



Doctoral Thesis

## Microscopic-structural and electrochemical aspects of Al-Mg-Si corrosion

**Author(s):**

Eckermann, Fabian

**Publication Date:**

2008

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005651118> →

**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. 17755

# **Microscopic Structural and Electrochemical Aspects of Al-Mg-Si Corrosion**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

FABIAN ECKERMANN

Dipl. Werkstoff-Ing. ETH

born August 10<sup>th</sup>, 1978

citizen of Bad Honnef, Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P. Uggowitzer, examiner

Dr. P. Schmutz, co-examiner

Prof. Dr. J. Löffler, co-examiner

Prof. Dr. B. Elsener, co-examiner

2008

---

# Zusammenfassung

---

Al-Mg-Si Legierungen werden besonders in Aussenanwendungen genutzt, wo sie im direkten Kontakt mit aggressiven Bedingungen stehen. Diese aggressiven Umgebungsbedingungen können z.B. durch im Winter gesalzte Strassen hervorgerufen werden oder auch durch Kontakt mit Meereswasser latent vorliegen. Die Anwendungsgebiete der Al-Mg-Si Legierungen im Aussenbereich ergeben sich aus den, im Verhältnis zu anderen Aluminiumlegierungen, sehr guten Korrosionseigenschaften. Nichtsdestotrotz gibt es auch bei dieser Legierungsgruppe Korrosionsprobleme. Es wird vor allem von intergranularer Korrosion, von Lochfrass und von Filiform-Korrosion berichtet. In seltenen Fällen kann auch Schichtkorrosion entstehen. Jegliche Form der Korrosion ist aber meist nicht akzeptabel, da sie vor allem optisch stören kann und der Fortschritt der Korrosion schwer beurteilbar ist. Dies gilt besonders für die Anwendungen in der Luftfahrt und in der Automobilbranche des Luxussegments, wo optische Beeinträchtigungen durch Korrosion nicht tolerierbar sind. Deshalb ist es von Interesse Schwachstellen, an denen Korrosion startet, und Mikrostrukturen, die die Korrosion fördern, in Al-Mg-Si Legierungen zu charakterisieren. In den Al-Mg-Si Legierungen liegen vor allem Fe-haltige intermetallische Phasen und verschiedene Formen von  $Mg_2Si$  in der Al-Matrix vor. Diese Phasen in ihrem Einfluss auf Korrosionsinitiation und -fortschritt zu analysieren und deren Aktivität zu messen ist der Inhalt dieser Arbeit.

Während vor allem auf Al-Cu Legierungen und Al-Mg-Zn Legierungen die aktiven Phasen eingehend untersucht wurden, ist das Verhalten der Phasen in den Al-Mg-Si Legierungen wenig erforscht. Grossflächige Untersuchungen haben bis dato ergeben, dass das Hinzulegieren von Fe (= erhöhte Anteile von Fe-haltigen Phasen) die Korrosion fördert, jedoch fehlen genaue Angaben zu

den Wirkmechanismen. Der Einfluss von  $Mg_2Si$ -ähnlichen Phasen in diesen Legierungen ist bis dato kaum bekannt.

In dieser Arbeit wurden zuerst mit Hilfe von Mikrotomographie und einem speziellen Detektionsverfahren aktive Bereiche und Korrosionsfortschritt evaluiert und zu Mikrostrukturen korreliert. Mit Hilfe eines speziell entwickelten Setups wurde dann auch die Korrosionsinitiierung und der Übergang zu Korrosionsfortschritt mikrotomographisch untersucht. Im Rahmen dieser Versuche wurde ein neues Korrosionsphänomen entdeckt (exfoliation-like attack, ELA) und erklärt. ELA wächst nur in einer Ebene und kann aus intergranularer Korrosion hervorgehen. Diese Form von Korrosion ist besonders ausgeprägt, wenn die Lösungen aggressiver werden. Der Grund für diese Korrosion liegt in einer Variation des Si Gehaltes in fester Lösung. Um die mit Mikrotomographie gewonnenen Erkenntnisse mit elektrochemischen Daten zu quantifizieren, wurden schliesslich auch grossflächige und mikrokapillare elektrochemische Messungen durchgeführt. Auch wurden spezielle Wärmebehandlungsverfahren angewandt, um verschieden Mikrostrukturen zu erzeugen.

So wurde festgestellt, dass Fe-haltige Phasen in den ersten Minuten nicht aktiv sind. Sie weisen jedoch danach kathodische Aktivität auf, auch wenn noch Aluminiumoxid an der Oberfläche vorhanden ist. Durch diese kathodische Aktivität kann die Al-Korrosionsrate erhöht werden. Die Frage nach dem Einfluss der Fe-haltigen Phasen auf Korrosionsinitiierung konnte wie folgt charakterisiert werden. In den Fällen, wo die Fe-haltigen Phasen an einer korrosionsanfälligen Korngrenze liegen, dient diese Phase der Korrosionsinitiierung. Sobald dies aber nicht der Fall ist, konnte die Korrosionsinitiierung nicht den Fe-haltigen Phasen zugeordnet werden oder speziellen nicht stöchiometrischen Zusammensetzungen dieser Phase. Auch der Korrosionsfortschritt ist unabhängig von der Position der Fe-haltigen Phasen. Unter aggressiven Bedingungen, wie sie im Korrosionspfad entstehen können, wurde auch die Auflösung von Fe-haltigen Phasen gefunden. Dies ist

unerwartet und weist auf die stark Veränderung der chemischen Zusammensetzung von Lösungen innerhalb eines Korrosionspfades hin.

Die Rolle der  $Mg_2Si$  ähnlichen Phasen wurde ambivalent im Verlauf des Korrosionsprozesses gesehen. In den ersten Minuten, in denen die Legierung im direkten Kontakt mit der Lösung ist, kontrolliert Mg das Ruhepotential und löst sich auf (anodisches Verhalten). Wenn dies geschehen ist bleibt ein kathodisch aktiver Si Rest zurück. Dieser wirkt nicht als Korrosionsinitiierungsstelle. Auch wird der Korrosionspfad durch die Inkorporation der MgSi Phasen nicht signifikant in seiner Morphologie geändert.

---

# Abstract

---

Al-Mg-Si alloys are deployed particularly in outdoor applications, where they are in direct contact with aggressive conditions. These aggressive conditions can be present e.g. in winter-salted roads or a sea-water environment. Outdoor applications of Al-Mg-Si alloys results from their very good corrosion resistance compared to other aluminum alloys. Nevertheless, these alloys still have corrosion problems. Pitting corrosion, intergranular and filiform corrosion are reported, and in rare cases exfoliation corrosion can also develop. All forms of corrosion, however, are unacceptable, both optically and because the progress of corrosion is difficult to estimate. This applies particularly to applications in aviation and in the luxury segment of the automotive industry.

Therefore it is of interest to identify the weak points where corrosion starts, and to characterize the microstructures which promote corrosion in Al-Mg-Si alloys. In Al-Mg-Si alloys Fe-containing intermetallic phases and different forms of  $Mg_2Si$  phase are present. It is the topic of this work to measure the activity of these phases as well as to analyze them as to their influence on corrosion initiation and propagation.

While the active phases in Al-Cu alloys and Al-Mg-Zn alloys have been particularly well examined, the behaviour of phases in Al-Mg-Si alloys has received little study. It is reported that alloying of Fe (= increased volume fraction of Fe-containing phases) promotes corrosion, but exact data about the mechanisms are missing. Hardly anything is known about the influence of  $Mg_2Si$  phase in the Al-Mg-Si alloys.

In this thesis work active sites and corrosion progress were evaluated and correlated to microstructures with the help of microtomography and a special detection method. A customized setup also made it possible to

microtomographically observe corrosion initiation and the transition to corrosion propagation. In the context of these experiments a new corrosion phenomenon was discovered and explained (exfoliation-like attack, or ELA). This form of corrosion is characterized by propagation restricted to one plane and favoured by aggressive solutions. It can start from an intergranular corrosion path. It is caused by a small variation of the Si content in solid solution. In order to quantify the tomography information, large-scale electrochemical and microcapillary electrochemical measurements were also performed. Special thermal treatment procedures were applied to examine various microstructures.

It has been stated that Fe-containing phases are not active in the first minutes. After this time, however, they become cathodically active even if alumina is still present at the surface. The aluminium corrosion rate can increase via this cathodic activity. The influence of the Fe-containing phases on corrosion initiation was characterized as follows. Fe-containing phases present at corrosion-susceptible grain boundary serve as corrosion initiation sites. As soon as the Fe-containing phase is, however, located within the grain, corrosion initiation cannot be assigned to Fe-containing phases or a special composition of this phase. The corrosion propagation is also independent of the position of the Fe-containing phases. Under aggressive conditions, e.g. within the corrosion path, the dissolution of Fe-containing phases was also found. This is unexpected and reflects the strong chemical changes in the solutions within a corrosion path.

The role of the  $Mg_2Si$  phases was seen to be ambivalent during the corrosion process. In the first minutes of direct solution contact the open circuit potential at the specimen surface is controlled by the dissolution of Mg (anodic behaviour). After the Mg dissolution a Si leftover remains and is cathodically active. This leftover, however, is not a deep-penetrating corrosion initiation site. In addition, the corrosion path is not significantly changed in its morphology by the incorporation of MgSi phases.