

Numerische Simulation von Korrosionsprozessen unter verschiedenen Klimaten

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik der
Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau
zur Verleihung des Akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte
Dissertation

von
Herrn
Benjamin Wagner
aus Reutlingen

Datum der wissenschaftlichen Aussprache:	17.03.2023
Dekan:	Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Roland Ulber
Vorsitzender:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jan C. Aurich
1. Berichterstatter:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Paul L. Geiß
2. Berichterstatter:	Univ.-Prof. Dr. Mikhail Zheludkevich

Kurzfassung

KTL-beschichtete verzinkte Stahlbleche sind weitverbreitete Teile in der Automobilindustrie. Bei Defekten im Lack ist eine Unterwanderung der organischen Beschichtung durch Korrosion möglich. Diese Arbeit präsentiert ein effektives Finite-Elemente-Modell zur Simulation der anodischen Lackunterwanderung an standardisierten Schäden unter verschiedenen Klimaten und räumlichen Orientierungen des Bleches. Das semi-empirische Simulationsmodell beruht auf der Mischpotential-Theorie und berücksichtigt das Ausfallen von Korrosionsprodukten, die Zeit der Elektrolytbedeckung, die Temperatur, die Solekonzentration, die Sauerstoffkonzentration und den pH-Wert des Elektrolyten. Es werden elektrochemische Polarisationsdaten und Time-of-Wetness-Daten experimentell ermittelt, welche als Eingangswerte für das Simulationsmodell dienen. Zur Modellierung der Korrosionsprodukte wird ein impliziter Ansatz verfolgt, wobei der Kathodenstrom in Abhängigkeit der Delaminationsweite reduziert wird. Die Validierung der Simulationsergebnisse erfolgt anhand von Korrosionstests. Die Übereinstimmung der Simulations- und Korrosionstestergebnisse zeigt, dass mit dem entwickelten Simulationsmodell der Korrosionsfortschritt über die untersuchte Testdauer von 8 Wochen mit mehreren Millimetern Unterwanderung präzise simuliert werden kann. Des Weiteren bleibt die Rechenzeit bei der Ausführung des Simulationsmodells praktikabel für eine industrielle Modellanwendung.

Abstract

E-coated galvanized steel sheets are widespread parts of the automotive industry. If there are defects in the cathaphoretic coating, it can be undermined by corrosion. This work presents an effective finite element model to simulate the anodic delamination process at standardized damage under different climates and spatial orientations of the sheet. The semi-empirical simulation model is based on the mixed potential theory and takes into account the precipitation of corrosion products, the time of the electrolyte coverage, the temperature, the brine concentration, the oxygen concentration and the pH value of the electrolyte. Electrochemical polarization data and time-of-wetness data are determined experimentally and serve as input values for the simulation model. An implicit approach is followed to model the corrosion products, whereby the cathode current is variably reduced depending on the delamination width. The simulation results are validated on the basis of corrosion tests. The consistency of the simulation and corrosion test results shows that the developed simulation model can be used to precisely simulate the corrosion progress over the examined test period of 8 weeks with several millimeters of delamination width. Moreover, the computing time for the execution of the simulation model remains practicable for an industrial model application.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung und Technik	3
2.1 Elektrochemische Grundlagen	3
2.1.1 Elektrolytische Doppelschichten	4
2.1.2 Elektrochemische Thermodynamik	6
2.1.3 Elektrochemische Reaktionskinetik	8
2.2 Korrosionsmechanismus	12
2.2.1 Anoden- und Kathodenreaktionen bei Korrosion	13
2.2.2 Stabilitätsbereiche von Metallen	14
2.2.3 Kinetik von Korrosionsreaktionen	16
2.2.4 Korrosionsrate	20
2.2.5 Spaltkorrosion	21
2.2.6 Lochfraßkorrosion	22
2.3 Numerische Korrosionssimulationen	23
2.3.1 Methode der Finiten Elemente	23
2.3.2 Modellierung von Korrosionsprozessen	27
3 Motivation und methodisches Konzept	33
3.1 Motivation	33
3.2 Methodisches Konzept	34
4 Methoden	39
4.1 Experimentelle Methoden	39
4.1.1 pH-Wert-Analyse	39
4.1.2 Messung von Polarisationskurven	41
4.1.3 Messung von Zeit der Nässe bei verschiedenen Klimaten	42
4.1.4 Korrosionstests	45
4.2 Modellierung und Simulation	50
4.2.1 Modellaufbau und Diskretisierung	50
4.2.2 Gleichungslöser	52
5 Ergebnisse und Diskussion	55
5.1 pH-Wert-Entwicklung im Spalt	55

5.2	Polarisationskurven	62
5.2.1	Einfluss der Sauerstoffkonzentration	62
5.2.2	Einfluss des pH-Werts	63
5.2.3	Einfluss des Salzes	66
5.2.4	Einfluss der Temperatur	69
5.2.5	Allgemeine Trends bei Änderung der Elektrolyteigenschaften .	72
5.3	Zeit der Nässe bei verschiedenen Klimaten	75
5.4	Erweiterung des Simulationsmodells	78
5.4.1	Modellierung von Temperaturänderungen	78
5.4.2	Modellierung von Zeit der Nässe	78
5.4.3	Modellierung der Korrosionsprodukte	79
5.5	Simulations- und Korrosionstestergebnisse	81
5.5.1	Konstantes Klima mit durchgängigem Salzsprühnebel	83
5.5.2	Zyklischer Klimawechsel	86
5.5.3	Laufzeiten der Simulationsberechnungen	92
5.5.4	Metallografischer Querschliff des Ritzes	93
6	Zusammenfassung und Ausblick	95
7	Anhang	99
7.1	pH-Wert-Messungen im Spalt	99
7.2	Polarisationskurven bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen . . .	105
7.3	Polarisationskurven bei unterschiedlichen Mischsalz-Konzentrationen .	108
7.4	Polarisationskurven bei unterschiedlichen Temperaturen	112
	Abkürzungsverzeichnis	113
	Literaturverzeichnis	115

Abbildungsverzeichnis

2.1	(a) Zink- und Eisen-Halbzelle im Gleichgewicht. (b) Galvanische Zelle mit Anode und Kathode unter Standardbedingungen. Abbildung nach [1].	3
2.2	Schema des Gouy-Chapman-Modells nach [2].	5
2.3	Schematische Energiezustände während des Reaktionsfortschritts nach [3].	8
2.4	Grün: Butler-Volmer-Gleichung für $z = 2$, $T = 298\text{ K}$, $E_0 = 0,1\text{ V}$, $j_0 = 0,1\text{ mA/cm}^2$ und $\alpha = 0,7$. Orange: Erweiterte Form der Butler-Volmer-Gleichung mit zunehmender Diffusionskontrolle, wobei $j_a^{grenz} = 100\text{ mA/cm}^2$ und $j_k^{grenz} = 2\text{ mA/cm}^2$	10
2.5	Das Nernstmodell der Diffusionsschicht nach [4].	11
2.6	(a) Flächenkorrosion eines metallischen Werkstoffs. (b) Galvanische Korrosion, bei welcher Eisen kathodisch geschützt wird.	12
2.7	Pourbaix-Diagramme von Eisen und Zink nach [1]. 'b' und 'a' kennzeichnen die Elektrodenpotentiale $E_{O_2}^0$ und E_{H^+/H_2}^0	15
2.8	Überlagerung zweier Teilstromdichte-Spannungskurven zu einer Gesamtstromdichte-Spannungskurve.	16
2.9	Polarisationskurve von Zink gemessen unter Luftbegasung bei $40\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$ und Zusatz von 5 Gew.-% NaCl	18
2.10	Die Löslichkeit von Sauerstoff (a) in Wasser bei 1 bar bzw. 2 bar, (b) Salzlösungen bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar Sauerstoffdruck nach [5].	20
2.11	Schematische Darstellung des Korrosionsfortschritts bei Spaltkorrosion nach [1].	21
2.12	Schematische Darstellung der Initiierung und Ausbreitung der Lochkorrosion nach [1].	22
2.13	Vernetzte Fläche A durch eine mögliche Wahl an Punkten und Dreiecken für die Methode der Finiten Elemente.	24
2.14	Eindimensionales Beispiel der Netzbewegungen bei einer Langrange-, Euler- und ALE-Formulierung [6].	26
2.15	Simulation von Lochkorrosion auf Aluminium im Rahmen einer reaktiven Transportmodellierung [7]. Dargestellt ist der lokale pH-Wert (links), die Chloridkonzentration (mitte) und das Elektrolytpotential (rechts).	28
2.16	Simulation von Lochkorrosion auf Stahl mit einer polykristallinen Mikrostruktur im Rahmen einer Phasenfeldmodellierung [8].	29

2.17	Simulation von galvanischer Korrosion von Stahl und einer Magnesium-Legierung (AE44) im Rahmen einer Modellierung nach der Mischpotential-Theorie [9].	31
3.1	(a) Schematische Darstellung eines KTL-beschichteten verzinkten Bleches mit Standardschaden, das bei einem definierten Winkel α fixiert wurde. Das Simulationsmodell soll auch den Winkel α berücksichtigen. (b) Betrachtung des Querschnitts des Bleches. Je nach Klimabelastung findet eine unterschiedlich schnelle anodische Unterwanderung der KTL statt.	34
3.2	Methodisches Konzept zur Entwicklung eines geeigneten Simulationsmodells.	36
4.1	(a) Schematischer Versuchsaufbau zur pH-Wert-Analyse. (b) Schematische Darstellung des Spaltes von oben.	39
4.2	(a) Strukturformel von Tb-DPA. (b) Spektrum der Fluoreszenzanregung (gestrichelte Linie) und Emissionsspektrum (durchgezogene Linie) von Tb-DPA. [10]	40
4.3	Versuchsaufbau zur Messung der Polarisationskurven.	42
4.4	Schematische Darstellung des Interdigitalelektroden-Sensors und des neuronalen Netzes [11].	43
4.5	Ersatzschaltbild zur Erzeugung der simulierten Datensätze [11]. Die Knotenpunkte A' und B' repräsentieren die sich angrenzenden Elektrodenkämme. Mit dem konstanten Phasenelementen CPE werden die elektrischen Doppelschichten an den Elektroden modelliert. R_{tot} repräsentiert den Polarisations- sowie Lösungswiderstand und C_G die geometrische Kapazität.	44
4.6	Versuchsaufbau zur KTL-Beschichtung der Bleche.	46
4.7	Verlauf der untersuchten Klimazyklen. Die verschiedenen Konstantklimaphasen werden von Salzsprühnebelphasen (SPN) unterbrochen.	47
4.8	(a) Korrodiertes Ritz von oben betrachtet. (b) Korrodiertes Ritz nach Abtragung der Korrosionsprodukte und delaminierter KTL-Beschichtung. (c) Auswertung der Unterwanderung durch Bildanalyse mit QUANTIZ.	48
4.9	Modellbaum in COMSOL Multiphysics (Version 5.4).	50
4.10	Darstellung der Modellgeometrie.	51
4.11	Vernetzung des Berechnungsgebietes zum Startpunkt der Simulation.	52
5.1	Kalibrierkurven der pH-Wert-Messungen bei einer $100 \mu m$ dicken Abstandshalterfolie.	55
5.2	Zeitlicher Verlauf des durchschnittlichen Helligkeitsparameters Y im inneren des Spalts (letzter Zentimeter) bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.	56

5.3	Zeitlicher Verlauf des pH-Werts im Spalt eines galvanisch verzinkten Stahlblechs bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl. . .	57
5.4	Zeitlicher Verlauf des pH-Werts im Spalt eines galvanisch verzinkten Stahlblechs mit phosphatierter Oberfläche bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.	58
5.5	Zeitlicher Verlauf des pH-Werts im Spalt eines blanken Stahlblechs bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.	59
5.6	Einfluss der Begasung auf die Polarisationskurven bei 5 Gew.-% NaCl und pH=7.	62
5.7	Einfluss des pH-Werts auf die Polarisationskurven bei 5 Gew.-% NaCl und Luftbegasung.	64
5.8	Einfluss des pH-Werts auf die Polarisationskurven bei 5 Gew.-% NaCl und Stickstoffbegasung.	64
5.9	Einfluss des pH-Werts auf die Korrosionsstromdichte bei 5 Gew.-% NaCl und unterschiedlicher Begasung. Für die Fits (gestrichelte Linien) wird ein Polynom vierten Grades bei Stickstoffbegasung und Polynom sechsten Grades bei Luftbegasung angenommen.	65
5.10	Einfluss der NaCl-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=7 und Luftbegasung.	67
5.11	Einfluss der NaCl-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=7 und Stickstoffbegasung.	67
5.12	Einfluss der NaCl-Konzentration auf die Korrosionsstromdichte bei Luftbegasung und unterschiedlichen pH-Werten. Für die Fits (gestrichelte Linien) wird ein Polynom dritten Grades angenommen.	68
5.13	Einfluss der NaCl-Konzentration auf die Korrosionsstromdichte bei Stickstoffbegasung und unterschiedlichen pH-Werten. Für die Fits (gestrichelte Linien) wird ein Polynom dritten Grades bei $pH = 3$ und Polynom ersten Grades bei $pH = 7$ angenommen.	69
5.14	Einfluss der Temperatur auf die Polarisationskurven bei 5 Gew.-% NaCl, pH=7 und Luftbegasung.	70
5.15	Einfluss der Temperatur auf die Polarisationskurven bei 5 Gew.-% NaCl, pH=7 und Stickstoffbegasung.	70
5.16	Einfluss der Temperatur auf die Korrosionsstromdichte bei Luftbegasung, 5 Gew.-% NaCl und unterschiedlichen pH-Werten. Für die Fits (gestrichelte Linien) wird eine Exponentialfunktion angenommen. . .	71
5.17	Einfluss der Temperatur auf die Korrosionsstromdichte bei Stickstoffbegasung, 5 Gew.-% NaCl und unterschiedlichen pH-Werten. Für die Fits (gestrichelte Linien) wird eine Exponentialfunktion angenommen. . .	72
5.18	Allgemeine Trends der Verläufe der Polarisationskurven bei Änderung der Elektrolyteigenschaften am Beispiel von blanken Stahl ausgehend der Standard-Messbedingungen: Luftbegasung, $pH = 7$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 5 Gew.-% NaCl.	73

5.19	Verläufe der Elektrolytbedeckung und der Mischsalz-Konzentration des Elektrolyten bei verschiedenen Klimaten und Neigungswinkeln des Bleches. (a) 85° Winkel und (b) 60° Winkel.	75
5.20	Verläufe der Elektrolytbedeckung und der Mischsalz-Konzentration des Elektrolyten bei verschiedenen Klimaten und Neigungswinkeln des Bleches. (a) 40° Winkel und (b) 5° Winkel.	76
5.21	Schematische Darstellung der Modi der Tropfenverdunstung nach [12]: (a) KKW und (b) KKR, wobei Θ den Kontaktwinkel und R den Kontaktradius bezeichnet.	77
5.22	Periodisch wiederholter Verlauf der Elektrolytbedeckung am Beispiel von Klimazyklus 2 mit 85° Neigungswinkel des Bleches [13].	79
5.23	In den Simulationsmodellen hinterlegte Polarisationskurven von Zink und Stahl (ermittelt nach Kapitel 4.1.2).	81
5.24	Simulation des Korrosionsfortschritts bei Klimazyklus 3 und einem Blechneigungswinkel von 40°. (a) Anodenfront nach einer halben Woche. (b) Anodenfront nach einer 4 Wochen. (c) Anodenfront nach 8 Wochen. Der höchste bzw. der niedrigste Wert der Farblegende entspricht den höchsten bzw. niedrigsten Wert des Elektrolytpotentials.	82
5.25	Simulierte und experimentell bestimmte Unterwanderung bei konstantem Klima mit 40 °C und durchgängigen Salzsprühnebel. Die Besprühung findet mit einer Mischsalz-Lösung mit 2,5 Gew.-% NaCl und 0,5 Gew.-% CaCl ₂ statt.	83
5.26	Simulierte und experimentell bestimmte Unterwanderung bei konstantem Klima mit 40 °C und durchgängigen Salzsprühnebel. Die Besprühung findet mit einer NaCl-Lösung (5 Gew.-%) statt.	84
5.27	Simulierte Unterwanderung nach einer Testdauer von 2 Wochen in Abhängigkeit des Blechneigungswinkels α . Für die Fits (gestrichelte Linien) wird ein Polynom dritten Grades angenommen.	85
5.28	Simulierte und experimentell bestimmte Unterwanderung bei Klimazyklus 1.	87
5.29	Simulierte und experimentell bestimmte Unterwanderung bei Klimazyklus 2.	88
5.30	Simulierte und experimentell bestimmte Unterwanderung bei Klimazyklus 3.	89
5.31	Simulierte Unterwanderung nach einer Testdauer von 8 Wochen in Abhängigkeit des Blechneigungswinkels α . Für die Fits (gestrichelte Linien) wird ein Polynom dritten Grades angenommen.	89
5.32	Verlauf des Elektrolytpotentials in der Ritzmitte beim Fortschreiten der Simulation bei einem Blechneigungswinkel von 60°.	90
5.33	Simulierte und experimentell bestimmte Unterwanderung beim Klimazyklus des MeKo.	91

5.34	Modellierte Elektrolytbedeckung und modellierter empirischer Faktors ν bei Simulation des Korrosionsfortschritts unter dem Klimazyklus des MeKo.	92
5.35	Metallografischer Querschliff des Lasereinschnitts auf KTL-beschichteten verzinkten Stahl. (a) kompletter Ritz. (b) rechtes Ende des Ritzes.	94
7.1	Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzaufnahmen im Spalt eines galvanisch verzinkten Stahlblechs bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.	100
7.2	Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzaufnahmen im Spalt eines feuerverzinkten Stahlblechs bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.	101
7.3	Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzaufnahmen im Spalt eines galvanisch verzinkten Stahlblechs mit Phosphatierung bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.	102
7.4	Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzaufnahmen im Spalt eines blanken Stahlblechs bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl. . .	103
7.5	Zeitlicher Verlauf des pH-Werts im Spalt eines feuerverzinkten Stahlblechs bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.	104
7.6	Einfluss der NaCl-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=3 und Luftbegasung.	105
7.7	Einfluss der NaCl-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=3 und Stickstoffbegasung.	105
7.8	Einfluss der NaCl-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=3, Luftbegasung und 40 °C.	106
7.9	Einfluss der NaCl-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=3, Stickstoffbegasung und 40 °C.	106
7.10	Einfluss der NaCl-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=7, Luftbegasung und 40 °C.	107
7.11	Einfluss der NaCl-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=7, Stickstoffbegasung und 40 °C.	107
7.12	Einfluss der Mischsalz-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=3, Luftbegasung und 40 °C.	108
7.13	Einfluss der Mischsalz-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=3, Stickstoffbegasung und 40 °C.	108
7.14	Einfluss der Mischsalz-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=7, Luftbegasung und 40 °C.	109
7.15	Einfluss der Mischsalz-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=7, Stickstoffbegasung und 40 °C.	109
7.16	Einfluss der Mischsalz-Konzentration (Gew.-%) auf die Polarisationskurven bei pH=3, Luftbegasung und 70 °C.	110

7.17 Einfluss der Mischsalz-Konzentration (<i>Gew.</i> -%) auf die Polarisationskurven bei pH=3, Stickstoffbegasung und 70 °C.	110
7.18 Einfluss der Mischsalz-Konzentration (<i>Gew.</i> -%) auf die Polarisationskurven bei pH=7, Luftbegasung und 70 °C.	111
7.19 Einfluss der Mischsalz-Konzentration (<i>Gew.</i> -%) auf die Polarisationskurven bei pH=7, Stickstoffbegasung und 70 °C.	111
7.20 Einfluss der Temperatur auf die Polarisationskurven bei 5 <i>Gew.</i> -% NaCl, pH=3 und Luftbegasung.	112
7.21 Einfluss der Temperatur auf die Polarisationskurven bei 5 <i>Gew.</i> -% NaCl, pH=3 und Stickstoffbegasung.	112

Tabellenverzeichnis

2.1	Elektrochemische Spannungsreihe gemessen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar und Ionenaktivitäten von 1) nach [14].	4
4.1	Chemische Zusammensetzung von CR300LA steel in Gew.-% [15]. . .	45
5.1	Durchschnittlicher pH-Wert des Elektrolyten im Spalt (letzter Zentimeter) nach 2 Stunden. Variation der Salzkonzentration bei einer 5 × 5 cm großen Grundfläche des Spaltes und einer Spalthöhe von 100 μm und unter Verwendung einer NaCl-Lösung.	60
5.2	Durchschnittlicher pH-Wert des Elektrolyten im Spalt (letzter Zentimeter) nach 2 Stunden. Variation der Salzkonzentration bei einer 5 × 5 cm großen Grundfläche des Spaltes und einer Spalthöhe von 100 μm und unter Verwendung einer CaCl ₂ -Lösung.	60
5.3	Durchschnittlicher pH-Wert des Elektrolyten im Spalt (letzter Zentimeter) nach 2 Stunden bei einer 5 × 5 cm großen Grundfläche des Spaltes und einer Spalthöhe von 100 μm und unter Verwendung einer Mischsalz-Lösung (2,5 Gew.-% NaCl und 0,5 Gew.-% CaCl ₂).	61
5.4	Werte des Parameters ν_1 bei Blechneigungswinkel α , welche in den Simulationsmodellen angewendet werden.	84
5.5	Simulierte Unterwanderungen bei Blechneigungswinkel α nach einer Testdauer von 2 Wochen in Millimetern.	86
5.6	Werte des Parameters ν_2 bei Blechneigungswinkel α , welche in den Simulationsmodellen angewendet werden.	86
5.7	Simulierte Unterwanderungen bei Blechneigungswinkel α nach einer Testdauer von 8 Wochen in Millimetern.	90
5.8	Laufzeiten der Simulationsberechnungen bei verschiedenen Klimazyklen und Blechneigungswinkeln α in Minuten.	93
7.1	Durchschnittlicher pH-Wert des Elektrolyten im Spalt (letzter Zentimeter) nach 2 Stunden. Variation der Spalthöhe bei einer 5 × 5 cm großen Grundfläche des Spaltes und unter Verwendung einer 5 Gew.-% NaCl-Lösung.	99
7.2	Durchschnittlicher pH-Wert des Elektrolyten im Spalt (letzter Zentimeter) nach 2 Stunden. Variation der Spalttiefe bei einer Spalthöhe von 100 μm und unter Verwendung einer 5 Gew.-% NaCl-Lösung. . .	99

1 Einleitung

Korrosionsschäden verursachen nicht nur hohe wirtschaftliche Kosten, sondern sind auch umweltbelastend und können ein Sicherheitsrisiko mit sich bringen. Bei Verwendung von Metallen als Werkstoff sind Korrosionsschäden jedoch unvermeidlich. Zudem sind Metalle durch ihre besonderen Eigenschaften in vielen Anwendungen unverzichtbar. Daher verfolgen viele Unternehmen und Forschungsinstitute das Ziel durch verschiedene gezielte Maßnahmen Korrosionsprozesse zu verlangsamen und Korrosionsschäden langfristig und effizient zu minimieren.

In der Automobilindustrie spielt der Korrosionsschutz eine besondere Rolle, weil dort neben dem Sicherheitsaspekt auch die entstehende Optikminderung ein sehr wichtiges Thema ist. Um den Korrosionsschutz von Fahrzeugen zu gewährleisten, werden Prototypen laufend experimentellen Korrosionstests unterzogen, um verschiedene Bauteilgeometrien und Materialkombinationen unter verschiedenen Klimaten zu prüfen. Diese Prozedur ist sehr zeit- und kostenintensiv.

Computer-Simulationen sollen daher helfen, die Korrosionsprozesse besser zu verstehen und die Fahrzeugentwicklung in einer frühen Phase des Produktentstehungsprozesses zu unterstützen.

Um den Korrosionsfortschritt für die industrielle Anwendung ausreichend zu simulieren, muss die Bewegung der korrosiv angegriffenen Oberfläche gemäß des Materialabtrags über einen längeren Zeitraum bei unterschiedlichen definierten Klimaten beschrieben werden. Dabei ist es auch wichtig, den Schutzlack auf den Oberflächen, der eine passive Korrosionsschutzmaßnahme darstellt, in der Simulation zu berücksichtigen.

Korrosionssimulationen von lackierten, verzinkten Stählen sind von besonderem Interesse, da verzinkter Stahl bereits seit vielen Jahren der gängigste metallische Werkstoff in der Automobilindustrie ist.

Frühere Forschungsergebnisse zeigen bereits ein erstes realitätsnahes Simulationsmodell für lackierte verzinkte Stahlbleche mit einem Standardschaden. Dieses Modell beschreibt die anodische Lackunterwanderung aufgrund der galvanischen Korrosion des Zinks über mehrere Wochen [6, 16] und wurde später auch auf pressgehärtete Stähle und Aluminium übertragen und verfeinert [17, 18, 19].

Die bisherigen Simulationen sind jedoch nur unter speziellen klimatischen

Bedingungen gültig und beschreiben noch nicht hinreichend genau den Korrosionsprozess. Um exaktere und realitätsnähere Simulationsergebnisse zu erzielen und den Korrosionsprozess unter verschiedenen definierten Klimaten zu simulieren, wird im Rahmen dieser Arbeit geforscht. Die Entwicklung neuer Simulationsmodelle erfolgt dabei unter Berücksichtigung der industriellen Anwendbarkeit.

Im nachfolgenden Kapitel wird zunächst eine Basis der theoretischen Grundlagen von Korrosionsprozessen und deren numerischer Simulation vermittelt. Anschließend wird in Kapitel 3, ausgehend vom Stand der Forschung und Technik, die methodische Vorgehensweise erläutert und die genauen Ziele dieser Arbeit definiert. Daraufhin werden in Kapitel 4 die verwendeten Methoden zur Erreichung der Ziele vorgestellt. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Zum Schluss folgt in Kapitel 6 eine Zusammenfassung dieser Arbeit mit Ausblick auf mögliche zukünftige Forschungsthemen.

2 Stand der Forschung und Technik

2.1 Elektrochemische Grundlagen

Bei einem elektrochemischen Vorgang laufen die Oxidation und Reduktion einer chemischen Redoxreaktion räumlich getrennt voneinander ab und es können zwei Halbzellen definiert werden. Damit eine elektrochemische Reaktion stattfinden kann, müssen die zwei Halbzellen leitend verbunden sein und es muss ein Elektrolyt vorhanden sein, sodass Ionentransport möglich ist. Aufgrund elektrochemischer Potentialunterschiede fließt dann ein Strom und eine Elektrode kann als Anode und eine als Kathode definiert werden.

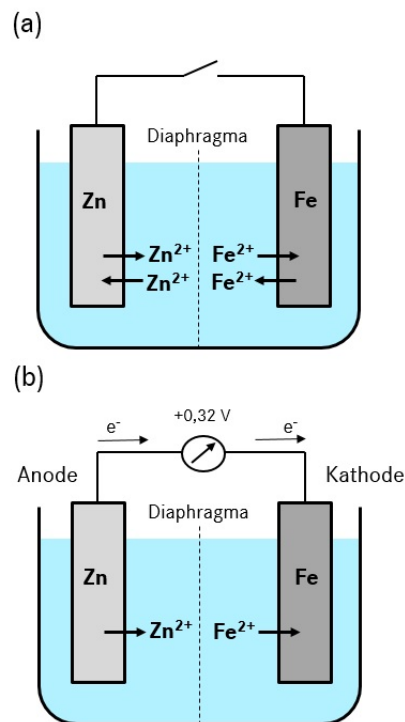


Abbildung 2.1: (a) Zink- und Eisen-Halbzelle im Gleichgewicht. (b) Galvanische Zelle mit Anode und Kathode unter Standardbedingungen. Abbildung nach [1].

Hierbei wandern die Kationen im Elektrolyten zur Anode und die Anionen zur

Tabelle 2.1: Elektrochemische Spannungsreihe gemessen bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar und Ionenaktivitäten von 1) nach [14].

Reaktion	E_{00} (V vs. SHE)	Reaktion	E_{00} (V vs. SHE)
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1,498	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,257
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	+1,180	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,447
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,800	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,744
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,851	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,762
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,342	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,662
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,000	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,372
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,138	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,040

Kathode. An der Anode findet die Oxidationsreaktion und an der Kathode die Reduktionsreaktion statt. Bestehen Anode und Kathode aus zwei unterschiedliche Materialien, bezeichnet man das System als galvanische Zelle. Welche Oxidations- und Reduktionsreaktionen unter Standardbedingungen thermodynamisch betrachtet stattfinden können, lässt sich mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe anhand des Standardelektrodenpotentials E_{00} voraussagen. Die Potentiale der elektrochemischen Spannungsreihe beziehen sich auf die Potentialdifferenz zur Standardwasserstoffelektrode (engl.: Standard Hydrogen Electrode, SHE) [20, 21, 4, 1].

2.1.1 Elektrolytische Doppelschichten

Die Phasengrenze zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyten wird als elektrolytische Doppelschicht bezeichnet. Aufgrund der elektrolytischen Doppelschichten bilden sich die elektrochemischen Potentiale aus.

Wenn ein Metall mit einem Elektrolyten benetzt wird, entsteht ein chemisches Gleichgewicht zwischen den Metallionen in der flüssigen Phase und der festen Phase. Je nachdem, ob die Hin- oder die Rückreaktion bevorzugt stattfindet, kann sich das Metall positiv oder negativ gegenüber der flüssigen Phase aufladen. Die Oberflächenladungen im Metall ziehen wiederum entgegengesetzt geladene Ionen im Elektrolyten an.

Nach Gouy und Chapman [22, 23] lässt sich die Potentialverteilung an der Grenzfläche fest/flüssig mit Hilfe der Poisson-Boltzmann-Theorie beschreiben. Die Annahmen dieser Theorie sind, dass Ionen Punktladungen sind und ein mittleres Potential sehen. Darüber hinaus wird das Lösungsmittel durch eine mittlere Permittivität ϵ repräsentiert. Nach der Boltzmann-Statistik folgt für die

Ladungsträgerdichte ρ :

$$\rho = \rho_+ + \rho_- = zen_0 \left(\exp\left(-\frac{ze\phi}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{ze\phi}{k_B T}\right) \right) \quad (1)$$

Das Potential ϕ folgt durch das Einsetzen der Ladungsträgerdichte ρ in die Poisson-Gleichung $\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0}\rho$ und der Näherung $\frac{ze\phi}{k_B T} \ll 1$:

$$\phi = \phi_0 e^{-\kappa x} \quad (2)$$

mit

$$\kappa = \sqrt{2 \frac{z^2 e^2 n_0}{\epsilon\epsilon_0 k_B T}} \quad (3)$$

Das Reziproke von κ beschreibt die mittlere Ausdehnung der geladenen Schicht senkrecht zur Metalloberfläche und wird Debye'sche Abschirmlänge genannt. Gewöhnliche Werte von κ^{-1} liegen zwischen 0,1 nm und 10 nm [24].

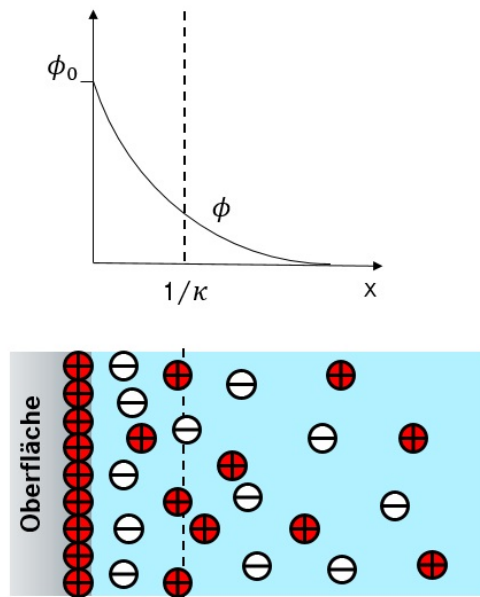


Abbildung 2.2: Schema des Gouy-Chapman-Modells nach [2].

Weitere Modelle berücksichtigen auch die eigene Ausdehnung der gelösten Ionen, wie zum Beispiel das Stern-Modell, indem sich die elektrolytische Doppelschicht aus einer starren und anschließenden diffusen Schicht zusammensetzt [25]. Dadurch vereint Stern das Gouy-Chapman-Modell und das einfache Modell von Helmholtz [26, 27]. Für stark geladene Doppelschichten ist das Stern-Modell noch präziser.

2.1.2 Elektrochemische Thermodynamik

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik und der Definition der Entropie gilt für geschlossene Systeme folgende Relation:

$$du = \delta Q + \delta W = T ds - p dV \quad (4)$$

mit den Zustandsgrößen innere Energie u , Temperatur T , Entropie s , Druck p und Volumen V . Das totale Differential der inneren Energie du summiert sich aus dem inexakten Differential der Wärme δQ , die das System mit seiner Umgebung austauscht, und der mechanischen Arbeit δW , die das System verrichtet beziehungsweise am System verrichtet wird.

Bei Änderungen von Stoffmengen erweitert sich die Gleichung mit dem chemischen Potential μ und der Stoffmenge n zu einer der Fundamentalgleichungen der Thermodynamik:

$$du = T ds - p dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$$

wobei über alle Phasen i summiert wird. Mit der Definition der freien Enthalpie

$$g = u + pV - Ts, \quad (6)$$

folgt eine weitere Fundamentalgleichung:

$$\begin{aligned} dg &= du + V dp + p dV - s dT - T ds \\ &= -s dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (7)$$

Für Stoffumwandlungsprozesse lässt sich das totale Differential der freien Enthalpie auch schreiben als

$$dg = -s dT + V dp + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (8)$$

wobei $d\xi$ die differentiellen Änderung der Reaktionslaufzahl ist und ν_i der stöchiometrische Koeffizient (negativ für Edukte).

Bei isothermen und isobaren Prozessen ($T = \text{const.}$ und $p = \text{const.}$) berechnet sich die partielle molare freie Reaktionsenthalpie wie gefolgt:

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (9)$$

Mit Hilfe der Clausius'schen Ungleichung aus dem zweiten thermodynamischen Hauptsatz lässt sich ferner zeigen, dass ein isobarer und isothermer Prozess in einem geschlossenen System nur dann freiwillig abläuft, wenn $dg < 0$ gilt [4]. Für einen Stoffumwandlungsprozess bedeutet das dann, dass für $\Delta_R G < 0$ die

Reaktion in Richtung der Produkte abläuft und für $\Delta_R G > 0$ in umgekehrter Richtung. Im chemischen Gleichgewicht läuft die Hin- und Rückreaktion gleich schnell ab und es gilt $\Delta_R G = 0$.

Reaktionen nahe der Gleichgewichtslage sind zwar im Allgemeinen reversibel, jedoch laufen spontane Reaktionen ohne eine besondere Vorrichtung zum Austausch von Nicht-Volumenarbeit stets irreversibel ab [28]. Eine solche Vorrichtung wäre zum Beispiel eine galvanische Zelle.

In einer galvanischen Zelle wird Nicht-Volumenarbeit eines Stoffumwandlungsprozesses in Form von elektrischer Arbeit W_{el} ausgetauscht:

$$\Delta_R G = W_{el} = -zFE_0 \quad (10)$$

mit der Ladungszahl z der Ionen, der Faradaykonstante F und der reversiblen Zellspannung E_0 , welche die Differenz zwischen den Elektrodenpotentialen ist.

Wenn es sich bei einem betrachteten System um ein ideales Gas handelt, dessen Gesamtdruck sich aus den Partialdrücken einzelner Komponenten ergibt, kann durch das Einsetzen der allgemeinen Gasgleichung

$$pV = nRT \quad (11)$$

in Gleichung (7) und anschließender Integration folgender Ausdruck für das chemische Potential einer Komponente μ_i im Gleichgewichtszustand bestimmt werden:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_i^0} \right) \quad (12)$$

wobei μ_i^0 das chemische Potential und p_i^0 der Partialdruck einer Komponente bei Standardbedingungen ist. Die Aktivität einer Komponente a_i ist gegeben durch $a_i = \frac{p_i}{p_i^0}$.

Für die freie molare Enthalpie folgt mit Gleichung (9)

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \quad (13)$$

mit der freien Standardenthalpie $\Delta_R G^0$. Durch Einsetzen in Gleichung (10) folgt die Nernst-Gleichung [29]:

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \quad (14)$$

mit dem Standardelektrodenpotential E_{00} . Sie beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials eines Redox-Paares im thermodynamischen Gleichgewicht.

2.1.3 Elektrochemische Reaktionskinetik

An einer Elektrodenreaktion sind mehrere Prozesse beteiligt, wie beispielsweise die Absorption/Desorption, die Kristallisation, die Durchtrittsreaktion und der Ionentransport [30]. Der langsamste Prozess ist häufig die Durchtrittsreaktion und dominiert somit die Gesamtkinetik.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration der Edukte c_E und der Geschwindigkeitskonstanten k :

$$v = c_E k \quad (15)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k der kathodischen oder anodischen Reaktion lässt sich mit dem allgemeinen kinetischen Ansatz gemäß der Eyring-Theorie [31] beschreiben:

$$k_{a,k} = A_{a,k} e^{-\Delta G_{a,k}/RT} \quad (16)$$

mit dem präexponentiellen Faktor $A_{a,k}$ und der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{a,k}$, welche die Differenz zwischen der freien Standardenthalpie der Edukte $G_{a,k}^E$ und des Übergangszustandes $G_{a,k}^\#$ ist. Der Übergangszustand liegt energetisch höher als der Ausgangszustand und beschreibt eine Energiebarriere für die Teilchen, die überwunden werden muss, damit die Teilchen reagieren können und in den Endzustand der Produkte gelangen (vgl. Abbildung 2.3).

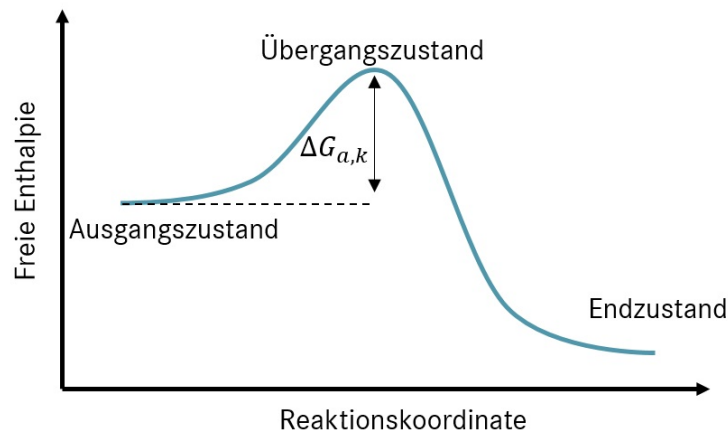


Abbildung 2.3: Schematische Energiezustände während des Reaktionsfortschritts nach [3].

Dieser tritt irgendwo innerhalb der elektrolytischen Doppelschicht auf, wenn das elektrische Potential einen Wert $\phi_\#$ zwischen dem Potential der Lösung ϕ_L und dem Metall $\phi_M > \phi_L$ besitzt. Weiterführend gilt für das elektrische Potential

während des anodischen und kathodischen Übergangszustandes an derselben Grenzfläche folgender Zusammenhang:

$$\Delta\phi_{\#,a} = \alpha(\phi_M - \phi_L) = \alpha E \quad (17)$$

$$\Delta\phi_{\#,k} = (1 - \alpha)(\phi_M - \phi_L) = (1 - \alpha)E \quad (18)$$

mit dem Durchtrittsfaktor α und der Beschränkung $0 < \alpha < 1$.

Die freie Aktivierungsenthalpie der kathodischen und anodischen Reaktion berechnet sich nun wie folgt:

$$\Delta G_a = \Delta G_a^0 - zF\alpha E \quad (19)$$

$$\Delta G_k = \Delta G_k^0 + zF(1 - \alpha)E \quad (20)$$

mit den freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{a,b}^0$, welche im Fall $E = 0$ auftreten. Für die anodischen und kathodischen Geschwindigkeitskonstanten folgt:

$$k_a = k_a^0 \exp\left(\frac{zF\alpha E}{RT}\right) \quad (21)$$

$$k_k = k_k^0 \exp\left(\frac{-zF(1 - \alpha)E}{RT}\right) \quad (22)$$

Die chemischen Anteile der Geschwindigkeitskonstanten wurden wie folgt definiert:

$$k_{a,k}^0 = A_{a,k} \exp\left(\frac{-\Delta G_{a,k}^0}{RT}\right) \quad (23)$$

Die Gesamtstromdichte einer Einschrittreaktion ergibt sich durch das Summieren der anodischen und kathodischen Teilstromdichte $j_{a,k}$:

$$\begin{aligned} j &= j_a + j_k = zF(k_a c_a - k_k c_k) \\ &= zF \left[k_a^0 c_a \exp\left(\frac{zF\alpha E}{RT}\right) - k_k^0 c_k \exp\left(\frac{-zF(1 - \alpha)E}{RT}\right) \right] \end{aligned} \quad (24)$$

Die Konzentrationen der Edukte $c_{a,k}$ beziehen sich hier auf die Konzentrationen nahe der Elektrodenoberfläche.

Für das Gleichgewichtspotential $E = E_0$ sind die anodische und kathodische Stromdichte betragsmäßig gleich groß und es gilt:

$$\begin{aligned} j_0 = |j_a| = |j_k| &= zF k_a^0 c_a^0 \exp\left(\frac{zF\alpha E_0}{RT}\right) \\ &= zF k_k^0 c_k^0 \exp\left(\frac{zF(1 - \alpha)E_0}{RT}\right) \end{aligned} \quad (25)$$

Die Größe j_0 bezeichnet die sogenannte Austauschstromdichte. Beim Anlegen einer Überspannung $\eta = E - E_0$ lenkt man das beschriebene System aus dem

Gleichgewicht.

Unter der Annahme einer konstanten Konzentration der Edukte ($c_a = c_a^0$, $c_k = c_k^0$) erhält man die Butler-Volmer-Gleichung [32]:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{zF\alpha\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-zF(1-\alpha)\eta}{RT}\right) \right] \quad (26)$$

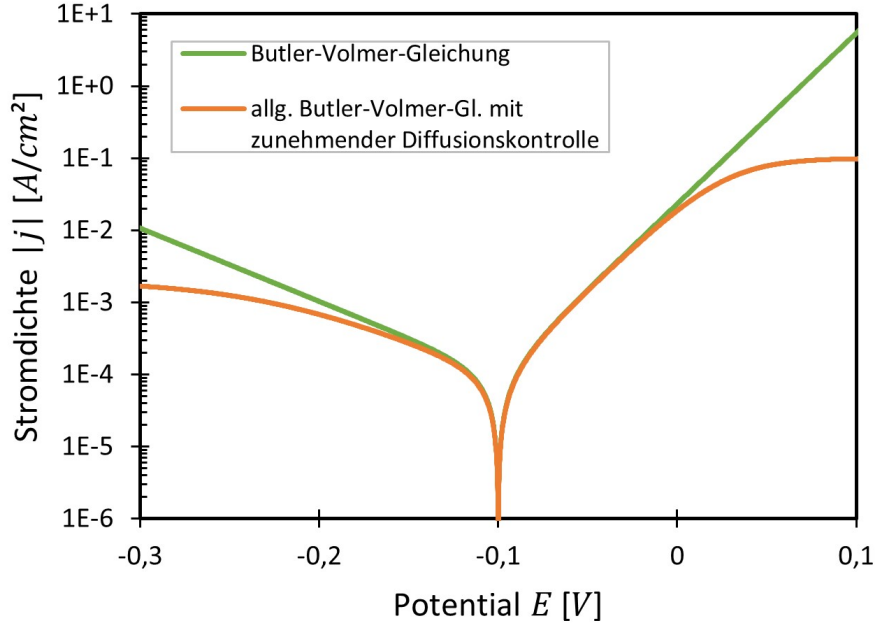


Abbildung 2.4: Grün: Butler-Volmer-Gleichung für $z = 2$, $T = 298 \text{ K}$, $E_0 = 0,1 \text{ V}$, $j_0 = 0,1 \text{ mA/cm}^2$ und $\alpha = 0,7$. Orange: Erweiterte Form der Butler-Volmer-Gleichung mit zunehmender Diffusionskontrolle, wobei $j_a^{\text{grenz}} = 100 \text{ mA/cm}^2$ und $j_k^{\text{grenz}} = 2 \text{ mA/cm}^2$.

Die Abbildung 2.4 zeigt den graphischen Verlauf der Butler-Volmer-Gleichung. Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt den kinetischen Verlauf einer Elektrodenreaktion in der Nähe des Gleichgewichtspotentials. Der Bereich des linearen Verlaufs wird Tafelbereich genannt [32] und kann für größere Überspannungen ($\pm\eta \gg |\frac{RT}{zF}|$) genähert werden:

$$j_a \approx j_0 \exp\left(\frac{zF\alpha\eta}{RT}\right) \quad (27)$$

$$j_k \approx -j_0 \exp\left(\frac{-zF(1-\alpha)\eta}{RT}\right) \quad (28)$$

Durch Logarithmieren folgen die gebräuchlichen Formen der Tafelgeraden, welche von Tafel empirisch gefunden wurden [33]:

$$\ln|j_a| = \ln|j_0| + \frac{zF\alpha}{RT}\eta \quad (29)$$

$$\ln|j_k| = \ln|j_0| - \frac{zF(1-\alpha)}{RT}\eta \quad (30)$$

Für sehr große Überspannungen kann die Kinetik der Durchtrittsreaktion schneller sein als die Transportprozesse, sodass unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche eine Konzentrationsverarmung der Edukte eintritt und eine Anreicherung an Produkten. Die Kinetik wird dann durch die Diffusion bestimmt. Um die Limitierung durch die Transportprozesse zu berücksichtigen, muss die erweiterte Form der Butler-Volmer-Gleichung ($c_a \neq c_a^0$, $c_k \neq c_k^0$) betrachtet werden [34, 35]:

$$j = j_0 \left[\frac{c_a}{c_a^0} \exp\left(\frac{zF\alpha\eta}{RT}\right) - \frac{c_k}{c_k^0} \exp\left(\frac{-zF(1-\alpha)\eta}{RT}\right) \right] \quad (31)$$

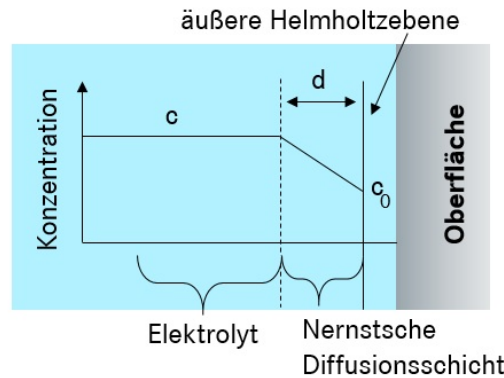


Abbildung 2.5: Das Nernstmodell der Diffusionsschicht nach [4].

Vor einer Elektrode befindet sich die sogenannte Nernst'sche Diffusionsschicht [29], die nicht durch Konvektion gerührt ist. Diese ist mit einer gewöhnlichen Schichtdicke von etwa 0,1 mm [36] um Größenordnungen dicker als die elektrolytische Doppelschicht. Die Ionen werden aufgrund eines Konzentrationsgradienten durch diese Schicht transportiert. Nach dem ersten Fick'schen Gesetz der Diffusion gilt für den Teilchenfluss

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (32)$$

mit dem Diffusionskoeffizient D . Die Stromdichte ergibt sich aus dem Produkt der transportierten Ladung und dem Teilchenfluss ($j = JzF$). Bei einem linearen Verlauf der Konzentration innerhalb der Diffusionsschicht (vgl. Abbildung 2.5) folgt dann:

$$j = j_{a,k}^{grenz} \left(1 - \frac{c_{a,k}}{c_{a,k}^0}\right) \quad (33)$$

mit der Diffusionsgrenzstromdichte $j_{a,k}^{grenz} = zF \frac{D_{a,k}}{d} c_{a,k}^0$. Durch Umformung und Einsetzen in die erweiterte Form der Butler-Volmer-Gleichung folgt die Variante mit zunehmender Diffusionskontrolle (vgl. Abbildung 2.4):

$$j = j_0 \left[\left(1 - \frac{j}{j_a^{grenz}}\right) \exp\left(\frac{zF\alpha\eta}{RT}\right) - \left(1 - \frac{j}{j_k^{grenz}}\right) \exp\left(\frac{-zF(1-\alpha)\eta}{RT}\right) \right] \quad (34)$$

2.2 Korrosionsmechanismus

Korrosion ist ein natürlicher Vorgang und bezeichnet die elektrochemische Oxidation eines Metalls durch seine Reaktion mit der Umgebung. Dabei treten zwei Metalle in Kontakt und die Kontaktfläche ist von einem Elektrolyten umgeben, sodass zwei Halbzellen entstehen.

Es kann aber auch ein einzelner metallischer Werkstoff, der von einem Elektrolyten umgeben ist, oxidiert werden, wobei beide Halbzellen-Reaktionen auf derselben Metalloberfläche stattfinden.

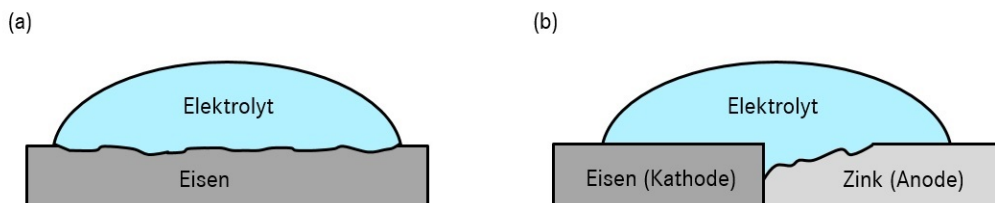


Abbildung 2.6: (a) Flächenkorrosion eines metallischen Werkstoffs. (b) Galvanische Korrosion, bei welcher Eisen kathodisch geschützt wird.

Der zweite Fall ist möglich, da bereits kleine Unebenheiten auf der Materialoberfläche oder lokale Konzentrationsunterschiede der Ionen im Elektrolyten ausreichen können, dass kleine Potentialunterschiede auf demselben Material entstehen und sich viele mikroskopisch kleine Anoden und Kathoden ausbilden. Wird durch ständigen Ortswechsel der Anoden und Kathoden der Werkstoff gleichmäßig abgetragen, spricht man von Flächenkorrosion.

Im ersten Fall spricht man von Kontaktkorrosion oder galvanischer Korrosion, wobei das unedlere Metall aufgrund des geringeren Elektrodenpotentials zur

Anode wird und sich auflöst. Die korrosive Auflösung eines Metalls findet bei Kontakt zu einem edleren Metall im Allgemeinen viel schneller statt.

Bei der galvanischen Korrosion wird jedoch das edlere Material, das zur Kathode wird, geschützt. Dieses Phänomen wird in der Industrie vorteilhaft ausgenutzt, um Materialien vor Korrosion zu schützen (kathodischer Korrosionsschutz). Dazu werden zum Beispiel Stähle verzinkt. Eine dünne Zinkschicht auf dem Stahlsubstrat sorgt für eine verzögerte Auflösung des Stahls, welches als edleres Material agiert.

Um zusätzlich auch die galvanische Korrosion zu unterbinden, können weitere Korrosionsschutzmaßnahmen ergriffen werden, wie zum Beispiel das Aufbringen eines weiteren Überzugs als Sperrschicht, durch den der Elektrolyt von den Metallen ferngehalten wird. Häufig verwendete Methoden zur Erzeugung eines Überzugs als Sperrschicht sind Lackieren, Einfetten und Phosphatieren [37, 1, 5].

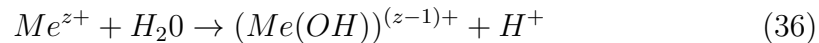
2.2.1 Anoden- und Kathodenreaktionen bei Korrosion

Im Folgenden werden die gewöhnlichen Anoden- und Kathodenreaktionen, die bei Korrosionsprozessen stattfinden aufgezeigt [5, 17].

Bei Korrosion wird stets das Anodenmaterial oxidiert, welches sich dann durch Materialabtrag auflöst und Elektronen abgibt. Für die Metallatome gilt dann:



wobei z die Anzahl der Elektronen ist. Um die freien Metallionen bildet sich eine Hydrathülle und sie können hydrolysieren:



Um das Metallhydroxid kann sich dann wieder eine neue Hydrathülle bilden. Durch die Bildung von Wasserstoffionen verringert sich lokal der pH-Wert des Elektrolyten.

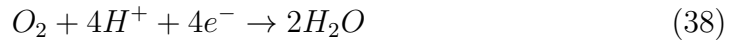
Die Reduktionsreaktionen, die in der Regel an der Kathode stattfinden, sind die Sauerstoffreduktion und die Wasserstoffentwicklung. Welche dieser beiden Reaktionen dominiert, beziehungsweise welche Reaktionsgeschwindigkeit am größten ist, hängt maßgeblich von der Sauerstoffkonzentration und dem pH-Wert des Elektrolyten und dem Elektrodenpotential ab.

Bei der Wasserstoffentwicklung werden positiv geladene Wasserstoffionen zu Wasserstoff reduziert:



Diese Reaktion findet vor allem bei einem sauren pH-Wert des Elektrolyten und bei kleinen Elektrodenpotentialen statt.

Die Sauerstoffreduktion erfolgt in einem saurem Milieu durch eine Reaktion mit Wasserstoffionen:



In einem neutralen oder einem alkalischen Milieu erfolgt die Reaktion mit Wasser:



2.2.2 Stabilitätsbereiche von Metallen

Ob ein Metall in Anwesenheit eines Elektrolyten bei einer gegebenen Temperatur thermodynamisch stabil ist oder korrodiert, hängt im Wesentlichen vom pH-Wert und dem Elektrodenpotential ab. Um die Stabilitätsbereiche eines Metalls zu veranschaulichen wurden Potential-pH-Diagramme, auch Pourbaix-Diagramm genannt, entwickelt [38]. Für die jeweiligen Bereiche wird der Zustand der Metallatome im Gleichgewicht angegeben. Die Pourbaix-Diagramme gelten für gewöhnlich bei einer Temperatur von 25 °C und nicht in Anwesenheit von Komplexbildnern. Der Korrosionsbereich wird generell mit einer Schwellwert-Konzentration von 10^{-6} mol/L an gelösten Metallkationen festgelegt. Im Passivitätsbereich findet zwar Korrosion statt, aber die Korrosionsprodukte bilden eine schwerlösliche Schicht, die vor weiterer Korrosion schützt. Im Immunitätsbereich ist das Metall in seiner elementaren Form stabil (vgl. Abbildung 2.7).

Die Grenzen der Bereiche werden mit Hilfe von thermodynamischen Daten und der Nernst-Gleichung für Elektrodenpotentiale abgeleitet. Es wird grundsätzlich zwischen nur drei Arten von Graphen unterschieden. Die horizontalen Linien weisen auf ein pH-Wert-unabhängiges Redoxgleichgewicht hin, indem kein Austausch von Protonen (H^+) oder Hydroxidionen (OH^-) stattfindet. Die vertikalen Linien beschreiben Gleichgewichte ohne Elektronenübertrag und daher potentialunabhängig sind. Die schräge Linien bezeichnen pH-abhängige Redoxgleichgewichte.

Um auch die thermodynamische Stabilität von Wasser zu beachten, werden die entsprechende Redoxgleichgewichte mit gestrichelten Linien eingezeichnet. Die obere gestrichelte Linie bezeichnet das Redoxgleichgewicht zwischen Wasser und Sauerstoff und die untere gestrichelte Linie beschreibt das Redoxgleichgewicht zwischen Wasser und Wasserstoff. Für die Redoxgleichgewichte lassen sich die Gleichgewichtskonstanten K_{O_2} und K_{H^+/H_2} definieren:

$$K_{O_2} = \frac{a_{H_2O}^2}{a_{O_2} \cdot a_{H^+}^4} \quad (40)$$

$$K_{H^+/H_2} = \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2} \quad (41)$$

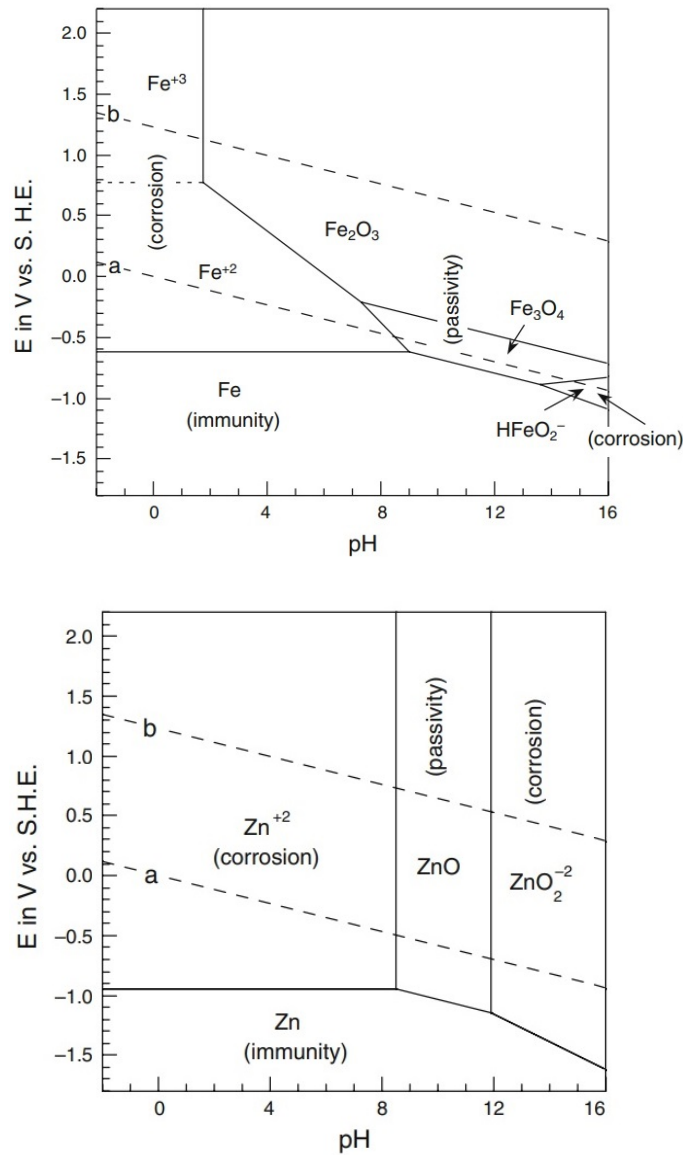


Abbildung 2.7: Pourbaix-Diagramme von Eisen und Zink nach [1]. 'b' und 'a' kennzeichnen die Elektrodenpotentiale $E_{O_2}^0$ und E_{H^+/H_2}^0 .

Mit der Aktivität reinen Wassers $a_{H_2O} = 1$, der Aktivität von Wasserstoff $a_{H_2} = 0$ und der Definition des pH-Werts $-\log[a_{H^+}] = pH$ folgt in logarithmischer Schreibweise:

$$\log[K_{O_2}] = 4pH - \log[a_{O_2}] \quad (42)$$

$$\log[K_{H^+/H_2}] = 2pH \quad (43)$$

Durch das Einsetzen der Ausdrücke in die Nernst-Gleichung (14) erhält man die eingezeichneten pH-abhängigen Elektrodenpotentiale:

$$E_{O_2}^0 = E_{O_2}^{00} - \frac{2.303RT}{zF} \log[K_{O_2}] = E_{O_2}^{00} - 0.059pH \quad (44)$$

$$E_{H^+/H_2}^0 = E_{H^+/H_2}^{00} - \frac{2.303RT}{zF} \log[K_{H^+/H_2}] = E_{H^+/H_2}^{00} - 0.059pH \quad (45)$$

2.2.3 Kinetik von Korrosionsreaktionen

Mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe oder den Pourbaix-Diagrammen kann zwar ermittelt werden, welche Reaktionen bei Korrosionsprozessen unter gegebenen Randbedingungen thermodynamisch betrachtet möglich sind, sie liefern aber keine Information über die stattfindende Reaktionskinetik.

Die Kinetik von Korrosionsreaktionen lässt sich anhand von Stromdichte-Potentialkurven, auch Polarisationskurven genannt, charakterisieren. Die Polarisationskurven beschreiben den Stromfluss durch die Grenzfläche Elektrolyt/Metall in Abhängigkeit eines anliegenden Potentials. Der Verlauf der Polarisationskurven wird durch die Reaktionsmechanismen, die an der Grenzfläche ablaufen, bestimmt.

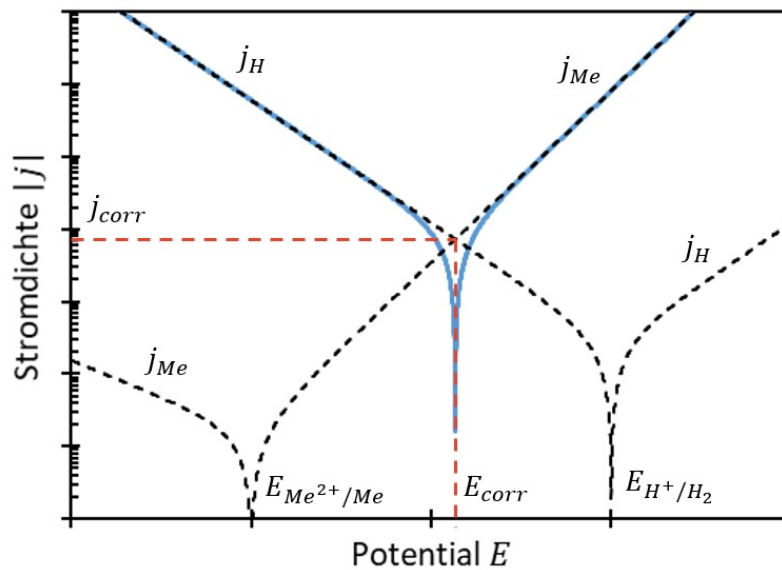


Abbildung 2.8: Überlagerung zweier Teilstromdichte-Spannungskurven zu einer Gesamtstromdichte-Spannungskurve.

Zur theoretischen Beschreibung des Verlaufs von Polarisationskurven dient die Butler-Volmer-Gleichung, die in Kapitel 2.1.3 im Rahmen der elektrochemischen

Kinetik hergeleitet wird. Zu beachten ist, dass die Lage eines Gleichgewichtspotentials allerdings von der elektrochemischen Thermodynamik behandelt wird und durch die Nernstgleichung bestimmt ist, welche in Kapitel 2.1.2 hergeleitet wird.

In Kapitel 2.1.3 wurde die Kinetik an einer Einfelektrode betrachtet. Beim Messen von Polarisationskurven liegt für gewöhnlich jedoch eine homogene Mischelektrode vor mit mindestens zwei Teilvorgängen, die am Reaktionsgeschehen beteiligt sind, die Bildung von Metallionen und die Reduktion von Wasserstoffionen oder Sauerstoff (vgl. Kapitel 2.2.1). Für alle Teilreaktionen gilt die Butler-Volmer-Gleichung mit den jeweiligen Gleichgewichtspotentialen. Die gemessenen Polarisationskurven stellen nach der Mischpotential-Theorie die Überlagerung aller Teilstromdichte-Spannungskurven dar [39]. Die Abbildung 2.8 zeigt schematisch die Überlagerung von zwei Teilstromdichte-Spannungskurven. Das gemeinsame Mischpotential (Ruhepotential) liegt zwischen den Gleichgewichtspotentialen der Teilreaktionen. Wenn die Gleichgewichtspotentiale der anodischen und kathodischen Teilreaktionen weit genug vom Mischpotential entfernt sind und die Teilreaktionen in der Nähe des Mischpotentials durchtrittskontrolliert sind, kann die Butler-Volmer-Gleichung auch für das Mischelektrodensystem angewandt werden [40]:

$$j = j_{corr} \left[\exp\left(\frac{zF\beta_a\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-z'F\beta_k\eta}{RT}\right) \right]$$

mit der Korrosionsstromdichte j_{corr} , der Überspannung $\eta = E - E_{corr}$ sowie den Koeffizienten β_a und β_k , die in Beziehung zum Potentialgefälle der elektrochemischen Doppelschicht stehen. Da der Wert der Gleichgewichtspotentiale für alle stattfindenden Teilreaktionen unterschiedlich ist, ändert sich das Verhältnis von Haupt- zu Nebenreaktionen bei Potentialänderung der Elektrode.

In Abbildung 2.9 ist der gemessene Verlauf einer Polarisationskurve auf Zink dargestellt. In einem großen Bereich um das Ruhepotential, dem sogenannten Aktivierungsbereich, dominiert die durchtrittskontrollierte Kinetik. Bei noch größeren Überspannungen ($|\eta| > 30 \text{ mV}$) wird die Stromdichte, wie in Kapitel 2.1.3 erläutert, durch den Stofftransport beeinflusst und die Polarisationskurve flacht ab. Eine potentialunabhängige Stromdichte weist hierbei auf eine reine diffusionskontrollierte Reaktion hin. Dieser Bereich einer Polarisationskurve wird Grenzstrombereich genannt.

Für große Überspannungen der anodischen Auflösung wird der diffusive Wegtransport der Metallionen geschwindigkeitslimitierend und unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche besteht eine hohe Konzentration an Metallionen. Bei Überschreitung des Löslichkeitsprodukts eines Metallhydrids oder -oxid kann sich eine Passivschicht auf der Elektrodenoberfläche bilden. Bei betreffender

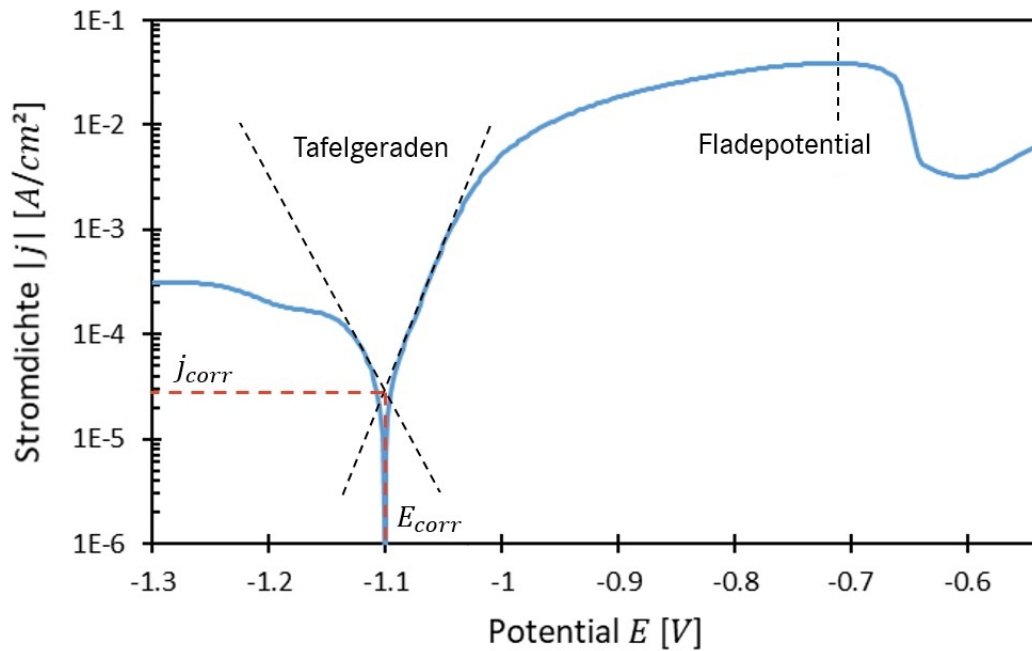
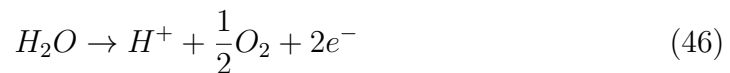


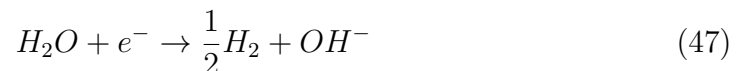
Abbildung 2.9: Polarisationskurve von Zink gemessen unter Luftbegasung bei 40 °C, pH = 7 und Zusatz von 5 Gew.-% NaCl.

Überspannung sinkt dann die anodische Stromdichte stark. Das zugehörige Elektrodenpotential wird als Flade-Potential bezeichnet [21, 41]. Die Ausbildung einer Passivschicht ist abhängig von der Art des Metalls und des Elektrolyten, wie in Kapitel 2.2.2 anhand der Pourbaix-Diagramme beschrieben. Der Wiederanstieg der Stromdichte für noch größere Überspannungen ist auf die Sauerstoffabscheidung gemäß



zurückzuführen [5]. Die hierbei freiwerdenden Wasserstoffionen können eine Wiederauflösung der Passivschicht begünstigen.

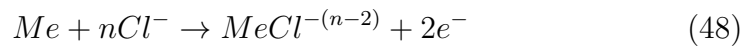
Im kathodischen Bereich wird für große Überspannungen häufig eine diffusionskontrollierte Wasserstoffentwicklung aus Wasserstoffionen oder Sauerstoffreduktion beobachtet. Die Stromdichte kann für noch größere Überspannungen jedoch wieder zunehmen, sobald die Wasserstoffentwicklung gemäß



beginnt [42].

Die Änderung der Elektrolytzusammensetzung oder der Temperatur hat komplexe Auswirkungen auf den Verlauf von Polarisationskurven:

- Eine Änderung der Konzentration eines Edukts im Elektrolyten bewirkt eine Änderung der Austauschstromdichte, der Grenzstromdichte und des Gleichgewichtspotentials der jeweiligen Teilstromdichte-Spannungskurve nach den Gleichungen in Kapitel 2.1.3.
- Eine Änderung der Temperatur bewirkt eine Änderung der Austauschstromdichte, der Grenzstromdichte und des Gleichgewichtspotentials aller Teilstromdichte-Spannungskurven nach den Gleichungen in Kapitel 2.1.3.
- Der Einfluss von Fremdsalzen auf die Polarisationskurven ist vielfältig und stattfindende Reaktionen können durch die Adsorption von Fremdionen an der Metalloberfläche katalysiert oder inhibiert werden. An der Metalloberfläche adsorbierte Halogenide wie z.B. Chloridionen beteiligen sich an der anodischen Metallauflösung durch Bildung eines Komplexes. Diese Reaktion kann repräsentiert werden als



Je nach Löslichkeit des vorliegenden Komplexes wird der Metallauflösungsprozess inhibiert oder katalysiert, sodass die anodische Stromdichte mit steigender Halogenidkonzentration entweder fällt oder steigt [43, 44].

Des Weiteren kann die Reaktion der Wasserstoffentwicklung aus Wasserstoffionen durch adsorbierende Halogenide inhibiert werden, welches hauptsächlich aufgrund der Blockierung der Oberfläche geschieht [45, 46, 47].

- Eine Änderung der Temperatur und der Salzkonzentration beeinflusst zusätzlich die Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten, wodurch wiederum die kathodische Stromdichte der Polarisationskurve beeinflusst wird. Der Grund ist, dass mit zunehmender Elektrolyttemperatur und mit steigender Salzkonzentration die Löslichkeit von Sauerstoff im Elektrolyten abnimmt. Wie stark die Löslichkeit mit steigender Salzkonzentration abnimmt, hängt wiederum von der Art der Ionen ab (vgl. Abbildung 2.10) [5].

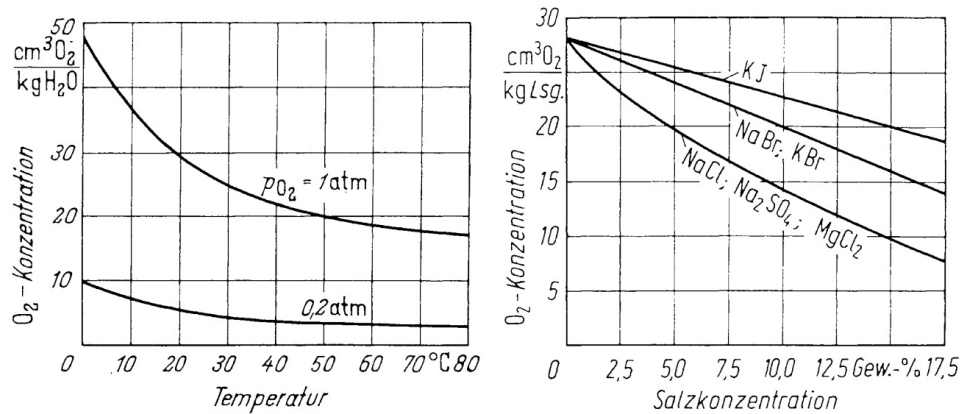


Abbildung 2.10: Die Löslichkeit von Sauerstoff (a) in Wasser bei 1 bar bzw. 2 bar, (b) Salzlösungen bei 25 °C und 1 bar Sauerstoffdruck nach [5].

2.2.4 Korrosionsrate

Die Korrosionsstromdichte j_{corr} einer gemessenen Polarisationskurve kann bestimmt werden durch eine Kurvenanpassung der Messung mit der Butler-Volmer-Gleichung oder den Tafelgeraden. Das Einsetzen der Korrosionsstromdichte in das Faradaysche Gesetz liefert die Korrosionsrate r der Fläche A [48]:

$$r = \frac{d}{dt}m = \frac{j_{corr}M}{zF}A \quad (49)$$

mit der abgetragenen Masse m . Zu beachten ist, dass eine Modifikation der Elektrolyteigenschaften oder eine Ablagerung von Korrosionsprodukten den Verlauf der Polarisationskurve und damit auch die Korrosionsrate ändern können.

Im Vergleich zur homogenen Mischelektrode gibt es für heterogene Mischelektroden keine einheitliche Polarisationskurve der Metalloberfläche, da keine homogenen Materialeigenschaften der Metalloberfläche vorliegen. Die Korrosionsrate eines Metalls im galvanischen Kontakt mit einem edleren oder unedleren Metall kann jedoch mit der Methode der Tafelgeraden-Extrapolation nach Wagner und Traud abgeschätzt werden [49, 5, 50]. Demnach wird zur Bestimmung des Korrosionsstroms der Schnittpunkt der Tafelgeraden des kathodischen Asts des edleren Metalls und des anodischen Asts des aktiven Metalls bestimmt, wobei der Gesamtstrom der Anode betragsmäßig dem der Kathode gleich ist, sodass die elektrische Ladung erhalten bleibt.

Bei Betrachtung der Korrosionsrate von Blechen während einer Klimabelastung muss die Zeit der Nässe (engl.: Time-of-Wetness, TOW) mitberücksichtigt werden [51]. Denn der Kontakt zwischen Anode und Kathode durch einen

Elektrolyten ist eine fundamentale Voraussetzung für den Korrosionsprozess. Nur so lange dieser Kontakt besteht, findet die Korrosion statt, daher wird beim Abtrocknen des Bleches die Korrosionsrate verkleinert und beim Benetzen vergrößert. Viele physikalische Größen beeinflussen die Zeit der Nässe, wie zum Beispiel: die Luftfeuchte, die Temperatur, die Windgeschwindigkeit, die Schichtdicke und Oberflächengröße des Elektrolyten, die Geometrie und Neigung der Blechoberfläche, die Hygroskopie der gelösten Salze im Elektrolyten [52, 53, 54].

2.2.5 Spaltkorrosion

Spaltkorrosion kann bei geometrischen Engstellen zwischen einer Metalloberfläche und einer weiteren Oberfläche, die nicht zwingend metallisch sein muss, auftreten. Im Vergleich zur Flächenkorrosion, verändern sich bei der Spaltkorrosion geometrisch bedingt die Diffusionsgeschwindigkeiten der Stoffe zur Elektrodenoberfläche, sodass auch die Reaktionskinetik der Korrosionsreaktionen beeinflusst wird [55, 1, 56].

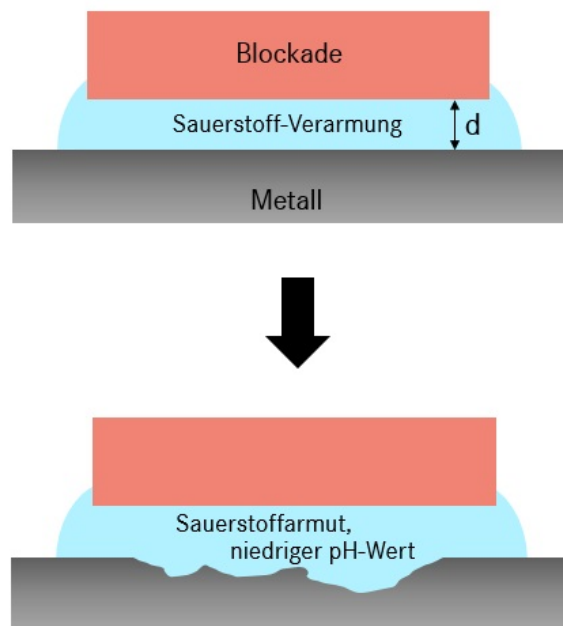


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Korrosionsfortschritts bei Spaltkorrosion nach [1].

Am Anfang läuft im Spaltinneren noch die klassische Korrosion belüfteter Halb-

zellen ab. Durch die geringe Diffusionsgeschwindigkeit von gelöstem Sauerstoff ändert sich jedoch die Sauerstoffkonzentration im Spalt kontinuierlich, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffreduktion verringert wird. Es bilden sich weniger Hydroxidionen und die Hydrolysereaktion der freien Metallionen sorgt für ein starkes Absenken des pH-Wertes. Das Absenken des pH-Wertes bewirkt daraufhin ein Ladungsüberschuss an Wasserstoffionen im Spalt, wodurch verstärkt Halogenide wie z.B. Chloridionen hineindiffundieren. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes und der hohen Chloridionenkonzentration wird eine Passivierung von den meisten Metallen verhindert.

Am äußeren Spaltrand hat der Elektrolyt einen größeren Sauerstoffgehalt, sodass dieser prädestiniert ist, Ort der Sauerstoffreduktion zu sein. Dieser Bereich wird daher durch Hydroxyl-Bildung immer alkalischer.

2.2.6 Lochfraßkorrosion

Lochfraßkorrosion kann bei passivierten Metallen in Anwesenheit eines halogenidhaltigen Elektrolyten auftreten. Der Mechanismus der Lochfraßkorrosion kann ähnlich wie der Mechanismus der Spaltkorrosion (vgl. Kapitel 2.2.5) einen lokalen hohen Masseabtrag herbeiführen.

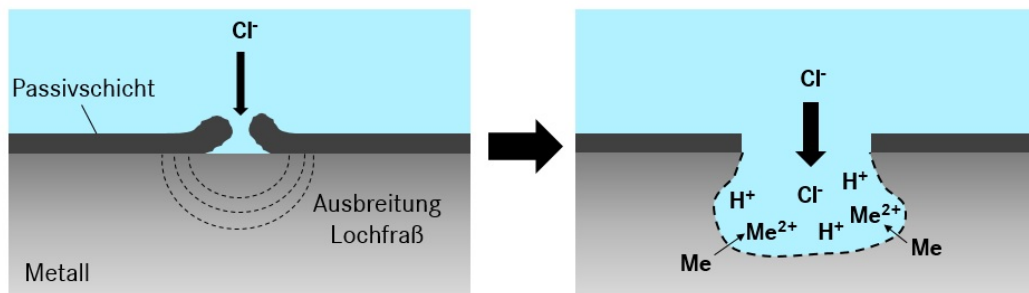


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Initiierung und Ausbreitung der Lochkorrosion nach [1].

Die Lochfraßkorrosion läuft in zwei Schritten ab: die Initiierung und die Wachstumsphase [57, 1, 58]. Die Initiierung kann durch drei verschiedene Prozesse erfolgen: Penetration, Verdünnung oder Filmbruch. Ersterer beschreibt die Diffusion von Halogeniden (v.a. Chloridionen) durch die Passivschicht an die Metalloberfläche. Der zweite Prozess beschreibt das gebündelte Absorbieren von Halogeniden an der passiven Oxidschicht, wobei sich Oberflächenkomplexe bilden und die Passivschicht lokal abgetragen wird. Beim dritten Prozess dringen Halogenide über Poren und Risse in die Passivschicht ein und bringen diese durch Volumenvergrößerung zum Aufplatzen.

Nach dem Versagen der Passivschicht findet die Wachstumsphase statt. Bei

geometrisch beschränkter, tiefer Korrosion kann es ähnlich wie bei der Spaltkorrosion zu einer Versauerung kommen. Durch die Hydrolyse der Metallkationen sinkt der pH-Wert im Loch, Chloridionen migrieren vermehrt hinein und auf der passiven Oberfläche läuft die Sauerstoffreduktion ab. Die entstehenden Löcher weiten sich in der Tiefe meist trogförmig aus.

2.3 Numerische Korrosionssimulationen

Die grundlegende Theorie der Korrosionsmechanismen ist weitgehend verstanden und Korrosionsprozesse können mit Hilfe von partiellen Differentialgleichungen (PDGLs) modelliert werden. Diese PDGLs sind für die meisten Geometrien und Problemstellungen analytisch nicht lösbar, sodass numerische Verfahren benötigt werden.

Ein modernes und flexibles numerisches Verfahren zur Lösung eines komplexen Systems aus PDGLs ist die Finite-Elemente-Methode (FEM), welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet und in Kapitel 2.3.1 vorgestellt wird.

Darauf folgend werden in Kapitel 2.3.2 die drei gängigsten Modellierweisen eines Modellansatzes zur kontinuierlichen Simulation von Korrosionsprozessen vorgestellt: die reaktive Transportmodellierung (Kapitel 2.3.2), die Phasenfeldmodellierung (Kapitel 2.3.2) und die Mischpotential-Modellierung (Kapitel 2.3.2).

2.3.1 Methode der Finiten Elemente

Die numerische Integration von PDGLs erfordert eine Diskretisierung des Raumes und der Zeit und eine entsprechende Diskretisierung der Gleichungen.

Zur Diskretisierung kann das Berechnungsgebiet (z.B. ein Bauteil oder Festkörper) in endlich viele Teilgebiete mit geometrisch einfacher Form aufgeteilt werden (z.B. Dreiecke oder Vierecke), den sogenannten finiten Elementen. Die genäherte Lösung einer PDGL über dieses Gebiet zu einem diskreten Zeitschritt kann mit Hilfe von Ansatzfunktionen für jedes Element ausgedrückt werden. Dadurch wird ein Variationsproblem formuliert, welches gelöst wird, indem der Fehler bezüglich den gewählten Ansatzfunktionen minimiert wird [59, 60, 61].

Die Abbildung 2.13 zeigt beispielsweise die näherungsweise Einteilung einer Fläche A in Dreiecke mit m Punkten auf dem Rand Γ und n Punkten im Inneren. Die Funktionswerte $\psi(r_i) =: \psi_i$ an diesen Knotenpunkten bilden $m + n$ Parameter der Näherungslösung ψ , wobei die ψ_i auf dem Rand homogenen Randbedingungen unterworfen sind. Darüber hinaus soll die Näherungslösung

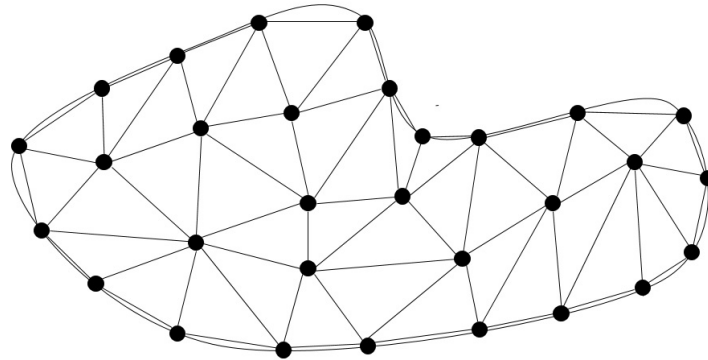


Abbildung 2.13: Vernetzte Fläche A durch eine mögliche Wahl an Punkten und Dreiecken für die Methode der Finiten Elemente.

innerhalb jedes Dreiecks linear¹ sein, d.h.

$$\psi = a + bx + cy \quad (50)$$

Die Koeffizienten sind dabei durch die Werte von ψ an den jeweiligen drei Eckpunkten bestimmt:

$$\psi_1 = a + bx_1 + cy_1 \quad (51)$$

$$\psi_2 = a + bx_2 + cy_2 \quad (52)$$

$$\psi_3 = a + bx_3 + cy_3 \quad (53)$$

Des Weiteren ist ψ über die Dreieckskanten hinweg stetig, wobei ψ einfach zwischen den Endpunkten auf den Kanten interpoliert.

Die Funktionswerte ψ_i sind die zu bestimmenden Parameter. Je nach betrachteter PDGL geschieht dies durch das Rayleigh-Ritzsche Variationsverfahren [62] oder die Galerkin-Methode [63]. Durch deren Anwendung ergibt sich ein zu lösendes algebraisches Gleichungssystem für die ψ_i .

Als Beispiel kann die Laplace-Gleichung

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (54)$$

auf einem komplexen zweidimensionalen Gebiet A betrachtet werden mit dem Rand $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2$, und den homogenen Randbedingungen

$$\phi = g(x, y) \text{ auf } \Gamma_1, \quad (55)$$

¹Die Näherungsfunktion im Inneren eines Dreiecks kann auch z.B. quadratischer Ordnung sein: $\psi = a + bx + cy + dx^2 + exy + fy^2$. Dies erfordert jedoch sechs Funktionswerte ψ_i um alle Koeffizienten a, \dots, f festzulegen. Dafür lassen sich z.B. weitere Punkte in der Mitte jeder Kante einführen. Polynome höherer Ordnung liefern zwar genauere Ergebnisse, aber erhöhen auch den Rechenaufwand.

$$\partial\phi/\partial n + \alpha\phi + q = 0 \text{ auf } \Gamma_2. \quad (56)$$

Erstere ist die Dirichlet-Randbedingung und letztere die Robin-Randbedingung. Die Lösung der Laplace-Gleichung erfüllt dabei das Variationsprinzip

$$\delta S[u] = 0, \quad (57)$$

wobei

$$S[u] \equiv \int_A \frac{1}{2} \left(\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right) dx dy + \int_{\Gamma_2} \left(qu + \frac{1}{2} \alpha u^2 \right) d\Gamma_2 \quad (58)$$

das definierte Funktional ist [64]. Dies kann durch die Herleitung der Euler-Gleichung gezeigt werden [65, 66]. Da die Lösung der PDGL einem Variationsprinzip gehorcht, kann das Rayleigh-Ritzsche Variationsverfahren angewandt werden. Dazu wird die Näherung ψ für u eingesetzt. Zu berechnen sind schließlich die Extrema

$$\frac{dS[\psi]}{d\psi_i} = 0. \quad (59)$$

Das erhaltene Gleichungssystem ist linear in seinen Unbekannten ψ_i , sodass es numerisch relativ einfach zu lösen ist.

Die genäherten Teillösungen ψ_i lassen sich schließlich zur genäherten Gesamtlösung ψ zusammensetzen. Je nach Aufgabenstellung kann außerdem mit Hilfe der bestimmten ψ_i eine diskrete Verschiebung des Netzes berechnet und durchgeführt werden. Für den nächsten diskreten Zeitschritt kann dann anschließend eine erneute FE-Berechnung durchgeführt werden.

Vernetzung

Die Einteilung eines Berechnungsgebiets in finite Elemente wird auch als Vernetzung bezeichnet und stellt einen wichtigen Arbeitsschritt der FEM-Anwendung dar. Je nach Element-Typ ändert sich die Genauigkeit als auch der Rechenaufwand der FEM. Für komplexe Oberflächen werden meist Dreiecks- oder Tetraeder-Elemente verwendet und für regelmäßige Geometrie-Formen Viereck- der Hexaeder-Elemente.

Nach einer FE-Berechnung kann eine Fehlerschätzung ausgewertet werden. Bei einer adaptiven Vernetzung wird anschließend lokal das Netz verfeinert und die Berechnung nochmal neugestartet. Dieser Vorgang wird meist so lange wiederholt bis eine gewünschte Genauigkeit erreicht ist [67].

Bei fortschreitender Deformation des Berechnungsgebiets nach vielen hintereinander ausgeführten FE-Berechnungen mit anschließender diskreter Netzverschiebung kann eine Netzverzerrung auftreten. Bei zu großer Verzerrung

kann eine Neuvernetzung des Berechnungsgebiets sinnvoll sein, damit die Lösung weiterer FE-Berechnungen noch konvergiert.

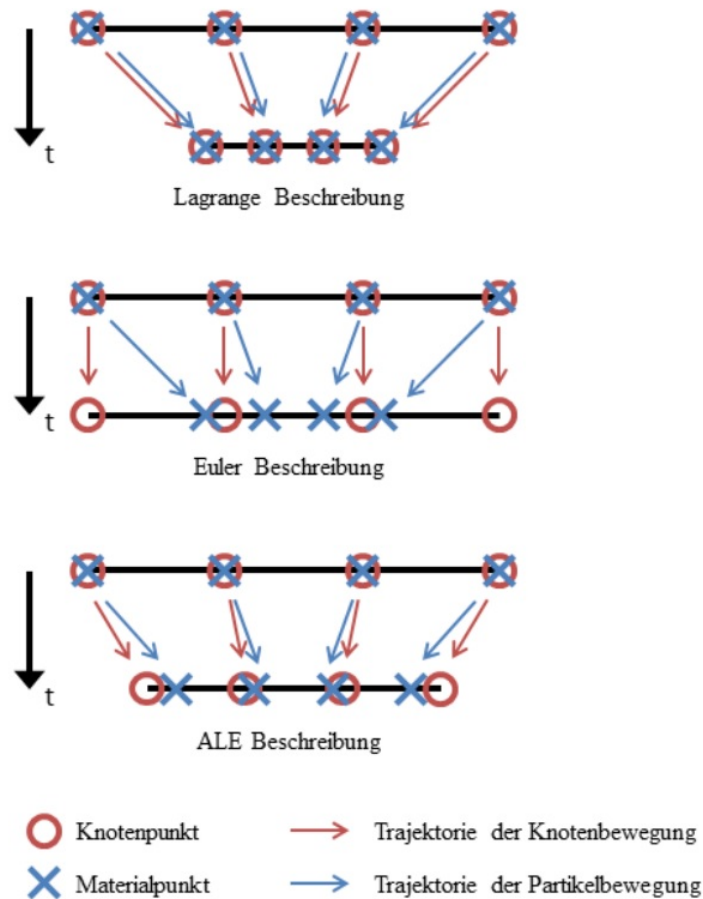


Abbildung 2.14: Eindimensionales Beispiel der Netzbewegungen bei einer Lagrange-, Euler- und ALE-Formulierung [6].

Die zeitliche Entwicklung des Netzes kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten erfasst werden: durch die Eulersche Betrachtungsweise oder die Lagrangesche Betrachtungsweise [68]. Bei der Lagrangeschen Betrachtungsweise ist das Koordinatensystem am Material fixiert. Dies ist nützlich bei kleineren bis mittelgroßen Verformungen im Rahmen der Festkörpermechanik.

Bei der Eulerschen Betrachtungsweise wird die Netzbewegung von einem raumfesten Koordinatensystem aus berechnet. Diese Betrachtungsweise eignet sich besonders bei Aufgaben im Rahmen der Strömungslehre in welcher der Zustand eines Systems durch makroskopische Größen wie die Temperatur oder den Druck beschrieben werden.

Zur Berechnung der Netzverschiebung bei Korrosionsprozessen wird meist die Arbitrary-Lagrangian-Eulerian-Methode (ALE-Methode) angewandt (vgl. Abbildung 2.14), welche die eulersche und lagrange Formulierung koppelt [69]. Die ALE-Methode ist besonders bei Flüssigkeits-Struktur-Wechselwirkung effektiv und wird auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

Gleichungslöser

FEM-Software-Programme nutzen für die Lösung formulierter Gleichungssysteme verschiedene leistungsstarke Gleichungslöser, sogenannte Solver. Diese Solver nutzen zur Lösung der beschriebenen Gleichungssysteme der FE-Berechnungen entweder direkte oder iterative Lösungsverfahren.

Bei direkten Lösungsverfahren wird durch LU-Faktorisierung, QR-Faktorisierung, Cholesky-Zerlegung oder mit Hilfe des Gaußschen Eliminationsverfahrens direkt die exakte Lösung aus dem linearen Gleichungssystem erhalten.

Iterative Lösungsverfahren schätzen zuerst die Lösung des Gleichungssystems, prüfen diese Werte und verbessern sie iterativ. Zu den iterative Lösungsverfahren gehören z.B. das Newton-Verfahren, Jacobi-Verfahren und Gauß-Seidel-Verfahren. Diese Art von Solvern können auch bei nicht-linearen Gleichungssystemen angewandt werden.

Die FE-Berechnungen in dieser Arbeit werden durch ein direktes Lösungsverfahren mit dem MUMPS (engl.: Multifrontal Massively Parallel Sparse Direct Solver) gelöst, der auf dem Gaußschen Eliminationsverfahren beruht [70]. Zur zeitlichen Integration der FE-Berechnungen wird die implizite Methode BDF (engl.: Backward Differentiation Formula) verwendet [71]. Dieses Vorgehen hat sich in verwandten Vorgängerarbeiten [6, 17] bereits als effektiv erwiesen.

2.3.2 Modellierung von Korrosionsprozessen

Reaktive Transportmodellierung

Bei der reaktiven Transportmodellierung werden die Konzentrationen aller Ionen und Moleküle mit folgender Formel berechnet [7]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = R_i - \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_i, \quad (60)$$

wobei c_i die Konzentration der chemischen Spezies i ist, R_i die Reaktionsrate und N_i der Teilchenstrom.

Der Teilchenstrom wird mit der Nernst-Planck-Gleichung beschrieben:

$$\vec{N}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i - \frac{z_i e c_i D_i}{k_B T} \vec{\nabla} \phi + c_i \vec{v}, \quad (61)$$

wobei D_i und z_i die Diffusionskonstante und Ladungszahl der Spezies i ist, ϕ das elektrische Potential und T die Temperatur. Der Teilchenstrom beinhaltet damit die Migration, Diffusion und die Konvektion v des Elektrolyten.

Die Gesamtreaktionsrate der Spezies i der Reaktion n berechnet sich wie folgt:

$$R_i = \sum_n \omega_{i,n} \left(\vec{k}_{hin,n} \prod_{j, \forall \omega_{j,n} > 0} (c_j)^{\omega_{j,n}} - \vec{k}_{rück,n} \prod_{j, \forall \omega_{j,n} < 0} (c_j)^{-\omega_{j,n}} \right), \quad (62)$$

wobei $\omega_{i,n}$ der jeweilige stöchiometrische Koeffizient ist und $k_{hin,n}$ und $k_{rück,n}$ die Reaktionsrate der Hin- bzw. Rückreaktion.

Das Einsetzen von Gleichung (61) und Gleichung (62) in Gleichung (60) liefert die zu lösende Gleichung zur Berechnung der Konzentrationen der Spezies und des elektrostatischen Potentials. Zu berücksichtigen ist hierbei die Elektroneutralitäts-Bedingung

$$\sum_i z_i c_i = 0. \quad (63)$$

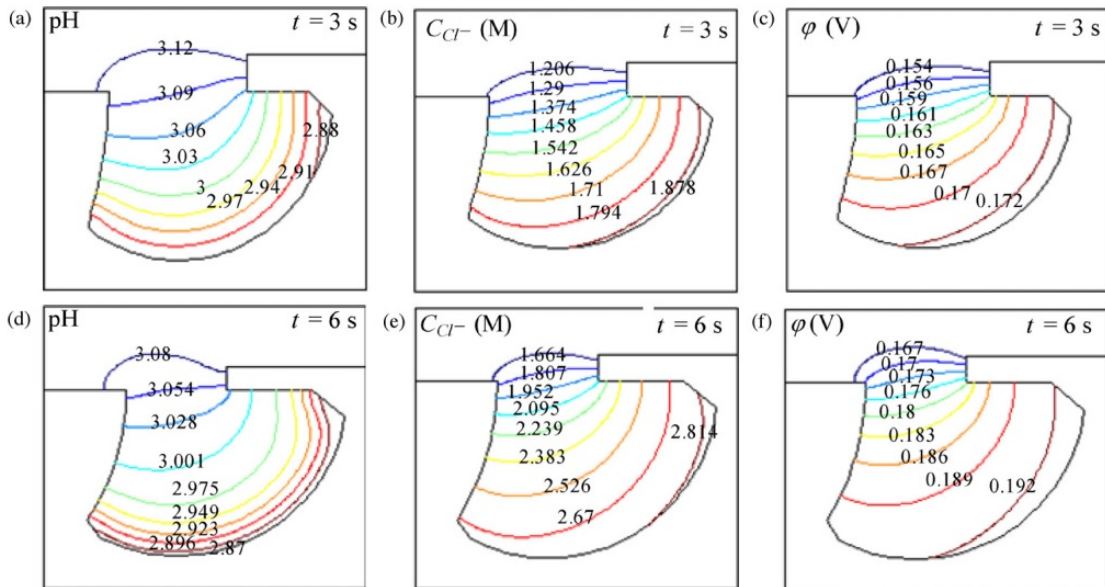


Abbildung 2.15: Simulation von Lochkorrosion auf Aluminium im Rahmen einer reaktiven Transportmodellierung [7]. Dargestellt ist der lokale pH-Wert (links), die Chloridkonzentration (mitte) und das Elektrolytpotential (rechts).

Die Kinetik der Oberflächenreaktionen ist gegeben im Rahmen der allgemeinen

Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung (31)). Damit ist die Stromdichte an den Elektroden abhängig von den Oberflächenkonzentrationen der Spezies, welche wiederum durch die Diffusion bestimmt wird.

Einige aktuelle Modelle aus der Literatur basieren auf diesem Modellansatz zur Simulation von Spaltkorrosion [72], Lochkorrosion [7, 73] und galvanischer Korrosion [74, 75].

Phasenfeldmodellierung

Bei dieser Modellierweise wird die Phasengrenze eines Gefüges und die Verteilung der Phasen mit der Phasenfeldfunktion beschrieben, die kontinuierlich mit Zeit und Raum ist. Die globalen Maxima der Phasenfeldfunktion ($\phi_{max} = 1$) bezeichnen den Festkörper und die globalen Minima ($\phi_{min} = 0$) den Elektrolyt.

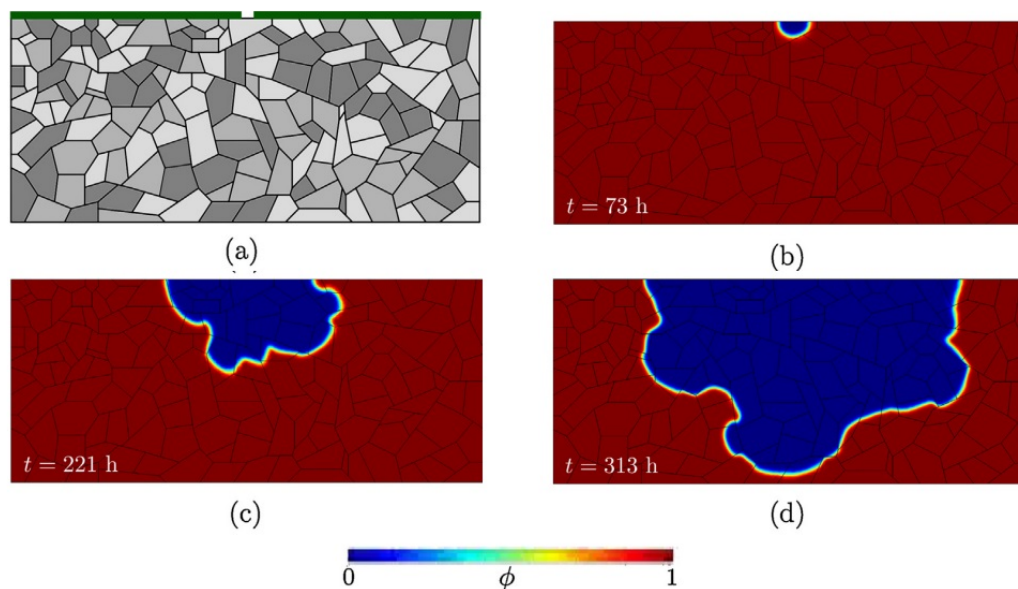


Abbildung 2.16: Simulation von Lochkorrosion auf Stahl mit einer polykristallinen Mikrostruktur im Rahmen einer Phasenfeldmodellierung [8].

Die Formulierung des Phasenfeldmodells basiert auf der freien Energiedichte f als Funktion des Ordnungsparameters (Phasenfeld) und des Diffusionsfeldes, welches hier das Konzentrationsfeld ist [8]:

$$f = f_0(c', \phi) + f_{PG}(c', \phi), \quad (64)$$

wobei $c' = c/c_{sat}$ die normierte Konzentration ist mit der Sättigungskonzentration c_{sat} . Der erste Term beschreibt die freie Energiedichte f_0 innerhalb der Metall- oder Elektrolytphase und der zweite Term beschreibt die freie Energiedichte

$$f_{PG}(c', \phi) = \frac{\alpha_\phi}{2} (\vec{\nabla} \phi)^2 + \frac{\alpha_c}{2} (\vec{\nabla} c')^2 \quad (65)$$

der Phasengrenze, wobei α_ϕ und α_c Koeffizienten für die Energiegradienten des Konzentrations- bzw. Phasenfeldes sind.

Die zeitliche Ableitung der Phasenfeldfunktion ϕ wird mit der Allen-Cahn-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -L \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} - \alpha_\phi \nabla^2 \phi \right), \quad (66)$$

wobei L ein Parameter für die Kinetik der Phasengrenze ist.

Die zeitliche Ableitung der Konzentration c' wird mit der Cahn-Hillard-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = \nabla M \nabla \frac{\partial f}{\partial c'}, \quad (67)$$

wobei M ein Parameter für die Diffusion ist.

Dieser Modellansatz wird auch in einigen aktuellen Modellen aus der Literatur umgesetzt, unter anderem zur Simulation von Spannungsrisskorrosion [76], Lochkorrosion [8, 77, 78] und galvanischer Korrosion [79].

Modellierung nach der Mischpotential-Theorie

Das Mischpotential-Theorie-Modell unterscheidet sich zum elektrochemischen Transport-Reaktions-Modell (Kapitel 2.3.2) im Wesentlichen dadurch, dass keine Ionenkonzentrationen ermittelt werden. Außerdem werden folgende Annahmen und Vereinfachungen bezüglich des Elektrolyten gemacht: der Elektrolyt ist ideal vermischt, elektroneutral, inkompressibel und hat eine konstante elektrische Leitfähigkeit σ .

Dadurch vereinfacht sich die Nernst-Planck-Gleichung zur Laplace-Gleichung [9]

$$\nabla^2 \phi = 0, \quad (68)$$

wobei ϕ das Elektrolytpotential ist. Da alle Ränder des Berechnungsraums, bis auf die Elektrodenoberflächen, elektrisch isolierend sind, gelten folgende Randbedingungen:

$$\vec{n} \vec{\nabla} \phi = \begin{cases} 0, & \text{elektrisch isolierender Rand,} \\ i(\phi)/\sigma, & \text{Elektrodenoberfläche,} \end{cases} \quad (69)$$

wobei \vec{n} der Normalenvektor ist und $i(\phi)$ der elektrische Strom gemäß der Polarisationskurve des betrachteten Metalls. Die verwendeten Polarisationsmessdaten werden stückweise linear interpoliert, sodass die Laplace-Gleichung trotz der nichtlinearen Randbedingungen numerisch gelöst werden kann [9]. Infolge der Anwendung des Faradayschen Gesetzes

$$\Delta d = \frac{i_a M \Delta t}{z \rho F} \quad (70)$$

wird schließlich der Korrosionsfortschritt Δd im Zeitintervall Δt berechnet, wobei i_a der anodische Strom ist, der sich aus der Lösung der Laplace-Gleichung erschließt, und ρ die Dichte des Metalls.

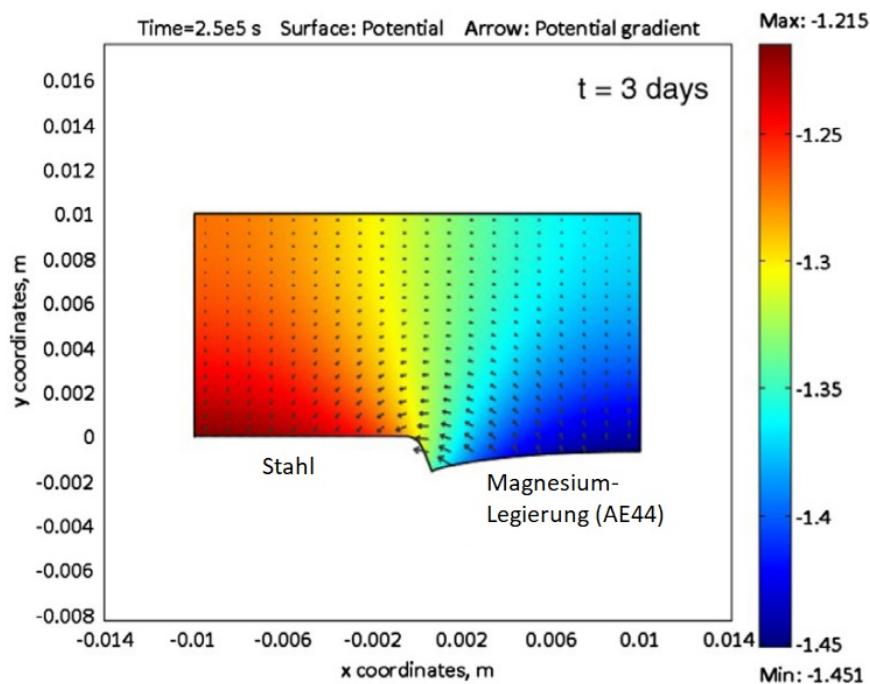


Abbildung 2.17: Simulation von galvanischer Korrosion von Stahl und einer Magnesium-Legierung (AE44) im Rahmen einer Modellierung nach der Mischpotential-Theorie [9].

Die ersten Arbeiten zu einem Mischpotential-Theorie-Modell wurden 2010 und 2011 von Deshpande [9, 80] verfasst. Seitdem wurden einige weitere

Mischpotential-Theorie-Modelle zur Simulation von galvanischer Korrosion [16, 81, 82, 17, 6] und Flächenkorrosion [18, 19, 83] entwickelt.

3 Motivation und methodisches Konzept

3.1 Motivation

Zur Simulation des Korrosionsfortschritts, ist es für die spätere industrielle Anwendung wichtig, dass der Rechenaufwand und die Simulationsdauer möglichst gering sind, jedoch müssen ausreichend viele Details des Korrosionsprozesses berücksichtigt werden. Das Simulationsmodell ist dabei so zu wählen, dass der Korrosionsfortschritt innerhalb von ein paar Minuten bis wenigen Stunden auf einem leistungsstarken Computer simuliert werden kann, sodass eine praktische Anwendbarkeit vorliegt.

Das erste Modell zur Simulation des Korrosionsfortschritts für die industrielle Anwendung wurde von Bösch [6] entwickelt und beschreibt die anodische Lackunterwanderung von KTL-beschichteten verzinkten Stählen mit einem Standardschaden. Dieses Modell basiert auf dem Mischpotential-Theorie-Modell von Deshpande (vgl. Kapitel 2.3.2) und wurde später von Gießgen [17] auf pressgehärtete Stähle und Aluminium übertragen und erweitert, indem zusätzlich die Korrosionsprodukte modelliert wurden. Außerdem berücksichtigt das Modell von Gießgen den pH-Werts des Elektrolyten.

Die simulierten Ergebnisse von Bösch weichen um einen Faktor zwischen 2 und 3 von den experimentellen Ergebnissen ab, denn die Übereinstimmung von Simulation und Versuch wurde erst durch Gießgen mit der Erweiterung des Modells bewerkstelligt.

Die bisherigen Simulationsmodelle aus früheren Forschungsergebnissen können den Korrosionsfortschritt lediglich bei Raumtemperatur, durchgängigem Salzsprühnebel und einem definierten Blechneigungswinkel von 70° effektiv beschreiben.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines exakteren Simulationsmodells, welches verschiedene räumliche Orientierungen des Bleches sowie klimatische Änderungen berücksichtigt. Der Korrosionsverlauf soll ausgehend von einem Standardschaden an einem verzinkten KTL-beschichteten Stahlblech, über acht Wochen bei verschiedenen definierten Klima-Verläufen berechnet werden können.

Der Standardschaden stellt dabei einen 1 mm breiten Laserschnitt dar, bei dem die KTL und die Verzinkung bis auf das Grundsubstrat abgetragen wurde. Die Klima-Verläufe sind charakterisiert durch verschiedene Klimaphasen mit definierter Luftfeuchte und Temperatur, welche durch sich wiederholende Salznebelphasen bei 40 °C unterbrochen werden.

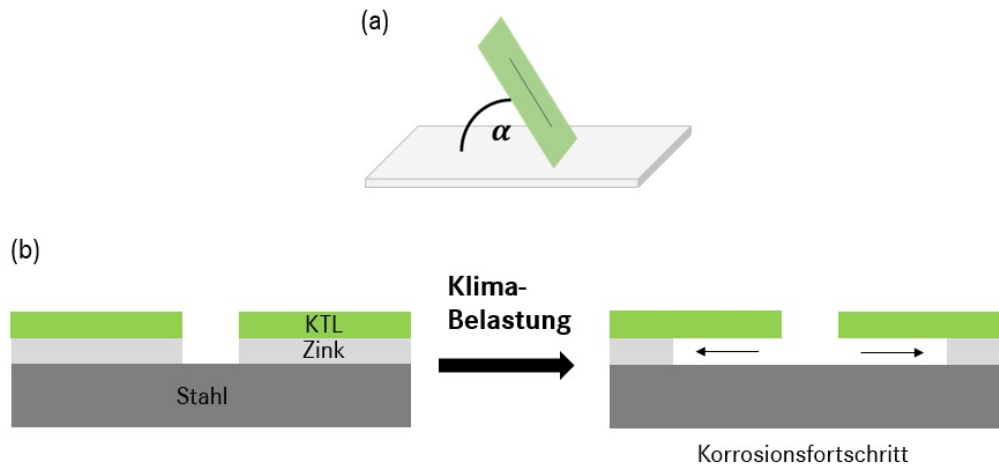


Abbildung 3.1: (a) Schematische Darstellung eines KTL-beschichteten verzinkten Bleches mit Standardschaden, das bei einem definierten Winkel α fixiert wurde. Das Simulationsmodell soll auch den Winkel α berücksichtigen. (b) Betrachtung des Querschnitts des Bleches. Je nach Klimabelastung findet eine unterschiedlich schnelle anodische Unterwanderung der KTL statt.

Das methodische Konzept zur Umsetzung des Zieles wird im nachfolgenden Kapitel vorgestellt.

3.2 Methodisches Konzept

Die Simulation eines Korrosionsprozesses kann bei einer detaillierten Beschreibung, wie sie im Rahmen einer reaktiven Transportmodellierung geschieht (vgl. Kapitel 2.3.2), sehr rechenintensiv sein, da mehrere Differentialgleichungen gleichzeitig gelöst werden müssen. Ein geschickter vereinfachter Modellansatz stellt das Mischpotential-Theorie-Modell dar (vgl. Kapitel 2.3.2), bei welchem nur noch eine Differentialgleichung (Laplace-Gleichung) gelöst wird. Trotz Vereinfachung, ist mit diesem Ansatz eine genaue Beschreibung des Korrosionsverlaufes möglich. Des Weiteren können experimentelle Polarisationsdaten eingebunden werden, die das exakte Polarisationsverhalten der Elektroden

wiedergeben. Dabei ist beim Messen der Polarisationskurven lediglich darauf zu achten, dass die richtigen Messbedingungen (Temperatur, Belüftung, Salzkonzentration, pH-Wert) für die jeweilige Aufgabenstellung gewählt sind. Da das Messen relativ schnell erfolgt, lässt sich der Modellansatz auch problemlos auf neue Materialien, Geometrien, Elektrolyte und Temperaturen übertragen. Dieser Modellansatz wird aufgrund seiner Flexibilität, Genauigkeit und geringeren Rechenaufwand in dieser Arbeit angewandt.

Eine Phasenfeldmodellierung (vgl. Kapitel 2.3.2) ermöglicht zwar auch eine eher einfache Berechnung einer Korrosionssimulation, da die Phasengrenze nicht wie bei den zwei zuvor genannten Sharp-Interface-Modellen explizit verfolgt werden muss, dennoch müssen zwei gekoppelte Differentialgleichungen gelöst werden. Darüber hinaus entsteht ein Nachteil aus der endlichen Breite der Phasengrenze, die im Modell als Parameter zunächst frei wählbar ist. Die Breite wird aus Gründen der numerischen Machbarkeit meist einige Größenordnungen größer als ihr realer Wert gewählt, sodass nicht-physikalische Effekte im Modell verursacht werden können [84].

Die für das Simulationsmodell benötigten Polarisationskurven werden an Stahl und Zink gemessen, wobei die Umgebungsbedingungen während des Delaminationsprozesses als messtechnische Randbedingungen berücksichtigt werden.

Da die Auflösung des Zinks an der Delaminationsfront stattfindet, ist die Reaktion eingeschränkt in Bezug auf den Ionenaustausch mit der Umgebung und die Hydratation der Zink-Ionen verringert lokal den pH-Wert. Daher werden die verwendeten potentiostatischen Polarisationsmessungen an Zink in mit Stickstoff gespülten Testlösungen durchgeführt, die auf $pH = 3$ eingestellt wurden. Die Annahme eines pH-Wertes von $pH = 3$ wird von durchgeführten pH-Wert-Messungen gestützt (vgl. Kapitel 4.1.1). Die Polarisationsmessungen auf Stahl werden in neutralen mit Luft gespülten Testlösungen durchgeführt, da die kathodische Reaktion nicht zwingend auf engem Raum stattfindet und die kondensierten Elektrolyttropfen luftgesättigt sind.

Des Weiteren werden die Salzkonzentrationen der Testlösungen auf dieselbe Salzkonzentration des Elektrolyten, der während den Salzsprühnebelphasen versprüht wird, eingestellt.

Außerdem werden die Polarisationskurven bei den entsprechenden Temperaturen der Klimazyklen gemessen. Bei einem Temperaturwechsel während der Klimabelastung, werden die im Simulationsmodell eingebundenen Polarisationskurven gewechselt, sodass zu jedem Zeitpunkt Polarisationskurven im Modell hinterlegt sind, die bei der gegenwärtigen Temperatur gemessen worden sind (vgl. Kapitel 5.4.1).

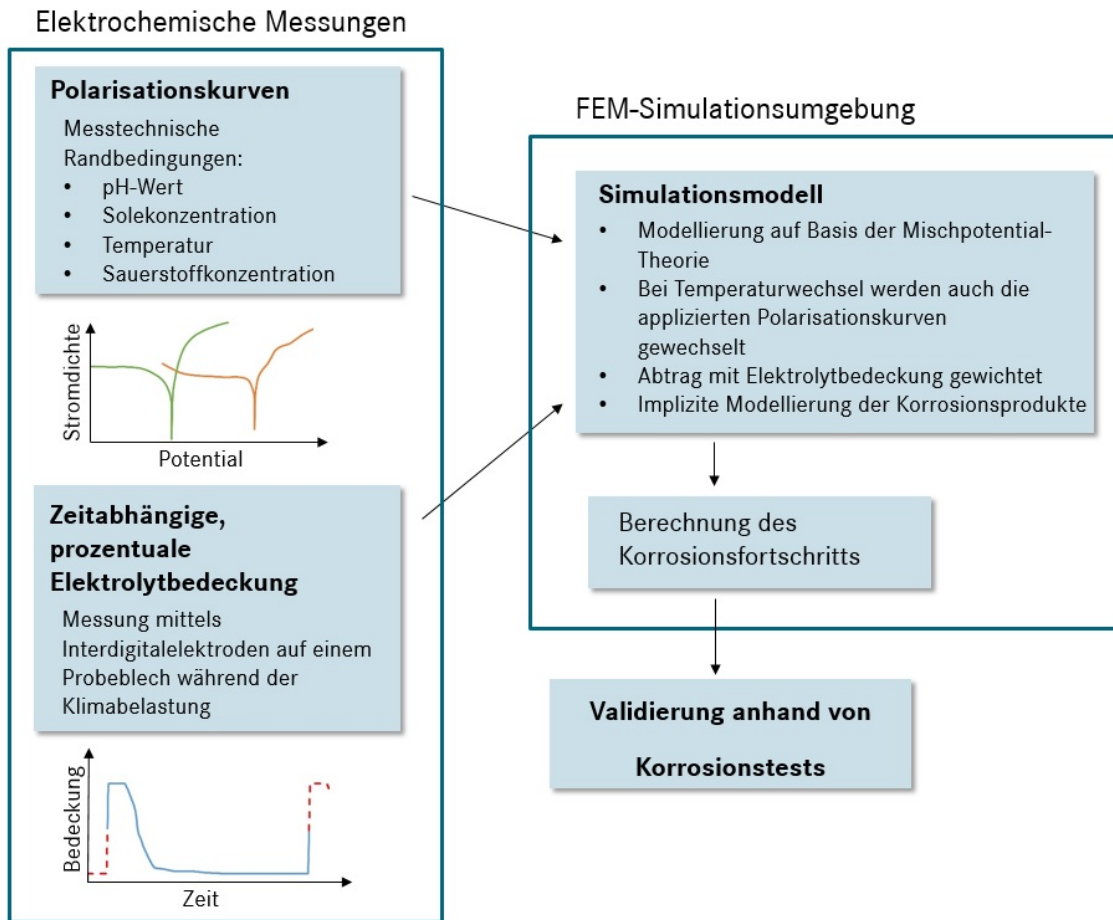


Abbildung 3.2: Methodisches Konzept zur Entwicklung eines geeigneten Simulationsmodells.

Um im Simulationsmodell die Zeit der Nässe zu berücksichtigen, wird auf einem Probeblech in einer Klimakammer die zeitabhängige Elektrolytbedeckung für jeden untersuchten Klimazyklus und Blechwinkel mittels Interdigitalelektroden bestimmt. Im Modell wird der Abtrag mit der gemessenen zeitabhängigen Elektrolytbedeckung gewichtet (vgl. Kapitel 5.4.2).

Da auch das Ausfallen von Korrosionsprodukten auf der Kathode den Korrosionsfortschritt beeinflusst, jedoch dieser Teilprozess nicht ohne großen Rechenaufwand durch eine separate Phase modelliert werden kann, wird er implizit modelliert. Dazu wird der Kathodenstrom in Abhängigkeit der Delaminationsweite reduziert. Wie stark der Kathodenstrom mit zunehmender Delaminationsweite reduziert wird, hängt von einem empirisch ermittelten Faktor ab (vgl. Kapitel 5.4.3).

Die Simulationsergebnisse werden schließlich anhand von Korrosionstests (vgl. Kapitel 4.1.4) validiert .

4 Methoden

4.1 Experimentelle Methoden

4.1.1 pH-Wert-Analyse

Um den pH-Wert des Elektrolyten an der Delaminationsfront während des Korrosionsfortschritts von KTL-beschichteten verzinkten Stahlblechen genauer abzuschätzen, werden pH-Wert-Bestimmungen in Spalten von Zink durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wird auch der pH-Wert in Spalten von blanken mikrolegierten Stahl (CR300LA) bestimmt.

Die pH-Wert-Bestimmungen erfolgen unter Verwendung von Terbium-Dipicolinsäure-Komplex (Tb-DPA) als Fluoreszenzindikator und Quarzglas als Spaltbildner. Dadurch können orts aufgelöste In-situ-Messungen nach Nishimoto et al. [10] realisiert werden.

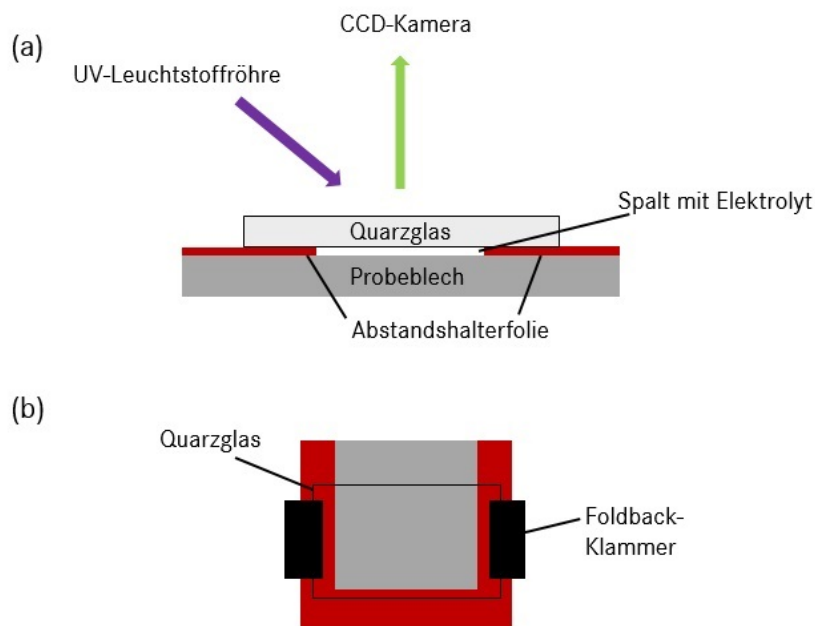


Abbildung 4.1: (a) Schematischer Versuchsaufbau zur pH-Wert-Analyse. (b) Schematische Darstellung des Spaltes von oben.

Die Höhe des Spalts zwischen dem Quarzglas ($75 \times 50 \times 1 \text{ mm}$) und dem Probeblech ($100 \times 100 \times 1 \text{ mm}$) wird mit einer Abstandshalterfolie justiert (vgl. Abbildung 4.1). Zur Fixierung des Quarzglases und der Abstandshalterfolie auf dem Probeblech, wird der Aufbau an zwei Seiten in einer Foldback-Klammer eingespannt.

Zur Herstellung des Elektrolyten wird vollentsalztes Wasser mit NaCl oder Mischsalz (aus NaCl und CaCl_2) versetzt. Dem Elektrolyten werden $1,136 \text{ g/L}$ $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$ und $1,519 \text{ g/L}$ Dipicolinsäure (DPA) beigemischt für ein ideales molares Verhältnis von 1:3 (Tb:DPA) [85]. Nachdem sich der pH-Wert der Lösung eingependelt hat, wird der pH-Wert mit Natronlauge auf $\text{pH} = 7$ eingestellt.

Der neutrale Elektrolyt mit dem darin gelösten Tb-DPA wird in den Spalt pipettiert, sodass der Elektrolyt am Rand des Spaltes übersteht und sich keine Luftblasen im Spalt befinden. Der Spalt wird in einem abgedunkelten Raum mit einer UV-Lampe der Wellenlänge 254 nm (Firma Benda, Typ A-6 KL) ausgeleuchtet. Das durch das Quarzglas transmittierte UV-Licht regt Tb-DPA an und das emittierte Licht von Tb-DPA wird von einem CCD-Sensor detektiert.

Die Wasserstoffionen in der Lösung stören die Komplexbildung von Tb-DPA, sodass bei einem abnehmenden pH-Wert die detektierte Lichtintensität auch abnimmt [10, 85].

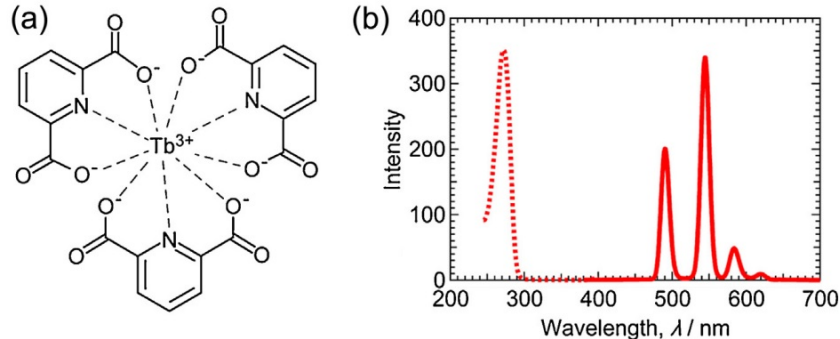


Abbildung 4.2: (a) Strukturformel von Tb-DPA. (b) Spektrum der Fluoreszenzanregung (gestrichelte Linie) und Emissionsspektrum (durchgezogene Linie) von Tb-DPA. [10]

Die RGB-Werte der Pixel aller aufgenommenen Bilder werden mit der Gleichung

$$Y = 0.229R + 0.587G + 0.114B \quad (71)$$

in Helligkeitswerte umgewandelt, wobei Y der definierte Helligkeitsparameter ist.

Mittels einer Kalibrierung werden die Helligkeitswerte auf die pH-Werte zurückgeführt. Zur Erstellung einer Kalibrierkurve, wie in Abbildung 5.1 von Kapitel 5.1 dargestellt, wird der pH-Wert des Elektrolyten mit Salzsäure eingestellt. Die Messpunkte der Kalibrierkurve werden mit kubischen Splines interpoliert.

4.1.2 Messung von Polarisationskurven

Polarisationskurven von Stahl und Zink werden an Proben aus blanken mikrolegierten Stahlblechen (CR300LA) und galvanisch verzinkten Stahlblechen ermittelt. Die Bleche haben eine Größe von $100 \times 100 \times 1 \text{ mm}$ und werden vor der Messung mit Aceton entfettet und mit Druckluft trocken geblasen. Daraufhin werden die Metallbleche mit Siliciumcarbid-Schleifpapier (800 Grit) angeschliffen, mit Ethanol gereinigt und wieder mit Druckluft trocken geblasen. Die zu messende Fläche wird anschließend mit einem Sticker mit einem 1 cm^2 großen Loch begrenzt. Dann wird das Blech in eine PVC-Halterung einer Messzelle montiert. Die Messzelle ist umgeben von einem Wärmetauscher, der die Messzelle mit erhitztem Ethylenglycol umspült, sodass diese temperiert wird und eine konstante Temperatur in der Messzelle gewährleistet ist (vgl. Abbildung 4.3).

Die Polarisationsmessungen werden mit einem Potentiostaten (Gamry Instruments, Interface 1010E) in einer konventionellen Dreielektrodenanordnung durchgeführt, wobei das Probeblech als Arbeitselektrode verwendet wird. Als Gegenelektrode wird eine Platinelektrode und als Referenzelektrode eine gesättigte Kalomelektrode verwendet, wobei die Referenzelektrode nah an die Arbeitselektrode positioniert ist, um den Ohmschen Potentialabfall zu verkleinern.

Zur Vorbereitung der Testlösungen wird zunächst vollentsalztes Wasser mit einer entsprechenden Menge an NaCl bzw. CaCl_2 versetzt und gerührt, um die gewünschten Salzkonzentrationen einzustellen. Danach wird der pH-Wert mit Natronlauge und Salzsäure eingestellt. Bei Verwendung von CaCl_2 wird vor der pH-Wert-Einstellung zuerst 24 Stunden gewartet, da CaCl_2 den pH-Wert der Lösung verschiebt.

Zuerst wird die Messzelle auf die gewünschte Messtemperatur geheizt und anschließend mit 400 mL der Testlösung aufgefüllt, wobei die Testlösung im Vorhinein mit einer Heizplatte auch auf die gewünschte Messtemperatur erhitzt wird. Dann wird die Zelle mit Luft (sauerstoffreiche Lösung) oder Stickstoff (sauerstoffarme Lösung) mit 2 L/min über ein Aquariumstein belüftet. Das einströmende Gas wird durch einen Heizschlauch auf die gewünschte Messtemperatur geheizt.

Die potentiodynamischen Polarisationsmessungen werden nach 2 min Ein-

schwingzeit und Stabilisierung des Leerlaufpotentials (engl.: Open Circuit Potential, OCP) mit einer Scan-Rate von $0,5 \text{ mV/s}$ durchgeführt. Die Testlösung und die gemessene Fläche werden nach jedem Messdurchlauf gewechselt. Für jede Versuchsbedingung werden drei Messungen durchgeführt, um die Wiederholbarkeit der Messung zu prüfen. Die Wiederholbarkeit ist meistens bis auf sehr kleine Abweichungen gegeben und die Messung mit dem mittleren Korrosionspotential wird für weitere Auswertungen verwendet.

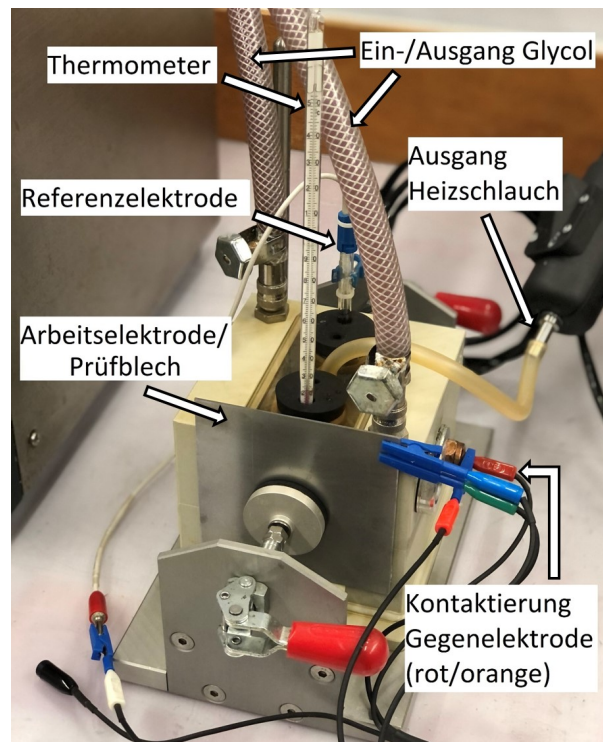


Abbildung 4.3: Versuchsaufbau zur Messung der Polarisationskurven.

4.1.3 Messung von Zeit der Nässe bei verschiedenen Klimaten

Die prozentuale Elektrolytbedeckung der KTL-beschichteten Bleche während den verschiedenen Klimazyklen wird mittels Interdigitalelektroden-Sensoren nach Wagner et al. [11, 13] bestimmt.

Die Interdigitalelektroden-Sensoren (Firma Metrohm DropSens, Typ IDEAU100) besitzen ein Polymersubstrat mit einer Dicke von $0,18 \text{ mm}$. Die Goldfilamente der Sensorfläche ($6 \times 6 \text{ mm}$) haben einen Elektrodenabstand und eine Elektrodenbreite von $100 \mu\text{m}$.

Für jede Messung wird ein Sensor auf die Mitte der Blechoberseite eines

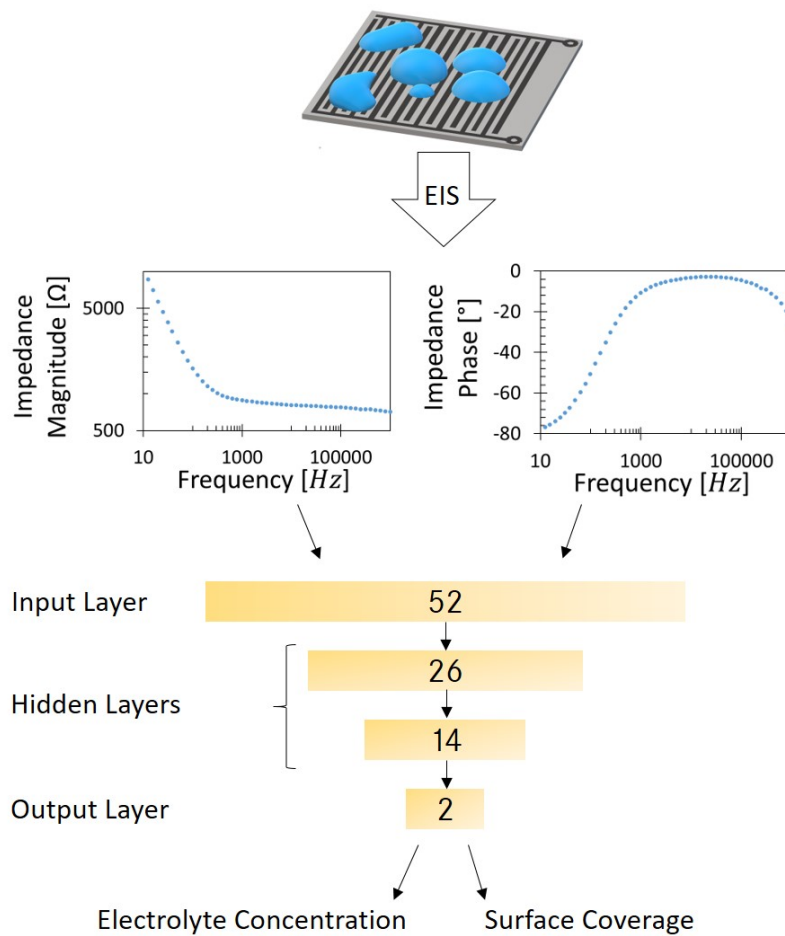


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Interdigitalelektroden-Sensors und des neuronalen Netzes [11].

KTL-beschichteten Probeblechs ($100 \times 200 \times 1 \text{ mm}$) mit Cyanacrylat-Klebstoff befestigt. Der beschriebene Aufbau wird, wie die Bleche für die Korrosionstests (vgl. Kapitel 4.1.4), in einer Klimakammer (Firma Weiss Umwelttechnik) in ein Polyurethan-Gestell montiert. Der Sensor wird anschließend mit einem Potentiostaten (Gamry Instruments, Interface 1010E) kontaktiert.

Für einen Klimazyklus wird alle 40 min ein Impedanzspektrum aufgenommen, dessen Verlauf von der prozentualen Elektrolytbedeckung des Sensors und der Salzkonzentration des benetzten Elektrolyten abhängt [11]. Die Impedanzspektren werden mit einem Python-Skript ausgewertet unter Anwendung eines künstlichen neuronalen Netzes (vgl. Abbildung 4.4), welches die vorliegende Elektrolytbedeckung und Salzkonzentration ausgibt.

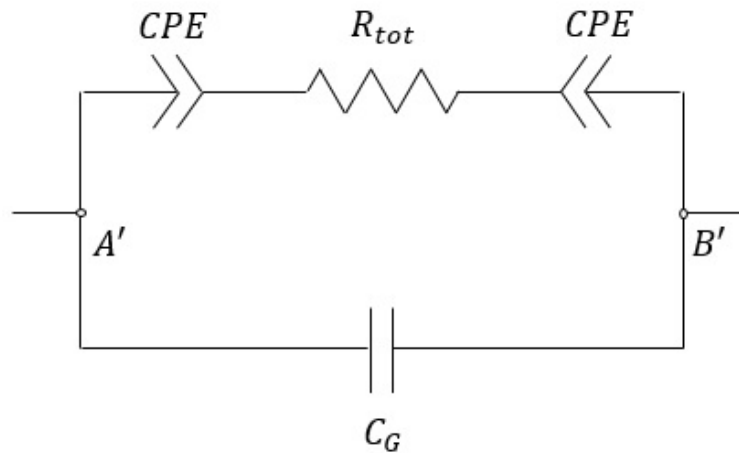


Abbildung 4.5: Ersatzschaltbild zur Erzeugung der simulierten Datensätze [11]. Die Knotenpunkte A' und B' repräsentieren die sich angrenzenden Elektrodenkämme. Mit dem konstanten Phasenelementen CPE werden die elektrischen Doppelschichten an den Elektroden modelliert. R_{tot} repräsentiert den Polarisations- sowie Lösungswiderstand und C_G die geometrische Kapazität.

Vor Anwendung des neuronalen Netzes muss dieses trainiert werden. Das Trainingsverfahren des Netzes erfolgt analog zur Veröffentlichung von Wagner et al. [11] mit 200 experimentellen und 9000 simulierte Datensätzen und einer Dauer von 50 Epochen. Dabei werden 30% der Datensätze als Validationsdaten und 70% als Trainingsdaten verwendet. Für die beiden zu untersuchenden Temperaturen (40 bzw. 70 °C) wird das neuronale Netz jeweils mit anderen Datensätzen trainiert.

Jeder experimentelle Datensatz besteht aus einem gemessenen Impedanzspektrum eines mit Elektrolyt benetzten Sensors und wird gelabelt mit der prozentualen Elektrolytbedeckung und der eingestellten Salzkonzentration. Die Aufnahme des Impedanzspektrums erfolgt bei der zu untersuchenden Temperatur in einer Klimakammer.

Der Elektrolyt wird für die Messung tropfenweise mit einer Luftverdrängungspipette (0,1 bis 2,5 μL variables Volumen) auf die Sensorfläche aufgebracht und die Elektrolytbedeckung wird über eine Kameraaufnahme (senkrecht von oben), die grafisch ausgewertet wird, bestimmt. Die grafische Auswertung erfolgt durch eine manuelle Markierung der mit Elektrolyt bedeckten Fläche in Weiß und der nicht bedeckten Fläche in Schwarz mit anschließender Pixelzählung durch ein MatLab-Skript.

Diese Prozedur wird für mehrere Oberflächenbedeckungen (zwischen 0 und

100%) und Salzkonzentrationen (zwischen 1 und 30 Gew.-% Mischsalz) wiederholt. Zur Herstellung der Mischsalzlösung werden 5/6 des Salzmasse an NaCl und 1/6 an CaCl₂ verwendet.

Zur Generierung der simulierten Datensätze, werden die Impedanzspektren der experimentellen Datensätze mit einem Ersatzschaltbild-Modell gefittet (vgl. Abbildung 4.5) und die erhaltenen Fits anschließend interpoliert [11].

4.1.4 Korrosionstests

Probenvorbereitung

Die Korrosionstests werden mit feuerverzinkten mikrolegierten Stahlblechen (CR300LA) durchgeführt (GI50/50-U) mit einer Größe von $100 \times 200 \times 1 \text{ mm}$ und einer Zink-Schichtdicke von $7,5 \mu\text{m}$. Die chemische Zusammensetzung von CR300LA-Stahl ist in Tabelle 4.1 abgebildet.

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung von CR300LA steel in Gew.-% [15].

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	Cu
≤ 0.12	≤ 0.5	≤ 1.4	≤ 0.03	≤ 0.025	≤ 0.015	≤ 0.15	≤ 0.09	≤ 0.2

Vor Aufbringung der KTL-Beschichtung werden alle Probebleche durch die Phosphatierungsanlage der Serienproduktion des Mercedes-Benz Werkes in Sindelfingen geschickt. Die aufgebrauchte ca. $1 \mu\text{m}$ dicke Phosphatierung dient zur besseren Haftung der KTL-Beschichtung und zur Erhöhung des Korrosionsschutzes [86]. Der kataphoretische Tauchlack wird manuell mit Hilfe einer Laborapparatur aufgebracht und basiert auf Epoxidharz, das aus der Serienproduktion des Mercedes-Benz Werkes in Sindelfingen stammt.

Wie in Abbildung 4.6 dargestellt, wird zur manuellen Beschichtung das Probeblech in den Tauchlack eingetaucht und an einer Kathode befestigt. Der Tauchlack wird temperaturreguliert und ist durch einen Rührer ständig in Bewegung. Zunächst wird die Badtemperatur kalibriert, sodass bei 260 V Spannung und 280 s Tauchzeit die gewünschte KTL-Schichtdicke von $24 \mu\text{m}$ vorliegt. Die kalibrierte Badtemperatur liegt dafür meistens zwischen $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und $32 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nach dem Abscheiden der KTL-Beschichtung werden die Bleche zügig mit vollentsalztem Wasser gespült und mit Druckluft trocken geblasen, sodass keine Partikelrückstände bestehen bleiben. Danach kommen die Probebleche für 20 min bei $175 \text{ }^\circ\text{C}$ in den Ofen, damit die Vernetzung der Polymerstruktur vollendet und rückständiges Wasser verdampft [87].

Die KTL-Schichtdicke wird nach dem Abkühlen durch ein kalibriertes Schichtdickenmessgerät (Fischer PHASCOPE PMP 10 Duplex) verifiziert, das auf einem magnetinduktiven Verfahren nach DIN EN ISO 2178 [88] beruht.

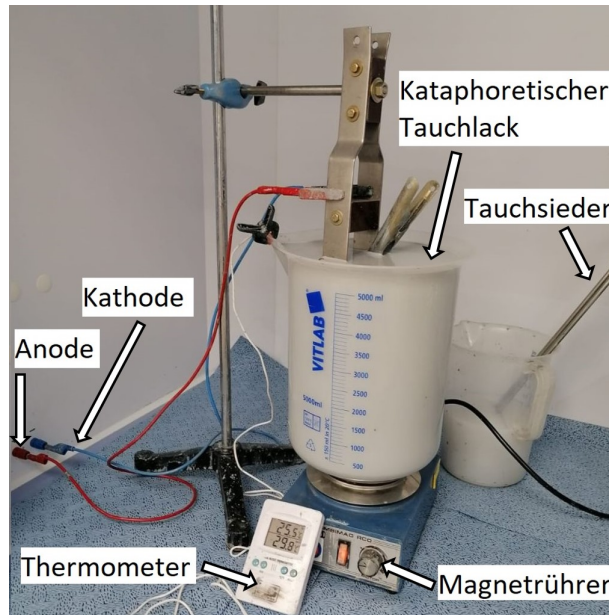


Abbildung 4.6: Versuchsaufbau zur KTL-Beschichtung der Bleche.

Nach Aufbringung der KTL-Beschichtung erhält jedes Probeblech einen 120 mm langen und 1 mm breiten Einschnitt mit einem Beschriftungslaser (Trumpf TruMark 3020) mit einer Wellenlänge von 1064 nm, der lokal die komplette KTL-Beschichtung und die Zinkschicht abträgt. Um alle abgetragenen Rückstände zu entfernen, wird der Einschnitt anschließend mit Ethanol gespült.

Zur Überprüfung des Abtragsverfahrens werden metallografische Querschliffe des Ritzes angefertigt. Dazu wird aus einem Probeblech mit einer Schlagschere ein ca. 1 cm breiter Streifen geschnitten. Dann wird die zu untersuchende Seite mit einer Trennscheibe aus der Probe getrennt, da die Schlagschere die Probenoberfläche deformieren kann. Der Streifen wird anschließend stehend in einen Zylinder platziert, in welchen daraufhin warmhärtendes Phenolharzpulver zugegeben wird. Bei 7 min unter 180 °C und 250 bar härtet das Wärmeinbettmittel aus. Nach dem Abkühlen wird die zu untersuchende Seite bei einer Kraft von 210 Nm geschliffen, wobei die Körnung des Schleifpapiers sukzessiv verkleinert wird (von 82 µm bis 15 µm). Nach 50 Sekunden Schleifen wird das Schleifpapier gewechselt und die Probe mit Ethanol gereinigt. Im Nachgang wird die Probe poliert und mit alkoholischer Salpetersäure angeätzt.

Die präparierten Querschliffe werden mit einem Digitalmikroskop (Keyence VHX-500F) vermessen und dokumentiert.

Testdurchführung und Probenauswertung

Für die Korrosionstests der KTL-beschichteten verzinkten Stahlbleche mit Lasereinschnitt, werden die Probebleche in einer Klimakammer der (Firma Weiss Umwelttechnik) verschiedenen Klimabelastungen ausgesetzt.

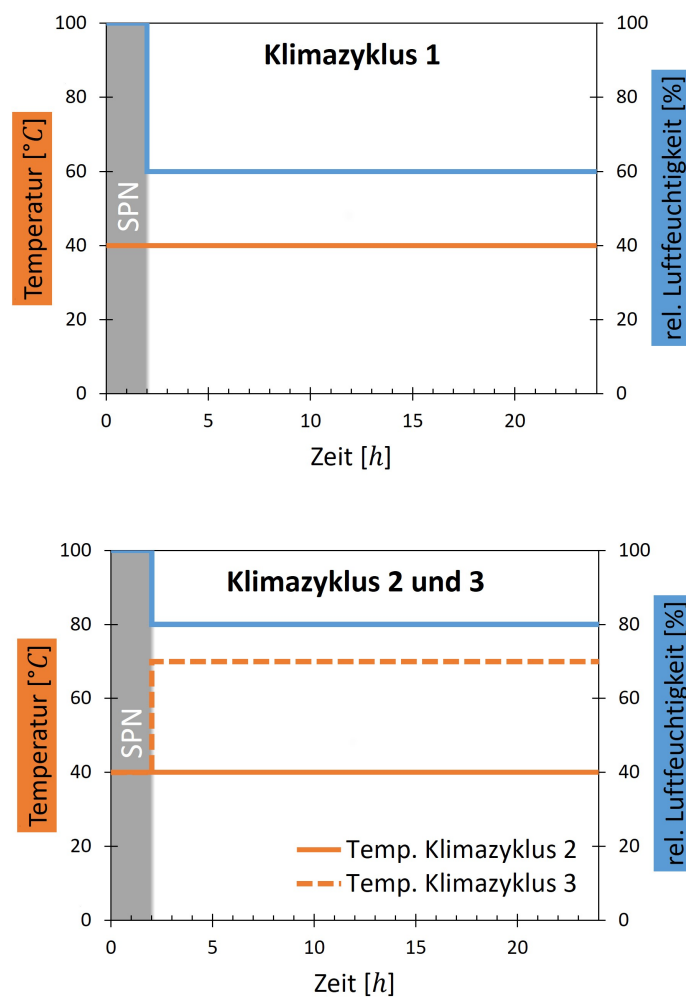


Abbildung 4.7: Verlauf der untersuchten Klimazyklen. Die verschiedenen Konstantklimaphasen werden von Salzsprühnebelphasen (SPN) unterbrochen.

Die verschiedenen untersuchten Klimazyklen sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Alle 24 Stunden wiederholen sich die Klimazyklen bis die Gesamttestdauer von 8 Wochen erreicht ist. Während der Salznebelphase wird eine Mischsalzlösung aus 2,5 Gew.-% NaCl und 0,5 Gew.-% CaCl₂ gleichmäßig in der Klimakammer versprüht. Dabei wird die Elektrolytlösung in der Kammer so versprüht, dass von einer horizontalen Fläche mit 80 cm² im Mittel 1,5 ± 0,5 mL/h aufgefangen werden.

Zu Vergleichszwecken wird auch der Klimazyklus des internen Mercedes-Benz-Korrosionstests (MeKo) untersucht, dessen Periode eine Woche dauert und mehrere Salznebel-, Feucht-, Trocken- sowie Kältephasen beinhaltet.

Des Weiteren werden neben den Wechselklimatests zu Validierungs- und Vergleichszwecken auch einfache zweiwöchige Salzsprühnebeltests bei 40 °C mit einer 5 Gew.-% NaCl-Lösung und der Mischsalzlösung durchgeführt.

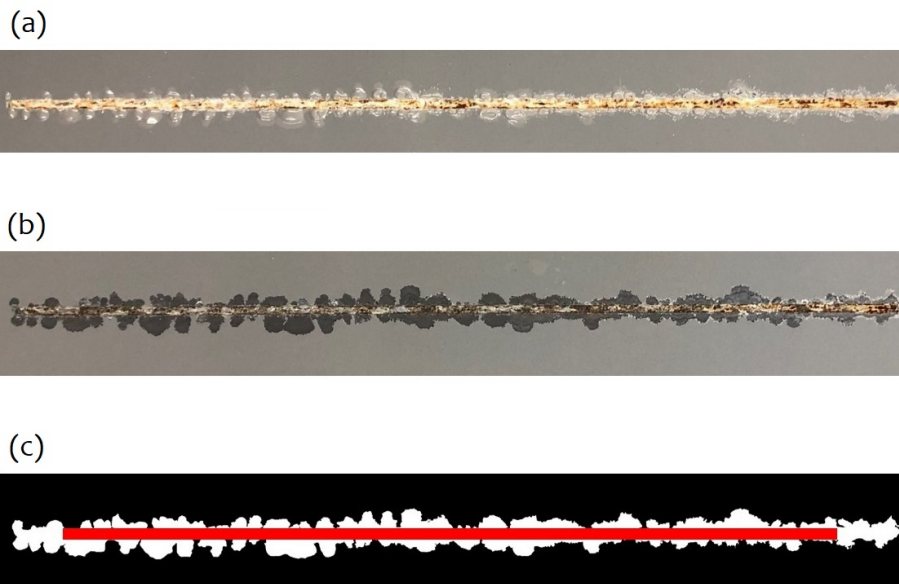


Abbildung 4.8: (a) Korrodiertes Ritz von oben betrachtet. (b) Korrodiertes Ritz nach Abtragung der Korrosionsprodukte und delaminierter KTL-Beschichtung. (c) Auswertung der Unterwanderung durch Bildanalyse mit QUANTIZ.

Um auch den Einfluss der Lage der Bleche im Raum zu untersuchen (vgl. Abbildung 3.1), werden die Bleche bei verschiedenen Winkeln (5°, 40°, 60° und 85°) in ein Polyurethan-Gestell montiert, wobei das untere Ende des Bleches fixiert wird.

Bei einem Klimawechseltest werden jede Woche der Klimakammer drei Bleche

pro Winkel zur Auswertung entnommen. Bei einem einfachen Salzsprühtest werden alle zwei bis drei Tage der Klimakammer drei Bleche pro Winkel entnommen.

Vor Auswertung der Probebleche werden die delaminierte KTL-Beschichtung und die entstandenen Korrosionsprodukte durch Hochdruckwaschen mit vollentsalzten Wasser bei 80 *bar* und 40 °C abgetragen.

Die Auswertung erfolgt durch eine Bildanalyse mit dem Oberflächen-Analysensystem QUANTIZ der Firma Erichsen. Dabei wird die präparierte Probe über ein Spiegelsystem senkrecht von oben beleuchtet und das reflektierte Licht wird über einen CCD-Sensor detektiert. Die Unterschiede in der Reflexion von intakter KTL-Beschichtung und freigelegter Metallfläche werden von der Software ausgewertet und farbcodiert ausgegeben (vgl. Abbildung 4.8). Darüber hinaus wird von der Software durch Vorgabe der Ritzbreite die durchschnittliche Delaminationsweite berechnet. Um geometrische Einflüsse der beiden Enden des 120 *mm* langen Lasereinschnitts zu vernachlässigen, werden 10 *mm* an beiden Enden des Einschnitts nicht ausgewertet.

4.2 Modellierung und Simulation

Zur Modellierung und Lösung der Modellgleichungen wird die Simulationssoftware COMSOL Multiphysics (Version 5.4) unter Verwendung der Finite-Elemente-Methode (FEM) genutzt.

Bei der Erstellung eines Modells in COMSOL wird üblicherweise in folgender Reihenfolge vorgegangen [17]:

1. Definition von Parametern und globalen Variablen
2. Erstellung der Geometrie des Modells
3. Definition der physikalischen Eigenschaften
4. Vernetzung
5. Konfiguration der Gleichungslöser
6. Ergebnisse auswerten und darstellen

Alle genannten Punkte sind über den Modellbaum auf der Benutzeroberfläche abzarbeiten (vgl. Abbildung 4.9).

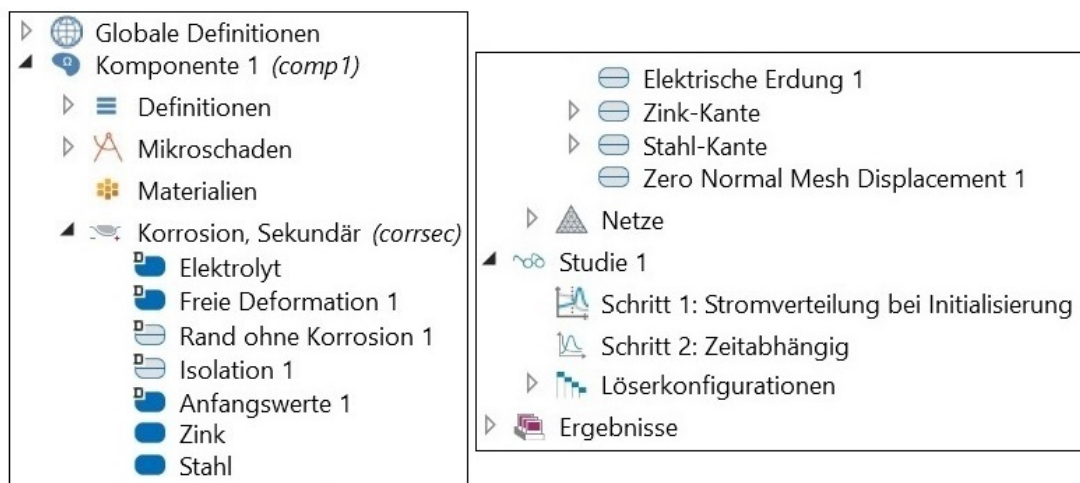


Abbildung 4.9: Modellbaum in COMSOL Multiphysics (Version 5.4).

4.2.1 Modellaufbau und Diskretisierung

Das in dieser Arbeit entwickelte Simulationsmodell basiert auf dem Mischpotential-Theorie-Modell, welches in Kapitel 2.3.2 beschrieben wird. Das

Mischpotential-Theorie-Modell wird auf die untersuchte Geometrie übertragen und so erweitert, dass unter anderem das Ausfallen von Korrosionsprodukten, die Zeit der Nässe und Temperaturänderungen mitberücksichtigt werden (vgl. Kapitel 5.4).

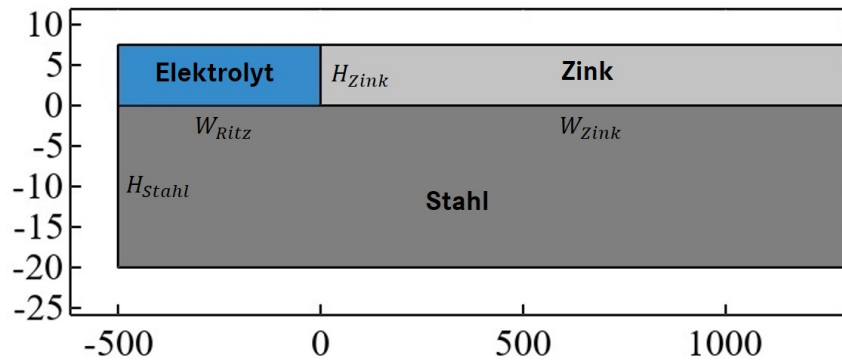


Abbildung 4.10: Darstellung der Modellgeometrie.

Zur Reduktion der Rechenzeit wird die Symmetrie des Standardschadens ausgenutzt und nur eine Hälfte des Bleches modelliert. Die Modellgeometrie ist in Abbildung 4.10 dargestellt und folgende Maße werden verwendet:

- $W_{Ritz} = 500 \mu m$, da der Standardritz 1 mm breit ist
- $W_{Zink} = 20000 \mu m$
- $H_{Zink} = 7,5 \mu m$
- $H_{Stahl} = 20 \mu m$

Des Weiteren wird die KTL-Beschichtung nicht durch eine separate Domäne modelliert, sondern wird durch einen isolierenden Rand repräsentiert, da die Korrosion an der Grenzschicht von Zink und KTL erst mit großer Verzögerung startet [55] und die Leitfähigkeit der KTL um mehrere Größenordnungen kleiner als die des Elektrolyten ist [6, 17].

An den Grenzflächen zwischen Elektrolyt und Metall werden die jeweiligen Polarisationskurven definiert sowie die Dichte des Metalls und die stöchiometrischen Koeffizienten. Vor Einbindung der gemessenen Polarisationskurven in COMSOL, werden diese mit einem MatLab-Skript geglättet unter Anwendung des LOWESS-Algorithmus (Locally-Weighted-Scatterplot-Smoothing-Algorithmus). Die messtechnischen Randbedingungen der Polarisationskurven werden wie in Kapitel 3 beschrieben gewählt.

In COMSOL werden die Punkte zwischen den Messwerten der Polarisationskurven linear interpoliert. Die jeweiligen Enden der Polarisationskurven mit

abnehmender Stromdichte werden mit einem konstanten, kleinen Wert linear extrapoliert (10^{-5} mA/cm^2) und die Enden mit zunehmender Stromdichte werden mit Hilfe der letzten beiden Messwerte linear extrapoliert.

Alle Grenzflächen an denen kein Ladungsübertritt stattfindet sind fixiert und können nicht in Normalenrichtung deformiert werden.

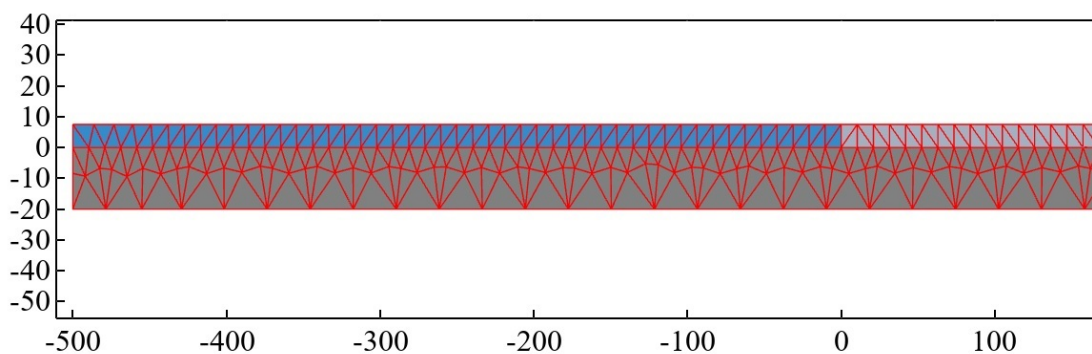


Abbildung 4.11: Vernetzung des Berechnungsgebietes zum Startpunkt der Simulation.

Zur Vernetzung des Berechnungsgebietes werden, wie in Abbildung 4.11 dargestellt, Dreieckselemente verwendet, welche auf linearen Ansatzfunktionen basieren. Außerdem wird eine Zeitschrittweite von 1000 s gewählt.

Zur Berechnung der Netzverschiebung wird die ALE-Methode angewandt und es wird keine adaptive Netzverfeinerung verwendet (vgl. Kapitel 2.3.1).

Bei zunehmender Verzerrung des Netzes sinkt die Qualität der Netzelemente, welche in COMSOL mit einer dimensionslosen Größe zwischen 0 und 1 beschrieben wird. Bei einem Wert von 0 hat das Netzelement die beste Qualität. Wenn der Wert eines Elements über 0,25 steigt, findet eine automatische Neuvernetzung des Berechnungsgebietes statt. Durch die Wahl dieses kleinen Grenzwertes ist die Konvergenz der Lösung für große Delaminationsweiten sichergestellt.

4.2.2 Gleichungslöser

Als linearen Gleichungslöser der FE-Berechnungen wird in dieser Arbeit der MUMPS verwendet und für die zeitliche Integration die BDF-Methode (vgl. Kapitel 2.3.1). Folgende Einstellungen werden für den MUMPS genutzt:

- Maximale Iterationsschritte im Newton-Verfahren: 5
- Dämpfungsfaktor: 0,001 bis 1

- Absolute Toleranz: 0,001
- Algebraischer Fehler wird nicht berücksichtigt

Und folgende Einstellungen für die BDF-Methode:

- Minimale BDF-Ordnung: 1
- Maximale BDF-Ordnung: 5
- Relative Toleranz: 0,05

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 pH-Wert-Entwicklung im Spalt

Nach Kapitel 4.1.1 werden pH-Wert-Untersuchungen mit Probeblechen aus blanken Stahl, verzinkten Stahl, und verzinkten Stahl mit Phosphatschicht durchgeführt.

Die erstellten Kalibrierkurven zeigen ein Abfallen der Intensität des emittierten Lichts von Tb-DPA bei pH-Werten unter 4 (vgl. Abbildung 5.1). Aufgrund der unterschiedlichen Reflektivität der verschiedenen Metalloberflächen ergeben sich jeweils andere Kalibrierkurven. Zudem ändert sich die Lichtintensität bei Änderung der Spalthöhe, sodass je nach Dicke der verwendeten Abstandshalterfolie, neue Kalibrierkurven aufgenommen werden müssen.

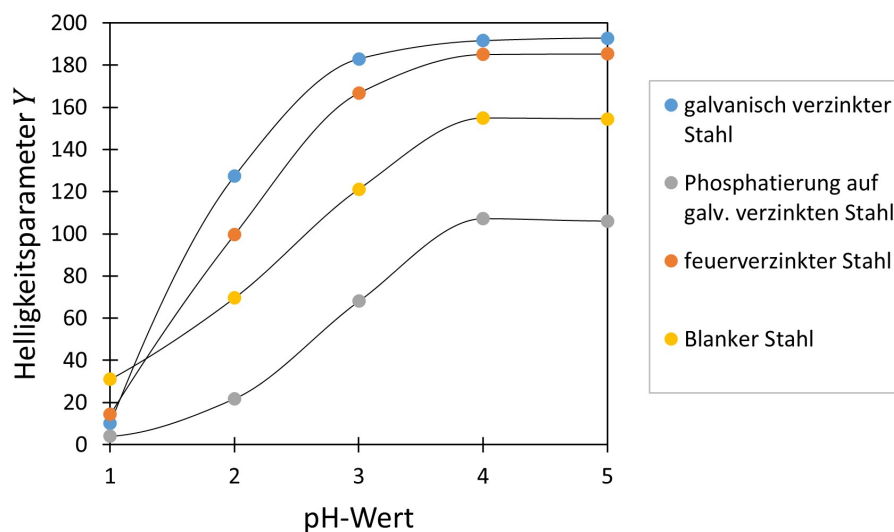


Abbildung 5.1: Kalibrierkurven der pH-Wert-Messungen bei einer 100 μm dicken Abstandshalterfolie.

Die durchschnittliche Helligkeit im Spaltinneren nimmt im zeitlichen Verlauf ab bis sich ein Reaktionsgleichgewicht nach etwa 2 Stunden einstellt (vgl. Abbildung 5.2). Der Grund hierfür ist die Versauerung des Elektrolyten nach den Reaktionsmechanismen der Spaltkorrosion (vgl. Kapitel 2.2.5).

Über eine pixelweise Zuordnung des pH-Werts der aufgenommenen Bilder kann dieser, wie in den Abbildungen 5.3, 5.4, und 5.5 zu sehen, orts aufgelöst dargestellt werden (Abbildungen 7.1, 7.3 und 7.4 im Anhang für Originalbilder).

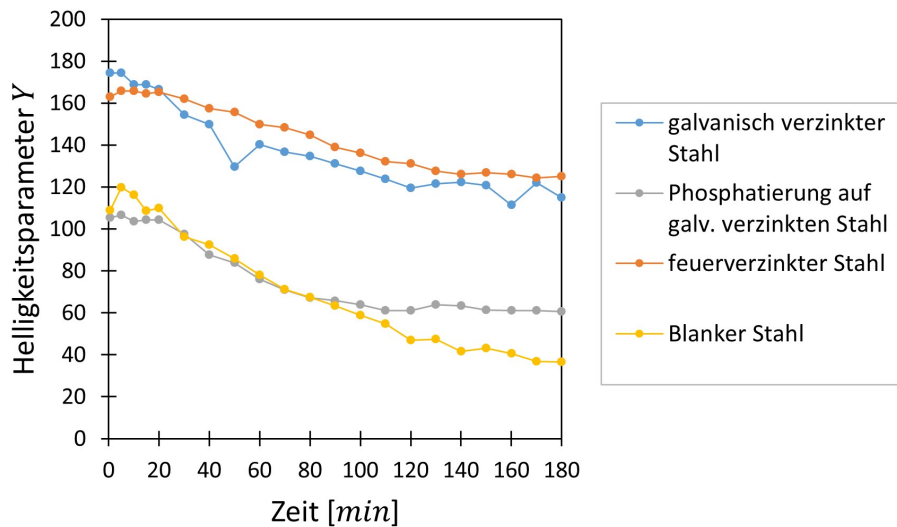


Abbildung 5.2: Zeitlicher Verlauf des durchschnittlichen Helligkeitsparameters Y im inneren des Spalts (letzter Zentimeter) bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.

In den Spalten mit verzinkten Stahl wird kurz vor der Spaltöffnung ein Minimum beobachtet (vgl. Abbildung 5.3). Diese Beobachtung stimmt gut mit der simulierten Spaltkorrosion von Wünsche [55] und Sun et al. [72] überein, die zeigen, dass kurz vor der Spaltöffnung eines Flansches ein großer korrosiver Abtrag stattfindet. Durch den hohen Abtrag hydrolysieren an dieser Stelle auch viele Metallionen und senken dadurch stark den pH-Wert. Ein weiteres Minimum ist, wie zu erwarten, im Spaltinneren zu beobachten, da hier durch die geometrische Einschränkung und die geringe Diffusionsgeschwindigkeit von gelösten Sauerstoff die Sauerstoffkonzentration relativ schnell abnimmt.

Die Spalte mit galvanisch und feuerverzinkten Blechen zeigen einen sehr ähnlichen pH-Wert-Verlauf, wobei der pH-Wert von galvanisch verzinkten Blechen nach 2 Stunden im Spaltinneren um etwa 0,2 niedriger ist (vgl. Abbildung 7.5 im Anhang für den pH-Wert-Verlauf mit feuerverzinkten Blech). In beiden Fällen wird mit der Lösung mit 5 Gew.-% NaCl im Spaltinneren ein Abfallen des pH-Werts auf unter 3 nach bereits 30 Sekunden beobachtet.

Die galvanische Verzinkung besitzt ein Zinkgehalt von $\geq 99,9$ Gew.-%, wohingegen die Zinkschmelze beim Feuerverzinken einen Zinkanteil von ≥ 99 Gew.-% aufweist und somit etwas geringer ist [15]. Beim Feuerverzinken wird der Zinkschmelze meistens Aluminium beigemischt, um die Ausbildung einer ZnFe-Phase zu unterbinden [89]. Außerdem wird auch manchmal Magnesium der Zinkschmelze beigemischt, welches zusätzlich den Korrosionsschutz verstärkt durch Inhibition der kathodischen Reaktion auf der Beschichtungsfläche durch das Ausfallen anderer Korrosionsprodukte [90, 91]. Die Zusätze der Zinkschmelze könnten der Grund sein, dass der pH-Wert bei den Spaltversuchen mit feuerverzinkten Blechen etwas höher ist als bei Verwendung von galvanisch verzinkten Blechen.

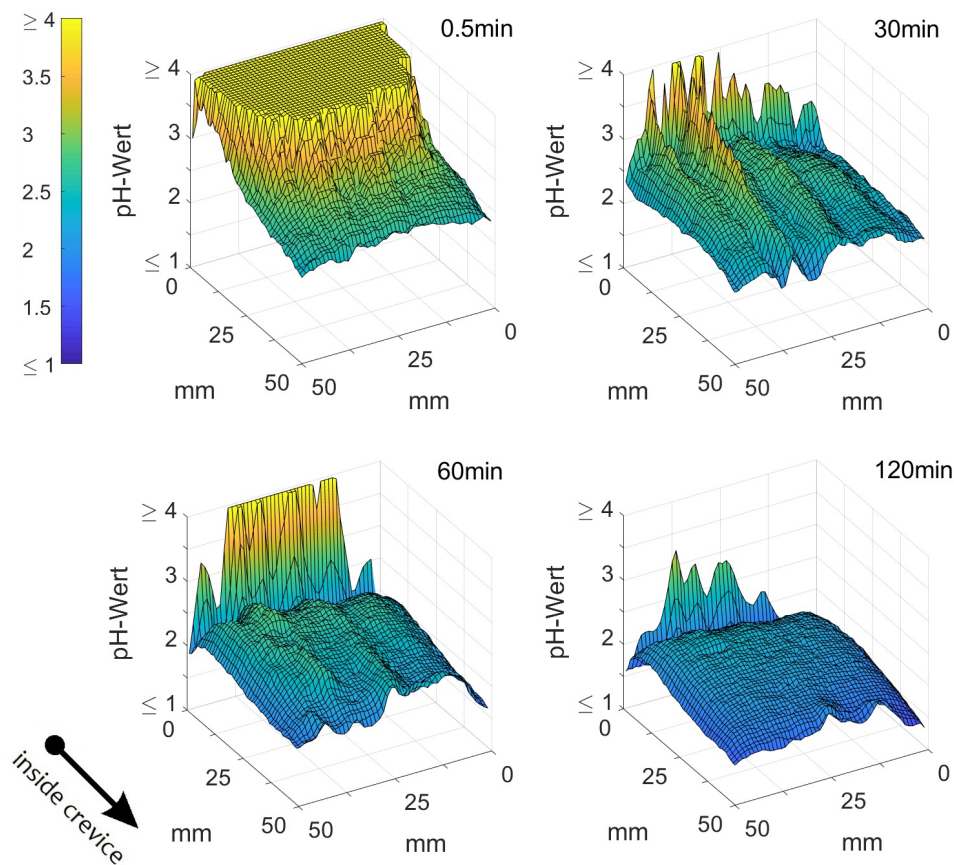


Abbildung 5.3: Zeitlicher Verlauf des pH-Werts im Spalt eines galvanisch verzinkten Stahlblechs bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.

In den Spalten der phosphatierten Bleche stellt sich nach 2 Stunden ein pH-Wert von etwa 2,8 im Spaltinneren ein (vgl. Abbildung 5.4). Dieser liegt höher als bei Verwendung von Blechen ohne phosphatierter Oberfläche (vgl. Tabelle 5.1), da die porige Konversionsschicht einen schwachen Korrosionsschutz für das darunterliegende Metall bietet [37, 86].

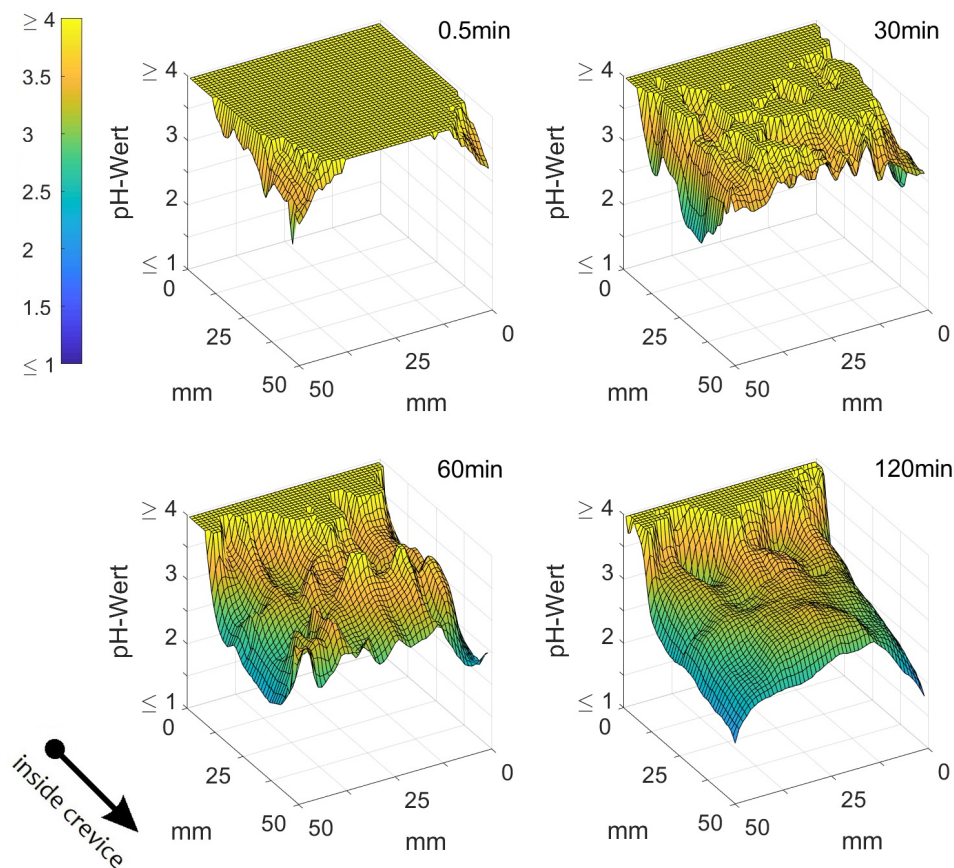


Abbildung 5.4: Zeitlicher Verlauf des pH-Werts im Spalt eines galvanisch verzinkten Stahlblechs mit phosphatierter Oberfläche bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.

Die Spalte mit blanken Stahlblechen zeigen zunächst mehrere kleine Bereiche in denen der pH-Wert stark absinkt, wobei sich diese Bereiche im weiteren Verlauf zusammenschließen und vergrößern (vgl. Abbildung 5.5). Der pH-Wert sinkt dabei noch tiefer als bei den verzinkten Blechen. Das liegt zum einen an der höheren Korrosionsgeschwindigkeit des Stahls. Außerdem kann Eisen im Vergleich zu Zink bei der anodischen Oxidation sowohl zu zwei-

wertigen als auch dreiwertigen Metallionen überführt werden (vgl. Kapitel 2.2.2).

Der pH-Wert der verschiedenen Spaltmodifikationen zeigt eine starke Abhängigkeit von der Salzkonzentration des Elektrolyten (vgl. Tabelle 5.1 und 5.2). Bei höherer Salzkonzentration stellt sich ein niedrigerer pH-Wert ein. Bei Verwendung von 35 Gew.-% NaCl ist dieser um etwa 0,5 niedrigerer als mit 1 Gew.-% NaCl. Eine mögliche Ursache ist eine verstärkte Verhinderung einer Passivierung durch Korrosionsprodukte, sodass eine höhere Korrosionsgeschwindigkeit vorliegt.

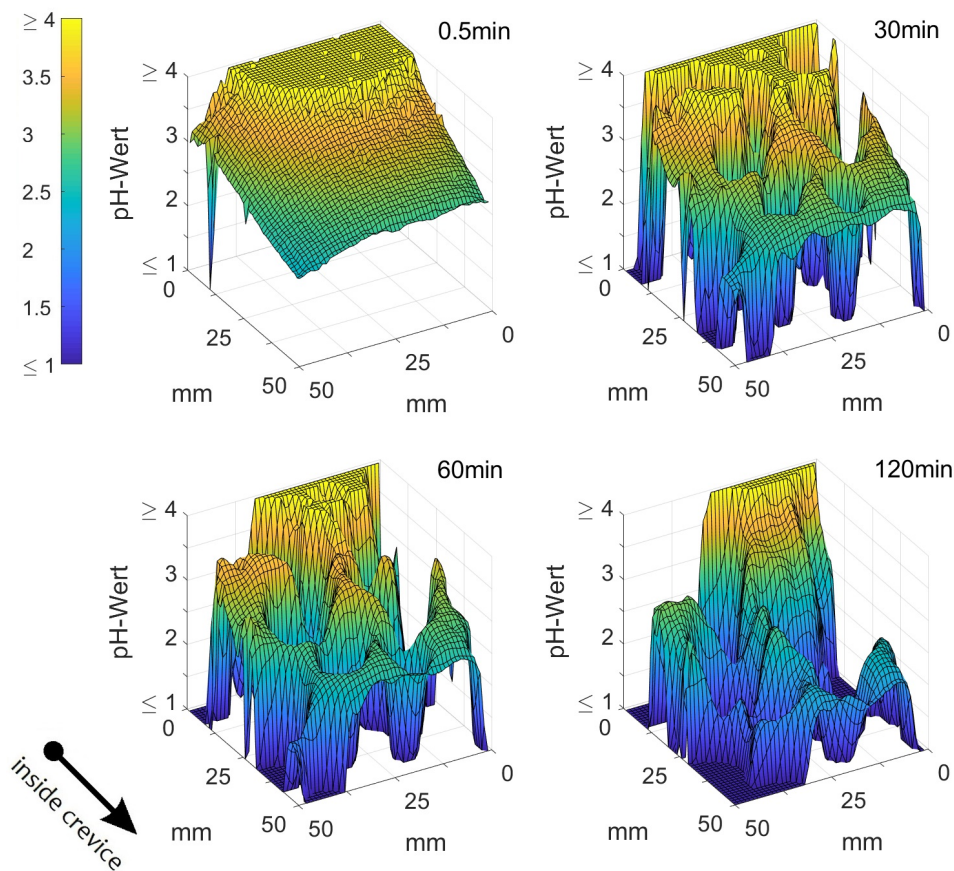


Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf des pH-Werts im Spalt eines blanken Stahlblechs bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.

Bei Verwendung von CaCl_2 werden bei gleicher Massenkonzentration ähnliche pH-Werte beobachtet (vgl. Tabelle 5.2). Bei einer Mischsalz-Lösung mit 2,5 Gew.-% NaCl und 0,5 Gew.-% CaCl_2 wird ein höherer pH-Wert in Spalten

geformt aus verzinkten Blechen und eine niedrigerer pH-Wert in Spalten geformt aus unverzinkten Stahlblechen beobachtet (vgl. Tabelle 5.3).

Ein Einfluss der Geometrie des Spalts bei einer Höhe von $50 \mu\text{m}$ bis $150 \mu\text{m}$ und einer Spalttiefe von 1 cm bis 5 cm wird nicht beobachtet (vgl. Tabelle 7.1 und 7.2 im Anhang).

Des Weiteren ist der Einfluss des Tb-DPA auf die Korrosionsgeschwindigkeit sehr gering, denn auf Stahl und Zink gemessene Polarisationskurven mit und ohne Zusatz von Tb-DPA (bei $pH = 7$ und 5 Gew.-% NaCl) sind qualitativ gleich.

Auf Basis der durchgeführten pH-Wert-Messungen und unter Berücksichtigung des regelmäßigen Elektrolytaustausches werden die für die Simulation verwendeten Polarisationskurven zur Charakterisierung des Zinks in leicht saurer Lösung bei $pH = 3$ gemessen.

Tabelle 5.1: Durchschnittlicher pH-Wert des Elektrolyten im Spalt (letzter Zentimeter) nach 2 Stunden. Variation der Salzkonzentration bei einer $5 \times 5 \text{ cm}$ großen Grundfläche des Spaltes und einer Spalthöhe von $100 \mu\text{m}$ und unter Verwendung einer NaCl-Lösung.

NaCl-Konzentration	feuerverzinktes Stahlblech	galvanisch verzinktes Stahlblech	blankes Stahlblech
1 Gew.-%	2,1	2,0	1,4
5 Gew.-%	2,3	1,9	1,5
10 Gew.-%	1,9	1,7	1,3
15 Gew.-%	1,8	1,7	1,1
35 Gew.-%	1,4	1,3	1,0

Tabelle 5.2: Durchschnittlicher pH-Wert des Elektrolyten im Spalt (letzter Zentimeter) nach 2 Stunden. Variation der Salzkonzentration bei einer $5 \times 5 \text{ cm}$ großen Grundfläche des Spaltes und einer Spalthöhe von $100 \mu\text{m}$ und unter Verwendung einer CaCl_2 -Lösung.

CaCl_2 -Konzentration	feuerverzinktes Stahlblech	galvanisch verzinktes Stahlblech	blankes Stahlblech
1 Gew.-%	2,8	2,9	1,3
5 Gew.-%	2,2	2,1	1,2
82 Gew.-%	1,2	1,2	1,2

Tabelle 5.3: Durchschnittlicher pH-Wert des Elektrolyten im Spalt (letzter Zentimeter) nach 2 Stunden bei einer $5 \times 5 \text{ cm}$ großen Grundfläche des Spaltes und einer Spalthöhe von $100 \mu\text{m}$ und unter Verwendung einer Mischsalz-Lösung (2,5 Gew.-% NaCl und 0,5 Gew.-% CaCl_2).

feuerverzinktes Stahlblech	galvanisch verzinktes Stahlblech	blankes Stahlblech
2,4	2,6	1,0

5.2 Polarisationskurven

Nach Kapitel 4.1.2 werden Polarisationskurven an blanken Stahl und galvanisch verzinkten Stahl bei verschiedenen Parametern des Elektrolyten (pH-Wert, Sauerstoffkonzentration, Temperatur, Salzkonzentration) aufgenommen und dargestellt zur Charakterisierung der unterschiedlichen Grenzflächen.

Die starken Abhängigkeiten der Polarisationskurven von den genannten Parametern zeigt die Notwendigkeit, dass diese Parameter für die Polarisationskurven, welche im Simulationsmodell hinterlegt werden, genau definiert werden müssen. Um die Korrosionsstromdichten der Polarisationskurven zu bestimmen, werden die Polarisationskurven in einem Bereich von $\pm 30 \text{ mV}$ um das Ruhepotential mit der Butler-Volmer-Gleichung gefittet. Die Fits werden dabei mit Hilfe der Software Echem Analyst (der Firma Gamry Instruments) durchgeführt.

5.2.1 Einfluss der Sauerstoffkonzentration

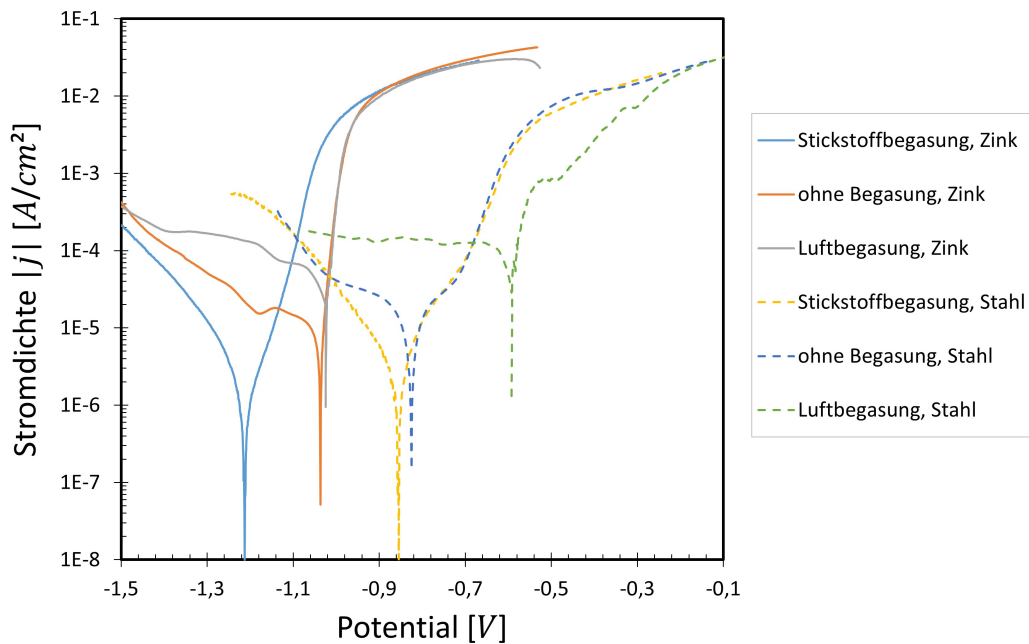


Abbildung 5.6: Einfluss der Begasung auf die Polarisationskurven bei 5 Gew.-% NaCl und $\text{pH}=7$.

Die Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten zeigt einen starken Einfluss auf den Verlauf der Polarisationskurven (vgl. Abbildung 5.6).

Das Ruhepotential der Elektrode aus verzinktem Stahl verschiebt sich von -1010 mV bei Luftbegasung bis -1212 mV bei Stickstoffbegasung. Das Potential der

blanken Stahlelektrode verschiebt sich von -592 mV (Luftbegasung) bis -854 mV (Stickstoffbegasung). Bei größerer Sauerstoffkonzentration des Elektrolyten ist eine größere Stromdichte des kathodischen Asts zu beobachten.

Bei einer Luftbegasung dominiert im kathodischen Bereich eine diffusionskontrollierte Reaktion. Bei einer Stickstoffbegasung, welche den kompletten Sauerstoff verdrängt, wird eine kleine kathodische Stromdichte und eine reine durchtrittskontrollierte Reaktion beobachtet.

Im ersten Fall ist davon auszugehen, dass überwiegend die Sauerstoffreduktion vorherrscht, denn der pH -Wert aller Testlösungen liegt bei $\text{pH} = 7$, sodass eine Wasserstoffentwicklung aus Wasserstoffionen unterbunden wird (vgl. Kapitel 2.2.1 für Reaktionsgleichungen). Im zweiten Fall ist dann nur noch die Reduktion von Wasser zu beobachten, welche für einen großen Potentialbereich eine reine durchtrittskontrollierte Kinetik aufweist (vgl. Kapitel 2.2.3).

Die Sauerstoffsättigung des unbegasteten Elektrolyten liegt bei etwa 60% und wurde vor den Polarisationsmessungen mit einer Sauerstoffelektrode kontrolliert. Da der Elektrolyt ohne Begasung an der Grenzfläche zum Metall nicht durchgängig während der Polarisationsmessung ausgetauscht wird, sind die entsprechenden Polarisationskurven stärkeren Messschwankungen unterworfen.

5.2.2 Einfluss des pH -Werts

Bei Änderung des pH -Werts von $\text{pH} = 7$ auf $\text{pH} < 4$ wird der Verlauf der Polarisationskurven deutlich beeinflusst (vgl. Abbildungen 5.7 und 5.8).

Eine Verschiebung des Ruhepotentials ist besonders bei einer Stickstoffbegasung ersichtlich. Das Ruhepotential der verzinkten Elektrode verschiebt sich von -1212 mV (bei $\text{pH} = 7$) zu -1045 mV (bei $\text{pH} = 1$) und das der blanken Stahlelektrode von -854 mV (bei $\text{pH} = 7$) zu -540 mV (bei $\text{pH} = 1$). Die Verschiebung findet bei Stickstoffbegasung bereits bei einem pH -Wert von $\text{pH} < 5$ statt.

Bei kleineren pH -Werten ist im kathodischen Bereich eine zunehmende Dominanz der Wasserstoffentwicklung aus Wasserstoffionen zu beobachten, erkennbar durch einen Anstieg des kathodischen Stroms und der Verschiebung des Ruhepotentials. Für kleine pH -Werte zeigt diese Reaktion einen zunehmend durchtrittskontrollierten Charakter über den gemessenen Potentialbereich. Bei pH -Werten von $\text{pH} > 3$ dominiert für kleinere Potentiale noch die Reduktion von Wasser.

Bei einer Luftbegasung ist die Verschiebung des Ruhepotentials aufgrund der dominanten Sauerstoffreduktion bei höheren pH -Werten nicht so stark ausgeprägt. Das Ruhepotential der verzinkten Elektrode verschiebt sich von -1010 mV (bei $\text{pH} = 7$) zu -1050 mV (bei $\text{pH} = 1$) und das der unverzinkten

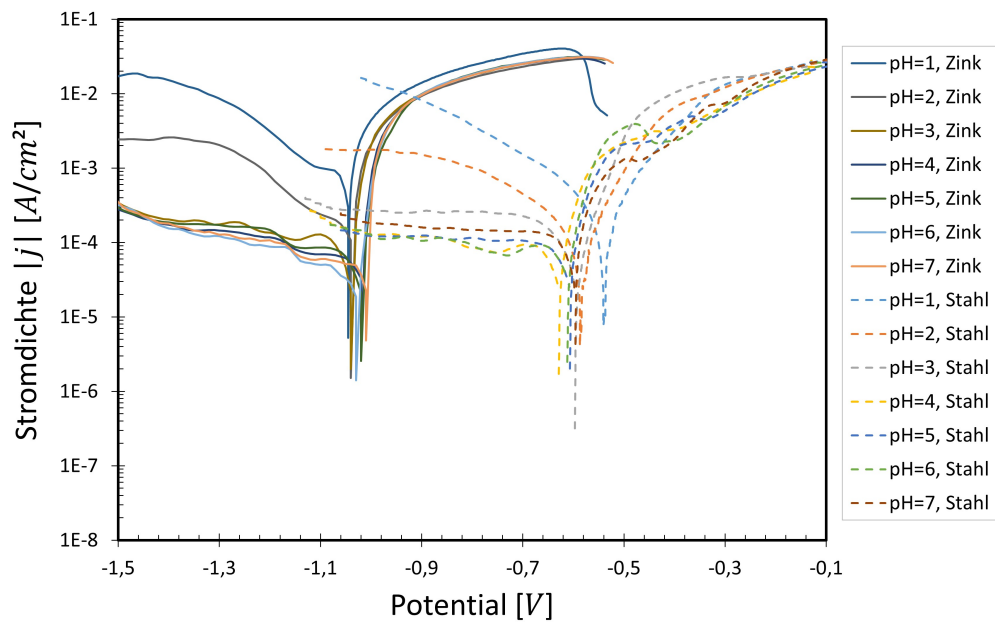


Abbildung 5.7: Einfluss des pH-Werts auf die Polarisationskurven bei 5 Gew.-% NaCl und Luftbegasung.

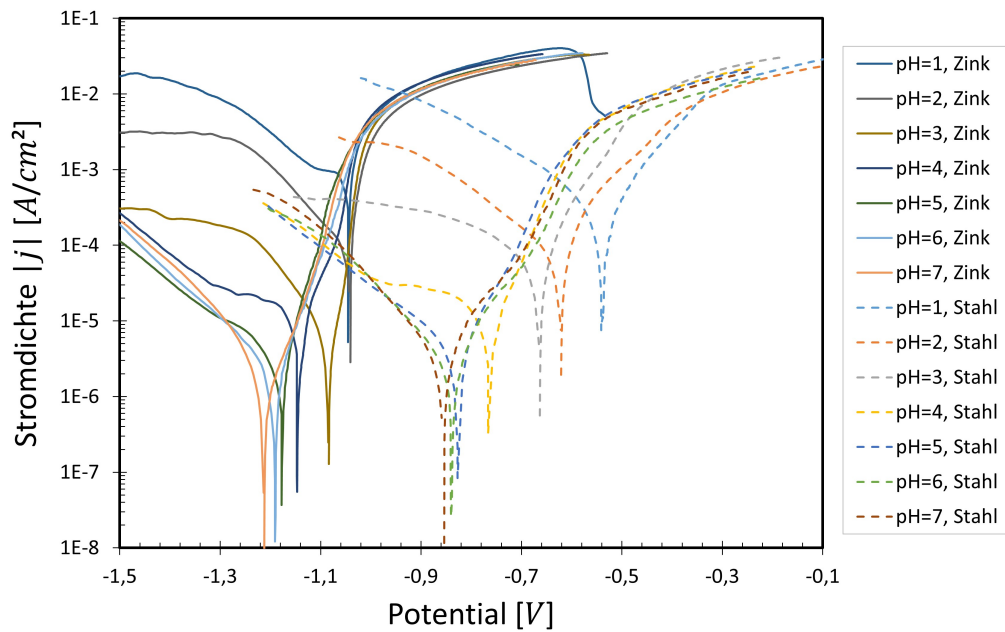


Abbildung 5.8: Einfluss des pH-Werts auf die Polarisationskurven bei 5 Gew.-% NaCl und Stickstoffbegasung.

Elektrode von -592 mV (bei $pH = 7$) zu -541 mV (bei $pH = 1$). Aufgrund einer Erhöhung der anodischen Reaktionsrate bei kleineren pH-Werten, verschiebt sich das Ruhepotential der verzinkten Elektrode leicht in die negative Richtung. Ähnlich wie bei einer Stickstoffbegasung, ist aufgrund eines Anstiegs des kathodischen Stroms bei kleinen pH-Werten, eine zunehmende Dominanz der Wasserstoffentwicklung aus Wasserstoffionen zu beobachten. Je niedriger der pH-Wert, desto mehr ähneln sich die Messungen bei Luftbegasung und bei Stickstoffbegasung, da die Reduktion von Sauerstoff irgendwann nur noch einen kleinen Bruchteil der kathodischen Reaktion ausmacht.

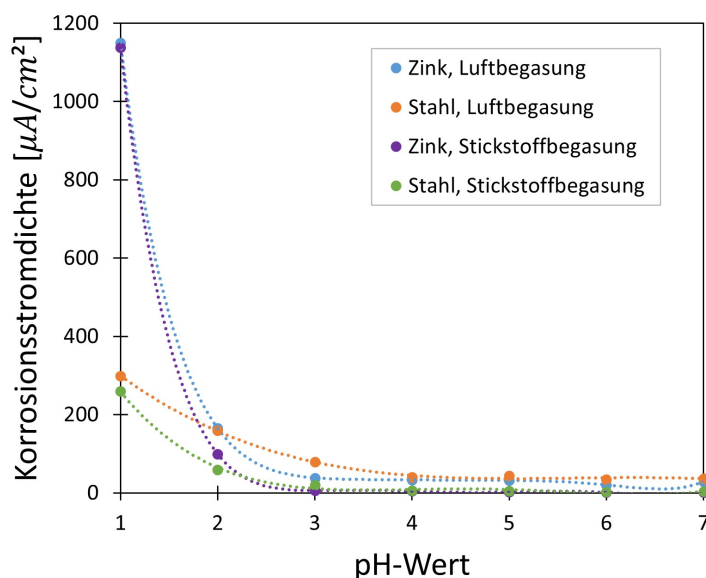


Abbildung 5.9: Einfluss des pH-Werts auf die Korrosionsstromdichte bei 5 Gew.-% NaCl und unterschiedlicher Begasung. Für die Fits (gestrichelte Linien) wird ein Polynom vierten Grades bei Stickstoffbegasung und Polynom sechsten Grades bei Luftbegasung angenommen.

Bei Erniedrigung des pH-Werts nimmt die Korrosionsstromdichte, je nach Begasung und Metall, unterschiedlich stark zu (vgl. Abbildung 5.9). Die an verzinkten Stahl gemessenen Polarisationskurven weisen bei höheren pH-Werten eine kleinere Korrosionsstromdichte als bei Verwendung einer blanken Stahlelektrode auf. Ab einem pH-Wert von $pH \approx 2$ übersteigt diese jedoch die Korrosionsstromdichte der an unverzinkten Stahl gemessenen Polarisationskurven. Bei einer Stickstoffbegasung ist die Korrosionsstromdichte stets leicht niedriger als bei einer Luftbegasung bei einer ähnlichen Abhängigkeit des pH-Werts.

5.2.3 Einfluss des Salzes

Eine Änderung der Salzkonzentration hat, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, komplexe Auswirkungen auf den Verlauf von Polarisationskurven. Die Abbildungen 5.10 und 5.11 zeigen die starken Veränderungen der Korrosionsstromdichte, die in einem Konzentrationsbereich von 1 bis 35 Gew.-% NaCl auftreten. Dabei gibt es Unterschiede bei Verwendung einer Luftbegasung oder einer Stickstoffbegasung.

Bei einer Luftbegasung verschiebt sich das Ruhepotential der verzinkten Elektrode von -943 mV (bei 1 Gew.-% NaCl) zu -1195 mV (bei 35 Gew.-% NaCl) und das der blanken Stahlelektrode verschiebt sich von -553 mV (bei 1 Gew.-% NaCl) zu -587 mV (bei 35 Gew.-% NaCl). Das Ruhepotential der unverzinkten Elektrode verschiebt sich jedoch nicht kontinuierlich in die negative Richtung, sondern kehrt bei 10 Gew.-% NaCl um und bleibt nahezu konstant bei -587 mV .

Die Abnahme der Korrosionsstromdichte des kathodischen Asts und die Verschiebung des Ruhepotentials in die negative Richtung deuten auf eine Verringerung der Reaktionsrate der Sauerstoffreduktion hin. Der Grund hierfür ist die geringere Löslichkeit von Sauerstoff im Elektrolyten bei größeren Salzkonzentrationen (vgl. Kapitel 2.2.3).

Bei einer Stickstoffbegasung ist keine große Änderung des Ruhepotentials zu erkennen und die Stromdichte im kathodischen Bereich bleibt nahezu konstant, da hier nur die Reduktion von Wasser stattfindet.

In einer Testlösung bei $pH = 3$ wird auch bei einer Stickstoffbegasung eine Verringerung der kathodischen Stromdichte und eine Verschiebung des Ruhepotentials in die negative Richtung beobachtet (vgl. Abbildungen 7.6 und 7.7 im Anhang). Dies zeigt, dass bei Erhöhung der Salzkonzentration auch die Wasserstoffentstehung durch Reduktion von Wasserstoffionen gehemmt wird. Der Grund hierfür kann eine einfache Blockierung der Oberfläche durch Chloridionen sein (vgl. Kapitel 2.2.3).

Sowohl bei einer Stickstoffbegasung als auch bei einer Luftbegasung wird im Allgemeinen eine starke Erhöhung der Stromdichte im anodischen Bereich beobachtet. Dies liegt an der Beteiligung der Chloridionen am Metallauflösungsprozess, welche diesen katalysieren können (vgl. Kapitel 2.2.3).

Ein Spezialfall stellt jedoch die blanke Stahlelektrode bei einer Stickstoffbegasung dar, denn hier wird eine inhibierende Wirkung der Chloridionen bei kleinen Überpotentialen beobachtet, erkennbar an der abnehmenden Steigung des anodischen Asts bei größeren Salzkonzentrationen (besonders deutlich in Abbildung 5.11). Erst ab dem sogenannten Desorptionspotential [92], welches

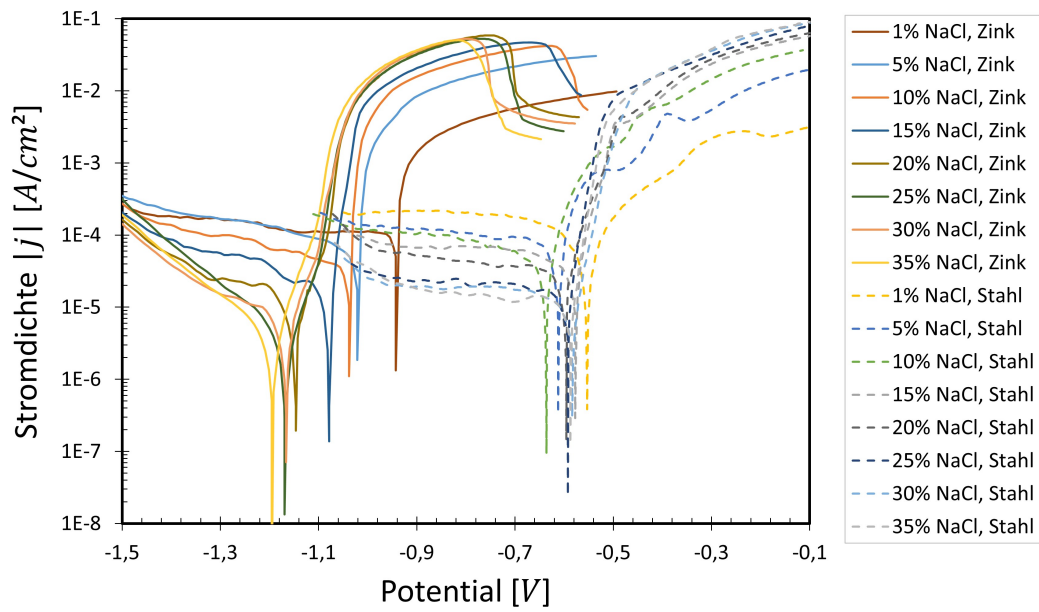


Abbildung 5.10: Einfluss der NaCl-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei pH=7 und Luftbegasung.

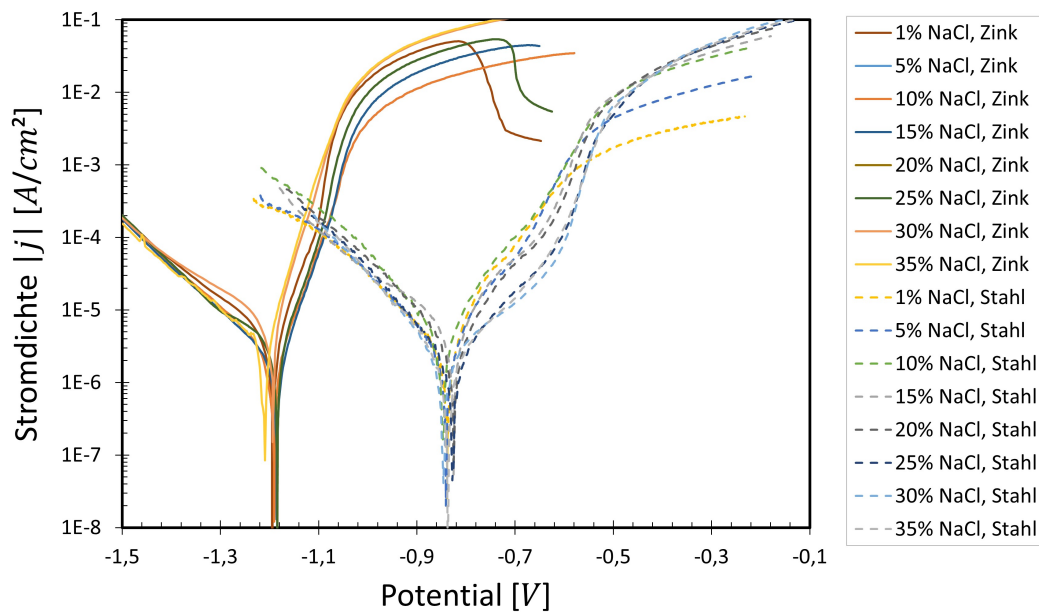


Abbildung 5.11: Einfluss der NaCl-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei pH=7 und Stickstoffbegasung.

hier zwischen -600 mV und -680 mV liegt, desorbieren die Chloridionen und die anodische Stromdichte steigt rapide an. Bei noch größeren Potentialen wird die metallische Auflösung durch die Chloridionen beschleunigt und bei steigender Salzkonzentration nimmt die Steigung des anodischen Asts zu. Mit steigender Chloridionen-Konzentration verschiebt sich das Desorptionspotential zu größeren Potentialen, aufgrund einer steigenden Anzahl an adsorbierenden Chloridionen.

Über eine inhibierende Wirkung von Halogeniden auf Stahl mit Desorption bei positiveren Potentialen wurde in der Literatur bereits mehrfach berichtet [43, 93, 45, 94, 92]. Die berichteten Versuche wurden hauptsächlich ohne Begasung und mit sauren Testlösungen durchgeführt, wobei eine ausgeprägtere Inhibition bei kleineren pH-Werten beobachtet wird.

Die Sauerstoffkonzentration hat auch einen entscheidenden Einfluss auf die Inhibition, denn diese wird nicht bei Verwendung einer sauerstoffreichen Lösung beobachtet (vgl. Abbildung 5.10 und Abbildung 7.6 im Anhang). Die Ursache könnte sein, dass bei höherer Sauerstoffkonzentration weniger Chloridionen an der Metalloberfläche adsorbieren.

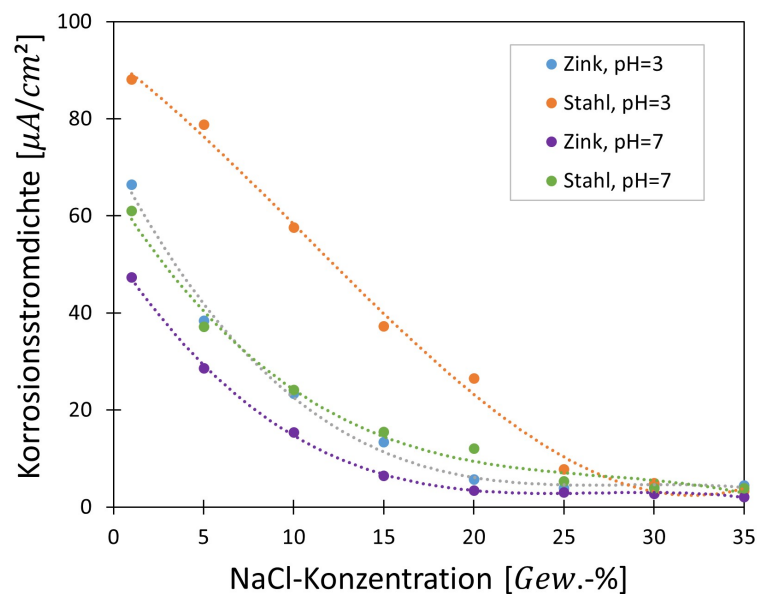


Abbildung 5.12: Einfluss der NaCl-Konzentration auf die Korrosionsstromdichte bei Luftbegasung und unterschiedlichen pH-Werten. Für die Fits (gestrichelte Linien) wird ein Polynom dritten Grades angenommen.

Des Weiteren sei noch zu erwähnen, dass bei einer Zunahme der anodischen Stromdichte eine Passivierung der Oberfläche schon bei kleineren Potentialen

beobachtet wird. Darüber hinaus führt die Verwendung von Mischsalz (mit 5/6 der Salzmasse an NaCl und 1/6 an CaCl₂) anstatt von reinen NaCl zu den gleichen aufgeführten Tendenzen bei Erhöhung der Salzkonzentration (vgl. Abbildungen 7.12 bis 7.19 im Anhang).

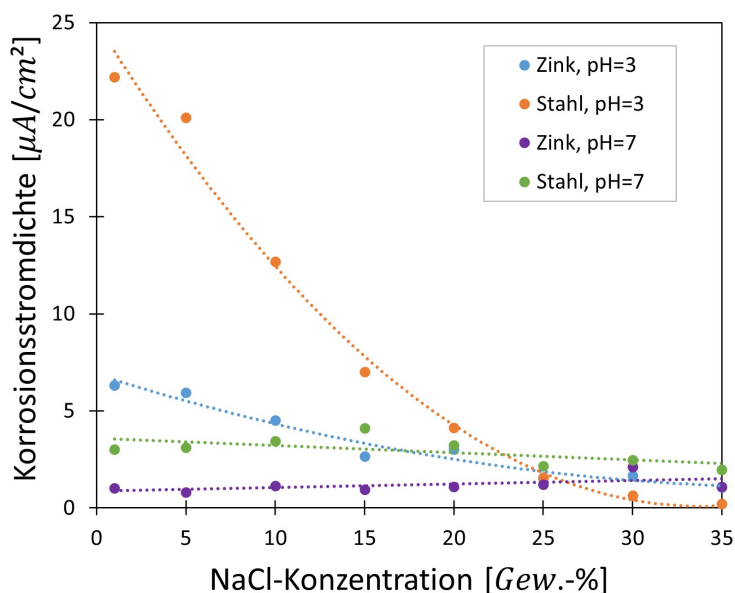


Abbildung 5.13: Einfluss der NaCl-Konzentration auf die Korrosionsstromdichte bei Stickstoffbegasung und unterschiedlichen pH-Werten. Für die Fits (gestrichelte Linien) wird ein Polynom dritten Grades bei $pH = 3$ und Polynom ersten Grades bei $pH = 7$ angenommen.

Die Korrosionsstromdichte nimmt bei steigender Salzkonzentration im Allgemeinen ab, wobei die Abnahme annähernd einem Polynom dritten bzw. zweiten Grades folgt (vgl. Abbildungen 5.12 und 5.13). Eine Ausnahme wird bei Verwendung eines Elektrolyten mit Stickstoffbegasung und einem pH-Wert von 7 beobachtet. In diesem Fall wird nahezu keine Veränderung der Korrosionsstromdichte beobachtet.

5.2.4 Einfluss der Temperatur

Eine Temperaturerhöhung hat, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, eine Änderung der kathodischen und anodischen Stromdichte zur Folge und eine Änderung des Ruhepotentials. Bei einer Erhöhung von 25 °C auf 40 °C und von 40 °C auf 70 °C wird ein Anstieg der kathodischen und anodischen Stromdichte beobachtet (vgl. Abbildungen 5.14 und 5.15).

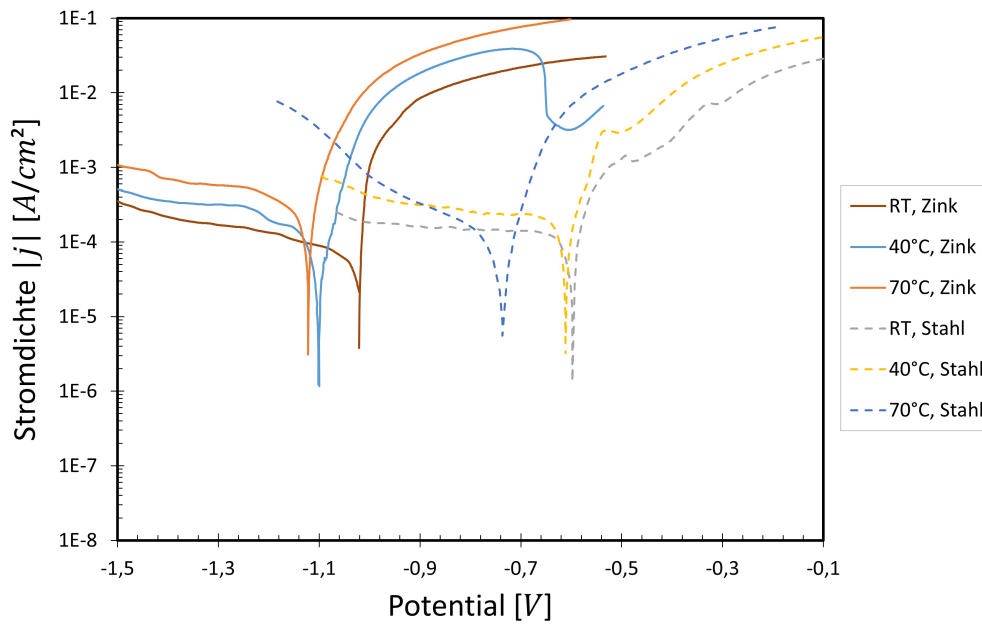


Abbildung 5.14: Einfluss der Temperatur auf die Polarisationskurven bei 5 Gew.-% NaCl, pH=7 und Luftbegasung.

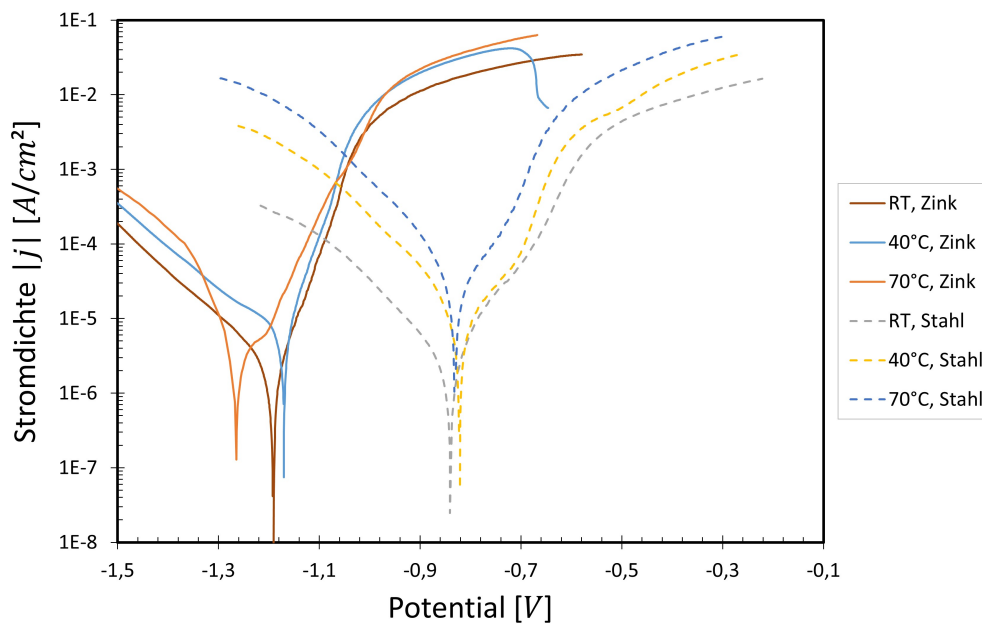


Abbildung 5.15: Einfluss der Temperatur auf die Polarisationskurven bei 5 Gew.-% NaCl, pH=7 und Stickstoffbegasung.

Bei einer Luftbegasung und einer Temperaturerhöhung von $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ verschiebt sich das Ruhepotential der verzinkten Elektrode um 102 mV und das der blanken Stahlelektrode um 139 mV in die negative Richtung. Bei einer Stickstoffbegasung und den gleichen Temperatursprüngen verschiebt sich das Ruhepotential der verzinkten Elektrode um 74 mV in die negative Richtung und das der blanken Stahlelektrode bleibt annähernd konstant.

Der Anstieg des kathodischen Asts ist bei einer Luftbegasung geringer als bei einer Stickstoffbegasung. Dies zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffreduktion nicht so stark zunimmt wie Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion von Wasser. Darüber hinaus verschiebt sich das Ruhepotential stärker in die negative Richtung. Beide Gegebenheiten sind Anzeichen für die Verringerung der Löslichkeit des Sauerstoffs bei Temperaturerhöhung.

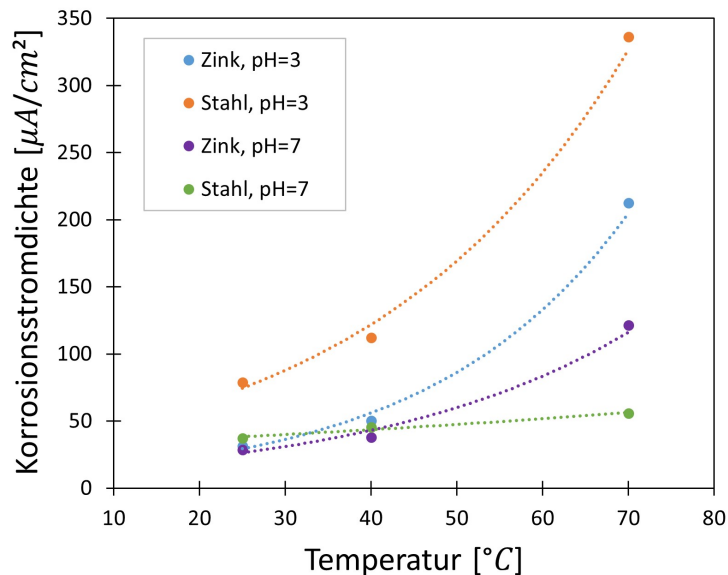


Abbildung 5.16: Einfluss der Temperatur auf die Korrosionsstromdichte bei Luftbegasung, 5 Gew.-% NaCl und unterschiedlichen pH-Werten. Für die Fits (gestrichelte Linien) wird eine Exponentialfunktion angenommen.

Die Korrosionsstromdichte zeigt einen exponentiellen Anstieg bei Temperaturerhöhung (vgl. Abbildungen 5.16 und 5.17), wobei bei einem pH-Wert von $pH = 3$ ein noch schnellerer Anstieg als bei $pH = 7$ zu beobachten ist. Der Grund hierfür ist die Wasserstoffentwicklung aus Wasserstoffionen, welche bei niedrigen pH-Werten die dominante kathodische Reaktion ist (vgl. Kapitel 5.2.2). Die zugehörigen Polarisationskurven bei $pH = 3$ sind in den Abbildungen 7.20 und 7.21 im Anhang dargestellt.

Die an Stahl gemessenen Polarisationskurven zeigen im Allgemeinen eine höhere Korrosionsstromdichte als die Polarisationskurven der verzinkten Elektrode. Diese Beobachtung gilt für fast alle durchgeführten Polarisationsmessungen bei einem pH-Wert von $3 \leq pH \leq 7$ (vgl. Kapitel 5.2.3 und 5.2.2).

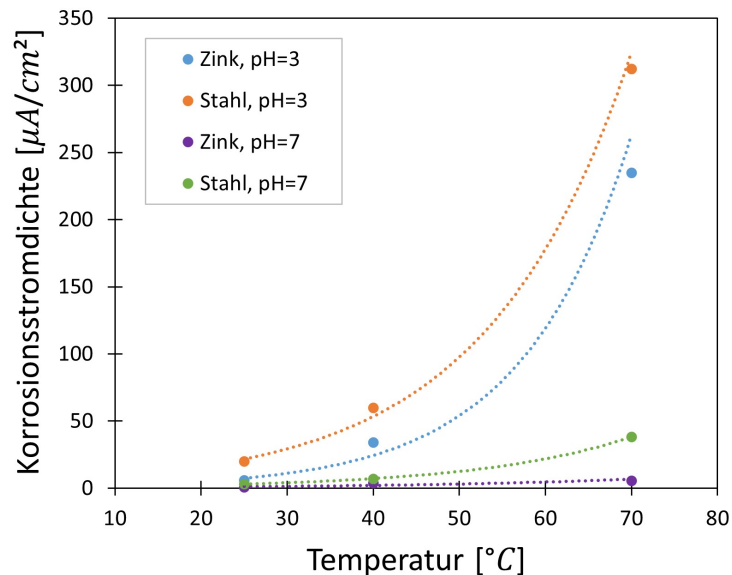


Abbildung 5.17: Einfluss der Temperatur auf die Korrosionsstromdichte bei Stickstoffbegasung, 5 Gew.-% NaCl und unterschiedlichen pH-Werten. Für die Fits (gestrichelte Linien) wird eine Exponentialfunktion angenommen.

5.2.5 Allgemeine Trends bei Änderung der Elektrolyteigenschaften

Die in Kapitel 5.2 dargestellten Ergebnisse zeigen den komplexen Einfluss der messtechnischen Randbedingungen (pH-Wert, Sauerstoffkonzentration, Temperatur, Salzkonzentration) auf den Verlauf der Polarisationskurven von Zink und Stahl. In Abbildung 5.18 sind am Beispiel Stahl die generellen Trends bei Änderung der Elektrolyteigenschaften, ausgehend der beschriebenen Standardbedingungen (Luftbegasung, $pH = 7$, $25\text{ }^\circ C$, 5 Gew.-% NaCl), veranschaulicht:

- Bei **Erniedrigung der Sauerstoffkonzentration** findet eine Erhöhung der anodischen Stromdichte und eine Senkung der kathodischen Stromdichte statt, sowie eine Verschiebung des Ruhepotentials in die negative Richtung.

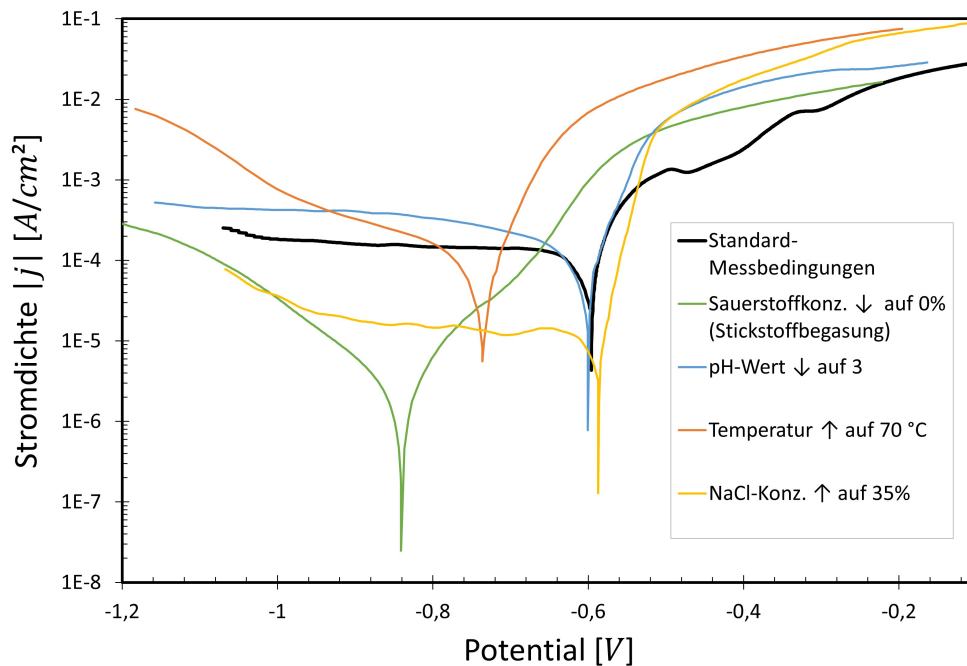


Abbildung 5.18: Allgemeine Trends der Verläufe der Polarisationskurven bei Änderung der Elektrolyteigenschaften am Beispiel von blanken Stahl ausgehend der Standard-Messbedingungen: Luftbegasung, $pH = 7$, 25 °C , 5 Gew.-% NaCl .

- Bei **Senkung des pH-Werts** von $pH = 7$ auf $pH < 4$ findet hauptsächlich eine Erhöhung der anodischen und kathodischen Stromdichte statt. Ausgehend von niedrigen Sauerstoffkonzentrationen hingegen ist außerdem eine deutliche Verschiebung des Ruhepotentials in die positive Richtung zu beobachten (vgl. Abbildung 5.8 in Kapitel 5.2.2).
- Bei **Erhöhung der Temperatur** findet eine Erhöhung der anodischen und kathodischen Stromdichte statt. Bei Luftbegasung ist eine deutliche Verschiebung des Ruhepotentials in die negative Richtung zu beobachten.
- Eine **Erhöhung der NaCl-Konzentration** bewirkt eine Senkung der kathodischen Stromdichte und eine Erhöhung der anodischen Stromdichte. Bei Verwendung einer verzinkten Elektrode hingegen ist außerdem eine deutliche Verschiebung des Ruhepotentials in die negative Richtung zu beobachten (vgl. Abbildung 5.10 in Kapitel 5.2.3).
Des Weiteren stellt die Verwendung einer Stickstoffbegasung bei $pH = 7$ einen Spezialfall dar, denn ohne Sauerstoff im neutralem Elektrolyten ist bei Änderung der NaCl-Konzentration weder eine Senkung der ka-

thodischen Stromdichte noch eine Verschiebung des Ruhepotentials zu beobachten (vgl. Abbildung 5.11 in Kapitel 5.2.3).

Ein weiterer Spezialfall ist die Verwendung einer Stickstoffbegasung und einer blanken Stahlelektrode. Hierbei ist bei Erhöhung der NaCl-Konzentration eine Erniedrigung der anodischen Stromdichte bei kleinen Überpotentialen zu beobachten (vgl. Kapitel 5.2.3).

5.3 Zeit der Nässe bei verschiedenen Klimaten

Nach Kapitel 4.1.3 werden Sensormessungen zur Bestimmung der Zeit der Nässe (engl. Time-of-Wetness, TOW) auf KTL-beschichteten Blechen durchgeführt. Abhängig von der Oberflächenflächenenergie eines Substrats, auf welchem Tropfen kondensieren, kann dieses vollständig oder nur teilweise benetzt sein [95]. Als Sensorsubstrat wird daher ein Polymer gewählt, aufgrund ähnlicher Oberflächeneigenschaften wie die des kataphoretischen Lacks.

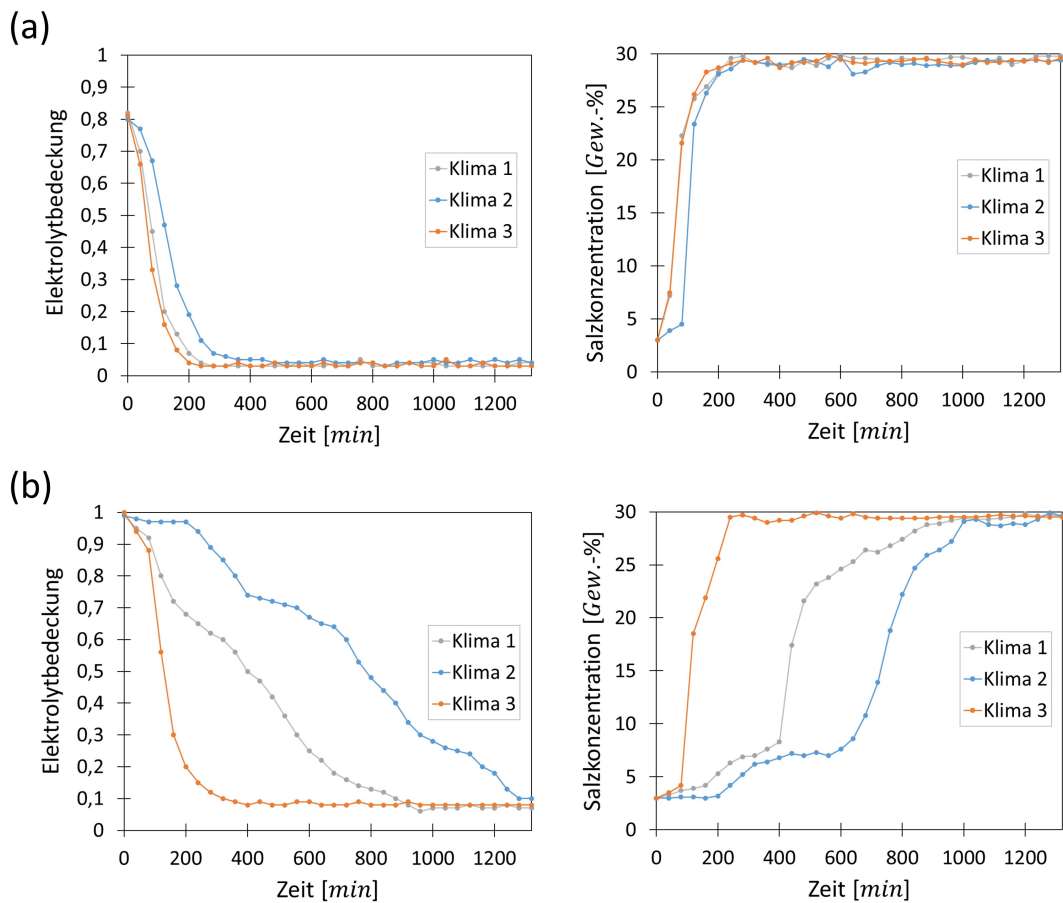


Abbildung 5.19: Verläufe der Elektrolytbedeckung und der Mischsalz-Konzentration des Elektrolyten bei verschiedenen Klimaten und Neigungswinkeln des Bleches. (a) 85° Winkel und (b) 60° Winkel.

Die Sensormessungen zeigen im zeitlichen Verlauf eine Abnahme der Elektrolytbedeckung und eine Erhöhung der Salzkonzentration nach der Salznebelphase (vgl. Abbildungen 5.19 und 5.20). Bei steigendem Neigungswinkel des Bleches

nimmt die Elektrolytbedeckung schneller ab und die Salzkonzentration schneller zu, da nach der Salznebelphase auf dem Blech größere Tropfen bei kleineren Neigungswinkeln hängen bleiben, aufgrund des Einflusses der Schwerkraft. Es ist des Weiteren davon auszugehen, dass die größeren Tropfen aufgrund der Schwerkraft abgeflachter sind [96].

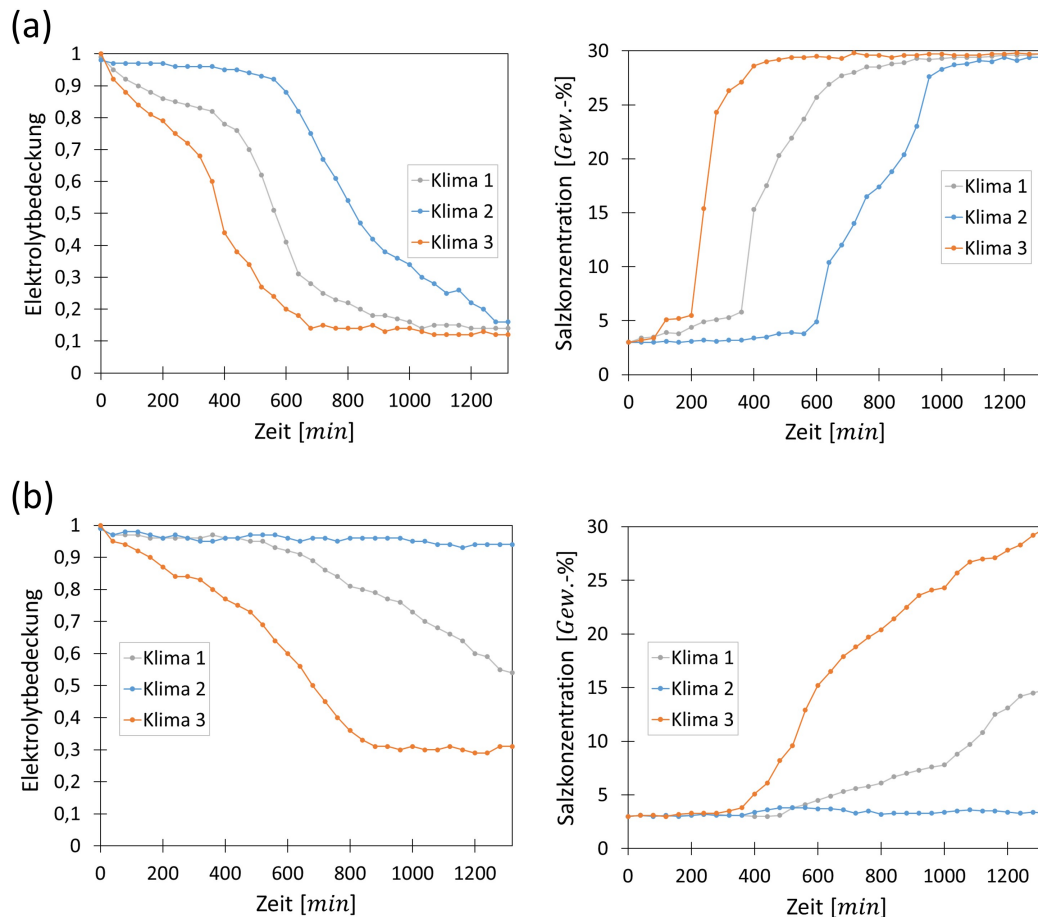


Abbildung 5.20: Verläufe der Elektrolytbedeckung und der Mischsalz-Konzentration des Elektrolyten bei verschiedenen Klimaten und Neigungswinkeln des Bleches. (a) 40° Winkel und (b) 5° Winkel.

Bei 60% relative Luftfeuchte und 40 °C nimmt die Elektrolytbedeckung schneller ab als bei 80% relative Luftfeuchte und 40 °C, da bei kleinerer Luftfeuchte im Allgemeinen die Verdampfungsrate von Tropfen auf Oberflächen zunimmt [52, 53]. Am schnellsten nimmt die Elektrolytbedeckung jedoch bei 80% relative Luftfeuchte und 70 °C ab, da die Verdampfungsrate auch von der Temperatur abhängt [52, 53] und der Temperaturunterschied von 30 °C hat einen größeren

Einfluss als eine Erhöhung der Luftfeuchte von 60% auf 80%.

Die Sensoroberfläche trocknet für die untersuchten Klimare nicht komplett ab, aufgrund der niedrigen Deliqueszenzfeuchte (engl. Deliquescent Relative Humidity, DRH) des gelösten Mischsalzes im Elektrolyten. Die Deliqueszenzfeuchte beschreibt einen für das Salz charakteristischen Grenzwert, bei der Wassermoleküle aus der Luft aufgenommen werden und mit den Salzkristallen eine Lösung bilden. Natriumchlorid besitzt eine Deliqueszenzfeuchte von etwa 75% bei 25 °C, welche bis 70 °C ungefähr konstant bleibt [97]. Die Deliqueszenzfeuchte von Calciumchlorid liegt bei etwa 30% bei 25 °C und etwa 18% bei 70 °C [97, 98]. Die Deliqueszenzfeuchte des Mischsalzes aus CaCl₂ und NaCl ist nicht bekannt, jedoch ist im Allgemeinen die Deliqueszenzfeuchte eines Mischsalzes geringer als die der Einzelkomponenten [99, 100, 101].

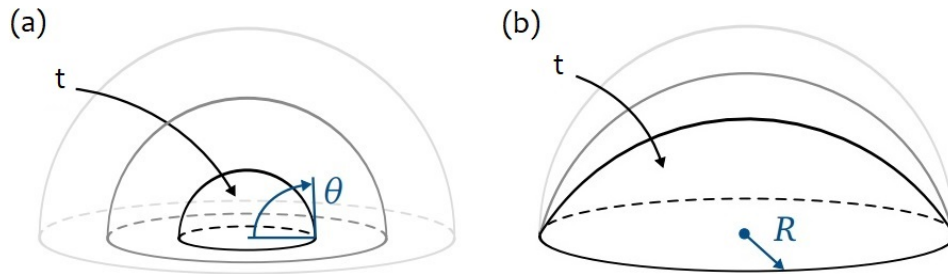


Abbildung 5.21: Schematische Darstellung der Modi der Tropfenverdunstung nach [12]: (a) KKW und (b) KKR, wobei Θ den Kontaktwinkel und R den Kontaktradius bezeichnet.

Es wird im Allgemeinen zwischen zwei Modi beim Verdunsten von Tropfen unterschieden (vgl. Abbildung 5.21): die Verdunstung mit konstantem Kontaktwinkel (KKW) oder mit konstantem Kontaktradius (KKR). Nur in seltenen Fällen verdunstet ein Tropfen in nur einen der beiden Modi, denn meistens wird eine Abfolge der Modi beobachtet, wobei auch beide Modi gleichzeitig auftreten können [12, 54].

Bei einem schnellen Abfallen der Salzkonzentration im Vergleich zur Elektrolytbedeckung, kann davon ausgegangen werden, dass die Tropfen vermehrt mit konstantem Kontaktradius (KKR) verdunsten. Dieser Fall ist besonders bei den Blechneigungswinkeln von 40° und 60° zu erkennen und tritt zeitlich mitten im Verdunstungsprozess auf (vgl. Abbildungen 5.19 und 5.20). Sonst wird eher ein gleichmäßiges Abfallen der Elektrolytbedeckung und der Salzkonzentration der Tropfen beobachtet, welches auf eine Verdunstung mit konstantem Kontaktwinkel (KKW) hindeutet.

5.4 Erweiterung des Simulationsmodells

Dieser Abschnitt beschreibt, wie das Simulationsmodell auf Basis der Mischpotential-Theorie (vgl. Kapitel 4.2.1) erweitert wird.

Zur Berücksichtigung der Umgebungsbedingungen werden die verwendeten Polarisationskurven, die als Eingangsgrößen des Modells dienen, bei definierten messtechnischen Randbedingungen gemessen (Temperatur, Belüftung, Salzkonzentration und pH-Wert). Wie in Kapitel 3 erläutert, werden die Polarisationsmessungen auf Zink in Stickstoff gespülten Testlösungen durchgeführt, die auf $pH = 3$ eingestellt wurden und die Polarisationsmessungen auf Stahl in neutralen mit Luft gespülten Testlösungen.

Außerdem werden, wie in den folgenden Unterkapiteln beschrieben, das Ausfallen von Korrosionsprodukten (Kapitel 5.4.3), die Zeit der Nässe (Kapitel 5.4.2) und Temperaturänderungen (Kapitel 5.4.1) im Modell mitberücksichtigt.

5.4.1 Modellierung von Temperaturänderungen

Um die Temperaturänderungen der Klimazyklen zu berücksichtigen, werden Polarisationskurven bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Bei jedem Temperatursprung im zeitlichen Temperaturprofil $T(t)$ werden die im Modell eingebundenen Polarisationskurven mit Polarisationskurven gewechselt, die bei der gegenwärtigen Temperatur gemessen wurden.

Zur Umsetzung eines Polarisationskurvenwechsels in COMSOL werden zeitabhängige, geglättete Rechtecksfunktionen verwendet.

Für den Klimazyklus 3 (vgl. Abbildung 4.7) wird beispielsweise die Funktion

$$S(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } T = 40^\circ C, \\ 0 & \text{für } T = 70^\circ C, \end{cases} \quad (72)$$

mit den elektrischen Strömen $i_{40^\circ C}(\phi)$ und $i_{70^\circ C}(\phi)$ gemäß der Polarisationskurven, die bei $40^\circ C$ bzw. $70^\circ C$ gemessen wurden, verrechnet. Für den resultierenden Polarisationsstrom der Metalle gilt nun:

$$i = i_{40^\circ C}S + i_{70^\circ C}(1 - S) \quad (73)$$

5.4.2 Modellierung von Zeit der Nässe

Die gemessene Elektrolytbedeckung der Bleche mit Interdigitalelektroden (vgl. Kapitel 4.1.3) wiederholt sich periodisch nach einem Tageszyklus, da der Elektrolyt immer aufgrund der Neigung der Bleche abfließen kann. Die Eintagesmessungen werden in COMSOL periodisch hintereinandergeschaltet und mit kubischen Splines interpoliert (vgl. Abbildung 5.22). Die Elektrolytbedeckung

$C(t)$ wird schließlich in der Korrosionsrate $r(t)$ mit eingerechnet:

$$r = \frac{d}{dt} d_w = C \frac{i_a M}{z \rho F} \quad (74)$$

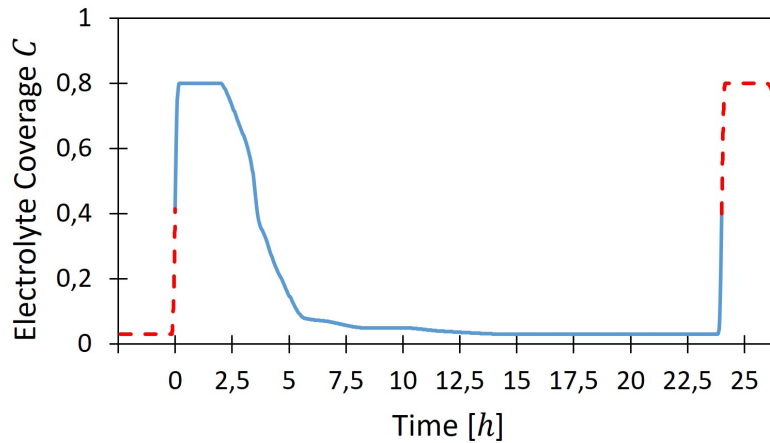


Abbildung 5.22: Periodisch wiederholter Verlauf der Elektrolytbedeckung am Beispiel von Klimazyklus 2 mit 85° Neigungswinkel des Bleches [13].

5.4.3 Modellierung der Korrosionsprodukte

Die Korrosionstestergebnisse zeigen einen linearen Anstieg der Delaminationsweite für kleine bis mittelgroße Unterwanderungen (vgl. Abbildungen in Kapitel 5.5). Der folgende Korrosionsmechanismus ist dafür verantwortlich [13]:

Der pH-Wert des Elektrolyten ist sehr niedrig an der Delaminationsfront durch die Hydratation der Zinkionen. Weiter weg von der Delaminationsfront steigt der pH-Wert und nach einer gewissen Distanz fallen die Korrosionsprodukte aus und formen eine poröse Schicht auf dem Stahlsubstrat, sodass die kathodische Reaktion inhibiert wird.

Durch den zyklischen Ablauf der Klimate wiederholt sich das Benetzen des Bleches mit dem Elektrolyten und das Abtrocknen periodisch, sodass im zeitlichen Mittel das Ausfallen der Korrosionsprodukte und die anodische Auflösung des Zinks gleichmäßig geschieht. Das Verhältnis von Anodenfläche und Kathodenfläche bleibt dadurch annähernd konstant, sodass für kleine bis mittelgroße Unterwanderungen ein linearer Korrosionsfortschritt beobachtet wird.

Um das Ausfallen von Korrosionsprodukten zu berücksichtigen wird der Polarisationsstrom der Kathode i_k reduziert zu einem effektiven Strom

$$i_{eff} = \nu \frac{d_r}{d_w + d_r} i_k \quad (75)$$

mit dem empirischen Faktor ν , der anfänglichen Kathodengröße d_r und der Delaminationsweite d_w .

Da das Ausfallen von Korrosionsprodukten in der Salzsprühnebelphase und der anschließenden Konstantklimaphase im Allgemeinen unterschiedlich schnell abläuft, nimmt in diesem Modell der Faktor ν für beide Phasen unterschiedliche Werte an:

$$\nu(t) = \begin{cases} \nu_1 & \text{für Salzsprühnebelphase,} \\ \nu_2 & \text{für anschließende Konstantklimaphase,} \end{cases} \quad (76)$$

Durch die Simulation und Validierung des Korrosionsfortschritts bei einer durchgängigen Salzsprühnebelphase (ohne Klimaparameterwechsel) wird der Wert ν_1 bestimmt.

5.5 Simulations- und Korrosionstestergebnisse

In diesem Kapitel werden die Simulationsergebnisse vorgestellt und mit den Korrosionstestergebnissen verglichen.

Für die Korrosionssimulationen werden die Polarisationsdaten aus der Abbildung 5.23 verwendet. Je nach Temperaturverlauf und je nach verwendeter Salzlösung zur Salznebel-Besprühung werden in den Simulationsmodellen die jeweiligen Polarisationskurven hinterlegt (vgl. Kapitel 3 und 5.4).

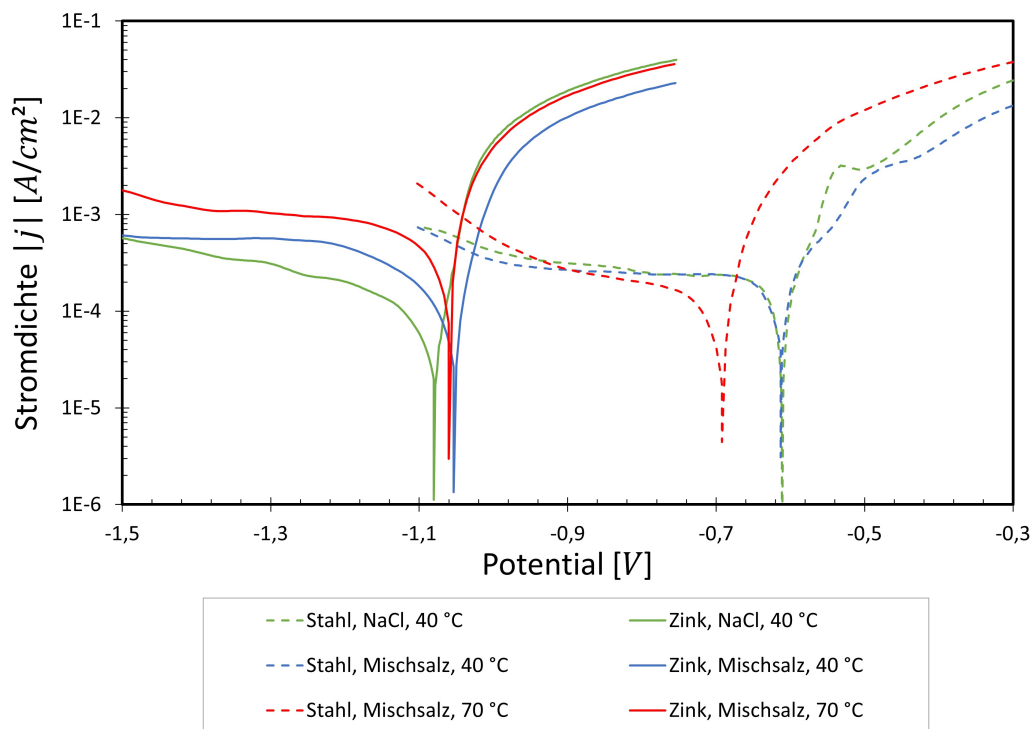


Abbildung 5.23: In den Simulationsmodellen hinterlegte Polarisationskurven von Zink und Stahl (ermittelt nach Kapitel 4.1.2).

In Abbildung 5.24 ist die simulierte anodische Zinkauflösung bei Klimazyklus 3 und einem Blechneigungswinkel von 40° dargestellt. Das Elektrolytpotential ist in der Nähe der Zinkanode stets am höchsten und wird niedriger in Richtung Ritzmitte. Bei einem zeitlich linearen Anstieg der Unterwanderung bleibt das Elektrolytpotential an der Anodenfront konstant. Da das Elektrolytpotential bei größeren Unterwanderungen jedoch leicht ansteigt, nimmt der Anodenstrom gemäß den Polarisationskurven (vgl. Abbildung 5.23) zu und die Korrosionsrate steigt (nach Gleichung 74).

Außerdem wird das Elektrolytpotential zu keinem Zeitpunkt und an keinem Ort kleiner als das Ruhepotential der Stahlelektrode, sodass keine Auflösung des

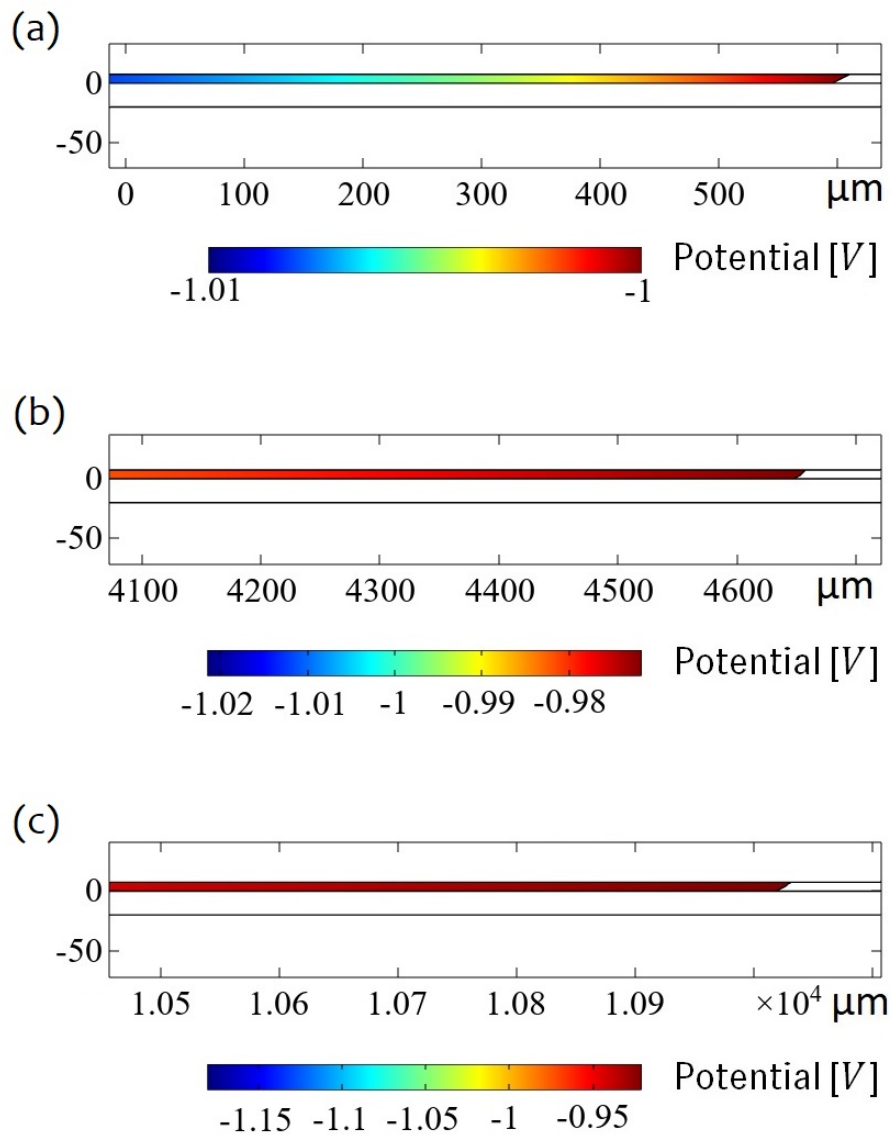


Abbildung 5.24: Simulation des Korrosionsfortschritts bei Klimyzklus 3 und einem Blechneigungswinkel von 40° . (a) Anodenfront nach einer halben Woche. (b) Anodenfront nach einer 4 Wochen. (c) Anodenfront nach 8 Wochen. Der höchste bzw. der niedrigste Wert der Farblegende entspricht den höchsten bzw. niedrigsten Wert des Elektrolytpotentials.

Stahls stattfindet.

Für alle anderen untersuchten Klimabedingungen und Blechneigungswinkel zeigt die Simulation das gleiche geschilderte Verhalten.

5.5.1 Konstantes Klima mit durchgängigem Salzsprühnebel

In diesem Abschnitt werden die Simulations- und Korrosionstestergebnisse des Korrosionsfortschritts bei konstantem Klima mit durchgängigen Salzsprühnebel vorgestellt. Die Temperatur ist auf $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ festgelegt und die Besprühung findet mit einer NaCl-Lösung (5 Gew.-%) oder Mischsalz-Lösung (2,5 Gew.-% NaCl und 0,5 Gew.-% CaCl_2) mit einer Niederschlagsmenge von $187,5\frac{\text{mL}}{\text{m}^2}$ pro Stunde statt.

Für den Parameter ν_1 , welcher nach Kapitel 5.4.3 in das Simulationsmodell einfließt, werden die Werte aus der Tabelle 5.4 verwendet. Der Parameter ν_2 wird für die Simulation bei konstantem Klima nicht benötigt.

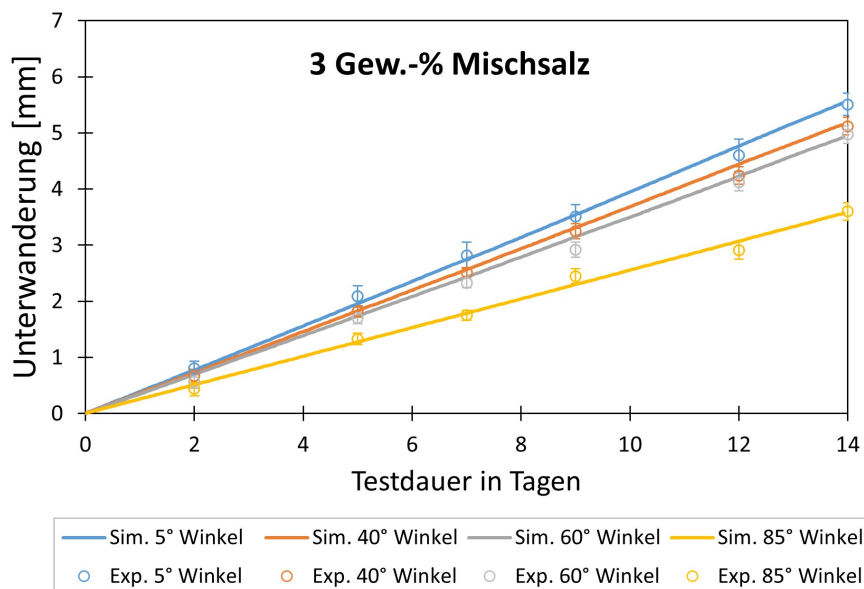


Abbildung 5.25: Simulierte und experimentell bestimmte Unterwanderung bei konstantem Klima mit $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und durchgängigen Salzsprühnebel. Die Besprühung findet mit einer Mischsalz-Lösung mit 2,5 Gew.-% NaCl und 0,5 Gew.-% CaCl_2 statt.

Die Simulationsergebnisse zeigen für eine Zeitspanne von 14 Tagen einen nahezu linearen Verlauf, welcher gut mit den Korrosionstestergebnissen übereinstimmt (vgl. Abbildungen 5.25 und 5.26). Der fast lineare Verlauf resultiert, wie in Kapitel 5.4.3 beschrieben, aus dem stetigen Ausfallen von Korrosionsprodukten auf dem Stahlsubstrat, welches eine poröse Schutzschicht bildet und für ein annähernd konstantes Verhältnis der Anoden- zu Kathodengröße sorgt.

Tabelle 5.4: Werte des Parameters ν_1 bei Blechneigungswinkel α , welche in den Simulationsmodellen angewendet werden.

α	SPN mit NaCl	SPN mit Mischsalz
5	0,42	0,56
40	0,40	0,52
60	0,35	0,50
85	0,34	0,46

Zu Beginn der Korrosion von Zink oder verzinkten Stahl in belüfteten Elektrolyten bildet sich Zinkoxid und Zinkhydroxid als Korrosionsprodukte. Diese können sich je nach Umgebungsbedingungen im weiteren Verlauf umwandeln, wie in den Arbeiten von Yoo et. al zusammengefasst [102, 103]. In Präsenz von CO_2 bilden sich Zinkhydroxylcarbonate und bei höheren Chloridkonzentrationen bildet sich Simonkolleit (Zinkhydroxychlorid). In Anwesenheit von Natrium bildet sich auch Natriumzinkkarbonat. Im späteren Verlauf können noch komplexere Korrosionsprodukte entstehen.

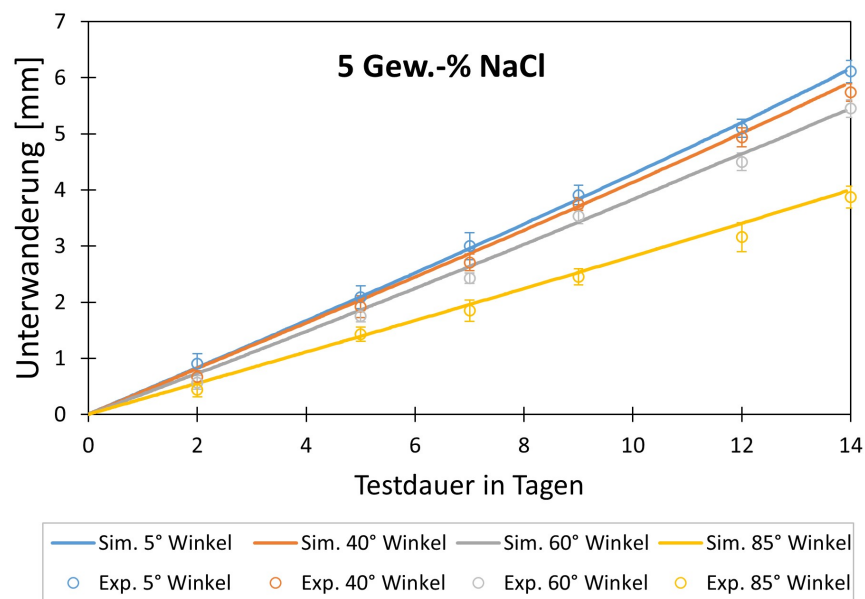


Abbildung 5.26: Simulierte und experimentell bestimmte Unterwanderung bei konstantem Klima mit $40\text{ }^\circ\text{C}$ und durchgängigen Salzsprühnebel. Die Besprühung findet mit einer NaCl-Lösung (5 Gew.-%) statt.

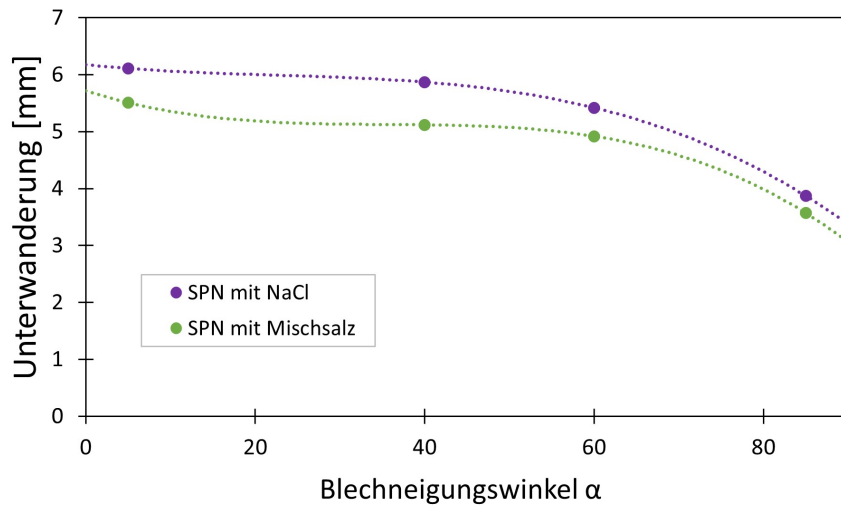


Abbildung 5.27: Simulierte Unterwanderung nach einer Testdauer von 2 Wochen in Abhängigkeit des Blechneigungswinkels α . Für die Fits (gestrichelte Linien) wird ein Polynom dritten Grades angenommen.

Die Delaminationsweite nach einer Zeitspanne von zwei Wochen bei Verwendung der NaCl-Lösung und einem Blechneigungswinkel von 5° liegt den Simulationsergebnissen nach bei $6,11 \text{ mm}$. Bei gleichen Klimabedingungen und einem Blechneigungswinkel von 85° liegt die Delaminationsweite bei $3,87 \text{ mm}$. Bei Verwendung der Mischsalzlösung liegen die Werte bei $5,51 \text{ mm}$ für ein Blechneigungswinkel von 5° und $3,57 \text{ mm}$ für ein Blechneigungswinkel von 85° . Bei kleineren Blechneigungswinkeln nimmt die Korrosionsrate zu. Der Grund hierfür ist vor allem, dass mehr Elektrolyt pro Zeit über das Probeblech fließt, weil die projizierte Oberfläche, welche den der Schwerkraft folgenden Salzsprühnebel auffängt, zunimmt. Der Elektrolyt spült immer wieder noch gelöste Metallionen und Korrosionsprodukte aus dem Ritz, sodass im zeitlichen Mittel weniger Korrosionsprodukte ausfallen und ein größeres Verhältnis der Anoden- zu Kathodengröße besteht. Dieser Effekt führt zu einer Vergrößerung des Parameter ν_1 (vgl. Tabelle 5.4).

Des Weiteren wird bei den Winkeln 5° , 40° und 60° eine komplette Elektrolytbedeckung der Probebleche beobachtet und bei 85° eine Elektrolytbedeckung von etwa 80 % (vgl. Kapitel 5.3). Daher ist die Korrosionsrate bei 85° nochmal deutlich langsamer als bei den restlichen Blechneigungswinkeln (vgl. Abbildung 5.27).

Bei Verwendung der NaCl-Lösung ist die Korrosionsrate etwas höher als bei Verwendung der Mischsalz-Lösung (vgl. Abbildungen 5.25 und 5.26). Die

Tabelle 5.5: Simulierte Unterwanderungen bei Blechneigungswinkel α nach einer Testdauer von 2 Wochen in Millimetern.

α	SPN mit NaCl	SPN mit Mischsalz
5	6,11	5,51
40	5,87	5,12
60	5,42	4,92
85	3,87	3,57

Werte des Parameters ν_1 sind ähnlich, wobei die Werte bei Verwendung der Mischsalz-Lösung etwas höher sind (vgl. Tabelle 5.4). Dies zeigt, dass die Mischsalz-Lösung die Bildung einer passiven Schutzschicht etwas mehr behindert. Da jedoch der Anodenstrom der Polarisationskurve des Zinks bei Verwendung der NaCl-Lösung deutlich größer ist (vgl. Abbildung 5.23) ist die Korrosionsrate bei Verwendung der NaCl-Lösung auch größer.

5.5.2 Zyklischer Klimawechsel

Die Simulations- und Korrosionstestergebnisse bei zyklischen Klimaten, wie sie in Kapitel 4.1.4 definiert sind, werden im Folgenden vorgestellt. Wie in Kapitel 5.4.3 beschrieben, wird der Parameter ν_1 aus dem vorherigen Abschnitt (Kapitel 5.5.1) im Simulationsmodell miteingebunden. Für den Parameter ν_2 , welcher auch in das Simulationsmodell eingebunden wird (vgl. Kapitel 5.4.3), werden die Werte aus der Tabelle 5.6 verwendet.

Tabelle 5.6: Werte des Parameters ν_2 bei Blechneigungswinkel α , welche in den Simulationsmodellen angewendet werden.

α	Klimazyklus 1	Klimazyklus 2	Klimazyklus 3
5	0,03	0,03	0,22
40	0,04	0,04	0,30
60	0,04	0,05	0,62
85	0,18	0,18	1,65

Ähnlich wie bei einem konstanten Klima mit durchgängigem Salzsprühnebel (vgl. Kapitel 5.5.1), zeigen die experimentellen Ergebnisse einen annähernd linearen Trend der Unterwanderung (vgl. Abbildungen 5.28, 5.29 und 5.30). Der Trend der experimentellen Ergebnisse wird von der Simulation bestätigt, wobei auf einer kleineren Zeitskala die Unterwanderung aufgrund des Klimawechsels in Stufenform voranschreitet. Die periodischen Phasen ohne Salzsprühnebel sorgen

dafür, dass der Elektrolyt auf den Blechen zum Teil immer wieder abtrocknet und dass bei konstanter Temperatur vermehrt Korrosionsprodukte ausfallen. Dadurch wird die Unterwanderungsgeschwindigkeit immer wieder verlangsamt. Im Simulationsmodell wird die Abtrocknung des Elektrolyten durch die Elektrolytbedeckung $C(t)$ (vgl. Kapitel 5.4.2) berücksichtigt, wobei die Korrosionsrate nach Gleichung 74 immer wieder reduziert wird. Das Ausfallen der Korrosionsprodukte wird durch den empirischen Faktor ν (vgl. Kapitel 5.4.3) berücksichtigt. Dadurch, dass bei konstanter Temperatur vermehrt Korrosionsprodukte während den Klimaphasen ohne Salzsprühnebel ausfallen, sind die Werte des Parameters ν_1 deutlich größer als die des Parameters ν_2 der Klimazyklen 1 und 2.

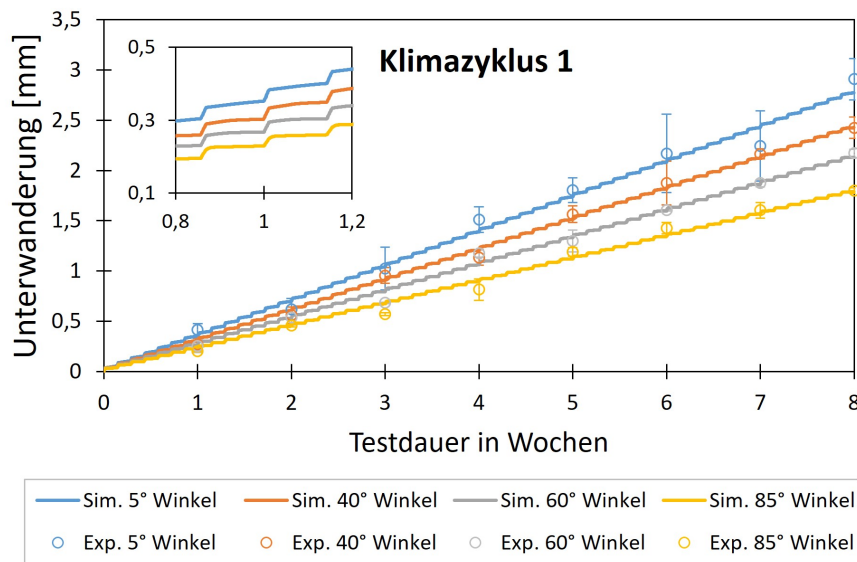


Abbildung 5.28: Simulierte und experimentell bestimmte Unterwanderung bei Klimazyklus 1.

Die Hochtemperaturphase von Klimazyklus 3 sorgt jedoch besonders bei großen Blechneigungswinkeln für größere Werte des Parameters ν_2 , da weniger Korrosionsprodukte ausfallen und sich eine porösere Passivschicht bildet. Dennoch bleibt bei Klimazyklus 3 die Korrosionsrate während der Hochtemperaturphase aufgrund der schnellen Elektrolytabtrocknung geringer als während der Salzsprühnebelphase.

Die Standardabweichung der experimentellen Ergebnisse, welche in den Abbildungen als Fehlerbalken dargestellt wird, ist bei den Wechselklimaten etwas größer als bei den konstanten Klimaten mit durchgängiger Salzsprüh-

belphase. Dies hängt wahrscheinlich mit der Abtrocknung des Elektrolyten zusammen, denn für sehr kleine Tropfen in der Ritzmitte geht die Schutzwirkung des Zinks verloren und es bildet sich teilweise Lochkorrosion, wodurch vereinzelt rote Korrosionsprodukte von Eisen zu sehen sind.

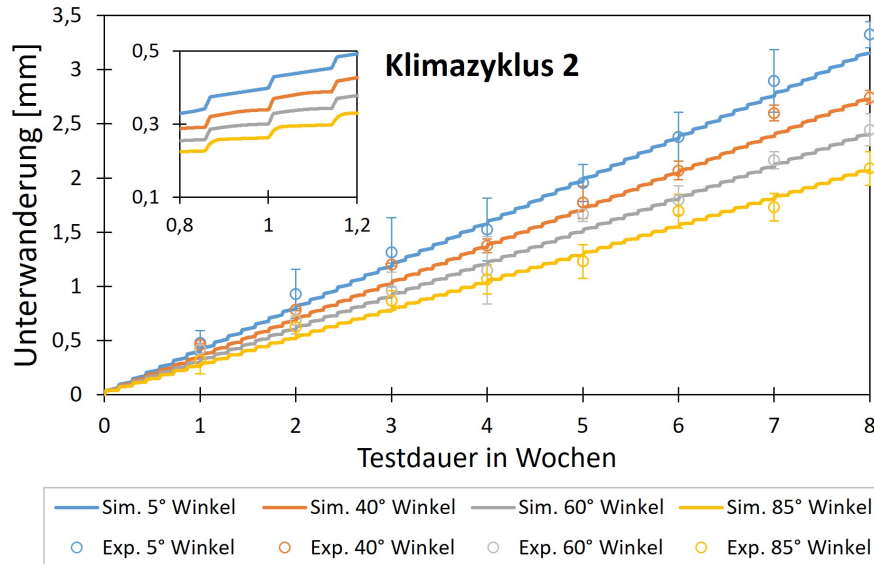


Abbildung 5.29: Simulierte und experimentell bestimmte Unterwanderung bei Klimazyklus 2.

Bei einem Vergleich der Simulationsergebnisse bei Klimazyklus 2 und 3 (Abbildung 5.29 und 5.30) wird deutlich, wie groß der Einfluss einer Temperaturänderung auf die Korrosionsrate ist und diese durch einen Temperaturanstieg von $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Klimaphase ohne Salzsprühnebel stark erhöht wird.

Nach einer Zeitspanne von 8 Wochen bei Klimazyklus 2 und bei einem Blechneigungswinkel von 5° liegt eine Delaminationsweite von $3,15\text{ mm}$ vor. Bei gleichen Klimabedingungen und einem Blechneigungswinkel von 85° liegt diese bei $2,07\text{ mm}$. Bei Klimazyklus 3 liegen die Werte für ein Blechneigungswinkel von 5° bei $14,13\text{ mm}$ und für ein Blechneigungswinkel von 85° bei $7,28\text{ mm}$.

Die größeren Delaminationsweiten sind auf die höheren Stromdichten der Polarisationskurven bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vgl. Abbildung 5.23) und die höheren Werte des Parameters ν_2 (vgl. Tabelle 5.6) zurückzuführen.

In der Simulation nimmt die Korrosionsrate bei großen Delaminationsweiten zu (vgl. Abbildung 5.30). Ob dieser Trend im Experiment gleich ist, ist nicht genau festzustellen, da die Fehlerbalken bei größerer Delaminationsweite auch zunehmen. Um den Trend experimentell zu bestätigen sind daher weitere

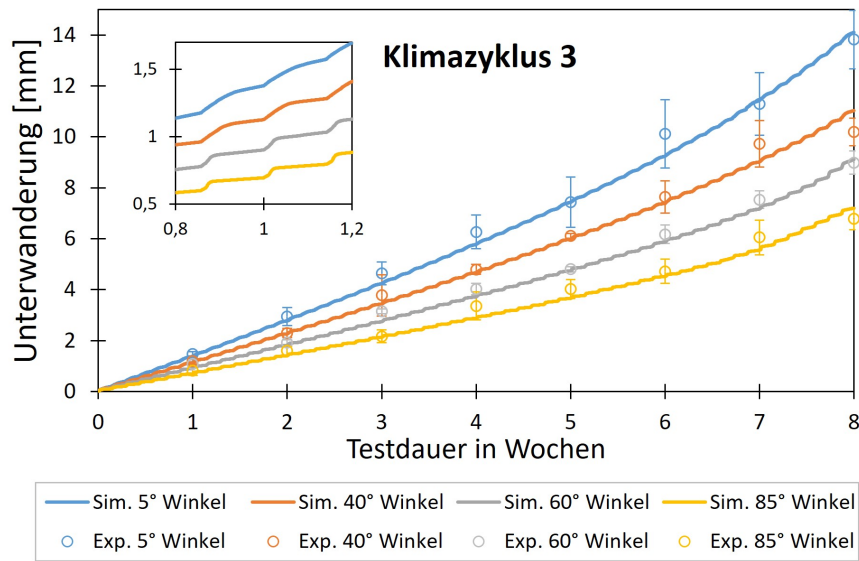


Abbildung 5.30: Simulierte und experimentell bestimmte Unterwanderung bei Klimazyklus 3.

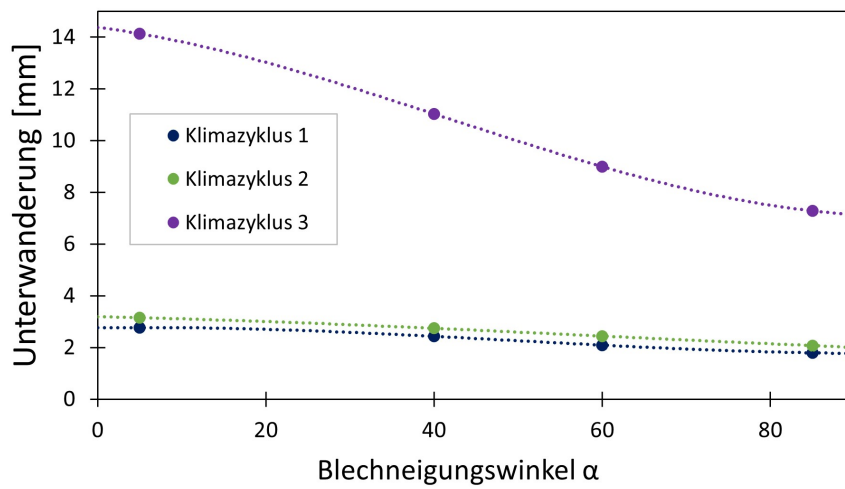


Abbildung 5.31: Simulierte Unterwanderung nach einer Testdauer von 8 Wochen in Abhängigkeit des Blechneigungswinkels α . Für die Fits (gestrichelte Linien) wird ein Polynom dritten Grades angenommen.

Korrosionstests nötig.

Tabelle 5.7: Simulierte Unterwanderungen bei Blechneigungswinkel α nach einer Testdauer von 8 Wochen in Millimetern.

α	Klimazyklus 1	Klimazyklus 2	Klimazyklus 3
5	2,77	3,15	14,13
40	2,43	2,74	11,03
60	2,09	2,44	8,99
85	1,79	2,07	7,28

Die Simulationsergebnisse bei Klimazyklus 1 und 2 zeigen ähnliche Delaminationsweiten nach 8 Wochen (vgl. Abbildung 5.28 und 5.29), wobei die Delaminationsweiten bei Klimazyklus 1 etwas geringer sind: 2,77 mm bei Blechneigungswinkel 5° und 1,79 mm bei Blechneigungswinkel 85° .

Daher ist die durchschnittliche Korrosionsrate nach der Salzsprühnebelphase bei einer relativen Luftfeuchte von 80% nur etwas größer als bei einer relativen Luftfeuchte von 60%.

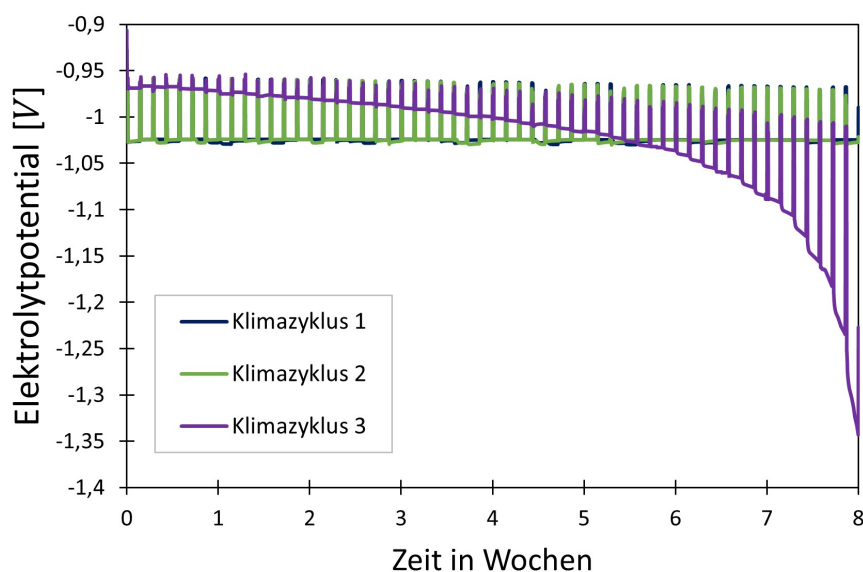


Abbildung 5.32: Verlauf des Elektrolytpotentials in der Ritzmitte beim Fortschreiten der Simulation bei einem Blechneigungswinkel von 60° .

Die Werte des Parameters ν_2 sind bei beiden Klimazyklen fast identisch (vgl. Tabelle 5.6). Dies deutet darauf hin, dass bei Klimazyklus 1 und 2 in etwa gleich viel Korrosionsprodukte während des Korrosionsprozesses ausfallen. Des Weiteren zeigt dies, dass der Unterschied in den Delaminationsweiten

hauptsächlich auf den verschiedenen Abtrocknungsgeschwindigkeiten des Elektrolyten beruht (vgl. Kapitel 5.3).

Das Elektrolytpotential in der Ritzmitte springt während der Simulation zwischen zwei Werten, da das Elektrolytpotential während der Salzsprühnebelphase positiver ist als während der anschließenden Konstantklimaphase (vgl. Abbildung 5.32). Das liegt an der schwächeren Senkung der Stromdichte der Kathode während der Salzsprühnebelphase durch den empirischen Faktor ν . Die Elektrolytpotentiale bleiben bei kleinen Unterwanderungen in der Nähe der Potentiale der Schnittpunkte der Polarisationskurven (vgl. Abbildung 5.23). Das Elektrolytpotential bei Klimazyklus 3 nimmt im Verlauf der Simulation ab, da bei größeren Unterwanderungen, der Potentialunterschied zwischen Ritzmitte und Anodenfront größer wird (vgl. Abbildung 5.24).

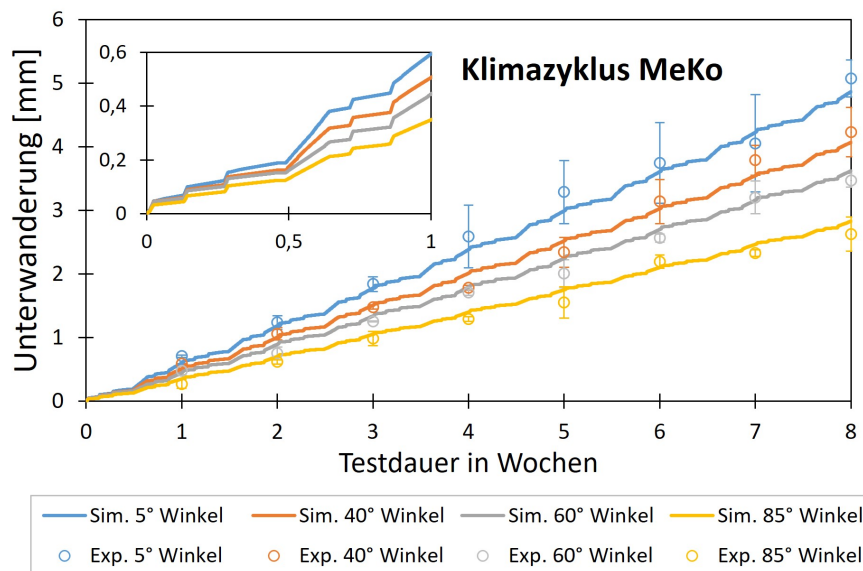


Abbildung 5.33: Simulierte und experimentell bestimmte Unterwanderung beim Klimazyklus des MeKo.

Die Korrosionstestergebnisse beim Klimazyklus des MeKo zeigen durch den periodischen Ablauf des Klimawechsels (Periode von einer Woche) auch einen annähernd linearen Verlauf der Unterwanderung (vgl. Abbildung 5.33). Der Verlauf der Simulation stimmt gut mit den experimentellen Ergebnisse überein. Der Ablauf des Klimazyklus des MeKo ist wesentlich komplexer als der Ablauf der Klimazyklen 1, 2 und 3, daher wird zur Simulation des Korrosionsfortschritts ein vereinfachter Ablauf angenommen mit abgewandelten Klimaphasen. Das Simulationsmodell bleibt gleich wie bei den Klimazyklen 1,2 und 3, wobei

mehrere Klimaphasen in einem Zyklus berücksichtigt werden. Des Weiteren wird für die Elektrolytbedeckung der Bleche für jede Klimaphase ein fester Wert angenommen, der auf den durchgeführten Abtrocknungsversuchen (vgl. Kapitel 5.3) basiert. Der empirische Faktor ν nimmt wie bei den Klimazyklen 1, 2 und 3 für jede Klimaphase einen anderen Wert an. Diese Werte basieren auf den modellierten Werten der Parameter ν_1 und ν_2 aus den Tabellen 5.4 und 5.6 .

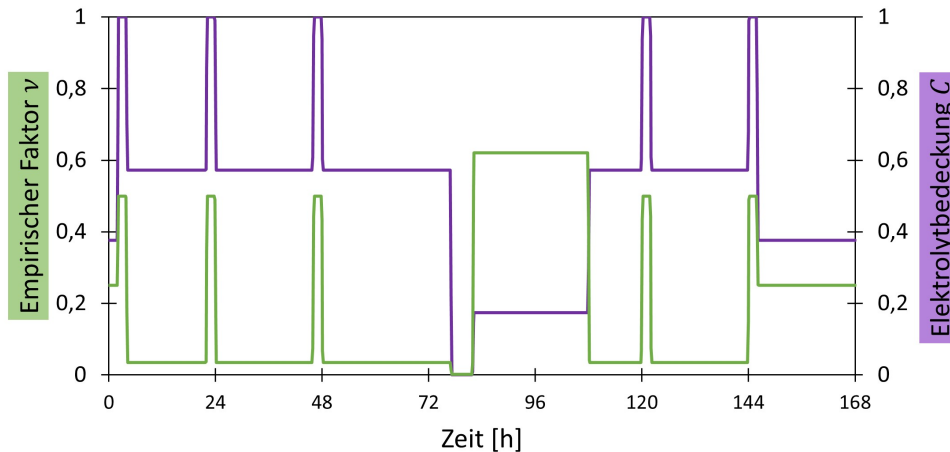


Abbildung 5.34: Modellierter Elektrolytbedeckung und modellierter empirischer Faktors ν bei Simulation des Korrosionsfortschritts unter dem Klimazyklus des MeKo.

5.5.3 Laufzeiten der Simulationsberechnungen

Die Laufzeiten der Simulationsberechnungen wurden bei folgenden Hardware-Spezifikationen bestimmt:

- Intel(R) Core(TM) i7-6700K CPU @ 4,00 GHz
- 64 GB RAM
- Nvidia Quadro K2200 mit 4 GB Memory

Bei größeren Blechneigungswinkel nehmen die Laufzeiten der Simulationsberechnungen ab (vgl. Tabelle 5.8), da auch die durchschnittliche Unterwanderungsgeschwindigkeit abnimmt (vgl. Kapitel 5.5.2) und daher der Rechenaufwand sinkt. Die Rechenzeit hängt auch stark von dem betrachteten Klimaverlauf statt, da dieser genauso wie die Blechlage die Unterwanderungsgeschwindigkeit beeinflusst.

Tabelle 5.8: Laufzeiten der Simulationsberechnungen bei verschiedenen Klimazyklen und Blechneigungswinkeln α in Minuten.

α	Klimazyklus 1	Klimazyklus 2	Klimazyklus 3	Klimazyklus MeKo
5	56	59	515	86
40	46	55	295	73
60	44	50	210	66
85	40	41	137	55

Die maximale Rechenzeit liegt bei 515 *min*, jedoch bei relativ großer Delaminationsweite nach acht Wochen (13,82 *mm*), welche nur bei extremen Klimabedingungen, wie die des Klimazyklus 3, erreicht werden kann. Die Rechenzeit für den MeKo bei gleicher Blechlage ist mit 86 *min* wesentlich geringer, wobei nach acht Wochen eine Delaminationsweite von 4,87 *mm* erreicht wird. Damit ist die Rechenzeit für den Klimazyklus 3 bei 5° Blechneigungswinkel ungefähr 6-mal so groß bei etwa dreifacher Delaminationsweite. Insgesamt betrachtet, bleiben die Rechenzeiten relativ gering und damit praktikabel für eine industrielle Modellanwendung.

5.5.4 Metallografischer Querschliff des Ritzes

Anhand der analysierten Querschliffe lässt sich erkennen, dass die KTL-Beschichtung und der Zinküberzug der Probebleche mittels Laserabtrag (nach Kapitel 4.1.4) bis auf das Stahlsubstrat komplett entfernt werden (vgl. Abbildung 5.35).

Die Härte der Zinkbeschichtung lässt auch eine manuelle Anfertigung der Ritze mit einem Sikkens-Ritzstichel zu. Bei der manuellen Anfertigung besteht jedoch eine gewisse Unsicherheit, dass die Beschichtung nicht gleichmäßig oder tief genug abgetragen wird.

Die Abbildung 5.35 zeigt, dass die Laserabtragung zu einer Bildung von Mulden an den Ritzrändern mit einer Tiefe von etwa 25 μm führt. Diese haben auf den Korrosionsfortschritt jedoch keine großen Auswirkungen, da bei einer Kathodengröße zwischen 0,5 *mm* bis 2 *mm* keine wesentlichen Änderungen in der Delaminationsweite beobachtet werden.

(a)



(b)

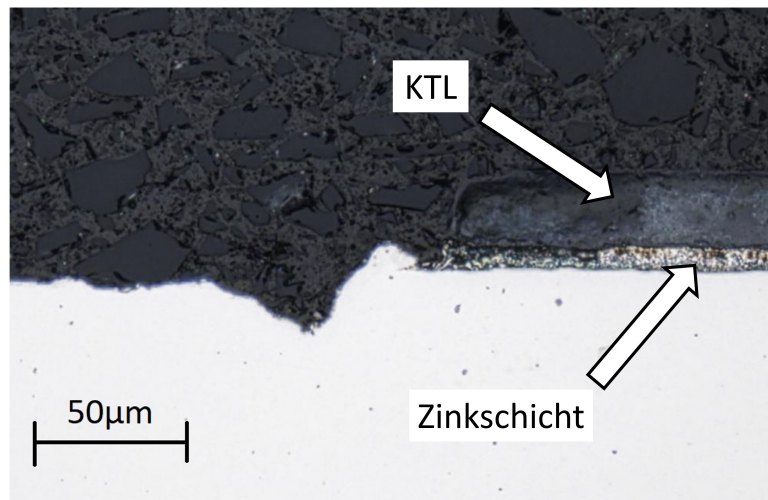


Abbildung 5.35: Metallografischer Querschliff des Lasereinschnitts auf KTL-beschichteten verzinkten Stahl. (a) kompletter Ritz. (b) rechtes Ende des Ritzes.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Modells zur Simulation des Korrosionsfortschritts an KTL-beschichteten, verzinkten Stahlblechen mit standardisierten Schäden nach Sikkens in Abhängigkeit der Lage im Raum und der Klimabelastung. Dabei ist im Rahmen der industriellen Anwendung auf ein optimales Genauigkeit-zu-Rechenzeit-Verhältnis zu achten.

Das 2D-FEM-Modell basiert auf der Mischpotential-Theorie und orientiert sich an elektrochemischen Polarisationsdaten und Time-of-Wetness-Daten, die in das Modell eingebunden werden.

Zur Ermittlung der optimalen Versuchsparameter für die Bestimmung der Polarisationsdaten wird zunächst die Änderung des pH-Werts unter Spaltbedingungen mit Hilfe des Fluoreszenzindikators Terbium-Dipicolinsäure-Komplex untersucht. Nach 2 Stunden fällt der pH-Wert in Spalten von Zink auf $pH \approx 2$ und in Spalten von Stahl auf $pH \approx 1$ ab, wobei in beiden Fällen der pH-Wert im Spaltinneren nach bereits 30 Sekunden auf unter $pH = 3$ fällt.

Da den Probeblechen während der Klimabelastung immer wieder neuer Elektrolyt zugeführt wird und die Einwirkzeit der Chloridionen zeitlich begrenzt ist, erfolgt die Festlegung des pH-Werts für die Bestimmung der Polarisationskurven auf $pH = 3$ an der Anode und auf $pH = 7$ an der Kathode. Darüber hinaus wird festgelegt, dass die Bestimmung der Polarisationskurven für die Anode unter Stickstoffbegasung und der Polarisationskurven für die Kathode unter Luftbegasung erfolgt, was eine Annäherung an reale Bedingungen ermöglicht.

Unter diesen definierten Bedingungen werden die Polarisationskurven bei unterschiedlichen Messtemperaturen und Solekonzentrationen bestimmt. Grundsätzlich werden die Polarisationskurven bei Temperaturerhöhung hin zu höheren Stromdichten und unter Luftbegasung auch zu niedrigeren Ruhepotentialen verschoben. Eine Erhöhung der Natriumchlorid-Konzentration führt generell zu einer Senkung der kathodischen Stromdichte und zu einer Erhöhung der anodischen Stromdichte sowie einer Verschiebung des Ruhepotentials zu niedrigeren Ruhepotentialen.

Die Verweildauer des Elektrolyten auf der Blechoberfläche hat einen entscheidenden Einfluss auf den Korrosionsfortschritt, denn eine Änderung der Elektrolytbedeckung führt zu einer direkten Änderung der Korrosionsrate.

Die Time-of-Wetness bei vier verschiedenen Klimaverläufen wird mit Hilfe von Interdigitalelektroden und einem neuronalen Netz, welches die aufgenommenen Impedanzspektren hinsichtlich Salzkonzentration und Elektrolytbedeckung auswertet, bestimmt. Erwartungsgemäß kommt es zu einer starken Abhängigkeit von der Raumlage und den angelegten klimatischen Bedingungen. Grundsätzlich gilt, wie zu erwarten, dass je geringer der Neigungswinkel ist, desto länger ist die Benetzungszeit des Elektrolyten. Bei den angelegten klimatischen Bedingungen und einem Neigungswinkel von 85° fällt die Elektrolytbedeckung nach etwa 200 *min* nach der Salzsprühnebelphase auf einen konstanten Wert von etwa 5% bei maximaler Salzkonzentration des Elektrolyten. Bei Neigungswinkeln von 5° ist die Abtrocknungszeit wesentlich stärker vom Klima abhängig und die minimale Elektrolytbedeckung liegt bei etwa 30%. Die ermittelten Time-of-Wetness-Daten werden anschließend im Simulationsmodell bei der Berechnung der Korrosionsrate berücksichtigt.

Zur Modellierung der Korrosionsprodukte wird ein impliziter Ansatz verfolgt, wobei der Kathodenstrom i_k in Abhängigkeit der Delaminationsweite d_w zu einem effektiven Strom i_{eff} reduziert wird. Außerdem wird ein empirischer Faktor ν eingeführt, welcher die Stärke der Abnahme beeinflusst:

$$i_{eff} = \nu \frac{d_r}{d_w + d_r} i_k \quad (77)$$

Dieser Faktor wird von der räumlichen Lage des Bleches und den Klimabedingungen beeinflusst und ist kleiner, je mehr Korrosionsprodukte ausfallen und desto weniger porös die gebildete Deckschicht aus Korrosionsprodukten ist. Für die untersuchten Neigungswinkel und Klimaphasen nimmt der Faktor ν Werte zwischen 0,03 und 1,65 an.

Die realen Ergebnisse aus Korrosionstests bestätigen die Simulationsergebnisse, wobei die Trends der experimentellen Delaminationsweiten in Abhängigkeit des Klimaverlaufes und der Lage des Bleches mit den simulierten Ergebnissen gut übereinstimmen. Dies zeigt, dass der Korrosionsfortschritt mit dem entwickelten Modell über 8 Wochen effektiv simuliert werden kann.

Bei den untersuchten Klimaten und Neigungswinkeln wird nach 8 Wochen eine maximale Delaminationsweite von 14,13 *mm* erreicht (im Versuch: 13,82 *mm*). Dies geschieht bei einer Konstantklimaphase mit 80% relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 70 °C, welche durch zyklische Salznebelphasen unterbrochen wird (Klimazyklus 3). Bei einem Blechneigungswinkel von 85° und einer Konstantklimaphase mit 60% relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 40 °C (Klimazyklus 1) wird die geringste Delaminationsweite mit 1,79 *mm* erreicht (im Versuch: 1,80 *mm*).

Die Rechenzeit bei der Ausführung des Simulationsmodells zeigt zwar eine starke Abhängigkeit von der erreichten Delaminationsweite, bleibt jedoch bei den untersuchten klimatischen Bedingungen praktikabel für eine industrielle Modellanwendung.

Bei einer Unterwanderung von 3 mm wird auf dem verwendeten Computer eine Rechenzeit von etwa einer Stunde benötigt. Ist die Unterwanderung jedoch drei mal so groß, dann steigt die Rechenzeit auf etwa 3,5 Stunden.

Folgende Themen und Untersuchungen sind in weiteren Arbeiten notwendig, um die Allgemeingültigkeit der hier beschriebenen Ansätze zu erweitern und zu bestätigen:

- Übertragung des Modells auf andere Metalle und Geometrien
- Untersuchung von weiteren Blechneigungswinkeln und Klimaten
- Miteinbeziehung der Erhöhung der Salzkonzentration während des Abtrocknungsprozesses und dessen Einfluss auf das Ausfallen von Korrosionsprodukten in das Modell
- Überprüfung des Modells über mehr als 8 Wochen Simulationszeit hinweg
- Untersuchung des Ausfallens der Korrosionsprodukte über weitere experimentelle Methoden

7 Anhang

7.1 pH-Wert-Messungen im Spalt

Tabelle 7.1: Durchschnittlicher pH-Wert des Elektrolyten im Spalt (letzter Zentimeter) nach 2 Stunden. Variation der Spalthöhe bei einer $5 \times 5 \text{ cm}$ großen Grundfläche des Spaltes und unter Verwendung einer 5 Gew.-% NaCl-Lösung.

Spalthöhe	feuerverzinktes Stahlblech	galvanisch verzinktes Stahlblech	blankes Stahlblech
50 μm	2,2	1,8	1,4
100 μm	2,3	1,9	1,5
150 μm	2,4	1,9	1,4

Tabelle 7.2: Durchschnittlicher pH-Wert des Elektrolyten im Spalt (letzter Zentimeter) nach 2 Stunden. Variation der Spalttiefe bei einer Spalthöhe von 100 μm und unter Verwendung einer 5 Gew.-% NaCl-Lösung.

Spalttiefe	feuerverzinktes Stahlblech	galvanisch verzinktes Stahlblech	blankes Stahlblech
5 cm	2,3	1,9	1,5
4 cm	2,3	1,9	1,4
3 cm	2,3	1,8	1,5
2 cm	2,1	1,9	1,4
1 cm	2,4	1,8	1,4

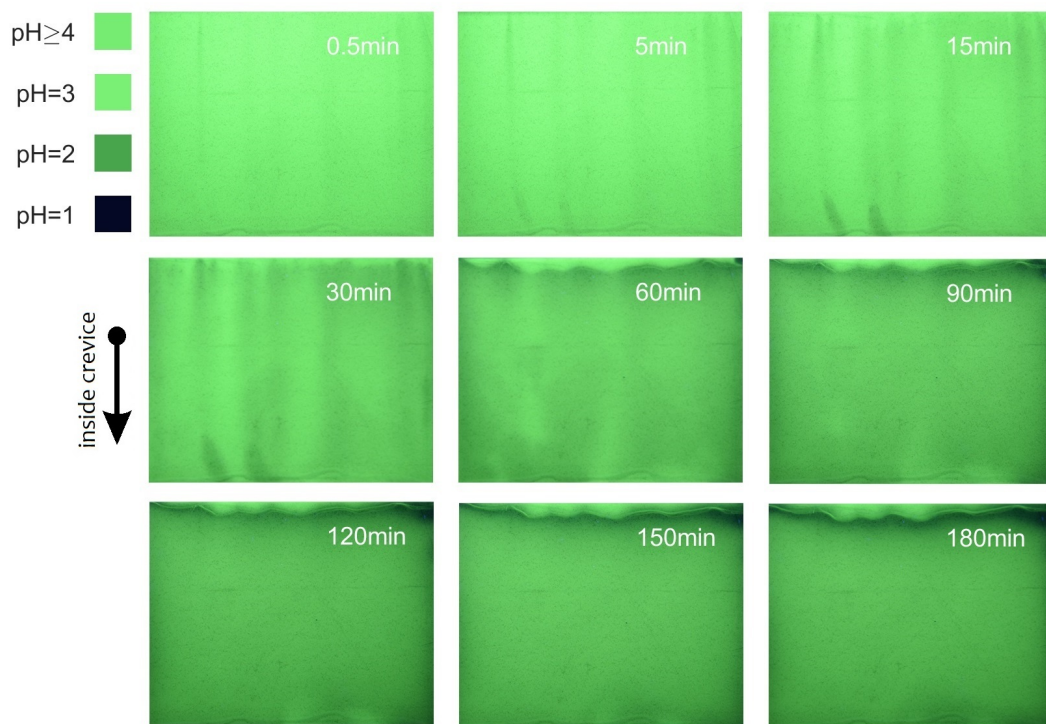


Abbildung 7.1: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzaufnahmen im Spalt eines galvanisch verzinkten Stahlblechs bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.

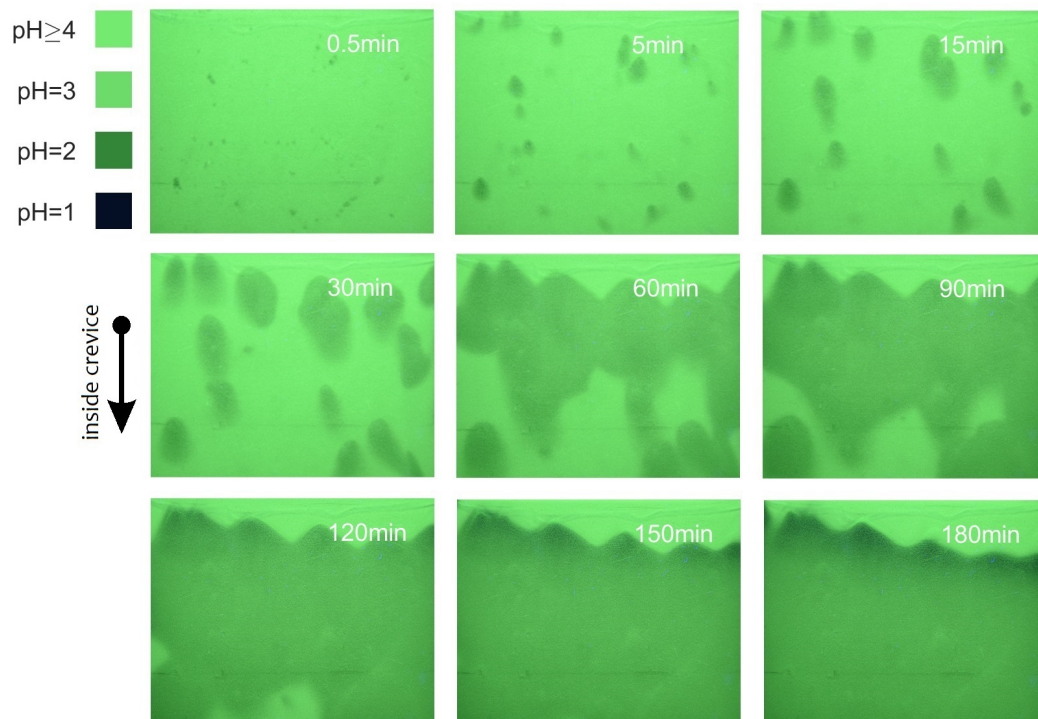


Abbildung 7.2: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzaufnahmen im Spalt eines feuerverzinkten Stahlblechs bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.

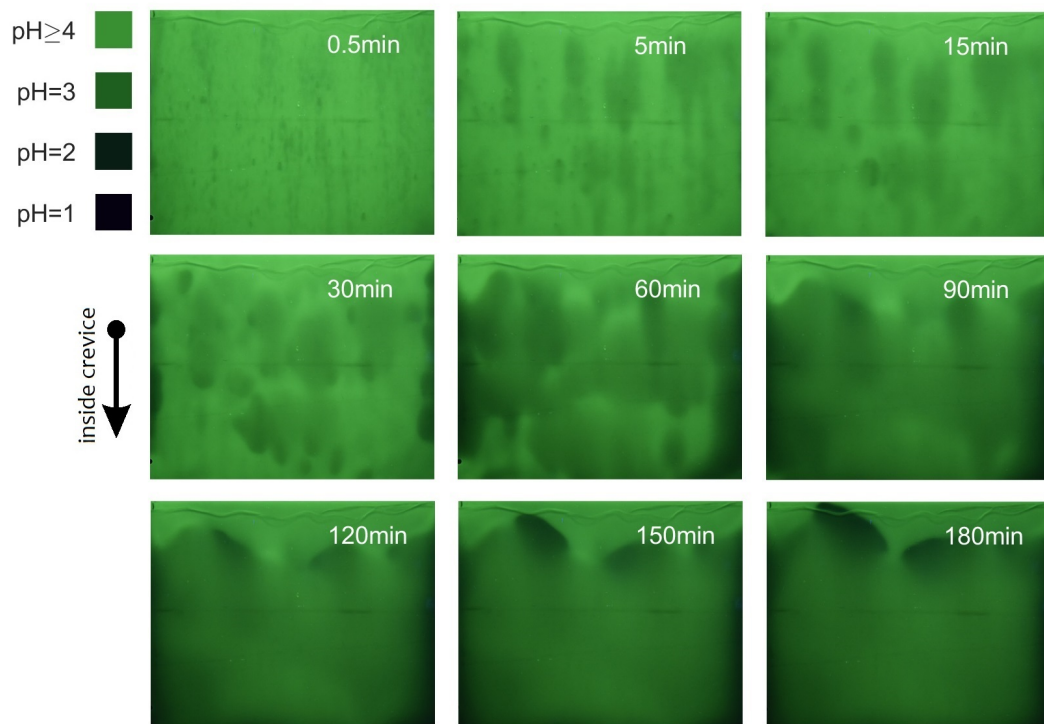


Abbildung 7.3: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzaufnahmen im Spalt eines galvanisch verzinkten Stahlblechs mit Phosphatierung bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.

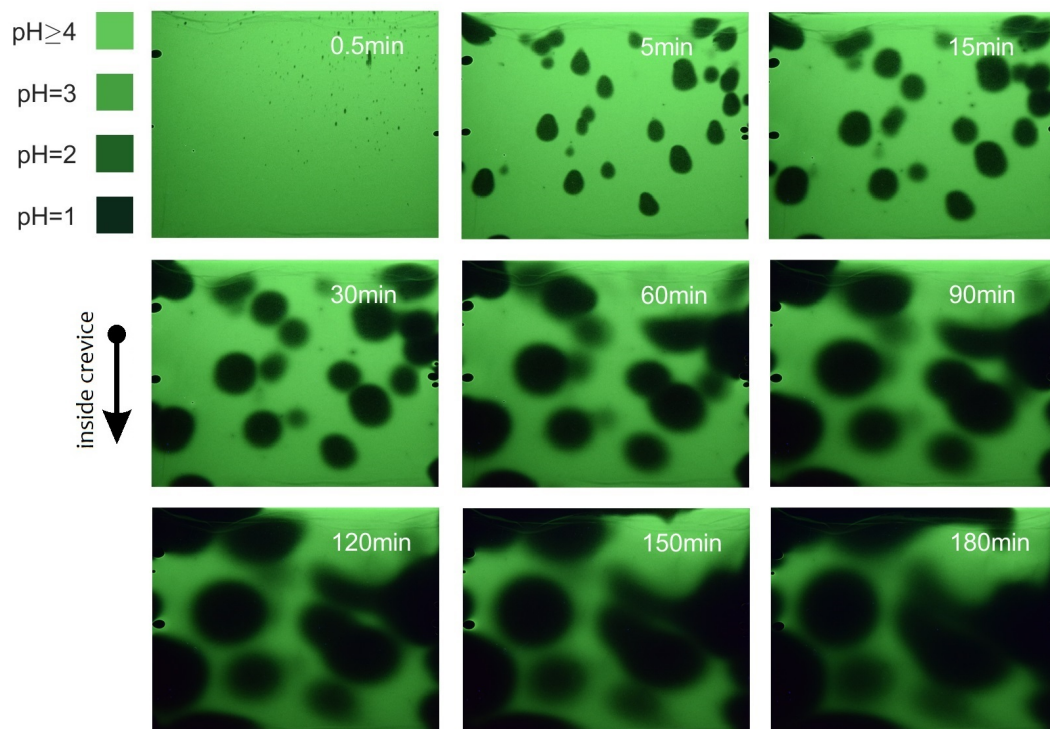


Abbildung 7.4: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzaufnahmen im Spalt eines blanken Stahlblechs bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.

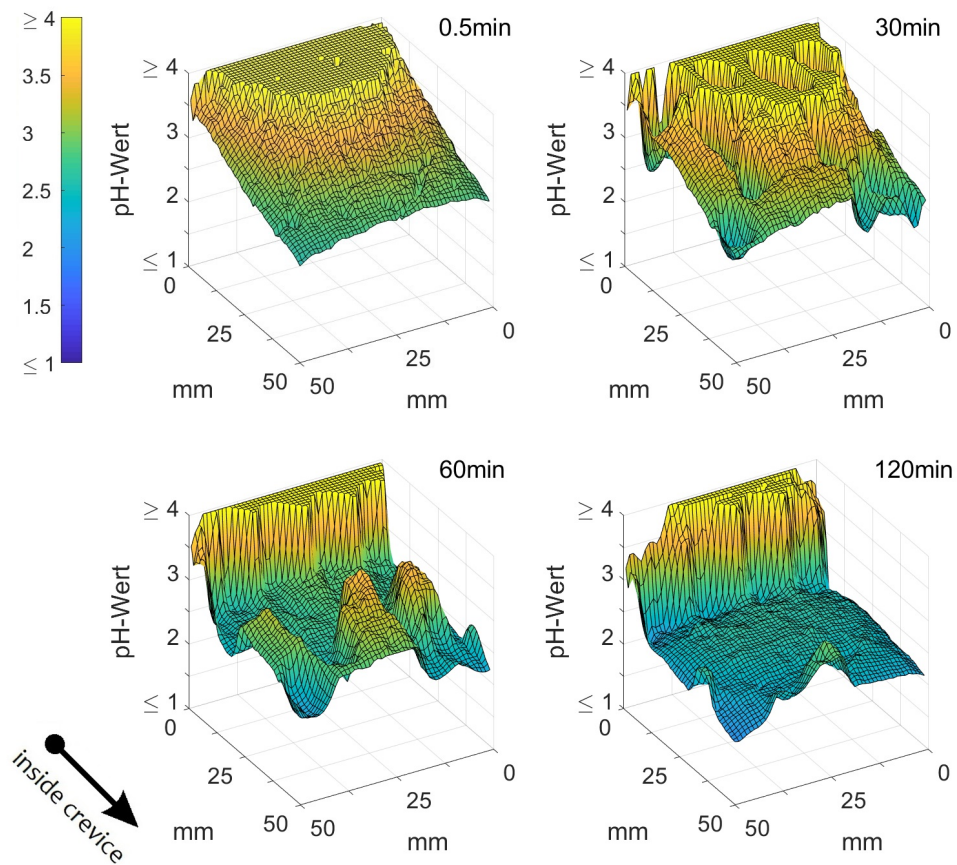


Abbildung 7.5: Zeitlicher Verlauf des pH-Werts im Spalt eines feuerverzinkten Stahlblechs bei Verwendung einer Testlösung mit 5 Gew.-% NaCl.

7.2 Polarisationskurven bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen

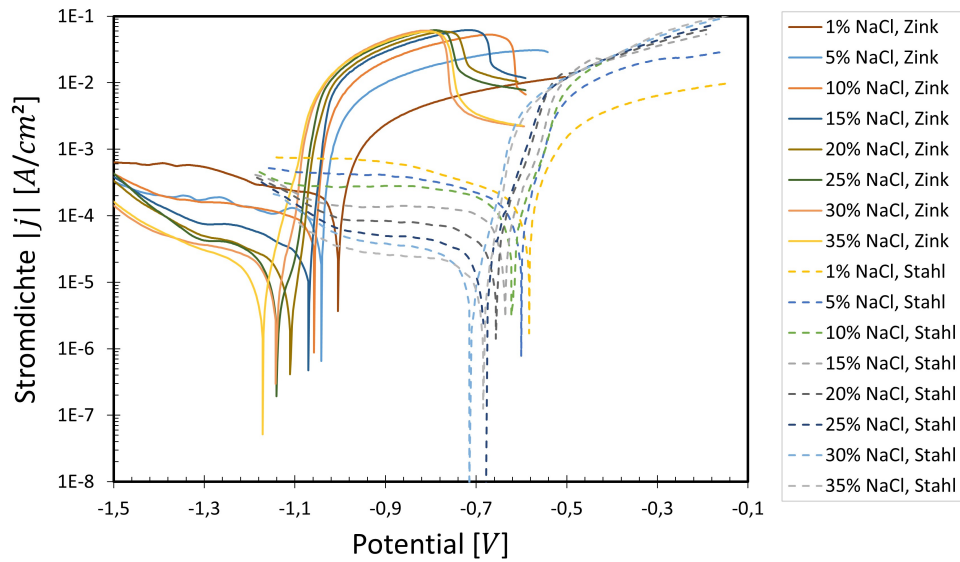


Abbildung 7.6: Einfluss der NaCl-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei pH=3 und Luftbegasung.

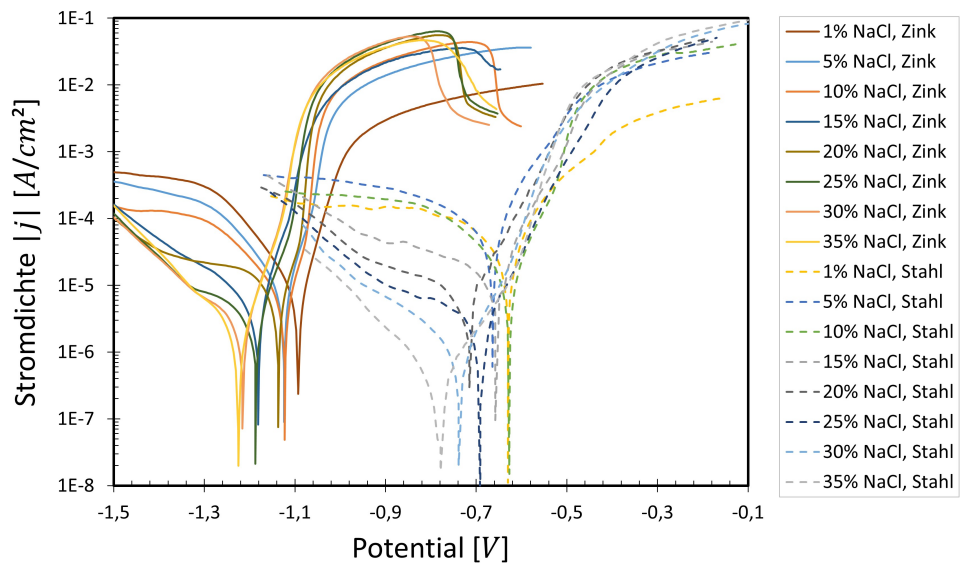


Abbildung 7.7: Einfluss der NaCl-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei pH=3 und Stickstoffbegasung.

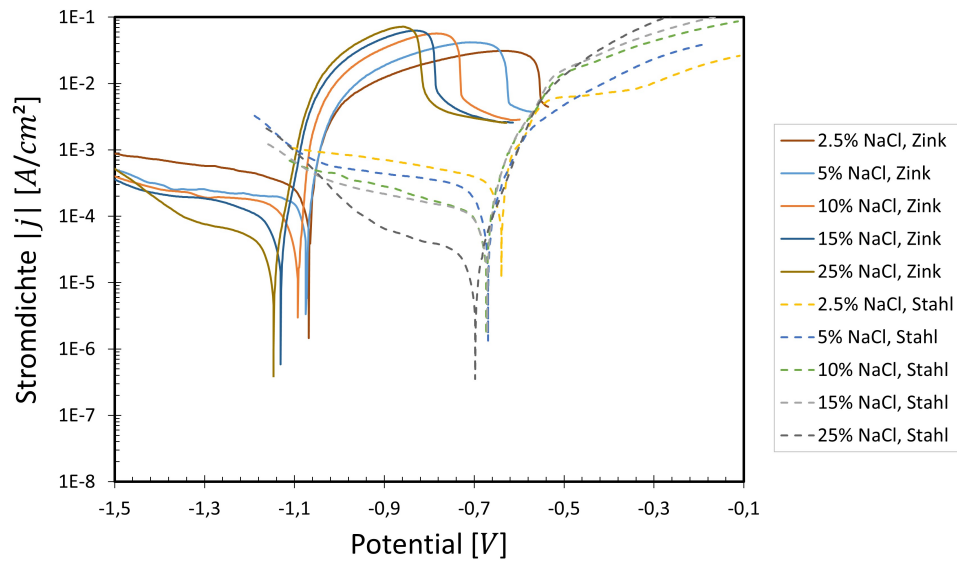


Abbildung 7.8: Einfluss der NaCl-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei pH=3, Luftbegasung und 40 °C.

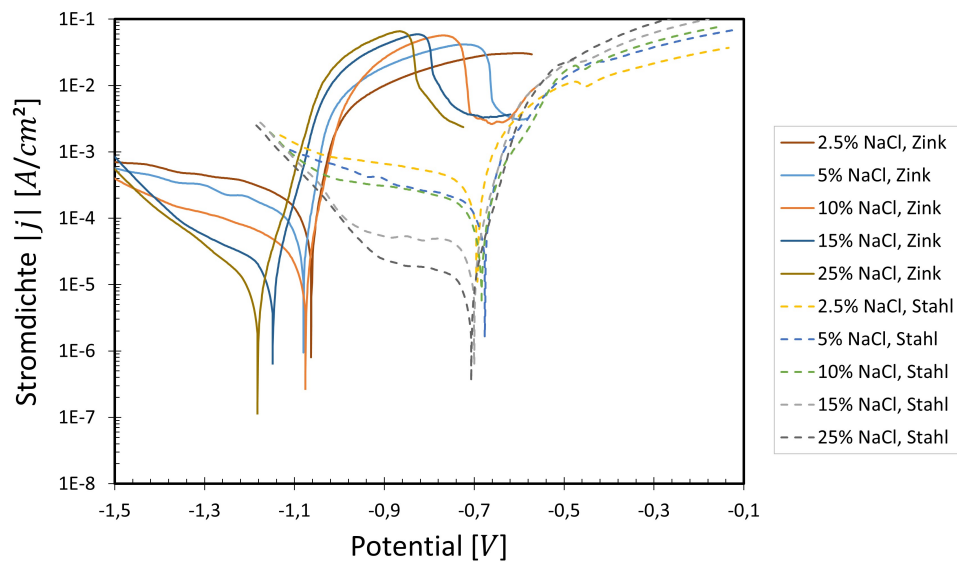


Abbildung 7.9: Einfluss der NaCl-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei pH=3, Stickstoffbegasung und 40 °C.

7.2 Polarisationskurven bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen

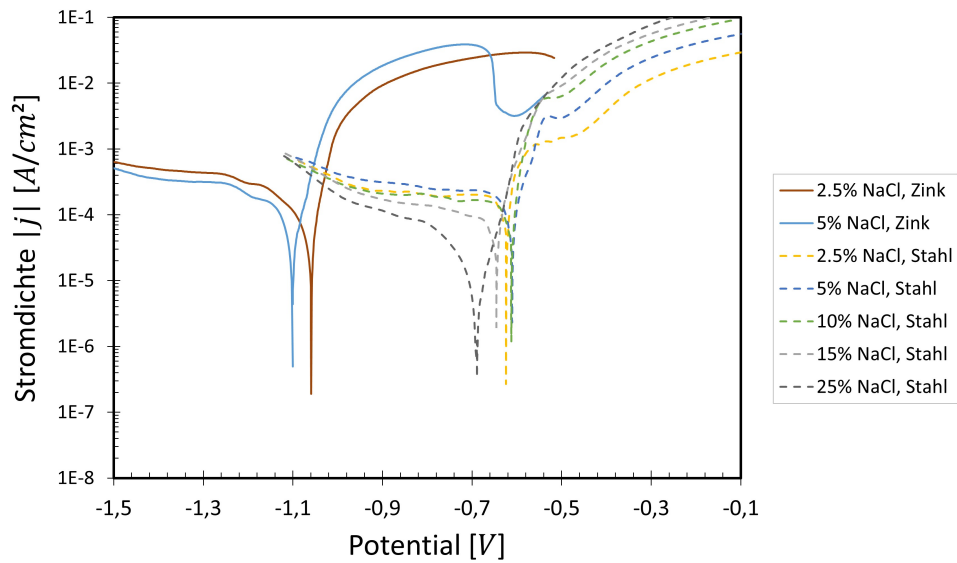


Abbildung 7.10: Einfluss der NaCl-Konzentration (*Gew.*-%) auf die Polarisationskurven bei pH=7, Luftbegasung und 40 °C.

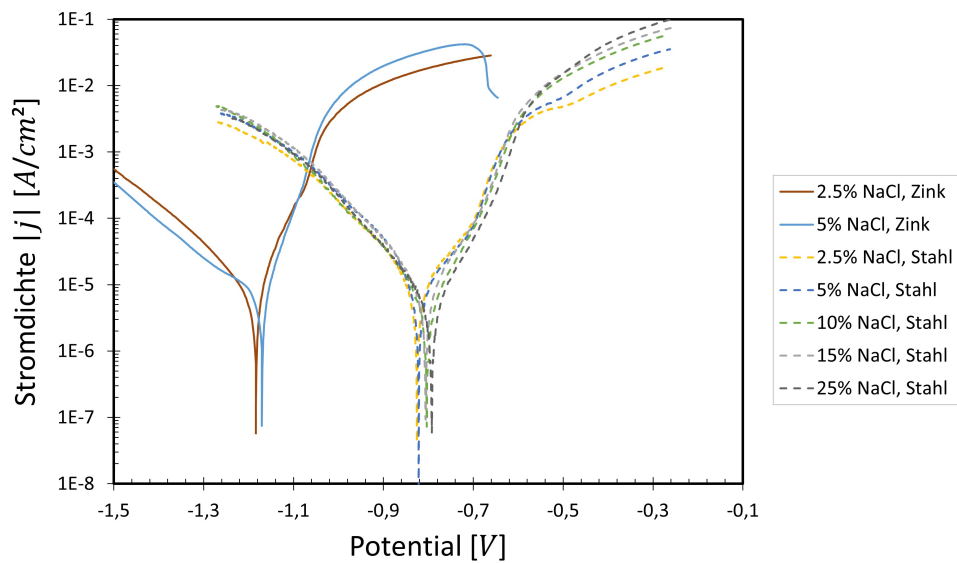


Abbildung 7.11: Einfluss der NaCl-Konzentration (*Gew.*-%) auf die Polarisationskurven bei pH=7, Stickstoffbegasung und 40 °C.

7.3 Polarisationskurven bei unterschiedlichen Mischsalz-Konzentrationen

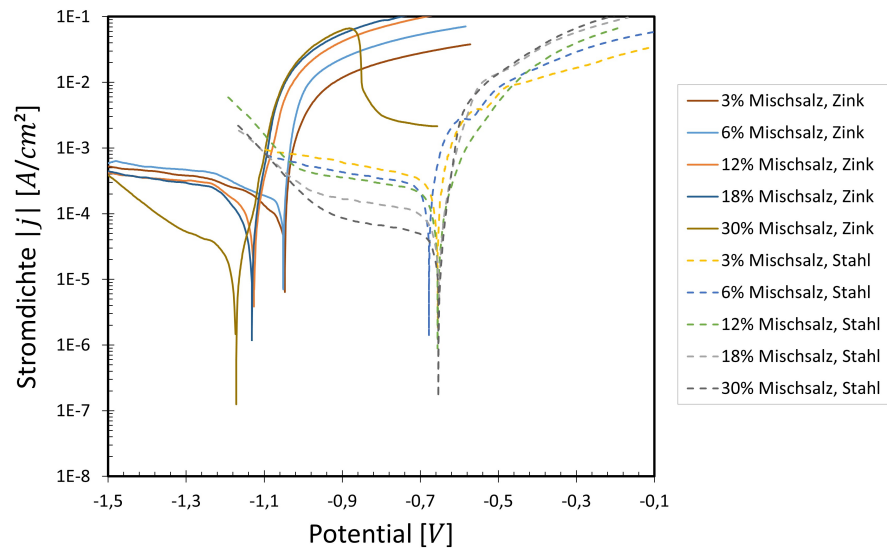


Abbildung 7.12: Einfluss der Mischsalz-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei $pH=3$, Luftbegasung und $40\text{ }^\circ C$.

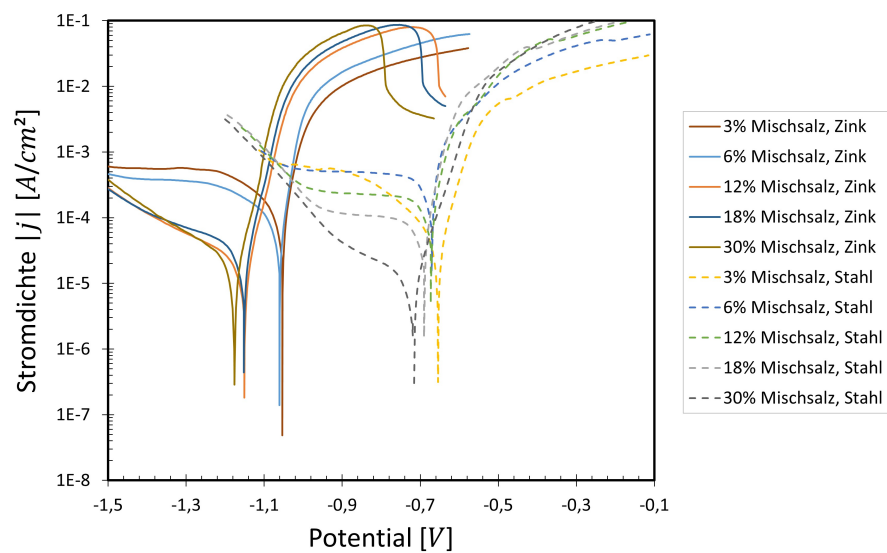


Abbildung 7.13: Einfluss der Mischsalz-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei $pH=3$, Stickstoffbegasung und $40\text{ }^\circ C$.

7.3 Polarisationskurven bei unterschiedlichen Mischsalz-Konzentrationen

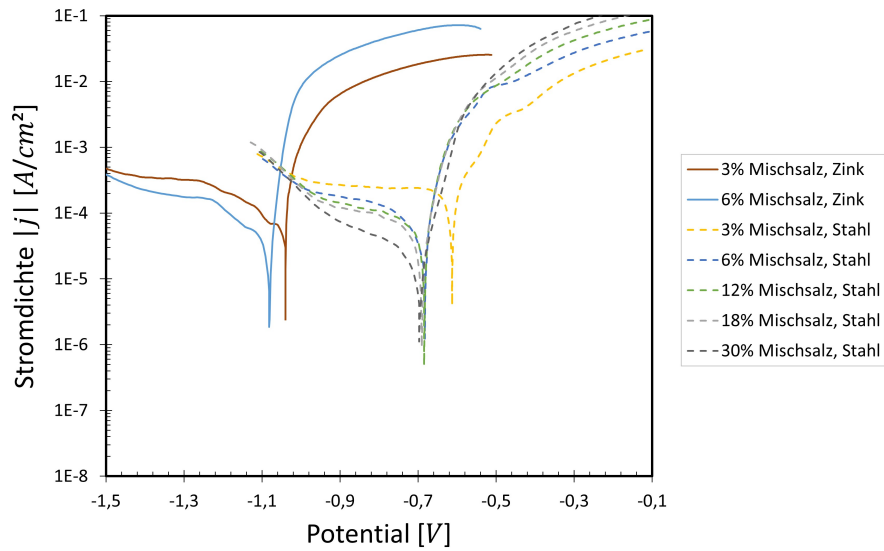


Abbildung 7.14: Einfluss der Mischsalz-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei pH=7, Luftbegasung und 40 °C.

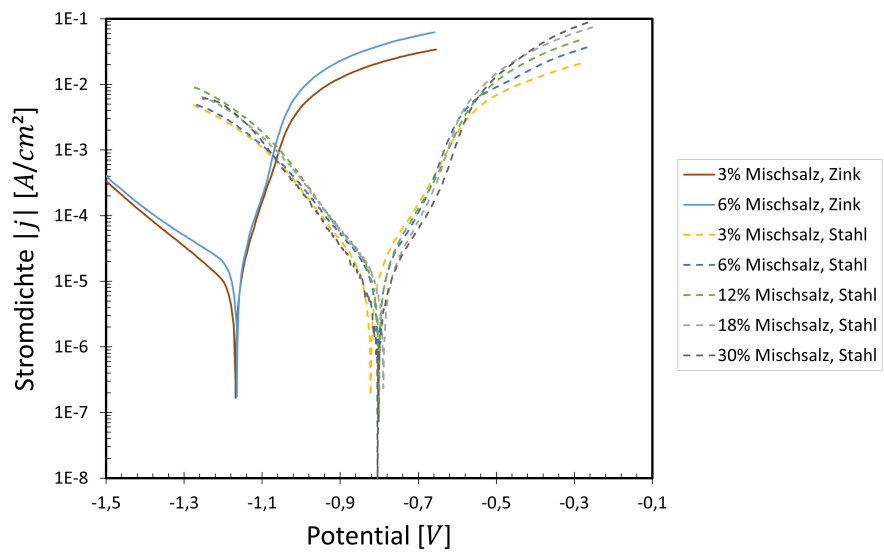


Abbildung 7.15: Einfluss der Mischsalz-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei pH=7, Stickstoffbegasung und 40 °C.

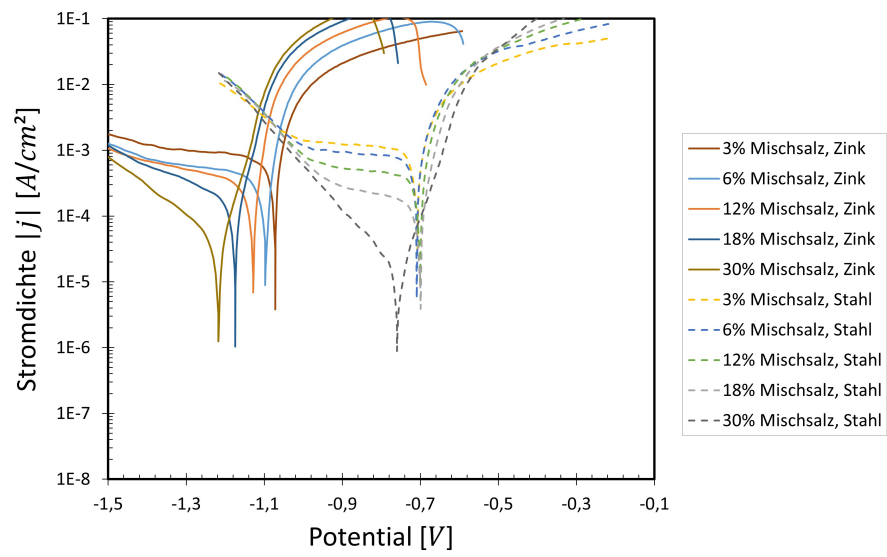


Abbildung 7.16: Einfluss der Mischsalz-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei pH=3, Luftbegasung und 70 °C.

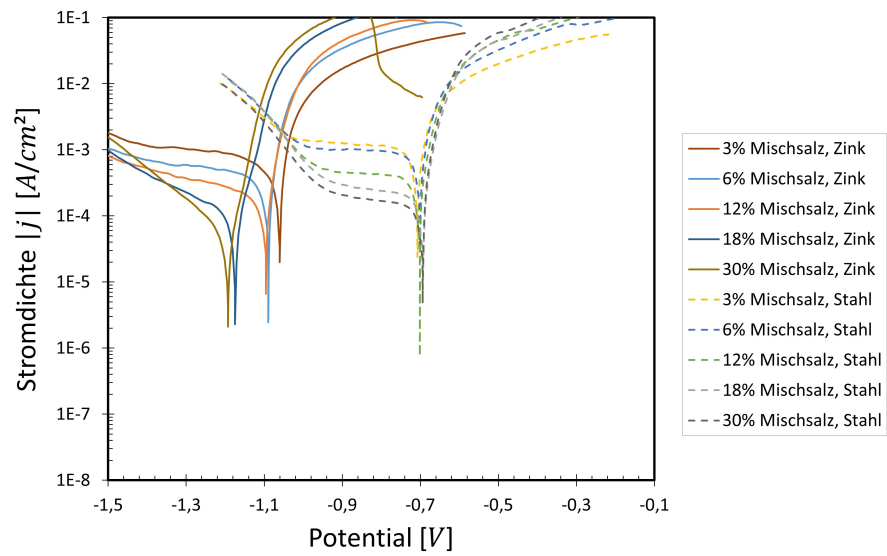


Abbildung 7.17: Einfluss der Mischsalz-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei pH=3, Stickstoffbegasung und 70 °C.

7.3 Polarisationskurven bei unterschiedlichen Mischsalz-Konzentrationen

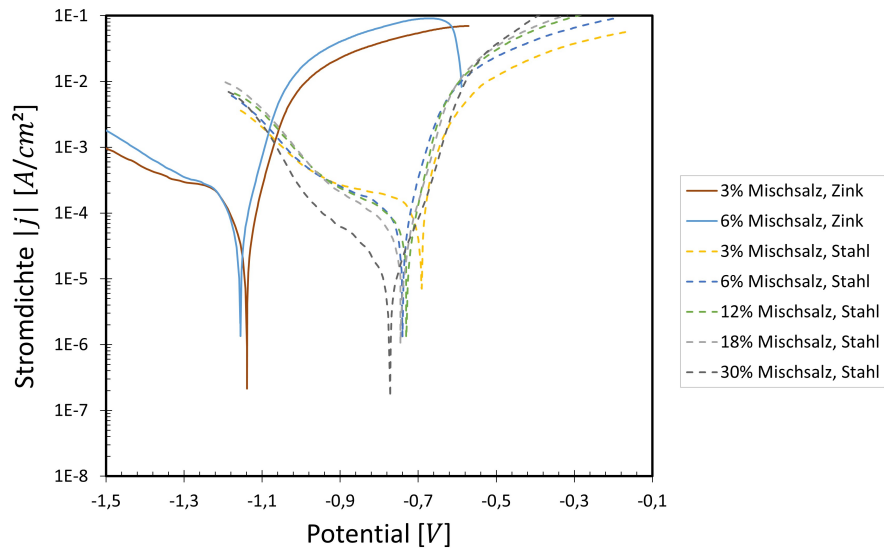


Abbildung 7.18: Einfluss der Mischsalz-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei $pH=7$, Luftbegasung und $70\text{ }^\circ C$.

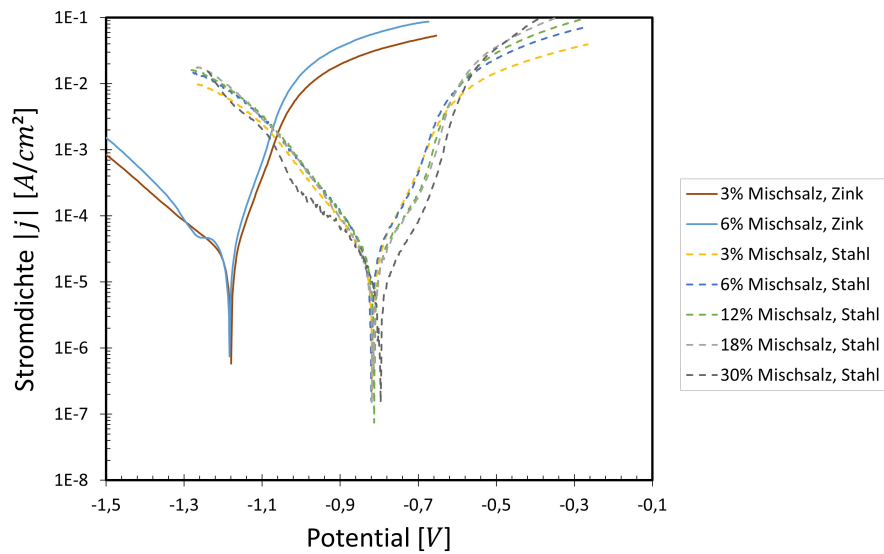


Abbildung 7.19: Einfluss der Mischsalz-Konzentration (*Gew.-%*) auf die Polarisationskurven bei $pH=7$, Stickstoffbegasung und $70\text{ }^\circ C$.

7.4 Polarisationskurven bei unterschiedlichen Temperaturen

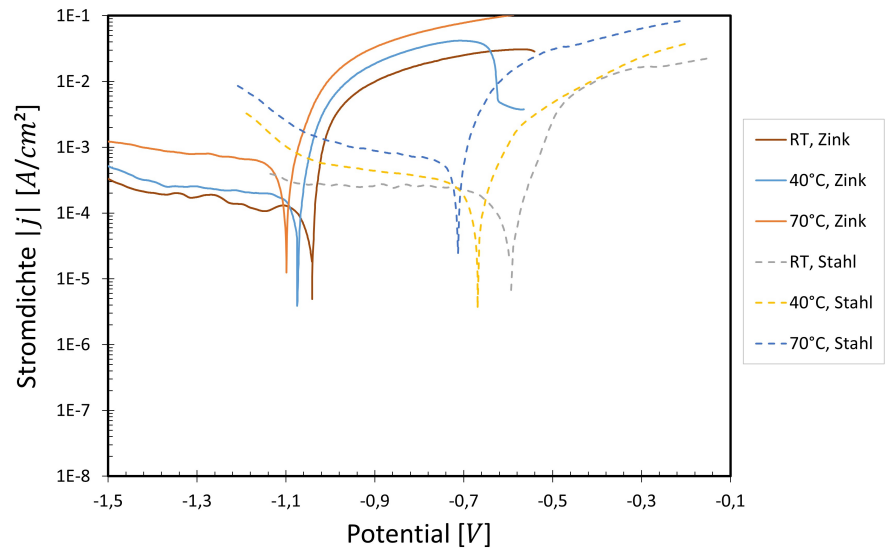


Abbildung 7.20: Einfluss der Temperatur auf die Polarisationskurven bei 5 Gew.-% NaCl, pH=3 und Luftbegasung.

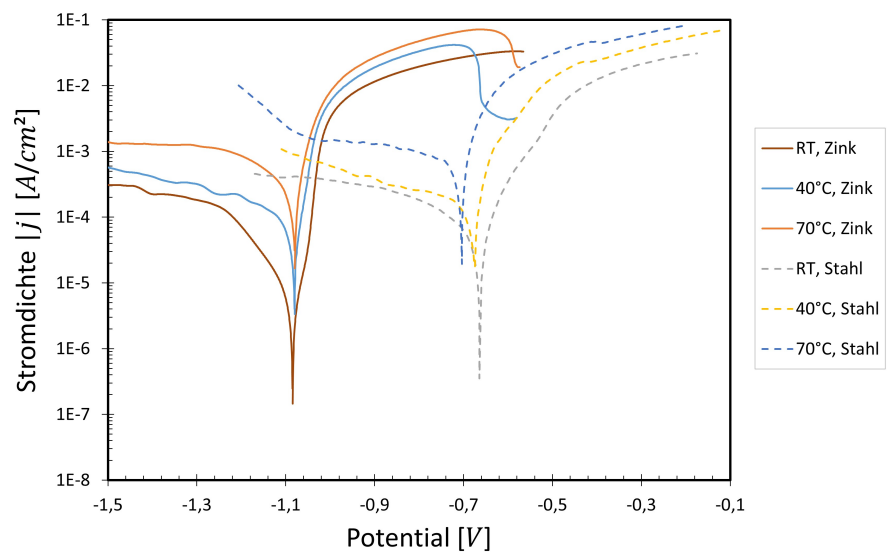


Abbildung 7.21: Einfluss der Temperatur auf die Polarisationskurven bei 5 Gew.-% NaCl, pH=3 und Stickstoffbegasung.

Abkürzungsverzeichnis

1D/2D/3D	Ein-/Zwei-/Dreidimensional
ALE	Arbitrary Lagrangian-Eularian
BDF	Backward Differentiation Formula
CCD	Charge-Coupled Device
CPU	Prozessor
DGL	Differentialgleichung
DIN	Deutsches Institut für Normung
DPA	Dipicolinsäure
DRH	Deliquescent Relative Humidity
EG	Elektrolytisch verzinkter Stahl
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EN	Europäische Norm
Exp	Experiment
FEM	Finite-Elemente-Methode
GI	Feuerverzinkter Stahl
KKR	Konstanter Kontaktradius
KKW	Konstanter Kontaktwinkel
KTL	Kathodische Tauchlackierung
LOWESS	Locally Weighted Scatterplot Smoothing
MeKo	Mercedes-Benz-Korrosionstest
MPT	Mischpotential-Theorie
MUMPS	Multifrontal Massively Parallel Sparse Direct Solver

OCP	Open Circuit Potential
PDGL	Partielle Differentialgleichung
RAM	Random Access Memory
RGB	Farbcode Rot-Grün-Blau
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SHE	Standard Hydrogen Electrode
Sim	Simulation
SPN	Salzsprühnebel
Tb-DPA	Terbium-Dipicolinsäure-Komplex
TOW	Time-of-Wetness

Literaturverzeichnis

- [1] McCafferty E. Introduction to corrosion science. Springer; 2010.
- [2] Dinar AM, Zain AM, Salehuddin F, Abdulhameed M, Mohsen MK, Attiah ML. Impact of Gouy-Chapman-Stern model on conventional ISFET sensitivity and stability. TELKOMNIKA (Telecommunication Computing Electronics and Control). 2019;17(6):2842-50.
- [3] Moore WJ. Grundlagen der physikalischen Chemie. Walter de Gruyter; 2011.
- [4] Atkins PW. Physikalische Chemie. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH; 1990.
- [5] Kaesche H. Die Korrosion der Metalle. Springer; 1990.
- [6] Bösch NC. Numerische Simulation von Korrosionsprozessen für die industrielle Anwendung [Dissertation]. Technische Universität Hamburg-Harburg; 2017.
- [7] Xiao J, Chaudhuri S. Predictive modeling of localized corrosion: an application to aluminum alloys. Electrochimica Acta. 2011;56(16):5630-41.
- [8] Mai W, Soghrati S, Buchheit RG. A phase field model for simulating the pitting corrosion. Corrosion Science. 2016;110:157-66.
- [9] Deshpande KB. Validated numerical modelling of galvanic corrosion for couples: Magnesium alloy (AE44)-mild steel and AE44-aluminium alloy (AA6063) in brine solution. Corrosion Science. 2010;52(10):3514-22.
- [10] Nishimoto M, Ogawa J, Muto I, Sugawara Y, Hara N. Simultaneous visualization of pH and Cl(-) distributions inside the crevice of stainless steel. Corrosion Science. 2016;106:298-302.
- [11] Wagner B, Mittelbach A, Geiß PL. Simultaneous measurement of time-of-wetness and electrolyte concentrations with IDE sensors by evaluation of impedance spectra using an artificial neural network. Materials and Corrosion. 2022;73(2):189-95.
- [12] Still M. Temperaturmessungen und Analyse von Wärme- und Stofftransportvorgängen bei verdunstenden Tropfen [Dissertation]. Technische Universität Darmstadt; 2017.

- [13] Wagner B, Mittelbach A, Geiß PL. Enhanced predictive corrosion modeling of crevice evolution at e-coat defects under cyclic climate conditions. *Materials and Corrosion*. 2022;73(5):703-9.
- [14] Vanysek P. Electrochemical series. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2000;8.
- [15] VDA 239-100: Sheet steel for cold forming. Verband der Automobilindustrie e.V. (VDA); 2016.
- [16] Bösch NC, Hoeche D, Mittelbach A, Kainer K. Predictive modeling of long-time crevice evolution at e-coat defects under climate chamber test conditions. *Materials and Corrosion*. 2017;68(7):699-710.
- [17] Gießgen T. Korrosionssimulation von pressgehärteten Stählen und Füllformfäden auf Aluminium [Dissertation]. Technische Universität Hamburg-Harburg; 2021.
- [18] Gießgen T, Mittelbach A, Höche D, Zheludkevich M, Kainer KU. Enhanced predictive corrosion modeling via randomly distributed boundary conditions. *Materials and Corrosion*. 2018;69(12):1720-8.
- [19] Gießgen T, Mittelbach A, Höche D, Zheludkevich M, Kainer KU. Enhanced predictive corrosion modeling with implicit corrosion products. *Materials and Corrosion*. 2019;70(12):2247-55.
- [20] Evans U. Introduction to metallic corrosion. 3rd ed. Edward Arnold; 1981.
- [21] Hamann C, Vielstich W. Elektrochemie. 4th ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2005.
- [22] Gouy M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*. 1910;9(1):457-68.
- [23] Chapman DL. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine*. 1913;25(148):475-81.
- [24] Smith AM, Lee AA, Perkin S. The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2016;7(12):2157-63.
- [25] Stern O. Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie*. 1924;30(21-22):508-16.
- [26] Helmholtz Hv. Über einige Gesetze der Verteilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die tierisch-elektrischen Versuche. *Annalen der Physik*. 1853;165(7):353-77.

- [27] Helmholtz Hv. Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*. 1879;243(7):337-82.
- [28] Schreiter W. *Chemische Thermodynamik*. Walter de Gruyter; 2018.
- [29] Nernst W. Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 1904;47(1):52-5.
- [30] Czeslik C, Seemann H, Winter R. *Basiswissen Physikalische Chemie*. Springer; 2007.
- [31] Eyring H. The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*. 1935;3(2):107-15.
- [32] Erdey-Grúz T, Volmer M. Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 1930;150(1):203-13.
- [33] Tafel J. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 1905;50(1):641-712.
- [34] Faulkner LR, Bard AJ. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons; 2002.
- [35] Newman J, Thomas-Alyea KE. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons; 2012.
- [36] Milazzo G. *Elektrochemie: Grundlagen und Anwendungen*. vol. 26. Springer; 2013.
- [37] Tostmann KH. *Korrosion*. John Wiley & Sons; 2001.
- [38] Pourbaix M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Oxford: Pergamon Press; 1966.
- [39] Wendler-Kalsch E, Gräfen H. *Grundlagen der Korrosion*. Springer; 1998.
- [40] Tan YM, Revie RW. *Heterogeneous electrode processes and localized corrosion*. vol. 13. John Wiley & Sons; 2012.
- [41] Roos E, Maile K. *Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. Berlin, Heidelberg: Springer; 2017.
- [42] Stern M. The electrochemical behavior, including hydrogen overvoltage, of iron in acid environments. *Journal of The Electrochemical Society*. 1955;102(11):609.
- [43] Okafor PC, Zheng Y. Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*. 2009;51(4):850-9.

- [44] Ambat R, Dwarakadasa E. Studies on the influence of chloride ion and pH on the electrochemical behaviour of aluminium alloys 8090 and 2014. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1994;24(9):911-6.
- [45] Jeyaprabha C, Sathiyarayanan S, Muralidharan S, Venkatachari G. Corrosion inhibition of iron in 0.5 mol/L H₂SO₄ by halide ions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2006;17:61-7.
- [46] Abd Elhamid M, Ateya B, Pickering H. The effect of iodide ions on the kinetics of hydrogen absorption by iron. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000;147(6):2258.
- [47] Vračar L, Dražić DM. Influence of chloride ion adsorption on hydrogen evolution reaction on iron. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;339(1-2):269-79.
- [48] Faraday M. VI. Experimental researches in electricity.-Seventh series. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1834;(124):77-122.
- [49] Feßmann J, Orth H. *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure*. Landsberg/Lech: Ecomed; 1999.
- [50] Wagner C, Traud W. Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. 1938;44(7):391-402.
- [51] Schindelholz E, Kelly RG. Wetting phenomena and time of wetness in atmospheric corrosion: A review. *Corrosion Reviews*. 2012;30(5-6):135-70.
- [52] Hu H, Larson RG. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(6):1334-44.
- [53] Semenov S, Starov V, Rubio R, Agogo H, Velarde M. Evaporation of sessile water droplets: Universal behaviour in presence of contact angle hysteresis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;391(1-3):135-44.
- [54] Schönfeld F, Graf KH, Hardt S, Butt HJ. Evaporation dynamics of sessile liquid drops in still air with constant contact radius. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2008;51(13-14):3696-9.
- [55] Wünsche M. Numerische Korrosionssimulation von konstruktiven Schwachstellen für die industrielle Anwendung [Dissertation]. Technische Universität Dresden; 2021.

- [56] Betts A, Boulton L. Crevice corrosion: review of mechanisms, modelling, and mitigation. *British Corrosion Journal*. 1993;28(4):279-96.
- [57] Strehblow HH. Nucleation and repassivation of corrosion pits for pitting on iron and nickel. *Materials and Corrosion*. 1976;27(11):792-9.
- [58] Frankel G. Pitting corrosion of metals: a review of the critical factors. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998;145(6):2186.
- [59] Bathe KJ. *Finite-Elemente-Methoden*. Springer; 1986.
- [60] Whiteman J. *The mathematics of finite elements and applications V*. vol. 5. Elsevier; 1985.
- [61] Roos HG, Goering H, Tobiska L. *Die Finite-Elemente-Methode für Anfänger*. John Wiley & Sons; 2012.
- [62] Ritz W. Über eine neue Methode zur Lösung gewisser Variationsprobleme der mathematischen Physik. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*. 1909;(135):1-61.
- [63] Walz G. *Lexikon der Mathematik: Band 2*. Springer; 2017.
- [64] Norrie DH, De Vries G. *The finite element method: fundamentals and applications*. Academic Press; 2014.
- [65] Desai YM. *Finite element method with applications in engineering*. Pearson Education India; 2011.
- [66] Kythe PK, Wei D, Okrouhlik M. An introduction to linear and nonlinear finite element analysis: a computational approach. *Applied Mechanics Reviews*. 2004;57(5):B25-5.
- [67] Wriggers P. *Nichtlineare Finite-Elemente-Methoden*. Springer; 2013.
- [68] Altenbach H. *Kontinuumsmechanik*. Springer; 2012.
- [69] Donea J, Huerta A, Ponthot JP, Rodríguez-Ferran A. Arbitrary Lagrangian-Eulerian methods. *Encyclopedia of Computational Mechanics*. 2004.
- [70] Amestoy PR, Duff IS, L'Excellent JY. Multifrontal parallel distributed symmetric and unsymmetric solvers. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2000;184(2-4):501-20.
- [71] Hairer E, Lubich C. Numerical solution of ordinary differential equations. *The Princeton Companion to Applied Mathematics*. 2014:293-305.

- [72] Sun W, Wang L, Wu T, Liu G. An arbitrary Lagrangian-Eulerian model for modelling the time-dependent evolution of crevice corrosion. *Corrosion Science*. 2014;78:233-43.
- [73] Abodi LC, DeRose J, Van Damme S, Demeter A, Suter T, Deconinck J. Modeling localized aluminum alloy corrosion in chloride solutions under non-equilibrium conditions: steps toward understanding pitting initiation. *Electrochimica Acta*. 2012;63:169-78.
- [74] Thébault F, Vuillemin B, Oltra R, Allely C, Ogle K. Reliability of numerical models for simulating galvanic corrosion processes. *Electrochimica Acta*. 2012;82:349-55.
- [75] Höche D. Simulation of corrosion product deposit layer growth on bare magnesium galvanically coupled to aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*. 2014;162(1):C1.
- [76] Mai W, Soghrati S. A phase field model for simulating the stress corrosion cracking initiated from pits. *Corrosion Science*. 2017;125:87-98.
- [77] Chen Z, Bobaru F. Peridynamic modeling of pitting corrosion damage. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2015;78:352-81.
- [78] De Meo D, Oterkus E. Finite element implementation of a peridynamic pitting corrosion damage model. *Ocean Engineering*. 2017;135:76-83.
- [79] Mai W, Soghrati S. New phase field model for simulating galvanic and pitting corrosion processes. *Electrochimica Acta*. 2018;260:290-304.
- [80] Deshpande KB. Numerical modeling of micro-galvanic corrosion. *Electrochimica Acta*. 2011;56(4):1737-45.
- [81] Bösch NC, Mittelbach A. „Verfahren zur simulierten Ermittlung eines Korrosionsverlaufs eines Bauteils“. Patent DE 102015010753 A1; 2016.
- [82] Thamida SK. Modeling and simulation of galvanic corrosion pit as a moving boundary problem. *Computational Materials Science*. 2012;65:269-75.
- [83] Shaik LA, Thamida SK. Surface evolution of a corroding metal as a moving boundary problem by random assignment of anodic and cathodic sites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016;780:264-70.
- [84] Jurgk M. Numerische Simulation von Erstarrungsprozessen: Wege zur mehrskaligen Modellierung ausgehend von Mikrostrukturmodellen [Dissertation]. Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen; 2006.

- [85] Trout T, Bellama J, Faltynek R, Parks E, Brinckman F. Effect of pH on the emission properties of aqueous tris (2, 6-dipicolinato) terbium (III) complexes. *Inorganica Chimica Acta*. 1989;155(1):13-5.
- [86] Rausch W, Blum H. Die Phosphatierung von Metallen. Saulgau, Germany: Leuze Verlag; 1988.
- [87] Goldschmidt A, Streitberger HJ. BASF Handbuch Lackiertechnik. Vincentz Network; 2014.
- [88] DIN EN ISO 2178: Nichtmagnetische Überzüge auf magnetischen Grundmetallen - Messen der Schichtdicke - Magnetverfahren. Beuth Verlag; 2016.
- [89] Bleck W, Beste D. Schmelztauchüberzüge. Moderne Beschichtungsverfahren. 2004:243-60.
- [90] Nishimura K, Kato K, Shindo H. Highly corrosion-resistant Zn-Mg alloy galvanized steel sheet for building construction materials. Nippon Steel Technical Report. 1998.
- [91] Schuerz S, Fleischanderl M, Luckeneder G, Preis K, Haunschmied T, Mori G, et al. Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment. *Corrosion Science*. 2009;51(10):2355-63.
- [92] Pletnev M. Effect of inhibitors on the desorption potentials in the anodic dissolution of iron in acid solutions - A review. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2020;9(3):842-66.
- [93] Heusler K, Cartledge G. The influence of iodide ions and carbon monoxide on the anodic dissolution of active iron. *Journal of the Electrochemical Society*. 1961;108(8):732.
- [94] Schwabe K, Voigt C. Über den Einfluss von Cl(-)- und Br(-)-Ionen auf die Kinetik der Korrosion von Fe in sauren Lösungen. *Electrochimica Acta*. 1969;14(9):853-69.
- [95] Berthier J. Micro-drops and digital microfluidics. William Andrew Publishing; 2012.
- [96] Extrand C, Moon SI. When sessile drops are no longer small: transitions from spherical to fully flattened. *Langmuir*. 2010;26(14):11815-22.
- [97] Peng C, Chen L, Tang M. A database for deliquescence and efflorescence relative humidities of compounds with atmospheric relevance. *Fundamental Research*. 2021.

- [98] Yang L, Pabalan RT, Juckett MR. Deliquescence relative humidity measurements using an electrical conductivity method. *Journal of Solution Chemistry*. 2006;35(4):583-604.
- [99] Carroll S, Craig L, Wolery TJ. Deliquescence of NaCl–NaNO₃, KNO₃–NaNO₃, and NaCl–KNO₃ salt mixtures from 90 to 120 °C. *Geochemical Transactions*. 2005;6(2):1-12.
- [100] Posern K. Untersuchungen von Magnesiumsulfat-Hydraten und Sulfat/Chlorid-Mischungen für die Eignung als Aktivstoff in Kompositmaterialien für die thermochemische Wärmespeicherung [Dissertation]. Bauhaus-Universität Weimar; 2012.
- [101] Tang IN, Munkelwitz HR. Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmospheric Environment Part A General Topics*. 1993;27(4):467-73.
- [102] Yoo J, Ogle K, Volovitch P. The effect of synthetic zinc corrosion products on corrosion of electrogalvanized steel: I. Cathodic reactivity under zinc corrosion products. *Corrosion science*. 2014;81:11-20.
- [103] Yoo J, Ogle K, Volovitch P. The effect of synthetic zinc corrosion products on corrosion of electrogalvanized steel: II. Zinc reactivity and galvanic coupling zinc/steel in presence of zinc corrosion products. *Corrosion Science*. 2014;83:32-7.

Liste der Veröffentlichungen

Originalarbeiten (Papers)

- Wagner B, Mittelbach A, Geiß PL. Simultaneous measurement of time-of-wetness and electrolyte concentrations with IDE sensors by evaluation of impedance spectra using an artificial neural network. *Materials and Corrosion*. 2022;73(2):1895.
- Wagner B, Mittelbach A, Geiß PL. Enhanced predictive corrosion modeling of crevice evolution at e-coat defects under cyclic climate conditions. *Materials and Corrosion*. 2022;73(5):703-9.

Liste der betreuten studentischen Arbeiten

Projektarbeiten

- Topuz K. Konstruktion eines Messaufbaus zur Bestimmung von pH-Werten in Spalten von Stahl und Zink. Hochschule Reutlingen; 2019.
- Naseri L. pH-Wertmessungen in Spalten von Stahl und Zink. Hochschule Reutlingen; 2020.
- Avdic I. Korrosionsuntersuchungen und Polarisationsmessungen an blanken und verzinkten Stahl. Universität Stuttgart; 2020.

Bachelorarbeiten

- Topuz K. Charakterisierung von verzinkten Stählen in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Chloridkonzentration in Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit. Hochschule Reutlingen; 2020.
- Nguyen A. Phasengenaue Impedanzanalyse mit Hilfe eines neuronalen Netzes. Hochschule Reutlingen; 2020.
- Karagkizoudis G. Untersuchung des Temperatur- und Salzeinflusses auf den Korrosionsfortschritt an verzinkten Stählen. Hochschule Esslingen; 2021.

Masterarbeiten

- Naseri L. Untersuchung des pH- und Salzeinflusses auf den Korrosionsfortschritt an verzinkten Stählen. Hochschule Reutlingen; 2020.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Benjamin Wagner

Beruflicher Werdegang

2023 - heute Entwicklungsingenieur bei der
Robert Bosch GmbH in Reutlingen

2018 - 2022 Doktorand bei der Mercedes-Benz AG
in Sindelfingen

Ausbildung

2017 - 2018 Masterstudium Physik (M.Sc.) an der
Universität Tübingen

2012 - 2017 Bachelorstudium Physik (B.Sc.) an der
Universität Tübingen

2012 Abitur am Albert-Einstein-Gymnasium
in Reutlingen