



# Studio ed analisi di leghe a 14 ct di colore rosso per microfusione

## 1. Introduzione

Nel presente lavoro si è ricercata una lega di colore vicino a quella di riferimento (oro rosso 14 ct) che presenti le migliori caratteristiche globali per l'applicazione nella microfusione.

E' opportuno riassumere le caratteristiche importanti nella microfusione che sono:

1. Riempimento
2. Porosità da gas e da ritiro
3. Dimensioni del grano cristallino
4. Resistenza all'ossidazione durante la microfusione
5. Temperatura di fusione della lega
6. Delta di temperatura
7. Durezza

Queste caratteristiche assumono il seguente grado di importanza in funzione delle considerazioni di ordine pratico e sostanziale che verranno fatte, il risultato finale sarà un giusto compromesso:

### 1. Porosità da gas e da ritiro

La porosità da gas deve essere completamente assente.

Quella da ritiro, non eliminabile completamente, deve essere contenuta e volutamente orientata.

Si intende con ciò fare in modo che i ritiri, dovuti ad una riduzione di volume in fase di solidificazione, siano allontanati dalla superficie dell'oggetto e portati all'interno dello stesso.

### 2. Resistenza all'ossidazione

Viene ottenuta principalmente con il Silicio ed assume un'importanza di valore elevato solo nel caso di fusione con pietre, in quanto è molto importante che gli articoli prodotti siano ben disossidati nei punti sottostanti le pietre.

### 3. Dimensione del grano cristallino

Deve essere il più piccolo possibile in modo compromissorio con i risultati ottenibili di cui ai pun-

ti 1 e 2 . Un grano fine garantisce una superficie brillante e lucida.

### 4. Temperatura di fusione della lega

Deve essere la più bassa possibile (in ogni caso <1000°C), e comunque compromissoria con il punto 6 (Riempimento) ed il punto 1 (Porosità) per ridurre al minimo la decomposizione del gesso.

### 5. Delta di Temperatura (T Liquidus – T Solidus) della lega.

Dovrebbe essere la minima possibile per ridurre al minimo gli effetti di cui al punto 1 ma deve essere compromissoria con il punto 2 ( Il Silicio aumenta il delta di temperatura)

### 6. Riempimento

Molto influenzato dalle temperature del metallo liquido e del gesso a parità di altre condizioni ma comunque compromissoria con i punti 1 , 2 e 4

### 7. Durezza

Nel 14 ct rosso riveste una limitata importanza in quanto si hanno valori di durezza sufficientemente elevati (>120HV)

## 2. Parte Sperimentale

Sono state prodotte 35 leghe a 14 ct di diversa composizione, 11 con componenti metallici Au, Ag; Cu, Zn; In, Ga, Ni, Sn, Re, Ir, Si di cui il solo Au al contenuto fisso di 585‰ e per i restanti:

Ag	40	al	80‰
Zn	0	al	25‰
In	0	al	10‰
Ga	0	al	10‰
Ni	0	al	8‰
Sn	0	al	3‰
Re	0	al	2‰
Ir	0	al	1,25‰
Si	0	al	2,1‰
Cu	balance		

Tutte le leghe sono state prodotte partendo da metalli puri certificati, eseguendo una prefusione con forno statico ad induzione in atmosfera protetta da fiamma riducente (gas propano) e versati su una lingottiera metallica calda (circa 300°C) in modo da ottenere un lingotto dello spessore di 8 mm. Il lingotto è stato laminato fino allo spessore di 1mm e tranciato in pezzi tali da poter essere rifusi nella fonditrice sottovuoto per la microfusione.

Per i campioni dove l'esame si è limitato all'osservazione dei fianchi dopo laminazione è stata effettuata una ulteriore fusione versando il metallo nella medesima staffa seguita da una laminazione del 60-75%.

Per tutti gli altri campioni esaminati in microfusione sono state applicate le seguenti condizioni:

- **Temperatura metallo:** 100°C sopra la temperatura del liquidus
- **Temperatura cilindro:** 550°C
- **Sovrapressione dopo colata:** 2,5 bar
- **Tempo attesa prima spegnimento in acqua:** 10 minuti
- **Massa fusa:** 185 grammi

Il modello utilizzato in microfusione (alberino) è formato da 3 sfere del diametro di 15,5 mm e con condotto di alimentazione del diametro 3,9 mm. Le sfere sono affiancate ed in posizione verticale rispetto all'alimentazione. Inoltre sono presenti 4 lastre da 16x8mm dello spessore di 2 mm.

Le sfere sono state utilizzate per l'esame dei difetti da ritiro e della struttura cristallina e sono state tagliate lungo l'asse ortogonale all'alimentazione (così da ottenere 2 semisfere) e denominate come sfera 1-2-3, le lastre invece, sono state utilizzate per l'esame del colore.

La forma dell'albero, le dimensioni e la disposizione delle sfere e delle relative alimentazioni sono state scelte per meglio evidenziare i difetti (nostro standard interno comparativo).

Di seguito è riportata una serie di tabelle con le composizioni esaminate a cui corrisponde una serie di tavole che riportano le foto relative a:

- Albero da microfusione
- Microstruttura cristallina dopo fusione
- Difettosità delle sfere nelle posizioni 1-2-3
- Conformazione della superficie e/o dei fianchi dopo laminazione

La logica seguita in questo lavoro è stata quella di produrre ed esaminare una prima serie di leghe con l'introduzione di vari componenti metallici in modo da poter avere dei raffronti e giungere a delle conclusioni preliminari ed orientative per poi procedere con una seconda serie più mirata per ottenere il risultato finale.

### 3. Esame preliminare

#### *Influenza di zinco, indio e gallio*

Nella Tabella 1 sono riportate le composizioni del campione di riferimento 1\_RIF585\_80AgCu dal quale si parte per ottenere la serie di leghe esaminate

**Tabella 1 - Composizioni %**

Campione n_tipo	Au	Ag	Zn	Cu	Ga	In
1_RIF585_80AgCu	585	80	-	335,0	-	-
2_AgZnCu	585	70	8	337,0	-	-
3_AgInCu	585	70	-	337,0	-	8
4_AgGaCu	585	70	-	337,0	8	-

Qui vengono esaminate le influenze degli elementi aggiunti alla lega di riferimento, stesse quantità di zinco, indio e gallio (che presentano con gli altri metalli costituenti la lega la formazione di diversi composti intermetallici e diverse fasi durante la solidificazione) sottraendone il contenuto di argento e con un conseguente maggior contenuto di rame.

Dall'esame di cui alla Tavola\_1 si rileva che:

- L'albero risulta ossidato in tutte (un po' meno nella 4)
- I difetti da ritiro sono proiettati più verso l'interno nella lega di riferimento e più verso la superficie negli altri
- Le difettosità sulla superficie sono presenti in modo più o meno evidente in tutte
- La dimensione del grano cristallino viene ridotta drasticamente già con lo zinco ed a seguire risulta sempre minore con indio e gallio

L'aspetto più rilevante accertato da questa serie di leghe è che Zn, In e Ga aggiunti in modo indipendente alla lega di base comportano una riduzione della dimensione del grano cristallino da fusione (il gallio comporta il migliore risultato)

### 4. Influenza del silicio

Nella tabella 2 sono esaminate leghe a diversi contenuti di silicio

**Tabella 2 - Composizioni %**

Campione n_tipo	Au	Ag	Zn	Cu	Ga	In	Si
5_AgZnCuSi100	585	70	8	336,9	-	-	0,100
6_AgZnCuSi200	585	70	8	336,8	-	-	0,200
7_AgZnCuSi300	585	70	8	336,7	-	-	0,300
8_AgZnCuSi400	585	70	8	336,6	-	-	0,400
9_AgZnCuInSi600	585	75	8	323,4	-	8	0,600
10_AgZnCuGaSi600	585	75	8	323,4	8	-	0,600
11_AgZnCuSi2100	585	65	14	333,9	-	-	2,100

Nelle prime quattro leghe (dalla 5 alla 8) aventi la stessa composizione viene esaminata l'influenza di aggiunte in quantità costanti e progressive di silicio (da 100 a 400ppm) per valutarne la capacità di disossidazione.

Nelle leghe 9 e 10 viene esaminata l'influenza del silicio a valori di 600ppm con l'aggiunta separatamente di indio e di gallio a parità di contenuto di zinco.

Nella lega 11 viene esaminata l'influenza del silicio con contenuto molto elevato (2100ppm) e con composizione della lega con minori contenuti relativi di argento e maggiori di zinco.

Dall'esame di cui alla Tavola\_2 (leghe 5-6-7-8) si rileva che:

- L'albero risulta progressivamente più disossidato partendo dalla 5 alla 8 ma con residui di ossidazione evidenti (non completamente disossidato)
- I difetti da ritiro sono proiettati verso l'interno in tutte le leghe
- Le difettosità sulla superficie sono minime in tutte le leghe
- La dimensione del grano cristallino è grande e comparabile con quello della lega di riferimento

L'aspetto più rilevante in questa serie di leghe è che i difetti da ritiro con conseguente minor difettosità superficiale sono all'interno della massa ma in contrapposizione la dimensione del grano cristallino è molto grande.

Dall'esame di cui alla Tavola\_3 (leghe 9-10-11) si rileva che:

- L'albero risulta completamente disossidato in tutte le leghe (maggiore nella 11 che ha il più alto contenuto di silicio)
- I difetti da ritiro sono proiettati verso l'interno solo nelle leghe 9 e 10 mentre nella 11 (maggior contenuto di silicio) questi sono riportati verso la superficie
- Le difettosità sulla superficie sono minime nelle leghe 9 e 10 mentre nella 11 sono evidenti
- La dimensione del grano cristallino è grande in tutte le leghe con la rilevazione di una conformazione lamellare verso l'interno della lega 11

L'aspetto più rilevante in questa serie di leghe è che i difetti da ritiro con conseguente minor difettosità superficiale sono all'interno della massa fino ad un contenuto di silicio di 600ppm.

### ***Finestra sulla funzione del silicio nelle leghe per la microfusione***

E' assodato che il silicio nella microfusione comporta un maggiore riempimento ed oggetti completamente disossidati.

Fino ad ora si è ritenuto che il silicio, da solo, come elemento metallico, e dalla reazione con O<sub>2</sub> dell'aria e/o della lega, formando SiO<sub>2</sub>, giustifichi

l'aspetto disossidato dell'albero di fusione ed i buoni risultati relativi al riempimento.

Da indagini tecnico-scientifiche preliminari svolte in ProGold è emerso che quanto sopra detto è vero solo in parte ed è in corso una ricerca per chiarire il reale ruolo svolto dal silicio nel Casting di leghe di oro e di argento, i cui risultati saranno presentati in uno dei prossimi Convegni del settore relativo alla tecnologia orafa.

Possiamo per ora anticipare che il silicio comporta la formazione, in fase liquida, di un composto (che si comporta come una pellicola) di elevata tensione superficiale che si porta all'esterno della massa fusa e che riesce ad ostacolare la vaporizzazione dello zinco (e di ogni altro metallo che abbia una temperatura di vaporizzazione inferiore a quella della lega fusa). Nel caso del casting riduce al minimo il contatto diretto dei metalli costituenti la lega con il gesso, pur non escludendo la sua reazione con il gesso e/o con i prodotti della sua decomposizione (ossigeno e zolfo).

Si presume che quindi sia ridotta al minimo sia la reazione dei gas prodotti dalla decomposizione del gesso con i metalli costituenti la lega e che la pellicola del composto, esente da ossidi e solfuri, faccia scorrere più facilmente il metallo fuso lungo il gesso favorendone il riempimento. Non escludendo considerazioni relative alla tensione interfacciale tra il "composto di silicio" ed il gesso.

A conferma di quanto sopra:

1. Riscaldando in forno a circa 650°C (in atmosfera non protetta e quindi ossidante) il piantone di un albero prodotto con una lega contenente silicio, si è rilevato che solo i punti del taglio risultano ossidati mentre il resto rimane inalterato da cui si deduce che solo la parte esterna della fusione è interessata alla formazione del composto, sia che questo si sia formato in fase liquida e/o durante la solidificazione e/o con la reazione con il gesso o una combinazione fra questi. Da tale osservazione ha tratto origine la ricerca.
2. Dall'esame mediante DTA (Differential Thermal Analysis) per la determinazione del punto di fusione e di solidificazione di leghe contenenti zinco con e senza il silicio (stessa composizione) si è rilevata una perdita di peso del campione solo in quelle senza silicio.

Si è quindi approfondita la ricerca determinando la composizione prima e dopo la prova DTA della lega (14ct con il 6,3% di zinco) senza silicio e si è rilevato che il contenuto di zinco è diminuito in quantità rilevante (maggiore del 90%) ed esattamente proporzionale al calo in peso (ossia lo zinco è quasi completamente vaporizzato).

Fra l'altro, dall'esame dei grafici del DTA, si era già rilevata un'anomalia di non corrispondenza fra il tracciato in riscaldamento dove sono rilevate le temperature di inizio fusione

(TSolidus) e di completa fusione (TLiquidus), con quelle in raffreddamento dove sono rilevate le temperature di inizio della solidificazione (Tliquidus) e di completa solidificazione (TSolidus).

Comparando i grafici si è rilevato che l'inizio della solidificazione (tracciato in raffreddamento) avveniva ad una temperatura più alta rispetto a quella di fine fusione (tracciato in riscaldamento) come se si fosse in presenza di due leghe diverse.

La lega con silicio presenta nel campione esaminato con DTA una perdita di peso dello zinco limitatissima (inferiore al 10%) (con contenuti di silicio nella lega a 14K di 300ppm e con zinco al 6,3%).

Dall'esame dei grafici del DTA si rileva una perfetta corrispondenza fra il tracciato in riscaldamento con quello in raffreddamento.

Sono state quindi eseguite ulteriori prove che hanno confermato quanto sopra.

### ***Influenza dell'affinatore del grano cristallino***

Nella tabella 3 sono comparate leghe di composizione diversa (ma riconducibili a quella di riferimento) per l'applicazione nelle lavorazioni plastiche, per una breve introduzione dell'uso dell'affinatore di grano cristallino.

**Tabella 3 - Composizioni %**

Campione n_tipo	Au	Ag	Zn	Cu	Ir
1_RIF585_80AgCu	585	80	-	335,0	-
34_Ir1245AgZnCu	585	74,7	4,1	334,9	1,245
35_Ir1200AgZnCu	585	45	25	343,8	1,200

Pur trattandosi di leghe usate per lavorazioni plastiche e senza entrare nel merito delle caratteristiche meccaniche viene con queste fatta una preliminare dimostrazione di come agisce l'affinatore del grano cristallino (in questo caso è stato usato iridio).

La lega 1 è quella di riferimento mentre la 34 e la 35 sono due leghe a cui è stato aggiunto zinco in quantità diversa a scapito dell'argento, tenendo in considerazione il colore risultante (vedi tabella 7).

E' stata inoltre correlata la conformazione morfologica della superficie dei fianchi delle lastre ottenute per laminazione (75% di riduzione) con le dimensioni del grano cristallino (ottenuto con ricotture condotte alle temperature di 650-700-750°C per 18 minuti) per evidenziare come questo metodo empirico ma pratico possa essere utilizzato per una preliminare valutazione del grado di affinamento della lega.

Dall'esame di cui alla Tavola\_4 si rileva che:

- La superficie dei fianchi meno rugosa è quella della lega 35 cui corrisponde la più piccola dimensione del grano cristallino
- Le leghe 34 e 35 con affinatore comportano un minor ingrossamento del grano con l'aumentare della temperatura di ricottura
- La dimensione del grano cristallino a parità di temperatura di ricottura risulta molto più piccola nelle leghe in cui è presente l'affinatore

Senza entrare nei dettagli (caratteristiche meccaniche, etc.) basta ricordare che con le leghe con affinatore possono essere effettuate lavorazioni a freddo molto spinte e possono essere supportate temperature più elevate nei trattamenti termici (ricottura, omogeneizzazione e, nelle catene, la saldatura) con una esente o minima manifestazione della buccia di arancia.

Quanto sopra è riferito a leghe per lavorazioni plastiche

### ***Affinatori del grano cristallino nella micro-fusione***

Senza entrare nel merito della funzione dei metalli affinatori del grano cristallino nelle leghe utilizzate nella microfusione (ben conosciuta e descritta in molti lavori) è evidente che il poter disporre di un grano cristallino di contenute, piccole e piccolissime dimensioni facilita l'ottenimento di prodotti di piccoli spessori (nell'ordine di qualche millimetro) e con un elevato grado di brillantezza da lucidatura.

La loro introduzione si rende necessaria per contrastare e contenere l'ingrossamento del grano cristallino quando viene utilizzato il silicio (da fusione).

Oltre all'iridio, di cui ormai è ben nota la capacità di affinazione, si è esaminato in modo preliminare l'utilizzo del renio.

### ***Renio come affinatore del grano cristallino nel casting***

Nella tabella 4 sono comparate leghe di composizione diversa ma riconducibili a quella di riferimento utilizzando il renio come affinatore del grano cristallino.

**Tabella 4 - Composizioni %**

Campione n_tipo	Au	Ag	Zn	Cu	Ga	In	Ni	Sn	Si	Re
12_7Re300AgZnCuIn	585	75	8	319,7	-	8	3,0	1,0	-	0,300
13_7Re700AgZnCuInSi200	585	75	8	313,4	-	8	7,0	2,3	0,200	0,700
14_7Re700AgZnCuInCuSi600	585	75	8	313,8	-	8	7,0	2,3	0,600	0,700
15_7Re700AgZnCuSi400	585	75	15	309,6	5	-	7,0	2,3	0,400	0,700
16_7Re700AgZnCuSi600	585	75	15	309,4	5	-	7,0	2,3	0,600	0,700
17_15Re750AgZnCuIn	585	75	8	319,0	-	8	3,0	1,25	-	0,750
18_15Re1000AgZnCuInSi150	585	75	8	317,2	-	8	4,0	1,67	0,150	1,000
19_15Re750AgCuSi150	585	75	-	326,8	-	8	3,0	1,25	0,150	0,750
20_15Re500AgZnCuInSi150	585	60	20	323,5	-	8	2,0	0,8	0,150	0,500
21_15Re750AgZnCuInSi150	585	60	20	321,8	-	8	3,0	1,25	0,150	0,750
22_15Re1000AgZnCuInSi150	585	60	20	320,2	-	8	4,0	1,67	0,150	1,000
23_15Re2000AgZnCuInSi150	585	60	20	313,5	-	8	8,0	3,33	0,150	2,000

La maggiore difficoltà di applicazione del renio

come affinatore è rappresentata dalla sua insolubilità sia in fase liquida che solida nei più comuni metalli utilizzati per le leghe di oreficeria (Ag,Cu,Zn) e quindi nella impossibilità di preparare una prelega che garantisca una sua completa distribuzione nella massa fusa (fra l'altro il renio è solubile in fase liquida per lo 0,1% nell'oro e questo è stato motivo di interesse, da approfondire).

Dopo un'analisi teorica dei vari diagrammi di stato binari si è individuato il modo per poter formare delle preleghe utilizzando il nichel, dove il renio è solubile sicuramente fino ad oltre il 20%, e lo stagno come depressore di temperatura di fusione.

Sono state preparate due preleghe di cui una con il 7% e l'altra con il 15% di renio con conseguenti contenuti di nichel e stagno (da cui la definizione 7Re e 15Re nella denominazione del tipo di lega). Fatta la premessa di cui sopra sono state preparate 12 leghe di diversa composizione e con diversi contenuti di renio per avere un quadro il più completo possibile per poter fare le dovute considerazioni di merito.

Per considerazioni pratiche relative alla capacità di affinazione si è anche utilizzato il metodo empirico dell'esame dei fianchi di laminazione (questo per ridurre i tempi di ricerca).

Dall'esame di cui alla Tavola\_5 (leghe 13-14-15-16) si rileva che:

- L'albero risulta completamente disossidato nella 14 e 16 (contenuti di Si di 600ppm)
- I difetti da ritiro sono proiettati verso l'interno in tutte le leghe (contenuti di Si da 200 a 600ppm)
- La dimensione del grano cristallino è piccola nella 14 (anomalia da investigare) e grande e comparabile con quello della lega di riferimento in tutti gli altri

L'aspetto più rilevante in questa serie di leghe è che i difetti da ritiro con conseguente minor difettosità superficiale sono all'interno della massa ma in contrapposizione con la dimensione del grano cristallino che è molto grande

Si rileva una inequivocabile corrispondenza fra la dimensione del grano cristallino e la rugosità del fianco di laminazione

Dall'esame di cui alla Tavola\_6 (leghe 12-17-18-19-20-21-22-23) si rileva che:

(comparate con le leghe 13-14-15-16 di cui sono riportati i fianchi di laminazione e la struttura metallografica)

- nella lega 12 (senza silicio) si ha un fianco di laminazione con una bassissima rugosità che porta a considerare che il renio può essere utilizzato in modo eccellente per l'affinazione di leghe per deformazione plastica
- nella lega 12 l'aggiunta di 600ppm di silicio

comporta un incremento drastico della rugosità del fianco di laminazione

- L'influenza del silicio (anche in piccole quantità) nel comportare un aumento drastico della dimensione del grano cristallino viene rilevata nelle leghe 17 (senza silicio) e 18 (150ppm di silicio)
- Maggiori contenuti di renio nella lega comportano un maggiore affinamento del grano cristallino (leghe 21,22 e 23)

Da quanto rilevato si rileva che il renio agisce in modo molto simile all'iridio nell'affinare il grano cristallino in microfusione ma si è riscontrata una notevole difficoltà, per ora e con le attuali conoscenze, nell'applicarlo ed introdurlo in modo sicuro nelle leghe di utilizzo industriale.

Oltre al renio si sta indagando anche il rutenio come possibile affinatore in microfusione, che da test preliminari presenta interessanti risvolti, sono pertanto in corso delle ricerche approfondite in merito.

## 5. Esame finale

Sulla base delle analisi preliminari di cui sopra ed in considerazione di quanto rilevato e riportato relativamente alla tabella\_7 "Coordinate colore CIELab" e alla Tabella\_8 "Temperature ed intervallo di fusione-solidificazione" si è deciso di effettuare il secondo ciclo di produzione di leghe con contenuti variabili di silicio, zinco, argento, gallio ed escludendovi l'indio (il quale, oltre ad abbassare in modo considerevole la Temperatura del solidus ed allargarne il Delta solidus-liquidus comporta la formazione nel range di temperatura in microfusione di ossidi gassosi quali In<sub>2</sub>O e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Si è inoltre deciso di utilizzare l'iridio come affinatore del grano cristallino.

Nella tabella\_5 viene esaminata l'influenza del gallio e del silicio con iridio e renio.

**Tabella 5 - Composizioni %**

Campione n_tipo	Au	Ag	Zn	Cu	Ga	Ni	Sn	Si	Ir	Re
24_Ir700AgZnCuSi400	585	75	15	323,9	-	-	-	0,400	0,700	-
25_Ir700AgZnCuGaSi200	585	75	15	319,1	5	-	-	0,200	0,700	-
26_Ir700AgZnCuGaSi600	585	75	15	319,1	5	-	-	0,600	0,700	-
27_Ir400Re600AgZnCu-GaSi200	585	75	15	310,8	5	0,6	2,00	0,200	0,400	0,600

In questa serie di leghe di stessa composizione di base per Au\_Ag\_Zn sono esaminate le influenze prodotte da diversi valori di gallio, di silicio e del contemporaneo utilizzo di iridio e renio come affinatori.

Dall'esame di cui alla Tavola\_7 si rileva che:

- L'albero risulta disossidato in tutte le leghe (un

po' meno nella 25 e 27 – con 200ppm di Si)

- I difetti da ritiro sono molto consistenti e proiettati verso la superficie in tutte le leghe (meno comunque nella 27)
- Il contemporaneo utilizzo di Ir e Re (lega 27) non comporta nessun miglioramento nell'affinazione del grano cristallino
- Le dimensioni del grano cristallino risultano piccole solo nella lega 25 (200ppm di Si)
- Il fianco di laminazione (lega 26) più rugoso corrisponde alla lega con la maggiore dimensione del grano cristallino.

Nella tabella\_6 viene esaminata l'influenza del gallio (costante) con vari contenuti di silicio e con contenuti variabili di argento e zinco (e conseguentemente di rame).

**Tabella 6 - Composizioni %**

Campione n_tipo	Au	Ag	Zn	Cu	Ga	Si	Ir
28_Ir700AgZnCuGaSi400	585	65	15	323,9	10	0,400	0,700
29_Ir700AgZnCuGaSi600	585	65	15	323,7	10	0,600	0,700
30_Ir700AgZnCuGaSi600	585	50	20	333,7	10	0,600	0,700
31_Ir700AgZnCuGaSi800	585	50	20	333,5	10	0,800	0,700
32_Ir700AgZnCuGaSi600	585	50	15	338,7	10	0,600	0,700
33_Ir700AgZnCuGaSi800	585	50	15	338,5	10	0,800	0,700

In questa serie di leghe conclusive per il risultato prospettato e finale sono esaminati, a parità di contenuto di iridio (700ppm) e di gallio (10%), i diversi contenuti di Ag e Zn (con conseguente compensazione per il Cu) e di silicio (da 400 a 800ppm).

Dall'esame di cui alle Tavole\_8\_9 si rileva che:

- L'albero risulta disossidato in tutte in modo soddisfacente
- I difetti da ritiro sono tutti concentrati verso l'interno ad eccezione della lega 31 (800ppm di Si con 2% di Zn – più alto valore di Si e di Zn rispetto a tutte)
- Il fianco di laminazione delle leghe può essere considerato corrispondente, in ordine di rugosità, alla dimensione del grano cristallino

## 6. Colore - Esame cromatico

Una parte delle leghe esaminate è stata sottoposta ad un esame cromatico per una valutazione dell'influenza delle composizioni sul colore, i cui risultati sono riportati nella tabella 7.

**Tabella 7- Coordinate colore CIELab**

Campione n_tipo	Au	Ag	Zn	Cu	Ga	In	L*	a*	b*
1_RIF585_80AgCu	585	80	-	335,0	-	-	85,6	7,5	17,8
2_AgZnCu	585	70	8	337,0	-	-	85,8	6,9	17,8
3_AgInCu	585	70	-	337,0	-	8	85,5	7,2	17,6
4_AgGaCu	585	70	-	337,0	8	-	85,6	6,8	17,7
5_AgZnCuSi100	585	70	8	336,9	-	-	85,8	7,0	17,4
8_AgZnCuSi400	585	70	8	336,6	-	-	85,8	6,9	17,9
9_AgZnCuInSi600	585	75	8	323,4	-	8	84,9	5,9	18,7
10_AgZnCuGaSi600	585	75	8	323,4	8	-	85,3	5,8	18,1
11_AgZnCuSi2100	585	65	14	333,9	-	-	86,0	5,7	17,9
28_Ir700AgZnCuGaSi400	585	65	15	333,9	10	-	85,8	5,0	19,1
29_Ir700AgZnCuGaSi600	585	65	15	323,7	10	-	85,9	4,9	19,0
30_Ir700AgZnCuGaSi600	585	50	20	333,7	10	-	85,3	5,5	18,9
31_Ir700AgZnCuGaSi800	585	50	20	333,5	10	-	85,0	5,6	18,2
32_Ir700AgZnCuGaSi600	585	50	15	338,7	10	-	85,0	5,8	18,6
33_Ir700AgZnCuGaSi800	585	50	15	338,5	10	-	85,0	5,9	17,9
34_Ir1245AgZnCu	585	74,7	4,1	334,9	-	-	85,1	7,3	18,2
35_Ir1200AgZnCu	585	45	25	343,8	-	-	86,4	6,0	17,8

## 7. Osservazioni

CIELab è uno spazio colore che rappresenta tutti i colori che l'occhio umano può vedere. Si tratta di un sistema matematico che usa 3 variabili, L\* a\* e b\*. La variabile L\* rappresenta la luminosità (quando L\* è 0 rappresenta il nero, quando L\* vale 100 rappresenta il bianco). La variabile a\* rappresenta la componente di colore che va dal rosso al verde (completamente rosso quando a\*=100, completamente verde quando a\*=-100). La variabile b\* rappresenta la componente di colore che va dal giallo al blu (b\*=100 rappresenta il giallo, b\*=-100 il blu).

Nelle leghe 2, 3 e 4, dove sono comparabili Zn, In e Ga a parità di contenuto di Au, Ag e Cu si rileva che fra questi il Gallio produce lo spostamento cromatico relativamente maggiore verso il giallo e che se comparati con la lega di riferimento di base (1) si possono ricavare i valori di riferimento con l'argento:

1. Zn/Ag = 0,40
2. In/Ag = 0,50
3. Ga/Ag = 0,38

Dove si rileva che 0,40g di Zn, 0,5g di In e 0,38g di Ga producono lo stesso effetto cromatico di spostamento verso il giallo di 1 g di Ag.

Per la lega in esame questi coefficienti sperimentali possono essere utilizzati in modo pratico per ottenere il calcolo del colore in funzione delle loro composizioni con uno scarto di errore accettabile rispetto ai valori strumentali. Il Silicio, pur rilevando una tendenza di spostamento verso il giallo, non comporta una modificazione sostanziale dei valori cromatici come si rileva dalle leghe 2, 5, 8 e 9 l'influenza cromatica negativa (più verso il giallo) è dovuta principalmente al maggior contenuto

di zinco ed al minor contenuto di rame. La contemporanea aggiunta di stesse quantità di In e Ga allo Zn a parità di Ag e con minor contenuto di Cu come nelle leghe 9 e 10 comporta una drastica influenza cromatica negativa (più verso il giallo) rispetto alle leghe comparabili 2, 3 e 4 con una modesta influenza del Silicio

L'influenza del Silicio è inoltre stata valutata nelle coppie di leghe 28-29 e 30-31 e 32-33 dove è presente in diverse concentrazioni (400-600-800ppm) senza rilevare influenze significative.

Le differenze cromatiche sono dovute ai diversi contenuti di Ag e Zn.

Le leghe 34 e 35 sono usate nelle lavorazioni plastiche (senza Silicio).

Da un punto di vista pratico quando le differenze strumentali riferite al valore "a\*" sono inferiori a 2 vengono normalmente accettate come colore comparabile.

## 8. Temperature ed intervallo di fusione-solidificazione

Una parte delle leghe esaminate è stata sottoposta all'analisi con DTA per la determinazione delle temperature di fusione e solidificazione in modo da avere ulteriori dati di valutazione.

La Tabella 8 riporta i dati per le leghe esaminate.

**Tabella 8 – Temperature e intervallo di fusione-solidificazione**

Campione n_tipo	Au	Ag	Zn	Cu	Ga	In	Solidus [°C]	Liquidus [°C]	ΔT [°C]
1_RIF585_80AgCu	585	80	-	335,0	-	-	863	901	38
2_AgZnCu	585	70	8	337,0	-	-	868	903	35
3_AgInCu	585	70	-	337,0	-	8	839	900	61
4_AgGaCu	585	70	-	337,0	8	-	855	894	39
11_AgZnCuSi2100	585	65	14	333,9	-	-	818	892	74
32_Ir700AgZnCuGaSi600	585	50	15	338,7	10	-	848	898	50
34_Ir1245AgZnCu	585	74,7	4,1	334,9	-	-	866	903	37
35_Ir1200AgZnCu	585	45	25	343,8	-	-	873	911	38

### Leghe senza silicio

Nelle leghe 2, 3 e 4 dove sono comparabili lo Zn, In e Ga a parità di contenuto di Au, Ag e Cu si rileva che la temperatura del liquidus varia di poco e comunque tra questi il Gallio la riduce maggiormente.

Nel solidus fra questi l'Indio produce la maggiore e più consistente riduzione di temperatura, seguito dal Gallio (ed in parte è per questo motivo che l'Indio ed a seguire il Gallio sono efficacemente utilizzati nelle leghe di saldatura).

Il maggior Delta di temperatura (L-S) è di 61°C per la lega 3 con l'8% di Indio.

La lega 34 è in parte comparabile con la 2 ed ha gli stessi valori di temperatura, mentre la 35, con più alto contenuto di Zn ma anche di Cu, ha Tem-

peratura di solidus e Temperatura di liquidus più alto ma con lo stesso Delta di temperatura (L-S) di 37-38°C.

### Leghe con Silicio

Le leghe con Silicio comportano un sostanziale abbassamento della temperatura del Solidus. La lega 11 con 2100 ppm di Si ha un Delta di temperatura (L-S) di 74°C ed è in parte comparabile, per quanto riguarda la composizione, con la 2.

La lega 32 con 600ppm di Si non è comparabile con la composizione delle altre leghe ma si presume che l'effetto deprimente del silicio nel solidus sia in parte compensato da quello del gallio nel liquidus mantenendo un accettabile delta di temperatura (50°C).

## 9. Conclusioni

Il lavoro svolto è molto pratico e sostanziale nel senso che sono prodotte poche ipotesi e molti risultati pratici.

E' anche pur vero che nel lavoro sono fatte, a margine, delle considerazioni di peso, in particolare e relativamente al reale ruolo svolto dal silicio nella sua applicazione nella microfusione.

In base alle aggiunte di metalli alla lega base di riferimento si è rilevato che :

- Lo zinco comporta un miglioramento generale sostanziale con valori dal 10 al 20%, in particolare se relazionato al contenuto di silicio (minimo 200ppm)
- L'indio è stato considerato non applicabile per tali leghe in questa preliminare analisi in quanto non ha comportato condizioni di accettabilità sia per la sua predisposizione a formare dei gas dagli ossidi e soprattutto per la sua capacità, anche a limitate concentrazioni, nell'abbassare la temperatura del solidus ed allargare il Delta di temperatura
- Il gallio ha comportato eccezionali (fra l'altro già notate in altre applicazioni e per altre caratteristiche) capacità di interferire positivamente nella disposizione dei difetti da ritiro (congiuntamente con il silicio) verso l'interno della massa fusa e nella specifica applicazione con contenuti del 10% (con contenuti di silicio minime di 200ppm)
- Il silicio comporta ottimi risultati se contenuto in valori di concentrazione fra i 200 e 600ppm e con la contemporanea presenza di zinco per contenuti fra il 10 ed il 20% e/o di gallio con contenuti fra il 10 ed il 15% (da investigare ulteriormente) e di iridio per valori non superiori a 700ppm
- L'utilizzo del renio come affinatore del grano cristallino è stato per ora accantonato per diversi motivi: per la difficoltà pratica nella

sua introduzione in lega, per la difficoltà di preparazione della prelega, ma anche per la presenza di nichel in leghe gialle (che va dichiarato per valori di contenuti superiori allo 0,05%)

- L'Iridio deve essere contenuto in valori inferiori agli 700ppm contemporaneamente alla presenza di 600ppm di silicio. Questa è una condizione limite oltre la quale si possono verificare in certe condizioni operative (in particolare, ma non solo, per più alte temperature del metallo e del gesso), la formazione di siliciuri di iridio (puntini sferici duri di basso peso specifico), che si portano all'esterno della massa solidificata e che comportano dei difetti difficilmente eliminabili.

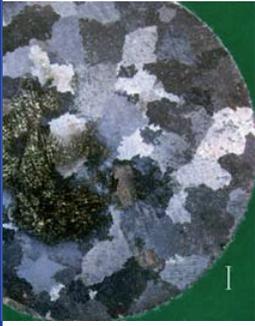
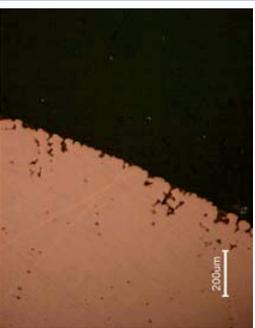
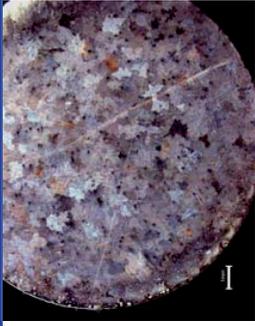
Fra tutte le leghe esaminate quelle che hanno soddisfatto tutte le condizioni di cui sopra sono la 28, 30 e 32 e fra queste la 32 soddisfa pienamente anche le condizioni di colore.

In allegato-appendice sono riportate le Tavole 1-9 alle quali si fa riferimento per le osservazioni di merito nelle varie tabelle

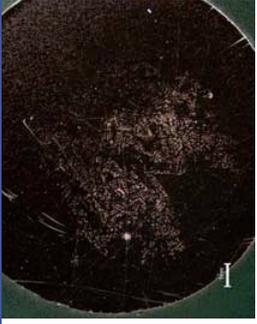
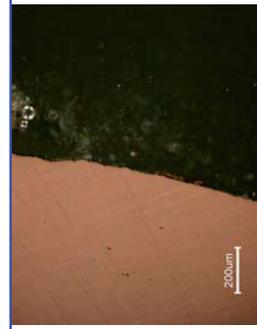
## 10. Bibliografia

- Max Hansen & Kurt Anderko – Constitution of binary alloys – second edition.
- Brevetto ProGold n° V2004A102 DEL 30/04/2004, “Lega di colore rosso per prodotti di materiale prezioso ridotta difettosità”

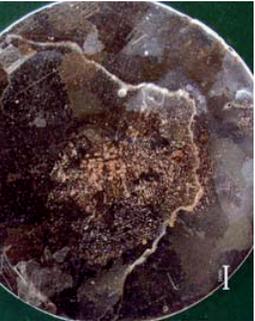
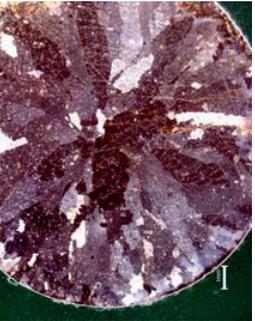
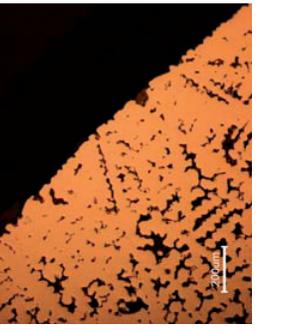
**TABLE \_ 1**

Lega_n_tipo	Microstruttura	Sfera-1	Sfera-2	Sfera-3	Superficie
1_RIF585_80AgCu					
2_AgZnCu					
3_AgInCu					
4_AgGaCu					

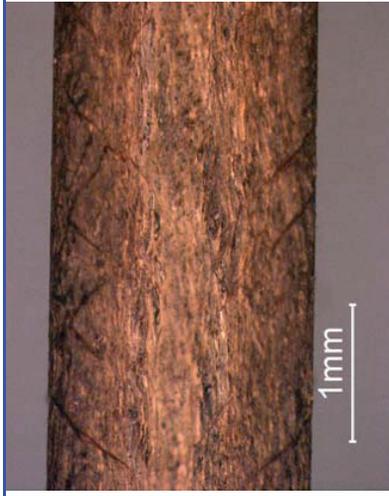
**TABELLA \_ 2**

Lega_n_tipo	Microstruttura	Sfera-1	Sfera-2	Sfera-3	Superficie
 5_AgZnCuSi100					
 6_AgZnCuSi200					
 7_AgZnCuSi300					
 8_AgZnCuSi400					

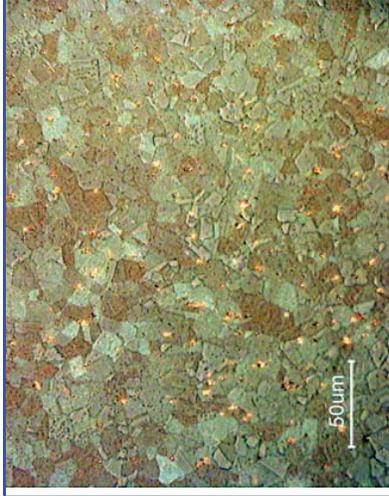
### TABELLA \_ 3

Lega_n_tipo	Microstruttura	Sfera-1	Sfera-2	Sfera-3	Superficie
 9_AgZnCuInSi600					
 10_AgZnCuGaSi600					
 11_AgZnCuSi2100					

TABELLA\_4



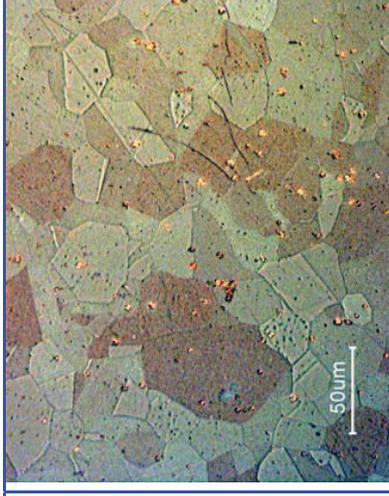
1\_RIF585\_80AgCu - 75% Cold Reduction



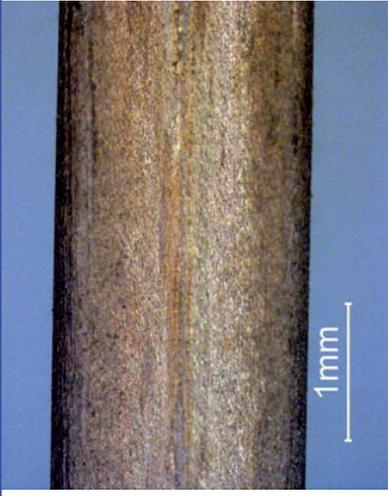
650°C\_18m



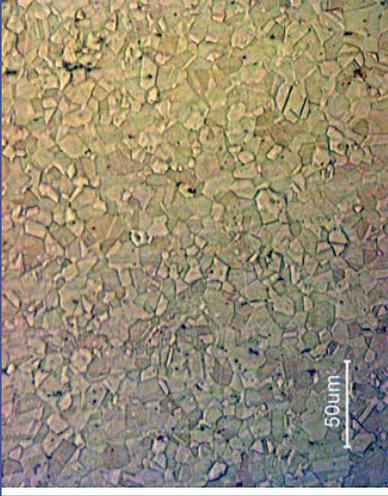
700°C\_18m



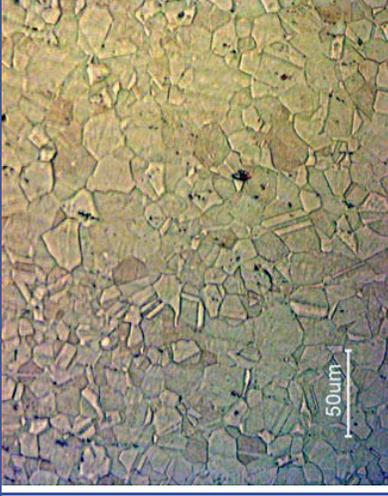
750°C\_18m



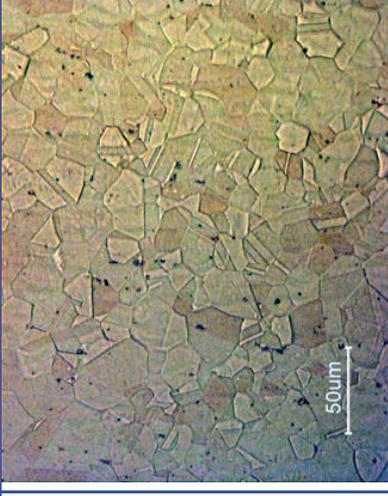
34\_Ir1245AgZnCu - 75% Cold Reduction



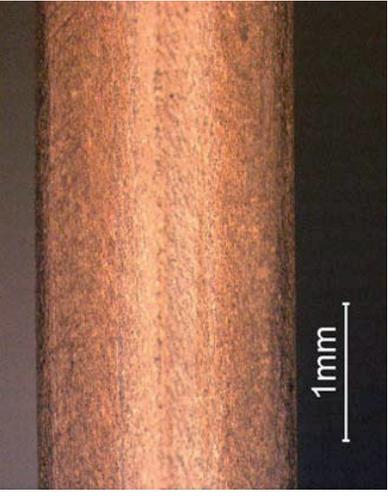
650°C\_18m



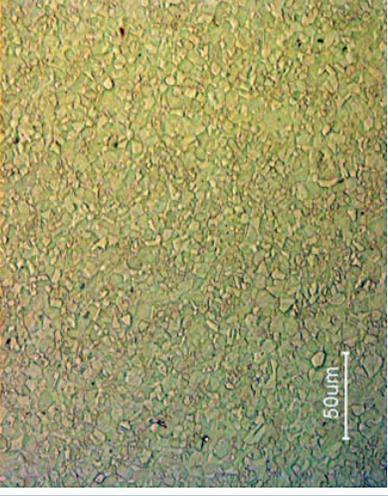
700°C\_18m



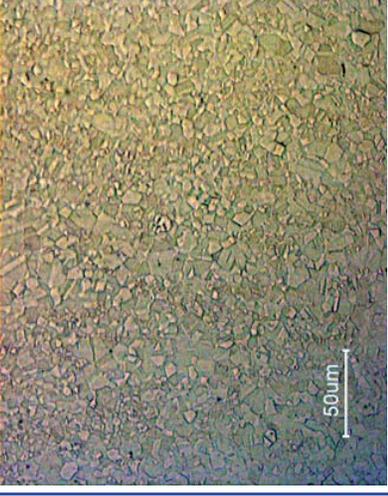
750°C\_18m



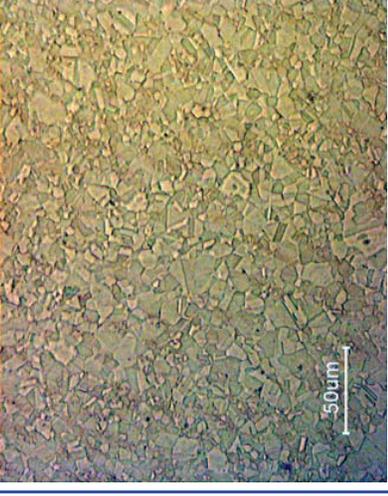
35\_Ir1200AgZnCu - 75% Cold Reduction



650°C\_18m

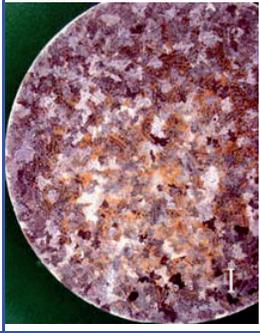
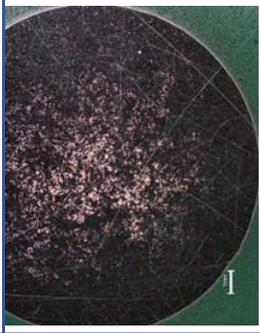
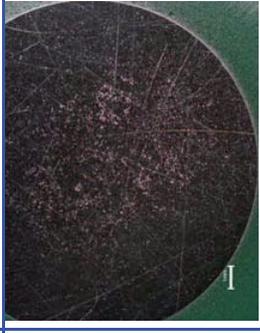
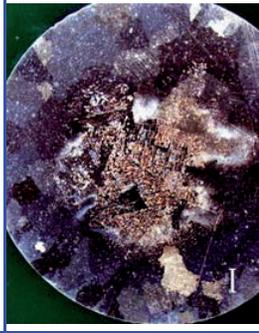
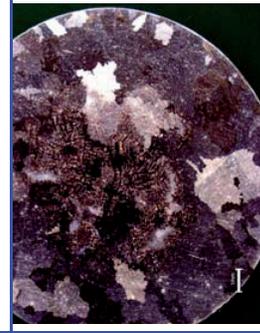


700°C\_18m

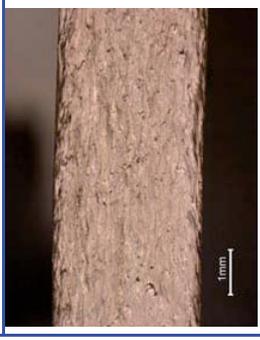
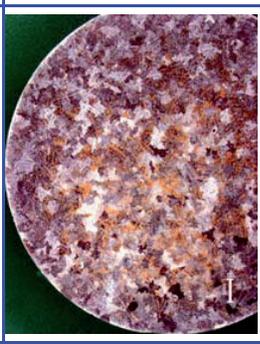
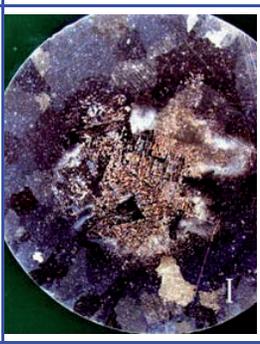


750°C\_18m

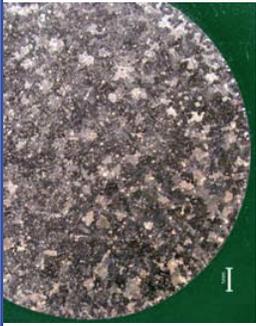
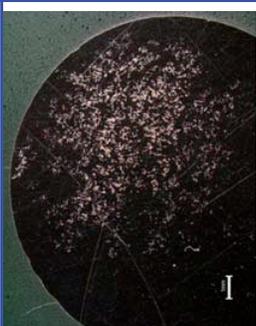
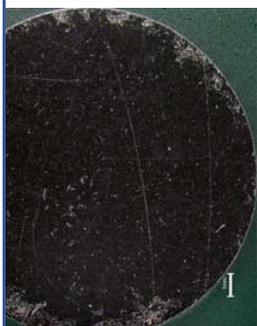
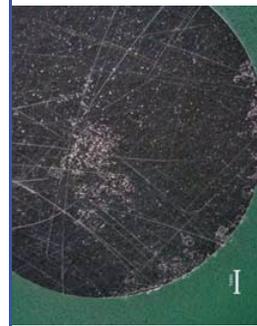
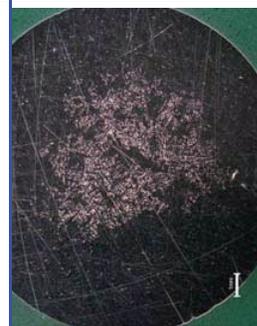
**TABELLA \_ 5**

Lega_n_tipo 13_7Re700AgZnCuSi200	Microstruttura	Sfera-1	Sfera-2	Sfera-3	Fianco lamina
14_7Re700AgZnCuSi600					
15_7Re700AgZnCuSi400					
16_7Re700AgZnCuSi600					

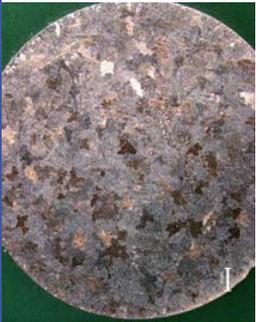
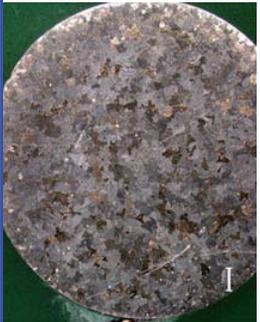
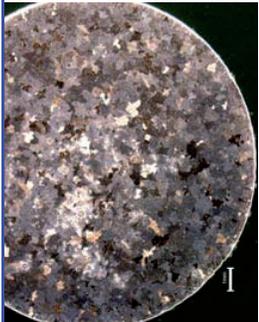
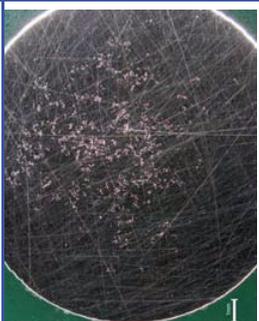
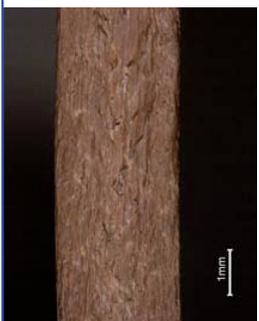
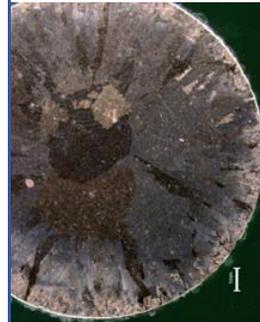
**TABELLA \_ 6**

Lega_n_tipo-fianco-lamina	Microstruttura	Lega_n_tipo-fianco-lamina	Lega_n_tipo-fianco-lamina	Lega_n_tipo-fianco-lamina
 <p>13_7Re700AgZnCuSi200</p>		 <p>12_7Re300AgZnCuIn</p>	 <p>12_7Re300AgZnCuInSi600</p>	
 <p>14_7Re700AgZnCuSi600</p>		 <p>17_15Re750AgZnCuIn</p>	 <p>18_15Re1000AgZnCuInSi150</p>	
 <p>15_7Re700AgZnCuSi400</p>		 <p>19_15Re750AgCuSi150</p>	 <p>20_15Re500AgZnCuInSi150</p>	
 <p>16_7Re700AgZnCuSi600</p>		 <p>21_15Re750AgZnCuInSi150</p>	 <p>22_15Re1000AgZnCuInSi150</p>	 <p>23_15Re2000AgZnCuInSi150</p>

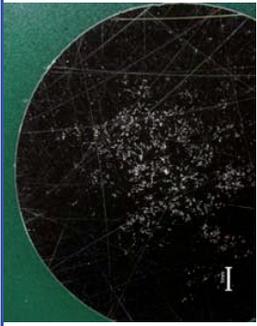
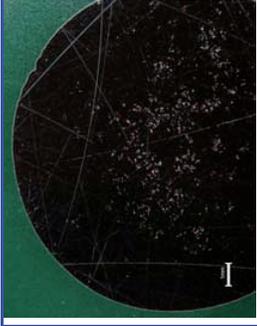
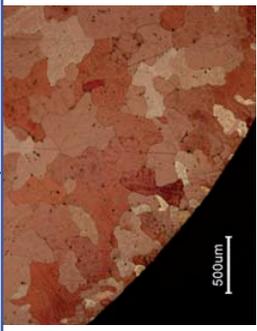
**TABELLA \_ 7**

Legatura	Microstruttura	Sfera-1	Sfera-2	Sfera-3	Fianco lamina
24_Ir700AgZnCuSi400					
25_Ir700AgZnCuGaSi200					
26_Ir700AgZnCuGaSi600					
27_Ir4Re6AgZnCuGaSi200					

# TABELLA \_ 8

Legatura	Microstruttura	Sfera-1	Sfera-2	Sfera-3	Fianco lamina
28_Ir700AgZnCuGaSi400					
29_Ir700AgZnCuGaSi600					
30_Ir700AgZnCuGaSi600					
31_Ir700AgZnCuGaSi800					

# TABELLA \_ 9

Lega_n_tipo	Microstruttura	Sfera-1	Sfera-2	Sfera-3	Superficie
32_Ir700AgZnCuGaSi600					
33_Ir700AgZnCuGaSi800	