

DIFETTI DI COLAGGIO E DI ALTRO TIPO

Manuale per il produttore di gioielleria in oro



WORLD GOLD COUNCIL



DIFETTI DI COLAGGIO E DI ALTRO TIPO

Manuale per il produttore di gioielleria in oro

Dieter Ott



WORLD GOLD COUNCIL



Copyright 1997 del World Gold Council, Londra

Pubblicazione dell'edizione in inglese: novembre 1997

Ristampa dell' edizione in inglese: 2001

Pubblicazione dell' edizione in italiano: 2002

Pubblicato dal World Gold Council, Industrial Division,
45 Pall Mall, London SW1Y 5JG, Inghilterra

Telefono: +44 20 7930 5171. Fax: +44 20 7839 6561

E-mail: chris.corti@wgclon.gold.org

Autore: Dieter Ott, FEM, Schwäbisch Gmünd, Germania

Editor: Dr Christopher W. Corti

Impaginato e stampato da Trait Design

Tradotto in italiano dal prof. Giovanni Baralis

NOTA: Nella preparazione di questa pubblicazione è stata usata la massima cura, tuttavia il World Gold Council non si assume alcuna responsabilità per l'esattezza di qualsiasi affermazione o descrizione o per le conseguenze che possano derivare dall'uso delle informazioni in essa contenute. Questo manuale deve essere considerato esclusivamente come una fonte di informazioni di carattere generale per professionisti esperti nel settore e, quando necessario, si deve richiedere la consulenza di specialisti.

È necessario utilizzare sempre procedure approvate per la sicurezza e per la protezione della salute.

Tutti i diritti sono riservati. Nessuna parte di questa pubblicazione può essere riprodotta, conservata in un sistema di reperimento delle informazioni o trasmessa in qualunque forma o con qualunque mezzo elettronico, meccanico, con fotocopiatrici, registrazioni o con altri metodi, senza un precedente permesso scritto da parte del detentore del copyright.

PREFAZIONE

L'immagine dell'oro è quella di una cosa preziosa per il suo colore, la sua rarità, la sua indistruttibilità, il suo valore e così via. Ciò si riflette sulla sempre maggior diffusione del desiderio di possedere gioielli in oro. Perciò la percezione dell'oro da parte del consumatore come di un metallo unico, attraente e di grande valore porta all'aspettativa di gioielli di alta qualità. Come i produttori di gioielleria ben sanno, in pratica non sempre è facile corrispondere a questa aspettativa e, come accade per tutti i prodotti in metallo, anche la produzione di gioielleria in oro è soggetta alla comparsa di difetti difficili o costosi da riparare.

Molti produttori di gioielleria che guardano al futuro stanno riorganizzando la loro produzione con l'applicazione dei principi della Qualità Totale. La vecchia massima "la prevenzione è meglio della cura" offre rilevanti vantaggi economici per le aziende produttrici. Nell'ambito di una crescente internazionalizzazione e di un'accresciuta competizione, alta qualità e bassi costi sono essenziali anche per questa industria.

Attualmente il colaggio a cera persa (o microfusione) è il processo più diffuso per la produzione in serie di gioielleria in oro, ma è particolarmente soggetto alla formazione di difetti. Di solito nell'industria la natura e le cause di questi difetti non sono ben capite, per cui durante il processo di fabbricazione non è facile riuscire a prevenirli. Tuttavia, negli ultimi anni è stata fatta luce su molti di questi problemi ed ora disponiamo di una buona interpretazione scientifica dei principali difetti e delle loro cause. Queste conoscenze sono state tradotte in pratiche ottimali di fabbricazione che, se ben applicate, dovrebbero permettere di ridurre in modo significativo la probabilità di formazione di difetti.

Il World Gold Council fornisce sostegno tecnico all'industria della gioielleria in oro diffondendo informazioni tecniche sulla tecnologia di fabbricazione e descrivendo pratiche ottimali di lavorazione per mezzo della sua rivista, *Gold Technology*, per mezzo dei Simposi Tecnologici Internazionali, che si svolgono annualmente in Italia, a Vicenza, e per mezzo di una serie di simposi locali e di seminari tecnici tenuti nei principali centri di produzione di gioielleria di tutto il mondo. Questi ultimi sono completati dal sostegno sempre più ampio di una serie di pubblicazioni tecniche. Il *Manuale Tecnico* è una guida pratica di base per le pratiche operative ottimali per la produzione ed è integrato da pubblicazioni più specializzate su aspetti specifici come il "Colaggio a Cera Persa" e la "Finitura". Questo *Manuale* si aggiunge agli altri e descrive difetti di fabbricazione tipici e relativamente comuni, le loro cause ed il modo per prevenirli. Questa è la prima pubblicazione importante su questo argomento e si basa su un'impostazione sistematica e di facile interpretazione fondata sulla tecnologia e penso che sarà una lettura di essenziale importanza per tutti i produttori di gioielleria interessati alla qualità.

Inevitabilmente, un manuale come questo non può includere tutti i difetti che possono comparire e che realmente compaiono durante la produzione di gioielleria, ma noi siamo convinti che è stata inclusa la maggior parte di quelli più comuni. Gran parte del materiale qui presentato proviene dallo studio approfondito di casi reali, relativi a difetti verificatisi durante la produzione. Questi studi sono stati eseguiti presso l'Istituto Tedesco dei Metalli Preziosi (FEM) di Schwäbisch Gmünd, con il sostegno del Simposio di Santa Fe sulla Produzione di Gioielleria e del World Gold Council. È stato nostro impegno fare in modo che questa preziosa sorgente di informazioni diventasse disponibile all'industria in forma pratica e di facile utilizzazione. Di qua la preparazione di questo *Manuale*. Noi saremmo lieti di ampliare ulteriormente questo archivio di dati ed anche il FEM sarebbe lieto di ricevere altri pezzi difettosi per studiarli ed ottenere ulteriori informazioni da condividere con tutti voi.



Christopher W. Corti

Direttore per l'Informazione Tecnica e lo Sviluppo, World Gold Council

INDICE

	Prefazione	3
	Introduzione	6
	Parte A: Quadro generale dei vari tipi di difetto	9
	Parte B: Casi reali: descrizione dei difetti	15
1	Colaggio a cera persa	16
	1.1 Porosità	17
	1.2 Riempimento della forma	25
	1.3 Qualità della superficie e refrattario	28
	1.4 Inclusioni	37
2	Colaggio di lingotti e Colata continua	45
	2.1 Cricche e separazioni	45
3	Difetti causati dalla composizione della lega	49
	3.1 Impurezze basso-fondenti	49
	3.2 Inclusioni	55
4	Corrosione, macchiatura, alterazione del colore	57
	4.1 Alterazione del colore	57
	4.2 Tensiocorrosione e corrosione intergranulare	60
5	Brasatura	63
	5.1 Frattura	63
6	Trattamento termico	65
	6.1 Invecchiamento	65
	6.2 Vescicatura (Blistering)	67
	Parte C: Aspetti fondamentali della metallurgia delle leghe d'oro e del processo di colaggio a cera persa	71
1	Proprietà generali dei metalli	72
	1.1 Caratteristiche fisiche	72
	1.2 Struttura	72

2	Caratteristiche metallurgiche	73
2.1	Fusione e solidificazione	73
2.2	Deformazione e proprietà meccaniche	75
2.3	Ricottura e trattamento termico	76
2.4	Componenti a basso punto di fusione	78
2.5	Affinatori del grano	79

3	Colaggio a cera persa	80
3.1	Porosità da ritiro	80
3.2	Porosità da gas	81
3.3	Effetto del refrattario sulla qualità dei getti	81
3.4	Preparazione dello stampo (refrattario con legante gesso)	82
3.5	Comportamento dei refrattari al gesso durante il colaggio	86

	Ulteriori letture	88
--	--------------------------	-----------

	Ringraziamenti	91
--	-----------------------	-----------

INTRODUZIONE

Come accade in tutti i processi produttivi, anche nella produzione di gioielleria si può avere la comparsa di difetti, che portano allo scarto del prodotto o all'insoddisfazione del consumatore. L'incidenza dei difetti dipende molto dal processo di fabbricazione. In questo manuale l'attenzione è centrata sul colaggio a cera persa, che è noto come un processo critico. Ciò può essere spiegato da due fatti:

- a) Il colaggio a cera persa è molto usato per produrre un gran numero di pezzi di gioielleria in moltissimi laboratori di fonderia, con livello di apparecchiature, competenza ed esperienza molto differenti.
- b) Il processo di colaggio a cera persa è formato da una lunga serie di fasi, che sono influenzate da molti fattori di natura fisica, metallurgica e chimica, per cui è difficile, se non quasi impossibile, capire a fondo e controllare tutte le fasi del processo.

Ovviamente, anche con gli altri metodi di produzione come trafilatura, laminazione, stampaggio, trattamento termico o trattamento delle superfici si può avere formazione di difetti, per cui in questo manuale sono inclusi anche casi di questo tipo.

Naturalmente, se compare un difetto, si devono prendere provvedimenti per eliminarne le cause e prevenirne la ricomparsa e questo è possibile solo se il difetto è ben identificato e le sue cause sono riconosciute. Perciò si dovrebbe seguire la seguente procedura:

- identificare la natura del difetto,
- cercarne la causa,
- mettere a punto la procedura per impedire alla causa di ripresentarsi.

Il primo passo non è facile come sembra.

Alcuni tipi di difetto possono apparire uguali, ma avere cause completamente differenti. Un buon esempio è dato dalla porosità. I pori visibili dopo lucidatura sulla superficie di gioielli possono sembrare molto simili, ma avere origine differente.

Il problema può essere risolto solo affrontandolo su due fronti:

- esaminare la "storia" del pezzo difettoso,
- eseguire uno studio metallurgico e/o chimico.

L'identificazione della natura del difetto rappresenta almeno metà della strada per trovarne la causa e capire la causa del difetto è il primo e più importante passo per impedirne la ricomparsa.

Questo manuale vi darà qualche aiuto per fare questo lavoro.

Nella **Parte A** vi è una rassegna ordinata dei tipi di difetto, che, grazie a grafici e fotografie, dovrebbe servire come guida orientativa. L'esame visivo di un difetto, insieme a qualche semplice informazione, dovrebbe aiutare il lettore di questo manuale a trovare la descrizione di casi reali che potrebbero corrispondere al suo, ma nella maggior parte dei casi per la conferma sarà necessario uno studio più approfondito.

Nella **Parte B** sono riportati i risultati dello studio di numerosi casi reali di difetti comparsi nel corso della produzione.

Questi difetti sono classificati in base al tipo ed alla causa, anche se vi possono essere casi di ambiguità.

La descrizione dei singoli difetti è fatta secondo uno schema costante. Per prima cosa si descrive il difetto così come appare all'esame visivo (l'uso di una lente di ingrandimento o di un microscopio stereoscopico può essere di grande aiuto). Per quanto possibile, questa descrizione è completata da fotografie.

Ulteriori informazioni, se necessarie e disponibili, sono riportate sotto i titoli “Leghe” e “Metodo di produzione”.

Purtroppo di solito non è possibile identificare il tipo di difetto e la sua causa con il solo esame visivo. Assai spesso sono necessari ulteriori esami. Ci rendiamo conto che questo può rappresentare uno svantaggio per l'uso diretto di questo manuale nei laboratori, ma non vi è un metodo semplice per superare questa difficoltà. Perciò, nelle parti che seguono la descrizione del difetto (“Effetto sulle caratteristiche” etc.), sono riportati i risultati degli esami metallurgici.

Nella “Spiegazione” vengono date le informazioni di base sul tipo di difetto e sulle sue cause. Quando utile, informazioni tecniche e metallurgiche più approfondite sono riportate nelle “Ulteriori considerazioni”.

Come ultimi, ma non per questo meno importanti, sotto il titolo “Consigli per evitare il difetto”, sono riportati i consigli per evitare la formazione del difetto esaminato.

Nella **Parte C** vengono date ulteriori informazioni sulle basi tecniche e metallurgiche dei vari metodi di fabbricazione e sulle cause dei difetti. Questa parte ha due scopi:

- a) migliorare la comprensione del processo di colaggio a cera persa, per contribuire ad evitare i difetti.
- b) Molti difetti hanno basi metallurgiche molto simili; spiegarle in una sola volta fa risparmiare molte ripetizioni. Nella descrizione dei vari casi reali, sotto il titolo “Ulteriori letture”, si trova un rinvio alla sezione relativa a quel caso.

La Parte C, “Aspetti metallurgici fondamentali” è centrata sul processo di colaggio a cera persa e su alcuni altri problemi comuni nella fabbricazione di gioielleria. Non è un libro di testo di metallurgia generale o di metallurgia dei metalli preziosi. E' solo il tentativo di preparare un manuale facilmente comprensibile per artigiani e tecnici del ramo, che non hanno compiuto studi tecnici di metallurgia o di chimica.

E' stato tralasciato un aspetto molto importante: i diagrammi di stato delle leghe, perché la comprensione dei diagrammi di stato richiede spiegazioni più ampie di quanto sia compatibile con questa parte.

Confidiamo che questo manuale possa aiutare i produttori di gioielleria a migliorare la qualità dei loro prodotti, anche se non vi sono pretese di completezza, poiché si basa sullo studio di un numero limitato di difetti che sono stati sottoposti all'esame dell'autore, principalmente sotto gli auspici del Simposio di Santa Fe, con il sostegno del World Gold Council.

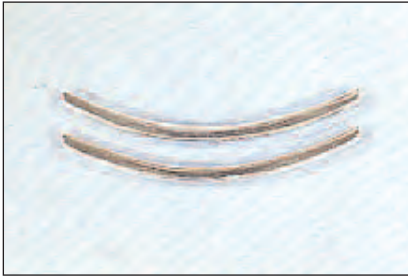
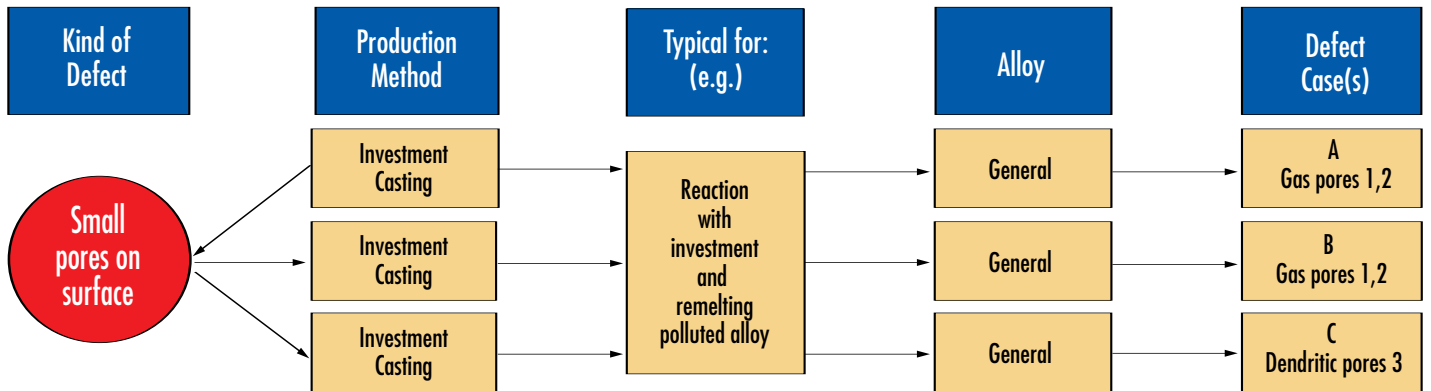
L'autore sarà lieto di continuare ad aggiungere nuovi casi all'archivio di dati sui difetti ed invita i produttori di gioielleria a continuare ad inviargli campioni difettosi da studiare.

Ci auguriamo che in seguito si possa pubblicare un supplemento di questo manuale.

Dieter Ott
Schwäbisch Gmünd
Ottobre 1997

PARTE A:
**QUADRO GENERALE DEI
VARI TIPI DI DIFETTO**

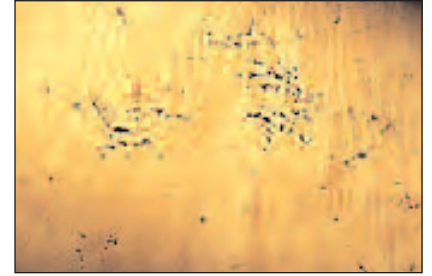
Surface defects



A

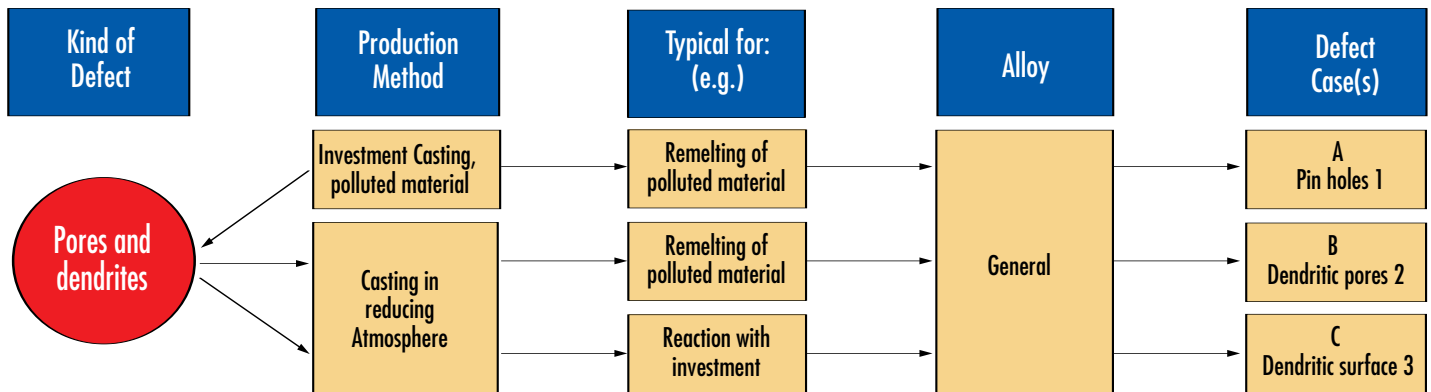


B

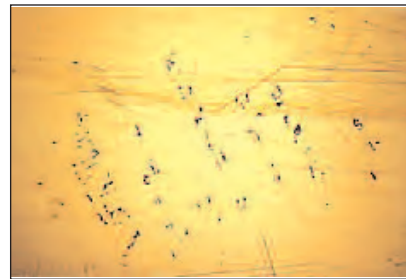


C

Surface defects



A

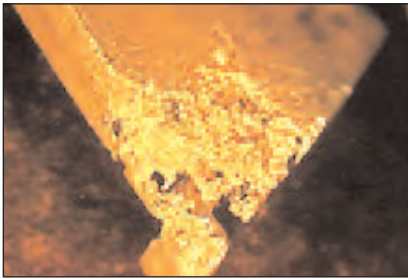
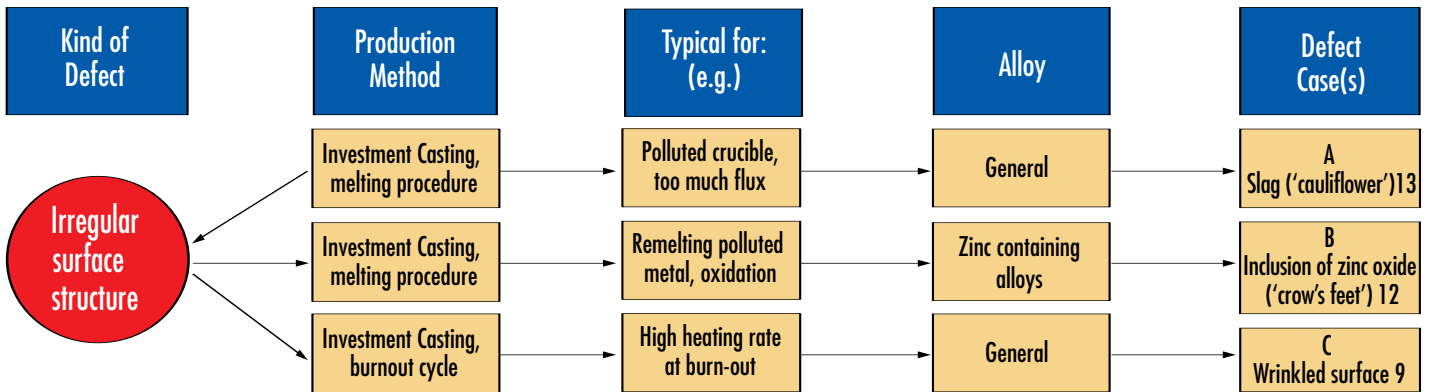


B

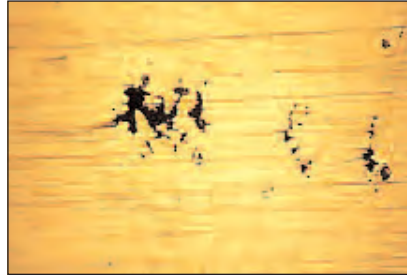


C

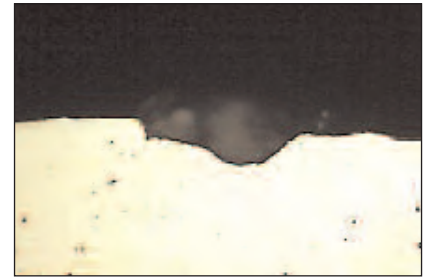
Surface defects



A

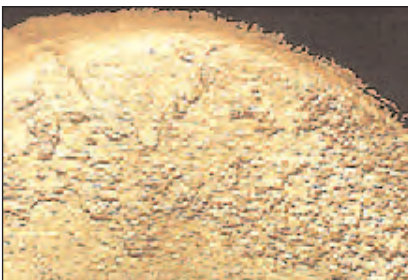
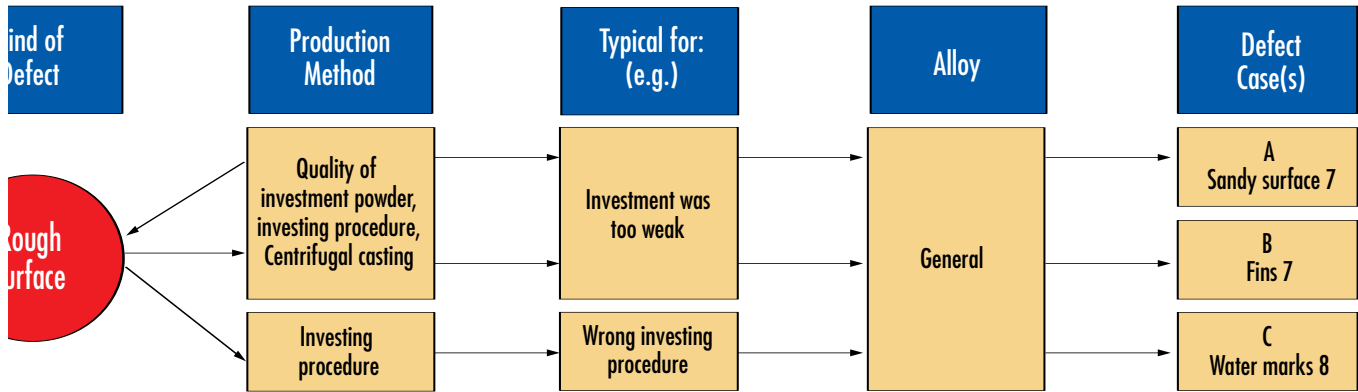


B

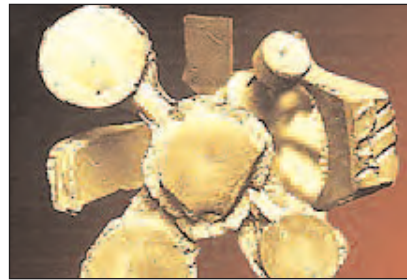


C

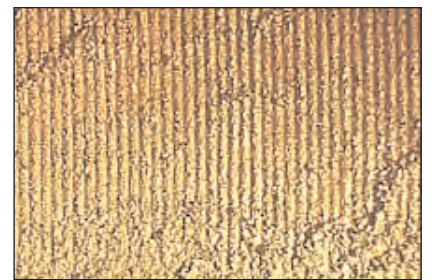
Defects caused by investment or investing process



A

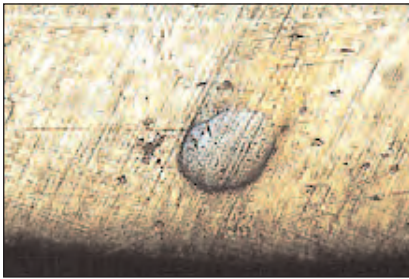
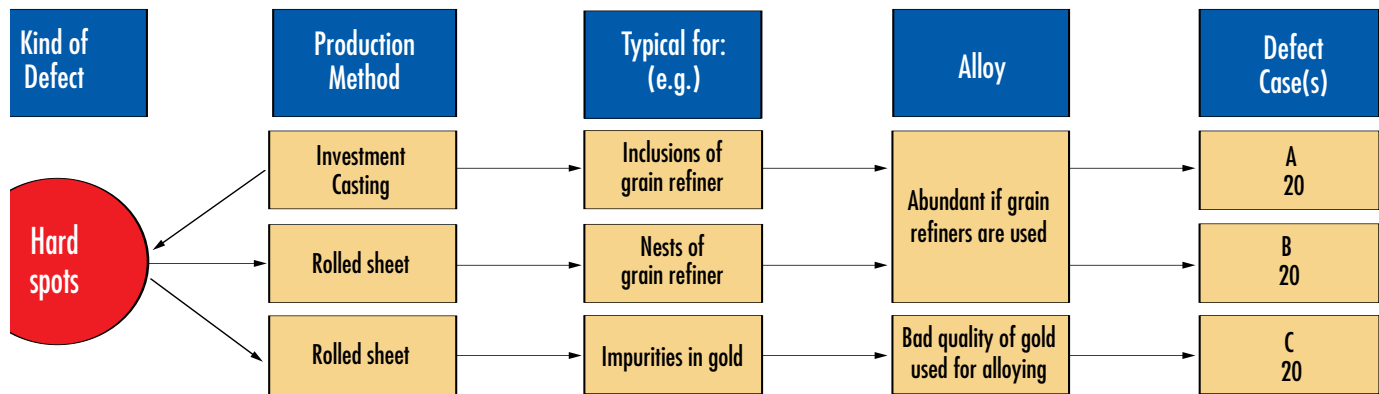


B

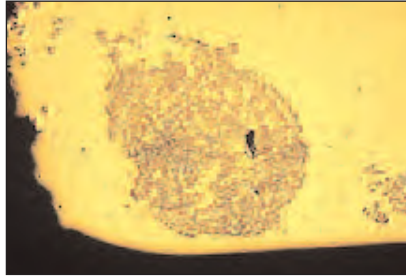


C

Inclusions



A

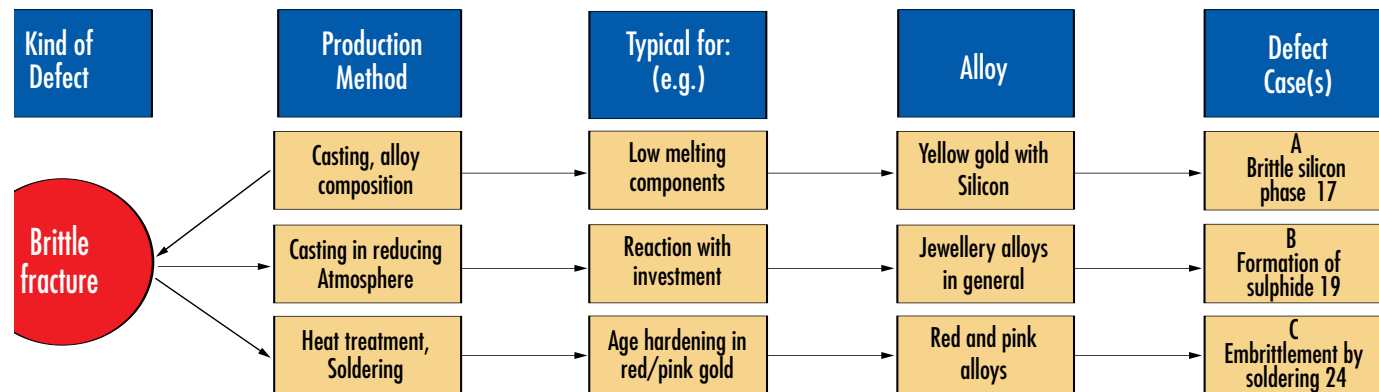


B

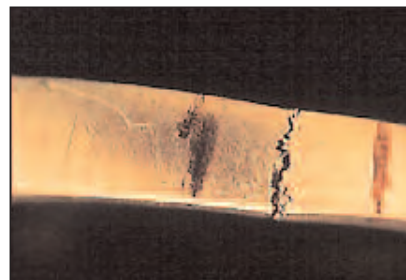


C

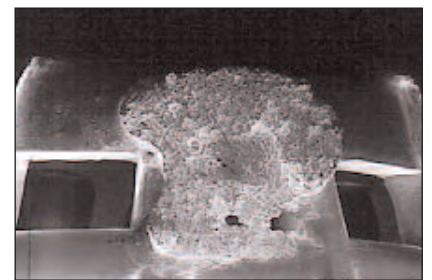
Fracture



A

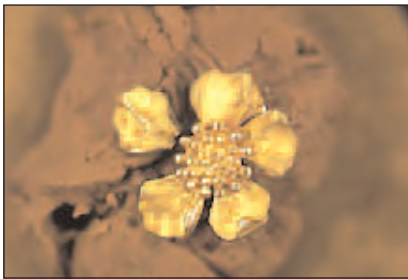
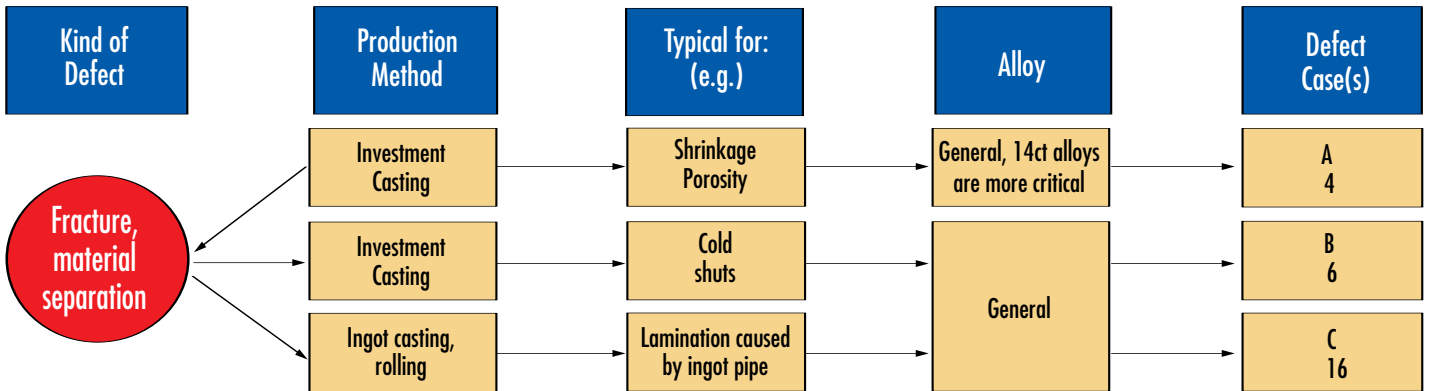


B

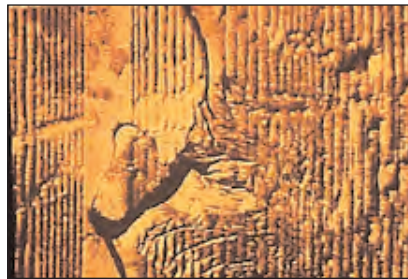


C

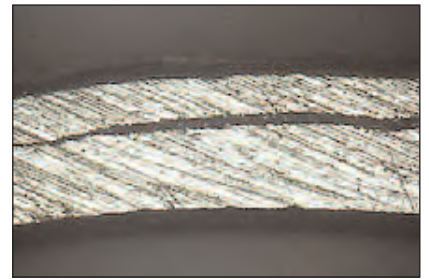
Fracture



A



B



C

PARTE B:

CASI REALI:
DESCRIZIONE DEI DIFETTI

NOTA: le fotografie riportate in questa sezione sono state riprodotte da diapositive e sono state ingrandite di circa il 150%, per cui, quando sono riportati gli ingrandimenti, non sono esatti, ma devono essere considerati approssimati.

1 COLAGGIO A CERA PERSA

NOTE INTRODUTTIVE

Il colaggio a cera persa è un metodo molto utile per la produzione di gioielleria in media o grande serie, ma può anche dare origine a molti difetti e non è raro il caso di una percentuale del 10-20% di pezzi difettosi.

Gran parte dello scarto di pezzi è dovuta alla porosità. Vi sono due tipi di porosità: la porosità da ritiro e quella da gas, che normalmente, se si presentano con il loro aspetto caratteristico, possono essere distinte con facilità. Tuttavia nella pratica il loro aspetto può variare di molto e sono possibili tutte le forme intermedie tra piccole cavità sferiche (porosità da gas) e cavità dendritiche (porosità da ritiro).

Anche le origini della porosità possono essere differenti. La porosità da ritiro è causata da un fenomeno puramente fisico (la contrazione del metallo all'atto della solidificazione), mentre in origine si riteneva che la porosità da gas fosse dovuta solamente alla decomposizione chimica del refrattario, direttamente o attraverso la formazione di solfuri (v. Parte C: Aspetti fondamentali, sezione 3). Anche se questo è il caso più frequente, la porosità da gas può avere altre cause, come metallo ossidato o inquinato.

Qui di seguito, nella presentazione di casi reali, sono descritti parecchi difetti che hanno origine simile, ma aspetto differente.

Un'altra frequente causa di difetti nei getti colati a cera persa deriva dal processo di formazione del guscio refrattario, che inizia con la preparazione dell'impasto liquido e termina con la calcinazione (cottura) del cilindro. L'uso di polveri refrattarie di qualità scadente può provocare ulteriori difficoltà.

Lo riempimento incompleto della forma è un altro tipo di difetto frequente che dovrebbe essere menzionato, ma che spesso non è ben compreso né adeguatamente studiato. Le cause di un cattivo riempimento della forma possono essere individuate con relativa facilità.

Nei pezzi colati a cera persa possono anche comparire difetti prodotti da cause meno comuni. Spesso crepe e fratture possono essere messe in relazione con la porosità o con le proprietà delle leghe. I difetti provocati dalle proprietà delle leghe o da impurezze in esse presenti sono riportati nel capitolo 3.

1.1 POROSITÀ

CASO 1: POROSITÀ PUNTIFORME (PIN HOLES) SULLA SUPERFICIE, CAUSATA DA POROSITÀ DA GAS

Simile ai

Casi 2 e 3

Parole chiave

Porosità da gas; colaggio statico; materiale inquinato.

Descrizione del difetto

Sulla superficie piana di un pezzo di gioielleria lucidato si vedono numerosi pori circolari, uniformemente distribuiti.

Esame visivo

I pori sono come *punte di spillo* e sono distribuiti piuttosto casualmente sulla superficie. Il tipo di porosità e la sua origine non possono essere identificati solo esaminando la superficie esterna. È necessario osservare al microscopio una sezione del pezzo.

Lega: oro giallo a 18 K (AuAgCu).

Metodo di produzione: colaggio statico sotto atmosfera di argon. Pressione iniziale 0 bar, pressione finale 2-3 bar.

Effetto sulle caratteristiche

Qualità della superficie

La porosità puntiforme compromette la qualità della superficie lucidata. Nella maggior parte dei casi non la si può eliminare insistendo sulla levigatura o sulla lucidatura, che hanno effetto contrario, poiché si rischia di aprire altri pori che si trovano sotto la superficie.

Proprietà meccaniche

Di solito la porosità puntiforme ha scarso effetto sulla resistenza dell'oggetto, al contrario di altri tipi di porosità che possono causarne la rottura.

Microstruttura

Di solito i pori da gas sono pressoché sferici e si trovano in uno strato sotto la superficie, indicando che la loro origine deriva da una reazione con il refrattario durante il colaggio. In alternativa, come in questo caso, essi possono essere distribuiti su tutta la sezione del pezzo, indicando che probabilmente la loro origine è da cercare in una reazione nella lega inquinata. I pori da gas sono piccoli ma numerosi e solo pochi di essi sono aperti e visibili sulla superficie.

Ovviamente il tentativo di eliminarli insistendo sulla lucidatura non ha successo, poiché si aprono altri pori che stanno sotto la superficie.

Spiegazione

I pori sono distribuiti in modo quasi omogeneo su tutta la sezione e la superficie è liscia. Ciò indica che in questo caso probabilmente la porosità non è stata causata dalla decomposizione del refrattario durante il colaggio del metallo nel cilindro. È

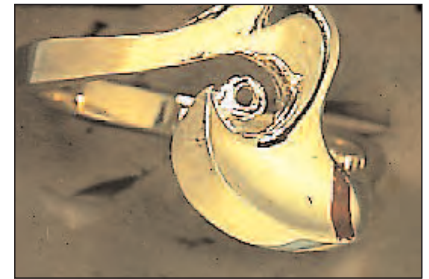


Fig. 1.1 La superficie lucidata

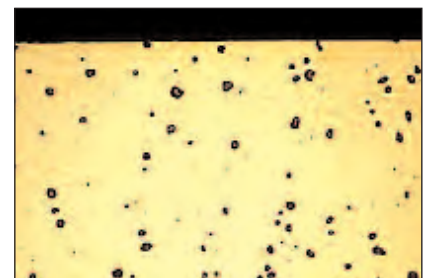


Fig. 1.2 Sezione micrografica di un pezzo di gioielleria con porosità da gas. 50x

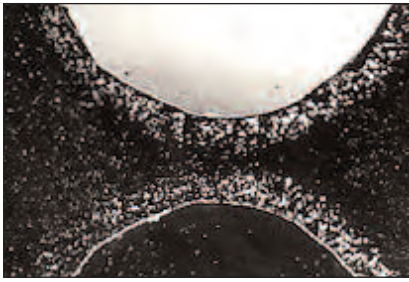


Fig. 1.3 Tipico strato di pori da gas subito sotto la superficie. 9x

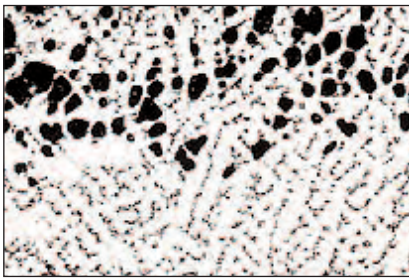


Fig. 1.4 Particolare della fig. 1.3. Pori da gas a maggiore ingrandimento. 50x

più probabile che la sostanza che ha dato origine ai pori sia stata introdotta con il metallo. Nel caso presente la responsabilità va attribuita alla rifusione di rottame contenente solfuri insieme a metallo fresco (oro fino + lega madre). La lega madre conteneva ossido di rame che ha reagito con il solfuro, formando anidride solforosa gassosa, che ha provocato la tipica porosità da gas. Notare che l'uso di materiale inquinato può anche causare porosità con aspetto differente (v. per es. il caso 3).

Consigli per evitare il difetto

Per evitare la formazione di questo difetto si possono fare due cose:

- a) per preparare il bagno fuso, usare leghe madri pulite ed esenti da ossidi, oppure argento e rame che non contengano ossigeno. [Nota: l'argento fino può contenere molto ossigeno, che può essere eliminato fondendo l'argento a parte in condizioni riducenti prima di preparare la lega.]
- b) Prima di rifondere rottame di lega (per es. alimentatori), lo si deve pulire a fondo, per eliminare tutti i residui di refrattario dello stampo, che possono reagire con la lega formando solfuri. Il rottame proveniente da getti con forte porosità non dovrebbe essere riutilizzato, ma inviato alla raffinazione.

Ulteriori considerazioni

Il rame puro e le leghe madri argento-rame possono contenere ossidi con concentrazione relativamente alta ed è preferibile usare rame ad alta conduttività, esente da ossigeno.

Anche l'argento può contenere quantità significative di ossigeno. In certe condizioni, nelle leghe di oro giallo, l'ossido di rame presente può essere ridotto a rame con liberazione di ossigeno.

Quando si rifonde rottame sporco nel quale sono presenti residui di refrattario, si possono formare solfuri di argento e di rame, poiché il gesso (solfato di calcio) presente come legante si può decomporre, reagendo con il rame e/o l'argento, formando solfuri. Quando solfuri ed ossidi (oppure ossigeno) sono presenti contemporaneamente, durante la fusione possono reagire con formazione di anidride solforosa, che causa porosità da gas. (In molti casi è stata osservata la presenza contemporanea di solfuri e di ossidi).

Quando la porosità da gas è limitata ad uno strato sotto la superficie, è più probabile che sia dovuta alla decomposizione del legante gesso durante il colaggio del metallo fuso. La temperatura di decomposizione del gesso si abbassa in presenza di carbonio (di qui la necessità di eseguire bene la calcinazione).

Un altro esempio

Nelle fig. 1.3 e 1.4 si vede un esempio di strato poroso superficiale in oro giallo a 14 K, tipico della porosità da gas dovuta a reazione con il refrattario.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 3.2, porosità da gas.

CASO 2: POROSITÀ DA GAS CAUSATA DA IMPUREZZE (ALTRO ESEMPIO)

Simile al

Caso 1

Parole chiave

Colaggio a cera persa; porosità superficiale; materiale inquinato.

Descrizione del difetto

Numerosi piccoli pori sulla superficie dell'anello.

Esame visivo

La superficie sembra cosparsa di forellini. Questo aspetto è tipico di tutte le forme di porosità da gas ed anche della porosità da ritiro. La lucidatura annulla le differenze di aspetto tipiche dei due tipi di porosità. Perciò, per ottenere informazioni attendibili sul tipo di porosità e sulla sua causa, si devono preparare delle sezioni micrografiche.

I pori sono piccoli e, se non si usa un microscopio, spesso il difetto sembra simile a zone opache. A maggiore ingrandimento si può vedere la forma irregolare dei pori.

Legga: è indipendente dal tipo di lega. Sono mostrati esempi di leghe di oro giallo a 10 K e 18 K.

Metodo di produzione: la causa principale di questo tipo di porosità è la rifusione di metallo inquinato (v. più avanti). Un'altra causa può essere fusione e colaggio in condizioni ossidanti. Spesso questi difetti compaiono quando si cola in sistemi aperti, senza atmosfera protettiva.

Effetto sulle caratteristiche

Microstruttura

La struttura è fortemente porosa, fig. 2.5. I pori, che sono vicini alla superficie, sono di due tipi: pori da gas, piccoli e quasi sferici e pori più grandi, di forma irregolare. A maggiore ingrandimento si vedono delle piccole inclusioni, che sono probabilmente di ossido di rame (CuO). Si vede una miscela di pori da gas sferici e di pori irregolari, simili a porosità da ritiro, che di nuovo è dovuta a impurezze.

La maggior parte dei casi di porosità veramente grave è causata da questo tipo di difetto.

Spiegazione

Sono stati osservati parecchi casi di forte porosità che non possono essere attribuiti con chiarezza solo alla porosità da ritiro o a quella da gas. La porosità comprende sia pori lisci di forma sferica, tipici della porosità da gas, sia pori grandi, di forma irregolare. Questo tipo di difetto è spesso osservato quando si usa metallo ossidato e/o quando non sono state prese precauzioni per impedire l'assorbimento di ossigeno durante la fusione. Di solito al microscopio si vedono sulle sezioni inclusioni di ossidi.



Fig. 2.1



Fig. 2.2 Altro esempio dello stesso tipo di difetto

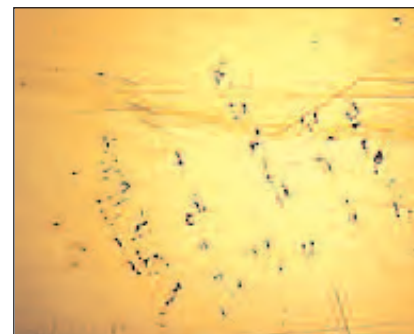


Fig. 2.3 Esempio tipico a maggior ingrandimento. 100x

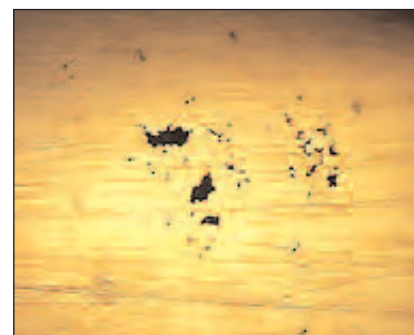


Fig. 2.4 Altro esempio a maggiore ingrandimento. 100x

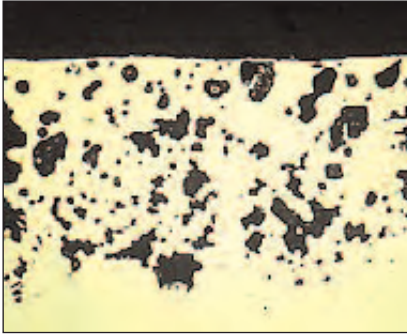


Fig. 2.5 Microstruttura di un anello con superficie porosa. 50x



Fig. 2.6 Altro esempio. 200x

La causa di questo tipo di difetto non è ben chiara. Una possibile spiegazione è che, quando il metallo sta per solidificare, le abbondanti inclusioni di ossido di rame si decompongono liberando ossigeno, che forma i pori da gas. Non è chiaro se giochino qualche ruolo anche altri fattori, come la presenza di agenti riducenti (refrattario vecchio/solfuri). Sono necessari ulteriori studi.

Tuttavia si può dare per certo che materiale inquinato o ossidato gioca il ruolo principale per questo tipo di difetto.

Consigli per evitare il difetto

Questo difetto può essere evitato se si usa solo materiale pulito e non ossidato e se le condizioni di colaggio sono controllate, in modo da evitare un'eccessiva ossidazione. Per la formazione di un nuovo bagno fuso, l'aggiunta di rottame deve essere limitata (normalmente non più del 30-40 %), in funzione della qualità (pulizia) del metallo. Il continuo riutilizzo del rottame causa anche un accumulo di impurezze nocive nella lega.

Ulteriori considerazioni

La spiegazione sopra riportata non è ancora del tutto provata e si basa sull'esperienza pratica. Nel sistema oro-rame-ossigeno-(argento), la stabilità dell'ossido di rame dipende dalla temperatura. Nelle leghe fortemente inquinate da ossidi, durante la solidificazione si modifica l'equilibrio tra rame in soluzione solida, ossigeno e ossido di rame e si può avere lo sviluppo di ossigeno gassoso.

E' molto difficile distinguere questo tipo di porosità da quello causato dalle inclusioni di solfuri (prodotte dalla reazione con il refrattario).

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 3.2, porosità da gas.

CASO 3: ADDENSAMENTI DI PICCOLI PORI SULLA SUPERFICIE

Simile ai

Casi 1 e 2.

Parole chiave

Difetti superficiali; porosità dendritica; materiale inquinato.

Descrizione del difetto

Un anello mostra raggruppamenti di pori sulla superficie. L'anello è ricoperto di macchie brunicce scure. Insistendo sulla lucidatura, l'aspetto della superficie non migliora. La caratteristica di questo tipo di difetto è che, insistendo sulla lucidatura, la qualità della superficie, invece di migliorare, tende a peggiorare.

Esame visivo

L'anello mostra molte macchie scure. Con una lente tascabile si possono vedere distintamente i pori. Il difetto non è limitato alle zone critiche, come restringimenti o zone di transizione tra parti spesse e parti sottili, etc.

Lega: oro giallo a 14 K.

Metodo di produzione: sono stati forniti solo pochi dati sulle condizioni di colaggio a cera persa. Tuttavia si sono notati alcuni particolari molto importanti: (1) la temperatura di colaggio era nell'intervallo 980-1010°C e (2) era stata usata una carica formata da 40% di metallo fresco e 60% di rottame.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Non vi erano reclami per rotture. Tuttavia l'anello potrebbe rompersi se lo si dovesse allargare (mettere a misura).

Microstruttura

Le due micrografie mostrano la sezione dell'anello a differente ingrandimento. A basso ingrandimento si vedono aggregati di pori dendritici, distribuiti a caso su tutta la sezione. Solo pochi pori raggiungono la superficie, formando macchie scure sull'anello lucidato.

L'osservazione della sezione rende chiaro che insistendo sulla lucidatura non si migliorerebbe la superficie. Al contrario, si aprirebero altri pori.

A maggior ingrandimento si notano alcuni particolari interessanti. I pori sono una miscela di piccoli pori da gas quasi sferici e di pori dendritici. Si può escludere che la causa sia una vera e propria porosità da ritiro, però non si è ancora trovata un'altra spiegazione.

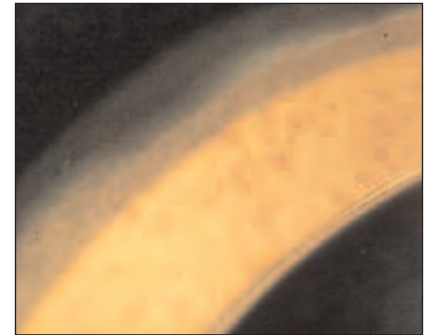


Fig. 3.1 9x

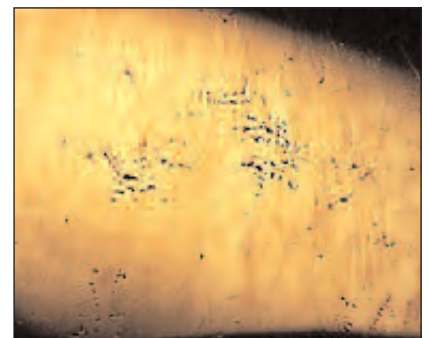


Fig. 3.2 50 x



Fig. 3.3 200x

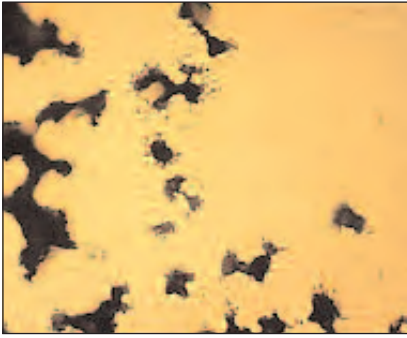


Fig. 3.4

Spiegazione

Sono stati esaminati parecchi casi di difetti simili a questo, che, a prima vista, sembrerebbero attribuibili a porosità dendritica da ritiro. Tuttavia un esame più approfondito porta alla conclusione che la causa principale è da cercare nelle impurezze, probabilmente ossido di rame, introdotte con l'uso di rottame sporco o con metodi di fusione non corretti (per ulteriori spiegazioni vedere i casi 1 e 2).

In questo caso l'uso del 60% di metallo riciclato nella nuova carica è relativamente alto. Una proporzione così alta di rottame è accettabile solo se questo è realmente pulito. Diversamente con il tempo le impurezze (ossidi, inclusioni, metalli fragilizzanti, etc.) si accumuleranno fino a livelli nocivi.

L'altro punto critico è la temperatura di colaggio relativamente bassa. Secondo il metodo di colaggio, probabilmente questa temperatura è sufficiente per riempire la forma. Tuttavia, se sono presenti impurezze (ossidi in particolare), è improbabile che, con bassa temperatura del metallo liquido e tempi di fusione brevi, queste si separino dal metallo. Un aumento della temperatura a 1050-1100°C potrebbe contribuire a minimizzare l'incidenza dei difetti.

Consigli per evitare il difetto

L'unico modo sicuro per evitare questo tipo di difetto è l'uso di materiali puliti, fondendoli in un crogiolo pulito sotto gas protettivo. La proporzione di rottame (pulito) riciclato dovrebbe essere limitata a non più del 30-40% della carica.

Talora un aumento della temperatura di colaggio può contribuire ad eliminare gli ossidi (se la fusione è eseguita sotto atmosfera protettiva).

Altro esempio

La connessione tra inclusioni di ossidi e porosità può essere dimostrata con l'esempio che segue: un oggetto a 18 K rotto.

La microstruttura (fig. 3.4) mostra una forte porosità. I pori sono parzialmente riempiti con ossidi (identificati come ossidi di rame e di zinco). Intorno a questi pori si vedono molte piccole inclusioni di ossidi.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 3.2, porosità da gas.

CASO 4: FRATTURA CAUSATA DA POROSITÀ DA RITIRO

Parole chiave

Frattura; porosità da ritiro.

Descrizione del difetto

Un petalo di un gioiello a forma di fiore si è rotto dopo la lucidatura finale. La frattura è avvenuta sotto un piccolo carico. La superficie di frattura ha aspetto fragile ed è ossidata.

Esame visivo

Era stato colato un fiore in oro giallo a 18 K. Uno dei petali si è rotto quando l'oggetto è stato curvato molto leggermente. Non è visibile alcuna deformazione del materiale. L'unico particolare osservato è una coloritura bruniccia ("ossidata") della superficie di frattura (che non è visibile nella fotografia). L'esame visivo non ha indicato la causa del difetto. È essenziale l'esame della microstruttura (fig. 4.2 e 4.3).

Lega: questo particolare difetto è stato osservato in un oro giallo a 18 K (75,0 Au - 15,0 Ag - 9,3 Cu - 0,7 Zn). Tuttavia questo stesso difetto si può presentare anche con altre leghe per gioielleria.

Metodo di produzione: il fiore è stato colato sotto vuoto. La temperatura di colaggio e quella del cilindro non sono note. In un altro esempio (fig. 4.3) il colaggio di una lega a 14 K è stato eseguito con l'uso combinato di vuoto e pressione, con una temperatura del cilindro molto bassa (200°C) e temperatura di colaggio alta (1200°C).

Effetto sulle caratteristiche

Microstruttura

Una sezione metallografica attraverso la frattura del petalo di fig. 4.1 mostra un aspetto tipico. Il petalo, con la sua sezione relativamente spessa, è connesso al calice del fiore con un sottile picciolo. La frattura è avvenuta in questo punto, che è la parte più sottile dell'oggetto. Solo in questa zona si è formata una struttura spugnosa di dendriti separate da cavità.

La fig. 4.3 mostra la microstruttura al centro di un anello in oro giallo a 14 K colato. La struttura spugnosa è identica a quella dell'esempio precedente.

Proprietà meccaniche

E' evidente che questa struttura porosa e spugnosa in un punto di connessione stretto e critico riduce drasticamente la resistenza meccanica locale. Sotto un piccolo sforzo, il pezzo si romperà.

Altro

Lo stesso difetto può anche manifestarsi sulla superficie. Dovrebbe essere riconoscibile la struttura dendritica dei pori. Però, se la superficie è stata sabbata o lucidata in un buratto, l'aspetto tipico è mascherato e, per rivelare la vera natura della porosità, è necessario esaminare una sezione al microscopio. Come nei casi precedenti, i tentativi di eliminare i pori con la lucidatura non avranno successo.



Fig. 4.1

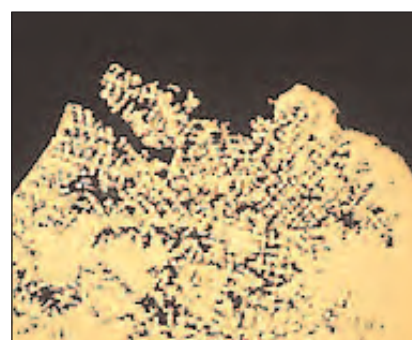


Fig. 4.2 50x

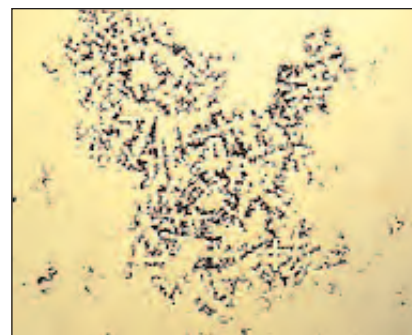


Fig. 4.3 50x

Spiegazione

Questo difetto è un caso tipico di porosità da ritiro, sia come aspetto che come causa. Si deve notare che di solito durante la solidificazione i metalli fusi si contraggono e diminuiscono di volume, mentre il calore si disperde attraverso le pareti dello stampo.

All'inizio della solidificazione, nel liquido crescono dei cristalli di solido con la tipica struttura dendritica, che può essere paragonata alla disposizione dei rami di un abete.

Con il proseguire della solidificazione, le dendriti crescono ed alla fine si incontrano. Gli spazi tra di loro derivano dalla contrazione durante la solidificazione e dovrebbero essere riempiti dal metallo liquido che sta solidificando, se questo può continuare ad alimentare i vuoti.

Nel caso presente, la solidificazione inizia e procede più velocemente nel sottile picciolo, poiché in questo punto il calore si disperde più velocemente, in confronto alle parti adiacenti più spesse. Il flusso di metallo verso il petalo, che è più spesso, per riempire i vuoti prodotti dal ritiro di solidificazione, è reso difficile dalla zona spugnosa del picciolo ed il liquido residuo in questa zona è aspirato nel petalo, lasciando nel picciolo la porosità da ritiro.

Nell'anello la situazione è alquanto differente. Qui, a causa della bassa temperatura del cilindro, la solidificazione inizia molto rapidamente sulla superficie, nell'alimentatore e nelle altre parti sottili dell'oggetto. Queste parti solidificano completamente mentre l'interno dell'anello è ancora liquido ed interrompono l'alimentazione di metallo liquido verso questa zona. Quando la parte interna comincia a solidificare, non è più possibile l'alimentazione di altro liquido per riempire i vuoti lasciati dalla contrazione.

Ulteriori considerazioni e ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 3.1, porosità da ritiro.

Consigli per evitare il difetto

Nel caso del fiore, cambiare il disegno è il metodo migliore e più sicuro per evitare il difetto. Parti sottili tra parti adiacenti più spesse sono sempre una causa probabile per problemi di questo tipo e, dove possibile, le si dovrebbe evitare. In alternativa, il problema può essere risolto cambiando la posizione degli alimentatori o aggiungendone altri, per alimentare le parti più spesse.

Un altro modo per ridurre la porosità da ritiro è cambiare le temperature del cilindro e/o del metallo fuso. Però è difficile predire in quale senso si debbano modificare le temperature per migliorare i risultati. Nel nostro caso è probabile che la qualità migliori innalzando la temperatura del cilindro.

Tuttavia, nel caso dell'anello, è molto più facile indicare un modo per ottenere un miglioramento. La temperatura del cilindro è decisamente troppo bassa e dovrebbe essere portata almeno a 400°C (che è ancora relativamente bassa) e dovrebbe essere abbassata la temperatura di colaggio.

1.2 RIEMPIMENTO DELLA FORMA

CASO 5: POROSITÀ DA RITIRO CAUSATA DA CATTIVA PROGETTAZIONE DEGLI ALIMENTATORI

Parole chiave

Porosità da ritiro; difetti superficiali; alimentazione.

Descrizione del difetto

La superficie di una parte di un fermacravatta mostra piccoli pori, che sono concentrati sull'estremità rastremata dell'oggetto. A maggiore ingrandimento si vede la struttura dendritica dei pori (fig. 5.2 e 5.3). La lucidatura non elimina questi difetti. Alcuni dei pezzi colati si sono rotti vicino all'estremità porosa.

Esame visivo

I pori, che sono concentrati sull'estremità rastremata, sono troppo piccoli per essere visibili nella figura. A occhio nudo essi appaiono come macchie scure. A maggior ingrandimento si può vedere la struttura dendritica dei difetti superficiali.

Leghe: questo particolare difetto è stato osservato con oro giallo a 14 K (58,6 Au - 17,0 Ag - 19,5 Cu - 0,5 Zn). Però lo stesso difetto può verificarsi anche con altre leghe per gioielleria.

Metodo di produzione: il fermacravatta è stato colato con l'uso combinato del vuoto e della pressione. Un particolare importante è dato dal modo di alimentazione dell'oggetto. Nella fig. 5.4 si vede il modello in cera con l'alimentatore che si collega poi con il canale di alimentazione centrale. Notate che di per sé l'alimentatore è relativamente corto e spesso, ma è collegato all'estremità curva del fermacravatta.

Effetto sulle caratteristiche

Microstruttura

L'osservazione al microscopio di una sezione della parte porosa del fermaglio, che si trova all'estremità opposta all'alimentatore (fig. 5.5), mostra l'aspetto dendritico caratteristico dei pori, che danno origine ad una struttura spugnosa del metallo.

Proprietà meccaniche

Questa struttura porosa marcatamente dendritica riduce drasticamente la resistenza meccanica. Il pezzo può rompersi con uno sforzo leggero.

Spiegazione

Questo difetto è un altro caso tipico di porosità da ritiro. Tuttavia in questo caso il punto critico è l'alimentatore del modello in cera. Di per sé l'alimentatore è corto e abbastanza spesso per fornire metallo liquido durante la solidificazione. Tuttavia è criticabile la sua posizione sul modello in cera. Il metallo fuso, introdotto a un'estremità del fermaglio, deve giungere, attraverso un passaggio sottile, all'altra estremità, più spessa. Il metallo liquido solidifica passando attraverso la parte sottile e ne risulta una insufficiente alimentazione all'altra estremità del fermaglio, dove vi è una forte porosità da ritiro.

Per attenuare il problema, sarebbe stato meglio collegare l'alimentatore a questa parte più spessa. Tuttavia c'è il rischio che, per la stessa ragione, la porosità da ritiro si presenti ora all'altra estremità.



Fig. 5.1 Fermacravatta

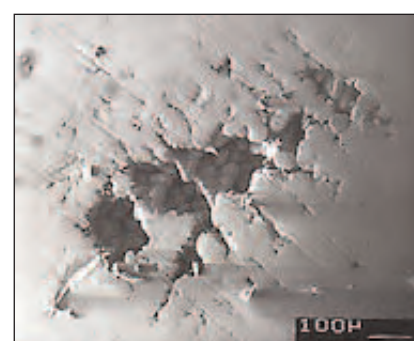


Fig. 5.2

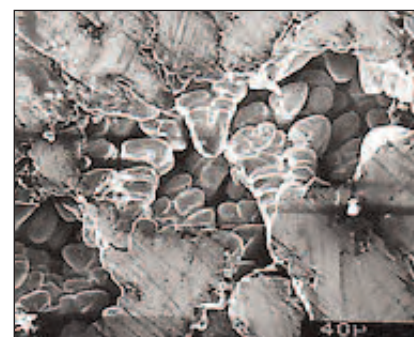


Fig. 5.3



Fig. 5.4 Modello in cera con l'alimentatore



Fig. 5.5 80x

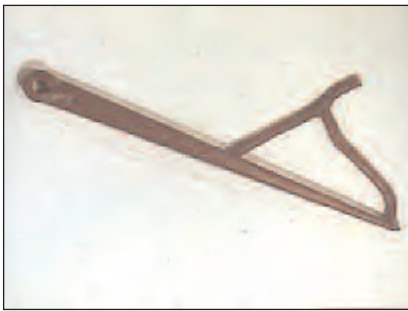


Fig. 5.6 Modello in cera di un ago con alimentatore biforcuto



Fig. 5.7



Fig. 5.8

Per il posizionamento degli alimentatori non c'è una soluzione ideale. Potrebbe essere utile un alimentatore con due rami, collegati alle due estremità del fermaglio, ma i due rami risulterebbero lunghi e non si può garantire un risultato positivo.

Nella fig. 5.6 si vede un oggetto simile con un alimentatore diviso in due rami, che non ha dato buoni risultati. In questo caso, dopo molte prove, è stato usato un alimentatore con tre rami collegati alle due estremità ed al centro, in cui il diametro dei canali era quasi uguale a quello dell'ago. In questo modo si potrebbe evitare la porosità da ritiro, ma con un forte consumo di materiale.

Consigli per evitare il difetto

Il disegno del fermaglio è molto sfavorevole per il colaggio a cera persa e non vi è un posto adatto per collegarvi un alimentatore singolo ed ottenere un getto senza porosità da ritiro. Una soluzione potrebbe essere l'uso di un alimentatore biforcuto, con i due rami collegati alle due estremità del fermaglio, ma i rami devono avere un diametro tale che questa soluzione non è realistica. Due alimentatori separati potrebbero essere una soluzione preferibile.

Sperimentando con differenti temperature del metallo e del cilindro, si possono avere limitate possibilità di ridurre la porosità da ritiro. Tuttavia in questo caso non si possono dare consigli sicuri.

Informazioni supplementari sugli alimentatori

Nelle fig. 5.7 e 5.8 si vedono modi corretti e modi non corretti di collegare gli alimentatori. Sul lato sinistro della fig. 5.7 sono mostrati modelli in cera, con alimentatori progettati e posizionati da progettisti di gioielleria, che hanno dato origine a riempimento incompleto. Quelli sul lato destro mostrano come i fonditori hanno ridimensionato e riposizionato gli alimentatori per migliorare la qualità, cioè per avere uno riempimento soddisfacente.

Questa parte di una spilla (fig. 5.7 in alto) rappresenta un eccellente esempio. Il modello a sinistra ha alimentatori troppo sottili. Così gli alimentatori possono essere facilmente separati dal getto, ma si hanno gravi problemi di porosità. Il problema è stato risolto usando un alimentatore relativamente spesso e con tre rami (visibile a destra).

Nella testa di cane (in centro a sinistra) l'alimentatore è collegato alla parte più sottile del pezzo. Anche se l'alimentatore è sufficientemente spesso, come in questo caso, la solidificazione prematura della parte sottile interrompe il flusso di metallo fuso e causa porosità da ritiro. A destra è visibile la soluzione adottata.

Nel caso in basso a sinistra, l'alimentatore è piuttosto lungo e rastremato verso l'estremità. E' fissato al modello in un modo che causa problemi nella pulitura del getto. A destra l'alimentatore è stato accorciato, ma ha una strozzatura che, per quanto possibile, andrebbe evitata. In questi punti possono staccarsi pezzetti di refrattario che possono ostruire il flusso del metallo. Il modo migliore per collegare l'alimentatore è a mezza via tra questi estremi.

I tre esempi di fig. 5.8 mostrano una buona progettazione dell'alimentatore quanto a lunghezza e diametro. Tuttavia l'alimentatore dell'orecchino (in alto) non è collegato correttamente. Il collegamento tangenziale dei due rami fornisce solo una piccola area di connessione, simile ad una strozzatura, e, come già detto, si dovrebbero evitare le strozzature.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 3.1, porosità da ritiro.

CASO 6: GIUNTI FREDDI CAUSATI DA TEMPERATURA TROPPO BASSA DEL METALLO FUSO E/O DEL CILINDRO

Parole chiave

Pieghe fredde; giunti freddi; colaggio a cera persa; riempimento dello stampo.

Descrizione del difetto

La superficie di un pezzo piano e sottile mostra tracce che sembrano cricche. Però, a differenza dalle cricche, queste hanno bordi lisci e la superficie circostante è leggermente corrugata.

Esame visivo

Il difetto è stato osservato in una parte di un disco per grammofono usata come provino per controllare le condizioni di colaggio. La forma sottile e piana del disco è molto suscettibile ai giunti freddi. I solchi ed il corrugamento della superficie sono caratteristici del difetto chiamato “**giunto freddo**”.

Legga: questo difetto si può presentare con qualunque lega.

Metodo di produzione: i giunti freddi possono comparire con qualunque metodo di colaggio. Di solito il fattore determinante è la temperatura troppo bassa del metallo fuso e/o del cilindro.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Quando il pezzo di gioielleria è sottoposto a sforzo, i giunti freddi possono trasformarsi in crepe.

Qualità della superficie

La superficie è gravemente danneggiata. La lucidatura o anche la molatura non permettono di ottenere una buona finitura.

Microstruttura

La sezione micrografica mostra che nella zona difettosa il materiale è parzialmente separato. Due correnti di metallo liquido si sono incontrate senza fondersi completamente.

Spiegazione

Il liquido entra nella cavità dello stampo con turbolenza. Di solito la turbolenza si cancella con la solidificazione ed allo stato solido non ne restano tracce visibili. Però talora una “lingua” di metallo solidifica sulla parete dello stampo prima che questo sia completamente riempito. La turbolenza è “congelata” nella struttura, il metallo liquido che riempie poi lo stampo non riesce a fondersi con la parte solida e si forma un giunto freddo. Su uno stesso alberello parecchi pezzi in filigrana possono essere replicati in modo incompleto.

Con leghe contenenti zinco si può avere un difetto molto simile. L'ossido di zinco, che si forma durante la fusione ed il colaggio, può formare delle sottili pellicole che galleggiano sul liquido ed impediscono a parti adiacenti del liquido stesso di fondersi insieme prima di solidificarsi.



Fig. 6.1



Fig. 7.1 Superficie sabbiosa su un provino relativamente pesante



Fig. 7.2 Bave su un alberello di prova



Fig. 7.3 Sezione del bordo di un pezzo con bave. 50x

Consigli per evitare il difetto

La formazione dei giunti freddi può essere evitata aumentando la temperatura del metallo liquido e/o del cilindro, limitatamente con la necessità di evitare la comparsa di altri difetti, derivanti dalla reazione con il refrattario. La separazione del metallo da parte di pellicole di ossido di zinco può essere evitata solo usando metallo pulito e un'atmosfera protettiva.

1.3 QUALITÀ DELLA SUPERFICIE E REFRATTARIO

CASO 7: SUPERFICIE RUVIDA E SABBIOSA E BAVE, TIPICI DIFETTI CAUSATI DA REFRATTARIO FRAGILE

Parole chiave

Colaggio a cera persa; difetti superficiali; superficie sabbiosa; bave; cedimento del refrattario.

Descrizione del difetto

Questo caso include due differenti difetti che hanno la stessa causa. Essi di solito si presentano contemporaneamente, più spesso su oggetti grossi, pesanti e piani. La superficie del getto è ruvida e "sabbiosa" come una superficie umida che sia stata cosparsa di sabbia fine. Sugli spigoli dei getti possono formarsi delle bave, che sono sottili laminette di lega di forma irregolare, aderenti agli spigoli dei getti.

Di solito entrambi questi difetti si vedono dopo aver tolto il refrattario dall'alberello. La sabbiatura può eliminare in parte questi difetti o modificarne l'aspetto ed in questo caso diventa più difficile riconoscere il tipo di difetto e la sua origine.

Esame visivo

Questo alberello è stato colato con la centrifuga e la parte corrispondente al fondo del cilindro, quella opposta alla materozza, era la più colpita da questo difetto. Si possono vedere anche delle piccole bave.

Di solito le bave si formano sugli spigoli di pezzi con grossa sezione, in corrispondenza del fondo del cilindro (parte opposta alla materozza).

Leghe: in generale le leghe ad alta caratura possono avere maggiore tendenza a formare questo difetto, poiché, a causa della loro maggiore densità, esercitano una forza più grande sul refrattario.

Metodo di produzione: la causa principale di questo difetto è la preparazione del refrattario con un procedimento non corretto e/o l'uso di un cattivo lotto di refrattario (conservato in condizioni non adatte o per un tempo troppo lungo).

Tuttavia anche il metodo di colaggio ha qualche effetto. Quanto maggiore è la pressione che spinge il metallo fuso nello stampo, tanto più alto è il rischio di ottenere bave o superficie sabbiosa. Con il colaggio statico la pressione è limitata da parecchi fattori. Le macchine di colaggio centrifughe permettono di esercitare pressioni molto più alte, in funzione della velocità di rotazione, per cui questi difetti sono osservati più spesso quando si usa il colaggio centrifugo.

Di solito questi difetti sono più frequenti in corrispondenza del fondo del cilindro (parte opposta alla materozza), poiché, sia con il colaggio centrifugo che con quello statico, in questo punto è esercitata la pressione massima sulle pareti dello stampo.

Effetto sulle caratteristiche

Entrambi questi difetti sono limitati alla superficie. Le caratteristiche meccaniche e la microstruttura non sono influenzate. Gli svantaggi principali sono una maggiore quantità di scarti e/o un aumento di lavoro per la finitura (lucidatura) dei pezzi di gioielleria. Il deterioramento dei fini dettagli della superficie può provocare lo scarto.

Spiegazione

La causa principale di questi difetti è la bassa resistenza del refrattario, che non riesce a resistere alla pressione ed all'abrasione del metallo che entra. Una superficie del refrattario debole e friabile, causata da refrattario di cattiva qualità o anche da una calcinazione troppo rapida o da condizioni di colaggio non adatte provoca la formazione di una superficie ruvida e sabbiosa sui pezzi solidificati. Inoltre, sugli spigoli dei pezzi con sezione spessa, il refrattario si screpola ed il metallo fuso può penetrare nelle pareti dello stampo, con formazione di bave.

Le cause principali del cedimento del refrattario sono:

- a) l'uso di refrattario deteriorato (polvere troppo vecchia o conservata in ambiente umido, che ha causato un'idratazione prematura del legante).
- b) Il refrattario è stato mescolato con troppa acqua.
- c) Talora un riscaldamento troppo rapido del cilindro durante la calcinazione può causare il cedimento del refrattario.

La tendenza alla formazione di questi difetti aumenta con la pressione esercitata durante il colaggio. Nel colaggio centrifugo è critico l'uso di una velocità di rotazione troppo alta. Nei casi estremi, anche un refrattario solido può rompersi.

Nel caso di oggetti grandi, a pareti spesse, la forza esercitata sulla parete del refrattario è maggiore, per cui con oggetti di questo tipo è più facile incontrare questi difetti.

Consigli per evitare il difetto

Per prima cosa si deve controllare la qualità della polvere di refrattario e la correttezza del processo di riempimento del cilindro. Il modo più facile di far ciò è controllare il tempo per la riduzione della lucentezza.

Dopo aver controllato questo punto, si deve eseguire il ciclo di calcinazione in modo corretto e controllato e ciò vale anche per la successiva procedura di colaggio, soprattutto se si usa il colaggio centrifugo. Il colaggio statico è meno critico.

Il grafico schematico riportato più avanti mostra la sequenza di passi da seguire per determinare le cause e quindi le misure da prendere per evitare questi difetti.

Di solito i fattori decisivi sono la qualità della polvere di refrattario e/o il processo di preparazione dello stampo. Il ciclo di calcinazione dipende dalle dimensioni dei cilindri, dal tipo e dalle dimensioni del forno e dallo riempimento del forno.

Perciò tutti i consigli servono solo come guida generale. Per maggior sicurezza, nel ciclo di calcinazione si dovrebbe includere una sosta a 450°C per 2 ore. Si dovrebbero seguire le prescrizioni dei produttori di refrattario.



Fig. 7.4 Ciondolo in oro a 14 K

Ulteriori considerazioni

La resistenza del refrattario è determinata principalmente dalla qualità del legante gesso (solfato di calcio). Durante la preparazione dello stampo, il solfato di calcio parzialmente disidratato assorbe acqua e forma un reticolo di cristalli di gesso (idratati) che legano i grani refrattari di silice (quarzo e cristobalite). Se è conservata a lungo in atmosfera umida, la polvere di refrattario può perdere questa caratteristica del legante (assorbimento prematuro di umidità). In un impasto liquido con acqua in eccesso, gli aghi di gesso non possono formare il reticolo cementante, con il risultato di ridurre la resistenza dello stampo.

Durante la calcinazione, tra 190 e 200°C, il gesso perde una parte della sua acqua. La resistenza del legante può essere conservata solo se questo processo avviene lentamente.

Si deve poi evitare la decomposizione del solfato di calcio, perché anche in questo caso si può avere superficie sabbiosa. Quando il gesso è mescolato con silice, ciò può accadere a temperature relativamente basse, come 750°C, specialmente se è presente carbonio (che può derivare dalla combustione incompleta della cera assorbita dalle pareti dello stampo). Sulla superficie dello stampo, queste temperature possono essere facilmente raggiunte durante il colaggio del metallo liquido. Le leghe ad alta caratura e gli ori bianchi al palladio hanno intervallo di fusione elevato.

Un altro esempio

In questo caso almeno tre cause hanno contribuito a produrre i difetti nel ciondolo:

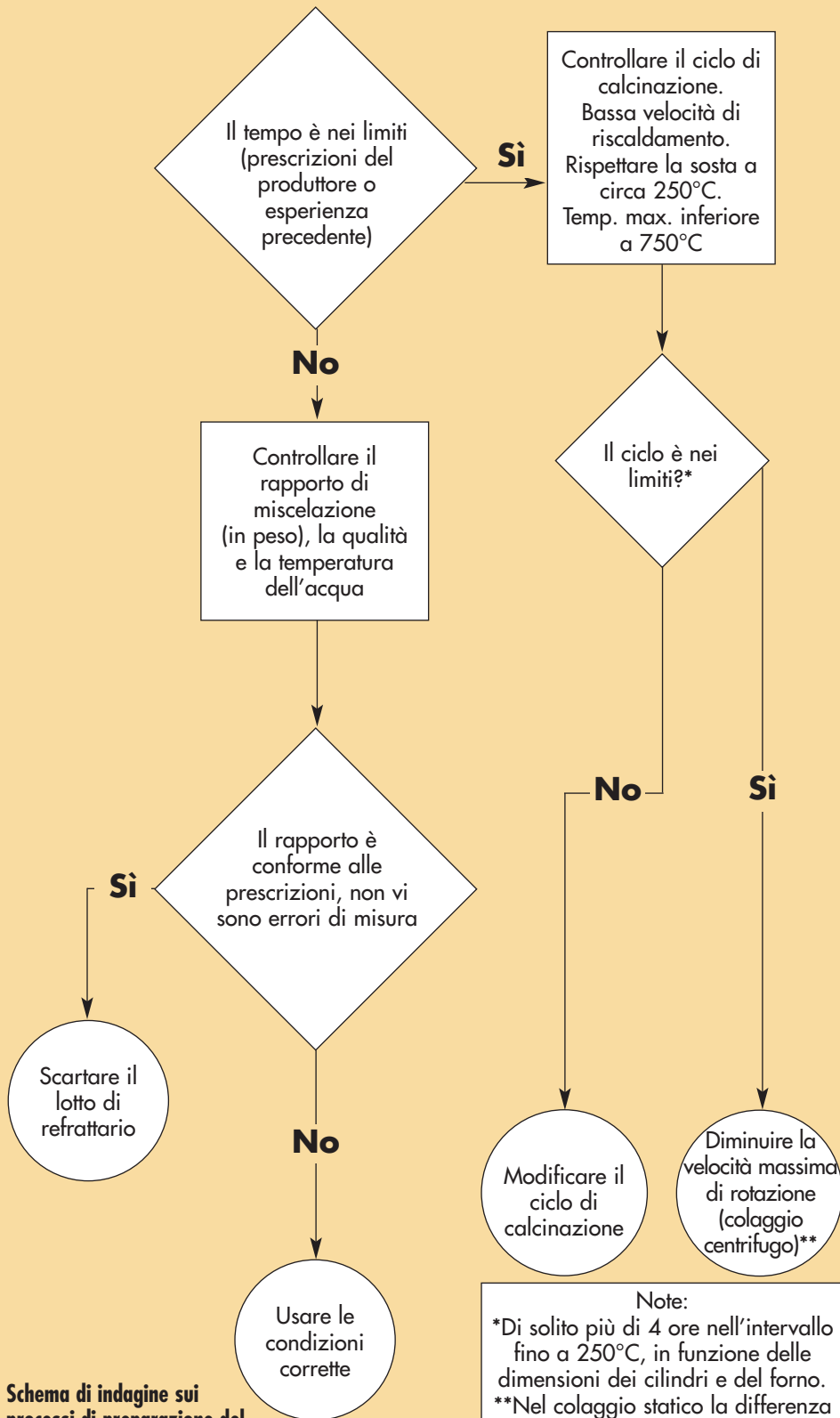
- a) Il procedimento di preparazione dello stampo non era corretto. Invece del tempo di riduzione della lucentezza previsto (12 min), è stato misurato un tempo di solo 6 minuti, probabilmente a causa di un errato rapporto polvere/acqua nella miscelazione.
- b) Il ciclo di calcinazione era errato. Il ciclo era stato programmato correttamente, ma nel forno erano stati caricati troppi cilindri. Alcuni di essi erano molto vicini agli elementi riscaldanti e sul lato di fronte a questi si sono riscaldati troppo rapidamente, causando una fragilità locale del rivestimento.
- c) Durante la notte, il ciclo di calcinazione si era interrotto. I cilindri si erano raffreddati fino a 100°C e sono stati riportati alla temperatura del ciclo (350°C) nel giorno successivo. Il raffreddamento dei cilindri al di sotto di circa 250°C indebolisce il refrattario.

Come risultato di questi maltrattamenti su questo ciondolo di forma piana si è avuta una superficie ruvida e sabbiosa e la formazione di bave sui bordi.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 3.3, influenza del refrattario sulla qualità dei getti.

Misura del tempo di riduzione della lucentezza



Schema di indagine sui processi di preparazione del refrattario e di calcinazione

Note:
 *Di solito più di 4 ore nell'intervallo fino a 250°C, in funzione delle dimensioni dei cilindri e del forno.
 **Nel colaggio statico la differenza di pressione ha poca importanza.

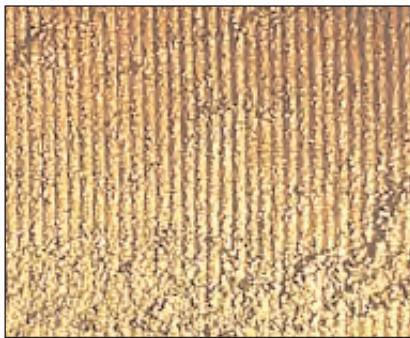


Fig. 8.1 Circa 20x



Fig. 8.2 Ondulazioni su un provino (parte di un disco). Circa 10x

CASO 8: SUPERFICIE CORRUGATA E "ONDULAZIONI", CAUSATE DA PROCEDURA DI PREPARAZIONE DELLO STAMPO NON CORRETTA O DA POLVERE REFRAATTARIA DI CATTIVA QUALITÀ

Simile al

Caso 7.

Parole chiave

Colaggio a cera persa; preparazione dello stampo; difetti superficiali; ondulazioni.

Descrizione del difetto

Si vedono delle tracce in rilievo, specialmente sulle superfici piane. Sull'oggetto le tracce sono orientate approssimativamente dalla cima dell'alberello verso il fondo.

Esame visivo

Negli esempi sono riportati casi gravi. Non solo si sono formate delle tracce in rilievo ma si è avuta anche una completa distruzione della struttura superficiale fine del disco.

Leghe: è indipendente dalla composizione della lega.

Metodo di produzione: la causa risiede in una cattiva preparazione dello stampo (come spiegato in seguito). Il metodo di colaggio ha poca influenza.

Effetto sulle caratteristiche

La sola caratteristica che ne risente è la qualità della superficie. Tracce leggere su superfici piane possono essere eliminate con la lucidatura (o smerigliatura leggera). Ondulazioni più marcate, specialmente su superfici strutturate, non sono recuperabili e causano lo scarto del pezzo.

Spiegazione

Dopo la miscelazione, l'impasto liquido contiene acqua in eccesso. Quando inizia il processo di indurimento, l'acqua è assorbita dal legante (gesso parzialmente disidratato). Se l'impasto liquido è lasciato in quiete per parecchi minuti prima che cominci a indurire, l'acqua può separarsi dai solidi. Parte dell'acqua separata può raccogliersi sulla superficie dei modelli in cera e può scorrere, formando le caratteristiche ondulazioni. Dopo deceramento, le tracce lasciate dall'acqua rimangono sulle superfici dello stampo ed alla fine sono riprodotte sui getti.

I pezzi piani sono più sensibili a questo difetto che i pezzi piccoli di forma elaborata.

Questi difetti si formano spesso quando si prepara l'impasto liquido con troppa acqua.

Consigli per evitare il difetto

Come primo requisito, si deve conoscere il tempo di indurimento del refrattario ed il modo migliore per conoscerlo è misurare il tempo di riduzione della lucentezza. Per la maggior parte dei refrattari di qualità questo tempo è circa 12 min., ma può variare secondo la marca del refrattario e le condizioni di lavorazione. Si dovrebbero seguire le indicazioni del produttore.

Il “tempo di lavorazione” è inferiore di uno o due minuti al tempo di riduzione della lucentezza. Durante il tempo di lavorazione l’impasto liquido deve essere tenuto in movimento. Di solito, il tempo di lavorazione include miscelazione, degasaggio, riempimento del cilindro, nuovo degasaggio e vibrazione. Quando si usano macchine per preparare il refrattario sotto vuoto, non è necessario un degasaggio a parte e lo riempimento automatico del cilindro è veloce. Perciò si deve prolungare la miscelazione per mantenere in movimento l’impasto liquido per un tempo sufficiente per impedire la separazione dell’acqua.

Nota: La miscelazione del refrattario in un’apparecchiatura sotto vuoto che permetta un vuoto spinto può anche avere un effetto sfavorevole. Sotto vuoto spinto l’acqua evapora con grande facilità, l’impasto liquido può diventare troppo viscoso ed il tempo di lavorazione si abbrevia. Ciò ha effetto sfavorevole sulla qualità della superficie e, quando il tempo di lavorazione effettivo è più lungo di quello abbreviato, possono anche formarsi delle crepe nel refrattario.

Nota: ad alta quota è richiesto un quantitativo di acqua minore di quello normalmente consigliato.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 3.3, effetto del refrattario sulla qualità dei getti.



Fig. 9.1 Superficie corrugata di un anello di oro giallo a 14 K. 6x

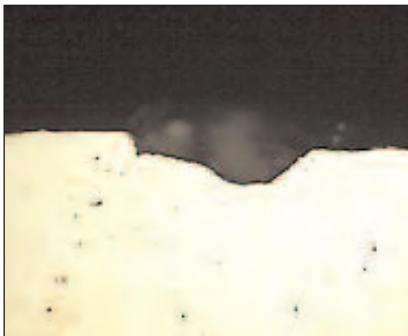


Fig. 9.2 100x

CASO 9: SUPERFICIE CORRUGATA, DOVUTA A RISCALDAMENTO RAPIDO DURANTE IL CICLO DI CALCINAZIONE

Parole chiave

Colaggio a cera persa; difetti del refrattario; calcinazione; difetti superficiali.

Descrizione del difetto

La superficie dei getti ha un aspetto corrugato, corrosivo. Il difetto compare solo in un piccolo numero di cilindri di una carica del forno. Spesso è osservato solo sui pezzi di un solo lato del cilindro.

Esame visivo

Il difetto era limitato ad alcuni cilindri della carica del forno e compariva principalmente nei pezzi situati su un solo lato del cilindro.

Leghe: il difetto non dipende dalla composizione della lega.

Metodo di produzione: il forno di calcinazione era troppo pieno di cilindri. Alcuni di essi erano molto vicini alle pareti del forno.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Nessun effetto.

Microstruttura

La microstruttura non è alterata e non si osserva porosità né vaiolatura. La sezione (fig. 9.2) mostra irregolarità della superficie relativamente piatte.

Qualità della superficie

Per le superfici lisce si deve aumentare il lavoro di sgrossatura e lucidatura.

Spiegazione

Il forno di calcinazione è stato troppo riempito di cilindri ed alcuni di essi erano molto vicini alle pareti riscaldanti. I lati di questi cilindri che si trovavano di fronte alla parete si sono riscaldati molto rapidamente, per cui l'eccesso di umidità presente nel refrattario non ha potuto evaporare lentamente. Si è avuta un'ebollizione violenta e la cera si è rammollita, deteriorando la superficie della cavità dello stampo. Questi difetti sono stati riprodotti sui getti.

Consigli per evitare il difetto

Il forno di calcinazione non deve essere riempito troppo, con cilindri troppo vicini alle pareti riscaldanti. Ciò impedisce una distribuzione uniforme del calore. Secondo il tipo di forno, nella camera di lavoro la temperatura può variare di molto da punto a punto (50-75°C non sono rari). Di solito di fronte alla porta anteriore ed alla parete posteriore la temperatura rimane bassa ed i cilindri che si trovano in queste posizioni possono non essere riscaldati a sufficienza. Al contrario, le pareti riscaldanti laterali corrispondono di solito ai punti più caldi del forno ed i cilindri posti vicino ad esse si riscaldano troppo rapidamente. Per evitare questi inconvenienti, i cilindri devono essere posti a sufficiente distanza dalle pareti.

Almeno fino a 400°C la velocità di riscaldamento deve essere abbastanza bassa da permettere una lenta evaporazione dell'acqua ed il completamento delle trasformazioni di fase della silice senza formazione di crepe. È consigliata una sosta a 250°C. Si devono seguire i consigli dei produttori di refrattario.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 3.4.3, ciclo di calcinazione.

CASO 10: SUPERFICIE DENDRITICA, DOVUTA A RITIRO E REAZIONE CON IL REFRAATTARIO

Parole chiave

Struttura dendritica; colaggio a cera persa; reazione con il refrattario; temperatura del cilindro.

Descrizione del difetto

La superficie di oggetti di grossa sezione è corrugata, con una struttura tipicamente dendritica. Questa struttura si forma spesso sull'alimentatore centrale.

Esame visivo

L'alimentatore centrale mostra la tipica struttura corrugata. L'aspetto dendritico può essere riconosciuto anche ad occhio nudo.

A maggior ingrandimento la struttura dendritica si identifica più facilmente. Se si toglie tutto il refrattario residuo con una sabbiatura, il difetto viene nascosto. Rimane solo una superficie corrugata e irregolare con pori visibili ed è così occultata la causa reale del difetto.

Leghe: questo difetto può presentarsi con tutte le leghe d'oro per gioielleria, ma le leghe a 14 K sono particolarmente sensibili.

Metodo di fabbricazione: in generale questo difetto tende a presentarsi nel colaggio a cera persa sotto atmosfera protettiva e con temperature relativamente alte del metallo fuso e/o del cilindro.

In un caso reale, una lega a 21 K era stata colata sotto atmosfera protettiva con temperatura del cilindro di 720°C e di 1150°C per il metallo fuso. Queste alte temperature erano state usate per avere sufficiente riempimento della forma. Il colaggio era statico, sotto vuoto, senza forti differenze di pressione.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Malgrado la porosità da ritiro e quella causata da alcune impurezze, nella maggior parte dei casi le proprietà meccaniche non sono modificate in modo apprezzabile.

Microstruttura

La sezione (fig. 10.4) mostra una superficie corrugata, di cattiva qualità. La struttura interna non è influenzata e non si osserva porosità. In molti casi, come in questo, il difetto è limitato ad una piccola zona superficiale, ma talora si estende ad una zona più ampia e comprende porosità da ritiro e da gas. Una superficie dendritica indica che può anche essere presente porosità.



Fig. 10.1 Superficie dell'alimentatore centrale

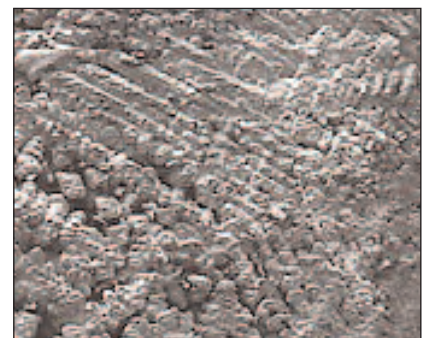


Fig. 10.2

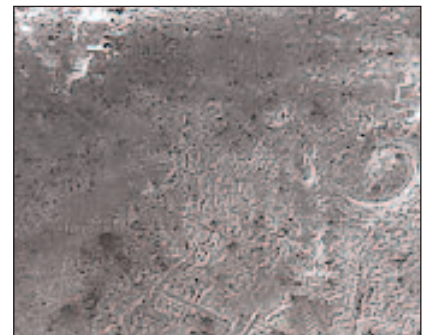


Fig. 10.3 Superficie con struttura dendritica osservata al microscopio elettronico a scansione (SEM)



Fig. 10.4

Altro

La superficie è molto più rugosa, per cui, per ottenere una superficie liscia e lucida, è necessario aumentare il lavoro di grossatura e lucidatura.

Spiegazione

All'inizio della solidificazione i grani cristallini hanno forma dendritica ed il metallo fuso residuo è negli spazi interdendritici. Se il metallo fuso non bagna le pareti dello stampo refrattario e la decomposizione del gesso causa la formazione di anidride solforosa gassosa, il metallo liquido residuo viene spinto via dalla superficie, lasciando uno scheletro di dendriti. Così si forma la tipica struttura dendritica della superficie. Queste condizioni si presentano di solito in atmosfera protettiva neutra, con alta temperatura del metallo liquido e/o del cilindro. Di solito il difetto è circoscritto ai pezzi più spessi o all'alimentatore centrale, che liberano molto calore, innalzano la temperatura superficiale del refrattario e aumentano la probabilità di decomposizione del gesso. La probabilità di formazione di una superficie dendritica è minore quando si cola all'aria. In questo caso la formazione di ossidi accresce il potere bagnante del metallo fuso.

Consigli per evitare il difetto

Se un oggetto a pareti spesse presenta questo difetto, si dovrebbe abbassare la temperatura di colaggio e/o del cilindro. Potrebbe però peggiorare, per esempio, lo riempimento di oggetti in filigrana posti sullo stesso alberello. Per compensare l'effetto negativo di temperature più basse, si potrebbe migliorare lo riempimento in altro modo (per es. aumentando la differenza di pressione nel colaggio con ausilio della pressione o del vuoto). Anche l'uso di una lega con piccole aggiunte di zinco dovrebbe ridurre la rugosità causata dalla struttura dendritica della superficie. Non sempre una struttura dendritica sull'alimentatore centrale è un cattivo segnale. Se si colano oggetti con pareti sottili, la si può trascurare, ma, se sull'alberello ci sono oggetti pesanti, una superficie dendritica sull'alimentatore centrale deve essere considerata come un indizio che le condizioni di colaggio non sono le migliori.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 2.1, fusione e solidificazione e sezione 3.5, comportamento dei refrattari con legante gesso durante il colaggio.

1.4 INCLUSIONI

Le inclusioni possono essere divise in due classi:

- a) particelle non metalliche, che non si originano nella lega, come per esempio pezzetti di refrattario o particelle erose da crogioli logori, scorie e ossidi. Queste sono causate da procedure di colaggio non corrette e sono trattate in questo capitolo.
- b) Inclusioni metalliche e non metalliche originate da una lega inquinata. Queste comprendono le segregazioni di affinatori del grano insolubili e, per comodità, sono prese in esame nel capitolo 3 su "Difetti causati dalla composizione della lega", anche se il difetto può comparire durante il colaggio a cera persa.

CASO 11: PORI E INCLUSIONI SULLA SUPERFICIE, CAUSATI DAL REFRATTARIO

Parole chiave

Colaggio a cera persa; difetti superficiali; inclusioni; refrattario.

Descrizione del difetto

Sulla superficie del getto si vedono inclusioni e pori sparsi, relativamente grandi. Di solito il difetto non è visibile prima della lucidatura del pezzo. Talora il tentativo di eliminare il difetto con una molatura o una lucidatura può avere successo, ma in altri casi in questo modo si rischia di ingrandire i pori.

Esame visivo

I pori sono distribuiti a caso su tutta la superficie e possono essere vuoti o pieni di materiale chiaramente non metallico. Probabilmente in origine anche i pori vuoti erano riempiti da un'inclusione che è stata asportata durante i trattamenti della superficie, come rimozione del refrattario, decapaggio, sgrossatura e lucidatura.

Leghe: è indipendente dalla composizione della lega.

Metodo di produzione: colaggio a cera persa in generale, anche se il colaggio centrifugo è più suscettibile alla formazione di questo difetto, poiché maggiore è la forza esercitata sul refrattario. I fattori più importanti sono la qualità del refrattario, la procedura di preparazione del refrattario e la formazione dell'alberello (v. più avanti).

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Di solito le proprietà meccaniche non sono influenzate.

Microstruttura

Sono visibili molti pori (fig. 11.2) sulla superficie e subito sotto la superficie. Non si vedono inclusioni: probabilmente i difetti sono troppo vicini alla superficie e le inclusioni sono state asportate durante i trattamenti della superficie o durante la preparazione del campione.

Nella fig. 11.3 si vede un poro a maggiore ingrandimento. Solo una parte del difetto raggiunge la superficie: insistendo sulla lucidatura, lo si renderebbe più grande.



Fig. 11.1



Fig. 11.2 40 x

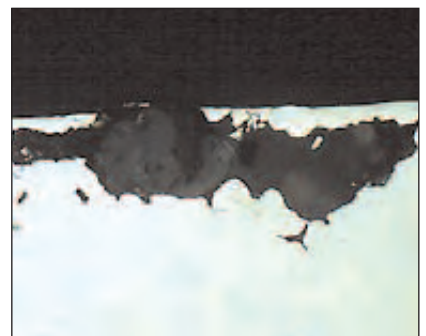


Fig. 11.3 400 x

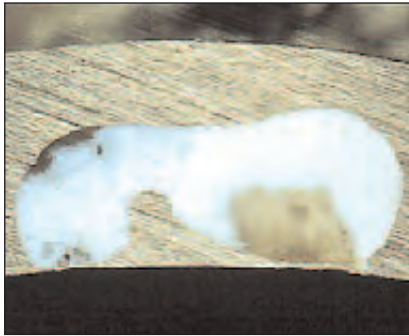


Fig. 11.4

Un esempio di un altro caso (fig. 11.4) mostra un'inclusione di refrattario di considerevoli dimensioni. Esempi come questo, con le inclusioni completamente conservate dopo il trattamento della superficie e la preparazione del campione, non sono comuni.

Spiegazione

Il flusso di liquido che entra nello stampo durante il colaggio stacca pezzetti di refrattario, che sono trascinati dal metallo liquido che riempie le cavità della forma. Queste particelle di refrattario erose (principalmente silice) formano le inclusioni, che si trovano spesso vicino alla superficie dei pezzi di gioielleria.

Le cause di questo difetto possono essere molteplici: per prima cosa un refrattario fragile. La resistenza del refrattario sarà bassa se si è usata polvere refrattaria deteriorata (troppo vecchia o conservata in un luogo umido) o se il rapporto polvere/acqua era errato.

La seconda causa può essere una cattiva preparazione dell'alberello in cera. Spigoli vivi, specialmente nel punto di connessione dell'alimentatore del modello in cera con l'alimentatore centrale, o in altri punti dell'alberello o nella progettazione dei pezzi di gioielleria più grandi, durante il colaggio possono rompersi sotto la spinta del metallo fuso.

Il rischio di distacco di particelle di refrattario aumenta con il crescere della velocità del metallo liquido, specialmente quando il flusso è turbolento. Perciò il colaggio centrifugo tende a causare più inclusioni del colaggio statico.

In alternativa, le inclusioni possono essere formate da particelle di grafite o di refrattario ceramico eroso da crogioli vecchi e logori o da refrattario usato che aderiva a rottame riciclato sporco o semplicemente da polvere sospesa nell'aria.

Consigli per evitare il difetto

Refrattario: il primo passo è controllare la qualità della polvere e la procedura di preparazione. Se il tempo di riduzione della lucentezza (gloss off) è insolitamente lungo, aumenta considerevolmente il rischio di avere difetti di questo e di altro tipo. Se il rapporto di miscelazione è quello giusto, la causa è da cercare nella cattiva qualità della polvere, che può derivare da un lotto difettoso alla fornitura o dal fatto che la polvere è stata conservata troppo a lungo e/o in un luogo umido. La polvere refrattaria deve essere conservata in contenitori a tenuta d'aria.

Progettazione dell'alberello: accertatevi che i giunti tra gli alimentatori dei modelli in cera e l'alimentatore centrale siano ben raccordati e che gli oggetti più grandi non abbiano spigoli vivi che possano rompersi sotto la spinta del metallo fuso.

Colaggio: durante il colaggio centrifugo non usate velocità o accelerazione troppo alte.

Altro: per la fusione non usate crogioli vecchi e logori e non riciclate rottame sporco. Quest'ultimo dovrebbe piuttosto essere rifiuto sotto scoria e trasformato in graniglia.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 3, colaggio a cera persa.

CASO 12: DIFETTI SUPERFICIALI SIMILI A “ZAMPE DI GALLINA”, CAUSATI DA INCLUSIONI DI OSSIDO DI ZINCO

Parole chiave

Colaggio a cera persa; difetti superficiali; porosità; inclusioni; impurezze.

Descrizione del difetto

È lamentata porosità. Di solito i pori compaiono dopo la finitura e la lucidatura. Nel caso di leghe a bassa caratura, spesso l'area intorno ai pori è macchiata.

Esame visivo

Nell'esempio è mostrata una lega a 10 K che contiene molte inclusioni di ossidi.

A maggiore ingrandimento (fig. 12.2 e 12.3) si vede l'aspetto tipico di questa porosità superficiale “a zampa di gallina”. Purtroppo talora la porosità da ritiro ha un aspetto molto simile: per identificare il difetto occorrono informazioni dettagliate sulle condizioni di colaggio ed un esame al microscopio di una sezione fatta nel punto del difetto.

Leghe: leghe con alto contenuto di zinco. Generalmente, con poche eccezioni, le leghe a 8-10 K contengono molto zinco. Però anche le leghe a 14 e 18 K possono contenere molto zinco.

Metodo di produzione: se non vi è una protezione sufficiente contro l'ossidazione, il difetto si può formare con tutti i metodi di colaggio. È anche critica la rifusione di materiale contaminato.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

In casi estremi si può avere infragilimento. Se nella struttura si sono infiltrate grandi quantità di ossidi, il pezzo si può rompere sotto un piccolo sforzo.

Microstruttura

Di solito l'ossido di zinco forma inclusioni simili a pellicole o membrane. Sulla sezione micrografica le membrane sono visibili come tracce simili a filamenti (fig. 12.4). Di solito per mettere in evidenza queste inclusioni sono necessari un forte ingrandimento ed una buona preparazione metallografica della sezione. Nel punto in cui le inclusioni raggiungono la superficie del pezzo compaiono (di solito dopo la lucidatura), pori a forma di “zampa di gallina”.

Altro

Intorno alla zona porosa, le leghe a bassa caratura possono macchiarsi. Il trattamento chimico, come decapaggio, strippaggio o pulitura elettrolitica, oppure l'effetto del sudore umano o di altri mezzi aggressivi come gli spray, disciolgono e asportano gli ossidi. Questi mezzi aggressivi possono rimanere assorbiti in queste microcavità, causando corrosione localizzata e macchiatura.

Spiegazione

Lo zinco è un buon disossidante delle leghe d'oro ed in presenza di ossigeno si forma facilmente ossido di zinco invece di ossido di rame, per cui si hanno getti più lucidi. A differenza dell'ossido di rame, questo ossido non può essere eliminato fondendo in condizioni riducenti le leghe inquinate. Inoltre l'ossido di zinco non tende a galleggiare sulla superficie del metallo fuso, ma resta nella



Fig. 12.1 Porosità superficiale causata da impurezze

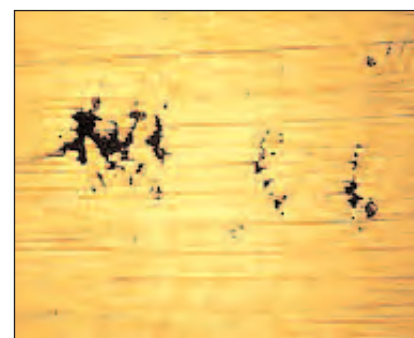


Fig. 12.2 Aspetto tipico della porosità superficiale causata da impurezze di ossidi in una lega con alto contenuto di zinco

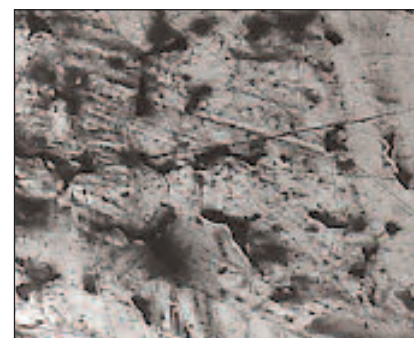


Fig. 12.3

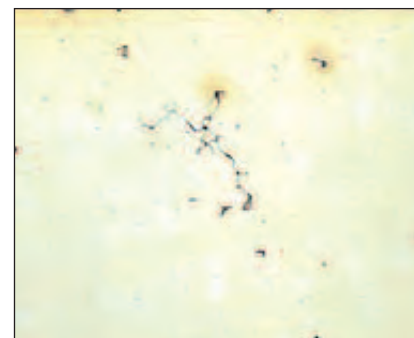


Fig. 12.4

massa del liquido. Spesso, dopo la solidificazione, l'ossido di zinco forma sottili membrane, che si trovano principalmente lungo il bordo dei grani e che sulle sezioni appaiono al microscopio come inclusioni filamentose. Il risultato è che, una volta formato, l'ossido di zinco resta nella lega causando porosità e difetti superficiali.

Le origini più comuni per le inclusioni di ossido di zinco sono: (a) fusione in condizioni ossidanti. Quando la fusione non è eseguita in un apparecchio chiuso, è importante schermare il metallo fuso con un'atmosfera protettiva. La protezione di un crogiolo aperto con un flusso di argon o di azoto può essere insufficiente. (b) rifusione di rottame inquinato. Di solito si pensa che questa sia la causa principale di questo difetto.

Consigli per evitare il difetto

Evitate di fondere senza un'atmosfera protettiva. Come minimo il crogiolo dovrebbe essere coperto da un flusso di gas protettivo, preferibilmente una miscela azoto-idrogeno introdotta presso la superficie del metallo fuso. Quando si fonde in un apparecchio chiuso, si consiglia di usare un'atmosfera priva di ossigeno, "pulita" e neutra come azoto o argon.

Il rottame da rifondere deve essere pulito. Al contrario dell'ossido di rame, l'ossido di zinco, una volta che si è formato, è molto difficile da eliminare con le rifusioni.

CASO 13: DIFETTI SUPERFICIALI “A CAVOLFIORE”, CAUSATI DA INCLUSIONI DI SCORIA

Parole chiave

Colaggio a cera persa; difetti superficiali; inclusioni; scoria.

Descrizione del difetto

Parte della superficie del getto è molto rugosa ed ha struttura simile ad un cavolfiore. Sulla superficie sono visibili inclusioni.

Esame visivo

La superficie ha una struttura “a cavolfiore” causata da scoria o fondente introdotti nel cilindro allo stato liquido, insieme al metallo fuso. La scoria si raccoglie sulla superficie e per la maggior parte viene tolta insieme al refrattario, con la pulitura dell'alberello colato.

Leghe: in questo caso si tratta di un oro giallo a 18 K, ma il difetto è indipendente dalla composizione.

Metodo di produzione: colaggio a cera persa con ausilio del vuoto, con colaggio dal fondo di un crogiolo in ceramica.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Di solito le proprietà meccaniche non sono influenzate.

Microstruttura

La microstruttura della lega non è influenzata da questo difetto. Spesso si osservano delle inclusioni prossime alla superficie. In questo specifico caso sono state trovate inclusioni di vario tipo: alcune avevano spigoli relativamente netti (fig. 13.3), altre avevano bordi arrotondati e struttura apparentemente complessa (fig. 13.4) ed all'analisi è risultato che contenevano zinco, silicio e una piccola quantità di nichel.

Le inclusioni a spigoli vivi (fig. 13.3) sono state identificate come particelle di silice. Le loro dimensioni relativamente grossolane indicano che non provenivano dal refrattario dello stampo.

Nella fig. 13.5 si vede quella che probabilmente è una particella di scoria, che ha un diametro massimo di circa 1 mm. La si può osservare facilmente e con una lente di ingrandimento si vede che ha struttura irregolare con bordi arrotondati.

Altro

Con la lucidatura non si riesce ad ottenere una superficie brillante. Le inclusioni tendono a rompersi, causando graffiature.

Spiegazione

La causa del difetto risiede in impurezze provenienti dall'esterno, introdotte nel metallo fuso. Al momento del colaggio, almeno alcune di queste impurezze erano liquide (scoria) e sono state trascinate nel cilindro, dove, mentre il metallo era ancora liquido, alcune sono venute a galla sulla superficie dei pezzi colati. Dopo la solidificazione, rimane questa tipica struttura a cavolfiore della superficie del metallo, mentre le particelle di scoria sono asportate durante la pulitura del getto. Però non tutta la scoria (o le inclusioni) si raccoglie alla superficie e parte di essa

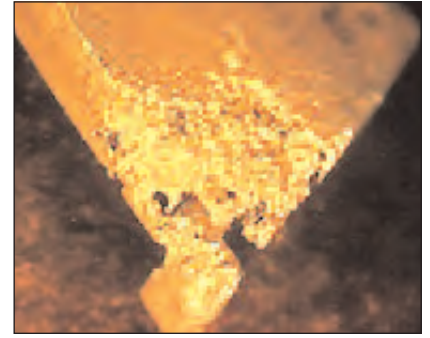


Fig. 13.1 8 x

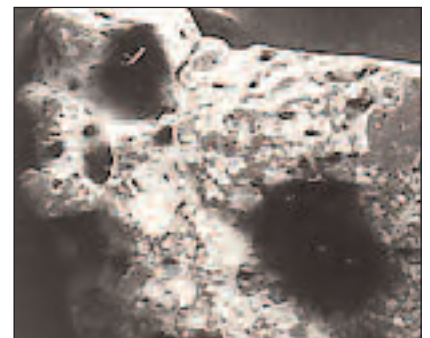


Fig. 13.2

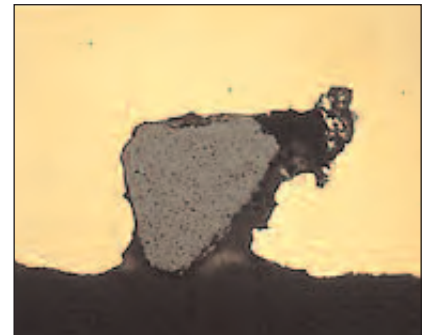


Fig. 13.3 Micrografia SEM



Fig. 13.4 Inclusionione di scoria con bordi arrotondati, che suggerisce l'idea che probabilmente al momento del colaggio la particella era liquida

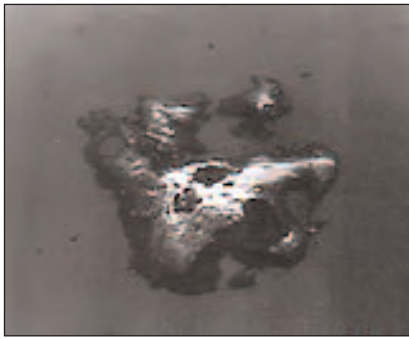


Fig. 13.5 Altro esempio di inclusione di silicati

forma inclusioni vicino alla superficie. La loro forma e l'analisi con SEM-EDX possono fornire informazioni attendibili sull'origine del difetto.

La forma quasi sferica delle particelle fa pensare che si siano originate come scoria. Esse consistono principalmente di silicato di zinco con poco ossido o silicato di nichel. Se per formare il nuovo bagno fuso si rifonde in parte rottame sporco, inquinato da refrattario usato, questi composti possono accumularsi nel crogiolo. Può essere coinvolto anche l'acido bórico, usato come fondente o per "condizionare" il crogiolo, poiché abbassa la temperatura di fusione della scoria e la rende più fluida. L'inclusione a spigoli relativamente vivi era presente nel bagno fuso come solido. La sua forma e le dimensioni escludono la probabilità che provenga dalla polvere refrattaria. Potrebbe essere un pezzetto di refrattario del crogiolo oppure "sporczia" proveniente dall'esterno.

In conclusione, gli indizi indicano come causa del difetto un crogiolo sporco e logoro con eccesso di fondente (usato per "condizionare" il crogiolo ceramico) o "sporczia" proveniente dai banchi di lavoro.

Consigli per evitare il difetto

Usate solo crogioli puliti e non logori. Non usate troppo fondente sia per "condizionare" il crogiolo che come aggiunta sul metallo fuso. In linea di principio, la quantità di fondente – se lo si vuole usare – dovrebbe essere la minima possibile.

CASO 14: POROSITÀ DOVUTA A INCLUSIONI DI SCORIA COMBinate CON PORI DA GAS

Parole chiave

Colaggio a cera persa; porosità superficiale; impurezze.

Descrizione del difetto

La superficie presenta numerosi pori.

Esame visivo

La superficie è coperta da pori irregolari (fig. 14.1). Talora, quando nel difetto è coinvolta la scoria, sulla superficie porosa vi sono cavità piatte e poco profonde (fig. 14.2).

Leghe: questo esempio si riferisce a oro giallo a 8 K, ma il difetto si può formare anche con altre leghe. Però le leghe a bassa caratura sono più soggette.

Metodo di produzione: colaggio a cera persa. Il particolare più importante è che è stato usato molto fondente per impedire l'ossidazione e raccogliere gli eventuali ossidi ed in particolare l'ossido di zinco.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Nelle zone a sezione sottile un'eccessiva porosità può causare fratture.

Microstruttura

Pori grandi, di forma irregolare, con bordi dendritici sono una delle caratteristiche di questo tipo di difetto (fig. 14.3). I pori sono riempiti in parte da una sostanza vetrosa che può essere identificata come scoria.

In questo esempio (fig. 14.4) si vedono grossi pori in un getto di lega a 14 K. Le sottili linee tra i pori sono un aspetto caratteristico, causato da sottili membrane di ossido.

Spiegazione

Talora il metallo viene fuso e rifuso all'aria (spesso in crogioli di grafite-argilla logori). Per togliere gli eventuali residui di refrattario e gli ossidi e per evitare una ulteriore ossidazione durante la fusione, si aggiungono quantità considerevoli di fondente (p.es. borace). Il fondente forma una scoria viscosa e, se il crogiolo non viene sufficientemente pulito dopo ogni colata, può accumularsi con il crescere del numero di colate fatte con lo stesso crogiolo. Una parte della scoria contenente gli ossidi viene versata nel cilindro insieme alla lega fusa e forma inclusioni nei getti. L'ossido di zinco formerà sottili membrane e l'ossido di rame è sospettato di provocare forte porosità da gas.

Anche se il meccanismo che porta a questa forte porosità non è ancora ben compreso, l'aspetto di questo tipo di difetto è un chiaro indizio che è causato dalla presenza di una quantità considerevole di impurezze. Nella maggior parte dei casi il difetto si presenta con leghe contenenti zinco. L'ossido di zinco si forma facilmente ed è difficile da eliminare dal metallo fuso. Un eccesso di fondente può accentuare molto il difetto.



Fig. 14.1 Gancio a molla con porosità superficiale

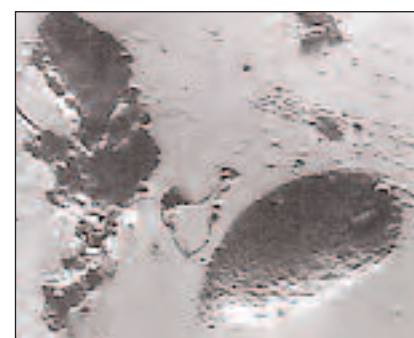


Fig. 14.2 Porosità superficiale su un getto di oro giallo a 14 K



Fig. 14.3 200 x



Fig. 14.4 50x

Consigli per evitare il difetto

Le regole per evitare questo tipo di difetto sono poche ed efficaci:

- a) si deve fondere solo metallo pulito.
- b) La proporzione di metallo riciclato deve essere limitata a circa un terzo della quantità totale.
- c) I residui di refrattario usato e le altre impurezze devono essere eliminati completamente.
- d) La fusione deve essere eseguita sotto atmosfera protettiva, in modo da rendere inutile l'aggiunta di fondenti.
- e) Nel colaggio a cera persa l'uso di fondenti dovrebbe essere evitato o almeno ridotto al minimo. Dopo ogni colata si dovrebbe eliminare il fondente o la scoria che rimangono nel crogiolo, preferibilmente quando il crogiolo è ancora caldo e la scoria/fondente è ancora pastosa.
- f) Non usare leghe con alto contenuto di zinco.

2 COLAGGIO DI LINGOTTI E COLATA CONTINUA

Sono stati osservati relativamente pochi casi di difetti attribuibili a questi metodi di produzione. Un motivo potrebbe essere che i difetti in una barra o in un tubo colati si manifestano solo dopo parecchi stadi di lavorazione ed è difficile, se non impossibile, risalire alle cause originali.

2.1 CRICCHE E SEPARAZIONI

CASO 15: CRICCHE SULLA SUPERFICIE DI UN ANELLO, DOVUTE A SUPERFICIE DIFETTOSA SU UN TUBO COLATO IN CONTINUO

Parole chiave

Colata continua; difetti superficiali; carico eccessivo; cricche.

Descrizione del difetto

Sulla superficie di un anello si vedono numerose piccole cricche. Apparentemente le cricche sono limitate alla superficie.

Esame visivo

La superficie dell'anello (fig. 15.1) è aperta da molte cricche, alcune delle quali sono piccole. Malgrado le cricche, l'anello non si è rotto.

L'immagine al SEM (fig. 15.2) mostra più chiaramente le cricche: la superficie ha struttura squamosa. Apparentemente le scaglie e gli altri difetti superficiali sono rotti e aperti.

Leghe: il difetto si è presentato in un oro giallo a 14 K contenente il 6% di zinco.

Metodo di produzione: un tubo colato in continuo era stato passato in un laminatoio a passo di pellegrino, poi il diametro e lo spessore erano stati ulteriormente ridotti mediante trafilatura. Dal tubo erano stati tranciati piccoli anelli grezzi per la lavorazione finale.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Non è stata lamentata la rottura di anelli, ma questa potrebbe verificarsi se gli anelli fossero allargati per stiramento.

Microstruttura

Le figure 15.3 e 15.4 mostrano inneschi di cricche. Queste cricche non sono molto profonde ed hanno la struttura tipica di sfogliazioni o pieghe. Non vi sono segni di infragilimento. Non si vedono impurezze come ossidi o segregazioni ai bordi di grano.

Qualità della superficie

Il difetto non può essere eliminato con la lucidatura, poiché le cricche sono troppo marcate.



Fig. 15.1 Superficie dell'anello. Circa 20x

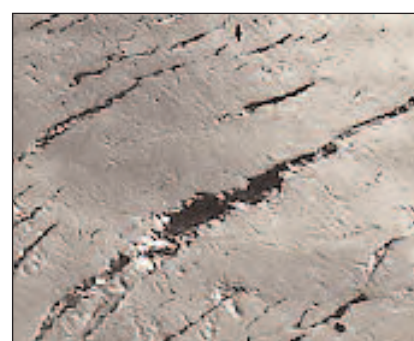


Fig. 15.2 Immagine della superficie al SEM



Fig. 15.3 250 x



Fig. 15.4 250 x

Spiegazione

La causa del difetto risiede probabilmente nella cattiva qualità della superficie del tubo prodotto per colata continua. La superficie ruvida e sfogliata del tubo colato tende ad essere livellata durante la laminazione a passo di pellegrino e le sfogliature, nascoste sotto la nuova superficie liscia, sono allungate dalla trafilatura.

La successiva laminazione dell'anello grezzo deforma il materiale in direzione radiale.

Questa deformazione, con le relative tensioni radiali, fa aprire le sfogliature, producendo cricche e scaglie visibili sulla superficie. Il forte sforzo a cui il materiale è sottoposto durante la laminazione accresce notevolmente i difetti. Anche i difetti piccoli hanno un effetto di intaglio e, quando il materiale è al limite della sua deformabilità, cioè molto incrudito, si possono formare delle cricche. Nel caso presente la durezza era 260 HV, valore alto, indicante che il materiale era stato fortemente deformato. Perciò per la comparsa dei difetti sugli anelli si possono accusare i difetti superficiali prodotti sul tubo colato in continuo, seguiti da una forte deformazione senza ricotture di addolcimento intermedie.

Consigli per evitare il difetto

Per prima cosa, sul tubo colato in continuo si dovrebbe ottenere una superficie liscia, di buona qualità. Il metallo fuso dovrebbe essere pulito, esente da ossidi e da scoria. Un'atmosfera protettiva sarebbe di aiuto per evitare l'ossidazione e la necessità di usare troppo fondente. La velocità di avanzamento del tubo colato in continuo e le condizioni di raffreddamento dovrebbero essere ben abbinate, per garantire una superficie di buona qualità. Per evitare la comparsa di difetti sugli anelli, prima di passare agli altri stadi della lavorazione, si devono eliminare tutti i difetti dal tubo colato in continuo, ad esempio per molatura.

Inoltre si deve evitare una deformazione eccessiva (incrudimento molto forte), addolcendo il materiale con ricotture intermedie. Si consiglia una ricottura dopo il passaggio nel laminatoio a passo di pellegrino e prima della laminazione ad anello.

Ulteriori letture

Vedere parte C: aspetti fondamentali, sezione 2.2, deformazione e proprietà meccaniche e sezione 2.3.1, ricottura di addolcimento.

CASO 16: SEPARAZIONI IN UN ANELLO

Parole chiave

Colaggio in lingotti; separazioni; cono di ritiro; ritiro.

Descrizione del difetto

Fedi nuziali mostrano sui lati sfogliature o separazioni simili a cricche.

Esame visivo

Sul lato dell'anello si vede un difetto simile ad una cricca (fig. 16.1). Parecchi anelli dello stesso lotto presentano difetti simili. La lunghezza delle cricche è variabile. Non si riesce ad eliminarle con molatura o lucidatura.

Osservando a maggior ingrandimento (fig. 16.2), la separazione del materiale (sfogliatura) è più evidente.

Lega: il difetto è stato osservato in un oro giallo a 14 K contenente il 6% di zinco, ma è indipendente dalla composizione della lega.

Metodo di produzione: l'anello è stato ottenuto perforando una barra laminata.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche e qualità della superficie

La separazione del metallo è permanente e, se si deforma ulteriormente l'anello per allargarlo, può portare alla rottura in due pezzi.

Microstruttura

La separazione del metallo è evidente (fig. 16.3). Spesso si vedono inclusioni non metalliche (ossidi, scoria) accumulate sul piano di separazione.

Spiegazione

Quando si cola una barra in verticale, nell'estremità superiore si forma un profondo cono di ritiro (cono di ritiro primario). In casi estremi questo cono può proseguire sotto forma di porosità assiale (cono di ritiro secondario). Il cono di ritiro dovrebbe essere eliminato con la spuntatura del lingotto, prima di ridurre la sezione della barra con la laminazione. Diversamente si potrebbero avere delle separazioni nel materiale laminato. Con la laminazione anche un piccolo residuo del cono di ritiro si estende per una lunghezza considerevole ed il difetto passa inosservato fino alla lavorazione finale, per esempio taglio, piegatura, imbutitura, etc.

Nel caso di laminazione a placca o lamina, il materiale può anche dividersi in lamine separate.

Nel caso presente, queste separazioni si presentano sul bordo tagliato degli anelli nuziali.

Consigli per evitare il difetto

L'unico modo per evitare questo difetto è asportare il cono di ritiro dalla barra colata, spuntandola prima della laminazione. Anche se il cono di ritiro primario è piccolo o virtualmente assente, può esistere una porosità assiale nascosta (il cono di ritiro secondario), che, a causa della sua profondità, è difficile da eliminare.



Fig. 16.1



Fig. 16.2 50 x



Fig. 16.3 200 x

Per ridurre il cono di ritiro si devono regolare le temperature del metallo fuso e della lingottiera. Di solito aumentando la temperatura della lingottiera si riduce la profondità del cono di ritiro.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 3.1, porosità da ritiro.

3 DIFETTI CAUSATI DALLA COMPOSIZIONE DELLA LEGA

In queste pagine si considerano i difetti che derivano principalmente dalla composizione della lega - che sono cioè conseguenza di aggiunte deliberate di alliganti - oltre che da impurezze che non possono essere considerate come inclusioni non metalliche.

3.1 IMPUREZZE BASSO-FONDENTI

CASO 17: CRICCHE CAUSATE DALLA SEGREGAZIONE DI COMPONENTI A BASSO PUNTO DI FUSIONE CONTENENTI SILICIO

Parole chiave

Colaggio a cera persa; cricche; composti basso-fondenti; silicio.

Descrizione del difetto

Un anello si è rotto durante la rimozione del refrattario (o subito dopo), senza che fosse sottoposto a sforzi o deformazioni significative. La frattura segue una linea retta oppure un percorso irregolare, come quello di un fulmine.

Attualmente questo difetto ed altri molto simili si presentano più spesso, poiché le aggiunte di silicio sono usate più frequentemente per migliorare le caratteristiche dei getti.

Esame visivo

Un anello in oro giallo a 14 K si è rotto durante l'incastonatura e le cricche si sono formate di preferenza nella zona circostante la parte martellata. L'anello si è rotto lungo una linea retta. Sono visibili altre cricche con percorso frastagliato come quello di un fulmine. Cricche di questo tipo indicano sempre che il materiale è fragile, cioè che si rompe senza deformazione apprezzabile. Nella maggior parte dei casi ciò accade applicando solo una leggera forza o anche senza sforzi esterni.

In generale questo comportamento può avere due cause: la presenza di componenti di lega a basso punto di fusione o di impurezze simili. (Nelle leghe a bassa caratura anche un tipo particolare di corrosione, la *tensiocorrosione*, causa una fragilità di questo tipo).

Nelle fig. 17.3 e 17.4 si vede un altro esempio. Questo oggetto era stato colato con oro giallo a 18 K con l'aggiunta di un "affinatore di grano" contenente silicio. Dopo la rimozione del refrattario si è trovato che i getti erano già rotti.

La natura fragile delle fratture era evidente.

Leghe: questo difetto non è limitato ad una caratura o ad un titolo particolari, ma è determinante la presenza di alcuni elementi di lega o impurezze. Le leghe ad alta caratura o quelle con maggior contenuto di argento sono più sensibili a questo tipo di difetto di quelle a caratura più bassa e con alto contenuto di rame.

Metodo di produzione: questo non è un difetto di colaggio, poiché il fattore decisivo è la composizione della lega. Tuttavia si presenta quasi esclusivamente in alcune leghe formulate specificamente per il colaggio.



Fig. 17.1



Fig. 17.2

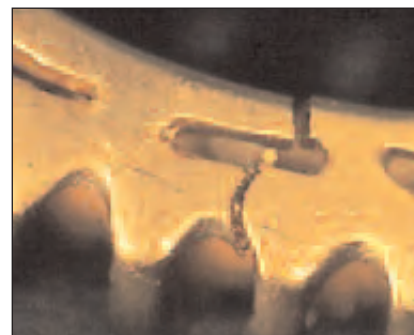


Fig. 17.3



Fig. 17.4 Immagine SEM di una superficie di frattura

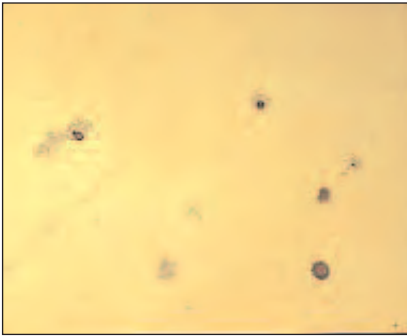


Fig. 17.5 Inclusioni in un campione di oro giallo 14 K rotto

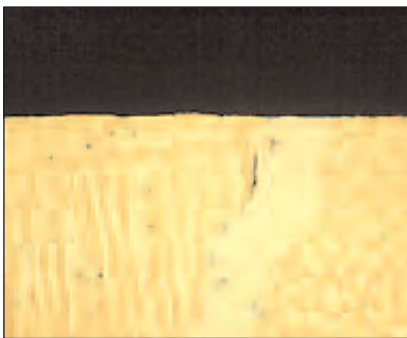


Fig. 17.6

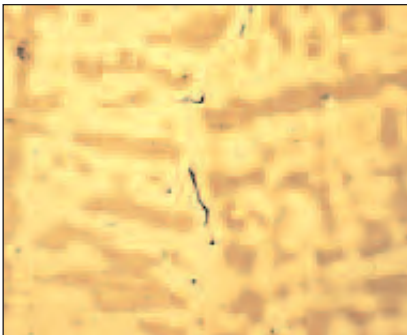


Fig. 17.7

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Il materiale si rompe facilmente senza deformazione visibile. La caratteristica di questo tipo di fragilità è che si presenta anche se la lega è molto tenera. In questo caso la durezza era solo 123 HV, cioè al limite inferiore dei valori possibili per un oro giallo a 14 K.

Microstruttura

A basso ingrandimento si vede solo il percorso della cricca, lungo i bordi di grano, mentre a maggior ingrandimento (500x) si vedono delle inclusioni grigiastre sui bordi di grano. Le inclusioni grigiastre (fig. 17.5) contengono silicio. Sottili segregazioni di questa fase lungo i bordi di grano possono causare infragilimento e cricche. Nelle fig. 17.6 e 17.7 si vede la microstruttura di una lega a 18 K contenente silicio. Si possono osservare due fenomeni: l'effetto di ingrossamento del grano delle aggiunte di silicio e le piccolissime segregazioni ai bordi di grano di una fase basso-fondente, connessa con le cricche e con pori a forma di cricca.

Spiegazione

Le aggiunte di silicio, che provocano la fragilità, sono usate in preferenza negli ori gialli a 14 K per migliorarne la colabilità. Tuttavia concentrazioni troppo alte di silicio formano un componente basso-fondente ("eutettico"), che durante la solidificazione si raccoglie al bordo dei grani. Così al bordo dei grani si forma una pellicola fragile, che peggiora in modo catastrofico le proprietà della lega. Le cricche si possono formare per le tensioni interne generate durante la solidificazione o il raffreddamento dei getti, oppure durante la lavorazione successiva (lucidatura, incastonatura, etc.).

Ulteriori considerazioni

La solubilità del silicio nell'oro e nell'argento solidi è quasi nulla. Si forma un componente a basso punto di fusione ("eutettico"). La temperatura di solidus nel sistema binario Au-Si è 363°C ed è 830°C nel sistema Ag-Si. La fase basso-fondente è fragile e durante la solidificazione si raccoglie ai bordi di grano infragilendo la lega. Il rame contenuto nell'oro giallo aumenta la solubilità allo stato solido del silicio e per questa ragione si può tollerare una piccola aggiunta di silicio per migliorare la colabilità.

La concentrazione di silicio che può essere usata senza causare problemi dipende fortemente dai rapporti Au/Ag/Cu e diminuisce con il crescere del contenuto di oro+argento, per cui le leghe ad alta caratura sono più suscettibili all'infragilimento di quelle a caratura più bassa, e, per una data caratura, le leghe di oro giallo ricche di argento (colore pallido) tollereranno meno silicio di quelle ricche in rame (rosa).

In più il silicio può causare una struttura a grano grosso, che non è desiderabile. Questo fatto rinforza l'effetto fragilizzante di concentrazioni anche molto piccole di silicio e di altri componenti basso-fondenti (v. anche le fig. da 17.8 a 17.10). Per questo motivo la concentrazione critica di un'aggiunta nociva non dipende solo dal tipo di lega, ma anche dalla sua microstruttura.

Anche zolfo, piombo, bismuto e fosforo sono componenti fragilizzanti critici.

Consigli per evitare il difetto

Nell'oro giallo il silicio è un'aggiunta critica. Per ottenere i vantaggi prodotti da questo elemento nel colaggio delle leghe d'oro senza il rischio di infragilimento e rottura, la sua concentrazione deve essere rigorosamente limitata, in base alla composizione della lega. Per esempio, un oro giallo a 14 K non dovrebbe contenere più dello 0,1% di silicio ed una lega a 18 K ne può tollerare al massimo lo 0,05%. Negli ori a caratura più alta non si dovrebbe aggiungere silicio. Si deve anche considerare il rapporto argento/rame e l'eventualità di trattamenti termici.

Un altro esempio

In fig. 17.8 la lega è un oro bianco a 14 K con l'aggiunta di 0,04% di silicio e 0,001% di boro. Il silicio è considerato come un "affinatore del grano".

La microstruttura di questo campione (fig. 17.9 e 17.10) mostra sottili tracce di segregazione sui giunti dei grossi grani. Una concentrazione molto piccola di un componente basso fondente è sufficiente per formare una pellicola fragile sui bordi di grano di questa struttura a grano grossolano. Questo componente fragile separa efficacemente i grani l'uno dall'altro. In una struttura a grano fine l'effetto nocivo di questi componenti non sarebbe così marcato, poiché l'area dei bordi di grano sarebbe molto più grande. Probabilmente il volume del componente fragile non sarebbe sufficiente per ricoprire la maggior area della superficie dei grani.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 2.4, componenti basso-fondenti.



Fig. 17.8 Ciondolo, rotto dopo la rimozione del refrattario



Fig. 17.9 100 x

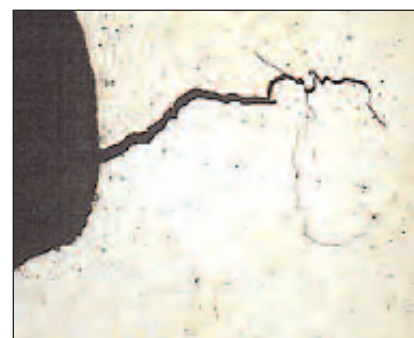


Fig. 17.10 200 x

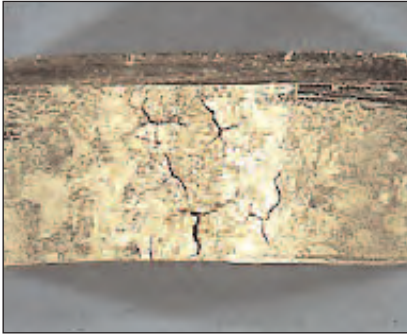


Fig. 18.1

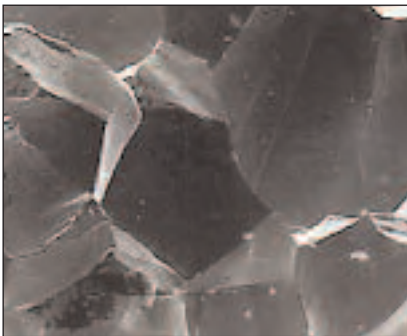


Fig. 18.2 SEM: superficie di frattura di una lega a 18 K contenente piombo

CASO 18: FRATTURA FRAGILE CAUSATA DALLA PRESENZA DI PIOMBO COME IMPUREZZA

Parole chiave

Infragilimento; frattura; piombo.

Descrizione del difetto

Un pezzo di filo era fragile e fratturato.

Esame visivo

Lega: oro giallo a 18 K con un piccolo contenuto di piombo (0,02%).

Metodo di produzione: il filo era stato prodotto nel modo usuale senza difficoltà. Però alla fine era stato ricotto a circa 300°C. A questo punto si verifica l'infragilimento.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Il filo si è rotto dopo una piccola deformazione. È fragile e non può sopportare deformazioni.

Microstruttura

La frattura intergranulare (fig.18.2) è tipica di una frattura fragile causata da impurezze. Il piombo segrega al bordo dei grani e riduce il legame tra i grani stessi, poiché la resistenza del materiale segregato è bassa. Come risultato la lega si frattura lungo i bordi di grano indeboliti.

Spiegazione

Nelle leghe d'oro il piombo è un'impurezza pericolosa. La sua solubilità e quindi la sua concentrazione critica dipendono fortemente dalla composizione della lega (componenti: oro, rame e argento). Quanto più alta è la concentrazione di oro e argento, tanto più bassa è la concentrazione tollerabile per il piombo. Inoltre l'effetto nocivo del piombo dipende anche dal trattamento termico della lega e la ricottura tra 300 e 400°C è il trattamento più rischioso. In queste condizioni anche lo 0,02% di piombo può causare il completo infragilimento della lega, come è ben dimostrato da questo caso. Prima del trattamento termico la lega era duttile, altrimenti non sarebbe stato possibile trafilare un filo sottile. Il materiale è diventato fragilissimo solo dopo la ricottura.

Consigli per evitare il difetto

Il solo modo per evitare l'infragilimento è usare materiale esente da piombo. Possibili sorgenti di piombo includono: (a) il riciclaggio di rottame riparato con brasatura dolce (lega piombo-stagno), (b) l'uso di ottone contenente piombo (a lavorabilità migliorata) come lega madre per aggiungere zinco nell'oro. (Si consiglia di usare solo ottone 70/30, poiché l'ottone con meno del 67% di rame può contenere del piombo. Di solito l'ottone con meno del 60% di rame contiene più del 2% di piombo.) (c) L'uso di una base di piombo per lavorare pezzi di gioielleria. Durante le ricotture successive i residui di piombo diffondono nel materiale.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 2.4, componenti basso-fondenti.

CASO 19: CRICCHE CAUSATE DA INCLUSIONI DI SOLFURI IN UN OGGETTO COLATO A CERA PERSA

Parole chiave

Colaggio a cera persa; reazione con il refrattario; cricche; solfuri; componenti basso-fondenti.

Descrizione del difetto

Gli anelli si sono rotti su un lato o su entrambi i lati. Le crepe erano già presenti al momento della rimozione del refrattario.

Esame visivo

La frattura si è verificata senza deformazione. La superficie di frattura ed il percorso della cricca sono frastagliati. Gli anelli si sono rotti durante il raffreddamento dopo il colaggio o durante la rimozione del refrattario. La lega era semplicemente oro-argento-rame e non avrebbe dovuto dare problemi. Solo delle impurezze possono aver provocato una frattura come questa. Nel caso presente si è trovato che i responsabili erano solfuri, generati dalla reazione con il refrattario.

Lega: oro giallo convenzionale (oro-argento-rame) a 18 K.

Metodo di produzione: il colaggio a cera persa era stato eseguito con fusione a induzione in un crogiolo ceramico, con colaggio dal fondo e ausilio del vuoto. Come atmosfera protettiva era stata usata una miscela di 75% azoto e 25% idrogeno (forming gas).

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

La resistenza del materiale è praticamente nulla: gli anelli possono essere rotti con le mani con uno sforzo minimo.

Microstruttura

L'osservazione delle sezioni al microscopio indica alcuni particolari interessanti. A basso ingrandimento si vedono numerose cricche e molti pori da gas. Le cricche sono in parte scollamenti del bordo dei grani (fig. 19.2). Ciò diventa più chiaro nella micrografia SEM a maggiore ingrandimento (fig. 19.3). Un altro importante dettaglio è rappresentato da una piccola particella di solfuri (fig. 19.3), analizzata con il sistema EDX, situata in uno scollamento dei grani (marcata con una croce in fig. 19.3). Con una ricerca più accurata, sono state individuate al bordo dei grani molte piccole segregazioni di un composto grigio, identificato come un solfuro.

Spiegazione

La causa principale del difetto è rappresentata dalla formazione di pori da gas e di solfuri al bordo dei grani, dovuta alla reazione della lega fusa con il refrattario. Probabilmente in questo caso ha giocato un ruolo importante la rifusione di rottame già inquinato da solfuri. L'atmosfera fortemente riducente (gas protettivo contenente molto idrogeno) ha favorito la produzione di solfuri per reazione del metallo fuso con il refrattario.

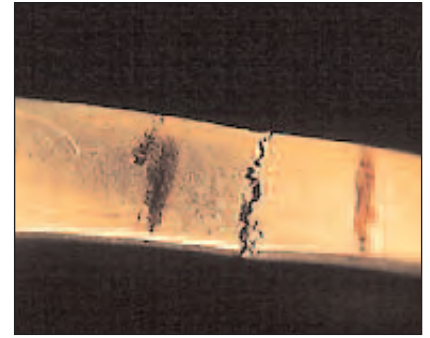


Fig. 19.1 Anello in oro giallo a 18 K rotto

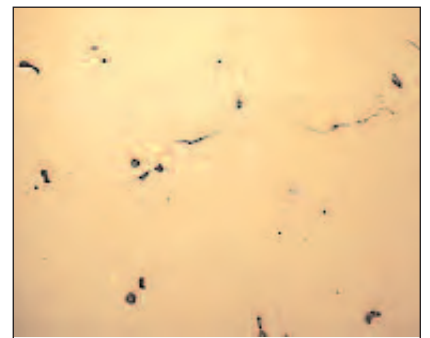


Fig. 19.2



Fig. 19.3

Ulteriori considerazioni

Il gesso (solfato di calcio) è un costituente importante del refrattario e può reagire con il metallo fuso formando anidride solforosa e solfuri di rame e argento. L'anidride solforosa si scioglie nel metallo e si manifesta con pori sferici caratteristici nel metallo solido. I solfuri formano un componente basso-fondente e si raccolgono ai bordi di grano, insieme ai pori da gas. La resistenza meccanica si annulla e la lega si rompe sotto un piccolissimo sforzo. La rifusione di metallo già inquinato da solfuri o con residui di refrattario aderenti amplifica l'effetto nocivo della reazione con il refrattario e dovrebbe essere evitata.

Consigli per evitare il difetto

Per fondere e colare in un sistema chiuso, osservare le seguenti regole: (a) mai fondere e colare leghe d'oro in un'atmosfera fortemente riducente come la miscela azoto-idrogeno, poiché favorisce la reazione tra il metallo fuso ed il refrattario con legante gesso. Si consiglia di usare un gas neutro, come azoto o argon (più costoso). Un'atmosfera fortemente riducente porterà più danni che vantaggi.

[Nota: le miscele azoto-idrogeno possono essere usate se il metallo è fuso e colato in un sistema aperto (all'aria), per proteggere dall'ossidazione il crogiolo ed il metallo fuso]. (b) Si deve evitare di rifondere metallo inquinato da zolfo oppure rottame sporco di residui di refrattario usato.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 3.2, porosità da gas e sezione 3.5, comportamento del refrattario con legante gesso durante il colaggio.

3.2 INCLUSIONI

CASO 20: PUNTI DURI CAUSATI DA INCLUSIONI DI “AFFINATORI DEL GRANO” E DA IMPUREZZE NELL’ORO

Parole chiave

Punti duri; inclusioni; iridio; impurezze.

Descrizione del difetto

Durante la lucidatura dell’oggetto, sulla superficie sono stati trovati punti duri. L’esame visivo ha rivelato la presenza di particelle brunicce, dure.

Esame visivo

Nelle figure da 20.1 a 20.3 si vedono differenti leghe con inclusioni tipiche che hanno causato punti duri. Queste possono essere particelle singole di dimensioni apprezzabili oppure aggregati di particelle più piccole. La fig. 20.2 è la superficie di un laminato piano, attaccato con una soluzione contenente cianuri.

Lega: qualsiasi lega con qualsiasi caratura, a cui sia stato aggiunto iridio (o altri metalli del gruppo del platino) come affinatore del grano, oppure leghe prodotte con oro fino non puro.

Metodo di produzione: gli esempi derivano da pezzi colati a cera persa e da materiali laminati. Il difetto non dipende dal metodo di fabbricazione.

Effetto sulle caratteristiche

Microstruttura

La solubilità dell’iridio nelle leghe d’oro è bassissima, anche allo stato liquido. L’aggiunta non si distribuisce in modo omogeneo e si formano aggregati di particelle dure di iridio (fig. 20.4). Quando raggiungono la superficie, questi aggregati causano punti duri oppure cricche durante la deformazione, a causa della concentrazione degli sforzi.

Lavorabilità e proprietà meccaniche

Un eccesso di affinatore del grano, con conseguente formazione di aggregati di particelle, riduce la lavorabilità della lega. Il massimo grado di deformazione tollerabile si riduce a circa 60-65% (secondo la lega e la quantità di aggiunte), mentre la lega senza aggiunte può essere deformata del 70% o anche più. La produzione di fili per trafilatura è gravemente influenzata sia dalle particelle singole che dagli aggregati di inclusioni. Nella trafilatura di fili sottili, anche particelle molto piccole possono causare rotture.

Lucidatura

Con la lucidatura non si riesce ad ottenere una superficie senza difetti. Nella maggior parte dei casi l’uso di un eccesso di affinatori del grano o la presenza di impurezze di tipo analogo sono notati per le difficoltà di lucidatura. Si presentano punti duri con il tipico aspetto a “coda di cometa”.

Spiegazione

Per l’affinazione del grano sono talora usate quantità molto piccole di elementi ad alto punto di fusione con limitata solubilità allo stato solido nelle leghe d’oro, come alcuni metalli del gruppo del platino. Le particelle piccole e finemente disperse agiscono da nuclei durante la solidificazione del metallo liquido e danno origine ad una struttura a grano fine, che ha proprietà meccaniche migliorate, utili, per esempio, per la lucidatura o lo stampaggio profondo. Altre aggiunte, come il cobalto, si comportano

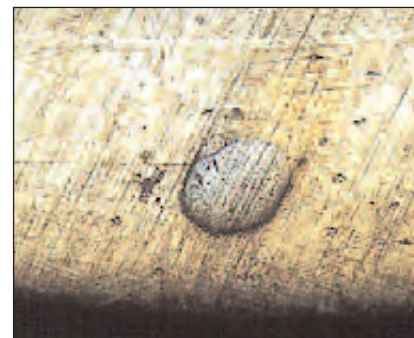


Fig. 20.1 Oro giallo a 14 K con iridio come affinatore del grano

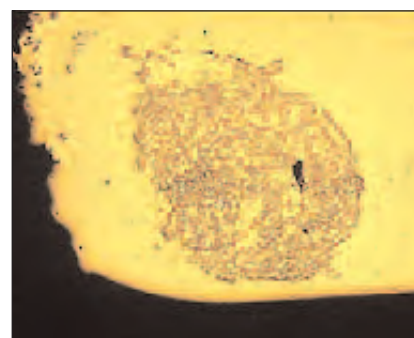


Fig. 20.2 Oro giallo a 22 K con 2% di iridio. 50x



Fig. 20.3 Oro giallo a 14 K prodotto con oro inquinato

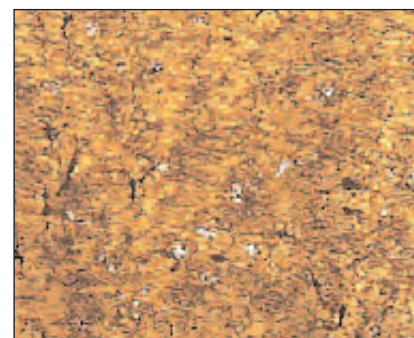


Fig. 20.4 Aggregati di inclusioni di iridio in una lega a 21 K

come affinatori del grano durante la ricottura di materiale incrudito.

Però l'aggiunta di un composto non adatto o in concentrazione troppo alta origina aggregati di particelle dure ed invece di migliorare la lucidabilità, la peggiora. Le aggiunte critiche sono iridio, rutenio e, a concentrazioni più alte, il cobalto.

Talvolta lo stesso effetto nocivo si può verificare se si producono le leghe con barre d'oro "good delivery" con titolo 99,5%. Alcune barre possono contenere piccole quantità di metalli come iridio, rutenio, tungsteno e molibdeno. Queste impurezze nocive possono essere eliminate solo con la raffinazione elettrolitica fino alla purezza di 99,99%.

Nelle leghe d'oro fuse, in condizioni di raffreddamento lento, i metalli insolubili pesanti come l'iridio tendono a depositarsi sul fondo e ad agglomerarsi presso la superficie inferiore del lingotto, accentuando il problema dei punti duri sulla superficie della gioielleria finita.

Consigli per evitare il difetto

Per prima cosa si deve determinare l'efficacia di un particolare affinatore del grano nella lega e nelle condizioni di produzione specifiche. Non ha senso aggiungere un elemento affinatore del grano ad una qualsiasi lega solo perché si sa che produce affinazione del grano in altre leghe d'oro.

Se si usano affinatori del grano di questo tipo, si deve limitarne la concentrazione allo 0,01%. Durante la fusione si deve scaldare di più e più a lungo in confronto alle leghe senza aggiunte. L'affinatore del grano deve essere aggiunto come lega madre, di solito con rame.

Come regola generale, se non si possono soddisfare queste condizioni, è meglio non usare affinatori del grano. Le difficoltà che ne seguono superano i vantaggi di una lega con grano più fine.

Ulteriori considerazioni

Un effetto di affinazione del grano durante il colaggio richiede all'inizio della solidificazione la segregazione di particelle finissime, che agiscono come nuclei per la formazione e la successiva crescita dei cristalli. L'abbondanza di nuclei corrisponde ad un maggior numero di cristalli in crescita e, di conseguenza, ad una struttura con grano più fine.

Le condizioni per un processo di nucleazione di questo tipo sono: (a) l'affinatore del grano deve essere pochissimo solubile nella lega solida, ma leggermente solubile nella lega fusa; (b) l'affinatore del grano (o un composto da esso formato) deve avere temperatura di solidus relativamente alta, in modo da solidificare prima della lega d'oro.

La condizione per usare con successo un affinatore di questo tipo è la sua completa dissoluzione nel liquido prima del colaggio: la temperatura del fuso deve essere abbastanza alta e si deve dare il tempo per la sua dissoluzione. Le aggiunte più comuni usate come "affinatori del grano" nelle leghe per gioielleria sono il rutenio e l'iridio. Entrambe sono difficili da usare e richiedono l'uso di opportune leghe madri. L'effetto di affinazione dell'iridio può essere variabile.

Nella maggior parte dei casi di difetti riguardanti punti duri, l'affinatore del grano aveva formato aggregati di particelle ed era distribuito in modo molto disomogeneo. In queste condizioni non ci si può attendere un apprezzabile effetto di affinazione del grano, ma si avranno difficoltà di lucidatura causate da punti duri.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 2.5, affinatori del grano.

4 CORROSIONE, MACCHIATURA, ALTERAZIONE DEL COLORE

4.1 ALTERAZIONE DEL COLORE

CASO 21: MACCHIATURA, DOVUTA AL MATERIALE DI RIVESTIMENTO DI UNA SCATOLA DI IMBALLAGGIO

Parole chiave

Macchiatura; solfuri.

Descrizione del difetto

Si era alterato il colore di gioielli conservati dentro a scatole. La macchiatura varia dal rossiccio al bruno, al nero. L'intensità della macchiatura è influenzata dall'ampiezza del contatto tra i gioielli ed il materiale di rivestimento della scatola.

Esame visivo

Un anello di oro giallo a 10 K si è macchiato mentre era conservato in una scatola che conteneva composti solforati. Il colore varia dal rossiccio al nero, a causa della formazione di solfuri di argento o di rame.

Lega: oro giallo a 10 K.

Metodo di produzione: la macchiatura non dipende dal metodo di fabbricazione, con l'eccezione del trattamento superficiale di elettroplaccatura con oro ad alta caratura.

Effetto sulle caratteristiche

Sono influenzati solo la lucentezza ed il colore della superficie dei gioielli.

Spiegazione

L'argento ed il rame reagiscono molto facilmente con molti composti dello zolfo, formando solfuri. Strati di solfuri molto sottili possono mostrare colori da giallo a rossiccio a bruno e quando lo strato è abbastanza spesso diventano neri.

L'oro puro e le leghe ad alta caratura (18 K o più alta) non reagiscono con i composti dello zolfo e perciò sono resistenti alla macchiatura. Di solito anche le leghe a 14 K resistono alla macchiatura, a meno che non siano sottoposte ad un forte attacco da parte dell'idrogeno solforato. Il comportamento delle leghe a bassa caratura (10 K o più bassa) è simile a quello dell'argento o del rame e la macchiatura è un fenomeno naturale. La macchiatura può essere causata non solo da composti dello zolfo, ma anche da altri che causano ossidazione.

Consigli per evitare il difetto

Il modo migliore per evitare la macchiatura è usare leghe d'oro a caratura più alta. Diversamente, un modo pratico per evitare la macchiatura è l'elettroplaccatura con uno strato sufficientemente spesso di oro puro o ad alta caratura. Tuttavia questa non è una soluzione definitiva perché con il tempo lo strato elettrodepositato sarà asportato per usura. Durante la conservazione, la macchiatura dei pezzi può essere evitata tenendoli in ambiente secco ed evitando il contatto con scatole che contengano zolfo.



Fig. 21.1



Fig. 22.1 Catena in oro con alterazione del colore



Fig. 22.2 In questo esempio si vede più in dettaglio una superficie macchiata



Fig. 22.3

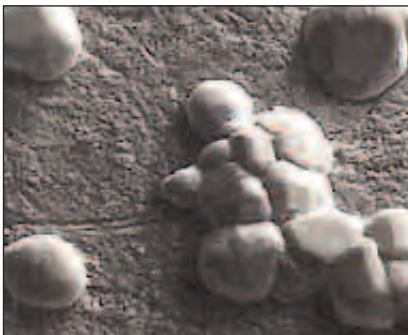


Fig. 22.4

CASO 22: ALTERAZIONE DEL COLORE DI UN ANELLO IN ORO GIALLO PER AMALGAMAZIONE ACCIDENTALE CON MERCURIO

Parole chiave

Alterazione del colore; amalgamazione; mercurio.

Descrizione del difetto

Il colore di un gioiello in oro giallo è alterato. Il colore varia dal bruciccio al bianco sporco ed al grigio.

Un cliente ha lamentato il difetto dopo aver indossato il gioiello per qualche tempo. Non sono state fornite particolari informazioni sulle circostanze.

L'esame, con analisi SEM-EDX, ha indicato che era presente mercurio, che era la causa del cambiamento di colore.

Esame visivo

La superficie del gioiello dovrebbe essere gialla, ma è diventata color bianco sporco con sfumatura bruciccia.

Leghe: tutte le leghe d'oro per gioielleria sono sensibili a questo difetto.

Metodo di produzione: il metodo di fabbricazione non ha influenza. Di solito il difetto è causato dal consumatore.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Spesso è ridotta la resistenza meccanica. Talora il mercurio può innescare una frattura da tensiocorrosione.

Microstruttura

Sulla sezione micrografica, il bordo macchiato di scuro (fig. 22.3) indica che il mercurio è penetrato nella lega d'oro, interessando quasi l'intera sezione. Talora si osserva anche segregazione preferenziale dell'amalgama di mercurio al bordo dei grani.

Altro: colore

L'alterazione del colore è la causa principale del reclamo da parte del consumatore. Vi è una vasta gamma di colori, che possono andare dal bianco argento al grigio ed al bruciccio.

Spiegazione

L'alterazione del colore è data dall'assorbimento di mercurio, che è liquido e forma facilmente, anche a temperatura ambiente, una lega con l'oro (amalgama d'oro). A bassa concentrazione d'oro, l'amalgama è liquida a temperatura ambiente. A concentrazione più alta, è solida. Quando l'oro o una lega d'oro vengono a contatto con il mercurio, sulla superficie si forma un sottile strato di amalgama, che conferisce un aspetto bianco argento o grigio, per cui l'oro giallo diventa un oro "bianco sporco". Quando c'è solo una piccola quantità di mercurio, si ha un leggero cambiamento del colore, che diventa bruciccio.

Il mercurio può penetrare nel materiale, di preferenza lungo i bordi di grano, e ne diminuisce di molto la resistenza. La crescita di cristallini di amalgama sulla superficie dell'oro può essere facilmente osservata al microscopio elettronico a scansione (SEM) (fig. 22.4). Questa figura mostra cristallini di amalgama cresciuti

sulla superficie di un gioiello in oro giallo a 18 K. Non si sa come questo gioiello sia venuto in contatto con il mercurio: una causa frequente è la rottura di un termometro.

Consigli per evitare il difetto

Questo difetto non deriva dal produttore, perché può presentarsi solo quando i gioielli vengono in contatto con il mercurio e questo incidente normalmente accade al consumatore. La causa potrebbe essere la rottura di un termometro o il mercurio usato in odontoiatria (amalgame dentali).

Talora è possibile il recupero di un gioiello ricoperto di amalgama riscaldandolo con cautela, preferibilmente sotto vuoto, finché il mercurio è evaporato.

[Nota per la sicurezza: ventilare bene e aspirare i fumi con una cappa; i vapori di mercurio sono molto tossici].

Tuttavia, nel caso di leghe per gioielleria, può rimanere una superficie opaca o anche bruciacchiata, che deve essere rilucidata.

Nel caso presente, in cui il mercurio è penetrato in profondità nel materiale, è improbabile che il recupero abbia successo. L'oggetto dovrebbe essere mandato alla raffinazione.

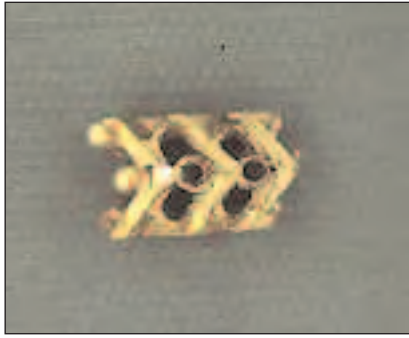


Fig. 23.1 Anello in oro a 14 K fratturato

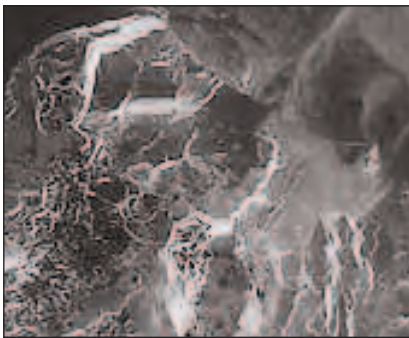


Fig. 23.2

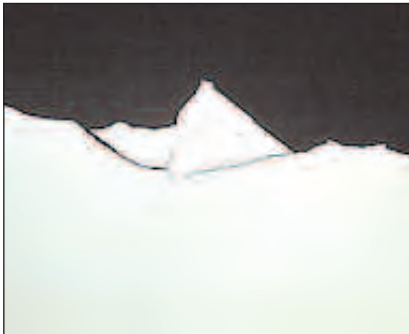


Fig. 23.3

4.2 TENSIOCORROSIONE E CORROSIONE INTERGRANULARE

CASO 23: CRICCHE CAUSATE DA CORROSIONE INTERGRANULARE IN UNA LEGA A 14 K CONTENENTE SILICIO

Parole chiave

Colaggio a cera persa; cricche; componenti basso-fondenti; silicio; corrosione intergranulare.

Descrizione del difetto

Un anello a 14 K colato si è rotto con frattura fragile nella zona dell'incastonatura delle pietre. Il difetto è stato lamentato da un consumatore dopo circa 7 mesi di uso.

Esame visivo

Una delle graffette si è rotta senza alcuna deformazione (frattura fragile). La frattura è situata in un punto in cui coesistono due importanti fattori: è applicato uno sforzo e la pulitura è difficile.

A maggiore ingrandimento (fig. 23.2) si vede che la superficie di frattura è intergranulare (ha struttura a grani) ed indica che la rottura è avvenuta ai bordi di grano. Sul lato sinistro della figura si vede un deposito scuro, che è formato da silicio e da residui di un mezzo (cloruri, potassio, calcio), che si presume abbia avuto effetto corrosivo.

Leghe: oro giallo a 14 K con aggiunte di silicio, boro e iridio. Se la quantità di silicio aggiunto supera il valore critico o se sono presenti altri componenti basso-fondenti, questo difetto si può presentare anche in leghe con contenuto di oro più alto. Tutti gli ori a bassa caratura con queste aggiunte sono soggetti a questo difetto.

Metodo di produzione: colaggio a cera persa con apparecchiatura statica con ausilio del vuoto. Però si ritiene che il difetto non dipenda dal metodo di produzione.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

La resistenza meccanica del materiale è minima. Piccoli sforzi applicati in zone come per esempio le incastonature, causano cricche e fratture. Per svilupparsi, il difetto richiede tempo ed un mezzo corrosivo.

Microstruttura

Una sezione della graffetta rotta mostra chiaramente la natura della frattura (fig. 23.3). La lega si è sfaldata lungo i bordi di grano ed il materiale si è rotto senza alcuna deformazione. Questo aspetto è tipico di due particolari tipi di corrosione: tensiocorrosione e corrosione intergranulare.

Spiegazione

L'influenza di componenti basso-fondenti (fase con silicio) e della corrosione intergranulare ha provocato l'infragilimento. La frattura è avvenuta in un punto difficile da pulire, in cui tendono ad accumularsi le impurezze. Di solito l'oro giallo a 14 K è abbastanza resistente alla corrosione da sudore, detersivi, sapone,

acqua salata, etc. Però, se vi sono aggiunte che causano la segregazione di componenti meno nobili ai bordi di grano, anche agenti corrosivi relativamente deboli possono attaccare di preferenza questi componenti. Per la completa disintegrazione dell'oggetto è necessaria solo la dissoluzione di questo sottile strato ai bordi di grano. Eventuali sforzi applicati accelerano il processo.

Nel caso presente la corrosione è avvenuta in un punto in cui il mezzo corrosivo può rimanere più a lungo ed il materiale (le graffette) è sottoposto a sforzo.

Consigli per evitare il difetto

Il solo metodo sicuro per evitare questo difetto è cambiare la composizione della lega, in modo da prevenire la segregazione ai bordi di grano di componenti indesiderabili. (Anche l'elettrodeposizione di uno spesso strato di oro ad alta caratura può essere utile, almeno per qualche tempo).

Ulteriori considerazioni

Nelle leghe d'oro a bassa caratura (10 K o meno) la tensiocorrosione e/o la corrosione intergranulare, che provocano la rottura lungo i bordi di grano, sono una delle principali cause di reclami. Nelle leghe d'oro i due meccanismi non possono essere distinti senza ambiguità.

Il meccanismo principale si può spiegare nel modo seguente: i componenti segregati al bordo dei grani hanno comportamento elettrochimico differente (in relazione alla parte interna dei grani cristallini, più ricca in oro e più nobile) e formano la base per una coppia galvanica, per cui la presenza di un mezzo corrosivo (per es. sudore, acqua marina, fluidi detergenti, etc.) causa un processo di corrosione galvanica. Nella piccolissima area anodica al bordo dei grani il materiale meno nobile è dissolto preferenzialmente. La corrente di corrosione è concentrata in questa piccola area, per cui in questa zona la dissoluzione è rapidissima.

Gli sforzi (di trazione) possono aumentare in modo significativo la velocità di corrosione.

L'inizio della corrosione intergranulare forma degli intagli, che espongono alla corrosione nuove zone, per cui questi diventano più profondi ed aumenta la concentrazione degli sforzi sulla loro estremità ed il processo prosegue. (Questa spiegazione della tensiocorrosione è alquanto semplificata e non può essere applicata senza modifiche ad altre leghe metalliche).

Questo tipo di corrosione è più frequente nelle leghe a bassa caratura ed è molto meno frequente nelle leghe a 14 K. Eccezioni note sono l'attacco a lungo termine da parte dell'acido cloridrico (usato per eliminare il nucleo di alluminio dagli oggetti di gioielleria cavi) o l'attacco corrosivo di una lega con elementi meno nobili precipitati al bordo dei grani. Nella gioielleria in oro è molto difficile differenziare la corrosione intergranulare dalla tensiocorrosione, poiché per queste leghe i meccanismi non sono ancora ben chiariti.

5 BRASATURA

5.1 FRATTURA

CASO 24: FRATTURA DOVUTA ALLA FUSIONE DI COMPONENTI BASSO-FONDENTI DURANTE LA BRASATURA

Parole chiave

Brasatura; frattura; oro bianco; componenti basso-fondenti.

Descrizione del difetto

Su un castone in oro bianco si è rotta una graffetta. La frattura è situata alla connessione della graffetta con il ponticello. Chiaramente sul pezzo erano state eseguite delle brasature.

Esame visivo

La graffetta si è rotta senza deformarsi. La frattura ha aspetto dendritico. Sono visibili residui di lega per saldare. A basso ingrandimento la struttura assomiglia ad un nido d'ape (fig. 24.2). Questa immagine non è molto facile da interpretare, poiché talvolta una forte porosità da gas può causare una frattura con aspetto simile.

Leghe: oro bianco a 14 K, basato su oro-rame-nichel-zinco con aggiunte di silicio e di boro. La temperatura di solidus è molto bassa. L'intervallo di fusione è 845-885°C.

In linea di principio questo difetto si può presentare in tutte le leghe che contengono componenti basso-fondenti (per es. silicio).

Metodo di produzione: il pezzo è stato prodotto mediante colaggio a cera persa statico con ausilio del vuoto, in condizioni normali. Il castone era stato brasato su un anello.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Nel punto in cui si è verificata la frattura non esisteva praticamente connessione fisica tra le due parti brasate. L'applicazione di uno sforzo molto leggero ha provocato la frattura.

Microstruttura

L'esame della superficie di frattura con il microscopio elettronico a scansione (SEM) mostra una struttura dendritica. Le dendriti hanno bordi lisci, che fanno pensare che siano stati fusi. Sulla superficie di frattura sono stati trovati i componenti della lega per brasatura usata: cadmio, oro, argento e rame.

Spiegazione

La temperatura di brasatura era troppo alta e probabilmente in questo caso un ulteriore problema è dato dalla presenza nella lega di componenti basso-fondenti (principalmente dovuti al contenuto di silicio). Nello spazio tra le dendriti della struttura di colaggio la fase basso-fondente contenente silicio è fusa ed ha inibito il flusso della lega per brasare nell'interstizio, che è stato riempito solo in parte con una piccola quantità di lega, insufficiente per ottenere un legame solido.



Fig. 24.1 Graffetta rotta su un castone in oro bianco

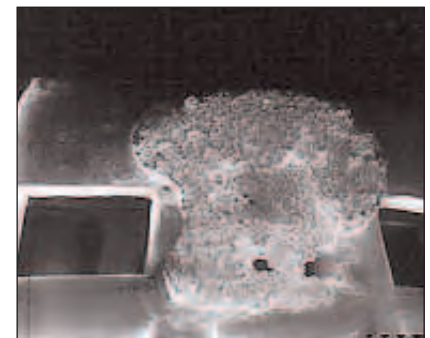


Fig. 24.2 Immagine SEM della superficie di frattura

Talora l'aspetto di questo difetto è molto simile alle fratture causate da tensiocorrosione o corrosione intergranulare. La distinzione tra questi tipi di difetto è difficile e può essere fatta con certezza solo se sono disponibili informazioni sulla storia del pezzo difettoso.

Consigli per evitare il difetto

Se possibile, si deve abbassare la temperatura di brasatura applicando meno calore e/o usando una lega per brasare con punto di fusione più basso. Se ciò non è possibile, si dovrebbe usare una lega con composizione diversa, che sia esente da (o contenga meno) componenti basso-fondenti.

Ulteriori letture

Parte C: aspetti fondamentali, sezione 2.4, effetto dei componenti basso-fondenti.

6 TRATTAMENTO TERMICO

6.1 INVECCHIAMENTO

CASO 25: CAMBIAMENTO DI DIMENSIONI E FRATTURA DI UN ANELLO, DOVUTI AD UN INVECCHIAMENTO NON VOLUTO

Parole chiave

Cricche; frattura; invecchiamento.

Descrizione del difetto

Durante la brasatura l'anello si è allargato ed alla fine si è rotto con frattura fragile. Lo stesso fenomeno si è verificato ricuocendo lo stesso materiale a 360°C. (Il materiale era stato pretrattato con una ricottura di addolcimento a circa 700°C).

Lega: oro rosa a 18 K (oro-rame-argento).

Metodo di produzione: colaggio a cera persa; ricottura di addolcimento a 700°C; brasatura e invecchiamento a circa 360°C.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

La lega è infragilita ed ha duttilità molto bassa.

Microstruttura

Il grano è molto grosso (fig. 25.1). Un solo grano cristallino occupa quasi l'intera sezione dell'anello. La microstruttura interna dei grani mostra una serie di bande parallele, tipica del materiale invecchiato.

Spiegazione

Le leghe d'oro a 18 K o con caratura più bassa contenenti rame hanno una caratteristica molto particolare. Il materiale addolcito (cioè quello ricotto a circa 700°C), se è raffreddato lentamente, cambia la sua microstruttura con una trasformazione disordine-ordine, in cui gli atomi di rame non sono più distribuiti a caso nel reticolo cristallino, ma sono disposti secondo un ordine ben definito. L'effetto vantaggioso di questo comportamento è un notevole aumento della durezza e della resistenza all'usura. Gli svantaggi sono una riduzione della duttilità, che può causare fragilità, ed un cambiamento delle dimensioni durante il processo di indurimento. Il risultato finale può essere un cambiamento delle dimensioni del gioiello, che è importante se si tratta per esempio di un anello, oppure cricche e rotture, come si vede in questo esempio.

Nella produzione di gioielleria questo fenomeno può essere controllato ed usato vantaggiosamente, effettuando un raffreddamento rapido della lega (tempra in acqua) dalla temperatura di ricottura dolce (in questo modo la lega resta tenera e duttile). Come processo finale di pre-lucidatura, si indurisce poi la lega per invecchiamento a bassa temperatura, di solito a 260-360°C per 1 ora.

Sia le leghe binarie oro-rame che quelle oro-rame-argento sono sensibili al fenomeno di indurimento per invecchiamento. L'entità dell'indurimento dipende fortemente dal rapporto rame/argento e dalla caratura. Le leghe d'oro rosa e rosse, che contengono molto rame, sono particolarmente sensibili.

[Nota: le leghe ad alta caratura (21-22 K o più) non presentano questo fenomeno.]

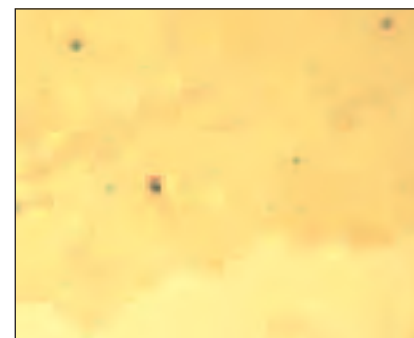


Fig. 25.1



Fig. 25.2 6 x

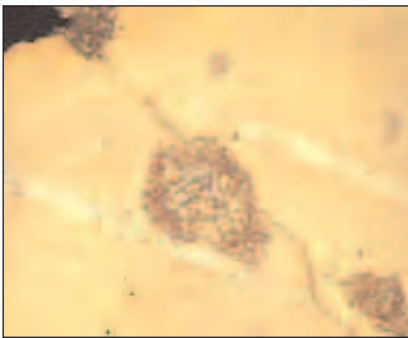


Fig. 25.3 1000 x

Consigli per evitare il difetto

Si può evitare l'invecchiamento temprando il materiale in acqua il più velocemente possibile da una temperatura superiore a 500°C, preferibilmente 600-700°C. Potenzialmente vi sono difficoltà se il materiale deve poi essere brasato, riscaldando le parti fino a 300-400°C, perché a queste temperature si ha invecchiamento. Per questo problema non esiste una soluzione sicura. Il modo migliore sarebbe raffreddare molto lentamente la lega da una temperatura superiore a 500°C fino a temperatura ambiente (per es. in forno) per far avvenire la trasformazione disordine-ordine ed eseguire poi la brasatura, cosa che dovrebbe evitare la formazione di cricche. Se poi si vuole ri-addolcire (rendere duttile) il materiale, si dovrebbe eseguire una ricottura di addolcimento a circa 600°C, ma solo se l'intervallo di fusione della lega da brasatura è ben al di sopra di questa temperatura!

Ulteriori considerazioni e ulteriori letture

Informazioni più dettagliate sono disponibili nella parte C: aspetti fondamentali, sezione 2.3.2, invecchiamento. Se si incontrano difficoltà con ori rossi o rosa, si consiglia vivamente di leggere questo capitolo. Vedere anche il "Technical Manual for Gold Jewellery" (Manuale tecnico per la gioielleria in oro), capitolo 6, pubblicato dal World Gold Council.

Un altro esempio

Il bordo dell'incastonatura di un anello si è rotto ed un pezzo si è staccato (fig. 25.2). L'anello era stato indossato solo per poco tempo. Il castone era stato brasato sull'anello. La lega in oro giallo contiene silicio.

Ai bordi di grano si vedono segregazioni molto piccole (fig. 25.3). L'esame evidenzia due fatti importanti, che contribuiscono entrambi alla frattura: (a) l'anello è stato invecchiato portando la durezza a 275 HV, valore molto alto per una lega di oro giallo, per cui l'infragilimento è una conseguenza naturale. L'invecchiamento è avvenuto durante la brasatura. (b) Il materiale presenta segregazioni ai bordi di grano, che sono molto piccole, ma possono causare infragilimento.

6.2 VESCICATURA (BLISTERING)

CASO 26: VESCICATURA E POROSITÀ DOVUTE AL TRATTAMENTO TERMICO IN UN'ATMOSFERA CONTENENTE IDROGENO

Parole chiave

Vescicatura (blistering); porosità da gas; frattura intergranulare; infragilimento da idrogeno; sfogliatura della superficie.

Descrizione del difetto

Lamina spessa ricotta e sbozzati di casse per orologi mostrano distacco di grani dalla superficie. In alcuni casi la superficie, che all'inizio era brillante, aveva un aspetto "lattescente".

L'esame con un microscopio a basso ingrandimento rivela la presenza di blisters (bolle) sulla superficie.

Esame visivo

Nelle fig. 26.1 e 26.2 si vedono grani interi sporgere e sfogliarsi dalla superficie lucida del nastro di oro giallo a 18 K (3N), dopo ricottura a 780°C in atmosfera di ammoniaca dissociata. In altri casi la superficie ha un aspetto lattescente che, esaminato al microscopio, risulta essere causato da vescicatura.

Leghe: il difetto è stato osservato in parecchie leghe d'oro per gioielleria convenzionali: oro giallo a 14 K, oro giallo a 18 K (Au-Ag-Cu, 3N e 2N) e oro a 21 K.

Metodo di produzione: nastro colato in continuo e laminato, sottoposto ad una ricottura intermedia in atmosfera contenente idrogeno (ammoniaca dissociata) a temperatura relativamente alta (650°C) per 30 min. Seguiva tranciatura e stampaggio con una ricottura finale a 780°C in ammoniaca dissociata. Le leghe erano preparate con oro con purezza 99,99%, argento elettrolitico e rame elettrolitico di alta purezza.

Difetti simili sono stati osservati dopo la brasatura di leghe d'oro in atmosfera contenente idrogeno.

Effetto sulle caratteristiche

Proprietà meccaniche

Di solito le proprietà meccaniche sono poco influenzate da questo tipo di difetto.

Qualità della superficie

Come già detto, la struttura della superficie è rovinata dalle bolle e dal distacco di grani. Di solito non si riesce ad eliminare il difetto con la lucidatura, perché si trovano di continuo nuove bolle e nuovi pori.

Microstruttura

Nelle sezioni di un oro giallo a 18 K (3N) (fig. 26.3 e 26.4) si vede la presenza di una porosità diffusa e di cricche intergranulari su tutta la sezione del materiale. I pori sono sferici, sono presenti principalmente al bordo dei grani e sono simili alla porosità da gas osservata nei getti. Si sa che la lega aveva alto contenuto di ossigeno, fino a 40-50 p.p.m.

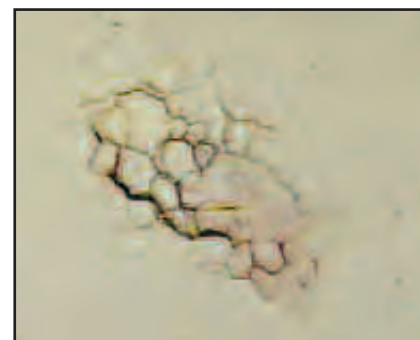


Fig. 26.1 Superficie lucidata e ricotta, oro giallo a 18 K. 200x

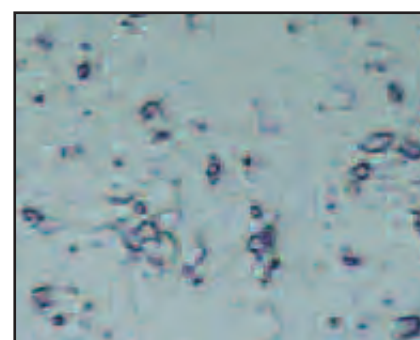


Fig. 26.2 Superficie lucidata e ricotta, oro giallo a 18 K. 200x



Fig. 26.3 Cassa per orologio, stampata a freddo e ricotta (650°C, 30 min.). 200x

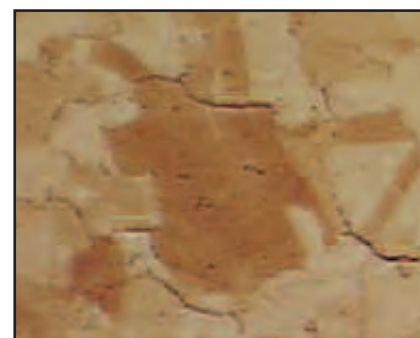


Fig. 26.4 Cassa per orologio, stampata a freddo e ricotta (650°C, 30 min.). 100x



Fig. 26.5 Giunto brasato di una penna prodotta con oro ad alta caratura

I pori da gas sferici presenti nei giunti brasati di una penna fatta con una lega ad alta caratura (fig. 26.5) sono osservati anche nel materiale laminato che non era stato fuso durante la brasatura. Chiaramente i pori si sono formati dopo la laminazione, poiché questa avrebbe schiacciato eventuali cavità sferiche. La sola possibilità di formazione di gas è durante la brasatura o durante il trattamento termico collegato alla brasatura.

Spiegazione

Vescicatura e porosità sono caratteristiche della formazione di gas ed effetti simili sono frequenti nelle leghe del rame e dell'argento. Tenendo conto delle temperature di ricottura particolarmente alte in atmosfere contenenti idrogeno, le osservazioni fatte indicano la formazione di vapor d'acqua. Durante la ricottura l'idrogeno diffonde nella lega, di preferenza lungo il bordo dei grani, e reagisce con gli ossidi o con l'ossigeno disciolto formando vapor d'acqua. Le molecole dell'acqua sono relativamente grandi e non riescono a diffondere verso l'esterno, per cui restano intrappolate e creano nella lega una pressione interna di gas, che provoca porosità nella massa e bolle sulla superficie, oltre a cricche al bordo dei grani. Sulla superficie, le cricche ai bordi di grano provocano la sfogliatura di interi grani.

I tipi di rame meno puri spesso contengono residui di ossido e per questa ragione non li si dovrebbe usare per preparare leghe d'oro. In questo caso è stato usato rame elettrolitico di alta purezza, lasciando pensare che fosse improbabile la presenza di ossidi, tuttavia sono stati trovati livelli di ossigeno disciolto relativamente alti. L'ossigeno potrebbe essere stato presente sotto forma di piccolissime particelle di ossido di rame, che tendono a localizzarsi al bordo dei grani e si formano durante il colaggio in continuo.

Perciò due fattori sono responsabili della comparsa di questi difetti: (a) ricottura ad alta temperatura in atmosfera contenente idrogeno e (b) alta concentrazione di ossigeno (forse sotto forma di fini particelle di ossido) nella lega laminata. Questi si combinano formando vapor d'acqua. Prove in cui leghe d'oro con basso contenuto di ossigeno (< 10 p.p.m.) sono state lavorate e ricotte nello stesso modo non hanno portato alla comparsa dei difetti.

Nel caso dei giunti brasati, l'esame di sezioni al microscopio con forte ingrandimento ha rivelato la presenza di molte particelle fini, che sono probabilmente ossido di rame. Ciò è in accordo con l'analisi che ha indicato la presenza di 20-40 p.p.m. di ossigeno (in peso).

Consigli per evitare il difetto

Chiaramente se il contenuto di ossigeno è basso o non si usa idrogeno, non si può formare vapor d'acqua. Se si abbassa la temperatura di ricottura, si rallenta di molto la diffusione dell'idrogeno nella lega.

Perciò vi sono tre fattori, ciascuno dei quali potrebbe, da solo, eliminare il difetto. Il primo, e preferibile, è usare, per preparare la lega, argento e rame a basso contenuto di ossigeno, oltre a rottame pulito ed esente da ossidi (se lo si usa), in modo da garantire che, nelle condizioni di colaggio in cui si opera, si ottenga una lega con basso contenuto di ossigeno (preferibilmente < 10 p.p.m.). Il secondo è non usare atmosfere riducenti contenenti idrogeno, usando invece atmosfere neutre come azoto o argon. Se ciò non è possibile, il terzo fattore è ricuocere a temperature più basse per tempi più lunghi.

Per le leghe a 18 K (2N, 3N) la temperatura consigliata per la ricottura è 550°C per 30 minuti. Temperature di ricottura più basse riducono anche il rischio di una eccessiva crescita del grano, che può manifestarsi come superficie "a buccia d'arancia" durante operazioni successive di formatura e piegatura.

Ulteriori considerazioni

La diffusione dei gas nei metalli solidi è un fenomeno ben noto e, cosa importante, la velocità di diffusione dipende fortemente dalla temperatura. Tra i metalli preziosi, la diffusione dell'ossigeno e dell'idrogeno nell'argento o dell'idrogeno nel platino e nel palladio sono ben documentate. Una lamina di argento con vescicatura è il risultato della formazione di vapor d'acqua per reazione tra l'ossigeno disciolto (o l'ossido) e l'idrogeno durante la ricottura.

Un comportamento simile nelle leghe d'oro non era stato descritto in precedenza nella letteratura tecnica, ma recentemente sono stati riferiti parecchi casi.

Sembra che piccolissime particelle di ossido, difficili da individuare osservando delle sezioni al microscopio, siano particolarmente critiche per causare la vescicatura. Queste microparticelle potrebbero formarsi durante la colata continua.

Un altro processo critico è la brasatura in forno sotto atmosfera ricca di idrogeno (che ovviamente è favorevole per il processo di brasatura) quando, di nuovo, la temperatura è relativamente alta e la velocità di diffusione dell'idrogeno è molto più alta.

Nota: questo caso è stato pubblicato per gentile concessione di Argor-Heraeus S.A., CH-6850 Mendrisio, Svizzera.

PARTE C

**ASPETTI FONDAMENTALI
DELLA METALLURGIA DELLE
LEGHE D'ORO E DEL
PROCESSO DI COLAGGIO A
CERA PERSA**

I capitoli che seguono hanno lo scopo di dare alcune informazioni aggiuntive di carattere generale sulla metallurgia delle leghe d'oro e sul processo di collaggio a cera persa, per capire i casi reali di difetti descritti nella parte B. L'intenzione non è di fornire un libro di testo sostitutivo, ma solo di dare una base alle spiegazioni contenute nella parte B con alcune nozioni tecnologiche fondamentali, come guida per gli operatori con scarsa preparazione nel campo della metallurgia o della chimica.

1 PROPRIETÀ GENERALI DEI METALLI

1.1 CARATTERISTICHE FISICHE

I metalli sono sostanze cristalline con alcune particolari proprietà. I cristalli (o grani) sono formati da atomi disposti in modo regolare (reticolo cristallino), che condividono una "nube" di elettroni (con carica negativa).

Questa struttura atomica è responsabile di:

- riflettività ottica,
- alta conduttività elettrica e termica,
- caratteristiche particolari di lavorabilità, duttilità e incrudibilità.

1.2 STRUTTURA

Come nel caso delle altre sostanze cristalline, la struttura di un cristallo metallico è determinata dalla forma della cella elementare. Questa è il più piccolo elemento costitutivo di un cristallo, che, con l'aggiunta di molte altre celle elementari, giunge a formare l'intero cristallo.

Le celle elementari contengono solo un piccolo numero di atomi disposti in modo relativamente semplice. Per i metalli le strutture più comuni sono la "cubica a facce centrate" (FCC) e la "cubica a corpo centrato" (BCC), che corrispondono a cubi con un atomo su ogni vertice ed uno al centro di ogni faccia (FCC) oppure al centro del cubo (BCC). Un'altra struttura comune è un prisma esagonale. I metalli possono avere anche altre strutture, che sono meno comuni e di solito non riguardano le leghe d'oro.

Come è ben noto dai minerali e dalle gemme, su scala macroscopica i corpi cristallini tendono ad assumere una forma regolare tipica dei "cristalli", ma i metalli sono un po' differenti. Durante la solidificazione (v. sezione 2.1) numerosi cristalli cominciano a crescere nel bagno fuso: questi embrioni di cristalli sono chiamati "cristalliti". Crescendo, i vari cristalli (o "grani") si scontrano e si impediscono vicendevolmente di creare la forma esterna regolare dei cristalli, anche se è conservata la struttura interna regolare del reticolo cristallino. Come risultato si ha un metallo policristallino con grani fini (piccoli), la cui struttura può essere rivelata solo osservando al microscopio una sezione lucidata.

In un metallo la dimensione media dei grani è indicata come "dimensione del grano" e normalmente è espressa in mm (millimetri) oppure con un numero (il numero ASTM). Questo dato è importante perché influenza le proprietà del metallo.

2 CARATTERISTICHE METALLURGICHE

2.1 FUSIONE E SOLIDIFICAZIONE

La **fusione** di un pezzo di metallo solido è un processo facile da capire. In un pezzo di materia solida, l'aumento della temperatura provoca un aumento delle vibrazioni degli atomi. Ad una temperatura caratteristica le vibrazioni diventano abbastanza energetiche da superare le forze che tengono insieme gli atomi nel reticolo cristallino. Gli atomi cominciano a muoversi in modo relativamente indipendente gli uni dagli altri, cioè il materiale comincia a fondere per trasformarsi in un liquido.

A questo punto occorre fornire altra energia (calore) per superare le forze che legano gli atomi tra di loro: la temperatura del materiale resta costante mentre si prosegue il riscaldamento, finché tutto il solido è fuso. Un esempio è la fusione del ghiaccio. La temperatura di una miscela di ghiaccio e acqua resta costante a 0°C finché sono presenti contemporaneamente acqua e ghiaccio. I metalli puri si comportano allo stesso modo. Per esempio, l'oro puro fonde alla temperatura costante di 1063°C.

Il comportamento alla fusione delle leghe [una lega è una miscela di due o più metalli puri] è un po' più complicato. In generale una lega fonde in un *intervallo* di temperatura (con alcune specifiche eccezioni). Usando i diagrammi di stato, si può dare una spiegazione più dettagliata, ma ciò va oltre lo scopo di questo manuale.

La **solidificazione** è l'opposto della fusione, ma è un processo più complicato e di maggior importanza pratica, poiché durante la solidificazione si gettano le basi per le caratteristiche di un pezzo di metallo. Gli atomi di un liquido sono quasi indipendenti e non sono capaci di riorganizzarsi istantaneamente per formare cristalli solidi. La crescita delle cristalliti (embrioni di grani in crescita) inizia da nuclei, che possono essere formati da piccolissimi aggregati di atomi o da particelle di impurezze (p.es. ossidi o altri metalli insolubili, come gli affinatori del grano). I nuclei possono formarsi anche in punti preferenziali come le rugosità del crogiolo o della parete dello stampo.

Le cristalliti non tendono a crescere con la stessa velocità in tutte le direzioni fino ad incontrare i grani vicini, in modo da generare un aggregato poliedrico regolare di grani di uguali dimensioni. Nella maggior parte dei casi si ha una crescita delle cristalliti lungo direzioni cristallografiche preferenziali. Inizialmente si formano cristalli aciculari, che si ramificano sempre più fino a generare una tipica dendrite (fig. 1), struttura che noi troviamo nelle leghe per gioielleria. Nella massa fusa le dendriti hanno orientazione diversa e crescono fino ad incontrarsi.

Nelle leghe reali, la composizione delle cristalliti cambia nel corso della solidificazione. Il centro delle dendriti, che si forma all'inizio della solidificazione, ha una data composizione (definita dal diagramma di stato), che si modifica gradualmente fino al completamento della solidificazione. Questo fenomeno è noto come segregazione (v. *Gold Technology* n° 29, estate 2000 pag. 15, fig. 21). La composizione media della dendrite è uguale alla composizione della lega. Se la solidificazione avviene molto lentamente, i differenti atomi metallici migrano e tendono a livellare le differenze di concentrazione tra il centro e l'esterno della dendrite, con un processo che si chiama *diffusione*. Di solito la solidificazione ed il successivo raffreddamento sono troppo rapidi per permettere alla diffusione di livellare le differenze di concentrazione nella dendrite. Di uno o più cristalli con composizione e struttura cristallina definiti si dice che formano una fase. Di un metallo o di una lega formati da cristalli di un solo tipo si dice che sono *monofasici* (formati da una sola



Fig. 1 Rappresentazione schematica di una dendrite

fase). Una lega può essere monofasica, ma può anche essere formata da due o più fasi:

- a) due o più metalli possono formare una soluzione solida omogenea: si ha una sola fase che contiene gli atomi dei differenti costituenti. (La dissoluzione del sale nell'acqua è un esempio simile. L'acqua salata forma una sola fase che contiene tutti i costituenti). Ciò significa che, se i metalli sono reciprocamente solubili in modo completo, la lega è omogenea e monofasica.
- b) Due o più metalli possono anche formare fasi differenti, per esempio la fase α e la fase β , che contengono metallo **A** o metallo **B** quasi puri, oppure entrambi i metalli in rapporti differenti: per esempio, fase α (molto **A** + poco **B**) e fase β (poco **A** + molto **B**). In questo caso i metalli sono mutuamente insolubili o hanno solubilità limitata l'uno nell'altro. Una lega formata da una miscela di fase α e fase β è bifasica o eterogenea. Alcune leghe possono trasformarsi da una fase cristallina ad un'altra in funzione della composizione e della temperatura.

Riassumendo: il numero e la natura delle fasi esistenti in un dato sistema di leghe dipende dalla composizione, dalla temperatura e dalla pressione, ma, per gli scopi pratici, la pressione può essere trascurata.

Vi sono alcuni tipi particolari di leghe eterogenee e qui ne citeremo solo uno. Un "eutettico" è una specifica composizione per cui, in certi sistemi di leghe, la fusione o la solidificazione avvengono ad una temperatura specifica e ben definita, invece che in un intervallo di temperatura. Di solito questa "temperatura eutettica" è molto più bassa della temperatura di fusione dei costituenti puri. La microstruttura di un eutettico è formata da una miscela con grano molto fine di almeno due fasi, senza grani dendritici. Eutettici si formano in numerosi sistemi di leghe, tra cui le leghe per gioielleria argento-rame e oro-argento-rame.

In un sistema di leghe, un caso particolare di fase è la formazione di un composto intermetallico, che è simile ad un vero composto chimico formato da due elementi con caratteristiche differenti, in cui il rapporto tra il numero di atomi dei metalli costituenti è fissato in uno stretto intervallo. La maggior parte dei composti intermetallici è troppo fragile per gli impieghi pratici, per cui in una lega la formazione di fasi intermetalliche può causare infragilimento, cioè perdita di duttilità. Nelle leghe oro-rame si possono formare fasi intermetalliche e queste possono provocare l'indurimento della lega.

E' necessaria un'osservazione finale: i principi secondo cui si formano le leghe sono uno degli argomenti più importanti insegnati in metallurgia, poiché sono essenziali per capire la microstruttura risultante e le caratteristiche delle leghe. I diagrammi di stato sono la base per capire le relazioni tra le fasi. Come già detto, non è possibile trattare qui questo argomento nel modo dovuto: sarà necessario consultare un libro di testo adatto (v. anche *Gold Technology* n° 29, estate 2000, pag. 1-15 e *Gold Technology* n° 30, inverno 2000, pag. 8-15).

2.2 DEFORMAZIONE E PROPRIETÀ MECCANICHE

Quando sono sottoposti ad un carico, metalli puri e leghe presentano due tipi di comportamento alla deformazione.

Se si applica un carico piccolo (per esempio su un filo), si osserva un allungamento reversibile; cioè, togliendo il carico, il metallo torna alla sua lunghezza originale. In questo caso il metallo è stato deformato nel campo “elastico” e l’entità della deformazione è proporzionale al carico applicato.

Se si aumenta il carico applicato, si raggiunge il limite della deformazione elastica. Oltre questo limite parte della deformazione rimane dopo che si è tolto il carico. Il materiale è deformato in modo permanente e si dice che la deformazione è “plastica”. Il carico applicato quando inizia la deformazione plastica è definito “carico di snervamento”. Se si aumenta ancora il carico, si ottiene una ulteriore deformazione plastica. Però si raggiunge un carico massimo, oltre il quale il carico richiesto per far proseguire la deformazione diminuisce, fino a che il campione di metallo si rompe. La deformazione plastica totale al momento della frattura può essere determinata avvicinando i due pezzi del campione metallico rotto e misurando l’aumento della lunghezza in confronto alla lunghezza iniziale. Il carico massimo è indicato come *carico di rottura* e l’aumento di lunghezza plastico al momento della frattura è la *duttilità* (o *allungamento* nella prova di trazione).

Il carico di snervamento, il carico di rottura e l’allungamento (duttilità) sono valori fondamentali per caratterizzare le proprietà meccaniche di un metallo o di una lega.

Si deve ricordare che la *sollecitazione* è definita come carico sull’area unitaria, riferito alla sezione trasversale iniziale e che l’allungamento è l’aumento di lunghezza in rapporto alla lunghezza iniziale (in %). In pratica, non è sempre facile o possibile eseguire prove di trazione su un metallo o su una lega e la misura della durezza può servire come sostituto approssimativo. Il principio della prova di durezza è semplice: un penetratore con alta durezza (spesso un diamante) e di forma opportuna è posto in contatto con la superficie del materiale da provare. Si applica un carico per un tempo specificato e si misura l’entità della penetrazione: da questa si calcola il valore della durezza. Vi sono numerosi metodi di misura della durezza ed i più comuni sono le prove Vickers e le prove Brinell. Probabilmente la prova Vickers è la più comunemente usata per le leghe da gioielleria.

Per determinare la *durezza Vickers* si usa come penetratore una piramide di diamante con base quadrata. Il carico applicato sul campione è scelto in base alle sue dimensioni ed al tipo di lega. Si misurano poi le diagonali dell’impronta ottenuta e, tenendo conto della superficie dell’impronta e del carico applicato, con una formula matematica si ottiene un numero chiamato durezza Vickers, che è abbreviata in HV. Come esempio, per una lega standard d’oro giallo si ha 180 HV10. Questo è un valore di durezza 180, misurato con un carico di 10 kg. Spesso si scrive solo 180 HV.

Effetto della deformazione sulle caratteristiche

La deformazione (eseguita a temperatura ambiente) fa crescere la resistenza a trazione e la durezza. Si dice che il materiale è “incrudito”.

Di conseguenza viene ridotta la duttilità, cioè l’allungamento misurato con la prova di trazione. Si riduce anche la lavorabilità: il materiale diventa meno duttile e, se la deformazione continua oltre un certo limite, si rompe.

L'entità della deformazione che un metallo o una lega possono sopportare (chiamata duttilità) dipende molto dalla composizione e dalla microstruttura. Per esempio, l'oro bianco al nichel ha una duttilità molto limitata, mentre l'oro bianco al palladio può sopportare deformazioni molto più forti (cioè è più duttile). L'oro puro può essere deformato in modo quasi illimitato (è il metallo più duttile).

Effetto della deformazione sulla microstruttura

Quando un materiale è laminato, fucinato o trafilato i grani cristallini diventano più lunghi e sottili, per adattarsi al cambiamento complessivo della forma. Se la deformazione è molto forte, la struttura dei grani è molto alterata e sembra scomparire del tutto. Al microscopio le sezioni mostrano struttura "fibrosa" (v. anche *Gold Technology* n° 2, giugno 1990, pag.18, fig. 2).

Non è facile spiegare il meccanismo di deformazione di un cristallo (o grano) metallico a livello atomico. Il reticolo di un cristallo reale di metallo contiene numerosi difetti ("dislocazioni"). All'inizio della deformazione i difetti si muovono lungo determinati piani cristallini, per permettere ai piani di atomi di slittare uno sull'altro: ciò provoca un allungamento dei grani (e di conseguenza un allungamento generale della lamina o filo, etc.). Con il proseguire della deformazione, i difetti si moltiplicano, interagiscono e si intersecano fra di loro formando "nodi", che a loro volta ne impediscono il movimento, in modo che per proseguire la deformazione occorre uno sforzo maggiore. Così il materiale si indurisce e la duttilità diminuisce, fino a raggiungere il punto in cui non è più possibile una ulteriore deformazione ed un ulteriore aumento della forza applicata porta alla rottura del pezzo.

2.3 RICOTTURA E TRATTAMENTO TERMICO

2.3.1 RICOTTURA DI ADDOLCIMENTO

Nella maggior parte dei casi la ricottura è eseguita sul materiale incrudito (deformato), per riportarlo nelle condizioni iniziali di duttilità e bassa durezza, poiché il materiale incrudito non può più essere deformato senza rischio. Ciò è fatto con un trattamento termico chiamato ricottura di addolcimento, che provoca la ricristallizzazione della struttura deformata.

L'aumento di temperatura rende possibile il movimento degli atomi (e dei difetti) nel reticolo cristallino deformato. All'inizio questo movimento elimina le tensioni interne. Questo rilassamento rende l'oggetto un po' meno fragile e, tra l'altro, nelle leghe d'oro a bassa caratura, previene la rottura da tensiocorrosione. Se si aumenta ulteriormente la temperatura, si innesca un nuovo processo, che è molto simile alla formazione dei grani durante la solidificazione. Sono nucleati nuovi grani, che crescono nel materiale deformato, fino a trasformarlo tutto, ed il risultato è una nuova microstruttura con grani equiassici (cioè di forma regolare), non deformati. Il materiale è ricristallizzato.

Le dimensioni dei nuovi grani ricristallizzati dipendono da parecchi fattori:

- a) il numero di nuclei: quanto maggiore è il **grado di deformazione** tanto maggiore sarà il numero di nuclei. Perciò, se si desidera un grano fine, si dovrà ricuocere solo materiale fortemente deformato. Preferibilmente, con le normali leghe d'oro, il grado di deformazione dovrebbe essere tra il 50 ed il 70%. Per avviare la ricristallizzazione è necessaria una deformazione critica di circa 15%, che darà origine a grani molto grossi.

- b) Per iniziare la ricristallizzazione è necessaria una certa **temperatura** minima, al di sotto della quale non si formano nuovi grani. Però, se si supera in modo significativo questa temperatura, si ha una rapida crescita del grano ed i grani più piccoli vengono consumati da quelli più grandi, che continuano a crescere. Come risultato si ha una struttura a grano molto grosso, che, sottoposta ad una deformazione successiva come stampaggio profondo o piegatura, formerà una superficie corrugata (il così detto effetto a “buccia d’arancia”). Eliminare questo difetto con la lucidatura è costoso.
- c) Il completamento della ricristallizzazione richiede un certo **tempo**. La nucleazione dei nuovi grani è molto rapida (si tratta di minuti) ma la loro crescita fino a trasformare tutto il materiale deformato richiede un certo tempo. L’effetto del tempo sulla crescita dei grani è molto inferiore a quello della temperatura, per cui, per conservare il controllo delle dimensioni del grano e delle proprietà meccaniche che ne risultano, si consiglia di variare i tempi ma di mantenere la temperatura costante al valore minimo richiesto. Se la ricottura è eseguita con un cannello a gas, questo controllo è difficile. Le dimensioni del grano ottenute con la ricottura di addolcimento dipendono molto dal tipo di lega e dall’entità dell’incrudimento. I metalli puri (per esempio, l’oro fino) tendono a formare un grano grosso, poiché la crescita dei nuovi grani è rapida, mentre le leghe tendono a formare un grano più fine, ma con un campo di variabilità più ampio. Per esempio, di solito gli ori rosa o rossi hanno un grano apprezzabilmente più grosso degli ori gialli. Le dimensioni del grano possono anche essere influenzate da piccolissime aggiunte di “affinatori del grano” come rutenio, iridio e cobalto. Queste, se utilizzate nelle condizioni adatte (v. anche “affinatori del grano”), favoriscono la nucleazione dei nuovi grani ed affinano la microstruttura risultante. L’aggiunta di altri elementi, come silicio, ferro e cromo, favorisce l’ingrossamento del grano.

2.3.2 INVECCHIAMENTO (TRATTAMENTO TERMICO DI INDURIMENTO)

Se raffreddate lentamente o trattate termicamente, alcune leghe d’oro contenenti rame, nell’intervallo 9-18 K, induriscono. Questo fenomeno può provocare difficoltà durante la produzione di gioielleria, ma lo si può anche usare deliberatamente per indurire queste leghe e migliorare la resistenza meccanica e quella alla graffiatura e all’usura della gioielleria finita. Nella gioielleria in oro agiscono due meccanismi di indurimento: (a) l’indurimento per precipitazione e (b) l’indurimento da trasformazione disordine-ordine.

L’indurimento per precipitazione può essere spiegato in modo semplice con un esempio: la solubilità del rame nell’argento è limitata e dipende dalla temperatura. Abbassando la temperatura si diminuisce la solubilità. Se si raffredda lentamente una lega contenente abbastanza rame (per esempio, da 700°C alla temperatura ambiente), a causa della diminuzione di solubilità, il rame in eccesso precipita dalla matrice ricca in argento come seconda fase, cioè come soluzione solida ricca in rame. Se la lega è raffreddata rapidamente, con una tempra in acqua, la precipitazione è soppressa e si ottiene una soluzione solida soprassatura. Un successivo trattamento termico a temperatura tra 200 e 400°C permette di precipitare la seconda fase ricca in rame in forma finemente dispersa, che aumenta notevolmente la durezza. (Questa spiegazione è semplificata, il meccanismo reale è più complicato).

Questo meccanismo di indurimento non è limitato alle leghe argento-rame ma è importante anche per gli ori giallo-rosa (oro-argento-rame), specialmente per quelli a

14 K, nei quali la precipitazione di una fase ricca in rame influenza non solo la durezza, ma anche il colore.

L'indurimento per trasformazione disordine-ordine è un meccanismo particolare, che si verifica nelle leghe oro-rame e negli ori gialli con contenuto di rame relativamente alto. Nel sistema oro-rame, al di sopra di 410°C, si ha per tutte le composizioni una soluzione solida omogenea, dove gli atomi di oro e di rame sono distribuiti a caso nel reticolo cristallino. Però al di sotto di questa temperatura si formano parecchi composti intermetallici con struttura ordinata (AuCu, Au₃Cu e AuCu₃), in cui gli atomi di oro e di rame sono disposti in modo ordinato nel reticolo cristallino, rendendo le leghe più dure e meno duttili.

La trasformazione disordine-ordine può essere soppressa temprando il materiale da una temperatura superiore a 500°C e così la lega conserva la sua duttilità e la sua bassa durezza. Queste condizioni sono preferibili se il materiale deve essere ancora deformato. Il trattamento termico tra 200 e 400°C del materiale tenero temprato, come tale o dopo deformazione, provocherà indurimento grazie alla trasformazione disordine-ordine, che lo rende più duro e meno duttile. L'entità di questo effetto dipende fortemente dai rapporti oro/rame e rame/argento ed è massima negli ori rossi e rosa nel campo tra 14 e 18 K. Si possono ottenere facilmente valori di durezza di 300 HV. In alcune leghe la trasformazione non può essere soppressa completamente con la tempra, per cui sono difficili da lavorare.

Durante il colaggio a cera persa, con condizioni di raffreddamento non riproducibili, si possono incontrare difficoltà. Per evitare cricche in leghe critiche di oro rosso, è consigliata una ricottura a circa 700°C.

Nelle leghe gialle oro-rame-argento il processo è più complicato. Prima della trasformazione disordine-ordine avviene la precipitazione di una fase ricca in rame dalla soluzione solida ricca in argento. La successiva trasformazione influenza principalmente la fase ricca in rame.

2.4 COMPONENTI A BASSO PUNTO DI FUSIONE

Nelle leghe d'oro per gioielleria, talvolta sono presenti componenti basso-fondenti, sia **introdotti deliberatamente**, sia presenti accidentalmente come **impurezze**.

Perché un'aggiunta o un'impurezza formi un componente basso-fondente, deve verificarsi almeno una di queste due condizioni: (a) l'aggiunta ha punto di fusione basso ed una solubilità minima nella lega d'oro o (b) l'aggiunta/impurezza forma piccole quantità di componenti basso-fondenti che sono poco solubili negli elementi di lega principali (oro, argento, rame).

Tipiche aggiunte che formano componenti basso-fondenti sono il silicio ed il gallio. Il silicio è molto più critico del gallio, a causa della sua bassa solubilità nell'oro e della sua insolubilità nell'argento. Impurezze tipiche sono piombo, bismuto, zolfo e fosforo. Il piombo può essere introdotto da: (a) leghe d'oro inquinate da brasatura con lega piombo-stagno o (b) aggiunte di ottone contenente piombo (ottone a lavorabilità migliorata). L'ottone (rame-zinco) è comunemente usato per introdurre lo zinco nelle leghe d'oro, per ridurre le perdite di zinco per evaporazione. [Nota: l'ottone con meno del 70% di rame può contenere piombo; quando il rame è meno del 62%, di solito l'ottone contiene piombo.]

Lo zolfo è introdotto come solfuro durante il colaggio a cera persa, a causa della reazione del metallo fuso con il refrattario, oppure rifondendo metallo inquinato (v. *Reazione con il refrattario*). Il fosforo (come fosfuro) si presenta raramente, anche se è talora usato per disossidare l'argento.

Il bismuto come impurezza nelle leghe per gioielleria può derivare da leghe per brasatura basso-fondenti.

I componenti basso-fondenti tendono a segregare ai bordi di grano, causando fragilità, e l'applicazione di una piccola forza può provocare la frattura. Le dimensioni dei grani possono influenzare questo effetto attraverso l'area della superficie dei bordi disponibile per la segregazione. Un grano fine è preferibile.

2.5 AFFINATORI DEL GRANO

Si devono considerare due tipi di affinatori del grano: quelli che producono una struttura a grano fine nei pezzi colati (come iridio e rutenio) e quelli efficaci durante la ricottura di addolcimento (per es. cobalto). Qui considereremo solo gli affinatori di grano usati per il colaggio, poiché sono più frequentemente causa di difetti.

Principi del meccanismo di azione

All'inizio della solidificazione, per la formazione di cristalliti (grani) nel liquido, sono necessari dei nuclei come punto di partenza. Più nuclei sono disponibili, più grani possono crescere contemporaneamente e più fine sarà il grano cristallino della struttura dendritica. Un metodo per aumentare il numero di nuclei è aggiungere al metallo fuso elementi o composti ad alto punto di fusione. Per essere efficaci, questi dovrebbero essere insolubili o pochissimo solubili nella lega solida e dovrebbero essere presenti come una fine dispersione prima dell'inizio della solidificazione. Per questa ragione si ottiene l'effetto migliore se gli affinatori sono disciolti omogeneamente nel metallo fuso e precipitano prima che inizi la solidificazione.

Di solito si usano come affinatori di grano metalli alto-fondenti del gruppo del platino con bassa solubilità nelle leghe d'oro o alcuni elementi molto reattivi, che formano composti intermetallici o ossidi o nitruri come nuclei effettivi.

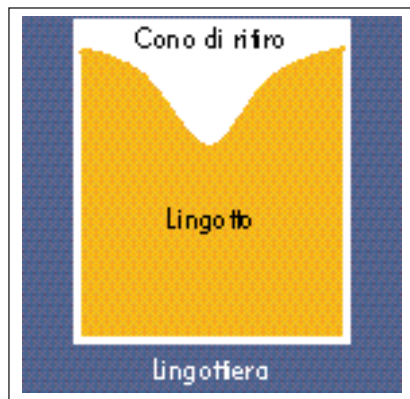


Fig. 2 Rappresentazione schematica del cono di ritiro nella parte superiore di un lingotto colato

3 COLAGGIO A CERA PERSA

3.1 POROSITÀ DA RITIRO

Durante la solidificazione, quasi tutti i metalli e la maggior parte delle leghe subiscono una netta diminuzione di volume (ritiro di solidificazione), a causa del più stretto addensamento degli atomi nel reticolo cristallino. Questo ritiro può causare difetti nelle leghe d'oro per gioielleria.

Come prima cosa consideriamo il colaggio di un lingotto: la sua solidificazione inizia dalle pareti della lingottiera e procede dal basso verso l'alto. Di solito la parte superiore centrale del lingotto è l'ultima a solidificare. A causa del ritiro non c'è abbastanza liquido per riempire lo spazio residuo in alto e resta una depressione o cono di ritiro a forma di imbuto (fig. 2). Talora si forma una cavità sottile e profonda (porosità assiale, cono secondario). Un laminato fatto con un lingotto di questo tipo può presentare separazioni e inclusioni.

Nel colaggio a cera persa la situazione diventa più complicata per parecchie ragioni: le dimensioni dei getti sono relativamente piccole e la loro forma è complicata. Il trasporto del calore dipende molto dalla forma e non è possibile un avanzamento ben ordinato della solidificazione dall'esterno verso il centro e dal basso verso l'alto, come nei lingotti.

Una solidificazione prematura dell'alimentatore (che collega il getto con l'alimentatore centrale) o di altre parti con sezione piccola possono impedire l'afflusso di altro liquido per compensare il ritiro nel getto. La solidificazione avviene in un tempo molto breve – pochi secondi – ed il trasporto del calore e la crescita delle cristalliti sono molto influenzate da più fattori.

Le leghe d'oro per gioielleria, come le altre leghe, iniziano a solidificare formando dendriti (v. sezione 2.1 precedente "Fusione e solidificazione"). Questi grani dendritici si incontrano e si intrecciano, formando una struttura spugnosa, ed ostacolano il flusso del liquido necessario per compensare il ritiro di solidificazione. Perciò lo riempimento degli spazi interdendritici con altro liquido è impedito, causando porosità interdendritica con il suo tipico aspetto.

È difficile dare regole precise per evitare la porosità da ritiro, ma le indicazioni sono:

- evitare forti cambiamenti di sezione nei getti.
- Usare alimentatori di diametro sufficiente per evitare che solidifichino prima dei getti. [Nota: anche alimentatori troppo corti e troppo spessi possono causare porosità da ritiro].
- Quando possibile, collegare l'alimentatore alla parte più spessa del getto. Se necessario, usare due o più alimentatori, posizionati in modo da garantire l'arrivo di metallo liquido nelle parti più spesse.

La tendenza alla porosità da ritiro dipende anche dal tipo di lega. Le leghe ad alta caratura sembrano meno sensibili a questo difetto, specialmente se hanno alto contenuto di argento. Anche la temperatura di colaggio e quella del cilindro hanno notevole effetto. Le varie correlazioni sono complicate e non possono essere spiegate qui. Si deve fare riferimento ad altre pubblicazioni (v. l'elenco alla fine). Per trovare le condizioni di lavoro più adatte, si consiglia di fare prove con varie temperature.

E' importante notare che un miglioramento della qualità dei getti ottimizzando le temperature è possibile solo se l'alberello in cera è stato costruito con oggetti

con le stesse dimensioni e la stessa sezione. Se, per esempio, l'alberello è stato formato con una miscela di pezzi in filigrana e di pezzi pesanti, non si può trovare una combinazione ottimale dei parametri di collaggio.

3.2 POROSITÀ DA GAS

Dopo la solidificazione, i gas disciolti nel metallo liquido o introdotti con il flusso di metallo fuso o formati da reazioni chimiche possono causare un particolare tipo di microporosità.

Nel loro aspetto più caratteristico i micropori sono quasi sferici (v. Caso 1), ma sono anche possibili forme irregolari o dendritiche (v. Caso 2). Per questo motivo, non sempre è possibile una chiara determinazione della natura e delle origini della porosità.

Nelle leghe d'oro la più comune sorgente di porosità è la formazione di anidride solforosa per reazione del metallo fuso con il refrattario dello stampo. Anche la presenza di ossido di rame nel metallo fuso può causare porosità da gas, poiché si pensa che in certe condizioni l'ossido possa decomporsi durante la solidificazione liberando ossigeno. Anche se non è provata, si ritiene che sia possibile pure una porosità causata dall'intrappolamento di aria o di gas protettivo. Per evitare la porosità da gas, si dovrebbero rispettare due regole:

- **Evitare condizioni che possano causare la reazione del metallo fuso con il refrattario.**
 - La reazione del metallo fuso con il refrattario è trattata più avanti, nella sezione 3.5.
- **Per preparare il bagno fuso, usare solo materiali puliti.**
 - L'uso di una percentuale troppo alta di vecchia gioielleria o di rottame o il riciclaggio di rottame "sporco" o non ben pulito (per esempio, alimentatori centrali) sono potenzialmente pericolosi.

3.3 EFFETTO DEL REFRATTARIO SULLA QUALITÀ DEI GETTI

La qualità dei getti colati a cera persa è fortemente influenzata dalle caratteristiche e dal comportamento del refrattario con cui è stato fatto lo stampo. Le caratteristiche da considerare sono:

- il comportamento dell'impasto liquido nell'indurimento,
- la resistenza meccanica prima e dopo la calcinazione,
- la permeabilità ai gas,
- la conduttività termica,
- la stabilità chimica, cioè la reattività dei componenti del refrattario con il metallo fuso.

Per una miglior comprensione, faremo alcune osservazioni sulla composizione della polvere refrattaria, sulla procedura di preparazione dello stampo e sulla calcinazione.

Composizione della polvere refrattaria: di solito la polvere refrattaria è formata da una fine polvere minerale come componente principale e da un legante, che fornisce la resistenza meccanica. Il legante può essere aggiunto allo stato solido direttamente alla polvere minerale secca (come nel caso dei refrattari a legante gesso) oppure può essere un liquido da aggiungere insieme all'acqua durante la preparazione dell'impasto

liquido, come nel caso dei refrattari con legante ai fosfati. Per il colaggio della gioielleria in oro di solito si usano refrattari con legante gesso, i cui componenti principali sono:

- silice (biossido di silicio) in due modificazioni cristalline (quarzo e cristobalite) come materiale refrattario,
- gesso (solfato di calcio) come legante,
- alcuni additivi (per es. detergenti) per migliorare l'azione bagnante dell'impasto liquido sulla cera ed agenti per modificare il tempo di indurimento, la dilatazione termica e la resistenza meccanica.

Mentre la silice è relativamente stabile e non genera problemi nel colaggio delle leghe d'oro, il gesso può procurare molti problemi, che dipendono dalla lega colata, dalle temperature del cilindro e del metallo fuso e dalle condizioni di lavoro.

[Nota: i refrattari con legante gesso non sono consigliati per colare gli ori bianchi al palladio ed il loro uso può essere critico anche con gli ori bianchi al nichel. Questo materiale è più adatto per colare ori colorati con temperatura di fusione relativamente bassa. In alternativa, per colare leghe per gioielleria con temperatura di fusione più alta (e/o maggiore reattività) si possono usare i refrattari con legante ai fosfati. In questi refrattari, al posto del gesso sono usati come leganti dei composti fosfatici (in combinazione con ossido di magnesio) oppure dei silicati organici, con i quali si ottiene un altro tipo di materiale refrattario con caratteristiche simili.]

I vantaggi e gli svantaggi dei due tipi di refrattario sono:

- i refrattari con legante gesso sono facili da usare e sono relativamente poco costosi. Però l'instabilità del solfato di calcio è la causa di molti difetti di colaggio (come sarà detto più avanti).
- I refrattari con legante ai fosfati (ed ai silicati) sono meno facili da usare e sono più costosi. La loro stabilità termica e chimica è eccellente per il colaggio della gioielleria, ma la rimozione dai getti del refrattario con legante ai fosfati può essere difficile.

A causa della loro posizione dominante nel colaggio di gioielleria, le considerazioni che seguono saranno limitate al comportamento dei refrattari con legante gesso, specialmente in relazione ai difetti di colaggio.

3.4 PREPARAZIONE DELLO STAMPO (REFRATTARIO CON LEGANTE GESSO)

3.4.1 TEMPO DI INDURIMENTO

La preparazione dello stampo inizia con la miscelazione della polvere refrattaria con l'acqua, che deve essere eseguita con cura. Avviene una reazione nella quale il gesso parzialmente disidratato assorbe acqua e forma il composto idratato stabile. Alla fine della reazione l'impasto solidifica e forma un refrattario "crudo" con sufficiente resistenza meccanica.

Il tempo tra il primo contatto con l'acqua e l'indurimento è indicato come **tempo di indurimento**. Questo tempo può essere determinato facilmente osservando il "tempo di riduzione della lucentezza" (gloss off): quando l'indurimento è quasi completo, la superficie lucida dell'impasto (visibile sulla parte superiore del cilindro) diventa opaca. Il tempo di indurimento dipende da:

- tipo e marca del refrattario,
- rapporto di miscelazione, cioè rapporto tra polvere e acqua (per es. 100:37 in peso),

- temperatura dell'impasto liquido,
- qualità dell'acqua (deionizzata, distillata o acqua di rubinetto con durezza variabile).

Un valore tipico è 12 minuti, ma in pratica è bene controllare il valore reale. Se il tempo di indurimento misurato è apprezzabilmente differente dal valore dichiarato dal produttore, si possono prevedere difficoltà ed è probabile la comparsa di difetti di colaggio.

Un **tempo di indurimento troppo lungo** può essere causato da:

- polvere refrattaria vecchia o di cattiva qualità,
- polvere conservata in ambiente umido,
- miscelazione con troppa acqua,
- acqua e/o polvere troppo fredde,
- cambiamenti nella qualità dell'acqua.

Risultato: il refrattario è poco resistente. Si avranno delle crepe, soprattutto sugli spigoli dei pezzi più pesanti e con il colaggio in centrifuga, ed i pezzi colati avranno delle *bave* (Caso 6). Il metallo fuso può anche penetrare nella superficie di un refrattario debole ed i getti avranno *superficie sabbiosa* (Caso 6). In alternativa l'impasto può separarsi e liberare l'acqua in eccesso ed i getti mostreranno *ondulazioni* (Caso 7).

Un **tempo di indurimento troppo breve** può essere causato da:

- miscelazione con troppa poca acqua (l'impasto è viscoso),
- applicazione prolungata del vuoto in un apparecchiatura di miscelazione chiusa (l'acqua evapora più facilmente),
- temperatura dell'acqua troppo alta (per es. con clima insolitamente caldo),
- cambiamenti nella qualità dell'acqua.

Risultato: durante la manipolazione, il refrattario tende a screpolarsi ed i dettagli fini dei getti non sono ben riprodotti.

3.4.2 CICLO DI LAVORAZIONE

Il ciclo di lavorazione comprende:

- miscelazione,
- degasaggio,
- travaso nel cilindro,
- degasaggio del cilindro,
- vibrazione del cilindro.

Il tempo totale utilizzabile per eseguire queste operazioni è indicato come **tempo di lavorazione**. Il ciclo di lavorazione dovrebbe occupare quasi tutto il tempo di indurimento, meno uno o due minuti circa.

Tempo di lavorazione = Tempo di indurimento meno uno o due minuti

- Se il ciclo è completato molto prima dell'indurimento ed il cilindro è lasciato riposare in quiete, l'acqua si separerà dall'impasto e si raccoglierà sulla superficie delle cere, causando le tipiche *ondulazioni* (water marks) sui getti (Caso 7). Il rischio di formazione delle ondulazioni cresce con il contenuto di acqua.
- Se il tempo di lavorazione è uguale o più lungo del tempo di indurimento, si possono formare delle crepe.

- Durante il processo di indurimento, il cilindro deve rimanere in quiete e non essere toccato o spostato.
- Il degasaggio deve essere prolungato finché la schiuma scompare. (Se il refrattario contiene una quantità apprezzabile di detergenti, la schiuma non scompare completamente. Per trovare il tempo giusto occorre esperienza).
- Il travaso dell'impasto liquido nel cilindro deve essere fatto il più dolcemente possibile, non solo per non rompere le fragili cere, ma anche per evitare di intrappolare troppa aria. Comunque è necessario mettere sotto vuoto il cilindro riempito, per eliminare l'aria dall'impasto in via di indurimento.
- Il trattamento sotto vuoto e la successiva vibrazione sono essenziali per eliminare le bolle d'aria dalla superficie delle cere. Se questa parte del processo non è eseguita nel modo dovuto, si vedranno delle sferette (perline) sulla superficie dei getti, poiché le bolle d'aria formano nel refrattario cavità, che sono riempite dal metallo durante il colaggio. Questo difetto prende il nome dalla sua origine: **bolle d'aria**.

La procedura di preparazione del refrattario sopra descritta è quella usuale per un'apparecchiatura semplice, formata da una miscelatrice e da un banco per vuoto e vibrazione. Con le apparecchiature automatiche chiuse, il rischio di avere bolle d'aria è ridotto al minimo, poiché, eseguendo miscelazione e travaso sotto vuoto, si evita di introdurre aria. Però in questo caso si può avere un altro problema: un mantenimento prolungato sotto vuoto relativamente spinto provoca l'evaporazione di una maggiore quantità di acqua, facendo diventare l'impasto troppo viscoso ed abbreviando il tempo di indurimento, per cui il refrattario può screpolarsi. Per compensare la maggior evaporazione, si dovrebbe aumentare il rapporto acqua/polvere (seguire i consigli del produttore).

In conclusione, il tempo disponibile per la lavorazione dovrebbe essere suddiviso in un periodo di miscelazione relativamente lungo (con sufficiente de-aerazione) ed un tempo di vibrazione relativamente breve. La suddivisione di questi tempi dipende molto dall'apparecchiatura usata e per ottimizzarla è necessaria esperienza.

3.4.3 CICLO DI CALCINAZIONE

Deceratura

Anche la deceratura è una fase importante per preparare il cilindro per un buon colaggio. La cera può essere eliminata semplicemente scaldando a circa 100°C il cilindro capovolto: gran parte della cera defluirà attraverso l'alimentatore centrale, ma una parte di essa resterà nelle cavità. Se il refrattario è relativamente secco (quando si lascia riposare a lungo il cilindro tra lo riempimento e la deceratura), la cera tende ad essere assorbita nel refrattario. Però la presenza di vapor d'acqua ostacola l'assorbimento della cera da parte del refrattario e "spinge fuori" la cera liquida, favorendo notevolmente la successiva calcinazione. Prima della deceratura, i cilindri asciutti dovrebbero essere imbevuti di acqua.

La **deceratura a vapore** è un metodo più efficiente per eliminare la cera e, quando possibile, la si dovrebbe preferire. Con la deceratura a vapore non solo si ha un minor assorbimento di cera da parte del refrattario, ma si inquina meno l'ambiente (combustione della cera residua) e si protegge il forno di calcinazione.

Eliminazione dell'acqua

L'eliminazione dell'acqua dovrebbe essere completata a circa 150°C (per eliminare l'acqua libera è necessaria una temperatura superiore a 100°C), perché in questo campo di temperatura il gesso idratato perde una parte della sua acqua.

Occorre lasciar asciugare per un tempo sufficiente il cilindro a temperatura tra 150 e 250°C (temperatura del forno), diversamente l'ebollizione violenta dell'acqua renderà rugosa la superficie dello stampo.

Trasformazione della cristobalite

Con il crescere della temperatura, le fasi cristalline della silice subiscono trasformazioni con cambiamento di volume. Per evitare screpolature, si consiglia di aumentare lentamente la temperatura tra 250 e 400°C.

Decomposizione del solfato di calcio

Il solfato di calcio puro si decompone a circa 1200°C, ma in presenza di silice la temperatura di decomposizione si abbassa a circa 780°C, che è la temperatura massima tollerabile nel ciclo di calcinazione. Per sicurezza, la temperatura massima del forno non dovrebbe superare 730-750°C. Altri fattori, come la presenza di residui carboniosi, abbassano ulteriormente la temperatura di decomposizione (v. più avanti).

Eliminazione dei residui di cera

La cera assorbita dal refrattario tende a resistere a temperature relativamente alte prima di essere eliminata completamente per combustione. Negli stretti canali del cilindro la circolazione dell'aria è ostacolata, per cui la combustione (ossidazione) completa dei residui di cera richiede un tempo adeguato. Normalmente nel ciclo di calcinazione la temperatura massima dovrebbe essere circa 730°C, mantenuta per almeno 2 ore (per la temperatura reale all'interno del cilindro v. più avanti). Se si cola con le gemme già "in situ" non si può usare una temperatura così alta senza danneggiare le gemme. Eventuali residui carboniosi o di cera possono generare difetti.

Quando si rompe il refrattario dopo il colaggio, la presenza di una zona grigiastra nel refrattario intorno ai getti indica che la calcinazione è stata incompleta.

Oltre ad una temperatura sufficientemente alta, occorre mantenere la presenza di un eccesso di ossigeno. In un forno elettrico ben isolato, molto pieno di cilindri fin nella parte superiore, o in un forno a gas in cui fiamme riducenti entrano nella camera di lavoro, questa condizione potrebbe non essere soddisfatta.

Bassa conduttività termica del refrattario

Il refrattario è un isolante termico paragonabile con buoni mattoni isolanti. Per questo motivo, durante il riscaldamento la temperatura reale all'interno dei cilindri è in considerevole ritardo rispetto alla temperatura del forno. Per garantire uniformità della temperatura all'interno dei cilindri, alla temperatura massima e poi a quella di colaggio è necessario un mantenimento di almeno due ore dopo che il forno ha raggiunto la temperatura programmata. Il tempo necessario per rendere uniforme la temperatura dipende molto dalle dimensioni dei cilindri, dalla costruzione del forno, dal grado di riempimento del forno e dalla posizione del cilindro al suo interno. ***Non si deve riempire troppo il forno ed i cilindri dovrebbero essere collocati a sufficiente distanza dagli elementi riscaldanti e dalle porte, per evitare rispettivamente di surriscaldarli o di scaldarli troppo poco.***

Conclusioni

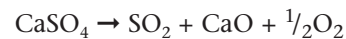
Nell'intervallo di temperatura fino a 400°C i cilindri devono essere riscaldati molto lentamente. Preferibilmente si dovrebbe prevedere una sosta tra 150 e 250°C. In linea di principio, il successivo riscaldamento fino alla temperatura massima può essere fatto alla massima velocità compatibile con il fatto che la temperatura all'interno dei cilindri possa seguire quella del forno.

Non si deve superare una temperatura massima di 730-750°C.

Per eliminare completamente i residui carboniosi si dovrebbe prevedere un mantenimento di 2 ore alla temperatura massima. Anche dopo il raffreddamento alla temperatura di colaggio, nella maggior parte dei casi prossima a 600°C, si dovrebbero prevedere 2 ore di mantenimento, per ottenere una temperatura uniforme.

3.5 COMPORAMENTO DEI REFRATTARI AL GESSO DURANTE IL COLAGGIO

Il gesso (solfato di calcio) è il componente più reattivo del refrattario. Come già detto, il solfato di calcio puro si decompone a circa 1200°C formando anidride solforosa, ossido di calcio ed ossigeno, cioè:



solfato di calcio → anidride solforosa (gas) + ossido di calcio + ossigeno

Nel refrattario, la presenza di silice abbassa considerevolmente la temperatura di decomposizione. Anche i residui carboniosi lasciati da una combustione incompleta dei residui di cera contribuiscono a favorire la decomposizione del gesso, abbassando ulteriormente la temperatura di decomposizione, fino al valore critico di circa 800°C. Cosa ancora peggiore, i metalli non nobili presenti nelle leghe per gioielleria ed i loro ossidi possono favorire la decomposizione del gesso. Questo effetto nocivo aumenta passando dal rame allo zinco ed al nichel. E' critica anche la presenza di palladio nella lega. Ovviamente l'entità dell'effetto dipende dalla concentrazione di questi elementi nella lega.

L'atmosfera di colaggio rappresenta un altro fattore molto critico: un'atmosfera riducente favorisce l'instabilità del gesso. Per questa ragione non si dovrebbe colare in un apparecchio chiuso riempito con una miscela di azoto e idrogeno (forming gas). In una apparecchiatura di colaggio aperta può essere vantaggioso usare una copertura con miscela azoto-idrogeno sul crogiolo e sul cilindro, ma senza usarne troppa, per non creare problemi.

Anche il vuoto agisce come un'atmosfera riducente, per cui lo si dovrebbe evitare. Nelle apparecchiature di colaggio sotto vuoto, al momento del colaggio, la pressione dovrebbe essere portata al valore della pressione atmosferica (o anche superiore) introducendo un gas neutro, come azoto (preferibile) o argon.

In seguito alla reazione di decomposizione si possono formare altri prodotti, oltre a gas. Specialmente in condizioni riducenti, si possono formare composti tra zolfo, argento e metalli non preziosi, che causano la presenza di inclusioni nei getti, di solito solfuri. Per esempio:



solfato di calcio + rame → solfuro di rame + ossido di calcio + ossido di rame

In questi casi la decomposizione del gesso può avvenire a temperature prossime alla normale temperatura di solidificazione delle leghe colate. Ne consegue la necessità di mantenere il cilindro ed il metallo fuso alla temperatura minima compatibile con un buon riempimento della forma. La temperatura e la trasmissione del calore giocano un ruolo importante. Quanto più alte sono la temperatura di colaggio e/o quella del cilindro, tanto maggiore è il rischio di

reazione del metallo fuso con il refrattario. Tuttavia la temperatura non è il solo fattore determinante. È anche importante il peso dei pezzi da colare, poiché la quantità di calore trasmessa localmente al refrattario dipende da questo e determina la temperatura raggiunta dalla superficie del refrattario in contatto. Per esempio, è possibile colare in modo soddisfacente nel refrattario normale oggetti in oro bianco al nichel con pareti sottili, mentre pezzi con grossa sezione possono causare gravi problemi.

L'instabilità del gesso può causare numerosi tipi di difetti. Il difetto più comune è la porosità sferoidale da gas alla superficie del getto o subito sotto (Caso 1). L'anidride solforosa generata durante la reazione non può sfuggire e resta nel metallo liquido, formando pori nei getti. Spesso i getti appena colati sembrano sani, ma durante la successiva lucidatura appaiono i pori. Talora la porosità prodotta o favorita dall'anidride solforosa presenta una tipica struttura dendritica, simile alla porosità da ritiro (Caso 2), per cui è difficile determinare la causa partendo solo dalla forma dei pori.

Un altro caso critico è rappresentato dalla formazione di solfuri. Le inclusioni di solfuri sono particelle grigio-bluastré e possono essere osservate solo su sezioni, con un microscopio a forte ingrandimento. In molti casi le inclusioni sono distribuite a caso nella struttura sotto forma di particelle sferoidali e fanno poco danno. Però talvolta i solfuri si accumulano sui bordi di grano ed in questo caso provocano grave infragilimento. Il pezzo può essere rotto con un piccolissimo sforzo.

Un altro effetto nocivo è osservato quando si rifonde materiale inquinato da inclusioni di solfuri come parte di una nuova carica, poiché si può formare porosità da gas. La rifusione di rottame o vecchia gioielleria, o l'aggiunta di questi materiali a lega fresca, può causare molti problemi, poiché sia i materiali contenenti solfuri che le leghe ossidate possono generare porosità da gas. Il caso peggiore è quando si rifonde rottame (per es. alimentatori) inquinato da residui di refrattario: è probabile la comparsa di inclusioni e porosità da gas.

Ecco alcune regole per evitare porosità da gas ed altri difetti risultanti dalla reazione con refrattario a legante gesso.

- Usare temperature di colaggio e del cilindro il più possibile basse. Ciò è particolarmente importante quando si colano oggetti pesanti e significa anche che non si devono mettere sullo stesso alberello oggetti pesanti e oggetti in filigrana.
- Non colare mai in atmosfera riducente (per es. azoto + idrogeno). Si deve preferire un'atmosfera neutra (per es. azoto).
- Per colare leghe ad alto punto di fusione o con aggiunte di elementi reattivi (per es. oro bianco al palladio o oro-titanio "990") è preferibile usare refrattario con legante fosfato. L'oro bianco al nichel si trova al limite per il colaggio con refrattario con legante gesso e si possono colare con successo solo pezzi leggeri o in filigrana.
- Essere estremamente prudenti nel rifondere vecchia gioielleria o rottame. Questi materiali devono essere liberati completamente da residui di refrattario, ossidi ed altre impurezze e non devono contenere inclusioni di solfuri.

ULTERIORI LETTURE

Sono relativamente pochi i buoni libri che trattano l'argomento della produzione di gioielleria dal punto di vista della tecnologia e dei concetti scientifici su cui si basa, piuttosto che dal punto di vista della realizzazione artistica. Molti di essi sono disponibili solo in inglese ed alcuni sono, purtroppo, fuori stampa.

Molte informazioni utili ed aggiornate sulla produzione di gioielleria in oro, sulla tecnologia dei materiali e sulle pratiche ottimali sono state pubblicate su *Gold Technology*, la rivista sulla tecnologia della gioielleria in oro pubblicata dal World Gold Council, con edizioni in parecchie lingue, e negli Atti del Simposio di Santa Fe sulla tecnologia della gioielleria, pubblicati da Met-Chem Research Inc. Altri utili libri e atti di congressi sono pubblicati dallo International Precious Metals Institute, USA, e occasionalmente appaiono articoli tecnici su alcune riviste commerciali, come *American Jewelry Manufacturer*, pubblicata dallo MJSA, USA.

I numeri arretrati di *Gold Technology* sono disponibili presso gli uffici locali del World Gold Council. Il World Gold Council diffonde anche un crescente numero di pubblicazioni sulla tecnologia della gioielleria, che integrano questo manuale e che il lettore troverà di grande interesse.

Parecchie di queste pubblicazioni sono disponibili, oltre che in inglese, anche tradotte in altre lingue (per informazioni rivolgetevi al vostro ufficio locale del World Gold Council).

Al momento della stampa di questo manuale sono disponibili:

1. **Technical Manual for Gold Jewellery:** guida pratica per la fabbricazione di gioielleria in oro, pubblicata nel 1997.
2. **Investment casting:** manuale di consigli tecnici per gli orafi, pubblicato nel 1995.
3. **The Assaying and Refining of Gold:** guida per il produttore di gioielleria in oro, pubblicata nel 1997.
4. **Finishing Handbook (Guida alla finitura):** guida per la comprensione dei principi tecnologici della finitura, pubblicata nel gennaio 1999. Sono disponibili le edizioni in inglese ed in italiano.

Si possono ottenere informazioni su queste pubblicazioni dagli uffici locali del World Gold Council in tutto il mondo, oppure direttamente da World Gold Council, Industrial Division, 45 Pall Mall, London SW1Y 5JG; tel.: 0044 20 7930 5171; fax: 0044 20 7839 6561; e-mail: chris.corti@wgclon.gold.org. Internet: <http://www.gold.org>.

Qui di seguito sono elencati alcuni articoli sugli argomenti trattati:

Difetti

1. "Esempi di difetti tipici nel colaggio di gioielleria", Dieter Ott, Atti del Simposio di Santa Fe, 1989, 297-310.
2. "Difetti nella gioielleria – una nuova versione di un problema antico", Dieter Ott, Atti del Simposio di Santa Fe, 1991, 171-197.
3. "Analisi di alcuni comuni difetti dei getti", Dieter Ott, *Gold Technology*, n° 13, luglio 1994, 2-15.
4. "Controllo dei difetti nei getti", Dieter Ott, *Gold Technology*, n° 17, ottobre 1995, 26-35.
5. "Rottura da tensiocorrosione nell'oro bianco", D.P. Agarwal, G. Raykhtsaum e J. DeRoner, Atti del Simposio di Santa Fe, 1990, 257-262.

-
6. "Rottura da tensiocorrosione in leghe per gioielleria lavorate", G. Normandeu, Atti del Simposio di Santa Fe, 1991, 323-352.
 7. "Macchiatura e corrosione di leghe d'argento e d'oro", L. Gal-Or, Atti del Simposio di Santa Fe, 1990, 19-36.
 8. "Panoramica sulla macchiatura in leghe d'oro per uso odontoiatrico e per gioielleria", Mark Grimwade, Atti del Simposio di Santa Fe, 1993, da pubblicare.
 9. "Tensioni residue: loro cause e loro minimizzazione" (sulle rotture da tensiocorrosione), Mark Grimwade, *Gold Technology*, n° 8, novembre 1992, 9-13.
 10. "Effetti dell'ambiente sulle leghe a base oro e loro resistenza all'opacizzazione ed alla corrosione", Mark Grimwade, *Gold Technology*, n° 9, maggio 1993, 13-17.
 11. "Ma ho sempre fatto così. La differenza sta nell'assistenza tecnica", Steward Grice, *Gold Technology* n° 25, aprile 1999, 4-10; v. anche Atti del Simposio di Santa Fe, 1998, 143-178.
 12. "Identificate la malattia prima di curarla. Colaggio di qualità: identificazione dei difetti", Eddie Bell, *Gold Technology* n° 31, primavera 2001, 2-9.
 13. "Non prendete scorciatoie", Albert M. Schaler, Atti del Simposio di Santa Fe, 1996, 187-196.
 14. "Effetto di piccole aggiunte e di impurezze sull'oro e sulle leghe d'oro per gioielleria", Dieter Ott, Atti del Simposio di Santa Fe, 1997, 173-196.
 15. "Reazione tra metallo e stampo per gli ori bianchi", G. Normandeu e R. Roeterink, Atti del Simposio di Santa Fe, 1997, 245-291.
 16. "Caratterizzazione dei difetti di colaggio e loro correzione", T. L. Donohue e H. F. Fry, Atti del Simposio di Santa Fe, 1999, 413-429.
 17. "Gli ori ad alta caratura non si macchiano?", Christopher W. Corti, Atti del Simposio di Santa Fe, 2000, 29-55.
 18. "Correlazioni tra le condizioni di colaggio e la porosità da gas", Dieter Ott, Atti del Simposio di Santa Fe, 2001, 353-374.
 19. "Cricche nei getti. Cosa si può fare?", Klaus Wiesner, Atti del Simposio di Santa Fe, 2001, 439-454.
 20. Vedere anche: "Fondamenti di metallurgia per gli orafi – perché è necessario avere qualche nozione di metallurgia su fusione, alligazione e colaggio", Mark Grimwade, *Gold Technology*, n° 2, giugno 1990, 2-4 e 5-10.

Colaggio a cera persa

21. "Colaggio a cera persa di gioielleria in oro", Theo Groenewald, *Gold Bulletin*, **13**(2), 1980, 80-81.
 22. "Colaggio a cera persa di gioielleria in oro", Dieter Ott e Christoph J. Raub, *Gold Bulletin*, **18**(2), 1985, 58-68.
 23. "Colaggio a cera persa di gioielleria in oro – porosità nei getti", Dieter Ott e Christoph J. Raub, *Gold Bulletin*, **18**(3), 1985, 98-108.
 24. "Colaggio a cera persa di gioielleria in oro – caratteristiche delle superfici", Dieter Ott e Christoph J. Raub, *Gold Bulletin*, **18**(4), 1985, 140-143.
 25. "Colaggio a cera persa di gioielleria in oro – cambiamenti di temperatura che avvengono nel metallo e nel refrattario", Dieter Ott e Christoph J. Raub, *Gold Bulletin*, **19**(1), 1986, 2-7.
 26. "Colaggio a cera persa di gioielleria in oro – fattori che influenzano lo riempimento dello stampo", Dieter Ott e Christoph J. Raub, *Gold Bulletin*, **19**(2), 1986, 34-39.
 27. "Il colaggio come sistema globale", Larry Diamond, Atti del Simposio di Santa Fe, 1989, 235-240.
-

-
28. "Colaggio con gradienti di temperatura", Larry Diamond, Atti del Simposio di Santa Fe, 1991, 225-239.
 29. "Getti – effetti della pressione del gas", Dieter Ott e Christoph J. Raub, *Gold Technology*, n° 7, luglio 1992, 10-17.
 30. "Getti – caratteristiche delle superfici", Dieter Ott e Christoph J. Raub, *Gold Technology*, n° 7, luglio 1992, 28-31.
 31. "Getti – porosità: cause e prevenzione", Dieter Ott, Christoph J. Raub e W.S. Rapson, *Gold Technology*, n° 7, luglio 1992, 18-27.
 32. "Porosità nei getti a cera persa", Dieter Ott, *Gold Technology*, n° 11, novembre 1993, 15-20.
 33. "Deceramento, calcinazione ed effetto del guscio refrattario sulla porosità dei getti", Eddie Bell, *Gold Technology*, n° 11, novembre 1993, 21-27.
 34. "Porosità da ritiro nei getti colati a cera persa: considerazioni sui fattori che influenzano la sua formazione", Dieter Ott, *Gold Technology*, n° 13, luglio 1994, 16-21.
 35. "Il caos nel colaggio: un modo di affrontare la porosità da ritiro", Dieter Ott, Atti del Simposio di Santa Fe, 1996, 383-406 e *Gold Bulletin*, 30(1), 1997, 13-19.
 36. "Effetto della temperatura del refrattario e del metallo fuso sulla qualità dei getti", Greg Normandeau, Atti del Simposio di Santa Fe, 1990, 209-256.
 37. "Polveri refrattarie e colaggio a cera persa", P. J. Horton, *Gold Technology*, n° 28, 12-17.
 38. "Progressi nella conoscenza dei refrattari e nella progettazione dei forni di calcinazione", G. M. Ingo e V. Faccenda, *Gold Technology*, n° 31, 22-28.
 39. "Effetti della qualità dell'acqua e della temperatura sulle polveri di refrattario per il colaggio a cera persa", R. Carter, *Gold Technology*, n° 32, 7-18.
 40. "Affinazione del grano e suo effetto su provini standard e su anelli colati", H. Lichtenberger, Atti del Simposio di Santa Fe, 1995, 177-192.
 41. "Effetto di vari additivi sulle prestazioni di una lega in oro giallo a 18 carati per colaggio a cera persa", Greg Normandeau, Atti del Simposio di Santa Fe, 1996, 83-107.
 42. "Caratterizzazione delle polveri refrattarie", Christopher J. Cart, Atti del Simposio di Santa Fe, 1997, 369-380.
 43. "Ottimizzazione del flusso del metallo – Un passo importante per colare con successo", Klaus Wiesner, Atti del Simposio di Santa Fe, 1999, 1-36.
 44. "Microsegregazione del silicio in leghe d'oro per gioielleria", John McCloskey e Al., Atti del Simposio di Santa Fe, 2000, 187-204.
 45. "Effetti del cambiamento del rapporto acqua/polvere sui refrattari per gioielleria", Ralph Carter, Atti del Simposio di Santa Fe, 2001, 31-47.

Lavorazione meccanica e trattamenti termici

46. "Lavorazione a freddo e ricottura delle leghe d'oro per gioielleria", Alex Langford, Atti del Simposio di Santa Fe, 1990, 349-374.
47. "Fondamenti di metallurgia per orafi – lavorazione e ricottura", Mark Grimwade, *Gold Technology*, n° 2, giugno 1990, 17-22.
48. "Aumento della resistenza meccanica della gioielleria a base oro", Mark Grimwade, *Gold Technology*, n° 14, novembre 1994, 10-17.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano per la collaborazione i molti produttori di gioielleria che hanno gentilmente fornito campioni di gioielleria difettosi da esaminare. Essi sono troppo numerosi per essere citati individualmente, ma, senza il loro aiuto e la loro disponibilità ad esporre i loro problemi, questo manuale non sarebbe stato possibile.

L'autore ringrazia in modo speciale il comitato tecnico del Simposio di Santa Fe ed il World Gold Council per il sostegno e l'incoraggiamento ad intraprendere lo studio sui difetti ed a pubblicare i risultati. Si ringraziano anche Eddie Bell e Valerio Faccenda per i loro contributi ed in particolare Christopher Corti per i suoi molto utili consigli e per aver revisionato il manoscritto. Infine l'autore desidera ringraziare i suoi colleghi al FEM, per il loro aiuto e per l'assistenza di laboratorio.