

Studio del comportamento a corrosione di campioni di alluminio AA5083 sottoposti a ECAP e trattamento criogenico

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

In questo lavoro è stato studiato il comportamento a corrosione della lega di alluminio AA5083 (Al-Mg), sottoposta inizialmente a un trattamento termico di solubilizzazione (380°C per 1h) e poi a una deformazione plastica severa (SPD), attraverso la tecnica dell'Equal Channel Angular Pressing (ECAP). Alcuni campioni sono stati sottoposti prima del processo ECAP a trattamento criogenico. Lo scopo della sperimentazione è stato quello di effettuare una caratterizzazione elettrochimica della lega di alluminio, valutando l'influenza dell'affinamento dei grani ottenuto tramite ECAP e dei trattamenti di solubilizzazione e criogenico sul comportamento a corrosione del materiale. L'analisi della resistenza a corrosione dei vari campioni AA5083 è stata eseguita a temperatura ambiente mediante test elettrochimici (polarizzazione potenziodinamica e misure di impedenza elettrochimica) in una soluzione acquosa a 0,1 M Cl⁻ a pH 2. Dai risultati sperimentali è emerso che in queste condizioni il comportamento a corrosione dei vari campioni risulta molto simile tra loro e di conseguenza né il trattamento criogenico, né l'affinamento prodotto dall'ECAP determinano cambiamenti della resistenza a corrosione della lega.

PAROLE CHIAVE: LEGHE DI ALLUMINIO, AA5083, ECAP, TRATTAMENTO CRIOGENICO, CURVE DI TAFEL, EIS.

INTRODUZIONE

La tecnica dell'Equal Channel Angular Pressing (ECAP) è una tecnica di deformazione plastica severa (SPD) che permette di affinare i grani nei metalli. Tramite questa tecnica, un campione è pressato mediante un punzone e forzato a passare attraverso uno stampo contenente due canali a sezione costante che si intersecano [1]. La lega AA5083 ha una buona resistenza a corrosione ed è caratterizzata dalla presenza di differenti tipi di precipitati che influiscono sul suo comportamento a corrosione [2].

In questo lavoro è stata studiata la resistenza a corrosione della lega AA5083 sottoposta a ECAP e a trattamenti termici al fine di valutarne la loro influenza.

PARTE SPERIMENTALE

Per la sperimentazione, è stata utilizzata una lega commerciale di alluminio AA5083. Differenti campioni di questa lega sono stati sottoposti a ECAP (E), solubilizzazione (S) e trattamento criogenico (C) con lo scopo di valutare gli effetti della combinazione di questi trattamenti sul comportamento a corrosione del materiale.

L'ECAP è stato effettuato pressando le barre di alluminio (100 mm di lunghezza e 10 mm di diametro) tramite un punzone e forzandole a passare attraverso uno stampo costituito da due



canali, con sezione circolare di diametro pari a 10 mm che si intersecano formando un angolo di 90°. Questi campioni sono stati deformati plasticamente a temperatura ambiente con un passaggio ECAP. Il processo di solubilizzazione è stato effettuato a una temperatura di 380°C per 1 ora con successivo raffreddamento in acqua. I provini sottoposti a trattamento criogenico sono stati immersi in azoto liquido per almeno un

minuto immediatamente prima di essere sottoposti a ECAP. I provini esaminati in questo lavoro sono: (i) barre estruse così come fornite dal produttore (TQ); (ii) barre sottoposte al solo trattamento di solubilizzazione a 380°C/1h (S); (iii) barre processate una sola volta attraverso l'ECAP dopo la solubilizzazione (SE); (iv) barre sottoposte in sequenza alla solubilizzazione, al trattamento criogenico e infine al passaggio ECAP (SCE).

Da tali barre sono stati ricavati dei campioni cilindrici (diametro $\Phi= 10-14$ mm e altezza 10 mm circa) che sono stati successivamente inglobati in una resina epossidica, lucidati con pasta diamantata fino a 1 μm , puliti con etanolo e asciugati con aria calda. La caratterizzazione elettrochimica dei campioni ottenuti è stata effettuata sulla loro sezione trasversale, dopo aver effettuato un opportuno contatto elettrico, utilizzando una cella elettrochimica a tre elettrodi costituita dall'elettrodo di lavoro appena descritto, dall'elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE, +0,241 V vs NHE) e da un contro elettrodo di platino, tutti connessi a un potenziostato Gamry Reference 600. La soluzione di prova era costituita

da una soluzione areata di Cl^- 0,1 M (0,09 M NaCl + 0,01 M HCl) a pH 2.

La resistenza a corrosione dei campioni è stata studiata tramite le curve di Tafel (velocità di scansione 0,166 mv/s da $E_{\text{corr}} -150$ mV a $E_{\text{corr}} +150$ mV), analizzate con il metodo analitico sviluppato in precedenza, ottenendo così i parametri cinetici utili alla determinazione della densità di corrente di corrosione i_{corr} [3,4].

In seguito, sono state effettuate misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica EIS ($V_{\text{AC}} 5$ mV rms, 5 punti/decade, 100 kHz-10mHz) a differenti tempi di esposizione: 0, 3, 6, 24, 27, 30 e 48 ore. I dati ottenuti dalle misure di impedenza sono stati analizzati utilizzando il software Gamry Echem Analyst.

Tutte le prove sono state condotte a temperatura ambiente, dopo aver lasciato stabilizzare il potenziale di corrosione E_{corr} per almeno 30 minuti dall'immersione di ciascun campione nella soluzione. Tutti i test eseguiti sono stati ripetuti almeno tre volte. Le superfici di tutti i campioni sono state osservate al microscopio ottico (MO).

RISULTATI E DISCUSSIONE

La Tab.1 riporta i valori medi dei parametri cinetici ottenuti dal fitting di tutte le curve di Tafel registrate per le varie tipologie di campioni. La Fig. 1 mostra i valori medi della densità

di corrente di corrosione i_{corr} , ottenuti dalle curve di Tafel, e della resistenza alla polarizzazione R_p , calcolata utilizzando l'equazione di Stern-Geary: $R_p = B/i_{\text{corr}}$.

Tab. 1 - Parametri cinetici dei differenti campioni ottenuti dalle curve di Tafel nella soluzione di prova / Average kinetic values of the different samples obtained from Tafel plots in the testing solution

Campione	E_{corr} (V)	b_a (V/decade)	b_c (V/decade)	B (V/decade)
TQ	-0,830	0,155	-0,127	0,030
S	-0,827	0,176	-0,122	0,031
SE	-0,825	0,186	-0,131	0,033
SCE	-0,818	0,162	-0,123	0,030

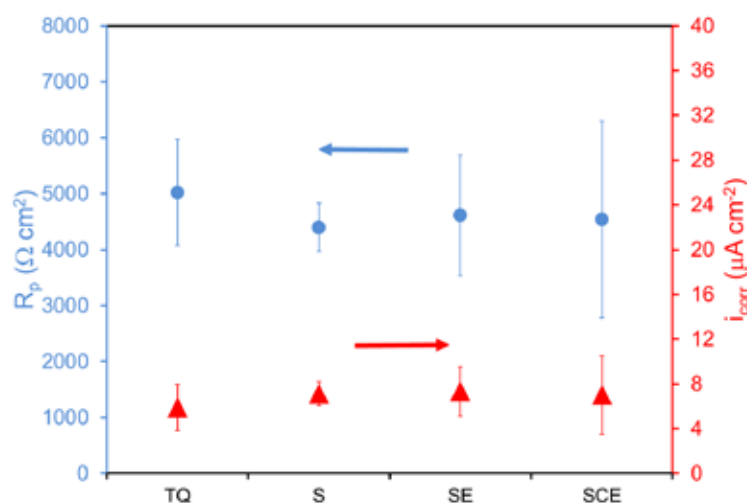


Fig. 1 - Resistenza alla polarizzazione (R_p) e densità di corrente di corrosione (i_{corr}) dei differenti campioni nella soluzione di prova / Polarization resistance (R_p) and corrosion current density (i_{corr}) of the different samples in the solution test

I risultati dei test di corrosione di Fig. 1, con le relative barre di errore, mostrano una non trascurabile variabilità dei dati riportati soprattutto per i campioni SCE, riducendosi per le altre tipologie di campione. Tenuto conto di tale variabilità, è possibile osservare come il comportamento a corrosione tra i vari campioni sia all'incirca lo stesso. Di conseguenza la resistenza a corrosione della lega di alluminio appare scarsamente influenzata dalla sequenza dei trattamenti a cui i vari campioni sono stati sottoposti.

Successivamente sono state effettuate misure di impedenza elettrochimica. I campioni della lega AA5083 sono stati sottoposti a test di esposizione prolungata nella soluzione di

prova effettuando le misure EIS a intervalli regolari di 0, 3, 6, 24, 27, 30 e 48 ore.

I risultati delle prove di impedenza sono stati analizzati utilizzando il circuito equivalente mostrato in [5] e prendendo in considerazione solo la resistenza al trasferimento di carica R_t come spiegato nello stesso lavoro.

La Fig. 2 mostra gli andamenti di R_t in funzione del tempo di esposizione. In generale è possibile osservare una significativa riduzione iniziale di R_t nelle prime 3 ore e comunque, tra i vari campioni, non si osserva una rilevante differenza di comportamento a corrosione, in accordo con i risultati di Fig. 1.

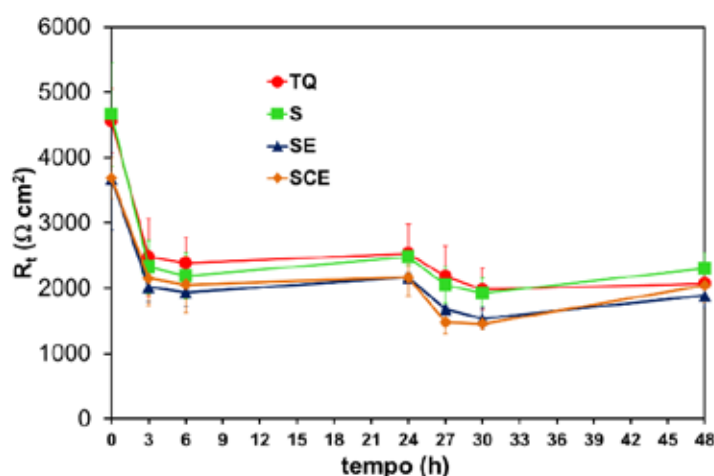


Fig. 2 - Media dei valori di resistenza al trasferimento di carica (R_t) dei differenti campioni in funzione del tempo di esposizione nella soluzione di prova / Average charge transfer resistance (R_t) of the different samples in the solution test as a function of exposure time

In lavori precedenti [5–7], in cui è stata studiata la lega di alluminio AA6012 è stato osservato che il comportamento a corrosione della lega è principalmente influenzato dalla formazione delle seconde fasi indurenti Mg_2Si , prodotte sia durante il processo ECAP, sia durante l'invecchiamento artificiale. Infatti queste fasi [8,9] sono elettrochimicamente più attive della matrice della lega e di conseguenza sono soggette a corrodersi preferenzialmente, diminuendo così in generale la resistenza a corrosione del materiale.

A differenza delle leghe 6000, che sono leghe da trattamento termico, il cui rafforzamento è principalmente generato dalla precipitazione di seconde fasi durante l'invecchiamento, le leghe 5000 non possono essere rafforzate per invecchiamento ma per deformazione. Nel caso della AA5083 il comportamento a corrosione è influenzato dalla presenza di particelle presenti in lega, che sono essenzialmente di due tipi: quelle ricche di Fe-Mn-Cr e quelle ricche di Mg. Le prime sono particelle più nobili rispetto alla matrice di alluminio, le seconde sono meno nobili e sono pertanto soggette ad attacchi localizzati [2,8–10]. Per le leghe 5000 la precipitazione delle seconde fasi non indurenti β (Al_3Mg_2) avviene principalmente lungo i bordi grano. La formazione di questi precipitati è in-

dotta a seguito di trattamenti termici tra 50 e 200 °C per lunghi periodi di tempo [11]. Queste fasi risultano più attive elettrochimicamente rispetto alla matrice [9] e costituiscono siti preferenziali di attacchi localizzati, influenzando in questo modo sul comportamento a corrosione della lega. In questo lavoro, l'assenza di una differenziazione nel comportamento a corrosione tra i vari campioni che hanno subito i trattamenti descritti sopra mostra che questi ultimi non hanno modificato la microstruttura della lega e non hanno portato a cambiamenti alla sua resistenza a corrosione. Le particelle intermetalliche che caratterizzano la lega non hanno subito modifiche e le seconde fasi β non sono precipitate durante i vari trattamenti. Infatti durante il processo ECAP il campione ha raggiunto temperature massime di 80°C per non più di un minuto durante la deformazione plastica (calore adiabatico) [12].

Il comportamento a corrosione della lega AA5083 risulta profondamente diverso da quello riscontrato per la lega AA6012 sottoposta a processi termomeccanici analoghi e in assenza di invecchiamento artificiale; infatti, la prima non mostra differenze di resistenza a corrosione tra i vari campioni.

La Fig. 3 mostra le micrografie, acquisite al MO, della super-

ficie del campione SE prima delle misure EIS, dopo 6 h di immersione e dopo 24 h. L'attacco corrosivo risulta localizzato e man mano che aumenta il tempo di immersione gli attacchi diventano più estesi ed evidenti, in particolar modo in pros-

simità delle particelle intermetalliche. Tutti gli altri campioni hanno mostrato un comportamento simile confermando i risultati ottenuti con le prove elettrochimiche.

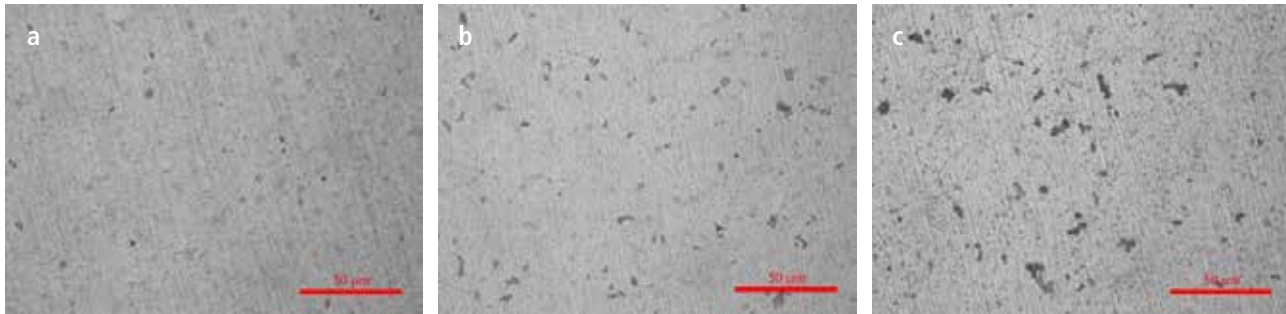


Fig. 3 - Immagini MO della superficie del campione SE prima delle misure EIS a), dopo 6 h b) e dopo 24 h c) di immersione / MO images of a SE sample surface, before EIS corrosion test a), after 6 h b) and after 24 h c) of immersion

Il presente lavoro mostra che è possibile sottoporre la lega AA5083 a processi di deformazione plastica severa anche a temperatura ambiente. Il vantaggio tecnologico di questo studio consiste nel non indurre nessun peggioramento significativo della resistenza a corrosione della lega qui studiata. I risultati ottenuti sui campioni sottoposti a trattamento crio-

genico eseguito dopo la solubilizzazione e prima dell'ECAP, confermano le buone prerogative plastiche a temperatura ambiente della lega AA5083. Si è visto che anche in quest'ultimo caso la resistenza a corrosione della lega è in linea con le altre condizioni sperimentali.

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stato studiato il comportamento a corrosione di campioni di lega di alluminio AA5083 sottoposti a deformazioni plastiche severe attraverso la tecnica ECAP, dopo trattamento termico di solubilizzazione ed eventuale trattamento criogenico. È stata eseguita una caratterizzazione elettrochimica mediante curve di Tafel e misure di impedenza elettrochimica in una soluzione a base di cloruri a pH 2.

Dai risultati sperimentali è emerso che l'ECAP e i vari trattamenti a cui sono stati sottoposti i campioni non influenzano il comportamento a corrosione del materiale, che dipende principalmente dalla presenza di particelle in lega, la cui quantità e distribuzione non è modificata da questi processi.

In conclusione, è stata confermata la fattibilità dal punto di vista tecnologico di effettuare deformazioni plastiche a freddo per questo tipo di leghe.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. VEDANI, G. ANGELLA, P. BASSANI, A. TUISSI, *Metallurgia Italiana*, 98 (2006) 17.
- [2] K.A. YASAKAU, M.L. ZHELUDKEVICH, S. V. LAMAKA, M.G.S. FERREIRA, *Electrochimica Acta* 52 (2007), 7651.
- [3] T. BELLEZZE, G. GIULIANI, G. ROVENTI, *Corrosion Science* 130 (2018), 113.
- [4] T. BELLEZZE, G. GIULIANI, A. VICERE', G. ROVENTI, *Corrosion Science* 130 (2018), 12.
- [5] A. VICERE', G. ROVENTI, C. PAOLETTI, M. CABIBBO, T. BELLEZZE, *Metals* 9 (2019) 408.
- [6] M. CABIBBO, E. SANTECCHIA, P. MENGUCCI, T. BELLEZZE, A. VICERE', *Materials Science & Engineering A* 716 (2018) 107.
- [7] A. VICERE', M. CABIBBO, C. PAOLETTI, G. ROVENTI, T. BELLEZZE, *Metallurgia Italiana*, 110 (2018) 25.
- [8] K.A. YASAKAU, M.L. ZHELUDKEVICH, M.G.S. FERREIRA, *Intermetallic Matrix Composites* (2018) 425.
- [9] L. TAN, T.R. ALLEN, *Corrosion Science* 52 (2010) 548.
- [10] N. ZAZI, J.-P. CHOPART, A. BOUABDALLAH, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 51 (2015) 267.
- [11] M. ABDULSTAAR, M. MHAEDE, M. WOLLMANN, L. WAGNER, *Surface and Coatings Technology* 254 (2014) 244.
- [12] M. CABIBBO, *Materials Science & Engineering A* 560 (2013) 413.

Study of the corrosion behaviour of AA5083 aluminium samples subjected to ECAP and cryogenic treatment

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

In this work the corrosion behaviour of AA5083 aluminium alloy (Al-Mg), initially subjected to a heat treatment of solubilization (380°C for 1h) and then to a severe plastic deformation (SPD), through the Equal Channel Angular Pressing (ECAP), was studied. Some samples were subjected to cryogenic treatment before the ECAP process. The aim of this experimentation was to carry out an electrochemical characterization of the aluminium alloy, evaluating the influence of grain refinement obtained by ECAP and of solubilization and cryogenic treatments on the corrosion behaviour of the material. The analysis of the corrosion resistance of the different samples was performed at room temperature by means of electrochemical tests (potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy tests) in an aqueous solution at 0.1 M Cl⁻ at pH 2. The experimental results show that in these conditions, the corrosion behaviour of the different samples is more or less the same and consequently neither the cryogenic treatment nor the refinement produced by ECAP influence the corrosion resistance of the alloy.

KEYWORDS: ALUMINIUM ALLOYS, AA5083, ECAP, CRYOGENIC TREATMENT, TAFEL PLOTS, EIS..