

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 tali 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.

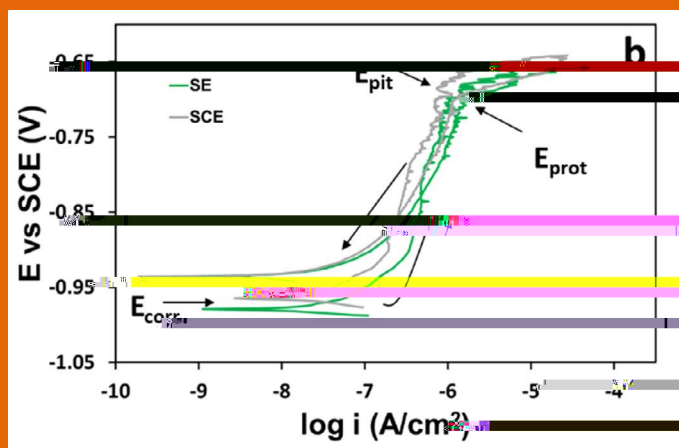
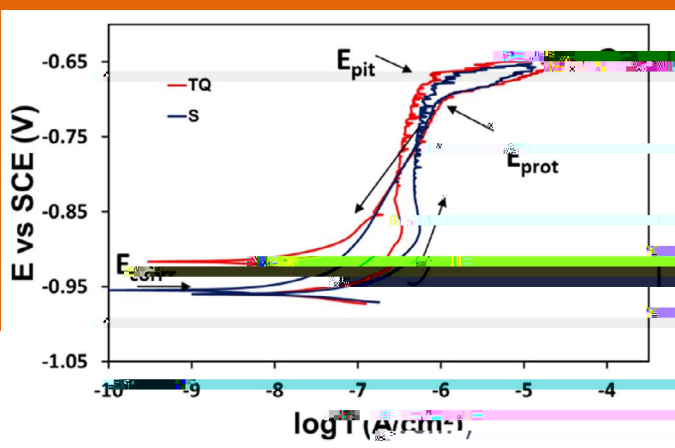


Fig.1 - Esempio di curve potenziodinamiche di polarizzazione anodica ciclica relativa ai campioni TQ e S (a) e ai campioni SE e SCE (b). Nel grafico sono mostrati i potenziali caratteristici E_{corr} , E_{pit} ed E_{prot} ; le frecce indicano il tratto di andata e di ritorno della curva / Example of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

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

