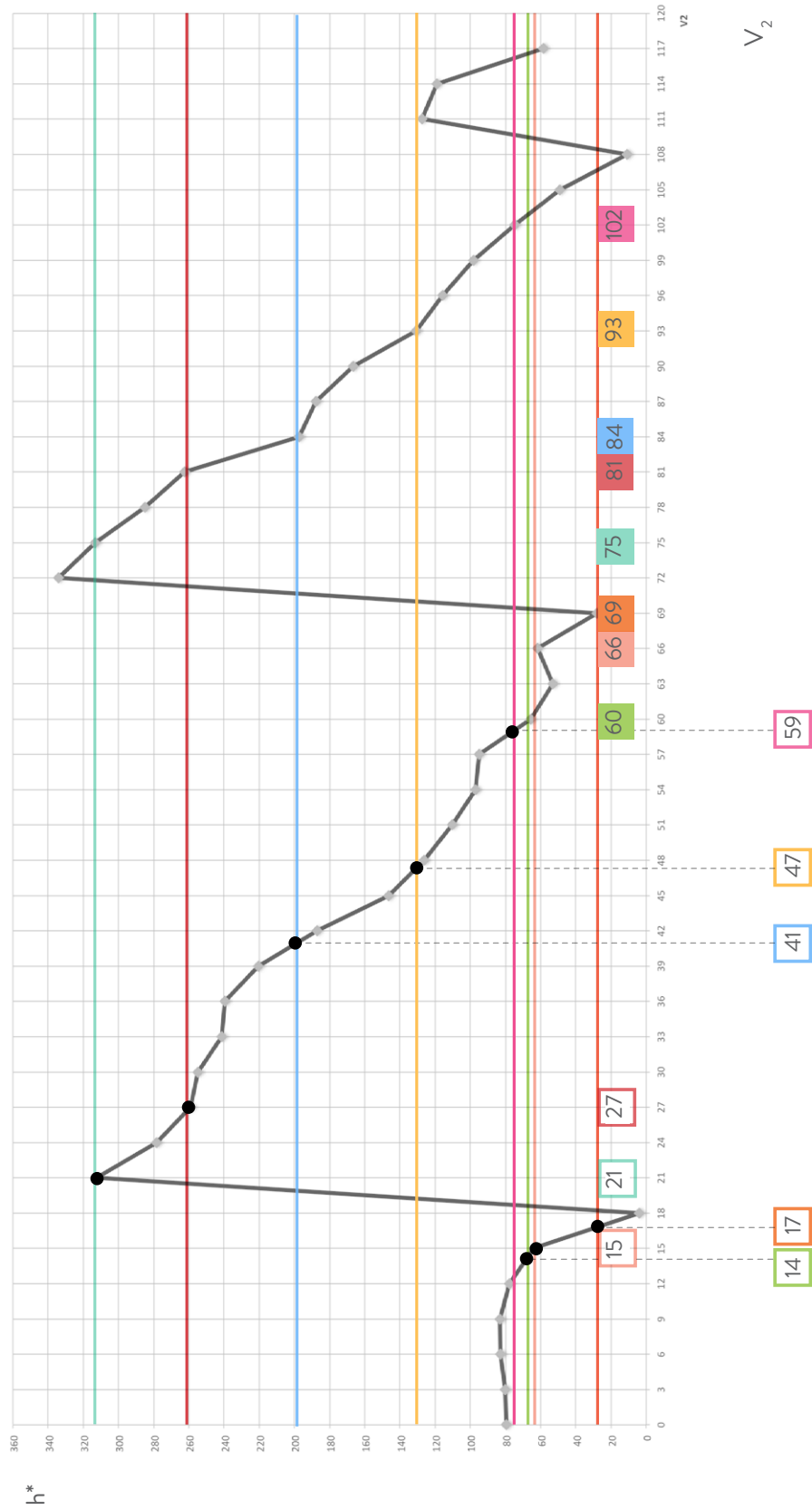


Grafico 7.3 h^*/V_2

I valori V_1 individuati saranno utilizzati come potenziali di ri-anodizzazione per campioni anodizzati inizialmente con potenziali di anodizzazione V_2 maggiori.

Potenziali V_2 (Volt)	a^* (D65)	b^* (D65)	d avg (nm)
60	-0,26	18,14	138
66	4,95	20,27	147
69	8,54	14,27	157
75	9,93	-1,86	169
81	3,33	-4,75	190
84	-1,46	-4,99	201

Tabella 7.4 Risultati anodizzazione voltaggi definiti

Di seguito, il Grafico 7.5 esprime i valori di a^* e b^* relativi ad i voltaggi indicati nella Tabella 7.7

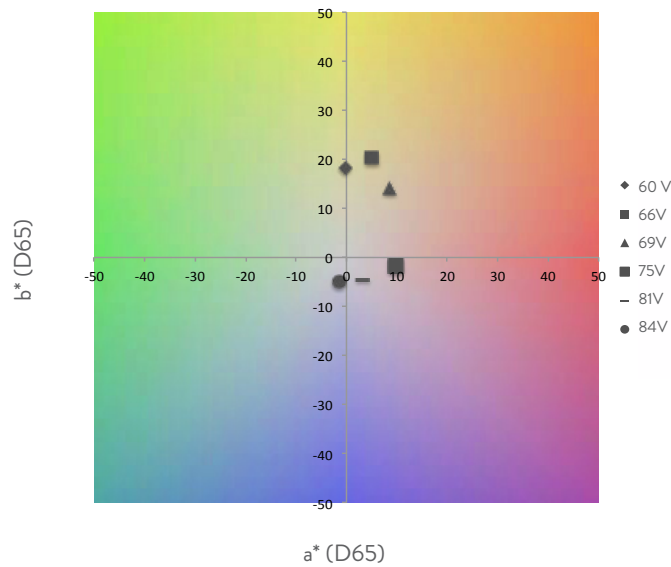


Grafico 7.4 Diagramma cromatico campioni con voltaggio V_2

Si può constatare che la variazione di colorazione risulta essere pressoché minima rispetto alla differenza di tensione di corrente applicata tra il processo di anodizzazione iniziale e di ri-anodizzazione secondaria.

Potenziali $V_2 - R V_1$	$a^*(D65)$	$b^*(D65)$	d avg (nm)
60	-0,26	18,14	138
66	4,95	20,27	147
69	8,54	14,27	157
75	9,93	-1,86	169
81	3,33	-4,75	190
84	-1,46	-4,99	201
60 - R 14	1,88	25,85	141
66 - R 15	10,89	21,92	153
69 - R 17	14,68	11,33	156
75 - R 21	16,25	-10,76	171
81 - R 27	0,81	-13,7	191
84 - R 41	-7,89	-5,19	213

Tabella 7.5 Risultati anodizzazione e ri-anodizzazione voltaggi definiti

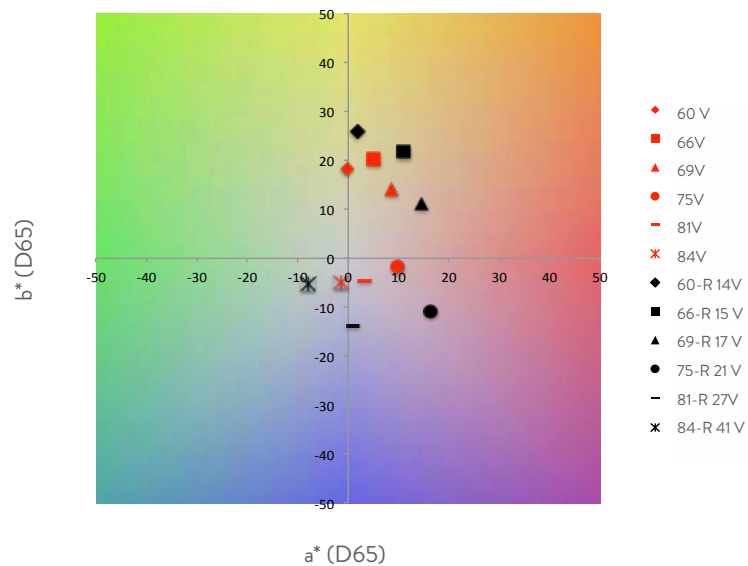


Grafico 7.5 Diagramma cromatico voltaggi V_2 in relazione ai voltaggi di ri-anodizzazione V_1

Diversamente la parte usurata e anodizzata con voltaggio V_1 assumerà la colorazione caratteristica del voltaggio V_1 selezionato. Nella Tabella 7.6 e Grafico 7.6 sono evidenziate le differenti colorazioni assunte dai campioni usurati e anodizzati con voltaggio V_1 rispetto ai campioni anodizzati con voltaggio V_2 e poi ri-anodizzati con voltaggio V_1 .

Potenziali V_2 -R V_1	a^* (D65)	b^* (D65)	d avg (nm)
60 - R 14 V	1,88	25,85	141
66 - R 15 V	10,89	21,92	153
69 - R 17 V	14,68	11,33	156
75 - R 21 V	16,25	-10,76	171
81 - R 27 V	0,81	-13,7	191
84 - R 41 V	-7,89	-5,19	213
14 V	10,05	27,09	45
15 V	-0,89	1,93	N/A
17 V	16,4	7,82	52
21 V	14,72	-13,61	59
27 V	1,44	-19,64	72
41 V	-5,47	-2,76	107

Tabella 7.6 Risultati anodizzazione e ri-anodizzazione voltaggi definiti

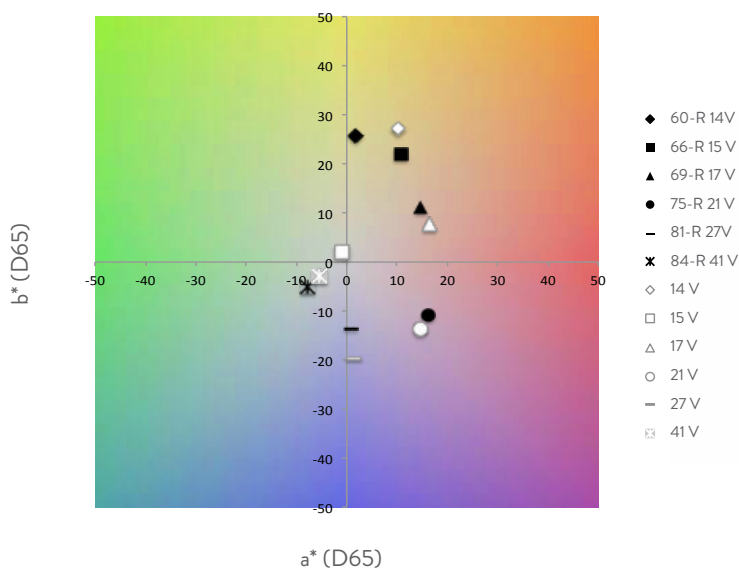


Grafico 7.6 Diagramma cromatico voltaggi V_2 in relazione ai voltaggi di ri-anodizzazione V_1

Conclusioni

In un mercato internazionale sempre più competitivo, differenziarsi nell'offerta risulta essere l'unico modo per emergere fra tante realtà produttive. Il settore della gioielleria non fa eccezione: attraverso una logica dedita all'innovazione dei materiali e delle tecnologie, i preziosi oggi acquisiscono un valore aggiunto in grado di rispondere all'attuale domanda di mercato.

Tutti i metalli preziosi e semipreziosi possono essere utilizzati per la creazione di un gioiello, dal prezioso oro al leggero e resistente titanio, fino al niobio, tantalio e zirconio che pian piano stanno emergendo nel settore della gioielleria. Questi materiali sono oggetto d'interesse per il settore, grazie alla possibilità di effettuare trattamenti in grado di modificare le proprietà di superficie e assumere colorazioni caratteristiche per interferenza della luce in seguito al processo di ossidazione anodica, oltre a presentare costi inferiori rispetto ai metalli preziosi. Analizzando il fattore economico, tra i metalli innovativi per il settore della gioielleria il Titanio è quello che mantiene un prezzo di mercato (€/g) più conveniente, a seguire lo Zirconio, il Niobio ed infine il Tantalio.

Le colorazioni caratteristiche assunte per via anodica da questa categoria di metalli, li rende oggetto d'interesse nel mercato contemporaneo a tal punto da voler contestualizzare, nel seguente progetto di tesi, la fattibilità tecnica, ipotizzando uno scenario applicativo legato al settore dei preziosi in cui emergono i bisogni e le abitudini del segmento di mercato individuato. Oggetto di questa tesi è stato pertanto lo studio, l'analisi e la caratterizzazione di gioielli in metalli semipreziosi quali Titanio, Niobio, Tantalio e Zirconio, individuando il metallo che sia sinonimo di durabilità nel tempo e si presenti come nuova possibilità progettuale.

Dall'analisi del contesto d'uso è emerso che a causa dell'azione del tempo, i gioielli possono perdere la loro lucentezza originale diventando opachi, macchiandosi, graffiandosi e alcune parti possono usurarsi in seguito all'utilizzo quotidiano a contatto con la pelle, oppure a contatto con altre superfici e agenti usuranti (acqua, detersivi, cibi, ecc...). Occorre quindi proteggere i preziosi dagli urti contro superfici dure e/o abrasive, ma la quotidianità rende impossibile un controllo totale della superficie del manufatto. La contestualizzazione dello scenario è emersa dall'analisi dell'utente tipo che nel 2015 utilizza quotidianamente i preziosi.

Durante lo svolgimento della fase sperimentale sono state effettuate, su campioni di metalli semipreziosi anodizzati secondo parametri ben precisi, quali: potenziale di anodizzazione definiti, densità di corrente e soluzioni elettrolitiche utilizzate, prove d'usura di tipologie differenti, rispettivamente:

1. *Usura a fatica superficiale* per mezzo di un Tool abrasivo rotante e agenti abrasivi;
2. *Usura per corrosione*;
3. *Usura per strisciamento* attraverso prove di tipo Pin On Disk.

1. *L'usura a fatica superficiale* è un meccanismo tipico dei sistemi a contatto localizzato, si è voluto simulare l'uso di gioielli in metalli semipreziosi a contatto con agenti abrasivi come il detergente per il bagno, o il dentifricio o semplicemente il sudore delle mani durante azioni quotidiane, come la pulizia di superfici per mezzo di spugne, spazzole per lavare i piatti, retine disincrostanti, ecc.. Tale tipologia d'usura è stata effettuata per mezzo di un' apposita strumentazione messa a punto per la sperimentazione. Tramite un Tool abrasivo rotante sono state effettuate le prove d'usura da cui è emerso una variazione dello spessore dell'ossido in base al tipo di metallo analizzato e all'agente abrasivo utilizzato.
2. La causa fondamentale dell'*usura corrosiva* è lo sviluppo di una reazione chimica tra il materiale eroso ed un agente corrosivo. Si è voluto simulare la corrosione attraverso lo sviluppo di una reazione chimica tra l'ossido dei metalli di cui può essere composto un gioiello ed un agente corrosivo, quale dentifricio, Lysoform o sudore sintetico.
3. *L'usura per strisciamento* effettuata, di tipo Pin On Disk (PON), letteralmente perno contro disco verte a testare sperimentalmente il comportamento a cui potrebbe andare in contro la superficie di un gioiello in archi temporali elevati, dell'ordine di mesi. Ipotizzando una frequenza settimanale d'utilizzo del prezioso pari ad un giorno, soggetto ad un urto al minuto contro altre superfici.

Il fine di queste prove è quello di garantire, tramite una mappatura completa degli scenari d'utilizzo, una durata in termini di efficienza del gioiello attraverso la quantificazione del tasso d'usura espresso sottoforma di variazione dello spessore dell'ossido e caratterizzazione della morfologia superficiale.

Infine è stato individuato un metodo per ripristinare la colorazione pre-usura del prezioso rispetto le tecniche di decapaggio e ri-anodizzazione verificate in letteratura, attraverso prove di ri-anodizzazione post usura a voltaggi definiti.

Dall'analisi e caratterizzazione delle superfici dei metalli in questione si evince che il metallo semiprezioso in cui si ha un buon compromesso in termini di morfologia superficiale, strato dell'ossido e riproducibilità della tinta, sia garanzia di durabilità e nuova possibilità progettuale nel settore dei preziosi è il Niobio.

Tale metallo ha mostrato una capacità di mantenere inalterato lo strato d'ossido superficiale accresciuto per via anodica. Per quanto riguarda i costi risulta essere più economico del Tantalio, sebbene mantenga un prezzo maggiore del Titanio, ormai d'uso comune per il settore, e dello Zirconio.

E' emerso che lo strato di ossido trasparente che si forma nel metallo selezionato ha un indice di rifrazione elevato e quando viene colpito dalla luce, dipendentemente dal suo spessore, produce per interferenza una vasta gamma di colori. Questi variano dai colori più brillanti come il giallo-oro e verde-turchese a colori più tenui come il blu.

La differenza tra i risultati delle colorazioni ottenute tra niobio e titanio risiedono nella necessità per il titanio, in base alla superficie del metallo, di trattamenti preventivi di decapaggio per eliminare eventuali sostanze che impediscono di ottenere dei buoni risultati di colorazione, diversamente le colorazioni ottenute sulla superficie del niobio hanno dato luogo a colorazioni brillanti ed in grado di resistere all'usura testata sperimentalmente. Per quanto riguarda i risultati ottenuti sul tantalio e zirconio risulta che, il primo assume delle colorazioni che seguono una scala cromatica differente da quelle degli altri metalli selezionati sebbene i parametri di anodizzazione siano gli stessi, l'ossido di zirconio invece, a tensioni di cella elevate si ricopre di un film opaco che non lascia intravedere il reale ossido.

Infine si è cercato di individuare un metodo per ripristinare le condizioni iniziali pre-usura dello strato d'ossido asportato e una possibile via da intraprendere nel caso di usura di gioielli in metalli semi-preziosi. Rimane ancora il dubbio su come ripristinare un'esatta colorazione omogenea tra la parte usurata e quella non usurata, ciò che è certo dalle prove effettuate, è che il processo di decapaggio elimina lo strato d'ossido superficiale e ripristina le condizioni del metallo pre-anodizzazione, in tal maniera, ri-anodizzando con i medesimi parametri utilizzati per la prima anodizzazione è possibile avere la stessa colorazione, spessore d'ossido e brillantezza che il campione possedeva pre-usura.

Nell'eventualità che un gioiello in metallo semiprezioso si usuri superficialmente e lo strato di ossido risulti danneggiato tanto da rimuovere localmente o del tutto il colore caratteristico, è possibile quindi effettuare dei trattamenti intermedi di decapaggio dell'intero gioiello e poi nuovamente trattamenti di colorazione anodica, garantendo la perfetta ricolorazione del metallo con le medesime caratteristiche iniziali. Lo stesso si verifica in un gioiello usurato, schermando la parte non usurata ed effettuando la ri-anodizzazione della parte usurata si ha la formazione dello strato d'ossido del medesimo spessore imposto dal voltaggio selezionato.

Bibliografia

CAPITOLO 1

- Luana Carcano, Antonio Catalani Paolo Varacca Capello, *Il gioiello italiano ad una svolta. Dalla crisi alla costruzione di nuove opportunità*, FrancoAngeli, Milano, 2005
- Alba Cappellieri, *Il gioiello oggi: arte, moda, design*, Electa, Milano, 2010
- Alba Cappellieri, *Gioiello italiano contemporaneo. Tecniche e materiali tra arte e design*, Skira, Milano, 2008
- Jean -Francois Lyotard, *La Condition postmoderne: Rapport sur le savoir*, Minuit, Parigi, 1979
- Nicola Abbagnano Giovanni Fornero, *Itinerari di filosofia*, Paravia, Torino, 2003
- G. Chiurazzi, *Il postmoderno*, Paravia Scriptorium, Torino, 1999
- Corrado Facco, *Il design italiano incontra il gioiello*, Introduzione, Marsilio, Venezia, 2013
- Andrea Branzi, Rivista "Interni", Articolo, Mondadori, Milano, Novembre, 2005
- P.Philips, *Creating the Perfect Design Brief, Managing Design for Strategic Advance*, Allworth Press, New York, 2004
- Beatriz Biagi, *Il gioiello nell'era della comunicazione*, Jewelry Technology Forum, Gennaio, 2009
- Marina Bigi, Ilaria Danieli, *Gioiello italiano contemporaneo. Tecniche e materiali tra arti e design*, Saggio, Skira, Milano, 2008
- Banca Intesa, *Servizio Studi e Ricerche*
- Silvia Moretto, *L'oreficeria italiana e il mercato cinese, con un repertorio terminologico cinese - italiano relativo ai processi e alle tecniche produttive*, Tesi di Laurea specialistica, Facoltà di Lingue e istituzioni economiche e giuridiche dell'Asia e dell' Africa Mediterranea, Università Ca' Foscari Venezia, A.A. 2013/ 2014
- Confindustria Federoraf, Settore orafa argentiero e gioielliero. Scheda riassuntiva andamento comparto, Milano, Gennaio 2014
- Marcello Antonioni, *Oreficeria e Gioielleria italiana: un settore che sembra non cogliere appieno le opportunità di vendita offerte dal commercio mondiale*, www.blogulisse.it, Giugno 2013. Ivi pag. 30
- Stefania Trenti, *Le prospettive del settore orafa nell'attuale contesto macroeconomico*, Intesa Sanpaolo, Centro Produttività Veneto, Gruppo di studio Settore Orafo, Vicenza, Novembre 2013

CAPITOLO 2

- Michela Benaglia, Paola Strammiello, *Il gioiello dei sensi*, Tesi di laurea in Disegno Industriale, Politecnico di Milano, A.A.2003/2004
- Jaione Aguirregabiria, *Tecnologie innovative di formatura e finitura di gioielli in titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2009-2010
- Tim McCreight, *Manuale di oreficeria e di lavorazione dei metalli*, Tecniche Nuove, Milano, 1991
- Rebecca gioielli, *Comunicazione ufficiale relativa ai depositi galvanici*, Gruppo Testi S.p.a
- Cogne Acciai Speciali S.p.a, *Scheda tecnica Acciaio inossidabile AISI 316L*, Codice : IMCO316L - 1.4404

- Simpson Bolland, *The Encyclopedia of Founding and Dictionary of Foundry Terms Used in the Practice of Moulding*, Forgotten Books, Londra, 1894
- Marco Cavallaro, *Dispense del corso di Design for Manufacturing*, Facoltà di Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2012-2013
- Silvana Anecchiarico, prefazione tratta da "Titani preziosi tra tecnologia e ornamento" a cura di Alba Cappellieri, 2010, Electa, Milano
- Pietro Pedefferri, *Disegni su Titanio, Colori su Titanio, Movimenti su Titanio*, Clup, Milano, 1981, 1982, 1984
- Barbara Del Curto, *Il Titanio e le sue proprietà* tratto da *Titani preziosi tra tecnologia e ornamento*, Electa, Milano, 2010
- Paola Garbagnoli, *Sviluppo di tecnologie industrializzabili per l'anodizzazione a disegno del titanio*, Tesi di laurea, Corso di Laurea magistrale in Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2008-2009
- Alberto Cigada, Enrico Sandrini, *Trattamenti di anodizzazione del titanio*, materiale informativo Alu build S.r.l
- Barbara Del Curto, *Nanotecnologie e materiali funzionanti. Strumenti per una nuova progettualità*, Epitesto, Milano, 2008
- Sandro Monteforte, *Il Niobio. Metallurgia dei Metalli non Ferrosi*, Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Trento, A.A. 2004/2005
- G. Vittorio Villavecchia G. Eigenmann, *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata*, Volume 7, Hoepli, Milano, 1977
- Andrea Gatto Maria Elena Pacchioni, *Il Nuovo produzione metalmeccanica*, Cappelli Editore, Padova
- Barbara Del Curto, *La filiera della produzione di gioielli in Titanio* tratto da *Titani preziosi tra tecnologia e ornamento*, Electa, Milano, 2010

CAPITOLO 3

- Pietro Pedefferri, *Titanocromia (e altre cose)*, Interlinea, Novara, 1999
- Pietro Pedefferri, *Ossidazione anodica, Il Meeting sul Titanio*, Organizzato dalla GTT, Torino, 5 Novembre 1986
- Lino Bresciani, *L'ossidazione anodica dell'Alluminio*, Quaderni di elettrochimica, Editoriale Delfino, Milano, 1958
- Barbara Del Curto, *Nanotecnologie e materiali funzionanti. Strumenti per una nuova progettualità*, Epitesto, Milano
- Paola Garbagnoli, *Sviluppo di tecnologie industrializzabili per l'anodizzazione a disegno del titanio*, Tesi di Laurea specialistica, Facoltà di Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2008/2009
- J.L. Delplancke, R. Winand, *Electrochim. Acta* (1988) 33, T. Shibata
- Y.C. Zhu, *Corros. Sci.*, 1995
- M.V. Diamanti, M.P. Pedefferri, *Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation*, *Corrosion Science* 49, 2007, pag. 939-948
- Barbara Del Curto, *Dispense del corso di Nanotecnologie e materiali funzionali per il design*, Facoltà di Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2013-2014
- Francesco Pulvirenti, *Rivestimenti autopulenti nanostrutturati: sperimentazioni e applicazioni in campo civile*, Tesi di Laurea specialistica, Facoltà di Design & Engineering, Politecnico di Milano, A.A. 2013/2014

CAPITOLO 4

- Maria V. Diamanti, Barbara Del Curto, MariaPia Pedefferri, *Interference Colors of Thin Oxide Layers on Titanium*, Wiley Periodicals, Volume 33, Number 3, June 2008
- M.V. Diamanti, B. Del Curto, M. Ormellese, MP. Pedefferri, *Photoactive and colored anodic oxides on titanium for architectural and design applications*, Clean Technology, 2008
- Norma EN 1811, Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin, British-Adopted European Standard del 04/15/1999
- Giovanni Straffelini, *Attrito e usura. Metodologie di progettazione e controllo*, Tecniche nuove, Milano, 2005
A. De Maio, *Analisi sperimentale del comportamento ad usura di materiali compositi a matrice polimerica*, Tesi di Dottorato, Dipartimento di Ingegneria dei materiali e della produzione, Università degli Studi di Napoli "Federico II", A.A. 2007-2008
- Mario Da Prada, *Novità strumentali e applicazioni in tribologia*, CSM instruments, Technical workshop, Brescia, 2010
- Amontons Guillaume (1663-1705), *Legge sull'attrito*, equivale sostanzialmente alla successiva legge di Colomb-Morin, memoria all'Accademia Reale di Parigi, 1969
- Charles Augustin Coulomb (1736-1806), *Leggi sull'attrito*, Théorie des machines simples, 1785
- F. Masiello, M.A. Politi, *Tribologia e applicazioni tribologiche Parte2*, Tesi di Laurea Triennale, Facoltà di Ingegneria, Corso di Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Lecce, A.A: 2003 - 2004
- G.W.Stachowiak a.W.Batchelor, *Engineering tribology*, Elsevier Applied Science, Londra e New York, pp 637-645.
- Giovanni Straffelini, *Attrito e usura. Metodologie di progettazione e controllo*, Tecniche nuove, Milano, 2005

Sitografia

CAPITOLO 1

- Definizione di gioiello. Dizionario italiano Treccani - www.treccani.it
- ICM Research , *Il valore del portafoglio marchi delle medie imprese del settore oreficeria e gioielleria* -www.icm-research.com/brandintelligencesystem/gioielli.html
- Alessandra Pilloni, *L'involuzione del settore orafo in Italia*, BullionVault, 2013 - www.oro.bullionvault.it
- Chiara Di Martino, *Gioiello italiano: Segnali positivi per l'export che promettono stabilità*, Preziosa magazine, Napoli, Ottobre 2014 - www.preziosamagazine.com
- Marcello Antonioni, *Oreficeria e Gioielleria italiana: un settore che sembra non cogliere appieno le opportunità di vendita offerte dal commercio mondiale* - www.blogulisse.it, Giugno 2013
- GRD Strategia, *Le dinamiche strategiche della "Gold Industry"*, Vicenza, 6 Maggio 2011 - www.gdrstrategia.com

CAPITOLO 2

- Storia dei materiali - <http://www.mater.unimib.it>
- Michele Cuzzoni - www.campanologia.it, tratto da: L. Mugnani, *Manuale pratico di fonderia*, Milano, 1928, M. Cavallini, F. Iacoviello, *Materiali Metallici*, Francesco Ciolfi Editore, Cassino, W. Nicodemi, *Metallurgia*, Masson, Milano, 1997, A. Cigada, T. Pastore, *Struttura e proprietà dei materiali metallici*, McGraw-Hill, Milano, 2012
- Definizione di Filigrana, Dizionario Treccani, www.treccani.it

CAPITOLO 3

- www.lovibondcolour.com, Gruppo Tintometer, Una guida alla compressione dell'espressione del colore
- www.leica-microsystems.com/DFC290
- www.leica DM LM.com

CAPITOLO 4

- <http://www.hiluxsoluzionidentali.it/doc/dentif&compon.pdf>
- <http://www.conter.com>
- <http://www.unilever.com>
- <http://www.cottonusa.org>
- <http://online.scuola.zanichelli.it/>, Preparazione di una soluzione a concentrazione nota
- <http://www.az-oralb.it>

Glossario

- A** *Information Technology*: Sono parte dei sistemi di informazione e comunicazione tecnologica i processi che sviluppando nuove forme di prodotto e processo come: i nuovi prodotti software, i processi CAD e CAM e i sistemi tecnologici e tecnici per la realizzazione di test di verifica di fattibilità e dei prodotti;
- B** *ICM Advisors*: Gruppo internazionale di servizi professionali specializzati nella valutazione, valorizzazione e finanza dei beni immateriali e della proprietà intellettuale, competitive intelligence, innovazione e trasferimento
- C** *Grado di diversificazione*: Un'impresa viene definita diversificata quando opera in settori diversi (per esempio gioielleria e pelletteria). Un'azienda può diversificare in un settore simile (per esempio gioielleria e orologeria) ed in questo caso si parla di diversificazione correlata; oppure può decidere di operare in un settore più lontano da quello originario (gioielleria e arredamento) ed in questo caso si parla di diversificazione non correlata. La diversificazione può avvenire per crescita interna oppure esterna, attraverso acquisizioni.
- D** *SLM (Selective Laser melting)*: è una tecnologia simile al rapid prototyping per i polimeri, in grado di realizzare pezzi metallici massivi a piena resistenza.
- Richiede solo normali file 3d;
 - Utilizza particelle metalliche (titanio, ma anche tantalio, zirconio,oro);
 - Non necessita la realizzazione di stampi;
 - Adatta per produzione di pezzi in piccola serie (anche singoli)
- E** *Legge di Bragg*: facendo incidere un'opportuna onda elettromagnetica su di un cristallo si osservano fenomeni di interferenza, causati dalla riflessione di onde da parte di piani cristallini diversi ma paralleli. Questo fenomeno fu interpretato per la prima volta da William Henry Bragg e suo figlio William Lawrence nel 1913, riassunta nella cosiddetta legge di Bragg: $n\lambda = 2d\sin(\theta)$
- θ (theta) è l'angolo che il fascio incidente forma col piano cristallino,
 λ (lambda) è la lunghezza d'onda della radiazione,
 d è la distanza tra due piani adiacenti;
 n indica l'ordine della diffrazione (tipicamente solo quello per $n=1$ è apprezzabile).
 La formula si spiega in maniera analitica considerando una differenza di cammino ottico pari a $2d\sin(\theta)$
- F** *Sorbitolo*: Composto chimico organico, alcol polivalente (detto anche glucitolo), derivato da un monosaccaride a 6 atomi di carbonio. Si trova in natura nelle ciliegie, nelle mele, ecc... Il potere calorico ed edulcorante del s. è ca. il 60% di quello del saccarosio; ha proprietà osmotiche (trattiene acqua) ed è privo di potere cariogeno.
- G** *Silice idrata*: o levilite è una silice precipitata idrata amorfa, ottenuta per la neutralizzazione di una soluzione di silicato di sodio. Dopo l'asciugatura e l'attivazione la levilite si presenta come una polvere bianca ultra fine. La texture e la struttura porosa le conferiscono le seguenti proprietà: potere assorbente sui liquidi (oli, solventi, ecc..), a contatto con i gas (vapor acqueo) e potere disperdente e passivante.
- H** *LaurilSolfato di Sodio*: è un tensioattivo usato in molte famiglie di prodotti come dentifrici, shampoo, schiuma da barba e bolle di sapone grazie al suo effetto schiumogeno;
- I** *Monofluorofosfato di sodio*: è un sale del fluoro. E' usato per la capacità remineralizzante sui denti ed in questo dentifricio è contenuto nella percentuale dell'1,11%;
- L** *Saccarina Sodica*: è il sale di sodio della saccarina, la quale è un dolcificante artificiale;

- M *Metilparaben, Propilparaben*: appartengono alla classe dei parabeni. Vengono utilizzati come conservanti alimentari e antimicotici nei cosmetici e nei prodotti per l'igiene personale;
- N *Glicole propilenico*: è una sostanza di origine sintetica. Solitamente è usato come solvente per l'estrazione degli estratti vegetali;
- O *CI 47005*: Colorante Giallo Liquido – E104 (conservante E211, correttore d'acidità E260), un composto chimico eterociclico aromatico che assume il codice riportato sottoforma di colorante cosmetico;
- P *CI 42051*: Colorante Blu Liquido – E131 (conservante E211, correttore d'acidità E260) che assume il codice riportato sottoforma di colorante cosmetico
- Q *Citrato monosodico*: è un sale dell'acido citrico, si trova sottoforma di polvere granulata ed inodore fine o cristallina bianca. Viene usato nell'industria alimentare come regolatore di acidità, nell'industria di lavaggio come agente di sgrassatura;
- R *Tensioattivo*: Dotato della caratteristica di abbassa la tensione superficiale dell'acqua per favorire la pulizia, bagnare le superfici, generare schiuma ed emulsificare (sospendere uniformemente un liquido in un altro);
- S *Idrossietilcellulosa*: è un derivato della cellulosa che si differenzia da quest'ultima per il fatto che i gruppi idrossili del polimero sono stati sostituiti da gruppi idrossietilici, i quali le impediscono di cristallizzarsi. È altamente idrofila ed ha proprietà addensanti e gelificanti.
- T *Tetrasodio Edta (EDTA)*: è un tetracarbossilico dotato inoltre di due doppietti elettronici (donatori di Lewis) appartenenti all'azoto. A temperatura ambiente si presenta come una polvere cristallina moderatamente solubile in acqua, cui impartisce una reazione acida: una sospensione di 10 grammi di EDTA in un litro di acqua ha pH circa 2,5. L'EDTA è viceversa solubile nelle soluzioni alcaline sotto forma di anione policarbossilato.
- U *Sequestrante*: Evita, reagendo con essi, che gli ioni metallici causino effetti indesiderati sulle prestazioni e proprietà del prodotto.
- V *Hexyl Cinnamal*: è una fragranza contenuta in molte profumazioni che rendono più gradevoli prodotti cosmetici di ogni tipo, da quelli dedicati alla detersione, a quelli per la cura del corpo e del viso.
- Z *Benzisothiazolinone (BIT)*: è un diffuso biocida, ha una modalità di azione microbica e fungicida. È ampiamente usato come conservante, ad esempio in vernici a emulsione, stucchi, inchiostri e soluzioni di sviluppo fotografico e per la pulizia della casa, detersivi per bucato, smacchiatori e ammorbidenti;
- Y *CI 42090*: è un colorante di sintesi che si ottiene dagli idrocarburi aromatici derivanti dal petrolio, ha una struttura chimica simile a quella del Fast Green FCF (CI 42053). Polvere di colore blu, solubile in acqua, glicerolo e glicoli e poco in etanolo. È utilizzato in ambito cosmetico per conferire ai prodotti una colorazione blu-azzurra.