

Studio della resistenza a corrosione di leghe di alluminio in sudore sintetico mediante tecniche di scansione di potenziale e corrosione libera

L. Gabellini, P. Paoli, S. Caporali

La resistenza a corrosione di 4 leghe commerciali di alluminio (AA1200A, AA5182-O, AA6008-O e AA6351-T6) è stata testata in sudore sintetico mediante prove elettrochimiche e di corrosione libera. Entrambe le tipologie di indagine hanno evidenziato differente suscettibilità alla corrosione localizzata per le 4 leghe. La valutazione di parametri elettrochimici, quali ΔE_{ps} ed il ΔE_{pspe} precedentemente proposti in letteratura come indici della suscettibilità alla corrosione localizzata, in ambienti però diversi da quello in oggetto, ha comunque permesso di evidenziare correlazioni dirette tra le prove elettrochimiche e quelle di corrosione libera, anche in questo particolare ambiente.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE, LEGHE ALLUMINIO, SUDORE ARTIFICIALE, PITTING SCAN, CORROSIONE LOCALIZZATA

INTRODUZIONE

Le leghe di alluminio sono caratterizzate da una buona resistenza alla corrosione ad umido grazie alla formazione spontanea di uno strato di passivazione costituito da ossidi/idrossidi di alluminio, il quale protegge il metallo sottostante dagli agenti aggressivi. I materiali che presentano tale caratteristica (passività), seppur intrinsecamente resistenti alla corrosione generalizzata, soffrono talvolta in maniera severa fenomeni di corrosione localizzata [1]. Crevice, pitting, esfoliazione o corrosione intergranulare (IGC) possono infatti interessare porzioni della superficie del manufatto, limitatamente per estensione ma significativamente in quanto ad entità, potendo, potenzialmente, comprometterne l'integrità strutturale. L'importanza di questi fenomeni è tale che sono stati sviluppati, e proposti, numerosi test normati volti alla valutazione della resistenza alla corrosione localizzata di materiali metallici [2,3]. Alcuni di questi test prevedono l'uso di tecniche elettrochimiche ed, in particolare, quella della scansione potenziodinamica ciclica. Tale metodologia elettrochimica si basa sul polarizzare il campione da valori catodici verso regioni anodiche per poi invertire la scansione una volta che la regione di stabilità del film

L. Gabellini, P. Paoli, S. Caporali

INSTM - Università di Firenze, Dipartimento Ingegneria Industriale

passivante è stata superata. Con tale tecnica è possibile determinare quei parametri caratteristici legati sia alla stabilità del film passivante ma anche all'eventuale possibilità di questo di riformarsi e/o autoripararsi nell'ambiente in studio. Conseguentemente, diversi autori hanno applicato la polarizzazione ciclica per individuare parametri idonei a stimare la suscettibilità ai fenomeni di corrosione localizzata di materiali passivanti in soluzioni saline neutre [3,4] ed è stata anche redatta una norma dedicata (ASTM G61), mentre è più limitato il numero di articoli che hanno cercato di mettere in relazione i dati elettrochimici così ottenuti con quelli delle prove di corrosione libera [5,6]. La presente ricerca, che si inserisce in un più ampio progetto volto alla realizzazione di un apparato medicale per la riabilitazione robot-assistita di pazienti con disfunzioni neurocognitive e motorie, si pone come obiettivo l'individuazione di quali, tra le leghe di alluminio comunemente utilizzate per la fabbricazione di ausili robotici e tutori meccanici impiegati in ambito biomedico, possano risultare idonee anche al contatto diretto con la pelle e quindi all'esposizione, seppur occasionale, a sudore umano.

Sono state pertanto scelte 4 diverse leghe di alluminio e testate sia con metodiche elettrochimiche che con test di corrosione libera in sudore sintetico. I risultati delle indagini elettrochimiche svolte sono stati comparati con i dati delle prove di corrosione libera permettendo così di individuare alcuni delta elettrochimici che, all'interno del gruppo di leghe investigate, hanno mostrato diretta proporzionalità tra il valore numerico e all'entità stimata dei fenomeni di corrosione localizzata indotti dal contatto con una soluzione acidica e composizionalmente complessa quale il sudore sintetico.

PROCEDURA SPERIMENTALE

Da barre di 4 differenti leghe di alluminio commerciali, la cui denominazione, composizione chimica e durezza sono riportate in Tab 1, sono stati ricavati mediante troncatura a freddo, campioni sotto forma di lamine (spesse 1 mm), e la cui superficie è stata lucidata con carta abrasiva fino a P1200, lavata con acqua deionizzata ed acetone ed infine, asciugata mediante aria compressa disoleata, almeno 24 ore prima dei test.

Tab.1 - Denominazione, composizione chimica e durezza delle leghe di alluminio investigate. / Designation, chemical composition and hardness of the aluminum alloy investigated.

AA	Si	Fe	Mn	Mg	Cu	Zn	Cr	Ti	V	Durezza (HV)
1200A	0.46	0.29	n.d.	0.25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	93±1
5182-O	0.13	0.26	0.39	4.4	0.06	0.01	0.01	0.02	0.01	80±1
6008-O	0.64	0.2	0.12	0.47	0.18	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	81±1
6351-T6	0.85	0.27	0.71	0.45	0.04	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	108±2

I provini sono stati quindi testati in sudore sintetico secondo la norma UNI ISO 3160-2, la cui formulazione è la seguente: 5g/L di Urea, 20g/L NaCl, 17.5g/L NH₄Cl, 2.5mL/L acido acetico, 15mL/L (S)-acido lattico in acqua deionizzata, ed il pH aggiustato a 4.7 mediante soluzione di NaOH. Per le prove elettrochimiche si è utilizzato un potenziostato (Autolab, Metrohm) controllato dal software NOVA (v. 2.1) ed una cella di corrosione (modello EG&G Parr Flat Cell) in cui il provino (area esposta 1 cm²) costituisce l'elettrodo di lavoro mentre, una reticella di platino ed un elettrodo calomelano saturo, costituiscono rispettivamente, il controlettrodo e l'elettrodo di riferimento. La scansione di potenziale è stata eseguita dopo 600s di

equilibrato ad una velocità di 0.1667mV/s, partendo da -0.2V rispetto all'OCP. Non appena raggiunta una corrente di 15 mA, la scansione viene invertita e la curva di ritorno viene terminata al raggiungimento dell'inversione del segno della corrente.

Il test di corrosione libera è stato eseguito usando una camera climatica autocostruita, capace di mantenere la temperatura 50±2 °C ed umidità relativa del 100% in cui i campioni vengono posti all'interno di una capsula di Petri su di uno strato di cotone imbevuto della soluzione di prova. Il controllo visivo dei campioni è stato realizzato a 24 e 48 ore (fine test). Al termine della prova, i campioni sono stati lavati con acqua deionizzata, acetone ed asciugati.

gati all'aria. La valutazione dei fenomeni di corrosione è stata realizzata mediante ispezione visiva dei provini con ingranditore digitale (Oculux Macro Zoom, Microconsult) e, previa metallizzazione dei medesimi, con microscopia elettronica a scansione (SEM 2300, Hitachi).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Oltre alla registrazione del potenziale di circuito aperto durante la fase di equilibratura (1ora) , l'indagine elettro-

chimica sui provini si è realizzata mediante la registrazione delle curve di polarizzazione ciclica come descritto nel precedente paragrafo. Da tali curve, di cui in Fig. 1 si riportano esempi rappresentativi per ognuna delle leghe investigate, sono stati ricavati i valori dei parametri: E_{corr} , E_{ptp} , E_{rp} , $E_{seccorr}$. Tali valori sono poi stati impiegati per il calcolo dei valori di ΔE , ovvero: $E_{corr} - E_{ptp}$, $E_{corr} - E_{rp}$ ed $E_{corr} - E_{seccorr}$ i quali sono riportati in tabella 2.

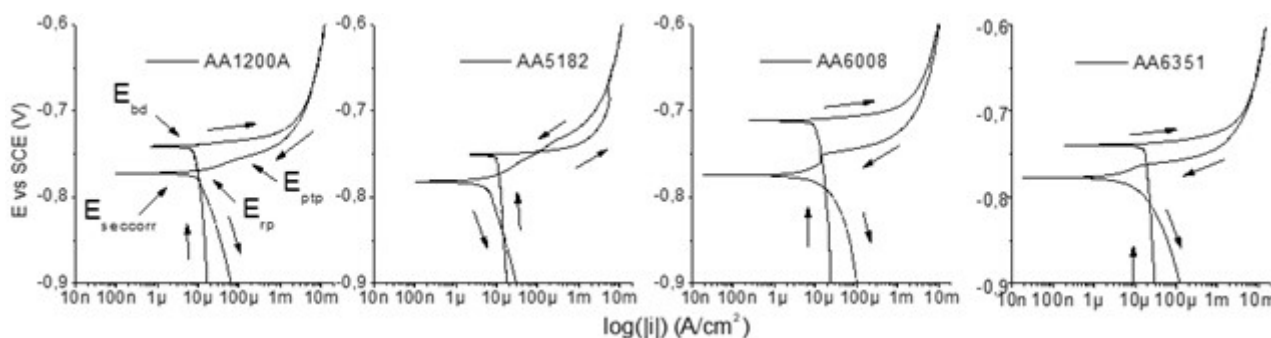


Fig.1 - Curve di polarizzazione ciclica in sudore artificiale ottenute, a temperatura ambiente, sulle leghe in studio, le frecce indicano la direzione di scansione / Cyclic potentiodynamic polarisation curves of the investigated aluminium alloys in artificial sweat solution at room temperature, arrows indicates scan directions.

Sebbene sia noto come i singoli valori di potenziale, da soli, non risultino indicativi della suscettibilità a corrosio-

ne localizzata, i relativi ΔE sono stati proposti come tali per materiali metallici passivanti [2,3,5].

Tab.2 - Risultati dei parametri elettrochimici in sudore sintetico / Summary of electrochemical results in artificial sweat.

Legha alluminio	$\Delta E = E_{corr} - E_{ptp}$ (mV)	$\Delta E = E_{corr} - E_{rp}$ (mV)	$\Delta E = E_{corr} - E_{seccorr}$ (mV)	Segno dell'isteresi
AA1200A	+15 ± 1	+29 ± 1	+30 ± 1	+
AA5182-O	-10 ± 3	-10 ± 3	+30 ± 3	-
AA6008-O	+41 ± 1	+46 ± 5	+63 ± 2	+
AA6351-T6	+28 ± 2	+27 ± 3	+39 ± 2	+

I valori ottenuti sulle 4 leghe metalliche sono quindi stati comparati con il danneggiamento osservato sui campioni esposti al test di corrosione libera. La superficie della lega AA1200A (figura 2A) presenta un grado di corrosione sostanzialmente modesto, ma comunque una resistenza alla corrosione localizzata minore di quella presentata dalla lega AA5182 (figura 2B) che invece mostra soltanto qualche piccolo fenomeno di corrosione isolato. La lega

AA6351 (figura 2C) presenta invece ampie zone di corrosione anche se non così estese come la lega AA6008 (figura 2D). Pertanto, da una stima dell'entità dei fenomeni di corrosione osservati sulla superficie dei campioni, il grado di suscettibilità al sudore sintetico cresce secondo il seguente ordine: AA6008>AA6351>AA1200A>AA5182.

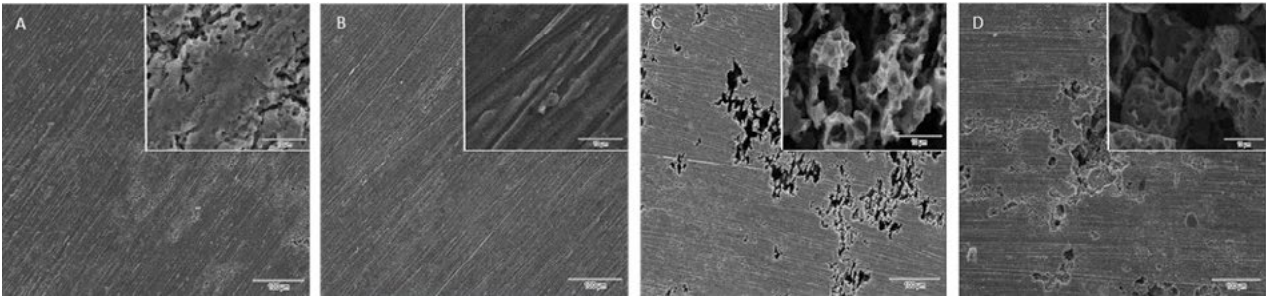


Fig.2 - Immagini relative alle 4 superfici a seguito del test di corrosione libera (48h). A) AA1200A, B) AA5182, C) AA6351, D) AA6008. Nei riquadri dettagli della superficie osservata / Images of 4 samples surfaces after 48h of exposure to artificial sweat. A) AA1200A, B) AA5182, C) AA6351, D) AA6008. Inset depicts magnification of the sample.

In figura 3 sono riportati alcuni parametri elettrochimici proposti in letteratura [3,4,5] per identificare una maggiore o una minore suscettibilità alla corrosione confrontati con l'entità dei fenomeni di corrosione (istogrammi rossi) stimati attraverso l'osservazione microscopica dei campioni in oggetto. Risulta evidente come la maggior parte di questi parametri, specialmente i valori di OCP ed E_{corr} non risultino correlabili con il risultato delle prove di corrosione libera,

cosa che invece si osserva nel caso del ΔE_{ps} ($\Delta E_{ps} = E_{bd} - E_{p-tp}$). Tale occorrenza è in accordo con quanto già proposto in passato, anche se il fatto che risulti l'unico parametro che correla con le prove di corrosione libera è da identificare nella complessa, e forse molteplice, natura dei meccanismi che operano in questo ambiente rispetto a quello di NaCl neutro sulle quali la validità di tali parametri elettrochimici è stata precedentemente valutata [3,5].

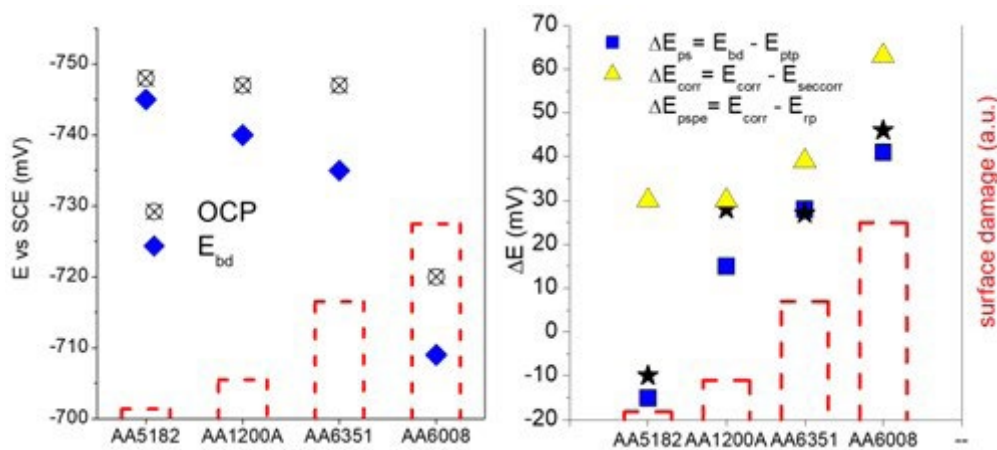


Fig.3 - Confronto dei parametri elettrochimici (grafico a sinistra) e i delta calcolati (grafico a destra) con il grado di corrosione libera stimato (istogrammi tratteggiati rossi) per le 4 leghe investigate / representation of electrochemical parameters (left graph) and calculated deltas (right graph) compared with the estimated free corrosion degree (red bars) for the 4 tested alloys.

Tra le leghe di alluminio commerciale investigate quella che è risultata più performante, in questo tipo di sudore sintetico, è risultata essere la AA5182, lega contenente una significativa quantità di magnesio. In precedenti studi su leghe della serie 4XXX [7], è stato notato come quelle più ricche in magnesio presentino una spiccata resistenza alla corrosione in ambienti acidi. Tale condizione è attribuita alla presenza dell'intermetallico Mg_2Si , anodico nei confronti della matrice di alluminio e quindi più reattivo e facilmente corrodibile. La dissoluzione di tali precipitati

porterebbe alla formazione di $Mg(OH)_2$ e $SiO_2 \cdot n(H_2O)$ poco solubili ed in grado di occludere gli inneschi del processo di corrosione rallentandone quindi l'entità. E' ragionevole pensare che la presenza di una isteresi negativa osservata nella curva di polarizzazione ciclica della lega AA5182 (Fig 1 e tabella 2), conseguenza di un valore di pit transition potential (E_{ptp}) più anodico rispetto al potenziale di breakdown (E_{bd}), sia riconducibile ad un meccanismo analogo ove gli intermetallici ricchi in Mg presenti (il contenuto di magnesio in questa lega è superiore rispetto alla solubili-

tà nell'alluminio) si corrodano preferenzialmente rispetto alla matrice portando alla formazione del poco solubile $Mg(OH)_2$.

CONCLUSIONI

I. Le polarizzazioni cicliche realizzate sulle 4 leghe di alluminio hanno mostrato minime differenze nelle scansioni di andata, ma significative differenze in quelle di ritorno.

II. Le prove di corrosione libera hanno evidenziato significative differenze con la lega AA5182 che è risultata la meno soggetta a fenomeni di corrosione.

III. Tra i parametri elettrochimici proposti in letteratura, quello che, in questo particolare ambiente, è risultato me-

glio correlare la sensibilità alla corrosione localizzata del materiale è risultato il delta tra il potenziale di break down e quello di pit transition, già proposto da Comotti, Trueba e Trasatti [4] per soluzioni neutre contenenti cloruri.

RINGRAZIAMENTI

La presente ricerca è stata parzialmente finanziata da Fondazione CR Firenze attraverso il progetto R3COVER - Riabilitazione Robot-assistita per il Recupero di funzioni neurocognitive e motorie e l'unità interdipartimentale MatchLab dell'Università degli Studi di Firenze, per gli spazi e le strumentazioni messi a disposizione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Soltis, Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials—review, *Corrosion Science*, 90, (2015), 5-22.
- [2] ASTM G5-14, Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements
- [3] ASTM G61-86, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys
- [3] E. Melilli, M. Trueba, S. P. Trasatti, Effect of chloride concentration on the repassivation behavior of structural Al alloys, *La Metallurgia Italiana* (2014).
- [4] I. Comotti, M. Trueba, S. Trasatti, The pit transition potential in the repassivation of aluminium alloys, *Surface and interface analysis*, 45(10), (2013), 1575-1584.
- [5] Q. Sun, K. Chen, Potential Difference of Cyclic Polarization Curve of an Aircraft Al Alloy: ΔE (E sec, corr-E corr). *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(2), (2020), 140-147
- [6] B.C. Syrett, S.S. Wing, Pitting resistance of new and conventional orthopedic implant materials—effect of metallurgical condition, *Corrosion*, 34(4), (1978), 138-148.
- [7] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, S.V. Lamaka, M.G. Ferreira, Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083, *Electrochimica Acta*, 52(27), (2007), 7651-7659.

Study on corrosion resistance of aluminium alloys in artificial sweat solution using potential scanning and free corrosion techniques

The corrosion resistance of four different commercial aluminium alloys (AA1200A, AA5182-O, AA6008-O e AA6351-T6) was evaluated in artificial sweat solution by means of cyclic potentiodynamic polarisation scans and free corrosion tests. Among the four aluminium alloys both the investigation methodologies returns different corrosion behaviours. Electrochemical parameters, such as ΔE_{ps} ed il ΔE_{pspe} , already proposed in literature for corrosion prediction in neutral saline environment, were evaluated and compared with the results of the free corrosion tests finding a direct relationships.

KEYWORDS: CORROSION, ALUMINIUM ALLOYS, ARTIFICIAL SWEAT, PITTING SCAN, CORROSION, INTERGRANULAR CORROSION

[TORNA ALL'INDICE >](#)