

Corrosione sotto sforzo di una lega di alluminio-rame indurente per precipitazione saldata tramite friction stir welding

M.Cabrini, S.Lorenzi, C.Testa, N.Galizzi, F.Carugo, S.Bocchi, G.D'Urso, C.Giardini, T.Pastore

Lo scopo di questo lavoro è la valutazione della suscettibilità ai fenomeni di corrosione sotto sforzo di giunti in lega di alluminio alto resistenziale AA 2024-T3, saldati con tecnologia friction stir welding, tramite prove di trazione lenta (slow strain rate) tradizionali e dopo un periodo di pre-corrosione in soluzione di NaCl 0,6M. L'esecuzione della saldatura modifica la microstruttura della lega tramite l'azione meccanica di deformazione plastica e tramite solubilizzazione e riprecipitazione delle seconde fasi indurenti. Questo porta ad una differente suscettibilità delle zone del nugget e termo-meccanicamente alterate. L'elevata velocità di dissoluzione della lega impedisce la valutazione dei fenomeni di corrosione sotto sforzo tramite le tradizionali prove di slow strain rate, a carico o a deformazione costante con provini three points bend beam. Viceversa, è possibile determinare l'effetto dell'ambiente tramite pre-esposizione e successive prove di trazione lenta.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE SOTTO SFORZO, FRICITION STIR WELDING, AA 2024-T3

INTRODUZIONE

La corrosione sotto sforzo è una forma di corrosione che coinvolge l'azione concomitante e sinergica della sollecitazione meccanica e dell'ambiente aggressivo e si manifesta con la formazione di cricche che possono portare al cedimento dell'elemento sollecitato. In genere, la suscettibilità alla corrosione sotto sforzo dei materiali metallici aumenta al crescere delle caratteristiche meccaniche. Nelle leghe di alluminio si manifesta principalmente sulle leghe indurenti per precipitazione, della serie AA-2XXX alluminio-rame oppure AA-7XXX alluminio zinco [1]. Particolari trattamenti termici sono stati sviluppati per incrementare la resistenza alla corrosione sotto sforzo di queste leghe, tuttavia rimane il problema della loro saldabilità tramite tecniche tradizionali, per questo motivo, negli ultimi decenni, sono state messe a punto metodologie alternative di giunzione, tra cui spicca la *Friction Stir Welding* (FSW). La FSW, sviluppata nel 1991 al *The Welding Institute*, consente di raggiungere una giunzione permanente attraverso l'ottenimento di una soluzione allo stato solido [2] [3] [4] [5]. Malgrado tale tecnica non comporti la fusione del materiale metallico,

M.Cabrini, S.Lorenzi, T.Pastore

Università di Bergamo - Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate; CSGI - Unità di ricerca di Bergamo; INSTM - Unità di ricerca di Bergamo

C.Testa, N.Galizzi, F.Carugo

Università di Bergamo - Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate

S.Bocchi, G.D'Urso, C.Giardini

Università di Bergamo - Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate

il calore generato dall'attrito e l'elevata deformazione meccanica alterano fortemente la microstruttura della lega [6] [7]. Nelle leghe indurenti per precipitazione, ciò comporta la solubilizzazione dei precipitati, la loro riprecipitazione, la coalescenza e l'ingrossamento in diverse zone del giunto saldato [8] [9]. Tutto ciò ha notevoli conseguenze sulla resistenza alla corrosione sotto sforzo [10] [11] [12] [13] [14].

CORROSIONE SOTTO SFORZO DELLA LEGA AA 2024-T3 SALDATA PER FSW

Precedenti lavori hanno evidenziato un potenziale di corrosione differente tra il giunto saldato e il metallo base: le aree a minore durezza hanno un potenziale di corrosione libera più anodico rispetto alle zone più vicine; in queste zone è stato osservato un severo attacco localizzato al termine di prove con lungo periodo di esposizione su provini di flessione in quattro punti (Fig. 1) [13]. La posizione e l'estensione delle aree anodiche dipendono sia dalla lega sia dai parametri di saldatura [14]. La lega AA 2024-T3 presenta potenziali di corrosione libera meno nobili in corrispondenza delle zone termomeccanicamente (TMAZ) e termicamente alterate (HAZ). Sono state eseguite delle prove di corrosione sotto sforzo impiegando dei provini di flessione in quattro punti (F4BB) lasciati immersi in NaCl 0,6M per oltre 1000 ore sia senza alcun carico applicato, sia sollecitati all'80% del carico di inizio delle deformazioni plastiche. Su questi provini infatti non è possibile individuare il carico di snervamento,

poiché la zona saldata ha differenti proprietà meccaniche, come è possibile osservare dal profilo di microdurezza. Al termine di tali prove, il provino sollecitato presentava nella zona del nugget un intenso attacco intergranulare, mentre il provino non sollecitato, solo degli attacchi localizzati poco profondi. Le zone TMAZ e HAZ risultavano corrose in modo generalizzato o con pit allargati e poco profondi. Tutti i provini, indipendentemente dall'essere stati sollecitati o meno, erano completamente ricoperti da uno spesso strato di prodotti di corrosione costituito da ossido di alluminio idrato. A causa della presenza dei prodotti di corrosione, non è stato possibile monitorare il processo di corrosione attraverso la determinazione degli spettri di impedenza elettrochimica (EIS). Infatti, solo nei primi istanti di immersione è possibile notare l'effetto della sollecitazione applicata, che causa una riduzione dello spettro Nyquist dei provini sollecitati, indice di una maggiore attività. Dopo poche ore di immersione, tuttavia, gli spettri si modificano evidenziando il comportamento tipico dei processi sotto il controllo della diffusione attraverso la scaglia porosa (Fig. 2) [10].

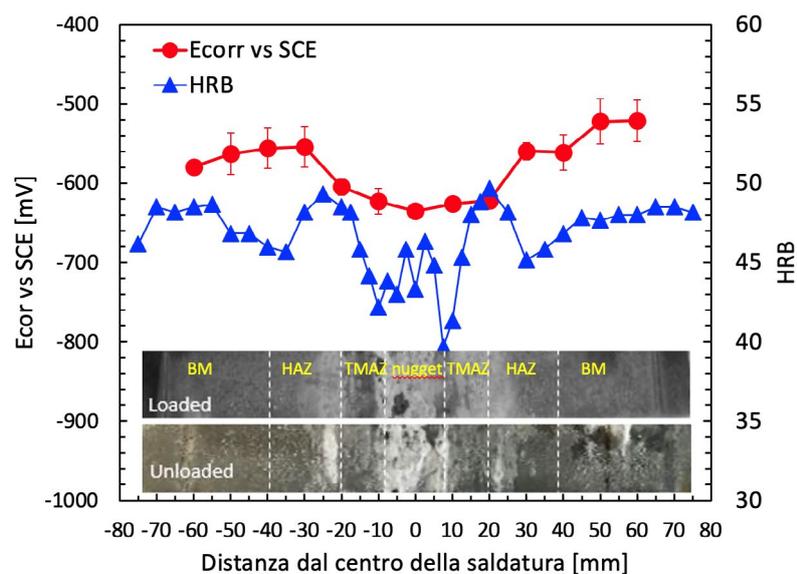


Fig.1 - Andamento del potenziale di corrosione e della durezza in corrispondenza della saldatura FSW / Corrosion potential and hardness as a function of the distance from the center of the FSW

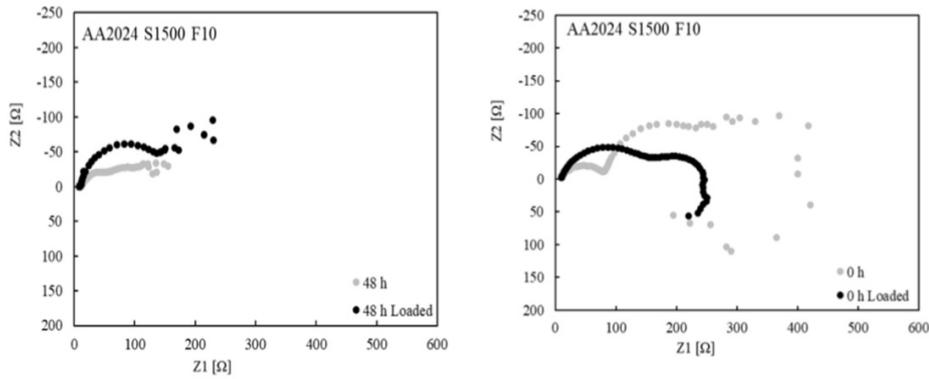


Fig.2 - spettri EIS dei provini 4PBB della lega 2024-T3 sollecitati all'80% del carico di inizio della deformazione plastica e non sollecitati a) appena immersi, b) dopo 840 ore di immersione in NaCl 0,6M aerata a 23°C / EIS spectra of 4PBB specimens of the 2024-T3 alloy, un-loaded or loaded at the 80% of the plastic deformation load a) just dipped, b) after 840 hours of immersion in aerated NaCl 0,6M at 23°C

Al termine delle prove a carico costante, sul provino della lega 2024-T3 (Fig. 3) è stato osservato un profondo ed allargato attacco per corrosione intergranulare in corrispondenza del nugget, ma assenza di cricche per corrosione sotto sforzo [15]. Un attacco simile è presente sui provini anche al termine delle prove slow strain rate,

tuttavia la rottura degli stessi si è verificata nella TMAZ/HAZ, che presenta le minori caratteristiche meccaniche. È evidente pertanto che l'attacco intergranulare nel nugget non ha innescato delle cricche né raggiunto una profondità tale da compensare la perdita di proprietà meccaniche che si verifica nella TMAZ/HAZ [15].

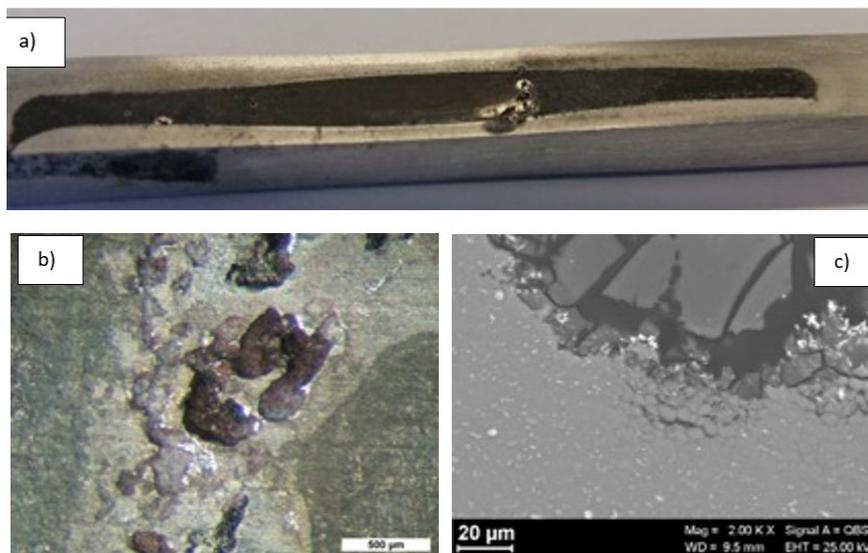


Fig.3 - a) immagine del provino CL della lega 2024-T3 al termine della prova a carico costante (720 h); b) particolare della corrosione nella zona del nugget e c) sezione metallografica che evidenzia l'attacco intergranulare / a) CL specimen of the alloy 2024-T3 at the end of the test (720 h); b) close-up of the corroded zone and c) metallographic section that evidences the intergranular attack

PROVE DI PRE-ESPOSIZIONE SULLA LEGA AA 2024-T3 SALDATA TRAMITE FSW

In base agli studi condotti da Holroyd et al. [12] se la lega AA2024-T351 è immersa in soluzione di NaCl 0.53M, si ottiene una corrosione intergranulare che dà luogo ad avanzamenti subcritici intergranulari di cricche deformando i provini lentamente in aria dopo la pre-esposizione in soluzione di NaCl, con velocità di deformazione nell'intervallo tra 10^{-7} e 10^{-4} s $^{-1}$. L'effetto di innesco della corrosione sotto sforzo aumenta con il tempo di pre-esposizione fino a 300h per ridursi per tempi di esposizione più lunghi, fino a diventare trascurabile dopo 500h. Sono state quindi effettuate delle prove SSR pre-corrodendo i provini della lega AA 2024-T3 saldata per FSW, tramite esposizione in soluzione di NaCl 0,6M aerata a 23°C per una settimana. Al termine del periodo di pre-esposizione, i provini sono stati immediatamente sottoposti a trazione in aria a umidità re-

lativa del 70%, con velocità di deformazione teorica (cioè calcolata considerando la deformazione uniforme di tutto il tratto utile) pari a circa 10^{-7} s $^{-1}$. Il tempo di pre-esposizione è stato ridotto a 168 ore rispetto a quanto riportato da Holroyd et al. (da 300 a 500 ore) a causa della maggiore velocità di corrosione del giunto saldato rispetto al metallo base, in modo da non produrre attacchi troppo allargati. Le curve sforzo deformazione ottenute in ambiente sono risultate anche in questo caso sovrapponibili a quelle in aria (figura 5). La rottura del provino si è verificata sempre nella TMAZ/ZTA. La superficie di frattura (figura 6 a) presenta diversi piccoli inneschi di corrosione (zone 1 e 2 in figura 6a), ma la rottura è prevalentemente mista duttile e di taglio (zona 1 – figura 6b e zona 2 figura 6c), e solo per una piccola area in corrispondenza della zona 3 (figura 6d) mostra un aspetto fragile con strappi duttili, indicando la pratica assenza di fenomeni di SCC.

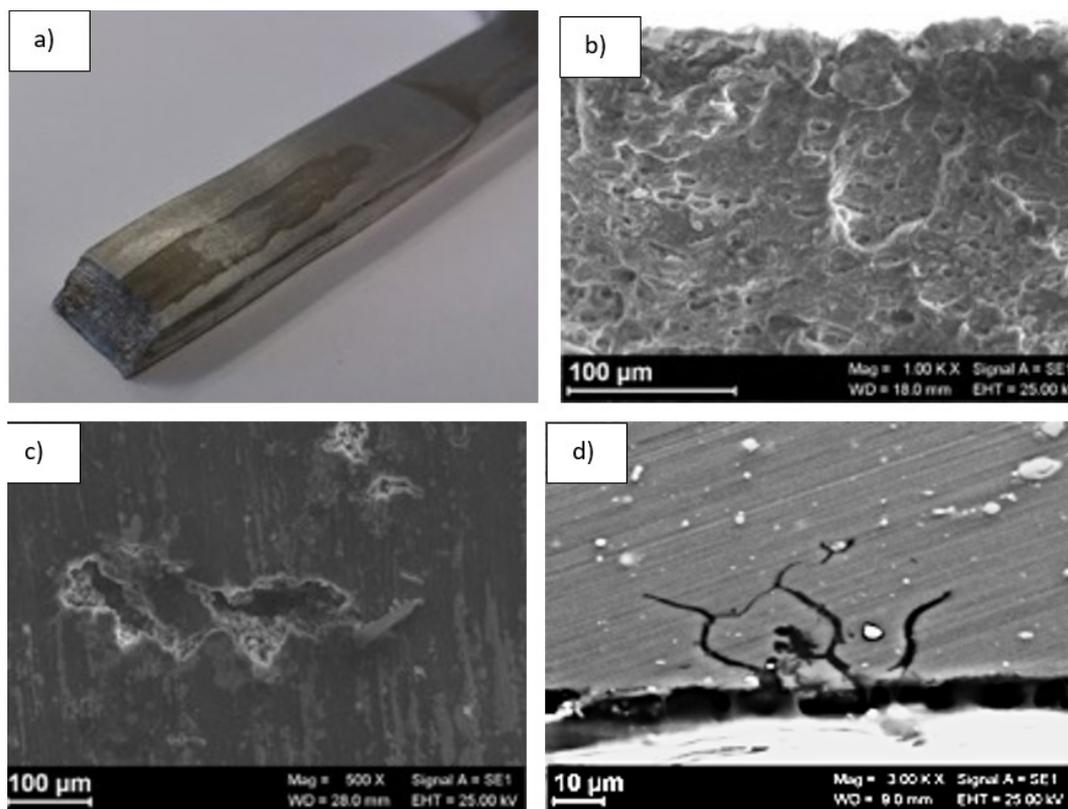


Fig.4 - Provino di lega AA 2024-T3 al termine della prova SSR in NaCl 0,6M a) immagine macro, b) superficie di frattura in corrispondenza dell'innesco, c) attacchi localizzati in corrispondenza del nugget; d) sezione metallografica dell'attacco intergranulare / SSR specimen after the test in NaCl 0,6 M: a) macro image; b) fracture surface in the correspondence of the fracture initiation; c) localized attacks in the nugget; d) metallographic section of the intergranular attack.

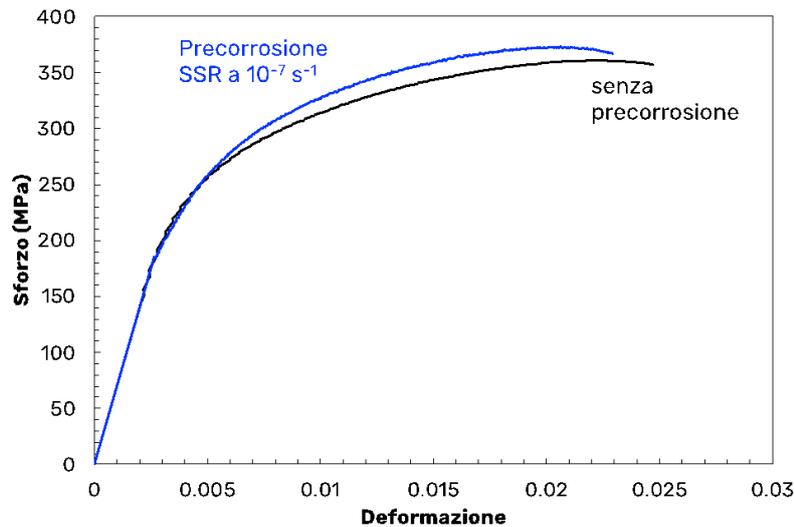


Fig.5 - curve sforzo deformazione della lega AA 2024T3 saldata tramite FSW in aria con il 70% di umidità con e senza precorrosione in NaCl 0,6M per 168 ore, velocità di deformazione 10^{-7} s^{-1} / stress vs. strain curves of the AA 2024-T3 FSW in air and 70% relatively humidity with and without pre-corrosion in NaCl 0.6M for 168 hours at 10^{-7} s^{-1} strain rate

In corrispondenza della zona strizionata (fig. 6e), che cade al confine tra il nugget e la TMAZ/HAZ, sono presenti delle cricche secondarie di limitata profondità. Gli attacchi più numerosi e profondi risultano sempre nella zona del nugget dove sono presenti sia attacchi intergranulari di forma allargata sia cricche intergranulari che penetrano fino ad una profondità massima di $250 \mu\text{m}$ (figura 6f).

EFFETTO DELLA MICROSTRUTTURA ALTERATA DALLA FSW

Questo comportamento della lega 2024-T3 è stato attribuito alle modifiche microstrutturali causate dalla saldatura. La lega 2024-T3 è infatti caratterizzata da una microstruttura costituita da grani di α -Al allungati nella direzione di laminazione e numerosi precipitati intermetallici (Fig. 7a). I precipitati micrometrici che si formano durante la solidificazione, possono essere frantumati dalle operazioni di lavorazione a caldo, ma non vengono ridisciolti nella matrice, neppure durante il trattamento di tempra di solubilizzazione. Questo trattamento porta invece alla formazione di una soluzione solida supersatura di Al-Cu che, in seguito all'invecchiamento, separa dei precipitati nanometrici di

Al_2CuMg , (fase S) principalmente in corrispondenza delle dislocazioni create dalla lavorazione meccanica. A seguito dell'azione termomeccanica della saldatura, questi precipitati sono disciolti nella matrice, per riprecipitare in dimensioni micrometriche sul bordo del grano ricristallizzato del nugget (Fig. 7 b e c). Viceversa, in corrispondenza delle zone termicamente alterate non si ha dissoluzione dei precipitati, ma solo la loro coalescenza a dare particelle di dimensioni maggiori. In questo modo si ha un notevole abbassamento delle proprietà meccaniche rispetto sia al metallo base (che mantiene i precipitati indurenti) sia al nugget, che usufruisce dell'effetto rinforzate dato dall'affinamento del grano.

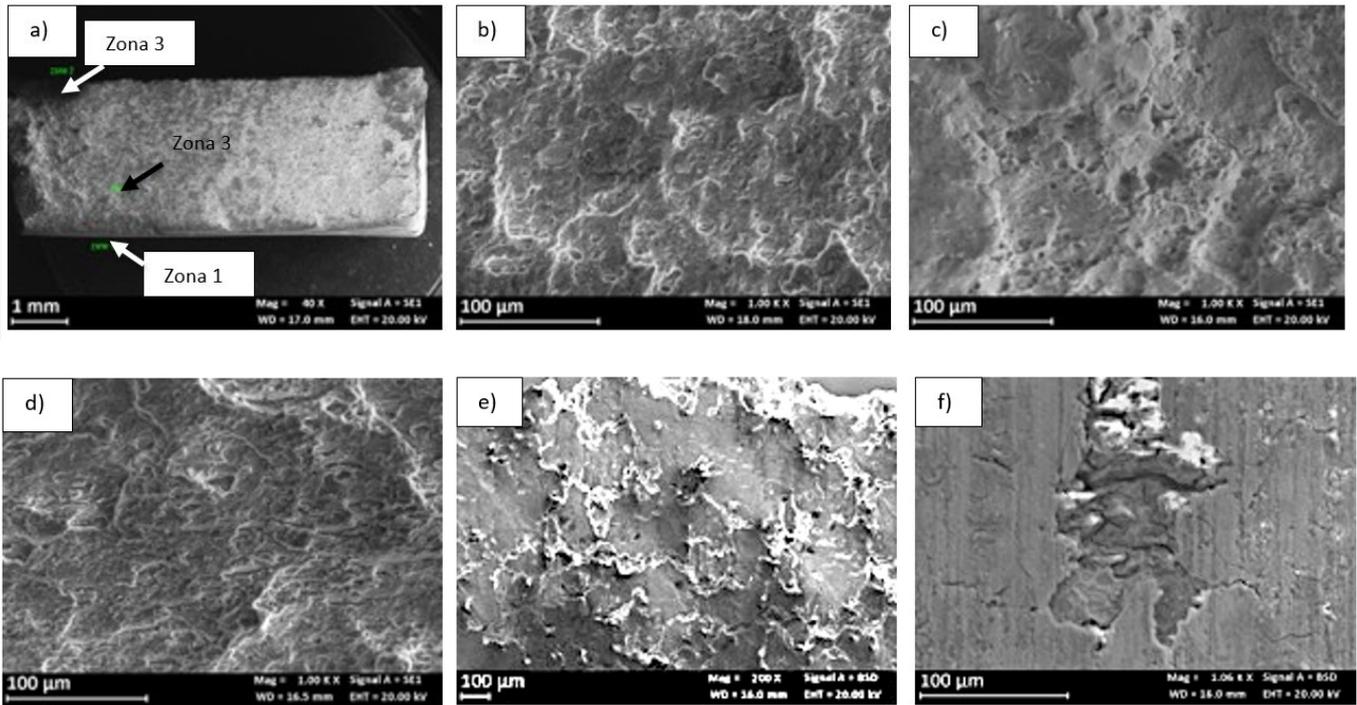


Fig.6 - esame frattografico di un provino di lega AA 2024-T3 sottoposto a prova di trazione in aria dopo una settimana di pre-esposizione in soluzione di NaCl 0,6M aerata a) immagine macro; b) particolare della zona 1, innesco corrosivo; c) particolare della zona 2, duttile più taglio; d) particolare della zona 3, avanzamento per SCC con strappi duttili e) cricche secondarie in corrispondenza della superficie di frattura, f) particolare di un attacco distante dalla superficie di frattura / Fractographic analysis of a specimen of the alloy AA 2024-T3 at the end of the SSR test in air after one week of pre-exposure in aerated NaCl 0,6M a) macro image; b) close-up of the zone 1, corroded trigger; c) close-up zone 2, ductile zone with shearing d) close-up of zone 3, SCC growth and ductile tears; e) secondary cracks in the correspondence on the fracture surface; f) localized attack not in correspondence of the fracture surface with triggered microcracks

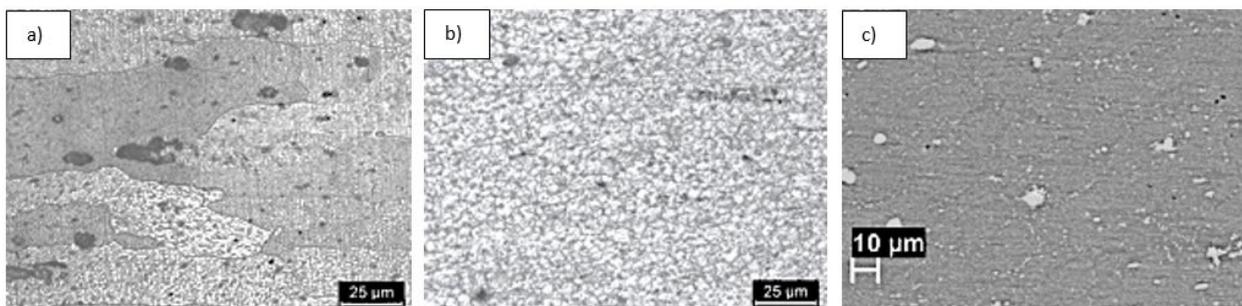
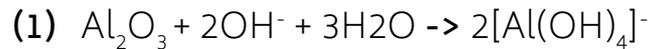
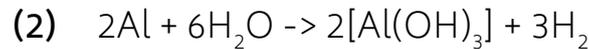


Fig.7 - microstruttura della lega AA 2024-T3 (attacco Keller) a) metallo base; b) nugget, c) particolare dei micro e macro precipitati (senza attacco metallografico) nella zona del nugget / Microstructure of the AA 2024-T3 alloy (Keller's attack): a) base material, b) nugget; c) close-up of micro and macro precipitates (without metallographic attack) in the nugget

Le particelle affioranti di fase S, ricche in rame, sono catodi più efficienti per la riduzione dell'ossigeno rispetto all'ossido di alluminio; la riduzione dell'O₂ produce un'alcalinizzazione locale che destabilizza il film di passività dell'alluminio, secondo la reazione:



i precipitati stimolano pertanto la corrosione della matrice di alluminio limitrofa, che avviene principalmente tramite la reazione:



Nel metallo base, l'attacco si innesca preferenzialmente in corrispondenza dei macroprecipitati di fase S, tuttavia non riesce ad avanzare in profondità, poiché si arresta quando la particella di fase S è scalzata dalla matrice o ne è isolata dalla precipitazione dei prodotti di corrosione [16]. Un meccanismo simile avviene anche nelle zone TMAZ/HAZ. Viceversa, nel nugget la corrosione provoca un attacco intergranulare a causa dall'effetto galvanico delle particelle microscopiche di Al₂CuMg precipitate al bordo di grano ricristallizzato. La corrosione intergranulare prende forma di sottili fessure alla superficie che si innescano velocemente, ma in assenza di sollecitazione, il loro avanzamento rallenta, raggiungendo una profondità di penetrazione molto limitata, mentre l'attacco si allarga e si autosigilla con i prodotti di corrosione [12].

L'applicazione della sollecitazione meccanica aumenta la velocità di dissoluzione dell'alluminio e ne modifica la morfologia di attacco [10] innescando i fenomeni di corrosione sotto sforzo [1] [17]. Il meccanismo di SCC è legato a due processi che agiscono simultaneamente: la dissoluzione attiva della matrice di alluminio in corrispondenza dei precipitati di fase S a bordo di grano e l'infragilimento da idrogeno [18] [19] [20] [21]. L'alluminio non ricoperto dal film passivo di allumina infatti ha un potenziale di equilibrio sufficientemente catodico da permettere l'evoluzione di idrogeno dall'acqua a qualsiasi pH secondo la reazione (2) [22]. L'idrogeno atomico può diffondere nel reticolo dell'alluminio, anche se la sua solubilità è molto bassa [23]. Il coefficiente di diffusione dell'idrogeno nel reticolo cubico a facce centrate dell'alluminio è molto basso ma le particelle di fase S (e in generale i precipitati ricchi in rame) agiscono da trappola

per l'idrogeno, per cui l'idrogeno non riesce a diffondere in profondità nella matrice di alluminio ma rimane confinato al bordo di grano e, in presenza della lenta deformazione, può dar luogo a cricche di infragilimento da idrogeno intergranulari [24] [25]. Tuttavia, in presenza di un ambiente fortemente aggressivo, come avviene nelle prove SSR in soluzione 0,6M di NaCl, tali attacchi tendono a ramificarsi, a scalzare i grani ed allargarsi senza trasformarsi in cricche, mentre in aria umida l'effetto dell'infragilimento da idrogeno diventa evidente. È stato dimostrato che l'orientamento del grano ha una grande influenza nella propagazione delle cricche di SCC sulla lega AA 2024 [26], la saldatura FSW elimina questo effetto nel nugget dove la ricristallizzazione porta alla formazione di grani equiassici. Tuttavia, la diversa microstruttura tra nugget, TMAZ/HAZ e metallo base modifica la modalità di deformazione del provino: studi in corso stanno dimostrando che la concentrazione della deformazione plastica in corrispondenza della TMAZ/HAZ insorge quando la sollecitazione applicata supera un valore critico, inferiore al carico di snervamento del metallo base; da questo punto, il nugget non solo non subisce più alcuna deformazione, ma tende a recuperare la deformazione elastica. Per questo motivo le cricche non sono più in grado di propagare. La caratterizzazione delle condizioni di sollecitazione reali di tutto il giunto saldato è in fase di studio, così come dei trattamenti termici per omogeneizzare la microstruttura del giunto e ridurre i fenomeni di corrosione sotto sforzo.

CONCLUSIONI

Il presente lavoro riassume i risultati ottenuti in precedenti sperimentazioni sull'effetto della saldatura friction stir welding sulla corrosione sotto sforzo della lega AA 2024 T3. Sono stati inoltre presentati dei risultati preliminari ottenuti tramite prove di trazione in aria dopo pre-esposizione in soluzione dei provini. Questi risultati preliminari confermano l'insorgenza di fenomeni di SCC sulla lega in aria umida. Ulteriori studi sono in atto per verificare questo effetto in funzione della deformazione reale del tratto utile del giunto saldato e dei trattamenti termici post-saldatura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Burleigh T, The Postulated Mechanisms for Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys A Review of the Literature 1980-1989. *Corrosion*, 1991; 47: 89-98.
- [2] Thomas W, Nicolas E, Needham J, Murch M, Templesmith P, Dawes C. Inventor. Patent 5460317.P.L, 1995.
- [3] Dawes C, Thomas W, Friction stir process welds aluminum alloys, *Welding J*, 1996; 75: 41-45.
- [4] Murr L, Li Y, Trillo E, McClure J, Fundamental issues and industrial applications of friction-stir welding, *Mater. Tech.* 2000; 15: 37-48.
- [5] Mishra R, Ma Z, Friction stir welding and processing, *Mat. Sci. Eng.: R: Reports*, 2005; 50: 1-78.
- [6] Jata K, Semiatin S, Continuous dynamic recrystallization during friction stir welding of high strength aluminum alloys, *Scripta Mater.*, 2000; 43: 743-749.
- [7] Genevois C, Deschamps A, Denquin A, Doisneau-Cottignies B, Quantitative investigation of precipitation and mechanical behaviour for AA2024 friction stir welds, *Acta Mater.*, 2005; 53: 2447-2458.
- [8] Sutton M, Yang B, Reynolds A, Taylor R, Microstructural studies of friction stir welds in 2024-T3 aluminum, *Mater. Sci. Eng. A*, 2002; 323: 160-166.
- [9] Bocchi S, D'Urso G, Giardini C, Maccarini G, Effects of cooling conditions on microstructure and mechanical properties of friction stir welded butt joints of different aluminum alloys, *App. Sci. (Switzerland)*, 2019; 9: 5059.
- [10] Bocchi S, Cabrini M, D'Urso G, Giardini C, Lorenzi S, Pastore T, Stress enhanced intergranular corrosion of friction stir welded AA2024-T3, *Eng. Failure Analysis*, 2020; 111: 104483.
- [11] Jariyaboon M, Davenport A, Ambat R, Connolly B, Williams S, Price D, The effect of welding parameters on the corrosion behaviour of friction stir welded AA2024-T351, *Corr. Sci.*, 2007; 49: 877-909.
- [12] Holroyd N, Evans J, Scamans G, Pre-exposure embrittlement of an Al-Cu-Mg alloy, AA2024-T351, *Corr. Rev.*, 2015; 33: 361-372.
- [13] Bocchi S, Cabrini M, D'Urso G, Giardini C, Lorenzi S, Pastore T, The influence of process parameters on mechanical properties and corrosion behavior of friction stir welded aluminum joints, *J. Manuf. Pro.*, 2018; 35: 1-15.
- [14] D'Urso G, Giardini C, Lorenzi S, Cabrini M, Pastore T, The Effects of Process Parameters on Mechanical Properties and Corrosion Behavior in Friction Stir Welding of Aluminum Alloys, *Proc. Eng.* 2017; 183: pp. 270-276.
- [15] Cabrini M, Bocchi S, D'Urso G, Giardini C, Lorenzi S, Testa C, Pastore T, Stress Corrosion Cracking of Friction Stir-Welded AA-2024 T3 Alloy, *Materials*, 2020; 13: 2610.
- [16] Zhang W, Frankel G, Localized Corrosion Growth Kinetics in AA2024 Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 2002; 149: B510-B511.
- [17] Liu X, Frankel G, Zoofan B, Rokhlin S, Effect of applied tensile stress on intergranular corrosion of AA2024-T3, *Corr. Sci.*, 2004; 46: 405-425.
- [18] Frankel G, Fajardo S, Lynch B, Introductory lecture on corrosion chemistry: a focus on anodic hydrogen evolution on Al and Mg, *Faraday Discuss.* 2015; 180: 11-33.
- [19] Kumar A, Huang W, Pacheco J, Reddy R, Desai S, Sun W, Haarseth C, Selecting representative laboratory tests conditions for mildly sour sulfide stress corrosion (SSC) testing, in *CORROSION/2014*, Houston (TX), 2014.
- [20] Petroyiannis P, Kamoutis E, Kermanidis A, Pantelakis S, Bontozoglou V, Haidemenopoulos G, Evidence on the corrosion-induced hydrogen embrittlement of the 2024 aluminium alloy, *Fatigue and Fract. Eng. Mater. Struc.*, 2005; 28: 565-574.
- [21] Cabrini M, Lorenzi S, Marcassoli P, Pastore T, Effect of hydrogen diffusion on environmental assisted cracking of pipeline steels under cathodic protection, *Metallurgia Italiana*, 2008; 100: 15-22.
- [22] Vasco M, Tserpes K, Pantelakis S, Numerical Simulation of Tensile Behavior of Corroded Aluminum Alloy 2024 T3 Considering the Hydrogen Embrittlement, *Metals (Basel)*, 2018; 8: 56.
- [23] Zhang W, Frankel G, Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024, *Electrochim. Acta*, 2003; 48: 1193-1210. [11] Nasab MH, Giussani A, Gastaldi D, Tirelli V, Vedani M. Effect of surface and subsurface defects on fatigue behavior of AlSi10Mg alloy processed by laser powder bed fusion (L-PBF). *Metals* 2019;9:1063.

Stress corrosion cracking of a friction stir welded precipitation hardening aluminum alloy

The paper deals on the stress corrosion behavior of an AA 2024-T4 aluminum alloy friction stir welded. The results of previous works were summarized in which the effect of microstructural modification on the corrosion behavior of the alloy is evident. In the nugget, the re-crystallization of the alloy forms fine equiaxial grains, at the same time, the hardening precipitates are solubilized and reprecipitate in micrometric size at the grain border. In this zone stress enhanced intergranular corrosion was observed. Stress corrosion cracking was not detected in NaCl 0,6M solution both in constant load and slow strain rate tests, owing to the high generalized corrosion. In order to evidence stress corrosion effect, according to literature data, slow strain rate tests were carried out in air on specimens pre-corroded in the NaCl solution. These preliminary tests seem to permit to evidence some stress corrosion cracks in the nugget, but the preferential deformation of the heat affected zone, with the consequence of unloading of the most susceptible nugget zone masks the SCC effects.

KEYWORDS: STRESS CORROSION CRACKING, FRICTION STIR WELDING, AA 2024-T3