

VALUTAZIONE DELLA RESISTENZA ALLA CRICCABILITA' A CALDO DI BRONZI PER APPLICAZIONI ARTISTICHE

M. Merlin, G. L. Garagnani, G. Venturi Pagani Cesa

In questo studio vengono presentati i risultati di una campagna di prove condotte al fine di valutare la resistenza alla formazione di cricche a caldo in leghe di rame da fonderia per applicazioni artistiche. Queste prove si inseriscono all'interno di una estesa ricerca, volta all'ottimizzazione delle proprietà estetiche e funzionali di queste leghe. L'attività di ricerca (inquadrata all'interno del progetto EUREKA PROJECT E! 2210-Eurocare), ha avuto come scopo lo sviluppo di leghe a base rame per applicazioni artistiche con basso contenuto di Pb e con adeguate caratteristiche tecnologiche, in termini di colabilità, saldabilità, e livello di finitura superficiale. La presenza di Pb in lega permette di ottimizzare molte di queste caratteristiche, mentre la sua pericolosità si fa particolarmente sentire nei confronti degli operatori addetti alle fasi di finitura superficiale dei getti.

I test di resistenza al fenomeno della criccabilità a caldo ("hot tearing") sono stati eseguiti su di una selezione di quattro leghe innovative, il cui comportamento è stato confrontato con quello della lega tradizionalmente utilizzata nelle fonderie artistiche, il bronzo Cu85/Sn5/Zn5/Pb5.

Lo studio della suscettibilità delle varie leghe al fenomeno dell'hot tearing è stato preceduto da una valutazione del tipo di test da utilizzare. La scelta del test è caduta su una configurazione del tipo "dog-bone", in ragione della maggior praticità e funzionalità di questo dispositivo rispetto ad altri. È stata quindi eseguita una caratterizzazione macro e micro strutturale delle zone di frattura per le varie leghe oggetto dell'indagine, che ha consentito di far emergere le potenzialità applicative dei bronzi innovativi per fonderia artistica a basso contenuto di piombo.

PAROLE CHIAVE: rame e leghe, solidificazione, fonderia, metallografia

INTRODUZIONE

Le cricche a caldo, o di solidificazione ("hot tears"), costituiscono uno dei più frequenti difetti riscontrati nei materiali grezzi di colata ed uno dei maggiori limiti alla produttività dei processi (fino al 10%). Si tratta di fenomeni legati essenzialmente alla 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. Le cricche a caldo vengono osservate nei getti, nei lingotti da colata continua e nelle saldature; il fenomeno

si manifesta sia nelle leghe ferrose sia nelle leghe non-ferrose.

La nascita di una cricca a caldo è imputabile principalmente a due fenomeni che agiscono contemporaneamente in seno alla lega durante i processi di solidificazione. Da una parte la contrazione della lega metallica in corrispondenza del cambiamento di stato liquido-solido; tale contrazione, dovuta al ritiro di solidificazione, crea uno stato di tensioni interne (dette appunto tensioni di ritiro) tanto maggiori quanto più complessa è la geometria dello stampo. A questo va aggiunto il fatto che il getto, durante la solidificazione, è soggetto a velocità di raffreddamento differenti nelle varie zone, anche questo in funzione delle caratteristiche del getto stesso. D'altra parte vi è la tendenza degli elementi di lega e delle impurità a segregare, producendo così arricchimenti sia a livello microscopico che macroscopico. La presenza di microsegregazioni rende non omogeneo il comportamento meccanico, fisico (punto di

Mattia Merlin, Gian Luca Garagnani
Dipartimento di Ingegneria, Università di Ferrara
Gabriella Venturi Pagani Cesa
Fonderia Artistica Venturi Arte S.r.l.,
Granarolo di Cadriano E. (Bologna)

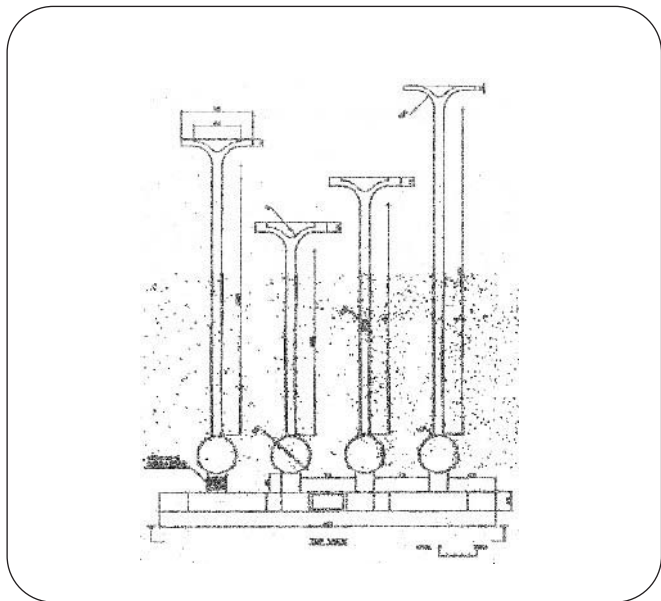


Fig. 1

Disegno del getto di prova per la valutazione della sensibilità all'hot tearing.

Design of cast sample prepared for hot-tear behaviour evaluation.

fusione) e chimico (resistenza alla corrosione) della lega, poiché queste sono funzione della composizione.

Gli ultimi stadi della solidificazione del getto corrispondono alle fasi di coalescenza e di formazione di "ponticelli solidi" tra i rami delle dendriti. In questo meccanismo, una concentrazione maggiore degli elementi di lega nelle zone interdendritiche va ad abbassare la temperatura di solidificazione causando la presenza di una mescolanza delle fasi solido-liquido (la cosiddetta *mushy zone*, zona pastosa). La formazione di ponti interdendritici avviene non appena i rami delle dendriti vengono in contatto gli uni con gli altri, dal momento che non viene richiesta alcuna energia di bordo grano γ_{bg} da superare. Diversamente accade a bordo grano, dove invece le dendriti hanno più problemi a coalescere, poiché l'energia γ_{bg} è molto maggiore dell'energia γ_{sl} all'interfaccia solido-liquido; in questo caso, la formazione di ponti interdendritici necessita di un ulteriore sottoraffreddamento, e perciò di temperature più basse. In altre parole, il film di liquido interdendritico rimane liquido a temperature più basse (e quindi per tempi più lunghi) in corrispondenza del bordo grano rispetto all'interno del grano stesso. Ecco perché il fenomeno dell'*hot tearing* crea fratture di tipo intergranulare [1-4].

Oltre ai fenomeni di segregazione, uno studio della suscettibilità alla cricatura a caldo implica l'esigenza di conoscere l'influenza di altri fattori sul risultato finale; tra questi, in particolare, vi sono l'intervallo di solidificazione, la composizione chimica della lega, la distribuzione della temperatura nei getti e l'affinamento del grano.

Gli studi teorici [5] considerano che un ampio intervallo di solidificazione (valutato come la distanza tra la curva del liquidus e quella del solidus nel diagramma di stato) rende le regioni che solidificano per ultime soggette a sforzi di contrazione per un maggiore intervallo di temperatura (e quindi di tempo). Le leghe che, viceversa, presentano brevi intervalli di solidificazione, come ad esempio quelle prossime a composizioni eutettiche, mostrano una minore tendenza all'*hot tea-*

ring. Gli elementi di lega e le impurità, con la loro tendenza a segregare, allungano il reale intervallo di solidificazione e prolungano la presenza del film di liquido tra le dendriti. Questo significa che le leghe contenenti piccole quantità di eutettico sono particolarmente esposte al problema della cricatura a caldo. Bisogna osservare, però, che una volta raggiunto il valore massimo della sensibilità al *cracking*, ulteriori aggiunte dell'elemento di lega possono ridurre il problema; questo si può spiegare con il fatto che le maggiori quantità di liquido presenti tra i canali dendritici tendono a riempire, e quindi in parte a "sanare", le cricche formate in precedenza (*healed hot tear*). In particolare, il piombo, pur essendo un elemento nocivo per problematiche ambientali, ha in tal senso un effetto benefico, in quanto abbassa la sensibilità all'*hot tearing* delle leghe Cu-Sn; tale fenomeno può essere spiegato con il fatto che il piombo, insolubile nella lega e ancora liquido ben al di sotto della temperatura di solidificazione della lega stessa, viene richiamato all'interno delle fessurazioni dalle depressioni che si vengono a creare al momento dell'apertura delle cricche, esercitando una azione di "guarigione" positiva sulla microstruttura [6].

La probabilità di formazione di una cricca di solidificazione è aumentata dai gradienti di temperatura nella direzione longitudinale del getto che alimentano, durante il raffreddamento, la produzione dei cosiddetti *hot spots*; queste zone sono critiche, poiché sono le sezioni in cui la lega resta allo stato liquido più a lungo e la solidificazione richiede più tempo per completarsi. Nel corso del raffreddamento, pertanto, possono nascere tensioni di ritiro localmente elevate, che facilitano la formazione di cricche [1-7].

Infine, si può dimostrare che l'affinamento del grano diminuisce (o addirittura annulla) i rischi di fratture da hot tearing nelle leghe da fonderia. Il fatto che la resistenza alla cricatura a caldo risulti aumentata trova una spiegazione nella teoria della deformazione dell'*hot tearing*, secondo la quale l'aumento del numero di grani determinato dall'affinamento del grano può accomodare maggiormente le tensioni prodotte negli ultimi stadi della solidificazione. Studi di vari autori [8-9] indicano che la scelta del *grain refiner* da utilizzare dipende da diversi fattori, ovvero dal tipo di lega in esame, dagli elementi di lega e dal loro contenuto.

MODELLI E TEST PER LO STUDIO DELL'HOT TEARING

Costruire un modello matematico che possa riprodurre il complesso fenomeno dell'*hot tearing* è molto difficoltoso, poiché viene richiesta la conoscenza sia del comportamento meccanico della fase solida sia le caratteristiche del flusso di liquido nella regione interdendritica. Diversi autori hanno incentrato i loro studi sull'*hot tearing* sulla base di parametri molto diversi: Feurer [3,10], per esempio, ha basato la sua teoria sull'importanza dell'alimentazione da parte del film di liquido delle strette zone interdendritiche; Clyne e Davies [11], invece, hanno studiato il problema in termini di tempo durante il quale il pezzo è suscettibile a cricatura a caldo; Novikov, Dickhaus et al. [10] hanno focalizzato l'attenzione su uno sforzo, una deformazione (Novikov) o una velocità di deformazione (Prokhorov [10] e criterio RDG [12-13]) oltre la quale avviene l'*hot tearing*.

Anche se la spiegazione fisica ed i fenomeni di base che portano alla formazione delle cricche a caldo sono già stati stabiliti e compresi a livello qualitativo, non è ancora stato 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. Gli studi sulla cricatura a caldo hanno lo scopo di quantificare la suscettibilità di differenti leghe utilizzando prove di laboratorio. Questi test forniscono indicazioni dirette sul comportamento della lega in una colata o in una saldatura e permettono di poter fare valutazioni sui risultati dei modelli matematici. L'idea su cui si basano i test è quella di provocare artificialmente nel getto di prova uno stato di tensioni interne mediante delle restrizioni alla libera solidificazione del getto o della saldatura. In generale questo viene realizzato attraverso due categorie di prove, da una parte i cosiddetti "dog bone test" [14] e dall'altra i test ad anello ("ring mould test") [15-16].

Per quanto riguarda i cosiddetti "dog bone test", essi presentano molte varianti per quanto riguarda la geometria; uno di questi è stato sviluppato da Wang, Sun, Zhu et al. [16] nello studio delle leghe di magnesio e il principio alla base del test è quello di creare un punto caldo mediante una brusca variazione di sezione nel getto. I più comuni sono rappresentati dalle varianti del test proposto da Rosenberg, Flemings e Taylor [13], che consiste in un getto composto da barre di differenti lunghezze ottenute da un'unica colata. Il test proposto da Vojtech, Serak, Eckert et al. [17], impiegato nello studio del comportamento delle leghe di alluminio, per esempio, prevede sei rami di differente lunghezza; la disposizione delle varie barre, di sezione triangolare, è a "ventaglio". Più interessante è invece il test utilizzato da Couture ed Edwards [18] nello studio delle leghe di rame. La prova consiste in quattro barre di differente lunghezza ottenute da un unico canale distributore. Ciascuna barra è caratterizzata da una sezione sferica ad un'estremità, che va a formare con la barra un punto caldo, ed una flangia all'altra; in questo modo le due brusche variazioni di sezione impediscono la libera contrazione della barra durante la solidificazione della lega liquida. Per assicurare che la stessa quantità di metallo fluisca attraverso l'*hot spot* di ciascuna delle quattro barre, lo spessore delle flangie è maggiore nelle barre più corte, in modo da compensare la minore lunghezza.

Poiché le barre più lunghe tenderanno a contrarsi maggiormente rispetto a quelle più corte, gli sforzi agenti sulle ultime zone di solidificazione (cioè in prossimità della giunzione tra barra e sfera) saranno più elevati nelle barre più lunghe, che saranno le prime a ricordarsi o fratturarsi. Pertanto il grado di rottura in ciascuna barra può essere utilizzato per valutare la suscettibilità alla cricatura a caldo delle leghe in esame.

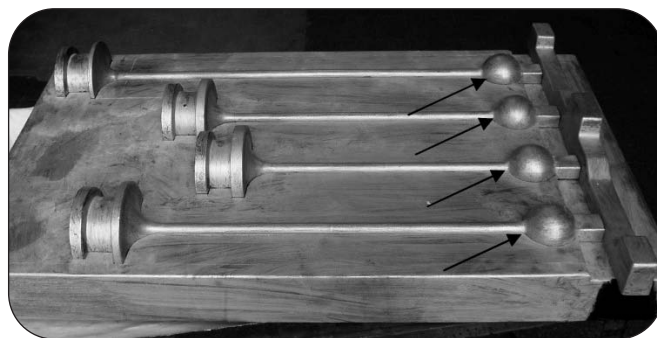
MATERIALI E METODI

Le leghe che sono state analizzate nel presente lavoro fanno parte di una selezione di numerose leghe, alcune disponibili

commercialmente ed altre di nuova formulazione appositamente preparate dalla Fonderia Artistica Venturi Arte S.r.l.. Si tratta di cinque leghe, le cui composizioni sono riportate in Tab. 1. Tali leghe verranno di seguito denominate in base al numero indicato in tabella. La lega n°1 può essere classificata come lega "tradizionale", appartenendo alla categoria "bronzo Cu85/Sn5/Zn5/Pb5", mentre le altre sono state ottenute aggiungendo diversi elementi in lega.

Il getto di prova è caratterizzato da zone critiche, indicate con le frecce in Fig. 2. In questi punti è presente una forte variazione di sezione in grado di generare uno "hot spot" ed elevate tensioni di trazione, dovute alla contrazione della lega liquida in fase di solidificazione lungo la barra; quest'ultima risulta vincolata dal metallo già solidificato nella sezione terminale in corrispondenza della flangia. Un parametro per la valutazione della tendenza della lega a formare cricche a caldo è legato alla diversa lunghezza delle barre; maggiore è la tendenza della lega alla formazione di cricche a caldo, più corta è anche la barra che arriva a rottura completa, o che risulta gravemente danneggiata.

La valutazione della tendenza di queste leghe al fenomeno dell'*hot tearing* è stata effettuata mediante l'osservazione dell'entità delle cricche che si formano in corrispondenza della zona critica. Le zone tra la sfera e la barra, in cui si ha l'effetto geometrico di variazione di sezione, disperdono il calore in misura minore rispetto alle altre zone. Questo fatto comporta che siano le ultime a solidificare e pertanto risultano essere le aree più critiche per quanto riguarda l'innesco di cricche di solidificazione, per effetto di concentrazione delle tensioni.



▲
Fig. 2

Modello in legno del getto di prova per la valutazione della sensibilità all'*hot tearing*.

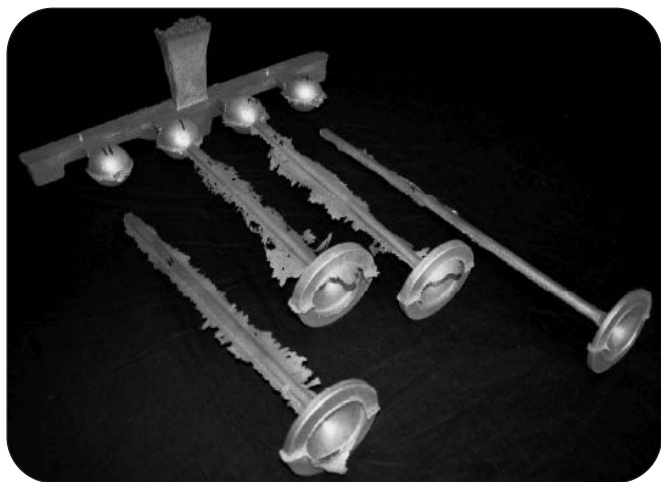
Wood model of cast sample prepared for evaluating the hot-tear behaviour of the alloys.

Lega n°	Cu	Sn	Zn	Pb	Si	Ni	Fe	Mn
1	85.7	4.8	4.4	4.7	-	0.3	0.1	-
6	84.3÷86.3	8.3÷10.3	1.1÷3.1	0.0÷1.1	-	2.2÷4.2	0.0÷1.1	0.0÷1.0
9	85.7÷87.7	3.4÷5.4	1.9÷3.9	2.3÷4.3	0.0÷1.7	0.2÷2.2	0.0÷1.2	-
11	85.6÷87.6	4.2÷6.2	5.4÷7.4	0.0÷1.8	-	0.0÷2.0	0.0÷1.1	-
12	83.8÷85.8	9.4÷11.4	1.0÷3.0	0.0÷1.8	-	1.0÷3.0	-	-

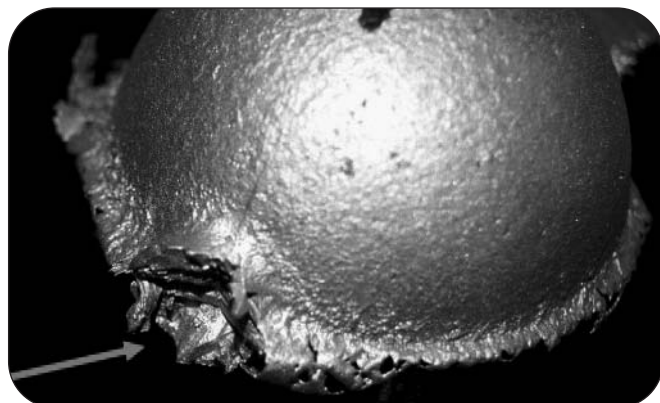
▲
Tab. 1

Composizione chimica (% in peso) delle leghe oggetto di indagine.

Chemical composition (range of wt %) of the copper-base casting alloys.



▲
Fig. 3
Getto per il test sulla criccabilità a caldo (lega n°1: Cu85/Sn5/Zn5/Pb5).
Cast sample used for hot-tear tests (alloy n°1: Cu85/Sn5/Zn5/Pb5).



▲
Fig. 4
Particolare di una frattura in corrispondenza della variazione di sezione tra sfera e barra.
Particular of the fracture zone localised between the bar and the sphere (there is a strong section variation).

PROVE SPERIMENTALI DI VALUTAZIONE DELLA SENSIBILITA' ALL'HOT TEARING

Per ciascuna lega in esame sono state eseguite diverse colate per la produzione dei getti; di queste sono state scelte le due più significative. In accordo con quanto previsto, i getti si sono criccati nel punto caldo, cioè in prossimità della forte variazione di sezione tra la sfera e la barra. Le barre più lunghe sono state effettivamente le prime a rompersi; questo dimostra come il maggiore ritiro di solidificazione di queste ultime abbia provocato tensioni più elevate nel punto caldo. Le barre più corte si sono rotte o semplicemente criccate proprio in funzione delle specifiche caratteristiche della lega; ciò dimostra un diverso comportamento delle cinque leghe al fenomeno dell'*hot tearing*. Tutti i bracci dei getti si sono comunque criccati; il fatto che nessuna barra sia rimasta perfettamente intatta indica una elevata tendenza alla criccatura a caldo di queste leghe di rame. In Fig.

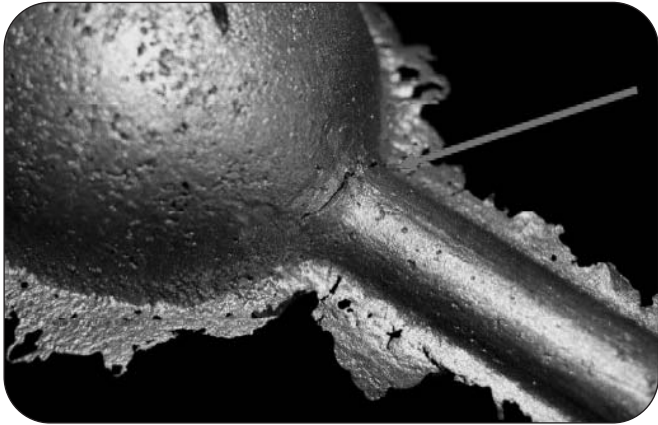
3 viene riportato un esempio dei getti ottenuti con la lega n°1, mentre in Fig. 4 e in Fig. 5, rispettivamente, si evidenziano i particolari di una rottura completa e di una barra parzialmente criccata. In Tab. 2 sono riassunti i risultati delle prove secondo una classificazione visiva delle caratteristiche dei getti. Per la classificazione ed identificazione dei vari pezzi sono stati utilizzati tre numeri indicanti rispettivamente la lega, il getto e la barra. Ogni test fa riferimento alle caratteristiche delle quattro barre di diversa lunghezza, numerate in ordine decrescente dalla più lunga alla più corta.

CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE DELLA ZONA DI FORMAZIONE DELLE CRICCHE

Il fenomeno delle cricche di solidificazione è strettamente connesso con le caratteristiche chimiche e microstrutturali della lega (composizione, dimensione dei grani, presenza di inclusioni, ecc.) per cui un'analisi metallografica accurata, condotta mediante stereomicroscopio e microscopio ottico metallografico, è stata in

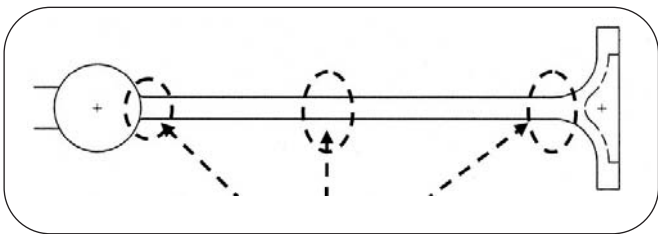
		1 (barra più lunga)	2	3	4 (barra più corta)
Lega 1	1.1	X	X	∩∩∩∩	∩
	1.2	X	X	∩∩∩∩	∩
Lega 6	6.1	X	X	X	∩∩∩∩
	6.2	X	X	X	X
Lega 9	9.1	X	X	X	∩∩∩∩
	9.2	X	X	X	X
Lega 11	11.1	X	X	∩∩∩∩∩∩∩∩	∩
	11.2	X	X	∩∩∩∩	∩
Lega 12	12.1	X	∩∩∩∩∩∩∩∩	X	∩
	12.2	X	X	∩∩∩∩	∩

▲
Tab. 2
Risultati ottenuti dall'osservazione visiva dei getti (X=rotta, ∩=leggermente criccata, ∩∩∩∩=criccata, ∩∩∩∩∩∩∩∩=molto criccata).
Results obtained from the macroscopical observation of cast samples (X = broken; ∩= small cracks; ∩∩∩∩= cracks; ∩∩∩∩∩∩∩∩= heavily cracked).

▲
Fig. 5

Particolare di una barra parzialmente criccata.

Detail of a partially cracked bar in the cast sample.

▲
Fig. 6

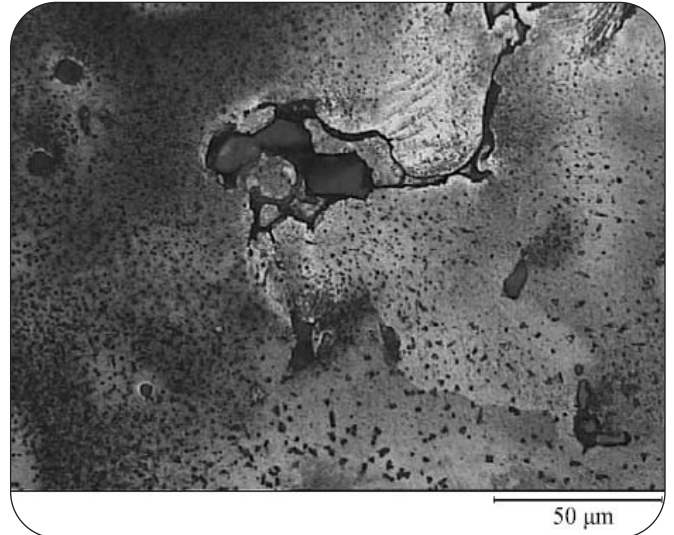
Zone di prelievo dei campioni per l'analisi metallografica.

Zones of the specimen drawing for the metallographic analysis.

grado di dare risposte sull'influenza delle caratteristiche microstrutturali sull'*hot tearing*. È necessario sottolineare che tali strutture spesso non coincidono con quelle previste dai diagrammi di stato delle leghe indagate; la suddivisione e la morfologia delle singole fasi, che si ottengono a seguito delle reali velocità di solidificazione e di raffreddamento, risultano fattori fondamentali nella formazione delle cricche a caldo.

Dai getti ottenuti secondo la geometria di Couture-Edwards sono stati prelevati numerosi campioni per l'osservazione e la valutazione delle cricche mediante analisi metallografica. La zona analizzata in dettaglio è stata quella in prossimità dell'*hot spot*: da ogni barra sono stati asportati, perpendicolarmente all'asse del getto, dei campioni metallografici nella zona della variazione di sezione tra la barra e la sfera. In alcuni casi sono stati prelevati dei campioni anche in corrispondenza della metà lunghezza delle barre e dalle zone in prossimità delle flange, in modo da poter effettuare confronti tra strutture in zone diverse del getto. In Fig. 6 è riportato uno schema delle zone di prelievo.

Nell'analisi al microscopio ottico delle superfici di frattura e delle numerose cricche riscontrate sui campioni prelevati dai getti (dopo attacco chimico con FeCl_3 in alcool etilico), sono stati presi in considerazione alcuni aspetti caratteristici delle cricche a caldo: fratture di tipo intergranulare (interdendritiche, e quindi riconducibili a cricche di solidificazione), presenza di "ponticelli solidi" deformati e/o spezzati che indicano che nel materiale ancora allo stato pastoso si sono realizzati stati tensionali particolarmente elevati, presenza di linee di scorrimento che corrispondono ai punti in cui, durante la solidificazione, si sono verificati accumuli localizzati di sforzi.

▲
Fig. 7

Segregazioni di piombo all'interno delle cavità interdendritiche che "risanano" in parte la cricca.

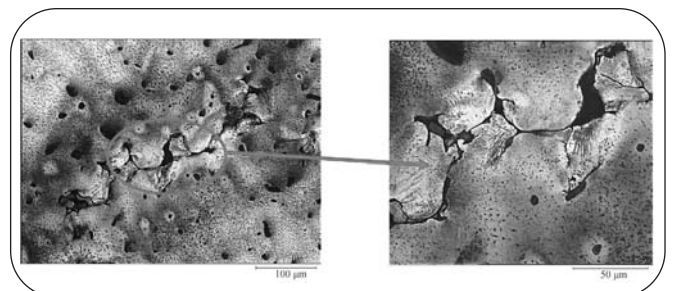
Lead segregations in the interdendritic cavities which partially fill the hot cracks.

• LEGA n°1 (Cu85/Sn5/Zn5/Pb5)

Questa lega rientra tra i cosiddetti bronzi meccanici di seconda fusione; l'aggiunta di stagno e zinco migliora le caratteristiche meccaniche del rame, la presenza del piombo invece consente di migliorare la colabilità della lega e la lavorabilità.

La microstruttura di tutti i campioni prelevati dal getto di prova mostra la tipica morfologia dendritica, con la fase ricca in rame concentrata nelle regioni assiali, mentre la presenza più consistente degli elementi di lega si registra nelle zone esterne e interdendritiche. Al microscopio ottico sono visibili, in posizione interdendritica, altre due fasi principali: l'eutettoide $\alpha+\delta$ e le segregazioni di piombo. Il piombo, grazie alla sua insolubilità nella lega ed alla sua bassa temperatura di fusione, distribuendosi nelle zone interdendritiche effettua, almeno in parte, un'azione di "guarigione" sulla cricca "sanando" alcune fessurazioni (Fig. 7).

L'arricchimento di fasi basso-fondenti nelle zone in corrispondenza del punto caldo non ha impedito lo sviluppo di piccole cricche riconducibili al fenomeno dell'*hot tearing*. Nella micrografia di Fig. 8 si osserva una cricca di tipo interdendritico, che presenta numerosi "ponticelli" deformati e con evidenti linee di scorrimento (dettagli "a").

▲
Fig. 8

Cricca a caldo con presenza di "ponticelli" deformati e fratturati, presenza di linee di scorrimento.

Hot crack with deformed and fractured solid bridges; slip lines are also evident.



▲
Fig. 9

Arricchimento di fase eutettoidica lungo la superficie di frattura; si evidenziano le linee di scorrimento.
Enrichment of eutectoid phase near the fracture surface: slip lines are also evident.

•LEGA n°6 (Cu87.24/Sn9.5/Ni3.16/Fe0.06/Mn0.04)

Questa lega è caratterizzata da un elevato tenore di stagno e dalla presenza di nichel, non presente nella lega base. La presenza del nichel migliora la resistenza ad impatto e la resistenza a corrosione. La presenza di tracce di manganese e ferro ha la funzione di disossidante e desolforante del bagno, oltre che di affinante del grano. Il ferro, inoltre, si dissolve nella fase α ed incrementa le caratteristiche di resistenza alla corrosione-erosione ed alla corrosione-turbolenza [19-20].

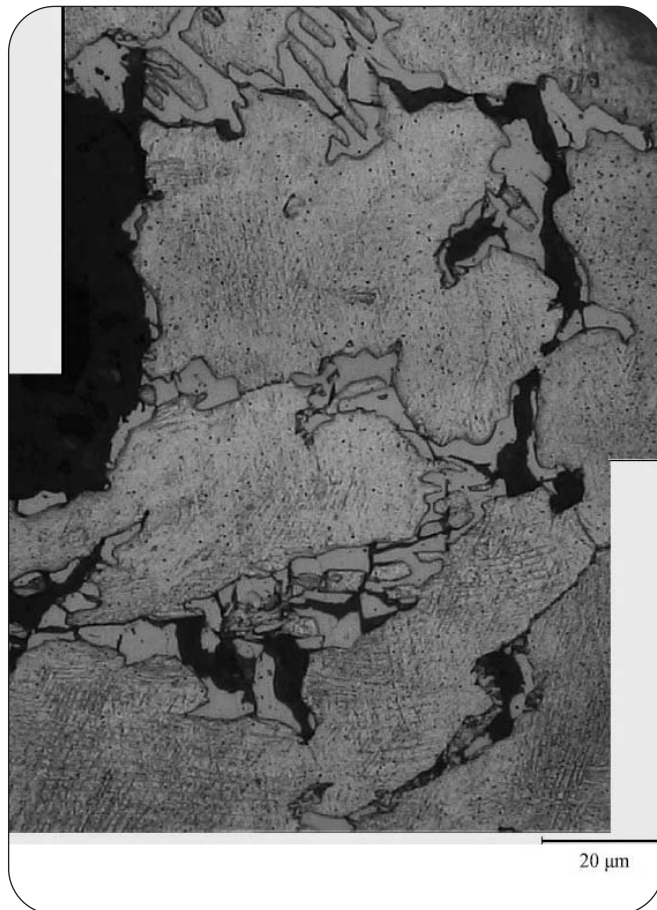
La lega è caratterizzata da una struttura dendritica, visibile già a basso ingrandimento. Particolarmente evidente è la presenza di fase eutettoidica in corrispondenza del punto caldo; la micrografia di Fig. 9 mostra come questa fase, ancora allo stato liquido quando la matrice α ha già raggiunto la solidificazione, sia fluita per "riempire" le numerose cavità interdendritiche formatesi lungo le superfici di frattura; si nota, inoltre, la presenza di numerose linee di scorrimento. Anche in Fig. 10 si nota come l'azione di "risanamento" delle varie cricche, ad opera della fase eutettoidica, sia avvenuta in molti punti della superficie di frattura.

In prossimità delle superfici di frattura si sono potute osservare alcune cricche riconducibili al fenomeno dell'*hot tearing*: si tratta, infatti, di cricche interdendritiche, che presentano numerosi ponticelli solidi fratturati e zone arricchite della fase eutettoidica più basso-fondente (Fig. 11).

•LEGA n°9 (Cu84/Sn5/Zn5/Pb5/Si1)

Questa lega è caratterizzata dalla presenza del silicio, assente nelle altre quattro leghe; questo elemento è stato aggiunto con l'obiettivo di fornire al bronzo elevata scorrevolezza e fluidità, caratteristiche particolarmente apprezzate in fonderia, in quanto consentono di ottenere il completo riempimento degli stampi anche con forme complesse e spessori limitati [20].

La struttura del getto è dendritica. È interessante notare che tutti i campioni della lega hanno mostrato vicino alle superfici di frattura un elevato numero di cricche riconducibili al fenomeno dell'*hot tearing*. Si osservano arricchimenti localizzati di fasi più basso-fondenti corrispondenti all'ultimo liquido solidificato (fase eutettoidica e segregazioni di piombo) in corrispondenza di cricche riconducibili al fenomeno dell'*hot tearing*; sono visibili i ponticelli solidi deforma-



▲
Fig. 10

"Risanamento" delle cricche a caldo ad opera della fase eutettoidica.

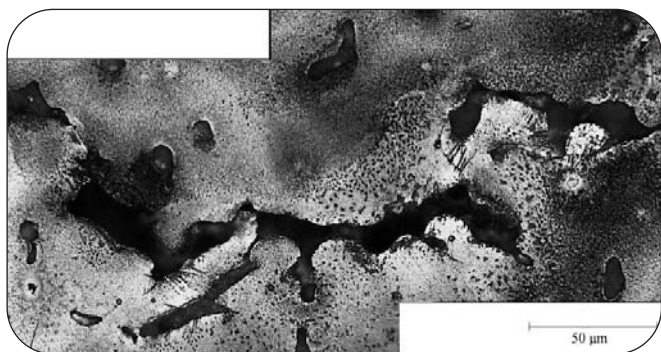
Filling effect of the hot cracks due to the eutectoid phase segregation.



▲
Fig. 11

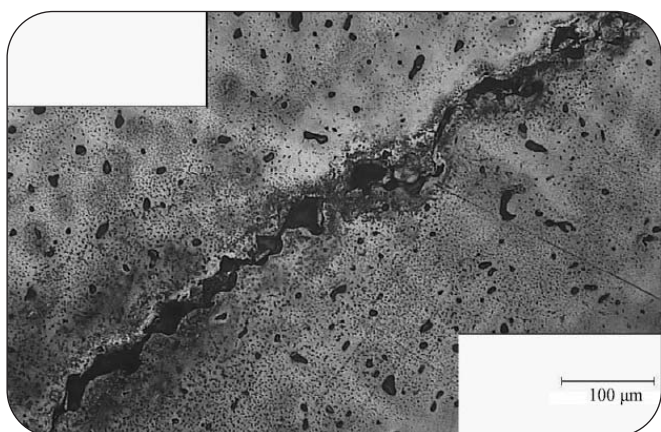
Cricca a caldo in prossimità della superficie di frattura.

Hot crack near the fracture surface.

▲
Fig. 12

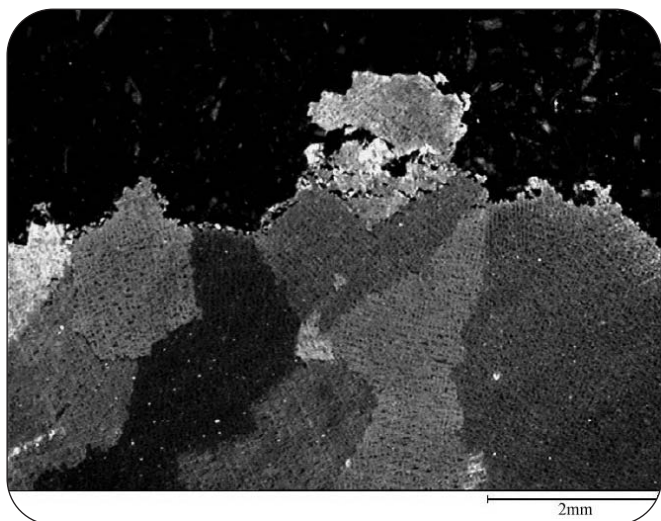
Cricca di solidificazione parzialmente "sanata" da inclusioni di piombo.

Solidification crack partially healed by lead inclusions.

▲
Fig. 13

Cricca a caldo di evidente natura interdendritica.

Interdendritic hot crack.

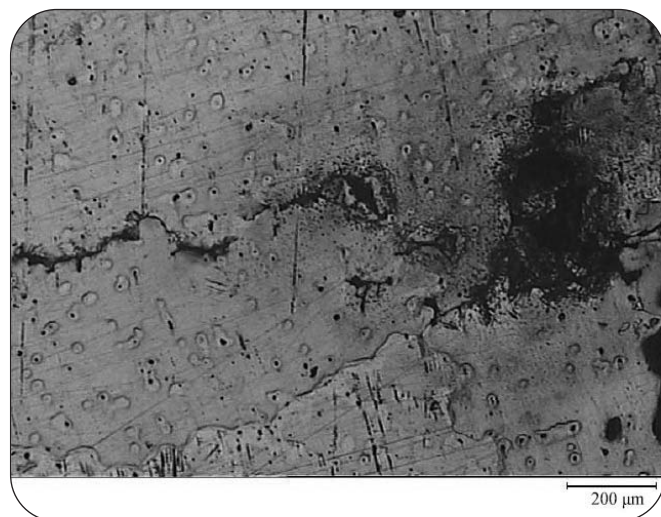
▲
Fig. 14

Superficie di frattura allo stereomicroscopio, dopo attacco chimico; sono visibili i bordi grano e la struttura dendritica.

Fracture surface macrograph after chemical etching: grain boundaries and dendritic structure are evident.

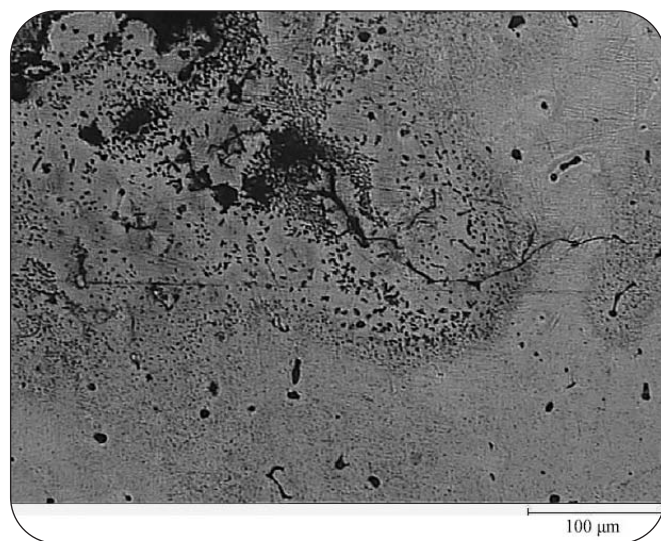
ti e fratturati, con presenza di numerose linee di scorrimento (Fig. 12 e Fig. 13).

- LEGA n°11 (Cu86.54/Sn5.2/Zn6.4/Pb0.8/Ni1/Fe0.05/Al0.01)
Rispetto alla lega n°6, in questa lega il tenore di stagno è stato diminuito e sostituito parzialmente da una certa quantità di zinco, prima assente. È stato ridotto, inoltre, il tenore di nichel per limitare la durezza del getto che, se troppo elevata, renderebbe difficoltose le operazioni di lucidatura manuale effettuate sui manufatti artistici. È stato aggiunto del piombo, anche se in tenori molto più bassi rispetto alla lega base; la presenza di quest'ultimo elemento andrebbe limitata per problematiche legate alla tossicità per fonditori e per gli addetti alle operazioni di cesellatura e levigatura delle superfici. La struttura della lega è completamente dendritica, come si osserva dall'immagine della superficie di frattura allo stereomicroscopio riportata in Fig. 14, dopo attacco chimico. Come risulta evidente dalle micrografie di Fig. 15 e Fig. 16, sono state rilevate cricche riconducibili al fenomeno dell'*hot tearing* per lo più in

▲
Fig. 15

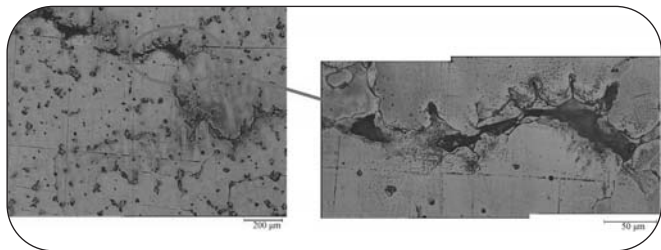
Cricca a caldo.

Hot crack.

▲
Fig. 16

Cricca a caldo.

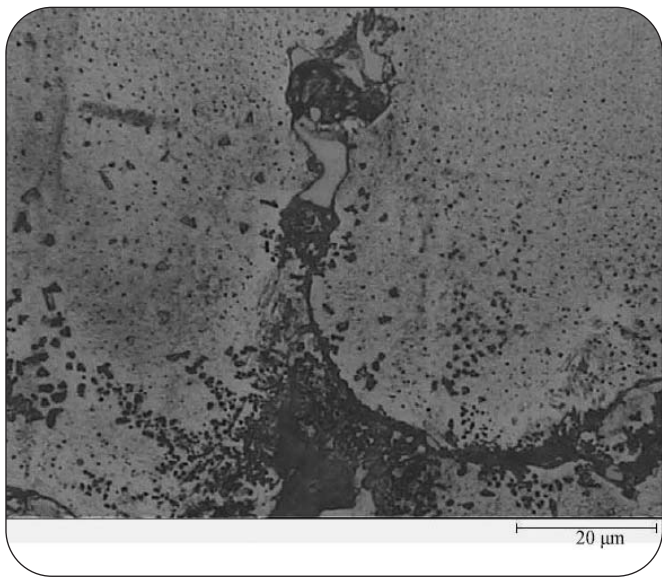
Hot crack.



▲
Fig. 17

Cricche di solidificazione.

Solidification cracks.



▲
Fig. 19

Dettaglio "a" "b" di fig. 18; cricca parzialmente "sanata" dalla fase eutettoide e segregazioni di piombo.
Detail "a b" of Fig. 18: partially healed crack by eutectoid phase and lead segregations.

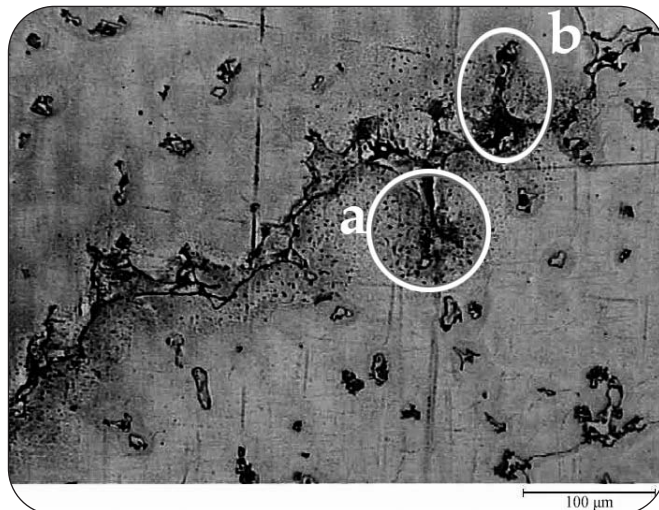
prossimità delle superfici di frattura.

• LEGA n°12 (Cu84.8/Sn10.4/Zn2/Ni2/Pb0.8)

Questa lega presenta il tenore di stagno più elevato fra tutte le leghe prese in considerazione. Inoltre, è stata aggiunta una certa percentuale in peso di zinco al fine di migliorare le proprietà di colabilità e tenacità, e una certa percentuale in peso di nichel per incrementare le proprietà tensili. Il contenuto di piombo è analogo a quello della lega n°11.

Gli esami allo stereomicroscopio mettono in risalto, analogamente alle altre leghe, la struttura dendritica, tipica dei getti da fonderia. Come risulta evidente dalla micrografia di Fig. 17, questa lega risulta particolarmente ricca di fase eutettoide uniformemente distribuita: è un fatto prevedibile, se si pensa alla notevole presenza di stagno; non è stato però riscontrato un elevato accumulo nelle zone di frattura. Nelle Fig. 17-20 si osservano microfratture che presentano le caratteristiche delle cricche a caldo.

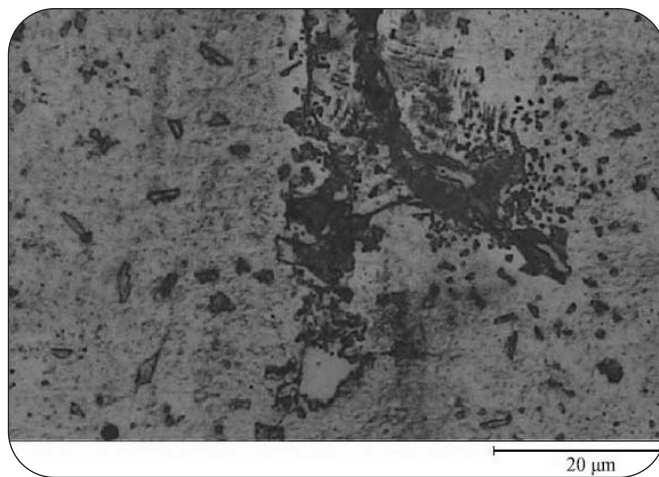
È interessante descrivere anche una morfologia osservata in prossimità della superficie di frattura del campione prelevato dalla barra più lunga. Come evidenziato in Fig. 21, sono state osservate una serie di porosità di ritiro allungate in direzione perpendicolare alla superficie di frattura. Questo fenomeno è riconducibile alle cricche di solidificazione, anche se è un po' particolare, dal momento che le cricche non si sono sviluppate trasversalmente all'asse delle barre; la sollecitazione provocata dalle tensioni di ritiro ha agito nel senso di



▲
Fig. 18

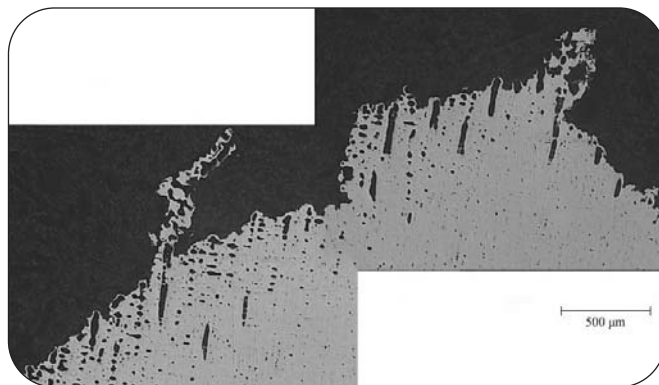
Cricca di solidificazione.

Solidification crack.



▲
Fig. 20

Dettaglio "a" "b" di Fig. 18; cricca parzialmente "sanata" dalla fase eutettoide e segregazioni di piombo. Presenza di linee di scorrimento.
Detail "a b" of Fig. 18: partially healed crack by eutectoid phase and lead segregations. Slip lines are shown.



▲
Fig. 21

Porosità interconnessa sviluppatasi perpendicolarmente alla superficie di frattura.

Interconnected porosities perpendicular to fracture surface.

allungare e stirare le cavità interdendritiche. Nelle micrografie di Fig. 22 e Fig. 23 si può osservare, a maggiore ingrandimento, proprio la natura interdendritica di tali porosità allungate.

CONCLUSIONI

È stata valutata la sensibilità alla criccatura a caldo di quattro leghe bronzee innovative per fusioni artistiche, mettendole a confronto con la lega n°1 (Cu85/Sn5/Zn5Pb/5), tradizionalmente impiegata nel settore. Allo scopo è stato necessario scegliere un test che potesse mettere i getti, in corso di solidificazione, nelle condizioni maggiormente critiche per la formazione di cricche a caldo. Tra i diversi tipi di test quello che è stato preso in considerazione, in quanto considerato il più adatto per il tipo di leghe, è quello di Couture-Edwards. Il test, opportunamente rielaborato, ha dimostrato la sua validità; i getti realizzati si sono criccati proprio nella zona dove si erano teorizzate le condizioni più critiche di solidificazione.

I risultati ottenuti hanno evidenziato una elevata tendenza alla criccatura a caldo per tutte e cinque le leghe. Nessuna barra del getto si è, infatti, presentata esente da cricche, anche se minime. Questo è in accordo con quanto riportato in letteratura; i bronzi allo stagno, infatti, soprattutto a causa dell'elevato intervallo di solidificazione, sono tra le leghe di rame più soggette all'*hot tearing*.

Le leghe con minore tendenza alla formazione di cricche a caldo sono risultate la lega n°1, di riferimento, e la lega n°11 (Cu86.54/Sn5.2/Zn6.4/Pb0.8/Ni1/Fe0.05/Al0.01), che hanno dato risultati abbastanza simili: per entrambe le leghe si sono, infatti, rotte quattro barre su otto. Stesso numero di barre rotte ha presentato la lega n°12 (Cu84.8/Sn10.4/Zn2/Ni2/Pb0.8); in questo caso si è verificata la rottura della terza barra, anziché della seconda, di lunghezza maggiore. Scarsa resistenza alla criccatura a caldo hanno mostrato, invece, le leghe n°6 (Cu87.24/Sn9.5/Ni3.16/Fe0.06/Mn0.04) e n°9 (Cu84/Sn5/Zn5/Pb5/Si1), con sette barre su otto rotte per entrambe.

Le analisi metallografiche sui campioni prelevati dai getti hanno evidenziato una serie di cricche riconducibili al fenomeno dell'*hot tearing*; una morfologia tipicamente interdendritica e presenza di "puncelli" deformati o fratturati, all'apice dei quali risultano evidenti le linee di scorrimento. Queste ultime sottolineano come tali zone siano

critiche dal punto di vista dell'accumulo di tensioni di solidificazione. In prossimità delle superfici di frattura si sono potuti osservare arricchimenti localizzati di fasi basso-fondenti (fase eutettoidica $\alpha+\delta$ e segregazioni di piombo), a dimostrazione che sono state queste le ultime porzioni di metallo a solidificare nello stampo.

La lega n°9, in particolare, ha mostrato un numero di cricche a caldo molto superiore a quello osservato nella lega base, dalla quale differisce per l'aggiunta di circa l'1% di silicio. Si può, quindi, ipotizzare che il peggior comportamento mostrato nei confronti della sensibilità alla criccatura a caldo sia da imputare proprio alla presenza del silicio; quest'ultimo, anche presente in bassissimi tenori, se da un lato migliora la fluidità della lega in fase di colata, dall'altro risulta critico per la formazione di cricche di solidificazione.

Per quanto riguarda la lega n°6 sono stati osservati arricchimenti localizzati di eutettoide in corrispondenza della superficie di frattura; se da un lato questa fase basso-fondente consente di riempire parzialmente le cavità interdendritiche formati durante la solidificazione, dall'altro si può però ipotizzare che, per la sua maggiore fluidità rispetto alla fase primaria, non sia in grado di sopportare le tensioni provocate dal ritiro.

La lega n°12, dato il maggiore contenuto di stagno, mostra una notevole presenza di fase eutettoidica ma, a differenza delle altre leghe, non sono stati rilevati arricchimenti in prossimità delle zone di frattura. Il piombo, pur presente in modesta quantità, esercita un'azione positiva "sanando", almeno in parte, le cricche.

Concludendo, per quanto riguarda la tendenza alla formazione di cricche a caldo, le varie leghe prese in considerazione possono essere divise in due categorie a seconda del loro comportamento rispetto alla lega n°1 di riferimento; le leghe n°11 e n°12 manifestano una bassa criccabilità a caldo, mentre le leghe n°6 e n°9 sono maggiormente suscettibili alla formazione di cricche.

RINGRAZIAMENTI

La ricerca è stata svolta nell'ambito del progetto BRONZART, cofinanziato dal Ministero dell'Università e della Ricerca (MiUR), e coordinato dalla fonderia artistica "Venturi Arte S.r.l.", Cadriano di Granarolo (Bologna). Si ringrazia l'ing. Luca Trebbi per la collaborazione prestata nel corso delle prove sperimentali.

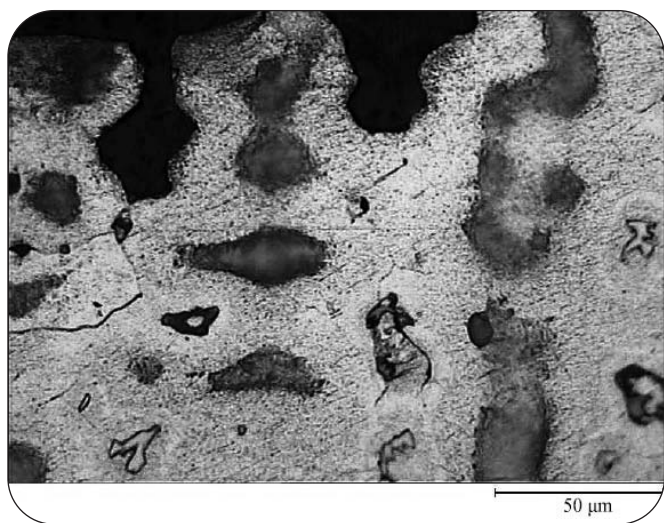


Fig. 22

Particolare delle porosità allungate; Presenza di fase eutettoide e di piombo nelle regioni interdendritiche.

Detail of elongated porosities; presence of eutectoid phase and lead in the interdendritic zones.



Fig. 23

Particolare delle porosità allungate; Presenza di fase eutettoide e di piombo nelle regioni interdendritiche.

Detail of elongated porosities; presence of eutectoid phase and lead in the interdendritic zones.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Campbell, "Casting: The New Metallurgy of Cast Metals", Butterworth-Heinemann 2nd edition, Oxford (2003)
- [2] E. Poggio, P. Piccardo, "Tint Metallography of as-cast Tin-Bronzes for Hot Tearing Investigation", European Microscopy and Analysis, (May 2004), 5-7
- [3] M. Rappaz, J.-M. Drezet, M. Gremaud, "A new hot tearing criterion", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 30, (1999), 449-455
- [4] M. Rappaz, J.-M. Drezet, P.-D. Grasso, A. Jacot, "Hot tearing and coalescence: two deeply-connected phenomena", Modelling of Casting - Welding and Advanced Solidification Processes, (2003), 53
- [5] P. Beeley, "Foundry Technology", Butterworth-Heinemann 2nd edition, Oxford (2001)
- [6] P. Piccardo, E. Poggio, J.-M. Welter, J.-M. Drezet, E. Stagno, M.R. Pinasco, M.G. Ienco, "Influenza del tenore di stagno e piombo su alcune proprietà di fonderia di leghe bronzee", XXIX Convegno Nazionale AIM, Modena (Italia), (13-15 novembre 2002)
- [7] Suyitno, D.G. Eskin, V.I. Savran, L. Katgerman, "Effects of Alloy Composition and Casting Speed on Structure Formation and Hot Tearing during Direct-Chill Casting of Al-Cu Alloys", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 35, (2004), 3551-3561
- [8] D. Warrington, D.G. McCartney, "Development of a new Hot-cracking Test for Aluminium Alloys", Cast Metals, vol. 2, n. 3, (1989), 134-143
- [9] M. Sadayappan, F.A. Fasoyinu, M. Sahoo, "Grain Refinement of Copper Base Alloys", Proceedings of Copper 99- Cobre 99 International Conference, Volume I - Plenary Lectures/Movement of Copper and Industry Outlook/Copper Applications and Fabrication, Edited by G.A. Eltringham, N.L. Piret and M. Sahoo, (1999)
- [10] D.G. Eskin, Suyitno, L. Katgerman, "Mechanical Properties in the semi-solid state and Hot tearing of Aluminium alloys", Progress in Materials Science, vol. 49, (2004), pp. 629-711
- [11] T.W. Clyne, G.J. Davies, "The influence of composition on solidification cracking susceptibility in binary alloy systems", J. British Foundry - 74, (1981), pp. 65-73
- [12] M. Rappaz, J.-M. Drezet, M. Gremaud, "A new hot tearing criterion", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 30, 1999, pp. 449-455
- [13] M. Rappaz, I. Farup, J.-M. Drezet, "Study and modeling of hot tearing formation", Proceedings of the Merton C. Flemings Symposium on Solidification and Materials Processing, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), (2001)
- [14] Y. Wang, B. Sun, Q. Wang, Y. Zhu, W. Ding, "An understanding of the hot tearing mechanism in AZ 91 magnesium alloy", Materials Letters, vol. 53, no.1, pp. 35-39, (2002)
- [15] J.-M. Drezet, M. Rappaz, "Study of hot tearing in aluminium alloys using the ring mould test", International Conference Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VIII, San Diego (USA), (June 8-12, 1998)
- [16] D. Warrington, D.G. McCartney, "Development of a new Hot-cracking Test for Aluminium Alloys", Cast Metals vol. 2, no. 3, pp 134-143, (1989)
- [17] Vojtech D., Serak J., Eckert O. et al., "High strength Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Si alloy with improved casting properties", Materials Science and Technology", vol 19, pp. 757-761, (2003)
- [18] A. Couture, J.O. Edwards, "Copper Base Casting Alloys. Hot Tearing & Mode of Solidification. Part I - Hot Tearing of Copper Base Alloys", AFS Cast Metals Research Journal, (June 1967), pp. 57-60.
- [19] ASM Specialty Handbook, "Copper and Copper Alloys", ASM International - The Material Information Society, (2001)
- [20] Foseco Non-Ferrous Foundryman's Handbook, 11th Edition, J.R. Brown Ed., Butterworth Heinemann, Oxford, (1999)

ABSTRACT

HOT TEARING BEHAVIOUR OF COPPER-BASE CASTING ALLOYS FOR ARTISTIC APPLICATIONS

Keywords: copper nd coppo alloys, solidification, foundry, metallografy

In this paper the results of hot-tear tests, performed on copper-base casting alloys for artistic applications, are reported. The characterization has been carried out in the "Bronzart" EUREKA PROJECT E! 2210-Eurocare, in order to optimize the functional and the aesthetic properties of these alloys. This research dealt with the development of low lead copper-base alloys, with appropriate technological characteristics, such as casting and welding properties and surface roughness. The lead presence in the alloy allows the optimization of a lot of these properties, because it is dangerous for man's health, in particular during surface finishing operations.

Alloys with innovative chemical composition have been developed starting from traditional casting alloys, such as Cu85/Sn5/Zn5/Pb5 bronze and Cu90/Sn10 bronze, in order to decrease lead content and to comply standard requirements. Different types of alloys have been produced with the aim to study the effects of various alloy elements on material properties and to possibly guarantee a better behaviour than traditional alloys.

Hot-tear tests have been carried out on four selected innovative alloys, whose behaviour have been compared to the one of the Cu85/Sn5/Zn5/Pb5 bronze, the alloy commonly used in artistic foundries. These alloys have been selected among the others on the base of good welding behaviour and of the microstructural characteristics, such as the absence of defects in the cast specimens.

In this research the following casting alloys have been studied:

- Cu87.24/Sn9.5/Ni3.16/Fe0.06/Mn0.04;
- Cu84/Sn5/Zn5/Pb5/Si1;
- Cu86.54/Sn5.2/Zn6.4/Pb0.8/Ni1/Fe0.05/Al0.01;
- Cu84.8/Sn10.4/Zn2/Ni2/Pb0.8.

As a consequence of a wide variety of hot-tear tests used in the past on steels and non-ferrous alloys, it has been necessary to evaluate the optimal kind of test. A modified Couture-Edwards "dog-bone" test has been chosen because of the easy casting procedure and the hot cracks evaluation induced by the geometrical parameters. As shown in Fig. 1 and Fig. 2, the model has been realized with bars of different lengths, cast from a common gate; the presence of an enlarged spherical section provides a hot spot, while at the other end a flange hinders the contraction of the bar during solidification and cooling. Several experimental cast samples of the four innovative alloys and the Cu85/Sn5/Zn5/Pb5 bronze have been produced in order to measure the hot-tear resistance. Macro and microstructural analysis of the fracture areas have been performed.

As can be seen in Table II, all the five alloys have shown high tendency to hot tearing; in fact long or very short cracks have been detected in all bars. In accordance with literature, results have confirmed that tin bronzes are very sensitive to hot tearing, because of the wide solidification range. As concern the hot-tear behaviour, the alloys can be divided in two series respect to the reference Cu85/Sn5/Zn5/Pb5 bronze: Cu86.54/Sn5.2/Zn6.4/Pb0.8/Ni1/Fe0.05/Al0.01 and Cu84.8/Sn10.4/Zn2/Ni2/Pb0.8 alloys have shown better hot tearing characteristics than Cu87.24/Sn9.5/Ni3.16/Fe0.06/Mn0.04 and Cu84/Sn5/Zn5/Pb5/Si1 alloys.