

Abstract

L'hot tearing è la formazione di una frattura in una fusione di metallo durante la solidificazione, come risultato di una posteriore contrazione. In questo lavoro è stata valutata la criccabilità a caldo di diverse leghe d'argento a titolo 925‰. Esistono numerosi studi sulla suscettibilità della criccatura a caldo per leghe da fonderia, mentre non si è trovata nessuna informazione riguardo alle leghe preziose. In particolar modo si è sentita la necessità di effettuare una caratterizzazione nelle leghe d'argento 925‰, in quanto più sensibili a tale problematica (secondo la nostra esperienza).

Si è preso come riferimento una lega Ag-Cu 925‰ classica e si sono valutati gli effetti di aggiunte di vari metalli. Si è messo a confronto il diverso comportamento di leghe binarie, ternarie e quaternarie con e senza piccole aggiunte di elementi quali disossidanti oppure affinatori del grano. Si è eseguita inoltre un'analisi metallurgica delle zone criccate, cercando di correlare il comportamento evidenziato della lega con la sua microstruttura.

Questo lavoro si inserisce all'interno di un'ampia ricerca volta ad ottenere delle leghe per argento con elevata resistenza al tarnish che presentino una ridotta tendenza alle rotture a caldo.

Introduzione

La criccatura a caldo (hot tearing) è una rottura che avviene nei getti da colata quando viene ostacolata la libera contrazione del materiale nel passaggio liquido-solido.

Secondo i nostri dati le cricche a caldo (o di solidificazione) si presentano maggiormente nei getti in argento piuttosto che nelle leghe d'oro. Per tale ragione si è deciso di indagare tale fenomeno su getti in sterling silver (Ag 925‰).

Da un punto di vista teorico si tratta di formazione di cricche macroscopiche, all'interno del materiale, che nucleano e crescono con carattere interdendritico e intergranulare ad una temperatura al di sopra della curva di solidus della lega. Si può affermare che la nascita di una cricca a caldo sia imputabile principalmente a 2 fenomeni che agiscono contemporaneamente durante i processi di solidificazione. Il primo è attribuibile alla contrazione della lega metallica durante il cambiamento di stato liquido-solido che crea uno stato di tensioni interne tanto maggiori quanto più complessa è la geometria dello stampo (definite come tensioni da ritiro); a questo si deve aggiungere il fatto che durante la solidificazione, il getto, è soggetto a velocità di raffreddamento differenti tra varie zone (anche questo in funzione della geometria del getto stesso) amplificando o favorendo eventuali tensioni da ritiro.

Il secondo è la tendenza degli elementi in lega (e delle impurità) a segregare, producendo arricchimenti sia a livello microscopico che macroscopico. Infatti, eventuali microsegregazioni rendono non omogeneo il comportamento meccanico, fisico e chimico della lega. Gli ultimi stadi della solidificazione dei getti corrispondono alle fasi di coalescenza e di formazione di "ponticelli solidi" tra i rami delle dendriti. Una concentrazione maggiore di elementi bassofondenti di lega nelle zone interdendritiche va ad abbassare la temperatura di solidificazione causando la mescolanza delle fasi solido-liquido (denominata zona pastosa, mushy zone). La formazione di ponti interdendritici avviene non appena i rami delle dendriti vengono in contatto gli uni con gli altri (in quanto non è richiesta nessuna energia di bordo grano da superare).

Diversamente a bordo grano le dendriti hanno molti più problemi a coalescere, in quanto l'energia di bordo grano è superiore rispetto a quella all'interfaccia solido-liquido. Per cui a bordo grano si necessita di un ulteriore sottoraf-

freddamento per la formazione di ponti interdendritici, vale a dire di temperature più basse. Questa risulta essere la spiegazione del perché il fenomeno di hot tearing crea fratture di tipo intergranulare: il film di liquido interdendritico rimane liquido a temperature più basse (dunque per tempi più lunghi) in corrispondenza del bordo grano rispetto all'interno del grano stesso.

Oltre a questi 2 fenomeni si deve tener conto anche dell'in uenza di altri parametri quali l'intervallo di solidificazione, la distribuzione della temperatura nei getti, la composizione chimica della lega. La teoria indica che un ampio intervallo di solidificazione (differenza tra la temperatura di liquidus e di solidus) favorisce la presenza di sforzi di contrazione per tempi maggiori (direttamente legato all'intervallo di temperatura) sulle zone che solidificano per ultime. Viceversa, leghe che presentano brevi intervalli di solidificazione presentano una minore tendenza all'hot tearing (esempio leghe eutettiche). La tendenza alla segregazione allunga il reale intervallo di solidificazione, prolungando la presenza del film liquido tra le dendriti e dunque la sensibilità alla cricatura a caldo. Questo suggerisce che leghe contenenti piccole quantità di eutettico sono particolarmente esposte all'hot tearing.

Gradienti di temperatura nella direzione longitudinale del getto aumentano la probabilità di formazione di una cricca di solidificazione in quanto alimentano, durante il raffreddamento, la produzione dei cosiddetti hot spots, vale a dire zone critiche in cui le sezioni della lega restano allo stato liquido più a lungo e la solidificazione richiede più tempo per completarsi. In conclusione i difetti da hot tearing sono causati da un numero elevato di variabili interconnesse tra loro. Una lega potrebbe presentare il fenomeno dell'hot tearing solo in funzione della forma del getto e dello stampo, per cui su alcune forme si hanno rotture per hot tearing mentre su altre configurazioni non appare. In sostanza due sono i fattori principali responsabili dell'hot tearing: le caratteristiche intrinseche del metallo e le caratteristiche dello stampo.

Modelli e test per lo studio dell'hot tearing

Lo studio sulla resistenza al fenomeno della cricabilità a caldo (hot tearing) è stato preceduto da una valutazione del tipo di test da utilizzare. La messa a punto di un modello matematico che possa riprodurre il fenomeno dell'hot tearing è molto difficile, in quanto viene richiesta la conoscenza sia del comportamento meccanico della fase solida sia le caratteristiche del flusso di liquido nella regione interdendritica. Senza entrare nel particolare diciamo che diversi autori hanno incentrato

i loro studi sulla base di parametri molto diversi tra loro. Si può affermare che i fenomeni di base che portano alla formazione delle cricche a caldo sono stati stabiliti e compresi a livello qualitativo, ma non si è ancora ricavato un criterio quantitativo e di validità generale che possa valutare la cricatura a caldo per le molteplici condizioni di processo presenti in una colata.

Lo scopo di questo lavoro è quello di quantificare la suscettibilità alla cricatura a caldo di diverse leghe sterling silver utilizzando delle prove di laboratorio. La nostra esigenza è quella di poter comparare il comportamento di diverse leghe in modo tale da riuscire a mettere a punto una composizione che presenti una ridotta sensibilità alla cricatura a caldo. Il principio su cui si basano i test è quello di provocare delle tensioni da ritiro sul getto di prova mediante delle restrizioni alla libera solidificazione del getto. Esistono 2 categorie di prove per provocare questo, i "dog bone test" e i "ring mould test".

E' stato deciso di utilizzare un sistema "dog-bone", in quanto pratico e più funzionale rispetto ad altri sistemi di valutazione. Esistono molte varianti per quanto riguarda la geometria dei "dog bone test" ma tutti hanno in comune di creare un punto caldo mediante una brusca variazione di sezione nel getto.

Per le nostre prove ci siamo ispirati al modello denominato CRC mold (Constrained Rod Casting, messo appunto dalla Alcan International Ltd. Kingston Research&Development Center) applicando delle modifiche in funzione delle nostre esigenze ed impressioni sulle varie fusioni effettuate. Esso consiste in quattro barre di differente lunghezza alimentate da un unico canale distributore. In ciascuna barra è presente una semisfera ad una estremità, che va a formare con la barra un punto caldo, ed una sfera completa all'altra. In questo modo le due brusche variazioni di sezione impediscono la libera contrazione della barra durante la solidificazione della lega. Dal momento che le barre più lunghe tenderanno a contrarsi maggiormente rispetto a quelle più corte, gli sforzi agenti sulle ultime zone di solidificazione saranno più elevati nelle barre più lunghe, che saranno le prime a cricarsi o a rompersi. Si utilizzerà il grado di cricatura di ciascuna barra per valutare la suscettibilità all'hot tearing.

Prove sperimentali

Come precedentemente anticipato si è utilizzato un "dog bone" test. Inizialmente si è deciso di utilizzare uno stampo in grafite per le nostre prove. Si è utilizzato uno stampo con le seguenti dimensioni:

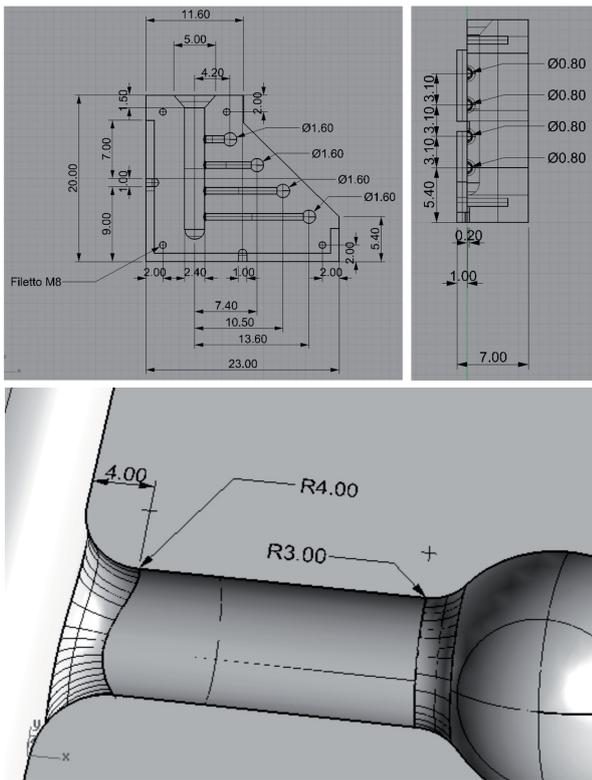


Figura 1 - Disegno stampo in grafite

Lo stampo è stato scaldato a 300°C in forno. Si è utilizzato una staffa in grafite in quanto abbiamo dovuto valutare con una serie di prove preliminari se le dimensioni e la geometria utilizzata permettevano di ottenere qualcosa di interessante. Dopo questa analisi preliminare siamo andati a produrre lo stampo finale in ghisa sferoidale.

Sullo stampo in ghisa sono state apportate delle modifiche in funzione dei risultati osservati nelle prime prove. In particolare si è inserita una “mezza sfera” sul piantone centrale in prossimità delle varie barre. Questo perché a nostro avviso facilitava lo scorrimento del metallo fuso all’interno dello stampo ed inoltre per aumentare la sensibilità del test riducendo l’effetto del piantone centrale (si è ottenuta una sezione dove si scaricano le tensioni uguale a quella presente sulla parte opposta della barra). Si vuole puntualizzare che a questa conclusione si è arrivati dopo aver verificato diversi “racordi” tra le barre e il piantone di alimentazione (ad esempio in figura1 è rappresentato una connessione verificata con l staffa in grafite). In figura2 si riportano le dimensioni di massima della staffa in grafite utilizzata. Lo spessore dello stampo chiuso risulta essere di 100 mm.

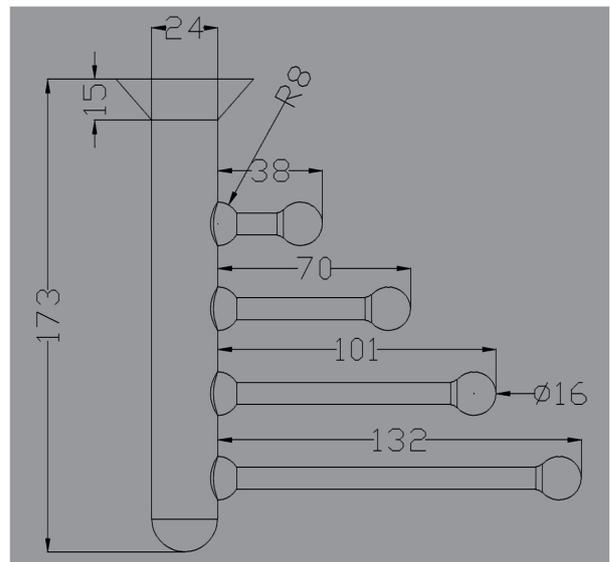
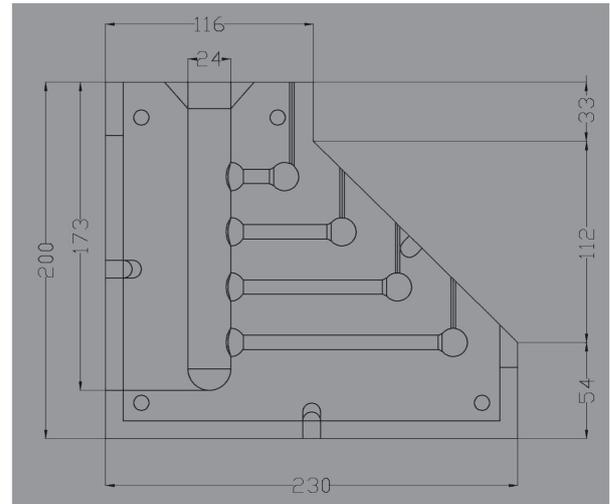
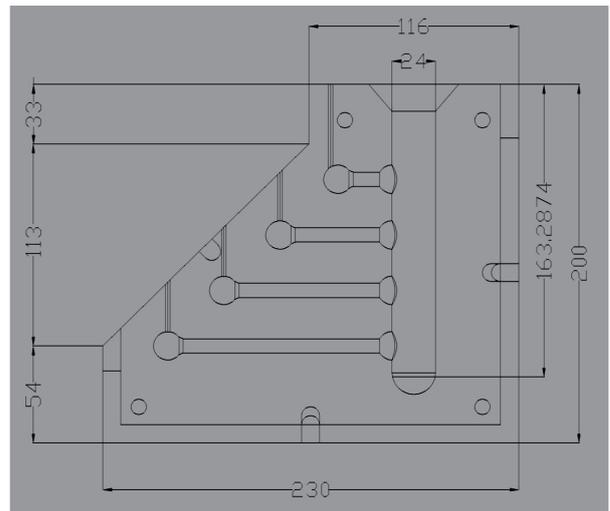


Figura 2 - Dimensioni staffa in ghisa

Come si vede dalla figura si tratta di uno stampo che permette di ottenere 4 barre cilindriche di diversa lunghezza caratterizzate da delle zone critiche in corrispondenza delle semisfere presenti sul “piantone” di alimentazione. In queste aree critiche si ha la presenza di una forte variazione di sezione in grado di generare uno “hot spot” ad elevate tensioni di trazione che nascono dalla contrazione della lega lungo la barra durante la solidificazione: maggiore è la tendenza della lega a formare cricche a caldo, più corta sarà la barra che arriva a completa rottura, o che presenta evidenti criccate.

Si è valutata la tendenza delle varie leghe di argento al fenomeno dell’hot tearing osservando ad occhio nudo l’entità delle cricche che si formano in corrispondenza delle zone critiche del getto di prova. Si sottolinea che le zone vicine alla semisfera sono quelle che presentano la minore dispersione di calore risultando essere le ultime a solidificare e, associato all’effetto geometrico di variazione di sezione, sono le aree più critiche per l’innescare di cricche di solidificazione per l’effetto di concentrazione delle tensioni.

Sono stati individuati 5 gradi di severità all’hot tearing indicati di seguito con i numeri che vanno dallo 0 al 4. Con il valore 0 si intende che la barra è integra, priva di qualsiasi cricca. Con 1 invece che nella barra si ha la presenza di piccole cricche, appena accennate. Con il numero 2 si intende che sulla barra è presente almeno una cricca ben definita che comprende circa metà circonferenza della sezione della barra. Con il 3 si ha la presenza di una cricca che si estende attorno a tutta la sezione della barra mentre con il numero 4 si intende quando si ha la completa rottura della barra (separazione della barra stessa).

Di seguito si riportano delle foto esplicative di quanto spiegato.



Figura 3 - Esempio cricca grado1

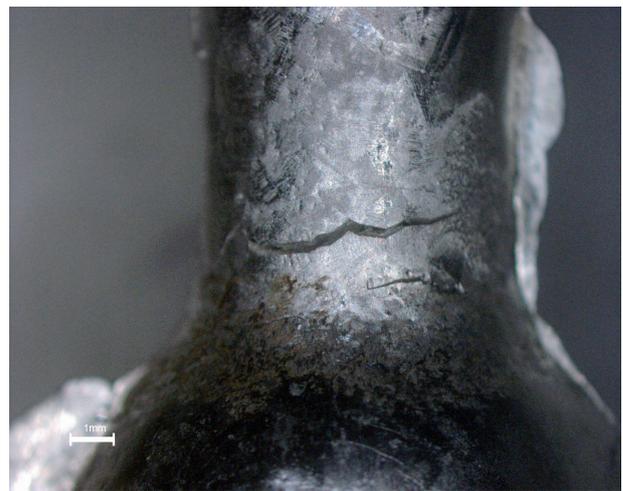


Figura 4 - Esempio cricca grado2



Figura 5 - Esempio cricca grado3

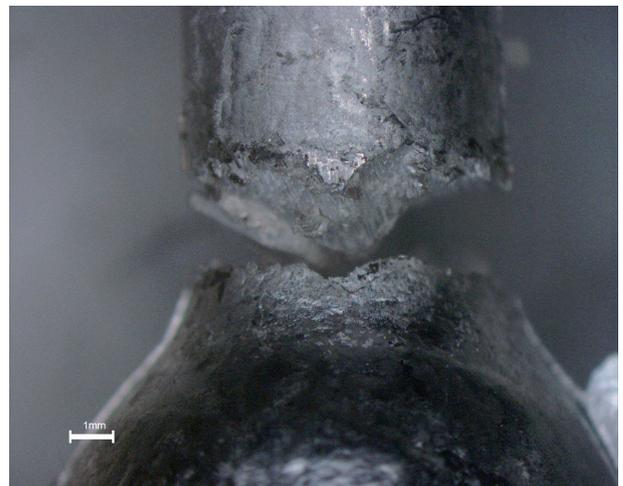


Figura 6 - Esempio cricca grado4

Le composizioni verificate in questo lavoro sono state pensate per valutare nel dettaglio l’effetto dell’aggiunta di alcuni elementi sull’hot tearing partendo da formulazioni standard presenti sul mercato. Per ciascuna composizione sono state eseguite 4 colate in modo tale da verificare anche la ripetibilità dei risultati ottenuti.

Inizialmente sono state valutate 14 composiz-

ioni. Si tratta di composizioni ternarie che oltre all'argento e rame (sempre presenti) presentavano aggiunte di Si, Zn, Ga, In, Sn, Bi e Ge (aggiunti sempre singolarmente e nel caso del silicio e dello zinco anche in diverse concentrazioni). Come ci si aspettava i getti hanno presentato cricche o rotture in corrispondenza del punto caldo e le barre più lunghe sono state le prime ad essere interessate del fenomeno. Di seguito si riportano le composizioni (in millesimi) delle prime 14 leghe analizzate:

Campione	Ag	Cu	Si	Zn	Ge	Ga	In	Sn	Bi
1	925	75							
2	925	74,9	0,1						
3	925	74,5	0,5						
4	925	74	1						
5	925	73	2						
6	925	72	3						
7	925	67,5	7,5						
8	925	70		5					
9	925	65		10					
10	925	65			10				
11	925	70				5			
12	925	70					5		
13	925	70						5	
14	925	70							5

Tabella 1

Naturalmente si è partiti dal classico sterling silver (925 %_{Ag} 75 %_{Cu}) che in un certo senso è il nostro materiale di riferimento (lo standard) in quanto risulta essere la composizione più utilizzata dagli argentieri. Si è valutato l'effetto di diverse concentrazioni di silicio in quanto risulta essere un elemento ampiamente utilizzato come disossidante. Anche lo zinco è stato inserito in diverse concentrazioni in quanto è un altro elemento molto usato. Si è deciso di inserire anche altri elementi in quanto vengono usati per particolari proprietà, come ad esempio il germanio per proprietà antitarnish.

Tutte le composizioni sono state colate a 1050°C con la staffa riscaldata in forno a 300°C. Si è utilizzata una fonditrice aperta coprendo il bagno liquido con del forming gas al 10% in idrogeno. Si è colato inoltre inclinando la staffa di 17,5° in quanto si è verificato che si ha una maggiore ripetibilità delle prove. Si è utilizzato dell'antiadesivo siliconico come distaccante per la staffa.

Il peso di ogni singola fusione è stato di 900 g. Non è stata fatta prefusione in quanto si è mescolato il bagno liquido con una bacchetta di grafite prima di colare e quindi si è ritenuto che questa operazione meccanica fosse sufficiente ad omogeneizzare il tutto. Il crogiolo utilizzato è stato in grafite, sostituendolo in funzione dei componenti presenti nella lega. La staffa è stata aperta dopo un minuto e successivamente i getti sono stati fatti raffreddare all'aria fino a temperatura ambiente.

Non è stato filtrato o degasato il metallo liquido in quanto ci si è posti nelle normali condizioni di utilizzo degli operatori finali (gli argentieri). Si è quindi effettuata un'osservazione visiva dei getti ottenuti, classificando i vari difetti come spiegato precedentemente. Di seguito si riportano i risultati ottenuti con le varie fusioni:

Campione	Barra 1	Barra 2	Barra 3	Barra 4
1	4 4 4 2	3 2 2 3	0 0 1 0	0 0 0 0
2	4 4 4 4	3 3 1 3	0 2 0 1	0 0 0 0
3	4 4 4 4	4 3 4 3	0 3 2 1	0 0 0 0
4	4 4 4 4	4 3 2 4	1 3 1 1	0 0 0 0
5	4 4 4 4	4 3 3 4	1 3 1 1	0 0 0 0
6	4 4 4 4	3 3 4 4	2 3 2 2	0 0 0 0
7	4 4 4 4	4 4 4 3	3 3 3 3	0 0 0 0
8	4 4 4 4	2 2 1 1	1 1 1 1	0 0 0 0
9	2 4 4 3	1 3 2 3	1 1 1 1	0 0 0 0
10	4 4 4 4	4 4 4 4	4 4 4 4	2 3 3 4
11	4 4 4 4	4 4 4 4	1 2 1 2	0 0 0 0
12	3 4 4 4	3 3 2 4	1 1 1 3	0 0 0 0
13	4 4 4 4	3 3 2 3	1 1 1 2	0 0 0 0
14	4 4 4 4	4 4 4 4	1 3 2 3	0 0 0 0

Tabella 2

Per barra 1 si intende quella di lunghezza maggiore mentre la barra 4 è quella più corta. Di seguito si riporta uno schema della denominazione delle varie barre.

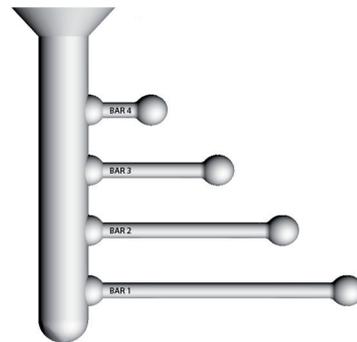


Figura 7 - Schema denominazione barre



Figura 8 - Foto campione1 fusione1

Da notare che il campione 1 ha presentato un'anomalia in quanto, nella quarta fusione, la barra 1 (più soggetta all'hot tearing) ha presentato un grado di criccatura inferiore alla barra 2. E' stato l'unico caso osservato in queste prime 14 fusioni.

Per ogni barra sono stati riportati i 4 valori del grado di criccatura ottenuti dalle 4 fusioni effettuate, valutati con il criterio sopra riportato. Ad esempio nel caso del campione 1 la terza fusione ha presentato nella barra1 (la più lunga) la rottura della barra stessa e quindi è stato assegnato il valore 4, mentre la barra 2 ha presentato una cricca ben definita che ha interessato circa metà circonferenza della sezione della barra e quindi si è assegnato il valore 2; la barra 3 invece ha messo in evidenza solo delle piccole cricche appena accennate e quindi si è assegnato il valore 1, la barra 4 non ha presentato nessuna cricca e quindi si è assegnato il valore 0.

A questo punto per valutare la suscettibilità alla criccatura a caldo si è utilizzato un indice che di seguito denomineremo HTS (hot tearing sensitività), calcolato secondo la seguente formula:

$$HTS = \sum_{i=1}^4 C_i \times B_i$$

dove C_i rappresenta il valore del grado della cricca comparsa sulla barra considerata (da 0 a 4) e B_i il valore associato ad ogni barra. Alla barra1 è associato il valore 1 alla barra2 il valore 2, alla barra3 il valore 3 e alla barra4 il valore 4. Così continuando l'esempio precedente, cioè la terza fusione del campione 1 si ottiene:

$$HTS = (4 \times 1) + (2 \times 2) + (1 \times 3) + (0 \times 4) = 11$$

Si è deciso di dare il valore 1 alla barra maggiore e via a crescere fino al 4 della barra minore per quantificare che la barra più lunga presenta una resistenza all'hot tearing inferiore rispetto alla barra più corta (come ampiamente discusso nell'introduzione).

Maggiore sarà il valore di HTS minore sarà la resistenza della lega alla criccatura a caldo.

Di seguito si riportano i valori di HTS determinati per i primi 14 campioni:

Campione	HTS					Dev. Standard
	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Media	
1	10	8	11	8	9,25	1,5
2	10	16	6	13	11,25	4,27
3	12	19	18	13	15,5	3,51
4	15	19	11	15	15	3,27
5	15	19	13	15	15,5	2,52
6	16	13	18	18	16,25	2,36
7	21	21	21	19	20,5	1
8	11	11	9	9	10	1,15

9	7	13	11	12	10,75	2,63
10	32	36	36	40	36	3,27
11	15	18	15	18	16,5	1,73
12	12	13	11	21	14,25	4,57
13	13	13	11	16	13,25	2,06
14	15	21	18	21	18,75	2,87

Tabella 3

Dal valore medio di HTS ottenuto sembra che il campione che presenta maggiore resistenza al hot tearing sia il numero 1 cioè AgCu (unica lega binaria). Inserendo del silicio si riduce la resistenza alla criccabilità; già a valori superiori allo 0,1% sembra che la riduzione sia molto drastica.

Elevate quantità di silicio non fanno che peggiorare la resistenza meccanica e non sembra che aiutino a ridurre l'hot tearing. Infatti un elevato contenuto di basso fondente potrebbe dare dei fenomeni positivi in quanto maggiori quantità di liquido presente tra i canali dendritici tende a riempire e quindi in parte a "riparare" le cricche formate in precedenza. Nel caso del silicio invece possiamo affermare che riduce drasticamente la resistenza all'hot tearing, anzi maggiori quantità peggiorano la situazione.

Anche lo zinco sembra aumentare la criccabilità a caldo, anche se non in maniera così pesante come il silicio ed inoltre la quantità aggiunta non sembra essere direttamente proporzionale alla suscettibilità all'hot tearing. Il germanio sembra essere un vero e proprio veleno per le leghe d'argento. Gallio, indio, stagno sembrano avere un comportamento simile nel ridurre la resistenza caldo. Hanno presentato un HTS medio comparabile con quello ricavato nelle leghe con silicio. Il bismuto sembra ridurre notevolmente la resistenza a caldo (anche se non come il germanio).

Per queste prime 14 prove possiamo affermare che l'aggiunto di un altro elemento alla lega di base argento rame sembra aumentare la suscettibilità all'hot tearing. Di seguito si riporta un grafico di quanto ottenuto:

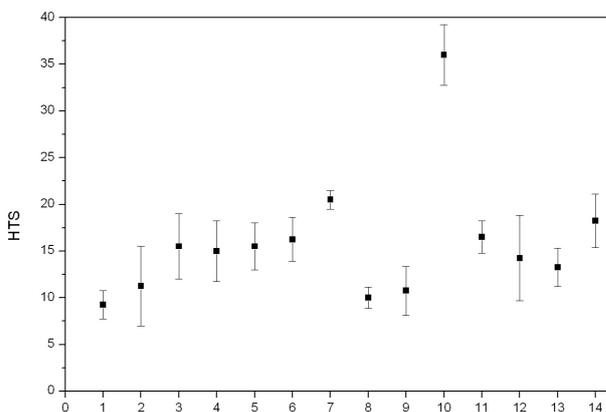


Figura 9 - Campioni 1-14

Riteniamo che le possibili cause di questo comportamento siano attribuibili al contemporaneo ingrossamento del grano cristallino assieme alla presenza di una concentrazione maggiore di bacio fondenti nelle zone interdendritiche. Si è passati a verificare altri 11 campioni riportati nella tabella seguente:

Campione	Ag	Cu	Zn	Si	Ga	In	Sn	Bi	P
15	925	60	10		5				
16	925	60	10			5			
17	925	60	10				5		
18	925	60	10					5	
19	925	64,75	10						0,25
20	925	64	10						1
21	925	63	10						2
22	925	48	10	2	5	5	5		
23	925	48	10	2	5	5		5	
24	925	69		1	5				
25	925	55,5	16,5	3					

Tabella 4

I campioni dal 15 al 21 sono stati verificati per capire come si comportano leghe quaternarie; in particolare dal 15 al 18 si è verificato l'effetto dell'aggiunta di zinco assieme a gallio, indio e stagno in quanto risultano composizioni utilizzate nella pratica quotidiana. E' stato deciso di mantenere il valore dello zinco a 10‰ in quanto non sembrano esserci grosse differenze di comportamento tra 5 e 10‰, e quest'ultimo è un valore molto comune nelle composizioni commerciali.

I campioni 19, 20 e 21 sono stati aggiunti per verificare l'effetto del fosforo sulla resistenza al hot tearing in quanto tale elemento è un ottimo disossidante e può essere utilizzato per ridurre il contenuto di ossigeno presente nell'argento puro. I campioni 22, 23, 24 e 25 mostrano invece delle composizioni commercialmente reperibili sul mercato da diversi fornitori.

Nella tabella seguente vengono riportati i valori del grado di cricatura riscontrato sui campioni di sopra:

Campione	Barra 1				Barra 2				Barra 3				Barra 4			
15	4	4	4	4	3	4	3	4	0	2	1	1	0	0	0	0
16	3	4	3	4	2	4	3	3	1	3	2	2	0	0	0	0
17	4	4	4	4	4	4	3	2	1	1	3	1	0	0	0	0
18	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	3	0	0	0	0
19	4	4	4	4	4	4	4	4	2	1	2	2	0	0	0	1
20	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	0	0	1	1
21	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	1	0	1	1
22	4	4	4	4	4	4	4	3	3	2	3	2	0	0	0	0
23	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2	4	0	0	0	0
24	4	4	4	4	4	4	4	4	1	3	1	2	0	0	0	0
25	4	4	4	4	4	4	4	4	3	3	4	3	1	0	0	0

Tabella 5

Di seguito invece i valori dei vari indici della suscettibilità all' hot tearing calcolati per queste

seconde 11 leghe:

Campione	HTS					Dev. Standard
	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Media	
15	10	18	13	15	14	3,37
16	10	21	15	16	15,5	4,51
17	15	15	19	11	15	3,27
18	24	21	24	21	22,5	1,73
19	18	15	18	22	18,25	2,87
20	24	24	28	28	26	2,31
21	28	24	28	28	27	2
22	21	18	21	16	19	2,46
23	24	24	18	24	22,5	3
24	15	21	15	18	17,25	2,87
25	25	21	24	21	22,75	2,06

Tabella 6

A nostro avviso l'inserimento di gallio, indio, stagno e bismuto (separatamente) assieme allo zinco sembra non deteriorare i relativi HTS che sono vicini ai valori ottenuto senza l'aggiunta di zinco. Per quanto riguarda invece il fosforo si nota come si abbia un incremento degli indici HTS (vale a dire maggiore sensibilità all'hot tearing), direttamente proporzionale ai quantitativi di fosforo aggiunti. Bisognerebbe aggiungere esattamente la quantità stechiometrica di fosforo sufficiente a eliminare completamente l'ossigeno presente nell'argento puro. A quanto sembra da queste prove comunque bisogna prestare molta attenzione all'utilizzo di fosforo nelle leghe per argento.

L'inserimento simultaneo di silicio, gallio, indio, stagno (campione 22) porta ad una notevole riduzione della resistenza all'hot tearing osservata con i singoli elementi. La sostituzione dello stagno con il bismuto non fa altro che peggiorare la situazione, d'altro canto il bismuto già da solo aveva evidenziato una notevole incremento dell'indice HTS.

Il campione 24 ha presentato un leggero incremento dell'indice HTS se comparato ai valori riscontrati nelle leghe con i singoli elementi.

Il campione 25 invece ha messo in luce un sensibile peggioramento della resistenza a caldo inserendo un elevato contenuto di zinco in lega assieme al silicio (da confrontare con il campione 6), quasi ci sia un fenomeno sinergico tra questi 2 elementi (bisognerebbe valutare maggiormente l'effetto dell'elevato contenuto di zinco inserito). Di seguito si riporta un grafico riassuntivo di quanto osservato:

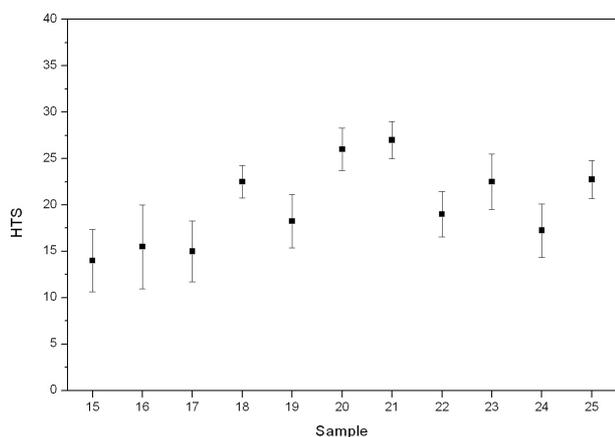


Figura 10 - Campioni 15-25

In conclusione, in queste 25 prove, dove si sono inseriti tutti gli elementi normalmente utilizzati nell'argento 925, non si è ottenuto un campione che presentasse una resistenza particolare all'hot tearing.

Si è proseguito valutando l'effetto dell'inserimento dell'affinatore di grano. A tal proposito sono stati valutati 2 differenti affinatori per sterling silver. Sono stati fusi 4 campioni. I primi due presentano un tipo di affinatore denominato affinatore I, il terzo presenta un affinatore diverso denominato affinatore II mentre il quarto è stato fuso per verificare se c'è una differenza tra affinatore e senza (non è servito verificarlo per le prime due leghe perché presentano delle composizioni vicine a quelle già provate).

Nelle tabelle seguenti si trovano le composizioni analizzate, grado di cricatura e HTS relativi:

Campione	Ag	Cu	Si	Zn	Ga	GRI	GR II
26	925	64,95		10		0,05	
27	925	68,92		3	3	0,08	
28	925	64,43	0,5	10			0,07
29	925	64,5	0,5	10			

Tabella 7

Campione	Barra 1				Barra 2				Barra 3				Barra 4			
26	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
29	4	1	4	4	3	3	4	2	1	2	1	1	0	0	0	0

Tabella 8

Campione	HTS					Dev. Standard
	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Media	
26	1	0	0	1	0,5	0,58
27	1	0	0	0	0,25	0,5
28	0	0	0	0	0	0
29	13	13	15	11	13	1,63

Tabella 9

Risulta evidente il beneficio che si ottiene con

l'inserimento dell'affinatore del grano. L'affinatore del grano riduce notevolmente il problema dell'hot tearing, si potrebbe quasi dire che lo elimini (tutti risultati che ci si aspettava dalla teoria e dalla pratica quotidiana). La spiegazione potrebbe stare nella teoria della deformazione dell'hot tearing, secondo la quale l'aumento del numero di grani può accomodare maggiormente le tensioni prodotte negli ultimi stadi della solidificazione.

Si sottolinea come il campione 26 con affinatore presenta una suscettibilità all'hot tearing praticamente nulla (HTS 0,5) quando il campione 9 presenta un HTS di 10,75 (la differenza tra i 2 campioni sta solo nell'affinatore del grano). Anche il campione 27 ha presentato un basso HTS, non si è provato a fondere un campione con la stessa composizione principale senza affinatore in quanto si è presupposto di ottenere gli stessi risultati osservati nei campioni 26 e 9 (eventualmente si può osservare quanto succede nel campione 15, anche se ha più zinco e gallio, dunque più sensibile all'hot tearing).

Ci è apparso più interessante notare come il campione 28 presenti un HTS pari a 0 quando lo stesso campione senza affinatore ha un elevato HTS. Dal nostro punto di vista è il risultato più interessante in quanto la composizione comportava l'utilizzo di un affinatore di grano differente da quello dei campioni 26 e 27 e soprattutto si ha la contemporanea presenza di zinco e silicio. Per tale motivo si è deciso di fondere anche il campione 29. Da notare che il campione 29 paragonato al campione 3 presenta un indice HTS medio più basso, anche se dalle considerazioni precedenti ci si aspetterebbe che aumentando la quantità di zinco a parità di silicio si abbia un peggioramento del comportamento a caldo.

Di seguito si riporta il relativo grafico:

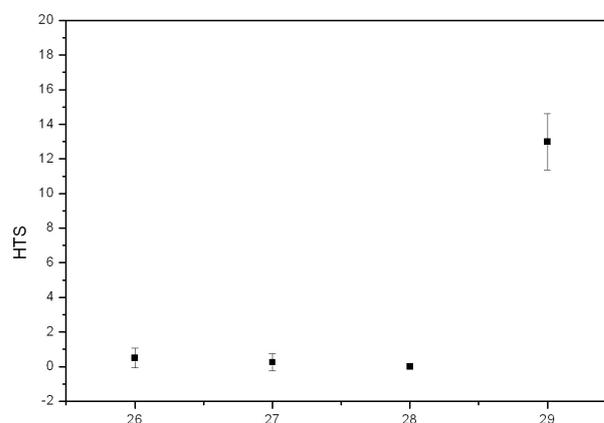


Figura 11 - Campioni 26-29

Dopo aver verificato questo ampio ventaglio di composizioni (molte delle quali presenti sul mercato) si è provato ad osservare al microscopio le superfici di frattura delle varie barre rotte degli

oggetti fusi. Sono state osservate allo stereoscopio e al microscopio elettronico a scansione. La prima osservazione da fare è che tutte le rotture sono state intergranulari, probabilmente propagate lungo il bordo grano, dove si ha la presenza di precipitati con basso intervallo di fusione. Al SEM è stato possibile osservare nel dettaglio la superficie di frattura.

Di seguito si riportano una serie di immagini delle superfici osservate al SEM. Si riportano solo di alcuni campioni come esempio della morfologia della superficie osservata. Si sottolinea che lo scopo di questo lavoro non è quello di determinare il meccanismo con cui si manifesta l'hot tearing, ma naturalmente la comprensione del fenomeno favorisce la sua soluzione.

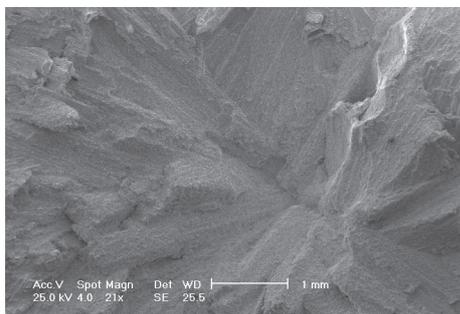


Figura 12 - Campione1

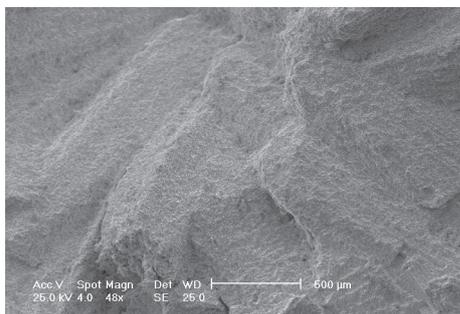


Figura 13 - Campione1

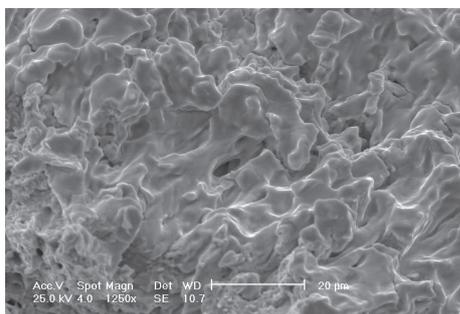


Figura 14 - Campione1

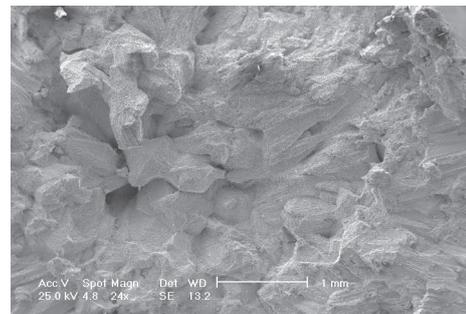


Figura 15 - Campione5

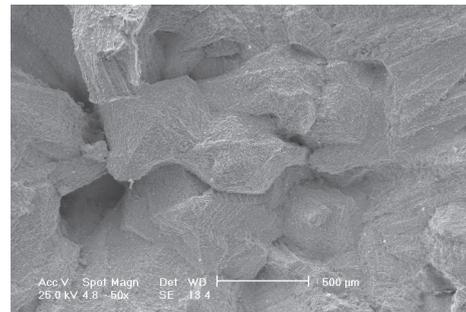


Figura 16 - Campione5

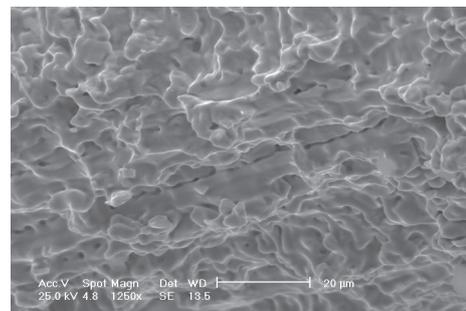


Figura 17 - Campione5

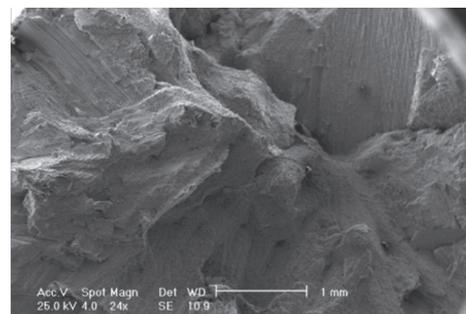


Figura 18 - Campione8

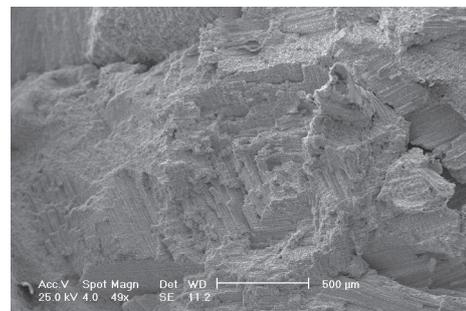


Figura 19 - Campione8

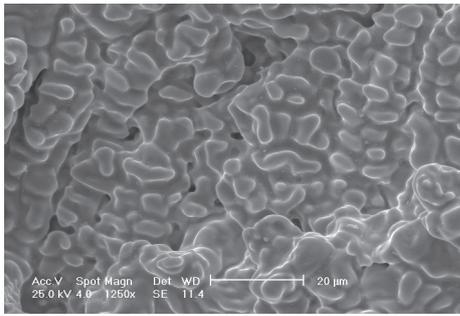


Figura 20 – Campione8

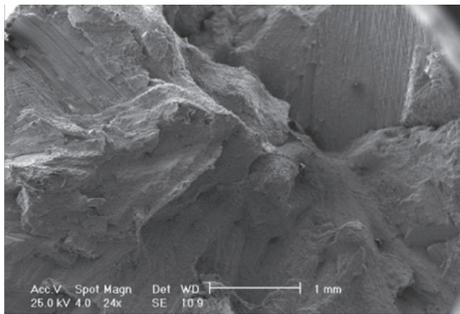


Figura 21 – Campione23

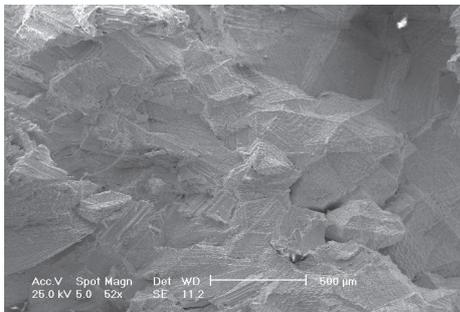


Figura 22 – Campione23

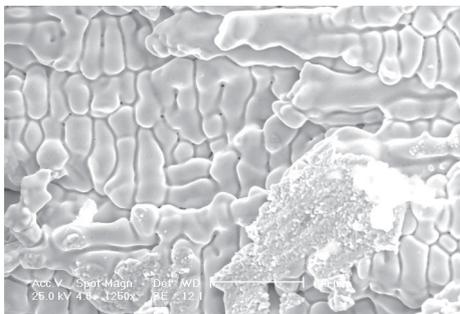


Figura 23 – Campione23

L'analisi al SEM ha messo in evidenza come nei vari campioni fratturati si siano osservati tipi distinti di superficie di frattura: una più grossolanamente dendritica e una coperta parzialmente da una fase eutettica assieme ad una struttura dendritica con fasi secondarie. In entrambi i casi si ha avuta la rottura partendo da una separazione interdendritica durante la presenza della zona pastosa, producendo una frattura a bordo grano. In particolare il campione 8 sembra presentare maggiormente una struttura dendritica. Riteniamo però che la cosa più evidente in tutte le superfici dopo rottura sia la presenza di un notevole ritiro di solidificazione. In tutti i campioni

fusi si ha la presenza di una rilevante quantità di superficie dendritica e associati a queste dendriti sono spesso visibili dei pori (o bolle) regolari come osservabile nelle foto al SEM precedenti.

Questa osservazione ci fa ipotizzare che nel fenomeno dell'hot tearing ci siano altri fattori da considerare. In particolare diversi ricercatori hanno correlato l'hot tearing con il ritiro di solidificazione attraverso la caduta di pressione nella fase liquida (pressure drop). Questi autori hanno preso in considerazione l'in uenza della caduta di pressione associata al ritiro da solidificazione e alla deformazione applicata nello stadio vicino alla fine della zona pastosa. Infatti gli stress termici causano delle deformazioni che generano l'hot tearing durante il passaggio dallo stato liquido a quello solido. Ma l'hot tearing è pure collegato al ritiro da solidificazione. Entrambi questi fenomeni riducono la pressione nel liquido. Se questo tipo di depressione arriva ad essere inferiore di un certo valore, l'hot tearing può nucleare e propagarsi da pori esistenti o da bolle d'aria. Secondo questa teoria l'hot tearing avviene sempre al bordo grano, direttamente nucleato dal liquido interdendritico o sviluppato da preesistenti microporosità o da bolle d'aria indotte dal ritiro da solidificazione.

Non si vuole approfondire troppo delle questioni teoriche, si è voluto solo mettere in evidenza che con il SEM sono state osservate numerose porosità (o bolle d'aria) regolari in prossimità della superficie di frattura che potrebbero in qualche modo centrare con le rotture avute. Riportiamo altre foto di quanto osservato per i quattro campioni:

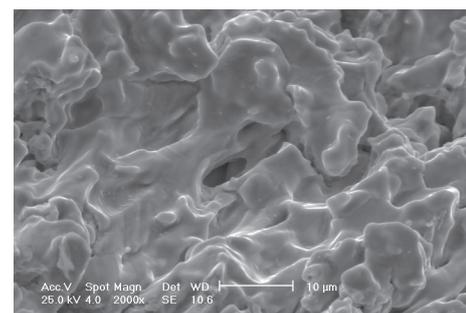


Figura 24 – Campione1, pori nella superficie di frattura

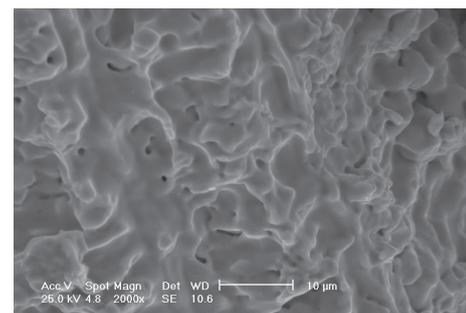


Figura 25 – Campione5, pori nella superficie di frattura

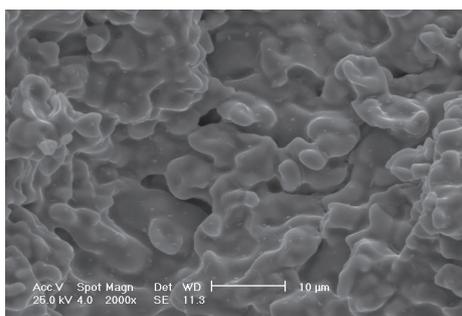


Figura 26 - Campione8, pori nella superficie di frattura

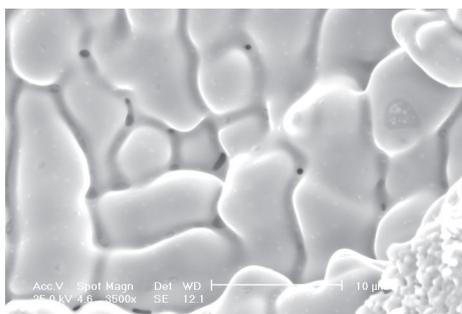


Figura 27 - Campione23, pori nella superficie di frattura

In funzione dei risultati ottenuti analizzando queste 29 fusioni (quindi l'in uenza che gli elementi comunemente usati nelle leghe di argento 925‰ danno alla suscettibilità a caldo) si è cercato di mettere appunto una lega che riduca tale problematica senza l'ausilio dell'affinatore del grano cristallino.

Si è cercato di fare questo in quanto alle leghe per argento vengono richieste anche proprietà "estetiche" come ad esempio un'elevata resistenza all'ossidazione a caldo oppure al tarnish. L'ottenimento di queste proprietà spesso richiede l'aggiunta di elementi che incrementano notevolmente la sensibilità alla rottura a caldo, come evidenziato nelle prove precedenti (vedi ad esempio gallio, indio, stagno, germanio, silicio) e, allo stesso tempo, non presentano buona affinità con gli affinatori del grano utilizzati (o sarebbe meglio dire presentano una affinità troppo elevata) generando altre problematiche ben conosciute (quali punti duri).

Si è deciso allora di provare ad ottenere una lega argento 925‰ che non contenga rame. Questo perché dalla teoria è chiaro che una lega che presenta fasi basso fondenti o una piccola quantità di eutettico favorisce il fenomeno dell'hot tearing. Il sistema argento rame presenta un ben conosciuto eutettico per cui si è cercato di utilizzare degli elementi che non presentino eutettici, cioè di provare a trovare una matrice alternativa al rame a cui aggiungere gli elementi che ci danno determinate proprietà. E' chiaro che questi elementi aggiunti (sono sempre i soliti) promuovono l'hot tearing ma può essere che una matrice diversa riesca ad "assorbire", o per lo meno a non esalt-

are, l'effetto delle piccole aggiunte. Chiaramente l'ideale sarebbe quello di utilizzare degli elementi che assieme all'argento presentino un diagramma di equilibrio a lente con completa miscibilità tra vari elementi e ridotta tendenza a generare fasi secondarie.

Dallo studio dei diagrammi di equilibrio binari dell'argento è risultato che gli unici elementi che presentano una lente sono l'oro e il palladio. Per il loro costo non possono essere utilizzati e nemmeno sono state fatte delle prove. Si è allora ripiegato sull'utilizzo di elementi che con l'argento presentino buona solubilità a titolo 925‰. Sono stati individuati lo stagno, il bismuto e lo zinco. Anche il gallio, indio e cadmio presentano un diagramma interessante ma visto il costo dei primi due e le problematiche che genera il terzo si è deciso di non effettuare nemmeno una prova. Sono state eseguite per cui 3 fusioni utilizzando argento assieme a stagno, zinco e bismuto:

Campione	Ag	Cu	Sn	Bi	Zn
30	925	0	75		
31	925	0		75	
32	925	0			75

Tabella 10

Campione	Barra 1				Barra 2				Barra 3				Barra 4			
30	0	4	2	4	1	3	0	3	4	1	0	0	0	0	0	0
31	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	1	4	2
32	3	3	3	2	2	3	2	1	1	0	2	0	0	0	0	0

Tabella 11

Campione	HTS					Dev. Standard
	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Media	
30	14	13	2	10	9,75	5,44
31	36	28	40	32	34	5,16
32	10	9	13	4	9	3,74

Tabella 12

La fusione 1 del campione 30 ha presentato una anomalia in quanto la barra 1 è risultata priva di qualsiasi cricca mentre la barra 2 ha evidenziato delle piccole cricche. Il campione 32 con zinco è quello che ha presentato l'indice HTS medio più basso seguito dal campione 30 con stagno (indice leggermente più alto) Si sottolinea comunque che il campione 30 presenta una deviazione standard elevata, infatti la prova 3 sembra dare dei risultati discordi dalle altre prove. Il campione con bismuto invece si è rilevato estremamente sensibile all'hot tearing. I valori medi di HTS dei campioni 30 e 32 sono simili al valore ottenuto con il campione 1 cioè argento rame. Si è deciso pertanto di verificare come il silicio si comporta nella matrice argento stagno. E' stato scelto lo stagno in quanto si ritiene che si abbiano più probabilità rispetto allo zinco di incrementarne la durezza con idoneo

trattamento termico (considerazione fatta ad esperienza, senza nessuna verifica).

Sono stati fusi 6 campioni inserendo diverse quantità di silicio e anche dello zinco per verificarne il comportamento. Si fa notare che nella composizione compare anche del rame in quanto per inserire del silicio si è utilizzata una madrelega a base rame. Nelle tabelle seguenti si riportano tutti i dati ottenuti:

Campione	Ag	Cu	Zn	Si	Sn
33	925	0,9		0,1	74
34	925	4,5		0,5	70
35	925	9		1	65
36	925	0,9	10	0,1	64
37	925	4,5	10	0,5	60
38	925	9	10	1	55

Tabella 13

Campione	Barra 1				Barra 2				Barra 3				Barra 4			
33	3	3	3	3	2	3	0	0	2	2	1	2	0	0	0	0
34	4	4	4	4	4	4	3	2	2	1	2	2	0	0	0	0
35	4	4	4	4	3	3	3	4	3	2	3	2	0	0	0	0
36	4	4	4	4	2	3	2	4	1	1	0	0	0	0	0	0
37	3	4	4	4	3	3	4	4	1	2	1	2	0	0	0	0
38	4	4	3	4	4	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0	0

Tabella 14

Campione	HTS					Dev. Standard
	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Media	
33	13	15	6	9	10,75	4,03
34	18	15	16	14	15,75	1,71
35	19	16	19	18	18	1,41
36	11	13	8	10	10,5	2,08
37	12	16	15	18	15,25	2,5
38	18	14	13	14	14,75	2,22

Tabella 15

I risultati ottenuti non si scostano molto dai campioni 2, 3 e 4 (quelli a base rame con lo stesso contenuto di silicio). L'inserimento dello zinco nei campioni 36, 37 e 38 sembra non modificare l'indice HTS medio se non per il campione più ricco in silicio.

Da queste ultime prove sembra che l'utilizzo di una "matrice non rame" non modifichi la suscettibilità a caldo di leghe d'argento a cui si aggiungono dei basso fondenti, nella fattispecie del silicio. Per cui sembra che le rotture a caldo possano essere attribuite alla formazione di una fase basso fondente a base silicio. Di seguito un grafico di sintesi di queste ultime prove:

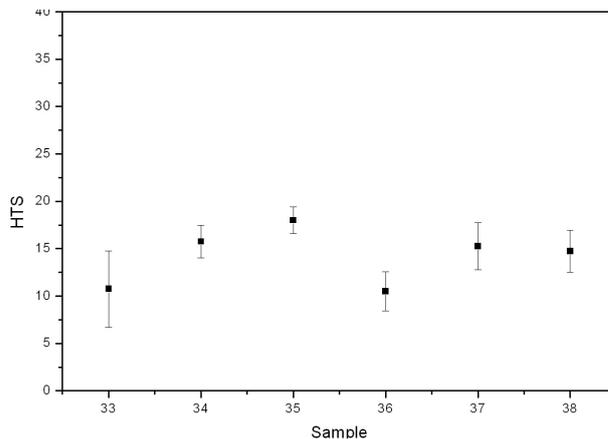


Figura 28 - Campioni 33-38

Si è pianificato di effettuare anche 3 fusioni con matrice zinco a 3 diversi contenuti di silicio, ma attualmente non sono state ancora effettuate queste prove.

Per completezza si è osservato al SEM le superfici di frattura dei campioni 30 e 36:

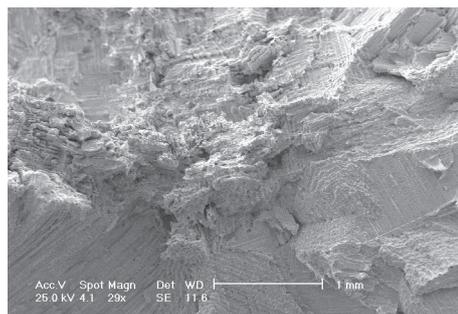


Figura 29 - Campione30

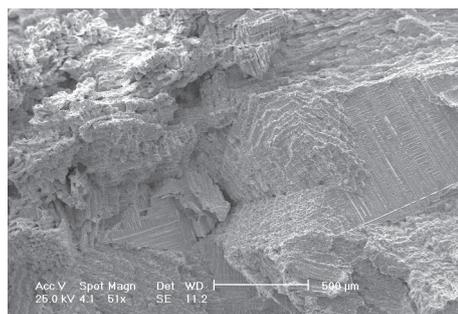


Figura 30 - Campione30

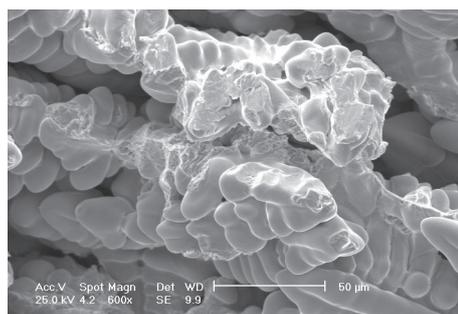


Figura 31 - Campione30

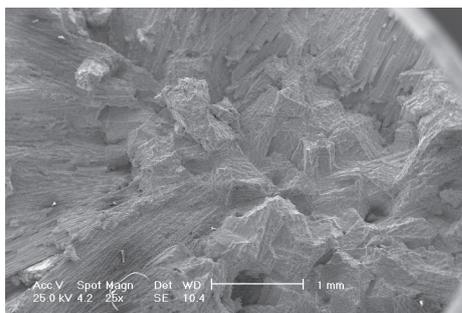


Figura 32 – Campione36

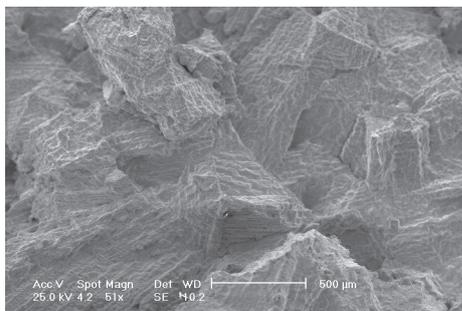


Figura 33 – Campione36

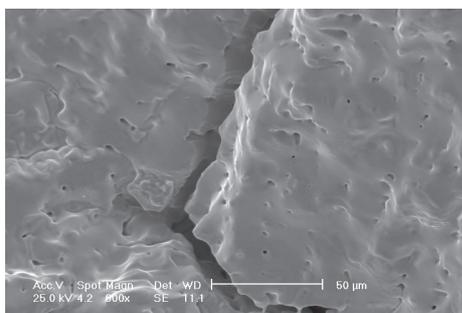


Figura 34 – Campione36

Come si nota dalle immagini non si può far altro che confermare quanto osservato nei campioni precedenti. Il campione 30 presenta una maggiore presenza di dendriti e ritiro di solidificazione rispetto ai campioni che vanno dal 33 al 38.

Conclusioni

La valutazione della criccabilità a caldo di diverse leghe ha comportato la messa a punto di un test di laboratorio in grado di comparare tra loro le diverse composizioni. A nostro avviso il metodo messo appunto ha dimostrato di essere valido e applicabile. Le rotture osservate sono avvenute nelle zone ipotizzate e solo in alcuni casi si hanno avute delle discrepanze (accettabili in quanto risultano essere delle prove sperimentali). Inoltre, il fatto che si siano rotte tutte 4 le barre (dalla più grande alla più piccola) ci fa supporre che le dimensioni applicate alle barre siano idonee allo scopo proposto.

L'inserimento di diversi elementi ha comportato in generale una maggiore criccabilità a caldo, attribuibile a due effetti distinti: l'incremento della dimensione del grano e la formazione di fasi

secondarie o di micro segregazioni che vanno a "sistemarsi" nel liquido interdendritico abbassandone l'intervallo di fusione. In generale sembra che più elementi si aggiungono in leghe peggiori risulta essere il comportamento a caldo.

Non si è valutato quanto possa influire il versamento del metallo liquido nella staffa. Bisognerebbe mettere appunto un sistema automatico di versamento che riempia la staffa sempre allo stesso modo.

Per la soluzione o la riduzione del fenomeno si è provato a seguire 2 strade distinte secondo quanto indicato dalla teoria. La prima strada consiste nell'utilizzo di un affinatore del grano cristallino. Questa aggiunta nella composizione finale ha ridotto (anzi si potrebbe considerare eliminata) la problematica dell'hot tearing.

La seconda strada seguita invece consiste nell'utilizzare una matrice diversa dal classico rame. Tale soluzione non ha portato a risultati accettabili, ma sono state verificate solo poche composizioni e sicuramente vale la pena di indagare ulteriormente.

Di seguito riportiamo un grafico con gli HTS medio ricavati per ogni campione analizzato:

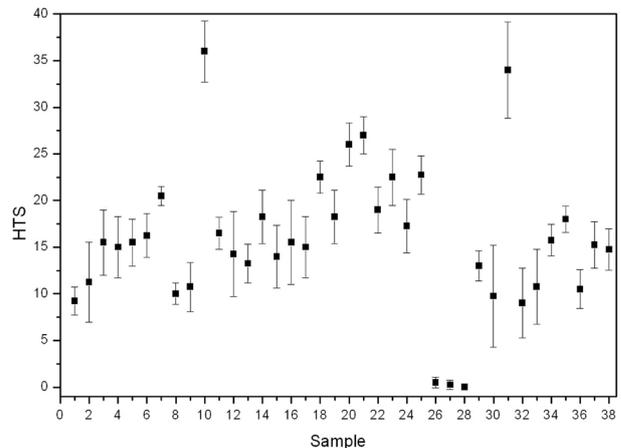


Figura 35

Gli indici HTS calcolati sembrano funzionare e garantire un buon paragone tra le varie leghe. E' anche vero che si potrebbero sviluppare altri indicatori che ad esempio indichino la tendenza all'hot tearing di ogni singola barra per una comparazione più fine.

A nostro avviso bisognerebbe cercare di correlare la criccatura a caldo con la presenza di microporosità da ritiro. In tutti i campioni osservati al SEM è evidente la presenza di una notevole porosità da ritiro, per cui sarebbe utile indagare maggiormente la correlazione tra i 2 fenomeni.

Dei risultati ottenuti bisogna valutare anche la grande dispersione di dati di alcune composizioni (si sono riscontrate elevate deviazioni standard) anche se questo potrebbe dipendere che sono state fatte solo 4 fusioni per campione. Potrebbe anche essere che non si sia dato il giusto peso ad alcune variabili quali il contenuto di gas nelle materie prime. Dall'esperienza acquisita si ritiene che l'argento utilizzato possa alterare il risultato finale. Infatti nell'argento puro, secondo i diagrammi di equilibrio, si può avere la presenza di circa 300 ppm di ossigeno. Riteniamo che questo ossigeno possa in qualche modo alterare il risultato finale. Per scrupolo si sono analizzate diverse palline di argento puro (del lotto utilizzato per le prove) con la tecnica ICP per la ricerca di eventuali impurezze e con delle macchine a combustione per rilevare quantità di ossigeno e idrogeno presenti. I risultati delle analisi ICP hanno messo in evidenza che non sono presenti particolari impurezze nell'argento puro (sono stati rilevati i seguenti elementi: Ca, Fe, Bi, Co, Ni, Pb, Mo, W, con contenuti mai superiori ai 10 ppm).

Più interessanti risultano essere le analisi delle macchine a combustione: hanno messo in evidenza che non c'è presenza di idrogeno, ma per quanto riguarda l'ossigeno si hanno valori differenti da pallina a pallina. In totale sono state analizzate 16 palline ottenendo contenuti di ossigeno da un minimo di 222 ppm ad un massimo di 395 ppm. Si riporta una tabella riassuntiva dei valori ottenuti:

	Contenuto O2 rilevato [ppm]							
Ag 999,9‰	395	222	325	325	286	295	260	280
	317	318	276	252	390	321	257	307

Tabella 16

Bisognerebbe valutare l'effetto della presenza di questo ossigeno sulla resistenza alla criccabilità a caldo. In letteratura ci sono teorie contrastanti nel senso che sembra che la presenza di gas potrebbe essere positivo nel caso in cui aiuti a spingere il liquido residuo all'interno delle cricche che si stanno formando favorendo un effetto di riparazione del danno e quindi aumentandola resistenza all'hot tearing. Dall'altra parte però una eccessiva presenza di gas aumenta la presenza di piccole porosità in fusione e quindi riduce la resistenza all'hot tearing.

Bisognerebbe provare a eliminare tutto l'ossigeno dall'argento puro (ad esempio insufflando argon nel metallo liquido) e rifondere le 38 composizioni precedenti verificando se (ed eventualmente come) variano gli HTS già determinati.

Non è stato preso in esame uno studio completo con simulazioni al computer che potrebbe dare dei buoni risultati sul moto del metallo, sulla fase di

solidificazione e sulla concentrazione degli sforzi; anche questa risulta una prova futura da fare.

Bibliografia

- J. Campell, *Castings: The New Metallurgy of Cast Metals*, 2nd ed. (Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003).
- M. Merlin, G.L. Garagnani and G. Venturi Paganini Cesa, "An Evaluation of the Resistance to Hot Tearing in Bronze for Objets d'Art," *La Metallurgia Italiana* (July-August 2007).
- Shan Lin, "A Study of Hot Tearing in Wrought Aluminum alloys," *Université du Quebec - Chicoutimi* (1999).
- M. Rappaz, J.M. Drezet and M. Gremaud, "A New Hot-Tearing Criterion," *Metallurgical and Materials Transaction 30A* (February 1999): 449-455.
- Ivar Farup and Asbjorn Mo, "Two Phase Modeling of Mushy Zone Parameters Associated with Hot Tearing," *Metallurgical and Materials Transactions 31A* (May 2000): 1461-1472.
- P. Beeley, *Foundry Technology*, 2nd ed. (Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001).
- D. Warrington and D.G. McCartney, "Development of a New Hot Cracking Test for Aluminum Alloys," *Cast Metals 2*, no. 3 (1989): 134-143.
- M. Sadayappan, F.A. Fasoyinu and M. Sahoo, "Grain Refinement of Copper Base Alloys," *Proceedings of Copper 99 - Cobre 99 International Conference 1 - Plenary Lectures/Movement of Copper and Industry Outlook/Copper Applications and Fabrication*, ed. G.A. Eltringham, N.L. Piret and M. Sahoo (1999).
- C. Monroe and C. Beckermann, "Development of a Hot Tear Indicator for Steel Castings," *Materials Science and Engineering A*, 413-414 (15 December 2005): 30-36.