Caratterizzazione microstrutturale e meccanica di leghe di rame da fonderia per applicazioni artistiche

G. L. Garagnani, F. Piasentini, G. Venturi Pagani Cesa

In questa memoria vengono riportati alcuni risultati di un'ampia ricerca che, partendo da una descrizione dello stato dell'arte e da una approfondita caratterizzazione delle tradizionali leghe di rame utilizzate per fusioni artistiche (bronzo 85/5/5/5, ottone 65/35, bronzo 90/10), ha lo scopo di studiare leghe innovative con una composizione chimica adatta a conferire ad un'opera d'arte le proprietà richieste. La formulazione di questi nuovi bronzi è stata effettuata allo scopo di valutare gli effetti di diversi elementi alliganti sulle proprietà del materiale, avendo come obiettivi principali sia la riduzione del tenore di piombo in lega, che il miglioramento delle caratteristiche di colabilità, lavorabilità e resistenza alla corrosione. Le prove sperimentali presentate in questo lavoro sono state condotte su provini ricavati da piastre colate a cera persa ed hanno riguardato la caratterizzazione microstrutturale in microscopia ottica con l'analisi dei difetti di colata, eseguite al fine di determinare la qualità dei getti ottenuti. Per valutare la risposta delle diverse leghe alle sollecitazioni, ed avere indicazioni sul comportamento del materiale durante le operazioni di finitura del getto artistico (martellatura e/o cesellatura), sono state anche effettuate prove di tenacità all'impatto e misure di durezza. Ulteriori ricerche su colabilità, criccabilità a caldo e saldabilità di queste leghe sono in corso di completamento.

Parole chiave: metalli non ferrosi, fonderia, caratterizzazione materiali, metallografia

INTRODUZIONE

Il rame e le sue leghe sono conosciute dall'uomo fin dalla preistoria. Tuttavia, a differenza delle leghe di rame da fonderia per applicazioni meccaniche [1-3], le leghe per fusioni artistiche non hanno avuto uno sviluppo ed innovazioni tali da soddisfare le attuali esigenze dei fonditori, sempre più attenti alla realizzazione di manufatti di elevato contenuto qualitativo e alle problematiche di inquinamento ambientale. In questo settore non esistono normative specifiche per la classificazione, la designazione e l'impiego di leghe bronzee da destinare alla produzione sia di sculture moderne, sia di copie di manufatti di interesse archeologico e storico-artistico, esposte in ambienti confinati o all'aperto.

In questa memoria vengono presentati alcuni risultati di un progetto di ricerca [4] il cui scopo è l'esecuzione di un'approfondita analisi delle leghe attualmente utilizzate per la produzione di getti e la messa a punto di leghe adatte a conferire all'opera d'arte particolari proprietà.

Nel percorso di scelta e di studio delle leghe innovative, adatte per queste applicazioni, sono numerosi gli aspetti che sono stati presi in considerazione [5], in quanto influenzano le seguenti proprietà delle lega: colabilità, lavorabilità e resistenza alla corrosione.

Per quanto riguarda la colabilità, con questo termine viene indicata (in modo abbastanza ampio e generico) l'attitudine

G. L. Garagnani, F. Piasentini Dipartimento di Ingegneria, Università degli Studi di Ferrara

G. Venturi Pagani Cesa Fonderia Artistica Venturi Arte S.r.l., Cadriano di Granarolo E. (Bologna)

> Memoria presentata al 30° Convegno nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004

con cui una lega risponde alle esigenze e alle pratiche di fonderia. Una lega facilmente colabile ha una buona fluidità, non richiede particolari tecniche per la disposizione dei canali di colata, ha un basso ritiro di solidificazione e non è soggetta alla formazione di cricche a caldo e di porosità. La colabilità di una lega è influenzata dalle condizioni di solidificazione; in particolare dalle modalità con cui avviene il passaggio dallo stato liquido allo stato solido. Le leghe di rame si possono classificare in base all'ampiezza dell'intervallo di solidificazione [5-6] (o distanza tra le temperature di liquidus T_{I} e di solidus T_{S}) in:

- a) leghe con limitato intervallo di solidificazione (<50°C). Leghe Cu-Zn (yellow brass), Cu-Al (aluminium bronzes) e Cu-Zn-Fe-Mn (manganese bronzes). Generalmente queste leghe solidificano secondo una modalità direzionale: il fronte di solidificazione procede in modo progressivo, dalle pareti verso il centro dello stampo. La contrazione di volume dovuta alla solidificazione si localizza al centro della forma, creando cavità di ritiro che possono essere evitate mediante una corretta disposizione degli alimentatori;
- b) leghe con intervallo di solidificazione compreso fra 50 e 100°C: leghe Cu-Zn-Si (silicon bronzes, brasses);
- c) leghe con elevato intervallo di solidificazione (>100 °C). A questa categoria appartengono i bronzi allo stagno (con o senza piombo) e le leghe Cu-Sn-Zn. In questo gruppo di leghe il processo di solidificazione avviene sempre a partire dalle pareti dello stampo, ma non procede in maniera regolare, dal momento che la nucleazione può avvenire anche nel metallo situato al cuore dello stampo. L'ampio intervallo di solidificazione promuove inoltre la formazione di una fase "pastosa" nella quale l'alimentazione del getto risulta difficoltosa. In queste

1/2006

condizioni è difficile ottenere un getto compatto e di qualità, soprattutto per gli spessori più elevati, in quanto è alta la probabilità della formazione di porosità gassose, di ritiri interdendritici e di cricche a caldo. Per questa tipologia di leghe è necessario promuovere una rapida solidificazione direzionale per ottenere una microstruttura fine e predisporre un adeguato sistema di colata e di alimentazione.

La lavorabilità è relativa invece all'attitudine di una lega ad essere sottoposta a quelle operazioni successive alla produzione del getto grezzo, come ad esempio la martellatura o la cesellatura. In questo ambito giocano un ruolo importante le proprietà come la resilienza e la durezza del materiale.

La resistenza alla corrosione diventa un parametro fondamentale in tutte le applicazioni nelle quali il manufatto viene esposto all'azione degli agenti atmosferici (urbani, industriali o marini).

Le leghe utilizzate per la produzione di manufatti artistici devono soddisfare ulteriori requisiti, che riguardano l'aspetto superficiale del getto: l'assenza di difetti superficiali, il colore e la patinabilità.

Un aspetto che negli ultimi anni sta acquistando un peso sempre maggiore è la tossicità del piombo. Questo elemento viene aggiunto perchè, in conseguenza della sua insolubilità nella matrice e del suo basso punto di fusione, migliora sia la colabilità che la lavorabilità della lega. Nella fase finale della solidificazione, il Pb tende infatti a riempire le cavità interdendritiche eventualmente presenti, e nel caso di una successiva lavorazione all'utensile, rende più agevole il meccanismo di formazione e rottura del truciolo [7].

Tuttavia, proprio la tendenza alla segregazione di questo elemento è uno dei fattori critici dal punto di vista della sicurezza degli operatori, in quanto durante le operazioni di finitura del getto artistico (taglio, cesellatura, levigatura), vengono prodotti sfridi e polveri metalliche ad alto tenore di Pb.

L'importanza di queste problematiche ambientali sullo sviluppo di nuove leghe di rame è molto sentita anche in settori prettamente industriali, quali quello delle leghe per rubinetterie e tubature: per evitare contaminazioni dell'acqua potabile si stanno infatti studiando leghe bronzee esenti da Pb denominate SeBiLOY (I e II), nella cui composizione chimica si osserva la presenza di elementi quali il selenio e il bismuto [8-12]. Da tutto ciò nasce l'esigenza di limitare, se non eliminare, la presenza di piombo all'interno della lega, valutando la possibilità di aggiungere elementi alternativi in grado di garantire il raggiungimento dei medesimi standard qualitativi del materiale tradizionale.

MATERIALI E METODI

Nell'ambito della presente ricerca è stato inizialmente studiato il comportamento di alcune leghe di rame disponibili commercialmente e di alcune leghe appositamente preparate dalla Fonderia Artistica Venturi Arte s.r.l., da queste derivate, modificando opportunamente il tenore degli elementi alliganti [13-14]. In tabella I sono riportate le composizioni chimiche delle leghe che sono state caratterizzate nello stato "as cast" durante la prima fase della ricerca. Per le leghe n° 4÷16, ancora di carattere sperimentale, vengono indicati solo gli intervalli di composizione (% in peso). Le leghe n°1-2-3 possono essere classificate come leghe "tradizionali", appartenendo rispettivamente alla categoria denominata "bronzo 85/5/5/5" (lega n°1), ottone 65/35 (lega n°2) e bronzo 90/10 (lega n°3).

Le varie leghe, ad eccezione delle leghe n° 14 e 16, sono state ottenute a partire dalla lega n°1 o dalla lega n°3, di volta in volta aggiungendo diversi elementi in lega.

Dalle piastre di dimensioni 9x90x170 mm, ottenute per colata a cera persa, sono stati prelevati i campioni, sia in direzione longitudinale che trasversale. I provini sono stati preparati per l'osservazione al microscopio ottico metallografico (levigatura preliminare alle carte abrasive e lucidatura finale su panno con pasta diamantata fino ad 1 µm) ed infine attaccati chimicamente con una soluzione alcolica a base di cloruro ferrico (FeCl₃). Le osservazioni microstrutturali sono state effettuate al microscopio ottico (Leica MEF4 M) e al microscopio elettronico a scansione (dotato di microsonda EDS).

In ogni materiale sono state evidenziate le fasi presenti nella microstruttura, nonché le dimensioni e la distribuzione delle porosità originatesi in seguito al fenomeno di solidificazione, per la presenza di gas o per le contrazioni volumetriche. Esempi della microstruttura delle varie leghe sono riportati nel paragrafo successivo, assieme alla rispettive distribuzioni dimensionali delle porosità.

Successivamente sono state eseguite misure di durezza e prove di resilienza, allo scopo di ricavare indicazioni sul comportamento della lega durante le lavorazioni successive al ciclo fusorio, come per esempio la martellatura e la cesellatura del manufatto artistico.

Dalle piastre "as-cast" sono stati ricavati i provini di resilienza mediante lavorazione alle macchine utensili. I provini di tipo "sub-size" (con dimensioni 5x10x55 mm), con intaglio a V di 2 mm, sono stati realizzati secondo la normativa ASTM E23 con la direzione dell'intaglio parallela alla massima dimensione delle piastre.

Mediante un durometro Brinell, sono state condotte sulle di-

Lega n°	Cu	Sn	Zn	Pb	Si	Ni	Bi	Fe	Mn	Al
1	85,7	4,8	4,4	4,7		0,3		0,1		
2	65,5	0,5	30,9	1,4	0,9	0,5		0,4		
3	86,9	10,8	2,1	0,1		0,1				
4	86,4 ÷ 88,4	8,2 ÷ 10,2		2,4 ÷ 4,4						
5	87,8 + 89,8	6,6 + 8,6	0,0 + 1,3	0,0 ÷ 1,4	1,8 ÷ 3,8	0,0 ÷ 1,1		0,0 ÷ 1,1		
6	84,3 + 86,3	8,3 ÷ 10,3	1,1 ÷ 3,1	0,0 ÷ 1,1		2,2 ÷ 4,2		0,0 ÷ 1,0	0,0 ÷ 1,0	
7	85,0 + 87,0	7,0 ÷ 9,0	0,0 ÷ 1,3	0,0 + 1,3	1,7 + 3,7	0,0 ÷ 1,1		0,0 ÷ 1,0		
8	83,5 + 85,5	6,8 + 8,8	1,1 + 3,1	0,0 + 1,3	1,9 + 3,9	0,0 ÷ 1,0	1,4 ÷ 3,4	0,0 ÷ 1,1		
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				
13	85,6 ÷ 87,6	9,0 ÷ 11,0	1,4 ÷ 3,4	0,0 ÷ 2,0						
14	93,0 + 95,0					0,0 ÷ 1,0			1,0 ÷ 3,0	3,0 ÷ 5,0
16	80,8 ÷ 82,8					3,4 + 5,4		2,9 ÷ 4,9	0,0 ÷ 2,0	7,9 + 9,9

Tabella 1 – Composizione chimica (% in peso) delle leghe tradizionali ed intervalli di composizione per le leghe innovative, ancora di carattere sperimentale (X-Ray Fluorescence) [13].

Table 1 – Chemical composition (weight %) of the investigated alloys: traditional alloys ($n^{\circ}1$ -2-3) and composition range for experimental alloys ($4\div16$) (X-Ray Fluorescence) [13].

verse leghe prove di durezza HBW_{10} secondo la normativa UNI EN ISO 6501-1:2001.

Le prove di resilienza sono state effettuate mediante un pendolo Charpy strumentato (Ceast modello Resil Impactor 50 J); le superfici di frattura delle provette sono state osservate al microscopio elettronico a scansione, al fine di chiarire gli aspetti relativi alle modalità di frattura e di valutare l'influenza dei difetti di colata sulla tenacità dinamica delle varie leghe.

Altri studi sono stati condotti su piccole statue appositamente ottenute colando le diverse leghe; le indagini sono state eseguite sia a livello macroscopico, valutando la finitura superficiale ed i difetti presenti esternamente, che a livello microscopico, mediante l'analisi metallografica e la valutazione dei difetti quali ritiri e porosità.

ANALISI MICROSTRUTTURALI

Leghe tradizionali

Sono le leghe utilizzate abitualmente per i getti di impiego artistico. In questo studio, dalla lega n°1 e dalla lega n°3 sono state in seguito ricavate le leghe di nuova formulazione, contrassegnate dal n°4 al n°13.

La lega n°1 (appartenente alla classe denominata bronzo 85-5-5-5) è quella più spesso utilizzata e viene commercialmente identificata tra i cosiddetti "bronzi meccanici di seconda fusione". La presenza di stagno e zinco permette di migliorare le caratteristiche meccaniche e la colabilità del rame. Osservando il diagramma di stato Cu-Sn si osserva come la solubilità dello stagno diminuisca notevolmente al diminuire della temperatura. A questa diminuzione di solubilità fa seguito la formazione della fase δ (vedi figura 1), in misura variabile a seconda della velocità di raffreddamento, usualmente presente come eutettoide $\alpha+\delta$. Nella stessa micrografia è possibile notare la presenza di inclusioni di piombo segregate ai bordi di grano della fase α .

La lega n°2 è un esempio di ottone (lega binaria Cu-Zn). Nel settore artistico gli ottoni vengono frequentemente impiegati per la realizzazione di statuette, bassorilievi ed iscrizioni per l'arte funeraria e cimiteriale. Aumentando il contenuto di zinco, che con il rame forma soluzioni solide di tipo sostituzionale fino ad un tenore di 35%, aumenta la durezza e diminuisce la temperatura di fusione [15]. Nella figura 2 è riportata una micrografia relativa alla microstruttura della lega: è possibile osservare la presenza di dendriti di fase α e di una piccola quantità di fase β interdendritica, formatasi in seguito a fenomeni di segregazione.

La lega n°3 è del tipo "Cu90/Sn10". La presenza del 10% di stagno ha come principale effetto un ampliamento dell'intervallo di solidificazione, e promuove l'insorgere di fenomeni segregativi. La micrografia di figura 3 mostra la microstruttura della lega Cu90/Sn10 "as-cast". E' possibile notare la presenza di fase eutettoidica α + δ , ricca in stagno, segregata a bordo grano.

Leghe di nuova formulazione

Successivamente alla caratterizzazione delle leghe tradizionali, sono state preparate e studiate le leghe di nuova formulazione. In questo paragrafo vengono riportate le microstrutture più significative relative ai getti di alcune di queste leghe, suddivise in base al maggior elemento alligante estraneo al sistema Cu-Sn-Zn:

a) Pb > 3%: Leghe $n^{\circ} 4 e 9$ b) Si > 2%: Leghe $n^{\circ} 5$ -7-8

Fig. 3 – Microstruttura della lega n°3 allo stato "as-cast" ($FeCl_3$ in alcool etilico).

Fig. 3 – As cast microstructure of the alloy $n^{\circ}3$ (FeCl₃ in ethylic alcohol).



Fig. 1 – Microstruttura della lega n°1 allo stato "as-cast" (FeCl₃ in alcool etilico).

Fig. 1 - As cast microstructure of the alloy $n^{\circ}1$ (FeCl3 in ethylic alcohol).



Fig. 2 – Microstruttura della lega n°2 allo stato "as-cast" (FeCl₃ in alcool etilico).

Fig. 2 – As cast microstructure of the alloy $n^{\circ}2$ (FeCl₃ in ethylic alcohol).



c) Ni > 1%: Leghe n° 6-11-12 d) Al > 3% Leghe n° 14 e 16

Leghe con Pb > 3% (leghe n°4 e n°9)

Per la preparazione della lega n°4, è stato aggiunto del piombo ad una lega madre del tipo Cu90Sn10, limitandone il tenore ad una percentuale inferiore al 4%, ai fini di ridurne gli effetti legati alla tossicità. Nella micrografia di figura 4 viene riportata la microstruttura caratterizzata da grani di fase α ; è possibile notare anche la presenza di inclusioni di piombo al bordo dei grani e di fase eutettoidica $\alpha+\delta$, ricca in stagno, segregata a bordo grano.

La composizione della lega n°9 (la cui microstruttura è riportata in figura 5) è stata invece ideata sulla base della sperimentazione condotta sulle prime otto leghe. Rispetto alla lega n°1 è stato aggiunto il silicio per un tenore pari a 0.7% in peso, ed è stata ridotta la percentuale di elementi come piombo e zinco. Rispetto alle leghe n° 5-7-8, la percentuale di silicio è stata diminuita in modo da limitare l'eccessiva fragilità legata alla presenza di questo elemento [15].

Leghe con Si > 2% (leghe $n^{\circ} 5, 7 e 8$)

La lega n°5 deriva dal bronzo Cu90/Sn10, a cui è stato aggiunto il silicio. Il silicio forma (fino ad una percentuale del 3%) una soluzione solida con il rame che ne migliora le caratteristiche meccaniche, aumenta la fluidità ed abbassa il punto di fusione [15]. La micrografia di figura 6 mette in evidenza la microstruttura di questa lega allo stato "as-cast"; è presente una ben definita struttura dendritica costituita da una fase α ricca in rame e da una fase interdendritica $\alpha+\delta$. La spiccata tendenza alla segregazione di questo bronzo porta anche alla formazione di grossolani e frequenti ritiri interdendritici.

Non sono state riportate in questa memoria le micrografie relative alle microstrutture delle leghe n°7 e n°8. La formulazione di questi bronzi, sviluppati dalla lega madre Cu90/Sn10 deriva dalla necessità di eliminare, o quanto meno attenuare, gli effetti infragilenti del Si, senza tuttavia perdere il contributo al miglioramento della fluidità della lega. Nella lega n°7 il piombo è stato aggiunto insieme al Si in modo da aumentare la qualità dei getti ottenuti, mentre nella lega n°8 si è voluto invece valutare gli effetti del Bi come sostituto del piombo. Dalle indagini effettuate si è notato come la presenza di Pb o Bi non modifichi la microstruttura rispetto alla lega di partenza (lega n°5).

Leghe con Ni > 1% (*leghe* n° 6, 11 e 12)

La lega n°6 deriva dalla lega madre Cu90/Sn10 a cui è stato aggiunto del nichel. Il Ni è un elemento completamente solubile nel rame, ha un'azione affinante sul grano, migliora le caratteristiche meccaniche e, nelle leghe Cu-Sn, aumenta la resistenza alla corrosione [16-17]. Nella micrografia di figura 7 si evidenzia come durante la solidificazione della lega, si sia formata una struttura a grani equiassici di fase α .

Si può notare inoltre la presenza di una piccola percentuale di fase eutettoidica $\alpha+\delta$ ricca in stagno segregata a bordo grano.

Leghe con Al ed altri elementi

2006

Le leghe n°14 e 16 presentano elevati tenori di Al e Mn, a cui vanno ad aggiungersi, nel caso della 16, anche Fe e Ni. In entrambi i casi lo stagno è assente. Nelle figure 8 e 9 sono riportate due immagini della microstruttura dei materiali, dopo attacco metallografico effettuato con una soluzione di FeCl₃ in alcool etilico.

Fig. 6 – Microstruttura della lega n°5 allo stato "as-cast", (FeCl3 in alcool etilico).

Fig. 6 – As cast microstructure of alloy n°5 (FeCl3 in ethylic alcohol).



Fig. 4 – Microstruttura della lega n° 4 allo stato "as-cast" (FeCl₃ in alcool etilico).

Fig. 4 – As cast microstructure of the alloy $n^{\circ}4$ (FeCl₃ in ethylic alcohol).



Fig. 5 – Microstruttura della lega n°9 allo stato "as-cast", $(FeCl_3 in alcool etilico)$.

Fig. 5 – As cast microstructure of alloy $n^{\circ}9$ (FeCl₃ in ethylic alcohol).





Fig. 7 – Microstruttura della lega n° 6 allo stato "as-cast", (FeCl₃ in alcool etilico).

Fig. 7 – As cast microstructure of alloy n° 6 (FeCl₃ in ethylic alcohol).



Fig. 8 – Microstruttura della lega n°14 allo stato "as-cast", $(FeCl_3 \text{ in alcool etilico}).$

Fig. 8 – As cast microstructure of alloy n°14 (FeCl₃ in ethylic alcohol).





Fig. 10 – Diagramma cumulativo del numero di pori per unità di area in funzione della dimensione, nelle leghe $1\div 16$.

Fig. 10 – Cumulative distribution of the pore area density with respect to the dimension, alloy $1\div 16$.



Fig. 11 – Diagramma cumulativo del numero di pori per unità di area in funzione della dimensione, nelle leghe $n^{\circ} 1 \div 9$.

Fig. 11 – Cumulative distribution of the pore area density with respect to the dimension, alloy $n^{\circ} 1 \div 16$.

Nel caso della lega n°14 si osserva una struttura prevalentemente monofasica, con una tendenza alla microsegregazione evidenziata dalla traccia dell'accrescimento dendritico (cfr. figura 8).

La lega n°16 mostra invece una struttura completamente differente: la fase α (di colore chiaro) presenta una struttura di tipo Widmanstätten, mentre la fase eutettoidica $\alpha+\beta$ presenta una struttura a lamelle, come riportato in figura 9.

DISTRIBUZIONE DIMENSIONALE DELLE POROSITÀ NELLE LEGHE "AS-CAST"

Nel diagramma di fig. 10 viene riportato l'andamento della distribuzione dimensionale dei difetti (porosità da ritiro e da sviluppo di gas) misurati nelle varie leghe attraverso l'analisi d'immagine. Per quantità e dimensioni dei difetti le leghe sono state divise in due gruppi, riportati separatamente nei diagrammi riportati nelle figg. 11 e 12:

- a) leghe a bassa difettosità: n° 1÷9
- b) leghe ad elevata difettosità: n° 11÷16

Le leghe n°12 e 16 si sono dimostrate le più critiche, a causa del numero e delle dimensioni dei difetti, più elevati rispetto alle altre leghe.

Fig. 9 – Microstruttura della lega n°16 allo stato "as-cast", $(FeCl_3 in alcool etilico)$.

Fig. 9 – As cast microstructure of alloy $n^{\circ}16$ (FeCl₃ in ethylic alcohol).

Per quanto riguarda le rimanenti leghe, si può inoltre osservare come i getti delle leghe $n^{\circ}3$ e $n^{\circ}6$ si siano dimostrati di ottima qualità, nonostante la presenza di un'alta percentuale di stagno (si parla quindi di leghe con un ampio intervallo di solidificazione).

La lega n°5 si è rivelata, tra le leghe a bassa difettosità, quella con il comportamento più scadente, a causa della presenza di elevati ritiri interdendritici. È stata riscontrata una situazione più favorevole per le leghe n° 7 ed 8, dove la presenza di Pb e/o Bi ha consentito (rispetto alla lega n°5) un parziale "riempimento" dei ritiri formatisi durante la solidificazione.

MISURE DI DUREZZA E PROVE DI RESILIENZA

L'aspetto estetico è una qualità di fondamentale importanza nella produzione di manufatti artistici. Le operazioni di finitura del getto (altrimenti dette di "cesellatura") rappresentano pertanto una fase molto significativa del ciclo produttivo. Per facilitare questa operazione le leghe devono quindi possedere una durezza adeguata, valutabile attorno ad 80-90 HBW₁₀. I risultati delle prove di durezza eseguite sulle diverse leghe sono riportati nel grafico di fig. 13. Si può osservare l'eccessiva durezza delle leghe al silicio (n° 5, 7, 8) e della lega n°16. Le altre leghe mostrano invece valori di durezza ottimali per le operazioni di cesellatura.

Un buona tenacità è una caratteristica richiesta anche alle leghe per applicazioni artistiche, in particolar modo durante le operazioni di raddrizzatura mediante deformazione plastica a freddo. Queste operazioni possono essere necessarie durante la fabbricazione di statue di grandi dimensioni, prima dell'assemblaggio dei singoli getti mediante saldatura. Per tale motivo sono state condotte prove di resilienza, in modo da avere indicazioni sulla resistenza all'impatto e sulla tenacità del materiale.

Le prove di resilienza sono state condotte secondo la normativa ASTM E 23, utilizzando un pendolo Charpy da 50 J. I provini con intaglio a "V", sono stati ricavati dalle piastre "as-cast".

Dai risultati ottenuti dalle prove di resilienza (e riportati in figura 13) è possibile suddividere le varie leghe in tre classi di comportamento:

a) leghe ad elevata resilienza (KV > 9 J)

b) leghe a resilienza intermedia (4 < KV < 8 J)

c) leghe a bassa resilienza (KV < 2 J)

La classe delle leghe ad elevata resilienza comprende le leghe tradizionali (n° 1, 2, e 3), i bronzi innovativi n° 4 e 6, e la lega n° 16 (bronzo all'alluminio).

Le leghe con minor tenacità dinamica sono risultati i bronzi ad elevato tenore di silicio: leghe n° 5, 7 ed 8. Le leghe con comportamento intermedio (n° 9, 11, 12 e 13) hanno invece formulazioni derivate dalla lega n° 1 (bronzi 85/5/5/5) e dalla lega n° 3 (bronzi Cu90/Sn10), con minor tenore di Pb e/o aggiunte di Ni.

Nel diagramma complessivo di figura 13 è possibile confrontare il comportamento delle varie leghe in termini sia di durezza che di resistenza all'impatto. Da questo grafico si può per esempio notare come le leghe n° 5, 7 ed 8 siano caratterizzate da un'elevata durezza e da una bassa tenacità, due caratteristiche che le rendono poco adatte all'impiego in fonderia artistica.

SUPERFICI DI FRATTURA

Le superfici di frattura dei provini Charpy utilizzati per le prove di resilienza sono state osservate al SEM, con l'obiettivo di verificare l'effetto dei difetti di solidificazione sulle modalità di frattura del materiale. Queste analisi hanno evi-



Fig. 12 – Diagramma cumulativo del numero di pori per unità di area in funzione della dimensione, nelle leghe n° 11 \div 16.

Fig. 12 – Cumulative distribution of the pore area density with respect to the dimension, alloy $n^{\circ} 1 \div 16$.



Fig. 13 – Confronto fra i valori di durezza e di resilienza delle varie leghe nello stato "as-cast".

Fig. 13 – Brinell Hardness and impact strength values of all the alloys ($n^{\circ} 1 \div 16$).

denziato che nelle leghe con bassa resilienza i valori riscontrati sono stati fortemente condizionati dalla presenza di macroscopici difetti di solidificazione, come riportato nelle figure 14 (relativa alla lega n° 5) e 15 (relativa alla lega n° 7). Le leghe n° 14 e 16 sono le uniche, tra leghe di nuova concezione, a non contenere stagno e, nonostante l'elevata difettosità, hanno evidenziato una tenacità all'impatto maggiore rispetto alle leghe tradizionali.

Le leghe tradizionali n°1, n°2 e n°3 sono caratterizzate da un meccanismo di frattura completamente duttile. Lo stesso comportamento si può osservare anche nelle leghe a media tenacità (n° 9, 11, 12 e 13), in queste però la presenza consistente di difetti di solidificazione non permette il raggiungimento di valori elevati di resilienza.

CONCLUSIONI

Nella memoria sono stati presentati i primi risultati di una ricerca finalizzata allo studio e alla selezione di nuove leghe di rame da fonderia destinate alla produzione di manufatti



Fig. 14 – Superficie di frattura di un provino di resilienza della lega n°5.

Fig. 14 – Fracture surface of Charpy V specimen, alloy n°5.



Fig. 15 – Superficie di frattura di un provino di resilienza della lega n°7.

Fig. 15 – Fracture surface of Charpy V specimen, alloy n°7.

artistici. In particolare sono riportati i risultati delle analisi condotte al fine di valutare l'influenza degli elementi di lega sulle caratteristiche microstrutturali e meccaniche di leghe tradizionali e di leghe di nuova formulazione.

Dall'analisi di questi risultati, vengono confermate le prestazioni delle leghe tradizionali, che garantiscono un buon compromesso in termini di assenza di difetti di colata, lavorabilità superficiale e tenacità. Nei bronzi tradizionali queste proprietà sono garantite dalla presenza del piombo, il cui tenore deve essere però controllato per problematiche di tossicità. La lega di confronto n°2 è un ottone (sistema Cu/Zn) e quindi presenta problematiche differenti, soprattutto in merito al comportamento in ambienti aggressivi ed alle tecniche utilizzate per la produzione dei getti.

Per quanto riguarda le leghe di nuova formulazione appartenenti al sistema Cu-Sn-Pb, contenenti piombo in tenori inferiori al 4% (leghe n°4 e n°9), sono state riscontrate basse percentuali di porosità, elevata resistenza all'urto ed una durezza non troppo elevata, caratteristiche che rendono questi materiali adatti all'impiego previsto.

Le leghe con contenuto elevato di silicio (leghe n°5, n°7 e

n°8) sono risultate critiche in termini di numero e tipologia di difetti, tenacità dinamica e durezza.

Le leghe con contenuto elevato di nichel (leghe n°6, n°11 e n°12) hanno fornito valori adeguati in termini di durezza, mentre per quanto riguarda la tenacità solo la lega n°6 si è attestata sui valori delle leghe tradizionali.

Un discorso a parte meritano i bronzi all'alluminio (leghe $n^{\circ}14 e n^{\circ}16$), i quali si sono distinti positivamente in termini di tenacità, ma sono risultati in questo caso critici dal punto di vista della difettosità.

A conclusione di questo stadio della ricerca, le formulazioni più promettenti per la produzione di bronzi con tenore di piombo controllato, adeguate caratteristiche meccaniche e limitato numeri di difetti di colata, sono state individuate nella leghe n° 6, n° 9, n° 11 e n° 12.

RINGRAZIAMENTI

La ricerca è stata svolta nell'ambito del progetto BRON-ZART, co-finanziato dal Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca (MIUR), e coordinato dalla fonderia artistica "Venturi Arte S.r.l.", Cadriano di Granarolo (Bologna). Si ringrazia l'ing. G. De Sandre per la collaborazione prestata nel corso delle prove sperimentali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. JOSEPH, Copper Its Trade, Manufacture, Use, and Environmental Status, K.J.A.Kundig Ed., ASM International - International Copper Association (1999).
- [2] AAVV, Properties and selection: non ferrous alloys and special-purpose materials, ASM Metals Handbook, Volume 2, ASM International (1997).
- [3] J.L. PUBERE, L. CORON, "Influenza degli oligo-elementi sulle proprietà di una lega rame-alluminio", Industria Fusoria, vol. 4 (2003) pp. 48-57.
- [4] EUREKA PROJECT E! 2210-Eurocare, BRONZART "Artistic bronzes: selection of alloys, protective evaluation using conventional and advanced techniques" (2001).
- [5] AAVV, Copper and copper alloys, ASM Specialty Handbook, ASM International (2001).
- [6] A.K. CHATTERJEE, Proc. of Seminar "Copper Alloy Foundry Technology", Jullundur, India (April, 1970), Indian Copper Information Centre, p. 8.
- [7] H.T. MICHELS, Understanding Copper Base Alloys, Copper Development Association, Inc. New York (2000).
- [8] H.T. MICHELS, Replacing lead in brass plumbing castings, Advanced Materials & Processes, 1 (2002) pag. 75-77
- [9] AAVV, Copper Alloys for Permanent Mold Castings, "Copper, Brass, Bronze Design Guide", Copper Development Association, New York, (1998).
- [10] M. SADAYAPPAN, J. THOMSON, F.A. FASOYINU E M. SAHOO, "Establishing Process, Design Parameters for Permanent Mold Cast Lead-Free Copper Alloys", Modern Casting, Vol. 92, No 2, (2002) pp. 27-29.
- [11] M. SADAYAPPAN, F.A. FASOYINU E M. SAHOO, "Grain refinement of copper base alloys", Proc. Fourth International Conference Copper Applications and Fabrication, Phoenix, AZ, USA (10-13 Oct., 1999) pp. 279-291.
- [12] L. V. WHITING, M. SAHOO, P.D. NEWCOMBE, R. ZAVADIL E D.T. PETERS, "Detailed Analysis of Mechanical Properties of SeBiLOYs I and II", AFS Transaction, vol. 99 (1998) pp. 343-351.

- Memorie
- [13] Progetto BRONZART, CSM, Roma, rapporto marzo 2004.
- [14] Progetto BRONZART, Centro Studi sulla Corrosione "A.Daccò", Università degli Studi di Ferrara, rapporto marzo 2003.
- [15] P. CHATTERJEE, Proc. of Symposium "Copper Base Casting", Calcutta, India (1982) Indian Copper Deve-

lopment Centre, p. 26.

- [16] R.J.C DAWSON, M.D. EXCELL, Proc. of International Symposium "Copper in the 90", Bombay, India (1992) Indian Copper Development Centre, p. 172.
- [17] J.Y. PATWARDHAN, Proc. of International Symposium "Brasses and Bronzes", Bombay India (1984), Indian Copper Development Centre, p. 34.

MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF FOUNDRY COPPER ALLOYS FOR ARTISTIC APPLICATIONS

R

Key words: copper alloys, foundry, metallography, material characterization

In this paper some results on the development of new "low lead content" bronzes are reported. This work has been carried out in an European Project (EUREKA PROJECT E! 2210-Eurocare) [4]. The main tasks of this project were the reduction in lead content of alloys for artistic application, together with the achievement of suitable technological properties (corrosion resistance, weldability, machinability, impact strength and hardness) [8-12].

This paper reports the initial stages of this project, namely the microstructural and mechanical characterization of the traditional (bronzes 85/5/5/5 and 90/10, brass 65/35) and the experimental alloys [13-14]. New alloys have been designed, in order to evaluate the effects of different alloying elements on castability and machinability; the compositions of these alloys are reported in table 1. Microstructural characterization, hardness and impact strength tests have been performed on specimens drawn from lost wax cast plates. The amount of casting defects has been evaluated in terms of defect area and size, as reported in figures 10-12.

Hardness and impact toughness are both useful in order to forecast the response of the alloy to finishing operations such as engraving and hammering [1-3]. The results of hardness and impact strength tests are reported in figure 13. SEM examinations of fracture surfaces, carried out on the Charpy V specimens, confirmed the influence of casting defects on the values of absorbed energies.

From the point of view of the influence of the alloying elements, silicon is one of the most critical in term of toughness reduction and hardness increase, as shown from the mechanical behaviour of alloys $n^{\circ}5$, $n^{\circ}7$ and $n^{\circ}8$ (figure 13). Aluminium bronzes, despite of their high defectiveness (figure 10), showed high values of impact strength.

From these results, the most promising bronzes have been identified in the alloy n°6, n°9, n°11 and n°12. Further studies and evaluations on castability, hot tearing and weldability of "low lead content" bronzes are in progress.