



Ulrich E. Klotz * e Dario Tiberto

FEM – Istituto di Ricerca per Metalli Preziosi e Chimica dei Metalli
Schwaebisch Gmuend, Germania

* Autore da contattare:
Tel. +49 7171 1006-700
Fax +49 7171 1006-900
E-mail: klotz@fem-online.de

Il Dott. **Ulrich E. Klotz** ha conseguito un Master in Ingegneria con specializzazione in Metallurgia Fisica (Università di Stoccarda, Germania), ed è anche titolare di un dottorato di ricerca (PhD) in Scienza dei Materiali assegnatogli dall'Istituto Federale di Tecnologia (ETH) di Zurigo, Svizzera. E' capo del Dipartimento di Metallurgia Fisica presso l'Istituto di Ricerca per Metalli Preziosi e Chimica dei Metalli (FEM) di Schwaebisch Gmuend, Germania.

Dario Tiberto ha conseguito una laurea di primo livello (Bachelor) in Scienza nell'Ingegneria Meccanica (Politecnico di Torino, Italia). Lavora presso il Dipartimento di Metallurgia Fisica dell'Istituto di Ricerca per Metalli Preziosi e Chimica dei Metalli (FEM) di Schwaebisch Gmuend, Germania.

In passato i materiali si sviluppavano esclusivamente attraverso correlazioni empiriche di composti chimici, processi produttivi e proprietà ottenute. Tuttavia questo genere di procedimento, basato principalmente su tentativi e fortuna, nell'era in cui i costi per la sperimentazione continuano ad aumentare è stato messo in ombra dalla progettazione computazionale di materiali che si sta rapidamente affermando. In molti settori sono stati applicati dei moderni strumenti per la simulazione allo scopo di migliorare materiali e processi, mentre nell'ambito della tecnologia per il settore gioielleria il loro potenziale viene sfruttato solo in minima parte. Questo studio descrive vari metodi di simulazione e dimostra come potrebbero rivelarsi estremamente efficaci nel campo della gioielleria. Le simulazioni termodinamiche sono utili per elaborare i diagrammi di stato, necessari per la preparazione delle leghe, i processi di trattamento termico, e per comprendere il fenomeno della segregazione. In contrasto con i diagrammi binari e ternari dei manuali la simulazione permette di trattare delle vere leghe multicomposite. Alcuni esempi di leghe d'oro ad alto titolo serviranno ad illustrare le varie possibilità. E' possibile utilizzare la dinamica dei fluidi computazionale (DFC) per descrivere il complesso flusso della massa fusa durante la colata e la distribuzione della temperatura in funzione del tempo. Tuttavia, piuttosto che fornire soluzioni esatte fino all'ultimo parametro del processo, la simulazione CFD può essere invece considerata come uno strumento per migliorare la qualità della colata al fine di stabilire delle linee guida estremamente utili. Alcuni esempi di colata di precisione statica e centrifuga saranno utilizzati per illustrare le possibilità e i limiti della simulazione. Per quanto riguarda le prospettive future verranno discussi sia il potenziale che i requisiti necessari per ulteriori utilizzi delle tecniche di simulazione nell'ambito della tecnologia per il settore della gioielleria (per esempio, per quanto concerne l'indurimento per precipitazione, la colata continua, la microgranulazione).

Tecnologia della simulazione al computer per il settore gioielleria – Utilità e limiti

2 Diagrammi di stato e simulazioni termodinamiche

2.1 Principi per le simulazioni dei diagrammi di stato

I diagrammi di stato descrivono i parametri di stabilità dei diversi stati (gassoso, liquid o solido, con una diversa struttura cristallina) in funzione della temperatura, della composizione, della pressione e di altre variabili. La rappresentazione più frequente è quella espressa come funzione della composizione e della temperatura. I diagrammi di stato sono considerati come degli schemi per la progettazione di materiali [1] perché, in base alla conoscenza dei parametri di stabilità dei diversi stati, è possibile conoscere e migliorare le proprietà dei materiali. Dei tipici esempi di quanto sopra menzionato sono i parametri di fusione delle leghe, la risposta all'indurimento per invecchiamento delle leghe d'oro, ecc.. Di solito i diagrammi di stato sono contenuti nei manuali dei sistemi delle leghe binarie e ternarie [2]. Per le leghe d'oro sono disponibili dei manuali sui sistemi binari [3] e ternari [4]. Tuttavia, dal momento che molte delle leghe moderne contengono più di due elementi di lega, la sola conoscenza dei sistemi binari e ternari non è più sufficiente per lo sviluppo di leghe. Perciò, a partire dagli anni '70, sono stati messi a punto degli strumenti e delle banche dati per la modellazione la simulazione in modo da poter effettuare calcoli per sistemi di ordine elevato. Questo approccio è anche conosciuto come "CALPHAD" (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* – Accoppiamento computerizzato di diagrammi di stato e termochimica) [5, 6]. Oggigiorno si possono trovare in commercio vari pacchetti software e banche dati per diversi materiali (acciai, leghe di Al, Ni, Ti, Mg, metalli preziosi). Per i calcoli effettuati per questo studio è stato utilizzato il software ThermoCalc® con le banche dati SNOB1 e SSOL4. Nel capitolo successivo vengono descritte le applicazioni delle simulazioni in questione nell'ambito della tecnologia per il settore della gioielleria.

2.2 Calcoli per l'equilibrio dei sistemi binari

Molti sistemi di lega binari sono già stati ben studiati. Il diagramma di stato può essere elaborato come una figura bi-dimensionale che raffigura i parametri di stabilità dei diversi stati in funzione della composizione e della temperatura. Per esempio, alla Figura 1 è riportato il diagramma di stato per Ag-Cu. Questo diagramma è caratterizzato da un punto eutettico (minimo di fusione) di circa 28% Cu a 780°C. Una lega di argento Sterling 925 ha un campo di fusione che va da 897 a 802°C e mostra una microstruttura a fase singola che va da 802 a 761°C prima di raggiungere il limite di solubilità per Cu e prima che si verifichi di una fase ricca di Cu. Durante il raffreddamento della massa fusa la lega precipita una soluzione solida ricca di Ag alla temperatura del liquidus. Durante il raffreddamento successivo le concentrazioni della massa fusa e della fase solida si spostano in base ai diagrammi di stato e le linee di congiunzione verdi mostrano i composti in equilibrio ad una certa temperatura. Questo processo richiede abbastanza tempo per la diffusione degli elementi di lega (condizione di equilibrio). E' importante notare che tutti i diagrammi di stato di solito descrivono le condizioni di equilibrio di un sistema. In pratica questo equilibrio non viene raggiunto molto spesso, specialmente nello stato solido, uno stato in cui di solito i valori di diffusione sono lenti. Nelle leghe Ag-Cu questo porta ad una segregazione di Cu nella massa fusa e, di conseguenza, la composizione della massa fusa segue la linea del liquidus fino alla fine della solidificazione. Nel caso dell'argento Sterling 925 la solidificazione finisce alla composizione eutettica e si crea una microstruttura bifase. La microstruttura della condizione allo stato di colata è illustrata alla Figura 2. Le zone eutettiche possono essere individuate chiaramente per la loro struttura lamellare. Inoltre la fase ricca di Ag mostra i precipitati della fase ricca di Cu, che si è formata durante il raffreddamento lento nello stato solido. Dopo la ricottura a 800°C per 1 ora seguita da tempra in acqua si ottiene la microstruttura di equilibrio di una singola fase ricca di Ag.

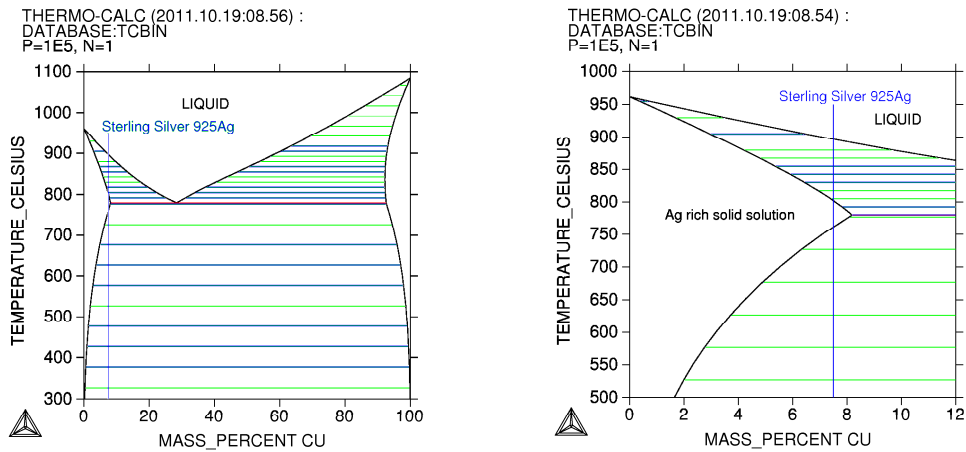


Figura 1: Diagramma dello stato binario Ag-Cu (sinistra) e ingrandimento del lato ricco di argento (destra).

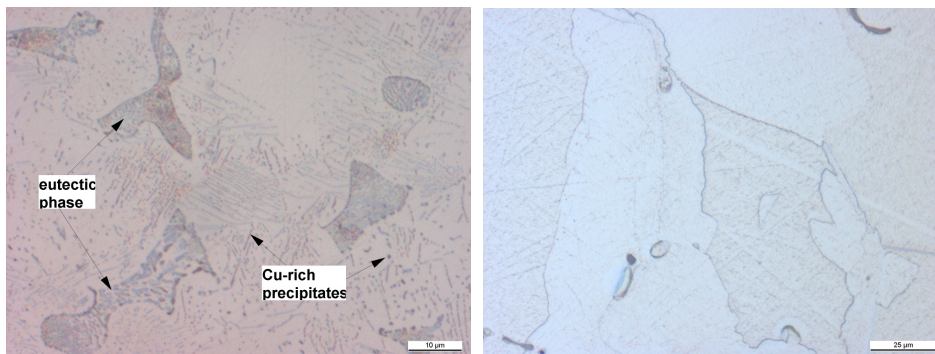


Figura 2: Microstruttura di una lega di argento Sterling 925 in condizione di stato di colata (sinistra) e dopo ricottura a 800°C per 1 ora seguita da tempra in acqua (destra).

2.3 Leghe di argento di ordine elevato

I manuali dei diagrammi di stato sono limitati ai sistemi binari e ternari. A causa della loro complessità spesso i sistemi a di ordine più elevato non sono studiati a livello sperimentale. Tuttavia gran parte delle leghe tecniche (per esempio, gli acciai o le leghe a base di Ni) contengono fino a dieci elementi di lega. Una banca dati termodinamica raccoglie le informazioni sperimentali sui dati dei diagrammi di stato e termodinamici dei sistemi binari e ternari. In base a queste informazioni si possono effettuare le estrapolazioni verso sistemi contenenti più di tre elementi. Tuttavia chi le usa dovrà sempre controllare l'affidabilità dei risultati dei calcoli confrontandoli con dati sperimentali selezionati e affidabili.

Oltre al rame un elemento di lega che viene utilizzato frequentemente nelle leghe di argento 925 è lo zinco, che è conosciuto per la sua capacità di migliorare il riempimento della forma e perché aiuta ad evitare la formazione dello strato di ossido di rame [7]. Lo strato di ossido di rame si forma a causa dell'ossidazione delle zone eutettiche dell'argento Sterling ricche di Cu. Una sezione del sistema ternario Ag-Cu-Zn è raffigurata alla Figura 3. Lo scambio di Cu con Zn riduce leggermente la temperatura del liquidus e restringe il campo di fusione. Per i sistemi con al massimo un 2% di Zn questo effetto è ancora relativamente limitato. Lo zinco si dissolve nell'argento molto meglio del Cu e perciò riduce la stabilità della soluzione solida ricca di Cu (CuSS) ed il punto eutettico di Ag-Cu. Questo spiega il ruolo positivo svolto da Zn per quanto concerne la resistenza alla formazione dello strato di ossido di rame.

L'aggiunta di piccole quantità di silicene alla lega di argento produce effetti straordinari sulle proprietà della lega. Il silicene viene utilizzato in piccole quantità, non più dello 0,2% e, come risaputo, è in grado di ridurre la formazione di ossido di rame e migliorare il riempimento della forma. Tuttavia è anche soggetto a segregazione

sui bordi dei grani ed aumenta il rischio di spaccatura [7]. Il diagramma di stato del sistema a quattro componenti Ag-Cu-Zn-Si aiuta a comprendere il ruolo del silicone. La Figura 3 illustra l'influenza del rapporto Cu:Zn nelle leghe Ag925 per le leghe prive di silicone (diagramma a sinistra) e per le leghe che contengono lo 0,1% di silicone (diagramma a destra). Praticamente l'aggiunta di silicone non ha ripercussioni sulla temperatura del liquidus. Tuttavia si riscontrano un forte aumento del campo di fusione e la formazione di molti composti intermetallici diversi e fragili. Lo zinco facilita la formazione di questi stati di siliciuro fragile. Per le leghe contenenti fino al 2% di Zn e 0,1% di Si la quantità di composti intermetallici rimane relativamente esigua. Per questo motivo nelle leghe di argento 925 sarebbe consigliabile evitare quantità elevate di Si e Zn.

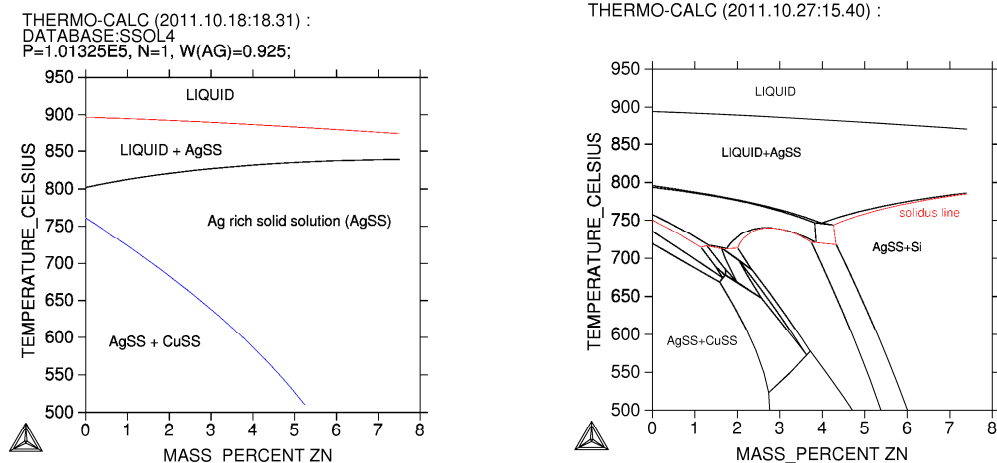


Figura 3: Destra: Sezione del sistema Ag-Cu-Zn con contenuto costante di Ag925 ed uno scambio del restante Cu75 con Zn. Sinistra: Stesso calcolo per una lega contenente lo 0,1% di Si.

2.4 Calcoli di non equilibrio delle leghe di argento 925

Nelle leghe binarie Ag-Cu la segregazione di Cu è piuttosto forte. Questo porta alla formazione della lega eutettica Ag-Cu, sebbene non dovrebbe formarsi secondo il diagramma di stato di equilibrio. Al fine di considerare il raffreddamento in non-equilibrio il software ThermoCalc permette di effettuare i cosiddetti calcoli Scheil-Gulliver. Nella Figura 4 sono raffigurati i calcoli suddetti per leghe diverse con un crescente contenuto di Si. Nella lega binaria Ag-Cu (curva nera) la quantità di stato solido ricco di Ag (AgSS) aumenta con l'abbassarsi della temperatura fino a quando viene raggiunta la temperatura eutettica binaria (linea orizzontale) e la solidificazione è completata (frazione molare dello stato solido = 1). Delle piccole aggiunte di silicone diminuiscono drasticamente la temperatura del solidus al di sotto dei 700°C e si raggiungono i valori minimi per Si allo 0,1-0,2%. Aumentando ulteriormente il contenuto di Si la temperatura del solidus aumenta ancora fino a circa 780°C.

Questo comportamento può essere spiegato grazie alla sezione del diagramma di stato di equilibrio ternario di Ag-Cu-Zn-Si riportata alla Figura 3. Delle piccole aggiunte di Si portano alla formazione di composti intermetallici fragili e diversi che a loro volta portano alla formazione di miscele eutettiche con fusione profonda con AgSS e tra loro. Questo spiega l'esteso abbassamento del punto di fusione. Nelle leghe di argento di solito il valore massimo di Si è limitato a circa lo 0,2%. Come mostrano i calcoli questo porta alla temperatura più bassa del solidus e l'eccessiva formazione composti intermetallici è comunque evitata.

L'aggiunta di zinco riduce la formazione della miscela eutettica Ag-Cu. Questa osservazione pratica può essere confermata da calcoli di non equilibrio (Figura 4, a destra). La lega binaria Ag-Cu mostra una frazione eutettica superiore al 10% (come rappresentato dalla linea orizzontale a 770°C). La sostituzione di Cu25 con Zn rimuove lo stato eutettico e riduce la temperatura del solidus di circa il 100°C. L'aggiunta combinata di zinco e silicone, che viene utilizzata nelle leghe commerciali, mostra un ulteriore aumento del campo di fusione delle leghe. La massima riduzione viene ottenuta nelle leghe con un contenuto di Si dello 0,1%, mentre le leghe con un contenuto di Si più elevato mostrano ancora un campo di fusione più piccolo. In sintesi i calcoli di non equilibrio

posso spiegare il comportamento di fusione favorevole delle leghe Ag925-Cu-Zn-Si, oltre a permettere di capire meglio il ruolo dei diversi elementi di lega e le quantità necessarie per rendere possibile una lavorazione ottimale.

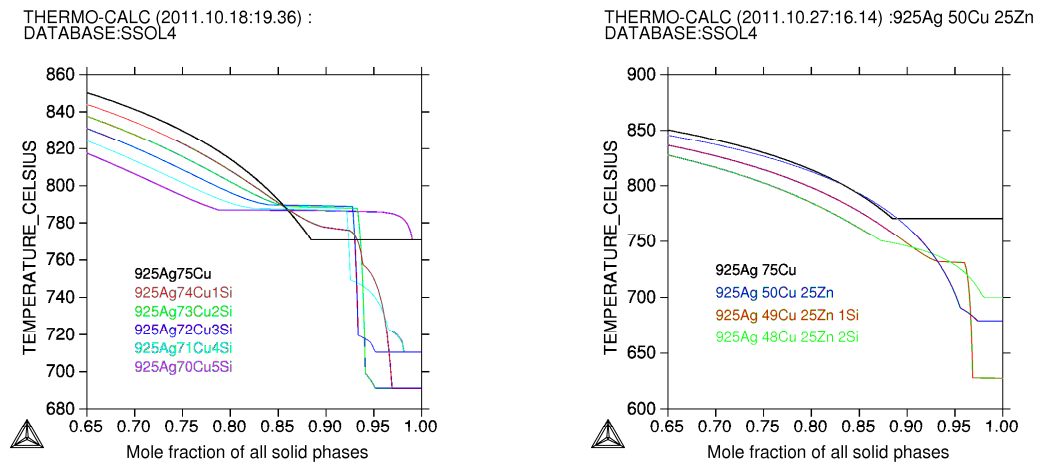


Figura 4: Solidificazione di non equilibrio delle leghe Ag925-Cu-Si con diverso contenuto di Si (sinistra) e leghe Ag925-Cu-Zn-Si (destra).

2.5 Leghe d'oro

Gli elementi di lega principali delle leghe d'oro puro sono Ag, Cu, Zn per le leghe d'oro giallo e rosso e Ni e/o Pd per le leghe d'oro bianco. Altri elementi di lega utilizzati in aggiunte molto piccole sono i deossidanti (Si, Ge) e gli affinanti di grano (Co, PGM). Perciò di solito devono essere considerati i sistemi con quattro componenti. Per poter presentare un sistema a quattro componenti sarebbe necessario un diagramma a quattro dimensioni. Perciò le sezioni temperatura-concentrazione (le cosiddette isoplete) o proiezioni sono utilizzate per presentare le informazioni in due dimensioni. Diversi tipi di sezioni di un sistema ternario semplice sono illustrati nella Figura 5. Una proiezione di alcune delle sezioni isotermitiche rosse a temperature diverse rispetto alla base fornisce la superficie del liquidus di un sistema ternario.

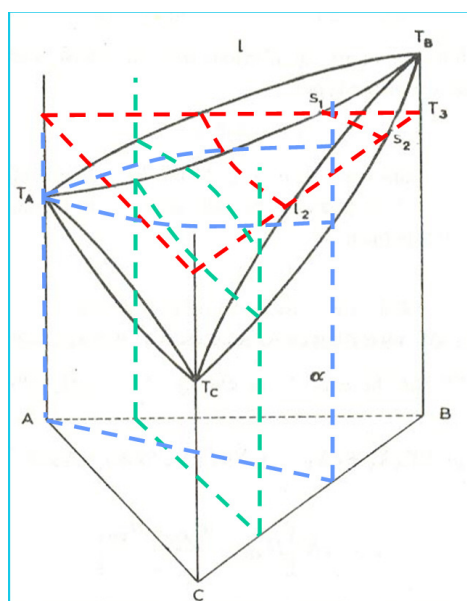


Figura 5: Diversi tipi di sezioni in un sistema ternario semplice.

Per poter presentare dei sistemi quaternari in modo simile a quelli descritti, il contenuto di un elemento di lega (oro) deve essere mantenuto costante. Negli esempi seguenti le superfici del liquidus di diversi sistemi di lega d'oro con quattro componenti sono stati calcolati con valori sperimentali al fine di controllare l'affidabilità della banca dati utilizzata. Una grande quantità di dati sui campi di fusione delle leghe tecniche sono stati ricavati dalla letteratura per il confronto [8, 9] o sono stati forniti da produttori di leghe [10, 11]. Alcune di queste leghe contenevano altri elementi di lega come affinanti del grano (Co, PGM) o deossidanti (Si, Ge), specialmente nel caso delle leghe da 14k. Queste aggiunte di elementi di lega, che di solito non sono specificati, potrebbero influenzare il campo di fusione delle leghe, come sopra descritto per Si nelle leghe di argento.

La Figura 6 illustra il confronto tra la temperatura del liquidus calcolata con i valori sperimentali delle leghe d'oro giallo e rosso da 14 carati. Il contenuto d'oro è mantenuto costante a 14 o 18 carati e le linee isoterme del liquidus sono state tracciate in funzione del contenuto di Ag e Zn. Il contenuto di Cu delle leghe può essere calcolato dalla differenza rispetto al 100%. I valori calcolati e sperimentali dimostrano una buona concordanza, sebbene i valori sperimentali di solito sono più elevati rispetto a quelli calcolati. Tuttavia in questo confronto si deve tenere in considerazione che i valori sperimentali indicano anche una certa dispersione, specialmente quando si confrontano leghe di origine diversa. La determinazione della temperatura del liquidus è difficile in caso di leghe con un alto contenuto di zinco, dato che lo zinco evapora dalle leghe durante la fusione. In un successivo esperimento il punto di fusione è più elevato rispetto a quello della fusione iniziale (Figura 7). Prendendo in considerazione la dispersione sperimentale, si può concludere che la banca dati utilizzata fornisce risultati affidabili per le leghe d'oro giallo e rosso da 14k e 18k.

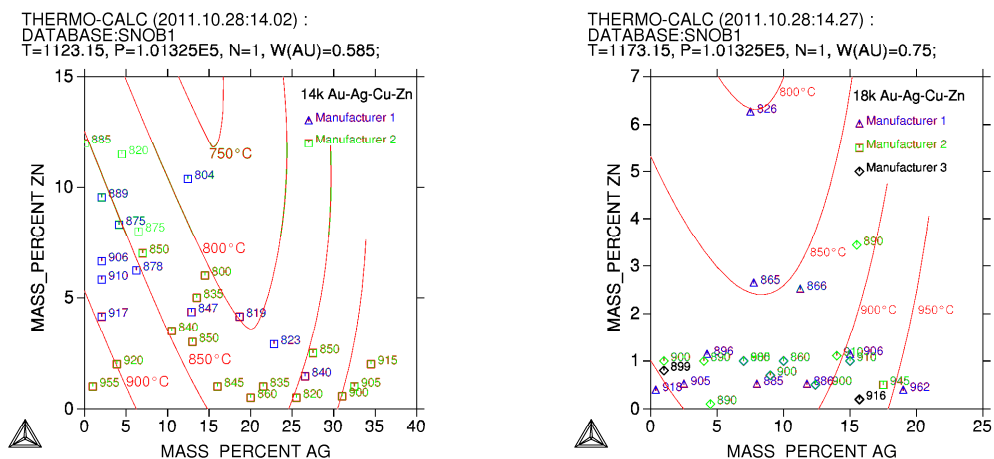


Figura 6: Superficie del liquidus calcolata per leghe d'oro rosso e giallo Au-Ag-Cu-Zn confrontata con i punti dati sperimentali. Leghe 14k (sinistra) e leghe 18k (destra).

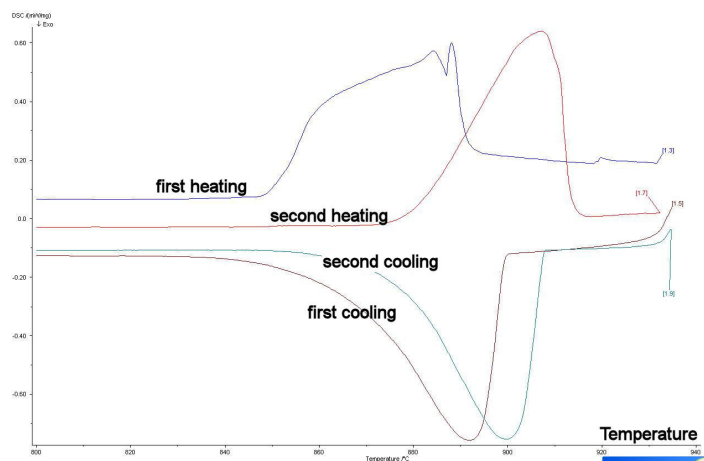


Figura 7: Curve DTA sperimentali di una lega d'oro giallo da 14k con circa il 9% di Zn. A causa dell'evaporazione dello zinco la temperatura del solidus e del liquidus della lega è di 30-40K più elevata nella seconda sessione di fusione.

Il confronto per le leghe d'oro con Ni e Pd è raffigurato rispettivamente nella Figura 8 e nella Figura 9. Sono stati raccolti pochi dati sperimentali per il confronto. Per l'oro bianco con Ni con c'è concordanza tra il calcolo e l'esperimento, anche se si tiene conto delle incertezze sperimentali. La sensibilità delle curve del liquidus sul contenuto di zinco è molto più elevata rispetto ai valori sperimentali. Il motivo per questa discrepanza risiede nella modellazione insufficiente del sistema binario Ni-Zn utilizzato nella banca dati a disposizione. Perciò la banca dati deve essere migliorata in questa particolare sezione.

Nel caso della lega d'oro bianco con Pd i dati disponibili erano troppo pochi e la gamma delle composizioni delle leghe disponibili troppo limitata. Per un confronto efficace sarebbero necessari altri dati provenienti dai produttori. Tra i sub-sistemi binari del sistema Au-Ag-Cu-Pd-Zn anche il sistema Pd-Zn deve essere rivalutato e modellato. Tuttavia per il basso contenuto di zinco, 1%, e i valori calcolati mostrano un'affidabilità relativamente soddisfacente (Figura 9, a destra), specialmente se si tiene conto della dispersione sperimentale.

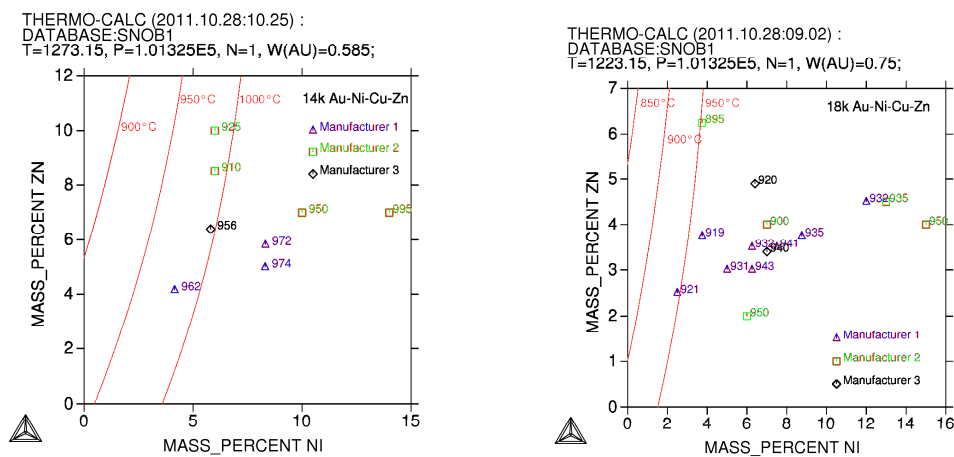


Figura 8: Superficie del liquidus calcolata per le leghe d'oro bianco Au-Ni-Cu-Zn confrontata con i punti dati sperimentali. Leghe 14k (sinistra) e leghe 18k (destra).

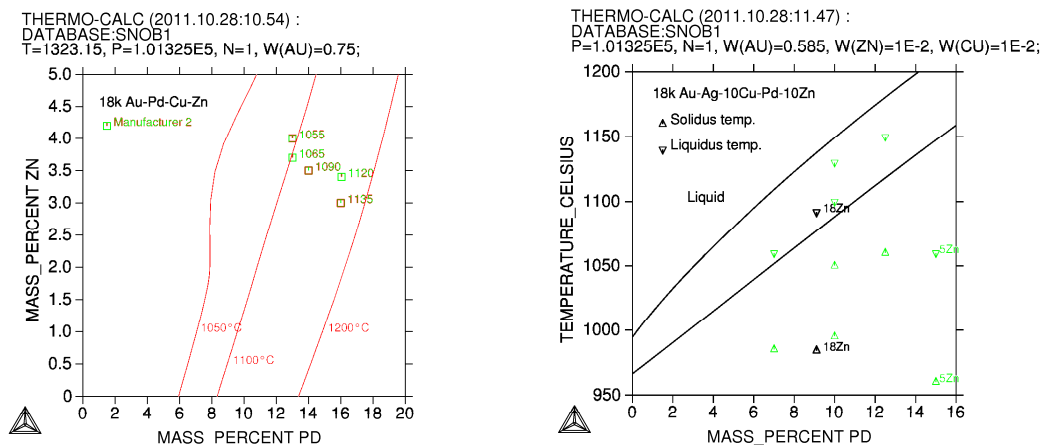


Figura 9: Superficie del liquidus calcolata per le leghe d'oro bianco Au-Pd-Cu-Zn 18k confrontata con punti dati sperimentali (sinistra). Sezione isoplete del sistema Au-Ag-Cu-Pd-Zn per Au585-Cu10-Zn10. Confronto con temperature sperimentali di solidus e liquidus (destra).

In base alla valutazione dell'affidabilità delle banche dati utilizzate, diverse proprietà dei materiali, come la temperatura del solidus e del liquidus, è possibile calcolare rapidamente la capacità termica o entalpia. Queste proprietà sono necessarie durante la realizzazione delle leghe o per la simulazione della fusione. Nella Figura 10 è raffigurata la capacità termica di una composizione tipica di oro giallo, rosso e bianco Pd. Per il confronto delle leghe la temperatura è stata normalizzata con la temperatura del liquidus. La capacità termica è la misura dell'energia rilasciata quando la temperatura viene abbassata di un certo valore. La capacità termica delle leghe è quasi costante nello stato solido e liquido. Durante i cambiamenti di stato (solidificazione) la capacità termica aumenta notevolmente e raggiunge di nuovo un valore costante quando la solidificazione è completata.

Una marcata differenza tra le leghe è evidente e verrà discusso l'effetto della porosità di ritiro. Le curve di raffreddamento, determinate in modo sperimentale in seguito agli esperimenti di fusione, riflettono l'influenza della capacità termica sulla risposta termica del sistema. Le curve di raffreddamento di leghe diverse si possono trovare in [12]. Durante la solidificazione la lega d'oro rosso mostra il più forte aumento di capacità termica, vale a dire che un'elevata quantità di energia deve essere rilasciata prima che la temperatura diminuisca ulteriormente. Questo si riflette un tempo di mantenimento pronunciato nella curva di raffreddamento. Una volta che si è verificato il raffreddamento iniziale la solidificazione procede rapidamente. In un esperimento di fusione questo porta ad una scarsa capacità di alimentazione nelle successive fasi di solidificazione e ad una conseguente porosità di ritiro.

La lega d'oro giallo dimostra una crescente capacità termica mentre la solidificazione continua. Questo significa che sempre più energia viene rilasciata durante il completamento della solidificazione ed il processo di solidificazione sarà più lento fino alla fine. Questo permette un'alimentazione continua fino alla fine della solidificazione e, quindi, un più basso rischio di porosità di ritiro. La lega d'oro bianco con Pd mostra la gamma di fusione più vasta, tre volte quella dell'oro giallo e rosso, mentre la capacità termica è relativamente bassa. Perciò la temperatura diminuirà relativamente in fretta e così anche la solidificazione. Il tempo di alimentazione è limitato e può verificarsi porosità di ritiro. Delle materozze o dei condotti possono contribuire a far rallentare la solidificazione e ad aumentare il tempo di alimentazione del pezzo.

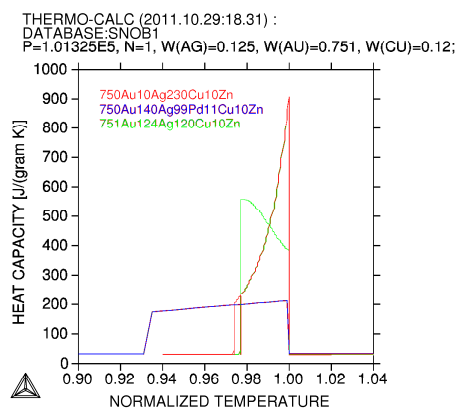


Figura 10: La capacità termica calcolata di una tipica lega d'oro giallo, rosso e bianco con Pd, tracciata come funzione della temperatura normalizzata $T / T_{Liquidus}$.

3 Dinamica dei fluidi computazionale

3.1 Tecnologie più evolute

Nel presente capitolo l'attenzione sarà focalizzata sulla simulazione della fusione, sull'influenza delle proprietà dei materiali e sulle possibilità e simulazioni di questo metodo. La simulazione della fusione viene applicata ai processi di fusione ormai da qualche anno (almeno a partire dal 2005) [13, 14] e si è dimostrata uno strumento molto utile per studiare il comportamento sia del flusso del metallo che della solidificazione, ma anche per quanto concerne pezzi complessi come, ad esempio, gli oggetti in filigrana [15-17]. Le precedenti ricerche e l'applicazione di programmi software per la fusione erano focalizzate sul processo di fusione statico in cui il riempimento dello stampo avviene per forza di gravità/applicando una pressione, e si occupavano delle prove di

fusione di riferimento (*benchmark*) monitorate attraverso termocoppie o sensori, e del confronto con i risultati della simulazione.

Il software disponibile sul mercato permette di modellare il riempimento dello stampo e la seguente solidificazione del metallo fornendo all'utente un'indicazione della porosità che potrebbe avere il pezzo colato. Il lavoro svolto finora indica un soddisfacente confronto tra la previsione del modello numerico e le misurazioni effettuate durante le prove di fusione, sia in termini di tempo di riempimento che di temperature del sistema stampo + pezzo colato.

3.2 Possibili applicazioni

La simulazione della fusione utilizza la Dinamica dei Fluidi Computazionale (DFC) per calcolare il riempimento dello stampo e la successiva solidificazione. La capacità di tale dinamica di previsione del flusso di un liquido in una cavità potrebbe essere sfruttata per ottimizzare il sistema materozza di un pezzo colato, in modo da ridurre la turbolenza durante il riempimento e, soprattutto, per assicurare una corretta distribuzione della temperatura ed una solidificazione direzionale, così da ridurre la formazione di porosità da ritiro.

Il primo esempio nelle Figure 11 e 12 mostra la valutazione di due tipi diversi di riempimento possibili, ed il primo, sebbene asimmetrico, sembra fornire una distribuzione della temperatura più uniforme nella parte finale del riempimento. La simulazione potrebbe allora essere utilizzata per individuare in anticipo quali geometrie porterebbero alla formazione potenziale di porosità, e quali zone sarebbero più probabilmente critiche, nonché per ottimizzare il sistema materozza (vedi Figure 13 e 14).

E' possibile calcolare anche il riscaldamento dello stampo per la colata di precisione subito dopo la colata (Figura 15), e si può tenere conto della sua influenza. Uno stampo molto caldo faciliterà la formazione di porosità a causa della reazione chimica con il metallo fuso, ma questo effetto non può essere preso in considerazione dal software, e la sua influenza dovrà essere valutata in base all'esperienza dell'operatore. Questo potrebbe essere generalizzato a tutto l'approccio che si dovrebbe adottare con la simulazione in modo da applicarla in modo fattibile ed efficiente, vale a dire come uno strumento in grado di evidenziare certi problemi (errori nel sistema di alimentazione o nelle temperature, per esempio), che devono essere risolti in base all'esperienza dell'operatore. In questo senso la Dinamica dei Fluidi Computazionale (DFC) può essere utilizzata come metodo per ottimizzare certi aspetti del processo, senza aspettarsi di trovare i parametri esatti per le macchine per poter ottenere una colata priva di porosità e con riempimento perfetto.

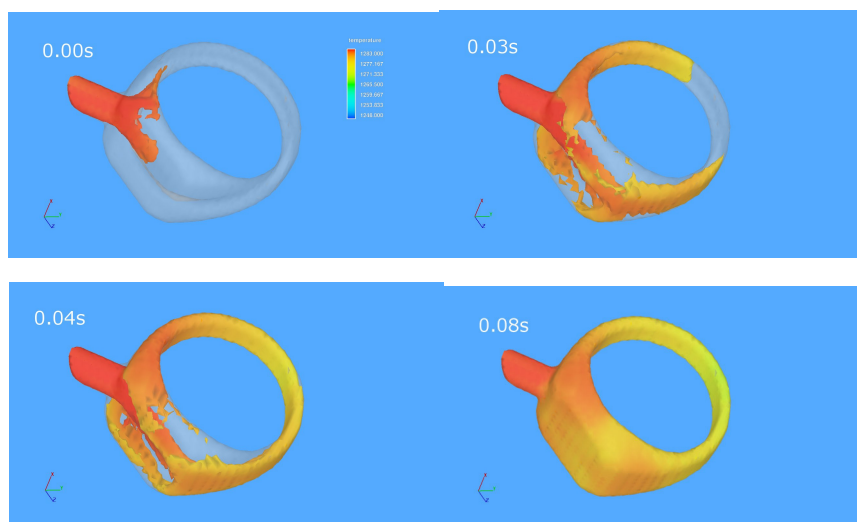


Figura 11 – Esempio di simulazione di riempimento di un anello con materozza di alimentazione su un lato.

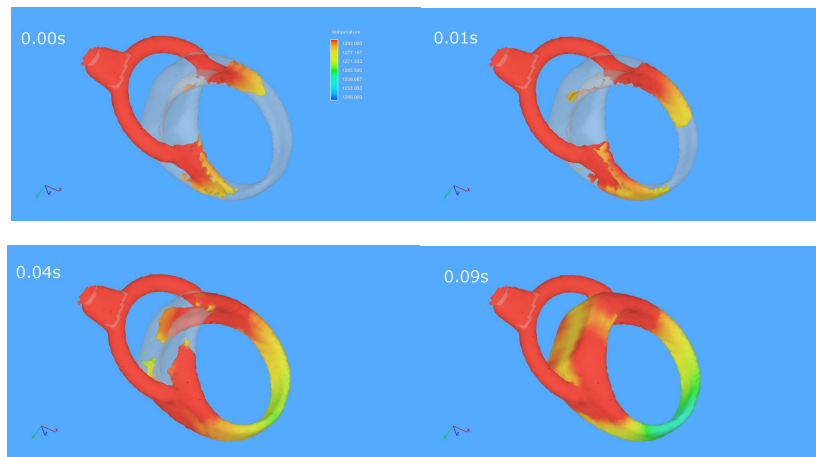


Figura 12 – Esempio di simulazione del riempimento di un anello con sistema di alimentazione simmetrico.

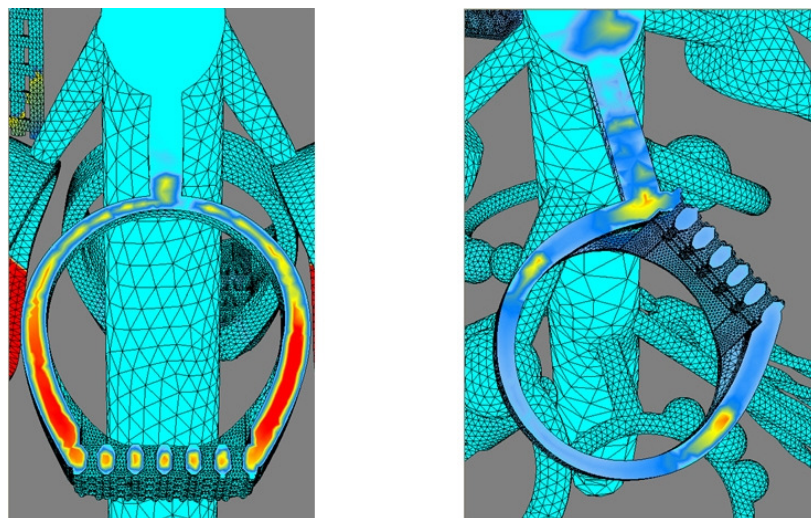


Figura 13 – Esempio della porosità prevista per due diverse materozze. I colori rosso e giallo indicano i livelli più alti di porosità.

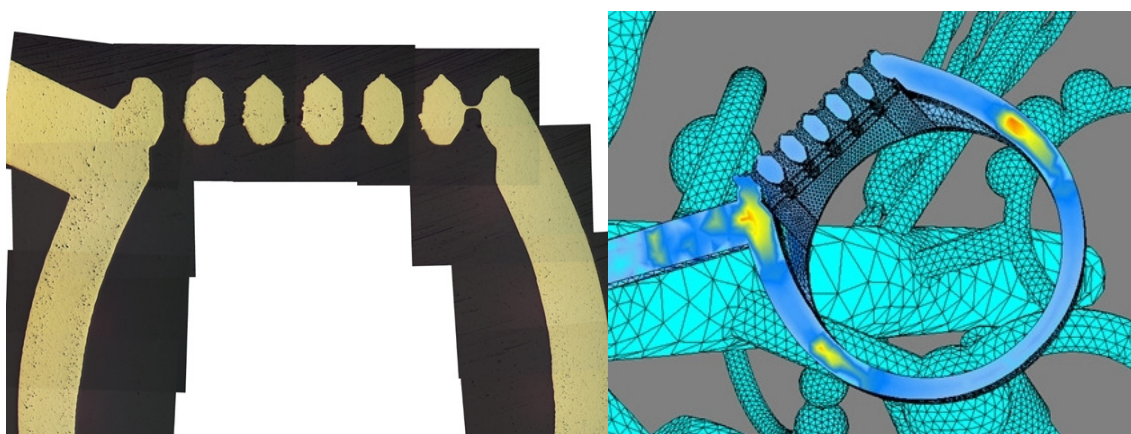


Figura 14 – Esempio della porosità prevista (destra) e corrispondente metallografia (sinistra) sul pezzo colato.

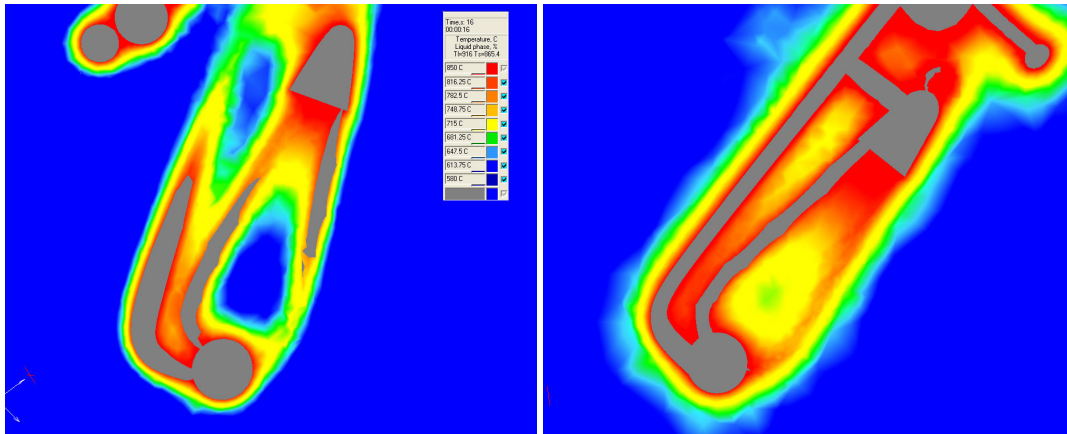


Figura 15 – Esempio di riscaldamento per fusione di precisione con temperatura del cilindro a 500°C (sinistra) e a 600°C (destra).

3.3 Parametrizzazione

Prima di poter effettuare un calcolo è sempre necessario inserire le proprietà dei materiali di cui il software ha bisogno per l'elaborazione. Nella maggior parte dei casi non vale la pena passare delle settimane a misurare le proprietà fisiche dei materiali (come il calore specifico, la conduttività termica, ecc.), che a volte sono molto difficili da determinare per caratterizzare i materiali prima di poter iniziare la simulazione. A causa della risposta standard di un dato software (ne esistono diversi sul mercato) e, soprattutto, per via dei parametri di adattamento che devono essere adeguati per ottenere i risultati sperimentali, l'influenza esercitata dalle proprietà materiali è sempre mediata.

In un precedente progetto di ricerca è stato osservato che una variazione della conduttività termica della lega (compresa tra 5 e 10 %) non ha avuto un'influenza considerevole sulle curve di raffreddamento ottenute con la simulazione (vedi Figura 16). Da un lato questo fenomeno potrebbe essere considerato una mancanza di sensibilità del software rispetto alle proprietà delle leghe, ma dall'altro permette all'operatore di iniziare il calcolo con il set di dati finale già disponibile, evitando così di dedicare troppo tempo alla caratterizzazione dei materiali. Se necessario, la parametrizzazione del materiale potrà essere raffinata successivamente.

Un altro esempio interessante che evidenzia l'influenza dei parametri dei materiali consiste in un test effettuato prendendo due conduttività termiche molto diverse per calcolare il raffreddamento di una parte: una misurata per la lega specifica (WG 14kt), ed una "adattata" (basata sull'esperienza acquisita con i test precedenti su YG 18kt). L'abbinamento del software con le curve delle termocoppie è leggermente migliorato (Figura 17 e Figura 18). La nuova conduttività termica offre un abbinamento migliore per il sottoraffreddamento, ma l'effetto sul raffreddamento generale è relativamente esiguo nonostante i due set di dati della lega siano molto diversi, fatto che dimostra l'importanza e l'influenza dei parametri di adattamento interni sul risultato finale. Questi parametri regolano il trasferimento termico tra il metallo e lo stampo e sono presenti in ogni pacchetto software. Inoltre occupano una posizione predominante a livello di armonizzazione del calcolo e, ove possibile, dovrebbero essere ottimizzati con delle prove di confronto (*benchmark*). I diversi software disponibili sul mercato utilizzano strategie diverse per equilibrare rispettivamente l'influenza delle proprietà dei materiali ed i parametri di adattamento. In sintesi avere un set perfetto di dati sui materiali non garantisce necessariamente un corrispondente abbinamento del risultato, cosa che costringe l'utente ad accettare un compromesso riguardo alla precisione dei risultati ottenuti o, come alternativa, ad effettuare una serie di adeguamenti dei parametri del software che richiedono molto tempo. Gli sviluppi futuri in termini di software e hardware permetteranno di fare più affidamento sui modelli basati sulla fisica piuttosto che sui parametri di adattamento.

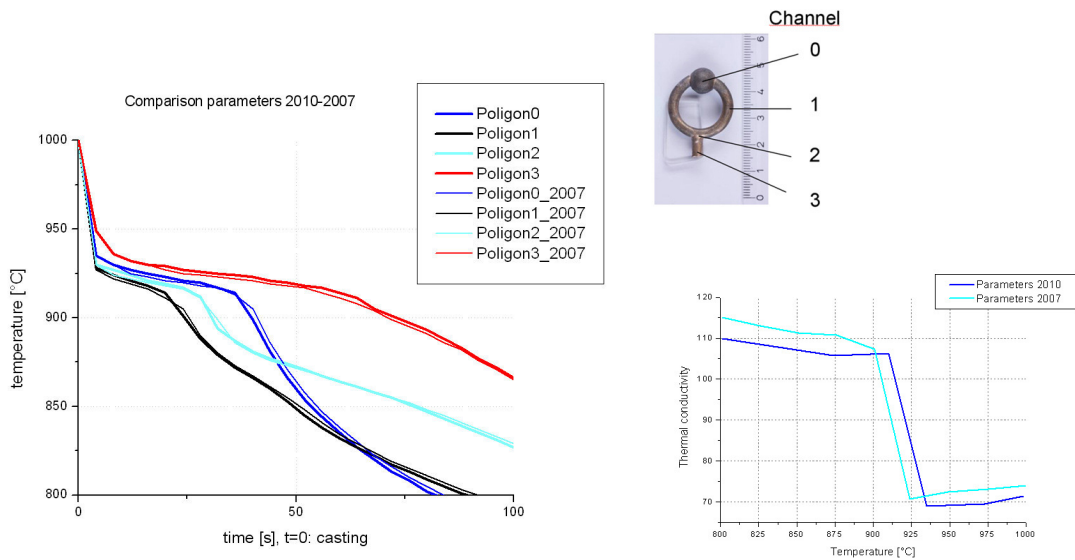


Figura 16 – Curve di raffreddamento con due set diversi di parametri di lega.

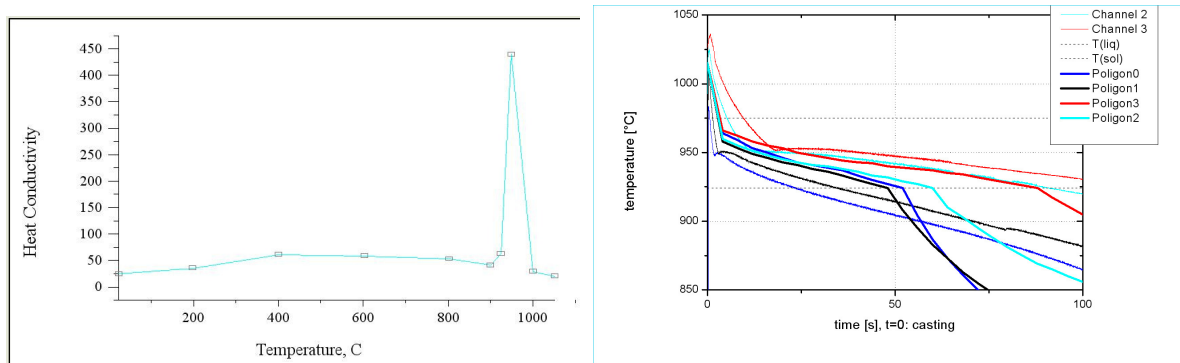


Figura 17 – Conduttività termica misurata per una lega YG 14kt, e corrispondente abbinamento con le curve di raffreddamento sperimentali.

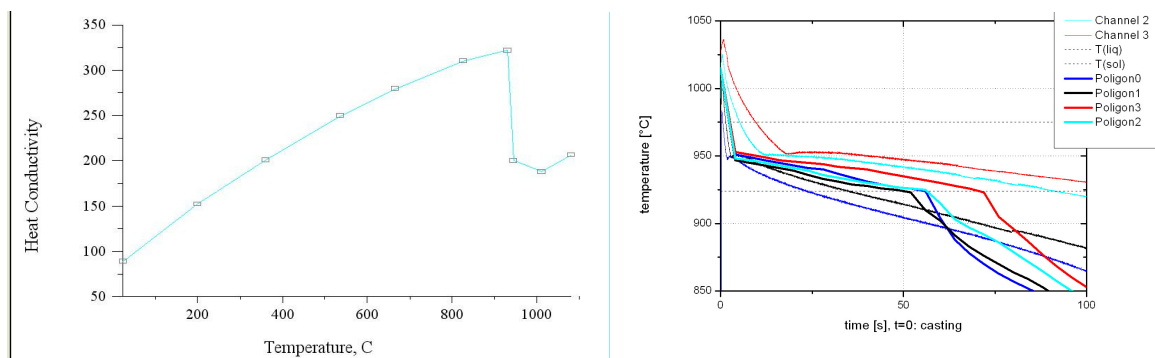


Figura 18 – Conduttività termica adattata e corrispondente abbinamento con le curve termiche sperimentali.

3.4 Limitazioni

Quando si affronta la simulazione e le sue applicazioni pratiche, non ci si dovrebbe aspettare di poter “prevedere” il risultato di una colata, o di impostare la macchina per la colata in modo da ottenere il miglior risultato in termini di “pezzi privi di porosità”. La procedura della colata di precisione è influenzata da diversi fattori come, ad esempio, le prestazioni del materiale refrattario (che può variare da miscela a miscela), la reazione chimica tra il metallo caldo e lo stampo, anche l’influenza della fornace durante la cottura del cilindro è rilevante – per esempio, due cilindri preparati in due forni diversi possono avere prestazioni significativamente diverse. Tutti questi aspetti non possono essere presi in considerazione per la simulazione e perciò è meglio sapere come utilizzarla in modo efficace – per esempio, riuscendo a valutare l’effetto della temperatura dello stampo (come nell’esempio della Figura 15) e la possibile influenza della reazione della colata di precisione che potrebbe provocare porosità gassosa.

Inoltre si deve tenere in considerazione che la Dinamica dei Fluidi Computazionale (DFC) richiede un certo tempo per produrre un risultato ed in molti casi non può essere utilizzata come una soluzione di “emergenza” per un problema di produzione urgente. Purtroppo elaborare i file geometrici, effettuare la *meshing* ed attendere la fine dei calcoli richiede di gran lunga più tempo rispetto ad un “rapido” test sperimentale, senza considerare il fatto che il risultato deve essere valutato da una persona esperta. Forse in futuro la velocità di calcolo migliorerà permettendo di effettuare i test più velocemente e di ottenere tempi confrontabili con la controparte sperimentale. In altri settori industriali il costo degli stampi è molto più elevato, i pezzi vengono prodotti in grandi quantitativi, e la possibilità di risparmiare sui costi e di testare soluzioni diverse prima di passare alla fase di produzione è a portata di mano e più concreta. Perciò l’applicazione della Dinamica dei Fluidi Computazionale (DFC) risulta più adatta a facilitare il lavoro nella fase di progettazione dei pezzi, al fine di stabilire posizionamento, forma e diametro del sistema di alimentazione che risultino migliori a seconda della turbolenza osservata durante il riempimento, potendo perciò intervenire “prima” che inizi la produzione. Altrimenti riprogettare il cilindro non sarebbe più fattibile da un punto di vista economico e gli unici parametri che si potrebbero cambiare per risolvere un problema di riempimento o di porosità sarebbero le temperature del metallo o dello stampo.

L’adeguamento ed il perfezionamento dei risultati attraverso la parametrizzazione tramite software è possibile quando sono già stati eseguiti vari esperimenti con termocoppie e indagini metallografiche e possono offrire una base per il confronto (*benchmarking*). In casi “normali” (per affrontare situazioni tipiche in ambito industriale) il lavoro preparatorio dei test di confronto non è sempre disponibile, e pensare di poter ottimizzare il software per ogni singola lega e colata di precisione (che ha una grande influenza sul trasferimento termico e, perciò, sul raffreddamento del metallo) ovviamente non è possibile, sia in termini di tempi che di costi.

3.5 Ulteriori applicazioni

Ulteriori applicazioni che sono attualmente oggetto di test, e che saranno inserite in un futuro progetto di ricerca, sono quelle riguardanti i processi di colata centrifuga e basculante. La Dinamica dei Fluidi Computazionale (DFC) può essere applicata al processo di centrifuga per stabilire in che modo la centrifugazione influenza il riempimento dei pezzi a seconda del loro posizionamento, o del tipo di materozza principale utilizzato (Figura 19).

La simulazione può anche essere applicata al processo della colata basculante, e nei primi test l’attenzione era focalizzata sull’angolo e sulla velocità di rotazione, e su come questi parametri possono condizionare il flusso del metallo in uscita dal crogiuolo (Figura 20). Si potrebbero testare anche diverse geometrie del crogiuolo in modo da scegliere quella migliore per colare metallo. Per esempio, i test in questione potrebbero essere utilizzati per la realizzazione di macchine, così da migliorare la progettazione del meccanismo di basculamento e la geometria delle macchine stesse.

Un altro esempio viene riportato alla Figura 21 dove un semplice stampo dotato di piatto è stato riempito con una lega YG 18kt allo scopo di valutare l’influenza della velocità di raffreddamento sulla solidificazione. Un confronto con la metallografia (Figura 22) dimostra un buon abbinamento delle turbolenze simulate con il profilo di solidificazione del metallo ottenuto. Questo caso mostra il potenziale della Dinamica dei Fluidi Computazionale (DFC) per quanto concerne la previsione degli effetti delle turbolenze durante la fase in cui viene colata la massa fusa nel processo di fusione basculante. Le potenziali applicazioni nel settore dei metalli preziosi riguardano i processi di colata basculante per prodotti semi-lavorati, come le barre, allo scopo di evitare la formazione di porosità da ritiro che possono portare a far scartare parte della colata (con i costi che ne conseguono). Agendo

sui parametri critici, come il raffreddamento dello stampo o il diametro della barra, si potrebbe virtualmente valutare come tali parametri interagiscono tra di loro in modo da ottenere una solidificazione direzionale.

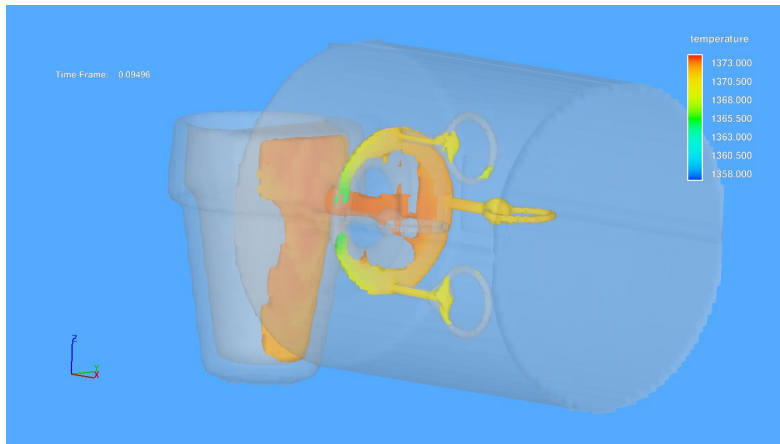


Figura 19 – Esempio di simulazione di colata centrifuga con distribuzione della temperatura.

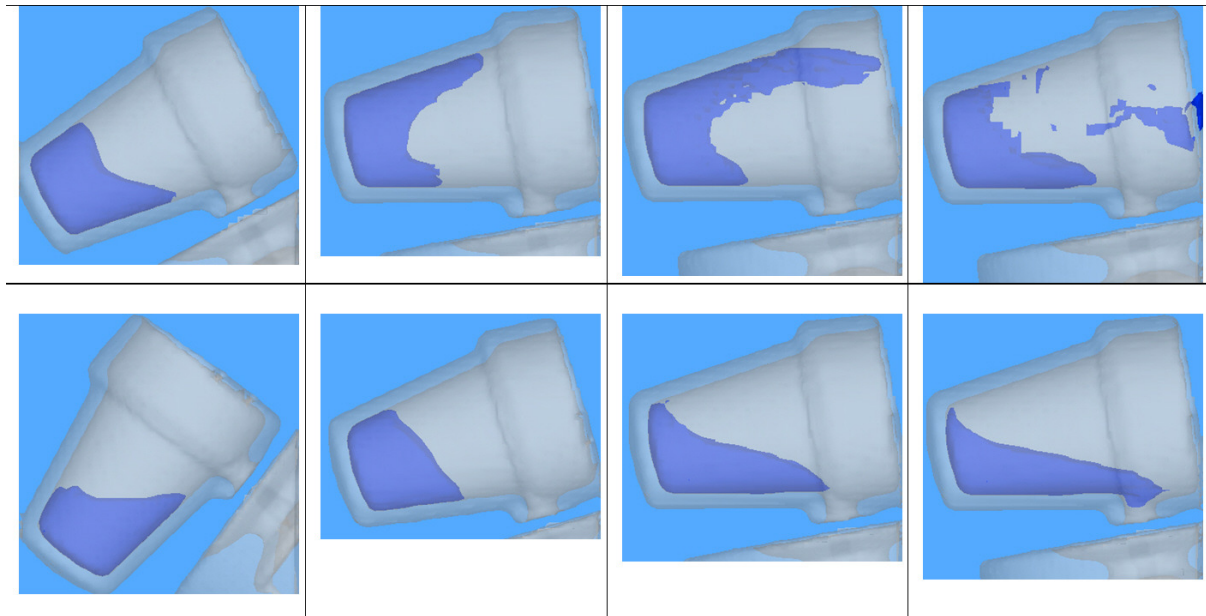


Figura 20 – Esempio di due velocità di rotazione diverse in una macchina per colata basculante, con corrispondente turbolenza del metallo liquido nel crogiuolo.

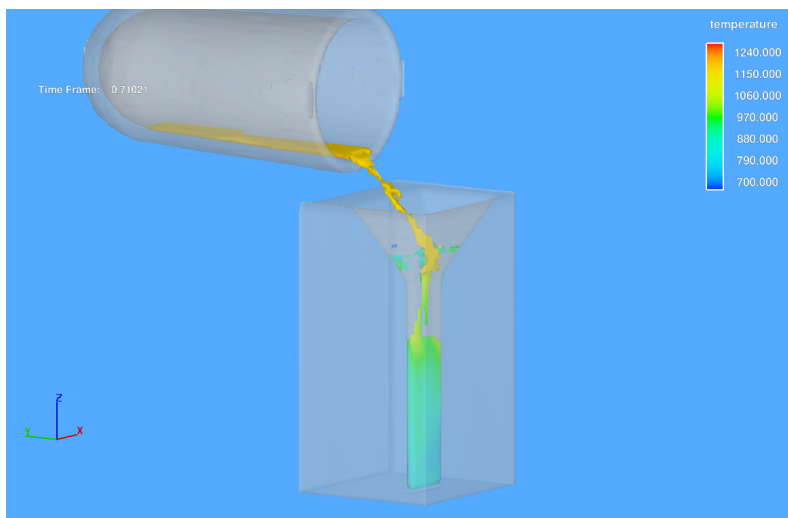


Figura 21 – Esempio di colata basculante.

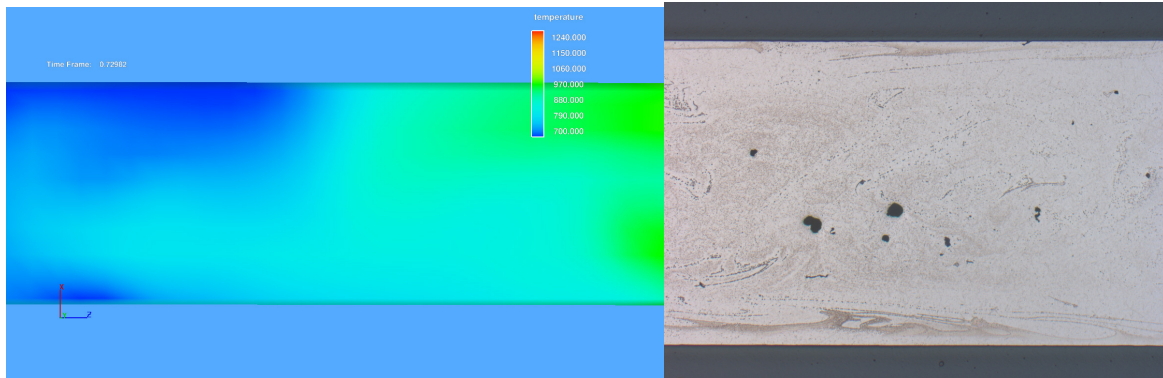


Figura 22 – Distribuzione della temperatura irregolare durante il riempimento (sinistra) – Metallografia del pezzo colato (destra).

Conclusioni e prospettive

In molti settori la simulazione termodinamica si è rivelata un utile strumento per la realizzazione di leghe metalliche e per migliorare la comprensione dei problemi legati ai materiali e ai processi produttivi. Fino ad ora questo genere di simulazione è stata raramente utilizzata nell'industria dei metalli preziosi. Le banche dati termodinamiche per i metalli preziosi disponibili in commercio sono affidabili per l'elaborazione dei diagrammi di stato di equilibrio e non equilibrio riguardanti le leghe di argento Sterling, d'oro giallo/rosso e d'oro bianco Pd, specialmente quelle a basso contenuto di zinco. Con le attuali banche dati una simulazione affidabile per le leghe di oro bianco e Ni non è possibile perché il sistema binario non è sufficientemente modellato e deve essere rivalutato. Perciò le banche dati in questione dovranno essere sviluppate ulteriormente in modo da ampliare l'applicazione del modellamento termodinamico.

Questa applicazione potrebbe avvenire in ambito di determinazione delle proprietà dei materiali per la simulazione della colata. Dal momento che tutti i software per le simulazioni di colata necessitano di parametri di adattamento per produrre dei buoni risultati, potrebbe non essere necessario fissare dei parametri per i materiali estremamente precisi. Un set di parametri significativi definiti attraverso la simulazione termodinamica sarebbe invece sufficiente per ottenere dei ragionevoli risultati dalla simulazione di colata. La simulazione di colata comporta un lavoro di modellamento e *meshing* dei pezzi da simulare che richiede molto tempo, perciò non andrebbe considerata come uno strumento per la risoluzione dei problemi che ricorrono nella pratica quotidiana caratterizzati da molti parametri variabili. Potrebbe piuttosto essere utilizzata con successo per elaborare strategie di progettazione come, ad esempio, le dimensioni e le geometrie delle materozze, o per studiare l'influenza principale dei parametri di processo nella colata di precisione. Un'applicazione molto interessante della simulazione di colata andrebbe ricercata nella progettazione ed ingegnerizzazione delle macchine e dei processi per colata centrifuga.

In futuro sarà necessario sviluppare ulteriormente i software di simulazione (sia per la colata che per la termodinamica) e le banche dati. Un numero limitato di esperimenti significativi con errori sperimentali dichiarati sarà sempre necessario per scopi di correlazione e simulazione. Tenendo conto delle limitazioni della simulazione i complessi problemi causati da molteplici parametri potranno essere risolti da un tecnico esperto che conosca bene i software in questione.

Ringraziamenti

Si ringrazia la Commissione Europea per il sostegno economico concesso a questo studio in virtù del Contratto n° 222179-INTOGOLD. Gli autori ringraziano i partner del Progetto INTOGOLD per l'ottima collaborazione, per i materiali forniti e per le tante proficue discussioni. Un ringraziamento speciale va ai membri del Dipartimento di Metallurgia del FEM, vale a dire Franz Held e Ulrike Schindler, per l'impegno dimostrato nei confronti del Progetto INTOGOLD. Si ringraziano anche il Sig. Thomas Laag della C. Hafner (Pforzheim, Germania) ed il Sig. Jörg Fischer-Bühner (Legor, Italia) per aver fornito i dati sui campi di fusione per un gran numero di leghe metalliche.

Bibliografia

1. Chang, Y.A., *Phase diagram calculations in teaching, research and industry*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2006. **37**(1): p. 7-39.
2. Massalski, T.B., *Binary alloy phase diagrams*. Vol. 1+2. 1986, Metals Park, Ohio: American Society of Metals.
3. Okamoto, H. and T.B. Massalaski, eds. *Phase diagrams of binary gold alloys*. 1987, ASM International, Metals Park, Ohio, USA.
4. Prince, A., G.V. Raynor, and D.S. Evans, *Phase diagrams of ternary gold alloys*. 1990, London: The Institute of Metals.
5. Saunders, N. and P. Miodownik, *CALPHAD: a comprehensive guide*, ed. R.W. Cahn. 1998, New York: Elsevier.
6. Lukas, H.L., S.G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics, The CALPHAD Method*. 2007, Cambridge UK: Cambridge University Press.
7. Fischer-Bühner, J. and R. Bertoncello. *Silver casting revisited: the alloy perspective*. in *The Santa Fe Symposium*. 2010. Albuquerque, NM, USA: Met-Chem Research.
8. Di Siro, M., et al. *Characterization of 9, 10, 14 and 18 Karat gold alloys*. in *The Santa Fe Symposium*. 2010. Albuquerque, NM, USA: Met-Chem Research.
9. Maggian, D., S. Bortolamei, and M. di Siro. *Characterisation of 14-Karat gold alloys*. in *The Santa Fe Symposium*. 2011. Albuquerque, NM, USA: Met-Chem Research.
10. Laag, T., *Melting range of 14 and 18 karat gold alloys of C. Hafner GmbH+Co. KG, Pforzheim, Germany*. personal communication, 2011.
11. Fischer-Bühner, J., *Melting range of 14 and 18 karat gold alloys of Legor Group Srl, Bressanvido, Italy*. personal communication, 2011.
12. Fischer-Bühner, J., *Advances in the prevention of investment casting defects assisted by computer simulation*, in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*, E. Bell, Editor. 2007: Albuquerque, NM, USA. p. 149-172.
13. Actis-Grande, M., et al., *Computer simulation of the investment casting process: experimental validation*, in *TCN CAE Conference*. 2005: Lecce, Italy. p. 63-73.
14. Actis-Grande, M., et al. *Computer simulation of the Investment casting process: Experimental validation*. in *4th International Jewelry Symposium*. 2006. Saint Petersburg, Russia.
15. Fischer-Bühner, J. *Computer simulation of jewelry investment casting*. in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*. 2006. Albuquerque, NM, USA.
16. Fischer-Bühner, J., *Computer simulation of jewellery investment casting*, in *JTF - Jewellery Technology Forum*. 2006: Vicenza, Italy. p. 241-259.
17. Actis-Grande, M., L. Porta, and D. Tiberto, *Computer simulation of the investment casting process: widening of the filling step*, in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*, E. Bell, Editor. 2007: Albuquerque, NM, USA. p. 1-18.