

Ottoni bifasici stampati a caldo per utilizzo con acqua potabile: ottimizzazione del ciclo produttivo e del trattamento termico per incrementare la resistenza a corrosione

P. Martelli, J. C. I. Vilches, G. M. La Vecchia, E. Aime, P. Peli

In questo lavoro ottoni tipo CW511L, CW602N e CW625N sono stati sottoposti a differenti cicli di ricottura e si sono valutati gli effetti dei parametri temperatura, tempo di permanenza e velocità di raffreddamento sulla resistenza alla corrosione. La dezincificazione è risultata particolarmente sensibile alla presenza di fase beta e, per le leghe che possono dar luogo a formazione di precipitati a bordo grano per tenori di ferro e alluminio medio alti quali la CW625N, sono risultati non trascurabili gli attacchi corrosivi di tipo intergranulare che non sono più controllati dalla presenza di fase beta ma dalla formazione di composti intermetallici. L'effetto della ricottura è stato infine valutato anche in termini di variazioni di durezza e di resistenza a trazione.

PAROLE CHIAVE: OTTONI, LEGHE Cu-Zn, RICOTTURA, DEZINCIFICAZIONE;

INTRODUZIONE

La problematica connessa alla dezincificazione degli ottoni è stata ampiamente discussa e alcuni punti fermi sono stati raggiunti grazie anche alle ricerche condotte e pubblicate sull'argomento. È noto, ad esempio, che per tenori di zinco pari o inferiori al 15% la fase alfa risulta essere praticamente esente da attacco corrosivo selettivo [1] mentre ottoni con tenori di zinco fino al 35% possono essere utilizzati purché si intervenga con alliganti quali arsenico, antimonio e fosforo appositamente aggiunti per inibire la corrosione su pezzi preventivamente sottoposti a ricottura per limitare la presenza di fase β [2-3]. È infatti risaputo che negli ottoni bifasici la microstruttura più debole in termini di resistenza alla corrosione è la fase β [4-6] e pertanto o la si elimina (quando la composizione chimica lo consente) o la si riduce a percentuali pari o inferiori al 3÷5% (intervendendo con cicli di trattamento termico) in modo tale da avere piccole porzioni di fase β non in grado di creare percorsi preferenziali per il danneggiamento procedendo dalla superficie verso l'interno del pezzo. Le modifiche di analisi chimica finalizzate al miglioramento

P. Martelli, J. C. Ines Vilches

F.lli Temponi Trattamenti Termici Srl

G. M. La Vecchia

DIMI, Università di Brescia

E. Aime, P. Peli

RBM SpA, Nave, Brescia

della resistenza alla corrosione vanno opportunamente valutate non solo considerando il tipo di alligante ma anche la sua percentuale per evitare che durante il ciclo produttivo del componente si determinino delle localizzazioni a bordo grano con precipitazione di particelle ricche di ferro o di alluminio che potrebbero a loro volta favorire inneschi corrosivi oltre che ridurre la tenacità e la duttilità della lega. A questo riguardo di particolare interesse è l'articolo di E. Claesson et al. [7] che fa una analisi della lega CB722 con 63,3% di Cu e 35,2% di Zn studiandone la resistenza alla corrosione con test in accordo alla normativa UNI EN ISO 6509-1:2014, sottoponendo a prove ottoni con diversi tenori di As, P e Sb nell'intervallo compreso tra 0,02 e 0,06%. Lo studio è stato condotto considerando leghe con la presenza sia di un solo inibitore della corrosione sia con una loro combinazione (Sb e As, Sb e P, As e P e Sb, As e P). I risultati della sperimentazione condotta evidenziano due principali problematiche che possono causare fenomeni corrosivi:

- La presenza di fase β che è la fase debole e che quindi o con la scelta della analisi chimica opportuna della lega o con un ciclo di trattamento termico finalizzato a stabilizzare la fase α deve, se non essere eliminata, almeno essere limitata tanto da non creare cammini preferenziali per i fenomeni corrosivi;
- La presenza di precipitati intermetallici a bordo grano α - α tipo FeCu_2As , FeP_2 o AlAs che risultano la causa della formazione di danneggiamenti intergranulari.

Per quanto riguarda il bilanciamento tra fase α e β è utile ricordare che se nel ciclo di fabbricazione del componente in ottone è prevista una fase di deformazione plastica a caldo con riscaldi a temperature pari o superiori ai 600°C seguita da cinetiche di raffreddamento più o meno rapide non è esclusa la trasformazione di parte della fase α iniziale

in fase β [8-9]. Riscaldamenti eseguiti in vuoto hanno dimostrato che già a temperature dell'ordine di 470°C si assiste a modifiche della microstruttura che possono indurre inneschi localizzati di corrosione [10] e quindi risultano più che giustificata le raccomandazioni, prima della messa in esercizio di componenti nel cui ciclo produttivo sono presenti fasi di stampaggio a caldo, di eseguire trattamenti termici quali la ricottura in grado di riportare la microstruttura verso la fase α di equilibrio termodinamico escludendo o comunque limitando fenomeni di corrosione durante l'esercizio [11].

Partendo da questi presupposti nel presente lavoro le leghe CW511L, CW602N, CW625N sono state sottoposte a analisi microstrutturali finalizzate alla misura della percentuale di fase β presente sia dopo stampaggio sia dopo cicli di ricottura. Per le diverse leghe e per alcune condizioni di trattamento termico è stata misurata la resistenza a dezincificazione e le modalità di corrosione e la modifica della durezza e delle caratteristiche meccaniche.

MATERIALI, CICLI DI TRATTAMENTO TERMICO SPERIMENTATI E PROVE ESEGUITE

Nel presente lavoro sono stati stampati dei riduttori di pressione da 3/4" in tre diverse leghe resistenti alla dezincificazione, la cui composizione chimica è riportata in Tabella 1. Per le leghe CW602N e CW511L si è riportata l'analisi chimica della colata da cui è stata ricavata la barra rilasciata dal fornitore di materia prima mentre per la CW625N si è preferito analizzare con maggior precisione la composizione chimica per conoscere con esattezza la quantità di elementi inibitori della corrosione (As e Sb se presente) e degli elementi che tendono a formare precipitati con essi, quali l'Al e il Fe.

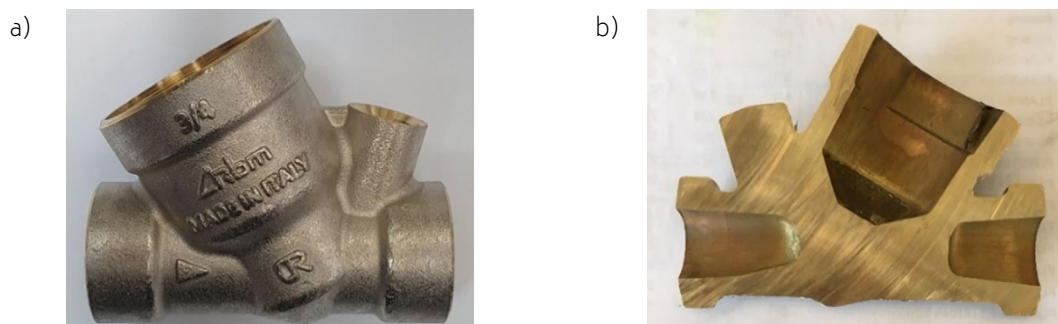


Fig.1 - Riduttore RBM RINOX PLUS 3/4": a) dopo lavorazione meccanica e b) sezionato dopo stampaggio / RBM RINOX PLUS 3/4" fitting: a) after machining process and b) sectioned after hot forging.

Il componente, mostrato in fig.1, viene formato tramite stampaggio a caldo da una billetta cilindrica con dimensioni $\varnothing 40\text{mm} \times 50\text{mm}$ a temperature di circa 780°C per le leghe CW602N e CW625N (temperatura misurate sulla pelle della billetta tramite pirometro qualche istante prima della forgiatura $680\div 690^\circ\text{C}$) e di circa 760°C per le leghe CW511L (temperatura misurate sulla pelle della billetta tramite pi-

rometro qualche istante prima della forgiatura $640\div 650^\circ\text{C}$). Sono stati stampati a caldo anche dei pezzi, ma senza le spine mobili dello stampo, in modo da forgiare la parte esterna e lasciare piene le cavità nella parte interna, in questo modo è stato possibile ricavare dei provini per le prove di trazione, le cui dimensioni sono riportate in fig.2.

Tab.1 - Composizione Chimica delle barre utilizzate per la produzione dei riduttori di pressione RINOX PLUS 3/4"; *Composizione chimica ricavata tramite analisi chimica direttamente sullo stampato / Chemical composition (wt %) of the bars used for the RINOX PLUS 3/4" fitting production; *Chemical composition measured directly on the forged part.

	Cu	Zn (Diff)	Pb	Sn	Fe	Ni	Al	Mn	As	Sb	Si	Cd	P	C x El%	Zn Equivalente
			0	2	0,9	-1,4	6	0,5			10			Coeff. Equivalenza	
CW602N	61,26	36,35	2,08	0,12	0,13	0,03	0,03	0,00	0,10					0,50	37,6
CW625N*	63,19	34,90	1,30	0,04	0,03	<0,01	0,54	<0,01	0,03	<0,01		0,001		3,35	37,7
CW511L	62,00	37,48	0,20	0,10	0,10	0,10	0,01	0,01	0,09	0,02	0,01			0,32	37,9

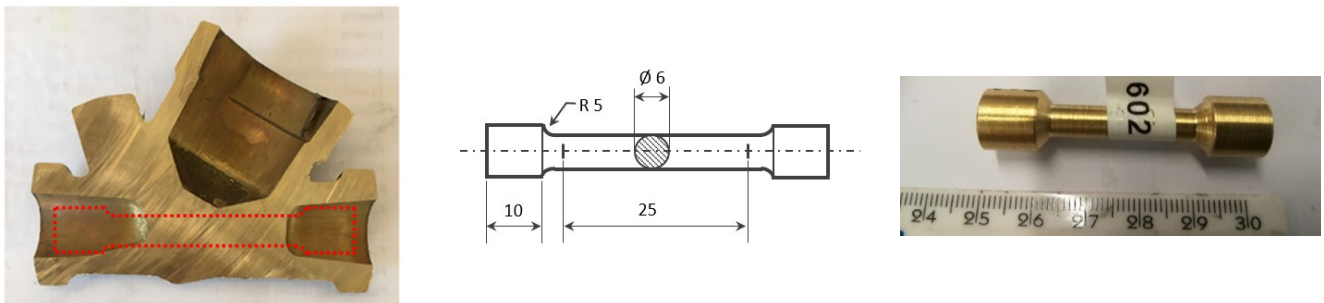


Fig.2 - Zona del raccordo dove è stato ricavato il provino di trazione e relative misure significative (provino "non normato") / Fitting area where the tensile specimen was obtained and relative significant measures ("non-standard" sample).

Per comprendere l'influenza di ogni parametro di trattamento termico sulla resistenza a dezincificazione e sulla quantità di fase β presente è stata applicata una metodologia DOE (Design of Experiment), di conseguenza a seguito dell'operazione di stampaggio sono stati prelevati un numero sufficiente di semilavorati per valutare l'effetto del tempo, della temperatura e delle modalità di raffredda-

mento.

La tabella 2 riassume tutti i cicli termici eseguiti. Per ogni ciclo termico sono stati inseriti due pezzi in modo da avere sempre a disposizione almeno un secondo campione nel caso in cui fosse stato necessario validare i risultati della prima analisi.

Tab.2 - Sintesi dei parametri di trattamento termico utilizzati nella fase sperimentale e identificativo del provino / Summary of the heat treatment parameters used in experimental phase and samples identification.

	T	t	CINETICA RAFFREDDAMENTO	IDENTIFICATIVO PROVINO		
INFLUENZA DELLA TEMPERATURA DI SOLUBILIZZAZIONE	600°C	4h	RAFFR. LENTO (≈ 40°C/h)	602.2	625.2	511.2
	480°C	4h	RAFFR. LENTO (≈ 40°C/h)	602.3	625.3	511.3
	530°C	4h	RAFFR. LENTO (≈ 40°C/h)	602.4	625.4	511.4
INFLUENZA DELLE CONDIZIONI DI RAFFREDDAMENTO	530°C	4h	RAFFR. IN ARIA (≈ 180°C/h)	602.5	625.5	511.5
	530°C	4h	RAFFR. VELOCE (ACQUA)	602.6	625.6	511.6
	530°C	8h	RAFFR. LENTO (≈ 40°C/h)	602.7	625.7	511.7
INFLUENZA DEL TEMPO DI SOLUBILIZZAZIONE	530°C	2h	RAFFR. LENTO (≈ 40°C/h)	602.8	625.8	511.8

A valle del trattamento termico sono state eseguite le analisi della fase β residua, della resistenza alla dezincificazione e delle caratteristiche meccaniche (durezza e resistenza a trazione). Oltre ai provini ricavati dopo trattamento termico sono stati analizzati anche gli spezzoni delle barre, i raccordi nella condizione "come stampato" e i provini di trazione sia nella condizione "come stampato" sia allo stato ricotto. Il ciclo applicato ai provini di trazione (530°C per 2h con raffreddamento a 40°C/h) è stato selezionato in seguito al calcolo della fase β residua in modo da applicare un trattamento termico che garantisca una quantità di fase β residua

al di sotto del 3% e al contempo garantisca di ottimizzare i tempi ciclo e i consumi energetici legati a tale stadio del processo produttivo.

Per quanto riguarda l'analisi della fase β sono stati eseguiti degli attacchi metallografici con FeCl₃ in due zone del provino (fig.3) che corrispondessero anche alle zone dove sarebbe stato in seguito eseguito il test di resistenza alla dezincificazione in modo da poter eventualmente correlare la resistenza alla corrosione con la quantità di fase β residua.



Fig.3 - I provini metallografici per l'analisi della fase β sono stati ricavati dalle zone 1 e 2 mentre i provini per i test di dezincificazione sono stati prelevati dalle zone T (Trasversale) e L (Longitudinale) / The β phase analysis were obtained from metallographic analysis of zone 1 and zone 2, while the samples for the dezincification tests were taken from the T (Transversal) and L (Longitudinal) zones.

Il calcolo della fase β residua è stato eseguito tramite analisi d'immagine, ovvero, calcolando le aree che mostrano la fase β a seguito dell'attacco chimico (trasformate in rosso per aumentarne il contrasto) rispetto all'area visualizzata con ingrandimento 200X (vedi fig.4 a titolo di esempio). Questo metodo non consente un'elevata precisione perché nell'analisi di immagine, per l'ingrandimento utilizzato, nelle aree rosse possono venire comprese anche le zone corrispondenti al Pb o zone che, in seguito all'attacco chi-

mico hanno generato dei piccoli pit di corrosione. Poiché comunque la misura acquisita risulta peggiorativa rispetto al dato della sola fase β essendo il risultato di (Pb + fase β + eventuali pit di corrosione), ponendo come soglia a questa misura il 3% (valore generalmente richiesto nelle specifiche di ricottura o nella norma EN 12420:2014 (E)), si è certi che la fase β è inferiore alla soglia considerata critica per impieghi in ambiente corrosivo.

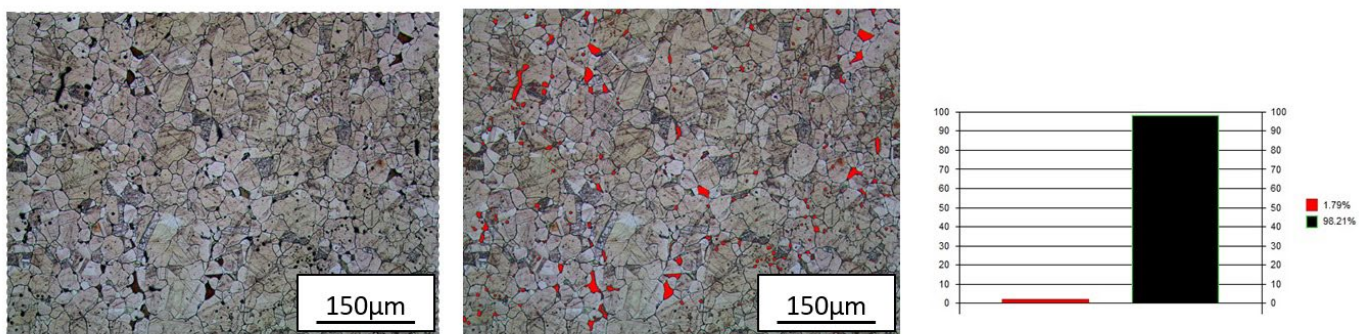


Fig.4 - Esempio di misura della % di fase β / % β phase: example of measurement.

I test di resistenza alla dezincificazione sono stati eseguiti in accordo alla norma UNI EN ISO 6509-1:2014 e sono stati condotti sui particolari ricotti a 530°C per un tempo di 2h. Per le leghe CW602N, CW625N e CW511L è stato eseguito un test anche sui pezzi allo stato "come stampato" in modo da valutare la resistenza alla corrosione dei pezzi senza trattamento termico. Per la lega CW511L è stata poi misurata la resistenza a dezincificazione allo stato ricotto a 480°C per 4h (511.3 di Tab.2) dato che il calcolo della fase β risultava essere oltre ai limiti di accettabilità (fase β + Pb = 3,5%). Per la lega CW625N, invece, oltre ai test in seguito a stampaggio e ricottura a 530°C per 2h, sono stati analizzati i casi dopo ricottura a 530°C per 4h (625.4 di Tab.2), a 530°C per 8h (625.7 di Tab.2) con raffreddamento relativamente lento ($\approx 40^\circ\text{C}/\text{h}$) e per i casi con raffreddamento in acqua (tempra - 625.6 di Tab.2) e in aria forzata (625.5 di Tab.2).

Le caratteristiche meccaniche sono state analizzate allo stato "come stampato" e in seguito a ricottura a 530°C per 2h con raffreddamento a 40°C/h in quanto, come scritto sopra, il ciclo era sì molto breve ma comunque sufficiente a diminuire drasticamente la quantità di fase β residua (<3% per le 3 leghe analizzate). La geometria del provino, riportata in figura 2, non era conforme alle norme relative alle prove di trazione ma, trattandosi di un provino ricavato di-

rettamente sul pezzo stampato, forniscono un dato significativo almeno a livello comparativo per quanto riguarda l'allungamento % a rottura.

Per tutti i casi, invece, è stata eseguita la durezza Brinell (HBW 2,5/62,5) in modo da verificare il suo andamento prima e dopo lo stampaggio a caldo ed in seguito ai diversi cicli termici.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le quantità di fase β misurate nei diversi step produttivi per le tre leghe analizzate, dallo spezzone della barra al pezzo stampato fino ai diversi cicli di ricottura effettuati sono riassunti in figura 5. Come si può vedere dai grafici, a seguito dello stampaggio a caldo, quindi, per temperature maggiori di 640°C anche se per permanenze di pochi minuti (si stima che il pezzo rimanga a temperature maggiori dei 600°C per poco oltre i 10 minuti) la quantità di fase β supera il 15% per tutte le leghe raggiungendo valori anche superiori al 20% per la lega CW625N, valori sempre superiori rispetto alla fase β misurata nelle barre di partenza. Le micrografie delle barre in direzione longitudinale e dei campioni allo stato "come stampato" sono osservabili rispettivamente nelle figure 6 e 7.

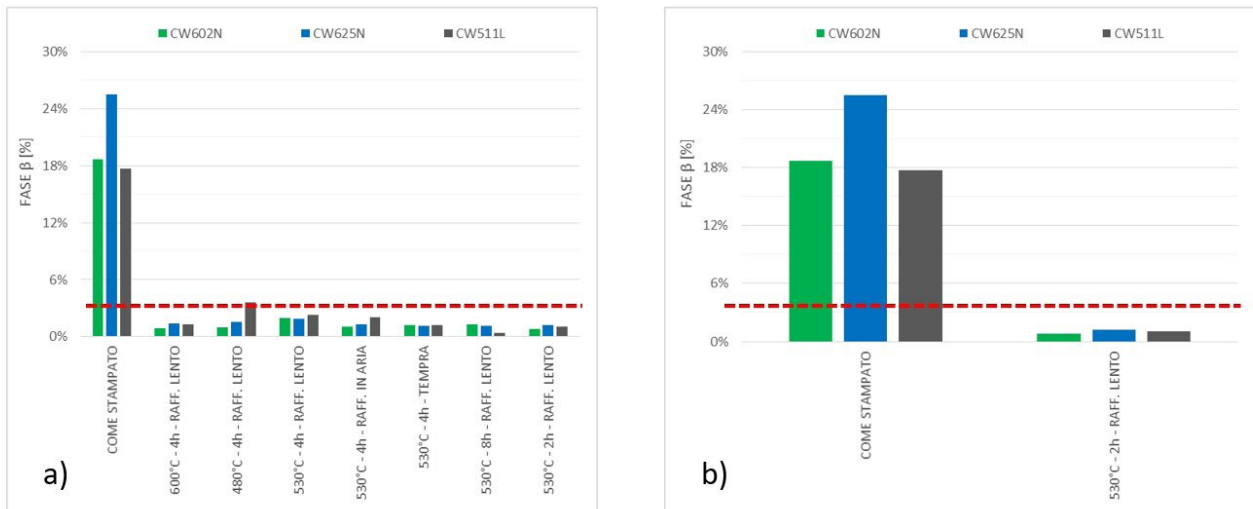


Fig.5 - a) Fase β residua media misurata per le leghe CW602N, CW625N e CW511L a seguito dello stampaggio e in seguito a i diversi cicli termici e b) dettaglio della fase β residua media a seguito del ciclo di ricottura 530°C con mantenimento 2h con raffreddamento a 40°C/h. La linea rossa tratteggiata indica la soglia del 3% secondo EN 12420:2014 / Average retained β phase measured for CW602N, CW625N and CW511L alloys after hot forging and after heat treatment cycles and b) detail of the average residual β phase after 2h annealing at 530°C with cooling at 40°C/h. The dotted red lines correspond at the EN 12420:2014 3% threshold.

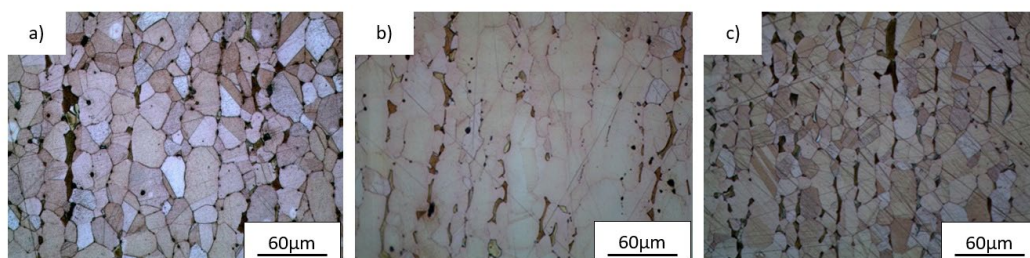


Fig.6 - Microstruttura in direzione longitudinale dello spezzone di barra: a) CW602N, fase β media circa 4%, b) CW625N, fase β media circa 14% e c) CW511L, fase β media circa 9% - (Attacco chimico $FeCl_3$) / Bar segments microstructures in longitudinal direction: a) CW602N, average β phase around 4%, b) CW625N, average β phase around 14% e c) CW511L, average β phase around 9% - (Chemical attack $FeCl_3$).

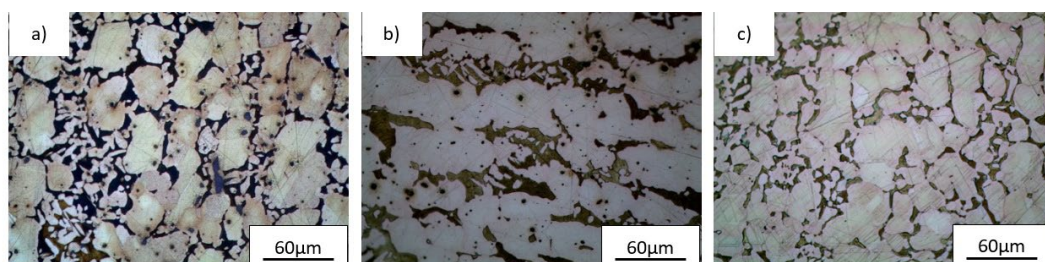


Fig.7 - Microstruttura in zona 1 ricavata dai pezzi allo stato "come stampato": a) CW602N, fase β media circa 19%, b) CW625N, fase β media circa 25% e c) CW511L, fase β media circa 18% - (Attacco chimico $FeCl_3$). / Microstructures on the hot forged parts in zone 1: a) CW602N, average β phase around 19%, b) CW625N, average β phase around 25% e c) CW511L, average β phase around 18% - (Chemical attack $FeCl_3$).

A seguito del trattamento termico la fase β diminuisce al di sotto della soglia del 3, in tutti i casi tranne per la lega CW511L ricotta a 480°C per 4h dove la somma di fase β + Pb si assestano attorno a valori pari al 3,5%, quindi leggermente oltre il limite (vedi i grafici di figura 5).

Alla luce dei risultati positivi relativi alla quantità di fase β residua dopo sole 2h di mantenimento a 530°C sono stati eseguiti i primi test di dezincificazione, in figura 9 sono illustrati i risultati. Come si può vedere per la CW602N e la CW511L i test hanno avuto esito positivo, mentre per la

CW625N il test hanno avuto esito negativo con una profondità di corrosione superiore di oltre 100 μm al limite di 150 μm imposto dalla EN 12420:2014. Inoltre è importante segnalare le diverse modalità di corrosione tra la CW602N e la CW511L rispetto alla CW625N. Infatti la CW602N e la CW511L risultano danneggiate per corrosione solo in corrispondenza dei grani β mentre la CW625N oltre all'attacco della fase β presenta anche danneggiamenti severi in corrispondenza del bordo grano che risulta, per questa lega, un cammino preferenziale all'attacco corrosivo.

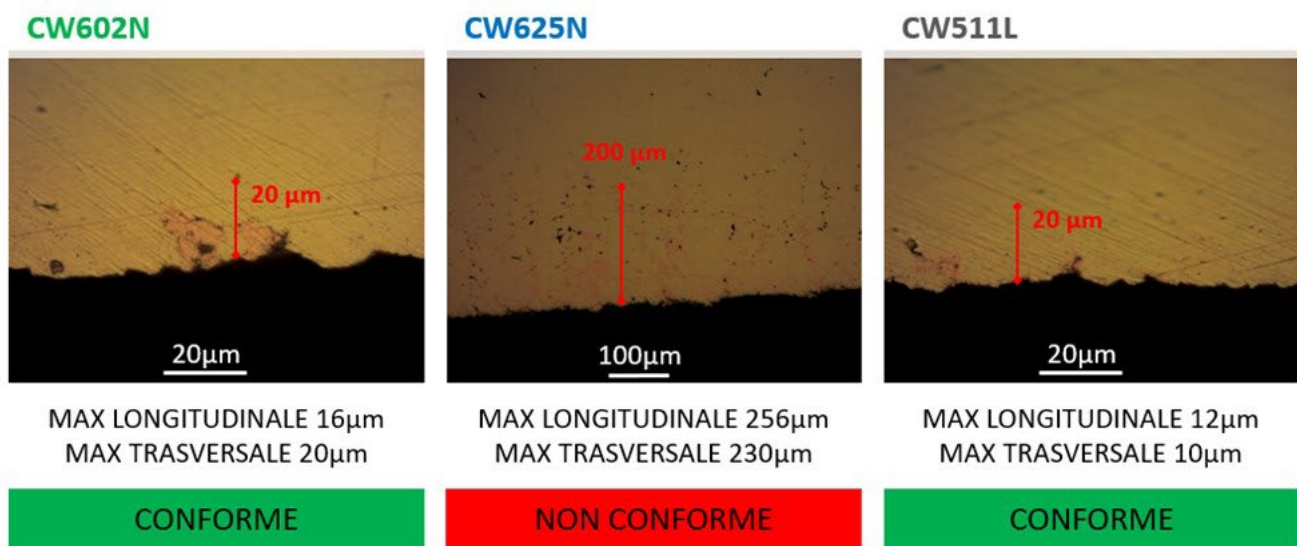


Fig.8 - Risultati dei test di dezincificazione per i pezzi ricotti a 530°C per 2h con raffreddamento pari a 40°C/h /
Dezincification test results for the parts annealed at 530°C for 2h and cooled at 40°C/h (samples alloy.8).

In seguito al risultato non conforme di resistenza a dezincificazione della CW625N si è deciso di sottoporre questa lega ad ulteriori cicli termici per valutare se il tempo di mantenimento (fig. 10) o la cinetica di raffreddamento (fig.11) influenzassero il comportamento a corrosione. Si è inoltre analizzata con maggiore precisione la composizione chimica della CW625N al fine di verificare le quantità di elementi inibitori (As, Sb o P) e di elementi affini in grado di formare intermetallici con essi (Fe e/o Al) con l'obiettivo di indagare la causa dell'attacco intergranulare.

Si è infine deciso di verificare il comportamento a corrosione per i campioni con fase β residua ai limiti della tolleranza come per il caso della CW511L ricotta a 480°C per 4h con raffreddamento 40°C/h, i risultati di tali prove sono illustrati

in fig. 11.

Come si può vedere dalla figura 9, al crescere del tempo di mantenimento si osserva un incremento della resistenza alla corrosione anche se tale incremento è limitato (dopo 8h di mantenimento a 530°C il test viene superato ma per soli 12 μm in direzione longitudinale e 4 μm in direzione trasversale). Per i tre campioni è evidente che la corrosione agisce anche a bordo dei grani oltre che in corrispondenza della fase β . Questo risultato supporta l'ipotesi di un impoverimento degli elementi inibitori nei bordi grano α che risultano così sensibili all'attacco corrosivo.

Di grande impatto è, invece, l'effetto della velocità di raffreddamento. Come si può vedere dalla figura 10, infatti, aumentando la velocità di raffreddamento da un raffredda-

mento relativamente lento a 40°C/h ad un raffreddamento in acqua la resistenza alla dezincificazione aumenta notevolmente, inoltre, per il caso di spegnimento in acqua sembra sia stato eliminato il fenomeno di corrosione al bordo dei grani α che permane ancora per il raffreddamento in aria forzata seppur in modo molto limitato (indicativamente la

velocità di raffreddamento media misurata è stata pari a circa 180°C/h). Il fenomeno osservato può essere interpretato con la cinetica di trasformazione dei precipitati a bordo grano che non hanno il tempo di formarsi se lo spegnimento dei campioni viene fatto in acqua.

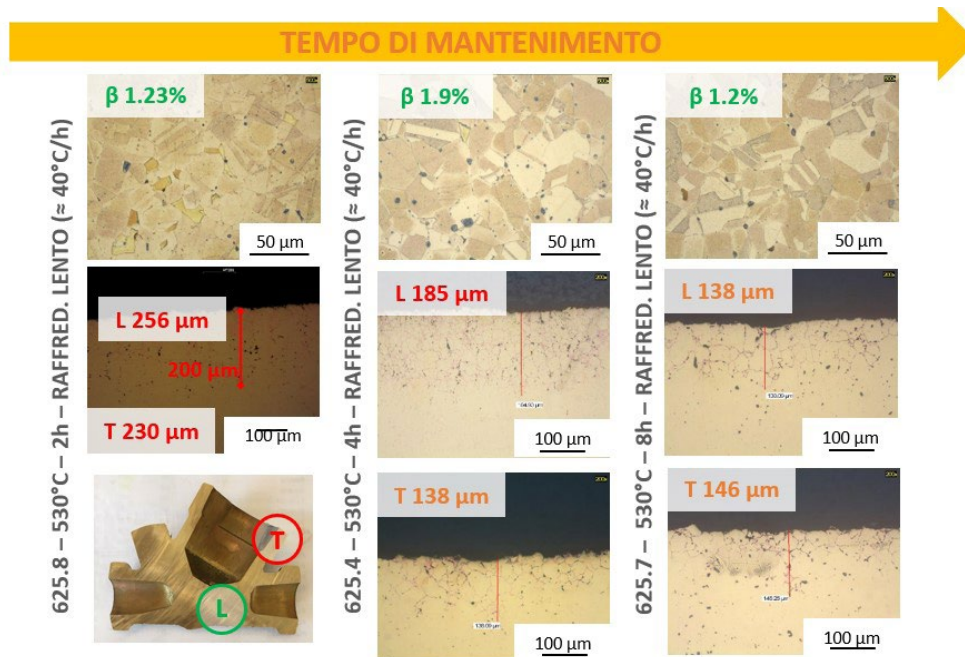


Fig.9 - Effetto del tempo di mantenimento sulla resistenza a dezincificazione per la lega CW625N (T= 530°C e Raffr. 40°C/h) / Annealing soaking time effect on dezincification resistance for the CW625N alloy (T=530°C and Cooling rate 40°C/h).

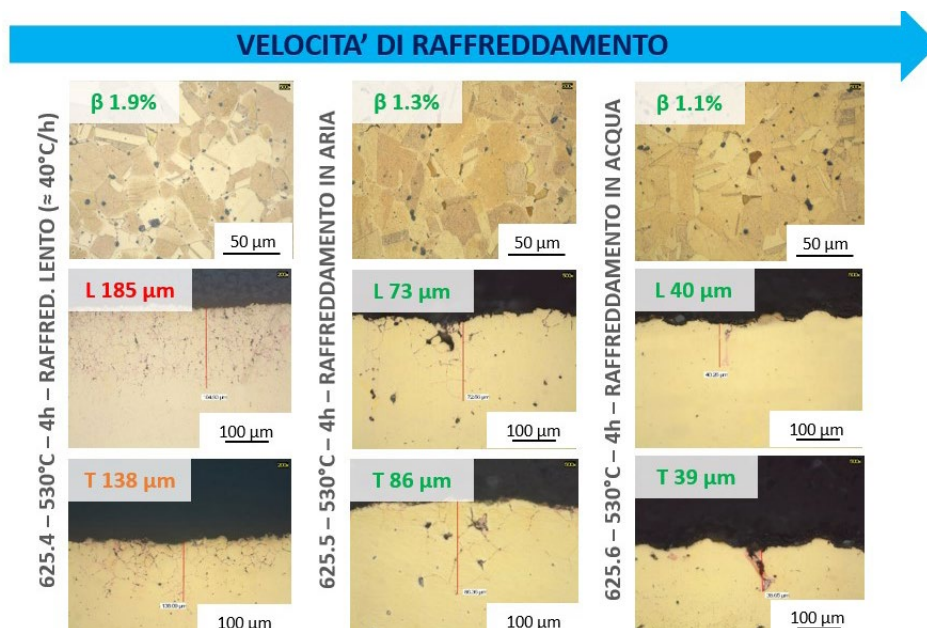


Fig.10 - Effetto della velocità di raffreddamento sulla resistenza a dezincificazione per la lega CW625N (T= 530°C e t= 4h) / Cooling rate effect on dezincification resistance for the CW625N alloy (T=530°C and Soaking time = 4h).

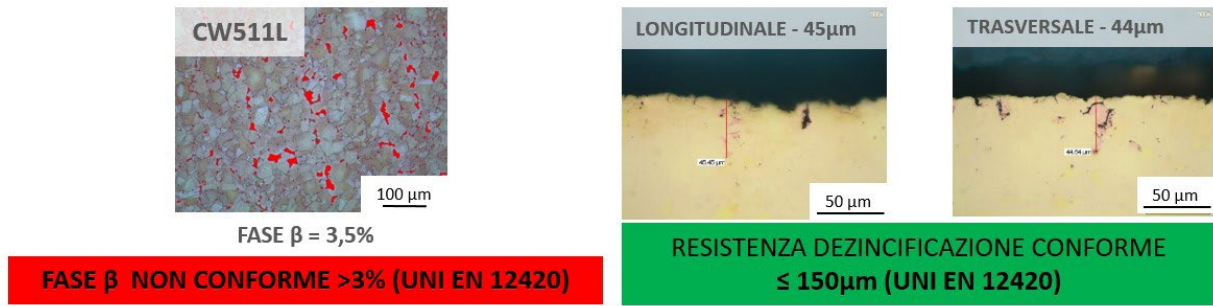


Fig.11 -Fase beta residua e resistenza alla dezincificazione del campione 511.3 (480°C per 4h e raffreddamento 40°C/h) / Retained β phase and dezincification resistance for the sample 511.3 (annealed at 480°C with cooling rate 40°C/h).

A conferma che la quantità di fase β residua <3% sia condizione necessaria ma non sufficiente ai fini della resistenza alla dezincificazione vi è il risultato della lega CW511L con ricottura eseguita a 480°C dove il residuo di fase β era maggiore rispetto a tale soglia ma comunque il risultato di corrosione è risultato essere positivo (profondità di corrosione < 1/3 rispetto ai 150 μm imposti dalla EN12420:2014).

Il risultato ottenuto per la lega CW625N seppur molto positivo non si avvicina ancora ai risultati ottenuti per le leghe CW602N e CW511L (<20 μm) per cui si crede che una modifica della composizione chimica, in particolare in merito agli elementi inibitori (As e Sb) sia comunque necessaria per garantire con ancora maggiore sicurezza la resistenza alla corrosione dei particolari durante la produzione. Una ottimizzazione degli elementi inibitori [7] finalizzata al controllo dei precipitati a bordo grano non può infatti che migliorare la resistenza alla dezincificazione già in parte controllata dalla riduzione della fase β . Un opportuno bilanciamento tra As e Sb potrebbe pertanto essere una soluzione anche nel caso in cui non si riesca a garantire un'omogenea velocità di raffreddamento, in particolare per i casi di raffreddamento in aria calma (caso dei 40°C/h) o in aria forzata (caso dei 180°C/h), durante la produzione di serie dove i pezzi spesso risultano essere ammassati e le cinetiche di raffreddamento dipendono in modo rilevante dalla posizione del pezzo nella carica.

A completamento del lavoro sono state misurate alcune

caratteristiche meccaniche quali la durezza e le caratteristiche tensili di provini allo stato "come stampato" e allo stato ricotto (in particolare per il caso a 530°C per 2h). Per quanto riguarda i dati di trazione si precisa che la geometria dei provini non è risultata a norma in quanto dovendoli ricavare dal componente stampato è stato necessario ridurre le dimensioni non rispettando più i rapporti diametro/lunghezza del tratto utile e pertanto i dati di allungamento ricavati possono essere utili solo per un confronto di massima.

I dati di durezza sono osservabili in tabella 3. La durezza non sembra essere particolarmente influenzata dai parametri di ricottura (temperatura, tempo e metodo di raffreddamento) in quanto le uniche variazioni significative si osservano tra lo spezzone e il pezzo stampato. La diminuzione di durezza è probabilmente associata agli effetti della lavorazione a caldo che ha eliminato l'incrudimento della billetta di partenza, mentre la diminuzione di durezza osservata tra pezzi e stampati e ricotti è stata ricondotta ad una diminuzione della quantità di fase β , costituente più duro rispetto ad α .

Tab.3 - Durezza HBW 2,5/62,5 misurata sulla billetta e sui pezzi nelle diverse condizioni di trattamento termico /
HBW 2,5/62,5 hardness measured on the bars and on the hot forged parts after heat treatment.

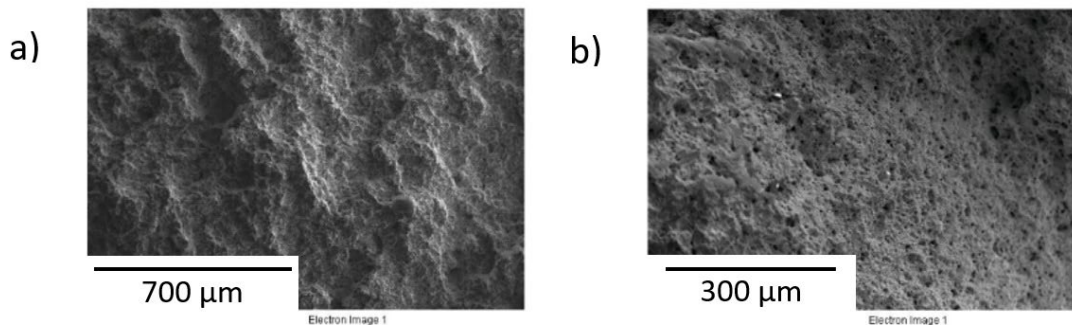
	CW602N	CW625N	CW511L
DUREZZA BRINELL			
[HBW 2,5/62,5]			
BILLETTA	97,0	100,0	95,0
COME STAMPATO	92,6	91,3	90,8
600°C - 4h - RAFF. 40°C/h	75,5	73,3	68,6
480°C - 4h - RAFF. 40°C/h	86,8	83,7	82,1
530°C - 4h - RAFF. 40°C/h	84,0	75,8	78,0
530°C - 4h - RAFF. IN ARIA	84,0	71,8	67,4
530°C - 4h - TEMPRA	82,2	74,4	69,5
530°C - 8h - RAFF. 40°C/h	84,1	77,2	79,6
530°C - 2h - RAFF. 40°C/h	80,5	82,3	78,8

In tabella 4 sono illustrati i risultati delle prove di trazione. Dai risultati si nota l'elevata duttilità di queste leghe che mostrano un buon allungamento sia allo stato "come stampato" che allo stato ricotto. La ricottura pur causando un decremento del carico di snervamento e in quello di

rottura fa aumentare sensibilmente la duttilità per tutte le leghe testate. Le figure 12, 13 e 14 mostrano la superficie di frattura al SEM prima e dopo ricottura e per tutti i casi è possibile osservare che la rottura è di tipo duttile.

Tab.4 - Durezza HBW 2,5/62,5 misurata sulla billetta e sui pezzi nelle diverse condizioni di trattamento termico /
HBW 2,5/62,5 hardness measured on the bars and on the hot forged parts after heat treatment.

		VALORI MISURATI PRIMA E DOPO RICOTTURA				
		Rp 0,2	Rp 0,2	Rm	Rm	A
		STAMPATO	RICOTTO	STAMPATO	RICOTTO	RICOTTO
		[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[%]
CuZn36Pb2As	CW602N	144	137	327	336	37
CuZn35Pb1.5AlAs	CW625N	196	132	387	339	35
CuZn38As	CW511L	173	145	402	348	33

**Fig.12** -Superficie di frattura del provino in CW602N a cuore a) prima e b) dopo ricottura a 530°C per 2h (Raff. 40°C/h) / Fracture surface of the CW602N specimen in the core a) before and b) after annealing at 530°C for 2h (Cooling Rate 40°C/h).

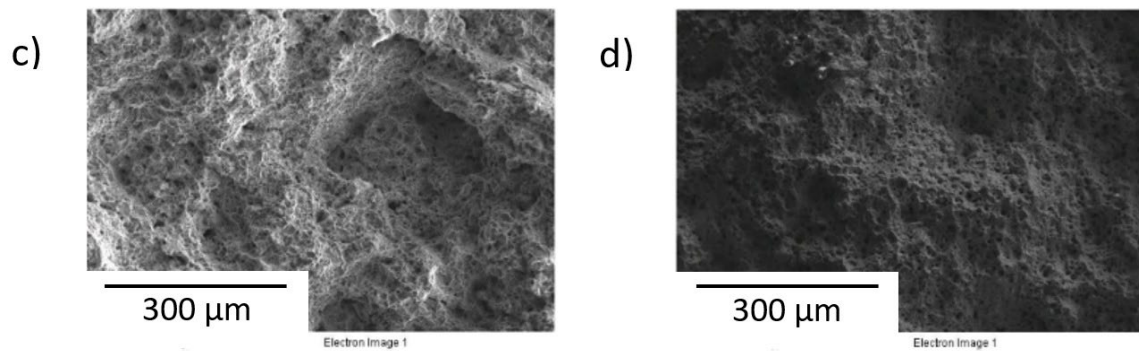


Fig.13 -Superficie di frattura del provino in CW625N a cuore c) prima e d) dopo ricottura a 530°C per 2h (Raff. 40°C/h) / Fracture surface of the CW625N specimen in the core c) before and d) after annealing at 530°C for 2h (Cooling Rate 40°C/h).

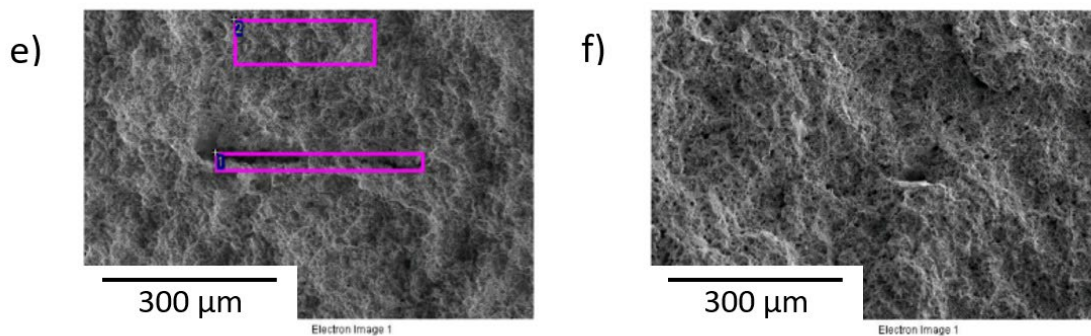


Fig.14 -Superficie di frattura del provino in CW511L a cuore e) prima e f) dopo ricottura a 530°C per 2h (Raff. 40°C/h) / Fracture surface of the CW511L specimen in the core e) before and f) after annealing at 530°C for 2h (Cooling Rate 40°C/h).

CONCLUSIONI

La produzione di componenti in ottone stampati a caldo per parti destinate ad impieghi a contatto con acqua potabile richiede uno stretto controllo della quantità di fase β residua per limitare le problematiche di dezincificazione. Poiché le operazioni di stampaggio a caldo effettuate industrialmente causano un incremento della fase β risulta necessario sottoporre i pezzi prima del loro utilizzo a trattamenti di ricottura. Nel presente lavoro si è dimostrato come diversi riscaldamenti nell'intervallo di temperatura 480÷600°C, diversi tempi di permanenza in temperatura (dalle 2 alle 8h) possono essere scelti per le leghe CW602N e CW511L dove si assiste ad una drastica riduzione della fase β per tutti i cicli termici utilizzati e l'assenza di problematiche riconducibili al fenomeno della dezincificazione.

meno della dezincificazione.

Per la lega CW625N, invece, anche per quantità di fase β inferiori al 3% si assiste ad una corrosione profonda che agisce sul bordo grano della fase α . In questo caso il vincolo del 3% massimo di fase β ottenuto con la ricottura non risulta sufficiente per escludere la dezincificazione. La causa di questo fenomeno è da associare alla formazione di intermetallici base Al e Fe la cui formazione non è inibita dalla presenza di As.

Una soluzione che potrebbe evitare la formazione di precipitati a bordo grano è quella di garantire una cinetica di raffreddamento sufficientemente elevata (raffreddamento in aria forzata o in acqua) e tale da eliminare o quantomeno limitare la precipitazione a bordo grano di intermetallici che

impoveriscano localmente di As la fase α . Questa soluzione potrebbe però essere di non semplice attuazione a livello industriale e dovrebbe essere ulteriormente investigata nei casi di raffreddamento drastico in acqua in termini di stato tensionale residuo e possibilità di suscettibilità alla stress corrosion cracking dei pezzi così trattati.

REFERENCES

- [1] D.D. Davies, A note on the dezincification of brass and the inhibiting effect of elemental additions, Copper Development Association Inc., New York, 1993
- [2] S. Sohn et al., The effects of tin and nickel on the corrosion behavior of 60Cu–40Zn alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 335 (2002) 281–289
- [3] N. B. Pugacheva, Structure of commercial $\alpha + \beta$ brasses, *Metal Science and Heat Treatment* (2007), 49, Nos. 1–2
- [4] J. Choucri et al., Corrosion behavior of different brass alloys for drinking water distribution systems, *Metals* (2019) 9, 649
- [5] C. A. Loto et al., Corrosion behavior of heat treated duplex ($\alpha + \beta$) brass in nitric acid, *Silicon* (2018) 10, 2877–2888
- [6] U Tabrizi et al., Influence of heat treatment on microstructure and passivity of Cu–30Zn–1Sn alloy in buffer solution containing chloride ions, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 35 (2012) No. 1, 89–97.
- [7] E. Claesson, et al., The effect of alloying elements on the corrosion resistance of brass, *Materials Science and Technology* Vol. 32 (2016) 1794–1803.
- [8] S. Spigarelli et al., High temperature processing of brass: constitutive analysis of hot working of Cu–Zn alloys, *Materials Science Engineering A* 615(2014) 331–339
- [9] S.Y. Lee et al., Effect of thermomechanical processing on grain boundary characteristics in two-phase brass, *Materials Science and Engineering A363* (2003) 307–315
- [10] H.E. Troiani et al., In situ optical microscopy study of a phase transformation induced by the dezincification of beta Cu–Zn, *Materials Science and Engineering A* 454–455 (2007) 441–445
- [11] A. I. Toulfatzis et al., Microstructure and properties of lead-free brasses using post-processing heat treatment cycles, *Materials Science and Technology* (2016), Vol. 32, No. 17, 1771–1781
- [12] Z. A. Kabash, Effect of annealing on mechanical properties of brass alloy type C38500, *Diyala Journal of Engineering Sciences*, 8, No. 01, (2015) 16–26
- [13] F.A. Sadykov et al., The Influence of Deformation Heat Treatment on the Structure and Wear Resistance of CuZnPb Brass, *Journal of Materials Engineering and Performance* Vol. 6 (1997) 73– 76
- [14] M. Boniardi, A. Casaroli, Il rame e le sue leghe, FAFE – Politecnico di Milano
- [15] AA. VV. ASM Metals Handbook – Volume 13 Corrosion, Edizione 1992

Dezincification of $\alpha + \beta$ brasses used in drinking water applications and its control by annealing

In this work brasses type CW511L, CW602N and CW625N have been subjected to different annealing cycles and the effects of the parameters temperature, soaking time and cooling rate on corrosion resistance have been evaluated. The dezincification was particularly sensitive in presence of beta phase and, for alloys that can form precipitates on the grain boundary for medium-high iron and aluminum contents such as CW625N, intergranular type corrosive attacks can occur. The dezincification was not only controlled by the presence of beta phase but also by the formation of intermetallic compounds. The effect of annealing has also been finally assessed in terms of changes in hardness and tensile strength.

KEYWORDS: BRASS, Cu-Zn ALLOYS, ANNEALING, DEZINCIFICATION;