

EFFETTO DELLA SOLLECITAZIONE MECCANICA A FLESSIONE SUL COMPORTAMENTO A CORROSIONE DI LEGHE DI AI STRUTTURALI

EFFECT OF MECHANICAL STRESS APPLIED BY BENDING ON THE CORROSION BEHAVIOR OF STRUCTURAL AI ALLOYS

M. Ferri, M. Trueba, S.P. Trasatti - Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica, Milano, Italia

M. Cabrini - Università degli Studi di Bergamo, Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate, Dalmine (Bergamo), Italia

A. Lo Conte - Politecnico di Milano, Dipartimento di Meccanica, Italia

RIASSUNTO: Il lavoro descrive l'effetto della sollecitazione meccanica a flessione sul comportamento elettrochimico di leghe di alluminio strutturali AA 2024-T3 (Al-Cu-Mg) e AA 7075-T6 (Al-Zn-Mg-Cu). Sono state realizzate prove di polarizzazione potenziodinamica anodica a singolo ciclo in NaCl 0.6M (pH 6.5) su provini di flessione a quattro punti (4PBB). I risultati indicano una minore propensione alla corrosione localizzata in condizioni di sollecitazione per compressione. L'effetto della deformazione per trazione sulla risposta elettrochimica risulta più complesso e dipende dalla natura della lega.

PAROLE CHIAVE: leghe di alluminio, ripassivazione, sollecitazione meccanica a flessione costante

ABSTRACT: The present work reports on the effect of constant bending load on the electrochemical behavior of structural aluminum alloys AA 2024-T3 (Al-Cu-Mg) and AA 7075-T6 (Al-Zn-Mg-Cu). The single cycle anodic polarization curves in 0.6 M NaCl (pH 6.5) were carried out using four-point bent beam specimens (4PBB). Lower propensity to localized corrosion has been indicated for compressive stresses. The effect of tensile stresses on the electrochemical response is more complex and depends on the alloy nature.

KEYWORDS: Al alloys, repassivation, constant bending load

INTRODUZIONE

Le leghe di alluminio strutturali trovano ampio impiego in diversi rami dell'ingegneria, in particolare nei campi in cui sono richiesti alti rapporti resistenza/peso, quali progettazione aeronautica ed aerospaziale ^[1]. Tuttavia l'elevata suscettibilità alla corrosione sotto sforzo (SCC) comporta una limitazione dei campi di applicazione nonché maggiori costi di manutenzione. Le condizioni elettrochimiche e di sollecitazione meccanica giocano un ruolo fondamentale nella SCC, e lo studio dell'interazione mecano-(elettro)chimica è cruciale per una migliore comprensione dei meccanismi coinvolti. L'alluminio e le sue leghe sono protetti dalla corrosione da un film passivo di ossido di alluminio, tale film deve essere localmente distrutto poiché la SCC possa aver luogo; la successiva propagazione delle cricche di SCC può avvenire sia attraverso la dissoluzione anodica dell'apice della cricca sia per infragilimento da idrogeno oppure con meccanismo misto come descritto da Burleigh ^[2]. Durante le fasi di innesco della corrosione localizzata si ha in ogni caso competizione tra la rottura del film di passività e la possibilità di ripassivazione. La propensione alla ripassivazione è strettamente dipendente da fattori ambientali, elettrochimici e metallurgici. ^[3,4] Questo fenomeno è valutabile tramite prove di polarizzazione anodica a singolo ciclo, mediante le quali la ripassivazione è elettrochimicamente indotta durante la scansione di ritorno del potenziale (Fig. 1). La presenza di un flesso nella curva di ritorno $E - \log I$, è infatti associabile al passaggio dalla ripassivazione di tutta la parete del pit a quella dei microattacchi formati all'interno del pit stesso, dove la difficoltà di diffusione dei prodotti di corrosione verso l'esterno rende l'ambiente maggiormente severo. Con l'intento di contribuire alla comprensione dell'effetto della sollecitazione meccanica sulla ripassivazione, il presente lavoro riporta i principali risultati di una sperimentazione condotta su leghe AA 2024-T3 e AA 7075-T6 sottoposte a deformazione massima di flessione costante ed analizzate sull'estradosso nelle condizioni di trazione ^[5] e di compressione.

PARTE SPERIMENTALE

Le prove sono state condotte su provini di flessione in quattro punti (4PBB) realizzati in lega AA 2024-T3 e AA 7075-T6. Le superfici di prova sono state lucidate con carte abrasive fino a granulometria 3 μm . La sollecitazione è stata imposta variando la freccia di flessione e con essa la deformazione imposta sulle fibre

maggiormente tese o compresse. I provini sono stati sottoposti a differenti livelli di deformazione superficiale, fino a sforzi di compressione o trazione pari al carico di snervamento nominale della lega R_{p02} (rispettivamente 354 e 510 MPa). Maggiori dettagli sono riportati in un precedente lavoro. [5] La superficie sollecitata (area pari a 1 cm^2) è stata fissata tramite nastro biadesivo alla base della cella elettrochimica. Come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento sono stati utilizzati rispettivamente una spirale di Pt ed una sonda capillare di Luggin contenente l'elettrodo a calomelano saturo (SCE). Le prove di polarizzazione anodica a singolo ciclo sono state condotte a temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) in soluzioni naturalmente aerate di NaCl 0.6 M (pH 6.5 ± 0.2) dopo 600 s di equilibratura in condizioni di circuito aperto. Il potenziale è stato scansionato in senso anodico con velocità pari a 0.1667 mVs^{-1} (10 mVmin^{-1}) fino al raggiungimento di una densità di corrente limite (i_{rev}) impostata a 2.5 mA/cm^2 . Raggiunto questo valore di i_{rev} , la direzione della scansione di potenziale è stata invertita fino alla registrazione di correnti catodiche. Per ogni condizione di prova sono state realizzate un minimo di due repliche. La morfologia di corrosione è stata analizzata come riportato altrove. [5]

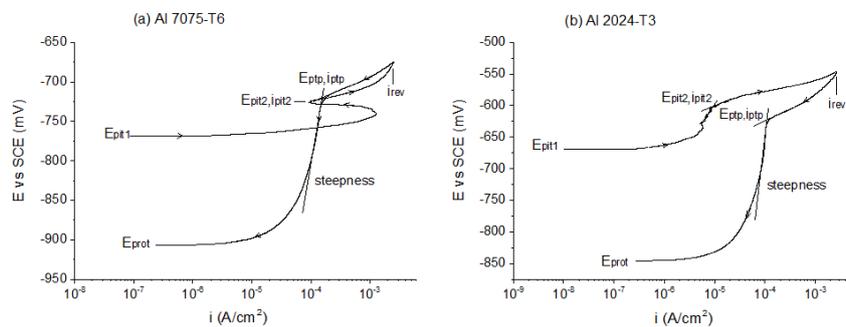


Fig. 1 – Tipica curva di polarizzazione anodica ciclica per (a) AA 7075-T6 e (b) AA 2024-T3 in soluzione 0.6 M NaCl (pH 6.5). [3,5] $E_{pit1,2}$ – potenziali di breakdown; E_{ptp} and i_{ptp} – potenziale di transizione e densità di corrente associata al flesso del ramo di ritorno della scansione; E_{prot} – potenziale di protezione; i_{rev} – densità di corrente limite imposta nella scansione di andata; steepness – pendenza di $E - \log I$ post-flesso. – Typical single cycle anodic polarization curves of (a) AA 7075-T6 and (b) AA 2024-T3 in 0.6 M NaCl (pH 6.5). [3,5] $E_{pit1,2}$ – breakdown potentials; E_{ptp} and i_{ptp} – pit transition potential and the associated current density at the inflection in the reverse scan; E_{prot} – protection potential; i_{rev} – current density limit of the forward scan; steepness – slope of $E - \log I$ below the inflection.

RISULTATI E DISCUSSIONI

Le curve di polarizzazione ciclica in Fig.1 mostrano l'assenza di una regione di passività all'inizio del tratto anodico poiché, a causa dell'elevata suscettibilità in soluzioni aerate di Cl^- delle leghe alluminio-rame e alluminio-zinco, il pitting si innesca già durante i primi 600s di condizionamento a circuito aperto e, pertanto, il potenziale E_{pit1} coincide con il potenziale di corrosione E_{corr} . A potenziali più anodici, si registra un secondo breakdown (E_{pit2}). Il potenziale E_{pit1} è legato ai precipitati intermetallici; inizialmente si osserva la dissoluzione preferenziale del magnesio e dell'alluminio nella fase S (Al_2CuMg), che successivamente si arricchisce in rame e assume comportamento catodico rispetto alla matrice di alluminio, allo stesso modo dei precipitati di AlFeCuMn [6]. I precipitati intermetallici ricchi in rame e ferro, sono più nobili rispetto alla matrice di alluminio e hanno minore sovratensione per l'ossigeno. La riduzione dell'ossigeno avviene in modo preferenziale sulle inclusioni catodiche, aumentando localmente il pH. L'alcalinizzazione provoca la dissoluzione dell'ossido di alluminio anfotero, permettendo la dissoluzione attiva della matrice di alluminio limitrofa. E_{pit2} è stato invece attribuito alla corrosione intergranulare (IGC) [7,8]. I potenziali E_{pit1} della lega AA 2024-T3 sollecitata a trazione (Fig. 2a) diminuiscono al crescere della deformazione imposta sulla superficie più tesa, fino ad un valore di $\epsilon \approx 0.0043 \text{ mm/mm}$, corrispondente a circa l'85% del carico di snervamento nominale della lega. L'ulteriore aumento di ϵ comporta una risalita di E_{pit1} fino ad un valore simile a quello in assenza di carico (Fig. 2a). Per i provini sollecitati a compressione (Fig. 2a), i valori di E_{pit1} non variano significativamente al crescere di ϵ . In condizioni di compressione non è stato osservato il secondo breakdown a E_{pit2} . Questi risultati sono in accordo con quanto riportato da Liu et al. [9] La sollecitazione di trazione tensiona il film di ossido facilitandone la rottura, mentre la compressione agisce in senso opposto [10]. Secondo Liu et al [10], l'effetto della sollecitazione è fortemente influenzato dall'orientamento dei grani rispetto alla direzione di trazione. Se la sollecitazione di trazione è orientata perpendicolarmente alla dimensione principale dei grani deformati dalla laminazione, la deformazione risultante tende a separare i bordi di grano, portando ad una notevole accelerazione della corrosione intergranulare; un effetto minore è osservabile applicando lo sforzo di trazione in direzione perpendicolare all'orientamento dei grani, a causa della contrazione laterale dei grani deformati lungo il proprio asse principale. Nel caso in esame i provini sono ricavati con i grani orientati in direzione parallela alla flessione pertanto parallelamente rispetto alla direzione di deformazione elastica. Per questo motivo lo sforzo applicato

non influenza il potenziale E_{pit2} . Aumentando lo sforzo applicato oltre l'85% di R_{p02} l'effetto della sollecitazione su E_{pit1} diminuisce. In queste condizioni è pensabile che la superficie esterna del provino subisca una parziale deformazione plastica già all'atto del caricamento, con conseguente riformazione di un film non tensionato. Di contro aumenteranno anche le componenti di taglio della flessione; la deformazione di taglio è orientata favorevolmente rispetto alla separazione dei grani pertanto e favorisce l'insorgenza dell'attacco intergranulare. L'analisi delle sezioni al SEM ha confermato la tendenza alla propagazione dell'attacco lungo i bordi grano a $R_{p02} \geq 85\%$ (Fig. 2b). Per la lega AA 7075-T6 non è stato osservato alcun effetto della sollecitazione applicata, sia di trazione sia di compressione sui potenziali di E_{pit1} e E_{pit2} . Per questa lega infatti l'effetto dei precipitati anodici ricchi in zinco e magnesio, porta ad una rapida attivazione della superficie a potenziali molto meno nobili rispetto alla lega AA 2024-T3. Si osserva inoltre, anche per questa lega, una morfologia di corrosione intergranulare.

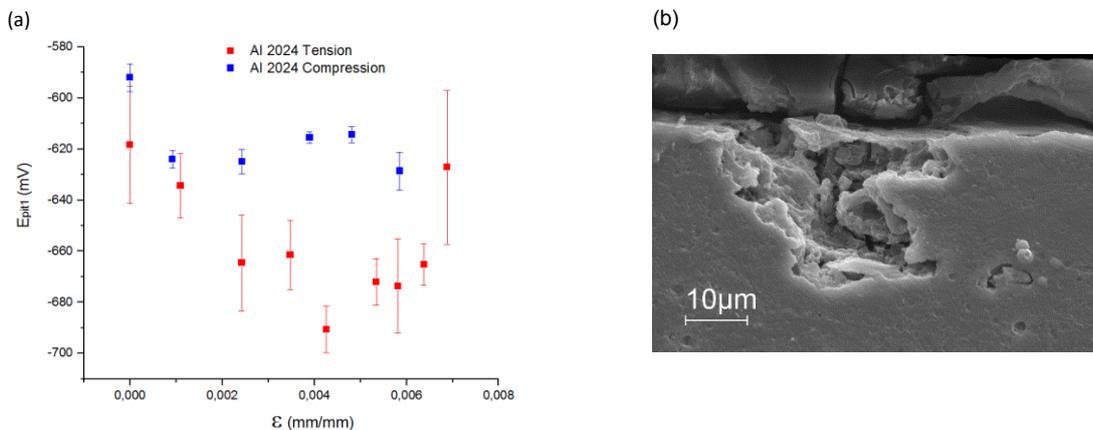


Fig. 2 - (a) Variazione di E_{pit1} in funzione di ϵ per AA 2024-T3 sollecitata a trazione e compressione; (b) Immagine SEM in sezione di AA 2024-T3 dopo prova di polarizzazione, campione sollecitato per trazione (100 % R_{p02}). – (a) Plots of E_{pit} as a function of ϵ (side in tension and side in compression) for AA 2024-T3; (b) Section SEM image of AA 2024-T3 after the anodic polarization test of a sample deformed by bending (side in tension) to 100 % R_{p02} .

L'effetto della sollecitazione applicata sulla ripassivazione delle due leghe è stato valutato tramite i parametri ottenuti durante la scansione inversa del potenziale. Entrambe le leghe hanno sempre mostrato un marcato flesso nella curva di ritorno. Il potenziale al quale inizia il flesso (E_{ptp}) e il potenziale di completa ripassivazione, (E_{prot}), sono risultati praticamente costanti tra i provini non sollecitati e quelli sollecitati a trazione o compressione. Viceversa, l'applicazione della sollecitazione meccanica influenza la corrente al flesso (i_{ptp}), e la pendenza (steepness) della curva $E - \log i$ al di sotto del flesso. In generale i_{ptp} è proporzionale alla quantità di superficie corrosa, mentre la pendenza quantifica la difficoltà al raggiungimento della completa ripassivazione di tutte le superfici. Il valore della steepness risulta particolarmente elevato in presenza di attacchi penetranti di piccolo diametro, come ad esempio nel caso di corrosione intergranulare, parzialmente occlusi dalla precipitazione dei prodotti di corrosione. Per poter confrontare la risposta alla ripassivazione in funzione della deformazione applicata e del tipo di sollecitazione, i valori di i_{ptp} e steepness a diversi livelli di sollecitazione, designati come $i_{ptp}(\epsilon)$ e $stpn(\epsilon)$, sono stati rapportati ai rispettivi valori in assenza di deformazione ($\epsilon = 0$ mm/mm) (Fig. 3a,b). Il rapporto tra le i_{ptp} della lega AA 2024-T3 è sempre minore o uguale ad uno, indicando che l'estensione delle aree corrose non dipende dalla sollecitazione applicata, mentre per la lega AA 7075-T6 i rapporti crescono al crescere della deformazione imposta fino a circa il 90% R_{p02} nel caso della sollecitazione di trazione, per poi diminuire in modo repentino fino al valore del provino non sollecitato; viceversa in condizioni di compressione l'aumento di i_{ptp} è più contenuto e limitato a sollecitazioni intermedie. Secondo Gutman, la deformazione elastica di trazione aumenta l'energia interna degli atomi, rendendoli più reattivi ed aumentando quindi l'estensione delle aree corrose ^[1]. Applicando una sollecitazione di compressione si osserva ugualmente l'aumento della reattività degli atomi nelle zone tese ma la deformazione elastica di trazione, valutabile attraverso il coefficiente di Poisson, è inferiore, a parità di carico applicato. Per valori superiori di deformazione imposta probabilmente si ha un aumento della componente di deformazione plastica per taglio lungo i piani paralleli alla superficie, la quale favorisce la penetrazione dell'attacco intergranulare, portando ad una diminuzione delle aree corrose ma ad un aumento della profondità di attacco. La localizzazione dell'attacco lungo i bordi di grano è evidente dai rapporti delle steepness che aumentano per

entrambe le leghe al crescere della sollecitazione di trazione applicata e diminuiscono per sollecitazioni di compressione. Per AA 7075-T6 sollecitata a trazione, l'intensa corrosione intergranulare per sollecitazioni elevate, pari al 100 %Rp02, porta all'insorgenza di cricche di piccole dimensioni e microvuoti nella matrice (Fig. 3c). Tali difetti potrebbero essere correlati alla pressione generata dall'intenso sviluppo di idrogeno, alla decoesione dei bordi di grano o all'aumento della mobilità delle dislocazioni, sempre in presenza di idrogeno (Burleigh, 1991).

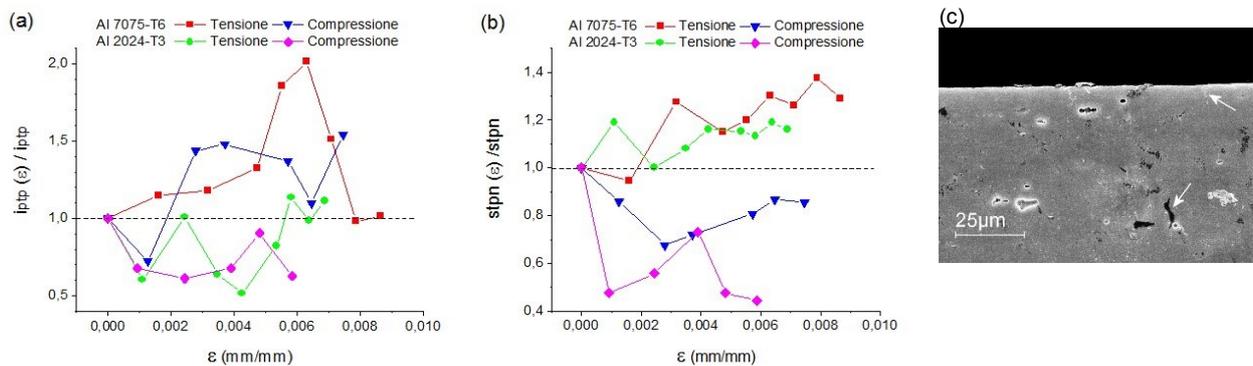


Fig. 3 – (a,b) Grafici di $i_{ptp}(\epsilon) / i_{ptp}$ e $stpn(\epsilon) / stpn$ vs ϵ applicata per campioni sollecitati a trazione e compressione per AA 7075-T6 e AA 2024-T3; (c) Immagine SEM in sezione di AA 7075-T6, 100% Rp02, 0.6 M, pH 6.5, $i_{rev} = 2.5 \text{ mA/cm}^2$ – (a,b) Plots of $i_{ptp}(\epsilon) / i_{ptp}$ and of $stpn(\epsilon) / stpn$ as a function of ϵ (side in tension and side in compression for AA 7075-T6 and AA 2024-T3); (c) Section SEM image of AA 7075-T6, 100% Rp02, 0.6 M, pH 6.5, $i_{rev} = 2.5 \text{ mA/cm}^2$

CONCLUSIONI

Lo studio delle leghe AA 2024-T3 e AA 7075-T6 in condizioni di deformazione a trazione e compressione ha identificato andamenti diversi. La lega AA 2024-T3 ha mostrato la diminuzione del potenziale di pitting al crescere della deformazione elastica di trazione fino all'85% del carico di snervamento mentre, per sollecitazioni superiori, il potenziale di pitting torna a valori prossimi alla condizione non deformata. Viceversa non sono state osservate variazioni significative del potenziale di pitting in condizioni di compressione per la lega AA 7075-T6, indipendentemente dalla sollecitazione applicata. L'estensione delle aree corrose, valutata dal rapporto tra la corrente al flessione in condizioni di sollecitazione di trazione o compressione e quella per il provino scarico, aumenta al crescere della deformazione per la lega AA 7075-T6, mentre diminuisce per la lega AA 2024-T3. Al contrario, i rapporti tra le pendenze della corrente al flessione (steepness) aumentano per entrambe le leghe al crescere della sollecitazione di trazione e diminuiscono in condizioni di compressione. Quest'ultimo parametro è indice della localizzazione dell'attacco che segue una morfologia intergranulare; tale morfologia è favorita da uno sforzo di trazione che tende ad allargare il bordo di grano e sfavorita dalla compressione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V.S. RAJA, TETSUO SHOJI, Stress Corrosion Cracking – Theory and Practice, Woodhead Publishing, (2011), pp. 608.
- [2] T. BURLEIGH, The Postulated Mechanisms for Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys A Review of the Literature 1980-1989. *Corrosion*, 47 (1991) 89-98.
- [3] J.C. SCULLY, The theory of stress corrosion cracking in alloys, 1st ed., Maney and Son LTD, UK, 1971
- [4] M. TRUEBA, S.P. TRASATTI, Electrochemical approach to repassivation kinetics of Al alloys: gaining insight into environmentally assisted cracking, *Corrosion Review*, 33 (2015) 373-393.
- [5] M. FERRI, D. GUASTAFERRO, M. TRUEBA, S.P. TRASATTI, Effetto della deformazione meccanica sulla corrosione e ripassivazione delle leghe Al 2024-T3 e Al 7075-T6, *La Metallurgia Italiana*, 12 (2016) pp. 53-63
- [6] F. QUEIROZ, M. MAGNANI, I. COSTA, H. DE MELO, Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media. *Corrosion Science*, 50 (2008) 2646–2657.
- [7] V. GUILLAUMIN, G. MANKOWSKI, Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. *Corrosion Science*, 41(1999) 421-438.
- [8] W. ZHANG, G.S. FRANKEL, Localized Corrosion Growth Kinetics in AA2024 Alloys, *J. Electr. Soc.*, 149(11), pp. B510.
- [9] X. LIU, G.S. FRANKEL, B. ZOOFFAN, S.I. ROKHLIN, Effect of applied tensile stress on intergranular corrosion of AA2024-T3, *Corros. Sci.* 46 (2004) 405
- [10] X. LIU, G.S. FRANKEL, Effects of compressive stress on localized corrosion in AA2024-T3, *Corr. Sci.* 48 (2006) 3309.
- [11] E.M. GUTMAN, Mechanochemistry of solid surfaces, World Scientific Publishing, (1994).