



**UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE
MARCHE**

Facoltà di Ingegneria
Corso di laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**“Studio dei criteri per il calcolo della velocità di
pitting metastabile nelle leghe di alluminio”**

**“Study of methods in order to calculate the
metastable pitting rate in aluminum alloys”**

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di laurea di:

Giuseppe Pedicino

Correlatori:

Prof. Marcello Cabibbo

Ing. Annamaria Viceré

A.A. 2019/2020

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
2. L'ALLUMINIO	3
2.1. CENNI GENERALI	3
2.2. LE PROPRIETÀ DELL'ALLUMINIO	5
2.3. LE LEGHE DI ALLUMINIO	6
2.3.1. LE LEGHE DA DEFORMAZIONE PLASTICA	8
2.3.2. LE LEGHE DA FONDERIA	12
3. LA CORROSIONE	14
3.1. GENERALITÀ	14
3.2. LA CORROSIONE LOCALIZZATA	15
3.3. LA RESISTENZA A CORROSIONE DELLE LEGHE DI ALLUMINIO	16
3.4. LA CORROSIONE PER PITTING	17
3.4.1. IL PITTING NEI METALLI CON COMPORTAMENTO ATTIVO-PASSIVO	20
4. IL PITTING METASTABILE	22
4.1. INTRODUZIONE	22
4.2. STUDIO DEL PITTING METASTABILE NELLE LEGHE DI ALLUMINIO	23
4.3. INDIVIDUAZIONE DELLE TECNICHE DI INDAGINE PER LA CARATTERIZZAZIONE DEL PITTING METASTABILE	25
4.3.1. LE POLARIZZAZIONI NEGLI STUDI IN LETTERATURA	28
5. CRITERI DI CALCOLO DELLA VELOCITÀ DEL PITTING METASTABILE	30
5.1. POSSIBILE CRITERIO PER LA VALUTAZIONE DEL PITTING METASTABILE	30
5.2. STUDI SUCCESSIVI CHE APPLICANO IL CRITERIO PROPOSTO DA CAVANAUGH	31
5.3. ULTERIORI STUDI TROVATI IN LETTERATURA	38
5.4. ANALISI DELL'MPR'	40
5.5. IL CRITERIO DEL POTENZIALE DI PITTING METASTABILE	42
5.6. CONFRONTO TRA I DUE CRITERI	46
6. CONCLUSIONI	48
7. BIBLIOGRAFIA	49

1. INTRODUZIONE

Le leghe di alluminio, qualificate anche come leghe leggere, sono ottenute principalmente attraverso la combinazione di alluminio e rame, zinco, manganese, silicio o magnesio. Il loro impiego nel comparto industriale e, soprattutto, in molteplici rami dell'ingegneria strutturale è notevolmente aumentato in virtù delle loro specifiche caratteristiche quali resistenza, duttilità, saldabilità, resistenza alla corrosione ed altri aspetti inerenti alle caratteristiche meccaniche e alle temperature di impiego.

Con il termine "*pitting*" ci si riferisce a una forma di corrosione localizzata di tipo penetrante che in tempi brevissimi può comportare il deterioramento della struttura interessata, attraverso perdite di materiale con la formazione di cavità molto profonde che, a loro volta, possono originare delle caverne fino a perforare il materiale e/o possono determinare l'innescò da cui partono le cricche che provocano la rottura di schianto, di fatica o di tensocorrosione [1].

Dopo aver descritto le due fasi in cui si articola il processo in argomento, la trattazione si incentrerà su tre punti specifici: lo studio del *pitting* metastabile nelle leghe di alluminio; l'individuazione delle tecniche di indagine per la sua caratterizzazione; l'analisi dei criteri di calcolo della velocità di *pitting* metastabile.

È ormai noto, nel campo della ricerca, che i cosiddetti *pit* metastabili sono associati a dei picchi di corrente, in quanto l'innescò e il successivo arresto del *pit* determinano rispettivamente un aumento istantaneo e una successiva diminuzione della corrente.

L'obiettivo di questo lavoro è lo studio in letteratura del *pitting* metastabile poiché i *pit* metastabili sono più frequenti e, quindi, più appropriati rispetto a quelli stabili per un esame della corrosione localizzata e uno studio statistico. Inoltre, mediante i *pit* metastabili è possibile valutare in maniera migliore l'eterogeneità della struttura, laddove quelli stabili, invece, forniscono soltanto un'indicazione qualitativa.

Si tenga conto del fatto che sebbene il presente lavoro si sia focalizzato essenzialmente sulle leghe di alluminio, la ricerca scientifica è stata prevalentemente sviluppata intorno agli acciai inossidabili, dato che per questi i *pit* si formano su particelle intermetalliche anodiche rispetto alla matrice. Si vedrà che per le prime (le leghe di alluminio), invece, sono presenti sia particelle catodiche

che anodiche, cosicché si ha una struttura eterogenea in relazione alla quale non è chiaro dove si formano i pit.

Problema principale, che si tenterà di affrontare in modo più dettagliato, è il metodo con cui procedere al conteggio di tali picchi; detto diversamente, si proverà ad illustrare quelli che sono, attualmente, i criteri per definire quali tra i numerosi eventi riscontrabili nelle prove di polarizzazione potenziostatica possono essere considerati pit metastabili.

2. L'ALLUMINIO

2.1. Cenni generali

L'alluminio è uno degli elementi più diffusi in natura; dopo l'ossigeno e il silicio, la bauxite – il principale minerale da cui si ricava – rappresenta circa l'8% della superficie terrestre ed è concentrata essenzialmente in una fascia tropicale e subtropicale intorno all'equatore. Rientra nella categoria dei cosiddetti “*light metals*” poiché possiede una densità molto bassa, di circa 2,7 g/cm³.

I suoi primi utilizzi risalgono ai tempi degli antichi Greci e Romani i quali, tuttavia, non ne conoscevano la forma pura ma quella sotto forma di sali, in particolare di “*Alum*”, allume, un solfato di alluminio adoperato per la preparazione di medicinali e tinture.

Fu all'inizio dell'Ottocento che si procedette al primo tentativo di estrazione – attraverso un processo di elettrolisi di una soluzione di ossido di alluminio e potassa – il quale, tuttavia, non sortì esiti positivi. Solo nel 1825, il fisico danese *Oersted* riuscì a produrre alcune gocce di alluminio, tramite l'applicazione di una fonte di calore ad un amalgama di potassio e alluminio.

Le ricerche furono proseguite in Germania da un suo discepolo, Freidrich Wohler, che dimostrò molte delle proprietà del metallo, non ultima la sua leggerezza.

Fu proprio questa scoperta ad animare il mondo scientifico e ad attrarre maggiori fondi per la ricerca.

Una volta separato il metallo iniziò la ricerca di un metodo economico per estrarlo dai suoi minerali; infatti prima dello sviluppo del metodo Hall-Hérault verso la fine del 1800, la prassi era costosissima. L'alluminio fu quindi, per parte della sua prima vicenda, un metallo prezioso – letteralmente più dell'oro.

Il panorama cambiò quando, nel 1886, l'americano Charles Martin Hall e il giovane scienziato francese Paul Heroult, scoprirono contemporaneamente, seppur in modo indipendente, il primo processo di fusione elettrolitica per la produzione di alluminio metallico dall'allumina, permettendo la produzione di massicce quantità di alluminio a basso costo.

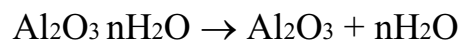
Il metodo di Hall-Heroult è ancora oggi il sistema utilizzato per la produzione di alluminio ed è stato migliorato dalle successive scoperte, quale quella dell'austriaco Karl Bayer, che nel 1888 brevettò la tecnica per l'estrazione dell'ossido di alluminio dalla bauxite (Figura 2.1), attraverso una reazione della

bauxite con una soluzione concentrata di soda caustica a temperature relativamente elevate [1-2].



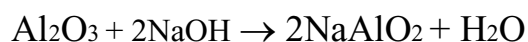
Figura 2.1 *Bauxite* [3]

Più tecnicamente, il processo Bayer prevede la frantumazione e il successivo surriscaldamento della bauxite alla temperatura di 450 °C per eliminare l'acqua di idratazione [4]:



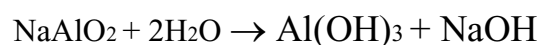
Successivamente viene macinata fino ad ottenere una polvere fine, trattata dopo con soluzione acquosa di idrossido di sodio in autoclave alla temperatura di 180 °C - 220 °C a pressioni elevate (2 - 3 MPa).

Si ottiene poi l'alluminato solubile:



Le impurezze – che sono gli ossidi di ferro, silicio e titanio – sono insolubili nella soluzione acquosa di NaOH e, pertanto, vengono separate da essa e sono denominate, tra l'altro, fanghi rossi.

Una volta depurata, la soluzione viene immessa in grandi recipienti in cui avviene la reazione che segue (sempre in presenza di acqua):



Si separa a questo punto l'idrossido di alluminio, insolubile nell'NaOH, poi riutilizzato per la dissoluzione dell'allumina. L'idrossido di alluminio ottenuto viene trattato a temperatura tra i 1100 °C e 1200 °C per farlo diventare allumina, pronta poi per la seconda fase, cioè l'elettrolisi:



I processi “Hall-Héroutl” e “Bayer” sopra menzionati sono schematizzati nella Figura 2.2.

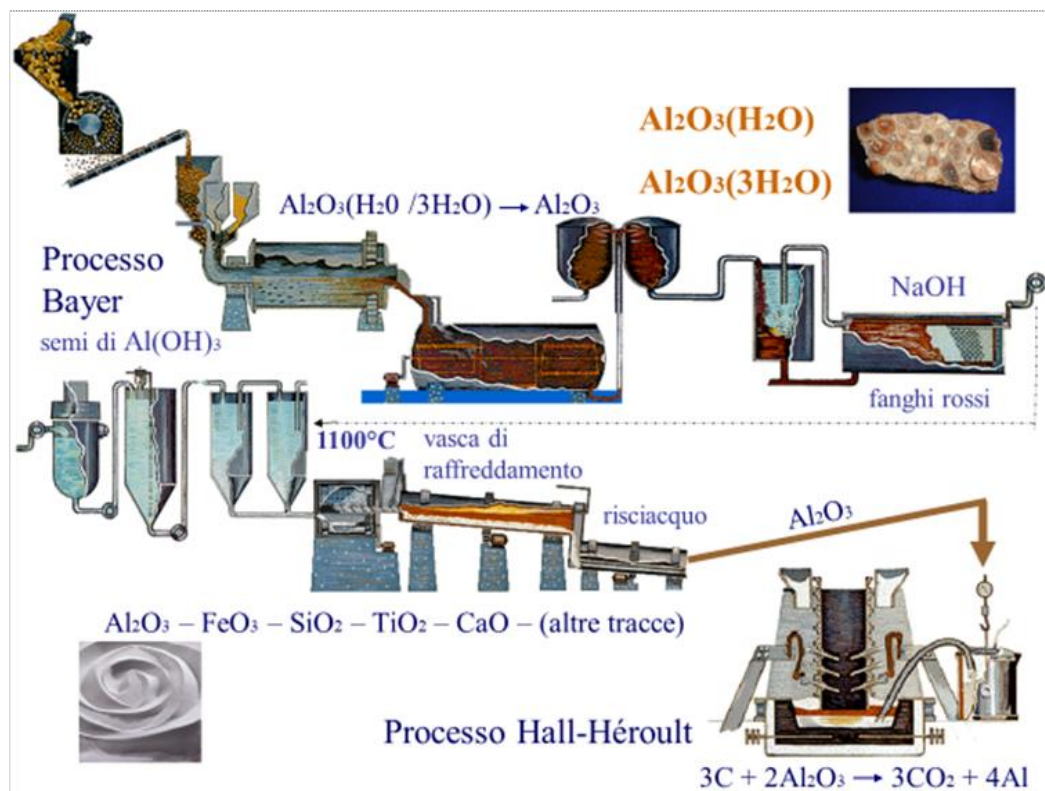


Figura 2.2 Schema del processo di estrazione dell'alluminio dalla bauxite attraverso i processi Bayer e Hall-Héroutl. [5]

Durante la Seconda guerra mondiale, si rese necessaria la ricerca di un'alternativa più economica nella produzione dell'alluminio: fu in questo periodo che si sviluppò una produzione basata su fonti secondarie, il cosiddetto “alluminio secondario”, attraverso cui era possibile abbattere del 95% il costo di produzione da zero, senza mai perdere le caratteristiche originarie dell'elemento che, dunque, restano invariate all'infinito.

2.2. Le proprietà dell'alluminio

L'alluminio, dal punto di vista della resistenza chimica, presenta un'elevata affinità con l'ossigeno e la formazione di una sottile pellicola di ossido assicura un buon comportamento nei confronti sia della corrosione atmosferica sia di molti

acidi organici; lo strato di ossido è molto stabile e quindi non attacca il metallo sottostante, esercitando un effetto passivante.

Il potere protettivo del rivestimento di ossido può essere aumentato con un processo elettrolitico detto anodizzazione: l'elemento viene collegato all'anodo in una cella elettrolitica che contiene una soluzione di acido solforico; ciò permette di ottenere un forte aumento dello spessore dello strato di ossido protettivo.

Se sottoposto ad alligazione e specifici trattamenti termici, è possibile ottenere la creazione di leghe; ciò ne modifica le proprietà, incrementandone la resistenza, la brillantezza e/o la duttilità.

Altro pregio è sicuramente l'elevata resistenza a corrosione in quanto si ossida immediatamente a contatto con l'aria, creando una protezione superficiale che lo rende resistente all'acqua e ad alcune sostanze chimiche. Inoltre, si adatta a subire processi di lavorazione sia ad alte che a basse temperature, motivo per il quale risulta essere il metallo più utilizzato dall'industria dei trasporti, dell'edilizia e delle costruzioni.

Nella tabella che segue (Tabella 2.1) vengono elencate alcune delle principali proprietà dell'alluminio:

Tabella 2.1. Proprietà dell'alluminio

Peso atomico	26.981
Massa volumica a 20 °C	2700 Kg/m ³
Reticolo cristallino	CFC
Temperatura di fusione	660 °C
Resistività elettrica a 20 °C	0.0265μΩm
Conduttività termica a 20 °C	221.9 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Resistenza a trazione	47 MPa
Valore di durezza Brinell	17

2.3. Le leghe di alluminio

Al fine di ottenere proprietà resistenziali maggiori, pur conservando l'indubbio vantaggio della leggerezza, l'alluminio viene aggregato a piccole quantità di elementi leganti per formare le cosiddette leghe, con proprietà meccaniche eccellenti.

I principali elementi alliganti (Figura 2.3) sono [6]:

- Silicio: aumenta la fluidità e riduce il coefficiente di dilatazione termica. La resistenza alla corrosione e la duttilità rimane pressoché inalterata e, man a mano che il tenore di Si aumenta, si vede un netto miglioramento della durezza. La durezza delle particelle di Silicio conferisce infine una buona resistenza all'usura;
- Magnesio: conferisce caratteristiche particolari di resistenza alla corrosione ed ottime doti di duttilità e lavorabilità. Consente di conservare un'ottima duttilità ma incide negativamente durante il processo di fusione poiché rende la lega maggiormente ossidabile e la probabilità di inglobare impurezze di ossidi aumenta, così come aumenta anche la fragilità di ritiro;
- Ferro: in genere la sua presenza non è solitamente desiderata a causa della sua struttura aghiforme all'interno della lega, in quanto aumenta resistenza ma diminuisce duttilità;
- Manganese: aumenta la resistenza meccanica delle leghe lavorate e riduce la sensibilità alla corrosione intergranulare ed alla *stress corrosion*, ma l'eventuale presenza di composti intermetallici causa una diminuzione di duttilità;
- Rame: aumenta la resistenza alle alte temperature nelle leghe da fonderia, riduce il coefficiente di espansione termica ma riduce la fluidità delle leghe. Può causare diminuzione della duttilità e della resistenza a corrosione dovuta alla notevole differenza del potenziale elettrochimico fra Al e Cu. Le caratteristiche delle leghe AlCu possono essere ulteriormente migliorate con un trattamento termico: il precipitato che si formerà andando ad aumentare la sua durezza è il CuAl_2 . Il contenuto di rame può variare fra 1 ÷ 5% a seconda della tipologia di lega. Per migliorare la fluidità delle leghe da fonderia, al Cu è solitamente associato il Si;

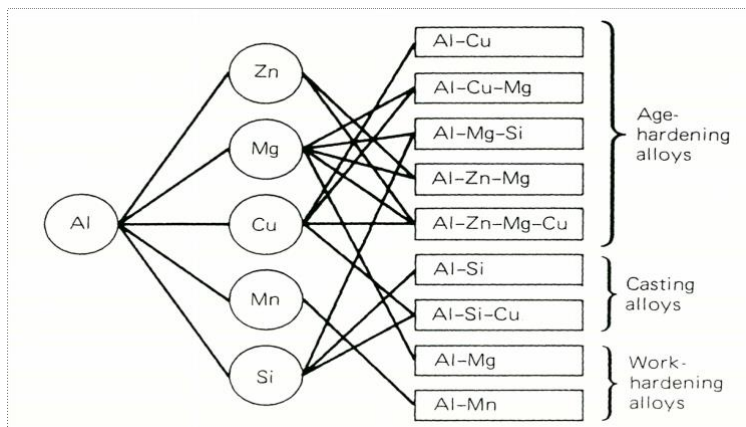


Figura 2.3 Schema delle principali combinazioni di alliganti dell'alluminio [7]

Le leghe di alluminio sono abitualmente suddivise in due categorie:

- leghe da deformazione plastica;
- leghe da fonderia.

2.3.1. Le leghe da deformazione plastica

Le leghe da deformazione plastica devono il nome al fatto che il loro utilizzo avviene allo stato di semilavorati deformati plasticamente a freddo; rappresentano la tipologia più importante fra le leghe leggere dell'alluminio, sia per quel che riguarda il numero di applicazioni che per la quantità di materiale prodotto.

Il sistema utilizzato per la designazione di questo tipo di leghe si basa su di un numero di quattro cifre che ha valore simbolico e che permette di individuare la composizione chimica della lega (Tabella 2.2).

Tabella 2.2 Designazione famiglie di leghe da deformazione plastica

1xxx	Alluminio con purezza minima 99,00%
2xxx	Leghe Al-Cu
3xxx	Leghe Al-Mn
4xxx	Leghe Al-Si
5xxx	Leghe Al-Mg
6xxx	Leghe Al-Mg-Si
7xxx	Leghe Al-Zn
8xxx	Leghe Al con altri elementi (Li, Cr, ...)

Nel dettaglio:

- la prima cifra indica la famiglia di leghe secondo lo schema seguente:
 - 1xxx: alluminio puro (contenenti almeno il 99.0% di alluminio);
 - 2xxx: leghe alluminio – rame. Il rame, principale alligante, determina una minore resistenza alla corrosione per la formazione di particelle che creano coppie galvaniche con la superficie, favorendo la scarica di idrogeno e ossigeno;
 - 3xxx: leghe alluminio – manganese. Sono le più resistenti alla corrosione per la presenza di manganese che le nobilita;
 - 4xxx: leghe alluminio - silicio;
 - 5xxx: leghe alluminio - magnesio;
 - 6xxx: leghe alluminio - magnesio - silicio;
 - 7xxx: leghe alluminio - zinco – magnesio. Sono le più anodiche tra le leghe di alluminio;
 - 8xxx: leghe di alluminio contenenti elementi differenti da quelli precedentemente elencati.
- la seconda cifra corrisponde a zero se la lega contiene elementi conformi alla propria famiglia di appartenenza, mentre è diversa da zero se vi sono varianti rispetto alla lega base;
- la terza e la quarta cifra:
 - per l'alluminio non legato (1xxx) indicano la percentuale minima di alluminio; Il numero si riferisce alle cifre decimali, ad esempio 1050 indica alluminio puro al 99.50%;
 - per le leghe d'alluminio indicano un numero progressivo che definisce in modo univoco la lega all'interno della famiglia a cui appartiene [6].

Ulteriore suddivisione, all'interno del gruppo in analisi, è quella che distingue tra:

- Leghe da trattamento termico;
- Leghe da incrudimento.

Appartengono alla prima tipologia le leghe della serie 2xxx (alluminio-rame), 6xxx (alluminio-magnesio-silicio), 7xxx (alluminio-zinco-magnesio), 8xxx (solo alcune, come ad esempio le leghe alluminio-litio). Esse sono utilizzate nella produzione di numerosi semilavorati mediante deformazione plastica a caldo e

successivo trattamento termico finalizzato al miglioramento della loro resistenza meccanica. Tale trattamento prevede:

1. trattamento termico di solubilizzazione tramite riscaldamento a temperature dell'ordine di $450\text{ }^{\circ}\text{C} \div 550\text{ }^{\circ}\text{C}$. In questo modo la maggior parte degli elementi di lega presenti va in soluzione nella matrice d'alluminio;
2. Raffreddamento rapido in acqua: si ottiene una soluzione solida di alluminio sovrasatura degli elementi di lega presenti a cui è stata impedita la normale formazione dei costituenti strutturali previsti dai diagrammi di stato (nella forma di placchette a bordo grano);
3. Trattamento termico di invecchiamento a bassa temperatura: si verifica la formazione (precipitazione) di composti intermetallici, costituiti dall'alluminio e dagli elementi di lega presenti, che risultano finemente ed omogeneamente dispersi nella matrice di alluminio. I principali composti intermetallici delle leghe di alluminio utilizzate in ambito industriale sono:
 - CuAl_2 , Al_2CuMg ;
 - Mg_2Si ;
 - MgZn_2 ;
 - Al_3Li .

Ciò spiega il motivo per cui solo le serie 2xxx, 6xxx e 7xxx (ed alcune leghe della serie 8xxx) possano essere considerate da trattamento termico: tali famiglie sono, infatti, le uniche a contenere i principali elementi costitutivi (Cu, Mg, Zn e Li) necessari alla formazione dei composti intermetallici.

Le prime due fasi sono denominate di “tempra di soluzione”; la terza, invece, prende il nome di “invecchiamento”, mentre l'insieme è denominato “bonifica delle leghe leggere”.

La tempra di soluzione (detta anche tempra strutturale) prevede una fase di riscaldamento, il mantenimento in temperatura e un rapido raffreddamento. Particolarmente delicata è la scelta della temperatura (generalmente compresa fra i $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e i $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) in quanto a essa è ricollegato il rischio di bruciatura del componente, vale a dire l'eventuale comparsa di una fase liquida con parziale fusione della lega in prossimità dei bordi grano. La bruciatura è osservabile ad occhio nudo e si presenta sotto forma di un annerimento superficiale del pezzo, dovuto all'ossidazione del liquido formatosi a bordo grano o, nei casi più gravi, con la formazione di piccole gocce di metallo liquido. Fondamentale risulta anche la scelta del tempo di mantenimento – variabile da una decina di minuti fino ad alcune

ore – che deve consentire un sufficiente grado di solubilizzazione degli elementi alliganti in modo da ottenere una soluzione solida omogenea.

In prima approssimazione è possibile affermare che:

- componenti fortemente incruditi richiedono tempi di solubilizzazione minori rispetto ai getti;

- componenti di piccola massa e spessore sottile richiedono tempi di solubilizzazione minori rispetto a pezzi di grande massa e spessore elevato.

Il principale mezzo di raffreddamento utilizzato è costituito dall'acqua che consente di ottenere velocità di raffreddamento superiori alle decine di gradi al secondo. L'utilizzo di un mezzo di raffreddamento così drastico e, nel contempo, economico, è possibile grazie all'elevata conducibilità termica delle leghe di alluminio: in tal modo le temperature sono più omogenee, si hanno minori gradienti termici tra superficie e cuore dei pezzi e si ottengono tensioni residue di limitata entità. L'utilizzo di un mezzo ad elevata drasticità, quale l'acqua, evita inoltre la formazione di precipitati grossolani che non favorirebbero l'indurimento della lega e, allo stesso tempo, peggiorerebbero la resistenza alla corrosione intergranulare.

Per quanto riguarda l'invecchiamento, invece, occorre evidenziare che esso consta di una fase di riscaldamento, una di mantenimento e di un successivo raffreddamento. Il riscaldamento ed il mantenimento della lega vengono eseguiti alla temperatura di circa $150\text{ }^{\circ}\text{C} \div 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ per un tempo variabile fra 3h e 20h; si osserva, poi, la precipitazione delle fasi indurenti, costituite da composti intermetallici, finemente ed omogeneamente dispersi nella matrice di alluminio. Il rapido raffreddamento imposto dalla precedente tempra di solubilizzazione crea, infatti, condizioni di sovrassaturazione degli elementi di lega nell'alluminio. La soluzione sovrassatura è per sua stessa natura instabile e tende all'equilibrio strutturale, consentendo la formazione dei precipitati; l'invecchiamento deve essere effettuato immediatamente dopo la tempra di solubilizzazione e, se ciò non avviene, si assiste ad una iniziale formazione di precipitati prima del trattamento termico: tale fenomeno impedisce di ottenere le proprietà meccaniche desiderate, una volta realizzato l'invecchiamento. L'invecchiamento, inoltre, può essere eseguito anche a temperatura ambiente, nel qual caso si parla di "invecchiamento naturale" e necessita di tempi più lunghi, superiori alle 48h, riscontrando valori di durezza leggermente superiori e di tenacità leggermente inferiori rispetto all'invecchiamento artificiale. Il massimo valore di durezza raggiungibile durante l'invecchiamento dipende sia dalla temperatura che dal tempo di permanenza [6].

Ulteriori tipologie di trattamenti termici sono la ricottura completa e la ricottura di distensione.

La prima consente di ottenere la massima deformabilità e duttilità del materiale e si articola in una fase di riscaldamento a 400 - 450 °C, una di raffreddamento lento in forno con velocità inferiori a 25 °C/h fino ai 200 - 250 °C e, infine, una fase di raffreddamento fino a temperatura ambiente a velocità non prestabilite.

La ricottura di distensione, invece, permette il ripristino delle condizioni di lavorabilità dell'oggetto e si effettua mediante riscaldamento a 340° C e successivo raffreddamento in aria calma o in forno [4].

2.3.2. Le leghe da fonderia

Le leghe da fonderia sono materiali particolarmente adatti alla realizzazione di getti e quindi ad essere colati allo stato liquido all'interno dello stampo, al netto di lavorazioni di finitura, e dunque a solidificare in una forma che riproduce l'oggetto da realizzare, proprio grazie all'elevata fluidità imputabile all'alto contenuto di silicio rispetto alle leghe da deformazione plastica.

Accanto a tali condizioni sicuramente vantaggiose, va però evidenziato che non sempre il processo di solidificazione è prevedibile; spesso, anzi, è possibile incorrere in difetti quali ritiri o porosità, con conseguente diminuzione della qualità del prodotto finale.

Più in generale, si può affermare che questo tipo di leghe presenta delle prestazioni inferiori, dal punto di vista delle caratteristiche meccaniche, rispetto a quelle appartenenti al primo gruppo.

Per quanto riguarda la designazione, essa presenta caratteristiche affini alla categoria precedente, seppur con delle particolarità. La nomenclatura, infatti, si basa su un sistema a tre cifre seguite da un quarto numero decimale il quale riporta il formato con cui la lega viene commercializzata: lingotto (1, o 2 nel caso si abbiano intervalli di composizione più ristretti) o getto (0) (Tabella 2.3).

Tabella 2.3 Designazione famiglie di leghe da fonderia [5]

1xx.x	Alluminio con purezza minima 99,00%
2xx.x	Cu
3xx.x	Si con Cu e/o Mg
4xx.x	Si
5xx.x	Mg
6xx.x	Serie non utilizzata
7xx.x	Zn
8xx.x	Sn
9xx.x	Altri elementi

3. LA CORROSIONE

3.1. Generalità

La corrosione è un fenomeno elettrochimico in cui i metalli, attraverso una serie di reazioni chimico-fisiche, subiscono un graduale degrado. Implica un'interazione scomponibile in due semi-reazioni [8]:

- una reazione anodica che induce all'ossidazione del materiale che si sta corrodendo e che rilascia, quindi, elettroni:



- una reazione catodica che comporta l'acquisto, da parte della specie che si sta riducendo (ossia l'agente aggressivo presente nell'elettrolita), degli elettroni in numero pari a quelli rilasciati dal metallo.

Nonostante esistano varie morfologie della corrosione, esse possono essere raggruppate in due principali categorie: la corrosione generalizzata e la corrosione localizzata.

La prima si espande in modo uniforme sulla superficie del materiale, con una velocità di assottigliamento tendenzialmente prevedibile, con relativa perdita di peso, se sono note le condizioni ambientali. L'ossido nell'ambiente circostante risulta essere solubile se posto in sostanze corrosive molto acide o alcaline. Ovviamente, l'entità della corrosione si diversificherà a seconda delle condizioni generali del sistema (temperatura, tipo di ioni, concentrazione di ioni in soluzione...): si potrà avere un attacco superficiale accennato oppure una rapida dissoluzione dell'ossido con la conseguente esposizione agli agenti corrosivi della superficie metallica.

La dissoluzione risulta essere più uniforme nell'alluminio puro. La presenza di elementi differenti dall'alluminio nelle leghe può generare infatti, a livello superficiale, delle disomogeneità nello spessore e nella struttura del film passivante. Questo porta, all'interno di soluzioni aggressive, a sviluppare velocità di dissoluzione differenti [9].

La forma di corrosione in analisi rappresenta senz'altro la più diffusa nonché la principale causa di distruzione dei materiali metallici; tuttavia, non costituisce la più pericolosa, posto che il suo andamento, come già riferito in precedenza, può essere previsto e valutato a partire dallo stato di progettazione e dai risultati degli esperimenti di laboratorio [10].

3.2. La corrosione localizzata

Quanto, invece, alla corrosione localizzata, essa è un meccanismo che si innesca in specifiche zone dell'intera superficie (zone anodiche) del metallo, mentre la restante parte resta passiva (area catodica). Avviene in condizioni in cui l'ossido di alluminio è insolubile, per cui il fenomeno è localizzato solo nei "punti di debolezza" – impurezze, discontinuità, intermetallici o precipitati micrometrici in superficie – del film ossido superficiale [8].

In considerazione alla morfologia del danno e al tipo di meccanismo coinvolto, la corrosione localizzata può assumere svariate forme.

Una prima tipologia ravvisabile è la cosiddetta corrosione intergranulare o intercristallina: si manifesta in corrispondenza dei contorni dei grani o delle zone limitrofe, senza intaccare in modo significativo il corpo del grano stesso. Se ne distinguono due tipologie per l'alluminio e le sue leghe: la prima, definita *crystallographic IGC* (corrosione intergranulare), tipica dell'alluminio puro o delle leghe basso-legate, è caratterizzata da processi di ricristallizzazione. Questo fenomeno genera instabilità elettrochimica creando una zona "attiva" di corrosione. Può essere controllata o limitata aggiungendo alla lega elementi in grado di rallentare la ricristallizzazione, come lo zirconio o il ferro. Il secondo tipo, la *structure-decomposition IGC*, coinvolge le leghe medio o alto-legate e nasce dalla presenza, a bordo grano, di soluzioni solide sovrassature che portano alla formazione di precipitati coerenti o incoerenti che costituiscono una turbolenza del potenziale elettrochimico. Si genera pertanto, anche qui, una zona attiva che porta a corrosione. La suscettibilità delle leghe a questa forma di corrosione può essere ridotta andando a controllare i parametri di trattamento termico in modo da garantire una distribuzione uniforme in tutta la lega di fasi parzialmente coerenti [11].

Altra tipologia di corrosione è quella interstiziale o "*crevice corrosion*" la quale si manifesta su materiali, ferrosi e non, con caratteristiche attivo-passive, in prossimità di aree in cui risultano ridotti sia il volume che la mobilità dell'elettrolita, in cui vi sono fessurazioni o cricche. Solitamente, all'apertura della cricca corrisponde una concentrazione di ossigeno maggiore rispetto a quella presente dentro alla medesima. Tale differenza genera un gradiente di potenziale elettrochimico che porta alla corrosione della zona anodica del sistema – ossia l'interno della cricca – che, di conseguenza, tenderà ad allargarsi [10].

Ulteriore forma è quella definita come “*stress corrosion cracking*” basata sulla combinazione tra stress meccanico e azione corrosiva che, in molti casi, può portare al cedimento del componente. Si manifesta in due tempi: il primo, il processo di innesco delle cricche, dovuto ad una rottura locale della passività in presenza di ioni specifici, con instaurazione di un processo localizzato di dissoluzione anodica; quest’ultima, appunto, può generare una cricca, la cui propagazione è favorita sia dagli stress applicati sia dalla continua dissoluzione del materiale circostante per un effetto corrosivo. Il secondo, lo stadio della propagazione, può partire direttamente dalla superficie o in corrispondenza di inclusioni, attacchi puntiformi o intagli creati artificialmente.

Le leghe che soffrono maggiormente di *stress corrosion cracking* sono quelle che offrono le migliori prestazioni dal punto di vista meccanico tra le leghe di alluminio, ovvero quelle delle serie 2xxx e 7xxx.

3.3. La resistenza a corrosione delle leghe di alluminio

Come accennato in precedenza, l’alluminio e le sue leghe posseggono un’ottima capacità di resistenza alla corrosione, in quanto il costante scambio con l’ossigeno comporta la creazione di una protezione superficiale del materiale mediante la spontanea formazione di ossido di alluminio (Al_2O_3). Grazie a questa caratteristica, le leghe di alluminio sono spesso utilizzate in applicazioni che devono resistere a condizioni severe dal punto di vista chimico, fatta eccezione per soluzioni a carattere fortemente acido o fortemente basico ($\text{pH} < 4$ o $\text{pH} > 9$). A riguardo va notato che per pH inferiori a 4, la superficie di alluminio assumerà colorazioni grigio scuro mentre per pH superiori a 10 le colorazioni saranno brillanti ma discontinue.

Il motivo della suddetta resistenza, dunque, è da ricercare proprio nello strato di ossido protettivo e inerte che si forma sulla superficie metallica, alla quale si lega fortemente, e che tende a rigenerarsi spontaneamente nelle zone in cui viene danneggiato.

La struttura dello strato di allumina (Al_2O_3) che si forma si sviluppa in due *layer* (Figura 3.1). Lo strato a stretto contatto con il metallo costituisce una barriera amorfa molto compatta che resiste alla dissoluzione e consente un buon isolamento elettrico: quest’ultima proprietà impedisce agli elettroni prodotti nella reazione di ossidazione di partecipare a eventuali reazioni catodiche che accompagnano

l'ossidazione. Lo strato più esterno invece è costituito da un ossido idrato più spesso, la cui composizione varia a seconda della temperatura [12].

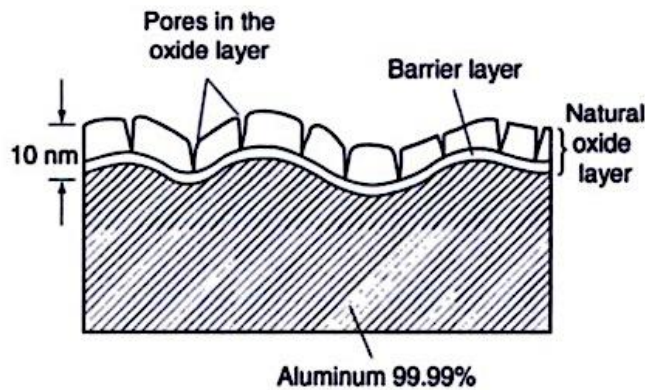


Figura 3.1 Rappresentazione schematica della struttura del *layer* di passivazione che si forma sulla superficie dell'alluminio [12]

In caso di esposizione ad atmosfere più aggressive, il film – trasparente, duro, aderente alla superficie e non sfogliato – diviene più spesso; ne deriva un'automatica riparazione della superficie della pellicola in caso di superficiali abrasioni, con il ripristino dello spessore della barriera (5 nm). Le condizioni che innescano la corrosione dell'alluminio e delle sue leghe, dunque, sono quelle che abradano meccanicamente il film protettivo o favoriscono l'insorgere di condizioni chimiche che degradano localmente lo stesso, riducendo la disponibilità di ossigeno per la sua ricostruzione [13].

Le leghe che presentano una migliore resistenza a corrosione, in generale, sono le leghe 5xxx, ma anche le leghe delle famiglie 3xxx e 6xxx trovano vasto impiego ad esempio in applicazioni in ambiente marino. Molto meno resistenti risultano essere invece le leghe delle famiglie 2xxx e 7xxx, soprattutto a causa del loro elevato contenuto in rame che ne facilita la dissoluzione.

3.4. La corrosione per pitting

Tra le varie tipologie di corrosione in soluzione, sicuramente la più diffusa è quella per pitting, caratteristica dei metalli attivo-passivi come l'alluminio, che richiede un ulteriore approfondimento.

Con il termine "pitting" ci si riferisce a una forma di corrosione localizzata di tipo penetrante, definita anche "per vaiolatura", che in tempi brevissimi può comportare il deterioramento della struttura interessata, attraverso perdite di

materiale, talvolta estremamente esigue, con la formazione di cavità molto profonde; queste ultime possono perforare il materiale fino a creare delle caverne, innesco da cui partono le cricche che provocano la rottura di schianto, di fatica o di tensocorrosione [1]. Più nello specifico, per “pit” si intende una fessura dal diametro di pochi millimetri, con una velocità di penetrazione di millimetri per anno. È un meccanismo che interessa principalmente materiali con strati di protezione passivi in ambienti ossidanti o contenenti cloruri.

L’attacco è molto veloce: una volta rotto lo strato passivante, ha luogo la rapida dissoluzione anodica del metallo. All’interno della cavità avviene la reazione di idrolisi $M_{z+} + H_2O \rightarrow M(OH)_z + H^+$ che comporta un aumento di acidità della soluzione e di concentrazione di cloruri perché la diffusione dell’ossigeno è molto lenta, senza alcuna possibilità per il film di riformarsi. La parte circostante il pit viene protetta dai prodotti di corrosione dove invece l’ossigeno riesce a scaricarsi; per questo l’attacco è molto aggressivo solo all’interno della cavità.

Il pitting può risultare di tipo penetrante (Figura 3.2 a) o di tipo cavernizzante (Figura 3.2 b).

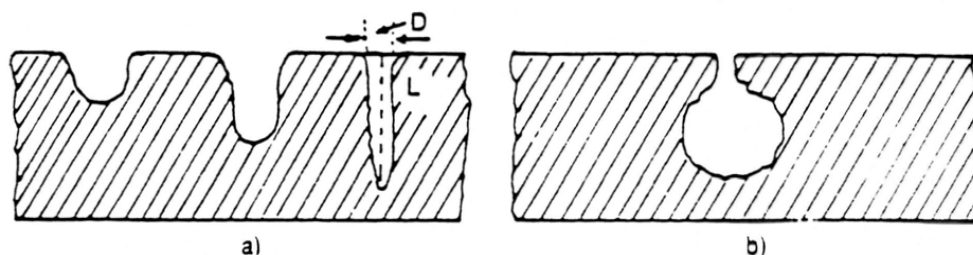


Figura 3.2 a) pitting penetrante; b) pitting cavernizzante [14]

Si può affermare, in linea generale, che il processo in argomento si articola in due stadi differenti: l’innescò e la propagazione/accrescimento.

La fase di innescò prende avvio grazie all’intervento di ioni ad azione specifica (es. Cl⁻) e ha luogo in corrispondenza di difetti sulla superficie del metallo (si pensi, a titolo esemplificativo, alle inclusioni di solfuri di ferro oppure alla rottura localizzata dello strato passivo che protegge la superficie da eventuali attacchi corrosivi); il materiale reagisce al fenomeno tentando di ripassivarsi e, di conseguenza, la velocità di corrosione è fluttuante. In generale, quest’ultima è molto influenzata dalla riduzione di ioni metallici rispetto all’intervento dell’ossigeno il quale è limitato dalla solubilità in soluzione.

Il secondo stadio, invece, è quello in cui si verifica lo sviluppo e l'accrescimento del pit che si manifesta ad una velocità molto elevata, in virtù di un andamento auto stimolante dovuto a condizioni di acidità che si formano all'interno della cavità. La situazione è quella schematizzata in figura 3.3.

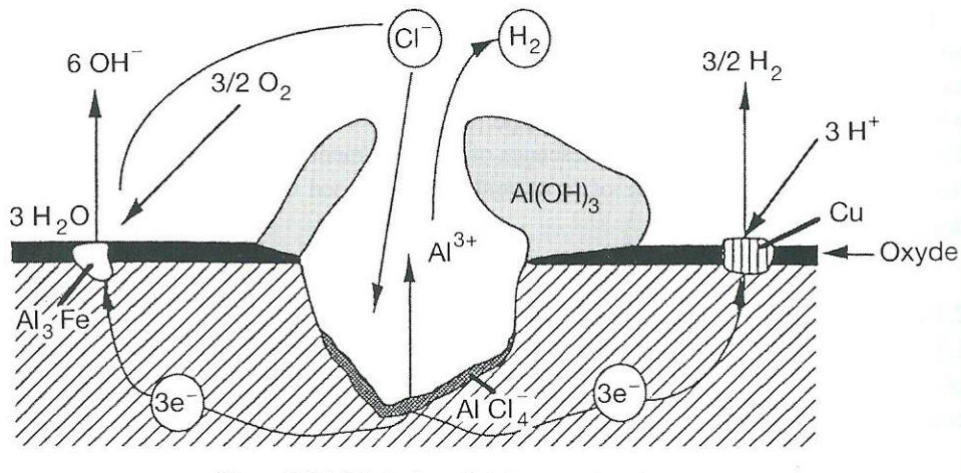


Figura 3.3 Corrosione per pitting nell'alluminio

Gli ambienti ottimali per l'avvio del fenomeno in analisi sono quelli modestamente corrosivi, debolmente ossidanti, a contenuto di ioni ad azione specifica nei confronti della rottura dello strato passivo [10].

Più in generale, le varianti che favoriscono il processo di corrosione localizzata sono:

- Alta temperatura;
- Concentrazione di ioni specifici (Cl⁻): al crescere della concentrazione di questi ioni, l'intensità del pitting diventa più marcata. L'acqua di mare, che ha una percentuale di contenuto salino pari al 3,5%, infatti, presenta le condizioni ottimali per l'innescare del tipo di fenomeno in analisi;
- Acidità della soluzione;
- Interstizi, finitura superficiale rugosa, fattori geometrici;
- Presenza di depositi sulla superficie.

3.4.1. Il pitting nei metalli con comportamento attivo-passivo

Per i metalli con comportamento attivo-passivo la caratteristica anodica ha un andamento come quello rappresentato in figura 3.4. In particolare, dal grafico è possibile osservare che la corrente anodica aumenta fino ad un valore corrispondente a quella che viene definita come corrente critica di corrosione (i_{cr}), con un corrispondente valore di potenziale detto di prima passivazione (E_p); si nota, inoltre, che la stessa cala bruscamente fino a valori molto bassi. L'ulteriore accrescere del potenziale non provoca variazioni di corrente fino a quando si raggiunge il potenziale di transpassivazione (E_t o E_{pit}) a partire dal quale essa ritorna a salire. È appunto al di sopra di questo valore che si innesca il pitting, oltre allo sviluppo di ossigeno e alla dissoluzione del film passivo.

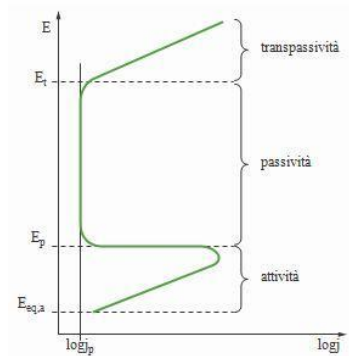


Figura 3.4 Caratteristica anodica di metalli a comportamento attivo-passivo

In presenza di cloruri, l'intervallo di potenziale di protezione passiva si riduce.

Il potenziale E_{pit} dipende dal tipo di ambiente. Nel dettaglio è basso in presenza di cloruri che, reagendo con la superficie, formano sali che si idrolizzano facilmente: il pH si abbassa e non si riforma più lo strato protettivo.

Una volta verificatosi l'innescio del pitting, esso può procedere anche nell'ipotesi in cui il materiale è portato a valori di potenziale inferiori a quello di transpassivazione. Tale potenziale, al di sotto del quale si deve portare il materiale affinché cessi qualsiasi attacco per pitting in corso, è definito come potenziale di ripassivazione o di protezione (E_{pro}) (Figura 3.5).

Nel processo in parola è possibile distinguere due aree: la prima, la zona di passività imperfetta in cui, se il film di passivazione viene rotto, non si ripristina da solo; la seconda, la zona di passività perfetta in cui, al contrario, una volta rotto, il film di passivazione si ripristina da solo [10].

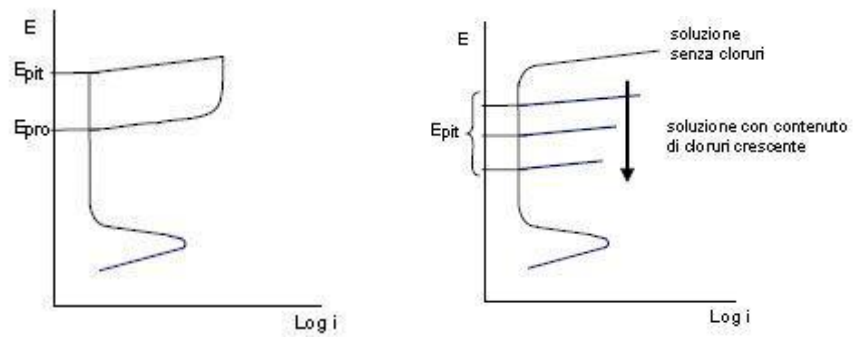


Figura 3.5 Diagrammi potenziale-corrente per un materiale passivabile in presenza di diversa concentrazione di cloruri a sinistra mentre in quello a destra è indicato il potenziale di protezione.

4. IL PITTING METASTABILE

4.1. Introduzione

L'obiettivo di questo lavoro è lo studio del pitting metastabile, strettamente connesso al potenziale di transpassivazione.

Numerosi sono gli studi che in letteratura si sono focalizzati su tale argomento, considerando che i pit metastabili sono più frequenti e, quindi, più appropriati rispetto a quelli stabili per un esame della corrosione localizzata e uno studio statistico. Si tenga presente, inoltre, che mediante i pit metastabili è possibile valutare in maniera migliore l'eterogeneità della struttura, laddove quelli stabili, invece, forniscono soltanto un'indicazione qualitativa.

Con l'espressione "pitting metastabile" ci si riferisce alla fase del processo di pitting in cui il pit cresce per un breve lasso di tempo per poi arrestarsi e ripassivarsi nel tratto di passività. Di fondamentale importanza è segnalare che si forma in prossimità degli intermetallici delle leghe; la quantità, la distribuzione e la dimensione di queste particelle variano non solo da campione a campione, ma anche all'interno dello stesso campione.

Il pit si verifica per valori di potenziale variabili a seconda del materiale e del tipo di lega. È considerato metastabile fino a quando non si ripassiva o diventa stabile; ne consegue che il meccanismo in questione interessa soltanto il tratto di passività del materiale e termina in corrispondenza del potenziale di pitting. I fattori che ne influenzano l'innescò e la crescita sono le inclusioni, le particelle intermetalliche, la rugosità superficiale e il potenziale elettrochimico [15].

Sono numerosi gli autori che hanno tentato di esaminare l'innescò del pit e di stabilire i requisiti necessari per il passaggio dal pitting metastabile a quello stabile, soprattutto in riferimento agli acciai inossidabili.

A tal proposito, Williams et al. [16] hanno svolto un importante lavoro, in questo settore, relativo alla valutazione della velocità di pitting stabile, Λ , tramite la seguente equazione:

$$\Lambda = \alpha \lambda \exp(-\mu \tau_c) \quad \text{Equazione 4.1.}$$

Con: α = area elettrodo (cm²)

λ = frequenza di nucleazione (s⁻¹ cm⁻²)

μ = probabilità di ripassivazione (s⁻¹)

τ_c = tempo di induzione per la propagazione stabile (s)

Questa relazione indica che la velocità di pitting stabile dipende direttamente da quella di pitting metastabile e dalla probabilità che i pitting metastabili diventino stabili.

Lo studio di questo tipo di corrosione è chiaramente utile per l'obiettivo finale di valutare l'integrità strutturale.

Come accennato in precedenza, lo studio del pitting per gli acciai inossidabili è stato più ampiamente sviluppato rispetto a quello delle leghe di alluminio, dato che per gli acciai inossidabili i pit si formano su particolari inclusioni, chiamate MnS, che sono particelle intermetalliche anodiche rispetto alla matrice dell'acciaio inossidabile.

Nelle leghe di alluminio, invece, sono presenti particelle sia catodiche (più nobili rispetto alla matrice dell'alluminio) che anodiche (particelle attaccate dalla corrosione); in relazione ad esse, dunque, è evidente che si ha una struttura eterogenea (con particelle che variano da un paio di nanometri fino a una decina di micron) per cui non è chiaro dove si formano realmente i pit.

4.2. Studio del pitting metastabile nelle leghe di alluminio

In riferimento alle leghe di alluminio, la prima teoria degna di nota è quella di Wu et al. [17] tra i primi ad ipotizzare che singoli eventi di pit metastabili possano influenzare gli eventi successivi. Questi autori hanno introdotto un modello che incorpora una “*memory*” function che cerca di comprendere questa influenza: si rompe la copertura del pit e, di conseguenza, il pH diminuisce diventando acido in prossimità del pit, cosicché i pit metastabili hanno meno possibilità di ripassivarsi. A questo punto le proprietà chimico-fisiche del film di ossido sono modificate e, in seguito a un evento di pit metastabile, si hanno più probabilità che si formino pit stabili futuri.

Diversamente da questa formulazione secondo cui la variazione di pH favorisce raggruppamenti di pit, altri autori hanno sostenuto che poiché questi ultimi sono associati a particelle, il loro raggruppamento è in realtà dovuto al raggruppamento delle particelle stesse (per lo meno nel caso di leghe complesse come le AA7075), ipotizzando il fatto che l'innescò del pitting potrebbe non essere totalmente casuale nelle leghe di alluminio [18].

Ancora, altri studi si sono focalizzati sull'analisi dei dati relativi alla corrente nel tempo per determinare le dimensioni del pit, ossia il raggio dello stesso durante ciascun evento.

Nello specifico, Trueman et al. [19] hanno utilizzato, in proposito, il diagramma $i-t$ della lega AA2024 al fine di stabilire la carica trasferita da ogni picco, avvalendosi della legge di Faraday. In tal senso, però, si evidenzia che porre l'efficienza del 100% della corrente è un'approssimazione "grossolana", dato che nelle leghe di alluminio la riduzione dell'idrogeno consuma una notevole quantità di corrente anodica.

L'analisi in questione è stata approfondita da Kim et al. [20] i quali, però, hanno aggiunto il 15% alla corrente misurata per tener conto della riduzione dell'idrogeno all'interno del pit.

Allo stesso modo, ancor prima, pur tenendo conto della riduzione in argomento, Pride et al. [21] avevano notato che, comunque, le dimensioni del pit erano ancora sottovalutate, ipotizzando che questa discrepanza era dovuta probabilmente al fatto che i siti dei nuovi pit metastabili erano influenzati da quelli che si erano sviluppati in precedenza, a causa di cambiamenti dello strato d'ossido in superficie oppure a causa del pH acido locale rispetto all'evento precedente. Tale gruppo di studiosi, contando le fluttuazioni degli elettroliti a varie concentrazioni di ioni di cloruro, rilevarono che il numero di eventi di pitting metastabile aumentava sia con la concentrazione di cloruro che con il potenziale applicato e che la stabilizzazione dei pit (ovvero il passaggio da metastabile a stabile) si verificava quando I_{pit}/r_{pit} era maggiore di 10^{-2} A/cm con r_{pit} compreso tra 0,1 e 6 μm (si specifica che con I_{pit} si fa riferimento alla corrente di pit e con r_{pit} si indica il raggio del pit). Essi, inoltre, notarono che i transienti sono distinti per le loro dimensioni e forme uniche, e per la prima volta registrarono la comparsa dei cosiddetti transienti catodici, verificatisi esclusivamente nella lega contenente Fe e attribuiti all'evoluzione accelerata dell'idrogeno dal sito di nucleazione del pit ricco di Fe.

4.3. Individuazione delle tecniche di indagine per la caratterizzazione del pitting metastabile

In letteratura lo studio del fenomeno del pitting metastabile è stato effettuato utilizzando una cella elettrochimica costituita da tre elettrodi come mostrato in figura 4.1: l'elettrodo di lavoro, il contro elettrodo e l'elettrodo di riferimento.

L'elettrodo di lavoro viene indicato con il simbolo W ("working") e si tratta dell'elettrodo in cui si svolge la reazione di corrosione. In questi studi corrisponde alla superficie del campione che, durante la polarizzazione anodica, si comporta da anodo e subisce la corrosione localizzata.

Il contro elettrodo viene indicato con il simbolo C ("counter") e rappresenta l'elettrodo dove non avvengono le reazioni elettrochimiche, ma il suo scopo principale è quello di chiudere il circuito all'interno della cella elettrochimica per evitare che correnti circolino all'interno dell'elettrodo di riferimento impedendo così eventuali disturbi del potenziale di quest'ultimo.

L'elettrodo di riferimento viene indicato con il simbolo R ("reference") che, per motivi di praticità, non è quello standard a idrogeno. Esistono altri tipi di elettrodi di riferimento e quello utilizzato maggiormente è l'elettrodo a calomelano (SCE – *Saturated Calomel Electrode*) che ha un valore di potenziale ben noto rispetto a SHE di +0,241 V. L'elettrodo è formato da un tubo contenente mercurio liquido, calomelano (Hg_2Cl_2) e cloruro di potassio (KCl), inserito in un altro tubo contenente una soluzione satura di KCl. Vi è un piccolo foro che collega i due tubi e un setto poroso che funge da ponte salino.

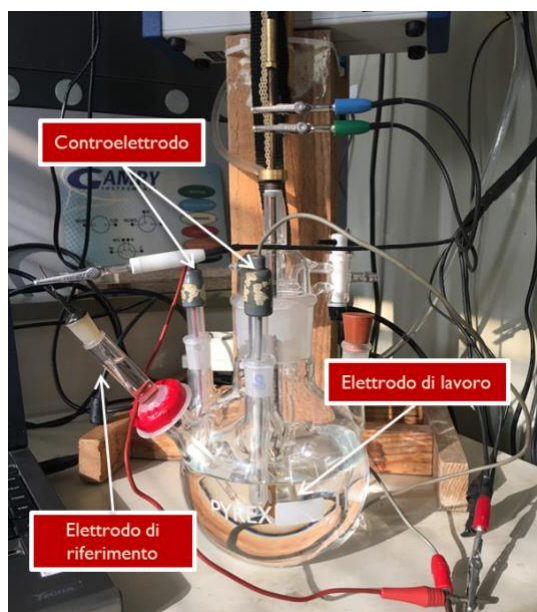


Figura 4.1 Cella elettrochimica a tre elettrodi

Gli esperimenti sono stati svolti quasi tutti in condizioni deaerate, eliminando l'ossigeno facendo gorgogliare gas inerte (argon) nella soluzione, abbassando in tal modo l'OCP (potenziale a circuito aperto o potenziale di libera corrosione).

In generale, sono state eseguite due differenti prove:

- la polarizzazione potenziodinamica (Figura 4.2): è stato variato il potenziale di ciascuna lega ed è stata registrata la densità di corrente corrispondente, allo scopo di determinare il potenziale di pitting stabile, E_{pit} , che, come affermano alcuni autori, corrisponde ad una stima della resistenza al pitting. Il potenziale di pitting o di rottura rappresenta il valore della tensione oltre il quale il film protettivo viene perforato, rendendo possibile l'innesco del processo corrosivo. Una volta che il fenomeno di pitting si è innescato, esso può procedere anche se il materiale viene portato a valori di potenziale inferiori a quello di rottura.

I test sono stati eseguiti con velocità di scansione differenti ed ogni campione è stato testato ripetute volte. I pit metastabili compaiono come picchi orizzontali, in quanto la loro formazione determina un aumento istantaneo della corrente che successivamente tende a diminuire perché il pit si arresta.

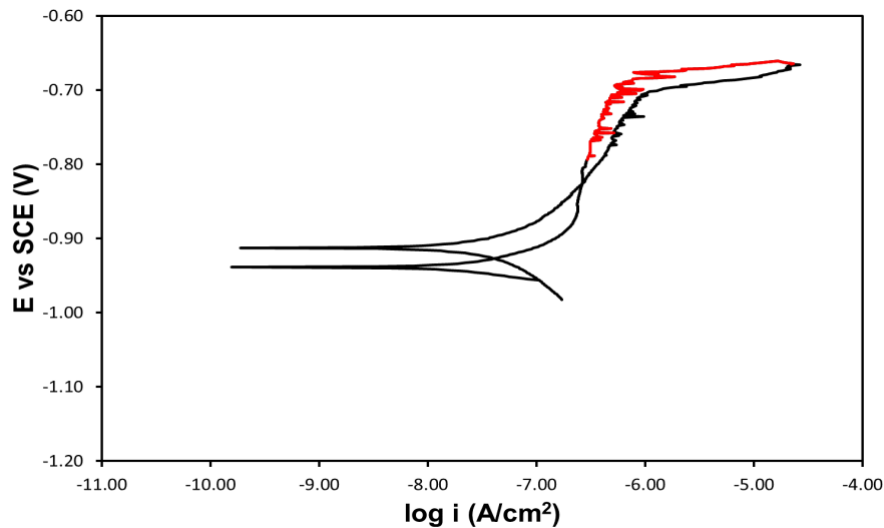


Figura 4.2 Rappresentazione della curva di polarizzazione potenziodinamica

- la polarizzazione potenziostatica (Figura 4.3): ogni lega è stata mantenuta a un potenziale costante sempre al di sotto del potenziale di pitting, mentre la corrispondente densità di corrente è stata monitorata nel tempo in quanto, come detto in precedenza, l'innescò e il successivo arresto del pit determinano rispettivamente un aumento e una diminuzione della densità di corrente.

L'area dell'elettrodo di lavoro dovrebbe essere la più piccola possibile, per evitare la necessità di dover tenere conto di un numero molto elevato di eventi di pitting metastabili, ognuno dei quali è caratterizzato da un picco di corrente.

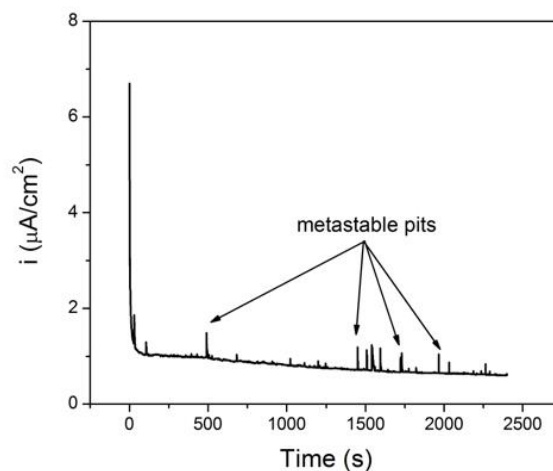


Figura 4.3 Rappresentazione della curva di polarizzazione potenziostatica [18]

La Figura 4.3 mostra il grafico ottenuto da questa prova in cui sono visibili un certo numero di picchi di corrente. A partire da tale risultato è possibile calcolare la velocità di pitting metastabile, come mostrato da diversi autori [18, 22, 24, 25], nota con l'acronimo inglese MPR (Metastable Pitting rate) che esprime il numero di eventi che si verificano in un cm² in un minuto ed attraverso cui si individua la suscettibilità al pitting metastabile delle leghe di alluminio.

Il problema principale è definire quali tra i numerosi eventi riscontrabili possono essere considerati pit metastabili.

4.3.1. Le polarizzazioni negli studi in letteratura

La tesi di dottorato trovata nella letteratura [18], ad oggi, rappresenta il principale studio in letteratura sul pitting metastabile nelle leghe di alluminio. Trattasi di lavoro basato sull'analisi delle variabili di tempo, temperatura, pH e concentrazione degli ioni cloruro sul pitting metastabile della lega AA7075-T651 in ogni stadio.

In linea generale, il processo di corrosione in questione è stato studiato con approccio diviso in tre fasi, quella di innesco, quella di differenziazione delle modalità di corrosione e, infine, quella di propagazione. Il primo stadio è stato esaminato attraverso i pit metastabili durante i test potenziostatici, mentre gli altri due sono stati studiati mediante l'osservazione approfondita della corrosione dopo l'esposizione nelle soluzioni di prova mediante profilometria ottica e microscopia elettronica a scansione (SEM).

È stato dimostrato che la velocità di innesco del pit, λ , ha una dipendenza esponenziale dal potenziale elettrochimico (E) e una dipendenza logaritmica dalla concentrazione di cloruri [Cl]; si è stabilito che la posizione del pit è stata determinata dalla microstruttura della lega, mentre l'ambiente ha determinato la gravità del danno.

Punto cruciale dello studio in questione, ai fini della presente trattazione, è l'approfondimento relativo agli esperimenti di polarizzazione elettrochimica.

La prima prova effettuata è stata la polarizzazione potenziodinamica. I test sono stati condotti con una cella elettrochimica a tre elettrodi, ad una velocità di scansione di 1mV/s e sono stati replicati almeno 3 volte, per garantirne la

riproducibilità. Dopo aver lasciato i campioni 5 minuti al potenziale di circuito aperto (OCP), i test sono stati eseguiti partendo da - 50 mV rispetto al potenziale di OCP verso potenziali più positivi fino al raggiungimento di un drastico aumento di corrente, indicando il raggiungimento del potenziale di pitting, E_{pit} .

La seconda prova effettuata, la polarizzazione potenziostatica, è stata eseguita utilizzando la stessa configurazione a tre elettrodi descritta in precedenza. La corrente è stata registrata a una velocità di 0,25 s⁻¹ per 35 minuti. Sono stati effettuati almeno cinque test potenziostatici per ciascuna condizione.

In quest'analisi dapprima è stato usato lo stesso potenziale di -750 mV vs SCE per tutte le condizioni studiate, in modo tale da ottenere un metodo per confrontare diverse variabili. In aggiunta, sono stati eseguiti ulteriori test a intervalli fissi di 30 mV al di sotto di E_{pit} .

Ovviamente, i potenziali scelti in prossimità di E_{pit} permettono di ottenere un numero di eventi di pitting metastabile superiore.

Poiché si era ipotizzato che i picchi di corrente siano associati agli eventi di pitting, è stata sviluppata una macro, un particolare algoritmo progettato per conteggiare automaticamente eventi con forti aumenti e lente diminuzioni di corrente.

5. CRITERI DI CALCOLO DELLA VELOCITA' DEL *PITTING* METASTABILE

5.1. Possibile criterio per la valutazione del pitting metastabile

Come già detto in precedenza, lo scopo di questo lavoro è individuare e analizzare i criteri per definire quali tra i numerosi eventi riscontrabili nelle prove di polarizzazione potenziostatica possono essere considerati pit metastabili.

Secondo Cavanaugh et al. [18], per differenziarsi dal rumore dello strumento, il pit deve avere una durata di almeno 1,5 secondi e deve subire un aumento di corrente di almeno $0,4 \mu A/cm^2$ dalla base del picco.

La stessa autrice poi ha sostenuto che un evento, per poter essere considerato pit, deve durare almeno 1,5 secondi e deve subire un aumento di almeno dell'1,5% dalla base del picco per più di 0,5 secondi. Dopo il picco (Figura 5.1), se la corrente ha subito una diminuzione maggiore dell'1,5%, il pit è considerato metastabile, altrimenti è considerato stabile [22].

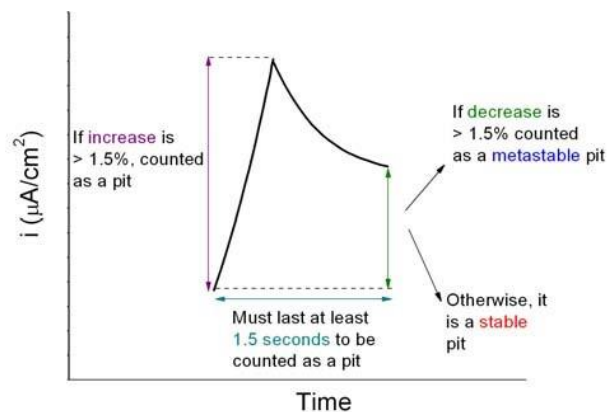


Figura 5.1 Grafico della macro

Utilizzando un opportuno algoritmo di calcolo, la velocità di innesco del pitting metastabile (λ) e stabile (Λ) è stata misurata dividendo il numero di eventi per il tempo del test e l'area dell'elettrodo. Va notato che λ determinato da questa procedura differisce da quello nell'equazione di Williams (Equazione 4.1) che invece rappresenta tutti gli eventi (metastabili e stabili, in cui gli eventi stabili sono considerati una frazione di quelli metastabili), mentre nella macro λ rappresenta rigorosamente eventi metastabili e Λ eventi strettamente stabili.

I precedenti valori utilizzati per discriminare i picchi sono stati determinati empiricamente dall'autrice tramite un adattamento degli stessi.

5.2. Studi successivi che applicano il criterio proposto da Cavanaugh

Alcuni autori [23], in riferimento all'analisi della suscettibilità delle leghe di alluminio al pitting, hanno suggerito che nonostante la resistenza di questi materiali aumenti normalmente all'aumentare del potenziale di pitting (E_{pit}), tale valore non è esaustivo in quanto non fornisce informazioni né sul numero di pit né sulle dimensioni degli eventi stessi. Per questo motivo essi hanno proposto, come mezzo alternativo di classificazione, l'esame del rumore elettrochimico generato a poche decine di *millivolt* sotto l' E_{pit} , la cui fonte sono i pit metastabili che si formano sulla superficie della lega. Pit metastabili fino a poche decine di millivolt al di sotto dell' E_{pit} si ripassivano dopo la loro nucleazione; in particolare, questi eventi sono direttamente proporzionali alla successiva formazione di pit stabili che, al contrario, si formano sopra l' E_{pit} e crescono continuamente dopo la loro nucleazione.

I medesimi autori hanno evidenziato l'esistenza di numerosi studi secondo cui i test sui transienti potenziostatici sono in grado di rilevare pit di dimensioni nanometriche e che gli eventi di pitting metastabili sono rappresentativi di siti elettrochimici eterogenei nella matrice dell'alluminio. Di conseguenza, la variazione del numero di eventi può essere direttamente correlata alla variazione della densità numerica e delle dimensioni dei precipitati ottenuti con l'invecchiamento.

Come in precedenza accennato, tutte le prove elettrochimiche sono state eseguite in condizioni deaerate, eliminando l'ossigeno, immettendo argon, per almeno 45 minuti prima di ogni test.

Tutti i test (di seguito meglio indicati) sono stati avviati dopo aver lasciato i campioni 10 minuti al potenziale di circuito aperto (OCP):

- i test di polarizzazione potenziodinamica sono stati eseguiti ad una velocità di scansione pari a 1 mV/s, partendo da un potenziale di -150 mV rispetto al potenziale di OCP e proseguendo verso potenziali più positivi fino al raggiungimento di un aumento della densità di corrente in corrispondenza di E_{pit} ; ogni campione è stato testato almeno 3 volte;
- i test di polarizzazione potenziostatica sono stati effettuati mantenendo la lega a un potenziale costante di 25 mV al di sotto dell' E_{pit} mentre la corrispondente densità di corrente è stata monitorata nel tempo

per un periodo di 30 minuti e gli eventi di pitting metastabili sono stati contati usando una macro in cui i dati sono stati registrati ogni 0,1 secondi. L'area del campione è stata scelta nella misura di 2 mm².

L'esecuzione delle analisi sopra citate ha permesso di giungere al calcolo dell'MPR e della carica trasferita attraverso questi eventi, integrando l'area sotto ciascun picco di corrente anodica misurato.

Oggetto specifico dei lavori in esame sono state le leghe di alluminio della serie 6xxx basate sugli elementi Al-Mg-Si-(Cu), ampiamente utilizzate in campo automobilistico poiché, rispetto alle leghe 2xxx (leghe Al-Cu-Mg), hanno una migliore formabilità, saldabilità e densità inferiore del 3%.

Si è notato, anzitutto, che la densità dei precipitati aumenta con un incremento del rapporto Si/Mg e del contenuto di Cu. In secondo luogo, è stato osservato che l'MPR e la carica anodica dei pit metastabili diminuiscono con un aumento della densità dei precipitati, quando il contenuto di Cu viene aumentato; al contrario, gli stessi valori aumentano in seguito ad una diminuzione della densità dei precipitati nelle leghe prive di Cu.

Per le leghe contenenti quantità di Cu simili, l'MPR e la carica anodica aumentano con una diminuzione della densità dei precipitati.

Da queste osservazioni si è dedotto che la densità del precipitato ha una relazione inversa rispetto al comportamento al pitting metastabile.

Ulteriormente, è stato riscontrato un forte aumento dell'MPR e della carica anodica quando lo spessore dei precipitati supera i 2,5 nm circa, considerato come valore critico. Ciò implica un'eterogeneità che può risultare sfavorevole alla resistenza alla corrosione del materiale; ne deriva che un aumento della resistenza meccanica della lega dovuto ai precipitati può essere associato a una riduzione della resistenza alla corrosione. Inoltre, è stato osservato che la fase β del precipitato (Mg_2Si) è sito di nucleazione del pitting; tale fase è un anodo attivo in soluzioni a pH acidi e neutri, e passivo in condizioni alcaline.

Alla luce di quanto detto finora, si è concluso che il fattore principale che influenza il pitting metastabile è lo spessore dei precipitati e non la loro densità (Tabella 5.1).

Tabella 5.1 Densità del precipitato, dimensioni, MPR e carica trasferita attraverso pit metastabili in NaCl 0.1 M per leghe invecchiate a 185°C per 6 ore (PA) e per 24 ore (OA) [23]

Tipo di lega	Densità del precipitato (s-2)	Spessore del precipitato (nm)	Lunghezza del precipitato (nm)	MPR (cm ⁻² min ⁻¹)	Carica trasferita (μC)
19 (PA)	5.87 x 10 ¹¹	2.4 ± 0.5	26 ± 9	61 ± 46	6.2 ± 5.0
21 (PA)	10.37 x 10 ¹¹	1.1 ± 0.2	33 ± 15	4 ± 2	0.5 ± 0.1
25 (PA)	2.87 x 10 ¹¹	3.2 ± 1.2	27 ± 20	217 ± 51	29.1 ± 8.1
27 (PA)	8.95 x 10 ¹¹	1.2 ± 0.2	28 ± 5	32 ± 2	2.5 ± 0.7
28 (OA)	2.67 x 10 ¹¹	2.9 ± 1.2	28 ± 17	53 ± 20	8.7 ± 4.1
30 (OA)	5.18 x 10 ¹¹	1.5 ± 0.6	74 ± 29	38 ± 16	0.6 ± 0.1
34 (OA)	2.09 x 10 ¹¹	3.3 ± 1.4	32 ± 26	104 ± 22	8.7 ± 2.7
36 (OA)	6.92 x 10 ¹¹	1.2 ± 0.3	47 ± 12	55 ± 15	2.0 ± 1.2

Altro studio fondamentale [24] nell'ambito in analisi è quello che ha eseguito gli esperimenti di polarizzazione elettrochimica – su alluminio puro e alcune sue leghe – utilizzando una cella elettrochimica a tre elettrodi, con un volume di soluzione di 300 mL. Prima dei test, la soluzione è stata deaerata con gas argon per almeno 45 minuti.

La prova potenziodinamica è stata avviata dopo aver lasciato i campioni 30 minuti al potenziale di circuito aperto (OCP), con una velocità di scansione di 1,0 mV/s.

Per quanto riguarda invece la prova potenziostatica, i transienti sono stati ricavati a potenziali che vanno da 25 a 175 mV al di sotto dell' E_{pit} . Per l'esecuzione di questi test ci si è avvalsi del criterio utilizzato da Cavanaugh (vedi par. 5.1). Si tenga presente che la corrente è stata registrata con una frequenza di 4 Hz (Figura 5.2 a), b), c), d)).

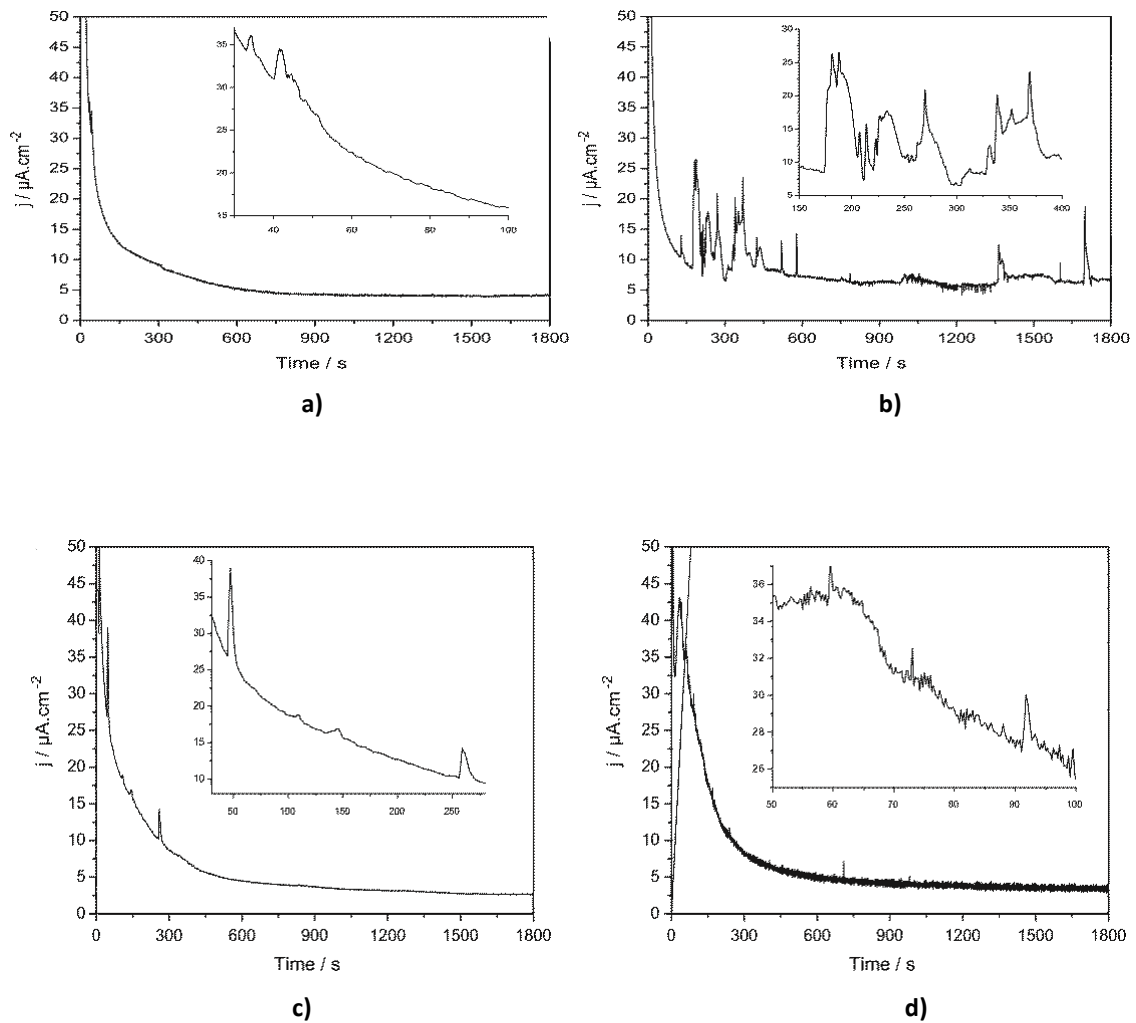


Figura 5.2 a) alluminio puro b) lega AA2024 - T3 c) lega AA5005 – H34 d) lega AA7075 – T651

Altra caratteristica su cui è stato posto l'accento è la durezza del materiale. In proposito si è osservato che la resistenza aumenta, in genere, con l'eterogeneità della microstruttura che di solito corrisponde anche ad una variazione della corrente registrata (vale a dire a picchi di corrente). Ne consegue che gli aumenti della durezza (e quindi delle eterogeneità microstrutturali) sono proporzionali alla velocità di pitting metastabile (Figura 5.3):

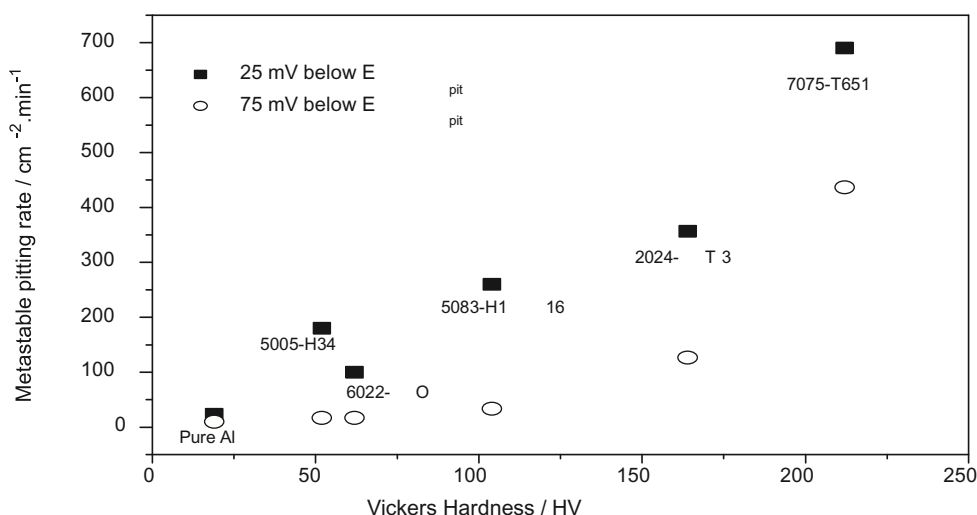


Figura 5.3 Andamento della durezza dell'alluminio e delle sue leghe in relazione all'MPR a 25 mV e 75 mV sotto a E_{pit} .

Un'altra tipologia di indagine [25] è quella che ha eseguito le prove di polarizzazione elettrochimica sulle leghe 7xxx – in particolare, la AA7150 e la AA7079, rispettivamente ad alto e a basso contenuto di Cu – basate sulla composizione Al - Zn - Mg - (Cu), indurite per precipitazione ad alta resistenza, utilizzate come componenti strutturali negli aeromobili e sensibili a varie forme di corrosione localizzata quali il pitting, la corrosione intergranulare, l'esfoliazione e la corrosione sotto sforzo.

Nel dettaglio, gli esperimenti sono stati svolti in condizioni deaerate in soluzione di NaCl 0,01 M usando una cella elettrochimica costituita da tre elettrodi, con un volume di soluzione di 300 mL, lasciando i campioni per 30 minuti al potenziale di circuito aperto (OCP) con velocità di scansione di 1,0 mV/s.

Tenendo conto dei lavori eseguiti da Ramgopal [26], tali autori [25] hanno studiato il comportamento elettrochimico della fase intermetallica Mg (Zn, Cu, Al)₂ e hanno osservato che sopra un contenuto di Cu critico, in genere superiore al 17%, Cu diminuisce l'attività di MgZn₂ e migliora la resistenza alla corrosione.

I transienti di corrente sono stati raccolti usando un potenziale fisso di 25 mV al di sotto dell' E_{pit} . Anche in questo caso al fine di individuare i pit metastabili ci si è avvalsi del criterio di Cavanaugh (par. 5.1).

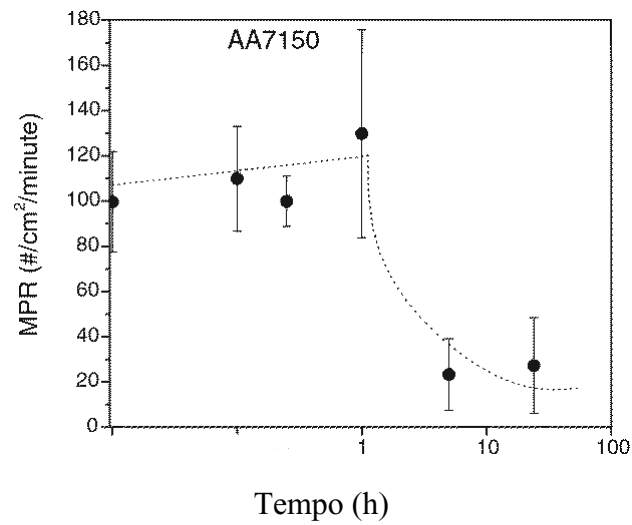
Per far ciò è stata utilizzata una SAXS, uno scanner a raggi X a basso angolo che fornisce diverse informazioni tra cui il numero e le dimensioni dei precipitati.

Dalla conduzione delle analisi, è emerso che il precipitato MgZn₂ è elettrochimicamente attivo e, di conseguenza, genera una severa corrosione

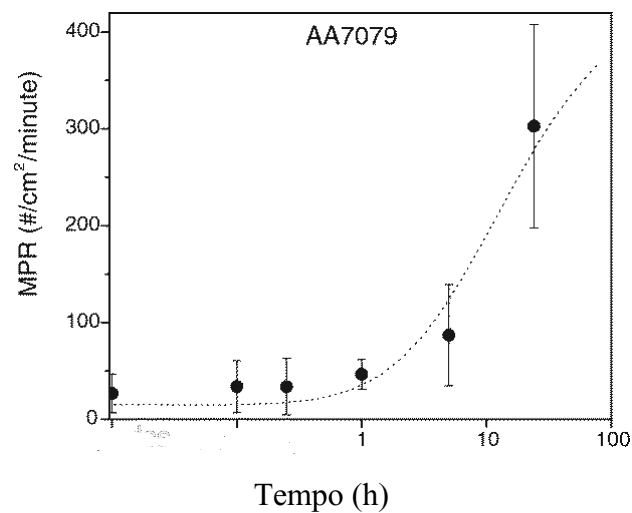
localizzata.

In conclusione, all'aumentare del tempo di invecchiamento, lo studio ha riportato che il Cu gioca un ruolo fondamentale sul pitting metastabile. Infatti, come si può notare dalla Figura 5.4 a) e b):

- l'MPR diminuisce per la lega con un'alta quantità di Cu (lega 7150) [Figura 5.4 a)];
- l'MPR aumenta per la lega con una bassa quantità di Cu (lega 7079) [Figura 5.4 b)].



a)



b)

Figura 5.4 a) MPR della lega AA7150 in funzione del tempo di invecchiamento **b)** MPR della lega AA7079 in funzione del tempo di invecchiamento.

Altri autori, inoltre, hanno effettuato test di polarizzazione elettrochimica allo scopo di studiare il comportamento dell'ittrio [27].

Le prove elettrochimiche sono state condotte in soluzioni allo 0,6 mol/L di NaCl. Nello specifico, le prove di polarizzazione potenziodinamica, sono state effettuate a una velocità di scansione di 0,33 mV/s, mentre le polarizzazioni potenziostatiche sono state eseguite a un potenziale fissato di -900 mV vs SCE per 3600 s. Ogni test potenziostatico è stato ripetuto 5 volte in condizioni identiche. Allo scopo di eliminare il rumore di fondo della corrente, è stato utilizzato il valore di 0,01 nA come soglia per il picco. La prova potenziostatica (Figura 5.5) è stata eseguita su 3 campioni distinti in base alla concentrazione di ittrio (9% - 10% - 11%):

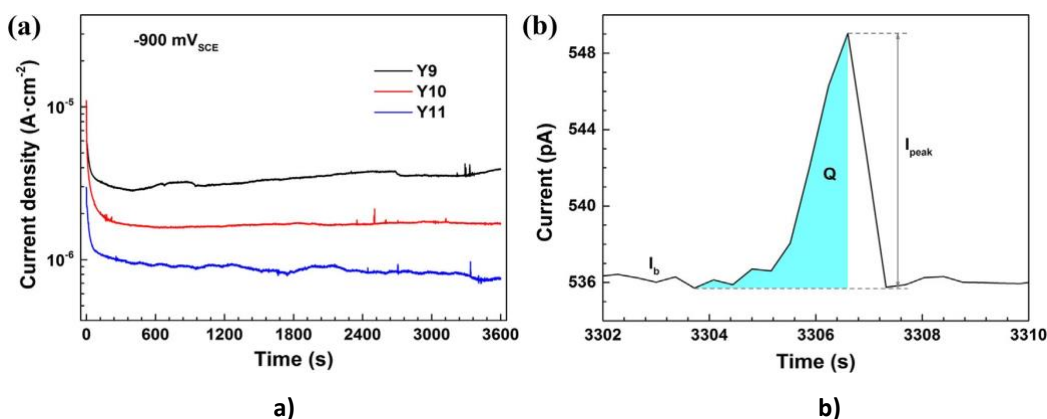


Figura 5.5 a) Polarizzazione potenziostatica a diverse concentrazioni di ittrio **b)** Rappresentazione di un pit metastabile

Osservando la figura 5.5, si nota un decremento della densità di corrente nei primi secondi di registrazione, fenomeno dovuto alla formazione del film passivo, e successivamente al quale la densità di corrente diventa quasi stabile. È inoltre possibile rilevare che esistono numerosi eventi transienti al di sopra della corrente di fondo che caratterizzano l'inizio del pitting e la ripassivazione dei pit misurabili.

Ciascuno dei transienti di corrente può essere descritto da una corrente di picco (I_{peak}), una densità di corrente (i_{pit}), una corrente di fondo (I_b) e una carica totale durante la crescita del pit metastabile (Q).

Dalla carica per ciascun evento, il raggio del pit metastabile può essere calcolato usando la seconda legge di Faraday e assumendo la geometria del pit emisferico:

$$r_{\text{pit}} = \left(\frac{3MQ}{2\pi n F \rho} \right)^{1/3}$$

$$i_{\text{pit}} = \frac{i_{\text{peak}}}{2\pi r_{\text{pit}}^2}$$

dove r_{pit} rappresenta il raggio del pit emisferico, Q la carica disciolta, M il peso atomico medio della lega, n lo stato di ossidazione, F la costante di Faraday e ρ la densità (2,7 g / cm³).

Sulla base di quanto riportato finora, è possibile dedurre che l'incremento del contenuto di ittrio nelle leghe Al-Y inibisce la crescita dei pit metastabili.

In seguito alle misurazioni potenziostatiche sono state effettuate delle osservazioni con il microscopio a forza atomica (AFM) che hanno mostrato che i pit metastabili sulla Al90Y10 sono meno profondi rispetto a quelli sulla Al91Y9 e che la morfologia della superficie di Al89Y11 è la più piatta, probabilmente a causa del suo essere in uno stato passivo stabile.

Confrontando le morfologie superficiali di questi tre campioni, si constata che quello contenente una percentuale di ittrio inferiore presenta un film passivo più poroso e, inoltre, che un aumento della quantità di tale elemento può migliorare la resistenza al pitting metastabile.

5.3. Ulteriori studi trovati in letteratura

Mentre gli studi precedenti [15, 18, 23] relativi alla polarizzazione potenziostatica hanno rilevato una stretta correlazione fra gli eventi del pitting metastabile e i precipitati nelle leghe di alluminio, un altro lavoro sulla lega AA2050 (Al-Cu-Li) non ha rilevato alcun aumento di corrente, evidenziando l'assenza di pitting.

A riguardo, sono stati eseguiti i classici test di polarizzazione potenziodinamica e potenziostatica; il primo è stato condotto al fine di ottenere il potenziale di pitting (E_{pit}) dei campioni, che corrisponde ad una stima della resistenza al pitting (Figura 5.6):

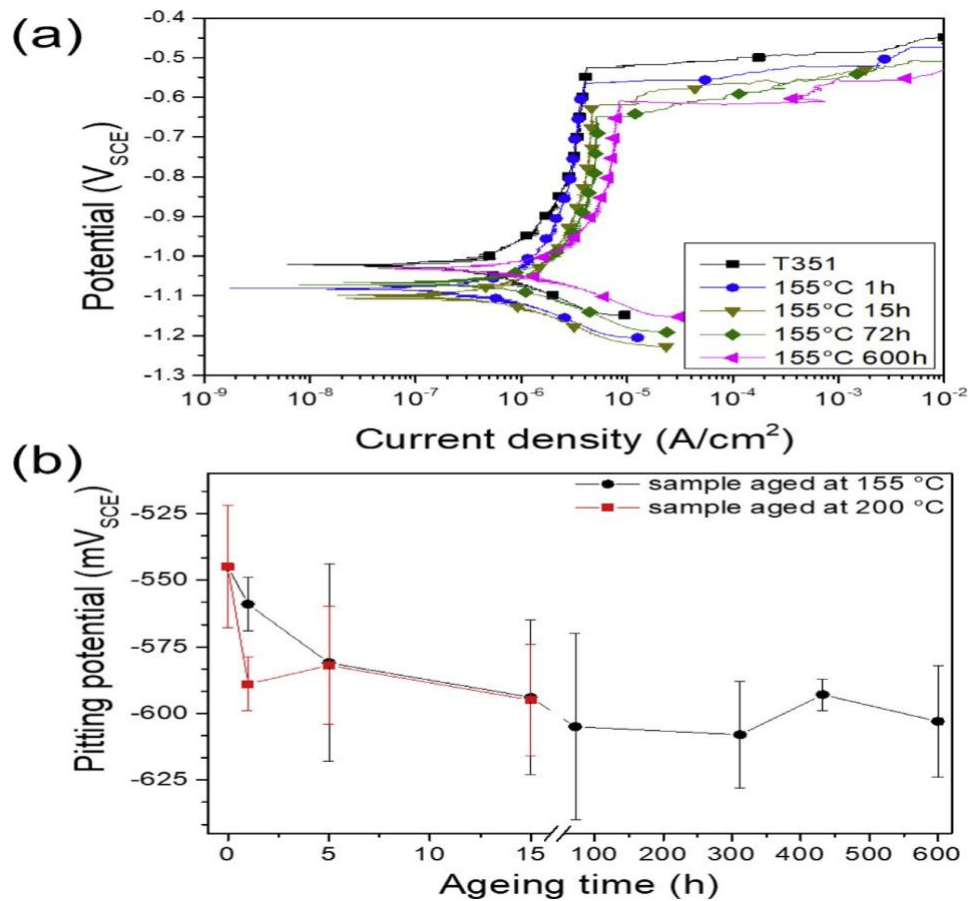


Figura 5.6 a) Curve di polarizzazione potenziodinamica della lega AA2050; b) Media del potenziale di pitting.

La figura 5.6 mostra che l' E_{pit} ha subito una leggera diminuzione (circa 70 mV vs SCE) dopo le prime 15 ore di invecchiamento a 155 °C a causa dell'esaurimento del Cu nella matrice della lega dovuto alla precipitazione continua della fase T1.

E_{pit} , come più volte argomentato, non risulta essere in grado di fungere da indicatore dell'entità degli eventi di corrosione localizzata. Per tale motivo sono stati effettuati test potenziostatici che, secondo una ricerca sul pitting metastabile delle leghe di Al di Cavanaugh, possiedono un $E_{test} = E_{pit} - 25$ mV (Figura 5.7):

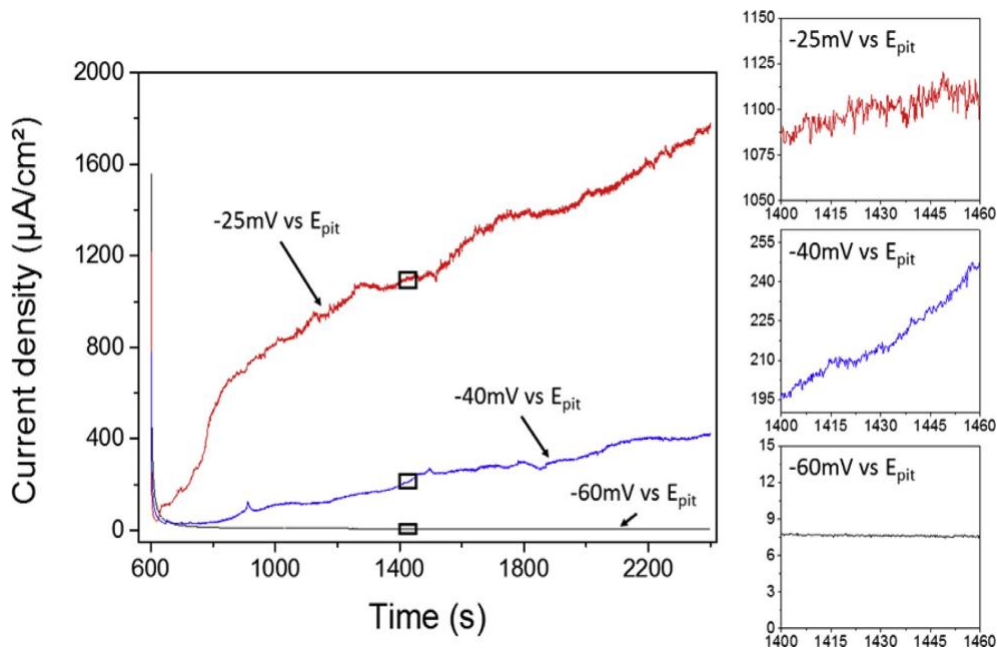


Figura 5.7 Curve di polarizzazione potenziostatica per la lega AA2050 invecchiata a 155 °C per 5 ore, a tre differenti sottopotenziali da E_{pit} .

Il grafico 5.7 mostra che l'aumento di corrente in relazione al tempo, durante la polarizzazione potenziostatica, si attenua con un abbassamento di E_{test} .

Sulla base di quanto detto, si è concluso che i precipitati T1 (Al_2CuLi) non influenzano il pitting metastabile della lega AA2050 in quanto troppo fini per poter indurre la corrosione localizzata sulla matrice, teoria confermata dall'incongruenza tra la precipitazione di T1 e l'evoluzione della morfologia degli attacchi corrosivi determinati. In proposito, si evidenzia che l'incapacità di misurare il pitting metastabile può indicare o che non si è verificato alcun evento, oppure che le correnti provenienti dai pit metastabili sono troppo piccole per essere rilevate dalla macro e, dunque, trascurabili.

5.4. Analisi dell'MPR'

Alcuni autori [28] hanno analizzato la predisposizione alla corrosione che possiede la lega AA7075-T651 in relazione alla presenza di cromato, precisamente del cromato di sodio (Na_2CrO_4). Seppur essi hanno fatto riferimento al metodo sviluppato da Cavanaugh, in questo caso la valutazione è stata condotta in funzione di due tipi di velocità di pitting metastabile: l'MPR e l'MPR'.

È interessante osservare che entrambe le variabili hanno prodotto valori molto simili.

L'MPR' corrisponde alla pendenza del grafico che ha in ascissa il tempo di induzione (durata della fase di innesco del pitting in cui si verifica la rottura locale del film passivo a cui segue il raggiungimento della condizione di pit stabile) e in ordinata i pit metastabili, come mostrato nella figura 5.8; è stato possibile notare che la pendenza di questa retta rimane costante ed è quindi indipendente dal potenziale.

Si è, in particolare, avuto modo di constatare che l'MPR diminuisce con l'aumentare della concentrazione del cromato. In modo simile, anche il parametro MPR' diminuisce in relazione alla concentrazione di Na_2CrO_4 e si calcola considerando il numero di eventi che si sono verificati solo durante il tempo di induzione.

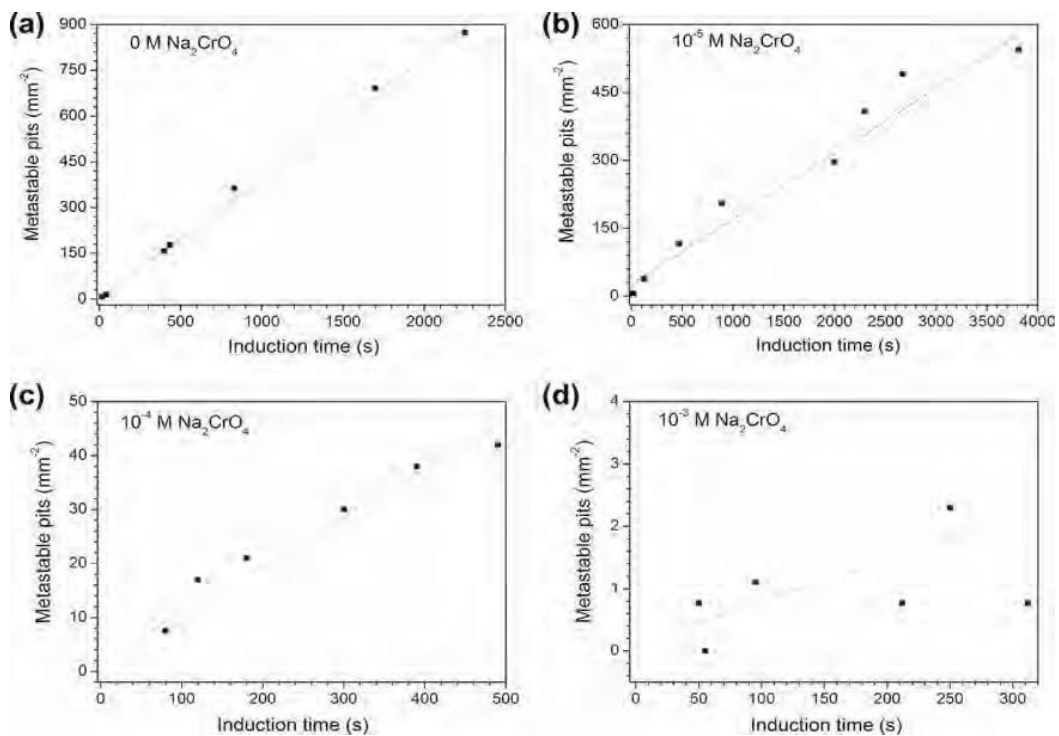


Figura 5.8 Grafico di MPR' in funzione del tempo di induzione in diverse concentrazioni di cromato: a) 0,01 M NaCl; b) 0,01 M NaCl + 10^{-5} M Na_2CrO_4 ; c) 0,01 M NaCl + 10^{-4} M Na_2CrO_4 ; d) 0,01 M NaCl + 10^{-3} M Na_2CrO_4 .

Sempre in riferimento alla figura 5.8, si ribadisce che esiste una relazione lineare tra il numero di pit metastabili per mm² e il tempo di induzione, fatta eccezione per la concentrazione di cromato di 10^{-3} M.

Al contempo, questo studio ha evidenziato che l'MPR' e la densità di pit stabile sono strettamente correlate; infatti, anche se esiste una notevole dispersione, contrariamente alla relazione lineare avanzata da Williams per gli acciai inossidabili [16] (Equazione 4.1), è stata formulata una relazione logaritmica (Equazione 5.1):

$$\log \varphi = K MPR' + C \quad \text{Equazione 5.1}$$

Con: φ il numero di pit dopo un certo tempo, MPR' calcolato dai test di polarizzazione potenziostatica in varie concentrazioni di cromato e K e C sono costanti chiavi che possono variare per diverse leghe, estrapolate dalla pendenza e intercettazione della retta.

5.5. Il criterio del potenziale di pitting metastabile

Solo di recente è stato elaborato un criterio alternativo per analizzare il pitting metastabile, non più basato sul criterio di Cavanough, ma incentrato esclusivamente sul metodo della polarizzazione potenziodinamica a scansione lenta (Figura 5.9) partendo da un potenziale di 300 mV al di sotto del potenziale di circuito aperto, a una velocità di scansione di 0,2 mV/s, verso potenziali più positivi fino a quando si è verificata una condizione di pitting stabile [29]. Poiché la corrente di fondo ha fluttuato in un intervallo di 0,02- 0,03 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, è stato selezionato 0,02 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ come standard per l'inizio del pitting metastabile e al di sotto di questo valore viene considerato rumore di fondo. Siccome una fluttuazione è focalizzata in un sito locale molto piccolo, l'area del campione può essere ignorata.

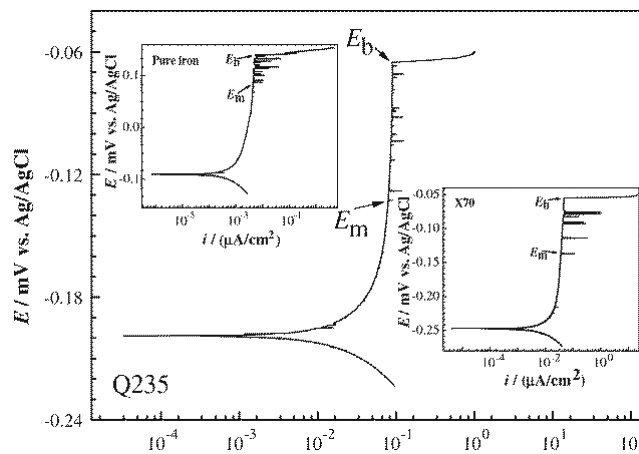


Figura 5.9 Curva di polarizzazione potenziodinamica a scansione lenta

Su una curva di polarizzazione, il potenziale corrispondente al primo picco di corrente di $0,02 \mu\text{A}$ viene indicato come potenziale di pitting metastabile E_m , mentre il potenziale da cui la corrente aumenta continuamente viene indicato come potenziale di pitting E_b . E_m è determinato dalla rottura locale del film passivo, mentre E_b è determinato dall'interazione della crescita e la ripassivazione dei pit metastabili.

La passività dei metalli nei loro ambienti gioca un ruolo chiave sia per nucleazione dei pit che nel processo di trasformazione da metastabili a stabili.

Inoltre, è stato osservato che all'aumentare della concentrazione di NaCl, i valori di E_m diminuiscono. È noto che i valori del potenziale di pitting sono correlati alle condizioni di misurazione, alla velocità di scansione della polarizzazione e all'area del campione.

Poiché la corrosione localizzata per pitting ha un carattere stocastico, sono stati eseguiti dodici test per ogni condizione elettrochimica e i diversi dati sono stati analizzati statisticamente. Tutti i test sono stati eseguiti a temperatura ambiente e sono stati condotti utilizzando una cella elettrochimica a tre elettrodi, utilizzando come elettrodo di riferimento quello ad argento/argento cloruro (Ag/AgCl).

Per ogni test sono stati registrati il valore E_m ed il valore E_b rispetto all'elettrodo di riferimento e gli stessi sono stati collocati rispettivamente sull'asse X e sull'asse Y di un diagramma (Figura 5.10).

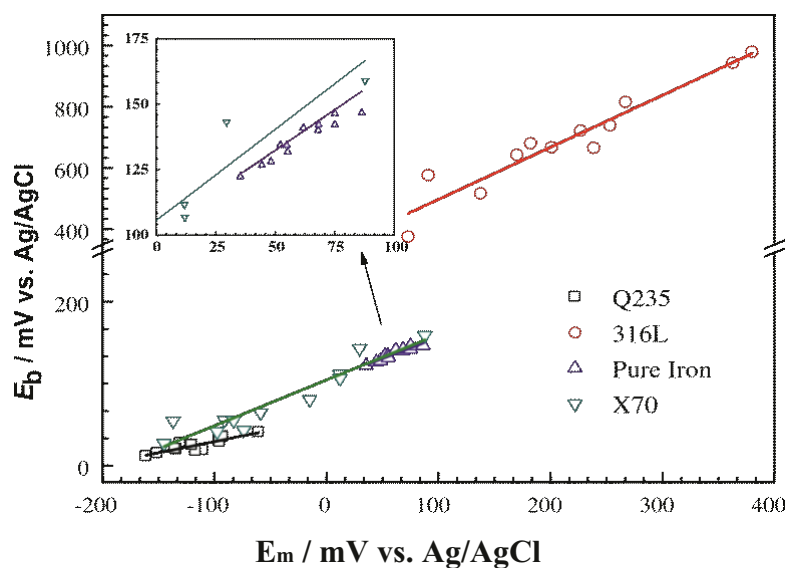


Figura 5.10 Valori di E_m e di E_b per i quattro acciai del test.

È stato poi dimostrato che esiste una stretta relazione tra il potenziale di pitting metastabile E_m ed il potenziale di pitting E_b mostrata dalla seguente equazione lineare:

$$E_b = a + b E_m \quad \text{Equazione 5.2}$$

dove E_b è il parametro più utilizzato per valutare la suscettibilità alla corrosione localizzata per pitting dei materiali. E_m , invece, essendo misurato ad un potenziale relativamente basso dove il materiale non viene danneggiato rapidamente, è utilizzato per prevedere nella praticità la tendenza al pitting dei materiali ingegneristici.

Sulla base di questo criterio, altri autori [30] hanno studiato l'influenza del contenuto di Al e della velocità di scansione sul pitting metastabile delle leghe $Al_xCoCrFeNi$ ad alta entropia (HEA); trattasi di una classe di leghe avanzate, recentemente scoperte, che contiene cinque o più elementi con frazioni elementari quasi equimolari.

Nonostante rispetto a quelle convenzionali le HEA possiedano un'eccellente stabilità microstrutturale ed elevate proprietà meccaniche, esse possono comunque subire corrosione localizzata che porta rapidamente al loro indebolimento.

La polarizzazione elettrochimica è stata condotta utilizzando una cella a tre elettrodi; le misurazioni sono state eseguite a temperatura ambiente.

Durante la prova, l'elettrodo di lavoro è stato inizialmente polarizzato catodicamente a -800 mV vs SCE per 5 minuti, per ridurre i possibili ossidi superficiali. Il campione poi è stato lasciato nella soluzione di prova per 30 minuti per raggiungere un valore quasi stazionario del potenziale di circuito aperto (OCP).

I test di polarizzazione potenziodinamica sono stati eseguiti su tre campioni con diversa percentuale di Al (3%- 5%- 7%) ad una velocità di scansione variabile da 10 a 1000 mV/min, partendo da un potenziale iniziale di -0,25 V rispetto all'OCP poi andando verso potenziali più positivi fino a quando la densità di corrente ha raggiunto un massimo di 1 mA/cm² (Figura 5.11):

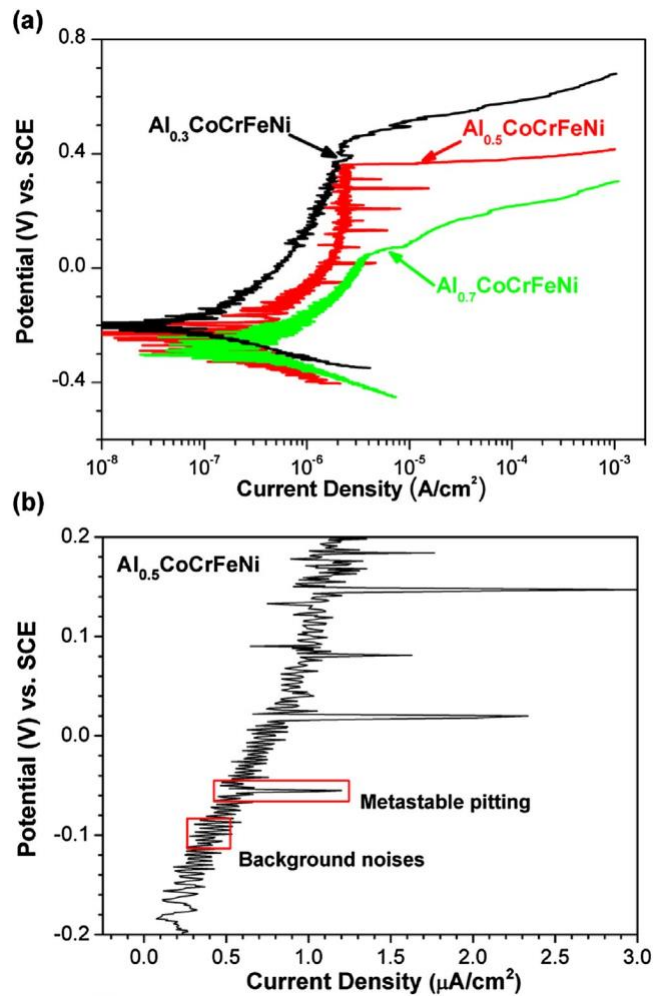


Figura 5.11 Curve di polarizzazione potenziodinamica della lega $Al_xCoCrFeNi$.

Dalla figura 5.11 è possibile notare che all'aumentare del contenuto dell'alluminio, E_{corr} diminuisce mentre I_{corr} aumenta; ciò indica che la resistenza alla corrosione nella soluzione è indebolita.

E_{pit} , il potenziale che dimostra la rottura localizzata del film passivo, è considerato quello secondo cui la densità di corrente supera $100 \mu A / cm^2$ e aumenta continuamente; sotto E_{pit} gli eventi transienti, che rappresentano il pitting metastabile, si verificano nella regione passiva.

In questo studio, a causa del rumore di fondo, $0,2 \mu A/cm^2$ è stato selezionato come *standard* per l'inizio del pitting metastabile e tale valore è stato indicato come potenziale di pitting metastabile (E_m).

A differenza di E_{pit} , E_m è fortemente diminuito nella lega di Al con il 5% rispetto a quella con il 3% del suo contenuto.

La figura 5.12 mostra i risultati dei test eseguiti a diverse velocità di scansione, variabili da 10 a 1000 mV/min, partendo da un potenziale iniziale di -0,25 V rispetto all'OCP, fino a quando la densità di corrente ha raggiunto un massimo di 1 mA/cm²:

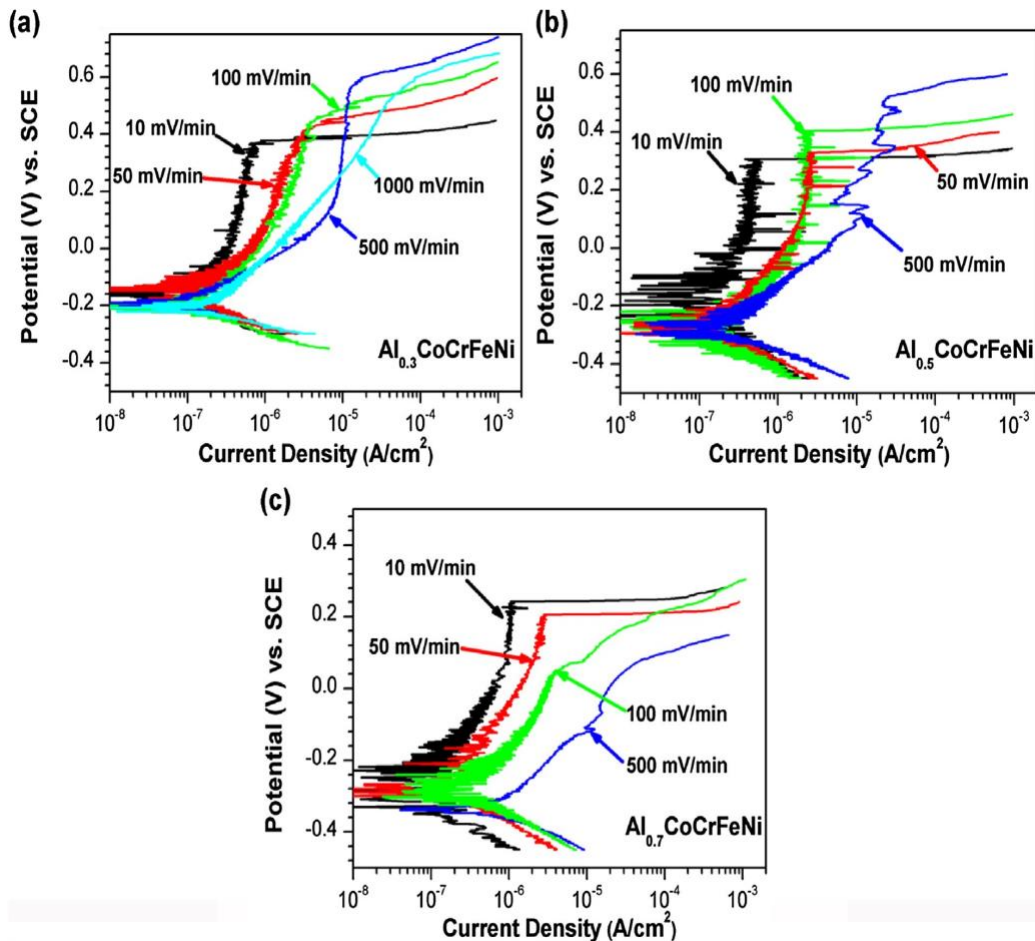


Figura 5.12 Curve di polarizzazione potenziodinamica della lega $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ a) $x = 0,3$; b) $x = 0,5$; c) $x = 0,7$.

È stato dimostrato che sia E_{pit} che E_m , con l'aumentare della velocità di scansione, aumentano per le leghe al 3% e 5% di Al, mentre diminuiscono per le leghe al 7%.

5.6. Confronto tra i due criteri

Riassuntivamente, i criteri principali sono due:

- il criterio utilizzato da Cavanaugh che individua il valore di $0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ come aumento di corrente per qualificare un evento di pit metastabile;
- il criterio del potenziale di pitting metastabile il quale individua il valore $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ come standard per l'inizio del pitting metastabile.

In proposito si evidenzia che le sostanziali differenze in relazione ai valori identificativi del pitting metastabile tra i due criteri potrebbero essere spiegate col

fatto che, mentre il criterio usato da Cavanaugh è scaturito dall'esecuzione di due prove (la polarizzazione potenziodinamica e quella potenziostatica), il secondo criterio (che assume come valore standard $0,2 \mu A/cm^2$) è stato formulato sulla base di un'unica prova, quella potenziodinamica; è proprio il test di polarizzazione potenziostatica ad essere determinante ai fini della differenziazione dei pit metastabili.

6. CONCLUSIONI

In questo lavoro è stato studiato il fenomeno del pitting metastabile nelle leghe di alluminio, sono state individuate le tecniche di indagine utilizzate in letteratura e successivamente sono stati analizzati i criteri per il calcolo della velocità di pitting metastabile (MPR).

Quello del pitting metastabile è un argomento ampiamente dibattuto ed analizzato, seppur con molteplici e differenti approcci.

La ricerca ha avuto maggiori sviluppi in relazione alla categoria degli acciai inossidabili rispetto a quella delle leghe di alluminio, tenuto conto del fatto che per i primi i picchi di corrente sono di gran lunga inferiori; per le leghe di alluminio, invece, solo negli ultimi dieci anni la ricerca scientifica si è focalizzata sul tema poiché, essendo i pit metastabili più frequenti di quelli stabili, sono più appropriati per un esame della corrosione localizzata e uno studio statistico. Si tenga presente, inoltre, che mediante i pit metastabili è possibile valutare in maniera migliore l'eterogeneità della struttura, laddove quelli stabili, invece, forniscono soltanto un'indicazione qualitativa.

In letteratura il riferimento principale in relazione alle leghe di alluminio è la tesi di dottorato di M. Cavanaugh, uno studio relativamente recente risalente all'anno 2009, in cui è stato elaborato un algoritmo per l'identificazione dei picchi di corrente che possono essere qualificati come pit metastabili e per il calcolo della relativa velocità (MPR), definita come il numero di eventi di pitting metastabile in un cm² in un minuto.

Differentemente, altri autori hanno incentrato la ricerca sul calcolo dell'MPR', ossia il rapporto tra il numero di eventi di pitting metastabile e il tempo di induzione per area del campione, parametro apparentemente migliore rispetto all'MPR, da un punto di vista qualitativo, al fine dell'analisi del pit metastabile tenuto conto del fatto che l'MPR' è indipendente dal potenziale applicato.

Solo di recente è stato elaborato un criterio alternativo, anche in questo caso formulato dapprima per gli acciai inossidabili e poi esteso all'alluminio e alle sue leghe, in cui 0,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ è stato selezionato come standard per l'inizio del pitting metastabile.

La teoria di Cavanaugh è stata largamente condivisa e applicata da numerosissimi ricercatori. Tuttavia, dalle ricerche eseguite per la stesura del presente elaborato, non è stato possibile rinvenirne alcuna giustificazione.

Dallo studio effettuato in letteratura è possibile concludere che gli assunti di Cavanaugh continuano a dominare incontrastati il panorama della ricerca scientifica nell'ambito in analisi, posto che non è ancora stato elaborato un criterio alternativo in grado di acquisire la medesima rilevanza e, comunque, tale da giustificare un approccio differente.

Per un eventuale approfondimento della ricerca, potrebbe essere interessante integrare i due criteri predominanti e, quindi, applicare i parametri valutativi del criterio del potenziale di pitting metastabile a quello utilizzato da Cavanaugh. Questo, nella pratica, implicherebbe eseguire una potenziostatica tenendo in considerazione il rumore di fondo, come quello che altri autori hanno preso in esame nelle prove potenziodinamiche.

7. BIBLIOGRAFIA

1. “Cenni Storici” <https://www.cial.it/cenni-storici/>.

2. “Scoperta e storia dell’alluminio” <https://euromaidan.eu/scoperta-e-storia-dellalluminio/>.
3. “Bauxite” https://www.usgs.gov/centers/nmic/bauxite-and-alumina-statistics-and-information?qt-science_support_page_related_con=0#qt-science_support_page_related_con.
4. “Alluminio: proprietà, produzione, leghe e trattamenti termici” <https://www.electroyou.it/asdf/wiki/leghe-di-alluminio-leghe-di-rame>
5. M. Cabibbo, *Dispense del corso di Metallurgia*, 2019;
6. M. V. Boniardi e A. Casaroli, *L’alluminio e le sue leghe*, (n.d.). http://www.fafe.com/files/pdf/libri_articoli/it/10_L_alluminio_e_le_sue_leghe.pdf.
7. http://www.ing.unitn.it/~colombo/Al-Si-Lega_A356/Image2_1.gif.
8. M. Cabibbo, *Leghe e metalli non ferrosi*, Esculapio, 2018.
9. N. Birbilis and B.Hinton, *Fundamentals of Aluminium Metallurgy Production, Processing and Applications*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2011.
10. T. Bellezze, *Dispense del corso di Corrosione e protezione dei materiali*, 2019.
11. V. S. Sinyavskii, V. V. Ulanova, V. D. Kalinin, *On the Mechanism of Intergranular Corrosion of Aluminum Alloys*, Protection of Metals, 2004.
12. “Investigation of Plating Process Variability and Mechanism for Oxide Disruption in a Ni-Modified Fluxless Brazing Process for Aluminum Alloys” <https://docplayer.net/41720756-Investigation-of-plating-process-variability-and-mechanism-for-oxide-disruption-in-a-ni-modified-fluxless-brazing-process-for-aluminum-alloys.html>.
13. “L’utilizzo della lega di alluminio nella produzione di apparecchiature elettriche antideflagranti” <https://www.cortemgroup.com/it/about-ex/technical-articles/lutilizzo-della-lega-di-alluminio-nella-produzione-di-apparecchiature>.
14. https://didattica-2000.archived.uniroma2.it//STM_ENE/deposito/CPM2.pdf.
15. R.K. Gupta, N.L. Sukiman, M.K. Cavanaugh, B.R.W. Hinton, C.R. Hutchinson, N. Birbilis, *Metastable pitting characteristics of aluminium alloys measured using current transients during potentiostatic polarisation*, Electrochimica Acta, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.090>.

16. D. E. Williams, J. Stewart and P. H. Balkwill, *The nucleation, growth and stability of micropits in stainless steel*, Corrosion Science, 1994.
17. B. Wu, J. R. Scully, J. L. Hudson, *Cooperative stochastic behavior in localized corrosion: I. Model*, J. Electrochemical Society, 1997.
18. M. K. Cavanaugh, *Modeling The Environmental Dependence Of Localized Corrosion Evolution In AA7075-T651*, Ph. D. Thesis, The Ohio State University, 2009 .
19. T. Trueman, B. Hinton, G. McAdam, S. Thompson, D. Dixon, P. Morgan, S. Harris, I. Cole, S. Furman, T. Hughes, *Corrosion Control and NDT*, 2003.
20. Y. Kim and R. G. Buchheit, *A characterization of the inhibiting effect of Cu on metastable pitting in dilute Al – Cu solid solution alloys*, Electrochimica Acta, 2007.
21. S. T. Pride, J. R. Scully, J. L. Hudson, *Analysis of Electrochemical Noise from Metastable Pitting in Aluminum, Aged Al-2% Cu, and AA2024-T3*, J. Electrochemical Society, 1994.
22. M. K. Cavanaugh, N. Birbilis, and R. G. Buchheit, *A Quantitative Study on the Effects of Environment and Microstructure on Pit Initiation in Al-alloys*, ECS Transactions, 2009.
23. S. K. Kairy, P.A. Rometsch, K. Diao, J. F. Nie, C.H.J. Davies, N. Birbilis, *Exploring the electrochemistry of 6xxx series aluminium alloys as a function of Si to Mg ratio, Cu content, ageing conditions and microstructure*, Electrochimica Acta, 2016.
24. R. K. Gupta, N. L. Sukiman, M. K. Cavanaugh, B. Hinton, C. Hutchinson, N. Birbilis, *Metastable pitting characteristics of aluminium alloys measured using current transients during potentiostatic polarization*, Electrochimica Acta, 2012.
25. R. K. Gupta, A. Deschamps, M. K. Cavanaugh, S. P. Lynch, and N. Birbilis, *Relating the early Evolution of Microstructure of a Cu-Rich and Cu-Lean 7xxx Aluminium alloy*, Journal of The Electrochemical Society, 2012.
26. T. Ramgopal, P. Schumutz and G. S. Frankel, *Electrochemical Behaviur of Thin Film Analogs of Mg (Zn, Cu, Al)₂*, Journal of The Electrochemical Society, 2001.
27. M. Gao, S. Zhang, B. Yang, J. Wang, *Influence of yttrium on surface chemistry and stability of passive film in Al based metallic glasses*, Applied Surface Science, 2018.

28. R. K. Gupta, B.R.W. Hinton, N. Birbilis, *The effect of chromate on the pitting susceptibility of AA7075-T651 studied using potentiostatic transients*, Corrosion Science, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.012>.
29. Y. Tang, Y. Zuo, J. Wang, X. Zhao, B. Niu, B. Lin, *The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions*, Corrosion Science, 2014.
30. Y. Shi, B. Yang, X. Xie, J. Brechtel, K. Dahmen, P. Liaw, *Corrosion of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior*, Corrosion Science, 2017.