



Il ruolo del Silicio nella microfusione, studio sulla reattività di vari metalli con il refrattario

1. Riassunto

E' risaputo che nel colaggio a cera persa il silicio permette di ottenere un maggiore riempimento ed oggetti completamente disossidati.

Fino ad ora si è ritenuto che il silicio, da solo come elemento oppure come SiO_2 , giustifichi l'aspetto disossidato dell'albero di fusione ed i buoni risultati relativi al riempimento.

Analisi preliminari hanno suggerito che esso causa la formazione, in fase liquida, di un composto che si comporta come una pellicola con elevata tensione superficiale. Questo composto si porta all'esterno della massa fusa ostacolando l'evaporazione dello zinco e di ogni altro metallo che abbia una temperatura di evaporazione inferiore a quella del bagno fuso. Nel caso del casting riduce al minimo il contatto diretto dei metalli costituenti la lega con il refrattario, ma non si esclude la sua reazione con il solfato di calcio e/o con i prodotti della sua decomposizione (ossigeno e anidride solforosa).

Si presume che sia ridotta al minimo la reazione dei gas prodotti dalla decomposizione del solfato di calcio con i metalli costituenti la lega e che la pellicola del composto, esente da ossidi e solfuri, favorisca lo scorrimento del metallo fuso lungo il refrattario massimizzando il riempimento.

2. Introduzione

Lo scopo del lavoro è determinare l'effetto del silicio nel colaggio a cera persa di leghe di oro. Sono state prese in esame delle leghe per oro giallo a 14 Ct.

Per esperienza acquisita si è a conoscenza inoltre che l'effetto disossidante dato dal Si risulta più efficace in presenza di Zn, pertanto è stata studiata anche l'interazione tra Zn e Si.

Svariati studi in merito hanno evidenziato come aggiunte, anche minime, di silicio possano garantire una superficie estremamente pulita e brillan-

te, così come un miglioramento delle capacità di riempimento degli stampi. Molti lavori in letteratura hanno evidenziato il quantitativo massimo di Si entro cui rimanere per avere buoni risultati. Il limite massimo è fissato dal fatto che l'aggiunta di questo elemento porta con sé anche degli inconvenienti, come l'infragilimento dei getti e l'ingrossamento del grano. Per quanto riguarda l'ingrossamento del grano, è stato constatato che il silicio, oltre a provocare un aumento delle dimensioni di per sé, tende ad inibire l'azione della maggior parte degli affinatori.

In conclusione, in letteratura è riportato che i benefici dell'aggiunta di silicio nelle leghe d'oro giallo sono visibili sin da concentrazioni minime. Quindi buona parte degli studi sull'argomento è stata rivolta ai limiti massimi accettabili prima di avere un acuirsi degli effetti negativi. In particolare, per quanto riguarda una lega d'oro giallo a 14 Ct, il limite massimo è fissato a 2500 ppm, dato che oltre questo valore il materiale perde completamente la propria duttilità, anche se per avere buone caratteristiche è meglio non superare 900 ppm. Nessun lavoro però descrive con precisione quale sia il meccanismo di protezione dall'ossidazione fornito dal Si. Allo stato attuale delle conoscenze, si aggiunge Si alle leghe di oro per ridurne la sensibilità all'ossigeno e aumentarne la fluidità. Il Si è parzialmente solubile allo stato solido solo nel Cu, mentre risulta insolubile nell'Au e nell'Ag. Il Si reagisce con l'ossigeno molto più facilmente dello Zn e del Cu. Si suppone che esso protegga il metallo fuso combinandosi con tutto l'ossigeno disponibile e trasformandosi in silice (SiO_2), la quale forma un sottile strato invisibile sulla superficie dei getti.

Per quanto riguarda lo zinco, probabilmente il suo ruolo non è stato completamente sviscerato. Sono note le sue capacità di migliorare la bagnabilità del fuso e di aumentare la capacità di riempimento dello stampo. E' stata anche dimostrata una capacità disossidante da parte dello zinco, soprattutto nel caso di colate effettuate in aria. E'

inoltre stato indicato come limite massimo di concentrazione il 2% in peso, visto che oltre questa soglia lo zinco tende a formare fasi intermetalliche con tutti i componenti della lega. I meccanismi di azione dello zinco non sono ancora del tutto chiari, così come non è stata valutata appieno l'interazione dei due elementi in esame, che è appunto l'ambizioso traguardo di questo lavoro.

Nel considerare il ruolo del Si in microfusione, risulta importante tener presente anche il comportamento del refrattario a contatto con il metallo caldo. Vari studi sono stati effettuati al riguardo ed hanno evidenziato principalmente una decomposizione del solfato di calcio, che avviene a 1200°C secondo la reazione $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2$. Tale reazione risulta catalizzata dalla presenza di silice, che abbassa la temperatura a cui avviene.

3. Preparazione campioni

Sono stati colati 16 cilindri con 16 differenti composizioni. Nei primi 8 cilindri è stato mantenuto costante il valore dell'oro (585‰) e dell'argento (40‰). Si è variato il contenuto di Zn, inserendone 0, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 ‰ e bilanciando la variazione con il rame. Nei secondi 8 cilindri è stata mantenuta la stessa composizione delle prime 8 leghe, con l'aggiunta di 500 ppm di silicio per ogni cilindro, togliendo la corrispondente quantità di rame. Le composizioni sono riportate in tabella 1. Il refrattario impiegato per le indagini è costituito da una miscela di solfato di calcio semiidrato ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), che costituisce il legante (25-30%), e da silice cristallina (70-75%), che rappresenta il refrattario vero e proprio, sotto forma di quarzo e cristobalite- α . Inoltre sono dichiarati (dal produttore) dei prodotti chimici di controllo in quantità inferiori al 5%. Il nome commerciale del prodotto utilizzato è Ultra-vest della Ransom&Randolph.

Tabella 1 – Composizione delle leghe, ‰ in peso

Campione	Au	Ag	Cu	Zn	Si
543	585	40	375	0	0
544	585	40	365	10	0
545	585	40	355	20	0
546	585	40	345	30	0
547	585	40	335	40	0
548	585	40	315	60	0
549	585	40	295	80	0
550	585	40	275	100	0
628	585	40	374,5	0	0,5
629	585	40	364,5	10	0,5
630	585	40	354,5	20	0,5
631	585	40	344,5	30	0,5
632	585	40	334,5	40	0,5
633	585	40	314,5	60	0,5
634	585	40	294,5	80	0,5
635	585	40	279,5	100	0,5

Per avere maggiore omogeneità della lega, è stata eseguita una prefusione in un forno ad induzione, colando tutti i campioni da 1020°C. La conseguente fusione in una fonditrice ad atmosfera controllata è stata effettuata ad una temperatura diversa per ogni lega, scelta aggiungendo 100°C alla temperatura di liquidus determinata tramite DTA (analisi termica differenziale). Tutti i cilindri sono stati spenti in acqua dopo una permanenza di 10 minuti a temperatura ambiente.

La forma dei getti è stata scelta in funzione dello studio da eseguire. In particolare si è pensato di utilizzare 3 sfere di 3 diverse dimensioni.

Si è scelta la forma sferica per favorire una eventuale reazione tra metallo e refrattario. Infatti, a parità di volume, la sfera presenta una superficie di scambio inferiore rispetto a qualsiasi altra forma; sono state scelte tre sfere di diverse dimensioni, per verificare l'influenza della massa calda sul processo. In tal modo è possibile valutare se una variazione della massa e di conseguenza del calore scambiato possa influenzare la qualità superficiale (favorire eventuali reazioni tra il metallo ed il refrattario). Le 3 sfere utilizzate hanno il seguente diametro: 15,4, 12,6 e 10,2 mm. Sono stati utilizzati alimentatori con diametro rispettivamente di 5, 4, 3 mm (figura 1).

Anche la pressione applicata dopo colaggio gioca un ruolo fondamentale, in quanto con pressioni maggiori si favoriscono eventuali reazioni tra metallo e refrattario. Si è deciso di utilizzare una pressione uguale per tutti i campioni, pari a 2 kg/cm², che a nostro giudizio corrisponde ad un ottimo compromesso tra qualità della superficie del getto e capacità di riempimento.

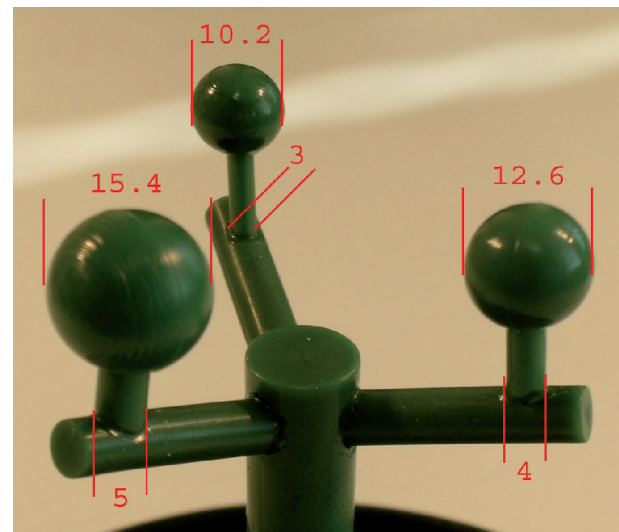
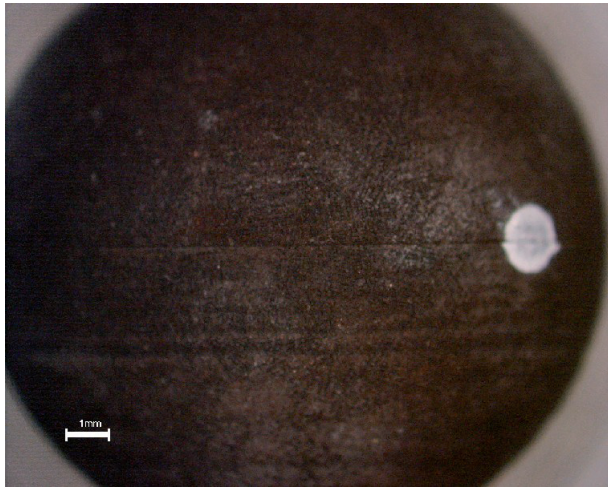


Figura 1 – Foto albero utilizzato

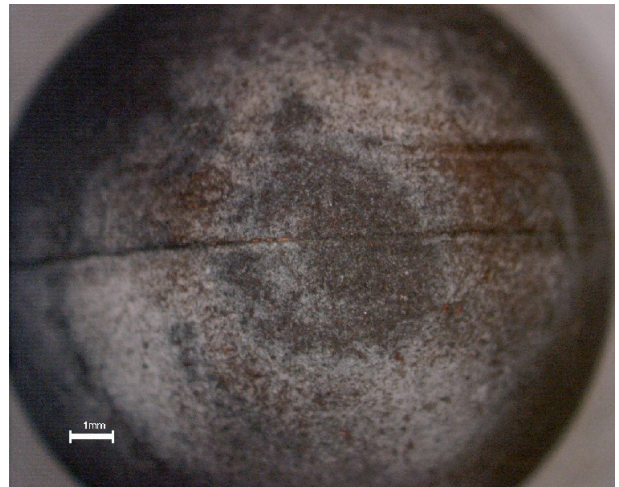
4. Parte Sperimentale

Sono stati esaminati per primi i campioni senza silicio (campioni 543-550). Una volta ottenuti gli alberi come sopra detto, li si è puliti dal refrattario sotto un getto d'acqua in pressione. Da ogni

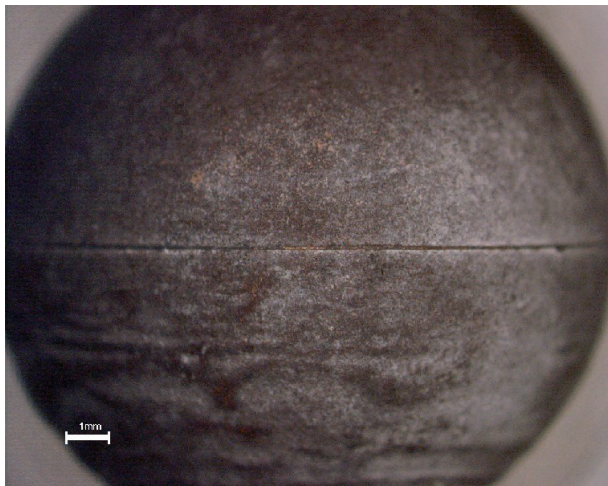
albero sono state quindi prelevate le tre sfere oggetto dell'indagine. Sono state effettuate delle fotografie tramite microscopio stereoscopico a zoom con lente da 10 ingrandimenti, in modo tale da poter confrontare la qualità superficiale. Dato che non sono state notate differenze significative tra le sfere di diverse dimensioni ma con la stessa composizione, nella figura 2 sono riportate solo le foto delle sfere più grandi.



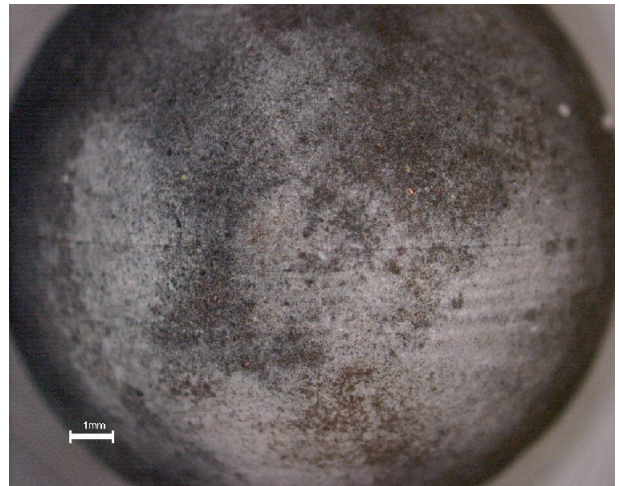
Campione 543



Campione 546



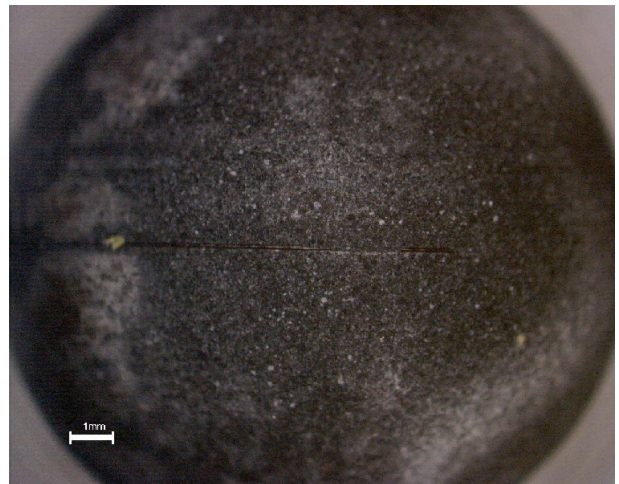
Campione 544



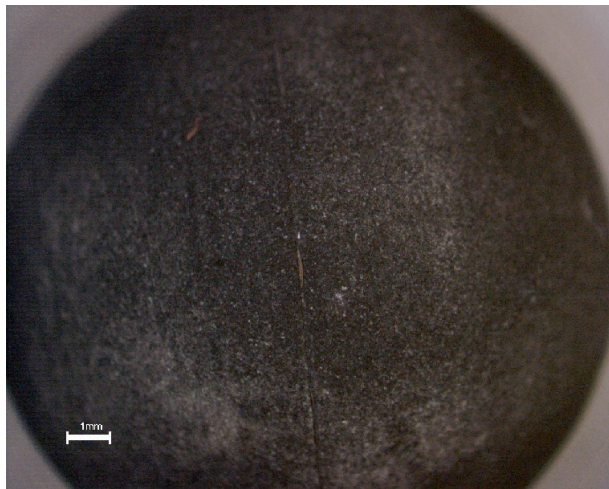
Campione 547



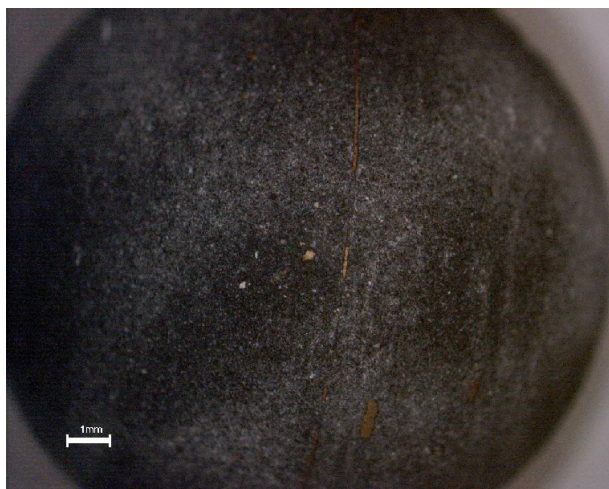
Campione 545



Campione 548



Campione 549



Campione 550

Figura 2 – Campioni 543-550 (senza Si) dopo colaggio, tal quali

Dall'osservazione delle sfere tal quali, sembra sia avvenuta un'intensa interazione tra il metallo ed il refrattario. Il lavoro è proseguito con delle microanalisi con un sistema di analisi RX a dispersione di energia associato ad un SEM modello XL30 della Philips. Inizialmente si era pensato di analizzare tre punti per ogni sfera ovvero il punto all'apice (punto A) più due punti sulla circonferenza massima (punti B e C) (figura 3).

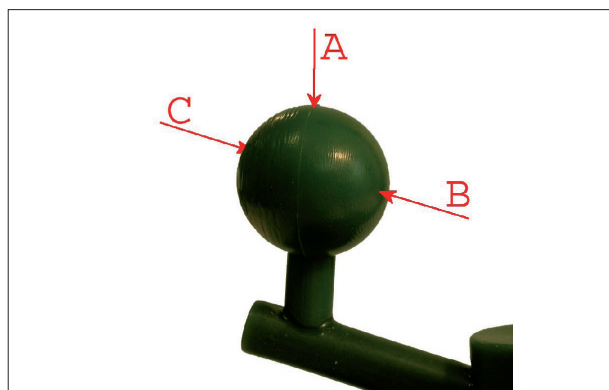


Figura 3 – Punti analizzati sulle sfere

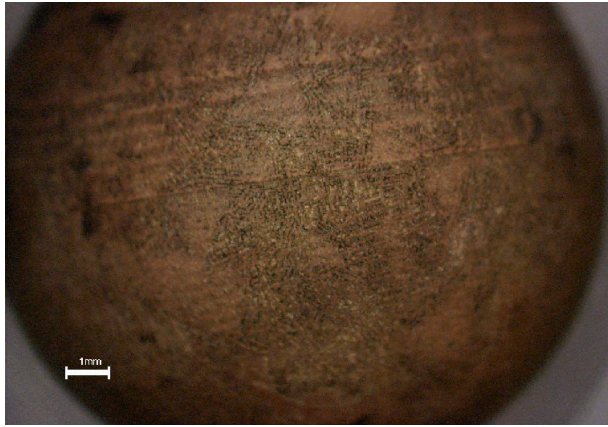
Visti i risultati confrontabili ottenuti dalle osservazioni nei punti A, B e C, è stato deciso di proseguire analizzando il solo punto A. In questo lavoro pertanto, verranno presentati solo i dati relativi al punto A. Nella tabella 2 sono riportate le concentrazioni dei vari elementi misurate in superficie con microanalisi EDAX. Vengono riportate le analisi rilevate dallo strumento. Per il tipo di strumento utilizzato è assurdo una precisione alla seconda cifra decimale (in particolare per gli elementi quali C, O, Si). I campioni sono stati identificati con un codice numerico preceduto da una lettera indicativa della sfera: G sfera grande, M sfera media, P sfera piccola.

Tabella 2 – Analisi superficiale dei campioni senza Si tal quali

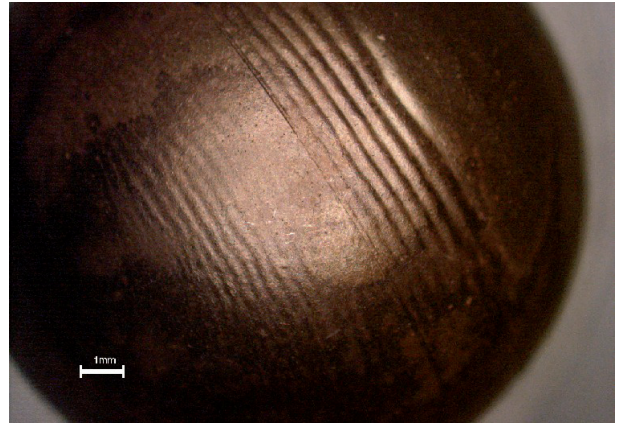
campionone	Elementi [peso%]									
	C	O	Si	S	Ag	Ca	Cu	Zn	Au	Altri (Mg, K, Al, Ti)
G543	6.86	19.55	13.01	4.56	0.65	6.07	44.40	0	4.16	0.74
M543	13.01	16.32	11.89	5.37	0.60	7.87	39.88	0	4.30	0.76
P543	6.51	19.58	12.83	5.31	0	6.82	41.8	0	5.84	1.30
G544	3.86	24.12	16.45	8.99	0	12.34	24.48	6.24	3.10	0.42
M544	4.77	16.61	7.75	5.82	1.40	7.58	34.92	6.17	13.26	1.72
P544	2.81	23.75	16.71	6.57	0	10.29	25.56	11.91	0	0
G545	5.19	28.66	19.77	6.77	0	9.71	18.52	10.89	0	0.49
M545	9.02	21.00	10.23	6.60	0.86	8.04	23.20	10.28	9.92	0.84
P545	5.92	18.37	9.64	8.07	0.69	9.15	18.55	18.20	10.58	0.83
G546	6.00	25.31	26.27	3.56	0	6.50	18.91	13.44	0	0
M546	4.99	13.84	4.02	6.36	1.88	4.61	22.77	12.86	28.66	0
P546	6.73	24.72	25.48	3.66	0	5.88	21.78	11.76	0	0
G547	3.20	25.97	23.73	6.61	0	10.47	9.81	19.34	0	0.86
M547	4.59	22.98	23.26	5.27	0	6.84	16.13	19.81	0.88	0.23
P547	9.44	27.45	23.49	5.70	0	7.27	10.52	15.64	0.49	0
G548	6.30	19.36	24.03	0	0	6.07	19.92	24.32	0	0
M548	14.36	24.36	20.50	4.49	0	4.82	12.61	18.63	0.24	0
P548	6.79	20.47	13.67	8.19	0	10.03	10.30	23.87	6.86	0
G549	1.57	20.80	24.12	4.93	0	5.00	14.94	28.33	0	0.30
M549	4.02	26.18	26.76	4.57	0	5.80	9.95	22.63	0	0
P549	15.92	22.38	12.90	7.47	0	7.94	8.40	21.37	3.33	0.30
G550	13.96	23.80	19.60	4.89	0	6.20	10.31	21.02	0	0.23
M550	3.71	26.93	24.34	5.72	0	8.46	8.04	21.71	1.09	0
P550	8.61	22.98	18.19	6.82	0	6.92	6.67	27.79	1.35	0.67

*G = sfera grande; M = sfera media; P = sfera piccola

Una volta completate le analisi sulle sfere tal quali, il lavoro è proseguito pulendo la superficie dei campioni dallo strato residuo proveniente dalla fusione con una soluzione di acido fluoridrico commerciale e quindi lavandoli in ultrasuoni. Anche per le sfere pulite in acido fluoridrico sono state fatte le foto allo stereoscopio (figura 4).



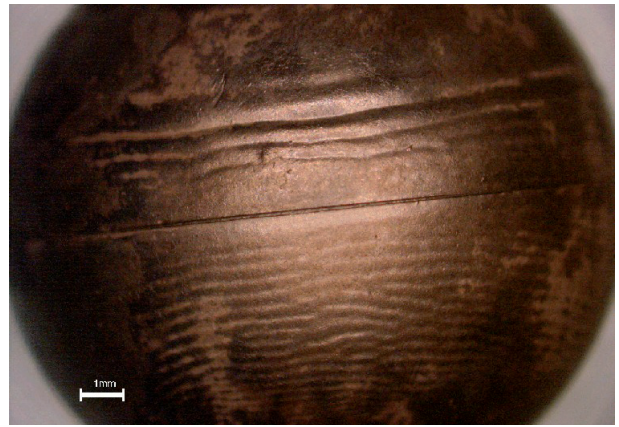
Campione 543



Campione 547



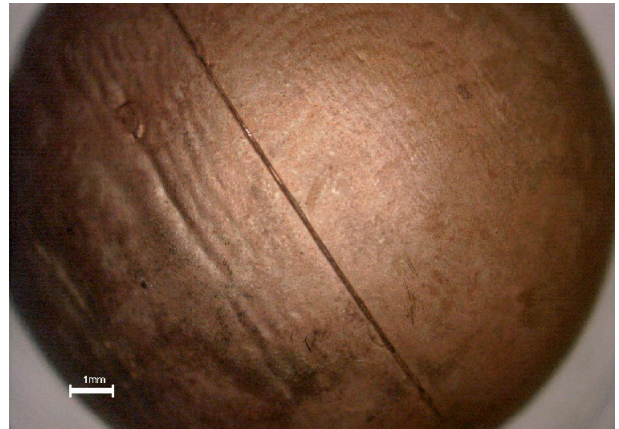
Campione 544



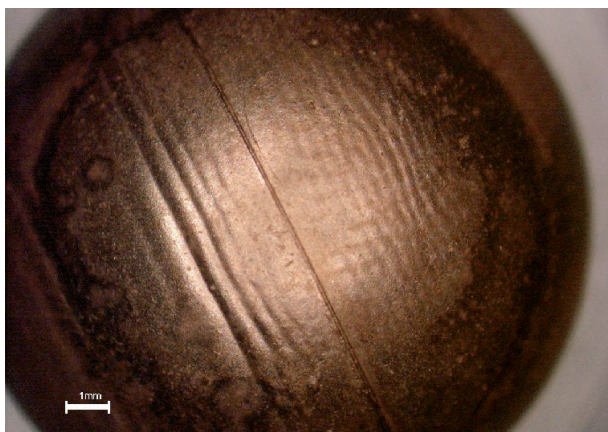
Campione 548



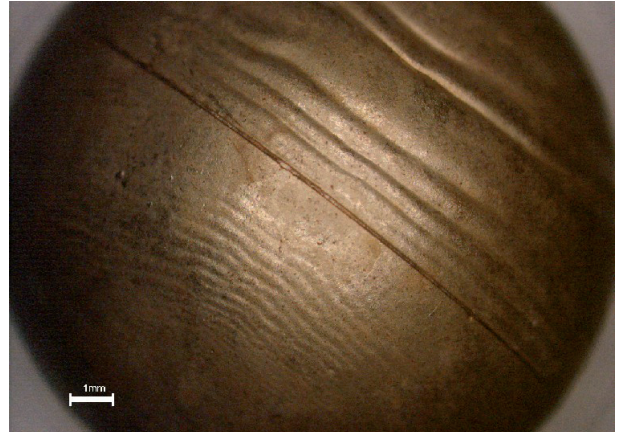
Campione 545



Campione 549



Campione 546



Campione 550

**Figura 4 - Campioni 543-550 (senza Si)
dopo passaggio in acido fluoridrico**

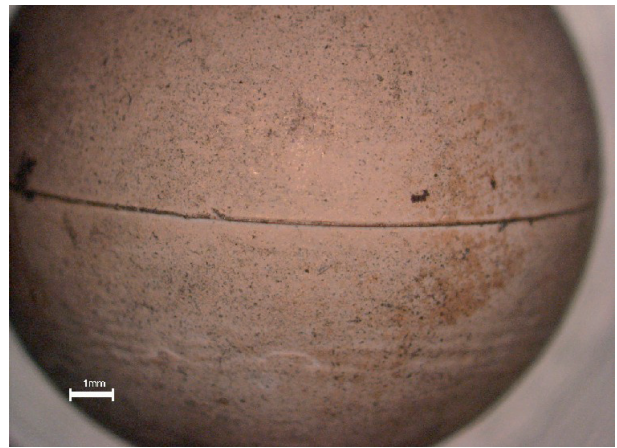
Sono state eseguite microanalisi negli stessi punti definiti in precedenza. I risultati sono riportati nella tabella 3.

Tabella 3 – Analisi della superficie dopo passaggio in acido fluoridrico. Campioni senza Si (543-550)

campionone	Elementi [peso%]									
	C	O	Si	S	Ag	Ca	Cu	Zn	Au	Altri (Mg, K, Al, Ti)
G543	0	6.19	0	0	8.59	0.68	17.43	0	67.11	0
M543	3.29	3.85	0	0	6.79	0.39	20.44	0	65.23	0
P543	3.92	4.29	0	0	7.78	0	16.13	0	67.88	0
G544	3.12	1.22	0	0	8.07	0	17.10	0	70.50	0
M544	2.20	1.05	0	0	10.26	0.25	14.83	0	71.41	0
P544	2.06	0.95	0	0	7.44	0	20.26	0.24	69.05	0
G545	3.32	1.53	0	0	8.27	0.07	18.67	0.50	67.64	0
M545	2.57	1.51	0	0	9.42	0.07	16.87	0.36	69.20	0
P545	3.73	1.66	0	0	5.23	0.04	27.72	0.29	61.32	0
G546	2.57	1.29	0	6.73	4.77	0	25.20	0.45	59.00	0
M546	0	1.79	0	4.91	4.42	0	30.22	2.16	56.49	0
P546	0	1.99	0	4.60	4.80	0	22.28	0.50	65.83	0
G547	0	1.92	0	6.15	3.47	0	29.77	1.61	57.07	0
M547	0	1.54	0	5.83	3.68	0	27.91	0.80	60.25	0
P547	0	1.70	0	5.52	3.57	0	29.30	1.04	58.88	0
G548	0	2.47	0	10.18	2.90	0	32.16	0.65	51.64	0
M548	0	2.71	0	8.63	2.99	0	31.63	0.99	53.04	0
P548	0	2.87	0	0	4.44	0	30.94	3.85	57.90	0
G549	0	1.58	0	7.08	2.77	0	26.86	5.76	55.95	0
M549	0	1.26	0	6.13	2.57	0	27.69	6.26	56.08	0
P549	0	2.47	0	0	3.39	0	28.06	6.09	60.00	0
G550	0	2.42	0	7.32	3.64	0	23.92	9.46	53.23	0
M550	0	1.89	0	0	3.62	0	25.50	9.01	59.98	0
P550	0	1.48	0	0	2.89	0	27.31	7.40	60.92	0

*G = sfera grande; M = sfera media; P = sfera piccola

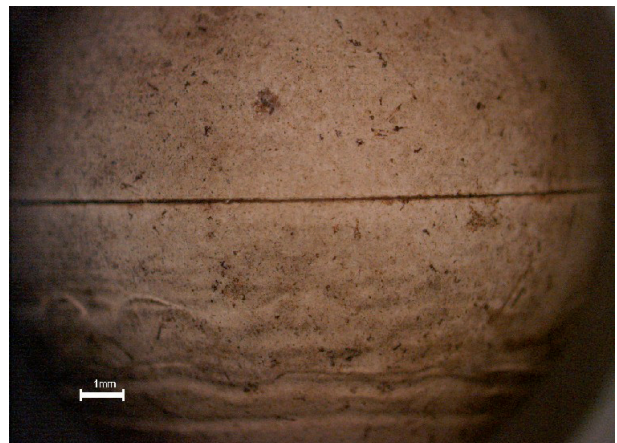
I campioni contenenti silicio sono poi stati analizzati con la stessa procedura. Le foto delle sfere tal quali sono riportate nella figura 5:



Campione 628



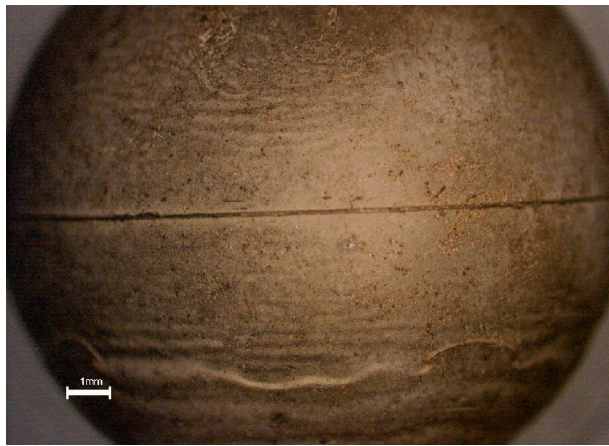
Campione 629



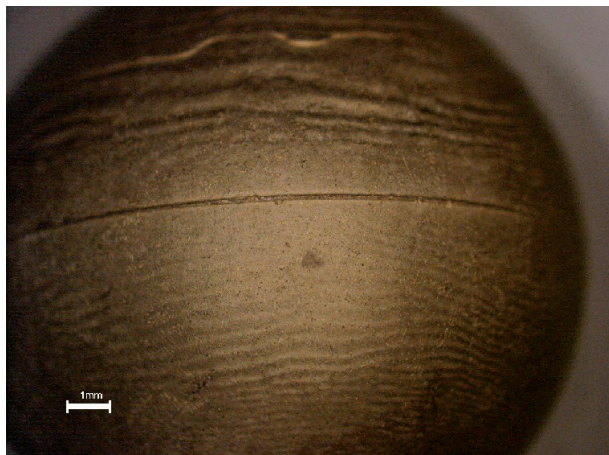
Campione 630



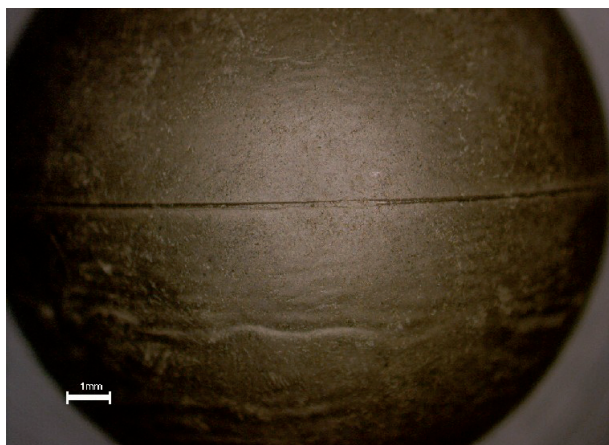
Campione 631



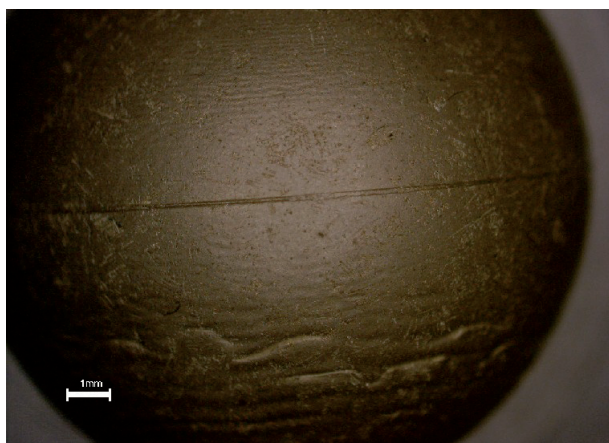
Campione 632



Campione 633



Campione 634



Campione 635

Figura 5 – Campioni 628-635 (contenenti Si) dopo colaggio tal quali

A differenza dalle leghe senza silicio, l'osservazione suggerisce che il metallo non abbia avuto interazioni di sorta con il refrattario.

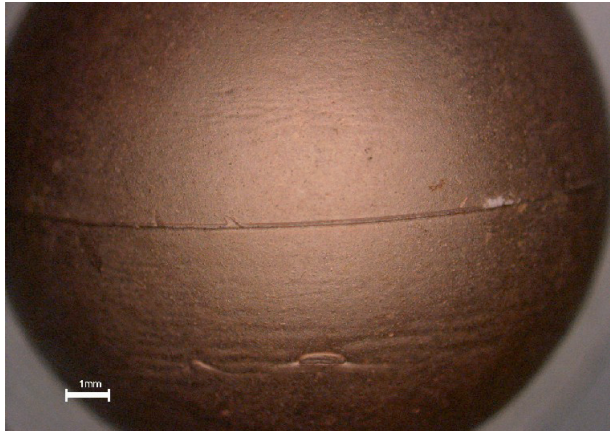
Dopo aver fotografato i campioni, se ne è analizzata la superficie tramite microanalisi. I risultati sono riportati nella tabella 4.

Tabella 4 – Leghe con silicio - Analisi superficiale dei campioni tal quali

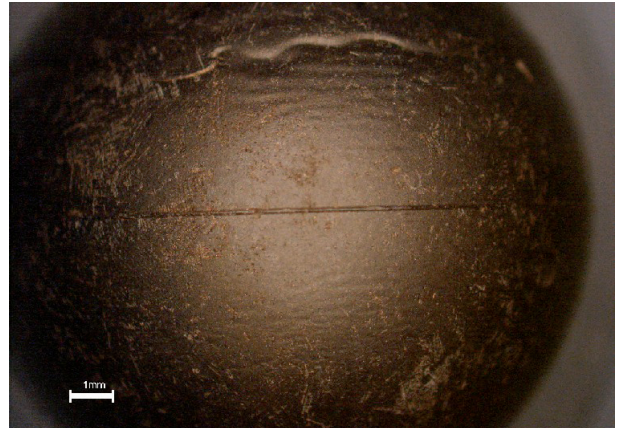
campioni	Elementi [peso%]									
	C	O	Si	S	Ag	Ca	Cu	Zn	Au	Altri (Mg, K, Al, Ti)
G628	0	29.39	18.18	12.68	1.02	15.22	9.61	0	13.90	0
M628	0	27.84	15.63	12.14	1.09	14.30	11.72	0	17.28	0
P628	0	26.12	15.86	15.24	1.49	0	16.80	0	24.49	0
G629	0	21.44	10.02	10.50	1.96	10.72	17.55	0.88	26.94	0
M629	0	23.83	11.83	12.51	1.25	13.30	14.40	0	22.88	0
P629	0	25.74	13.20	11.83	1.31	11.46	14.08	0.73	21.07	0.58
G630	0	25.99	13.59	13.51	0.90	14.42	11.92	0.97	18.36	0.34
M630	0	15.67	8.26	7.36	2.86	6.08	21.60	1.47	36.25	0.45
P630	0	20.18	7.51	11.00	2.45	9.70	18.59	1.43	29.13	0
G631	0	13.34	4.88	5.65	2.71	4.46	23.77	2.40	42.79	0
M631	0	11.84	3.56	5.45	3.18	3.89	24.85	2.64	44.59	0
P631	0	9.14	2.72	4.60	3.38	2.80	27.48	2.93	46.96	0
G632	0	14.19	4.68	6.88	2.74	5.24	22.35	3.21	40.71	0
M632	0	10.24	3.04	5.38	3.19	3.42	25.19	3.35	46.18	0
P632	0	12.96	5.06	7.61	2.13	5.87	23.02	3.14	40.21	0
G633	0	8.89	2.91	3.99	3.33	2.20	24.97	5.12	48.59	0
M633	0	8.25	2.38	3.98	2.95	1.79	25.77	4.98	49.90	0
P633	0	6.92	2.03	3.64	3.40	1.67	26.32	5.38	50.64	0
G634	0	9.63	2.52	5.48	2.92	3.27	22.93	6.82	46.42	0
M634	0	12.75	5.23	8.14	2.07	5.90	19.91	6.08	39.92	0
P634	0	9.77	2.60	4.74	3.65	2.43	22.83	6.68	47.30	0
G635	0	9.94	2.12	4.39	3.30	2.00	21.41	8.37	48.48	0
M635	0	8.04	1.96	3.48	3.27	1.18	22.86	8.60	50.62	0
P635	0	10.16	2.15	4.30	3.19	2.07	21.73	8.49	47.91	0

*G = sfera grande; M = sfera media; P = sfera piccola

Le foto delle sfere pulite in soluzione di acido fluoridrico e quindi in ultrasuoni (10 ingrandimenti) sono riportate in figura 6.



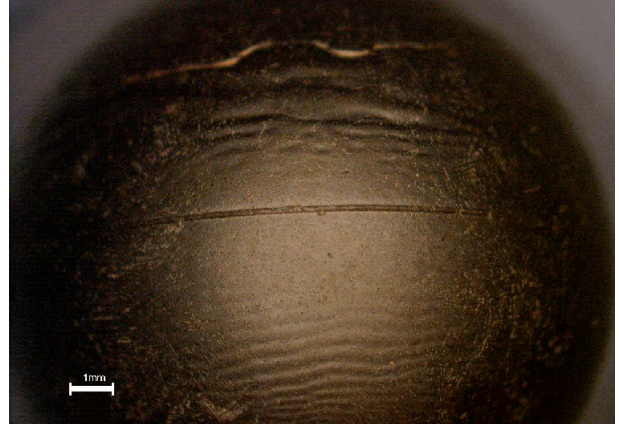
Campione 628



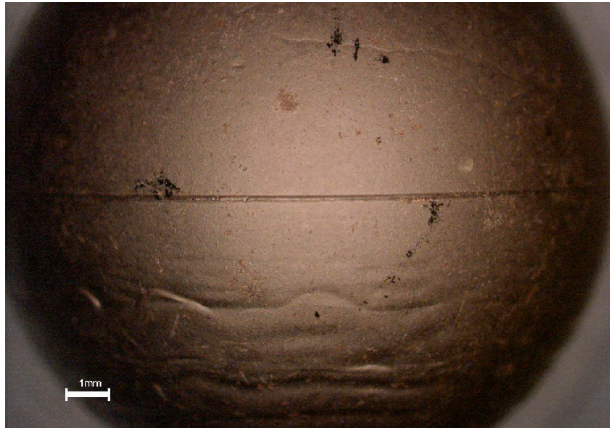
Campione 632



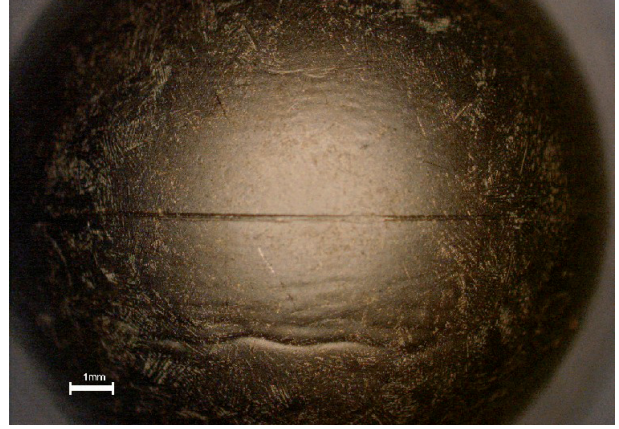
Campione 629



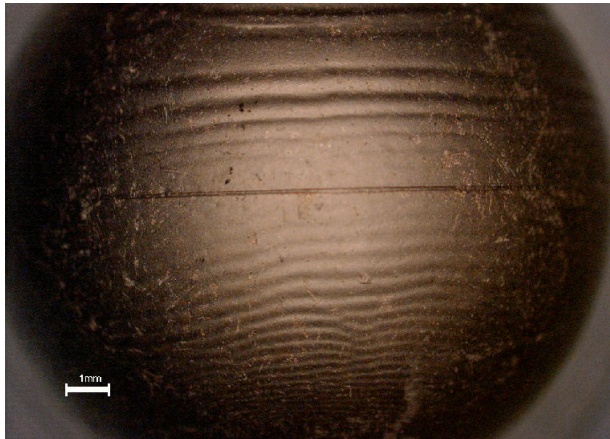
Campione 633



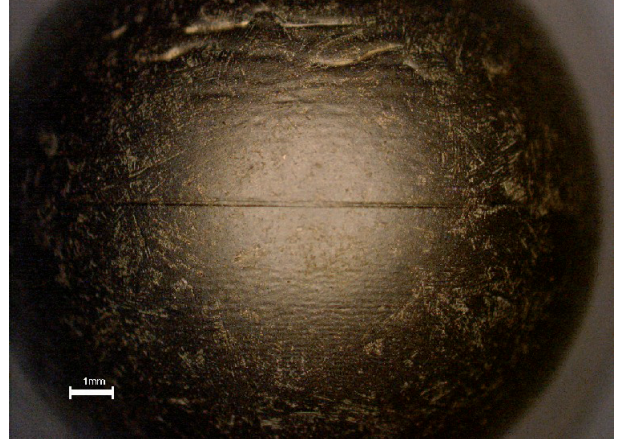
Campione 630



Campione 634



Campione 631



Campione 635

Figura 6 - Campioni 628-635 (con silicio) dopo passaggio in acido fluoridrico

Alle foto, anche in questo caso, sono seguite microanalisi eseguite al SEM nei punti indicati in precedenza. I risultati sono riportati in tabella 5.

Tabella 5 – Analisi superficiale dei campioni con silicio dopo passaggio in acido

campioni	Elementi [peso%]									
	C	O	Si	S	Ag	Ca	Cu	Zn	Au	Altri (Mg, K, Al, Ti)
G628	0	5.58	3.59	0	4.92	0	32.10	0	53.81	0
M628	0	3.72	2.43	0	4.63	0	33.23	0	56.00	0
P628	0	6.01	3.72	0	4.49	0	31.65	0	54.12	0
G629	0	2.58	1.57	0	5.35	0	32.81	1.31	56.38	0
M629	0	2.08	1.38	0	5.35	0	33.47	1.12	56.6	0
P629	0	2.30	1.69	0	4.84	0	33.16	1.24	56.77	0
G630	0	2.50	1.95	0	4.82	0	31.88	2.26	56.13	0
M630	0	2.96	1.61	0	4.06	0	32.83	2.15	56.39	0
P630	0	1.55	1.70	0	3.97	0	33.07	2.38	57.96	0
G631	0	2.15	1.23	0	4.53	0	31.98	3.18	56.93	0
M631	0	1.66	1.04	0	5.65	0	31.63	3.26	56.76	0
P631	0	1.90	1.30	0	5.21	0	30.73	3.32	57.55	0
G632	0	1.78	1.09	0	5.84	0	30.22	4.05	57.03	0
M632	0	1.52	0.97	0	4.62	0	30.52	4.33	58.06	0
P632	0	1.39	0.98	0	5.42	0	30.59	4.11	57.50	0
G633	0	1.53	0.87	0	4.65	0	29.29	6.14	57.51	0
M633	0	1.57	0	0	4.68	0	29.40	6.28	58.07	0
P633	0	1.19	0.57	0	4.41	0	29.43	6.12	58.28	0
G634	0	0.96	0	0	4.51	0	27.63	8.18	58.72	0
M634	0	1.50	0	0	4.68	0	28.14	8.16	57.53	0
P634	0	1.37	0	0	5.35	0	27.41	7.78	58.09	0
G635	0	0.95	0	0	4.84	0	26.27	9.90	58.04	0
M635	0	1.06	0	0	4.60	0	26.19	10.05	58.11	0
P635	0	0.96	0	0	4.47	0	26.32	9.98	58.27	0

*G = sfera grande; M = sfera media; P = sfera piccola

Dopo questa serie di analisi, tutti i campioni sono stati sezionati secondo il piano mediano della sfera parallelo all'asse dell'alimentatore.

Si sono quindi eseguite delle microanalisi sulla sezione, al fine di individuare eventuali gradienti di composizione tra l'esterno e l'interno della sfera: in particolare si sono effettuate analisi a distanze via via crescenti dal bordo: a 0-2-4-6-8-10-15-20-25-30 μm . I relativi grafici sono riportati nella sezione seguente.

5. Discussione dei risultati

Nella tabella 6 riportiamo i dati ottenuti tramite TG/DTA (termogravimetria e analisi termica differenziale) con apparecchio modello 6300 della Seiko, utilizzati anche per determinare le temperature a cui eseguire le fusioni dei campioni.

Tabella 6 – Risultati dell'analisi TG/DTA

Campione	T solidus [°C]	T liquidus [°C]	W1*[mg]	W2* [mg]	100ΔW/W1
543	895	927	25.97	25.88	0.347
544	890	920	25.63	25.42	0.819
545	882	915	25.69	25.26	1.67
546	875	910	25.34	24.67	2.64
547	865	904	24.82	23.99	3.34
548	850	891	25.1	23.91	4.74
549	837	880	25.21	23.79	5.63
550	817	865	24.47	22.66	7.4
628	896	928	25.66	25.65	0.039
629	883	920	24.07	24.05	0.083
630	871	913	24.86	24.84	0.08
631	863	905	24.57	24.55	0.081
632	859	901	25.33	25.31	0.079
633	841	888	24.99	24.96	0.12
634	822	872	25.07	25.06	0.04
635	810	859	24.88	24.84	0.016

W1 e W2 sono i valori relativi alla massa, acquisiti in riscaldamento ed in raffreddamento ad una temperatura di 200°C inferiore alla temperatura massima del ciclo proprio di ogni campione. In questo modo i campioni rimangono per lo stesso tempo nell'intorno della temperatura di fusione e i dati sono confrontabili tra loro. Infatti quanto più a lungo la lega d'oro è mantenuta allo stato liquido, tanto più si avrà evaporazione. Inoltre è stato dimostrato che lo Zn può continuare ad evaporare anche dopo che la lega è stata colata, si è deciso di considerare i pesi ad una temperatura inferiore al solidus.

Nella tabella 7 sono indicati i dati del ciclo termico impostato per ogni lega.

Tabella 7- Parametri del ciclo termico impostato

Campione	T W1-2[°C]*	Vel. di risc.[°C/min]	T max [°C]	Mantenimento [minuti] **
543	820	10	1020	4
544	815	10	1015	4
545	810	10	1010	4
546	800	10	1000	4
547	800	10	1000	4
548	790	10	990	4
549	770	10	970	4
550	770	10	970	4
628	820	10	1020	4
629	810	10	1010	4
630	810	10	1010	4
631	800	10	1000	4
632	795	10	995	4
633	770	10	970	4
634	770	10	970	4
635	760	10	960	4

*Temperatura di misura del peso dei campioni

**tempo di attesa alla massima temperatura del ciclo per limitare i fenomeni di inerzia nel successivo raffreddamento.

Le temperature di solidus e liquidus dei vari campioni sono rappresentate in figura 7.

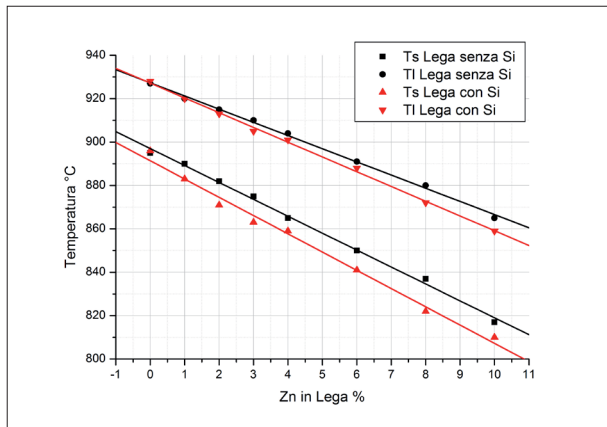


Figura 7 – Temperatura di solidus e di liquidus per ogni campione

Dal grafico di figura 7 risulta evidente che all'aumentare del contenuto di Zn nella lega si ha un allargamento dell'intervallo di fusione. Si può osservare inoltre che il silicio ha maggiore influenza sulla temperatura di solidus che su quella di liquidus (deprime maggiormente la T solidus rispetto alla T liquidus) così che, a parità di contenuto di Zn, le leghe con Si presentano un intervallo di fusione più ampio. E' così confermato quanto già conosciuto per via pratica, cioè che il Si in lega "mantiene il metallo liquido per più tempo". In tabella 6 è stata calcolata la perdita in peso percentuale, evidenziata nel grafico di figura 8.

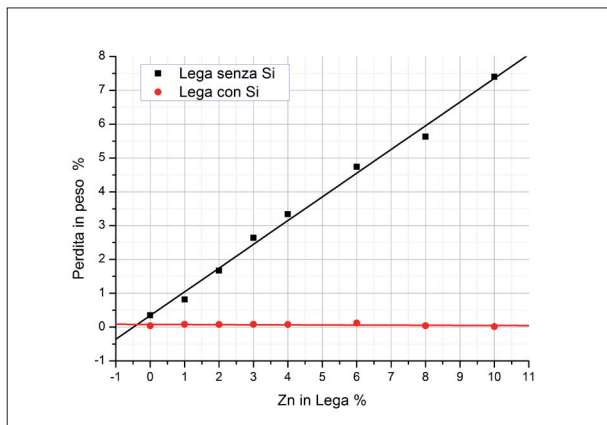


Figura 8 – Andamento della perdita in peso percentuale in funzione della concentrazione dello zinco

Risulta chiaro che i campioni senza Si presentano una perdita in peso crescente linearmente con la concentrazione di Zn. Questo fenomeno è imputabile al fatto che lo Zn è l'elemento che nelle leghe d'oro presenta il punto di ebollizione più basso (alla pressione di 1 bar ha un punto di ebollizione di 907°C) e quindi tende ad abbandonare il fuso più facilmente. Tuttavia la stessa cosa non avviene nei campioni con Si, che pur contengono gli stessi quantitativi di Zn dei campioni precedenti. Sembra dunque che il Si favorisca la formazione di una barriera che blocca l'evaporazione dello

Zn. Tutti i campioni analizzati nella prova DTA presentano lo stesso stato fisico, in particolare si sono preparati tramite pressatura in modo tale da presentare anche una superficie di scambio molto simile (avevano la forma di lamine). L'aspetto dei campioni dopo la prova DTA, è riportato nella figura 9.

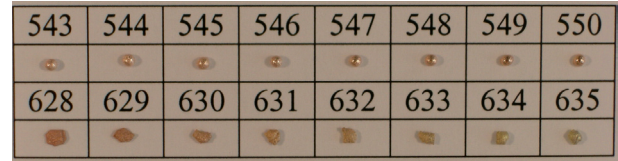


Figura 9 – Foto dei campioni dopo prova DTA

A prima vista sembrerebbe che all'aumentare della concentrazione dello Zn, nelle leghe con Si, vi sia un peggioramento della bagnabilità (visto che via via i campioni risultano avere un angolo di contatto maggiore), al contrario di quanto osservato in altri studi. Questa è comunque una semplice osservazione "visiva", dato che non si sono effettuate prove specifiche di bagnabilità o tensione superficiale. Il fenomeno sarà oggetto di una verifica futura.

Dall'analisi dei dati delle tabelle 2 e 4 si sono ricavati i grafici seguenti, che riportano l'andamento dei vari elementi in funzione della composizione evidenziando le differenze tra i campioni con e senza silicio. Nei grafici sono riportati i valori determinati nelle 3 sfere, grande media e piccola. Questa prima serie di dati è relativa ai campioni dopo collaggio tal quali, puliti solo tramite getto d'acqua in pressione.

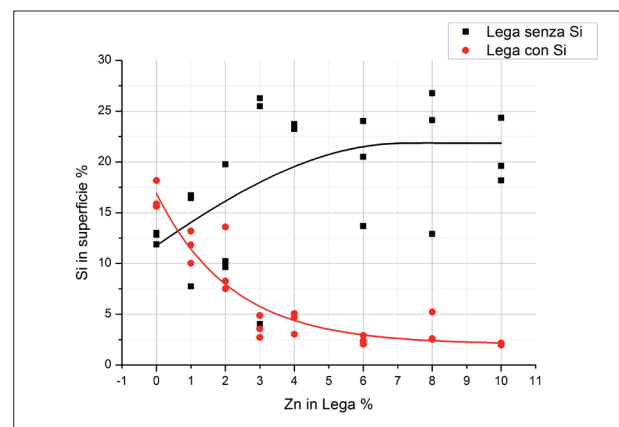


Figura 10 – Andamento Si in superficie. Campioni come colati

Sulla superficie dei campioni senza silicio sono state rilevate concentrazioni di silicio molto elevate (figura 10). Si ipotizza che tali quantità derivino dalla silice presente nel refrattario. Dall'andamento delle curve sembrerebbe che questi campioni presentino un'elevata reattività all'interfaccia metallo/refrattario, crescente con la percentuale di Zn.

Per quanto riguarda invece i campioni contenenti Si, si nota come la quantità di quest'ultimo all'interfaccia, pur partendo da valori simili alle leghe senza Si, cali all'aumentare della concentrazione di Zn: quindi sembrerebbe che diminuisca la reazione tra solfato di calcio e metallo al crescere della quantità di Zn. Questo effetto potrebbe essere ricondotto ad un'interazione tra Zn e Si.

Per quanto riguarda l'andamento dello S (proveniente dalla decomposizione del solfato di calcio), si nota che nei campioni senza Si esso ha un valore costante, mentre nei campioni con Si la quantità di S rilevata diminuisce all'aumentare dello Zn presente in lega (figura 11).

Anche in questo caso sembra che lo Zn, associato al Si, abbassi la reattività all'interfaccia.

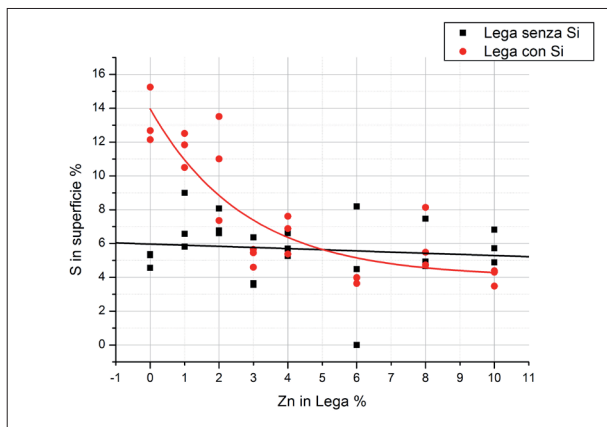


Figura 11 – Andamento S in superficie, campioni come colati

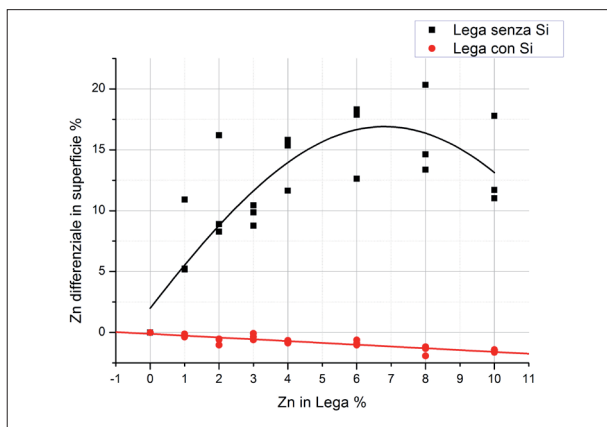


Figura 12 – Andamento Zn in superficie, campioni come colati

In figura 12 viene riportato l'andamento dello Zn in funzione della composizione. Ai valori di Zn misurati sono stati sottratti i valori nominali, in modo tale da scorporare l'aumento dovuto alle aggiunte crescenti di Zn nei vari campioni.

Nelle leghe senza Si si ha un'evidente aumento della quantità di Zn in superficie. Tale fatto viene interpretato come un indicatore dell'interazione

tra refrattario e metallo. Questo confermerebbe il fatto che lo Zn favorisca la reazione con il refrattario, come già evidenziato in altri lavori.

Invece i campioni con Si evidenziano valori di Zn superficiali prossimi a quelli nominali, con andamento leggermente decrescente all'aumentare dello Zn. Essendosi osservate delle composizioni vicine a quelle nominali, si ritiene che le leghe con silicio abbiano una reattività con il refrattario molto bassa, come peraltro si era già osservato visivamente.

In questa sede abbiamo considerato Ag e Au come indici dell'intensità del fenomeno di reazione all'interfaccia metallo/refrattario. In particolare la loro assenza nell'analisi chimica delle superfici delle sfere senza Si subito dopo colaggio significa che i metalli meno nobili presenti in lega hanno avuto un'intensa interazione con il refrattario, generando lo spesso strato superficiale osservabile nelle foto (figura 2). Infatti nelle sfere con Si, per le quali si ipotizza una minore reattività, si rileva una quantità maggiore di Ag. Inoltre all'aumentare della quantità di Zn, si ha un corrispondente aumento del valore di Ag, ad ulteriore riprova dell'effetto sinergico Si-Zn nel proteggere il fuso durante il processo di colata.

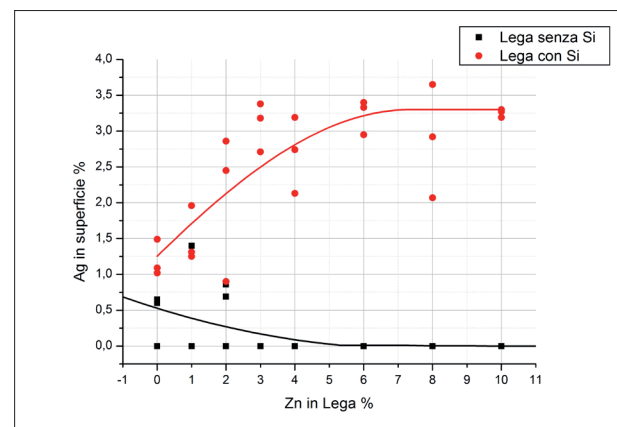


Figura 13 – Andamento Ag in superficie, campioni come colati

Come si può osservare nel grafico in figura 14, l'oro presenta un andamento del tutto simile all'argento. Valgono perciò le considerazioni sopra espresse.

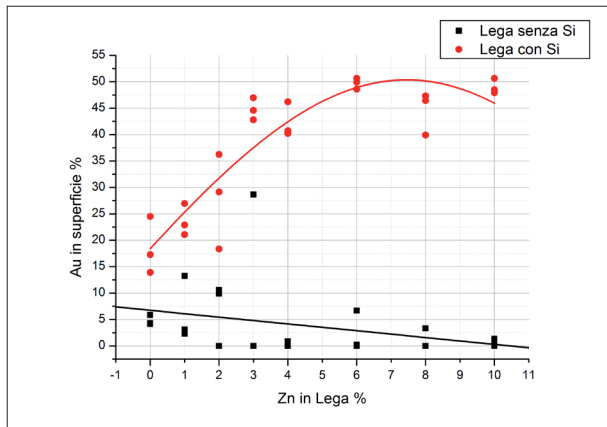


Figura 14 – Andamento Au in superficie, campioni come colati

Si è effettuato lo stesso tipo di analisi dopo pulitura in acido; risultati e considerazioni sono riportati di seguito.

Nei campioni senza Si (543-550) non se ne riscontra presenza alcuna in superficie (figura 15). Questo confermerebbe il fatto che il Si trovato sulle sfere tal quali proviene dalla decomposizione del refrattario. Questa reazione avrebbe il risultato di creare sulla superficie uno strato di prodotti completamente asportabile con il trattamento con l'acido.

Le sfere dei campioni con Si (628-633) invece, presentano concentrazioni di Si molto maggiori di quelle nominali. Si nota che all'aumentare della concentrazione di Zn però cala la percentuale di Si, fino ad arrivare ai campioni 634 e 635 in cui questo valore arriva a 0.

Il fatto di aver trovato una tale quantità di Si potrebbe far pensare, in prima analisi, ad una maggiore reazione del metallo con il refrattario. Ma, essendo questi valori riscontrati dopo pulitura delle sfere in acido fluoridrico, si può supporre che la natura del legame Si-metallo sia di tipo diverso rispetto al legame che si viene a creare nei campioni senza Si (543-550).

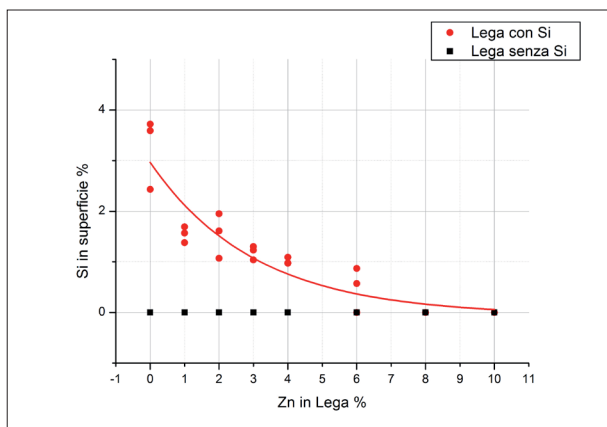


Figura 15 – Andamento del Si sulla superficie dopo pulitura con acido fluoridrico

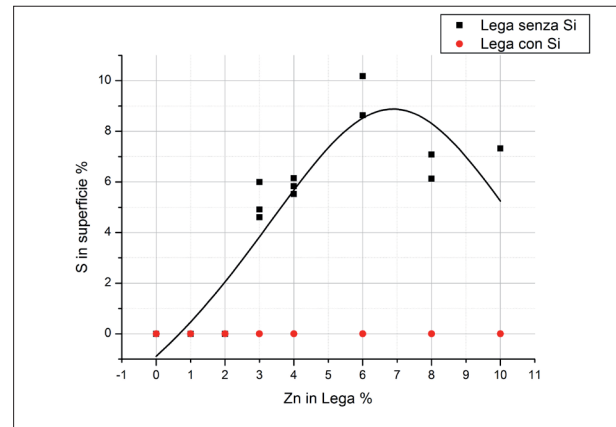


Figura 16 – Andamento dello S sulla superficie dopo pulitura con acido fluoridrico

Per quanto riguarda i campioni senza Si (543-550), si può notare che all'aumentare del contenuto di Zn, si ha un' aumento di S che può essere anch'esso interpretato come indicatore di reattività. Infatti lo S può derivare solamente dall'anidride solforosa formata per decomposizione del solfato di calcio, che in un secondo momento ha formato dei solfuri in superficie (CuS, ZnS).

I dati relativi allo S confermano che le leghe con Si presentano una limitata reattività tra il metallo caldo ed il solfato di calcio: non è stata infatti trovata traccia di S sulla superficie.

Per quanto riguarda lo Zn, anche in questo caso lo si riporta scorporato dal valore nominale (figura 17).

Si osserva che i campioni senza Si (543-550) presentano in superficie valori della concentrazione di Zn inferiori al valore nominale. Questo conferma che una parte dello Zn ha reagito con il refrattario ed è stata asportata nel passaggio in acido.

Nel caso invece dei campioni con Si (628-635), si hanno dei valori di Zn vicini ai nominali confermando l'andamento visto con le sfere tal quali. Ciò conferma che lo Zn non ha partecipato ad alcuna reazione con il refrattario, rafforzando l'ipotesi che l'interazione Si-Zn preservi il fuso da queste reazioni (per i campioni con Si, a maggiori quantità di Zn corrisponde un valore dello Zn superficiale prossimo a quello nominale).

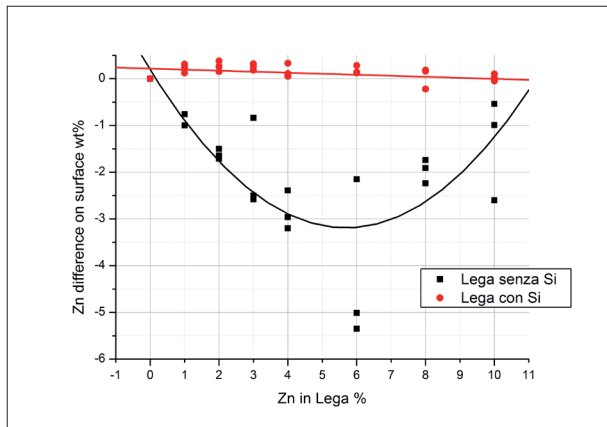


Figura 17 – Andamento dello Zn sulla superficie dopo pulitura con acido fluoridrico

Per quanto riguarda l'andamento dell'Ag dopo passaggio in acido fluoridrico (figura 18), si è osservato un valore costante e prossimo a quello nominale per i campioni 628-635 (con Si), indice di una limitata reazione del metallo.

Invece i campioni 543-548 (senza Si) presentano un andamento dell'Ag decrescente all'aumentare della quantità di Zn presente in lega. Probabilmente ciò è dovuto al fatto che l'acido fluoridrico non ha asportato tutti i prodotti di reazione (vedi andamento dello S), soprattutto nei campioni dove è avvenuta una reazione maggiore (quelli ad alto contenuto di Zn). Si può ipotizzare che per questi ultimi i prodotti delle reazioni metallo/refrattario abbiano formato dei legami più forti con la matrice metallica.

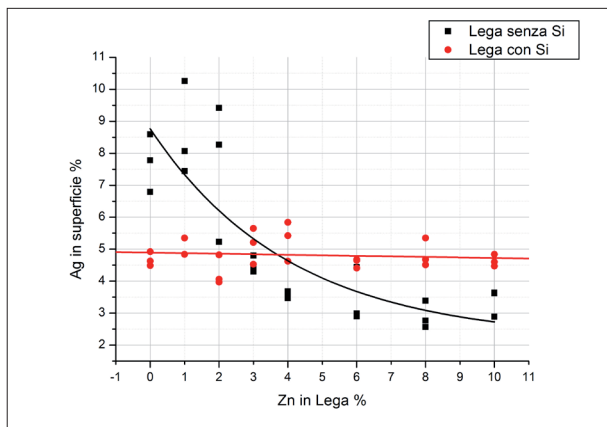


Figura 18 – Andamento dell'Ag sulla superficie dopo pulitura con acido fluoridrico

Per quanto riguarda l'andamento dell'oro, sono valide le stesse considerazioni fatte per l'Ag (figura 19).

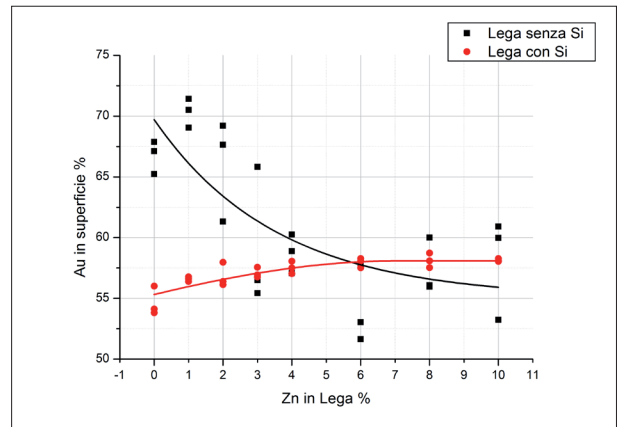


Figura 19 – Andamento dell'Au sulla superficie dopo pulitura con acido fluoridrico

Da queste analisi si può dedurre che la dimensione delle sfere non ha alcuna influenza sui dati analizzati, per cui è stato deciso di proseguire il lavoro analizzando solo le sfere di dimensioni maggiori.

Una volta analizzata la superficie esterna delle varie sfere, si è ritenuto opportuno verificare l'andamento della composizione al loro interno e pertanto è stata eseguita una mappatura della sezione come precedentemente illustrato. Di seguito si riportano i grafici relativi ai valori determinati.

6. Andamento del contenuto di Zn (fig. da 20 a 26)

Per i campioni senza Si (544-550) si ha un andamento crescente della concentrazione di Zn andando dalla superficie verso il centro della sfera. Dopo 30 μm si può considerare il valore dello Zn pari a quello nominale.

Per i campioni con Si (629-635) si ha un andamento diverso. Si può considerare un andamento costante e prossimo al valore nominale (risulta leggermente inferiore al valore nominale, ma ciò può dipendere dallo strumento e comunque quello che a noi interessa sono le analisi comparative tra i vari elementi).

In generale, a pari composizione nominale, le leghe con Si hanno in superficie valori più elevati di Zn, che poi nell'interno si avvicinano ai valori riscontrati in quelle senza Si.

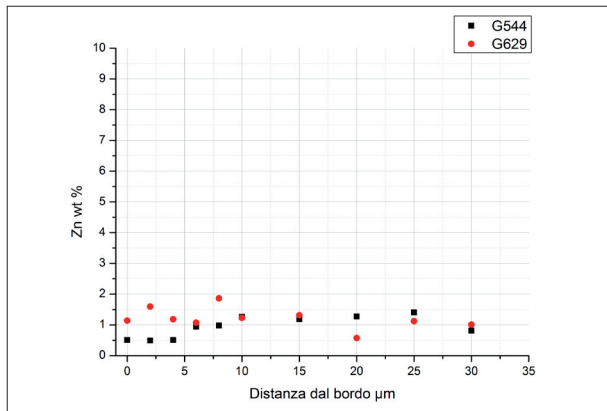


Figura 20 – Andamento dello Zn in sezione nei campioni 544 e 629

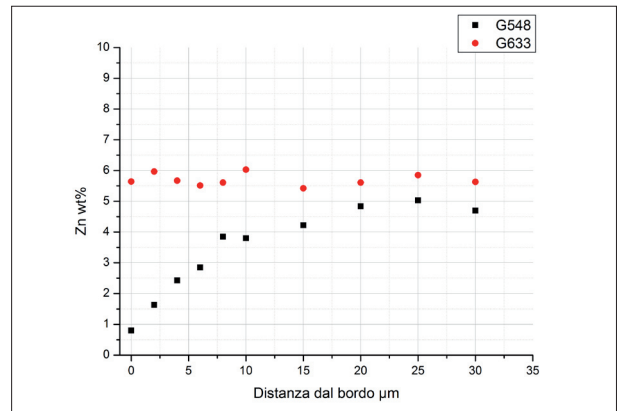


Figura 24 - Andamento dello Zn in sezione nei campioni 548 e 633

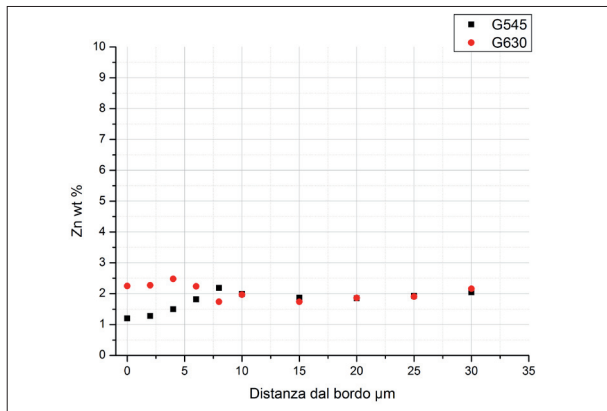


Figura 21 – Andamento dello Zn in sezione nei campioni 545 e 630

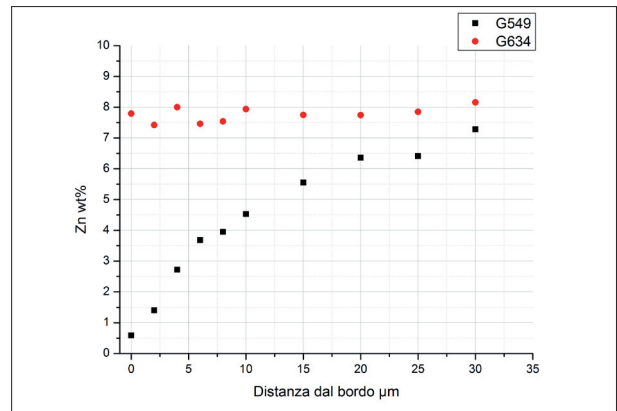


Figura 25 - Andamento dello Zn in sezione nei campioni 549 e 634

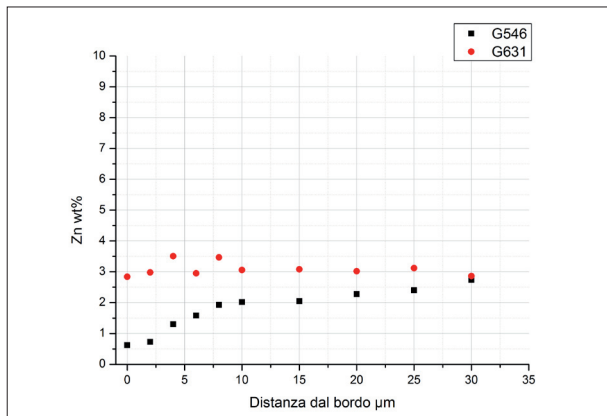


Figura 22 - Andamento dello Zn in sezione nei campioni 546 e 631

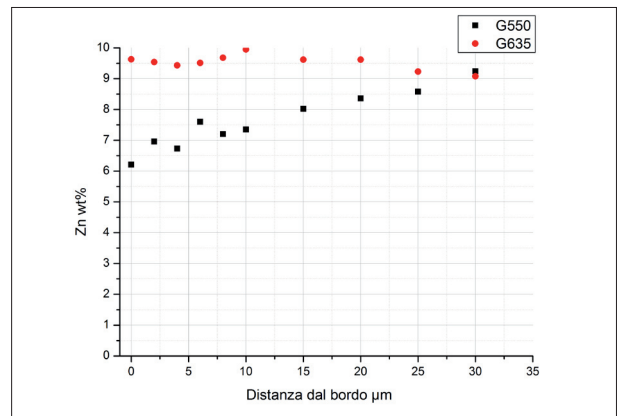


Figura 26 - Andamento dello Zn in sezione nei campioni 550 e 635

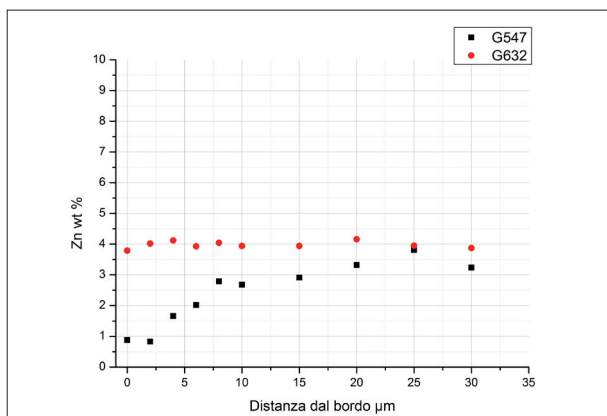


Figura 23 - Andamento dello Zn in sezione nei campioni 547 e 632

7. Andamento del contenuto di Cu (fig. da 27 a 34)

Per i campioni senza Si (543-550) si ha in superficie (nei primissimi μm) un contenuto di Cu leggermente più basso, che poi nell'interno si stabilizza ad un valore più alto. Le leghe senza Si hanno in generale valori più alti rispetto alle leghe con Si (628-635). Anche in questo caso si nota come dopo 15-20 μm dalla superficie della sfera, i valori riscontrati di Cu nei due tipi di lega (con e senza Si) siano simili.

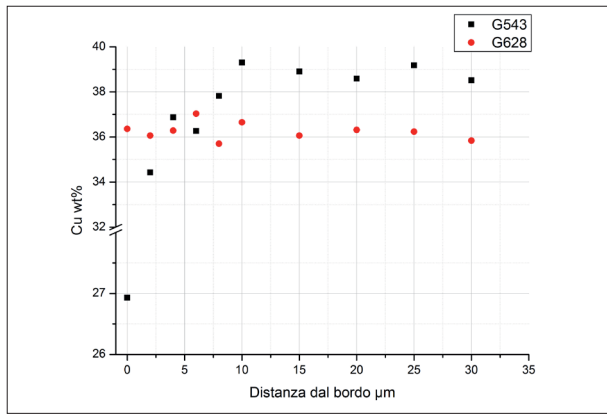


Figura 27 - Andamento del Cu in sezione nei campioni 543 e 628

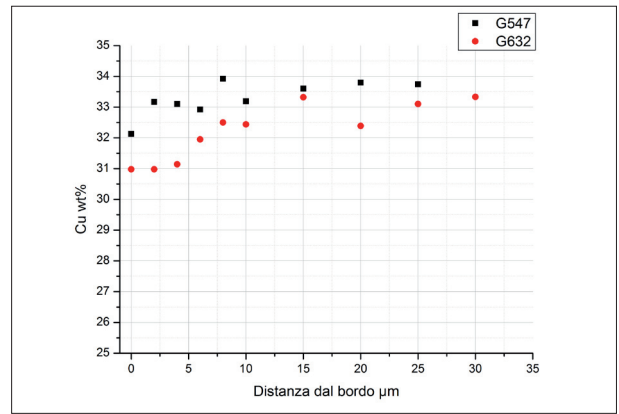


Figura 31 - Andamento del Cu in sezione nei campioni 547 e 632

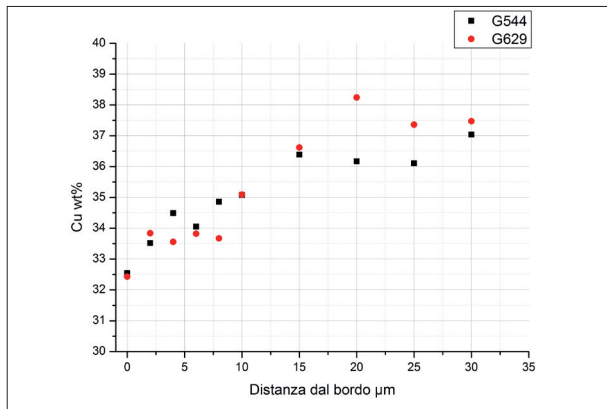


Figura 28 - Andamento del Cu in sezione nei campioni 544 e 629

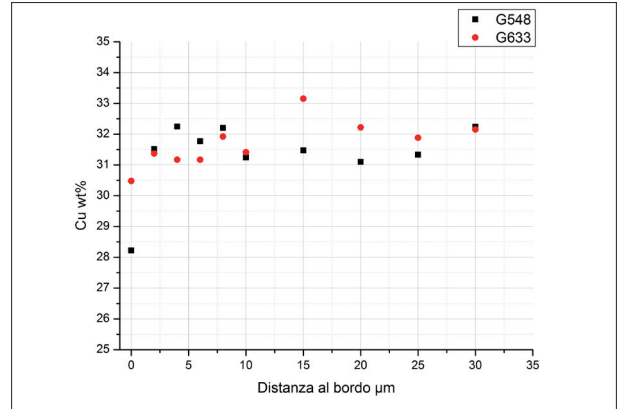


Figura 32 - Andamento del Cu in sezione nei campioni 548 e 633

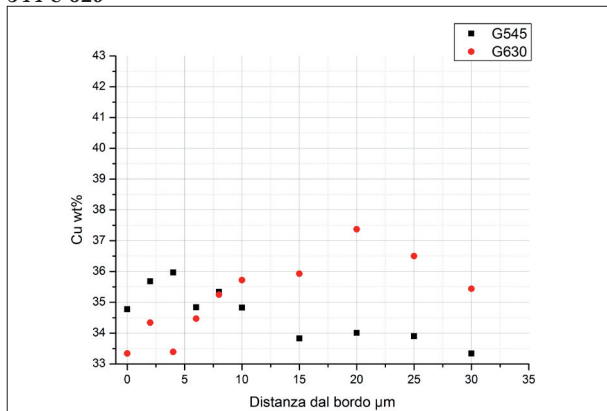


Figura 29 - Andamento del Cu in sezione nei campioni 545 e 630

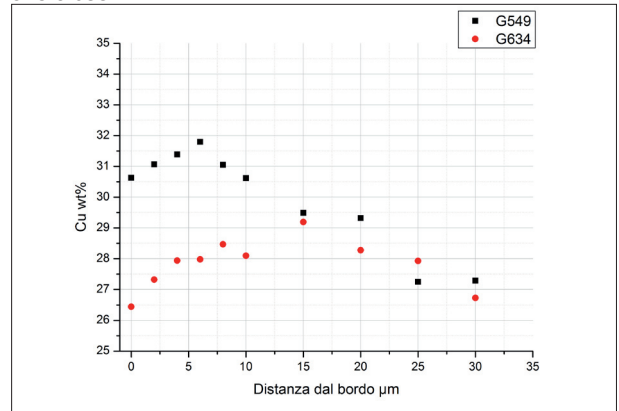


Figura 33 - Andamento del Cu in sezione nei campioni 549 e 634

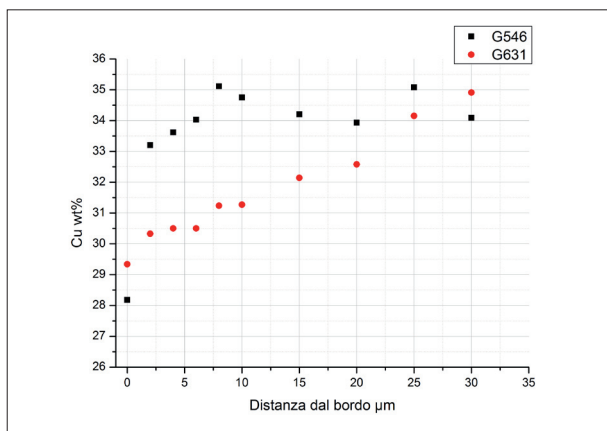


Figura 30 - Andamento del Cu in sezione nei campioni 546 e 631

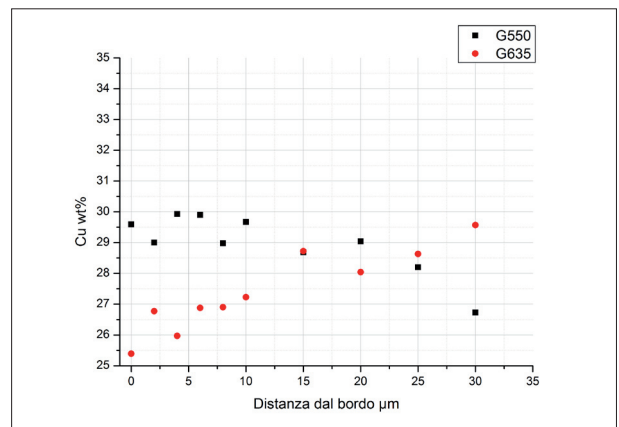


Figura 34 - Andamento del Cu in sezione nei campioni 550 e 635

8. Andamento del contenuto del Ag (fig. da 35 a 42)

Per i campioni senza Si (543-550), non si ha un andamento ben definibile come nel caso dello Zn. Si può considerare per i campioni 543 e 544 un andamento decrescente con una percentuale di Ag maggiore in superficie, che si riduce a valori vicino ai nominali andando verso il centro della sfera. Per i campioni 545-550 invece si ha un andamento più costante, anch'esso attestato attorno ai valori nominali.

L'andamento dell'Ag per i campioni con Si (628-635) può essere paragonato a quanto visto con i campioni senza Si, a parte alcune eccezioni (in particolare il campione 631).

Anche in questo caso, a parità di composizione, le leghe con Si hanno in superficie valori più elevati di Ag, che poi nell'interno si avvicinano agli stessi valori registrati per quelle senza. Però nel caso dell'Ag questo fatto è meno evidente che nello Zn.

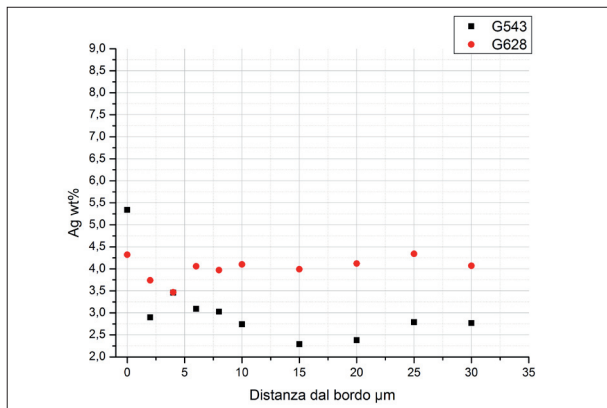


Figura 35 - Andamento dell'Ag in sezione nei campioni 543 e 628

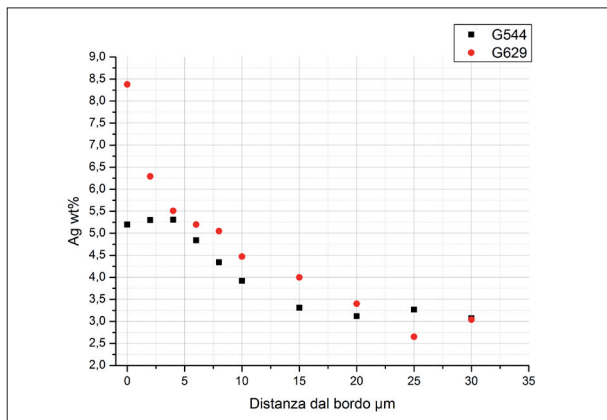


Figura 36 - Andamento dell'Ag in sezione nei campioni 544 e 629

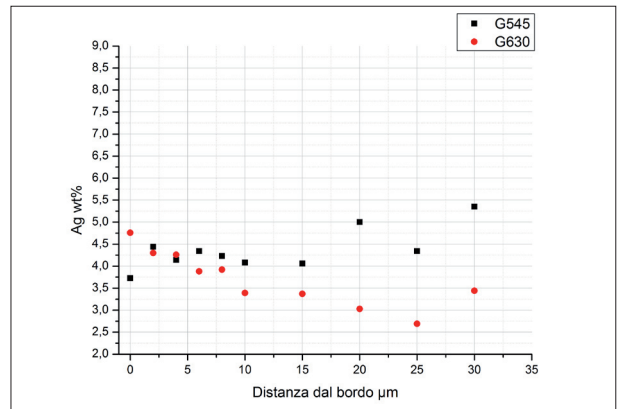


Figura 37 - Andamento dell'Ag in sezione nei campioni 545 e 630

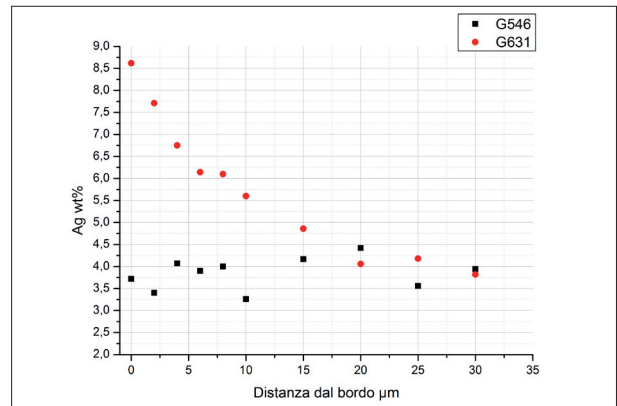


Figura 38 - Andamento dell'Ag in sezione nei campioni 546 e 631

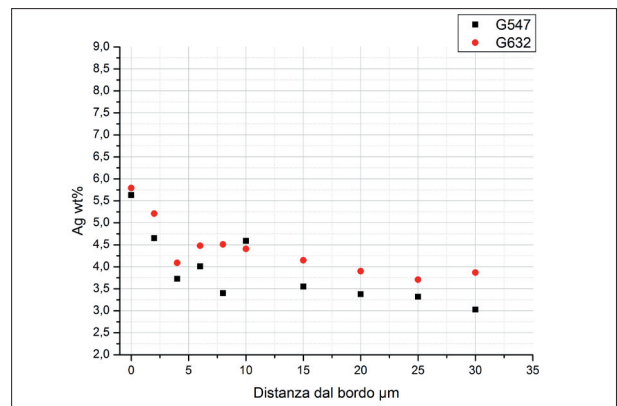


Figura 39 - Andamento dell'Ag in sezione nei campioni 547 e 632

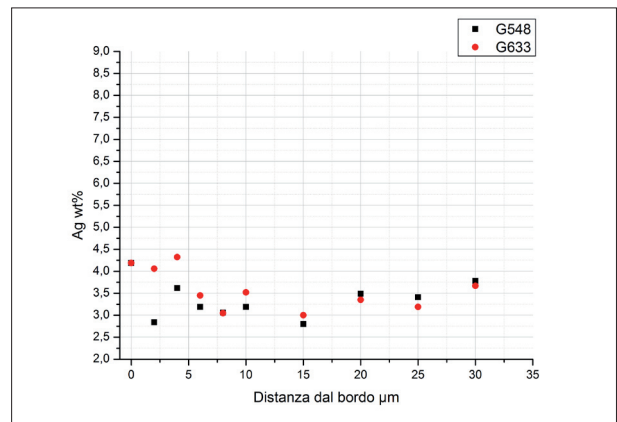


Figura 40 - Andamento dell'Ag in sezione nei campioni 548 e 633

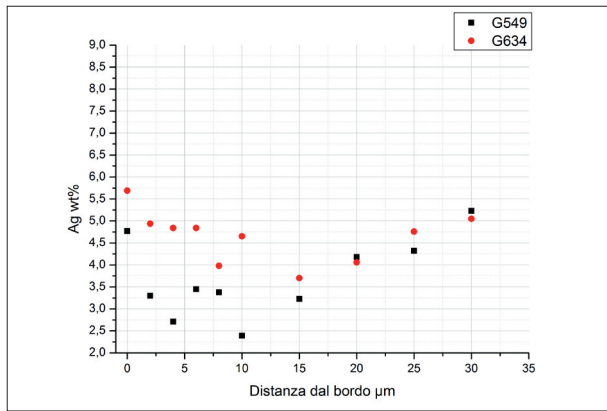


Figura 41 - Andamento dell'Ag in sezione nei campioni 549 e 634

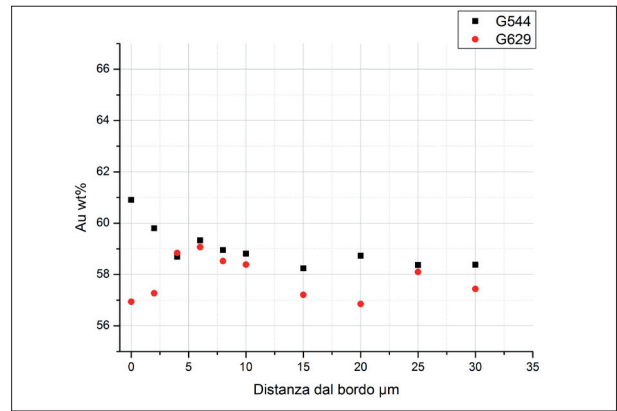


Figura 44 - Andamento dell'Au in sezione nei campioni 544 e 629

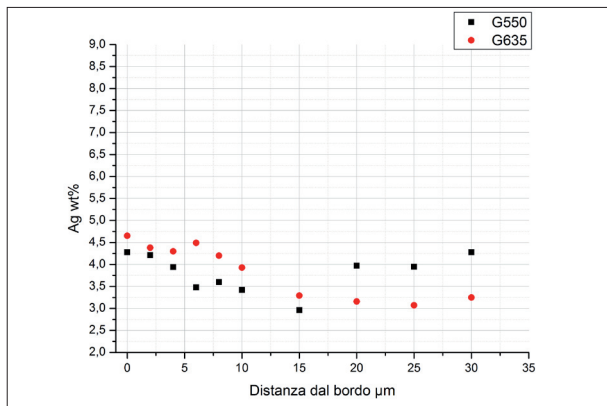


Figura 42 - Andamento dell'Ag in sezione nei campioni 550 e 635

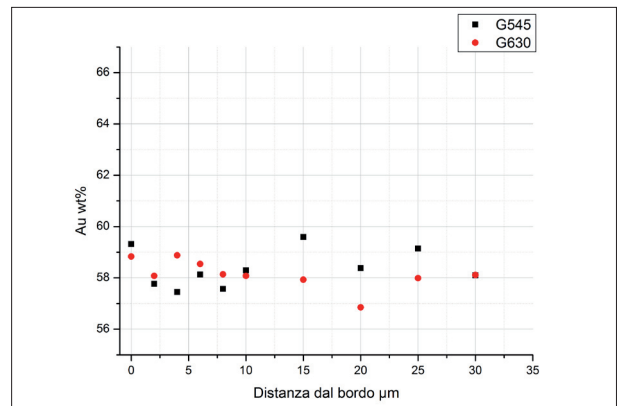


Figura 45 - Andamento dell'Au in sezione nei campioni 545 e 630

8. Andamento del contenuto di Au

(fig. da 43 a 50)

Per i campioni senza Si (543-550) si ha un andamento decrescente partendo da valori molto maggiori del titolo nominale.

Per i campioni con Si (628-635) invece si ha un andamento più costante, vicino al valore del titolo nominale. In generale, nei campioni senza Si, in superficie, si ha un valore di Au maggiore rispetto ai campioni con Si. Anche in questo caso la differenza notata nell'interno è minima.

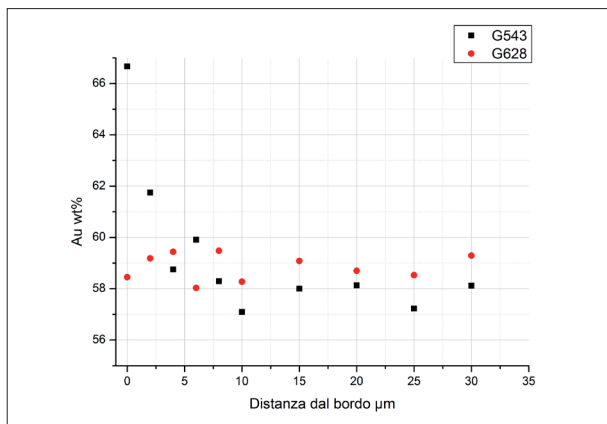


Figura 43 - Andamento dell'Au in sezione nei campioni 543 e 628

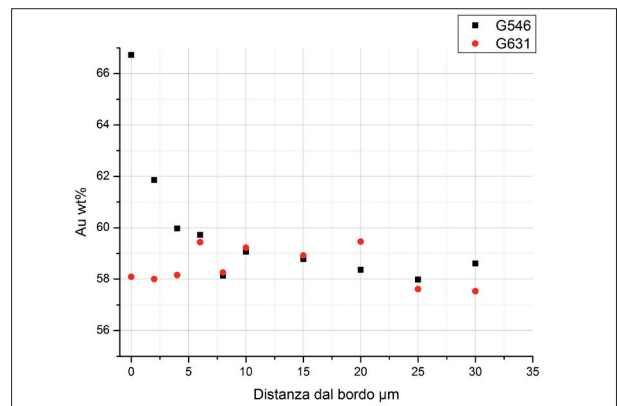


Figura 46 - Andamento dell'Au in sezione nei campioni 546 e 631

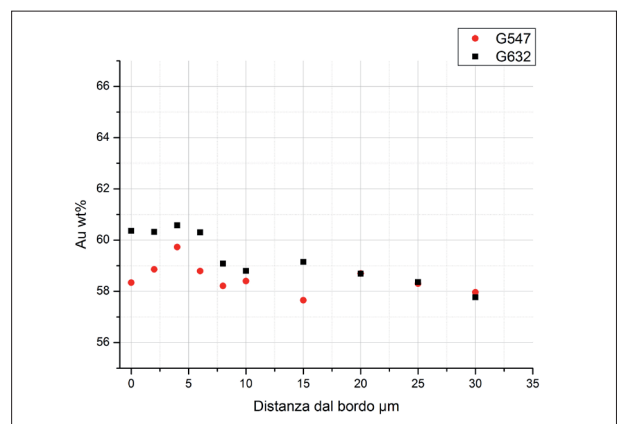


Figura 47 - Andamento dell'Au in sezione nei campioni 547 e 632

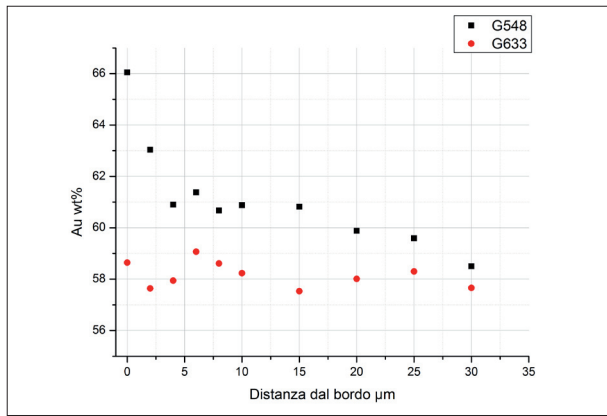
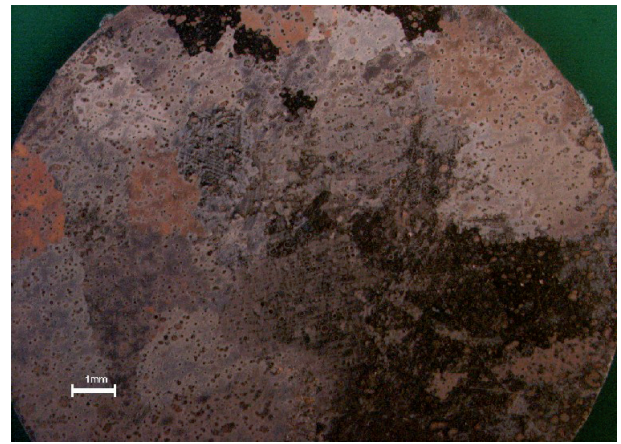


Figura 48 - Andamento dell'Au in sezione nei campioni 548 e 633



Campione 543

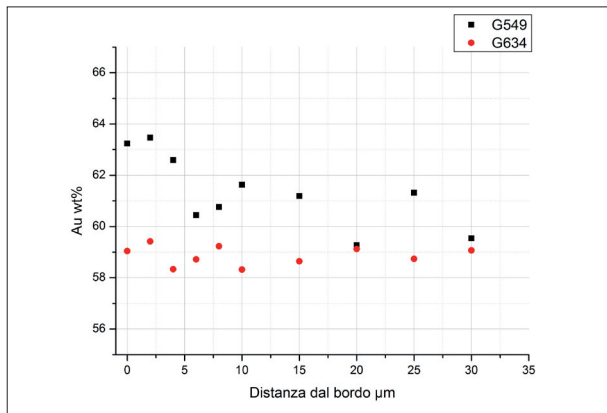
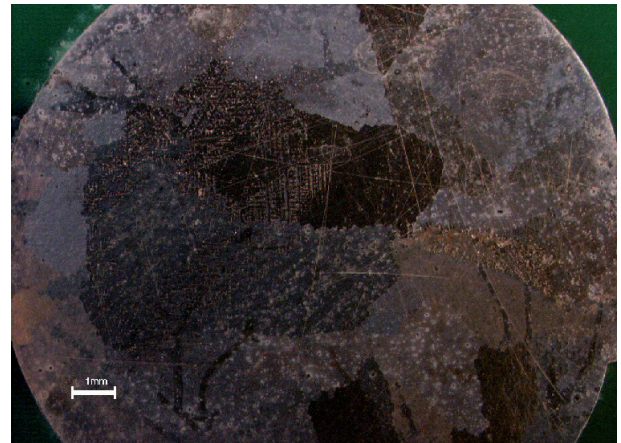


Figura 49 - Andamento dell'Au in sezione nei campioni 549 e 634



Campione 628

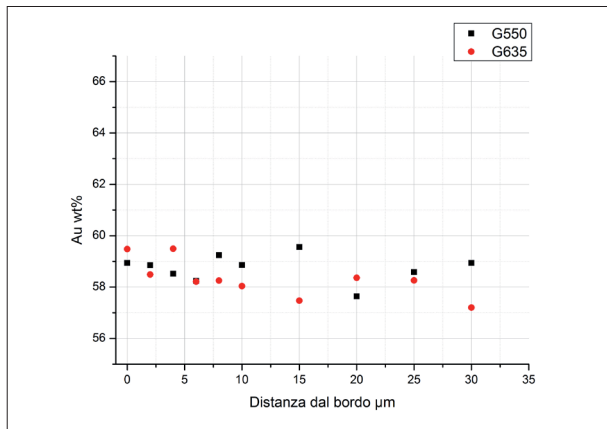
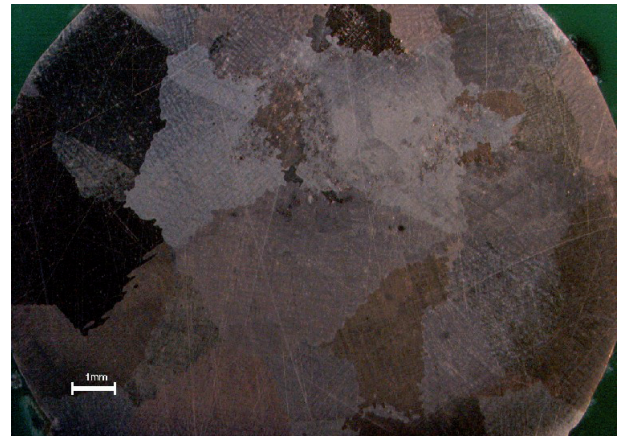
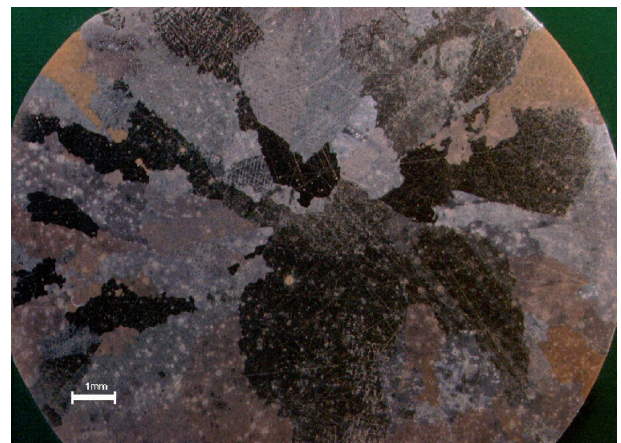


Figura 50 - Andamento dell'Au in sezione nei campioni 550 e 635

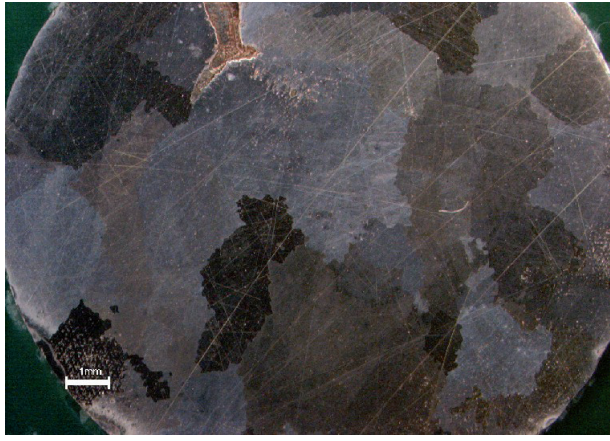


Campione 544

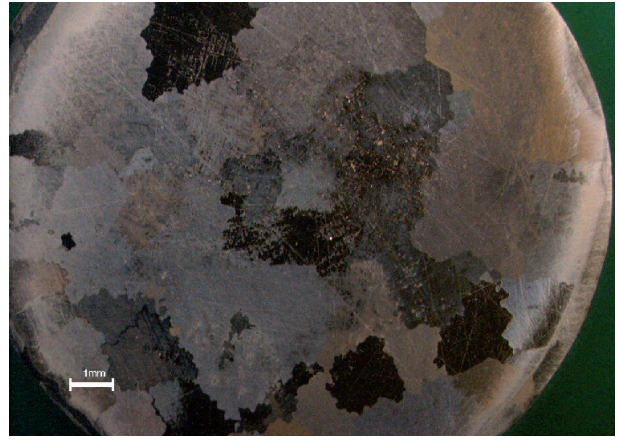
Sulla superficie sezionata è inoltre stata effettuata un'analisi dei difetti presenti (in particolare in prossimità del bordo della sezione), in modo tale da poterli associare ad un'eventuale reazione tra refrattario e metallo. Non sono state notate particolari correlazioni tra la composizione dei campioni e la porosità. Essa infatti si presentava con andamento irregolare, quasi casuale, ed in ogni caso la morfologia sembra essere quella dovuta a porosità da ritiro. Non si è notata porosità da gas evidente. Una volta terminata la mappatura in sezione si è proceduto con un'analisi metallografica per la verifica della microstruttura delle 16 leghe. I risultati sono riportati nelle micrografie di figura 51.



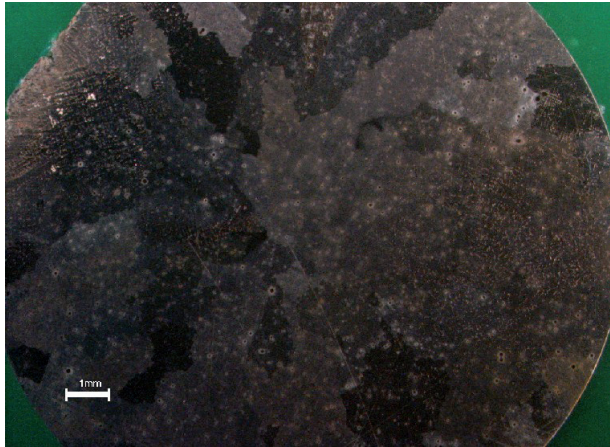
Campione 629



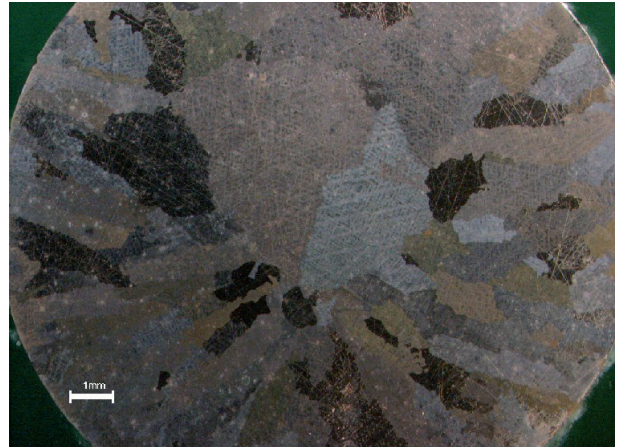
Campione 545



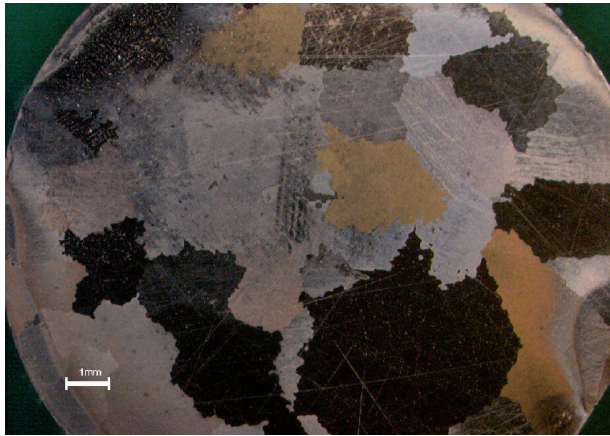
Campione 547



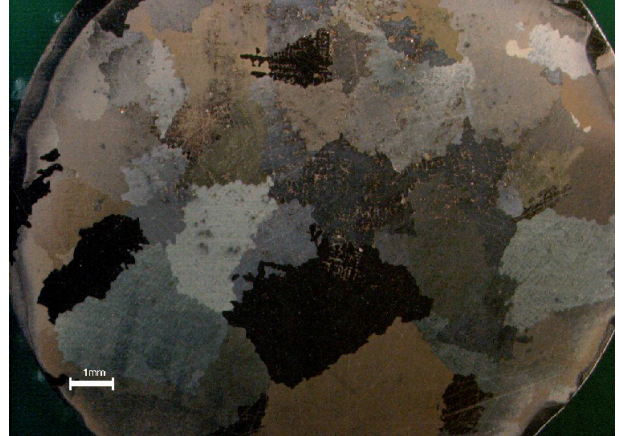
Campione 630



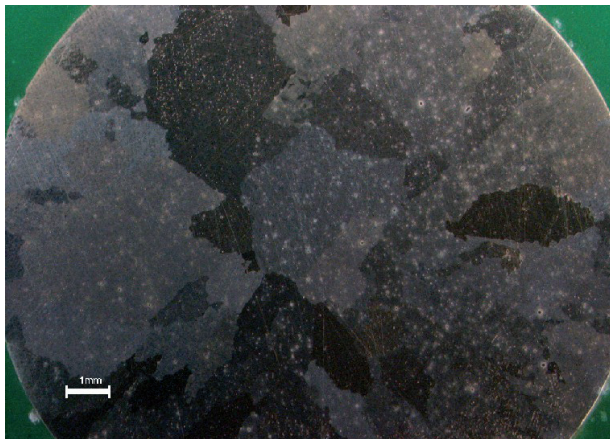
Campione 632



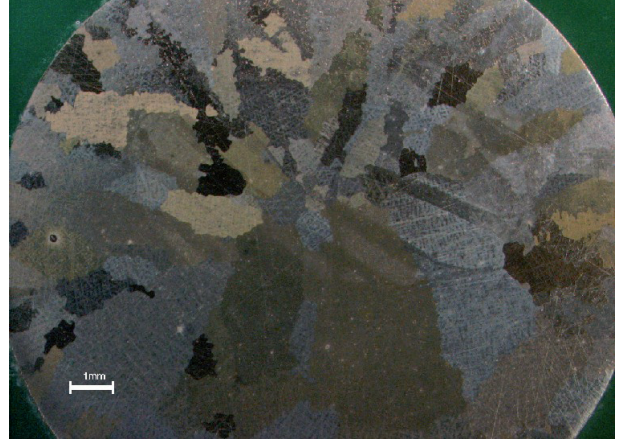
Campione 546



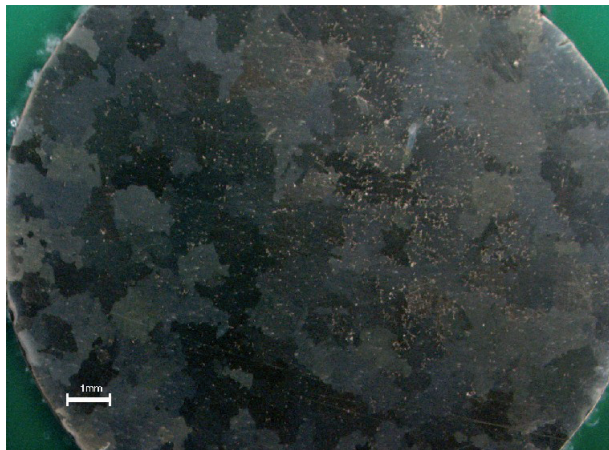
Campione 548



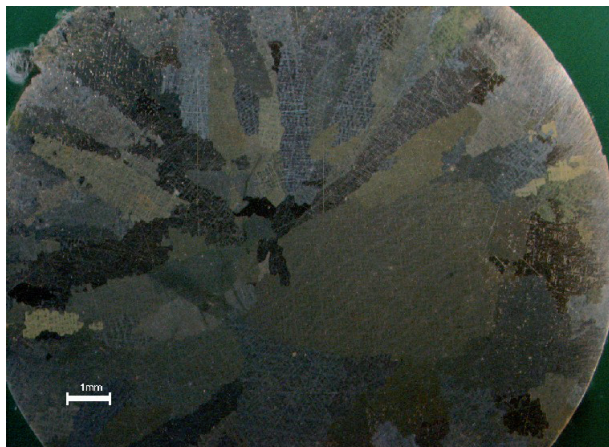
Campione 631



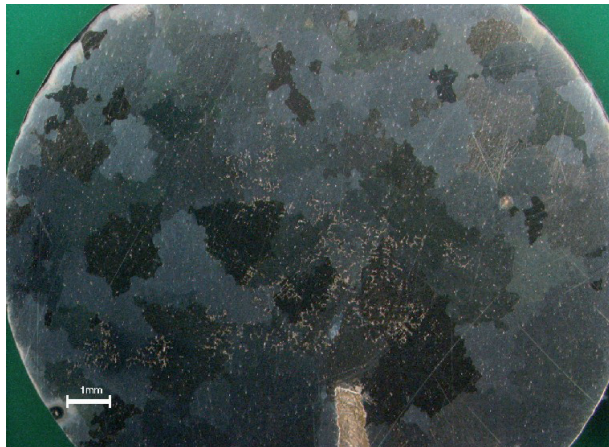
Campione 633



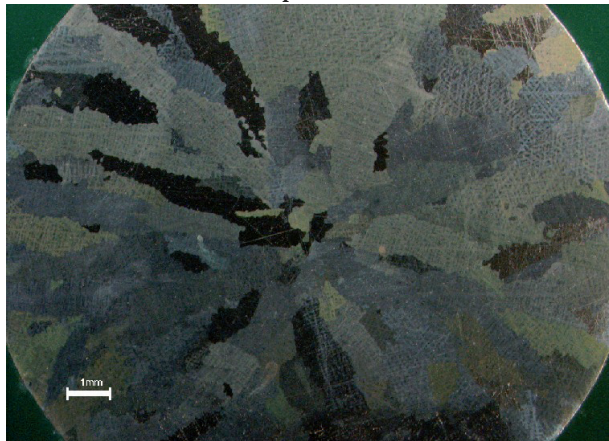
Campione 549



Campione 634



Campione 550



Campione 635

Figura 51 – Struttura delle sfere

Risulta evidente la differenza del grano cristallino tra le 8 leghe senza Si e quelle con il Si. Le leghe senza Si presentano un grano equiassico regolare, mentre la forma del grano delle leghe con Si risulta essere colonnare.

Durante la solidificazione il meccanismo di crescita dei cristalli è fortemente influenzato dal gradiente di temperatura nel metallo fuso, ma è anche influenzato dagli elementi di lega. Alcuni elementi o composti, noti come affinatori del grano, provocano la formazione di un gran numero di nuclei di solidificazione. In questo caso si formano molti grani cristallini equiassici. Il Si, al contrario, ostacola la formazione di nuclei di solidificazione, per cui i grani cristallini sono nucleati principalmente al contatto con le pareti dello stampo e crescono verso l'interno della massa fusa, nella direzione del gradiente di temperatura, formando una struttura colonnare.

9. Conclusioni

Per prima cosa si è osservato che non vi è una significativa differenza di composizione dello strato superficiale tra le sfere di diverse dimensioni. La massa non ha dunque avuto influenza sulla reazione con il refrattario.

Ben più complessa è l'analisi dell'effetto dei vari elementi presi in considerazione.

I risultati ottenuti, così come l'aspetto esteriore della superficie, lasciano supporre che nei campioni con Si sia avvenuta una reazione con il refrattario molto inferiore rispetto ai campioni senza. Inoltre i dati indicano che, in presenza di Si, si ha un effetto disossidante crescente all'aumentare della concentrazione dello Zn, con andamento opposto al caso delle leghe senza Si, ove all'aumentare della concentrazione di Zn si ottengono superfici più ossidate. Questo risulta molto chiaramente dai valori di Zn e S riscontrati in superficie (figure 11, 12, 16, 17).

I risultati delle microanalisi non hanno consentito di definire in maniera univoca la natura dell'interazione metallo-refrattario, ma hanno comunque fornito interessanti spunti per uno sviluppo futuro. Nelle sfere senza Si si è osservato uno strato di spessore considerevole e sempre più interconnesso con il volume interno al crescere della concentrazione nominale dello Zn (aspetto sottolineato dalle figure 15-16-17). Nelle leghe contenenti Si lo strato di reazione superficiale risulta essere molto più sottile e diminuisce di spessore all'aumentare del contenuto nominale di Zn. Si può affermare ciò perché il segnale dell'Au, oltre ad essere pressoché assente per i campioni senza Si, nelle leghe con Si cresce con il contenuto

di Zn (campioni tal quali). Dato che la profondità di penetrazione dei raggi X si può ritenere costante nei vari campioni, il fatto di riscontrare quantitativi crescenti di Au indica un assottigliarsi dello strato superficiale.

Nel grafico di fig. 52 si evidenzia quanto sopra detto. In ordinata è riportata la concentrazione degli elementi Cu, Zn, Si ed impurezze varie (escludendo solo Au ed Ag) misurate in superficie nei campioni tal quali.

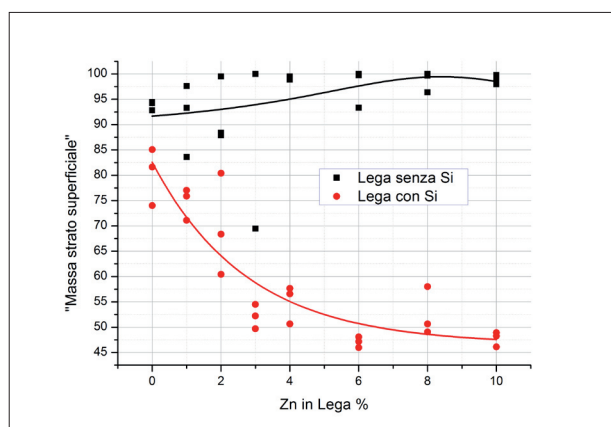


Figura 52 – Andamento della “massa” nello strato superficiale dei campioni tal quali

Risulta evidente che nei campioni con Si si ha un effetto sinergico tra Si e Zn nel proteggere la superficie delle sfere dall'ossidazione. Gli ipotetici componenti dello strato di reazione potrebbero essere:

- ossidi di Cu (CuO, Cu₂O);
- ossido di Zn (ZnO);
- solfuri di Cu e di Zn (CuS, Cu₂S, ZnS);
- silicati di Zn e di Cu.

I risultati ottenuti provano che il silicato di Zn potrebbe giocare un ruolo importante nel fenomeno.

Dall'analisi DTA risulta chiaro che durante la fusione la presenza di Si riduce notevolmente la perdita in peso, perdita imputabile all'evaporazione dello Zn. Si pensa che l'evaporazione possa essere bloccata da uno strato superficiale, coprente il fuso, impermeabile allo Zn. Dall'osservazione delle foto riportate in figura 9, riguardanti i campioni con Si (628-635), si vede che all'aumentare della quantità di Zn la forma dei campioni diventa sempre più sferica (l'angolo di contatto varia, cioè nelle leghe con Si si ha una diminuzione della bagnabilità). Ciò induce a pensare che ci sia una interazione tra Si e Zn. Infatti nei campioni senza Si non si ha variazione dell'angolo di contatto.

Dalle indagini effettuate, a nostro avviso la protezione dei getti non è associabile alla sola presenza del Si, bensì alla contemporanea azione di Si e Zn. Si pensa che il Si e lo Zn possano reagire simultaneamente con l'ossigeno formando un silicato che si frappone all'interfaccia metallo-refrat-

tario, sulla superficie esterna della sfera. Questo strato formerebbe un ostacolo alla reazione con il refrattario e lo Zn incontrerebbe una barriera impermeabile nel suo processo di evaporazione.

A tali ipotesi si è giunti solo per via indiretta, dal momento che non si è riusciti ad individuare sperimentalmente con certezza il silicato in questione, per cui non si può avere assoluta certezza del composto che si può formare. Si stanno a tal proposito effettuando delle misure superficiali e di spettroscopia nell'infrarosso (si pensa di determinare energie di legame e strutture che possano confermare la formazione del silicato ipotizzato), per avere delle risposte più precise.

Tale lavoro non risulta concluso, in quanto si stanno verificando altri parametri importanti, primo fra tutti la minima concentrazione di Si sufficiente a fornire i benefici illustrati. Questo risulta importante anche per capire cosa succede quando si riutilizzano scarti provenienti da leghe contenenti Si. Interessante sarebbe quantificare la perdita di Si che avviene in ogni fusione e capire se è influenzata della quantità di Zn presente in lega.

Un altro parametro che sicuramente richiede ulteriori indagini è l'influenza che un ipotetico affinatoro di grano può avere sull'effetto combinato di Zn e Si.

10. Bibliografia

-“Gold alloys”, Leach Gal-Or, Proceedings of The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 1987.

-“Testing the Quality of Jewelry Castings”, C.J. Raub, Proceedings of The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 1987.

-“The Effect of Common Additives on the Cast Properties of 14 Karat Alloys”, R. Carrano and J. Derohner, Proceedings of The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 1988

-“Investment Casting of Gold Jewelry-Factors Affecting the Filling of Moulds”, C. Raub and D. Ott, Gold Bulletin, April 1986.

-“Gold Casting Alloys”, C. J. Raub and D. Ott, Gold Bulletin, 1983.

-“Compositional Variations Effects on Grain Refiner Performace in Investment Casting of 14 K Yellow Gold”, T. Santala, Proceedings of The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 1991.

-“The Optimisation of Silicon Alloying Additions

in Carat Gold Casting Alloys”, G.Normandeau, Gold Technology, April 1995

-“The Evolution of an Alloy”, A. Eccles, Proceedings of The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 1998.

-“The Effect of Various Additives on the Performance of an 18 Karat Yellow Gold Investment Casting Alloy”, G. Normandeau, Proceedings of The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 1996

-“The Effect of Quench Temperature on Silicon Containing Low Carat Investment Casting Alloys”, S. Grice, Proceedings of The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 1999

-“Silicon Microsegregation in 14 K Yellow Gold Jewellery Alloys”, J. C. McCloskey, S. Aithal and P.Welch, Gold Bulletin, 2001

-“The Effect of Silicon Deoxidation and Grain Refinement on the Production Performance of a 14 Karat Yellow Gold Casting Alloy”, J. C. McCloskey, S. Aithal and P.Welch, Gold Technology 2000.

-“Controlling Melt Loss when Melting Gold Alloys”, E.Bell, Jewelry Technology Forum, 2004.

-“Thermochemical and Microstructural Study of Modified Ca₂SO₄ Bonded Investment with Inorganic and Organic Additives”, G.M. Ingo, G. Montesperelli, C. Ricucci, V. Faccenda, A. Bianco, P. Sbornucchia, Proceedings of The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 2001

-“A Comparison of Burnout Cycle Using an Electric Furnace”, I. Mckeer, Proceedings of The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 2001