

Analisi del comportamento a corrosione di campioni di alluminio AA6012 sottoposti a ECAP e trattamento criogenico

A. Viceré, M. Cabibbo, C. Paoletti, G. Roventi, T. Bellezze

In questo lavoro è stato studiato il comportamento a corrosione della lega di alluminio AA6012 (Al-Mg-Si-Pb), sottoposta dapprima a un trattamento termico di solubilizzazione (550°C/6h) e successivamente a una deformazione plastica severa, ottenuta attraverso la tecnica dell'Equal Channel Angular Pressing (ECAP). Alcuni campioni della lega sono stati sottoposti a trattamento criogenico prima dell'ECAP. La presenza di piombo nella lega AA6012 contribuisce in modo significativo alle prerogative di lavorabilità a freddo della lega. L'analisi della resistenza a corrosione dei vari campioni di AA6012 è stata eseguita a temperatura ambiente mediante una caratterizzazione elettrochimica in soluzioni acquose aventi la stessa concentrazione di cloruri (0,1M NaCl), ma a diverso pH (pH 2 e pH 6,5). A questo scopo, sono state effettuate prove elettrochimiche di resistenza di polarizzazione, prove di polarizzazione potenziodinamica e misure di impedenza elettrochimica. L'analisi della microstruttura della lega AA6012 è stata effettuata attraverso osservazioni al microscopio ottico e al TEM. Dai risultati sperimentali è emerso che il trattamento termico di solubilizzazione migliora il comportamento a corrosione dei campioni tal quali, mentre il successivo passaggio ECAP lo peggiora. Infine il trattamento criogenico eseguito prima dell'ECAP fa recuperare, almeno in parte, la resistenza a corrosione persa in seguito alle deformazioni plastiche severe.

PAROLE CHIAVE: LEGHE DI ALLUMINIO, ECAP, TRATTAMENTO CRIOGENICO, RESISTENZA DI POLARIZZAZIONE, POLARIZZAZIONE POTENZIODINAMICA, IMPEDENZA ELETTROCHIMICA

INTRODUZIONE

Le leghe di alluminio sono utilizzate in diverse applicazioni tecnologiche e industriali, grazie alla loro leggerezza, alle loro proprietà fisiche e meccaniche e al loro basso costo.

Negli ultimi anni, i metalli ultrafini, ossia con un grano cristallino al di sotto del micron, hanno destato molto interesse perché presentano un'elevata resistenza meccanica abbinata a una buona tenacità, oltre a proprietà superplastiche a temperature moderate e a velocità di deformazione elevate [1-6].

Attraverso tecniche di deformazione plastica severa è possibile ottenere l'affinamento dei grani nei metalli. Queste tecniche sono in grado di impartire ad un campione di metallo sufficientemente duttile deformazioni plastiche, senza significativi cambiamenti della sua geometria macroscopica.

La tecnica Equal Channel Angular Pressing (ECAP) in questo ambito è la più diffusa perché è possibile processare billette anche di elevate dimensioni che possono assumere struttura ultrafine in tutto il loro volume.

Tramite questa tecnica, un provino è pressato mediante un punzone e forzato a passare attraverso uno stampo contenente due canali a sezione costante che si intersecano. Il campione mantiene la stessa sezione trasversale dopo la pressatura e così è possibile ripetere il passaggio diverse volte [7].

Ci sono diversi studi in merito all'effetto della temperatura in fase di esecuzione dell'ECAP sull'evoluzione microstrutturale delle leghe di alluminio [8-15]. La maggior parte di questi lavori sono stati comunque eseguiti a temperatura ambiente o a elevate temperature. D'altra parte, la temperatura criogenica si suppone sopprima il recupero dinamico dei grani durante il processo ECAP [10-12], consentendo probabilmente il mantenimento di

A. Viceré, G. Roventi, T. Bellezze

Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica (SIMAU), Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche, 12, 60131 Ancona.
t.bellezze@univpm.it; tel. 071 2204413

M. Cabibbo, C. Paoletti

Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM), Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche, 12, 60131 Ancona

un'alta densità di difetti, che possono agire come potenziali siti di ricristallizzazione per la formazione di strutture ultrafini.

I processi che portano all'affinamento dei grani di un metallo alterano anche la superficie del materiale, conducendo a cambiamenti nella densità dei bordi di grano, nel loro orientamento e nelle tensioni residue. Di conseguenza, questi cambiamenti possono avere un impatto sul comportamento elettrochimico e quindi sulla suscettibilità alla corrosione di questi materiali. In letteratura c'è un numero relativamente limitato di lavori su come l'affinamento della dimensione dei grani influenzi la resistenza a corrosione di una lega; inoltre, la letteratura esistente è spesso contraddittoria, persino quella relativa alla stessa lega [16].

La resistenza a corrosione del materiale metallico avente la microstruttura affinata dall'ECAP, che conduce a un aumento della densità dei bordi di grano attivi, è fortemente legata alla particolare combinazione tra ambiente e materiale [16-17]. Infatti, un ambiente che rende attivo il materiale aumenta la corrosione dei campioni deformati plasticamente tramite ECAP, mentre un ambiente che lo rende passivo riduce la corrosione degli stessi, come riportato da diversi autori [18-20].

La lega AA6012 è stata scelta considerando il suo elevato rapporto resistenza meccanica-peso, la sua spiccata lavorabilità alle macchine utensili dopo estrusione, buona formabilità anche a freddo, buona saldabilità e resistenza a corrosione. Tenendo conto che la deformazione per ECAP è assimilabile, dal punto di vista tecnologico, ad una deformazione plastica per estrusione, si è preferito iniziare questo lavoro di ricerca con una lega di alluminio facilmente estraibile a freddo, grazie in particolare al fatto che contiene piombo. L'aggiunta di questo elemento, nelle leghe della serie 6000, è attualmente previsto e consentito dalle normative ambientali nell'ambito della Comunità Europea (CE). Attualmente la AA6012 risulta in produzione in diverse nazioni della CE con diverse classificazioni, come, EN AW 6012 (classificazione Europea), P-Al-SiMgMn, in Italia, DIN-1700 AlMgSiPb, in Germania, o A-SGPb, in Francia.

In questo lavoro è stata studiata la resistenza a corrosione di provini di lega di alluminio AA6012 (Al-Mg-Si-Pb) sottoposti a deformazione plastica severa tramite la tecnica ECAP, a temperatura ambiente e a temperatura criogenica. La caratterizzazione elettrochimica dei campioni ottenuti con questo metodo di deformazione è stata effettuata attraverso misure potenziodinamiche e di impedenza elettrochimica, in soluzione di cloruri, a temperatura ambiente, sia a pH neutro che a pH acido. I risultati ottenuti hanno permesso di confrontare le prestazioni dei diversi campioni.

PARTE SPERIMENTALE

La composizione chimica della lega AA6012 studiata è la seguente (% in peso): 0,8 Si, 0,5 Mn, 1,0 Mg, 0,8 Pb, 1,0_{max} (Fe+Cu+Cr+Zn+Ti). Alcune barre cilindriche di questa lega (100 mm di lunghezza e sezione pari a 10 mm) sono state pressate mediante un punzone e forzate a passare attraverso uno stampo ECAP con una forza compresa nell'intervallo 40-80 kN e con una velocità di 100 mm/min. Lo stampo ECAP utilizzato è costituito da un blocco di acciaio per utensili SK3 (Fe-1,1% C) contenen-

te due canali, con sezione circolare di diametro pari a 10 mm, che si intersecano formando un angolo di 90°. I provini sono stati deformati plasticamente a temperatura ambiente fino a 1 passaggio ECAP. I provini sottoposti a trattamento criogenico (cryo) sono stati immersi in azoto liquido per almeno un minuto immediatamente prima di essere processati attraverso lo stampo ECAP. Durante la deformazione di taglio, le billette sottoposte a trattamento cryo non hanno mai raggiunto la temperatura ambiente.

I provini esaminati in questo lavoro sono: (i) billette estruse così come fornite dal produttore (tal quali, TQ); (ii) billette sottoposte al solo trattamento termico di solubilizzazione a 550°C/6h (TT); (iii) billette processate una sola volta attraverso l'ECAP dopo la solubilizzazione (TT-ECAP 1); (iv) billette sottoposte in sequenza alla solubilizzazione, al trattamento cryo e infine al passaggio ECAP (TT-cryo ECAP 1). La microstruttura dei provini TT, TT-ECAP 1 e TT-cryo ECAP 1 è stata osservata al microscopio ottico (MO), utilizzando luce polarizzata per meglio identificare la struttura dei grani della lega nelle diverse condizioni sperimentali. Le superfici dei tre provini osservati al MO sono state lucidate meccanicamente e successivamente attaccate elettroliticamente mediante una soluzione Nital al 2% per circa 60 s, a una tensione di 12V. Le analisi quantitative della dimensione media dei grani è stata eseguita mediante un software di analisi di immagini Image Pro-plus®. I campioni per il TEM sono stati preparati mediante doppio getto con una soluzione di 1/3 HNO₃ in 2/3 di alcol etilico, con una tensione di 20 kV e una temperatura di -35°C.

Campioni cilindrici di diametro $\Phi = 1,00-1,14$ cm e altezza pari a 1 cm sono stati ottenuti dalle barre e sono stati mantenuti in congelatore ($T = -18^\circ\text{C}$) per impedire l'invecchiamento naturale. Prima di ogni test di corrosione, essi sono stati estratti dal congelatore; una volta raggiunta la temperatura ambiente, i campioni sono stati puliti con carte abrasive fino a 4000 grit, sciacquati con acqua distillata e asciugati con aria calda. La caratterizzazione elettrochimica di questi campioni è stata fatta sulla loro sezione trasversale dopo averli inglobati in una resina epossidica e dopo aver realizzato un opportuno contatto elettrico, che ha permesso di utilizzarli come elettrodi di lavoro. La superficie esposta alle soluzioni corrosive era di 0,50-0,70 cm². Per le prove di resistenza a corrosione, è stata utilizzata una cella elettrochimica a tre elettrodi, che, oltre all'elettrodo di lavoro, era costituita da un elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE, +0,241 V vs NHE) e un contro elettrodo di platino, tutti connessi al potenziostato Gamry Reference 600.

Le soluzioni di prova utilizzate sono state due: una soluzione deareata di NaCl 0,1 M portata a pH 2 con l'aggiunta di HCl concentrato (soluzione 1) e una soluzione areata di NaCl 0,1 M a pH 6,5 (soluzione 2). L'assenza di ossigeno per la soluzione 1 è stata garantita facendo gorgogliare N₂ per un'ora con la soluzione mantenuta in agitazione. Trascorso questo tempo, l'agitatore è stato fermato e sono state effettuate le prove elettrochimiche. La resistenza a corrosione dei campioni è stata studiata tramite le misure di resistenza di polarizzazione (R_p) e le curve di Tafel nel caso dei campioni immersi nella soluzione 1 e tramite misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica e polarizzazioni

anodiche e catodiche nel caso dei campioni immersi nella soluzione 2. Nella soluzione 1 sono state effettuate due scansioni potenziodinamiche (0,166 mV/s): da $E_{\text{corr}} - 5$ mV a $E_{\text{corr}} + 5$ mV per le misure di R_p e da $E_{\text{corr}} - 150$ mV a $E_{\text{corr}} + 150$ mV per ottenere le curve di Tafel. Queste ultime sono state analizzate con il metodo analitico sviluppato precedentemente, ottenendo così i parametri cinetici utili alla determinazione della densità di corrente di corrosione i_{corr} [21,22]. Nella soluzione 2, le polarizzazioni anodiche e catodiche sono state effettuate separatamente ad una velocità di scansione di 0,166 mV/s, partendo dal potenziale di corrosione, utilizzato come base per le misure di impedenza. Queste ultime sono state effettuate con un'ampiezza del segnale AC di 5 mV rms, 5 punti/decade in un intervallo di frequenza 100 kHz - 10 mHz. I dati ottenuti con le misure di impedenza sono stati analizzati con il software Gamry Echem Analyst.

Tutte le prove elettrochimiche sono state condotte a temperatura ambiente dopo aver lasciato stabilizzare E_{corr} per almeno 30 minuti dall'immersione di ciascun campione in entrambe le soluzioni utilizzate. I test eseguiti sono stati ripetuti almeno tre volte.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La Fig. 1 riporta le microstrutture rappresentative, acquisite al MO, dei provini TT, TT-ECAP 1 e TT-cryo ECAP 1. La valutazione delle dimensioni medie dei grani è stata fatta su tre piani ortogonali X-Y-Z e i risultati sono espressi in μm^3 . Il motivo di questa scelta risiede nell'aspetto morfologico dei grani stessi che sono profondamente deformati plasticamente a seguito del processo ECAP, soprattutto lungo i piani Y e Z, mentre le micrografie qui riportate si riferiscono al solo piano X (ortogonale alla direzione di estrusione), ovvero il piano su cui sono state eseguite le prove di resistenza a corrosione. I riquadri nelle Fig. 1b e 1c mostrano la microstruttura dei campioni TT-ECAP 1 e TT-cryo ECAP 1 acquisita nel piano Y, allo stesso ingrandimento relativo al piano X. La dimensione media dei grani, osservata nella condizione TT (Fig. 1a), risulta essere di $(X \times Y \times Z)$: $210 \times 240 \times 275 \mu\text{m}^3$, con una incertezza del dato sperimentale del 2%. Il confronto diretto tra le due condizioni relative alla lega deformata plasticamente, ovvero TT-ECAP 1 (Fig. 1b) e TT-cryo ECAP 1 (Fig. 1c), mostra chiaramente la natura della deformazione plastica che risulta essere prevalentemente lungo una direzione di circa 45° rispetto a quella di estrusione ECAP. Le dimensioni medie dei grani sono risultate in entrambi i casi sostanzialmente simili: per i provini TT-ECAP 1 e TT-cryo ECAP 1 sono rispettivamente pari a

$110 \times 25 \times 21 \mu\text{m}^3$ e pari a $105 \times 38 \times 24 \mu\text{m}^3$. Una differenza significativa tra le due condizioni TT-ECAP 1 e TT-cryo ECAP 1 consiste nella formazione di fasi indurenti $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$, osservata nel provino sottoposto ad ECAP (condizione TT-ECAP 1), e nell'inibizione di tale precipitazione nel caso in cui venga eseguito un trattamento criogenico prima della deformazione ECAP (condizione TT-cryo ECAP 1). Questo interessante aspetto microstrutturale è stato documentato mediante osservazioni TEM [23]. Più in dettaglio, le Fig. 1d e 1e riportano due micrografie TEM rappresentative rispettivamente delle condizioni TT-ECAP 1 e TT-cryo ECAP 1. Esse mostrano chiaramente la presenza di particelle nanometriche di fase β nella condizione TT-ECAP 1, mentre queste particelle nanometriche risultano essere assenti nella condizione TT-cryo ECAP 1 [23].

La Fig. 2 mostra le curve di Tafel rappresentative di ogni tipologia di campione di lega AA6012, ottenute nella soluzione 1 deaerata ($\text{pH} = 2$). Dalle curve sono state determinate le costanti di Tafel, i valori di i_{corr} e i potenziali di corrosione E_{corr} . Le coppie di valori ($\log i_{\text{corr}}$, E_{corr}), corrispondenti a ogni curva di Fig. 2, sono indicati nel grafico tramite opportuni simboli colorati.

Sulla base dell'andamento dei tratti anodici di Fig. 2, si può osservare che tutti i campioni analizzati della lega AA6012 hanno mostrato una corrosione attiva. In realtà, la curva relativa al campione TT mostra una non trascurabile inflessione del ramo anodico che indica una minore tendenza di questo campione a ossidarsi all'aumentare del potenziale, durante la scansione potenziodinamica. È bene osservare che i valori di densità di corrente registrati in corrispondenza del flesso (circa $10^{-4.5} \text{ A/cm}^2$, Fig. 2) non corrispondono ai valori caratteristici dei materiali passivi ($10^{-5} - 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) [24-26]. Per quanto riguarda i tratti catodici delle curve, essi corrispondono alla riduzione dell'idrogeno visto che la loro pendenza (b_c) si approssima al valore teorico di 120 mV/decade.

Nel dettaglio, i campioni che hanno mostrato una maggiore velocità di corrosione (i_{corr} più elevato) sono il TQ e il TT-ECAP 1, mentre i campioni TT e TT-cryo ECAP 1, al contrario, sono quelli caratterizzati da velocità di corrosione più basse (v. simboli in Fig. 2).

In sostanza, il trattamento criogenico prima dell'ECAP 1 (campione TT-cryo ECAP 1) risulta benefico per la lega di alluminio esaminata perché riduce la perdita di resistenza a corrosione dovuta alla successiva deformazione plastica severa (campione TT-ECAP 1), eseguita dopo il trattamento termico (campione TT).

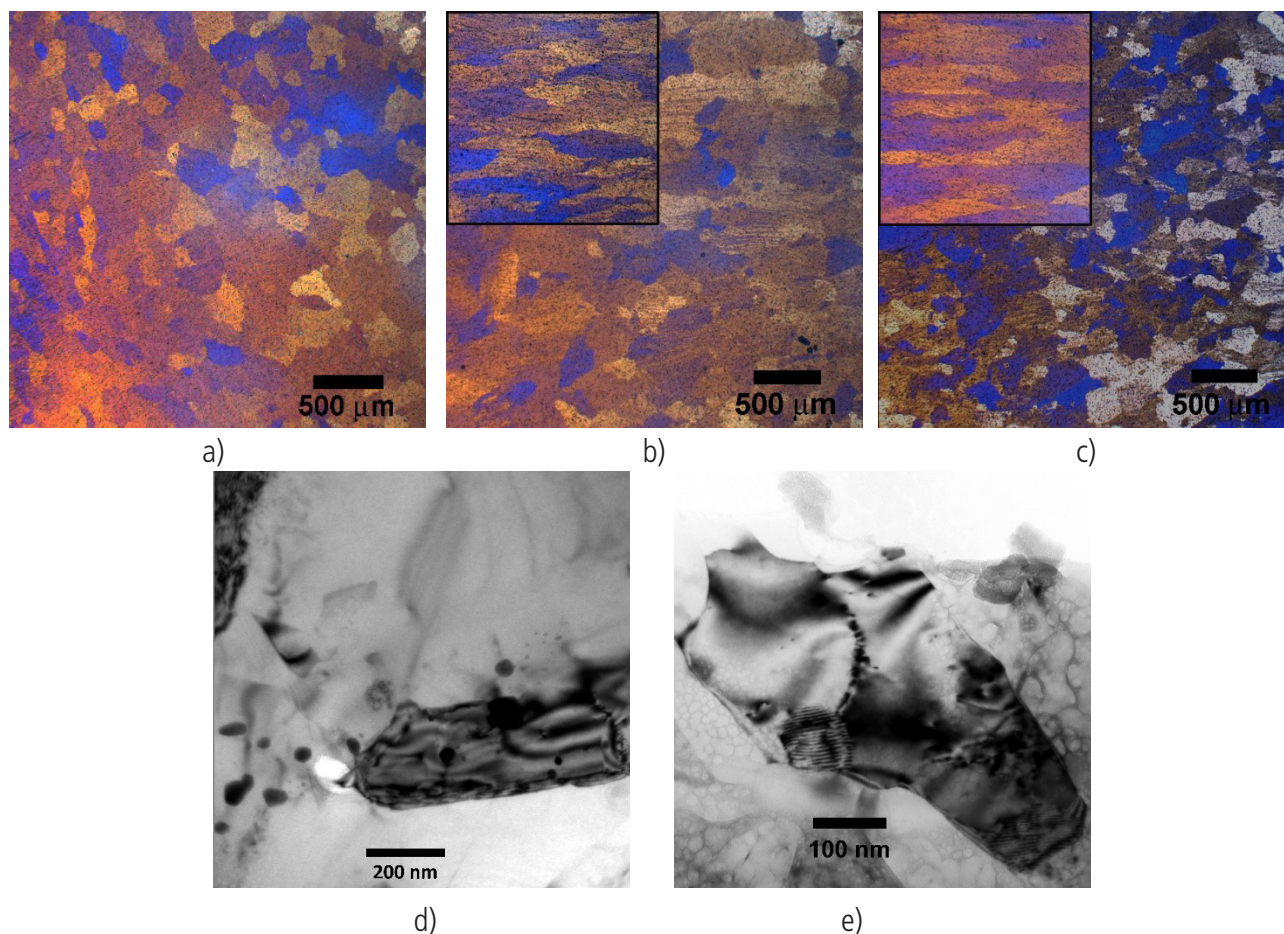


Fig. 1 - Immagini MO relative alla microstruttura nel piano X dei provini TT (550°C/6h), a), TT-ECAP 1, b), e TT-cryo ECAP 1, c). Nei riquadri sono illustrate le microstrutture nel piano Y. Micrografie TEM (piano X) della lega sottoposta a TT-ECAP 1, d), e a TT-cryo ECAP 1, e). - *Optical microscopy images of the microstructures corresponding to the X plane of the samples TT (550 °C/6h), a), TT-ECAP 1, b), and TT-cryo ECAP 1, c). Inset: microstructure relative to Y plane. TEM micrographs (X plane) of the alloy subjected to TT-ECAP 1, d), and to TT-cryo ECAP 1, e)*

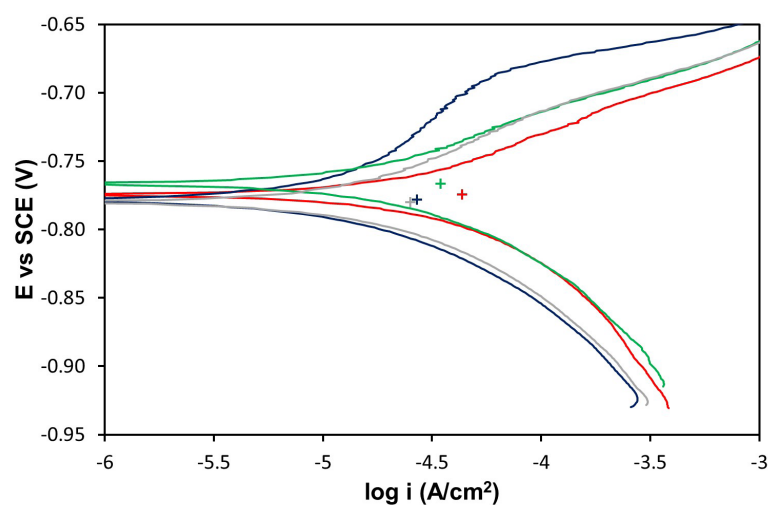


Fig. 2 - Curve di Tafel rappresentative dei campioni analizzati in soluzione 1 deaerata: (—TAL QUALE; —TT; —TT-ECAP 1; —TT-cryo ECAP 1); i simboli rappresentano per ogni curva dello stesso colore i corrispondenti valori ($\log i_{corr}$, E_{corr}) - *Representative Tafel curves of the samples analyzed in deaerated solution 1: (—AS RECEIVED; —TT; —TT-ECAP 1; —TT-cryo ECAP 1); the symbols represents the ($\log i_{corr}$, E_{corr}) values for each corresponding curve, having the same colour*

La Fig. 3 mostra i valori medi di R_p ottenuti dai test di polarizzazione e i corrispondenti valori medi di i_{corr} determinati dalle curve di Tafel per tutti i campioni analizzati. In corrispondenza di tali valori medi, nella stessa figura sono riportate le barre di errore che mostrano una buona ripetibilità dei test effettuati e una buona significatività delle differenze di resistenza a corrosione osservate.

In generale, il processo di solubilizzazione a 550°C/6h (campioni TT) migliora la resistenza a corrosione dei campioni TQ della lega AA6012; infatti R_p aumenta da 680 a 1310 $\Omega \text{ cm}^2$ (in corrispondenza, i_{corr} diminuisce da 35 a 28 $\mu\text{A cm}^{-2}$). Questa variazione significativa di comportamento può essere attribuita alla riduzione delle tensioni residue nel materiale metallico [16].

Le deformazioni plastiche severe prodotte dall'ECAP dopo la solubilizzazione diminuiscono la resistenza a corrosione della lega AA6012 (Fig. 2 e 3); infatti, R_p diminuisce e i_{corr} aumenta dopo il passaggio ECAP (Fig. 3). Questo risultato sperimentale può essere attribuito ad un affinamento dei grani del materiale (Fig. 1b e 1c), che, producendo un aumento della densità dei bordi di grano, determina una maggiore presenza sulla

superficie del campione di siti attivi che aumentano la velocità di corrosione [16], in soluzioni acide come la soluzione 1. Un altro fattore che influisce negativamente sulla resistenza a corrosione della lega in esame sottoposta al passaggio ECAP è la formazione di seconde fasi come $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ osservate nei campioni TT-ECAP 1 (Fig. 1d) [23]. In accordo con altri autori [27, 28], questa specifica fase β è elettrochimicamente più attiva della matrice della lega e di conseguenza è soggetta a corrodersi in maniera preferenziale, diminuendo così in generale la resistenza a corrosione del materiale.

Il recupero della resistenza a corrosione dei campioni TT-cryo ECAP 1 al livello di quelli TT, e comunque la loro resistenza a corrosione maggiore rispetto ai campioni TT-ECAP 1 (Fig. 3), può essere spiegato dall'assenza delle seconde fasi (Fig. 1e), come la β , determinata proprio dal trattamento criogenico che ha preceduto la deformazione plastica imposta durante il processo ECAP [23].

La Fig. 4 mostra le curve di polarizzazione di alcuni campioni rappresentativi tra tutti quelli studiati, ottenute nella soluzione 2 a pH 6,5.

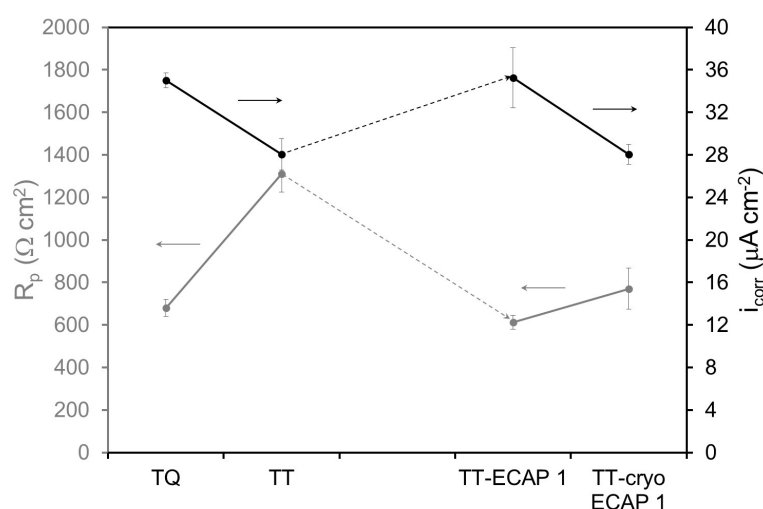


Fig. 3 - Resistenza alla polarizzazione (R_p) e densità di corrente di corrosione (i_{corr}) dei differenti campioni di AA6012 nella soluzione 1. Le frecce tratteggiate indicano la variazione di queste grandezze nel passaggio dai provini solubilizzati a quelli sottoposti a ECAP - Polarization resistance (R_p) and corrosion current density (i_{corr}) of the different samples of AA6012 in solution 1. The dotted arrows indicate the variation of these characteristic corrosion parameters from the solutioned samples to ECAPed ones

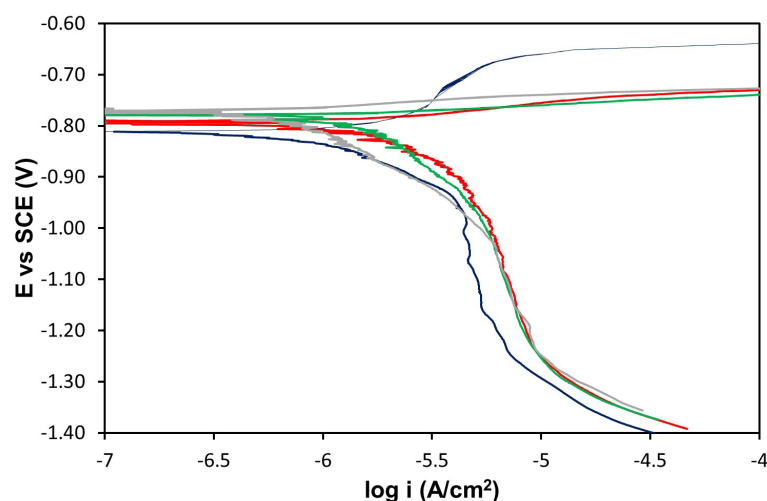


Fig. 4 - Curve potenziodinamiche di polarizzazione rappresentative dei campioni analizzati nella soluzione 2: (— TQ; — TT; — TT-ECAP 1; — TT-cryo ECAP 1) - Representative potentiodynamic polarization curves of the samples analyzed in solution 2: (— AS RECEVEID; — TT; — TT-ECAP 1; — TT-cryo ECAP 1)

Per la lega AA6012, una concentrazione di cloruri pari a 0,1 M, in ambiente quasi neutro, è sufficiente per determinare un fenomeno di pitting diffuso su tutta la superficie del campione. Bisogna però osservare che i campioni TT mostrano nel tratto anodico un flesso prima dell'aumento della densità di corrente (Fig. 4) che porta comunque alla corrosione localizzata diffusa.

Il ramo catodico delle curve di Fig. 4 mostra per tutti i campioni testati il tratto caratteristico del logaritmo della densità di corrente limite di scarica dell'ossigeno, che sembra pertanto essere il processo che governa la corrosione nella soluzione 2, determinando così una scarsa possibilità di differenziarli. Bisogna però aggiungere che nel caso dei campioni TT è stata ottenuta una densità di corrente limite più bassa rispetto a quella registrata per gli altri campioni; questo fenomeno è attribuibile alla parziale formazione di un film di passivazione o di uno strato protettivo di specie adsorbite sulla superficie, come indicato anche dal leggero comportamento passivo [24] che questi campioni hanno mostrato nel tratto anodico.

Data la scarsa differenziazione del comportamento a corrosione dei vari campioni testati nella soluzione 2, sono state

effettuate misure di impedenza elettrochimica, in grado di fornire più informazioni sul sistema in studio.

Il fatto che il processo di corrosione dei campioni testati sia governato dal processo di diffusione dell'ossigeno è confermato dalla loro risposta in frequenza, come mostra per esempio il diagramma di Nyquist di Fig. 5, nel quale a basse frequenze si nota un andamento rettilineo con pendenza all'incirca di 45° [29]. Questo diagramma è relativo ad un campione TT, ma tutti gli altri campioni hanno mostrato una risposta analoga.

Il fitting dei dati mostrati in Fig. 5 è stato eseguito mediante il software Gamry Echem Analyst, considerando il circuito equivalente mostrato in Fig. 6 in cui: R_s rappresenta la resistenza della soluzione tra elettrodo di lavoro e elettrodo di riferimento; Q_{dl} è l'elemento a fase costante associato con la capacità del doppio strato; R_i è la resistenza di trasferimento di carica del processo di corrosione; W è l'impedenza di Warburg associata al processo di diffusione dell'ossigeno verso l'elettrodo di lavoro. La Fig. 7 mostra i risultati relativi alla resistenza al trasferimento di carica per i vari campioni esaminati con le relative barre di errore.

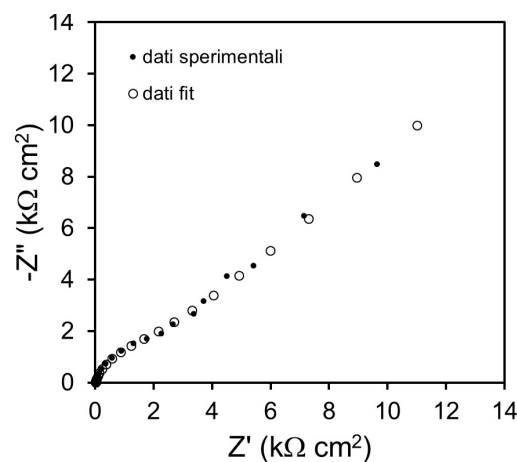


Fig. 5 - Diagramma di Nyquist relativo al campione TT testato nella soluzione 2 – *Nyquist diagram obtained on a sample of TT examined in solution 2*

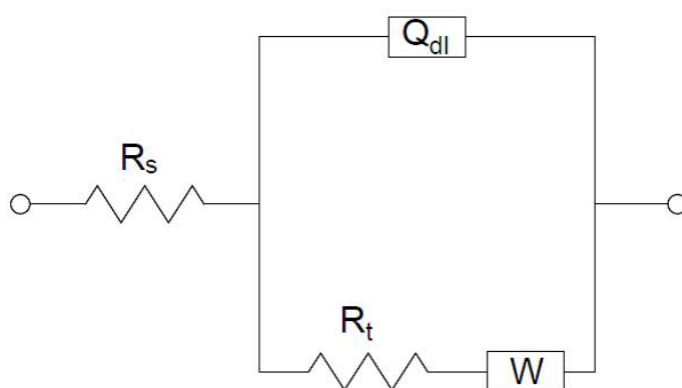


Fig. 6 - Circuito equivalente utilizzato per il fitting dei dati sperimentali mostrati in Fig. 5 – *Equivalent circuit used for fitting the experimental data of Fig. 5*

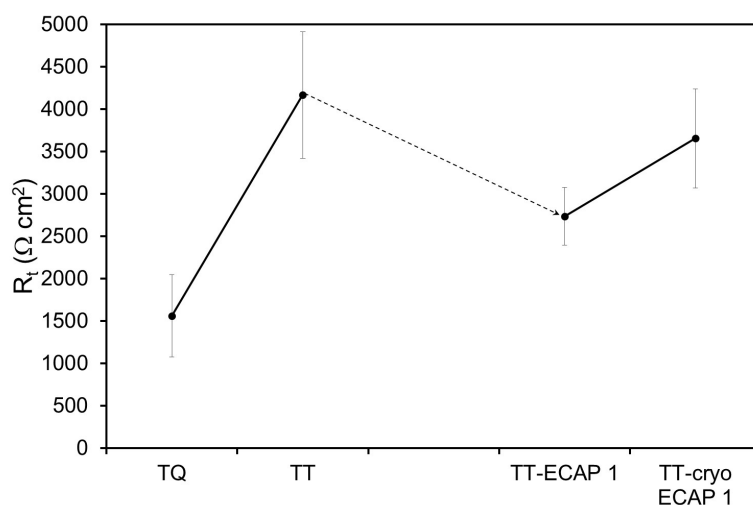


Fig. 7 - Resistenza al trasferimento di carica (R_t) dei differenti campioni di AA6012 in soluzione 2. La freccia tratteggiata indica la variazione di questa grandezza nel passaggio dai provini solubilizzati a quelli sottoposti a ECAP - *Charge transfer resistance (R_t) of the different samples of AA6012 in solution 2. The dotted arrow indicates the variation of this characteristic corrosion parameter from the solutioned samples to ECAPed ones*

Nonostante la maggiore dispersione dei risultati, ottenuta nelle misure di R_t a pH 6,5 (Fig. 7) rispetto a quella ottenuta nelle misure di R_p a pH 2 (Fig. 3), R_t dei campioni TT assume il valore più alto, pari a $4164 \Omega \text{ cm}^2$. Inoltre, in questa soluzione, i campioni sottoposti ad ECAP hanno mostrato una resistenza al trasferimento di carica ($2734 \Omega \text{ cm}^2$) più bassa rispetto ai campioni TT e comunque più alta rispetto ai TQ ($1558 \Omega \text{ cm}^2$). Infine, il campione sottoposto prima al trattamento criogenico e poi a ECAP ha fatto registrare un nuovo aumento della R_t ($3652 \Omega \text{ cm}^2$).

Quindi anche questi risultati ottenuti in ambiente neutro confermano quelli ottenuti per gli stessi campioni nella soluzione 1 avente pH acido e pari contenuto di cloruri: il trattamento termico di solubilizzazione aumenta la R_t dei campioni TQ, mentre le deformazioni provocate dall'ECAP riducono questa resistenza, che però, nel caso della soluzione 2, rimane superiore a quella dei campioni TQ. Inoltre, il trattamento cryo prima dell'ECAP permette un recupero, anche se non in maniera totale, della R_t dei campioni sottoposti solo ad ECAP, facendo riferimento in particolare ai valori elevati di resistenza relativi ai campioni TT.

CONCLUSIONI

Questo lavoro è consistito nell'analisi del comportamento a

corrosione di campioni di lega di alluminio AA6012 sottoposti a deformazioni plastiche severe attraverso la tecnica ECAP fino a 1 passaggio, dopo trattamento termico di solubilizzazione ed eventuale trattamento criogenico.

È stata eseguita una caratterizzazione elettrochimica mediante misure di resistenza di polarizzazione, polarizzazioni anodiche e catodiche e misure elettrochimiche di impedenza, in soluzioni con lo stesso contenuto di cloruri ma a differenti pH.

Dai risultati sperimentali ottenuti è emerso che in ambiente acido il trattamento termico di solubilizzazione migliora il comportamento a corrosione dei campioni di lega AA6012 rispetto a quelli senza trattamento, mentre il processo ECAP diminuisce la resistenza a corrosione acquisita con la solubilizzazione. D'altra parte effettuando il trattamento criogenico prima della deformazione plastica severa, è stato osservato un miglioramento della resistenza a corrosione rispetto ai campioni sottoposti solamente a ECAP.

I risultati ottenuti in ambiente neutro confermano quasi completamente i risultati ottenuti in ambiente acido: il trattamento ECAP risulta peggiorativo nei confronti dei campioni solubilizzati, mentre il trattamento criogenico eseguito prima dell'ECAP permette di evitare la perdita della resistenza a corrosione dovuta alla deformazione plastica severa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.Z. VALIEV, R.K. ISLAMGALIEV, I.V. ALEXANDROV, *Progress in Materials Science* 45 (2000) 103.
- [2] M. FURUKAWA, Y. IWAHASHI, Z. HORITA, M. NEMOTO, N.K. TSENEV, R.Z. VALIEV, T.G. LANGDON, *Acta Materialia* 45 (1997) 4751.
- [3] R.Z. VALIEV, *Materials Science and Engineering A* 59 (1997) 234.
- [4] W.J. KIM, J.K. KIM, T.Y. PARK, S.I. HONG, D.I. KIM, J.D. LEE, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002) 3155.
- [5] Z. HORITA, T. FUJINAMI, M. NEMOTO, T.G. LANGDON, *Journal of Materials Research and Technology* 117 (2001) 288.
- [6] C.S. CHUNG, J.K. KIM, H.K. KIM, W.J. KIM, *Materials Science and Engineering A* 337 (2002) 39.
- [7] M. VEDANI, G. ANGELLA, P. BASSANI, A. TUISSI, *Metallurgia Italiana*, 5 (2006).
- [8] A. GOLOBORODKO, O. SITDIKOV, R. KAIBYSHEV, H. MIURA, T. SAKAI, *Materials Science and Engineering A* 381 (2004) 121.
- [9] A. YAMASHITA, D. YAMAGUCHI, Z. HORITA, T.G. LANGDON, *Materials Science and Engineering A* 287 (2000) 100.
- [10] Y.M. WANG, E. MA, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 3165.
- [11] Y.M. WANG, M.W. CHEN, H.W. SHEN, E. MA, *Journal of Materials Research* 17 (2002) 3004.
- [12] Y.B. CHEN, Y.L. LI, L.Z. HE, C. LU, H. DING, Q.Y. LI, *Materials Letters* 62 (2008) 2821.
- [13] W.H. HUANG, C.Y. YU, P.W. KAO, C.P. CHANG, *Materials Science and Engineering A* 366 (2004) 221.
- [14] F.S. SUN, P. ROJAS, A. ZUNIGA, E.J. LAVERNIA, *Materials Science and Engineering A* 430 (2006) 90.
- [15] F. ZHOU, X.Z. LIAO, Y.T. ZHU, S. DALLEK, E.J. LAVERNIA, *Acta Materialia* 51 (2003) 2777.
- [16] K.D. RALSTON, N. BIRBILIS, *Corrosion* 66 (2010) 075005-1.
- [17] K.D. RALSTON, D. FABIANIC, N. BIRBILIS, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1729.
- [18] M. HOCKAUF, L.W. MEYER, D. NICKEL, G. ALISCH, T. LAMPKE, B. WIELAGE, L. KRUEGER, *Journal of Material Science* 43 (2008) 7409.
- [19] M.-K. CHUNG, Y.-S. CHOI, J.-G. KIM, Y.-M. KIM, J.-C. LEE, *Materials Science and Engineering A* 366 (2004) 282.
- [20] D. SONG, A.-B. MA, J.-H. JIANG, P.-H. LIN, D.-H. YANG, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) 1065.
- [21] T. BELLEZZE, G. GIULIANI, G. ROVENTI, *Corrosion Science* 130 (2018) 113.
- [22] T. BELLEZZE, G. GIULIANI, A. VICERÉ, G. ROVENTI, *Corrosion Science* 130 (2018) 12.
- [23] M. CABIBBO, E. SANTECCHIA, P. MENGUCCI, T. BELLEZZE, A. VICERÉ, *Materials Science and Engineering A* 716 (2018) 107.
- [24] K. EL-MENSHAWY, A.-W. A. EL-SAYED, M. E. EL-BEDAWY, H. A. AHMED, S. M. EL-RAGHY, *Corrosion Science* 54 (2012) 167.

- [25] T. BELLEZZE, G. ROVENTI, R. FRATESI, Corrosion Engineering Science and Technology 48 (2013) 340.
- [26] T. BELLEZZE, G. GIULIANI, G. ROVENTI, R. FRATESI, F. ANDREATTA, L. FEDRIZZI, Materials and Corrosion 67 (2016) 831.
- [27] L. TAN, T. R. ALLEN, Corrosion Science 52 (2010) 548.
- [28] K. A. YASAKAU, M. L. ZHELUDKEVICH, S. V. LAMAKA, M. G. S. FERREIRA, Electrochimica Acta 52 (2007) 7651.
- [29] C. GABRIELLI, Technical Report Number 004/83, Solartron, UK 1984.

Analysis of corrosion behaviour of aluminium alloy AA6012 samples processed by ECAP and cryogenic treatment

KEYWORDS: ALUMINUM ALLOYS, ECAP, CRYOGENIC TREATMENT, POLARIZATION RESISTANCE, POTENTIODYNAMIC POLARIZATION, ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Severe Plastic Deformations (SPD) have been used in order to obtain ultrafine-grained alloys improved in strength and wear resistance with an adequate ductility. Equal Channel Angular Pressing (ECAP) is one of these techniques that consists in pressing through a die, with two intersecting channels, equal in cross section, a sample that is forced to deform by shearing at the intersection of these channels. The sample retains the same cross-sectional area after pressing, so that it is possible to repeat the pressing several times. Modifications of the alloys microstructure produced by ECAP significantly influence their corrosion behaviour. In this work, the corrosion behaviour of the aluminium alloy AA6012 samples solutioned at 550°C/6h and then pressed through ECAP technique was investigated; some of these samples were submitted to a cryogenic treatment before being processed by ECAP. With more details, the samples examined in this work are as received extruded billets (TQ), solutioned at 550 °C/6h (TT), processed only one pass through ECAP (TT-ECAP 1) and submitted to cryo treatment before ECAP (TT-cryo ECAP 1). The samples TT-ECAP 1 were pressed into the ECAP die at room temperature until one pass. The cryogenic treated billets (TT-cryo ECAP 1) were dipped into liquid nitrogen for at least 1 minute immediately before being introduced into the ECAP die. During shear deformation, the cryo-treated billets never reached room temperature.

The evolution of microstructure was studied by means of optical microscope and TEM observations.

The analysis of corrosion behaviour has been carried out at room temperature by means of electrochemical characterization in two different aqueous solutions at the same chloride concentrations (0.1M NaCl): a deaerated solution at pH= 2 (solution 1) and an aerated solution at pH= 6.5 (solution 2). For this purpose, polarization resistance, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy tests were performed. A three-electrode cell was used with a saturated calomel electrode (SCE, +0.241 V vs NHE) as a reference and two short-circuited platinum sheets as counter, all connected to a Gamry Reference 600 potentiostat.

Polarization resistance measurements were carried out from $E_{corr} - 5$ mV to $E_{corr} + 5$ mV, Tafel plot from $E_{corr} - 150$ mV to $E_{corr} + 150$ mV and potentiodynamic polarizations, anodic and cathodic separated tests, from the corrosion potential (scan rate 0.166 mV/s). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements were performed with an AC signal amplitude of 5 mV rms, 5 points/decade and a frequency range of 100 kHz - 10 mHz.

Fig. 1 shows grain refinement of the AA6012 samples processed by ECAP (TT-ECAP 1 and TT-cryo ECAP 1) with respect to TT samples.

Fig. 2 illustrates representative Tafel curves for each sample examined in deaerated solution 1 (pH=2). All the samples showed active corrosion. TT and TT-cryo ECAP 1 samples present lower corrosion rate (i_{corr}) than TQ and TT-ECAP 1 (symbols in Fig. 2). Polarization resistance results (Fig. 3) confirm the better corrosion behaviour of TT sample and the improvement in corrosion resistance of TT-cryo ECAP 1 samples with respect to TT-ECAP 1 ones in solution 1 (pH=2).

Corrosion behavior in solution 2 (pH= 6.5) is mainly governed by oxygen diffusion and only limited differences are visible in Fig. 4 between the analyzed samples. Therefore, EIS measurements were carried out in order to obtain more information about the system under examination, which typically presented the impedance response shown in Fig. 5. Through the analysis of this response by the equivalent circuit of Fig. 6, the charge transfer resistance has been determined for all samples (Fig. 7). These results confirm the better corrosion behaviour of TT samples, the worsening of ECAPed samples and the improvement of the corrosion resistance given by cryogenic treatment before ECAP.

In conclusion, solutioned samples (TT) show a better corrosion behaviour than as received (TQ) and ECAPed ones. Although severe plastic deformations worsen the corrosion behaviour of solutioned samples, cryogenic treatment before ECAP avoids the loss of the corrosion resistance of AA6012 alloy due to ECAP.