

# Effetti della qualità dell'acqua e della temperatura sulle polveri di refrattario per il colaggio a cera persa

**RALPH CARTER, *Ingegnere dei Materiali***  
*Ransom & Randolph, Maumee, OH, USA 419-865-9497*

## Introduzione

In ogni fase della produzione di getti per gioielleria, molti fattori possono influenzare negativamente la qualità del prodotto. Per questo motivo il controllo del processo è molto importante. La preparazione del refrattario è una delle fasi in cui è fondamentale il controllo delle variabili di processo. Molti produttori di refrattario per la produzione di gioielleria contribuiscono a favorire il controllo di queste variabili fornendo, oltre alle istruzioni per l'uso ed all'assistenza tecnica, un prodotto con caratteristiche costanti.

I produttori di refrattario garantiscono che caratteristiche come la resistenza alla compressione, la dilatazione durante l'indurimento, la dilatazione termica, le dimensioni delle particelle, il tempo di lavorazione, il tempo di indurimento e la fluidità siano sempre costanti, lotto dopo lotto, confezione dopo confezione. Tuttavia tutti questi sforzi possono essere resi inutili se il refrattario non viene usato in modo corretto.

Si ritiene che la qualità e la temperatura dell'acqua che viene miscelata con il refrattario siano due fattori che ne influenzano le prestazioni. Per eliminare composti che possono interferire, i produttori di refrattario consigliano di usare sempre acqua deionizzata. Essi consigliano anche di usare refrattario ed acqua sempre ad una stessa temperatura, di solito 70-75°F (21,1-23,9°C). Assai spesso vengono poste due domande, cioè: quanto in realtà queste variabili influenzano il comportamento del refrattario e se è proprio necessario controllarle.

In questo articolo si verifica in che misura i refrattari con legante gesso e

quelli con legante fosfati dipendano dalla qualità e dalla temperatura dell'acqua. Sono anche discusse le possibili ragioni che rendono importante controllare variabili come la qualità e la temperatura dell'acqua.

## Premessa

Le polveri refrattarie per gioielleria sono composte da tre tipi di materiale: il refrattario vero e proprio, il legante e gli additivi di controllo. I materiali refrattari possono sopportare alte temperature senza decomporsi. I leganti sono le sostanze che tengono insieme il refrattario per formare uno stampo. Gli additivi di controllo sono usati per controllare la velocità di indurimento dei leganti e per accentuare varie caratteristiche dell'insieme.

Nell'industria della gioielleria si usano comunemente due tipi di refrattario, quelli con legante gesso e quelli con legante ai fosfati. Così si indica il materiale usato per tenere insieme il refrattario (cioè gesso o fosfati).

All'origine i refrattari con legante gesso contengono solfato di calcio semiidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), che è noto comunemente come gesso. Quando si mescola il refrattario con acqua, il gesso si idrata, formando solfato di calcio biidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), che è il minerale gesso (1). I refrattari ai fosfati formano un gruppo con maggiori differenze: questi prodotti contengono uno o più materiali contenenti fosforo.

Durante il processo di indurimento, in entrambi i tipi di refrattario avvengono delle reazioni chimiche. La velocità di queste reazioni determinerà il tempo impiegato dal refrattario per indurire.

In generale la velocità delle reazioni chimiche è molto influenzata da fattori come la temperatura, la presenza di composti che interferiscono, le dimensioni delle particelle dei reagenti, il tempo di miscelazione e la sua intensità (2). Le reazioni che avvengono nel refrattario non fanno eccezione a queste regole.

I produttori forniscono materiali refrattari che richiedono sempre lo stesso tempo per il completamento di queste reazioni. Questo si ottiene aggiungendo additivi di controllo, tenendo costanti in un campo ristretto le dimensioni delle particelle dei componenti e consigliando precisi metodi di miscelazione. Tuttavia per natura sono spesso presenti nell'acqua dei composti che influenzano la velocità di reazione. Questi composti che interferiscono possono rendere vani gli sforzi dei produttori, mirati a fornire un prodotto con caratteristiche costanti.

In tutto il mondo i refrattari sono usati con acqua di origine e composizione differente. Per eliminare gli effetti che ogni tipo di acqua può avere sulla velocità di reazione, i produttori di refrattario consigliano semplicemente di usare acqua deionizzata, dalla quale sono stati eliminati praticamente tutti i composti che possono interferire.

La misura della conduttività è un modo semplice per vedere se l'acqua è stata deionizzata. La conduttività misura la capacità dell'acqua a trasportare l'elettricità ed è il reciproco della resistività. Quando dei composti si sciolgono nell'acqua, spesso si dissociano in ioni, che trasportano una carica e rendono l'acqua conduttrice dell'elettricità. Quando si diminuisce il numero di

ioni presenti nell'acqua, se ne diminuisce la capacità di trasportare l'elettricità e quindi anche la conduttività.

In generale la velocità di reazione è fortemente influenzata dalla temperatura. Una regola comune, ma da usare con cautela, dice che, vicino alla temperatura ambiente, un aumento della temperatura di 10°C fa raddoppiare la velocità di reazione (2). Per questo motivo i produttori di refrattario provano i loro prodotti in un determinato intervallo di temperatura. Se si usa il refrattario a temperature fuori da questo intervallo, la velocità di reazione cambia. I produttori di refrattario raccomandano di usare l'acqua e la polvere di refrattario sempre alla stessa temperatura, per eliminare questa variabile.



**Figura 1** - A) Bilancia con il refrattario, B) Termometro, C) Recipienti di gomma, D) Attrezzatura per la prova di assetto, E) Agitatore per miscelare, F) Ago di Vicat, G) Cronometro



**Figura 2** - Sistema di deionizzazione dell'acqua presso R&R

## Procedure

Sono state studiate tre caratteristiche di un refrattario con legante gesso e di uno con legante fosfato, usando differenti tipi di acqua e differenti temperature. Queste tre caratteristiche sono il tempo di travaso, il tempo di indurimento e l'assetto. Come refrattario con legante gesso è stato usato Ultra-Vest® e come refrattario con legante fosfato è stato usato Astro-Vest™. Non si deve pensare che tutti i refrattari con legante gesso o con legante fosfato si comportino esattamente nello stesso modo di questi due, anche se un breve confronto preliminare ha indicato che altre due ben note marche di refrattario con legante gesso si comportano come minimo in modo molto simile. I refrattari Ultra-Vest e Astro-Vest sono stati scelti per questo studio solo per comodità e per familiarità d'uso.

Il tempo di travaso è simile al tempo di lavorazione, ma vi è una sottile differenza. Il tempo di lavorazione è quello che intercorre da quando tutta la polvere è aggiunta all'acqua a quando l'operatore si accorge che l'impasto è troppo viscoso per continuare a lavorarlo o a manipolarlo (3). Questo massimo di viscosità dipende dalle preferenze dell'utilizzatore e dall'applicazione, perciò è soggettivo. Invece, secondo quanto definito nelle procedure ISO 9002 di R&R, il tempo di travaso è meno soggettivo.

Per determinare il tempo di travaso si segue la seguente procedura. Dopo aver aggiunto tutta la polvere all'acqua, si fa partire un cronometro. La polvere viene bagnata a mano usando una spatola ed è poi miscelata meccanicamente per 20 sec. Dopo di che l'impasto liquido viene travasato da un recipiente ad un altro ogni 15 sec. Si legge il tempo al momento in cui l'impasto è diventato così viscoso che non si vuota più dal recipiente. Questo tempo viene registrato come tempo di travaso. Questa prova ha un margine di errore di  $\pm 15$  sec. (4).

Con la procedura R&R per determinare il tempo di indurimento, si misura il tempo che trascorre da quando si è aggiunta tutta la polvere all'acqua fino a quando la durezza del refrattario raggiunge un valore predefinito. La durezza è misurata

con un ago di Vicat: quando la durezza del refrattario diventa sufficiente per impedire all'ago di Vicat di penetrare per più di un millimetro, si considera completato l'indurimento. A questo punto del processo di indurimento la durezza del refrattario non è sufficiente per l'uso successivo, ma l'indurimento proseguirà fino a raggiungere le condizioni adatte.

Anche questa prova ha un margine di errore di  $\pm 15$  sec. (4). Per avere più dettagli sulla misurazione del tempo di indurimento con l'ago Vicat vedere la norma C 472-90a della American Society for Testing and Materials (ASTM).

La prova di assetto di R&R serve per misurare la fluidità dell'impasto liquido. Dopo aver miscelato il refrattario nel modo descritto in precedenza, lo si versa in un cilindro appoggiato su una lastra di vetro. Il cilindro è alto 5,1 cm (2") ed il suo diametro interno è di 3,5 cm (1 3/8"). L'impasto liquido viene versato nel cilindro e viene livellato raso con il suo lato superiore. Dopo due minuti (misurati con il cronometro) il cilindro viene sollevato di circa 2,5 cm (1") dalla lastra di vetro per 15 secondi. Si lascia defluire dal cilindro l'impasto, che si allargherà sulla lastra formando un disco. Quanto più il refrattario è fluido tanto maggiore sarà il diametro del disco. Il diametro del disco è misurato con un calibro (in pollici). Questa prova ha un margine di errore di  $\pm 1,6$  mm ( $\pm 1/16$ "). Nella figura 1 sono mostrate le attrezzature usate.

Per questo studio il tempo di travaso, il tempo di indurimento e l'assetto dei due tipi di refrattario sono stati misurati parecchie volte, cambiando solo il tipo di acqua usato per preparare la miscela.

I campioni di acqua sono stati prelevati da fonti differenti: acqua di rubinetto di una zona industriale del Midwest USA, un lago di acqua dolce, un fiume, acqua di rubinetto di una città della costa occidentale degli USA ed il pozzo di una fattoria. Per una descrizione completa dei vari campioni, vedere l'appendice A. Usando i vari campioni di acqua, sono stati misurati il tempo di travaso, il tempo di indurimento e l'assetto e li si è confrontati con

i risultati ottenuti usando acqua deionizzata del laboratorio di ricerca di R&R a Maumee, Ohio.

L'acqua usata nel laboratorio di ricerca di R&R è deionizzata usando in serie due cartucce Barnstead/Thermolyne (fig. 2). Sfruttando la pressione dell'acquedotto, l'acqua viene spinta dal basso verso l'alto attraverso le due cartucce e poi in un bottiglione che funziona da serbatoio. Quest'acqua è usata come termine di confronto per tutti i risultati ottenuti in questo studio. I risultati ottenuti con l'acqua deionizzata R&R sono stati sottratti da quelli ottenuti con l'acqua di altra provenienza, in modo da poter valutare le differenze nel tempo di travaso, nel tempo di indurimento e nell'assetamento causate dagli altri tipi di acqua. Durante questa parte dello studio, tutte le prove sono state eseguite alla stessa temperatura.

Il pH e la conduttività sono due parametri che danno un'indicazione delle proprietà dell'acqua. La conduttività è usata per valutare la quantità totale di solidi disciolti (TDS) nell'acqua (5). L'acqua pura ha pH = 7 e conduttività di 0 millimhos. Per i vari tipi di acqua sono stati misurati questi due parametri, per determinare l'eventuale correlazione tra i vari tipi di acqua ed i loro effetti sul refrattario. Quattro campioni di acqua sono stati inviati al laboratorio Culligan USA (approvato dall'EPA dell'Illinois) a Northbrook, IL, per eseguire una analisi più completa (ved. Appendice B). Tutti i campioni di acqua sono anche stati deionizzati e sono stati poi misurati il tempo di travaso, il tempo di indurimento e l'assetamento ottenuti in questo modo. Per valutare l'effetto della deionizzazione sono anche stati misurati il pH e la conduttività dei campioni di acqua deionizzata.

Se sono usate nel modo giusto, le cartucce deionizzanti eliminano gli ioni disciolti nell'acqua. Vi sono alcuni ioni che si trovano normalmente nell'acqua di varia origine. Questi sono:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{-2}$  (6). Per capire come questi ioni influenzino le reazioni di indurimento, l'acqua deionizzata standard è stata deliberatamente inquinata con vari sali minerali che contengono questi

ioni. Poi con l'acqua inquinata sono stati misurati il tempo di travaso, il tempo di indurimento e l'assetamento dei due refrattari. I sali minerali usati erano sale da cucina (NaCl), sale antigelo ( $\text{CaCl}_2$ ), sale di Epsom ( $\text{MgSO}_4$ ), magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ) e calce spenta ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Ogni sale minerale è stato usato da solo alla concentrazione di 1 g/litro nell'acqua deionizzata standard, ad eccezione di  $\text{MgCO}_3$  che, a causa della sua bassa solubilità, è stato usato a solo 0,04 g/litro.

Il tempo di travaso, il tempo di indurimento e l'assetamento sono stati anche misurati a varie temperature. Per questa parte dello studio è stata usata solo l'acqua deionizzata standard. Sia l'acqua che la polvere sono stati portati con cura alla stessa temperatura iniziale. In tutto questo studio le variabili come tempo e intensità di miscelazione e temperatura dell'ambiente sono state mantenute costanti.

### Risultati e discussione

I risultati presentati sono differenze, e

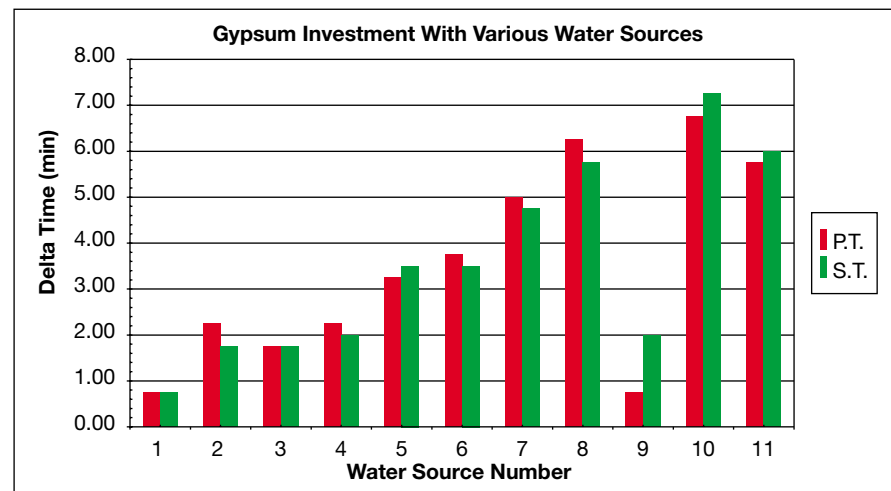
non valori reali del tempo di travaso, del tempo di indurimento e dell'assetamento. Per esempio, se usando l'acqua deionizzata di R&R, utilizzata come termine di confronto in tutto questo studio, il tempo di travaso era di 10 min e quello ottenuto con l'acqua di una data provenienza era di 13 min, è stata riportata una differenza di +3 min. Ciò è stato fatto per facilitare la comprensione, poiché ciò che interessava era quanto ogni risultato differiva dallo standard. Per dare un punto di riferimento, al momento della produzione il tempo di travaso, il tempo di indurimento e l'assetamento del refrattario Ultra-Vest sono mantenuti rispettivamente a 10-10,5 min, < 20 min e 11,1-11,7 cm (4 3/8 - 4 5/8"). Per il refrattario Astro-Vest il tempo di travaso è mantenuto a 5-5,5 min, il tempo di indurimento a 8-12 min e l'assetamento a 12,7 - 15,2 cm (5 - 6").

Nella tabella 1 è riportata la varianza per le proprietà del refrattario al gesso in funzione del tipo di acqua. Nelle figure 3 e 4 sono

**Tabella 1 - Varianza del refrattario al gesso rispetto all'acqua deionizzata di riferimento**

Tipo di acqua	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Δ Tempo di travaso minuti	0,75	2,25	1,75	2,25	3,25	3,75	5,00	6,25	0,75	6,75	5,75
Δ Tempo di indurimento minuti	0,75	1,75	1,75	2,00	3,50	3,50	4,75	5,75	2,00	7,25	6,00
Δ Assetamento pollici (mm)	0 (0)	0 (0)	-1/4 (-6,4)	-1/8 (-3,2)	-3/16 (-4,8)	-1/4 (-6,4)	3/16 (4,8)	-1/16 (-1,6)	-1/16 (-1,6)	0 (0)	1/16 (1,6)

**Nota:** tutte le prove sono state eseguite alla stessa temperatura e con lo stesso tempo di miscelazione.

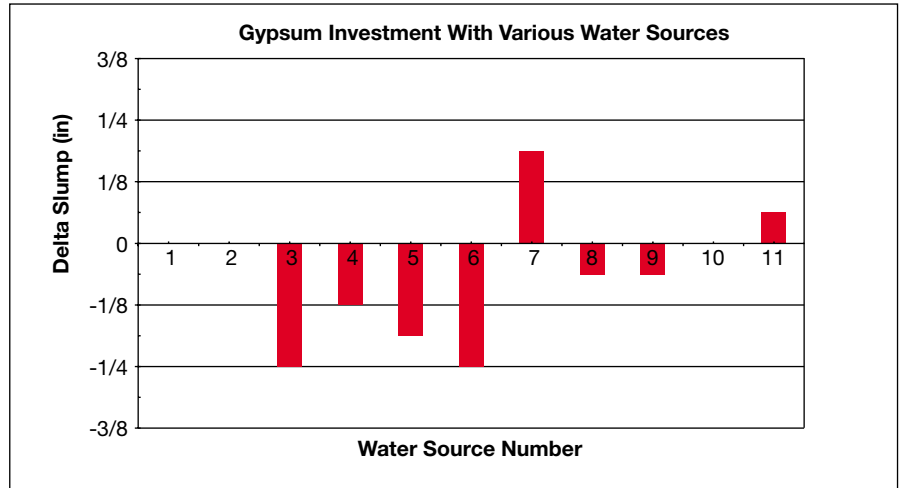


**Figura 3 - Refrattario al gesso con vari tipi di acqua. Nota:** P.T. = tempo di travaso; S.T. = tempo di indurimento

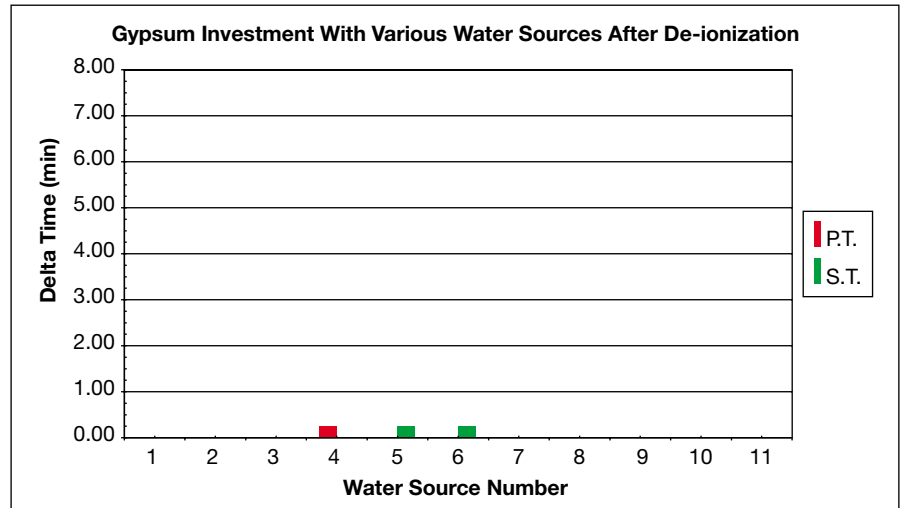
**Tabella 2 - Varianza del refrattario al gesso rispetto all'acqua deionizzata di riferimento**

Tipo di acqua (dopo deionizzazione)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Δ Tempo di travaso minuti	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Δ Tempo di indurimento minuti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Δ Assettamento pollici (mm)	0 (0)	-1/16 (-1,6)	1/16 (1,6)	1/8 (3,2)	-1/8 (-3,2)	0 (0)	1/16 (1,6)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)

**Nota:** tutte le prove sono state eseguite alla stessa temperatura e con lo stesso tempo di miscelazione.



**Figura 4 - Refrattario al gesso con vari tipi di acqua**



**Figura 5 - Refrattario al gesso con vari tipi di acqua dopo deionizzazione**

rappresentati i relativi grafici. Si vede facilmente che tutti i tipi di acqua hanno influenzato le reazioni di indurimento del refrattario al gesso. Tutti i tipi di acqua hanno reso il tempo di travaso ed il tempo di indurimento più lunghi dello standard. Alcuni tipi di acqua hanno un effetto maggiore di altri. L'assetto non è stato influenzato da tre tipi di acqua e mentre la

maggior parte degli altri tipi lo ha ridotto, due lo hanno fatto aumentare. Tutti i tipi di acqua sono stati deionizzati con una cartuccia combinata Barnstead/Thermolyne e le proprietà del refrattario al gesso sono state nuovamente controllate. La varianza risultante è mostrata nella tabella 2 e nelle corrispondenti figure 5 e 6. Al fine di visualizzare la differenza, per entrambi questi grafici

è stata mantenuta la stessa scala delle figure 3 e 4. In molti casi, deionizzando l'acqua, le variazioni si sono annullate. Alcuni tipi di acqua hanno mostrato ancora delle piccole variazioni rispetto allo standard, ma, se si considera il margine di errore associato con le varie prove, queste variazioni sono trascurabili. Per esempio, l'acqua del tipo n° 4 ha reso il tempo di travaso 15 sec più lungo

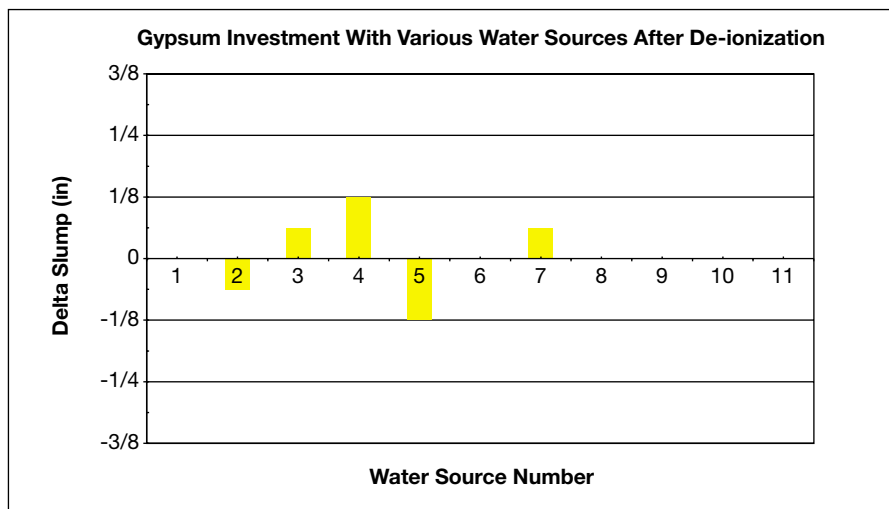


Figura 6 - Refrattario al gesso con vari tipi di acqua dopo deionizzazione

Tabella 3 - Varianza del refrattario ai fosfati rispetto all'acqua deionizzata di riferimento

Tipo di acqua	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Δ Tempo di travaso minuti	-0,50	-0,75	0,00	0,00	0,00	-0,25	-0,25	-0,25	-0,50	0,25	0,50
Δ Tempo di indurimento minuti	-0,75	-1,00	0,00	0,25	0,25	-0,25	-1,00	-0,75	-0,50	0,00	0,75
Δ Assettamento pollici (mm)	0 (0)	-3/16 (4,8)	5/16 (7,9)	-1/16 (-1,6)	-1/16 (-1,6)	3/8 (9,5)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	3/16 (4,8)	1/16 (1,6)

Nota: tutte le prove sono state eseguite alla stessa temperatura e con lo stesso tempo di miscelazione.

dello standard, ma, come già detto, questo parametro ed il tempo di indurimento possono essere misurati con un errore di  $\pm 15$  sec, per cui questa piccola variazione è insignificante. L'acqua del tipo n° 4 ha anche indicato un assettamento di 3,2 mm ( $1/8''$ ) superiore a quello ottenuto con l'acqua standard. Considerando che il margine di errore del risultato della prova di assettamento è  $\pm 1,6$  mm ( $\pm 1/16''$ ), anche questa differenza è poco significativa. Una variazione superiore a 3,2 mm ( $1/8''$ ) sarebbe invece significativa.

Confrontando le tabelle 1 e 2 ed i rispettivi grafici, è chiaro che deionizzando i campioni di acqua si ha un effetto significativo. Da ciò si deduce che, quando si usa un refrattario al gesso, l'acqua, se non è deionizzata, può introdurre nel processo variazioni significative ed indesiderabili.

Nella tabella 3 è riportata, per i refrattari ai fosfati, la varianza in funzione dei vari tipi di acqua. I grafici corrispondenti sono mostrati nelle figure 7 e 8. In questo caso le variazioni sono state inferiori a quelle osservate per i refrattari al gesso, per

cui i grafici sono stati disegnati con una scala più piccola. A differenza dai refrattari al gesso, non tutti i tipi di acqua hanno allungato il tempo di travaso e quello di indurimento, ma alcuni lo hanno allungato ed altri lo hanno abbreviato. Solo l'acqua tipo n° 2 ha abbreviato in modo significativo il tempo di travaso. L'acqua dei tipi uno, due, sette ed otto ha abbreviato in modo significativo il tempo di indurimento. Se si tiene conto del fatto che con i refrattari ai fosfati questi tempi sono già brevi, questo effetto è indesiderabile. L'acqua del tipo numero undici è stata l'unica ad allungare in modo significativo il tempo di indurimento.

Anche nel caso dei refrattari ai fosfati, deionizzando i vari tipi di acqua è stata ridotta la variabilità dei risultati. Ciò è mostrato nella tabella 4 e nelle corrispondenti figure 9 e 10, per le quali, per facilitare il confronto visivo, è stata mantenuta la stessa scala delle figure 7 e 8.

Se si considera il margine di errore delle prove, le piccole variazioni residue sono trascurabili. Ciò dimostra l'importanza di deionizzare l'acqua anche per l'uso con i refrattari ai fosfati.

Tabella 4 - Varianza del refrattario ai fosfati rispetto all'acqua deionizzata di riferimento

Tipo di acqua (dopo deionizzazione)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Δ Tempo di travaso minuti	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	-0,25	0,00	0,00	0,50	0,25
Δ Tempo di indurimento minuti	0,00	-0,25	0,25	0,25	0,00	0,50	-0,25	-0,50	0,00	0,50	0,25
Δ Assettamento pollici (mm)	1/8 (3,2)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1/8 (3,2)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1/8 (3,2)	1/8 (3,2)

Nota: tutte le prove sono state eseguite alla stessa temperatura e con lo stesso tempo di miscelazione.

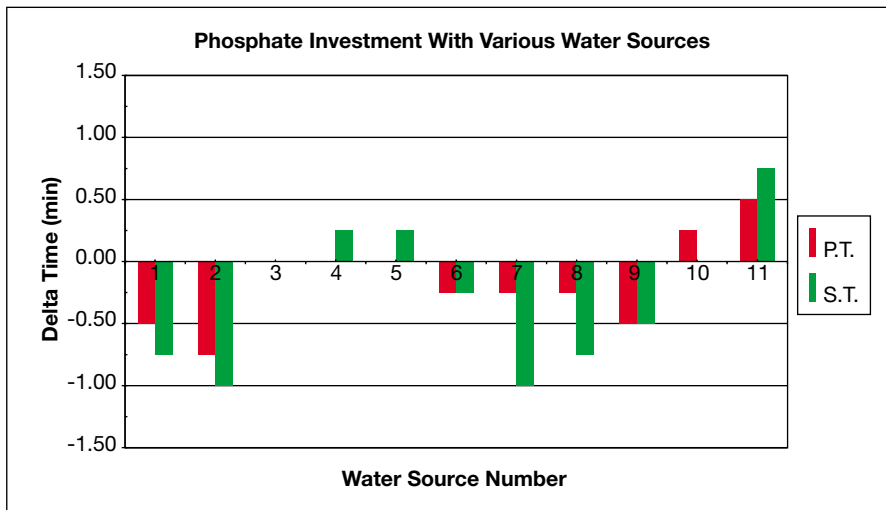


Figura 7 - Refrattario ai fosfati con vari tipi di acqua

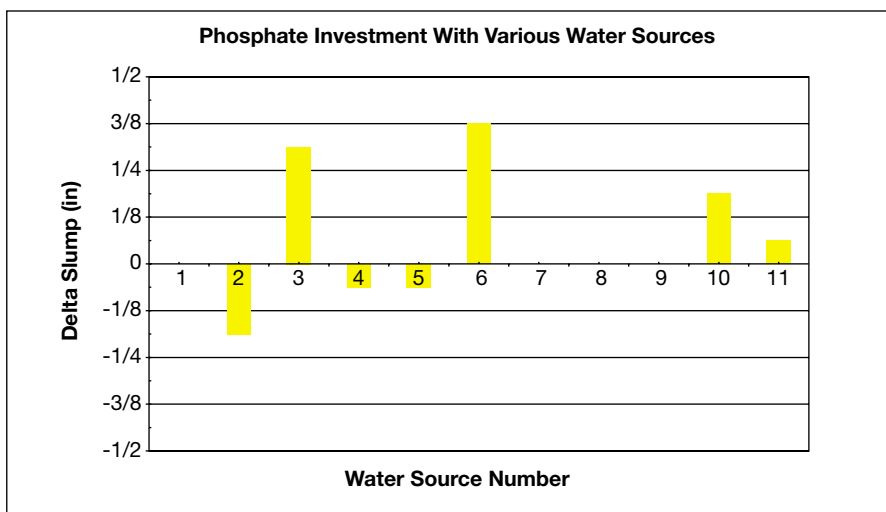


Figura 8 - Refrattario ai fosfati con vari tipi di acqua

Nella tabella 5 sono riportati il pH, la conduttività ed i valori di TDS per i tipi di acqua sperimentati. Tutti i tipi di acqua contenevano quantità significative di sali disciolti (TDS). Non sembra che vi sia alcuna correlazione diretta tra la conduttività o TDS e le variazioni osservate nelle tabelle 1 e 3, per cui potrebbe contare anche il tipo di composto disciolto e non solo la quantità totale.

La tabella 6 mostra che, dopo la deionizzazione, in tutti i tipi di acqua la conduttività e TDS scendevano a zero e che il pH diminuiva. Questa tabella dimostra che vi è stato un cambiamento reale nelle caratteristiche dell'acqua, cosa che non deve stupire, perché le cartucce deionizzanti sono progettate proprio per ottenere questo risultato. L'assenza di variazioni nel

comportamento del refrattario, osservata nelle tabelle 2 e 4 corrisponde ad un'acqua con conduttività e TDS uguali a zero. La misura della conduttività dell'acqua può essere un metodo valido per predire se l'acqua introdurrà delle variabili indesiderate. Se la conduttività dell'acqua è superiore a 0,0 millimhos è probabile che vi siano dei cambiamenti nel comportamento del refrattario.

Nella tabella 7 e nelle

corrispondenti figure 11 e 12 è indicato l'effetto che alcuni inquinanti noti hanno sul comportamento dei refrattari al gesso. Questa parte dello studio è stata eseguita per cercare una correlazione tra i composti comunemente presenti nell'acqua e le variazioni riportate nella tabella 1.

Dalla tabella 7 si vede che la presenza di NaCl produce una variazione opposta a quella prodotta da CaCl<sub>2</sub>. Ciò si verifica anche per le variazioni prodotte da MgSO<sub>4</sub> e MgCO<sub>3</sub>. Rispetto agli altri inquinanti, le variazioni causate da MgCO<sub>3</sub>, sono le più simili a quelle osservate nella tabella 1. Questa può essere un'indicazione di quale composto sia responsabile delle variazioni riportate nella tabella 1.

La presenza di Ca(OH)<sub>2</sub> abbrevia fortemente il tempo di travaso ed allunga il tempo di indurimento. Ciò è interessante, perché nei casi precedenti il tempo di travaso e quello di indurimento cambiavano nella stessa direzione. Il Ca(OH)<sub>2</sub> ha anche ridotto di molto l'assetamento. A causa dell'effetto di "ispessimento" prodotto da questo inquinante, il refrattario non può essere versato neanche subito dopo la miscelazione.

Nella tabella 8 e nelle fig. 13 e 14 corrispondenti sono mostrate le variazioni osservate nel caso dei refrattari ai fosfati quando si usa acqua deionizzata alterata con inquinanti noti. Tranne che per Ca(OH)<sub>2</sub>, questi inquinanti non modificano di molto il comportamento di questo refrattario. Tutte le caratteristiche sono state ridotte di poco. Forse con concentrazioni maggiori le variazioni sarebbero state più evidenti.

Sui refrattari ai fosfati le sostanze inquinanti hanno effetto meno drastico che su quelli al gesso. Perciò i refrattari al gesso sono più sensibili di quelli ai fosfati all'interferenza di composti estranei. Se si confronta la figura 3 con la figura 7, si osserva la

Tabella 5 - Caratteristiche dell'acqua come prelevata

Tipo di acqua	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
pH	9,61	7,93	7,66	8,31	8,43	7,52	8,19	7,80	7,70	7,99	7,62
Conduttività (millimhos)	0,18	0,64	1,5	0,25	0,58	1,55	0,4	0,69	0,1	0,66	0,55
TDS (mg/l)	90	320	750	125	290	775	200	345	50	330	275

**Tabella 6 - Caratteristiche dell'acqua dopo deionizzazione**

Tipo di acqua	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
pH	6,16	6,05	5,80	5,96	5,90	5,86	5,51	6,00	6,50	5,76	5,75
Conducibilità (millimhos)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TDS (mg/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

**Tabella 7 - Varianza del refrattario al gesso rispetto all'acqua deionizzata di riferimento**

Sostanza inquinante	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
Δ Tempo di travaso minuti	-1,75	0,50	-0,80	3,25	-10,25
Δ Tempo di indurimento minuti	-1,50	1,00	-0,50	3,75	6,75
Δ Assettamento pollici (mm)	-1/16 (-1,6)	-1/8 (3,2)	-1/16 (-1,6)	-1/2 (-12,7)	-4 (-114,3)

**Nota:** tutte le prove sono state eseguite alla stessa temperatura e con lo stesso tempo di miscelazione.

**Tabella 8 - Varianza del refrattario ai fosfati rispetto all'acqua deionizzata di riferimento**

Sostanza inquinante	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
Δ Tempo di travaso minuti	-0,25	-0,50	-0,50	-0,50	-1,00
Δ Tempo di indurimento minuti	-0,25	-0,75	-0,50	-0,25	-1,25
Δ Assettamento pollici (mm)	-1/8 (-3,2)	-3/16 (-4,8)	-3/16 (-4,8)	-3/16 (-4,8)	-1 3/8 (-34,9)

**Nota:** tutte le prove sono state eseguite alla stessa temperatura e con lo stesso tempo di miscelazione.

stessa tendenza. Le variazioni ottenute sul refrattario al gesso con i vari tipi di acqua (figura 3) sono superiori di molto a quelle ottenute con il refrattario ai fosfati (figura 7). Entrambi i refrattari sono invece molto influenzati dalla contaminazione con Ca(OH)<sub>2</sub>.

Nell'Appendice B sono riferiti i risultati di analisi più ampie dei tipi di acqua quattro, sei ed otto ed anche del tipo otto dopo deionizzazione. L'analisi del tipo otto prima e dopo deionizzazione conferma che con la deionizzazione vengono asportati gli ioni e vengono abbassate la conducibilità, il pH e TDS. In accordo con i risultati riportati nell'appendice B, i tipi di acqua quattro, sei e otto sono in sequenza crescente per il contenuto di Mg<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Secondo la figura 3, per il refrattario al gesso questi tipi di acqua sono anche in sequenza di varianza crescente del tempo di travaso e del tempo di indurimento. Ciò indica una

correlazione tra la concentrazione di Mg<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e la variazione del tempo di travaso e del tempo di indurimento per il refrattario al gesso. Con il refrattario ai fosfati non vi è una tendenza altrettanto evidente.

I risultati ottenuti dalle prove con acqua deionizzata a varie temperature sul refrattario al gesso sono mostrati nella tabella 9 e nelle figure 15 e 16. Le temperature indicate si riferiscono all'acqua ed al

**Tabella 9 - Refrattario al gesso con l'acqua deionizzata di riferimento**

Temperatura °F (°C)	65 (18,3)	70 (21,1)	75 (23,9)	80 (26,7)	85 (29,4)
Tempo di travaso minuti	11,50	10,75	10,25	9,75	9,50
Tempo di indurimento minuti	19,50	18,25	17,50	16,75	16,25
Assettamento pollici (mm)	4 7/16 (112,7)	4 9/16 (115,9)	4 9/16 (115,9)	4 9/16 (115,9)	4 1/2 (114,3)

**Nota:** la temperatura è quella iniziale dell'acqua e del refrattario.

refrattario. Il tempo di travaso ed il tempo di indurimento dipendono dalla temperatura, in accordo con le affermazioni dei produttori di refrattario. L'entità della dipendenza dalla temperatura può sembrare non molto importante, ma può consentire a qualche operatore di modificare la durata del tempo usato per preparare il refrattario. Per certe applicazioni può essere necessario un minuto in più o forse l'operatore vorrebbe accelerare un poco l'indurimento. Questo risultato può essere ottenuto semplicemente cambiando la temperatura iniziale del refrattario e dell'acqua. Come si vede nella figura 16, queste modifiche possono essere fatte senza influenzare molto la fluidità. Ciò può essere dovuto al fatto che l'assetto è misurato dopo due minuti, cioè parecchi minuti prima del completamento della reazione.

La dipendenza dalla temperatura può essere il motivo per cui alcuni operatori osservano cambiamenti stagionali nei tempi di lavorazione. Se la polvere refrattaria e l'acqua vengono da un luogo influenzato dalla temperatura esterna, il tempo di travaso ed il tempo di indurimento dei refrattari al gesso ne risentiranno. Per evitare queste variazioni, si possono conservare il refrattario e l'acqua in un locale a temperatura costante.

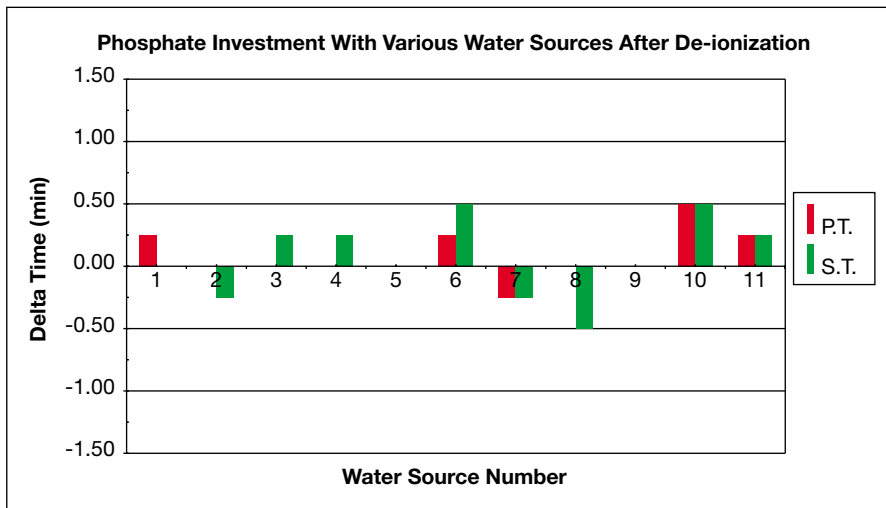


Figura 9 - Refrattario ai fosfati con vari tipi di acqua dopo deionizzazione

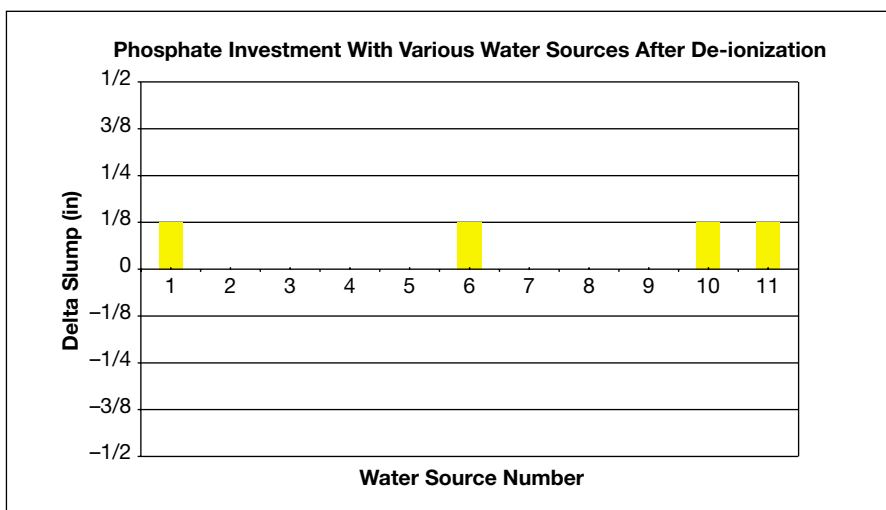


Figura 10 - Refrattario ai fosfati con vari tipi di acqua dopo deionizzazione

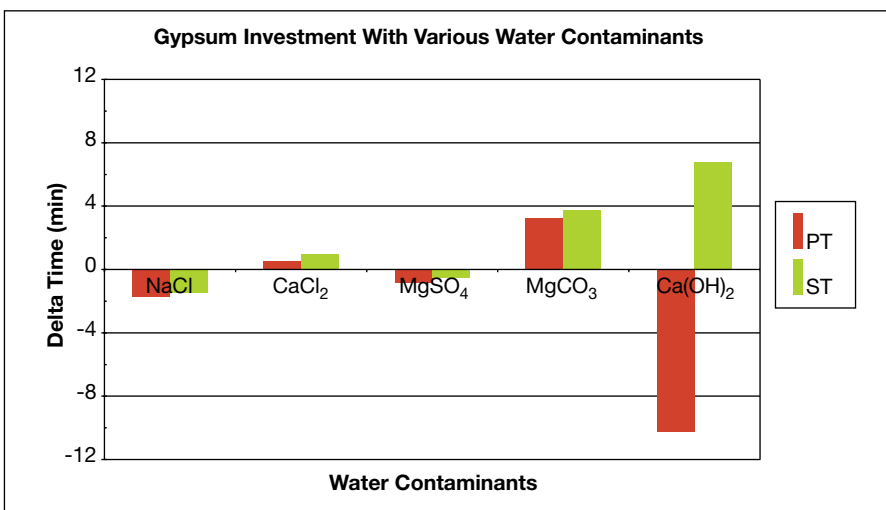


Figura 11 - Refrattario al gesso con vari inquinanti dell'acqua

Per il refrattario ai fosfati il tempo di travaso ed il tempo di indurimento sono un po' più sensibili alla temperatura che per il refrattario al gesso. Come accade con il refrattario al gesso, l'operatore può modificare queste caratteristiche cambiando la temperatura dell'acqua e del refrattario.

Nella figura 18 si vede che l'assetamento presenta una netta riduzione a 29,4°C (85°F), che coincide con un tempo di travaso molto breve. Questa riduzione dell'assetamento può essere dovuta al fatto che al momento in cui si misura l'assetamento la reazione è progredita così tanto che è già iniziato l'indurimento del refrattario.

Poiché per i refrattari ai fosfati il tempo di travaso e quello di indurimento sono già così brevi fin dall'inizio, è poco probabile che un operatore desideri abbreviarli ulteriormente aumentando la temperatura. Al contrario potrebbe essere maggiormente interessato a quello che accade a temperatura più bassa. Questi dati potrebbero essere utili agli operatori quando cercano le cause di problemi con i refrattari ai fosfati.

Nella figura 17 è interessante osservare che il tempo di indurimento resta praticamente lo stesso a 23,9°C (75°F) ed a 26,7°C (80°F) per poi aumentare sopra 26,7°C (80°F). Questo fatto era un po' sorprendente, per cui tutta la serie di prove è stata ripetuta, ottenendo lo stesso risultato. Ciò significa che vi è una variabile che influenza il tempo di indurimento e non è stata tenuta costante.

Altre due variabili note per influenzare la velocità di reazione sono il tempo e l'intensità di miscelazione, ma per tutte le prove la miscelazione iniziale era stata fatta nello stesso modo e con lo stesso tempo, per cui non poteva essere questa la causa di questo aumento. Non si deve però dimenticare che anche il versare la miscela da un recipiente all'altro durante la misura del tempo di travaso crea un effetto di miscelazione. Alle temperature più alte il tempo di travaso diminuisce e, dal momento che vi sono meno travasi, vi è anche una minor azione di miscelazione. Se vi è meno miscelazione, i reagenti hanno meno

Nella tabella 10 e nelle figure 17 e 18 sono riportati i risultati ottenuti dalle prove con acqua deionizzata a

varie temperature sul refrattario ai fosfati. Le temperature indicate si riferiscono all'acqua ed al refrattario.

occasioni per venire in contatto e la reazione rallenta, per cui questa potrebbe essere la variabile non controllata che ha causato l'aumento del tempo di indurimento.

Per verificare questa teoria è stato di nuovo misurato il tempo di indurimento a varie temperature, ma questa volta dopo la miscelazione iniziale l'impasto non è stato travasato da un recipiente all'altro, in modo da eliminare la variabile sospetta. I risultati sono riportati nella tabella 11 e nella figura 19. L'inatteso aumento del tempo di indurimento alle alte temperature non c'è più ed i tempi di indurimento di fig. 19 sono considerevolmente più lunghi di quelli di fig. 17. Ciò dimostra quanto il tempo di indurimento è influenzato dal travaso della miscela, oltre che dalla temperatura iniziale. Ciò indica anche che cambiamenti nella tecnica di miscelazione hanno un effetto significativo sul refrattario ai fosfati. Se un operatore incontra delle difficoltà con un refrattario ai fosfati, la miscelazione è un'altra variabile di cui tener conto.

### Conclusioni

Durante la produzione, per migliorare la qualità del prodotto, i fonditori di gioielleria devono controllare numerose variabili. Durante la preparazione delle forme la qualità dell'acqua e la temperatura possono influenzare le caratteristiche del refrattario. Per controllare queste variabili, i produttori di refrattari consigliano di deionizzare l'acqua e di mantenere costante la temperatura. Questo studio aveva lo scopo di determinare la fondatezza di questi consigli.

E' evidente che sostanze disciolte nell'acqua hanno un effetto significativo sul tempo di travaso, sul tempo di indurimento e sull'assetto dei refrattari, sia al gesso che ai fosfati. Si è trovato che questo vale sia per le sostanze presenti nell'acqua in natura sia per quelle introdotte di proposito. Le sostanze aggiunte di proposito usate in questo studio sono state scelte perché sono comunemente presenti nella maggior parte delle acque di tutto il mondo. Indipendentemente dall'origine e dalla composizione dell'acqua, la semplice deionizzazione permette di eliminare

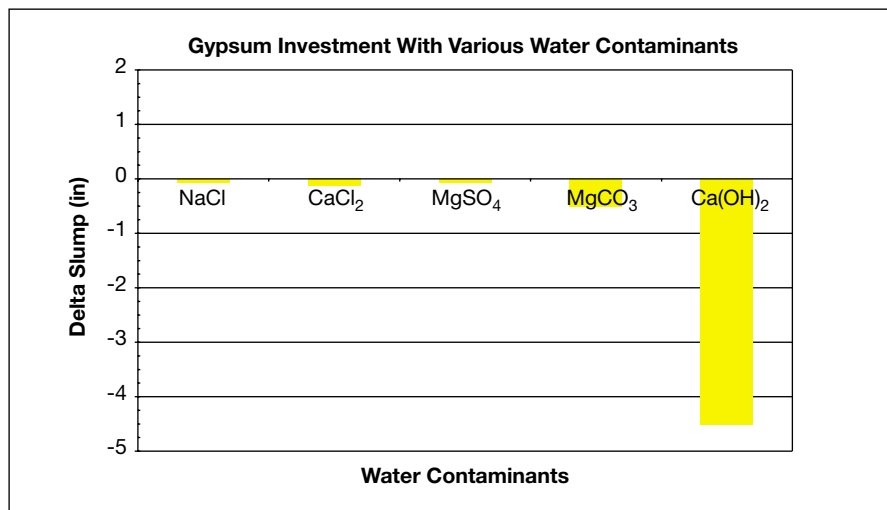


Figura 12 - Refrattario al gesso con vari inquinanti dell'acqua

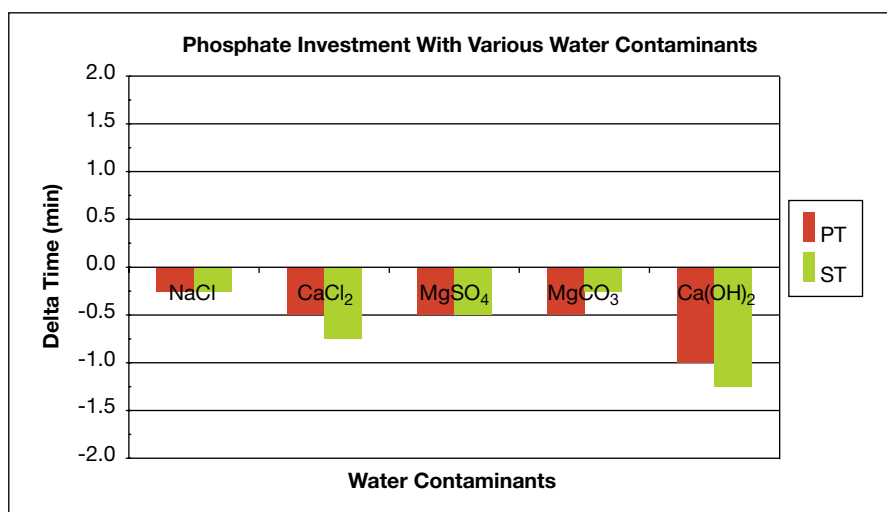


Figura 13 - Refrattario ai fosfati con vari inquinanti dell'acqua

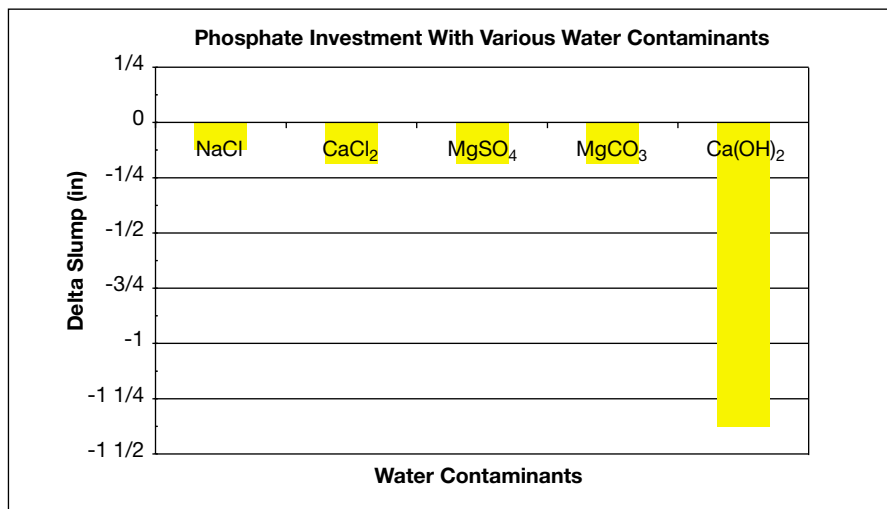


Figura 14 - Refrattario ai fosfati con vari inquinanti dell'acqua

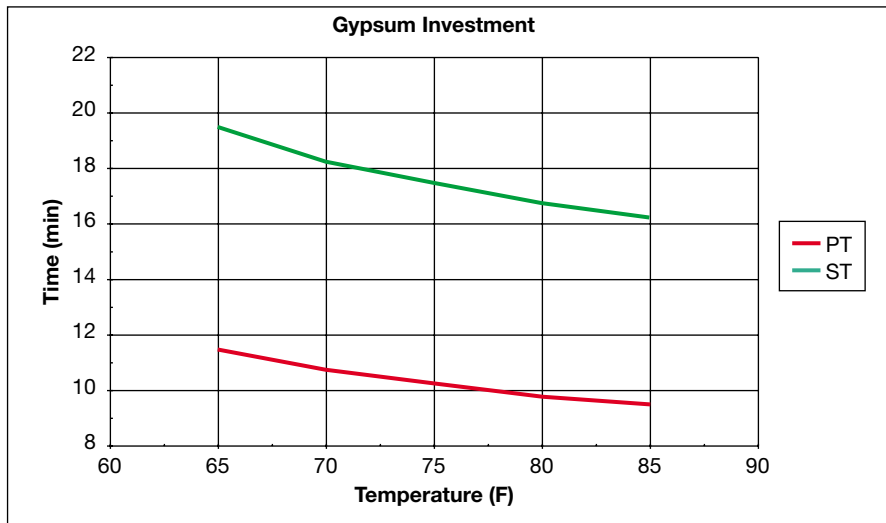


Figura 15 - Refrattario al gesso

Tabella 10 - Refrattario ai fosfati con l'acqua deionizzata di riferimento

Temperatura °F (°C)	55 (12,8)	65 (18,3)	70 (21,1)	75 (23,9)	80 (26,7)	85 (29,4)
Tempo di travaso minuti	11,50	7,75	6,50	5,00	4,50	3,00
Tempo di indurimento minuti	28,25	13,00	10,50	7,75	7,75	12,00
Assettamento pollici (mm)	6 (152,4)	5 7/8 (149,2)	5 11/16 (144,5)	5 13/16 (147,6)	5 5/8 (142,9)	4 9/16 (115,9)

Nota: la temperatura è quella iniziale dell'acqua e del refrattario.

Tabella 11 - Refrattario ai fosfati con l'acqua deionizzata di riferimento

Temperatura °F (°C)	55 (12,8)	65 (18,3)	70 (21,1)	75 (23,9)	80 (26,7)	85 (29,4)
Tempo di indurimento minuti	76,00	53,00	34,50	28,50	25,75	20,50

Nota: la temperatura è quella iniziale dell'acqua e del refrattario.

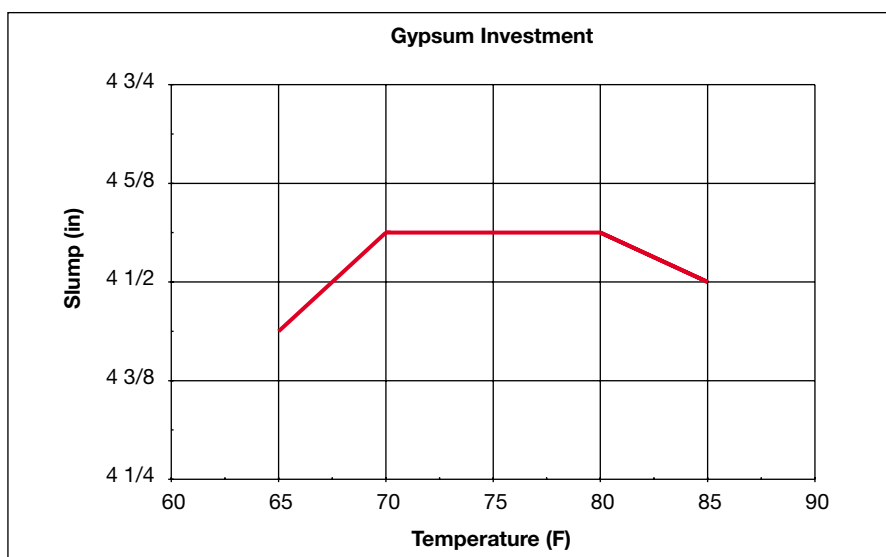


Figura 16 - Refrattario al gesso

gli effetti delle sostanze disciolte sui refrattari.

Si è trovato che anche la temperatura ha un effetto sulla miscela con il refrattario, poiché influenza la velocità di reazione. Questa variabilità può essere eliminata dal processo mantenendo l'acqua ed il refrattario a temperatura costante. Però si può cambiare volontariamente la temperatura per modificare il tempo di lavorazione, adattandolo a scopi speciali.

Questo studio dimostra con chiarezza che, seguendo i consigli dei produttori di deionizzare l'acqua e mantenere la temperatura costante, si può ridurre la variabilità del processo.

### Consigli

Basandosi sui risultati di questo studio si consiglia di deionizzare l'acqua da miscelare con i refrattari a base gesso o a base fosfati. Si consiglia anche di controllare la temperatura del refrattario e dell'acqua. Il controllo di queste variabili dovrebbe contribuire per ottenere risultati ripetibili. Per contribuire ulteriormente ad ottenere risultati ripetibili si consiglia di seguire le istruzioni per l'uso, fornite dai produttori.

### Ringraziamenti

Desidero ringraziare Mike Hendricks, Direttore Tecnico di R&R, per aver proposto questo studio, e R&R che mi ha dato la possibilità di eseguirlo.

Desidero ringraziare anche Sam Mihailoff della Culligan Industrial Water Systems Inc., che mi ha fornito molte informazioni e mi ha aiutato nelle analisi dei campioni di acqua.

### Appendice A

#### Tipi di acqua

- 1 Acqua di rubinetto urbana, Maumee, Ohio, USA prelevata il 2.8.99.
- 2 Acqua di rubinetto urbana, Los Angeles, California, USA, prelevata il 15.7.99.
- 3 Acqua di piscina del Centro Ricreativo dell'Università di Toledo, Toledo, Ohio, USA, prelevata il 25.8.99.
- 4 Acqua di superficie del lago Erie presso lo East Harbor State Park di Lakeside-Marblehead, Ohio, USA, prelevata il 25.8.99.

- 5 Acqua di superficie del fiume Maumee presso l'approdo Perry di Perrysburg, Ohio, USA, prelevata il 25.8.99.
- 6 Acqua di deflusso da zona agricola fuori dalla Scott Road, subito a sud di Old State Line Road nella contea di Lucas, Ohio, USA, prelevata il 25.8.99.
- 7 Acqua di pozzo di una fattoria a 13949 Lockwood Road, Sherwood, Ohio, USA, prelevata il 28.8.99.
- 8 Acqua di rubinetto urbana, Hicksville, Ohio, USA, prelevata il 28.8.99.
- 9 Acqua di rubinetto urbana di Birmingham, UK, prelevata prima del 28.9.99.
- 10 Acqua di rubinetto urbana di East London, UK prelevata prima del 28.9.99.
- 11 Acqua di rubinetto urbana di Dartford in Kent, UK, prelevata prima del 28.9.99.

## Appendice B

Specie chimica mg/l	Tipo di acqua n°8	Tipo di acqua n°8, dopo deionizzazione	Tipo di acqua n°6	Tipo di acqua n°4
Calcio (Ca)	58,5	N.D.	86,2	34,3
Magnesio (Mg)	54,9	N.D.	24,9	9,6
Sodio (Na)	33,4	N.D.	230	9,1
Potassio (K)	2,2	N.D.	11,4	1,7
Stronzio (Sr)	8,36	N.D.	0,9	0,2
Bario (Ba)	70,77	N.D.	71,24	21,52
Ferro (Fe)	N.D.	N.D.	0,28	N.D.
Manganese (Mn)	N.D.	N.D.	0,28	N.D.
Rame (Cu)	0,047	N.D.	0,098	0,006
Zinco (Zn)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cloruri (Cl)	9,6	N.D.	382	16,6
Nitrati/Nitriti (N)	N.D.	N.D.	1,1	0,5
Solfati (SO <sub>4</sub> )	137	N.D.	84	26
Bicarbonati (HCO <sub>3</sub> )	311,2	N.D.	222,1	89,9
Carbonati (CO <sub>3</sub> )	11,5	N.D.	N.D.	N.D.
Fluoruri (F)	1,2	N.D.	0,3	0,1
Silice (SiO <sub>2</sub> )	18	N.D.	1,95	2,38

N.D. = Non determinabile

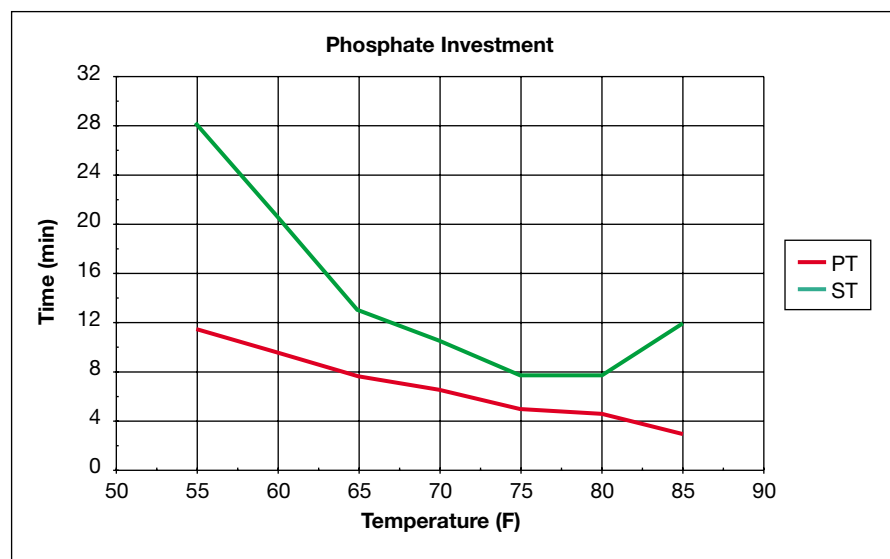


Figura 17 - Refrattario ai fosfati

### Bibliografia

- 1 *Ceramic Industry 1999 Materials Handbook*, gennaio 1999, Business News Publishing Co., pg. 149-150.
- 2 Whitten, K.W., Gaily, K.D., Davis, R.E., *Chimica generale*, 3a ed., Saunders College Publishing, 1988, pg. 468-472, 479-480.
- 3 Phillips, Ralph W., *Skinner's Science of Dental Materials*, 9a ed., W.B. Saunders Co., 1991, pg. 74-76.
- 4 Ransom & Randolph, *ISO 9002, Procedure di qualità, Serie II*.
- 5 Omega, *Manuale del pH e della conduttività*, Vol. 29, pag. z-22.
- 6 Fetter, C.W., *Idrogeologia Applicata*, 3a ed., Macmillan College Publishing Co., Inc., 1994, pg. 420-421.

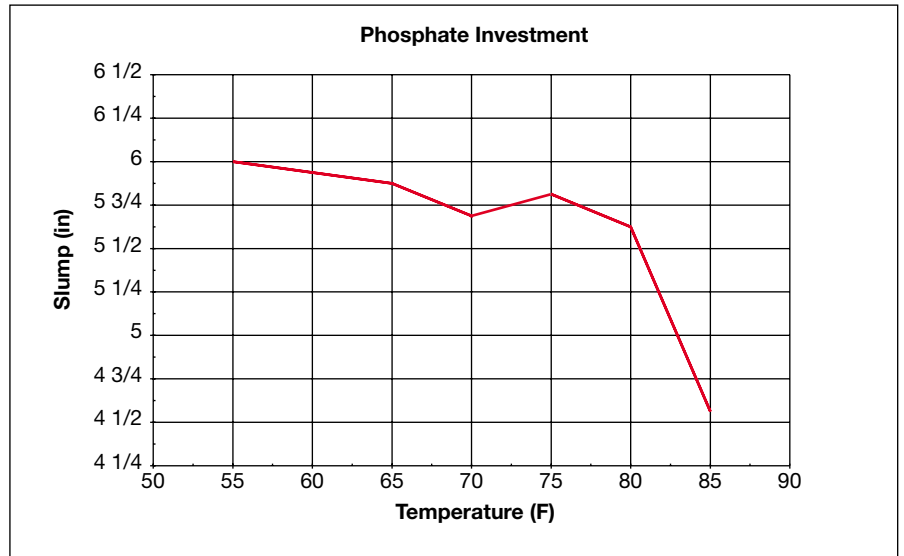


Figura 18 - Refrattario ai fosfati

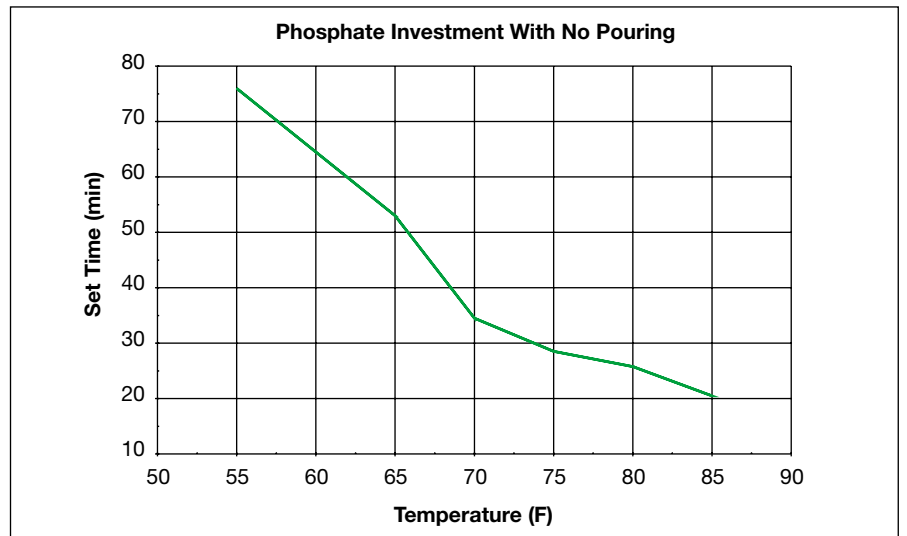


Figura 19 - Refrattario ai fosfati senza travasi

“ I’ve used other machines . . .  
Neutec is my  
first choice.”

*Gary Wroe*  
*Production Manager*  
*for*  
**Merrell Casting**  
Birmingham, England  
—where quality is  
the first goal



**NEUTEC USA**®

*Because every cast counts.*

Please contact us for dealer information.

phone +001 505 839 3550 • fax +001 505 839 3525 • e-mail [neutecusa@tbgrio grande.com](mailto:neutecusa@tbgrio grande.com) • [www.neutec.com](http://www.neutec.com)

From June—December 2001, see Neutec experts and equipment at these shows:

JCK International Jewelry Show—Las Vegas, USA; VicenzaOro2—Vicenza, Italy; Jewellex—South Africa; Salon Internacional de Joyeria, Plateria y Relojeria—Buenos Aires, Argentina; The JAA Australian Jewellery Fair—Sydney, Australia; Taipei International Jewelry Show—Taipei, Taiwan; India International Jewellery Show—Mumbai, India; Bangkok Gems & Jewelry Fair 2001—Bangkok Thailand; IBERJOYA—Madrid, Spain; Moscow—Moscow, Russia; International Jewellery Fair, Schenzhen, 2001—Schenzhen, China; Hong Kong Jewellery and Watch Fair—Hong Kong, HK; Joya—Guadalajara, Mexico; TecnoGold—Sao Paulo, Brasil; Jewellery Arabia—Manama, Bahrain

Source Code A9531