

Studio della resistenza a corrosione localizzata della lega di alluminio AA5083 sottoposta a deformazione plastica severa

A. Viceré, M. Cabibbo, P. Forcellese, G. Giuliani, T. Bellezze

In questo lavoro è stato studiato il comportamento a corrosione localizzata della lega di alluminio AA5083, sottoposta a deformazione plastica severa (SPD) attraverso la tecnica dell'Equal Channel Angular Pressing (ECAP), utile a ottenere una microstruttura ultrafine. Questo tipo di processo migliora le proprietà meccaniche della lega e modifica la sua microstruttura. In particolare, è stata analizzata la resistenza a corrosione localizzata della lega AA5083 sottoposta a trattamenti termici e trattamento criogenico e infine al processo ECAP. La caratterizzazione elettrochimica di questa lega è stata effettuata in una soluzione acquosa di NaCl 0,1 M e pH 6,5, a temperatura ambiente, attraverso polarizzazioni potenziodinamiche cicliche e polarizzazioni potenziostatiche per valutare gli eventi di pitting metastabile. Tutti i test sono stati eseguiti in condizioni deaerate. I risultati ottenuti mostrano che l'ECAP tende ad aumentare la suscettibilità alla corrosione localizzata della lega AA5083.

PAROLE CHIAVE: LEGHE DI ALLUMINIO, ECAP, CORROSIONE LOCALIZZATA, PITTING METASTABILE, POLARIZZAZIONI ANODICHE CICLICHE, POLARIZZAZIONI POTENZIOSTATICHE

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 e migliorare le loro prestazioni meccaniche. 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].

Per studiare la corrosione localizzata, alcuni autori hanno riportato che il potenziale di pitting risulta poco sensibile ai cambiamenti microstrutturali che avvengono durante i trattamenti termici delle leghe di alluminio [2,3] e per studiare il loro effetto risulterebbe più opportuno lo studio del pitting metastabile. Questo fenomeno può essere studiato e quantificato tramite polarizzazioni potenziostatiche del materiale metallico immerso in una soluzione contenente ioni cloruro, determinando così l'osservazione di transienti di corrente in corrispondenza della formazione di pit metastabili [2-7]. Attraverso questa prova è possibile poi calcolare il Metastable Pitting Rate (MPR) definito come il numero di pit metastabili che avvengono in un cm² di materiale metallico, ogni minuto. I valori di

A. Viceré, M. Cabibbo, P. Forcellese,
G. Giuliani, T. Bellezze

Università Politecnica delle Marche, Ancona

MPR quindi permettono di discriminare la suscettibilità al pitting di differenti leghe. Inoltre, l'MPR tende ad aumentare con una maggiore eterogeneità microstrutturale della lega e può esser visto come un indice diretto dei pit stabili che poi si possono osservare [2].

In questo lavoro è stata studiata la resistenza a corrosione localizzata della lega AA5083 sottoposta a trattamenti termici e criogenici e anche a ECAP, al fine di valutarne la loro influenza tramite lo studio del pitting metastabile come descritto sopra.

PARTE SPERIMENTALE

La lega di alluminio studiata in questa sperimentazione è stata la lega commerciale AA5083-H111, sotto forma di barre cilindriche di diametro pari a 10 mm, la cui composizione chimica in % in peso è: 0,15Si, 0,73Mn, 4,71Mg, 1,0_{max} (Fe+Cu+Cr+Zn+Ti). Le barre sono state sottoposte al processo ECAP (E), al trattamento termico di solubilizzazione (S) e anche a trattamento criogenico (C) per valutare gli effetti combinati di questi processi sul comportamento a corrosione localizzata della lega di alluminio.

L'ECAP è stato effettuato con le barre di alluminio (100 mm di lunghezza e 10 mm di diametro) tramite un punzone, che forzava il passaggio del materiale 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 sottoposti a ECAP a temperatura ambiente con un solo passaggio. 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 pertanto: (i) barre estruse tal quali (TQ), così come fornite dal produttore; (ii) barre sottoposte al solo trattamento di solubilizzazione (S); (iii) barre processate attraverso l'ECAP dopo la solubilizzazione (SE); (iv) barre sottoposte in sequenza alla solubilizzazione, al trattamento criogenico e infine a ECAP (SCE).

Da tali barre sono stati successivamente ottenuti dei campioni cilindrici di altezza e diametro pari a circa 10 mm, che sono stati inglobati in una resina epossidica, lucidati con pasta diamantata fino a 1 µm, puliti con etanolo, sciac-

quati con acqua demineralizzata e asciugati con aria calda. La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata sulla sezione trasversale delle barre di alluminio così ottenute, dopo aver realizzato un opportuno contatto elettrico, utilizzando una cella elettrochimica a tre elettrodi, la quale era costituita dall'elettrodo di lavoro appena descritto, dall'elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE, +0,241 V vs SHE) e da un contro elettrodo di platino. Questi elettrodi sono stati tutti connessi a un potenziostato Gamry Reference 600. La soluzione di prova era costituita da una soluzione deareata di NaCl 0,1 M avente pH=6,5. L'assenza di ossigeno 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.

Il comportamento a corrosione dei campioni è stato studiato attraverso polarizzazioni anodiche cicliche, ottenute con velocità di scansione 0,166 mV/s, dal potenziale di corrosione E_{corr} -15 mV fino al raggiungimento di una soglia limite di densità di corrente pari a 0,01 mA/cm², dopodiché la scansione di potenziale veniva invertita. I campioni esaminati avevano una superficie esposta alla soluzione pari a 0,50-0,70 cm².

La caratterizzazione elettrochimica dei campioni di lega, in termini di quantificazione del fenomeno di pitting metastabile, è stata effettuata tramite polarizzazioni potenziostatiche a un potenziale costante di 25 mV al di sotto della media del potenziale di pitting (E_{pit}), determinato tramite le prove di polarizzazione anodica ciclica, mentre la relativa densità di corrente veniva monitorata per un tempo di 30 minuti, con un tempo di acquisizione di 0,25 secondi. I picchi di densità di corrente, rappresentativi della formazione di pit metastabili, sono stati poi identificati e quantificati. L'area esposta dei campioni sottoposti a questi test deve essere in generale più piccola possibile, per ridurre il numero di eventi di pitting metastabile, pertanto è stata ridotta ricoprendo il campione con un opportuno nastro adesivo che lasciava esposta alla stessa soluzione descritta sopra un'area pari a 4 mm², dopo aver ottenuto un foro nel nastro tramite una fustella.

Gli eventi di pitting metastabile sono stati contati attraverso una procedura di calcolo numerico, che discrimina solo i picchi più evidenti rispetto alla linea di base della densità di corrente, secondo dei criteri trovati in lettera-

tura [5], da cui è emerso che un evento per essere contato deve durare almeno 1,5 secondi e subire un aumento della densità di corrente di almeno $0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dalla base del picco. Con i dati ottenuti dalla procedura di conteggio dei picchi è stato poi calcolato il valore di MPR, dividendo il numero totale dei picchi per ogni campione per il tempo della prova e per l'area del campione. Infine, è stato calcolato il valore medio di MPR e le relative deviazioni standard.

Tutte le prove sono state condotte a temperatura ambiente, dopo aver lasciato stabilizzare E_{corr} per almeno 30 minuti dall'immersione di ciascun campione nella soluzione. Tutti i test eseguiti sono stati ripetuti almeno tre volte per le prove potenziodinamiche cicliche e almeno cinque volte per le prove potenziostatiche.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La Fig. 1 mostra le curve potenziodinamiche di polarizzazione anodica ciclica rappresentative dei campioni in esame. Dal grafico è possibile osservare un comportamento puramente passivo nel tratto di andata in corrispondenza del quale sono stati determinati i potenziali E_{corr} ed E_{pit} ; invece, in corrispondenza del tratto di ritorno, è stato pos-

sibile determinare il potenziale di protezione E_{prot} . Questi potenziali caratteristici della curva di polarizzazione anodica ciclica sono stati determinati secondo una procedura messa a punto precedentemente [8]. In particolare, E_{pit} è stato determinato come il potenziale per il quale la densità di corrente anodica aumenta rapidamente al di sopra della densità di corrente del tratto passivo. Nella determinazione di E_{prot} , qualora il tratto della curva di ritorno mostrasse una significativa variazione di pendenza, prima di incontrare il tratto di passivazione individuato all'andata, il valore di questo potenziale è stato preso in corrispondenza del cambio della pendenza della curva verso valori più elevati, corrispondenti alla ripassivazione dei campioni in esame, come mostra la Fig. 1. Dopo averli esaminati con almeno tre prove per ciascuno di essi, sono stati ottenuti i valori medi dei potenziali caratteristici e le relative deviazioni standard, come mostra la Tab. 1.

I valori riportati in tabella risultano molto simili tra i diversi campioni studiati e apparentemente l'ECAP e gli altri trattamenti effettuati sembrano non aver influito sul comportamento a corrosione localizzata della lega AA5083.

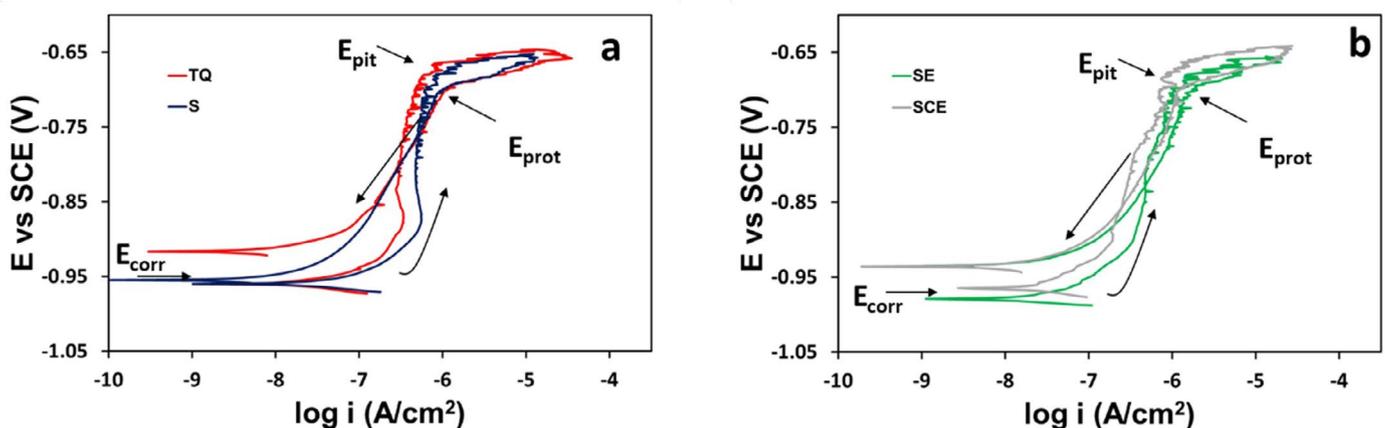


Fig.1 - Esempio di curve potenziodinamiche di polarizzazione anodica ciclica relativa ai campioni TQ e S (a) e ai campioni SE e SCE (b). Nel grafico sono mostrati i potenziali caratteristici E_{corr} , E_{pit} ed E_{prot} ; le frecce indicano il tratto di andata e di ritorno della curva / Example of anodic cyclic potentiodynamic polarization curves corresponding to the samples TQ and S (a) and samples SE and SCE (b). In the plot, the characteristic potentials E_{corr} , E_{pit} and E_{prot} are shown; the arrows indicate the forward and backward curve sections.

Tab.1 - Valori medi dei potenziali caratteristici dei campioni con le rispettive deviazioni standard, ottenuti dalle prove di polarizzazione anodica / Average values of the characteristic potentials of the samples with the corresponding standard deviations, obtained by anodic polarizations.

Campione	E_{corr} (V)	E_{pit} (V)	E_{prot} (V)
TQ	-0,960±0,001	-0,659±0,003	-0,696±0,001
S	-0,957±0,005	-0,662±0,011	-0,700±0,002
SE	-0,955±0,027	-0,671±0,009	-0,691±0,006
SCE	-0,964±0,003	-0,668±0,003	-0,698±0,004

In lavori precedenti [9–11], in cui sono state studiate sia la lega di alluminio AA6012 che la AA5083, è stato osservato che per la prima l'ECAP diminuisce la resistenza a corrosione della lega sia in ambiente acido a pH 2 che neutro a pH 6,5, mentre per la seconda l'ECAP in ambiente acido non influenza il suo comportamento a corrosione.

Alla luce dei risultati fin qui ottenuti per la lega AA5083 e riportati in Tab. 1, per esaminare le possibili differenze di resistenza a corrosione localizzata tra i vari campioni preparati, è stato effettuato lo studio del pitting metastabile e la valutazione del MPR, che secondo diversi autori [2-7] risultano più adeguati a questo scopo nel caso delle leghe di alluminio rispetto al solo potenziale di pitting, il quale invece risulta poco sensibile ai cambiamenti microstrutturali che avvengono per esempio durante i trattamenti termici di tali leghe. La Fig. 2 mostra, a titolo di esempio, le sole curve potenziostatiche ottenute con i campioni S e SE, con cui è stato possibile individuare gli eventi di

pitting metastabile in corrispondenza dei picchi di densità di corrente (indicati con i punti blu), ottenendone un numero medio-alto e con più frequenza per il campione SE rispetto al campione S. Dopo aver determinato il numero di picchi per ogni campione è stato calcolato il valore di MPR.

La Fig. 3 riporta i valori medi di MPR e le relative deviazioni standard. Osservando in dettaglio i risultati della Fig. 3, i campioni non sottoposti a ECAP (TQ, S) hanno un valore di MPR più basso (17 eventi $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$) rispetto ai campioni sottoposti a ECAP (SE, SCE, rispettivamente 27 e 36 eventi $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$). Questo risultato indica quindi una maggiore suscettibilità al pitting metastabile dei campioni soggetti a ECAP rispetto a quelli non sottoposti a questo processo di deformazione plastica severa. Quindi l'ECAP in queste condizioni peggiora il comportamento a corrosione localizzata in ambiente neutro della lega AA5083.

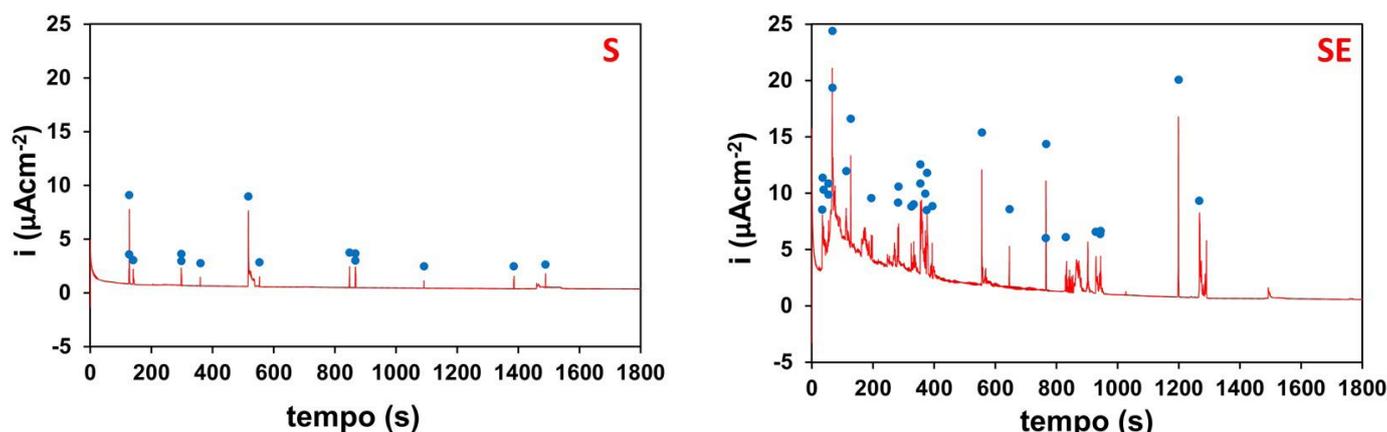


Fig.2 - Curve potenziostatiche dei campioni S e SE della lega di alluminio AA5083 ottenute nella soluzione di prova. I punti blu indicano i picchi di densità di corrente conteggiati nel calcolo numerico. / Potentiostatic curves of the samples S and SE of the AA5083 aluminium alloy obtained in the testing solution. The blue points indicate current density peaks counted by the numeric routine.

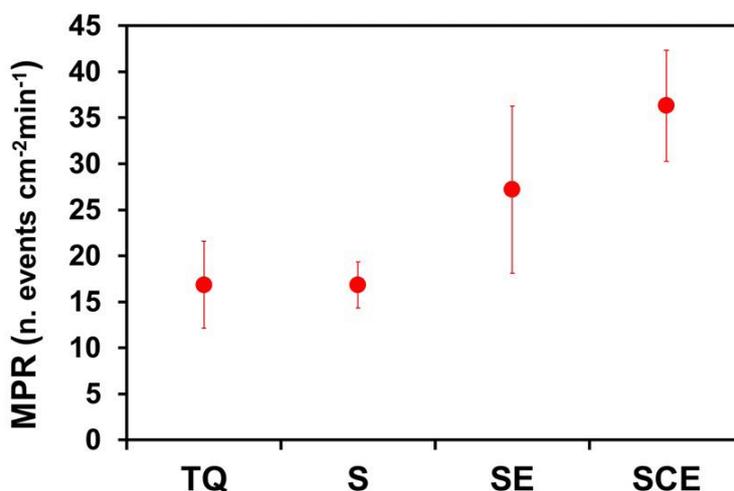


Fig.3 - Valori medi di MPR dei campioni della lega di alluminio AA5083 e relative deviazioni standard / MPR average values of the AA5083 aluminium alloy samples and relative standard deviations.

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stato studiato il comportamento a corrosione localizzata 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 polarizzazione anodica ciclica e polarizzazioni potenziostatiche per valutare i pit metastabili in una soluzione deaerata di NaCl 0,1 M a pH 6,5.

Dai risultati sperimentali è emerso che l'ECAP favorisce la suscettibilità a corrosione localizzata della lega, poiché aumenta il numero di eventi di pit metastabili, mentre gli altri trattamenti non hanno influenzato significativamente il suo comportamento a corrosione.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la METALLUMINIO SRL di Santo Stefano di Magra (SP) per la fornitura dei tondi di lega AA5083.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Vedani M., Angella G., Bassani P., Tuissi, A., Metall. Ital. 2006; 98: 17-26.
- [2] Gupta R.K., Sukiman N.L., Cavanaugh M.K., Hinton B.R.W., Hutchinson C.R., Birbilis N., Electrochim. Acta 2012; 66: 245-254.
- [3] Gupta R.K., Deschamps A., Cavanaugh M.K., Lynch S.P., Birbilis N., J. Electrochem. Soc. 2012; 159: C492-C502.
- [4] Trueman A.R., Corros. Sci. 2005; 47: 2240-2256.
- [5] Cavanaugh M.K., PhD thesis, The Ohio State University 2009.
- [6] Cavanaugh M.K., Birbilis N., Buchheit R.G., Electrochim. Acta 2012; 59: 336-345.
- [7] Pride S.T., Scully J.R., Hudson J.L., J. Electrochem. Soc. 1994; 141: 3028-3040.
- [8] Bellezze T., Giuliani G., Roventi G., Corros. Sci. 2018; 130: 113-125.
- [9] Viceré A., Cabibbo M., Roventi G., Bellezze T., La Metall. Ital. 2019; 111: 26-31.
- [10] Viceré A., Cabibbo M., Paoletti C., Roventi G., Bellezze T., La Metall. Ital. 2018; 110: 25-33.
- [11] Viceré A., Roventi G., Paoletti C., Cabibbo M., Bellezze T., Metals 2019; 9(4): Article N. 408.

Study of the localized corrosion resistance of AA5083 aluminium alloy subjected to severe plastic deformation

In this work the localized corrosion behaviour of AA5083 aluminium alloy, subjected to severe plastic deformation (SPD) through the Equal Channel Angular Pressing technique (ECAP), useful to obtain an ultrafine microstructure, was studied. This process improves mechanical properties and modifies the microstructure of the alloy. With more details, the localized corrosion resistance of the AA5083 alloy subjected to thermal and cryogenic treatments and finally to ECAP was evaluated. Electrochemical characterization of this alloy was performed in aqueous solution 0.1 M of NaCl and pH 6.5, at room temperature, by means of cyclic potentiodynamic polarizations and potentiostatic polarizations for evaluating metastable pitting events. All tests were performed in deaerated conditions. The experimental results show that ECAP tends to increase AA5083 alloy localized corrosion susceptibility.

KEYWORDS: ALUMINIUM ALLOYS, ECAP, LOCALIZED CORROSION, METASTABLE PITTING, CYCLIC ANODIC POLARIZATIONS, POTENTIOSTATIC POLARIZATIONS.