



Doctoral Thesis

Untersuchungen zur Wachstumskinetik lokaler Korrosionserscheinungen an Aluminiumwerkstoffen unter mechanischer Spannung am Beispiel der interkristallinen Korrosion von Aluminium-Kupfer-Legierungen und des Lochwachstums an Reinaluminium in wässrigen Chloridlösungen

Author(s):

Rota, Aldo

Publication Date:

1987

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000412424> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 8171

UNTERSUCHUNGEN ZUR WACHSTUMSKINETIK LOKALER KORROSIONSERSCHEINUNGEN
AN ALUMINIUMWERKSTOFFEN UNTER MECHANISCHER SPANNUNG

Am Beispiel der interkristallinen Korrosion von
Aluminium-Kupfer-Legierungen und des Lochwachstums
an Reinaluminium in wässrigen Chloridlösungen

Abhandlung

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von

ALDO ROTA

Dipl. Werkstoffing. ETH

geboren am 10. Mai 1955

von Augio GR

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. H. Böhni, Referent
Prof. Dr. M. O. Speidel, Korreferent

1987

ZUSAMMENFASSUNG

Lokale Korrosionsangriffe, vor allem die interkristalline Spannungsrißkorrosion (SRK), beeinträchtigen die technischen Einsatzmöglichkeiten der hochfesten warmausgehärteten Aluminiumlegierungen in erheblichem Ausmass. Der Gesamtvorgang der SRK setzt sich aus den aufeinanderfolgenden Phasen der Rissbildung, des unterkritischen Risswachstums und des Überkritischen Restbruchs zusammen. Die vorliegende Arbeit hat die Untersuchung der Kinetik des Risswachstums an Al-Cu-Legierungen durch die erstmalige Anwendung der für Lochwachstumsmessungen entwickelten Folien-Durchbruchsmethode zum Ziel. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen der Eindringgeschwindigkeit der interkristallinen Korrosion (IK) und der Risswachstumsgeschwindigkeit der SRK wird mit der Durchführung von Messungen an mechanisch unbelasteten und unterschiedlich belasteten Proben unter identischen elektrochemischen und metallphysikalischen Bedingungen angestrebt.

Das Messprinzip beruht auf der Bestimmung der Durchbruchzeiten des lokalen Korrosionsangriffs durch verschiedene Folien bzw Bleche genau bekannter Dicke. Die mechanische Belastung wird als konstante, homogene einachsige Zugspannung aufgebracht. In der verwendeten Versuchsanordnung sind die Gesamtdehnung der Proben und die Nominalspannung im Restquerschnitt von der Risstiefe unabhängig.

Die Messungen erfolgten unter potentiostatischer Kontrolle im Potentialbereich der selektiven anodischen Auflösung der korngrenzennahen Bereiche in wässrigen Chloridlösungen. Als Versuchswerkstoffe wurden eine Al-4%Cu-Modellegierung und eine technische Al-Cu-Basislegierung des Typs AA 2024 in IK-sensibilisierten Ausscheidungszuständen verwendet. Die Durchbruchzeiten, die Strom-Zeit-Verläufe und die Angriffsmorphologie wurden als wichtigste Informationen ausgewertet.

Mit derselben Methodik wurde auch der Zugspannungseinfluss auf die Lochwachstumskinetik an technischem Reinaluminium in Chloridlösung untersucht.

Die Versuchsergebnisse haben gezeigt, dass die Zeitabhängigkeit der Eindringtiefe interkristalliner Angriffe (d) in Analogie zum Lochwachstum durch ein Potenzgesetz der Form $d = a \cdot t^b$ beschrieben werden kann. Die Wachstumskinetik wird im wesentlichen durch den Exponenten b ausgedrückt und ist von der zeitlichen Änderung der totalen Fläche der anodischen Bereiche an den Rissspitzen abhängig. Die Beschreibung dieses Zusammenhanges mit Hilfe einer Modellvorstellung des Lochwachstums an Reinaluminium ist unter den folgenden Annahmen möglich:

- gleiche Elektrodenkinetik für die anodische Auflösung der ausscheidungsfreien Säume wie für das Lochwachstum an Reinaluminium in Chloridlösung (aktive, deckschichtfreie, praktisch unpolarisierbare Elektrode)
- eindimensionales Risswachstum (konstante Rissbreite, anodische Reaktion nur an der Rissspitze)
- ohmsche Kontrolle der Metallauflösung an der Rissspitze
- relevanter Einfluss des äusseren ohmschen Spannungsabfalls

Damit konnten, gestützt auf die experimentellen Befunde, 3 aufeinanderfolgende Phasen mit unterschiedlicher Wachstumskinetik des interkristal-

linen Angriffs an feinkörnigen sensibilisierten Al-Cu-Legierungen unter äusserer Polarisierung unterschieden werden:

1. Mit der Zeit zunehmende anodische Gesamtfläche
 - für lineare Flächenzunahme $b = 0.5$
 - für quadratische Flächenzunahme $b = 0.33$
2. Konstante anodische Gesamtfläche, kein makroskopischer Kornzerfall
 - für kleine Risstiefen $b = 0.5$
 - mit zunehmender Risttiefe $b \rightarrow 0.33$
3. Konstante anodische Gesamtfläche mit makroskopischem Kornzerfall
 - abhängig von der makroskopischen Abtragsrate $b = 0.5-1.0$

Unter experimentellen Bedingungen, die nur das Auftreten einer einzelnen oder weniger Angriffsstellen (Risse) zulassen, wird die Wachstumskinetik ausschliesslich durch Phase 2 beschrieben.

Ein signifikanter Einfluss konstanter einachsiger Zugspannungen im elastischen Bereich auf das interkristalline Risswachstum konnte an Systemen mit wenigen Rissen nachgewiesen werden. Ein einzelner unter Zugspannung auftretender Riss kann mit dem bruchmechanischen Modell des halbelliptischen Oberflächenrisses in einer zugbeanspruchten Scheibe beschrieben werden. Die bruchmechanische Betrachtung hat gezeigt, dass die kritische Spannungsintensität K_{IC} an der Rissfront erst unmittelbar vor dem Durchbruch erreicht wird, so dass der Anteil der überkritischen Rissausbreitung an der gesamten Risttiefe gering ist. Die Versuche mit einzelnen oder wenigen Rissen ergaben die folgenden Resultate:

- Die Eindringgeschwindigkeit wird durch Zugspannungen von 25% $R_p 0.2$ um eine Grössenordnung erhöht
- Für Zugspannungen von 25 bis 80% $R_p 0.2$ tritt keine weitere Erhöhung der Eindringgeschwindigkeit auf. Dieses Verhalten ist qualitativ mit dem Auftreten eines Plateaubereiches der Rissfortschrittsgeschwindigkeit in bruchmechanischen SRK-Untersuchungen vergleichbar

Unter den vorliegenden elektrochemischen Versuchsbedingungen (äussere Polarisierung, hohe Chloridkonzentration) kann die beobachtete Beschleunigung des Risswachstums im Rahmen der angegebenen Modellvorstellung durch die Verbesserung der Stofftransportbedingungen im Riss infolge mechanischer Rissaufweitung erklärt werden.

An Systemen mit einer grossen Anzahl interkristalliner Risse konnte bis in den Bereich der Streckgrenze kein Zugspannungseinfluss festgestellt werden. Die mechanische Spannungsanalyse ergab, dass die Spannungsintensität an den Risspitzen für grosse Risszahlen praktisch verschwindet.

Die Lochwachstumsgeschwindigkeit an Reinaluminium wird durch Zugspannungen im oben angegebenen Bereich in geringfügigem, aber reproduzierbarem Ausmass erhöht. Dies wird auf mechanische Restbrüche am Lochboden und auf die Verbesserung der Stofftransportbedingungen im Loch infolge Lochaufweitung zurückgeführt.

Die in dieser Arbeit erstmals zur Untersuchung interkristalliner Angriffe eingesetzte Methodik ist insbesondere für die Prüfung dünnwandiger Bauteile unter praxisnahen Bedingungen geeignet.

ABSTRACT

Local corrosion attacks, especially intergranular stress corrosion cracking (SCC), seriously affect the technical use of high strength artificially aged aluminum alloys. The overall SCC process is composed of the successive stages of crack formation, subcritical crack growth and supercritical mechanical fracture. The goal of the present work is the investigation of the crack growth kinetics in Al-Cu-alloys using for the first time the foil penetration technique originally developed for pit growth measurements. An unequivocal distinction between the penetration rate of the intergranular corrosion (IC) and the SCC crack growth rate is achieved by carrying out measurements with mechanically unstressed and differently loaded specimens under the same electrochemical and metal physical conditions.

The experimental method is based on the determination of the time needed for the localized attack to grow through different foils or sheets of exactly known thickness. The mechanical load is applied as a constant, homogeneous tensile stress. In the experimental set-up used, the overall specimen elongation and the normal tensile stress in the residual cross-section are independent of the crack length.

The measurements were carried out under potentiostatic control in a potential range in which selective anodic dissolution of the grain boundary zones takes place in aqueous chloride solutions. A high-purity binary Al-4wt%Cu-alloy and a commercial Al-Cu-base alloy of the 2024 type, both in tempers susceptible to IC, were used as test materials. As main results, the experiments yielded penetration times, current-time-records and attack morphologies.

Using the same technique, the influence of tensile stresses on the pit growth kinetics of pure aluminum in chloride solution has been investigated, too.

The experimental results have shown that the time dependence of the penetration depth of intergranular attacks (d) can be described in the same way as pit growth by a power law with the formula $d=a \cdot t^b$. Essentially, the growth kinetics are expressed through the exponent b and depend on the total area of the anodic regions at the crack tips. This context can be described by means of a model for pit growth in pure aluminum making the following assumptions:

- identical electrode kinetics for the anodic dissolution of the precipitate free zone at the grain boundaries and for pit growth in pure aluminum in chloride solution (active, film-free, practically unpolarizable electrode)
- one-dimensional crack growth (constant crack width, anodic reaction limited to the crack tip)
- ohmic control of the metal dissolution at the crack tip
- considerable influence of the ohmic potential drop outside the crack

Based on these assumptions and on the experimental findings, the intergranular attack of fine-grained sensitized Al-Cu-alloys could be separated in 3 successive stages with different growth kinetics:

1. Total anodic area increasing with time
 - for linear area increase $b = 0.5$
 - for quadratically increasing area $b = 0.33$
2. Constant total anodic area, no macroscopic grain disintegration
 - for small crack depths $b = 0.5$
 - with increasing crack depth $b \rightarrow 0.33$
3. Constant total anodic area with macroscopic grain disintegration
 - depending on the macroscopic grain removal rate $b = 0.5-1.0$

Under experimental conditions which allow the formation of a single or a small number of attack sites (cracks) only, the growth kinetics are described by stage 2 exclusively.

A significant influence of constant uniaxial tensile stress in the elastic range on the intergranular crack growth could be shown on systems with small numbers of cracks. A single crack occurring under tensile stress can be described in terms of the fracture mechanics model for the semielliptical surface flaw in a plate under tension. The fracture mechanical examination has shown that at the crack edge the critical stress intensity K_{IC} is not reached until immediately before the breakthrough takes place. This means that only a small portion of the total crack depth is due to supercritical crack growth. Experiments with single cracks or small numbers of cracks yielded the following results:

- A tensile stress corresponding to 25% of the 0.2% proof stress causes an increase of the penetration rate by one order of magnitude
- For higher tensile stresses up to 80% of the 0.2% proof stress, no further increase of the penetration rate is found. This behavior can be qualitatively related to the plateau region of the crack growth velocity observed in SCC tests using fracture mechanic methods.

Considering the electrochemical conditions for the experiments (external polarization, high chloride concentrations), the observed acceleration of crack growth rates can be explained using the model mentioned above by mechanical crack widening with consequent improvement of the hydrodynamic and mass transport conditions within the crack.

At systems with many intergranular cracks, no influence of tensile stresses, even as high as the elastic limit, could be detected. A mechanical stress analysis showed that the stress intensity at the crack tips practically disappears for large numbers of cracks.

The pit growth rate in pure aluminum is increased by a small, but reproducible amount by tensile stresses in the range mentioned above. This is believed to be due to mechanical cracking of the metal at the pit bottom and, again, to the improvement of the mass transport conditions inside the pits as a result of the mechanical widening of the pits.

The experimental method, used for the first time for the investigation of intergranular attacks in the present work, is considered to be particularly suitable for testing thin-walled structural parts under service conditions.