

Numerische Simulation von Korrosionsprozessen für die industrielle Anwendung

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Nils-Christian Bösch

aus

Eckernförde

2017

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Karl Ulrich Kainer
2. Gutachterin: Prof. Dr.-Ing. Daniela Zander

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr.-Ing. Otto von Estorff

Tag der mündlichen Prüfung:

28. April 2017

Danksagung

Mein herzlichster Dank gebührt all denen, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Dafür möchte ich als erstes meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Kainer für die optimale Betreuung mit der notwendigen Geduld und Freiheit für eine Industriepromotion danken. Außerdem gilt mein Dank Prof. Dr.-Ing. Daniela Zander für die Übernahme des Zweitgutachtens und einen sehr angenehmen Umgang während der Endphase des Promotionsverfahrens. Genauso dankbar bin ich Prof. Dr.-Ing. Otto von Estorff für die Übernahme des Vorsitzes des Prüfungsausschusses. Herrn Dr. Andreas Mittelbach danke ich ganz besonders für eine sehr intensive, lehrreiche und vor allem spannende Zeit während meiner Promotion in seinem Team im Korrosionsschutz der Daimler AG. Ohne seinen kontinuierlichen Input und die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft wäre es kaum möglich gewesen den Spagat zwischen Automobilindustrie und Wissenschaft zu meistern. In diesem Kontext gilt mein großer Dank auch Herrn Dr. Daniel Höche, der immer ein offenes Ohr für mich und beide Augen auf dem Forschungscharakter der Arbeit hatte.

Außerdem danke ich den Kolleginnen und Kollegen der Abteilung RD/KSO und des Korrosionsprüfzentrums sowie allen weiteren Beteiligten für ihren Einsatz und ihre Zusammenarbeit, wodurch die praktische Validierung der Simulationsergebnisse erst möglich wurde. Darüber hinaus sorgten sie immer für eine Arbeitsatmosphäre, in der ich mich sehr wohl gefühlt habe. Ein ganz besonderer Dank geht dabei an Matthias Wünsche, der als „Leidensgenosse“ sowohl sachlich als auch unsachlich eine riesige Unterstützung für mich darstellte.

All meinen langjährigen Freunden und Geschwistern danke ich, dass sie trotz großer räumlicher Entfernungen immer nahe bei mir waren.

Unendlicher Dank gebührt meinen Eltern, für den unerschütterlichen Glauben, dass ich meinen Weg gehen werde und den bedingungslosen Rückhalt über all die Jahre. Auch meinen Schwiegereltern danke ich für viel Verständnis und Herzlichkeit.

Abschließend gilt mein allergrößter Dank meiner Verlobten Linda, deren Beitrag zur sprachlichen Qualität der Arbeit und zur emotionalen Stabilität des Autors nicht hoch genug eingeschätzt werden kann. Du warst für diese Arbeit unverzichtbar und bist es immer für mich!

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	I
Inhaltsverzeichnis.....	III
Abkürzungsverzeichnis / Nomenklatur	VII
1 Einleitung und Ziel der Arbeit	1
2 Korrosion von verzinktem Stahl	4
2.1 Thermodynamische Grundlagen.....	4
2.1.1 Thermodynamik der Korrosion	4
2.1.2 Elektrochemische Spannungsreihe	6
2.1.3 Pourbaix-Diagramme	8
2.2 Elektrochemische Grundlagen.....	10
2.2.1 Allgemeines.....	10
2.2.2 Elektrolytische Doppelschichten.....	11
2.2.3 Elektrodenreaktionen, Ströme und Spannungen.....	12
2.2.4 Kinetik der Elektrodenreaktionen	15
2.2.4.1 Polarisierung einer korrodierenden Elektrode	15
2.2.4.2 Mixed-Potential-Theory	18
2.2.4.3 Polarisationskurven.....	20
2.3 Aktueller Kenntnissstand.....	21
2.3.1 Allgemeines.....	21
2.3.2 Verzinkter Stahl.....	23
2.3.3 Galvanische Korrosion	23
2.3.4 Spaltkorrosion	24
2.3.5 Einfluss der Elektrolytzusammensetzung.....	25
2.3.6 Einfluss der Sauerstoffkonzentration.....	27
2.3.7 Einfluss der Korrosionsprodukte.....	28

Inhaltsverzeichnis

2.3.8	Kathodische Delamination	30
3	Korrosionssimulation.....	33
3.1	Mathematische Grundlagen.....	33
3.1.1	Methode der Finiten Elemente	33
3.1.2	Vernetzung.....	34
3.1.2.1	Adaptive Vernetzung.....	35
3.1.2.2	Arbitrary Lagrangian Eulerian Methode	36
3.1.3	Gleichungslöser	38
3.1.3.1	Direkte Solver	38
3.1.3.2	Nicht-Linearität.....	38
3.1.3.3	Zeitabhängigkeit.....	39
3.2	Aktueller Kenntnisstand	40
3.2.1	Einsatz der Finite Elemente Methode	40
3.2.2	Lokale Korrosionsphänomene (Spalt- und Lochfraßkorrosion)	43
3.2.3	Galvanische Korrosion	50
4	Material und Methoden	53
4.1	Comsol Multiphysics	53
4.1.1	Benutzeroberfläche	53
4.1.2	Modellaufbau.....	54
4.1.3	Vernetzung und Lösung	55
4.1.4	Postprocessing.....	55
4.2	Experimentelle Korrosionsuntersuchungen	56
4.2.1	Prüfbleche und Umgebungsbedingungen	56
4.2.2	Klimakammern	59
4.2.3	VIEEW-Gerät	60
4.2.4	Schliffbilder.....	61
4.2.5	Optische Mikroskopie	61
4.3	Bestimmung der elektrochemischen Eingangsparameter.....	62

4.3.1	Messung.....	62
4.3.2	Mittelung.....	64
5	Experimentelle Korrosionsuntersuchungen.....	66
5.1	Elektrochemische Eingangsparameter	66
5.1.1	Anodisches Verhalten	66
5.1.1.1	Elektrolytzusammensetzung	66
5.1.1.2	Temperatureinfluss	71
5.1.1.3	Sauerstoffsättigung	73
5.1.1.4	Entwicklung im Korrosionsverlauf	75
5.1.2	Kathodisches Verhalten	78
5.1.2.1	Elektrolytzusammensetzung und Sauerstoffsättigung.....	79
5.1.2.2	Temperatureinfluss	82
5.1.2.3	Entwicklung im Korrosionsverlauf	84
5.2	Korrosive Ritzunterwanderung im Salzsprühnebeltest.....	86
5.2.1	Delaminationsweite	87
5.2.2	Angriffstiefe	90
6	Numerische Korrosionssimulation.....	92
6.1	Modellbeschreibung.....	92
6.1.1	Entwicklung des neuen Simulationsansatzes.....	92
6.1.1.1	Berechnung der benötigten Austauschstromdichte aus der Zielunterwanderung.....	96
6.1.1.2	Verhältnis von Kathoden- zu Anodenfläche	97
6.1.2	Elektrochemische Reaktionen.....	99
6.1.2.1	Berücksichtigung der Phosphatierung.....	101
6.1.3	Modellgeometrie.....	103
6.1.4	Wahl der Randbedingungen an nicht korrodierenden Grenzflächen	105
6.1.5	Rechenstabilität.....	108
6.1.5.1	Geometrie	109

Inhaltsverzeichnis

6.1.5.2	Variablen- und Parameterentwicklung	110
6.1.5.3	Vernetzung.....	111
6.1.6	Variierende Klimabedingungen	113
6.2	Lackierte verzinkte Stahlbleche	115
6.2.1	Standardschaden	115
6.2.1.1	Elektrolytisch verzinkter Stahl	115
6.2.1.2	Feuerverzinkter Stahl.....	124
6.2.1.3	Vergleich der Verzinkungen	127
6.2.2	Mikroschaden.....	128
6.2.2.1	Elektrolytisch verzinkter Stahl	128
6.2.2.2	Feuerverzinkter Stahl.....	130
6.2.2.3	Vergleich der Verzinkungen	132
6.2.3	Beurteilung der Schadensausprägung	133
7	Zusammenfassung	137
8	Literaturverzeichnis.....	139

Abkürzungsverzeichnis / Nomenklatur

A, b	Tafelsteigung
a	chemische Aktivität
α	Ladungstransferkoeffizient
ALE	Arbitrary Lagrangian Eulerian Methode
BDF	Backward Differentiation Formula
c	Konzentration
CAD	Computer-aided Design
CAE	Computer-aided Engineering
CCD	charge-coupled device
D	Diffusionskonstante
E	innere Energie
\vec{E}	Elektrisches Feld
E^0	Standardpotential
E_A	Aktivierungsenergie
E_{corr}	Korrosionspotential
e_0	Elementarladung
ε	Permittivität
EG	elektrolytisch verzinkter Stahl
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
F	Faraday-Konstante
f	Frequenz
FEM	Finite Elemente Methode
Φ, U	Potential
Φ_L	Elektrolytpotential
Φ_S	Elektrodenpotential
G	freie Enthalpie
G^0	Standardenthalpie

Abkürzungsverzeichnis / Nomenklatur

Gew.-%	Gewichtsprozent
GI	feuerverzinkter Stahl
GUI	grafische Benutzeroberfläche (graphical user interface)
h	Planck-Konstante
η	Überspannung
I	elektrischer Strom
i_0	Austauschstromdichte
J	Massestrom
j	elektrische Stromdichte
j_{corr}	Korrosionsstromdichte
K	Gleichgewichtskonstante
k	Reaktionsrate
k_B	Boltzmannkonstante
KTL	kathodische Tauchlackierung
L	Länge
LAC	mikrolegierter Stahl
LED	Leuchtdiode (light-emitting diode)
M	molare Masse
μ	chemisches Potential
ME	Mischelektrolyt
MUMPS	Multifrontal Massively Parallel Sparse Direct Solver
N	Teilchenzahl
\vec{N}	Teilchenfluss
\vec{n}	normaler Einheitsvektor
v	Stöchiometrischer Koeffizient
NaCl	Natriumchloridelektrolyt
OCP	freies Korrosionspotential (open circuit potential)
P	Druck
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität
PMD	Prescribed Mesh Displacement

PMV	Prescribed Mesh Velocity
PNMD	Prescribed Normal Mesh Displacement
PNMV	Prescribed Normal Mesh Velocity
ppm.	Teile pro Million (parts per million)
PSU	Practical Salinity Unit
R	allgemeine Gaskonstante
R_w	elektrischer Widerstand
ρ	Ladungsdichte
r.F.	relative Feuchte
S	Entropie
s	korrosive Angriffstiefe
σ	elektrische Leitfähigkeit
SCE	Kalomelreferenzelektrode
SEM	Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope)
SHE	Standardwasserstoffelektrode
SVET	Scanning Vibrating Electrode Technique
T	Temperatur
t	Zeit
U	Unterwanderungsweite
U_0	Mobilität
V	Volumen
v	Konvektionsgeschwindigkeit
VIEEW	Video image enhanced evaluation of weathering
VDA	Verband der Automobilindustrie
z	Ladungszahl

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

Das Ziel, Korrosionsschäden effizient und langfristig zu verhindern, verfolgt aktuell eine Vielzahl von Ingenieuren und Wissenschaftlern in Unternehmen und Forschungsinstituten. Da die Korrosion an sich allerdings eine Folge des Strebens aller Metalle in den energieärmsten Zustand überzugehen und von daher unvermeidlich ist, kann sie nicht endgültig gestoppt werden. Es ist jedoch möglich, den Korrosionsprozess durch gezielte Maßnahmen zu verlangsamen und auf diese Weise die praktischen Auswirkungen zu minimieren. Dies führt zu der Notwendigkeit die Funktionsweise des Korrosionsschutzes laufend zu überprüfen und für zusätzliche Rahmenbedingungen, wie neue Materialzusammensetzungen und Belastungssituationen, weitere spezifische Maßnahmen zu entwickeln. Dementsprechend müssen kontinuierlich industrielle Prototypen experimentellen Korrosionstests unterzogen werden, wodurch diese Prototypen unweigerlich zerstört werden. Dieses Vorgehen ist folglich sowohl kosten- als auch zeitintensiv und steht Entwicklungsingenieuren nur sehr begrenzt zur Verfügung. Die auf mathematischer Modellierung basierende Korrosionssimulation verbreitet sich somit in wachsendem Ausmaß als das Mittel der Wahl um Korrosionsprozesse zu verstehen [1] [2].

Bisher gibt es jedoch noch kein Softwaretool mit dem der Korrosionsprozess für industrielle Anwendungen ausreichend simuliert werden kann, da die verschiedenen Modellierungsansätze den notwendigen Anforderungen derzeit nicht gerecht werden. Entweder wird nur eine statische Betrachtung des Korrosionsrisikos berechnet, bei dem der zeitliche Korrosionsverlauf vernachlässigt wird [3] [4] [5], oder es wird die zeitliche Entwicklung verschiedenster Parameter über eine kurze Dauer an kleinen Testgeometrien dargestellt [6] [7] [8] [9]. Vor allem die Verformung der Geometrie durch den Korrosionsfortschritt über lange Zeitskalen stellt eine große Herausforderung dar, die noch nicht zufriedenstellend gelöst ist. Es ist dafür notwendig, die Bewegung der korrosiv angegriffenen Oberflächen gemäß des Materialabtrags zu beschreiben. Den vielversprechendsten Ansatz stellt die Arbitrary-Lagrangian-Eulerian-Methode [10] [11] dar, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit sehr sensibel eingesetzt werden muss [12] [13].

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

In industriellen Anwendungen - insbesondere in der Automobilindustrie - ist verzinkter Stahl noch immer der am weitesten verbreitete Werkstoff, weswegen primär ein neuer Simulationsansatz für die Korrosionsprognose von lackierten verzinkten Stahlblechen benötigt wird. Die Korrosion, deren treibende Kraft die galvanische Kopplung zwischen dem Grundsubstrat (Stahl) und der Verzinkung ist, prägt sich hierbei als Lackunterwanderung ausgehend von Schäden in der Lackschicht aus. Im weiteren Korrosionsfortschritt, wenn sich die Zinkschicht zunehmend auflöst, dringt der Elektrolyt in den freiwerdenden Raum zwischen Lackschicht und Grundsubstrat ein, so dass Einflüsse der Spaltkorrosion an Bedeutung gewinnen. Der neuentwickelte Simulationsansatz soll außerdem auf zusätzliche Materialien erweiterbar sein.

Das Ziel dieser Arbeit ist es eine Methode zu entwickeln, die es dem Anwender erlaubt, den zeitlichen Korrosionsverlauf ausgehend von Schäden in lackierten verzinkten Stahlblechen zu simulieren. Um diese Aufgabenstellung zu erfüllen, muss der neue Simulationsansatz

- Geometrieverformungen ermöglichen,
- über lange Simulationszeiten gleichmäßig und stabil konvergieren,
- die Größenordnung der Korrosionsschäden korrekt ermitteln und
- den Zeitaufwand zur Bestimmung des Korrosionsausmaßes verringern.

Dabei ist es notwendig, dass der entwickelte Simulationsansatz für verschiedene Rahmenbedingungen gleichmäßige sowie skalierbare Ergebnisse liefert und nicht auf einzelne Anwendungsfälle beschränkt ist. Beispielsweise müssen die elektrochemischen Polarisationsdaten, die als Eingangsparameter verwendet werden, zunächst geometrieunabhängig nur von den vorliegenden Umgebungsfaktoren wie dem Materialaufbau, der Temperatur, der Elektrolytzusammensetzung sowie der Sauerstoffsättigung abhängen. Sie dürfen erst im Zusammenspiel mit der geometrischen Beschreibung der jeweils vorliegenden Schädigungen, die in ihrer Tiefe und Breite variieren, ihren Einfluss entfalten. Außerdem ist es erforderlich, dass wechselnde Einflussfaktoren die qualitativen Aussagen des Modells zur Weite der Lackunterwanderung und zur korrosiven Angriffstiefe nicht beeinflussen, sodass die entsprechenden Ergebnisse nicht in einem Fall als zu stark und in einem anderen Fall als zu schwach berechnet werden. Schließlich muss die Qualität der Simulationen für verschiedene Materialien gleichbleibend gut sein, damit der standardisierte Ansatz im industriellen CAE eingesetzt werden kann und geltende

Sicherheits- und Qualitätsrichtlinien erfüllt. Dies bedeutet für die Entwicklung der Simulationsmethode, dass

- Rechenzeit intensive Modelle weitreichend aber physikalisch-chemisch korrekt vereinfacht werden,
- gezielt definierte Werkstoffkennwerte ermittelt, in Datenbanken archiviert sowie in eine Simulationsumgebung integriert werden und
- das simulierte Korrosionsverhalten mit experimentellen Korrosionstests abgeglichen wird und Versagensvorhersagen extrapoliert werden.

2 Korrosion von verzinktem Stahl

2.1 Thermodynamische Grundlagen

Korrosion ist ein natürlicher Vorgang und bezeichnet die elektrochemische Oxidation eines Metalls. Die Ursache für die Korrosion liegt in der thermodynamisch größeren Stabilität der jeweiligen Oxide im Vergleich zum reinen Metall [103]. Demnach handelt es sich bei Korrosion immer um Oberflächenprozesse.

2.1.1 Thermodynamik der Korrosion

Unter der Voraussetzung, dass das betrachtete korrodierende System keine Wechselwirkungen mit seiner Umgebung aufweist, führen die stets irreversiblen Korrosionsreaktionen nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik zu einer Erhöhung der Entropie S des Systems.

$$dS > 0 \quad (1)$$

Da außerdem im Allgemeinen in dem gesamten System die gleiche Temperatur T vorliegt und deshalb alle beteiligten Prozesse isotherm ablaufen, ist die Erhöhung der Entropie gleichbedeutend mit einer Verminderung der freien Enthalpie G des Systems, die folgendermaßen definiert ist:

$$G = E + P V - T S \quad (2)$$

Wobei

E die innere Energie,

P den Druck,

V das Volumen und

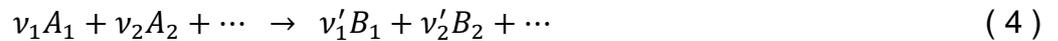
T die Temperatur

des Systems beschreiben. Durch das Bilden des totalen Differentials der freien Enthalpie und dem Einsetzen der jeweiligen Definitionen aus der Fundamentalgleichung der Thermodynamik folgt für die Änderung der freien Enthalpie

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (3)$$

Wird zudem berücksichtigt, dass die Korrosionsreaktionen weder Einfluss auf die Temperatur noch den Druck nehmen, somit isotherm und isobar ablaufen, wird deutlich, dass das chemische Potential μ die treibende Kraft hinter der Korrosion ist.

Bei Betrachtung der chemischen Reaktion



wobei v_1, v_2, \dots die Anzahl umgesetzter Mole der Edukte A_1, A_2, \dots und v'_1, v'_2, \dots die entstehende Menge der Produkte B_1, B_2, \dots bezeichnen, folgt für die Änderung der freien Enthalpie ΔG :

$$\Delta G = \sum_i (v_i \mu_i(A_i)) - \sum_i (v'_i \mu_i(B_i)) \quad (5)$$

Werte für μ von vielen chemischen Spezies sind in Tabellen abgelegt. Außerdem ist μ immer gleich Null für reine Elemente und für H^\oplus -Ionen.

Für den Zusammenhang zwischen dem Elektrodenpotential E und der Änderung der freien Energie bei elektrochemischen Reaktionen an einer Elektrolyt/Metall-Grenzfläche gilt

$$\Delta G = nFE \quad (6)$$

Da das Standard-Elektrodenpotential E^0 nur für Elektroden in einer Lösung ihrer eigenen Ionen definiert ist, ist in Gleichung (6) ausdrücklich das tatsächlich vorliegende Potential E gewählt. In diesem Fall spielt die Nernst-Gleichung

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log_{10} \frac{a_c^{v_c} a_d^{v_d}}{a_a^{v_a} a_b^{v_b}} \quad (7)$$

eine entscheidende Rolle. Zusätzlich kann aus der Gleichgewichtsbedingung $\Delta G = 0$ abgeleitet werden, dass

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_c^{v_c} a_d^{v_d}}{a_a^{v_a} a_b^{v_b}} \quad (8)$$

gilt. Die Konstante $K = \frac{a_c^{v_c} a_d^{v_d}}{a_a^{v_a} a_b^{v_b}}$ heißt Gleichgewichtskonstante und gibt das Verhältnis der Produkte zu den Edukten einer chemischen oder auch elektrochemischen Reaktion an, bei dem sich ein stabiles Gleichgewicht einstellt. Es kann somit von jeder der drei Konstanten - Gleichgewichtskonstante K , Standardpotential E^0 und freie Standardenthalpie G^0 - auf die jeweils anderen beiden geschlossen werden.

2.1.2 Elektrochemische Spannungsreihe

Nach den prinzipiellen thermodynamischen Betrachtungen an einer Elektrolyt/Metall-Grenzfläche ist es praxisrelevant, wie sich die elektrochemischen Potentiale einstellen, sobald zwei verschiedene Metalle in einem galvanischen Element gekoppelt sind. Als Beispiel sei hier die Paarung Zink-Eisen näher betrachtet, deren elektrochemische Zelle in Abbildung 1 veranschaulicht wird.

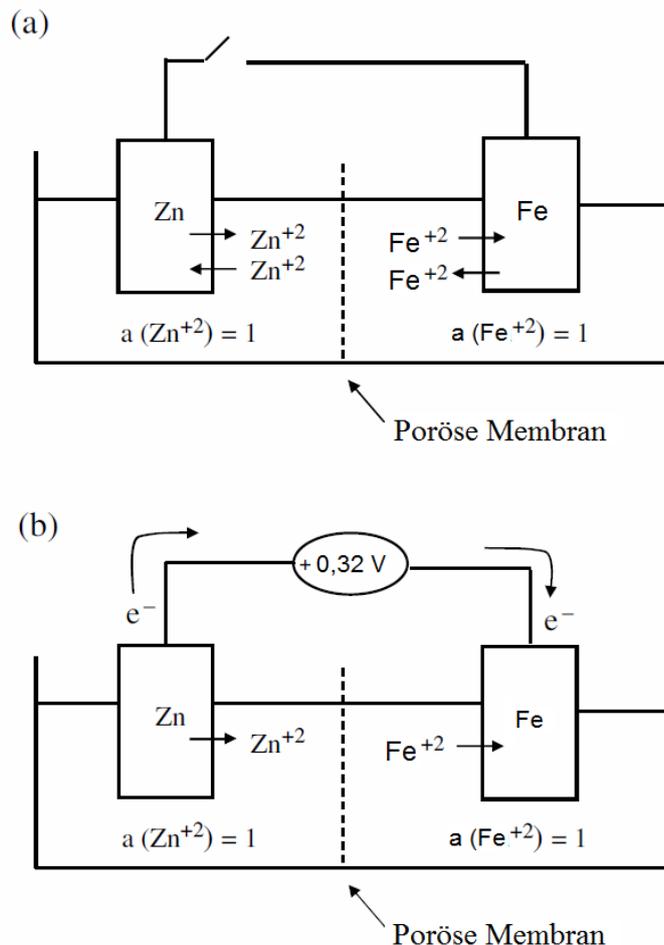


Abbildung 1: a) Eisen und Zink Halbzelle im Gleichgewicht.
b) Galvanisches Element aus Eisen und Zink (nach [104]).

In Abbildung 1 a ist die Ausgangssituation abgebildet, in der sich beide Halbzellen noch nicht in leitendem Kontakt miteinander befinden. Beide Zellen stellen jeweils ihren Gleichgewichtszustand ein, bei dem gleich viele Ionen in Lösung gehen wie sich am Metallblock abscheiden. Dabei liegen jeweils die Standardpotentiale der Metalle an ihren Grenzflächen vor. Sobald in Abbildung 1 b der externe Stromkreis geschlossen wird, befindet sich das System nicht mehr im Gleichgewicht, d.h. ein Strom fließt. Die Verteilung von Anode und Kathode wird gemäß Gleichung (6) festgelegt. Da für spontan ablaufende Reaktionen $\Delta G < 0$ gelten muss, folgt

zwangsläufig $\Delta E > 0$. Das Korrosionspotential ΔE wird nach $\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$ berechnet. Das Elektrodenpotential an der Kathode muss folglich größer sein, als das der Anode. In diesem Fall bedeutet dies, dass das Eisen die Kathode und das Zink die Anode ist und letztgenanntes somit korrodiert. Wegen dieses einfachen Zusammenhangs bietet sich die Möglichkeit, die Metalle nach ihrem Standardelektrodenpotential zu ordnen. Auf diese Weise ist eindeutig festgelegt, welches Metall in einer Paarung die Anode und welches die Kathode bildet. Diese Ordnung wird die elektrochemische Spannungsreihe genannt und ist in Tabelle 1 dargestellt. Da Potentiale nie direkt gemessen werden können, sondern nur als Potentialdifferenzen, hat sich die Normalwasserstoffelektrode (SHE), bei der Wasserstoff an einer Platinelektrode abgeschieden wird, als Referenzelektrode etabliert. Ihr Standardpotential ist auf 0 V festgelegt.

Tabelle 1: Die elektrochemische Spannungsreihe

Reaktion	E^0 (V vs. SHE)	Reaktion	E^0 (V vs. SHE)
$Au^{3+} + 3 e^- \rightarrow Au$	+1,498	$Ni^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ni$	-0,250
$Pt^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pt$	+1,180	$Fe^{2+} + 2 e^- \rightarrow Fe$	-0,440
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,800	$Cr^{3+} + 3 e^- \rightarrow Cr$	-0,744
$Hg^{2+} + 2 e^- \rightarrow Hg$	+0,789	$Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$	-0,762
$Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$	+0,337	$Al^{3+} + 3 e^- \rightarrow Al$	-1,662
$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	0,000	$Mg^{2+} + 2 e^- \rightarrow Mg$	-2,372
$Sn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Sn$	-0,136	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,040

Der praktische Nutzen der Spannungsreihe ist allerdings aus folgenden Gründen nicht besonders hoch:

- In den seltensten Fällen liegen die Standardbedingungen vor.
- Materialspezifische Besonderheiten wie Passivierungen und Ähnliches werden nicht berücksichtigt.
- Es sind keine Legierungen enthalten, die in der Praxis im Vergleich zu den Reinmetallen meist relevanter sind.
- Es werden nur Aussagen über Tendenzen welches Material in einer Paarung korrodiert und keine Aussage über die Kinetik der Reaktionen getroffen.

2 Korrosion von verzinktem Stahl

Eine Verbesserung der elektrochemischen Spannungsreihe liefert die Spannungsreihe in Meerwasser (Tabelle 2). Aussagen zur Korrosionsgeschwindigkeit sind aber dennoch auch auf Basis dieser Spannungsreihe nicht möglich, weil nicht nur die Potentialdifferenz sondern zusätzlich weitere Einflüsse die Kinetik einer Korrosionsreaktion beeinflussen. Die wichtigsten sind Effekte an den Elektrodenoberflächen wie beispielsweise Passivierungen, lokale Veränderung der Elektrolytzusammensetzung im Korrosionsverlauf und das Größenverhältnis von der Anoden- zu der Kathodenfläche.

Tabelle 2: Die elektrochemische Spannungsreihe in belüftetem Meerwasser (pH=7,5 – T=25°C) [105]

Reaktion	E^0 (V vs. SHE)	Reaktion	E^0 (V vs. SHE)
$Au^{3+} + 3 e^- \rightarrow Au$	+0,24	$Ni^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ni$	+0,05
$Pt^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pt$	+0,20	$Fe^{2+} + 2 e^- \rightarrow Fe$	-0,31
$Hg^{2+} + 2 e^- \rightarrow Hg$	-	$Cr^{3+} + 3 e^- \rightarrow Cr$	-0,29
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,15	$Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$	-0,81
$Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$	+0,01	$Al^{3+} + 3 e^- \rightarrow Al$	-0,67
$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	0,00	$Mg^{2+} + 2 e^- \rightarrow Mg$	-1,40
$Sn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Sn$	-0,19	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-

2.1.3 Pourbaix-Diagramme

Aus den Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Reaktionen, an denen OH^\ominus - oder H^\oplus -Ionen beteiligt sind, folgt direkt, dass der pH-Wert ebenso wie das elektrische Potential einen Einfluss auf die elektrochemischen Reaktionen hat. Daher hat Pourbaix [39] eine Methode entwickelt, diese beiden Informationen in einem Diagramm (Pourbaix-Diagramm) zu vereinen und damit die Stabilitätsbereiche verschiedener Korrosionsreaktionen eines Metalls anschaulich darzustellen. Diese Darstellung ist in Abbildung 2 beispielhaft für Zink gezeigt.

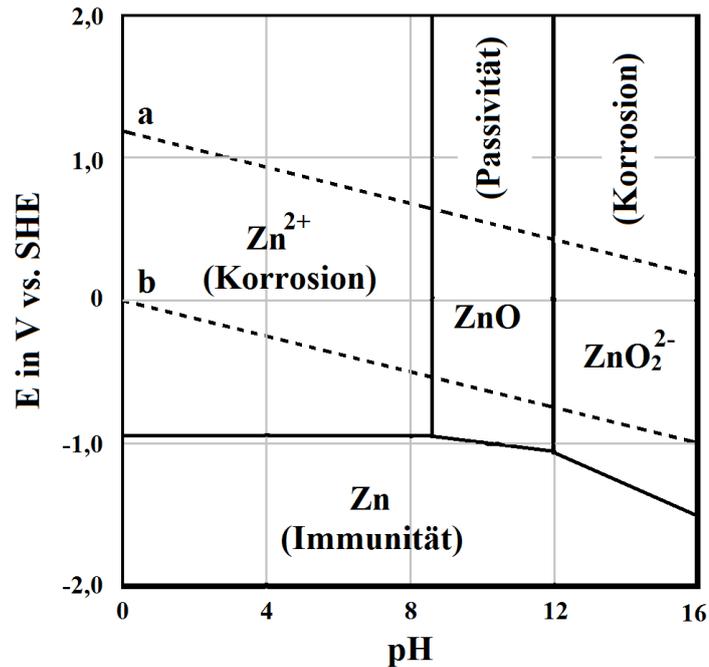


Abbildung 2: Pourbaix-Diagramm von Zink bei 25 °C [104].

Senkrechte Linien grenzen Bereiche ab, in denen je nach pH-Wert unterschiedliche Reaktionen ablaufen. Waagerechte Linien trennen hingegen die Bereiche, in denen die Reaktionen von Potentialänderungen beeinflusst werden. Schräge Linien stellen Reaktionen dar, die sowohl von Veränderungen des pH-Werts als auch von Veränderungen des Potentials betroffen sind. Durch diese Aufteilung entstehen Gebiete in denen eine spezifische Reaktion ablaufen kann, deren Produkte unter der betreffenden Parameterkombination stabil sind. Die gestrichelten Linien a und b bilden das Pourbaix-Diagramm von Wasser und werden häufig anderen Diagrammen überlagert. Unterhalb von Linie b liegt der Bereich der Wasserstoffentwicklung. Oberhalb von Linie a wird hingegen gasförmiger Sauerstoff produziert. Und zwischen den beiden Linien ist Wasser stabil.

Wie die elektrochemische Spannungsreihe können auch die Pourbaix-Diagramme Schwächen bei der praktischen Anwendung aufweisen:

- Diagramme meist für Gleichgewichtszustände gültig, die in realen Korrosionszellen nur bedingt zutreffen.
- Keine Aussagen zur tatsächlichen Korrosionsgeschwindigkeit.
- Selten Berücksichtigung von Legierungen.
- Darstellung aller festen Korrosionsprodukte, wie hier im Beispiel das Zinkoxid, als Passivschicht, unabhängig von tatsächlicher Schutzwirkung der Schicht.

2.2 Elektrochemische Grundlagen

2.2.1 Allgemeines

Bei einem elektrochemischen Vorgang laufen die Oxidation und Reduktion einer chemischen Redoxreaktion räumlich getrennt ab. Zwischen diesen beiden Halbzellen fließt ein Strom und es kann eindeutig Anode und Kathode bestimmt werden. Für den Stromfluss ist es unerlässlich, dass die beiden Halbzellen in leitendem Kontakt miteinander stehen und dass ein Elektrolyt vorhanden ist, der den Ionentransport zwischen den Halbzellen gewährleistet. Die anodische Halbzelle zeichnet sich dadurch aus, dass an ihr der Materialabtrag stattfindet, das heißt, dass Metallionen in Lösung gehen und freie Elektronen im Metall verbleiben. Der Werkstoff wird oxidiert.

In der kathodischen Halbzelle läuft die Reduktionsreaktion ab. Die freien Elektronen werden hier genutzt, um Metallionen an der Oberfläche abzuscheiden. Es kann sich dabei um dieselben Metallionen handeln, die an der Anode gelöst wurden, es können aber auch andere im Elektrolyt vorhandene Ionen sein. Zwei bekannte Beispiele für kathodische Reaktionen stellen die Reduktion von zwei Wasserstoffionen zu einem Wasserstoffmolekül in sauren Lösungen



und die Reduktion von gelöstem Sauerstoff unter Bildung von Hydroxidionen in neutralen und basischen Lösungen



dar, wie in Abbildung 3 veranschaulicht [104].

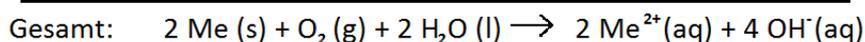
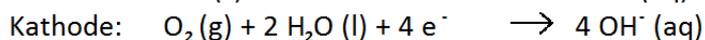
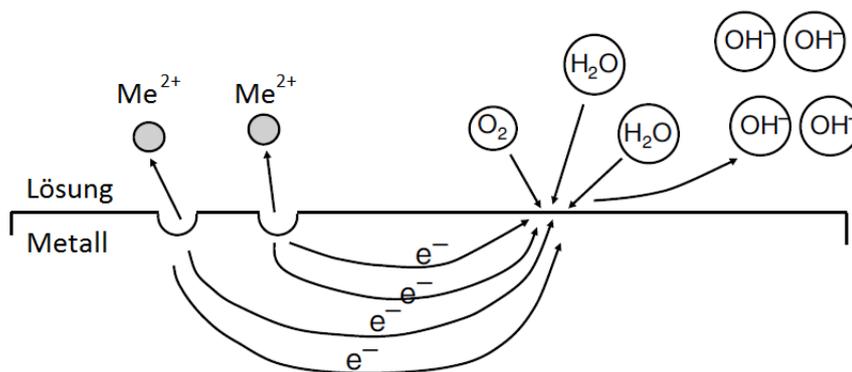


Abbildung 3: Anodische und kathodische Halbzellenreaktionen auf derselben Metalloberfläche [104].

Die beiden Halbzellen können auf derselben Metalloberfläche deswegen existieren, weil die Oberfläche nie absolut homogen ist. Stattdessen liegt eine Vielzahl an Inhomogenitäten vor, wie beispielsweise Stufen und Fehlstellen im Kristallgitter oder Verunreinigungen, die sich auf der Oberfläche abgelagert haben. Durch diese und andere Störungen der Homogenität bilden sich kleinste Potentialverschiebungen, die ausreichen um den Korrosionsprozess zu initiieren [104].

2.2.2 Elektrolytische Doppelschichten

Die Potentialdifferenzen entstehen allgemein durch elektrolytische Doppelschichten. Besonders die Potentiale an den Grenzflächen der Elektroden sind für die Simulationsergebnisse entscheidend. Die Entstehung und Behandlung von elektrolytischen Doppelschichten wird durch verschiedene Modelle beschrieben. Ein einfaches, aber die wesentlichen Aspekte beinhaltendes Modell ist das Gouy-Chapman-Stern-Modell [109] [110] [111], wonach sich zuerst die sogenannte „Helmholtz-Doppelschicht“ [112] bildet. Durch die Annahme, dass es sich um Punktladungen handelt, entsteht ein linearer Potentialverlauf für den Übergang zwischen Elektrode und Elektrolyt [106]. In einem erweiterten Modell von Louis Georges Gouy [109] und David Leonard Chapman [110] wird die Ladungsdichte nicht mehr linear sondern gemäß der Boltzmann-Verteilung zugrunde gelegt. Es gilt also:

$$\rho(x) = \rho_0 e^{-\frac{z e_0 \varphi(x)}{k_B T}} \quad (11)$$

Mit ρ_0 der Ladungsverteilung für $\varphi = 0$,
 z der Ladungszahl der Ionen,
 e_0 der Elementarladung,
 k_B der Boltzmannkonstante und
 T der Temperatur.

Es ergibt sich somit ein exponentieller Abfall des Potentials mit wachsendem Abstand von der Elektrodenoberfläche. Otto Stern stellt fest, dass beide Modelle richtig sind und nur kombiniert werden müssen [111], so dass sich die Ladungsverteilung, wie in Abbildung 4a veranschaulicht, einstellt. Der zugehörige Potentialverlauf ist in Abbildung 4b gezeigt.

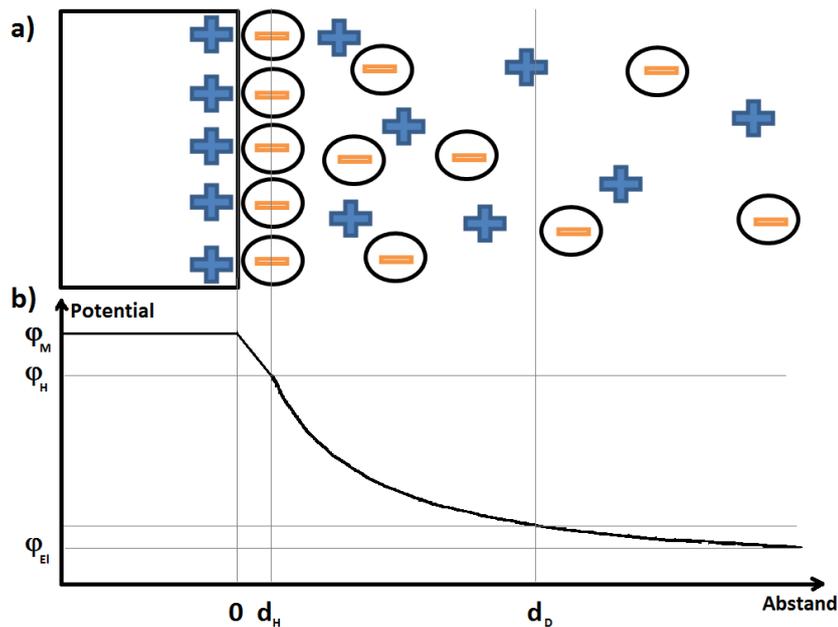


Abbildung 4: a) Graphische Veranschaulichung der elektrolytischen Doppelschicht. Blaue Pluszeichen repräsentieren positive Ladungen, die orangefarbenen Minuszeichen stehen für negative Ladungen.

b) Potentialverlauf durch die Doppelschicht. In der Helmholtzschicht bis d_H , das heißt dem halben Moleküldurchmesser der Überschussionen, fällt das Potential linear vom Metallpotential ϕ_M auf ϕ_H ab. In der diffusen Schicht fällt das Potential exponentiell weiter bis zum Elektrolytpotential ϕ_{EI} ab. Bei d_D ist das Potential auf $1/e$ des Metallpotentials abgesunken. d_D gibt damit die Dicke der Doppelschicht an [106].

2.2.3 Elektrodenreaktionen, Ströme und Spannungen

Die folgenden Ausführungen beruhen auf der Arbeit von Grubitsch und Sneck [113], wie sie in [105] zusammengefasst werden.

An einer realen Elektrode laufen immer sowohl anodische (Metallauflösung) als auch kathodische Reaktionen (z.B. Sauerstoffreduktion) gleichzeitig ab. Für ein Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen ist es daher wichtig, die beiden Halbzellen zunächst voneinander zu trennen. Dazu entwarfen Grubitsch und Sneck eine Belüftungszelle, in der sich beide Elektroden im selben Elektrolyt (NaCl-Lösung) befinden, aber durch ein Diaphragma getrennt sind. Die Anode, in diesem Fall Eisen, befindet sich im sogenannten Anodenraum. In diesen wird kontinuierlich Stickstoff eingeleitet, um Sauerstoff aus dem Elektrolyt zu entfernen. Auf diese Weise wird die Sauerstoffreduktion am Eisen unterbunden. In den Kathodenraum, in dem sich im konkreten Fall ein Platinblech befindet, wird hingegen Luft eingeleitet, um die Sauerstoffkonzentration konstant zu halten. Diese beiden einfachen Zellen, in denen jeweils genau eine Halbzellenreaktion (grün für die Metallauflösung und rot für

die Sauerstoffreduktion) abläuft, werden über ein Galvanometer kurzgeschlossen, so dass der Stromfluss zwischen ihnen (blau) gemessen werden kann, wie in Abbildung 5 am Beispiel eines verzinkten Bleches verdeutlicht wird.

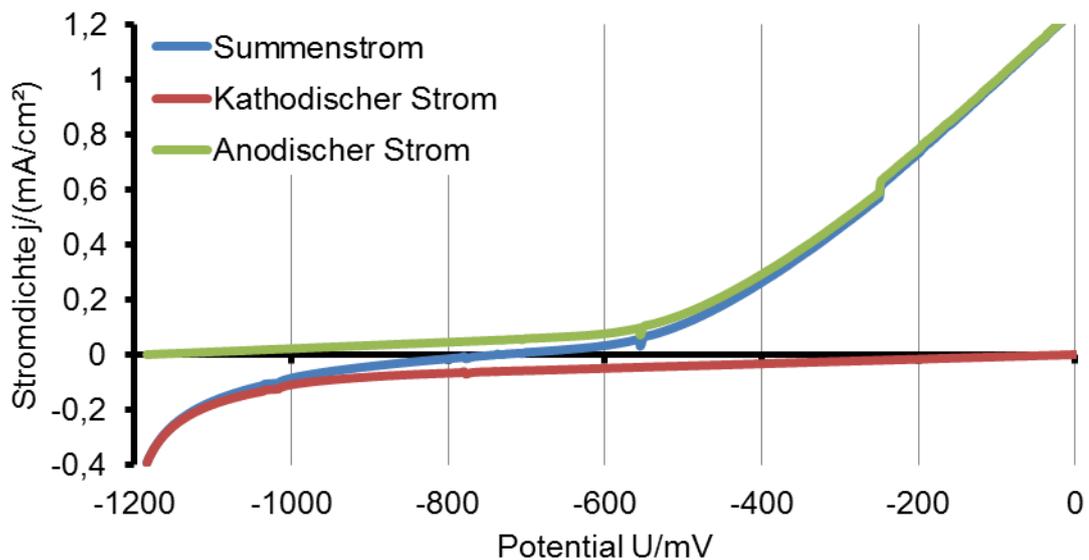


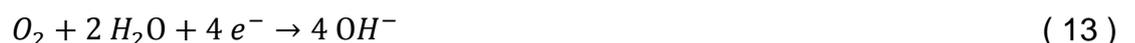
Abbildung 5: Summenstrom und der jeweilige anodische und kathodische Teilstrom zur Veranschaulichung des Polarisationsverhaltens.

Aus dem gemessenen Strom I_{ges} über die Dauer t folgt nach dem Faraday-Gesetz für den Masseverlust $M_{verlust}$

$$M_{verlust} = \frac{M_{Fe} * I_{ges} * t}{z * F} \quad (12)$$

mit M_{Fe} der molaren Masse des Eisens,
 z der Wertigkeit der Eisenionen und
 F der Faradaykonstanten.

Zusätzlich zum Strom wird auch der ursprünglich gleiche pH-Wert in beiden Halbzellen am Ende des Experiments gemessen. Es zeigt sich, dass sich der pH-Wert in den Halbzellen gegenläufig verändert. Die Erhöhung des pH-Werts ist auf die Reduktion des vorhandenen Sauerstoffs gemäß



zurückzuführen. Die Verringerung des pH-Werts im Anodenraum liegt in der Bildung von gelöstem Eisenhydroxid begründet, wodurch in der Summe mehr freie Wasserstoffionen in dem Elektrolyt vorhanden sind. Die Gleichgewichtsreaktion von Eisen und Eisenhydroxid hat folgende Form:



Die treibende Kraft hinter einem elektrischen Strom ist immer eine Potentialdifferenz. Diese kann in Form des Spannungsabfalls über die Galvanische Zelle aus dem gemessenen Strom bestimmt werden, wenn der Widerstand R_W der Elektrolytlösung bekannt ist. Die gesamte Potentialdifferenz ergibt sich aus der Summe der Potentialdifferenzen an den Grenzflächen der verschiedenen Teilsysteme der galvanischen Zelle. In diesem Beispiel sind das jeweils die Flächen Eisen/Elektrolyt ohne Sauerstoff (1), Elektrolyt ohne Sauerstoff/Elektrolyt mit Sauerstoff (2), Elektrolyt mit Sauerstoff/Platin (3) und Platin/Eisen (4).

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 = I_{ges} * R_W \quad (15)$$

Wegen der hohen Leitfähigkeit der beiden Metalle im Vergleich zum Elektrolyt ist die Potentialdifferenz φ_4 an dieser Grenzfläche um mehrere Größenordnungen kleiner als die der anderen Grenzflächen und kann somit vernachlässigt werden. Bei vergleichsweise niedriger O_2 -Konzentration gegenüber anderen Ladungsträgern wie Na^\oplus und Cl^\ominus ist das sich ausbildende Diffusionspotential φ_2 verschwindend gering und kann ebenfalls vernachlässigt werden. Es bleiben folglich nur die Grenzflächen zwischen dem Elektrolyt und den Metallen übrig. Es gilt somit

$$\varphi_1 + \varphi_3 = I_{ges} * R_W \quad (16)$$

Für die rein systematische Betrachtung in diesem Abschnitt wird außerdem die Bildung elektrolytischer Doppelschichten vernachlässigt, da sie sich zwar auf die Korrosion an sich auswirken, aber den konzeptionellen Vorgang nicht beeinflussen.

Da Strom zwischen den Elektroden fließt, befindet sich das Gesamtsystem in keinem Gleichgewichtszustand, so dass sich auch das thermodynamische Gleichgewichtspotential noch nicht eingestellt hat. Der Unterschied zwischen dem Gleichgewichtspotential und dem tatsächlich anliegenden Elektrodenpotential wird als Überspannung η bezeichnet.

Die Definition der Überspannung der Sauerstoffreduktion an der Platinelektrode lautet in Kombination mit den Begrifflichkeiten aus Abschnitt 2.1

$$\eta_{O_2} = \varphi - E_{O_2/H^+} = \varphi - \left[E_{O_2/H^+}^0 + \frac{R * T}{F} * \ln c_{H^+} \right] \quad (17)$$

und analog gilt für die Überspannung der Eisenoxidation

$$\eta_{Fe} = \varphi - E_{Fe/Fe^{2+}} = \varphi - \left[E_{Fe/Fe^{2+}}^0 + \frac{R * T}{2 * F} * \ln c_{Fe^{2+}} \right] \quad (18)$$

Der weitere wichtige Begriff der Polarisierung leitet sich direkt aus der Überspannung ab. Er beschreibt die Abhängigkeit des Potentials vom Stromfluss in den betrachteten Halbzellreaktionen, wie es in Gleichung (16) dargestellt ist. Die zugehörigen Kurven, bei denen meist die Stromdichte gegenüber dem Elektrodenpotential aufgetragen wird, heißen Polarisationskurven oder Stromdichte-Potential-Kurven. Sie stellen die zentrale Rolle bei der Betrachtung der Geschwindigkeit der Korrosion dar und werden daher vollständig im nächsten Abschnitt beschrieben.

2.2.4 Kinetik der Elektrodenreaktionen

Standardpotentiale und Pourbaix-Diagramme sind zwar wichtig für die Beschreibung der Korrosion, liefern aber keine Informationen über die Korrosionsgeschwindigkeit. Gerade diese ist jedoch für die praktischen Auswirkungen der Korrosion verantwortlich. Die Bestimmung der Kinetik erfolgt über verschiedene experimentelle Verfahren [104] wie z.B.:

- Messung von Gewichtsveränderungen
- Messung der Schichtdicken
- Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Elektrolytlösung
- Aufnahme von Polarisationskurven

2.2.4.1 Polarisierung einer korrodierenden Elektrode

Die Polarisierung einer Elektrode beschreibt die Änderungen des Stromflusses durch ihre Grenzfläche zum Elektrolyt durch ein anliegendes Potential. Der graphisch dargestellte Zusammenhang zwischen Stromdichte und Potential nennt sich Polarisationskurve. Die Differenz zwischen Normalpotential und tatsächlich anliegendem Potential heißt Überspannung und wird je nach Ursache in drei verschiedene Gruppen eingeteilt [114]:

(1) Die Aktivierungspolarisierung wird durch langsam ablaufende Elektrodenreaktionen verursacht. An einer Kathode äußert sich dies in der Form, dass die Elektronen nicht so schnell verbraucht werden können, wie sie bereitgestellt werden. Die Elektrode lädt sich negativ auf und das Potential wird somit ebenfalls negativer. An einer Anode hingegen bedeuten langsam ablaufende Reaktionen, dass der Austritt der Kationen aus dem Metallverbund langsamer abläuft, als der Abtransport der jeweiligen Elektronen. Dies führt zu einer Verarmung an Elektronen im Metall und somit zu einem positiveren Potential.

(2) Die Konzentrationspolarisation liegt in Konzentrationsänderungen der Reaktanten und der Reaktionsprodukte in der Nähe der Elektrodenoberfläche begründet. An der Kathode, an der beispielsweise Protonen zu Wasserstoff reduziert werden, kann der Wasserstoff nicht so schnell in den Elektrolyt diffundieren oder zu Wasserstoffgas weiter reagieren, wie Elektronen zur Verfügung gestellt werden. Das Potential wird somit negativer. Derselbe Effekt kann auch an Anoden auftreten, indem sich die Metallionen an der Elektrodenoberfläche anreichern, die sich somit jedoch positiv auflädt.

(3) Die ohmsche Polarisation entsteht durch die endliche Leitfähigkeit (IR-drop) des Elektrolyten und der ausgefallenen Schichten an der Elektrodenoberfläche.

Eine einfache Berechnung der Polarisationskurven ergibt sich aus der Butler-Volmer-Gleichung, die für kleine Überspannungen zusätzlich durch die sogenannten Tafelgeraden genähert werden kann.

Damit eine allgemeine chemische Reaktion abläuft, muss immer eine gewisse Energiebarriere ΔG^B überwunden werden. Die nötige räumliche Nähe der Reaktanten wird durch Schwingungen eines Reaktionspaares erreicht. Die Rate an Reaktionen ist also gleich der Schwingungsfrequenz f . Zum Zeitpunkt des Übergangs der Barriere steckt folglich die gesamte thermische Energie in der Schwingungsenergie. Zu diesem Zeitpunkt gilt somit mit h der Planck-Konstanten

$$h * f = k_B * T \quad (19)$$

$$f = \frac{k_B * T}{h} \quad (20)$$

Die gesamte Reaktionsrate r hängt außerdem von der Konzentration solcher Reaktionspaare C_{AB} ab. Zusammengefasst ergibt sich für die Reaktionsrate

$$r = c_{AB} * \frac{k_B * T}{h} \quad (21)$$

Das Einsetzen der Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{c_{AB}}{c_A * c_B}$ und deren Zusammenhang zur freien Enthalpie $\Delta G = -RT \ln K$ aus Kapitel 2.1.1 liefert

$$r = c_A * c_B * \frac{k_B * T}{h} * e^{-\frac{\Delta G^B}{R * T}} \quad (22)$$

Womit sich für die Reaktionskonstante k folgendes ergibt.

$$k = \frac{k_B * T}{h} * e^{-\frac{\Delta G^B}{R * T}} \quad (23)$$

Die Umrechnung von k in die Stromdichte

$$j = k * c_{Oberfl} * n * F \quad (24)$$

mit C_{Oberfl} der Konzentration der Reaktanten an der Oberfläche der Elektrode liefert schließlich den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Polarisation, wenn zusätzlich berücksichtigt wird, dass ein vorhandenes Potential die Energiebarriere erhöhen oder vermindern kann. Für diesen Fall gilt

$$\Delta G^B = \Delta G_0^B - \alpha * n * F * (U - E_0) \quad (25)$$

Bei α handelt es sich um einen dimensionslosen Faktor mit $0 < \alpha < 1$, der die Symmetrie der Energiebarriere beschreibt. Die Stromdichte der Anode beträgt somit

$$|j_{Anode}| = \frac{k_B * T}{h} * e^{-\frac{\Delta G_0^B}{R*T}} * e^{\frac{\alpha * n * F * (U - E_0)}{R*T}} * c_{Oberfl} * n * F \quad (26)$$

Im Gleichgewicht für $U = E_0$ fließt kein Nettostrom. Das heißt, dass sich der kathodische und der anodische Strom genau aufheben. Diese Stromdichte wird als Austauschstromdichte i_0 bezeichnet.

$$i_0 = \frac{k_B * T}{h} * e^{-\frac{\Delta G_0^B}{R*T}} * c_{Oberfl} * n * F \quad (27)$$

Die Stromdichte an der Kathode hat analog zur Stromdichte an der Anode die Form

$$|j_{Kathode}| = \frac{k_B * T}{h} * e^{-\frac{\Delta G_0^B}{R*T}} * e^{-\frac{(1-\alpha) * n * F * (U - E_0)}{R*T}} * c_{Oberfl} * n * F \quad (28)$$

Der Gesamtstromfluss berechnet sich als Summenstrom der Stromdichten von Anode und Kathode

$$j_{ges} = |j_{Anode}| + |j_{Kathode}| \quad (29)$$

$$j_{ges} = i_0 * \left[e^{\frac{\alpha * n * F * (U - E_0)}{R*T}} - e^{-\frac{(1-\alpha) * n * F * (U - E_0)}{R*T}} \right] \quad (30)$$

Gleichung (30) ist als Butler-Volmer-Gleichung bekannt und in Abbildung 6 semilogarithmisch dargestellt.

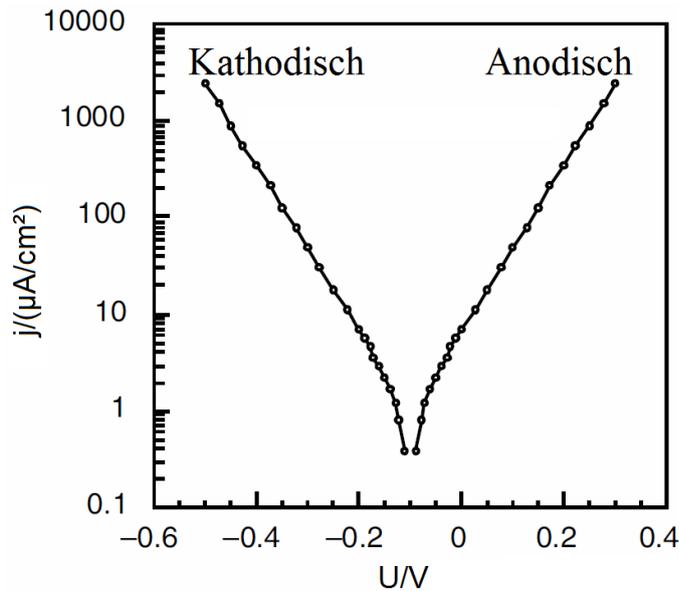


Abbildung 6: Graphische Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung für $E_0 = 0,1 \text{ V}$, $i_0 = 1 \text{ µA/cm}^2$ und $\alpha = 0,5$ [104].

Für Überspannungen, die sich genügend von Null unterscheiden, stellt sich ein linearer Kurvenverlauf ein, da der Einfluss der Rückreaktion immer geringer wird und vernachlässigt werden kann [115]. Der Bereich des linearen Verlaufs wird Tafelbereich genannt und lässt sich aus der Butler-Volmer-Gleichung ableiten. (Analog bei kathodischen Reaktionen)

$$j_{ges} \approx i_0 * e^{\frac{\alpha * n * F * (U - E_0)}{R * T}} \quad (31)$$

Durch Logarithmieren wird die gebräuchliche Form der Tafelgeraden gewonnen.

$$\log_{10} |j_{ges}| \approx \log_{10} |i_0| + \frac{\alpha * n * F}{2,3 * R * T} * (U - E_0) \quad (32)$$

$$\eta_{Anode} \approx a + b_{Anode} * \log j_{ges} = b_{Anode} * \log \frac{j_{ges}}{i_0} \quad (33)$$

Die Konstanten a und b bezeichnen die Austauschstromdichte und die Tafelsteigung.

2.2.4.2 Mixed-Potential-Theory

Bisher sind stets Elektroden in Lösungen ihrer eigenen Ionen betrachtet worden, die in solch idealen Bedingungen in der Realität nicht anzutreffen sind. Meist wird die Leitfähigkeit der Lösung durch gelöste Salze, dissoziiertes Wasser oder fremde Metallionen gewährleistet, wodurch die Lösung der Ionen aus dem korrodierenden Material irreversibel ist und nicht direkt durch die Nernst-Planck-Gleichung berechnet werden kann. Die Mixed-Potential-Theory nach Wagner und Traud [49] widmet sich inhaltlich der Berechnung von solchen komplexen Systemen.

Demnach lässt sich jede elektrochemische Reaktion in mehrere reine Oxidations- und Reduktionsreaktionen unterteilen. Die Summe aller Ströme der Teilreaktionen ist gleich des Gesamtstroms, da Ladungserhaltung im System gewährleistet ist. Im Gleichgewicht verschwindet somit der Gesamtstrom, wobei trotzdem Korrosion auftreten kann. Es gilt für zwei Reaktionen 1 und 2

$$|j_{corr}| = |i_{0,1,Anode}| - |i_{0,1,Kathode}| = |i_{0,2,Anode}| - |i_{0,2,Kathode}| \quad (34)$$

In Tafeldarstellung folgt damit für die Anode (35) und analog für die Kathode (36)

$$\eta_{Anode} \approx b_{Anode} * \log \frac{j_{ges}}{j_{corr}} \quad (35)$$

$$\eta_{Kathode} \approx b_{Kathode} * \log \frac{j_{ges}}{j_{corr}} \quad (36)$$

Der Korrosionsstrom j_{corr} übernimmt damit die Rolle der Austauschstromdichte. Die Extrapolation der Tafelgeraden zu $\eta=0$ führt deshalb nicht mehr zum Normalpotential E_0 einer Reaktion, sondern zu E_{corr} , dem Korrosionspotential für die entsprechende Materialkombination. Die graphische Konstruktion des Korrosionspotentials aus den Tafelgeraden der beteiligten Einzelreaktionen ist in Abbildung 7 für ein Metall M, das unter Wasserstoffbildung korrodiert in Form eines Evans-Diagramms dargestellt.

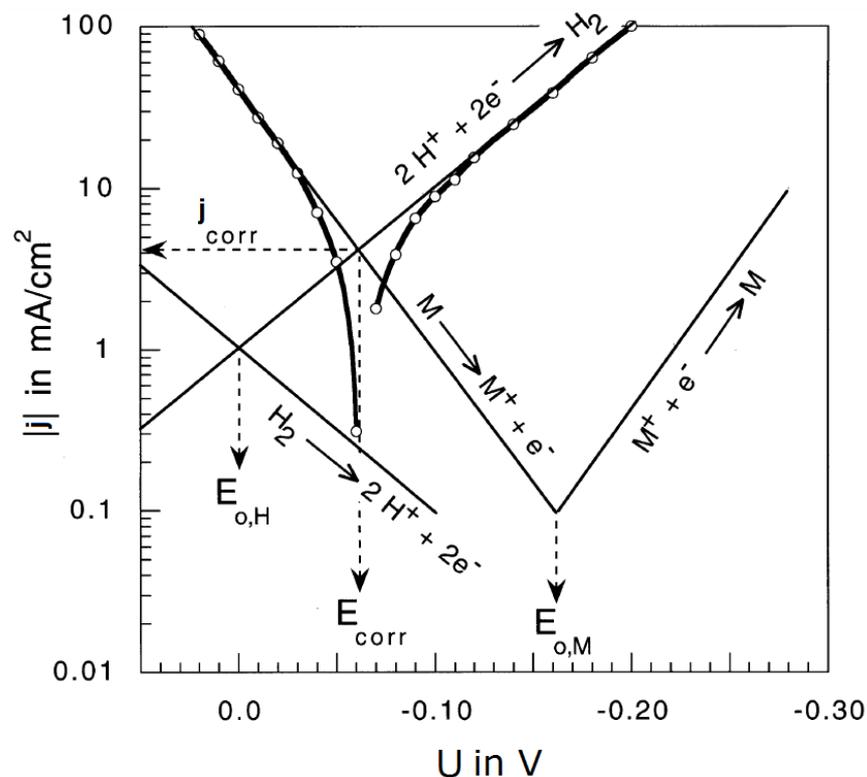


Abbildung 7: Evans-Diagramm für die Metallauflösung unter Wasserstoffbildung mit der Austauschstromdichte $i_{0,M} = 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und den Tafelsteigungen $b_{Anode,M} = 0,06 \text{ V}$ und $b_{Kathode,M} = -0,06 \text{ V}$ bzw. $i_{0,H} = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $b_{Anode,H} = 0,1 \text{ V}$ und $b_{Kathode,H} = -0,1 \text{ V}$ [104].

Es sind auf der linken Seite die beiden Tafelgeraden für die Wasserstoffoxidation und -reduktion mit dem Gleichgewichtspotential bei 0 V abgebildet. Die beiden Geraden rechts im Diagramm mit dem Gleichgewichtspotential bei -0,16 V bilden die Tafelgeraden der zugehörigen Metallreduktion bzw. -oxidation. Wegen der Ladungserhaltung muss der Strom beider Materialien betragsmäßig gleich sein, was bei dem Schnittpunkt der anodischen Tafelgeraden der Metalloxidation mit der kathodischen Geraden der Wasserstoffreduktion der Fall ist. Der daraus folgende Strom ist der Korrosionsstrom j_{corr} und das zugehörige Potential das Korrosionspotential E_{corr} . Die gemessenen Daten [104] decken sich mit den theoretisch berechneten Ergebnissen in Abbildung 7.

2.2.4.3 Polarisationskurven

Mittels der Mixed-Potential-Theory lässt sich der Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Strom auch dann bestimmen, wenn verschiedene Reaktionen mehrerer Stoffe an einer Elektrode ablaufen. In den Polarisationskurven sind diese Zusammenhänge jeweils für ein Elektrodenmaterial, in Abbildung 8 beispielsweise für Zink, zusammengefasst.

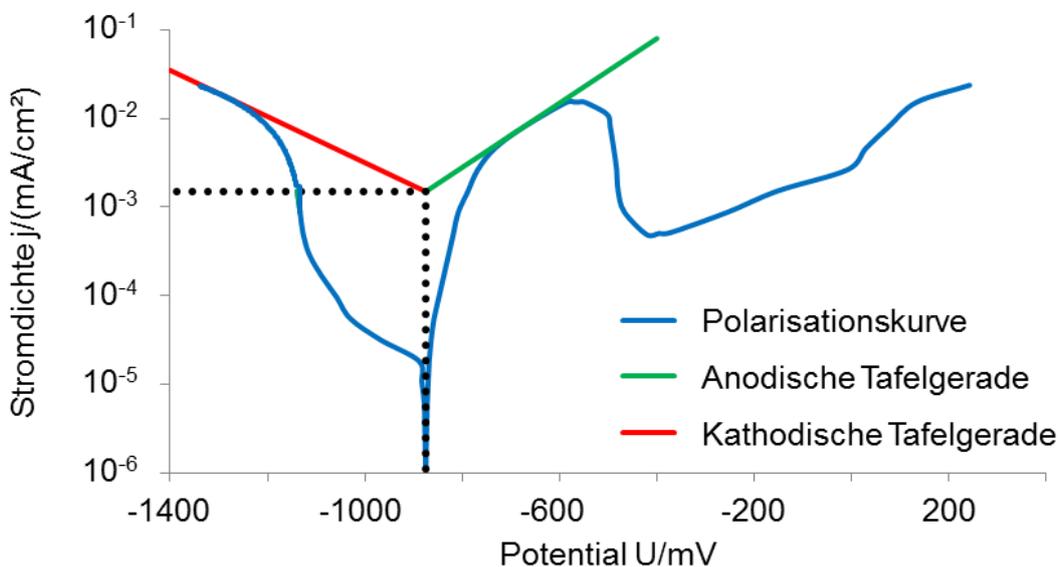


Abbildung 8: Polarisationskurve von Zink (blau). Zur Verdeutlichung sind die Tafelgeraden gemäß der Mixed-Potential-Theory in rot bzw. grün hervorgehoben. Die schwarz-gepunkteten Linien markieren das Korrosionspotential und die Austauschstromdichte.

Zwischen dem Korrosionspotential bei -0,875 V und -0,75 V zeigt sich das im vorigen Abschnitt diskutierte Verhalten einer Metallanode. Zwischen -0,75 V und -0,6 V ist eine leichte Variation zu erkennen und bei noch größeren Potentialen ändert sich der

Verlauf aufgrund ohmscher Effekte und Sättigungen komplett. Die erste leichte Änderung ist auf den Wechsel von der Aktivierungspolarisation auf die Konzentrationspolarisation zurückzuführen. Ab diesem Punkt könnte das Zink schneller korrodieren, d.h. es stellt mehr Elektronen bei der Oxidation zur Verfügung, als von der Lösung verwertet werden können. In diesem Fall sind es speziell die Hydroxidionen aus der Sauerstoffreduktion und die Zinkionen, die nicht schnell genug in die Lösung diffundieren können. Bei weiter erhöhtem Potential weist das Zink gemäß seinem Pourbaix-Diagramm einen Passivbereich auf, in dem Zinkoxid und Zinkhydroxid eine stabile Schicht auf der Oberfläche bilden und dadurch die weitere Korrosion unterbinden. Ab ca. 0 V ist das Potential so hoch, dass der Sauerstoff des Wassers zu gasförmigem Sauerstoff oxidiert wird.

Im kathodischen Bereich der Kurve tritt bei kleinen Polarisierungen bis zu -1 V O₂-Reduktion zu Hydroxidionen auf. Bei negativeren Potentialen entsteht H₂.

2.3 Aktueller Kenntnistand

Heutzutage ist die Verwendung von verzinktem Stahl bei Automobilkarosserien Standard, weswegen umfassende Forschungen an diesem Werkstoff das Verständnis der Korrosion ständig voranbringen [14–19]. Für die Bedeutung des Zinks ist nicht nur der kathodische Korrosionsschutz ausschlaggebend, sondern zusätzlich auch die Fernschutzwirkung der Zinkkorrosionsprodukte [20] [16]. Allerdings variiert das Korrosionsverhalten mit der Elektrolytzusammensetzung [21], der Legierungsart und der Beschichtungstechnik. Im Folgenden werden jene Aspekte genau erläutert.

2.3.1 Allgemeines

Schon im vierten Jahrhundert v. Chr. beschreibt der griechische Philosoph Plato (427 - 347 v. Chr.) den Rost als eine erdige Substanz, die aus dem Metall entweicht [22]. Die ersten Korrosionsschutzmaßnahmen erwähnt Plinius der Ältere 78 v. Chr. Es seien beispielsweise Bitumen, Pech oder Gips geeignet, das „Verderben von Eisen“ zu verringern [23]. Für ihn ist die Korrosion eine Strafe der Götter, wodurch die Waffen der Römer nicht dauerhaft haltbar sein sollen [24]. Die erste wissenschaftliche Betrachtung der Korrosion erbringt der deutsche Geograph Georgius Agricola im Jahr 1546 in seinem Werk „De Natura Fossilium“ [25]. Er nennt den Rost eine Schädigung, die aus der Berührung mit Feuchtigkeit oder Blut herrührt

und schlägt ebenfalls vor, das Eisen vor diesem „Defekt“ durch eine Beschichtung zu schützen [25]. Er erkennt jedoch noch nicht, dass es sich bei der Eisen- und Kupferkorrosion um denselben Mechanismus handelt und beschreibt beides stets getrennt.

Das Wort „Korrosion“ selbst wird zum ersten Mal 1669 in den Philosophical Transactions für das Verhalten von Silbermünzen im Mineralwasser eines englischen Heilbades verwendet [26]. Durch die Erfindung der ersten brauchbaren Batterie [27] durch Volta im 19. Jahrhundert gewinnt die Elektrolyse kontinuierlich an Bedeutung. In diesem Zusammenhang etabliert sich erstmals die Korrosion als ein elektrochemischer Prozess. Infolgedessen beschleunigt sich der Zuwachs an neuen Erkenntnissen erheblich. So beschreibt etwa Davy 1824 den schnellen Zerfall der Kupferblech-Rümpfe der englischen königlichen Kriegsflotte durch Sauerstoffkorrosion und schlägt vor, zum Schutz Opferanoden aus Zink an den Schiffsrümpfen anzubringen [28]. Weitere große Schritte in Richtung des Verständnisses der Korrosion erfolgen ab 1832 durch verschiedene Arbeiten von Faraday, der Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Stromfluss und der abgeschiedenen Stoffmenge entdeckt [29].

Eine Weiterentwicklung der Relevanz erfährt die Korrosionsforschung Anfang des 20. Jahrhunderts, als die „Erforschung aus reiner Neugier“ zunehmend wirtschaftlichen Betrachtungen weicht. In diesem Kontext gründen sich die „American Electrochemical Society“, das „Technical Committee on Corrosion“ und etwas später die „Corrosion Division“ [30], wodurch die veröffentlichten Arbeiten aussagekräftiger und umfassender werden [31] [32] [33]. Auf diese Weise wird die Korrosion zu einem festen Teil des Ingenieurhandwerks, infolgedessen sich große Datenmengen an Materialparametern, elektrochemischen Vorgängen und auch an Korrosionsschutzmaßnahmen ansammeln [34] [35] [36] [37]. Ab den fünfziger Jahren festigt sich das Verständnis der Zusammenhänge zwischen verschiedenen Parametern, so dass Arbeiten wie die „Electrochemical Polarization“ [38] von Stearn und Geary zur besten Darstellung der Polarisationskurven entstehen. Einen weiteren Meilenstein stellt auch die Verwendung von Pourbaix-Diagrammen [39] [40] dar. In den darauffolgenden Jahrzehnten werden viele elektrochemische aber auch nicht-elektrochemische Methoden entwickelt, um jedes Detail des Korrosionsfortschritts zu erfassen [30].

2.3.2 Verzinkter Stahl

Heutzutage hat sich das Aufbringen einer Zinkschicht zum Schutz von Stahlbauteilen allgemein durchgesetzt. Es gibt jedoch je nach Einsatzzweck mehrere Möglichkeiten die Beschichtung aufzubringen. Die erste Methode stellt das Stückverzinken [41] dar, bei dem, als einem diskontinuierlichen Verfahren, das einzelne vorher geformte Bauteil in eine Zinkschmelze (> 98 % Zinkanteil) bei einer Temperatur zwischen 440 °C und 460 °C getaucht wird [42]. Auf diese Weise werden zunächst eine Zink-Eisen-Legierungsschicht und darüber eine Reinzinkschicht auf dem Stahlsubstrat aufgebracht. Besonders geeignet ist diese Methode zusätzlich zu Teilen mit extrem langen Lebensdauern auch zur Verzinkung von Kleinteilen wie Nägeln oder Schrauben. Durch eine erhöhte Temperatur von bis zu 600 °C kann in diesem Fall auf eine Vorbehandlung der Teile verzichtet werden. Die Kleinteile müssen jedoch vor dem Abkühlen im Wasserbad zentrifugiert werden, um überflüssiges Zink abzuschleudern und somit die genaue Passform zu erreichen [43].

Zwei weitere Verzinkungsarten sind jeweils kontinuierliche Methoden, d.h., dass ein Stahlband fortlaufend vor der Weiterverarbeitung verzinkt wird. Hierbei wird die Feuerverzinkung von der elektrolytischen Verzinkung unterschieden. Bei der Feuerverzinkung läuft das Stahlband ähnlich der Stückverzinkung durch ein Zinkbad, dessen Temperatur über dem Schmelzpunkt von Zink (419 °C) liegt [44]. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der elektrolytischen Verzinkung um eine Niedertemperaturverzinkung. Hierbei wird die Zinkschicht über einen Gleichstromkreis bei Raumtemperatur aus einem wässrigen Medium am Stahl abgeschieden. Somit wird auch keine Zink-Eisen-Legierungsschicht erzeugt [45] [46]. Die Bandverzinkungen eignen sich insbesondere für Stahlflacherzeugnisse, die in großen Stückzahlen produziert werden und nicht dauerhaft korrosiven Medien ausgesetzt sind, da hierbei zwar eine gleichmäßige, aber vergleichsweise dünne Zinkschicht im Bereich von 3 µm bis 20 µm aufgebracht wird [45]. Vorteilhaft ist speziell am elektrolytischen Verzinken, dass eine sehr einheitliche Oberfläche erreicht wird, die keine Zinkblumen aufweist.

2.3.3 Galvanische Korrosion

Als galvanische Korrosion wird die beschleunigte Auflösung eines Metalls in direktem leitenden Kontakt zu einem zweiten edleren Metall bezeichnet [47] [48]. Durch die Korrosion des unedleren Partners wird dabei das edlere Metall geschützt, indem an diesem der anodische Stromfluss reduziert und stattdessen der kathodische

Teilstrom erhöht wird (kathodischer Korrosionsschutz). Bei ungünstig ausgelegten Konstruktionen führt die ungleichmäßige Korrosion an der Kontaktstelle der beiden Metalle schnell zu Festigkeitsverlusten bis hin zur Perforation. Die galvanische Korrosion kann aber auch vorteilhaft genutzt werden, wie es beispielsweise bei der Verzinkung von Stahl für den kathodischen Korrosionsschutz durchgeführt wird. Hierbei wird der edlere Stahl mit dem unedleren Zink überzogen und somit die Korrosion des Grundsubstrats verzögert. Es ist dabei jedoch nicht alleine die Differenz in den Standardpotentialen der Metalle ausschlaggebend, welcher der Partner der schützende und welcher der korrodierende Partner ist, sondern vielmehr das jeweilige kinetische Verhalten unter den gemeinsamen Rahmenbedingungen [49]. Dadurch kann der Kontakt von zwei isoliert betrachtet korrosionsbeständigen Materialien zu erheblichen Korrosionsschäden führen. Den besten Schutz vor galvanischer Korrosion stellt eine elektrische Entkopplung der Elektroden dar. Dies wird entweder in Form einer funktionalen Beschichtung, durch die der Elektrolyt von den Metallen ferngehalten wird, oder durch eine Isolierung der Metalle voneinander erreicht. Falls beides nicht umsetzbar sein sollte, ist es wichtig das Flächenverhältnis von Anode zu Kathode möglichst groß zu wählen. Die genannten Möglichkeiten zählen zum sogenannten konstruktiven Korrosionsschutz und bilden die zentralen Ansätze innerhalb passiver Korrosionsschutzmaßnahmen.

2.3.4 Spaltkorrosion

Durch die galvanische Zinkauflösung unterhalb einer Lackierung entsteht ein Spalt zwischen dem Stahl-Grundsubstrat und der Lackschicht. Dabei treten spezifische Schädigungsphänomene auf, die in drei Stadien unterteilt werden können [47] [48]. Im ersten Schritt läuft die klassische Korrosion belüfteter galvanischer Zellen ab, währenddessen sich die Sauerstoffkonzentration im Spalt, wegen der geometrisch bedingten Diffusionshemmung, kontinuierlich verringert. In Folge der Sauerstoffabnahme verstärken sich im zweiten Stadium die Hydrolysereaktionen der Stahlbestandteile im Spaltinneren. Insbesondere die Hydrolyse des Chroms zu $\text{Cr}(\text{OH})_3$, aufgrund des Anstiegs in dessen Löslichkeit durch eindiffundierende Chloridionen, setzt vermehrt Wasserstoffionen frei, wodurch der pH-Wert deutlich abfällt. In maritimen Umgebungen können bei Spalten bei hochlegierten Stählen durchaus pH-Werte zwischen 0 und 3 auftreten [50]. In der dritten Phase diffundieren weiterhin verstärkt Chloridionen aufgrund des Ladungsüberschusses an Wasserstoffionen in den Spalt. Dadurch beschleunigt sich der Korrosionsprozesses

zusätzlich [51]. Den besten Schutz vor Spaltkorrosion stellt die konstruktionsseitige Vermeidung von Spalten dar, ansonsten ist es notwendig, den Zutritt des Elektrolyten in die Spalten durch geeignete Maßnahmen zu verhindern.

2.3.5 Einfluss der Elektrolytzusammensetzung

Ein Schwerpunkt aktueller Forschung liegt auf der Untersuchung des Einflusses der Elektrolytzusammensetzung [14–16, 52–54] auf die Korrosionsgeschwindigkeit bei Zink. Panagopoulos et al. [14] vergleichen Elektrolytlösungen bestehend aus 0,001 M bis 1 M NaCl. Dem stellen sie die Ergebnisse aus Untersuchungen mit einem Elektrolyten, der aus 0,01 M NaCl und 0,001 M bis 0,1 M Natriummolybdat (Na_2MoO_4) besteht, gegenüber. Beide Elektrolytzusammensetzungen führen neben gleichmäßiger Flächenkorrosion auch zu Lochfraßkorrosion, die sich jeweils mit steigender NaCl-Konzentration im Elektrolyt verstärken. Im Gegensatz dazu sinkt die Korrosionsgeschwindigkeit bei Zugabe des Natriummolybdats deutlich ab. Dieses konträre Verhalten wird durch die verschiedenen Reaktionsprodukte erklärt. Bei Zugabe des Natriummolybdats lagert sich eine geschlossene Molybdänoxidschicht auf der Zinkoberfläche ab, wohingegen bei reinen NaCl-Lösungen die Anlagerung des Zinkhydroxids, das für die Passivierung des Zink verantwortlich ist, durch die Chloridionen behindert wird (vgl. [55] [56] [57]). Mittels Röntgenbeugung ist bewiesen, dass sich stattdessen das leichtlösliche Zinkchlorid (ZnCl_2) bildet, wodurch ein hoher Zinkgehalt im Elektrolyt beobachtet wird [14].

Obwohl der Einfluss der Kationen eines Elektrolyts bei atmosphärischer Korrosion allgemein als gering eingeschätzt wird, wiesen Prosek et al. [15] nach, dass bei einer jeweiligen Chloridionenkonzentration von $1,4 \text{ g/m}^2$ sowohl Magnesiumchlorid als auch Calciumchlorid eine deutliche Änderung der Korrosionsgeschwindigkeit im Vergleich zu Natriumchlorid bewirken. Dabei wird die Korrosionsgeschwindigkeit von Zink reduziert und bei Stahl erhöht und zwar in beiden Fällen in der Reihenfolge: Mg^{2+} - Ca^{2+} - Na^+ . Diese Reihenfolge korreliert mit der Tendenz, unlösliche Korrosionsprodukte zu bilden und somit die kathodische Reaktion durch eine Deckschicht zu unterbinden. In der Natriumchloridlösung fallen nach 28 Tagen neben $10,5 \text{ g/m}^2 \text{ Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ auch $12,6 \text{ g/m}^2 \text{ Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ aus, während in den Calciumchlorid- und Magnesiumchloridlösungen kaum Carbonate detektiert werden. In der Magnesiumchloridlösung liegt die Konzentration an $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ darüber hinaus mit nur $3,8 \text{ g/m}^2$ deutlich niedriger als in den beiden anderen Elektrolyten mit um die 10 g/m^2 [15]. In Klimawechseltests wirkt die Zugabe von Calciumchlorid meist

dennoch korrosionsfördernd, da die hygroskopische Wirkung des Salzes [58] die Feuchtigkeit auch in Phasen ohne direkte Wasserbelastung länger auf einem höheren Niveau hält.

Aufgrund der Aggressivität der Chloride untersuchten Zhang et al. [52] die Korrosionseigenschaften von verzinktem Stahl unter Natriumsulfatlösungen. Demnach reagieren die Strom- und Potentialverteilungen sehr empfindlich auf Änderungen der Elektrolytkonzentration und der Filmdicke. Der Strom an der Zinkfläche wächst mit zunehmender Nähe zum Stahl an und erhöht sich im Mittel sowohl mit abnehmender Filmdicke als auch mit wachsender Salzkonzentration im Elektrolyt. Die Stahlfläche weist im Gegensatz dazu eine über die gesamte Fläche gleichmäßig verteilte Stromdichte auf, die sich analog der Stromdichte am Zink ändert. Die Fernschutzwirkung des Zinks steigt mit größer werdender Elektrolytleitfähigkeit (wachsende Schichtdicke und zunehmende Salzkonzentration im Elektrolyt) und kleiner werdender Stahlfläche an. Die Größe der Zinkfläche spielt für die Schutzwirkung keine Rolle, für die Dauer des Schutzes aber sehr wohl. Je nach Parameterkombination beträgt die Schutzweite 0,5 cm bis etwa 3 cm [52].

Der Elektrolyt beeinflusst jedoch nicht nur die Korrosionsgeschwindigkeit. Er kann in extremen Fällen sogar die Rolle der Partner in galvanischen Paaren vertauschen. In früheren Arbeiten wird davon ausgegangen, dass dieser Effekt in karbonathaltigen Lösungen bei hohen Temperaturen auftritt [59] [60] [61]. Eine Inversion ist aber auch bei Raumtemperatur möglich, falls die Chloridkonzentration gering genug ist und ein passendes Flächenverhältnis von Anode zu Kathode vorliegt [17]. Yoo et al. erkannten beispielsweise, dass die Inversion bei einem Flächenverhältnis von Anode zu Kathode von 1 auftritt, bei einem Verhältnis von 20 hingegen nicht. Die Inversion äußert sich in einem Sprung des Stromflusses an der Stahlelektrode von $-120 \mu\text{A}$ auf $+50 \mu\text{A}$. Sie wählten für ihre Untersuchungen ein System aus Zink, Stahl und Korrosionsprodukten bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer 1 M NaHCO_3 Lösung [17].

Aufgrund der vielfältigen Einflussarten der Elektrolytzusammensetzung wird im Rahmen dieser Arbeit ein reiner Natriumchloridelektrolyt mit einer Konzentration von 5 gew.-% mit einem Mischelektrolyt aus 2,5 gew.-% Natriumchlorid und 0,5 gew.-% Calciumchlorid verglichen. Der Mischelektrolyt stellt dabei eine reale Belastung dar, wie sie beispielsweise im winterlichen Straßenverkehr auftritt.

2.3.6 Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Neben der Wahl des Elektrolyten und dessen Konzentration muss auch der Sauerstoffgehalt berücksichtigt werden [62–65]. Fabricino und Korshin bestätigen dies in einem Experiment, in dem sie das Korrosionspotential von Eisen in strömendem mit dem in stehendem Wasser vergleichen [66]. In Zyklen von Wasserfluss und Stagnation stellte sich heraus, dass das Korrosionspotential jedes Mal gleichmäßig sinkt, sobald das Eisen stehendem Wasser ausgesetzt ist. Die Entwicklung des Korrosionspotentials über mehrere Versuchsdurchläufe ist in Abbildung 9 dargestellt.

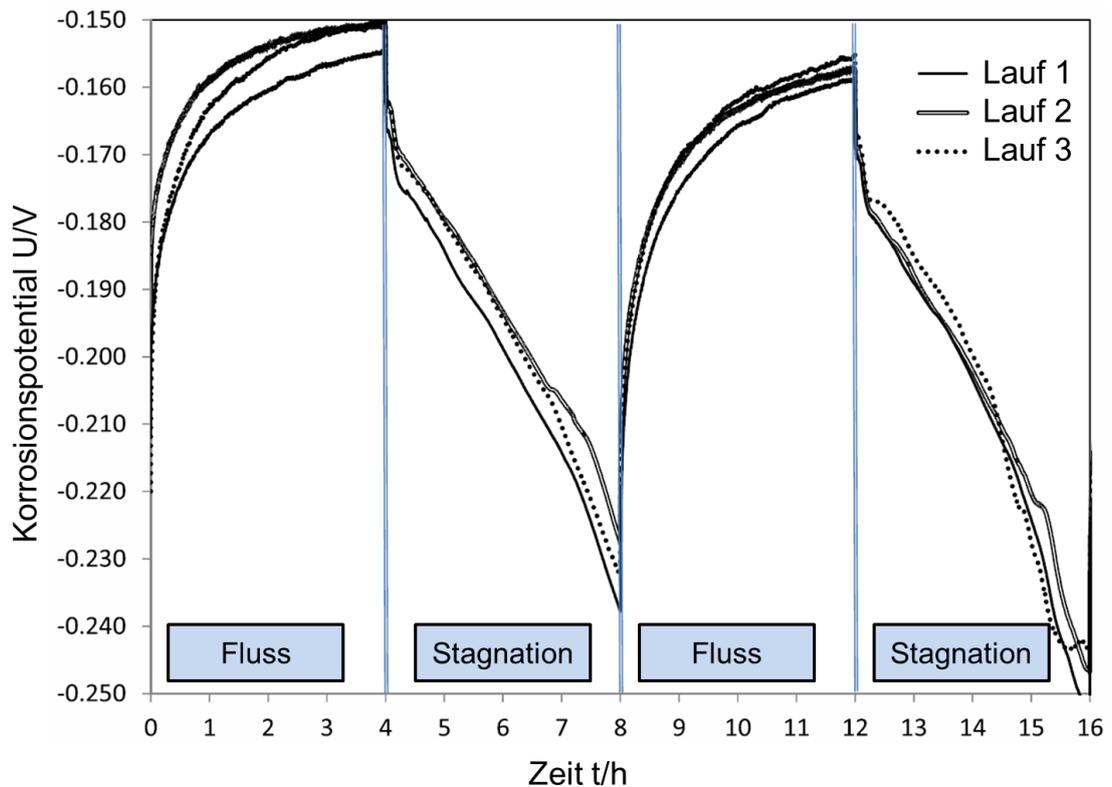


Abbildung 9: Entwicklung des Korrosionspotentials von Eisen in Wasser während Phasen des Wasserflusses und der Stagnation [66].

In der fließenden Phase im Anschluss steigt das Korrosionspotential wieder bis zu einem Sättigungswert an. Dies führen sie auf den Verbrauch des Sauerstoffs bei der kathodischen Teilreaktion der Korrosion zurück, der nicht schnell genug nachdiffundieren kann. Im Fall des fließenden Wassers kann diese Verarmung nicht auftreten, da die Korrosionszelle immer mit frischem, sauerstoffreichem Wasser versorgt wird. Gefestigt wird ihre Vermutung durch die Variation der anfänglichen Sauerstoffkonzentration im Wasser, was zu analogen Ergebnissen führt.

2.3.7 Einfluss der Korrosionsprodukte

Einen weiteren Schwerpunkt bildet die Betrachtung verschiedener Ausfallreaktionen und der daraus resultierenden Schichtbildung auf der Metalloberfläche, die sogar bis zu einer Passivierung führen kann. Die Produkte, die bei der Korrosion von Zink oder verzinktem Stahl in belüfteten Elektrolyten gebildet werden, sind aus vielen Arbeiten [67–72] bekannt und werden nochmals von Yoo et al. [16] [17] ausführlich beleuchtet. Zu Beginn der Korrosion entstehen jeweils Zinkoxid und Zinkhydroxid, die sich langsam je nach Umgebungsbedingungen weiter umwandeln. Eine CO₂-reiche Umgebung führt zu der Bildung von Zinkhydroxylcarbonaten, wie Zn₄CO₃(OH)₆ oder der Zinkblüte (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆). In marinen Klimaten mit höherem Chlorgehalt in der Luft entsteht dagegen vermehrt Simonkolleite (Zinkhydroxychlorid, Zn₅(OH)₈Cl₂) und in sulfatreichen Gegenden wie Industriegebieten wird zudem Osakait (Zinkhydroxysulfat, Zn₄SO₄(OH)₆) nachgewiesen. Außerdem kann sich Natriumzinkcarbonat (Na₂Zn₃(CO₃)₄) bilden [73]. Wird das Zink oder der verzinkte Stahl weiter den korrosiven Medien ausgesetzt, können nach längerer Zeit noch komplexere Korrosionsprodukte, wie Gordait (Zn₄Na(OH)₆SO₄Cl) entstehen, die jedoch in aktueller Literatur nicht mehr berücksichtigt werden. Alle Bildungsgleichungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Übersicht über die Bildungsreaktionen für die häufigsten Korrosionsprodukte des Zinks.

Zinkhydroxid	$Zn + 2 OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$
Zinkoxid	$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$
Zinkhydroxylcarbonat	$4 Zn(OH)_2 + CO_3^{2-} \rightarrow Zn_4CO_3(OH)_6 + 2 OH^-$
Zinkblüte	$5 Zn(OH)_2 + 2 CO_3^{2-} \rightarrow Zn_5(CO_3)_2(OH)_6 + 4 OH^-$
Simonkolleite	$5 Zn(OH)_2 + 2 Cl^- \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2 + 2 OH^-$
Osakait	$4 Zn(OH)_2 + SO_4^{2-} \rightarrow Zn_4SO_4(OH)_6 + 2 OH^-$
Natriumzinkcarbonat	$3 Zn(OH)_2 + 4 Na_2CO_3 \rightarrow Na_2Zn_3(CO_3)_4 + 6 NaOH$

Die gebildete Schicht aus den Korrosionsprodukten (Abbildung 10) weist eine lamellare Struktur auf [74], die sich aus verschiedenen Lagen der Zinkhydroxide, die durch Chlorid, Carbonat oder Sulfat modifiziert sind, zusammensetzt [75].

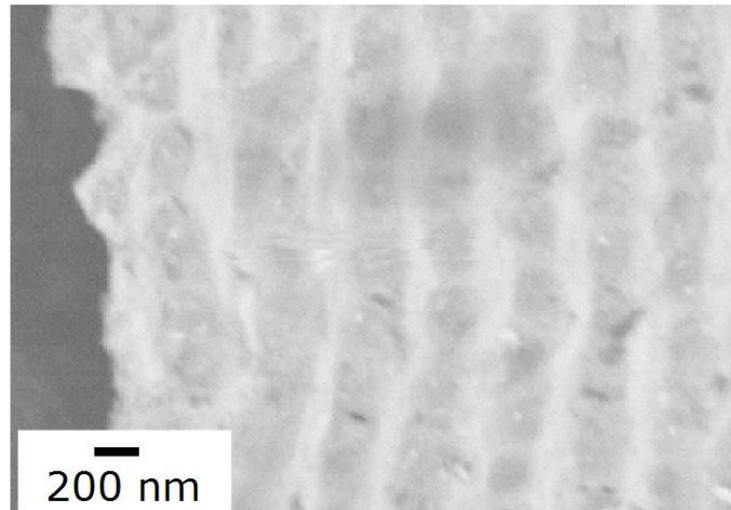


Abbildung 10: Lamellare Struktur der Korrosionsprodukte für zink-aluminium-beschichteten Stahl [74].

Außerdem existieren Zwischenlagen aus Wassermolekülen. Diese Struktur ist die Ursache für die vorliegenden Elektrolytleitfähigkeiten, die beobachteten Geschwindigkeiten der weiteren Reaktionen und die jeweilige Löslichkeit [76] [77]. Durch die gezielte Synthese der Korrosionsprodukte und die schichtweise Auftragung auf Stahloberflächen wird der Einfluss der unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen untersucht [16]. Als entscheidender Parameter für die Korrosionsgeschwindigkeiten wird die kathodische Stromdichte der Sauerstoffreduktion ausgewertet, da sie die wichtigste und auch geschwindigkeitsbestimmende Reaktion bei der Korrosion in belüfteten Elektrolyten darstellt. Die Reihenfolge der Korrosionsgeschwindigkeiten in abnehmender Ordnung veranschaulicht Tabelle 4.

Tabelle 4: Reihenfolge der Korrosionsgeschwindigkeiten nach der Ablagerung verschiedener Korrosionsprodukte [16].

	$j(\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4)$	Natriumzinkcarbonat
	$j(\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2)$	Simonkolleit
	$j(\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4)$	Osakait
	$j(\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2)$	Zinkblüte
	$j(\text{Stahl})$	Stahl

Die Ursache dieser Reihenfolge ist nicht abschließend geklärt. Die Vermutungen, dass die Komplexgröße oder die Stärke der hydrophoben Wechselwirkungen maßgeblichen Einfluss hätten, kann jedoch zumindest widerlegt werden, da sich jeweils keine korrelierenden Reihenfolgen ergeben [16]. Stattdessen scheint die Struktur der Schicht und damit deren Kompaktheit mit der Reihenfolge der Stromdichten übereinzustimmen, was von Höche [8] durch die von ihm simulierte effektive Porosität erklärt wird. Es sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig, da die Kompaktheit der Schichten sehr stark von den Umgebungsbedingungen abhängt.

In einer weiteren Arbeit [17] werden die gleichen Korrosionsprodukte auf einem verzinkten Stahlblech aufgebracht, um die anodische Zinkauflösung in Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung zu untersuchen. Auffällig ist, dass die Korrosionsprodukte, die die Sauerstoffreduktion gut vermindern, nicht unbedingt auch einen guten anodischen Schutz bieten. Stattdessen verringert gerade die Zinkblüte zusammen mit dem Simonkollekt die Zinkauflösung am effektivsten. Weder Natriumzinkcarbonat noch Osakait haben eine Wirkung auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Insgesamt hielt der verzögernde Effekt der Schicht aus Korrosionsprodukten nicht lange an. Nach maximal 24 Stunden war bei allen Schichten kein Unterschied im Stromfluss zum verzinkten Blech ohne künstliche Schicht vorhanden [17]. Dafür werden zwei Gründe angeführt: Entweder ist der elektrische Schutzeffekt der Schicht nicht so wichtig, wie die Behinderung des Sauerstoffzugangs durch die Schichtanordnung, oder alle Korrosionsprodukte wandeln sich schnell in die Produkte um, die auch während des Korrosionsvorgangs von verzinktem Stahl entstehen.

Als weitere Schutzschichten für Stahl werden neben Zink auch Zinkmagnesium- und Aluminiumsiliziumlegierungen verwendet [78] [79]. Diese spielen in der Automobilindustrie aktuell jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

2.3.8 Kathodische Delamination

Eine besondere Korrosionsart, die nur bei lackiertem Stahl auftreten kann, ist die kathodische Delamination. Ausgehend von einem Schaden in der Lackierung wird hierbei relativ wenig Stahl oder Zink oxidiert, sondern überwiegend die Haftung zwischen der Lackierung und dem Substrat zerstört [80].

Die zugrundeliegenden Prozesse der kathodischen Delamination bei verzinktem Stahl wurden ausführlich von Fürbeth et al. [81] [82] untersucht. Sie unterscheiden dabei zwischen einem Ritz bis auf das Grundsubstrat und einem Ritz, der die Verzinkung intakt lässt. Für einen gesamtheitlichen Überblick vergleichen sie die Ergebnisse aus Messungen der Potentialverteilung und der Elementzusammensetzung mit denen von Lackhaftungsprüfungen.

Grundsätzlich stellt sich an der Grenzfläche zwischen Zink und Elektrolyt im Defekt das typische Zn/Zn^{2+} Korrosionspotential von $-0,76\text{ V}$ referenziert auf die SCE ein. Das gemessene Potential an der Grenzfläche Lackierung/Zink von etwa $-0,3\text{ V}$ gegen die SCE wird durch das Gleichgewicht von Metallauflösung und Sauerstoffreduktion bestimmt. Für das lokale Gleichgewicht spielt die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch die Beschichtung die entscheidende Rolle, da die Sauerstoffreduktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktionskinetik darstellt. Durch diese Potentialdifferenz zwischen dem Defekt und der intakten Beschichtung entsteht ein galvanisches Element, bei dem die Delaminationsfront die Kathode und der Defekt die Anode bildet. Während der Korrosionsreaktion wird der pH-Wert an der Delaminationsfront durch die Produktion von Hydroxidionen gemäß Gleichung (37) alkalisch, wodurch sich die Adhäsion der Lackierung vermindert.



In dessen Folge verschiebt sich die Kathode kontinuierlich weiter unter die Lackschicht und die kathodische Delamination setzt sich fort [81]. Die dabei erreichte Korrosionsgeschwindigkeit wird kontinuierlich über den diffusionslimitierten Strom der Sauerstoffreduktion dominiert.

Etwas komplizierter verhält sich der Delaminationsprozess falls der Schaden auch die Zinkschicht betrifft und somit auch der Stahl in Kontakt mit dem Elektrolyt steht, wodurch das freiliegende Zink in dieser Situation zur Anode wird [82].

Zu Beginn, während das Zink den Stahl kathodisch schützt, handelt es sich um eine reine anodische Auflösung der Zinkschicht. Erst mit Fortschreiten des Korrosionsprozesses entsteht die Situation der kathodischen Delamination, weil sich dann an der Delaminationsfront eine lokale Kathode ausbilden kann. An dieser Kathode steigt wiederum der pH-Wert, wodurch die Delamination der Lackschicht voranschreitet.

Beide Prozesse sind deutlich anhand ihrer jeweiligen Potentialverteilungen, die z.B. mit der Kelvinsonde aufgenommen werden können, identifizierbar. In Abbildung 11

sind die zwei-dimensionalen Potentialverteilungen für beide Prozesse nach den gekennzeichneten Zeiten gegenüber gestellt.

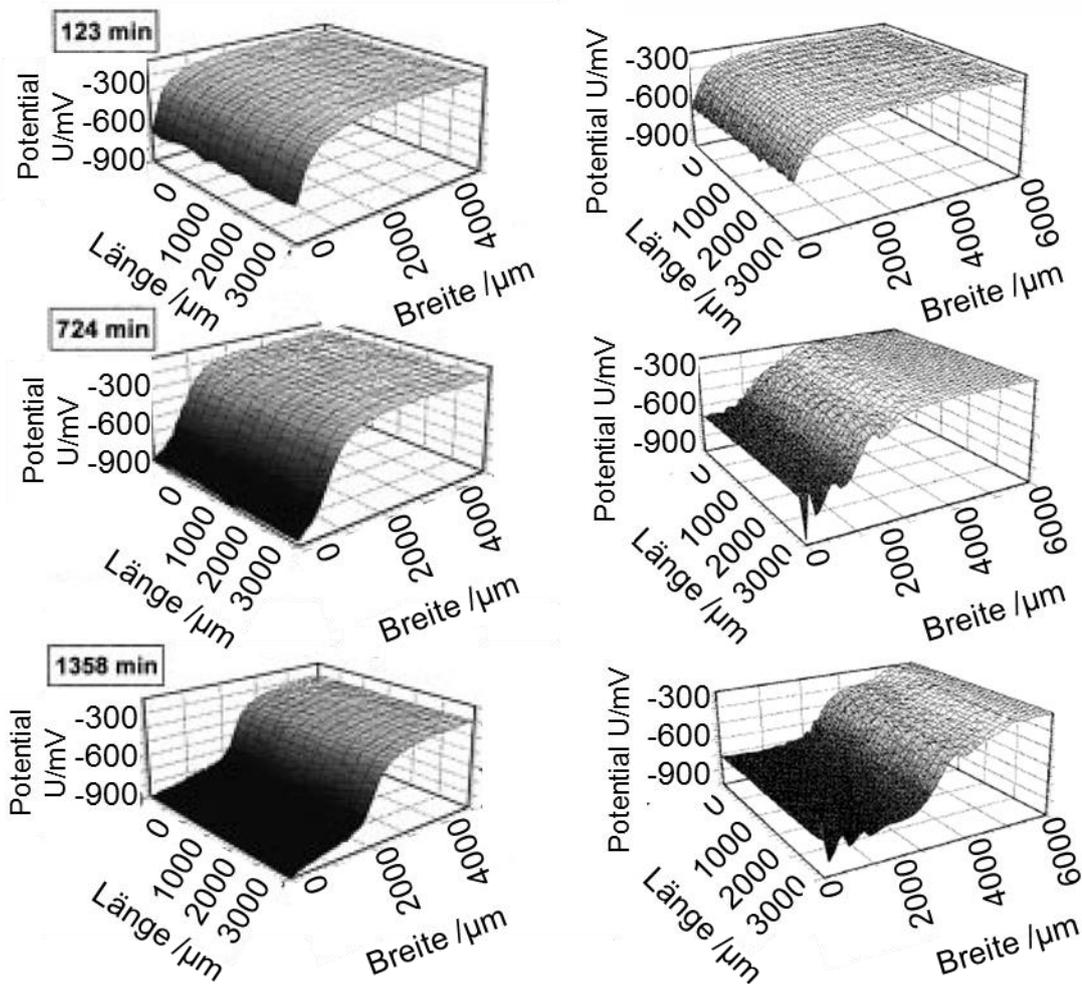


Abbildung 11: Zweidimensionale Darstellung der Potentialverteilungen, wie sie im Laufe der kathodischen Delamination entstehen. Links: Reine kathodische Delamination [81]. Rechts: Mischprozess mit galvanischer Auflösung der Verzinkung [82]. Die Messfläche der Rasterkelvinsonde beträgt jeweils 5 mm x 5 mm.

Bei der reinen kathodischen Delamination entstehen zwei Äquipotentialflächen, zwischen denen sich das Potential in dem schmalen räumlichen Bereich der Delaminationsfront stark verändert. Im Gegensatz dazu bildet sich bei dem Mischprozess mit der Zeit ein drittes Potentialplateau zwischen den beiden ersten aus. Der Potentialanstieg zwischen dem mittleren und dem obersten Plateau entspricht hierbei der Front der kathodischen Delamination [82].

3 Korrosionssimulation

3.1 Mathematische Grundlagen

Die mathematische Formulierung des Korrosionsprozesses in Form eines Gleichungssystems aus partiellen Differentialgleichungen ist analytisch nicht lösbar. Deshalb erfolgt die Lösung derartig komplexer Aufgabenstellungen mittels numerischer Verfahren, zu denen auch die Methode der Finiten Elemente (FEM) zählt, die für diese Arbeit verwendet wird.

3.1.1 Methode der Finiten Elemente

Das Vorgehen bei der Anwendung der finiten Elemente Methode ist stets dasselbe: Die zu lösende Gleichung bzw. das Gleichungssystem muss zunächst in die sogenannte „schwache Form“ gebracht und gleichzeitig muss die ursprüngliche Geometrie in kleine Teilgebiete zerlegt werden. Nun kann die gesuchte Lösung durch die stetig fortgesetzte Reihe der Lösungen in den Teilgebieten genähert werden.

Die „schwache Form“ wird aus der Variationsrechnung bzw. nach dem Ritzschen Variationsverfahren erhalten. Dazu wird die ursprüngliche „starke Form“ der Differentialgleichung mit einer Testfunktion v multipliziert und im Anschluss über das gesamte Gebiet Ω integriert. Für die Testfunktion gilt als einzige Bedingung, dass sie auf dem Rand $\partial\Omega$ verschwinden muss [107]. Damit kann der Raum

$$V_0 = \{v \in V_{L^2} : v|_{\partial\Omega} = 0\} \quad (38)$$

definiert werden, wobei V_{L^2} der Raum der quadratintegriblen Funktionen auf Ω mit endlicher Norm ist. Für die Poisson-Gleichung

$$f = -\Delta u \quad (39)$$

folgt somit beispielsweise bei Anwendung der Greenschen Identität

$$\int_{\Omega} f * v \, dx = - \int_{\Omega} \Delta u * v \, dx \quad (40)$$

$$= - \int_{\Omega} \nabla u * \nabla v \, dx - \int_{\partial\Omega} \vec{n} * \nabla u * v \, ds \quad (41)$$

$$= \int_{\Omega} \nabla u * \nabla v \, dx \quad (42)$$

mit \vec{n} dem normalen Einheitsvektor. Das bedeutet, dass nun die gesuchte Lösung $u \in V_0$ der Poisson-Gleichung nicht mehr zweimal differenzierbar sein muss, sondern nur noch die schwächere Bedingung, einmal differenzierbar zu sein, erfüllen muss.

Durch die Unterteilung der Gesamtgeometrie in kleinere Teilgebiete ist es möglich, genäherte Teillösungen in den sogenannten Elementen zu finden, die final zur genäherten Gesamtlösung zusammengesetzt werden können. Der Hintergrund dieses Vorgehens ist, dass auf diese Weise die nicht berechenbare Differentialgleichung in ein lineares Gleichungssystem überführt wird, das numerisch gelöst werden kann. Ein Beispiel für die Lösung der Diffusionsgleichung mittels der FEM haben Heinrich et al. [116] vorgestellt.

3.1.2 Vernetzung

Die notwendige Unterteilung der Gesamtgeometrie in Teilgebiete wird durch die Vernetzung erreicht, für die es verschiedene Verfahren gibt, die sich in ihrer Rechenstabilität und ihrem Rechenaufwand unterscheiden. Die Vernetzung an sich stellt einen eigenen komplexen Bereich in der numerischen Modellierung dar. Da im Rahmen dieser Arbeit keine neue Vernetzungsmethode entwickelt wird, sondern nur vorhandene Verfahren angewendet werden, beleuchten die folgenden Abschnitte die Eigenschaften der genutzten Netze für zweidimensionale Geometrien.

Einige grundlegende Eigenschaften besagen, dass sich einzelne Netzelemente nicht überschneiden dürfen und dass sich zwischen ihnen kein freier Raum befinden darf. Das bedeutet, dass die Schnittmenge zweier benachbarter Elemente in 2D genau ein gemeinsamer Rand oder genau ein gemeinsamer Eckpunkt sein darf [117] [118].

Die am meist verbreiteten finiten Elemente für die Lösung von Differentialgleichung bis zur zweiten Ordnung, wie sie die Poisson-Gleichung und die Diffusionsgleichung darstellen, sind die sogenannten Lagrange Elemente. Dabei wird der ursprüngliche Raum durch ein Polynom beliebiger Ordnung q diskretisiert. Meist wird das Polynom erster Ordnung ($q = 1$) verwendet, das im zweidimensionalen Fall dem Courant-Dreieck entspricht und den geringsten Rechenaufwand bedeutet. Andererseits bieten Polynome höherer Ordnung ($q > 1$) Vorteile hinsichtlich der Genauigkeit. Für die Koordinaten der Netzpunkte im Dreieck gilt

$$x = \left(\frac{i}{q}, \frac{j}{q} \right) \quad 0 \leq i + j \leq q \quad (43)$$

In Abbildung 12 sind verschiedene Lagrange-Elemente für Polynome der Ordnung $q = 1, 2, 3$ zur Veranschaulichung grafisch dargestellt.

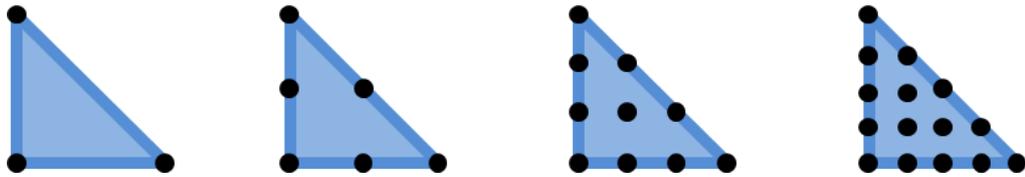


Abbildung 12: Dreieckige Netzelemente nach Lagrange für $q = 1, 2, 3, 4$. (nach [118])

Alternativ können auch Vernetzungen gewählt werden, die die Geometrie nicht vollständig bedecken, d. h. sie sind nicht konform bezüglich der ursprünglichen Geometrie. Ein Beispiel hierfür sind Crouzeix-Raviart-Elemente, die wie die Lagrange-Elemente aus linearen Polynomen bestehen, aber nicht stetig in allen Netzpunkten sein müssen. Sie eignen sich für Anwendungen, bei denen die Näherungslösung der Differentialgleichung ebenfalls unstetig ist. Ein größerer Überblick über mögliche Netzelemente wird in [118] gegeben.

3.1.2.1 Adaptive Vernetzung

Durch eine a priori Fehlerabschätzung der genäherten Lösung u_h im Vergleich zur exakten unbekanntenen Lösung u können nützliche Informationen bezüglich der Konvergenz der Rechnung gewonnen werden [117]. Da grundsätzlich die gewünschte Lösung mit minimal möglichem Aufwand erreicht werden soll, ist es nicht zielführend, die Vernetzung beliebig zu verfeinern, obwohl dadurch der Fehler stetig verkleinert werden könnte. Stattdessen wird eine sogenannte adaptive Vernetzung gewählt, bei der ein Algorithmus den a priori Fehler bezüglich der Elementgröße minimiert. Für das in diesem Kapitel gewählte Beispiel, die Lösung der Poisson-Gleichung, ergibt sich die a priori Fehlerabschätzung zu

$$\|u - u_h\| \equiv \|\nabla e\|_{L^2} \leq C \left(\sum_{T \in \mathcal{T}_h} h_T^2 \|R\|_T^2 + h_T \|\partial_n u_h\|_{\partial T}^2 \right)^{1/2} \quad (44)$$

wobei

R das Residuum der starken Lösung

h_T die Elementgröße

∇e die Größe des Fehlers und

C eine beliebige endliche Konstante

bezeichnet.

Durch die Vorgabe des maximal erlaubten Fehlers ∇e_{\max} wird ausgehend von einer groben Vernetzung der Bereich, in dem der Grenzwert überschritten wird, die Elementgröße verkleinert. Im Anschluss wird erneut der Fehler berechnet und mit ∇e_{\max} verglichen. Diese Schleife wiederholt sich solange bis der Grenzwert überall unterschritten wird oder die Ressourcen des Rechners ausgeschöpft sind [117]. Ein Beispiel zu dieser Methode der Fehlerminimierung ist Abbildung 13 zu entnehmen.

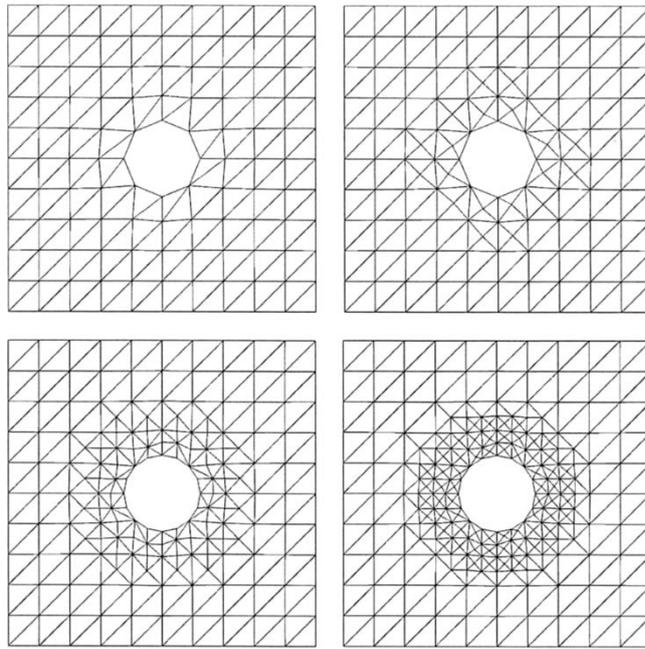


Abbildung 13: Darstellung einer Schleife der kontinuierlich verfeinerten Vernetzung eines Kreises - ausgehend von einem ursprünglich groben Netz [117].

3.1.2.2 Arbitrary Lagrangian Eulerian Methode

Während des Korrosionsprozesses ändert sich kontinuierlich die Struktur der untersuchten Geometrie. Daher ist es notwendig die zeitliche Entwicklung der Vernetzung zu berücksichtigen. Prinzipiell existieren zwei Methoden um Netzverschiebungen zu erfassen. Zum einen bietet sich die Methode nach Lagrange dazu an, feste Strukturen zu beschreiben, weil hierbei das Koordinatensystem am Material fixiert ist und dadurch die Verschiebungen des Netzes innerhalb der Geometrie leicht zu berechnen sind. Besonders in der Betrachtung von freien Oberflächen oder Grenzflächen zwischen zwei Domänen liegt die Stärke dieser Methode. Es gilt dann für eine Funktion y im Lagrange System

$$\frac{d}{dt}y = \dot{y} \quad (45)$$

Zum anderen wird die Methode nach Euler vorwiegend verwendet, um fluide Bewegungen darzustellen. In der Fluidodynamik werden meist makroskopische

Variablen wie Temperatur und Druck genutzt, um den Zustand eines Systems zu beschreiben. In diesem Fall wird ein fixes Koordinatensystem bevorzugt, das diese Größen nicht beeinflusst und in dem stattdessen für zeitlichen Änderungen einer Funktion y

$$\frac{d}{dt}y = \dot{y} + \nabla(y * u_F) \quad (46)$$

gilt.

Die Beschreibung des Korrosionsprozesses erfordert die Betrachtung sowohl von fluiden Systemen als auch von starren Strukturen, weswegen beide Koordinatensysteme einzeln verwendet Schwächen aufweisen. Als zielführend hat sich die Kombination aus beiden Methoden herausgestellt, die unter dem Namen „Arbitrary Lagrangian Eulerian Methode“ (ALE) in vielen Problemstellungen mit Flüssigkeit-Struktur-Wechselwirkung Anwendung findet [10] [11]. Veranschaulicht wird die ALE in Abbildung 14, in der dargestellt ist, dass die großen Verschiebungen, wie sie in den einzeln angewandten Methoden jeweils auftreten (oben in der Abbildung) durch die Kombination (unten) deutlich reduziert werden.

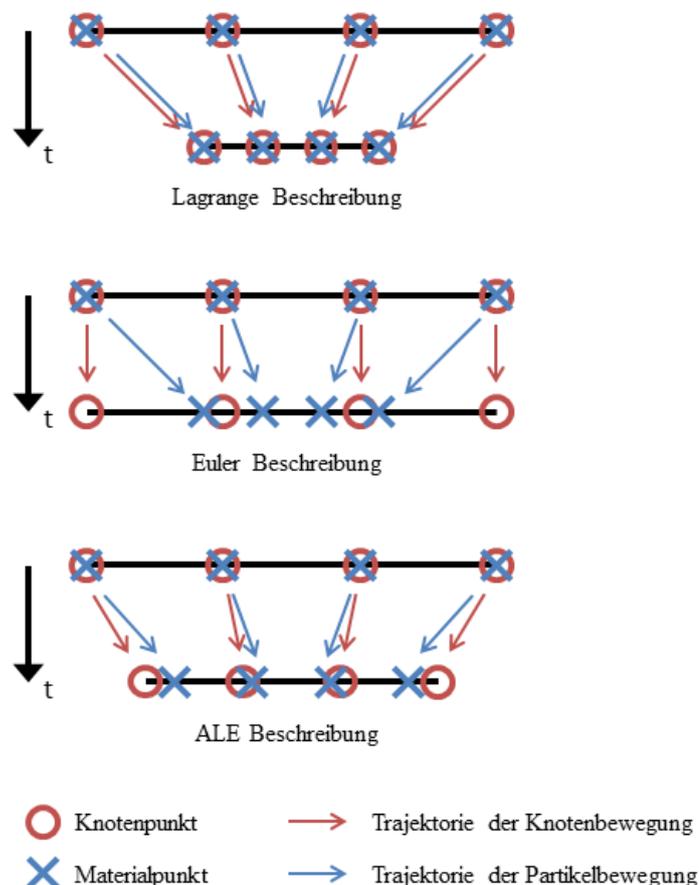


Abbildung 14: Eindrückendes Beispiel für die verschiedenen Netzbewegungen bei der Lagrange-, der Euler- und der ALE-Methode. (nach [11])

3.1.3 Gleichungslöser

Nachdem die Geometrie mit der mathematischen Beschreibung der Aufgabenstellung passend vernetzt ist, muss das entstandene Gleichungssystem gelöst werden. Aufgrund der Komplexität der entsprechenden Matrizen ist dies keineswegs eine triviale Aufgabe, die von leistungsstarken Gleichungslösern, sogenannten Solvern, erfüllt wird.

3.1.3.1 Direkte Solver

Allgemein arbeiten alle Solver, die für die Lösung von FEM-Simulationen genutzt werden, mit dünnbesetzten Matrizen A , wodurch die Lösung x aus dem Gleichungssystem

$$A x = b \quad (47)$$

durch eine LU-Faktorisierung erhalten werden kann. Bei der LU-Zerlegung wird die Ausgangsmatrix als ein Produkt aus einer linken-unteren und einer rechten-oberen Dreiecksmatrix dargestellt. Im Gegensatz zu iterativen Methoden ist es für direkte Methoden besonders entscheidend eine möglichst dünn besetzte Matrix zu erhalten. Daher werden die Spalten der Matrizen mit vorgeschalteten Preordering-Algorithmen sinnvoll sortiert [119]. In den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen folgt im Anschluss die direkte Lösung des Gleichungssystems durch den MUMPS (Multifrontal massively parallel sparse direct solver).

3.1.3.2 Nicht-Linearität

Zur Lösung von nicht-linearen Gleichungssystemen wird meist das automatische Newton-Verfahren verwendet. Das Newton-Verfahren [120] beruht auf der Linearisierung einer Funktion in einem beliebigen Startwert und der anschließenden Berechnung der Nullstellen der linearisierten Form. Diese Lösung wird im nächsten Iterationsschritt gemäß der prinzipiellen Gleichung (48) als Ausgangswert für die folgende Linearisierung verwendet.

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (48)$$

In mehrdimensionalen Rechnungen verursacht das Aufstellen der inversen Jakobimatrix den größten Aufwand. Daher haben sich vereinfachte Verfahren etabliert, die die Ableitung bzw. die Jakobimatrix nicht bei jedem Iterationsschritt neu berechnen, sondern nur nach einer vorgegebenen Anzahl an Schritten. Der Rechenzeitgewinn geht allerdings zu Lasten der Konvergenzgeschwindigkeit. Eine

weitere Notwendigkeit stellt die Vergrößerung des Konvergenzbereichs des Newton-Verfahrens insbesondere bei der Lösung von partiellen Differentialgleichungen dar, da in diesen Fällen der Startwert oft nur schlecht approximiert werden kann. Diese sogenannte Globalisierung wird über einen Dämpfungsfaktor w_n erreicht.

$$x_{n+1} = x_n - w_n * \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (49)$$

Der Dämpfungsfaktor liegt im Interwall (0;1] und wird zu Beginn der Rechnung groß gewählt und dann schrittweise verkleinert bis Konvergenz erreicht wird [121].

3.1.3.3 Zeitabhängigkeit

Zeitabhängige Aufgabenstellungen werden analog zu den zuvor beschriebenen nicht-linearen Gleichungssystemen gelöst, jedoch werden zusätzlich iterativ Zeitschritte miteinbezogen. Comsol Multiphysics bietet hierfür verschiedene Möglichkeiten an. Zum einen kann die explizite Methode Dormand-Prince-5 ausgewählt werden oder alternativ stehen die impliziten Methoden BDF (backward differentiation formula) oder generalized- α zur Verfügung. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wird die BDF-Methode verwendet, da implizite Verfahren im Allgemeinen die größere Stabilität aufweisen. Schon am einfachen Beispiel

$$y'(x) = -\alpha * y(x) \quad (50)$$

zeigt sich die Problematik einer expliziten Methode. Nach dem expliziten Euler-Verfahren ergibt sich die Iteration mit Schrittweite h zu

$$y_{i+1} = y_i - h * y_i \quad (51)$$

und die Lösung damit zu

$$y_i = (1 - \alpha * h)^i * y_0 \quad (52)$$

Daraus folgt, dass das explizite Euler-Verfahren nur dann stabil ist, falls

$$|1 - \alpha * h| < 1 \quad (53)$$

gilt. Beim impliziten Euler-Verfahren folgt aus dem Iterationsschritt

$$y_i = (1 + \alpha * h)^i * y_{i+1} \quad (54)$$

die Lösung

$$y_i = (1 + \alpha * h)^{-i} * y_0, \quad (55)$$

die für alle h stabil ist.

Ähnliche Stabilitätsbetrachtungen führen dazu, dass die Wahl auf die BDF-Methode fällt und nicht auf die generalized- α -Methode. Obwohl letztere, insbesondere für kleine Ordnungen die Dämpfung bei großen Gradienten in der Lösung besser kontrollieren kann als die BDF-Methode, ist sie aus genau diesem Grund auch weniger stabil. Für die komplexen gekoppelten Aufgabenstellungen des Korrosionsvorgangs bietet die Wahl des BDF also die entscheidenden Stabilitätsvorteile, die für die Entwicklung der Simulationen notwendig sind.

3.2 Aktueller Kenntnisstand

3.2.1 Einsatz der Finite Elemente Methode

Der erste Einsatz der Finite Elemente Methode zur Simulation von Korrosionsprozessen wird 1982 von Fu [84] vorgeschlagen und wenige Zeit später auch zur Simulation eines galvanisches Paares an einem Dampfkessel angewendet [85]. Zusätzlich zum Vergleich der Simulationsergebnisse mit dem Experiment ist es wichtig, die Rechnung an sich zu verifizieren. Dies wird von Vankeerberghen et al. am Beispiel einer rotierenden Elektrode (Abbildung 15) in einer Elektrolytlösung dargestellt [83].

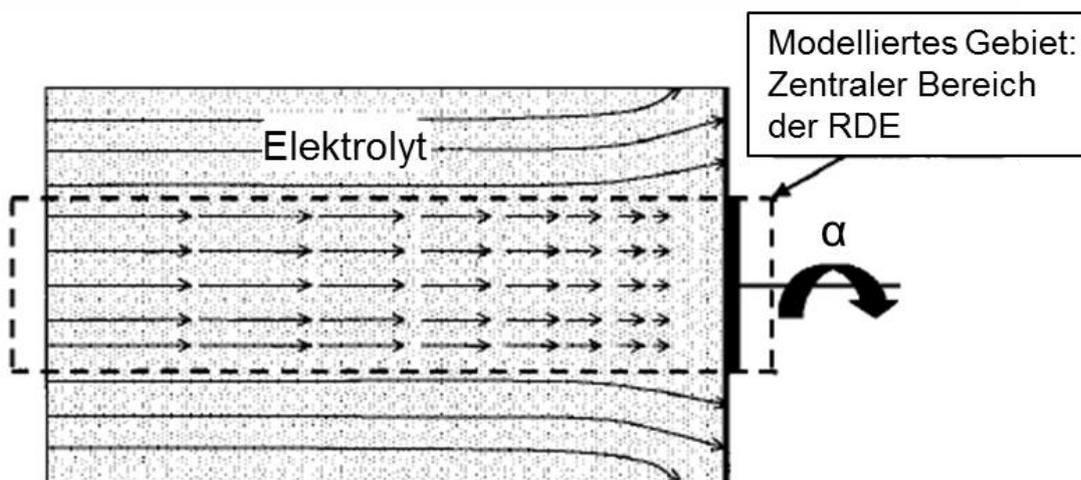


Abbildung 15: Schematische Darstellung der verwendeten rotierenden Elektrode [83].

An der Scheibe werden parallel zwei mögliche kathodische Reaktionen (vgl. auch Kapitel 2.1.3 zum Pourbaix-Diagramm) und die anodische Metallauflösung berücksichtigt. Die kathodischen Reaktionen sind die Sauerstoffreduktion gemäß



und die Wasserstoffentwicklung nach



An diesem Beispiel, das einfach genug ist, um es analytisch lösen zu können, aber komplex genug, um die Vorzüge der FEM zu erkennen, wird das Polarisationsverhalten der Elektrode berechnet. Die Lösung wird in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode, der Sauerstoff- ($C_{O_2} = 0,2 \text{ mol/m}^3$ bzw. $C_{O_2} = 0,4 \text{ mol/m}^3$) und der Wasserstoffionenkonzentration ($\text{pH} = 1$ bzw. $\text{pH} = 2$) im Elektrolyten betrachtet. Dabei findet zum einen der Transport der Spezies zur und von der Elektrode und zum anderen die Butler-Volmer-Gleichung für jede der an der Elektrode auftretende Reaktion Berücksichtigung. Für die drei resultierenden Stromdichten gilt somit:

$$j_{O_2-Red} = -4 F k_{O_2-Red} [O_2] [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha_{O_2-Red} F (\Phi_S - \Phi_L)}{RT}\right) \quad (58)$$

$$j_{H_2-Ent} = -2 F k_{H_2-Ent} [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha_{H_2-Ent} F (\Phi_S - \Phi_L)}{RT}\right) \quad (59)$$

$$j_M = F k_M \exp\left(-\frac{\alpha_M F (\Phi_S - \Phi_L)}{RT}\right) \quad (60)$$

mit α dem Ladungstransferkoeffizienten
 k den jeweiligen Reaktionskonstanten
 Φ_S dem Potential der Elektrode
 Φ_L dem Potential in der Lösung
 F der Faraday-Konstanten
 R der allgemeinen Gaskonstanten und
 T der Temperatur.

Für die numerische Rechnung wird die Geometrie in drei Bereiche aufgeteilt, die sich in der Art der zu lösenden Gleichungen unterscheiden. Der erste Bereich ist die wässrige Lösung, der zweite die Elektrode und der dritte die Grenzschicht zwischen den beiden Erstgenannten. Im ersten Bereich wird die Nernst-Planck-Gleichung für jede Spezies i unter Berücksichtigung der Ladungsneutralität gelöst.

3.2 Aktueller Kenntnisstand

$$\vec{\nabla}(D_i \vec{\nabla} c_i) + \frac{z_i F D_i}{RT} \vec{\nabla}(c_i \vec{\nabla} \phi_L) - \vec{v} c_i = 0 \quad \forall i \quad (61)$$

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (62)$$

mit D_i den Diffusionskonstanten
 c_i den jeweiligen Konzentrationen
 z_i den Ladungszahlen und
 v dem Geschwindigkeitsfeld der Konvektion im Elektrolyten

Wobei v von der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode abhängt. Als Randbedingungen müssen in der Grenzschicht die Flüsse aller Spezies in dieses Gebiet oder aus dem Gebiet heraus gleich ihrer Produktions- bzw. Verbrauchsrate sein. Schließlich muss in der Elektrode die Laplace-Gleichung für die Potentialverteilung der Elektrode gelöst werden.

Aus der analytischen Rechnung nach Vankeerberghen et al. [83] folgt eine Gleichung für die von der Potentialverteilung abhängige Gesamtstromdichte. Durch die Variation des Potentials kann folglich die Polarisationskurve berechnet werden, die in der gleichen Form auch aus den Simulationen folgt (Abbildung 16).

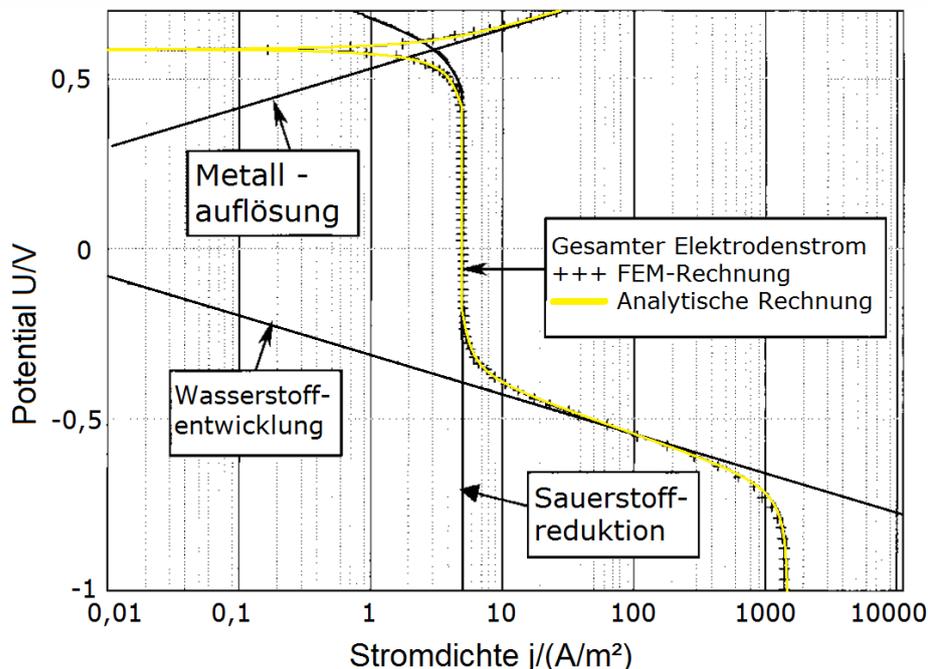


Abbildung 16: Teil- und Gesamtpolarisationskurve für ein System aus zwei kathodischen Reaktionen (Wasserstoffentwicklung und Sauerstoffreduktion) und der anodischen Metallauflösung. In Gelb ist die Lösung der analytischen Rechnung dargestellt, während die Lösung der FEM-Rechnung als schwarze Pluszeichen gezeigt ist [83].

Im Vergleich der beiden Lösungswege ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren. Darüber hinaus weist die Finite-Elemente-Rechnung noch weitere Vorteile auf [83]:

- Es kann das Modell mit allen Transportmechanismen (Diffusion, Konvektion und Elektromigration) gleichzeitig betrachtet werden.
- Auf empirische oder angenommene Daten für die Dicke der Diffusionsschicht kann verzichtet werden. Stattdessen ist die Diffusionsschicht selbst ein Teil der Ergebnisse aus den Finite-Elemente-Simulationen.
- Die Finite-Elemente-Simulationen können leicht auf komplexere Geometrien oder höhere Anzahl an Spezies erweitert werden, da das Modell in jedem Fall für das gesamte System aus elektrochemischen Phänomenen berechnet wird.

3.2.2 Lokale Korrosionsphänomene (Spalt- und Lochfraßkorrosion)

Die ersten Simulationsmodelle zur Spalt- und Lochfraßkorrosion stammen bereits aus den 60er Jahren, als Franck und Fitzhugh [86] mit einem Analogrechner zwei Differentialgleichungen lösen um periodische Schwankungen in elektrochemischen Parametern bei lokaler Korrosion zu erklären. In den folgenden Jahren entstehen dazu mehrere Arbeiten, so dass Sharland bereits 1987 ein erstes Review zu der Modellierung von Spalt- und Lochfraßkorrosion [87] verfasst. Für Lochfraß unterteilt er die Modelle zunächst grob in drei Typen, je nach dem zeitlichen Fortschritt.

Die erste Phase, die sogenannte Initiierungsphase, startet mit der Beschreibung der Passivierung, wofür Griffin ein einfaches die Charakteristik des Aktiv-Passiv-Übergangs beschreibendes Modell entwickelt [88]. Er bezieht nur die elementarsten Prozesse ein und löst die Aufgabenstellung über einen Oberflächenbedeckungsfaktor, der sich je nach Art der Passivschicht zwischen Null und Eins ändert. Alternativ kann der Zusammenbruch der Passivierung über einen statistischen Ansatz betrachtet werden, der von Inhomogenitäten im passiven Metall oder im Elektrolyt ausgeht [89] [90] [91]. Hierbei wird angenommen, dass ein Keim für Lochfraß mit einer definierten Frequenz entsteht und mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit wieder verschwindet. Erst wenn der Keim eine bestimmte Zeit überdauert hat, wird daraus endgültig Lochfraß.

Nun folgt die frühe Lochfraßphase, in der sich die Korrosionszelle entwickelt, die kontinuierlich weiteren Lochfraß bedingt. Die dritte Phase beschreibt das Wachsen

3.2 Aktueller Kenntnisstand

des Lochfraßes durch die verschiedenen Transportphänomene im Elektrolyt. Der Übergang zwischen der zweiten und dritten Phase ist fließend.

In diesen beiden Phasen ist es unumgänglich, chemische Reaktionen und den Massetransport im neu entstandenen Spalt zu berücksichtigen. Dazu liefert Walton [92] ein allgemein gehaltenes Modell, das den Massetransport über die Nernst-Planck-Gleichung und die Porosität beinhaltet. Einen ähnlichen Ansatz verfolgt auch Sharland, der von einem komplett passivierten Spalt ausgeht und daraufhin die Ausbreitung des Spalts simuliert [93]. Auch in seinem Ansatz wird die Konvektion nicht einbezogen, da Modelle mit laminaren Strömungen schwierig und Modelle mit turbulenten Strömungen zunächst nicht zu berechnen sind [87].

Silverman führt daher verschiedene dimensionslose Gruppen ein, die eine Vorhersage zum Korrosionsverhalten liefern können, obwohl die Gleichungen, aus denen sie abgeleitet werden, selbst nicht lösbar sind [94]. Er identifiziert dazu verschiedene charakteristische Skalierungsfaktoren, wie die

- Länge des Spalts L
- eine Sättigungskonzentration C_0
- die Mobilität U_0
- den Diffusionskoeffizient D_0 einer Komponente des Elektrolyts
- die maximale Differenz der Potentiale zwischen Spalt und außerhalb des Spalts Φ_0
- einer Reaktionsrate an den Wänden r_0 und
- eine Strömungsgeschwindigkeit v_0 .

Aus diesen Faktoren leitet er ab, dass Elektromigration vernachlässigbar sei, falls

$$\frac{zF\phi_0}{RT} \ll 1 \quad (63)$$

zutrifft. Für den Fall

$$\frac{v_0 L}{D_0} \ll 10^{-2} \quad (64)$$

spielt Konvektion keine Rolle. Der Einfluss des Reaktionsterms ist verschwindend gering, falls

$$\frac{(x+y)L^2 r_0}{x y D_0 C_0} \ll 10^{-2} \quad (65)$$

gilt, wobei x und y die Ausdehnung des Spalts beschreiben.

Schließlich untersucht Watson ausführlich den Einfluss der Spaltform auf die Korrosion [95]. Er verdünnt einen Spalt an verschiedenen Stellen (Abbildung 17) und simuliert für diese Geometrien die pH-Werte, die Konzentrationen der Korrosionsprodukte und die Zeiträume, bis der Korrosionsprozess einsetzt.

Obwohl die Durchschnittsbreite des Spalts bei allen Geometrien dieselbe ist, wird eine sehr starke Abhängigkeit des Ortes der Verdünnung auf alle Ergebnisse beobachtet. Es ist daher unabdingbar, die genaue Spaltgeometrie und auch ihre Veränderung mit der Zeit zu kennen, weil sie den weiteren Korrosionsprozess durchaus beeinflussen kann.

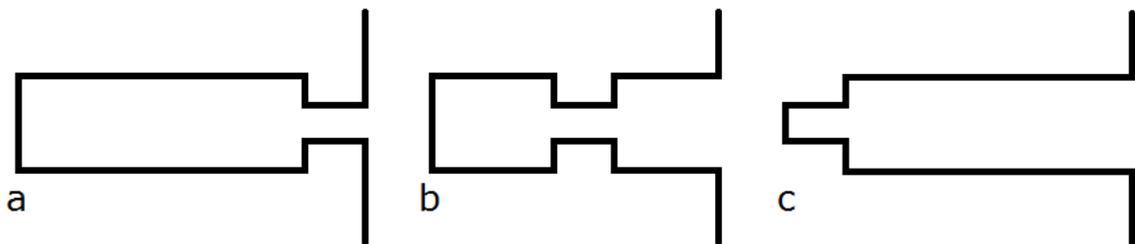


Abbildung 17: Von Watson untersuchte Spaltgeometrien. a) Verengung des Spaltes direkt an der Öffnung. b) Mittige Verengung des Spaltes. c) Verengung des Spaltes erst ganz an Ende. (Nach [95])

Einen weiteren sehr ausführlichen Überblick über Lochfraßkorrosion bietet die Dissertation von Saleh [96], die den zugrundeliegenden Mechanismus des Lochfraßes beschreibt. Sie baut dabei auf den Ergebnissen von Laycock und White [97] auf, die in ihren Simulationen als Erste auch den Ausfall von Korrosionsprodukten berücksichtigen und somit während des Spaltwachstums spontane Repassivierung beobachten. Wichtiger für Saleh ist jedoch der Aspekt, dass zusätzlich zum Spalt auch die Umgebung außerhalb des Spalts Beachtung findet. Laycock und Whites Resultate deuten auf ein eher in die Breite gehendes Spaltwachstum hin, statt auf ein halbkreisförmiges Wachstum, wie es vorher meist angenommen wurde. Zur selben Zeit untersuchen Malki und Baroux [98] den Übergang zwischen aktivem und passivem Verhalten bei der Spaltkorrosion. Bei nicht verformbaren Grenzen stellen sie in ihrem Modell den Korrosionsprozess als Fluss der Korrosionsprodukte durch die Grenzfläche von Metall und dem Spaltinneren dar. Dadurch können sie nachweisen, dass verschiedene Metallzusammensetzungen andere pH-Werte bedingen und somit die Art des Metalls den Passivierungszeitpunkt beeinflusst, wie es nach dem allgemeinem Kenntnisstand auch erwartet wird.

3.2 Aktueller Kenntnisstand

Allen diesen Arbeiten ist jedoch gemein, dass sie entweder die Spaltdeformation oder die Ausfällreaktionen vernachlässigen oder zumindest den gegenseitigen Einfluss nicht berücksichtigen. Daher haben Sun et al. ein neueres Modell für die Spaltkorrosion von Eisen [6] vorgestellt, in dem sie genau diese Schwachpunkte vermeiden. Das Vorgehen von Sun et al. weist außerdem viele Gemeinsamkeiten zu dem in dieser Arbeit aufgebauten Modell auf und wird deswegen im Folgenden näher beschrieben.

Die Aufgabenstellung wird zunächst in eine Beschreibung der Elektrizität, des Stofftransports, der Elektrochemie, der Hydrolysereaktionen und der Geometriedeformation unterteilt. Der zeitabhängige elektrische Teil umfasst grundlegende Gleichungen wie das ohmsche Gesetz

$$\vec{j} = \sigma * \vec{E} \quad (66)$$

die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \vec{j} = 0 \quad (67)$$

und die erste Maxwell-Gleichung

$$\nabla * (\varepsilon * \vec{E}) = \rho \quad (68)$$

wobei \vec{j} die Stromdichte

σ die Leitfähigkeit

\vec{E} das elektrische Feld und

ρ die Ladungsdichte

beschreibt.

Zusätzlich wird der Stromfluss in Normalenrichtung über die Ränder als Neumann-Randbedingung für das Potential ϕ festgelegt.

$$-\sigma * \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{n}} \Big|_{\Gamma} = \sum_j i_{k,j} \quad (69)$$

Dabei ist $j = 1, 2, \dots$ die Anzahl der beteiligten Spezies und $k = a, c$ beschreibt die Zugehörigkeit der betreffenden Kante zu einer Anode (a) oder Kathode (c).

Für den Stofftransport ist die Nernst-Planck-Gleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \vec{N}_i = R_i \quad (70)$$

gegeben, wobei

$$\vec{N}_i = -D_i * \nabla c_i - z_i * \frac{D_i}{R * T} * F * c_i * \nabla \Phi \quad (71)$$

mit R der Gaskonstanten und

T der Temperatur

den Fluss der Spezies i im Elektrolyt angibt. Für die Änderung der Stoffkonzentrationen wird die Elektroneutralitätsbedingung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{z_i * \frac{D_i}{R * T} * F^2 * c_i}{\varepsilon} * \sum_j z_j * c_j \quad (72)$$

verwendet, um zu verhindern, dass sich ein lokaler Ladungsüberschuss aufbaut.

Aus der Nernst-Gleichung für die elektrochemischen Potentiale an den Grenzflächen

$$E_i = E_i^0 + \frac{R * T}{z_{ij} * F} * \ln \left(\prod_{j=1}^n c_j^{v_{ij}} \right) \quad (73)$$

mit z_{ij} der Zahl der übertragenden Elektronen von Material i bei der Reaktion j und

v_{ij} dem stöchiometrischen Koeffizient des Materials i in der Reaktion j

folgt die spezifische Stromdichte für jede am elektrochemischen Prozess beteiligte Spezies gemäß der Tafelgleichung (gültig für genügend große Werte für $\Phi - E_i$):

$$j_i = i_i^0 * 10^{\frac{-(\Phi - E_i)}{b_i}} \quad \text{für } i = 1, \dots, n \quad (74)$$

Hierbei bezeichnen

i_i^0 die Austauschstromdichte und

b_i die Tafelsteigung.

Die Gesamtstromdichte an einem Rand wird im Anschluss gemäß der jeweiligen Materialzusammensetzung gewichtet. Falls sich die Legierung beispielsweise zu 71 % aus Metall 1 und zu 29 % aus Metall 2 zusammensetzt, folgt für die Gesamtstromdichte j_{ges}

$$j_{ges} = 0,71 * j_{Me1} + 0,29 * j_{Me2}. \quad (75)$$

Durch die Berücksichtigung der Hydrolyse-Reaktionen wird hauptsächlich die Konzentration an freien Ionen erfasst und die Entstehung der Korrosionsprodukte abgeleitet. Aus der Gleichgewichtskonstanten $K_{eq,i,j}$ jeder Reaktion lässt sich ablesen, auf welcher Seite der Reaktion j das Gleichgewicht liegt. Sie setzt sich aus den jeweiligen Reaktionsraten der Hin- \overrightarrow{k}_{ij} und Rückreaktion \overleftarrow{k}_{ij} gemäß

3.2 Aktueller Kenntnisstand

$$K_{eq,i,j} = \frac{\vec{k}_{ij}}{\overleftarrow{k}_{ij}} \quad (76)$$

zusammen. Die Indizes i und j bezeichnen wie vorher Material i und Reaktion j. Über die Reaktionsraten wird der Quellterm R_i

$$R_i = -\vec{k}_{ij} * c_i + \overleftarrow{k}_{ij} * c_{i'} * c_{i''} \quad (77)$$

in der Nernst-Planck-Gleichung definiert, wobei $c_{i'}$ und $c_{i''}$ die Reaktionsprodukte bezeichnen. Einen schematischen Überblick der betrachteten Aufgabenstellung bietet Abbildung 18.

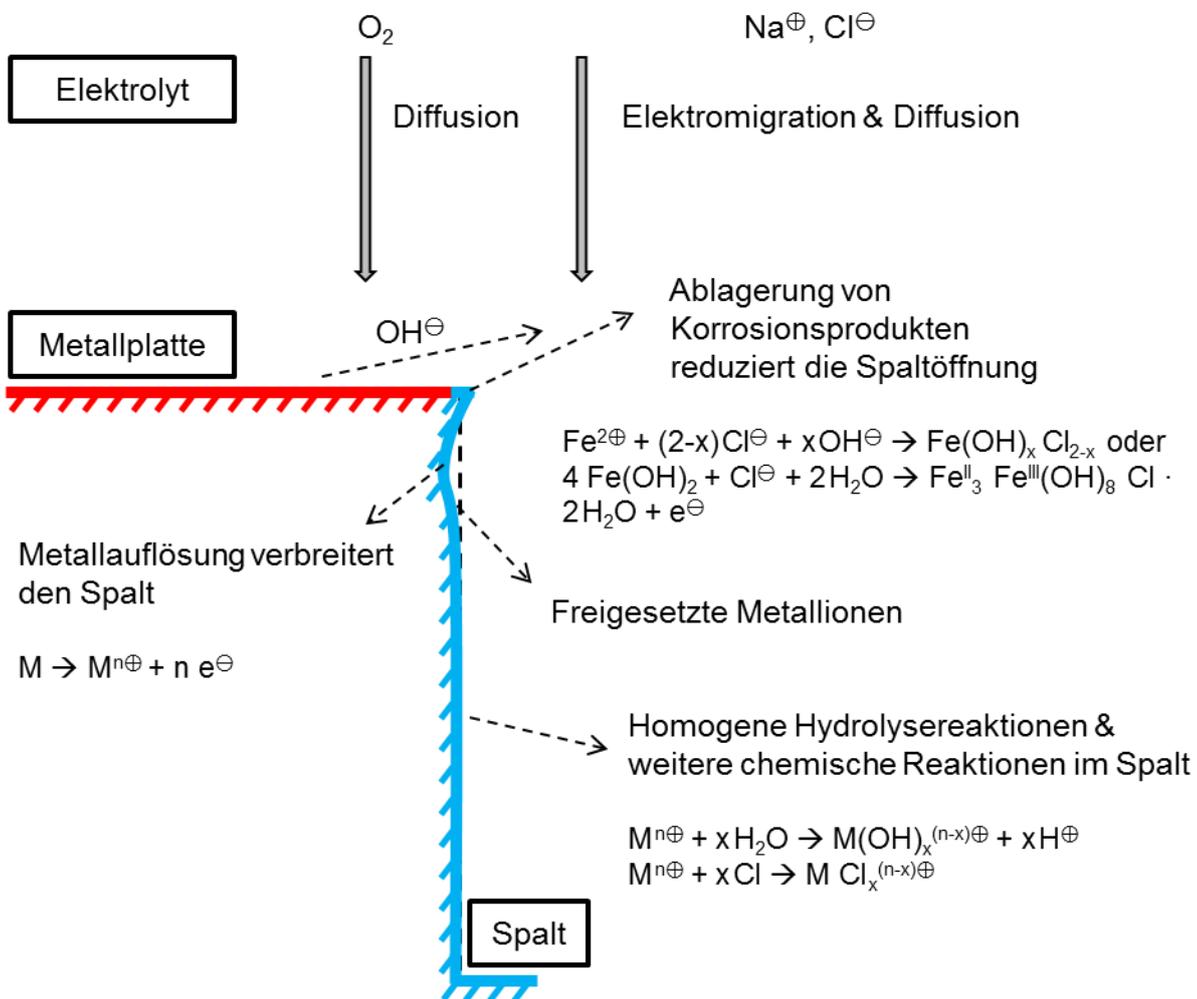


Abbildung 18: Schematische Darstellung der berücksichtigten Teilprozesse während der Spaltkorrosion in einer Natriumchloridlösung (nach [6]).

Zum Schluss müssen nur noch die richtigen Randbedingungen eingefügt werden. Dabei wird für den Massetransport an den Grenzflächen das 1. Ficksche Gesetz

$$\vec{J}_i = -D * \frac{\partial c_i}{\partial \vec{n}} \Big|_{\Gamma} \quad (78)$$

angewendet und gleich der Produktions- bzw. Verbrauchsrate, die sich aus der elektrochemischen Reaktion aus dem Gesetz von Faraday ergibt, gesetzt.

$$R_i^{Fa} = \frac{v_{ij} * j_j}{n_j * F} \quad (79)$$

$$-D_i * \frac{\partial c_i}{\partial \vec{n}} \Big|_{\Gamma} = \sum_j \frac{\eta_i * v_{ij} * j_j}{n_{ij} * F} \quad (80)$$

dabei gibt η_i den Anteil der Spezies i in der Legierung an.

Dieses in sich geschlossene System beschreibt die physikalischen und elektrochemischen Vorgänge, die den Korrosionsprozess bedingen und somit auch für die sich verändernden Grenzflächen verantwortlich sind. Sun et al. nutzen für diese Randbewegung die sogenannte ALE-Methode, die eine Formulierung der Finite-Elemente-Methode darstellt, bei der der simulierte Bereich weder im Raum festgelegt ist noch direkt am Material hängt (Vgl. Kapitel 3.1.2.2). Die Geschwindigkeit der Kantenbewegung \vec{v} ergibt sich damit gemäß

$$-\vec{n} * \vec{v} \Big|_{\Gamma} = \sum_j \sum_i \frac{\eta_i * i_{ij} * M_i}{n_{ij} * F * \rho_i} - v_{dep} \quad (81)$$

wobei der erste Term auf der rechten Seite die Metallauflösung gemäß Gleichung (80) berücksichtigt und v_{dep} die entgegengesetzte Bewegung durch die Ablagerung der Korrosionsprodukte einbezieht. Aus Mangel an experimentellen Daten der Deposition der Korrosionsprodukte wird

$$v_{dep} = k * \prod_i c_i \quad (82)$$

für die Depositionsgeschwindigkeit angenommen. Bei k handelt es sich um eine Konstante, die an die quantitativen Korrosionserscheinungen angepasst wird und in der Arbeit von Sun et al. [6] in der Größenordnung 10^{-8} liegt.

Ein Nachteil des Modells von Sun et al. ist, dass der Ort der porösen Schicht schon zu Beginn der Simulation festgelegt werden muss. Eine Entstehung während des Korrosionsprozesses ist nicht vorgesehen, weshalb das Modell für die Abbildung realer Prozesse nicht geeignet ist. Besser löst Höche [8] diese Herausforderung der Kantenbewegung indem er an allen korrodierenden Kanten die Porosität als einen numerischen Faktor in die Grenzflächen-Stromdichte einbezieht. Dadurch wird die

3.2 Aktueller Kenntnisstand

Ablagerung der Korrosionsprodukte und die Kantenbewegung durch das lokale Erreichen des Löslichkeitsproduktes beschreiben [8].

Eine signifikante Ergänzung liefern Guseva et al. [9], als sie die frühen Phasen von lokaler Korrosion in Aluminium simulieren. Sie berücksichtigen ebenso die Kontinuitätsgleichung (70) in der Form nach Nernst-Planck (71) und die Ladungsneutralität im Elektrolyten nach

$$\sum_i (z_i * c_i) = 0 \quad (83)$$

Ihr wichtigstes Ergebnis folgt aus der expliziten Betrachtung aller chemischen Reaktionen über ihre Reaktionskoeffizienten im Vergleich zu der Annahme eines Gleichgewichtszustandes der Konzentrationen während des Korrosionsprozesses. Aus ihren Berechnungen folgt, dass einige Spezies, insbesondere $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, unter den gegebenen Bedingungen bis zu zwei Tage brauchen, um seine Gleichgewichtskonzentration zu erreichen. Diese Zeiten sind zu lang um bei der aktiven Metallauflösung von einem stationären Gleichgewicht auszugehen, bzw. aus dieser Näherung realitätsnahe Ergebnisse zu erhalten.

3.2.3 Galvanische Korrosion

Die galvanische Korrosion bei legiertem Magnesium wird intensiv von Deshpande mittels der SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique) untersucht und mit Simulationen abgeglichen [7]. Dabei stehen vor allem die Flächenverteilungen von Anode und Kathode im Vordergrund, wie es auch in den Untersuchungen zur Modellgeometrie in der vorliegenden Arbeit der Fall ist. Aus experimentellen Arbeiten geht hervor, dass bei Magnesiumlegierungen besonders die Mikrostruktur der Legierungskomponenten Einfluss auf das Korrosionsverhalten hat. Insbesondere bedeutet dies, dass sich eine feinere Verteilung der kathodischen Komponente an der Oberfläche und ein zusammenhängendes Netzwerk innerhalb der Probe positiv auf die Korrosionsbeständigkeit auswirken [99] [100]. In seinen Experimenten und Simulationen wählt Deshpande die aluminiumreiche sogenannte Beta-Phase des Magnesiums als Kathode und die aluminiumarme Alpha-Phase als Anode. Beide unterscheiden sich in ihrem Normalpotential um etwa 200 mV.

Eine schematische Darstellung der Geometrie der Simulationen ist in Abbildung 19 ersichtlich. Gleichzeitig sind auch die jeweiligen Randbedingungen für die Lösung

der Laplace-Gleichung ergänzt. An der unteren Kante befindet sich das Metall, mit den Neumann-Randbedingungen an der Anode

$$\nabla_n \Phi = -\frac{f_a(\Phi)}{\sigma} \quad (84)$$

und an der Kathode

$$\nabla_n \Phi = -\frac{f_c(\Phi)}{\sigma} \quad (85)$$

wobei σ die Leitfähigkeit innerhalb des Elektrolyten,

$f_a(\Phi)$ die Stromdichteverteilung der anodischen Phase und

$f_c(\Phi)$ die Stromdichteverteilung der kathodischen Phase

beinhaltet.

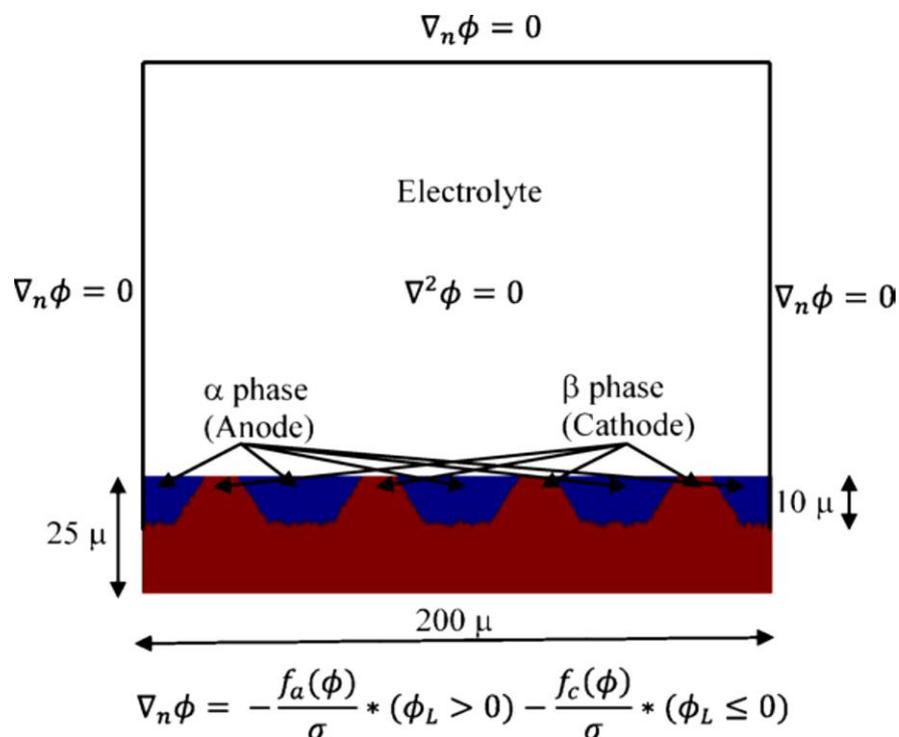


Abbildung 19: Schematische Darstellung der zu berechnenden Domäne und der Mikrostruktur der Alpha- und Beta-Phase darunter [7].

Der Korrosionsfortschritt wird von Deshpande explizit mittels der Arbitrary Lagrangian Eulerian (ALE)-Methode verfolgt (Kapitel 3.1.2.2). Besonders interessant löst Deshpande hingegen die Handhabung der Tiefenstruktur der Magnesiumlegierung als eine einzige Kante. Da die Anode und die Kathode jeweils nur als Randbedingungen der Potentialverteilung im Elektrolyten in die Lösung eingehen, kann die Phasenstruktur nur entlang der Oberfläche und nicht in die Tiefe berücksichtigt werden. Aus seinen eigenen und anderen [101] [102] experimentellen

3.2 Aktueller Kenntnisstand

Daten ergibt sich jedoch ein Einfluss der Tiefenstruktur auf den Korrosionsverlauf. Besonders das Vorhandensein eines geschlossenen Netzwerks in der Beta-Phase reduziert den Korrosionsfortschritt. Das Netzwerk trägt also signifikant zum Korrosionsverhalten bei, indem sich mit der Zeit die Flächenverhältnisse zwischen Anode und Kathode verändern können, sobald tiefer liegende Schichten des Netzwerks an die Oberfläche treten. Diese Informationen über sich verändernde Flächenverhältnisse im Verlauf der Korrosion, bzw. sogar ein Verschwinden der Alpha-Phase, muss also in den Simulationen abgebildet werden können. Deshpande wählt die Kombination von Alpha- und Beta-Phase in einer Randbedingung, die von einer vordefinierten Mikrostruktur überlagert ist. Die Mikrostruktur-Funktion hat anschaulich die Form einer Sprungfunktion Φ_L , die für $\Phi_L > 0$ die Eigenschaften der Anode und für $\Phi_L < 0$ die Eigenschaften der Kathode auswählt, so dass die Struktur aus Abbildung 19 nachgebildet wird. Φ_L ist tatsächlich eine sogenannte Level-Set-Funktion, durch die die Bewegung von Objekten und Kanten auf einem festen Koordinatensystem näherungsweise berechnet werden kann. Falls die Level-Set-Funktion zeitlich veränderlich vorgegeben wird, können die Anteile an Kathode und Anode analog zu dem Korrosionsfortschritt variiert werden.

Im Beispiel aus Abbildung 19 ergibt sich wie erwartet eine mit der Zeit stärker werdende Zunahme des Anteils der Beta-Phase. Analog steigt die durchschnittliche anodische Stromdichte $j_{anodisch}$ mit der Zeit an. Sie berechnet sich gemäß

$$j_{anodisch} = \frac{\int_{\Phi_L > 0}^{\Omega} f_a(\Phi) d\Omega}{\int_{\Phi_L > 0}^{\Omega} d\Omega} \quad (86)$$

und führt kurz vor dem gesamten Verbrauch an Alpha-Phase zu einem überproportionalen Anstieg der Stromdichte und damit zu einem vorzeitigen Abbruch der Simulation.

4 Material und Methoden

4.1 Comsol Multiphysics

Comsol Multiphysics ist ein Simulationsprogramm für multiphysikalische Aufgabenstellungen, in dem alle Einstellungen in einer graphischen Oberfläche vorgenommen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Version 5.1 eingesetzt.

4.1.1 Benutzeroberfläche

Auf der Benutzeroberfläche (GUI) sind alle notwendigen Tools der Modellierung - von der Geometriedefinition bis zum Postprocessing – übersichtlich zusammengestellt (Abbildung 20).

Auf der linken Seite in Abbildung 20 befindet sich der Modellbaum (a), der von oben nach unten abgearbeitet wird. Allgemeine Parameter, Variablen und Funktionen sind zuerst zu definieren. Im Anschluss wird die geometrische Form des Modells festgelegt, wobei von 1D bis 3D sämtliche Dimensionen und Abmessungen möglich sind. Sobald die Geometrie erstellt ist, werden die physikalischen Vorgänge, die in den einzelnen Bereichen ablaufen können, in Form eines Physik-Interfaces integriert. Vervollständigt wird die Simulation durch die entsprechende Vernetzung und schließlich die Wahl der passenden stationären oder zeitabhängigen Studie, in der die Solvereinstellungen für die Lösung der zugrundeliegenden Physik enthalten sind. Den letzten Bereich des Modellbaums bildet das sogenannte Postprocessing, das für die Auswertung und die graphische Darstellung der Simulationsergebnisse notwendig ist. Dieselben Funktionalitäten können zusätzlich auch über das Menüband (e) am oberen Rand bedient werden.

In der mittleren Spalte (b) der GUI befindet sich das Feld, in dem die Eigenschaften des zuvor ausgewählten Menüpunkts definiert werden. In diesem hier gezeigten Beispiel sind die verwendeten Module und das eingestellte Einheitensystem abgebildet.

4.1 Comsol Multiphysics

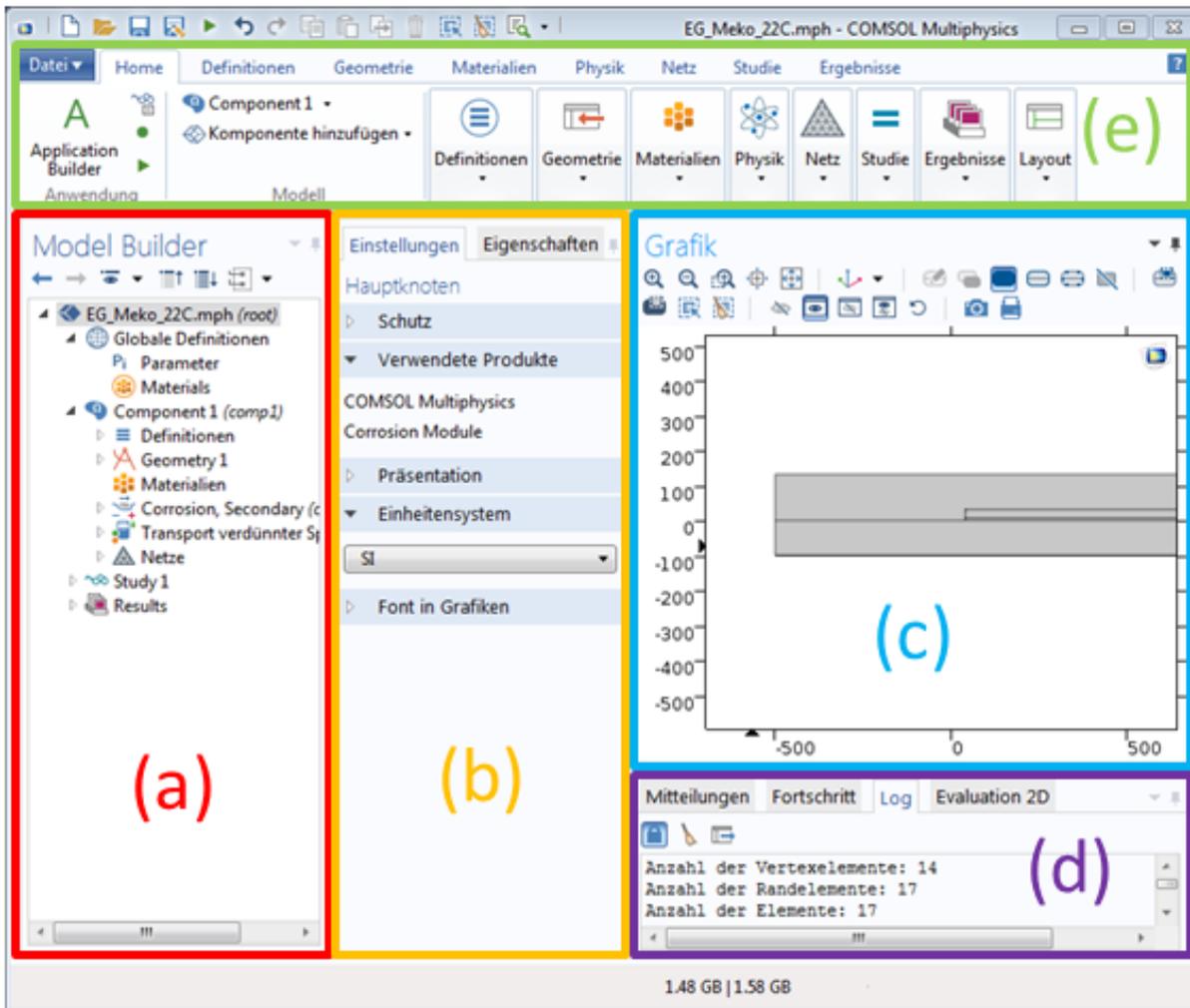


Abbildung 20: GUI von Comsol Multiphysics 5.1 mit dem Modellbaum (a), dem Einstellungsfenster (b), dem Grafikenster (c), der Konsole (d) und dem Menüband (e).

Die rechte Seite teilen sich das Grafikenster (c) und die Konsole (d). Im Grafikenster können mittels der Maus mögliche Kanten, Flächen oder Domänen für die jeweiligen physikalischen Randbedingungen bestimmt werden. Ansonsten dient das Fenster der Darstellung der Ergebnisse, der Geometrie oder während der Rechnung beispielsweise der Anzeige der Konvergenz oder der Zeitschrittweite. Die Konsole zeigt wichtige Daten zur aktuellen Simulation, wie die Solverkonvergenz oder den Simulationsfortschritt bzw. die Log-Datei bei beendeter Simulation.

4.1.2 Modellaufbau

Zuerst wird in Comsol Multiphysics die Geometrie festgelegt und die Differentialgleichungen und Randbedingungen an den Domänen und Rändern definiert. Die Geometriedefinition erfolgt durch die Festlegung der Eckpunkte einzelner Körper im kartesischen Koordinatensystem. Den Übergang zwischen zwei

dieser sogenannten Domänen bilden „Kanten“, die von Comsol Multiphysics automatisch erkannt werden. Der Übergang zwischen drei Domänen wird als „Punkt“ bezeichnet. Die Rand- und Startbedingungen sind spezifisch für die jeweilige Geometriedimension wählbar.

Durch die Festlegung der zu berechnenden Physik im Modellbaum steht für die Simulation eine Auswahl an zugehörigen Randbedingungen und Eigenschaften zur Verfügung. Zur Implementation weiterer Gleichungen können auch zusätzliche Komponenten hinzugefügt werden.

4.1.3 Vernetzung und Lösung

Nachdem das zu berechnende Szenario festgelegt ist, folgt die Aufbereitung für die numerische Lösung der Aufgabenstellung. Das betrifft zunächst die Vernetzung der Modellgeometrie. Dabei gibt Comsol Multiphysics verschiedene Netzfeinheiten zur Auswahl vor, die jedoch manuell angepasst werden müssen.

Die Festlegung der Rechenparameter inklusive der Auswahl der Solver, die im vorherigem Kapitel 3.1.3 beschrieben werden, schließt sich daran an. Die Rechenparameter umfassen grundlegende Eigenschaften, wie die gewünschte Simulationszeit, das Verfahren um Initialisierungswerte zu erhalten und verschiedene Abbruchkriterien für die Rechnung, falls die Konvergenz unzureichend wird.

4.1.4 Postprocessing

Die Auswertung der erfolgreichen Simulationen und die abschließende Ergebnisdarstellung erfolgt im sogenannten Postprocessing. Comsol Multiphysics bietet in diesem Bereich verschiedene Graphen zur Veranschaulichung aller Zusammenhänge, von Liniendiagrammen bis zu 3D-Darstellungen, an. So kann jeder Parameter und jede Variable an jedem Ort gegenüber jeder anderen Variablen aufgetragen werden.

4.2 Experimentelle Korrosionsuntersuchungen

4.2.1 Prüfbleche und Umgebungsbedingungen

Obwohl Korrosionssimulationen auf lange Sicht für komplette Fahrzeugkarosserien genutzt werden sollen, erfolgt die in dieser Arbeit beschriebene Entwicklung eines Modellierungsansatzes an ebenen verzinkten Stahlblechen. Es wird jeweils dasselbe Grundsubstrat, ein mikrolegierter Kaltbandstahl, zum einen mit einer elektrolytisch aufgetragenen Zinkschicht (EG) und zum anderen in einer feuerverzinkten Variante (GI) verwendet (Tabelle 5).

Tabelle 5: Physikalische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung der verwendeten verzinkten Stahlbleche.

Name		EG	GI
Bezeichnung		LAC320Y 400T EG53/53	LAC340Y 410T GI50/50
Streckgrenze /MPa		320	340
Zugfestigkeit /MPa		400	410
Verzinkungsart		Elektrolytisch verzinkt	Feuerverzinkt
Gewicht pro Seite /(g/m ²)		53	50
Chemische Zusammensetzung /%	C	≤ 0,12	≤ 0,12
	Si	≤ 0,50	≤ 0,50
	Mn	≤ 1,30	≤ 1,30
	Al	≥ 0,015	≥ 0,015
	P	≤ 0,030	≤ 0,030
	S	≤ 0,025	≤ 0,025
	Ti	≤ 0,15	≤ 0,15
	Nb	≤ 0,09	≤ 0,09

Die 2 mm starken Bleche für die experimentellen Korrosionsprüfungen werden nach dem Zuschnitt auf 100 mm x 200 mm gereinigt, phosphatiert und definiert mit der kathodischen Tauchlackierung (KTL) beschichtet. Die Vorbehandlung vor der KTL-Beschichtung wird im Serienprozess des Mercedes-Benz Werks in Sindelfingen durchgeführt. Dabei werden die Bleche zunächst mittels Tensiden entfettet, gespült und für eine bessere Haftung der Phosphatschicht aktiviert. Auf diese Weise werden entsprechend interner Vorgaben im folgenden Phosphatierbad Schichtgewichte der Phosphatierung von 1,5 – 4,5 g/m² sowohl für feuerverzinkten als auch für elektrolytisch verzinkten Stahl erreicht. Diese Gewichtangaben sind jeweils gleichbedeutend mit Schichtdicken zwischen 1 µm und 2 µm. Die

Oberflächenstruktur nach der Phosphatierung ist dabei für beide Verzinkungen identisch und deutlich feiner, als es auf einer reinen Stahloberfläche der Fall ist (Abbildung 21).

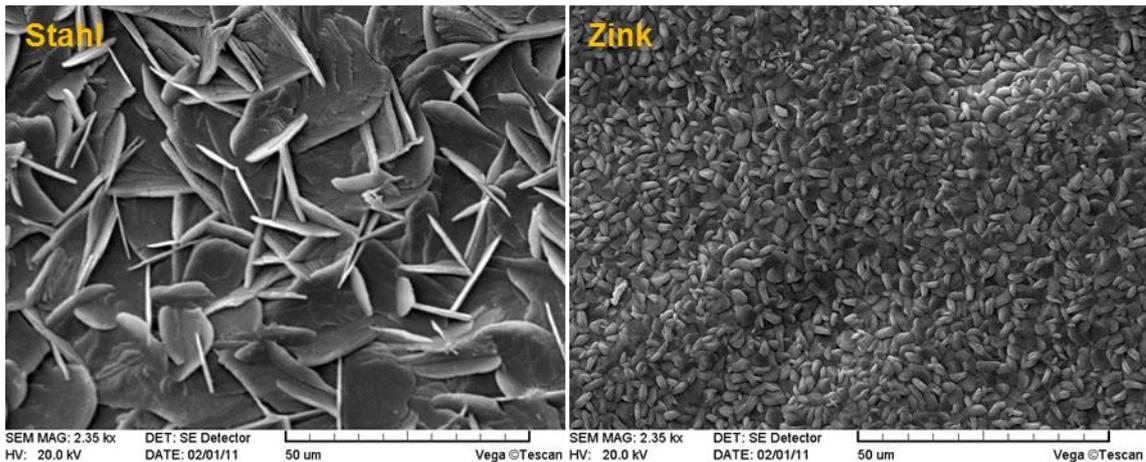


Abbildung 21: Elektronenmikroskopie der Phosphatierung für eine Stahloberfläche (links) und die Oberfläche eines verzinkten Stahls (rechts) nach Durchlaufen des Phosphatierbads des Mercedes-Benz-Werks in Sindelfingen.

Die anschließende KTL-Beschichtung mit dem Material Cathoguard 500 von BASF erfolgt ebenfalls in der Serienanlage von Mercedes-Benz, da auf diese Weise eine gleichmäßige Beschichtung sichergestellt ist. Die Dauer des Baddurchlaufs beträgt 240 s, wodurch gemäß Abbildung 22 eine Schichtdicke von 27 µm erreicht wird.

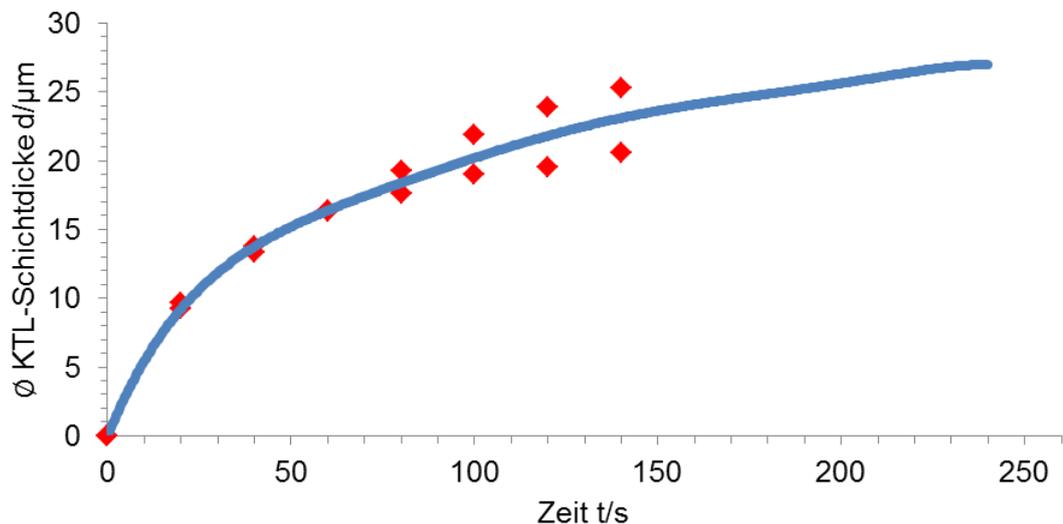


Abbildung 22: KTL-Schichtdicken an feuerverzinktem Stahl. Rot: Gemessene KTL-Schichtdicke zu verschiedenen Zeiten in manueller Beschichtungsanlage. Blau: Schichtdickenextrapolation in der Serienbeschichtungsanlage.

Abschließend wird die jeweilige Schädigung in das Blech eingebracht. Der „Standardschaden“ wird manuell mit einem Ritzstichel nach Sikkens [122]

4.2 Experimentelle Korrosionsuntersuchungen

eingbracht und entfernt auf 1 mm Breite die Zink- und die KTL-Schicht vom Grundsubstrat. Dahingegen stellt der „Mikroschaden“ eine Schadensvariante dar, die ebenfalls bis auf das Grundsubstrat reicht und folglich sowohl die Zink- als auch die KTL-Schicht entfernt, jedoch nur 0,1 mm breit ist. Dieser Schaden wird manuell mit einem Skalpell eingebracht und ist gemeinsam mit dem Standardschaden und den zugehörigen Tiefenprofilen in Abbildung 23 dargestellt.

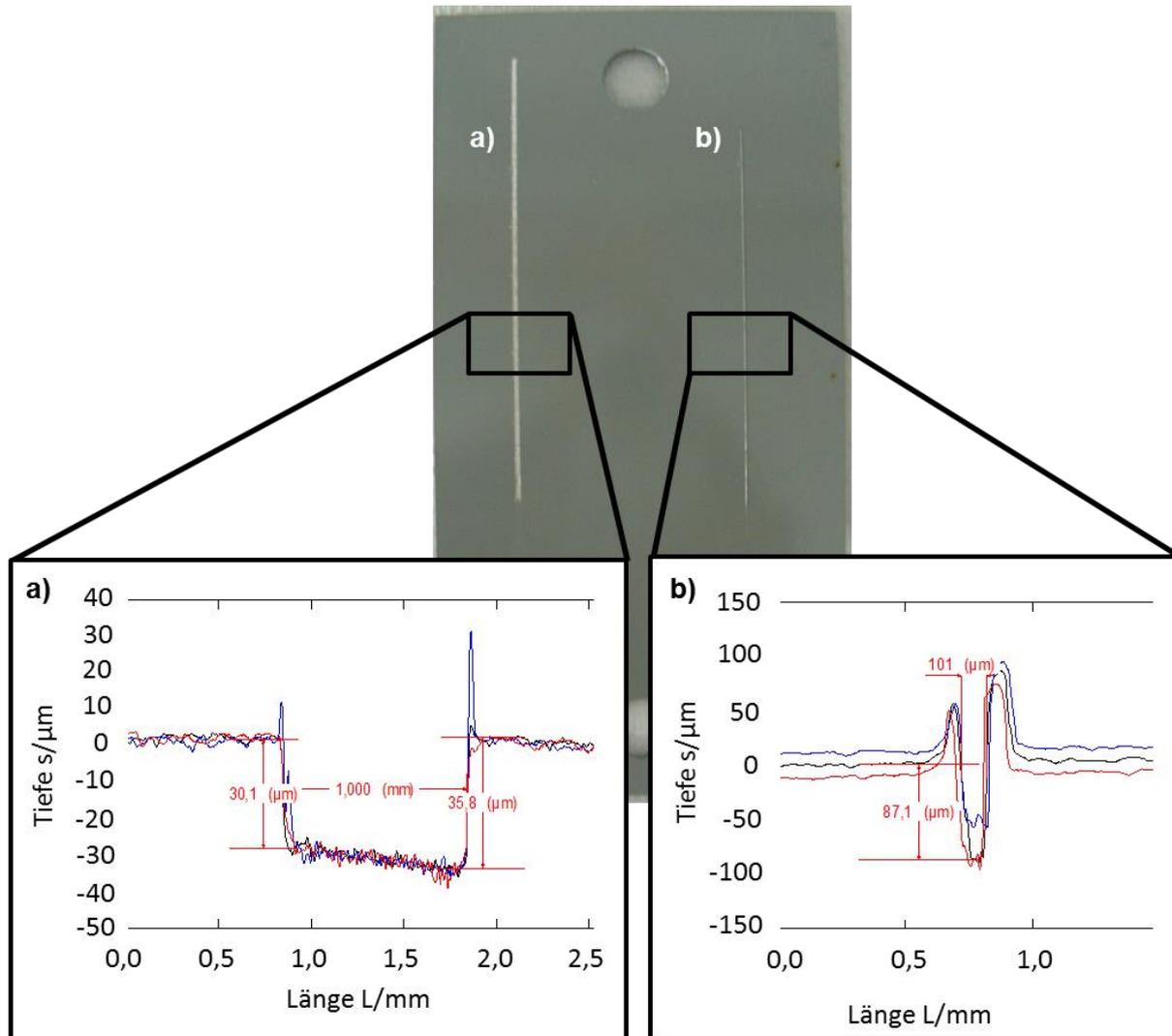


Abbildung 23: Schadensausprägungen im Testblech mit den zugehörigen Tiefenprofilen. a) Standardschaden. b) Mikroschaden.

Neben den beiden Ritzgeometrien ist die Variation der Umgebungsbedingungen ein entscheidender Aspekt für die Validierung des neuen Modellierungsansatzes. Nur für den Fall, dass die Simulationen Ergebnisse erzeugen, die allgemeingültig mit den experimentell gewonnenen Daten übereinstimmen, ist eine industrielle Anwendung denkbar. Die sich verändernden Klimabedingungen betreffen dabei die Umgebungstemperatur und den verwendeten Elektrolyt. Die Temperaturen reichen

von 25 °C bis zu 50 °C, während als korrosives Medium zwei Elektrolyte zur Verfügung stehen. Zum einen wird eine reine 5 Gew.-% NaCl-Lösung genutzt, zum anderen wird eine Mischsalzlösung zur Darstellung realer Witterungsbedingungen auf öffentlichen Straßen herangezogen. Dieser zweite Elektrolyt setzt sich aus 2,5 Gew.-% NaCl und aus 0,5 Gew.-% CaCl₂ zusammen.

Zusammenfassend (Tabelle 6) werden somit insgesamt vier Faktoren miteinander im Quervergleich untersucht.

Tabelle 6: Zusammenfassung aller variierten Testparameter.

Schädigung	Verzinkung	Elektrolyt	Temperatur
Standardschaden	Elektrolytisch verzinkt	NaCl	25 °C
Mikroschaden	Feuerverzinkt	Mischelektrolyt	35 °C
			50 °C

4.2.2 Klimakammern

Die experimentelle Bestimmung des korrosiven Angriffs findet in den Salzsprühnebelkammern der CTS GmbH und von Q-Fog statt, deren wichtigsten Parameter in Tabelle 7 zusammengefasst sind.

Tabelle 7: Herstellerdaten der verwendeten Salzsprühnebel- und Konstantklimakammern.

	Salzsprühnebelkammern		Konstantklimakammern	
Hersteller	CTS GmbH	Q-Lab	Haraeus-Vötsch GmbH	CTS GmbH
Typ	SSW-15/10	Q-Fog CCT600	VEKZ 20/540	CS-70/1000-5/S
Prüfrauminhalt /L	Ca. 15000	640	53940	400
Temperaturbereich /°C	-15 – +60	+20 – +60	+20 – +40	-70 – +180
Feuchtebereich /%-r.F.	20 – 98	98	50 – 98	10 – 98
Salznebel	Ja	Ja	Nein	Nein

4.2 Experimentelle Korrosionsuntersuchungen

Die Niederschlagsmenge beider Elektrolyte ist für jede Temperatur separat auf 5,5 mL/h bei einer Auffangfläche von 80 cm² festgelegt. Die Menge von 0,7 L/(h*m²) entspricht somit einem mäßigen Landregen, wobei die Luftfeuchtigkeit stets mit etwa 98 % gesättigt ist. Die eingestellte Temperatur wird bei der jeweiligen Versuchsbeschreibung angegeben.

4.2.3 VIEEW-Gerät

VIEEW ist die Abkürzung von Video Image Enhanced Evaluation of Weathering und stellt eine optische zerstörende Methode dar, um die Weite der Lackunterwanderung bei beschichteten Metallblechen zu bestimmen. Zur Vorbereitung der Untersuchung der Probebleche wird die unterwanderte Lackschicht durch einen Hochdruck-Wasserstrahl entfernt. Ermöglicht wird dies dadurch, dass an den unterwanderten Stellen die Lackhaftung am Substrat im Vergleich zu nicht korrodierten Stellen deutlich reduziert ist.

Die so präparierte Probe wird über ein Spiegelsystem senkrecht von oben durch eine rote LED beleuchtet. Das reflektierte Licht wird wiederum über einen CCD-Sensor detektiert. Die Unterschiede in der Reflexion von intakter Lackschicht und freiliegendem Metall werden von der Messsoftware ausgewertet und farbcodiert ausgegeben. Zur abschließenden Bewertung wird ein Grenzwert für die Lichtstärke der Reflexionen festgelegt, um Fremdkörper wie Reste der Korrosionsprodukte herauszufiltern. Von der korrodierten Fläche wird die Fläche des ursprünglich eingebrachten Ritzes subtrahiert und der Mittelwert der Unterwanderungsweite über die Ritzlänge bestimmt. Eine Beispielmessung ist in Abbildung 24 dargestellt.

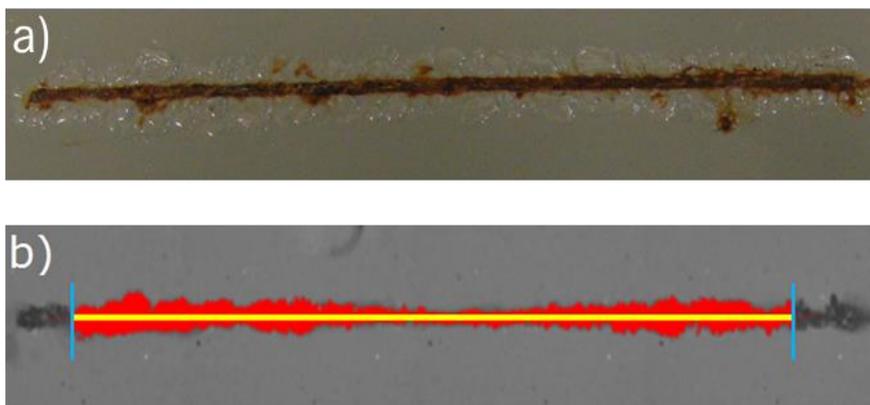


Abbildung 24: Auswertung der Weite der korrosiven Lackunterwanderung.

a) Korrodiertes Ritz nach Auslagerung im Salzsprühnebeltest.

b) VIEEW-Auswertung: In rot ist die delaminierte Fläche dargestellt. Die gelbe Linie zeigt den ursprünglich eingebrachten Ritz.

4.2.4 Schliffbilder

Die Auswertung der Angriffstiefe der Korrosion erfolgt mit Hilfe von Schliffbildern. Bei dieser zerstörenden, metallographischen Analyseverfahren werden durch eine Schlagschere 1,5 cm breite Streifen senkrecht zur Ritzrichtung aus der Blechprobe herausgetrennt und in ein Phenolharz eingebettet. Das Granulat des Harzes wird dazu bei 180 °C verflüssigt und unter 250 bar zu einem festen Block gepresst. Nach gezieltem Schleifen und Polieren der Oberfläche kann der Querschliff mikroskopisch vermessen werden. Vorteilhaft ist zudem ein leichtes Anätzen der Oberfläche, um Strukturen im Metallgefüge hervorzuheben. Ein Nachteil dieser Methode liegt allerdings in der Beschränkung der Auswertung auf nur einen einzigen Messpunkt, der durch die Anfertigung mehrerer Schliffbilder desselben Ritzes ausgeglichen werden muss. Die mikroskopische Darstellung eines korrodierten Ritzes in einem verzinkten Stahlblech befindet sich exemplarisch in Abbildung 25.

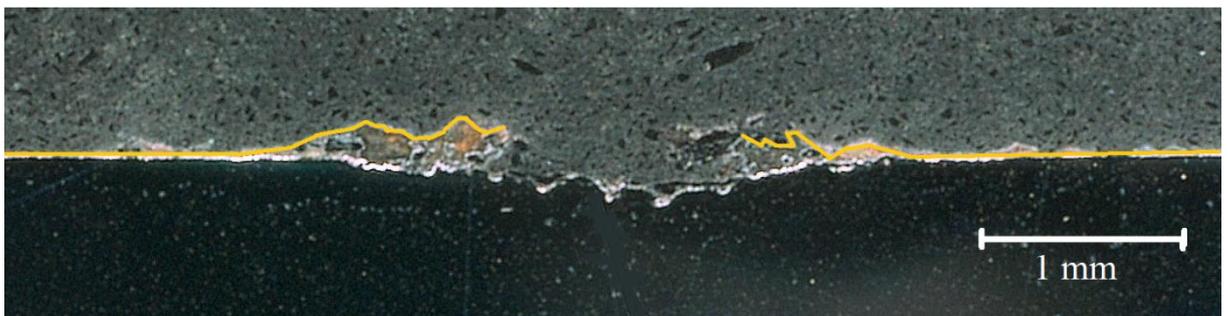


Abbildung 25: Schliffbild eines korrodierten Ritzes eines Stahlbleches in mikroskopischer Betrachtung. In Gelb ist die KTL-Schicht verdeutlicht, die sich durch die entstandenen Korrosionsprodukte gewellt hat.

4.2.5 Optische Mikroskopie

Die Auswertemethode mittels optischer Mikroskopie ermöglicht die simultane Bestimmung der Korrosionstiefe und der Lackunterwanderungsweite, indem ein 3D-Profil des Bleches erstellt wird. Das Mikroskop arbeitet dabei mit einem elektrisch höhenverstellbaren Objektiv und einem elektrisch verfahrbaren Probenhalter. Zunächst wird manuell der Bereich der Probe festgelegt, der vermessen werden soll, und auf die Referenzhöhe (in diesem Fall die KTL-Schicht) fokussiert. Im Anschluss wird das Objektiv automatisch schrittweise näher an die Probe herangefahren und die jeweilige Schärfenebene gespeichert. Sobald keine fokussierbaren Bereiche mehr gefunden werden, stoppt das Mikroskop die Messung und setzt die einzelnen Schärfenebenen zu einem 3D-Profil zusammen. Die Skala wird dabei über einen elektrischen Regelkreis aus der Objektivgröße und der Länge des zurückgelegten

4.3 Bestimmung der elektrochemischen Eingangsparameter

Weges des Objektivs vom Beginn zum Ende der Messung festgelegt. Im Anschluss wird der Probenhalter seitlich verschoben und die Messprozedur wiederholt, so dass ein zweites 3D-Profil von dem benachbarten Bereich aufgenommen wird. Dieser Prozess wiederholt sich bis der ursprünglich festgelegte Messbereich vollständig abgebildet ist. Die Einzelprofile werden schließlich, wie in Abbildung 26 dargestellt, zusammengefügt und können ausgewertet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Mikroskop VHX-550F der Keyence Corporation eingesetzt.

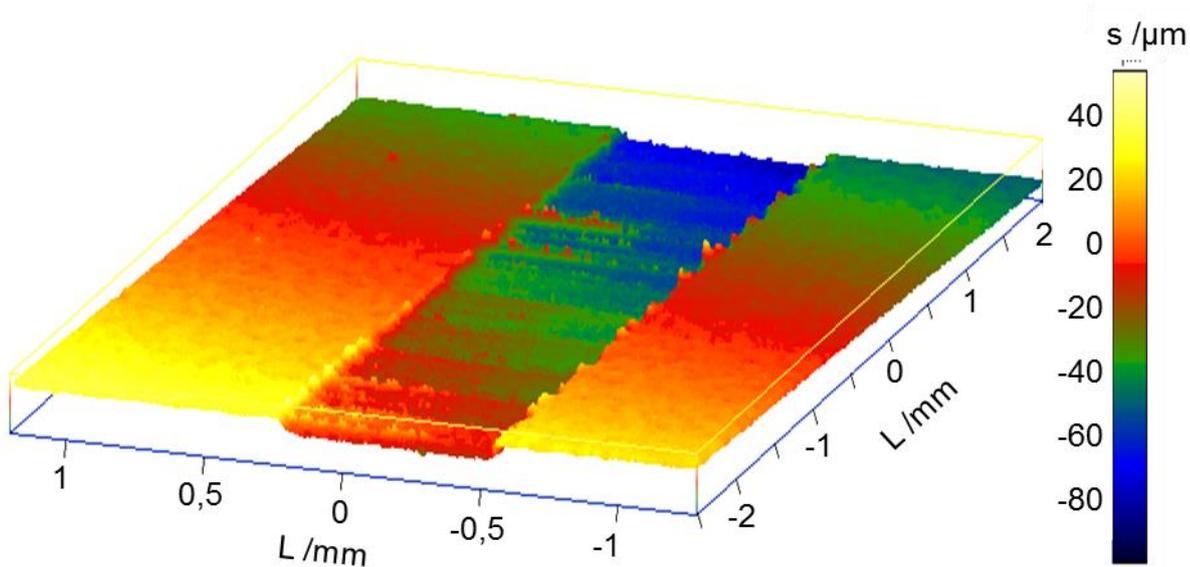


Abbildung 26: Vollständiges 3D-Profil eines Standardschadens in feuerverzinktem Stahl.

4.3 Bestimmung der elektrochemischen Eingangsparameter

Die experimentelle Bestimmung des Polarisationsverhaltens der Werkstoffe, welches den wichtigsten Eingangsparameter für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen des Korrosionsverlaufs darstellt, erfolgt unter den gleichen Bedingungen unter denen auch die Korrosionstests durchgeführt werden.

4.3.1 Messung

Für die Messung der Polarisationskurven wird eine Aufsatzmesszelle in einer Drei-Elektroden-Anordnung verwendet, bei der eine gesättigte Kalomel-Elektrode als Bezugselektrode und ein Platinkorb als Gegenelektrode (Abbildung 27) eingesetzt werden. Für die Potentialkontrolle wird ein Potentiostat der Firma Gamry genutzt, mit

dessen Hilfe das angelegte Potential linear in Schritten von 0,5 mV/s in einem Bereich von $\pm 0,7$ V um das freie Korrosionspotential variiert wird.

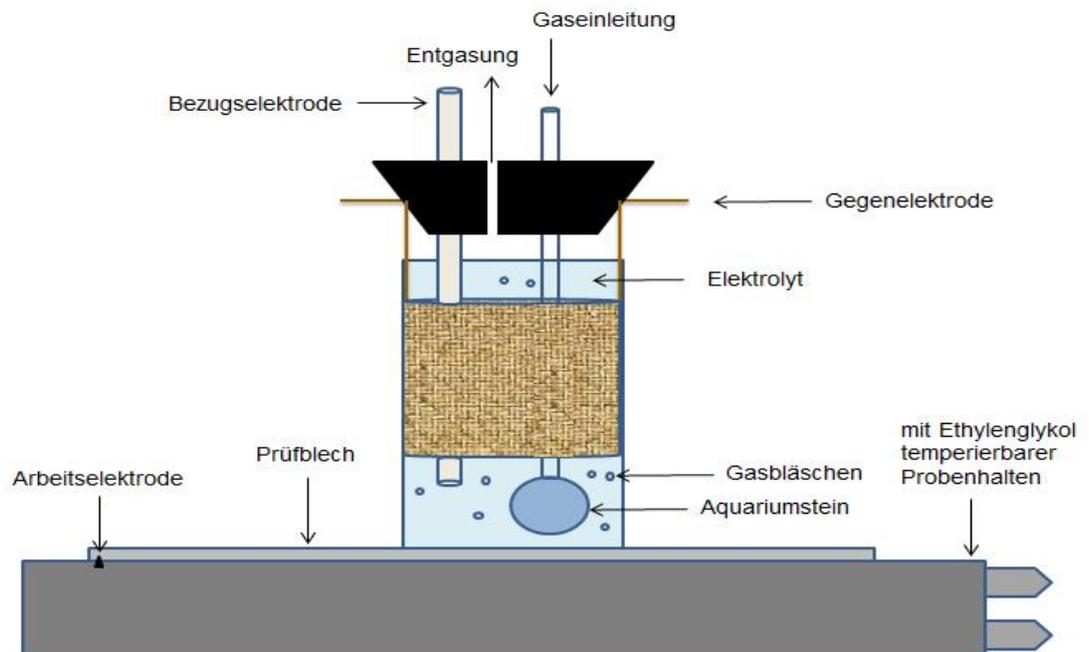


Abbildung 27: Darstellung des Aufbaus der Aufsatzzelle zur Messung der Polarisationskurven mit der Möglichkeit die Temperatur und die Sauerstoffkonzentration einzustellen [19].

Die Darstellung der Abhängigkeit der Polarisationskurven von den Klimabedingungen wird zum einen durch einen Wechsel der beiden Elektrolyte und zum anderen durch die Variation der Temperatur analog zu den Korrosionsprüfungen von 22 °C über 35 °C auf 50 °C für die jeweiligen Messungen erreicht. Um eine möglichst gleichmäßige, reproduzierbare Temperatur zu gewährleisten, wird sowohl der Elektrolyt vor der Messung auf die entsprechende Temperatur erhitzt als auch das Blech durch eine Heizplatte auf die gleiche Temperatur gebracht und während der Messung auf dieser konstant gehalten.

Darüber hinaus wird das Polarisationsverhalten bei vorkorrodierten Blechen bestimmt, indem die Messung an blanken Testblechen durchgeführt wird, die für drei bzw. sechs Tage in den Salzsprühnebeltests ausgelagert waren, so dass sich eine Schicht aus Korrosionsprodukten gebildet hat. Die Bedingungen aus Salzbelastung und Temperatur sind während der Auslagerung im Salzsprühnebeltest stets dieselben, wie sie bei der zugehörigen elektrochemischen Messung eingestellt werden.

4.3 Bestimmung der elektrochemischen Eingangsparameter

Als ein weiterer Aspekt bei der Messung der Polarisationskurven wird die Sauerstoffsättigung auf den Kurvenverlauf untersucht. Daher werden jeweils alle Messungen doppelt durchgeführt, wobei zum einen der Messelektrolyt vor der Messung für 10 min mit Luft gespült wird und auch während der Messung die Luftzufuhr fortgeführt wird, um die Sauerstoffkonzentration konstant zu halten. Zum anderen wird die Lösung für 10 min vor und kontinuierlich während der Messung mit reinem Stickstoff gespült, um den Sauerstoff aus dem Elektrolyt vollständig zu verdrängen. Die Gasspülung wird durch einen Aquariumsstein unterstützt, um ein möglichst großes Volumen direkt über der Blechoberfläche zu erreichen. Somit beträgt die Sauerstoffkonzentration im Elektrolyt bei vollständiger Sättigung für 22 °C etwa 4,5 mL/L, bei 35 °C etwa 3,7 mL/L und bei 50 °C etwa 2,7 mL/L bei der hohen Salinität von 50 PSU [123]. Ohne Salz läge die Sauerstoffkonzentration jeweils um 17 % höher.

4.3.2 Mittelung

Die Polarisationskurven werden jeweils für gleiche Bedingungen an mehreren Orten auf zwei verschiedenen Testblechen gemessen, um leichte Schwankungen in der Materialzusammensetzung oder der korrosiven Belastung eliminieren zu können. Die gemessenen Kurven werden zunächst in ihren anodischen und ihren kathodischen Ast geteilt und im Anschluss separat weiterverarbeitet. Die Trennung ist zweckmäßig, da das anodische Polarisationsverhalten direkt als Polarisationskurve verwendet wird und die kathodischen Reaktionen als Tafelparameter eingesetzt werden.

Die anodischen Äste müssen im ersten Schritt geglättet werden, wobei durch die lineare Interpolation der Stromdichten über drei Messpunkte einzelne fehlerhafte Werte entfernt und feste Potentialwerte als Stützstellen der Kurve gewonnen werden. Die Stützstellen sind für die Mittelung der Kurven hilfreich, da so die Werte der Stromdichten an festen Potentialwerten nur addiert und anschließend durch ihre Anzahl dividiert werden müssen. Ein Beispiel mit vier Messkurven und der resultierenden anodischen Kurve ist in Abbildung 28 für elektrolytisch aufgebracht Zink in einer 5 gew.-% NaCl-Lösung dargestellt.

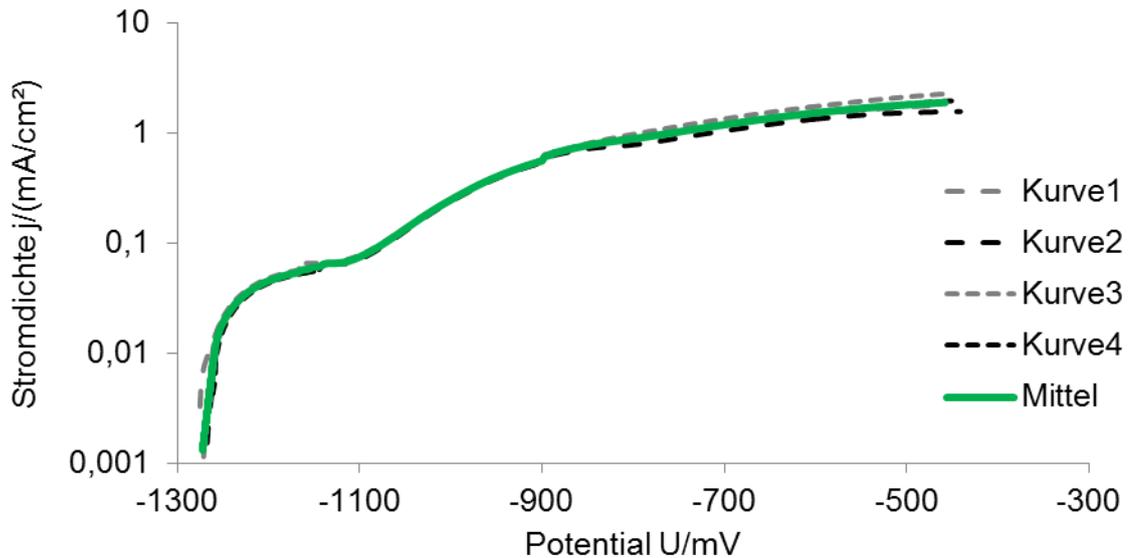


Abbildung 28: Mittelung des anodischen Astes der Polarisationskurve anhand eines Beispiels von elektrolytisch aufgebrachtem Zink in einer 5 gew.-% NaCl-Lösung.

Diese Mittelung ist notwendig, weil in Folge der Serienfertigung unvermeidbare leichte Schwankungen in den Materialparametern vorliegen. Da es jedoch nicht das Ziel dieses neuen Ansatzes ist, Einzelfälle nachzustellen, sondern vielmehr reale Bauteile zu modellieren, entsprechen die gemittelten Kurven im Durchschnitt den vorliegenden Materialien. Dass nur kleine Schwankungen in den Prozessparametern vorhanden sind, wird von anderen Stellen in Industrieunternehmen gewährleistet, so dass die Mittelung eine anwendbare Funktionalität darstellt.

Die Tafelparameter für das kathodische Verhalten der Materialien werden zunächst für jede Messkurve einzeln ausgewertet und anschließend gemittelt. Dazu wird zur Tafelauswertung auch jeweils der anodische Ast der Polarisationskurven mit einbezogen, um den Näherungsprozess reproduzierbar zu gestalten.

5 Experimentelle Korrosionsuntersuchungen

5.1 Elektrochemische Eingangsparameter

Die Polarisationskurven und die daraus abgeleiteten Tafelparameter stellen die wichtigsten Eingangsgrößen für den neuen Simulationsansatz dar. Sie werden jeweils für den NaCl- und den Mischelektrolyt bei Temperaturen von 22 °C, 35 °C und 50 °C aufgenommen. Darüber hinaus werden der Einfluss der Sauerstoffsättigung in der Lösung sowie die Entwicklung der elektrochemischen Parameter im Korrosionsverlauf untersucht.

5.1.1 Anodisches Verhalten

5.1.1.1 Elektrolytzusammensetzung

Als erster Einflussfaktor auf das Polarisationsverhalten von elektrolytisch verzinktem Stahl (EG), feuerverzinktem Stahl (GI) und blankem Stahl (Stahl) wird die Elektrolytzusammensetzung variiert. In Abbildung 29 sind die anodischen Äste der gemessenen und gemittelten Polarisationskurven bei 22 °C Umgebungstemperatur und jeweils sauerstoffgesättigten Elektrolyten zusammengestellt.

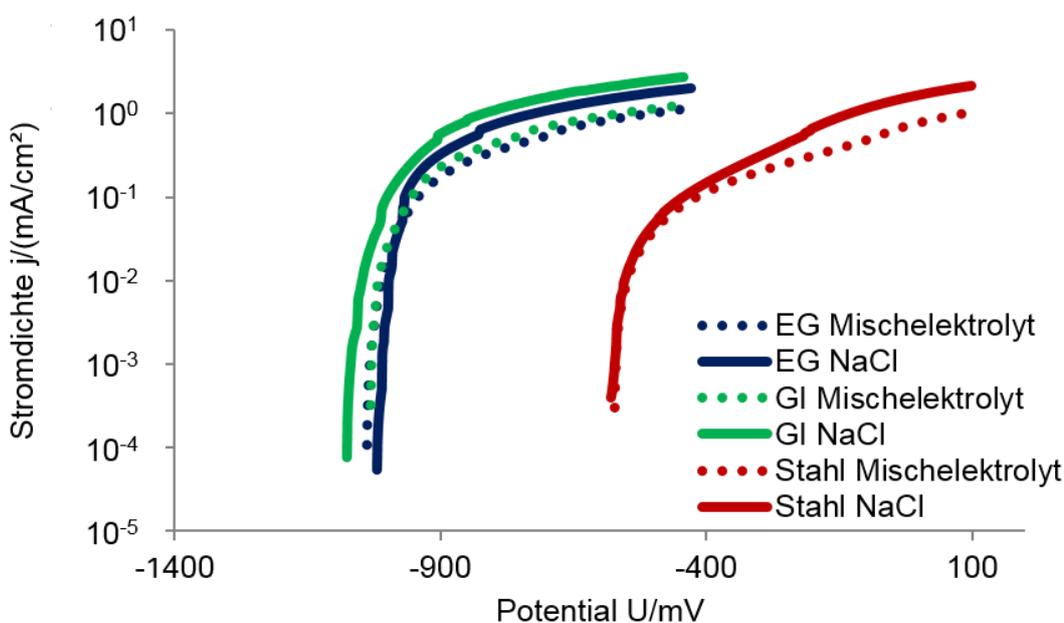


Abbildung 29: Einfluss der Zusammensetzung der sauerstoffgesättigten Elektrolyte (Gepunktet \triangleq Mischelektrolyt – Durchgezogen \triangleq NaCl-Elektrolyt) bei 22 °C auf das anodische Polarisationsverhalten bei elektrolytisch verzinktem Stahl (blau), feuerverzinktem Stahl (grün) und blankem Stahl (rot). Gepunktet

Dabei wird deutlich die theoretisch abgeleitete Differenz in den Korrosionspotentialen zwischen dem Stahlsubstrat und den Zinkbeschichtungen von etwa 460 mV bestätigt. Der Mischelektrolyt differenziert nicht zwischen einer elektrolytischen Verzinkung und einer Feuerverzinkung, wohingegen der Natriumchloridelektrolyt zu einem unterschiedlichen Verhalten beider Beschichtungen führt. Das Korrosionspotential für die Feuerverzinkung in NaCl ist im Vergleich leicht um -50 mV verschoben. Besonders auffällig ist jedoch jeweils für alle drei Materialien die größere Stromdichte ab Überpotentialen von etwa 100 mV bei Verwendung des 5 gew.-% NaCl-Elektrolyts. Dies deckt sich mit der Erwartung, dass der Mischelektrolyt aufgrund seines geringeren Chloridionengehalts bei dauerfeuchten Bedingungen die langsamere Korrosionsgeschwindigkeit aufweisen sollte.

Auch bei Umgebungstemperaturen von 35 °C und vorliegender Sauerstoffsättigung liegen die Polarisationskurven des Zinks unter Einfluss des Mischelektrolyten unterhalb der Kurven mit NaCl-Einfluss. Wie aus Abbildung 30 hervorgeht beträgt auch hier die Stromdichtedifferenz etwa 0,9 mA/cm² bei gleichen Potentialwerten.

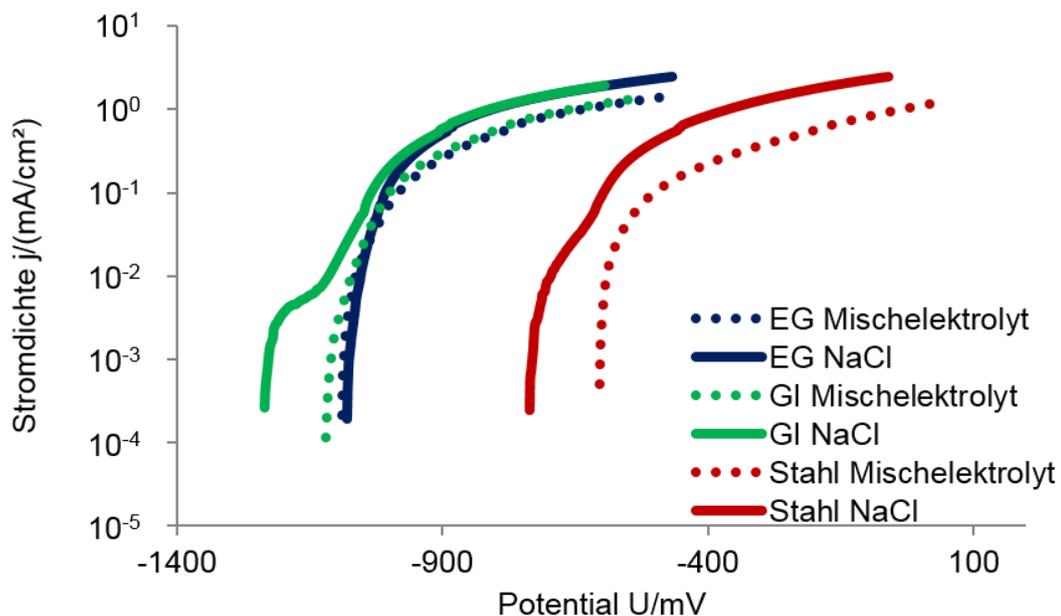


Abbildung 30: Einfluss der Zusammensetzung der sauerstoffgesättigten Elektrolyte (Gepunktet ≙ Mischelektrolyt – Durchgezogen ≙ NaCl-Elektrolyt) bei 35 °C auf das anodische Polarisationsverhalten bei elektrolytisch verzinktem Stahl (blau), feuerverzinktem Stahl (grün) und blankem Stahl (rot).

Während sich die Kurvenverläufe der Zinkschichten bei 35 °C analog zu den Daten bei 22 °C verhalten, tritt beim Stahl ein deutlicher Unterschied zwischen den Polarisationsverhalten bei verschiedenen Elektrolytzusammensetzungen hervor. Zusätzlich zu der deutlichen Erhöhung des Stromflusses verschiebt sich bei der

5.1 Elektrochemische Eingangsparameter

Verwendung des NaCl-Elektrolyten auch das Korrosionspotential um -130 mV, wodurch sich der Korrosionsangriff des Stahls unter diesen Bedingungen deutlich erhöhen sollte.

Sowohl bei 22 °C (Abbildung 31) als auch bei 35 °C (Abbildung 32) führt die Belastung durch die mit Stickstoff gespülten und damit sauerstofffreien Elektrolyte zu denselben Konsequenzen, wie bei Verwendung der sauerstoffgesättigten Lösungen.

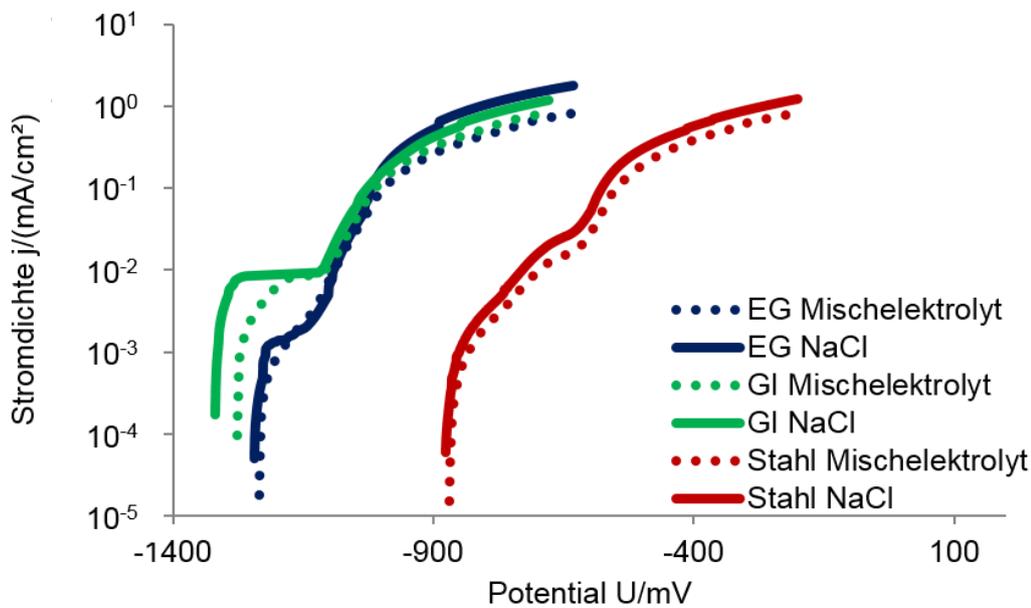


Abbildung 31: Einfluss der Zusammensetzung der mit Stickstoff gespülten Elektrolyte (Gepunktet \triangleq Mischelektrolyt – Durchgezogen \triangleq NaCl-Elektrolyt) bei 22 °C auf das anodische Polarisationsverhalten bei elektrolytisch verzinktem Stahl (blau), feuerverzinktem Stahl (grün) und blankem Stahl (rot).

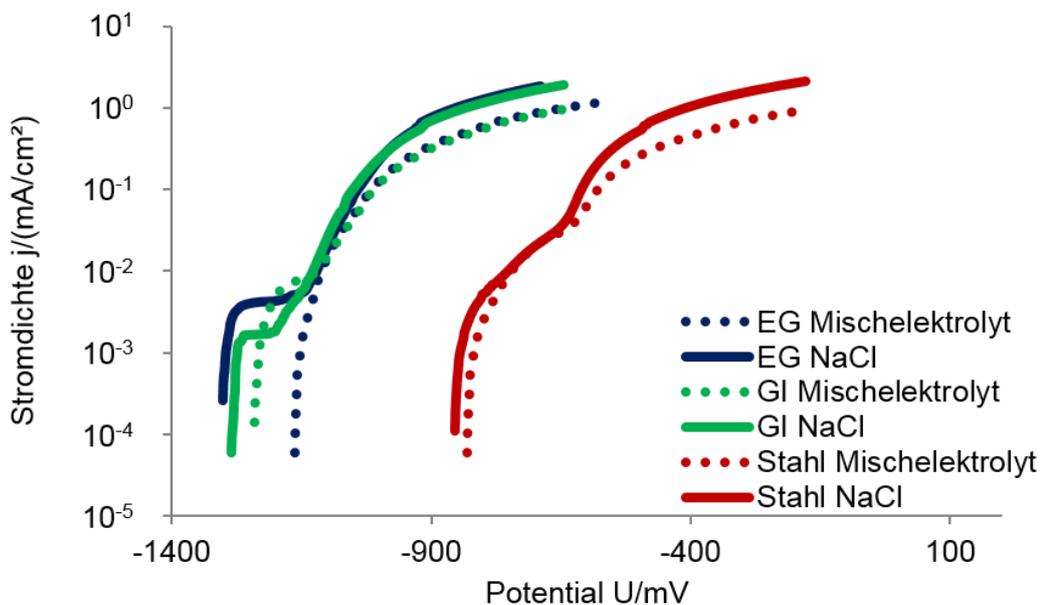


Abbildung 32: Einfluss der Zusammensetzung der mit Stickstoff gespülten Elektrolyte (Gepunktet \triangleq Mischelektrolyt – Durchgezogen \triangleq NaCl-Elektrolyt) bei 35 °C auf das anodische Polarisationsverhalten bei elektrolytisch verzinktem Stahl (blau), feuerverzinktem Stahl (grün) und blankem Stahl (rot).

Der Einsatz der NaCl-Sole führt auch unter diesen veränderten Bedingungen zu einer erhöhten Stromdichte im Vergleich zu der Stromdichte bei Einsatz des Mischelektrolyten. Darüber hinaus bedingt der Elektrolytwechsel in diesem Fall jeweils einen deutlichen Unterschied der Korrosionspotentiale um etwa 100 mV bei den Verzinkungen und 30 mV auf der Stahloberfläche. Lediglich die elektrolytisch aufgebrauchte Zinkschicht bei 35 °C unter Mischsalz-Bedingungen weicht von dieser Tendenz ab und weist eher den Verlauf einer luftgespülten Kurve auf. Da die Abweichung der einzelnen Messkurven zueinander (Abbildung 33) aber sehr klein ist, kann hierbei von einem tatsächlichen Effekt der Umgebungsbedingungen ausgegangen werden.

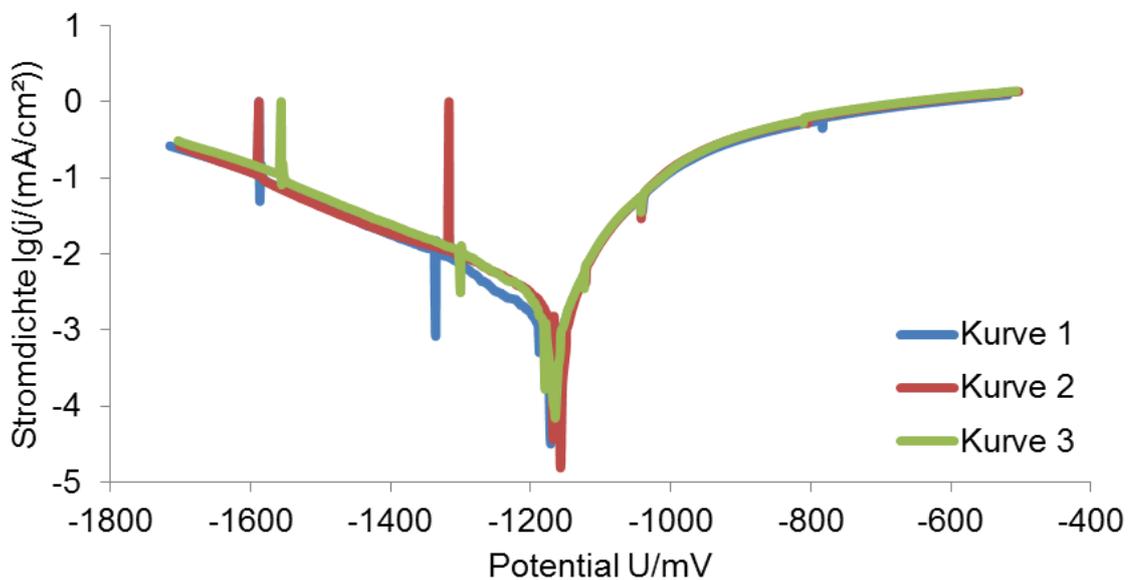


Abbildung 33: Messkurven für das Polarisationsverhalten von elektrolytisch verzinktem Stahl unter einem Stickstoff-gespülten Mischelektrolyt bei 35 °C.

Die Elektrolytzusammensetzung weist auch bei 50 °C denselben Einfluss auf wie bei den Umgebungstemperaturen von 22 ° und 35 °C. Wie in Abbildung 34 für den sauerstoffgesättigten und in Abbildung 35 für den mit Stickstoff gespülten Elektrolyten dargestellt, wird das Korrosionspotential kaum verschoben, wohingegen die Stromdichte im Mischelektrolyt stets geringer ausfällt, als es bei gleichem Potential im reinen NaCl-Elektrolyt der Fall ist.

5.1 Elektrochemische Eingangsparameter

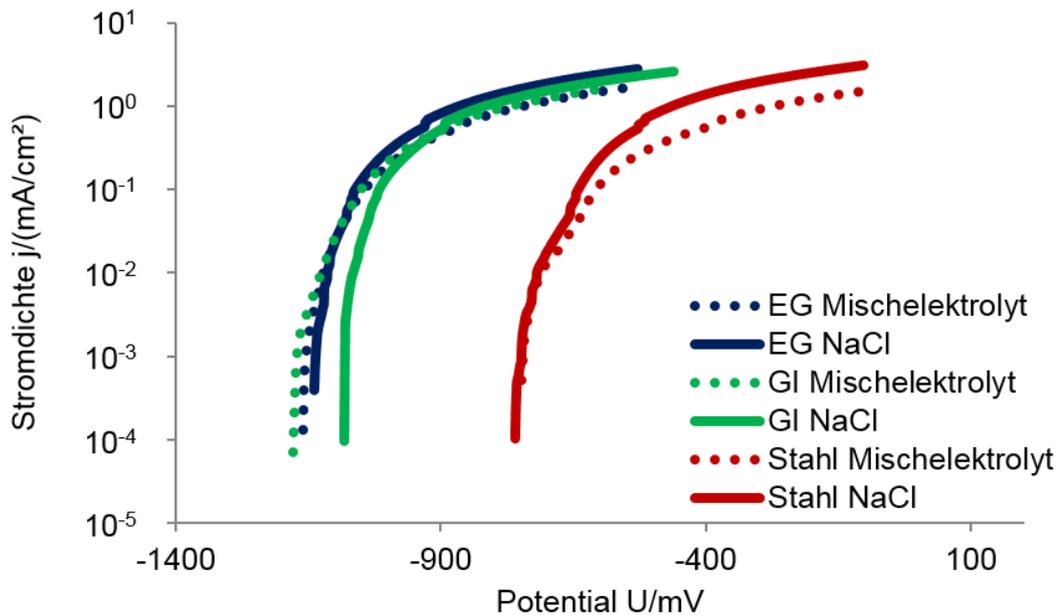


Abbildung 34: Einfluss der Zusammensetzung der sauerstoffgesättigten Elektrolyte (Gepunktet \triangleq Mischelektrolyt – Durchgezogen \triangleq NaCl-Elektrolyt) bei 50 °C auf das anodische Polarisationsverhalten bei elektrolytisch verzinktem Stahl (blau), feuerverzinktem Stahl (grün) und blankem Stahl (rot).

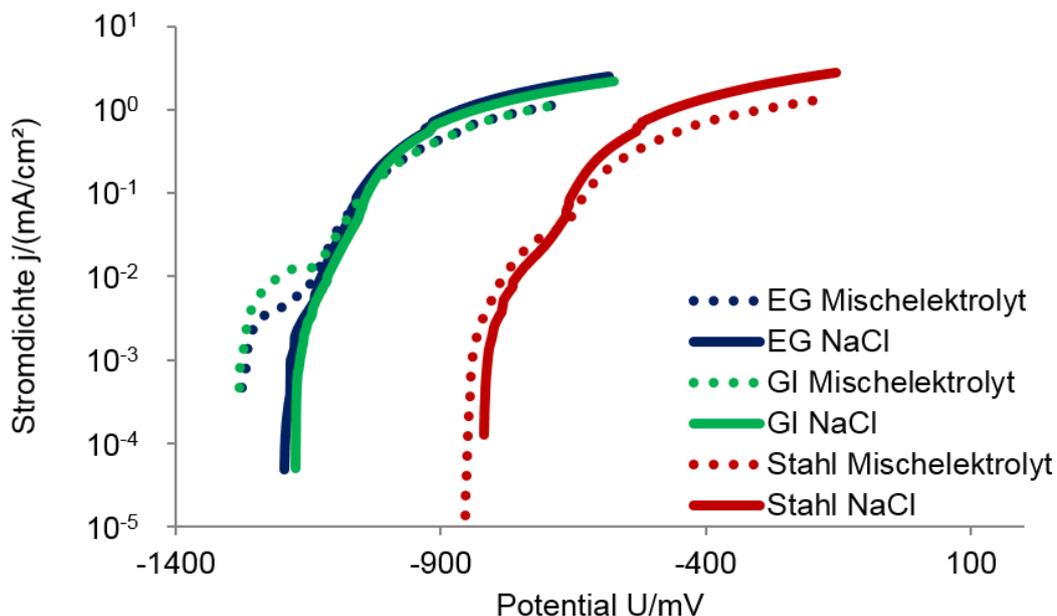


Abbildung 35: Einfluss der Zusammensetzung der mit Stickstoff gespülten Elektrolyte (Gepunktet \triangleq Mischelektrolyt – Durchgezogen \triangleq NaCl-Elektrolyt) bei 50 °C auf das anodische Polarisationsverhalten bei elektrolytisch verzinktem Stahl (blau), feuerverzinktem Stahl (grün) und blankem Stahl (rot).

5.1.1.2 Temperatureinfluss

Die Erwartung an den Einfluss einer Temperaturerhöhung auf die Korrosionsgeschwindigkeit besagt gemäß der Arrhenius-Gleichung

$$k \sim e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (87)$$

für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit k , dass diese ebenfalls zunehmen sollte. Hierbei sind E_A die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur.

Diese Erwartung wird von dem Verlauf der anodischen Äste der Polarisationskurven bei den drei Messtemperaturen 22 °C, 35 °C und 50 °C material- und elektrolytübergreifend gestützt. Dies ist auch ein Indiz dafür, dass sich der grundsätzliche Reaktionsmechanismus im gewählten Temperaturbereich nicht ändert. Exemplarisch werden die temperaturabhängigen Polarisationskurven für feuerverzinkten und elektrolytisch verzinkten Stahl im sauerstoffgesättigten Mischelektrolyt in Abbildung 36 dargestellt. Die dazugehörigen Polarisationskurven des blanken Stahls für beide Elektrolytlösungen sind in Abbildung 37 veranschaulicht.

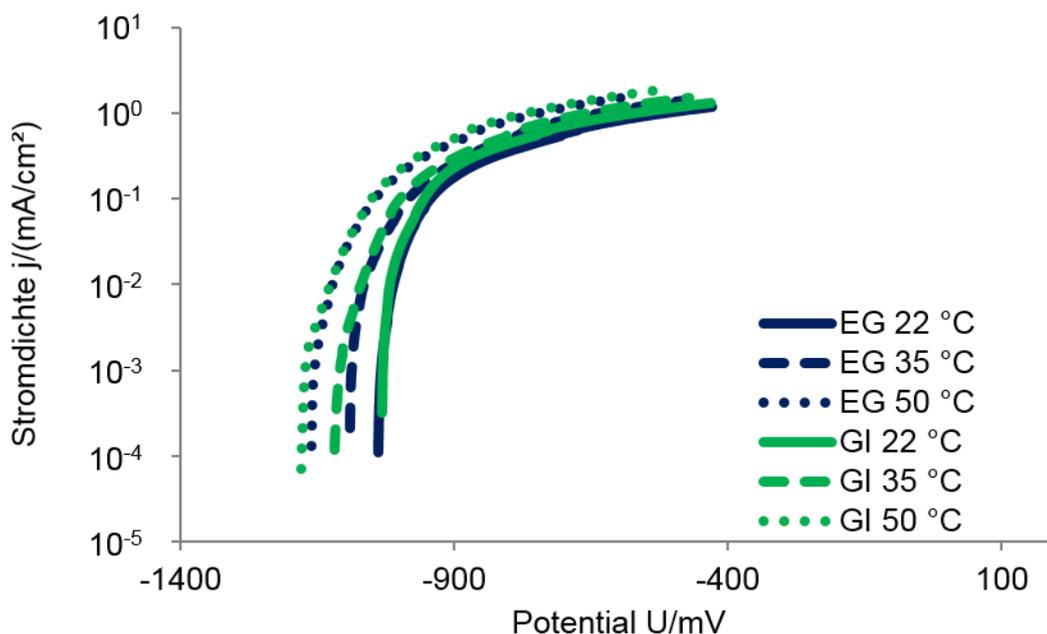


Abbildung 36: Temperaturabhängigkeit des anodischen Polarisationsverhaltens von elektrolytisch verzinktem Stahl (blau) und feuerverzinktem Stahl (grün) in dem sauerstoffgesättigten Mischelektrolyt.

5.1 Elektrochemische Eingangsparameter

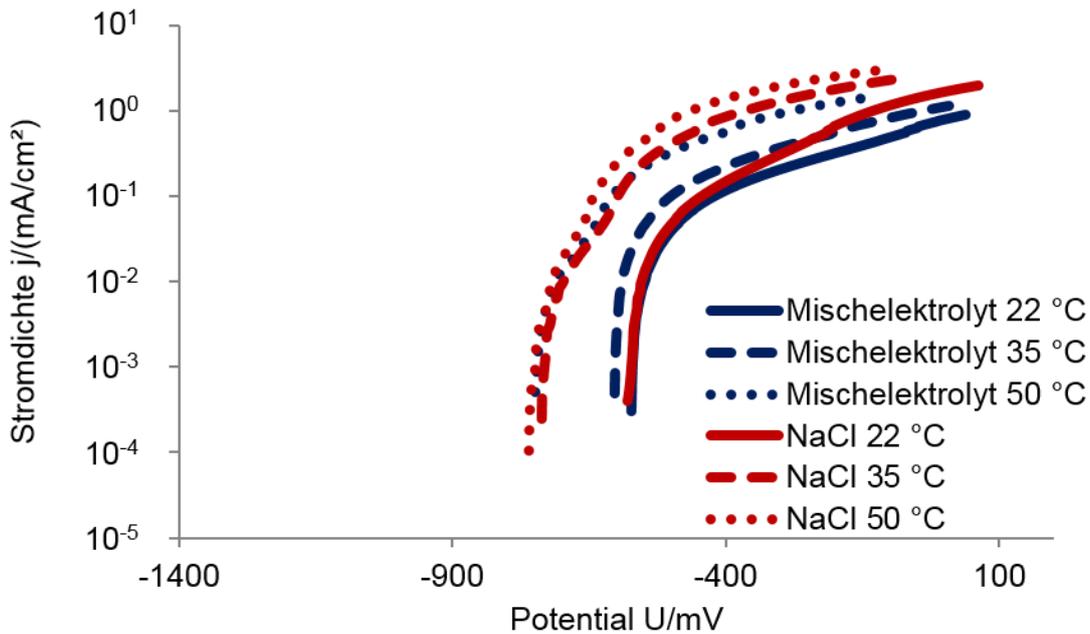


Abbildung 37: Temperaturabhängigkeit des anodischen Polarisationsverhaltens von blankem Stahl in dem sauerstoffgesättigten Mischelektrolyt (blau) bzw. der sauerstoffgesättigten NaCl-Lösung (rot).

Für alle Parametersätze verschiebt sich die Polarisationskurve zu negativerem Potential und höheren Stromdichten. Die Potentialänderungen können dabei nicht allein auf die Temperaturabhängigkeit der gesättigten Kalomel-Referenzelektrode zurückgeführt werden. Es handelt sich folglich auch bei der Potentialverschiebung um eine tatsächliche Eigenschaft der untersuchten Metallelektroden und Messbedingungen.

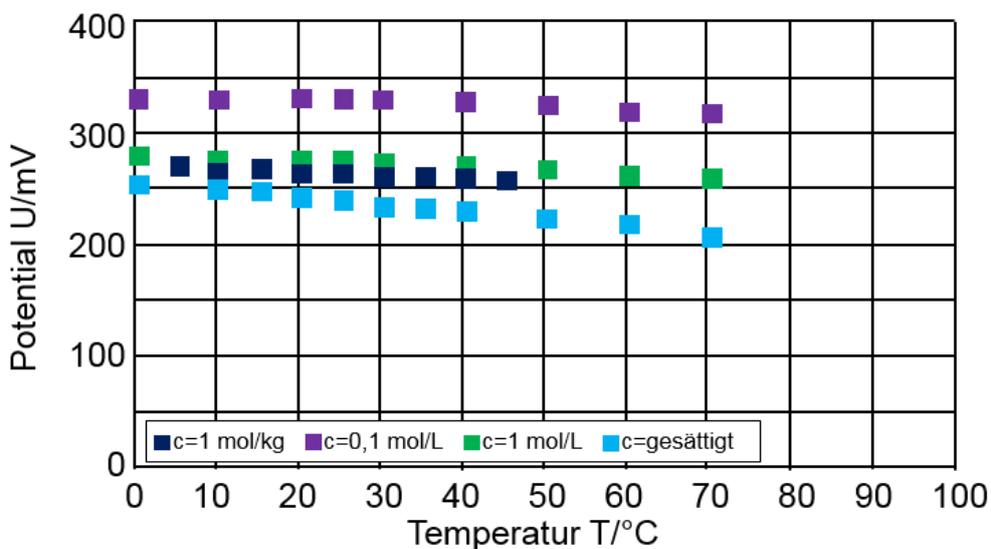


Abbildung 38: Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit einer Kalomelreferenzelektrode [124].

5.1.1.3 Sauerstoffsättigung

Die Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffsättigung auf den anodischen Ast der Polarisationskurven erfolgt durch das Einleiten von Luft bzw. Stickstoff in die Messzelle vor und während der elektrochemischen Messung. Der Stickstoff in der Lösung verdrängt den unter normalen Bedingungen vorhanden Sauerstoff aus dem Elektrolyt und unterbindet auf diese Weise die Sauerstoffreduktion als kathodische Gegenreaktion zur anodischen Metallauflösung. Im Gegensatz dazu wird durch das Einleiten von Luft in die Lösung die Sauerstoffkonzentration konstant auf dem Niveau gehalten, wie es unter Umgebungsbedingungen vorliegt und somit der Sauerstoffverbrauch der kathodischen Reaktion stets ausgeglichen.

Der Sauerstoffgehalt des Elektrolyten hat insbesondere großen Einfluss auf den anodischen Ast der Polarisationskurve bei kleinen Überspannungen, wie es beispielsweise anhand der Messwerte von elektrolytisch verzinktem Stahl im Mischelektrolyt für verschiedene Temperaturen in Abbildung 39 dargestellt ist.

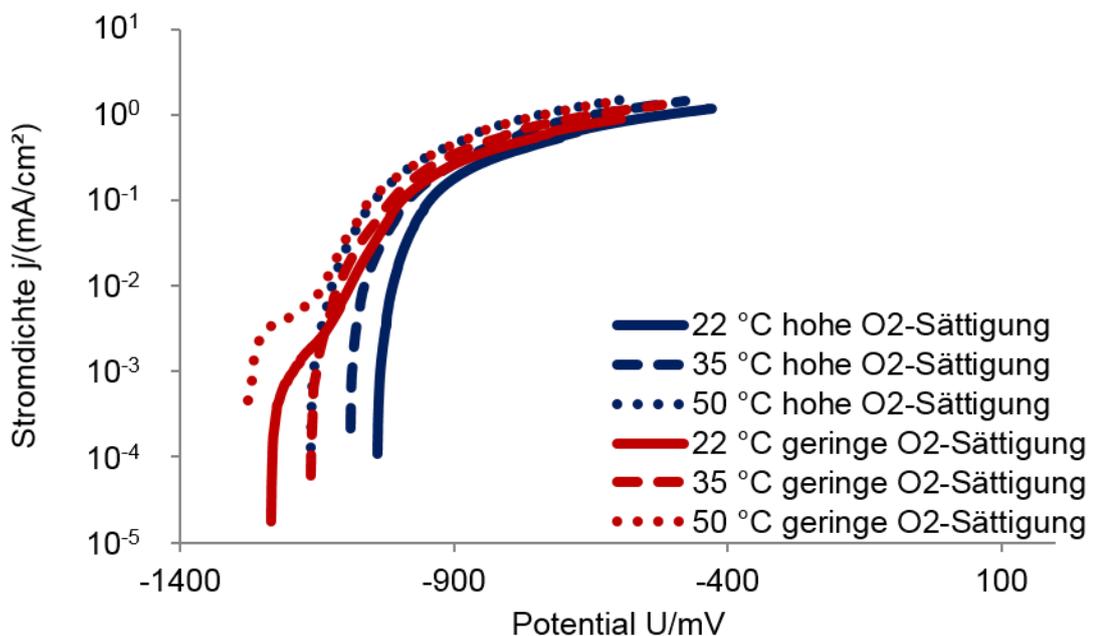


Abbildung 39: Einfluss der Sauerstoffsättigung im Elektrolyt auf den anodischen Ast der Polarisationskurve bei elektrolytisch verzinktem Stahl im Mischelektrolyt bei verschiedenen Temperaturen. Hoher Sauerstoffgehalt in Blau und geringer Sauerstoffgehalt in Rot dargestellt.

Deutlich ist bei allen drei Temperaturen zu erkennen, wie mit wachsendem Potential der Unterschied zwischen der Stromdichte bei Messung im luftgespültem Elektrolyt und der Stromdichte bei Verwendung der mit Stickstoff gespülten Lösung abnimmt. Besonders groß ist der Kontrast im Bereich für Potentiale kleiner als -1100 mV, in

5.1 Elektrochemische Eingangsparameter

dem sich das Korrosionspotential durch den Wendepunkt im Kurvenverlauf nochmals um -100 mV bis -200 mV verschiebt. Dieser Wendepunkt ist charakteristisch für Lösungen, die mit Stickstoff gespült sind, und tritt nur bei diesen auf.

Diese Beobachtung wird auch durch Messungen von feuerverzinktem Stahl im Mischelektrolyt (Abbildung 40) bestätigt. Generell entspricht der Einfluss der Sauerstoffsättigung den Erwartungen, da bei großen anodischen Überpotentialen die Metallauflösung der dominierende Prozess ist und damit der Sauerstoffeinfluss stärker überlagert wird. Tatsächlich sollte sich das Einleiten der Gase stärker auf den kathodischen Ast der Polarisationskurven auswirken und damit hauptsächlich die Steigung der Tafelgerade beeinflussen.

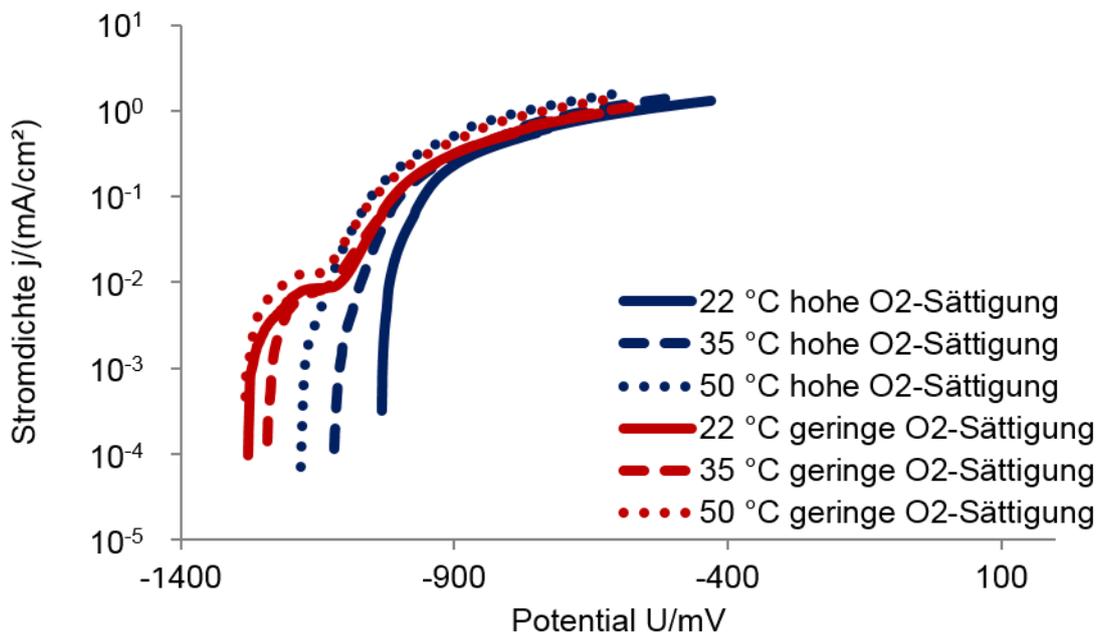


Abbildung 40: Einfluss der Sauerstoffsättigung im Elektrolyt auf den anodischen Ast der Polarisationskurve bei feuerverzinktem Stahl im Mischelektrolyt bei verschiedenen Temperaturen. Hoher Sauerstoffgehalt in Blau und geringer Sauerstoffgehalt in Rot dargestellt.

Neben den Kurvenverläufen der beiden Verzinkungen tritt der Wendepunkt erwartungsgemäß auch bei den Polarisationskurven von blankem Stahl und im NaCl-Elektrolyt auf (Abbildung 41).

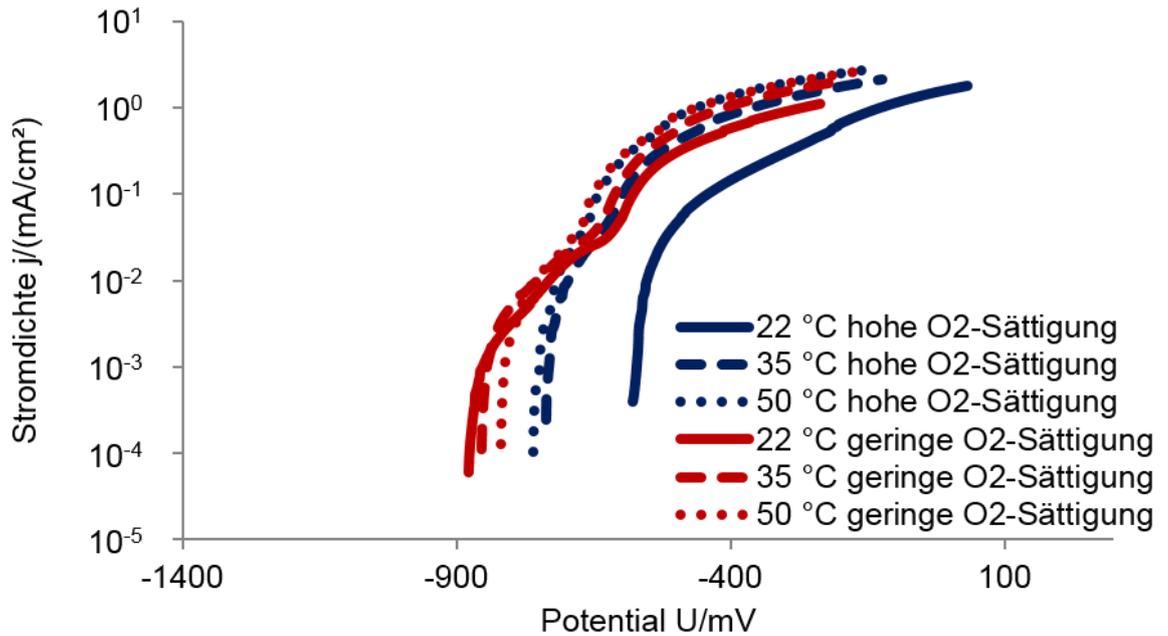


Abbildung 41: Einfluss der Sauerstoffsättigung im Elektrolyt auf den anodischen Ast der Polarisationskurve bei blankem Stahl im NaCl-Elektrolyt bei verschiedenen Temperaturen. Hoher Sauerstoffgehalt in Blau und geringer Sauerstoffgehalt in Rot dargestellt.

5.1.1.4 Entwicklung im Korrosionsverlauf

Die Polarisationskurven werden schließlich für sämtliche beschriebene Materialien und Umgebungsbedingungen an vorkorrodierten Blechen gemessen, um den möglichen Einfluss der Korrosionsprodukte auf das Polarisationsverhalten zu bestimmen. Die Aufnahme der Kurven erfolgt unter identischen Bedingungen, wie sie auch in den bisher diskutierten Messungen an blanken Metallblechen vorlagen. Um die vorkorrodierten Bleche herzustellen, werden sie für drei bzw. sechs Tage in einer Salzsprühnebelkammer ausgelagert und anschließend mit der Aufsatzmesszelle vermessen. Dabei ist stets darauf zu achten, dass die Temperatur und die Wahl des Elektrolyten während der elektrochemischen Messung auch denen im Salzsprühnebeltest entsprechen. In Abbildung 42 sind die anodischen Äste der Polarisationskurven aller drei Materialien für beide Elektrolyte bei 35 °C dargestellt.

5.1 Elektrochemische Eingangsparameter

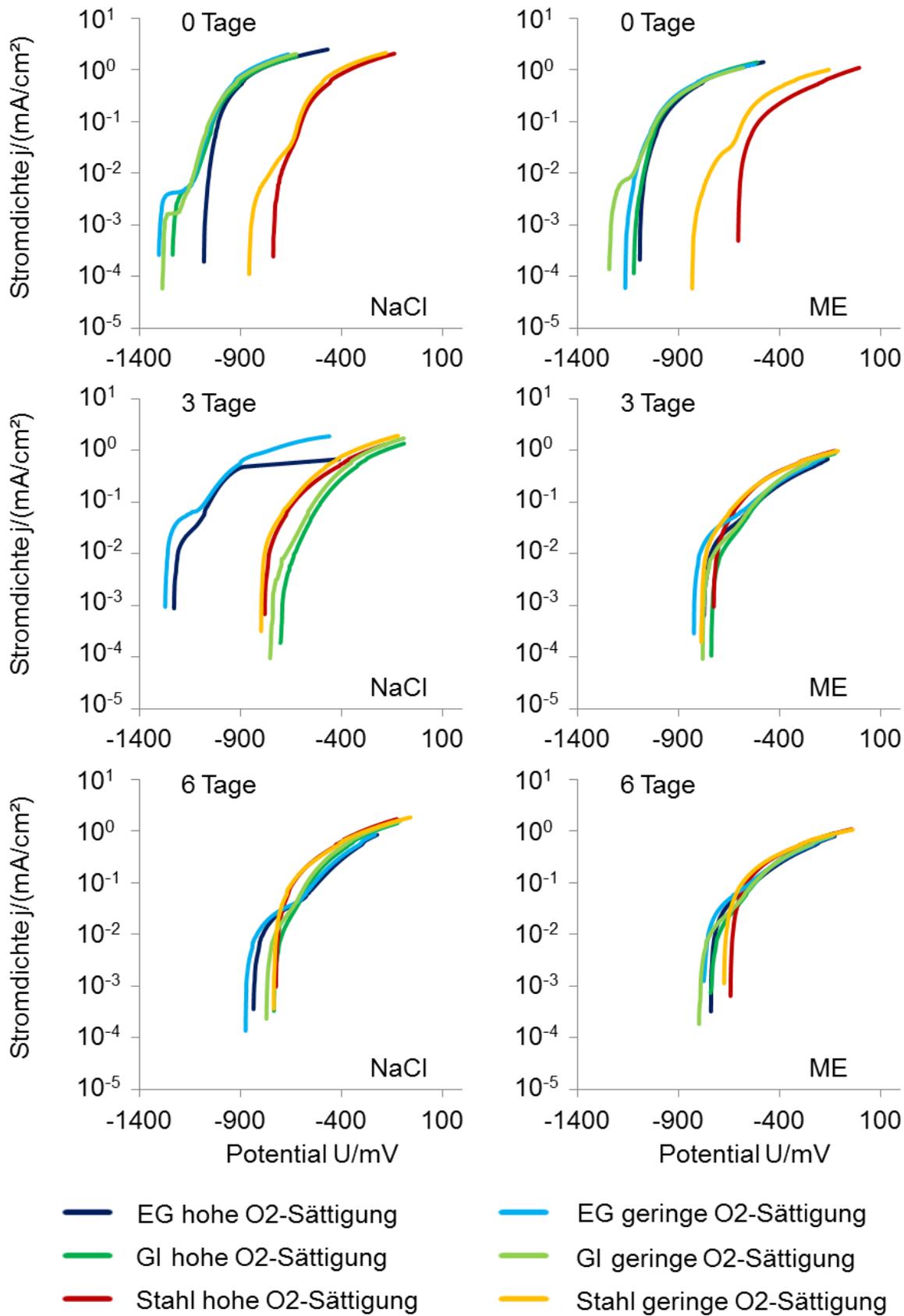


Abbildung 42: Entwicklung der anodischen Äste der Polarisationskurven in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer im Salzsprühnebeltest bei 35 °C. Links: NaCl-Elektrolyt. Rechts: Mischelektrolyt.

Bei den beiden obersten Graphen handelt es sich um die Messungen nach 0 Tagen im Salzsprühnebeltest, also um die Polarisationskurven der blanken Metallbleche. Wie zuvor dargestellt, weisen die Kurven der beiden Verzinkungen unabhängig von der Wahl des Elektrolyten einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Ihr Korrosionspotential liegt im Bereich um -1140 mV , wobei die jeweiligen Kurven bei Verwendung der mit Stickstoff gespülten Elektrolyte nochmals um etwa -120 mV verschoben sind. Die anodischen Äste der Polarisationskurven, die auf dem blanken Stahl aufgenommen werden, liegen im Potentialbereich zwischen -600 mV und -800 mV .

Die Auslagerung der Prüfbleche im Salzsprühnebeltest führt schon nach drei Tagen zu einem deutlich verschobenen Verlauf der Polarisationskurven und auch zu einer starken Differenzierung zwischen den Elektrolyten und den Verzinkungsarten. Während der elektrolytisch verzinkte Stahl nach der Auslagerung im NaCl-Elektrolyt mit Korrosionspotentialen bei -1220 mV noch eindeutig das Polarisationsverhalten einer Zinkschicht aufweist, ist die feuerverzinkte Schicht soweit korrodiert, dass die Polarisationskurve der eines unbeschichteten Stahls gleicht. Bei Einsatz des Mischelektrolyten ist hingegen auch die elektrolytisch aufgebrauchte Zinkschicht so stark korrodiert, dass der Kurvenverlauf aller drei Materialien dem eines Stahlblechs entspricht. Darüber hinaus wird in allen durchgeführten Messreihen der Einfluss der Sauerstoffsättigung merklich geringer, so dass sich die Kurvenverläufe bei den jeweiligen Korrosionspotentialen der Messung des mit Stickstoff gespülten Elektrolyten annähern. Die Schicht der Korrosionsprodukte übt folglich dieselbe Wirkung auf das Polarisationsverhalten der Metalle aus wie das Verdrängen des Sauerstoffs aus der Lösung. Nach der sechstägigen Auslagerung im Salzsprühnebeltest ist der Korrosionsprozess auch bei den elektrolytisch verzinkten Blechen im NaCl-Elektrolyt soweit fortgeschritten, dass auch deren Kurvenverlauf im Bereich der Stahlkurven liegt. Die anodischen Äste der Polarisationskurven des feuerverzinkten und des blanken Stahls weisen kaum einen Einfluss durch die längere Auslagerung in der Salzsprühnebelkammer auf. Lediglich die Werte der Stromdichten bei gleichem Potential nehmen stetig jeweils leicht um maximal $0,1\text{ mA/cm}^2$ bei längerer Auslagerung im Salzsprühnebeltest ab. Dies kann auf die reduzierte Leitfähigkeit des Elektrolyten nahe den Metalloberflächen zurückgeführt werden, die durch die Ablagerung der Korrosionsprodukte hervorgerufen wird.

5.1.2 Kathodisches Verhalten

Als Gegenreaktion zur anodischen Metallaufösung haben die Reduktionsreaktionen der Elektrolytbestandteile, die durch den kathodischen Ast der Polarisationskurven beschrieben werden, einen ebenso großen Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit wie das anodische Polarisationsverhalten. Für die Einarbeitung der empirischen Faktoren stellt es sich als vorteilhaft heraus, statt des vollständigen kathodischen Polarisationsverhaltens die Tafelnäherung einzusetzen. Daher werden im folgenden Abschnitt jeweils Austauschstromdichten j_0 und Tafelsteigungen A dargestellt und diskutiert. Die prinzipiellen Zusammenhänge bzw. die Entwicklungen sind als Vorgriff bereits in Abbildung 43 veranschaulicht.

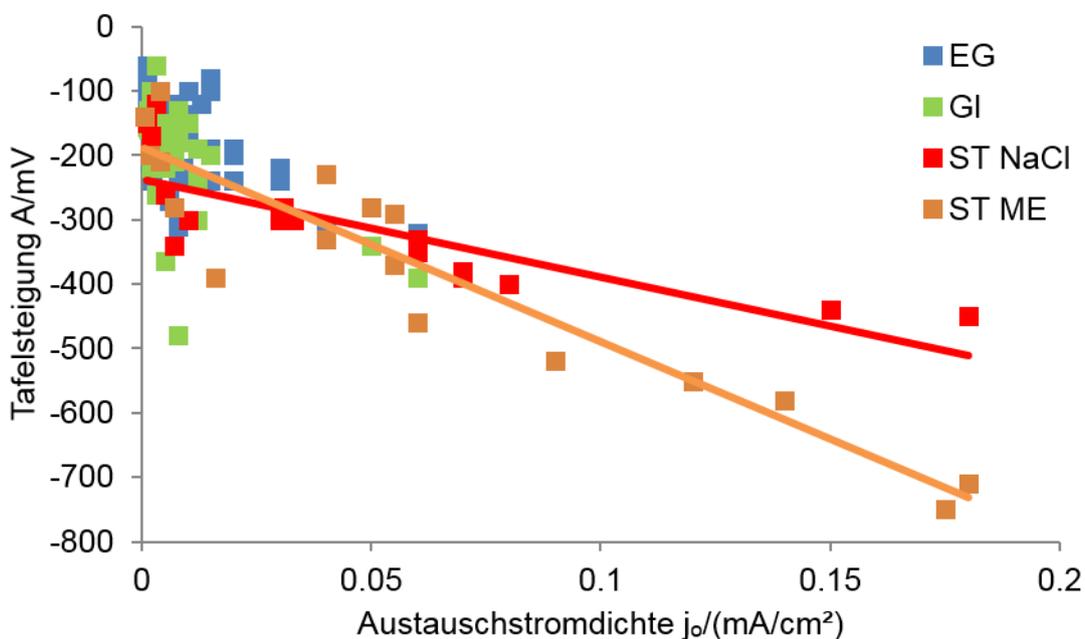


Abbildung 43: Übergreifender Zusammenhang der Tafelparameter Austauschstromdichte j_0 und Geradensteigung A für Zink und Stahl. Deutlich ist der enge Parameterbereich für die Werte auf den Zinküberzügen (Blau bzw. Grün) und im Kontrast dazu der Zusammenhang auf den Stahloberflächen durch die linearen Fits (rot für den NaCl- bzw. orange für den Mischelektrolyt) zu erkennen.

Parameterübergreifend stellt sich heraus, dass die Geradensteigung A bei der Messung an Zinküberzügen relativ unabhängig von der gemessenen Austauschstromdichte j_0 ist, während sich an Stahloberflächen die Tafelsteigung mit steigender Stromdichte betragsmäßig ebenfalls erhöht. Dabei besagt ein größerer Wert für $|A|$, dass der Geradenverlauf flacher wird, da der Faktor A im Nenner des Exponenten der Exponentialfunktion steht. Die Nomenklatur „Tafelsteigung“ beruht auf einer alternativen um 90° gedrehten Darstellungsform des Polarisations-

verhaltens. Der Geradenverlauf wird somit auf Stahloberflächen mit steigender Austauschstromdichte flacher, was einer Drehung der Geraden entspricht.

Im Folgenden wird detailliert auf den Einfluss einzelner Aspekte der Umgebungsbedingungen eingegangen.

5.1.2.1 Elektrolytzusammensetzung und Sauerstoffsättigung

Zunächst weisen die Verzinkungsarten bezüglich ihrer elektrochemischen Parameter grundsätzlich schwankende Eigenschaften auf, die zwar in den Größenordnungen konsistent sind, aber wenig Regelmäßigkeiten bieten. Die Austauschstromdichten liegen für die elektrolytische Verzinkung im Bereich von $0,001 \text{ mA/cm}^2$ bis $0,008 \text{ mA/cm}^2$ und sind im Vergleich für dieselben Parameter bei der Feuerverzinkung etwas größer. Hierbei reichen die Werte von $0,002 \text{ mA/cm}^2$ bis zu $0,012 \text{ mA/cm}^2$ (Abbildung 44).

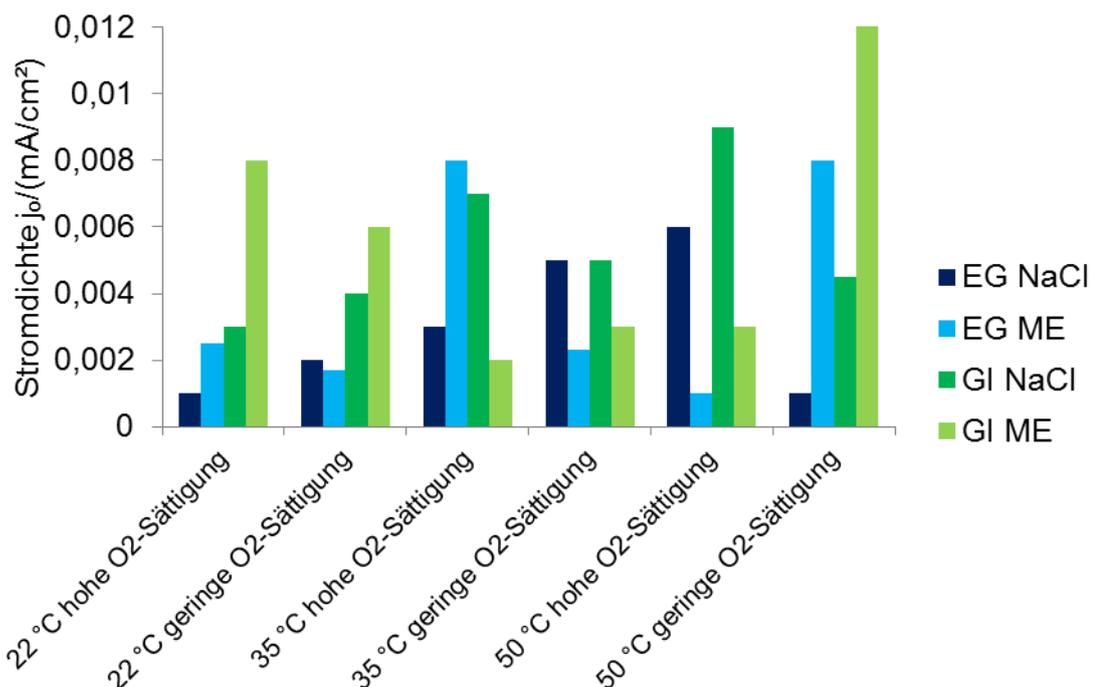


Abbildung 44: Vergleich der Austauschstromdichten bei Verwendung der beiden Elektrolyte für elektrolytisch verzinkten und feuerverzinkten Stahl.

Noch ausgeglichener zeigen sich die jeweiligen Tafelwerte in Abbildung 45, die sich meist im Bereich zwischen -150 mV und -300 mV bewegen. Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die kathodischen elektrochemischen Reaktionen keinen großen Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit haben werden. Dennoch bietet es sich für die Präzisierung der Simulationsergebnisse an, die kathodischen Tafelwerte an den Zinkoberflächen in Abhängigkeit zusätzlicher Parameter zu bestimmen.

5.1 Elektrochemische Eingangsparameter

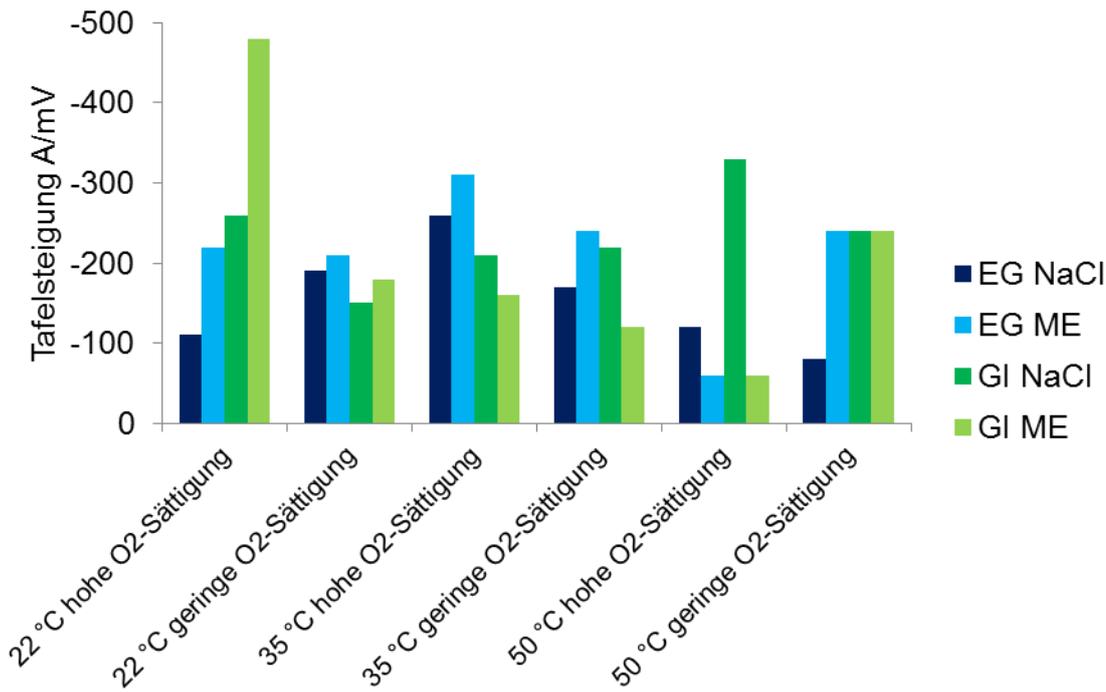


Abbildung 45: Vergleich der Tafelsteigungen bei Verwendung der beiden Elektrolyte für elektrolitisch verzinkten und feuerverzinkten Stahl.

Im Vergleich des Einflusses der Elektrolytzusammensetzung auf die Austauschstromdichte (Abbildung 46) und die Tafelsteigung (Abbildung 47) beim Stahl-Grundsubstrat ergeben sich wiederum sehr deutliche Zusammenhänge zwischen den Änderungen der Umgebungsfaktoren.

Zunächst führt eine reduzierte Sauerstoffsättigung bei allen Temperaturen und beiden Elektrolyten zu einer um 60 % bis 80 % geringeren Austauschstromdichte. Daraus folgt, da gleichzeitig die Tafelsteigung nur leicht größer wird, dass die Korrosionsgeschwindigkeit analog zur Sauerstoffsättigung abnimmt. Im Allgemeinen wird der Unterschied in den Austauschstromdichten zwischen gesättigten und den mit Stickstoff gespülten Elektrolyten bei steigender Temperatur geringer, was sich aus der verminderten Sauerstofflöslichkeit in Wasser bei steigenden Temperaturen ergibt [123]. Nichts desto trotz nimmt die absolute Austauschstromdichte bei steigender Temperatur ebenfalls zu. Der Effekt, der sich aus der Arrhenius-Gleichung (87) ergibt, überlagert somit die verminderte Sauerstoffsättigung. Der scheinbar entgegengesetzt verlaufende Einfluss der Temperatur auf die Austauschstromdichte bei Verwendung des Mischelektrolyten wird durch die ebenfalls fallende Tafelsteigung kompensiert, wodurch auch in diesem Fall mit einem Korrosionsanstieg gerechnet werden kann.

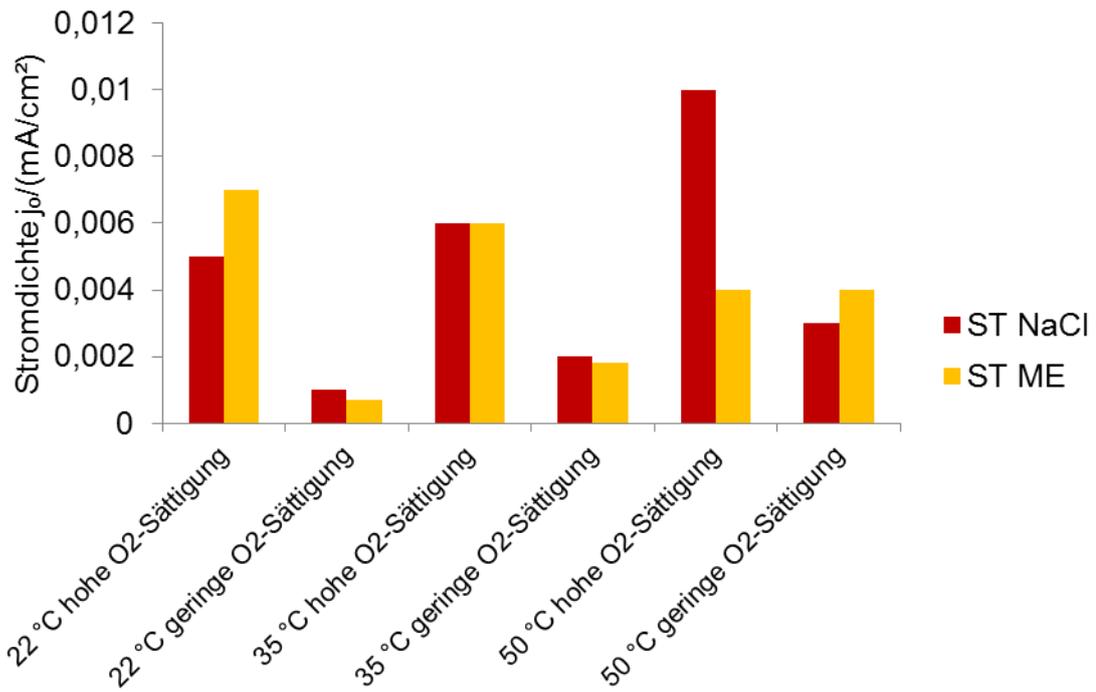


Abbildung 46: Vergleich der Austauschstromdichten bei Verwendung der beiden Elektrolyte für das Stahl-Grundsustrat.

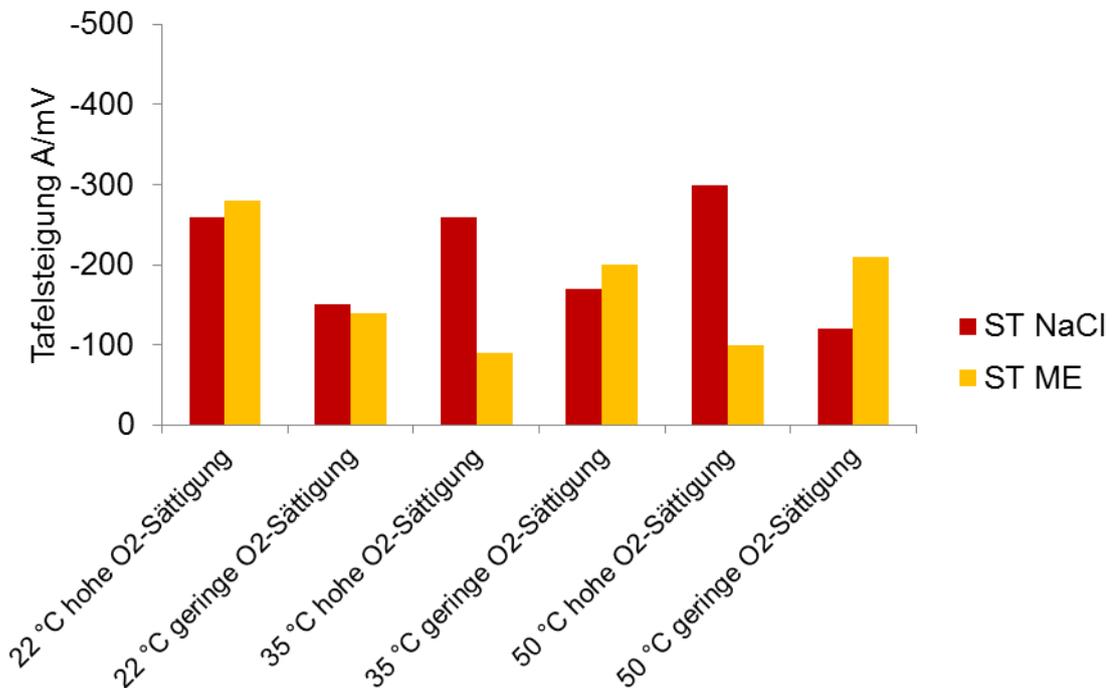


Abbildung 47: Vergleich der Tafelsteigungen bei Verwendung der beiden Elektrolyte für das Stahl-Grundsustrat.

5.1.2.2 Temperatureinfluss

Die Entwicklung der Tafelparameter mit steigender Umgebungstemperatur stellt einen weiteren wichtigen Aspekt für die Vorhersage der Korrosionsgeschwindigkeit im Rahmen der Modellierung dar. Daher sind zunächst in Abbildung 48 die Austauschstromdichten der beiden Verzinkungsarten und des Grundsubstrats in den jeweils sauerstoffgesättigten NaCl- und Mischelektrolyten zusammengestellt.

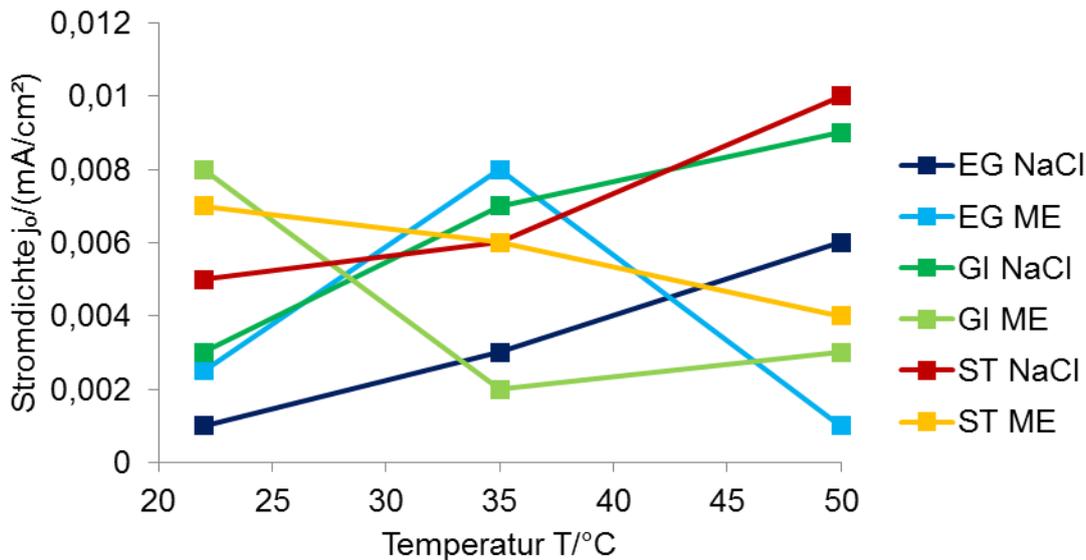


Abbildung 48: Temperatureinfluss auf die Entwicklung der Austauschstromdichte für alle Materialien in beiden sauerstoffgesättigten Elektrolyten.

Aus dem Vergleich der Elektrolytlösungen ergibt sich ein deutlicher Unterschied in der Abhängigkeit von Temperaturerhöhungen. Während in der NaCl-Sole die Austauschstromdichte für alle Materialien stetig stark ansteigt, verhält sie sich im Mischelektrolyt weniger differenzierend. Insbesondere bei den beiden niedrigen Temperaturen 22 °C und 35 °C scheint ihre Entwicklung willkürlich. Bei 50 °C Umgebungstemperatur ergibt sich schließlich die klare Aussage, dass der Mischelektrolyt geringere Stromdichten bedingt als die NaCl-Sole. Außerdem fließt am Stahl ein größerer Strom als an den Zinkflächen. Da sich jedoch ganz analog die Tafelsteigungen in Abbildung 49 entwickeln, folgt daraus die schon beschriebene Drehung der Tafelgeraden. Die beiden Parameter Austauschstromdichte und Tafelsteigung können folglich bei einer galvanischen Kopplung nicht separat betrachtet werden, sondern müssen immer gemeinsam für eine Abschätzung der Korrosionsgeschwindigkeit herangezogen werden. Gemäß der Mixed-Potential-Theory ist nämlich der Schnittpunkt der kathodischen Geraden mit dem anodischen

Verlauf der Polarisationskurve ausschlaggebend und diesen kann ein Parameter alleine nicht bereitstellen.

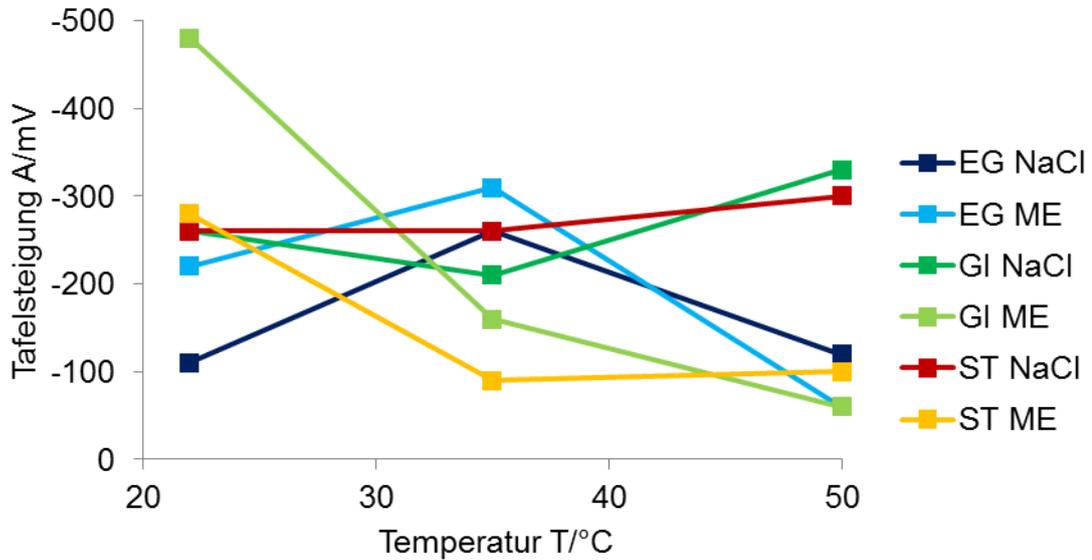


Abbildung 49: Temperatureinfluss auf die Entwicklung der Tafelsteigung für alle Materialien in beiden sauerstoffgesättigten Elektrolyten.

Daher ist auch die Entwicklung der Standardpotentiale entscheidend für die simulierten Korrosionsergebnisse. In Tabelle 8 sind deswegen nochmals die vollständigen Tafelparameter des elektrolytisch verzinkten Stahls für die drei Temperaturen zusammengefasst, um die Entwicklungstendenz zu veranschaulichen. Die Temperaturerhöhung bei hoher Sauerstoffsättigung von 22 °C über 35 °C auf 50 °C bedingt sowohl beim Zink als auch am Stahl eindeutig eine Verschiebung der Standardpotentiale in negative Richtung. Da es sich somit um eine parallele Verschiebung handelt, kann jedoch infolgedessen nicht auf eine Korrosionsbeschleunigung geschlossen werden. Im Gegenteil rücken beiden Gleichgewichtspotentiale dichter zusammen, da sich das Standardpotential am Zink um etwa 120 mV und das am Stahl um etwa 180 mV vermindert. Bei niedriger Sauerstoffsättigung stellen sich die Elektrodenpotentiale deutlich stabiler gegenüber einer Temperaturänderung dar.

Zur Vorhersage der Simulationsergebnisse muss also das komplexe Zusammenspiel aus allen Tafelparametern mit dem anodischen Ast der Polarisationskurve betrachtet werden.

5.1 Elektrochemische Eingangsparameter

Tabelle 8: Zusammenfassung aller Tafelwerte für die jeweils ablaufende kathodische Teilreaktion bei elektrolytisch verzinktem Stahl für die verschiedenen Temperaturen, Elektrolyte und Sauerstoffsättigungen.

Substrat	Sauerstoff-sättigung	Elektrolyt	Parameter	22 °C	35 °C	50 °C
Zink	hoch	ME	E_0/mV	-1040	-1091	-1163
			$j_0/(mA/cm^2)$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
			A/mV	-220	-310	-60
		NaCl	E_0/mV	-1020	-1080	-1142
			$j_0/(mA/cm^2)$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
			A/mV	-110	-260	-120
	gering	ME	E_0/mV	-1236	-1163	-1278
			$j_0/(mA/cm^2)$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
			A/mV	-210	-240	-240
		NaCl	E_0/mV	-1246	-1304	-1197
			$j_0/(mA/cm^2)$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
			A/mV	-190	-170	-80
Stahl	hoch	ME	E_0/mV	-574	-604	-750
			$j_0/(mA/cm^2)$	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
			A/mV	-280	-90	-100
		NaCl	E_0/mV	-580	-737	-761
			$j_0/(mA/cm^2)$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$
			A/mV	-260	-260	-300
	gering	ME	E_0/mV	-871	-833	-854
			$j_0/(mA/cm^2)$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
			A/mV	-140	-200	-210
		NaCl	E_0/mV	-879	-856	-821
			$j_0/(mA/cm^2)$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
			A/mV	-150	-170	-120

5.1.2.3 Entwicklung im Korrosionsverlauf

Zum Abschluss der ersten Betrachtung der elektrochemischen Daten werden die Entwicklungen der im Rahmen des neuen Modellierungsansatzes als Eingangsparameter verwendeten Austauschstromdichten und Tafelsteigungen im Korrosionsverlauf untersucht. Wie bei den anodischen Ästen der Polarisationskurven werden dazu Messungen auf vorkorrodierten Blechen durchgeführt, die für drei bzw. sechs Tage im Salzsprühnebeltest ausgelagert waren.

In Abbildung 50 ist die Entwicklung der Austauschstromdichte und in Abbildung 51 die Entwicklung der Tafelsteigung jeweils in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer im Salzsprühnebeltest für alle drei Materialien und beide Sauerstoffsättigungen veranschaulicht. Beispielphaft sind an dieser Stelle die Daten für den Mischelektrolyt bei einer Umgebungstemperatur von 50 °C dargestellt.

Während die Austauschstromdichte an den Zinkoberflächen über die Testdauer zwar stetig aber moderat zunimmt, verdreißigfacht sich die Austauschstromdichte an der Stahloberfläche bereits nach drei Tagen und steigt in den folgenden drei Tagen weiter moderat an. Außerdem tritt auch hier erneut der Unterschied zwischen den feuerverzinkten und den elektrolytisch verzinkten Blechen derart hervor, dass ihre größten Zuwächse in der Austauschstromdichte zu verschiedenen Zeiten auftreten. Die elektrolytische Verzinkung weist einen gleichmäßigen linearen Verlauf auf, wohingegen die Feuerverzinkung nur einen sehr leichten Anstieg der Austauschstromdichte in den ersten drei Tagen bedingt und erst in der zweiten Testhälfte stärker aufholt. Nach sechs Tagen ist schließlich weder zwischen den Verzinkungsvarianten noch zwischen den verschiedenen Sauerstoffsättigungen im Elektrolyt ein Unterschied auszumachen.

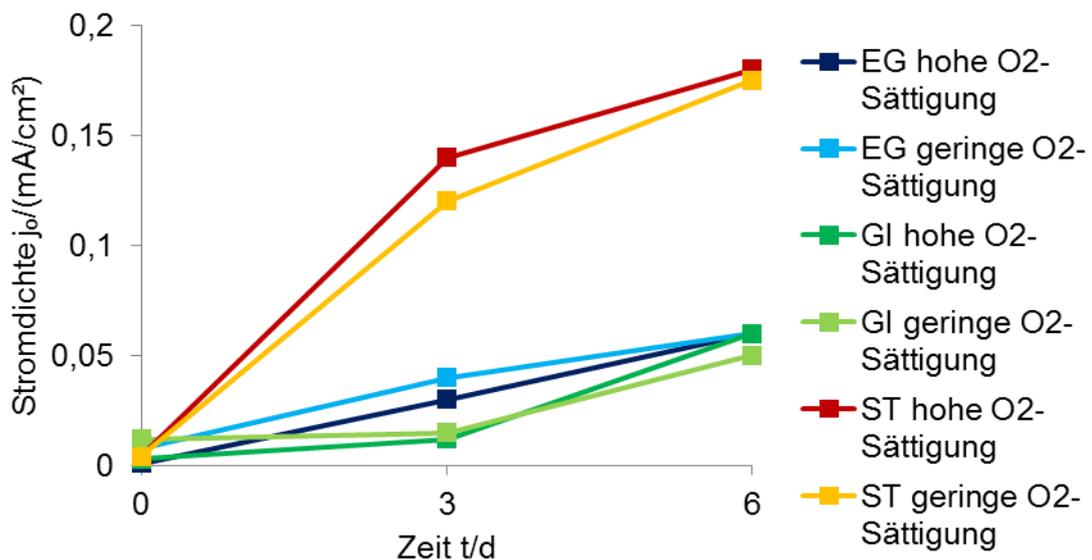


Abbildung 50: Entwicklung der Austauschstromdichte in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer im Salzsprühnebeltest bei Verwendung des Mischelektrolyten bei einer Temperatur von 50 °C.

5.2 Korrosive Ritzunterwanderung im Salzsprühnebeltest

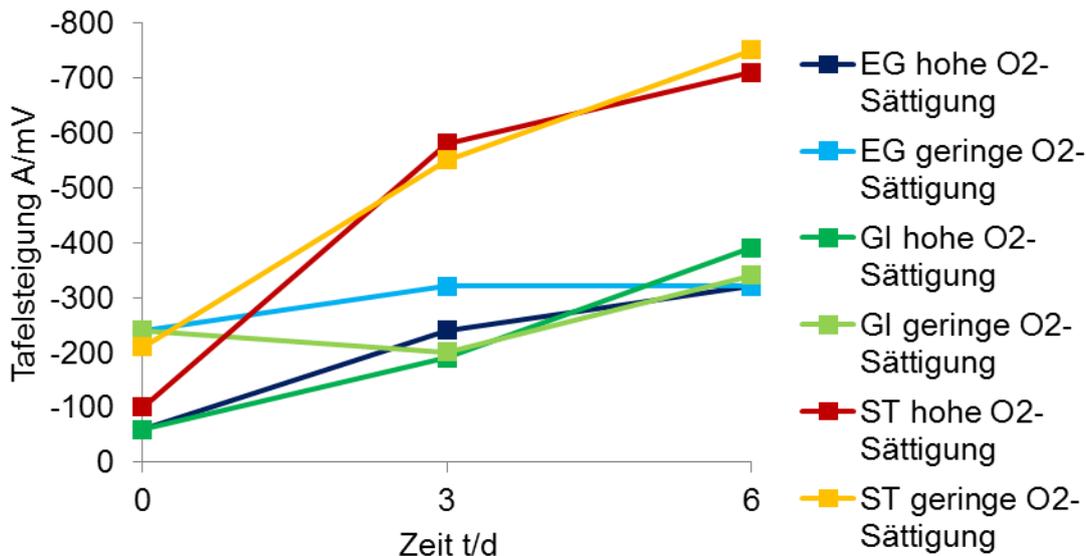


Abbildung 51: Entwicklung der Tafelsteigung in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer im Salzsprühnebeltest bei Verwendung des Mischelektrolyten bei einer Temperatur von 50 °C.

5.2 Korrosive Ritzunterwanderung im Salzsprühnebeltest

Die geschädigten und im Salzsprühnebeltest ausgelagerten Prüfbleche werden in regelmäßigem Abstand über einen Zeitraum von zwei Wochen bezüglich der Weite der Lackunterwanderung und der korrosiven Angriffstiefe begutachtet um sie abschließend zur Validierung der Simulationsergebnisse zu nutzen. Im Folgenden wird der Einfluss der verschiedenen Umgebungsparameter auf die beiden Arten von Prüfblechen beschrieben. Da es sich bei den Messmethoden um zerstörende Prüfungen handelt, sind die einzelnen Ergebnisse nicht am selben Blech, sondern an einem aus der gleichen Serie stammenden und unter identischen Bedingungen vorbereiteten Blech aufgenommen worden. Trotz größtmöglicher Sorgfalt kann daher nicht endgültig ausgeschlossen werden, dass leichte Abweichungen in der Materialgüte vorliegen. Aus diesem Grund werden für jeden Messpunkt mindestens fünf Bleche ausgewertet, deren Ergebnisse mit einer Standardabweichung von maximal 20 % behaftet sind. Die hier bestimmten Angriffstiefen und Unterwanderungsweiten dienen zum Vergleich mit den Simulationsergebnissen und damit zur Validierung des neuen Modellierungsansatzes.

5.2.1 Delaminationsweite

Die Weite der Lackunterwanderung ist im Folgenden als der Wert der Lackenthaftung auf einer Seite des Schadens ausgehend von der Beschädigungskante angegeben. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse sind die Messpunkte jeweils mit einem linearen Fit versehen. Dass dies berechtigt ist, beweist die Unterwanderungsmessung über acht Wochen an drei feuerverzinkten Blechen bei 35 °C im Mischelektrolyt. Die Unterwanderung verlangsamt sich demnach erst ab etwa vier bis fünf Wochen Auslagerung im Salzsprühnebeltest durch die große Menge an abgelagerten Korrosionsprodukten (Abbildung 52).

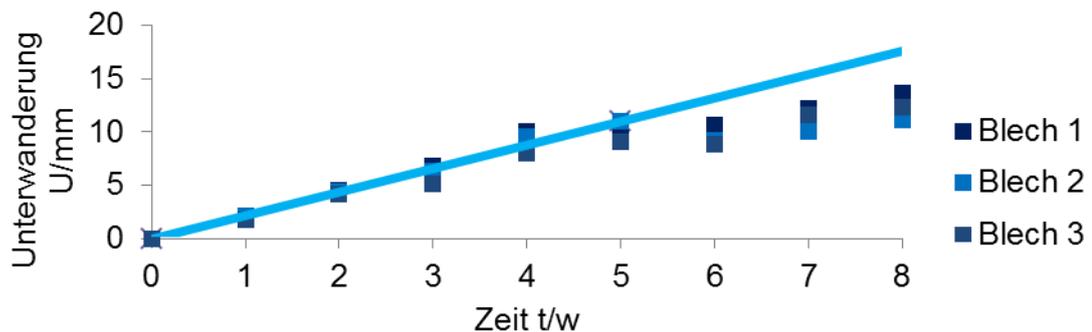


Abbildung 52: Unterwanderung im Salzsprühnebeltest über acht Wochen.

In Abbildung 53 sind die Ergebnisse für den Standardschaden im elektrolytisch verzinkten Stahlblech dargestellt.

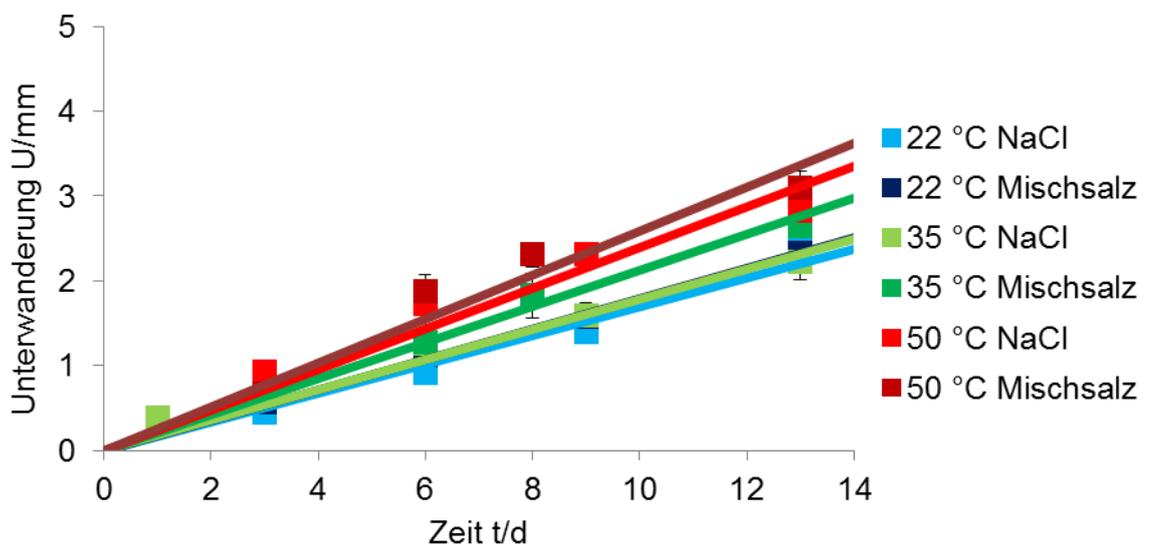


Abbildung 53: Unterwanderungsweite ausgehend vom Standardschaden im elektrolytisch verzinkten Stahlblech bei 22 °C (blau), 35 °C (grün) und 50 °C (rot) für beide Elektrolyte (hell \triangleq NaCl – dunkel \triangleq Mischelektrolyt).

5.2 Korrosive Ritzunterwanderung im Salzsprühnebeltest

Die maximale durchschnittliche Unterwanderung beträgt nach zwei Wochen im Salzsprühnebeltest 3,7 mm und tritt bei 50 °C bei Verwendung des Mischsalzes auf. Generell wird die Lackschicht mit steigender Temperatur deutlich stärker unterwandert, wie es gemäß der Arrhenius Gleichung (87) auch erwartet wird. Dieses Verhalten stimmt zusätzlich mit den Ergebnissen der Messung der anodischen Polarisationskurven überein. Außerdem weisen die Unterwanderungen im Vergleich der Elektrolyte größere Werte auf, wenn der Mischelektrolyt verwendet wird.

Verglichen mit der Unterwanderung, die vom Standardschaden im feuerverzinkten Stahl ausgeht (Abbildung 54), haben die elektrolytisch verzinkten Bleche jeweils die kürzeren Unterwanderungsweiten. Bei der Verwendung des Mischelektrolyten bei 50 °C liegt allerdings eine Abweichung vor, da eine um etwa 1 mm größere Unterwanderung erwartet wird.

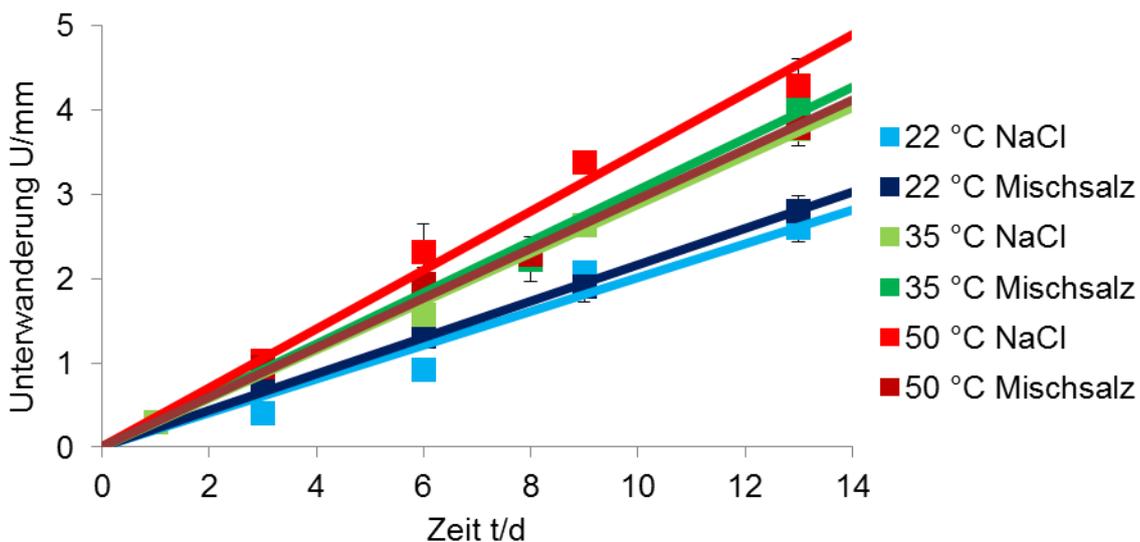


Abbildung 54: Unterwanderungsweite ausgehend vom Standardschaden im feuerverzinkten Stahlblech bei 22 °C (blau), 35 °C (grün) und 50 °C (rot) für beide Elektrolyte (hell \triangleq NaCl – dunkel \triangleq Mischelektrolyt).

Die Verkleinerung der Schadensbreite zu den Abmessungen des Mikroschadens führt für beide Substrate zu einer deutlichen Reduktion der Unterwanderungsweite. In Abbildung 55 sind die Daten für den elektrolytisch verzinkten Stahl für alle drei Temperaturen und beide Elektrolyte zusammengestellt.

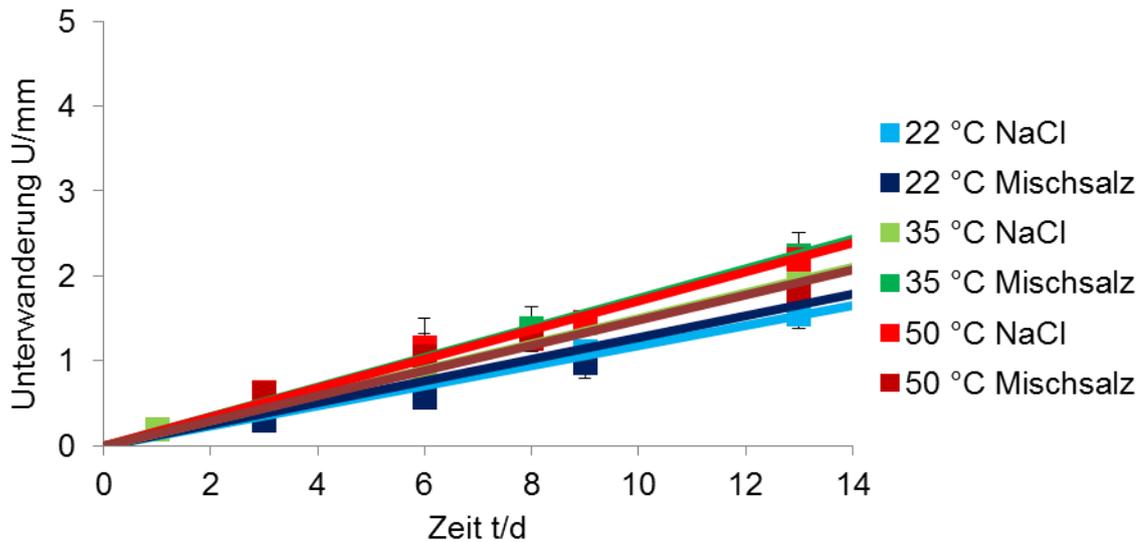


Abbildung 55: Unterwanderungsweite ausgehend vom Mikroschaden im elektrolytisch verzinkten Stahlblech bei 22 °C (blau), 35 °C (grün) und 50 °C (rot) für beide Elektrolyte (hell \triangleq NaCl – dunkel \triangleq Mischelektrolyt).

Bei einer Umgebungstemperatur von 35 °C ergibt sich auch bei dem Mikroschaden der erwartete Zusammenhang zwischen der Elektrolytzusammensetzung und der Unterwanderungsweite. Bei 22 °C liegt wiederum der zuvor geschilderte Kammerfehler vor, wodurch die Unterwanderung zu kurz ausfällt. Übergreifend sind die Unterschiede durch die Temperaturerhöhung und den Elektrolytwechsel nicht so groß wie bei dem Standardschaden. Dadurch kann auch die scheinbar kürzere Unterwanderung des Mischsalzes bei 50 °C im Vergleich zur Unterwanderung bei Einsatz des NaCl-Elektrolyten relativiert werden, da beide Kurven innerhalb der Standardabweichung beider Kurven liegen.

Die in Abbildung 56 dargestellten Unterwanderungsweiten betreffen alle Parameterkombinationen am Mikroschaden im feuerverzinkten Stahl.

Analog zu den Beobachtungen bei dem Standardschaden liegt die Unterwanderungsweite auch beim Mikroschaden im feuerverzinkten Stahl über der des Mikroschadens in der elektrolytisch verzinkten Variante. In dieser Situation fällt auch der Elektrolyteinfluss in Form einer stärkeren Unterwanderung im Mischelektrolyt den Erwartungen entsprechend aus. Allerdings wirkt sich die Temperaturerhöhung nur von 22 °C auf 35 °C korrosionsfördernd aus. Die weitere Erwärmung auf 50 °C führt zu keiner verstärkten Unterwanderung im Rahmen der Standardabweichung der Messungen.

5.2 Korrosive Ritzunterwanderung im Salzsprühnebeltest

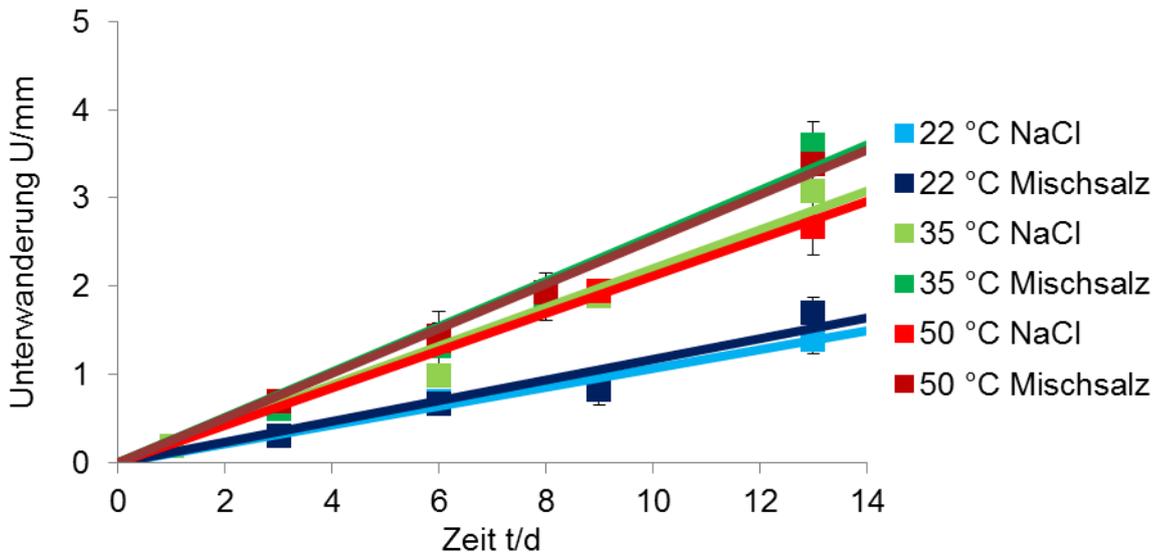


Abbildung 56: Unterwanderungsweite ausgehend vom Mikroschaden im feuerverzinkten Stahlblech bei 22 °C (blau), 35 °C (grün) und 50 °C (rot) für beide Elektrolyte (hell \triangleq NaCl – dunkel \triangleq Mischelektrolyt).

5.2.2 Angriffstiefe

Als korrosive Angriffstiefe wird die maximale Tiefenzunahme im Bereich der ursprünglich eingebrachten Schädigung mittels optischer Mikroskopie bestimmt. Da allerdings unvermeidbare Schwankungen im manuellen Schädigungsprozess auftreten, ist die Aussagekraft der Messung der Korrosionstiefen nicht sehr groß. Wie in Abbildung 57 beispielhaft anhand des Standardschadens im feuerverzinkten Blech veranschaulicht wird, liegt die Angriffstiefe nach zwei Wochen nur maximal 10 μm unter der ursprünglichen Ritztiefe.

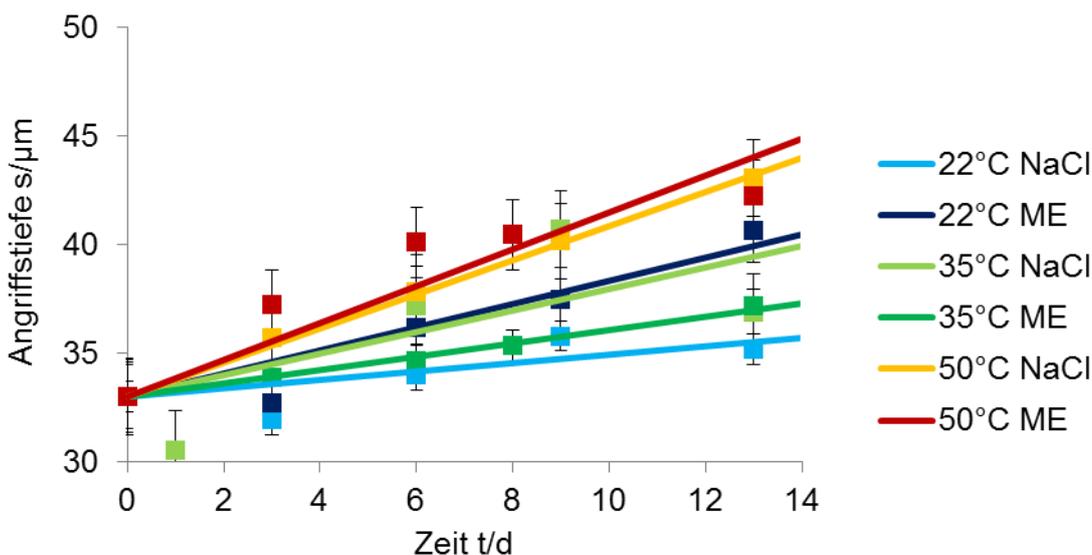


Abbildung 57: Angriffstiefe im Bereich des Standardschadens im feuerverzinkten Stahlblech bei 22 °C (blau), 35 °C (grün) und 50 °C (rot) für beide Elektrolyte (hell \triangleq NaCl – dunkel \triangleq Mischelektrolyt).

Dadurch sind quantitative Aussagen kaum möglich, vor allem weil die Standardabweichung ebenfalls im Mikrometerbereich liegt. Qualitativ lässt sich aus den Messungen jedoch folgern, dass bei einer Umgebungstemperatur von 50 °C der größte Korrosionsangriff analog zur Unterwanderungsweite auftritt. Außerdem scheint auch bei der Angriffstiefe der Mischelektrolyt etwas aggressiver zu reagieren, als der NaCl-Elektrolyt. Dieses Verhalten wird sowohl für 50 °C als auch für 22 °C Umgebungstemperatur beobachtet. Das entgegengesetzte Verhalten bei 35 °C widerspricht dem zwar, allerdings liegen bei der NaCl-Sole hierbei auch die größten Schwankungen vor. Generell wird die Angriffstiefe wegen des manuellen Schädigungsprozesses nur als Größenordnung in die weiteren Betrachtungen einbezogen. Für eine zukünftige exakte Aussage zu den Korrosionstiefen ist eine größere statistische Absicherung notwendig.

6 Numerische Korrosionssimulation

6.1 Modellbeschreibung

Um zukünftig den Korrosionsverlauf an Karosserieteilen zu simulieren, ist es notwendig, die Beschreibung des Modells möglichst ressourceneffizient zu gestalten. Daher stellen der Rechenaufwand und die Simulationsdauer wichtige Aspekte für die praktische Anwendbarkeit des neuen Ansatzes dar. Ausgehend von einer möglichst vollständigen Beschreibung aller an der Korrosion beteiligten Prozesse [125] ist es gelungen ein Modell zu entwickeln, mit dem der Korrosionsfortschritt mit rein elektrostatischen Randbedingungen berechnet wird. Auf diese Weise werden die zu berechnenden freien Variablen deutlich reduziert und die gewünschte Reduktion des Rechenaufwandes erreicht. Der Kern des Modells beruht dabei auf der Wahl einer Kombination aus Polarisationskurven und Tafelgeraden als Randbedingungen für die unterschiedlichen elektrochemischen Reaktionen [126]. Durch diese Herangehensweise kann auf die komplexe Beschreibung des Korrosionsvorgangs über Reaktionskoeffizienten verzichtet werden. Darüber hinaus wird die Lösung der Diffusionsgleichung für alle Edukte und Produkte vermieden und stattdessen nur die Berechnung der Potential- und der Stromdichteverteilung im Elektrolyt benötigt. Folglich ergeben sich signifikante Vorteile für die Simulation von lange andauernden Korrosionsprozessen mit wechselnden Klimabedingungen [13].

6.1.1 Entwicklung des neuen Simulationsansatzes

Der Korrosionsprozess kann prinzipiell in vier Bereiche aufgeteilt werden, die sich jeweils gegenseitig beeinflussen, wie es schematisch in Abbildung 58 veranschaulicht wird.

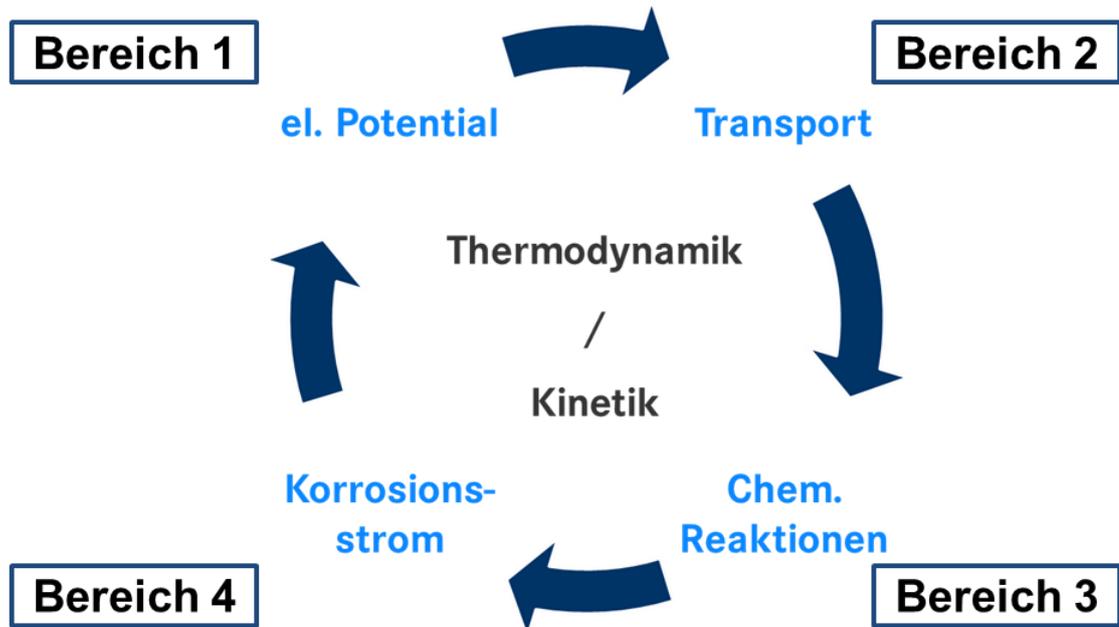


Abbildung 58: Kreisdiagramm zur Veranschaulichung der Zusammenhänge bei einer vollständigen Beschreibung des Korrosionsprozesses [125].

Der Bereich 1 „el. Potential“ (Abbildung 58) bezeichnet die Lösung der Poisson-Gleichung unter Berücksichtigung der Ladungserhaltung. Aus diesem Teil der Rechnung ergibt sich die Potentialverteilung gemäß den Standardpotentialen an den Elektrodenflächen. Im Bereich 2 „Transport“ (Abbildung 58) erfolgt die Lösung der Diffusionsgleichung für jede im Modell integrierte chemische Spezies. Damit wird in diesem Abschnitt die Transportgeschwindigkeit der Moleküle und Ionen im Elektrolyt aufgrund von Potential- und Konzentrationsgradienten berechnet. Bereich 3 (Abbildung 58), der für die vollständige Betrachtung des Korrosionsprozesses notwendig ist, sind die chemischen nicht-faradayschen Reaktionen dargestellt. Beispielsweise sind hier die Folgereaktionen der Metallauflösung (Abbildung 59) zu nennen, wie das Ausfallen der Korrosionsprodukte, oder andere Gleichgewichtsreaktionen, wie zum Beispiel die Autoprotolyse des Wassers.

Der Bereich 4 (Abbildung 58) erfasst die faradayschen Korrosionsreaktionen, die beschreiben, mit welcher Geschwindigkeit sich das Metall aufgrund der spezifischen Materialeigenschaften je nach vorliegender Potentialverteilung auflöst. Alle vier Bereiche werden während des Lösungsprozesses simultan gelöst, wobei jede freie Variable an jedem Knotenpunkt des Netzes berechnet wird.

6.1 Modellbeschreibung

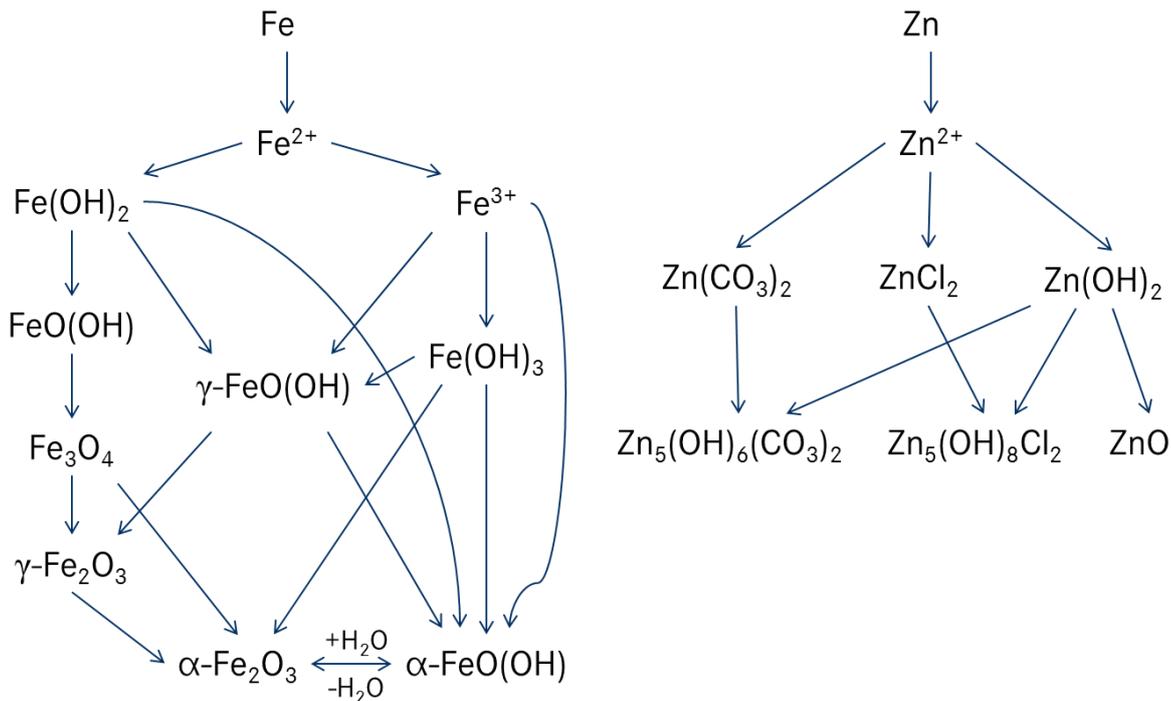


Abbildung 59: Reaktionsschemata für Zink und Eisen von der Auflösung des reinen Metalls zu den verschiedenen Endprodukten (nach [127]).

Das entstehende Gleichungssystem wird insbesondere für ausgedehnte Geometrien oder feine Vernetzungen sehr groß, da die Dimension der Matrix proportional zu dem Produkt der Anzahl der Knotenpunkte mit der Anzahl an freien Variablen ist. Das Fernziel des in dieser Arbeit entwickelten Simulationsansatzes ist es jedoch, den Korrosionsverlauf an kompletten Fahrzeugkarosserien zu modellieren. Hierdurch wird die Berechnung so aufwendig, dass sie keinen wirtschaftlichen Nutzen mehr bringt. Die Reduktion der Netzfeinheit und damit die Verringerung der Knotenpunkte ist nur bis zu einem gewissen Grad zielführend, weil die Netzqualität auch die Rechenstabilität und die Konvergenz der numerischen Lösung beeinflusst. Alternativ kann die zugrundeliegende Beschreibung des Korrosionsprozesses vereinfacht werden, wodurch die Anzahl der freien Variablen gemindert wird.

Der Grundgedanke zur Vereinfachung des vollständigen Lösungsansatzes ist daher eine Auseinandersetzung mit den wesentlichen Auslösern des Korrosionsprozesses. Die Triebkraft hinter der Metallauflösung ist gemäß des Faraday Gesetzes der Stromfluss über die Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Elektrolyt, wobei die Ursache für elektrische Ströme immer Potentialdifferenzen sind. Alle weiteren Variablen können den Korrosionsprozess zwar beeinflussen, sind aber nicht unbedingt dafür notwendig, dass Korrosion auftritt. Somit kann die Beschreibung zunächst wie in Abbildung 60 ersichtlich auf zwei freie Variablen reduziert werden:

Die Potential- und die Stromdichteverteilung. Die weiteren Einflüsse werden bei Bedarf indirekt als empirische numerische Faktoren in die Stromdichte eingebunden.

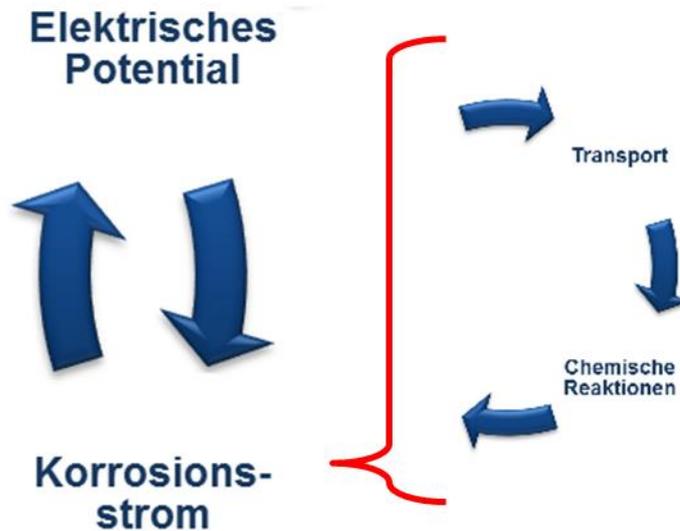


Abbildung 60: Reduzierte Form der Beschreibung des Korrosionsprozesses [13].

Ein weiterer Vorteil ist die Unabhängigkeit von der Zeit, da beide Variablen als stationäre Randbedingungen in das Gleichungssystem eingehen. Die zeitliche Veränderung der Geometrie geht erst im Rahmen der ALE-Beschreibung in die Lösung ein, wodurch indirekt auch die Potentialverteilungen und somit der Stromfluss zeitlich variabel sind. Da der Zusammenhang zwischen dem Stromfluss durch eine Metalloberfläche in Abhängigkeit des anliegenden Potentials durch Polarisationskurven beschrieben wird, kann diese materialspezifische Relation und ihre Näherung in Form einer Tafelgerade als Randbedingung für die korrodierenden Oberflächen gewählt werden. In welchen Fällen die Polarisationskurve selbst und in welchen die Tafelnäherung geeigneter ist, wird im Abschnitt 6.1.2 dargelegt.

Zusätzlich bietet diese Beschreibung die Möglichkeit schnelle Wechsel in Klimabedingungen, wie sie in Klimawechseltests auftreten, in einer Simulation zu berechnen, weil nicht alle Gleichungen direkt temperatur-, feuchte- und konzentrationsabhängig sind. Stattdessen kann das bei spezifischen Klimabedingungen experimentell bestimmte Polarisationsverhalten der Metalle jeweils neu hinterlegt werden. Das ist insbesondere möglich, weil in einem Klimawechseltest eine begrenzte Anzahl an Klimabedingungen in einer festgelegten Reihenfolge auftreten und dadurch keine beliebig große Anzahl an Parameterkombinationen notwendig ist.

6.1.1.1 Berechnung der benötigten Austauschstromdichte aus der Zielunterwanderung

Die grundsätzliche Durchführbarkeit dieser deutlichen Reduzierung der Beschreibung des Korrosionsprozesses wird in einem ersten Schritt anhand des Gesetzes der Ladungserhaltung überprüft, da trotz der Vereinfachungen fundamentale physikalische Gesetze erhalten bleiben müssen. Die Ladungserhaltung äußert sich bei elektrochemischen Prozessen in betragsmäßig gleichen Strömen an Anoden- und Kathodenflächen. Dies wiederum führt über das Faraday-Gesetz (12) zu einer Äquivalenz der übertragenen Elektronen an den Elektrodenflächen, an denen die Reaktionspartner ionisiert werden.

Aus dieser Überlegung folgt ein erster Simulationstest, indem eine bekannte Lackunterwanderungsweite pro Zeit, die sogenannte Zielunterwanderung, als fixe Größe festgesetzt wird. Über die geometrischen Größenverhältnisse kann damit direkt auf den Materialabtrag, die geflossenen Elektronen und schließlich auf die mittlere Stromdichte geschlossen werden. Weitere Parameter werden zunächst nicht festgelegt, damit die Unterwanderung ungehemmt ablaufen kann.

Die festzusetzende Zielunterwanderung wird in einem Salzsprühnebeltest bestimmt, indem ein verzinktes, lackiertes und gezielt geschädigtes Stahlblech verschiedenen Klimabedingungen acht Wochen lang ausgesetzt wird. Die experimentell bestimmte Weite der von dem Schaden ausgehenden Lackunterwanderung beläuft sich auf 4 mm. Durch die Korrosion hat sich die Zinkschicht unterhalb der Lackschicht vollständig aufgelöst, während der Stahl durch den anodischen Schutz des Zinks dagegen nahezu unangetastet bleibt (Abbildung 61).

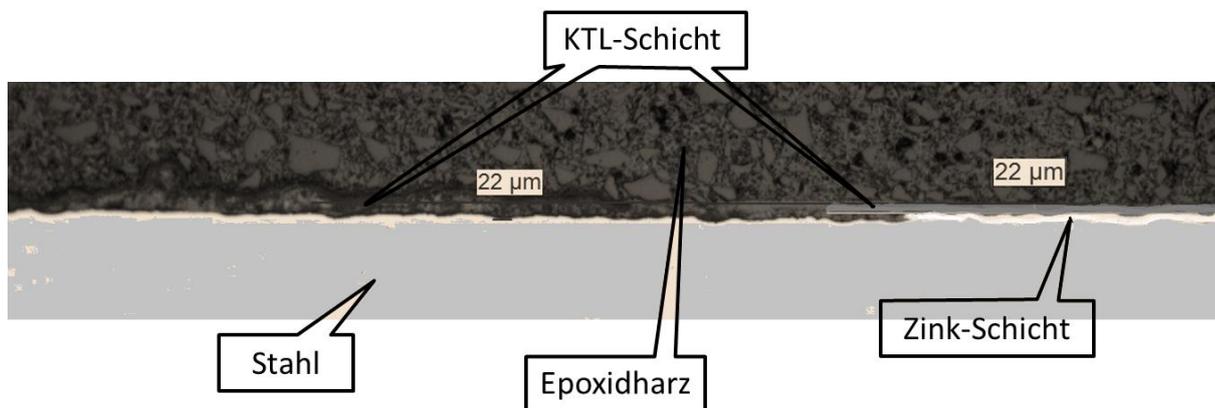


Abbildung 61: Schliffbild eines elektrolytisch verzinkten Stahlblechs nach acht Wochen im Salzsprühnebeltest.

Zur Bestimmung der durchschnittlichen Austauschstromdichte j wird das Faraday-Gesetz gemäß Gleichung (12) verwendet

$$M_{\text{verlust}} = \frac{M_{\text{Fe}} * I_{\text{ges}} * t}{z * F} \quad (12)$$

und nach der Stromdichte umgestellt:

$$j = \frac{\rho_{\text{Zn}} * U * z * F}{M_{\text{Zn}} * t} \quad (88)$$

Hierbei sind

$\rho_{\text{Zn}} = 7,14 \text{ g/cm}^3$ die Dichte der Zinkschicht

$U = 4 \text{ mm}$ die experimentell bestimmte Unterwanderungsweite

$z = 2$ die Ladungszahl der entstehenden Zinkionen

$F = 96485 \text{ C/mol}$ die Faraday-Konstante

$M_{\text{Zn}} = 65,38 \text{ g/mol}$ die molare Masse des Zinks und

$t = 4838400 \text{ s}$ die achtwöchige Testdauer.

Somit ergibt sich die mittlere Zielstromdichte j , die während der Auslagerung im Salzsprühnebeltest über die Grenzfläche Zink/Elektrolyt geflossen ist, zu $17,4 \text{ A/m}^2$.

Wird diese Stromdichte als Austauschstromdichte für die anodische Zinkauflösung bei einer sehr geringen Steigung der Tafelgeraden gesetzt, folgt aus der Simulation genau die erwartete Unterwanderungsweite von 4 mm .

Selbstverständlich ist dieses Vorgehen noch keine Lösung für die Zielsetzung dieser Arbeit, aber es beweist die grundsätzliche Anwendbarkeit dieses neuen Ansatzes. Da sich das Flächenverhältnis von Anode zu Kathode im Simulationsverlauf verkleinert, verschiebt sich auch die Potentialverteilung in Richtung des Gleichgewichtspotentials der Kathode. Da es sich bei der berechneten Stromdichte um einen mittleren Wert handelt, muss der Einfluss der Potentialänderungen im Simulationsverlauf verhindert werden. Dies wird über eine möglichst minimale Steigung der Tafelgeraden erreicht.

6.1.1.2 Verhältnis von Kathoden- zu Anodenfläche

Nachdem dieser grundlegende, neue Modellierungsansatz tatsächlich sehr vielversprechend in dem Testbeispiel funktioniert, wird als nächster Schritt auch die Stromdichte an der Kathode einbezogen. Da aus einschlägiger Literatur [128] bekannt ist, dass die Stromstärke an der Anode mit wachsender zugehöriger Kathodenfläche zunimmt, wird untersucht, ob eine vergleichbare Entwicklung in den

6.1 Modellbeschreibung

Simulationen auftritt. Diese im Korrosionsschutz als „Goldene Regel“ bekannte Tatsache beruht ebenfalls auf der Ladungserhaltung im Elektrolyt, wonach die Gesamtströme an der Anode und der Kathode betragsmäßig gleich sein müssen. Tatsächlich ergibt sich daraus, dass der entscheidende Faktor für die Zunahme des Stromflusses das Verhältnis von Kathoden- zu Anodenfläche [128] ist. In Abbildung 62 wird exemplarisch für einen Stahlträger, der in Beton eingegossen ist, der Kontaktkorrosionsstrom gegen die Kathodenfläche aufgetragen, während die Anodenfläche konstant bleibt. Es ist deutlich ein Anstieg der Stromdichte zu erkennen.

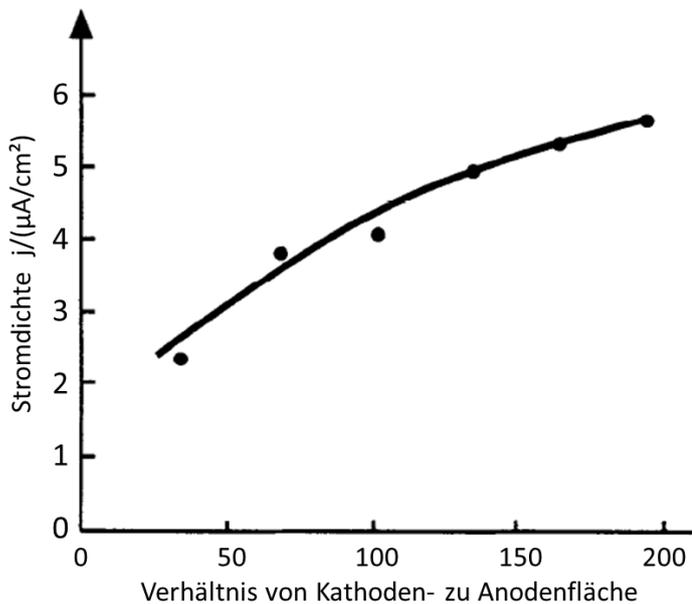


Abbildung 62: Darstellung des Stroms an der Anodenfläche in Abhängigkeit der Kathodenfläche für einen Stahlträger in Beton [128].

Arya et al. [128] haben den Stromfluss über Kathoden- und Anodenflächen bis zu einem Flächenverhältnis von 200:1 untersucht und bei vergleichsweise großen Kathoden festgestellt, dass hierbei eine Verlangsamung des Wachstums zu verzeichnen ist. Das bedeutet, dass die Fernschutzwirkung des unedleren Partners nicht unbegrenzt weit reicht.

Diese beiden Aspekte lassen sich im Rahmen der Simulationen sehr gut reproduzieren (Abbildung 63). Auch hier nimmt die Stromdichte kontinuierlich zu, wenn das Verhältnis von Kathoden- zu Anodenfläche wächst, wobei sich das Stromdichtewachstum gleichzeitig reduziert.

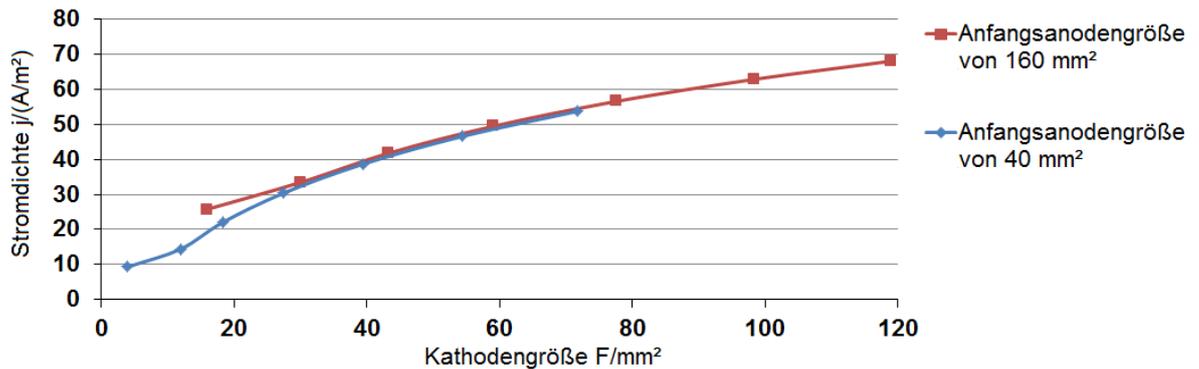


Abbildung 63: Darstellung der Stromdichte an der Anodenfläche in Abhängigkeit der Kathodenfläche für die Simulation einer Stahl-Zink-Paarung

Die „Goldene Regel“ des konstruktiven Korrosionsschutzes kleine Anodenfläche zu vermeiden, wird also durch die Simulationsergebnisse bestätigt.

6.1.2 Elektrochemische Reaktionen

Dieses Rückwärtsrechnen von einem bekannten Korrosionsverlauf auf die benötigte Stromdichte beweist zwar die prinzipielle Anwendbarkeit dieses neuen Modellierungsansatzes, stellt aber noch nicht die Lösung der Aufgabenstellung dar Korrosionsprozesse vorhersagen zu wollen. Dennoch kann daraus gefolgert werden, dass die elektrochemischen Reaktionen in Form des materialspezifischen Polarisationsverhaltens tatsächlich die wichtigsten Eingangsparameter für die Verwendung des neuen Ansatzes sind. Es bleibt zunächst die Frage, welche der Darstellungsformen, die jeweils verschieden starke Näherungsverfahren derselben elektrochemischen Messung ausdrücken, die geeignetste ist. Die exakteste Form ist die Polarisationskurve selbst. Hierbei werden alle in der Realität auftretenden Einflussfaktoren vollständig auch in der Simulation nachgebildet. Daher ist es notwendig die Umgebungsbedingungen genau zu kennen und während der Messung auch exakt einzustellen. Die erste Näherung wird in Form der Butler-Volmer-Gleichung durchgeführt, die den Kurvenverlauf im Bereich des Korrosionspotentials exakt erfasst, jedoch für größere Entfernungen vom Korrosionspotential deutlich von den Messdaten abweicht. Dadurch können bestimmte Aspekte, wie beispielsweise Passivierungen, nicht beschrieben werden.

Die größte Näherung stellt die Tafelgerade dar. Sie ist die Tangente an die Polarisationskurve in halblogarithmischer Darstellung in dem Bereich, in dem die Stromdichte über eine Dekade linear anwächst. Als einzige Eingangsparameter für die Simulationen werden bei der Verwendung von Tafelgeraden also nur die

6.1 Modellbeschreibung

Austauschstromdichte, das Korrosionspotential sowie die Geradensteigung benötigt. Durch die Geradenform der Tafeldarstellung lassen sich hier besonders einfach numerische Faktoren a und b einbringen (Gleichung (89)), die empirisch die Vernachlässigung der oben genannten Prozesse korrigieren.

$$\ln j = a * \ln j_0 - b * A * \eta \quad (89)$$

Hierbei sind

- j die Stromdichte,
- j_0 die Austauschstromdichte,
- A die Geradensteigung
- η das Überpotential und
- a, b numerische Faktoren.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wird eine Kombination aus Polarisationskurven und Tafelgeraden eingesetzt. Dabei wird

- das anodische Verhalten der Metalle jeweils über die Polarisationskurve dargestellt, damit die Metallauflösung möglichst exakt wiedergegeben wird,
- für die kathodische Reaktion hingegen auf die Tafelgeraden zurückgegriffen, um die empirischen Faktoren einfügen zu können.

Beides ist am Beispiel eines galvanischen Paares Zink/Stahl, wie es bei der Beschädigung eines elektrolytisch verzinkten Stahlbleches auftritt, in Abbildung 64 veranschaulicht.

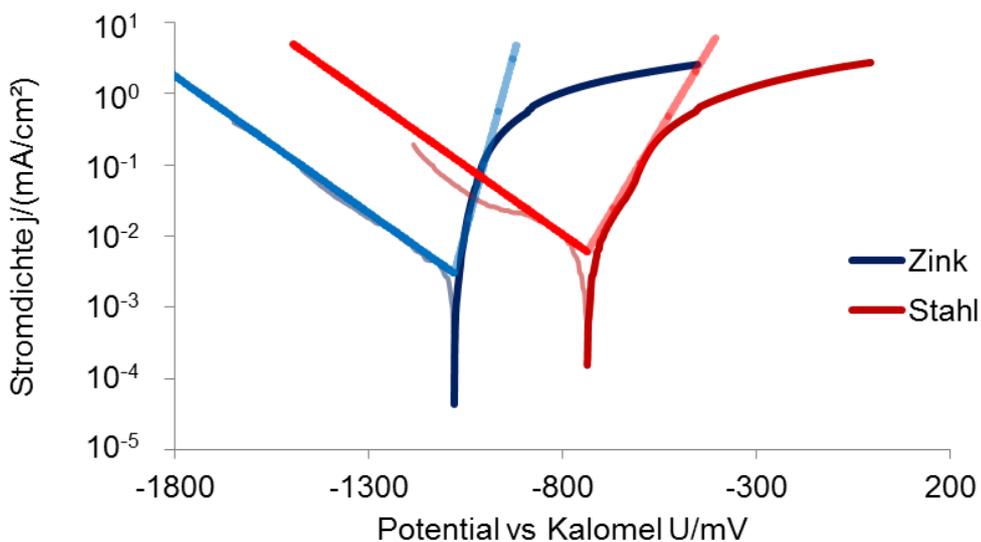


Abbildung 64: Darstellung der elektrostatischen Randbedingungen, wie sie in den hier durchgeführten Simulationen eingesetzt werden. Beispielhaft sind die Materialien Stahl und elektrolytisch verzinkter Stahl in dem NaCl-Elektrolyt bei 35°C abgebildet. Das Potential ist jeweils auf die Kalomelelektrode referenziert.

6.1.2.1 Berücksichtigung der Phosphatierung

Zusätzlich zu den Elektrodenflächen, die direkten Kontakt zu dem Elektrolyt haben, muss auch die Grenzfläche Zink/KTL berücksichtigt werden. In der Simulation ist dieser Rand ebenfalls ein Übergang von einem Elektrolyt (KTL) zu einer Elektrode (Zink). Daher ist zu klären, ob an dieser Fläche auch eine Korrosionselektrode angenommen werden muss.

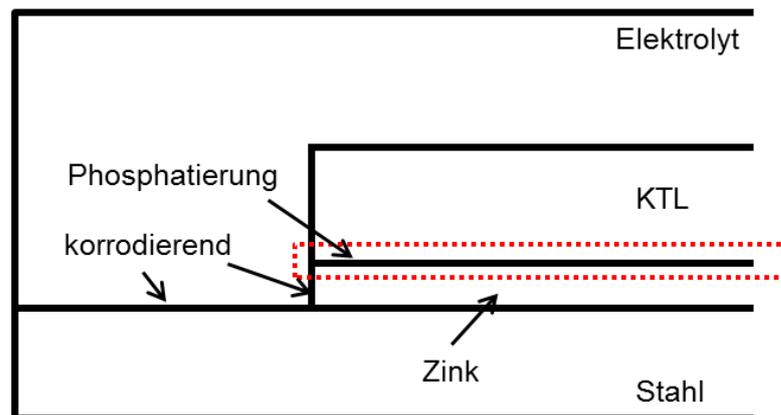


Abbildung 65: Schematische Darstellung der Modellgeometrie zur Veranschaulichung der Grenzfläche KTL/Zink, an der die Phosphatierung aufgebracht ist.

Simulationen, bei denen dies der Fall ist, führen zu einer Zinkauflösung von „oben nach unten“ und nicht zu der im Experiment beobachteten und daher erwarteten Unterwanderung der KTL vom Ritz aus. Die Berücksichtigung der Sauerstoffdiffusion durch die KTL, die die kathodische Reaktion in der Theorie an dieser Stelle verringert und somit die Korrosion bremst, hat in der Simulation keinen merklichen Einfluss. Außerdem wird die KTL-Schicht als elektrisch schlecht leitendes Material mit einer Leitfähigkeit von $\sigma = 1 \cdot 10^{-7} \text{ S}$ angenommen, woraus sich jedoch ebenfalls nicht die erwartete Schutzwirkung gegen den Korrosionsangriff von oben darstellen lässt. Den Korrosionsfortschritt für diese Situation nach acht Wochen zeigt Abbildung 66. Es ist dabei anzumerken, dass dabei auch die Unterwanderung vom Ritz aus im Vergleich zur Realität zu kurz ist.

6.1 Modellbeschreibung

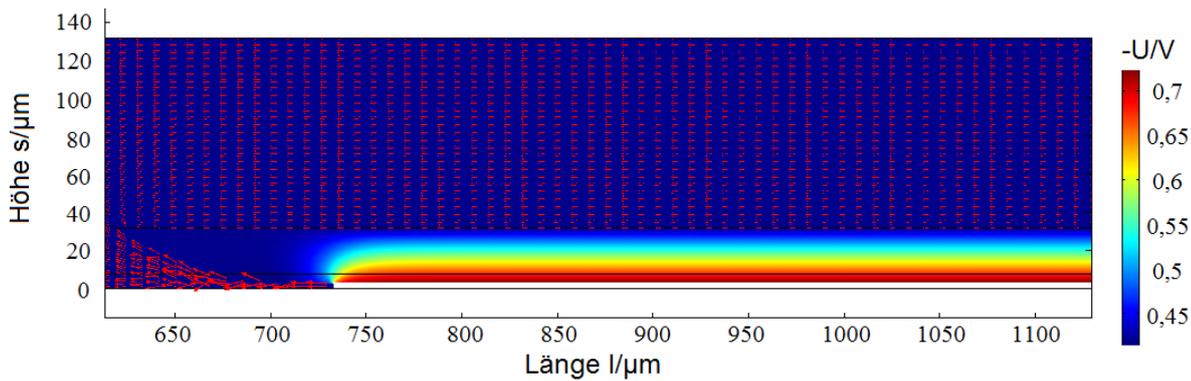


Abbildung 66: Elektrolytpotential und Stromdichte nach acht Wochen Korrosionsdauer. Es ist die gleichmäßige Zinkkorrosion von oben nach unten zu erkennen, die in der Praxis nicht auftritt.

In experimentellen Untersuchungen zur Ritzunterwanderung (Abbildung 67) korrodiert der Stahl innerhalb des Ritzes und die KTL-Schicht wird wegen der Zinkkorrosion unterwandert. Aber es ist keine flächige Zinkkorrosion von oben nach unten unter der KTL-Schicht zu beobachten.

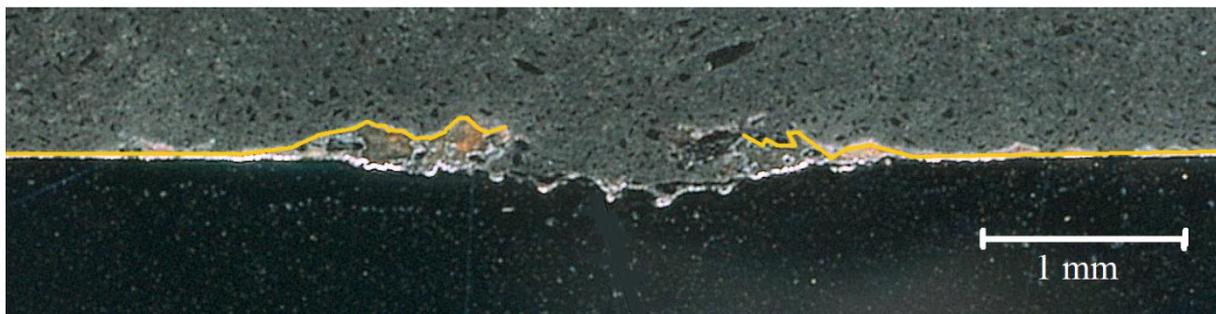


Abbildung 67: Schlichtbild eines Ritzes in elektrolytisch verzinktem Stahl nach sechs Wochen im Klimawechseltest. In Gelb ist die KTL hervorgehoben um aufzuzeigen, dass keine gleichmäßige Flächenkorrosion unterhalb der KTL auftritt.

Diese Diskrepanz zur experimentellen Beobachtung liegt in der Vernachlässigung der Phosphatierung in der Simulation begründet. Die Phosphatierung stellt eine elektrische Isolationsschicht dar, wodurch kein direkter elektrischer Kontakt zwischen der Zinkschicht und dem Elektrolyt (KTL-Schicht) besteht und somit der Stromfluss unterbunden wird.

Außerdem trägt die Phosphatierung, die eine starke Diffusionsbarriere für Sauerstoff und Wasser darstellt, noch einem zweiten wichtigen Aspekt Rechnung. Im Gegensatz zu den Darstellungen von Fürbeth et al. [81] [82] werden die in dieser Arbeit untersuchten Probekörper vor der Lackierung zuerst phosphatiert. Dadurch ist die Diffusion von Sauerstoff und Wasser durch die Lackschicht bis zum Metall unterbunden, wodurch kein Material für die kathodische Teilreaktion zur Verfügung

steht und somit keine Korrosion initiiert werden kann. Außerdem wird die Delamination bei dem Vorhandensein einer weiteren Elektrode stark durch den galvanischen Korrosionsprozess der unedleren Elektrode überlagert. Genau diese Situation liegt jedoch für die Untersuchungen in dieser Arbeit vor, so dass der Delaminationsprozess ohne große Einschränkung als anodische Delamination und somit als die galvanische Auflösung der Verzinkung angesehen werden kann.

Aufgrund der geringen Schichtdicke der Phosphatierung [129] [130] verursacht die Berücksichtigung dieser Schicht durch die zwangsläufig feine Vernetzung viele Freiheitsgrade und eine unverhältnismäßig längere Rechendauer. Die Phosphatierung wird schließlich durch die Annahme einer nicht-korrozierenden Grenzfläche zwischen Metall und KTL-Schicht berücksichtigt, da auf diese Weise alle phänomenologischen Einflüsse der Phosphatierung in den Simulationen integriert sind. Gleichzeitig wird aber auch das Fernziel dieser Korrosionssimulationen gewahrt, indem durch die Nicht-Vernetzung einer zusätzlichen Domäne die Lösungszeit reduziert wird.

6.1.3 Modellgeometrie

Die Schadensausprägungen in den Testblechen der experimentellen Salzsprühnebelprüfung werden für die Simulationen nachgestellt. Dabei wird mit Blick auf den Berechnungsaufwand jedoch nicht das gesamte Testblech modelliert, sondern nur die notwendigen Bereiche. Deswegen wird beispielsweise die Eisendomäne nur mit einer Höhe von 100 μm aufgebaut, statt die ursprüngliche Blechdicke von 2 mm zu verwenden. Trotzdem sind so alle relevanten Eigenschaften des Grundsubstrats abgedeckt. Ebenso ist es nicht nötig die vollständige Blechbreite von 10 cm aufzubauen, sondern stattdessen eine Modellbreite von 8 mm anzunehmen, da maximal eine von den Schädigungen ausgehende Unterwanderungsweite von 6 mm erwartet wird. Außerdem wird ohne Einschränkung die Symmetrieebene in der Mitte der Ritze genutzt, um die Geometrieausdehnung nochmals zu halbieren. Darüber hinaus wird der Rechenaufwand weiter reduziert, indem die Simulationen an zweidimensionalen Modellgeometrien durchgeführt werden, das durch die Ausdehnung der Schäden ermöglicht wird. Aufgrund des Verhältnisses von Länge zu Breite von 10 cm zu 1 mm bei dem Standardschaden bzw. sogar 10 cm zu 0,1 mm bei dem Mikroschaden wirken sich die Ritzenden nicht auf die mittlere korrosive Lackunterwanderung aus. Somit kann eine zweidimensionale Auswertung in den Modellierungen genutzt werden.

6.1 Modellbeschreibung

Da die Phosphatierung indirekt in das Modell einbezogen wird, bleiben für die Modellgeometrie drei Bereiche, die modelliert werden: Das Stahl-Grundsubstrat, die Zinkschicht und die KTL-Schicht. Sie sind nochmals in Tabelle 9 zusammengefasst. Zuerst liegt die Domäne, die den Stahl repräsentiert und daher als Elektrode definiert ist. Die sie definierenden Eigenschaften sind ihre Abmessungen von $100\ \mu\text{m} \times 8000\ \mu\text{m}$ und die hohe Leitfähigkeit von $1\ \text{MS}$. Darüber befindet sich die $7,5\ \mu\text{m}$ dicke Zinkschicht, die ebenfalls als eine Elektrode mit der hohen Leitfähigkeit von $1\ \text{MS}$ dargestellt ist. In der obersten Domäne des Blechs ist die Lackierung zusammengefasst, die in den Modellen aus der KTL-Schicht besteht, da diese hauptsächlich für die Erfüllung der Korrosionsschutzanforderungen verantwortlich ist. Sie ist als $24\ \mu\text{m}$ hoher schlecht leitender Elektrolyt ($\sigma = 1\ \mu\text{S}$) aufgebaut. Die zusätzliche vierte Domäne beschreibt den auf dem Blech aufliegenden Elektrolytfilm. Bei ihm handelt es sich um eine $100\ \mu\text{m}$ dicke Schicht mit spezifisch je nach Elektrolytzusammensetzung festgelegten Leitfähigkeiten.

Die beiden experimentell untersuchten Schadensszenarien werden in den Simulationen um einen dritten flachen Mikroschaden, dem sogenannten Nanoschaden ergänzt. Er stellt eine Art zusätzliches Bindeglied zwischen den beiden anderen Schäden dar. Die drei Schadensgeometrien werden jeweils soweit vorhanden gemeinsam mit ihrem experimentellen Pendant in Form von Schliffbildern in Abbildung 68 veranschaulicht.

Tabelle 9: Geometrieabmessungen und Domänendefinition.

Material	Eigenschaft	Standardschaden	Mikroschaden	Nanoschaden
Stahl	Höhe / μm	100	100	100
	Breite / μm	8000	8000	8000
	Leitfähigkeit /S	10^6	10^6	10^6
Zink	Höhe / μm	7,5	7,5	7,5
	Breite / μm	7500	7950	7950
	Leitfähigkeit /S	10^6	10^6	10^6
KTL	Höhe / μm	24	24	24
	Breite / μm	7500	7950	7950
	Leitfähigkeit /S	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
Elektrolyt	Höhe / μm	100	100	100
	Breite / μm	8000	8000	8000
	Leitfähigkeit /S	7,9	7,9	7,9

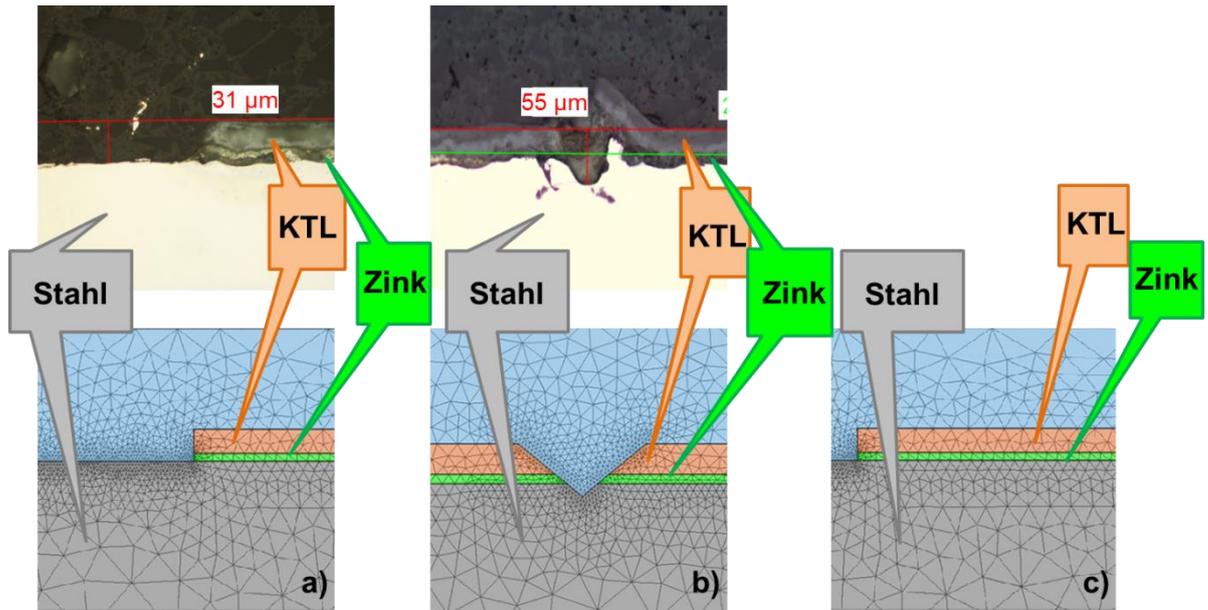


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Schäden als Schliffbilder sowie als ihr Pendant in der Simulation. a) Standardschaden. b) Mikroschaden. c) Nanoschaden.

6.1.4 Wahl der Randbedingungen an nicht korrodierenden Grenzflächen

Unter nicht-korrodierenden Grenzflächen versteht man alle diejenigen Flächen, die entweder keine metallische Domäne begrenzen oder an denen eine Korrosion des Metalls ausgeschlossen ist. Beispielsweise ist an den Grenzflächen zwischen der KTL-Domäne und dem Elektrolyt keine metallische Domäne beteiligt. Ein Beispiel für einen Ausschluss von Korrosion stellt die Grenzfläche zwischen der KTL-Schicht und dem Zink dar, die theoretisch korrodieren könnte. Dieses Vorgehen ist im Rahmen dieser Simulationen dennoch gerechtfertigt, wie im vorigen Abschnitt erläutert wird. Weitere nicht korrodierende Grenzflächen sind alle äußeren Grenzen des Modells.

Im Rahmen der ALE-Methode ist zunächst prinzipiell die gesamte Modellgeometrie verformbar. Aus praktischen Gesichtspunkten sollen jedoch nur die Grenzflächen einer möglichen Bewegung ausgesetzt werden, an denen auch Korrosionsvorgänge ablaufen. Mechanische Verformungen sind in diesem Ansatz nicht enthalten, so dass alle anderen Kanten im Raum fixiert bleiben. Besonders wichtig ist dies wegen der sehr starken Bewegung der korrodierenden Grenzfläche zwischen Zink und Elektrolyt. Hierdurch werden im Rahmen der numerischen Genauigkeit und über die Stabilisierungseffekte auch benachbarte Kanten Bewegungen unterworfen, die sich über lange Zeitskalen aufsummieren können. Deswegen ist eine gezielte Fixierung der nicht-korrodierenden Kanten im Raum notwendig, die über verschiedene

6.1 Modellbeschreibung

Randbedingungen realisiert werden kann. Zum einen bietet es sich an, direkt die Position im Raum festzulegen. Zum anderen kann es vorteilhaft sein, die Bewegung der Kante zu unterbinden, d.h. die erste Ableitung des Ortes gleich Null zu setzen. Beide Varianten lassen sich in ihren Anforderungen unterschiedlich ausgestalten, indem entweder nur die Normalkomponente oder spezifisch alle Koordinaten einzeln beschränkt werden. Dabei stellt die Festlegung der Normalkomponente die weichere Bedingung dar, weil auf diese Weise die Tangentialkomponente frei beweglich bleibt. Die größere Freiheit für die Bewegung der Gitterpunkte bietet theoretisch Vorteile für die Neuvernetzung, kann aber im Laufe der Simulation an einigen Kanten zu unerwünschten Wellen in der Geometrieform führen (Abbildung 69). Für lange Simulationsdauern führt die künstlich erzeugte Kantenbewegung zu falschen Ergebnissen und schließlich zum Abbruch der Simulation. Daher ist es notwendig die Geometrie so stark wie möglich zu fixieren, der Rechnung aber dennoch die nötigen Freiheiten zur numerischen Stabilisierung zur Verfügung zu stellen.

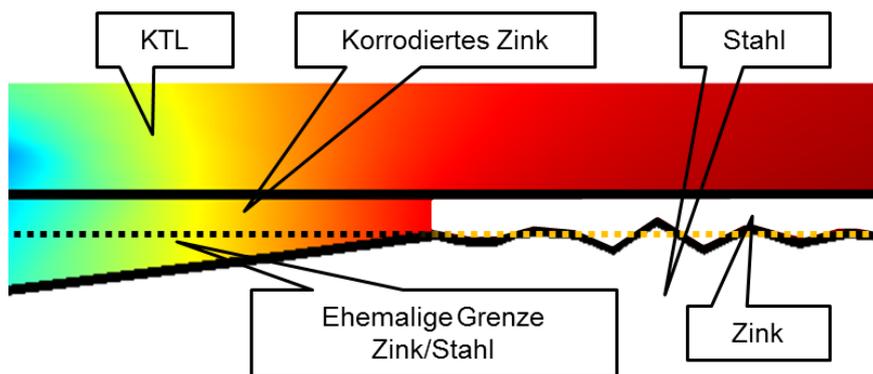


Abbildung 69: Wellenbildung an Kanten mit freier Tangentialkomponente in den Randbedingungen zur Netzbewegung.

Die Stabilität von numerischen Lösungen mittels der Finiten-Elemente-Methode stellt einen eigenen Forschungsschwerpunkt dar, der im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vertieft wird. Daher werden im Folgenden lediglich die in Comsol Multiphysics integrierten Methoden zur Festlegung von Randbedingungen an nicht-korrodiierenden Kanten eingesetzt.

Die Unterschiede in der Rechenstabilität für die vier für diese Anwendung in Frage kommenden Randbedingungen werden im Rahmen der in Abbildung 70 gezeigten Versuchsmatrix untersucht. Dazu werden jeweils Simulationen an derselben Modellgeometrie bei unveränderten physikalischen Parametern durchgeführt, wobei stets sowohl verschiedene Grenzflächen mit den Randbedingungen als auch dieselben Grenzflächen mit unterschiedlichen Randbedingungen belegt werden.

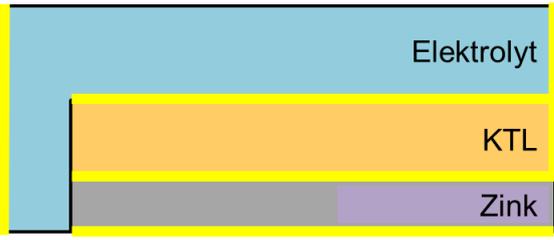
Geometrie	PMD	PNMD	PMV	PNMV	Konvergenz
	A	B	C	D	gering
	E	F	G	H	mittel
	I	K	L	M	hoch
Stabilität	gering	hoch	gering	mittel	

Abbildung 70: Versuchsmatrix zur Untersuchung der Rechenstabilität und der Konvergenz bei verschiedenen Randbedingungen für die Netzbewegung.

Hierbei bedeutet:

PMD \triangleq Prescribed Mesh Displacement (Vorgegebene Netzverschiebung)

PNMD \triangleq Prescribed Normal Mesh Displacement (Vorgegebene Netzverschiebung in Normalenrichtung)

PMV \triangleq Prescribed Mesh Velocity (Vorgegebene Netzgeschwindigkeit)

PNMV \triangleq Prescribed Normal Mesh Velocity (Vorgegebene Netzgeschwindigkeit in Normalenrichtung)

In gelb sind die Grenzflächen markiert, die mit der jeweiligen Randbedingung belegt sind.

Übereinstimmend weisen die Modelle, bei denen direkt die Koordinaten festgelegt sind (Fälle A, E, I bzw. C, G, L), deutlich schlechtere Stabilitätswerte auf als die Modelle, bei denen nur die Normalkomponente definiert wird. Als Stabilitätskriterium wird generell die simulierte Zeit bis zum Abbruch der Simulation verglichen, da alle Lösungswerte bis zum jeweiligen Abbruch identisch sind. Bei Wahl der „vorgegebenen Netzverschiebung“ (A, E, I) können in allen Fällen keine konsistenten Anfangswerte gefunden werden. Die Verwendung der „vorgegebenen Netzgeschwindigkeit“ (C, G, L) ermöglicht die Berechnung des Korrosionsfortschritts für eine bis drei Stunden, was ebenfalls ungenügend ist. Im Gegensatz dazu führt die „Festlegung der Normalkomponente der Netzverschiebung“ (Fälle B, F, K) zu Simulationszeiten von bis zu 15 Stunden für die beschriebene Modellgeometrie. Die

Vorgabe der „Normalkomponente der Netzgeschwindigkeit“ (Fälle D, H, M) führt wiederum nur zu simulierten Zeiten von etwa fünf Stunden und weist damit durchschnittlich die deutlich geringere Stabilität auf. Allerdings ist im Fall M die notwendige Rechendauer signifikant kürzer als im Fall K um gleiche Simulationsdauern zu erhalten.

Daraus ergibt sich die endgültige in allen Modellen genutzte Anwendung der Randbedingungen zu einer Abwandlung des Falls K. Statt der Normalen der Netzverschiebung wird als einziger Rand die vordere KTL-Kante durch die Normalkomponente der Netzgeschwindigkeit vorgegeben. Die Beschränkung der Bewegung dieser Kante ist insbesondere deswegen wichtig, weil sich ansonsten die KTL-Domäne zusammen mit der sich auflösenden Zinkschicht zurückzieht. Im Experiment bleibt die KTL-Schicht hingegen solange intakt, bis sie durch eine mechanische Einwirkung entfernt wird (vgl. auch das Schliffbild in Abbildung 67). Durch diese Mischung der Randbedingungen wird eine simulierte Zeit von über 80 Stunden erreicht, was einer Verfünfachung der Simulationsdauer entspricht. Schlussendlich stimmen alle Simulationsergebnisse sowohl bezüglich des Unterwanderungsfortschritts als auch aller weiteren Lösungsvariablen bei gleichen Simulationszeiten überein. Das bedeutet, dass die Wahl der Randbedingungen für die Netzbewegung keinen Einfluss auf die Korrosionsergebnisse hat und damit verbunden auch nicht die eigentlich zugrunde liegende Physik, sondern nur den mathematischen Lösungsprozess beeinflusst.

6.1.5 Rechenstabilität

Bei Modellierungen, die eine derart hohe Komplexität sowohl in der geometrischen Darstellung als auch in den physikalischen und chemischen Grundlagen aufweisen, ist es nicht trivial die Stabilität der Berechnung sicherzustellen, insbesondere wenn die Simulationsdauer über mehrere Wochen zu extremen Geometrieverformungen führt. Obwohl auf dem Thema Rechenstabilität nicht der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt, ist es dennoch unerlässlich die Berechnung so weit zu stabilisieren, dass verwertbare Ergebnisse gewonnen werden, die sich mit Experimenten verifizieren lassen. Daher werden in diesem Kapitel die Haupteinflussfaktoren auf die Rechenstabilität untersucht.

6.1.5.1 Geometrie

Der Aufbau der Geometrie hat entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Simulation, wie Brackmann in seiner Arbeit [131] [132] darlegt. Um die Skalierung von kleinen Testgeometrien auf Karosseriebauteile gewährleisten zu können, müssen die Modelle in dieser Arbeit jedoch unabhängig von der geometrischen Darstellung sein.

Zum Nachweis der Funktionalität der geometrischen Anordnung wird ein Standardmodell unter beliebigen Klimabedingungen vorbereitet und gelöst. Nach dem vorzeitigen Abbruch der Simulation nach der Zeit t_1 , weil die Lösung nicht mehr konvergiert, wird die Geometrie aus dem letzten Rechenschritt extrahiert und in einer neuen Simulation als Startgeometrie verwendet (Abbildung 71).

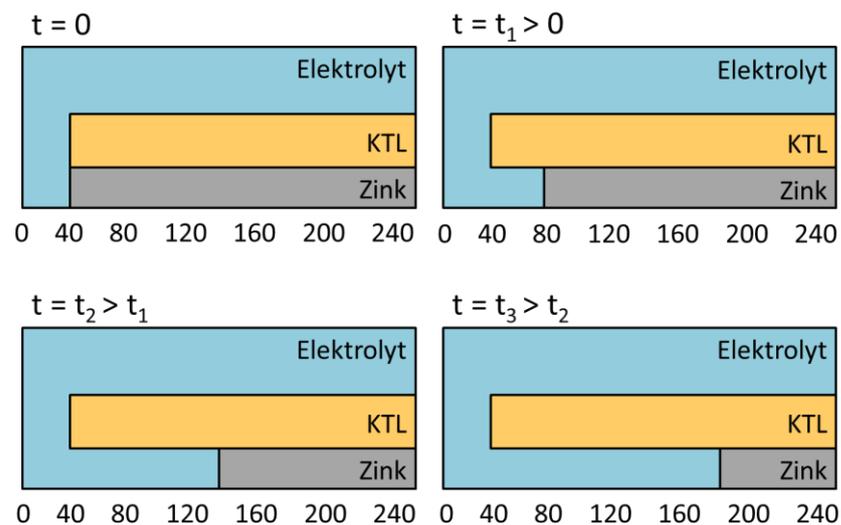


Abbildung 71: Schematische Darstellung des Korrosionsfortschritts bei Verwendung von Geometrien aus Simulationen, die sich bei vorherigen Rechnungen als nicht stabil auswiesen.

Falls die Geometrie der Grund für die Instabilität wäre, müsste die Berechnung sofort wieder wegen der Divergenz der Lösung beendet werden. Ganz im Gegenteil dazu findet der Solver Initialisierungswerte für die Geometrie, wie sie bei dem Rechenabbruch bei t_1 vorlagen, und löst den Korrosionsprozess bis zum Zeitpunkt t_2 , zu dem erneut Divergenz auftritt. Dieses iterative Vorgehen wird weitere fünfmal wiederholt, so dass sich eine alleinige Geometrieverantwortung für die Recheninstabilität sicher ausschließen lässt. Die Simulationen sind sogar äußerst konsistent bezogen auf die Variablenwerte am Ende der einen Simulation im Vergleich zu den Startwerten der nachfolgenden Berechnung.

6.1 Modellbeschreibung

In Abbildung 72 ist der Unterwanderungsfortschritt pro 25 Stunden simulierter Zeit dargestellt, wobei die Geometriewechsel in grün hervorgehoben sind. Die Berechnung des Korrosionsfortschritts ist auch über den Wechsel von zwei Simulationen äußerst konsistent. Darüber hinaus stimmt die Korrosionsgeschwindigkeit mit den Erwartungen überein, die sich aus dem Anoden- zu Kathodenverhältnis und der Fernschutzwirkung des unedleren Partners in einem galvanischen Paar ergeben. Demnach muss die Korrosionsgeschwindigkeit mit fortschreitender Unterwanderung anwachsen, da kontinuierlich edleres Metall freigelegt wird, das als wachsende Kathode fungiert. Diese Zunahme sollte jedoch stetig abnehmen, wobei sich in diesem Beispiel nach etwa zwei Wochen sogar eine Sättigung einstellt, d.h. die Korrosion konstant fortschreitet, sobald die Weite des Fernschutzes von etwa 2,8 mm erreicht ist.

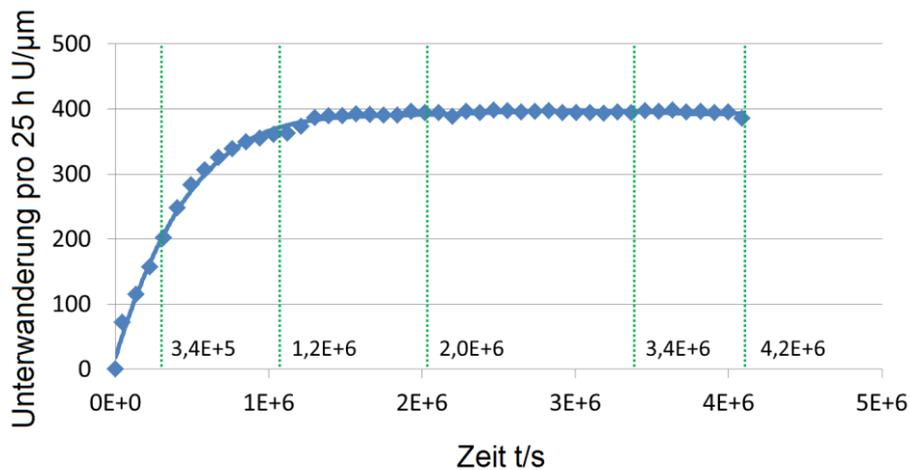


Abbildung 72: Unterwanderungsfortschritt pro 25 Stunden.

Die durchgeführten Simulationen führen zu dem Schluss, dass die beschriebene Geometrie nicht der Auslöser für die Solverdivergenz nach kurzen Simulationszeiten ist und daher verwendet werden kann.

6.1.5.2 Variablen- und Parameterentwicklung

Eine zweite mögliche Ursache für Instabilitäten der Berechnung könnte die Verwendung der elektrochemischen Parameter darstellen, weil diese im Rahmen der Berechnung unter dem vereinfachten neuen Ansatz unrealistische Werte annehmen könnten. Sämtliche Parameter entsprechen allerdings zu jedem Zeitpunkt den erwarteten Werten, wie an dem folgenden einfachen Beispiel nachvollzogen wird. Es wird die Polarisationskurve, die als Randbedingung an der Zinkdomäne zum Elektrolyt festgesetzt ist, betrachtet und daraufhin die Potentialverteilung im Elektrolyt

vor der Zinkdomäne im Lauf der Simulation untersucht. In Abbildung 73 werden sowohl die Polarisationskurve in blau als auch die Entwicklung des Elektrolytpotential in grün dargestellt. Zu Beginn stellt sich das Potential vor der Zinkoberfläche leicht zum edleren Potential des Stahls verschoben dar, wie es gemäß der Mixed-Potential-Theorie erwartet wird. Mit Fortschreiten des Korrosionsprozesses wächst wie zuvor beschrieben die Kathode und das Potential verschiebt sich folglich in kathodischer Richtung. Gleichzeitig wächst in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen in Abbildung 63 die Stromdichte an der Zinkoberfläche von 7 A/m^2 zu Beginn der Simulation auf 70 A/m^2 im weiteren Verlauf an.

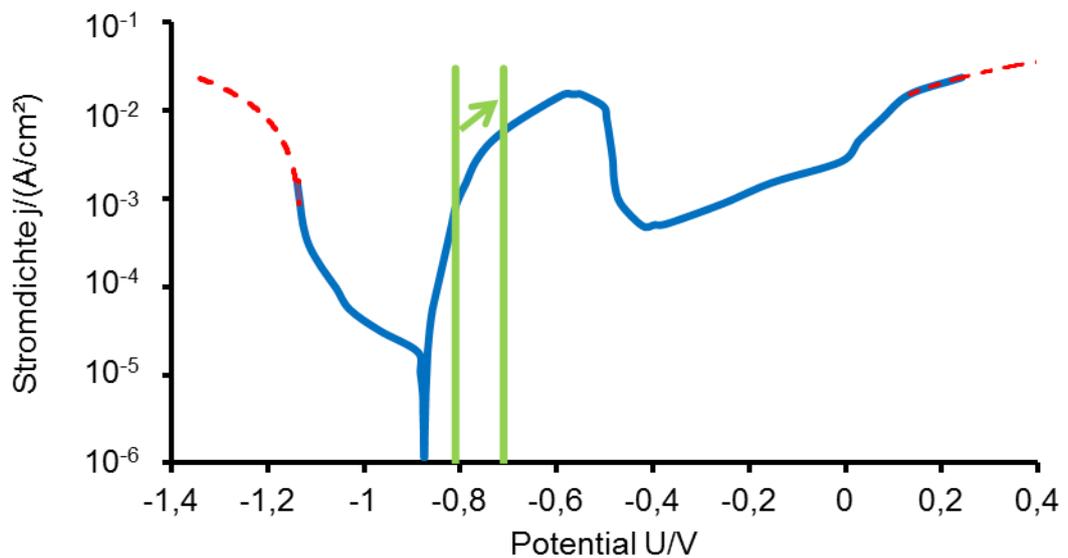


Abbildung 73: Beispielhafte Veranschaulichung einer Polarisationskurve von Zink. In rot sind die Messdaten linear extrapoliert und in grün ist die Entwicklung des Potentials verdeutlicht.

6.1.5.3 Vernetzung

Nachdem die Variablen- bzw. Parameterwerte und die übergeordnete Geometrie als wenig kritisch eingestuft werden, bzw. die Voraussetzungen an die geometrische Modellgröße bekannt sind, bleibt nach dem Ausschlussprinzip die Vernetzung als Stabilitätsfaktor übrig. Insbesondere sogenannte Tripelpunkte, an die drei Domänen angrenzen, sind ein kritischer Faktor in der Modellierung von bewegten Grenzflächen [133]. Der Tripelpunkt aus Zink, KTL und Elektrolyt ist in diesen Simulationen jedoch unvermeidbar, wenn auf die Verwendung von Keimen („Seeds“) auf Grund der langfristigen Auslegung des Simulationsansatzes auf CAD-Daten verzichtet wird. Dieser Punkt stellt sich darüber hinaus als besondere Herausforderung dar, weil die Kante, die die KTL-Schicht beschreibt, im Raum fixiert

6.1 Modellbeschreibung

ist. Die Kante, die die Zinkschicht repräsentiert, die sich im Gegensatz dazu jedoch sehr schnell bewegt. Dieser Widerspruch führt zu einem stark verzerrten Netz, dessen Netzqualität nach kurzer Zeit nicht mehr ausreicht, um die Konvergenz der Solver zu gewährleisten. Der Lösungsansatz besteht aus einer automatischen Neuvernetzung der gesamten Geometrie, sobald die Netzqualität einen bestimmten Grenzwert unterschreitet. Dieser in Comsol Multiphysics integrierte Algorithmus erzeugt das neue Netz allerdings auf Grund der bisherigen Knotenpunkte, so dass die Divergenz im Grunde nur verzögert wird. In Abbildung 74 wird die Problematik der Vernetzung an dem Tripelpunkt anhand der Netzqualität verdeutlicht, wobei die Farbe Rot für eine hohe und die Farbe Blau für eine schlechte Netzqualität steht.

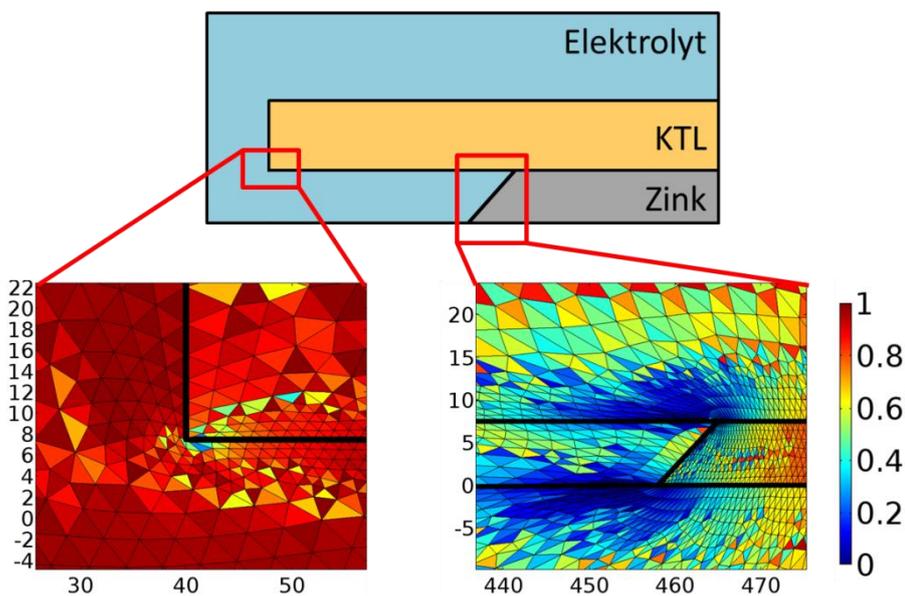


Abbildung 74: Netzqualität an kritischen Punkten des Modells kurz vor dem Abbruch der Simulation.

Eine Verbesserung der Neuvernetzung wird über einen selbst programmierten Vernetzungsalgorithmus [12] erreicht, bei dem vermieden werden kann, dass die im Laufe der Simulation neu generierten Netze zu sehr auf das ursprüngliche Netz referenziert sind. Stattdessen wird ein unabhängigeres Netz erzeugt, das individueller an die jeweils vorliegende Geometrie angepasst ist [12].

Neben dem Umgang mit Tripelpunkten fordert das Modell von der gesamten Vernetzung günstige Rechenvoraussetzungen, da eine zu grobe Vernetzung keine Rechnung zulässt und eine zu große Feinheit zu unnötig langen Rechendauern führt. Für die betrachteten Geometrien wird das beste Verhältnis aus Rechenstabilität zu Rechendauer erreicht, wenn ein adaptives Netz eingesetzt wird. Das bedeutet, dass ein Netz mit mittlerer Elementgröße von ca. 50 μm Kantenlänge an den

korrodierenden Oberflächen stark verfeinert wird. Infolgedessen weisen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Netze maximale Elementgrößen von 50 μm mittig im Elektrolyt und bis zu 2 μm Kantenlänge an der Grenzfläche zwischen Zink und Elektrolyt auf. Dabei ist das Wachstum der Elemente auf einen Faktor von 1,2 beschränkt um ein regelmäßiges Netz zu erzeugen (Vgl. Abbildung 74).

6.1.6 Variierende Klimabedingungen

Ein zusätzlicher wichtiger Aspekt dieses Ansatzes ist das Ziel, sehr lange Zeitdauern von mindestens acht Wochen simulativ darzustellen, um praktische Korrosionsabsicherungen zu unterstützen. In den verschiedenen Korrosionstests variieren die Klimabedingungen immer in fest definierten Zeitschritten, z.B. der VDA 621-415 [134], der VDA-neu (VDA 233-102) [135] oder der Mercedes-Benz interne Korrosionstest. Diese Veränderung der Umgebungsbedingungen müssen auch in den Simulationen berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich ein weiterer Vorteil des neuen in dieser Arbeit vorgestellten Ansatzes zur Simulation des Korrosionsfortschritts in industriellen Anwendungen. Durch die empirische Beschreibung der Randbedingungen ist es nicht notwendig, die Übergänge zwischen Klimaphasen simulativ zu erfassen, die für den Korrosionsfortschritt im Endeffekt unerheblich sind. Stattdessen wird das zum Zeitpunkt des Übergangs vorliegende Zwischenergebnis gespeichert, die neuen Klimabedingungen geladen und die Berechnung fortgesetzt. Der schematische Ablaufplan ist in Abbildung 75 veranschaulicht.

Zunächst wird die Geometrie des Modells erstellt, woraufhin im Anschluss die unveränderlichen Eigenschaften in der Geometrie verankert werden und die Vernetzung adaptiv vorgenommen wird. Unveränderliche Eigenschaften sind beispielsweise die Art des Materials und welche Grenzflächen korrodierend sind und welche nicht. Die Änderungen in den Klimabedingungen betreffen im Einzelnen

- die Polarisationskurven für die anodische Metallauflösung.
- die Tafelwerte der kathodischen Reaktionen an den Metalloberflächen.
- die Leitfähigkeit des Elektrolyten, die sich ebenfalls mit der Temperatur ändert.
- und die Filmdicke des Elektrolyten, die von der Luftfeuchtigkeit abhängt.

Die Potential- und Stromdichteverteilungen ändern sich unverzüglich mit dem Erreichen des neuen Abschnitts im Klimazyklus.

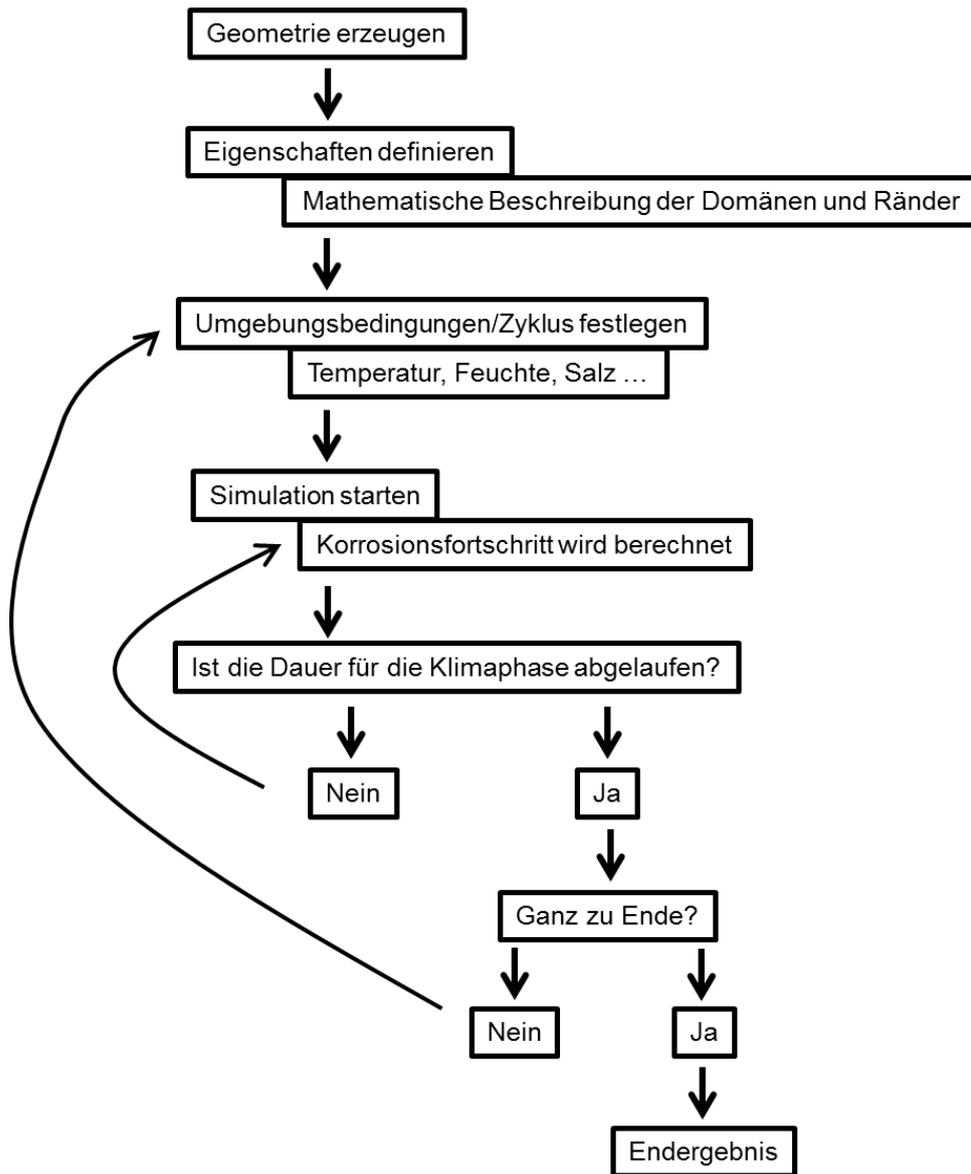


Abbildung 75: Schematischer Ablaufplan für die Beschreibung von Übergängen zwischen Klimabedingungen im Rahmen des neuen Ansatzes.

6.2 Lackierte verzinkte Stahlbleche

Die Funktionsweise des neuen Modellierungsansatzes wird anhand der drei Testgeometrien und den verschiedenen Umgebungsbedingungen validiert. Dazu werden der Standardschaden, der Mikroschaden und zusätzlich der Nanoschaden aufgebaut und die jeweils vorliegende Klimasituation durch die entsprechenden Polarisationsdaten festgelegt. Die Simulationsergebnisse nach zwei Wochen Auslagerungsdauer im Salzsprühnebeltest werden bei festem Schadensszenario sowie in Abhängigkeit des Schadenseinflusses verglichen, da sich aus dessen Qualität die universelle Nutzbarkeit des neuen Simulationsansatzes ableitet.

6.2.1 Standardschaden

6.2.1.1 Elektrolytisch verzinkter Stahl

Als erstes Beispiel wird der Korrosionsfortschritt bei Raumtemperatur (22 °C) im Salzsprühnebeltest in Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung und der Sauerstoffsättigung untersucht. Die zugehörigen Polarisationskurven und die daraus abgeleiteten Tafelwerte sind in Abbildung 76 und in Tabelle 10 zusammengefasst. Da für diesen neuen Modellierungsansatz lediglich der anodische Teil der Polarisationskurven genutzt wird, ist der kathodische Ast durchscheinend dargestellt und stattdessen die entsprechende Tafelgerade einbezogen.

Tabelle 10: Tafelwerte für die kathodische Reaktion bei elektrolytisch verzinkten und unbeschichteten Stahl bei einer Temperatur von 22 °C und verschiedenen Elektrolytzusammensetzungen.

Sauerstoff-sättigung		Mischelektrolyt			NaCl-Elektrolyt		
		E_0/mV	$j_0/(mA/cm^2)$	A/mV	E_0/mV	$j_0/(mA/cm^2)$	A/mV
hoch	Zink	-1040	$2,5 \cdot 10^{-3}$	-220	-1020	$1 \cdot 10^{-3}$	-110
	Stahl	-574	$7 \cdot 10^{-3}$	-280	-580	$5 \cdot 10^{-3}$	-160
gering	Zink	-1236	$1,7 \cdot 10^{-3}$	-210	-1246	$2 \cdot 10^{-3}$	-190
	Stahl	-871	$0,7 \cdot 10^{-3}$	-140	-879	$1 \cdot 10^{-3}$	-150

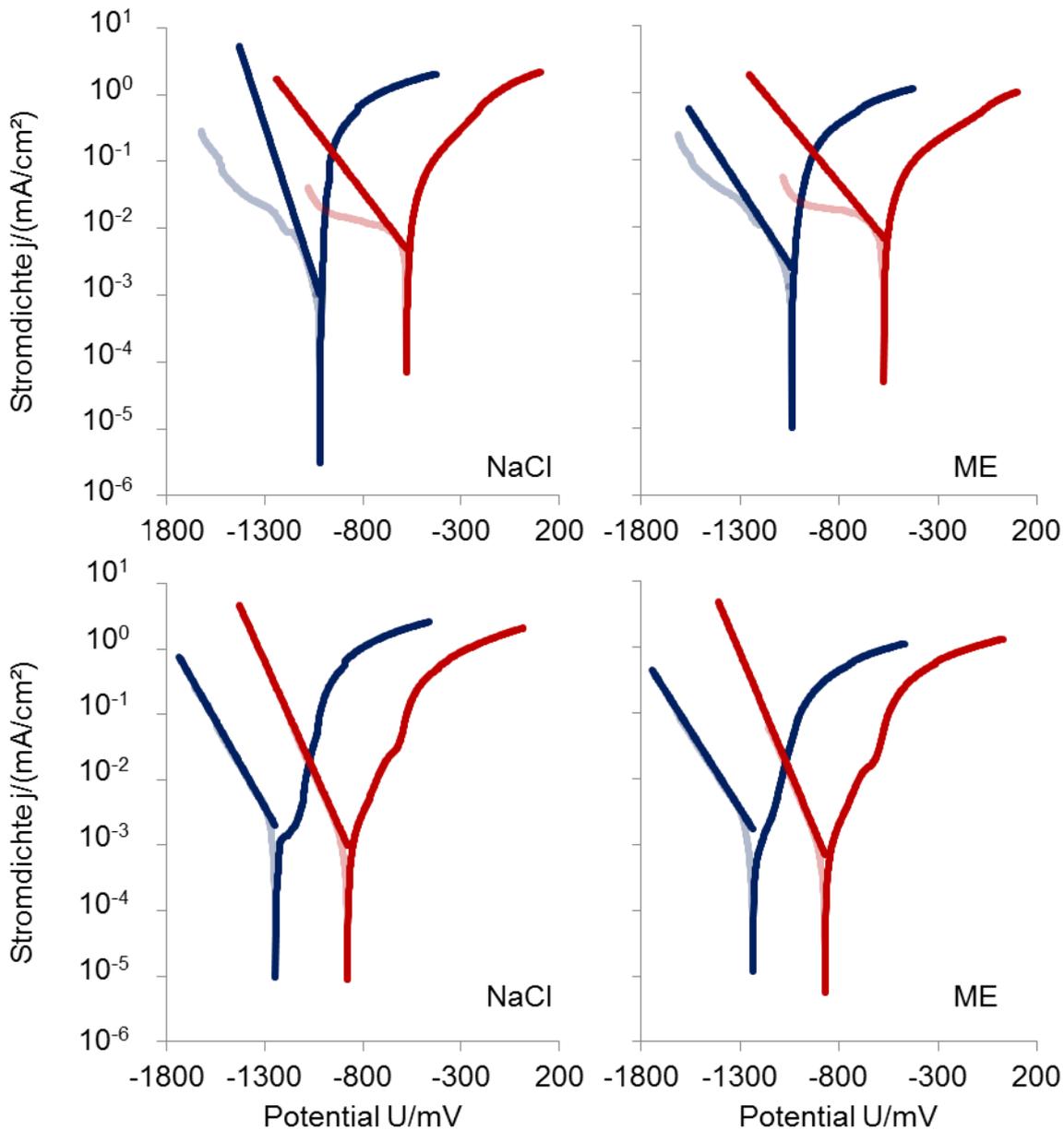


Abbildung 76: Polarisationskurven für elektrolytisch verzinkten Stahl (blau) und unbeschichteten Stahl (rot) bei 22 °C in dem Mischelektrolyt (ME, rechts) und dem 5%igem NaCl-Elektrolyt (NaCl, links). Oben bei hoher und unten bei geringer Sauerstoffsättigung. Der kathodische Ast der Kurven ist jeweils durchscheinend dargestellt.

Das Simulationsergebnis stellt sich nach einer simulierten Zeit von sieben Tagen bei Einsatz des Mischelektrolyten und hoher Sauerstoffkonzentration wie in Abbildung 77 veranschaulicht dar. Ausnahmsweise wird im Folgenden der Korrosionsfortschritt nach der Hälfte der üblichen Zeit von zwei Wochen betrachtet, da ansonsten wegen des Unterschieds der Flächengrößen von Anode und Kathode die Unterwanderung in Abbildung 77 nicht erkennbar wäre.

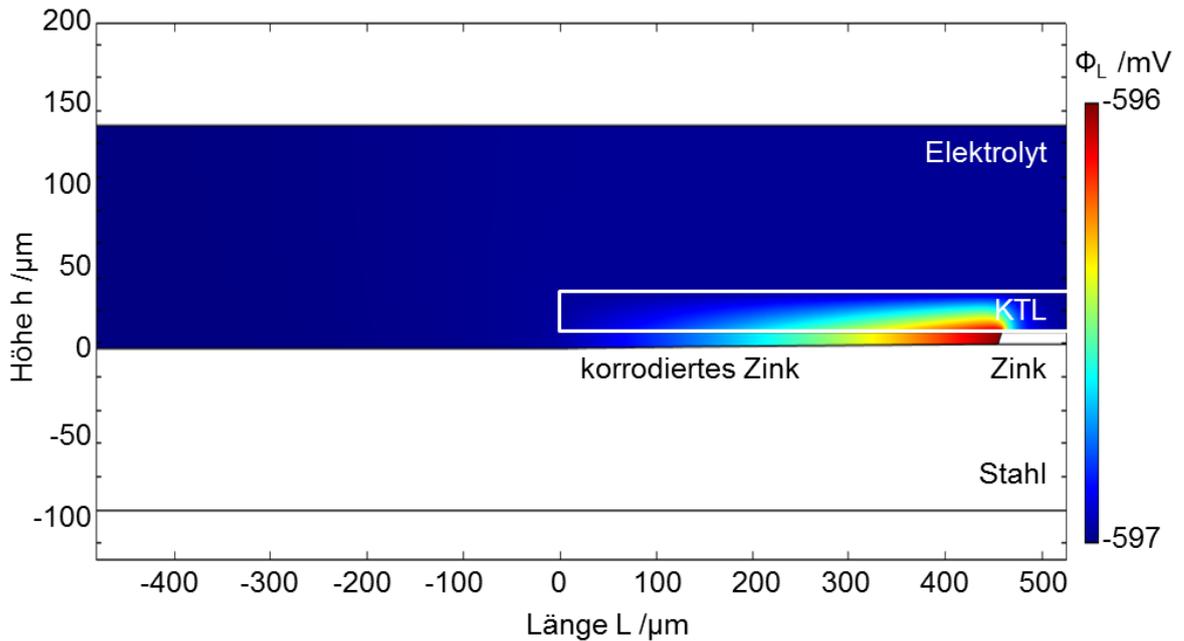


Abbildung 77: Potentialverteilung im Mischelektrolyt nach erfolgter Unterwanderung über eine Woche ausgehend vom Standardschaden in elektrolytisch verzinktem Stahl bei 22 °C und hoher Sauerstoffsättigung.

Das Potential im Elektrolyt liegt nach sieben Tagen bei -597 mV und somit wie nach der Mixed-Potential-Theory erwartet zwischen den Normalpotentialen des Zinks von -1020 mV und dem des Stahls von -580 mV. Bei gleich großer Anoden- und Kathodenfläche würde sich das Potential an dem Schnittpunkt der Tafelgerade des Stahls und der anodischen Polarisationskurve des Zinks bei -891 mV einstellen. Da die Kathodenfläche im Standardschadenmodell jedoch deutlich größer ist, entspricht es den Erwartungen, dass sich das Mischpotential in Richtung des Normalpotentials des Stahls verschiebt. Bei den vorliegenden Werten beträgt die Stromdichte j an der Zinkoberfläche daher theoretisch $0,818 \text{ mA/cm}^2$. Bei Verwendung der Materialkonstanten von Zink (molare Masse $M = 65 \text{ g/mol}$, Dichte $\rho = 7,14 \text{ g/cm}^3$) und der Faraday Konstanten $F = 96485 \text{ C/mol}$ ergibt sich gemäß des Faraday Gesetzes nach sieben Tagen ein Materialabtrag m an der 10 cm langen und $7,5 \mu\text{m}$ hohen Zinkschicht von 25,0 mg, was gleichbedeutend mit einer Unterwanderung von $467 \mu\text{m}$ ist. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Kathodenfläche im Korrosionsfortschritt größer wird und somit sowohl das Potential als auch die Stromdichte an der Zinkfläche bei Simulationsbeginn etwas geringer waren, ist der händisch ausgerechnete Wert in guter Übereinstimmung zum Simulationsergebnis von $455 \mu\text{m}$ nach sieben Tagen.

6.2 Lackierte verzinkte Stahlbleche

Der Vergleich der Lackunterwanderungsweiten nach zwei Wochen zwischen den Elektrolytzusammensetzungen bei unterschiedlicher Sauerstoffsättigung ist in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Zusammenstellung der Simulationsergebnisse von elektrolytisch verzinktem Stahl bei Raumtemperatur (22 °C) für verschiedene Elektrolytzusammensetzungen nach zwei Wochen.

EG - 22 °C - Standardschaden					
Sauerstoff-sättigung	Elektrolyt	Unterwanderung U/ μm	Angriffstiefe s/ μm	Elektrolytpot $\Phi_L(t=0)/\text{mV}$	Elektrolytpot. $\Phi_L(t=2 \text{ w})/\text{mV}$
hoch	ME	1099	9,6	-609	-568
	NaCl	737	6,6	-847	-777
gering	ME	178	1,9	-973	-963
	NaCl	272	2,6	-991	-974

Die Ursache für die deutliche Reduktion der Unterwanderungsweite durch die Sauerstoffabwesenheit für beide Elektrolyte wird auch anhand des Beispiels für die Stromdichten im Mischelektrolyt in Abbildung 78 deutlich.

Grundsätzlich stellt sich eine phänomenologisch gleiche Stromdichteverteilung im Elektrolyt ein, die im wachsenden Spalt zwischen der KTL-Schicht und dem Grundsubstrat ihre maximalen Werte annimmt und außerhalb des Spalts schnell abfällt. Quantitativ ist die Stromdichte bei hoher Sauerstoffsättigung jedoch fünfmal höher als ohne Sauerstoff im Elektrolyt. Damit wird auch die sechsfach größere Unterwanderung bei Anwesenheit des Sauerstoffs in der Lösung erklärt, die durch das kontinuierliche Kathodenwachstum im Korrosionsverlauf stärker beschleunigt wird, als es die fünffach größere Stromdichte zunächst vermuten lässt. In den Elektroden fließt der größte Strom direkt an der Kontaktstelle zwischen dem Stahl, der Zinkschicht und dem Elektrolyt, und fällt mit wachsender Entfernung von dem Kontakt wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit der Metalle deutlich schneller ab, als es im Elektrolyt der Fall ist.

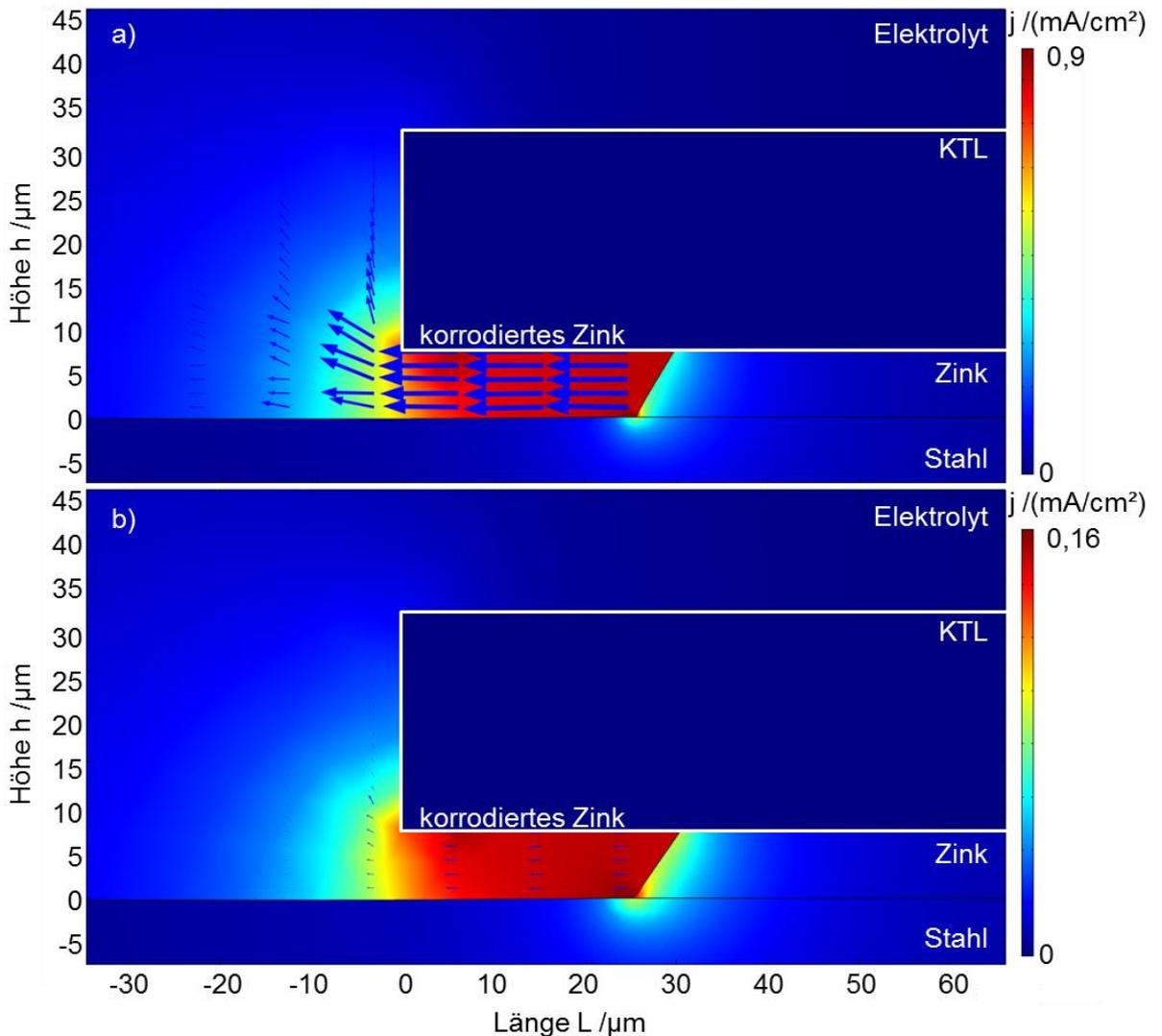


Abbildung 78: Stromdichteverteilung im Mischelektrolyt bei einer mittleren Unterwanderung von $28 \mu\text{m}$ bei hoher (a) und geringer Sauerstoffsättigung (b). Jeweils am Standardschaden im elektrolytisch verzinkten Stahlblech bei einer Temperatur von $22 \text{ }^\circ\text{C}$ simuliert. Die blauen Pfeile stellen die Flussrichtung dar, während ihre Länge proportional zur Stromdichte ist.

Im Verhältnis zur Unterwanderungsweite ergeben sich bezüglich der Angriffstiefe die erwarteten niedrigen Werte, die durch den guten kathodischen Schutz des Stahls durch die Zinkschicht erzeugt werden. Im direkten Vergleich sind die Angriffstiefen desto größer je kürzer die Unterwanderung verläuft. So wächst beispielsweise das Verhältnis Angriffstiefe zu Unterwanderung von $0,6 \%$ im Mischelektrolyt mit hoher Sauerstoffsättigung gleichmäßig auf $0,7 \%$ bei geringer Sauerstoffsättigung.

Die Erhöhung der Temperatur auf $35 \text{ }^\circ\text{C}$ und auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen führt zu leicht verschobenen Polarisationskurven und Tafelwerten, die in Abbildung 79 und Abbildung 80 jeweils gemeinsam grafisch dargestellt und in Tabelle 12 sowie Tabelle 13 wiederum zusammengefasst sind.

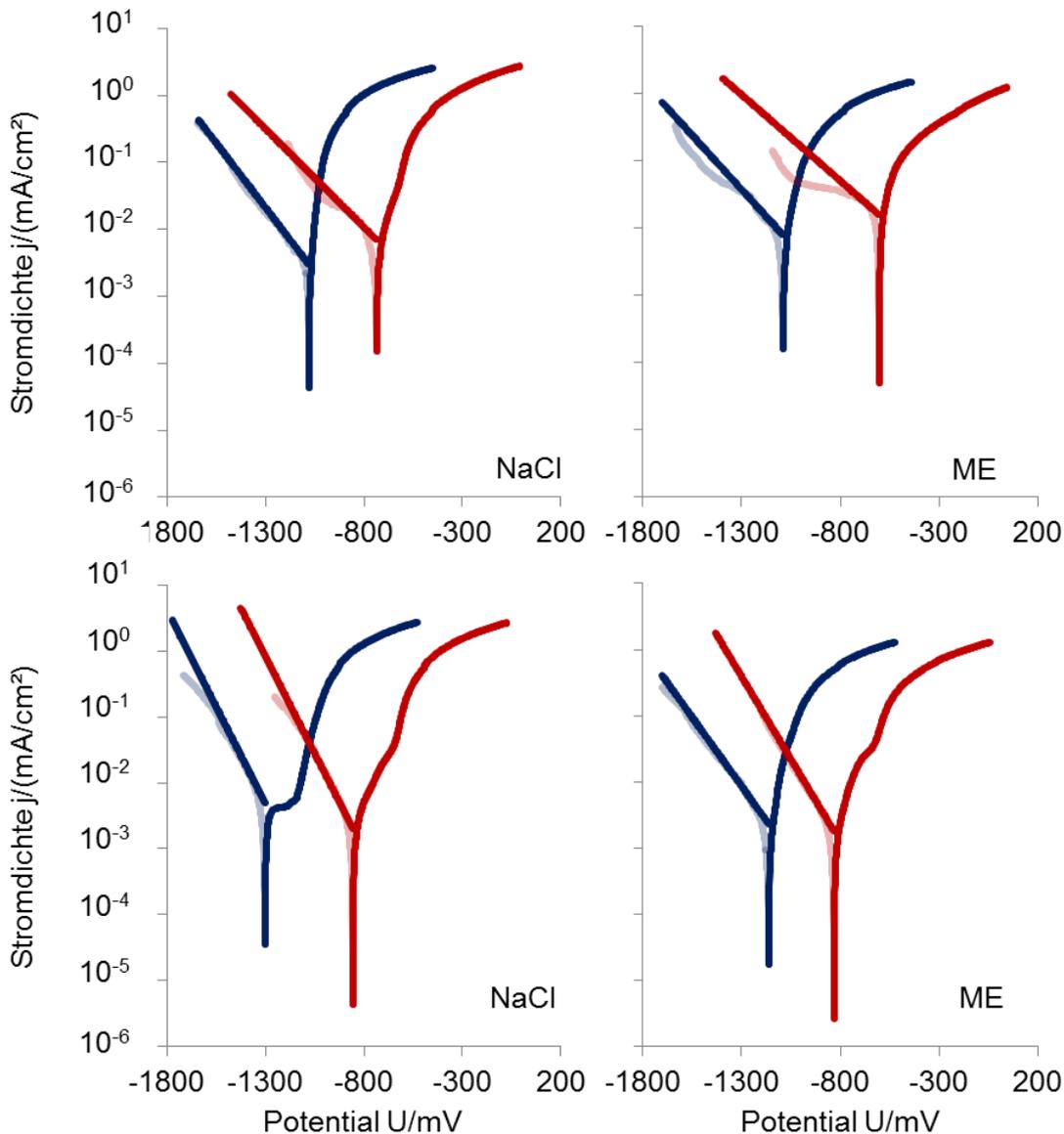


Abbildung 79: Polarisationskurven für elektrolytisch verzinkten Stahl (blau) und unbeschichteten Stahl (rot) bei 35 °C in dem Mischelektrolyt (ME, rechts) und dem 5%igem NaCl-Elektrolyt (NaCl, links). Oben bei hoher und unten bei geringer Sauerstoffsättigung. Der kathodische Ast der Kurven ist jeweils durchscheinend dargestellt.

Tabelle 12: Tafelwerte für die kathodische Reaktion bei elektrolytisch verzinktem und unbeschichtetem Stahl bei einer Temperatur von 35 °C und verschiedenen Elektrolytzusammensetzungen.

Sauerstoff-sättigung		Mischelektrolyt			NaCl-Elektrolyt		
		E ₀ /mV	j ₀ /(mA/cm ²)	A /mV	E ₀ /mV	j ₀ /(mA/cm ²)	A /mV
hoch	Zink	-1091	8,0*10 ⁻³	-310	-1080	3,0*10 ⁻³	-260
	Stahl	-604	16,0*10 ⁻³	-390	-737	7,0*10 ⁻³	-340
gering	Zink	-1163	2,3*10 ⁻³	-240	-1304	5,0*10 ⁻³	-170
	Stahl	-833	1,8*10 ⁻³	-200	-856	2,0*10 ⁻³	-170

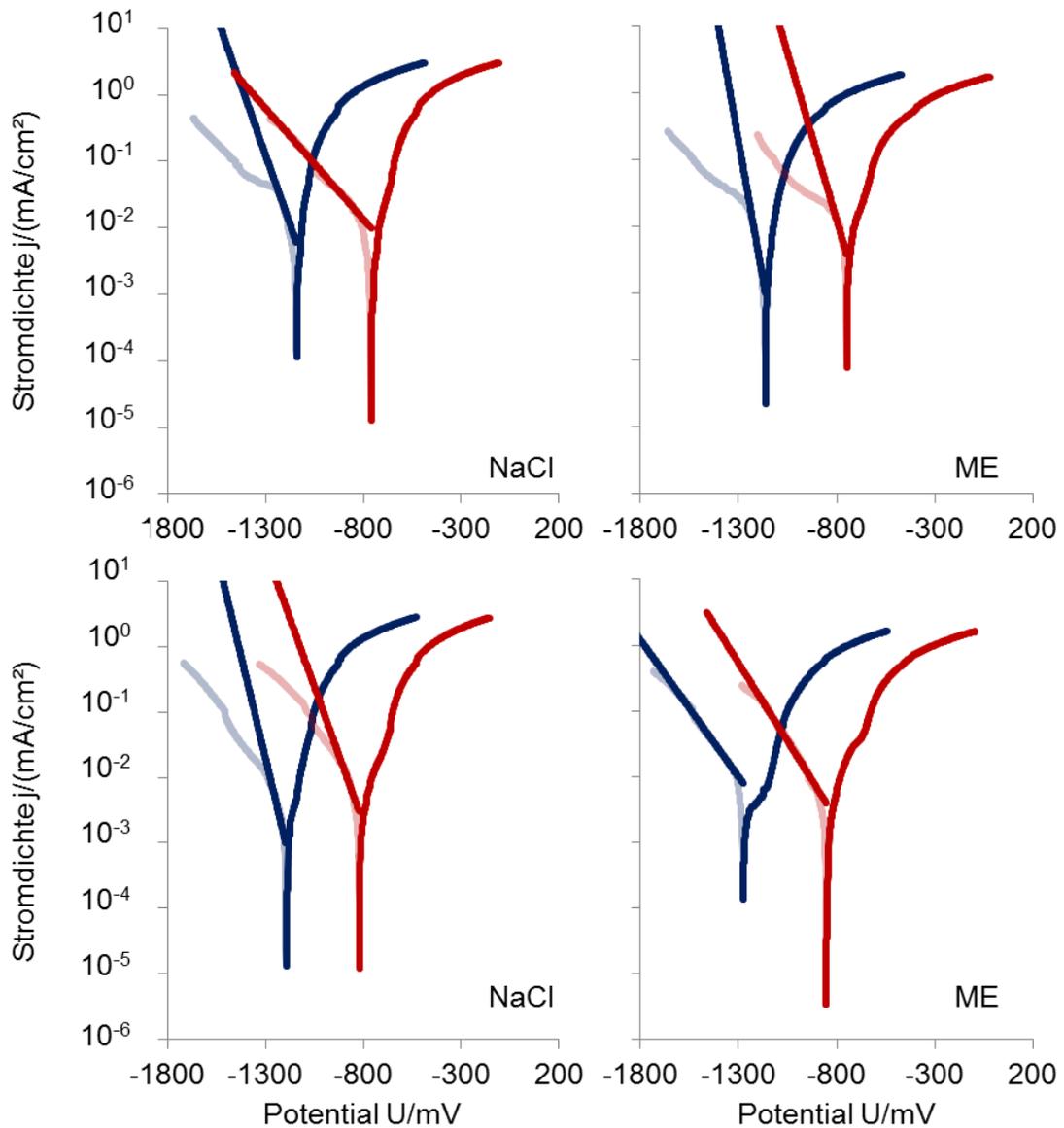


Abbildung 80: Polarisationskurven für elektrolytisch verzinkten Stahl (blau) und unbeschichteten Stahl (rot) bei 50 °C in dem Mischelektrolyt (ME, rechts) und dem 5%igem NaCl-Elektrolyt (NaCl, links). Oben bei hoher und unten bei geringer Sauerstoffsättigung. Der kathodische Ast der Kurven ist jeweils durchscheinend dargestellt.

Tabelle 13: Tafelwerte für die kathodische Reaktion bei elektrolytisch verzinktem und unbeschichtetem Stahl bei einer Temperatur von 50 °C und verschiedenen Elektrolytzusammensetzungen.

Sauerstoff-sättigung		Mischelektrolyt			NaCl-Elektrolyt		
		E_0 /mV	j_0 /(mA/cm ²)	A /mV	E_0 /mV	j_0 /(mA/cm ²)	A /mV
hoch	Zink	-1163	$1,0 \cdot 10^{-3}$	-60	-1142	$6,0 \cdot 10^{-3}$	-120
	Stahl	-750	$4,0 \cdot 10^{-3}$	-100	-761	$10,0 \cdot 10^{-3}$	-300
gering	Zink	-1278	$8,0 \cdot 10^{-3}$	-240	-1197	$1,0 \cdot 10^{-3}$	-80
	Stahl	-854	$4,0 \cdot 10^{-3}$	-210	-821	$3,0 \cdot 10^{-3}$	-120

6.2 Lackierte verzinkte Stahlbleche

Bei allen drei Temperaturen stellt sich in den Simulationsergebnissen die Unterwanderungsweite derart ein, dass sie deutlich zurückgeht, sobald der Sauerstoff aus der Lösung verdrängt wird. Dieses Verhalten gilt erwartungsgemäß elektrolytübergreifend und ist in Abbildung 81 verdeutlicht.

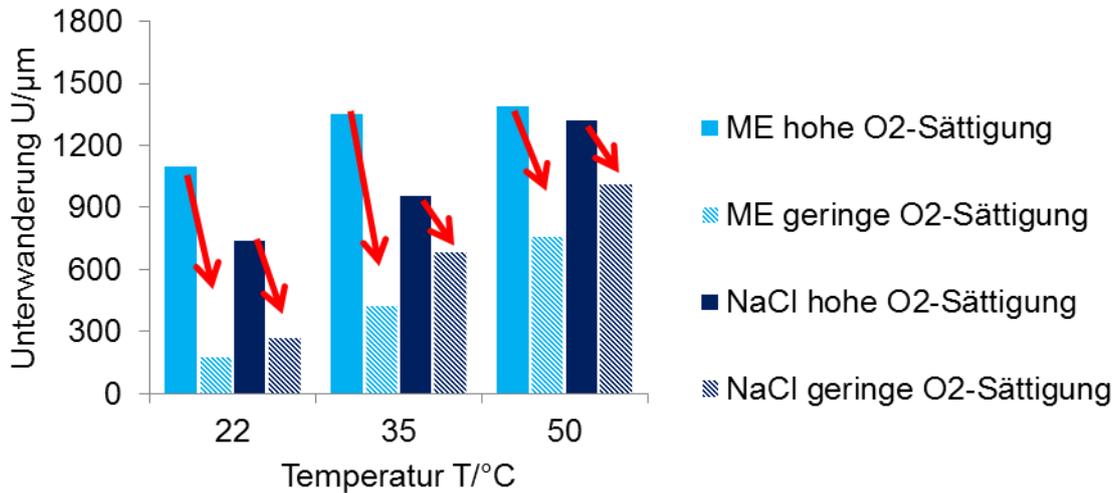


Abbildung 81: Unterwanderungsweiten am Standardschaden im elektrolytisch verzinkten Stahlblech zur Veranschaulichung der geringeren Korrosionsgeschwindigkeit bei einer verminderten Sauerstoffsättigung.

Ein weiterer Unterschied zwischen der hohen und der geringen Sauerstoffsättigung liegt in der jeweiligen Temperaturabhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung auf die Unterwanderungsweite. Während bei geringer Sauerstoffsättigung die Unterwanderungsweite bei beiden Elektrolyten kontinuierlich und im Einklang zum Arrhenius-Gesetz bei steigender Temperatur ebenfalls zunimmt, weist die Unterwanderung bei hoher Sauerstoffsättigung ein komplexeres Verhalten auf. Hierbei erhöht sich zwar für beide Elektrolytlösungen die Korrosionsgeschwindigkeit beim Übergang von 22 °C auf 50 °C ebenfalls, jedoch nicht in dem großen Maße, wie es ohne Sauerstoffeinfluss der Fall ist. Dadurch wird mit steigender Temperatur der Unterschied zwischen hoher und geringer Sauerstoffsättigung geringer, was eine Parallele zum Verhalten der Sauerstoffkonzentration in Wasser bei steigender Temperatur darstellt, da diese ebenfalls abnimmt. Somit wirkt die Menge an vorhandenem Sauerstoff der theoretisch erhöhten Korrosionsgeschwindigkeit entgegen und ist im hohen Temperaturbereich sogar der dominierende Faktor. Bei geringer Sauerstoffkonzentration dominiert der höhere Salzgehalt im NaCl-Elektrolyt

im Vergleich zum Mischelektrolyten den Korrosionsprozess, wodurch sich in dem Fall die größere Unterwanderungsweite in der NaCl-Sole einstellt.

In Abbildung 82 sind die experimentellen Unterwanderungsweiten bei hoher Sauerstoffsättigung gemeinsam mit den Simulationsergebnissen aufgetragen.

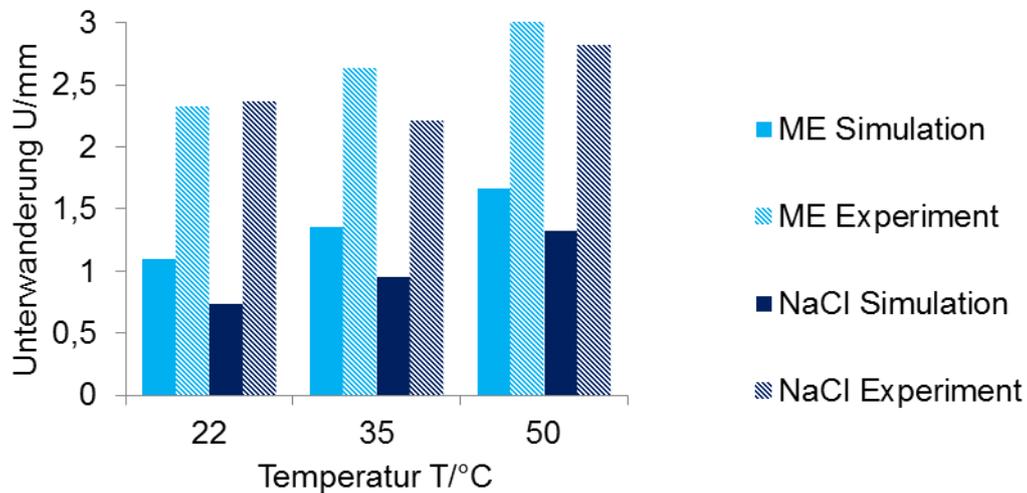


Abbildung 82: Weite der Lackunterwanderung ausgehend vom Standardschaden in elektrolytisch verzinktem Stahl im Vergleich für beide Elektrolyte und den drei Temperaturen sowohl für die Simulation als auch für das Experiment.

Bis auf die wenigen Ausreißer stimmen die experimentell bestimmten Unterwanderungsweiten qualitativ sehr gut mit den Simulationsergebnissen überein. Zum einen wird die Unterwanderungsweite mit zunehmender Temperatur ebenfalls größer, während zum anderen auch jeweils der Mischelektrolyt die aggressiver wirkende Lösung darstellt. Ein besonders positives Ergebnis ist, dass die Simulationsergebnisse jeweils gleichmäßig die halbe Unterwanderungsweite der experimentellen Messung erreichen, da dadurch auch eine semiquantitative Übereinstimmung vorliegt. Der empirische Faktor liegt für elektrolytisch verzinkten Stahl somit bei ca. 2,0.

6.2.1.2 Feuerverzinkter Stahl

Analog zum Vorgehen bei dem elektrolytisch verzinkten Stahl werden die Simulationen für die feuerverzinkte Variante durchgeführt. Zunächst wird auch für dieses Substrat beobachtet (Abbildung 83), dass

- die Unterwanderungsweite im Vergleich deutlich reduziert ist, falls kein Sauerstoff in der Lösung enthalten ist,
- der Mischelektrolyt wiederum die aggressivere Variante im Vergleich zum reinen NaCl-Elektrolyt darstellt, falls Sauerstoff in der Lösung enthalten ist und
- im entgegengesetzten Fall, wenn der Sauerstoff aus beiden Elektrolyten verdrängt ist, der NaCl-Elektrolyt die weitere Unterwanderung verursacht.

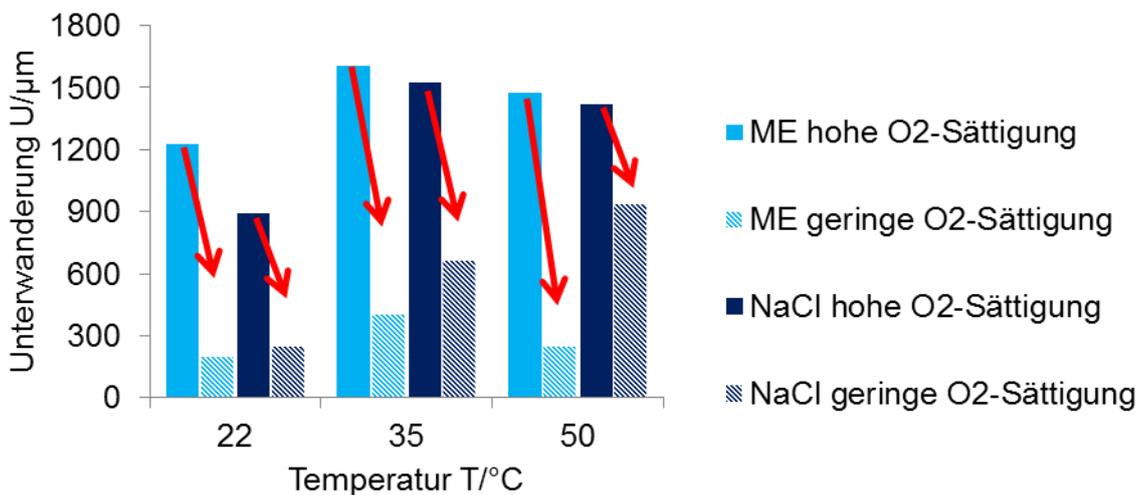


Abbildung 83: Unterwanderungsweiten am Standardschaden im feuerverzinkten Stahlblech zur Veranschaulichung der geringeren Korrosionsgeschwindigkeit bei einer verminderten Sauerstoffsättigung.

Die Eingangsparameter für die Simulationen in Abhängigkeit aller Parameterkombinationen, die am feuerverzinkten Stahl untersucht werden, sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die dazugehörigen Polarisationskurven können dem Anhang entnommen werden.

Tabelle 14: Tafelwerte für die kathodischen Reaktionen bei feuerverzinktem und unbeschichtetem Stahl in Abhängigkeit aller Umgebungsbedingungen.

22 °C							
Sauerstoff-sättigung		Mischelektrolyt			NaCl-Elektrolyt		
		E ₀ /mV	j ₀ /(mA/cm ²)	A /mV	E ₀ /mV	j ₀ /(mA/cm ²)	A /mV
hoch	Zink	-1033	8,0*10 ⁻³	-480	-1077	3,0*10 ⁻³	-260
	Stahl	-574	7,0*10 ⁻³	-280	-580	5,0*10 ⁻³	-260
gering	Zink	-1277	6,0*10 ⁻³	-180	-1319	4,0*10 ⁻³	-150
	Stahl	-871	0,7*10 ⁻³	-140	-879	1,0*10 ⁻³	-150
35 °C							
Sauerstoff-sättigung		Mischelektrolyt			NaCl-Elektrolyt		
		E ₀ /mV	j ₀ /(mA/cm ²)	A /mV	E ₀ /mV	j ₀ /(mA/cm ²)	A /mV
hoch	Zink	-1122	2,0*10 ⁻³	-160	-1235	7,0*10 ⁻³	-210
	Stahl	-604	16,0*10 ⁻³	-390	-737	7,0*10 ⁻³	-340
gering	Zink	-1243	3,0*10 ⁻³	-120	-1287	5,0*10 ⁻³	-220
	Stahl	-833	1,8*10 ⁻³	-200	-856	2,0*10 ⁻³	-170
50 °C							
Sauerstoff-sättigung		Mischelektrolyt			NaCl-Elektrolyt		
		E ₀ /mV	j ₀ /(mA/cm ²)	A /mV	E ₀ /mV	j ₀ /(mA/cm ²)	A /mV
hoch	Zink	-1181	3,0*10 ⁻³	-60	-1083	9,0*10 ⁻³	-330
	Stahl	-750	4,0*10 ⁻³	-100	-761	10,0*10 ⁻³	-300
gering	Zink	-1282	12,0*10 ⁻³	-240	-1145	4,5*10 ⁻³	-240
	Stahl	-854	4,0*10 ⁻³	-210	-821	3,0*10 ⁻³	-120

Der direkte Vergleich der Einflüsse der Elektrolytzusammensetzung und der Temperaturänderungen auf die Korrosionsgeschwindigkeit zwischen experimentellen Salzsprühnebeltests und den dazugehörigen Simulationen ergibt eine gute qualitative und semiquantitative Übereinstimmung (Abbildung 84).

- Die größere Unterwanderungsweite bei Verwendung des Mischelektrolyten im Vergleich zum NaCl-Elektrolyt bei 22 °C als auch für 35 °C wird durch das Experiment bestätigt.
- Die Zunahme der Unterwanderung für beide Elektrolyte bis 35 °C tritt sowohl bei der Simulation als auch bei dem Experiment auf.
- Sogar das konträre Verhalten der Elektrolytzusammensetzungen bei 50 °C wird im Experiment übereinstimmend zur Simulation beobachtet.

Die vollständigen Daten der Korrosionssimulation von feuerverzinktem Stahl zur Potentialverteilung, den Unterwanderungsweiten und auch den Angriffstiefen sind in

6.2 Lackierte verzinkte Stahlbleche

Tabelle 15 zusammengefasst. Der empirische Faktor zwischen simulierter und experimenteller Unterwanderungsweite beträgt für feuerverzinkten Stahl ca. 2,8.

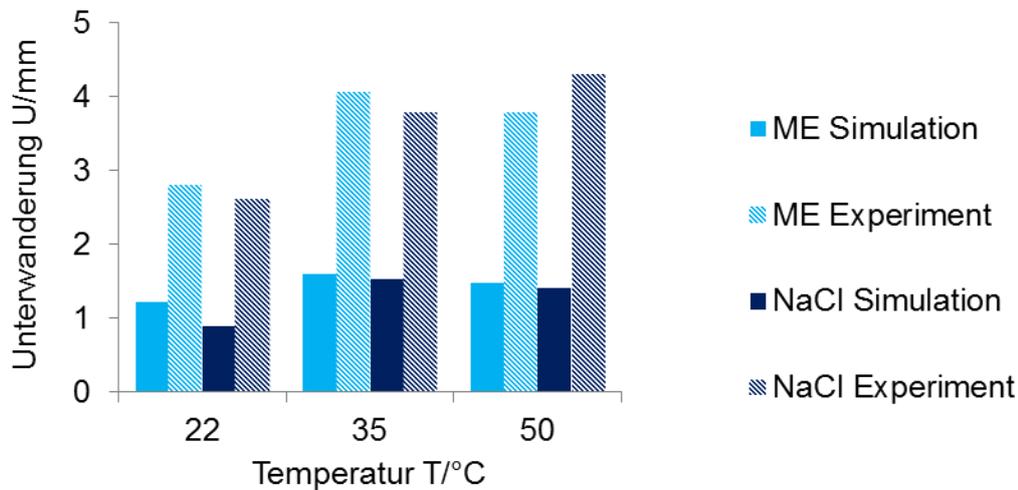


Abbildung 84: Weite der Lackunterwanderung ausgehend vom Standardschaden in feuerverzinktem Stahl im Vergleich für beide Elektrolyte und den drei Temperaturen sowohl für die Simulation als auch für das Experiment.

Tabelle 15: Zusammenstellung der Ergebnisse einer simulierten Auslagerung von feuerverzinktem Stahl in Salzsprühnebeltests über zwei Wochen.

22 °C					
Sauerstoff-sättigung	Elektrolyt	Unterwanderung U/μm	Angriffstiefe s/μm	Elektrolytpot $\Phi_L(t=0)/mV$	Elektrolytpot. $\Phi_L(t=2 w)/mV$
hoch	ME	1227	10,6	-614	-562
	NaCl	889	7,6	-894	-766
gering	ME	200	2,0	-984	-972
	NaCl	252	2,5	-984	-966
35 °C					
Sauerstoff-sättigung	Elektrolyt	Unterwanderung U/μm	Angriffstiefe s/μm	Elektrolytpot $\Phi_L(t=0)/mV$	Elektrolytpot. $\Phi_L(t=2 w)/mV$
hoch	ME	1605	14,1	-632	-586
	NaCl	1526	12,4	-790	-709
gering	ME	402	3,6	-915	-878
	NaCl	665	6,0	-944	-901
50 °C					
Sauerstoff-sättigung	Elektrolyt	Unterwanderung U/μm	Angriffstiefe s/μm	Elektrolytpot $\Phi_L(t=0)/mV$	Elektrolytpot. $\Phi_L(t=2 w)/mV$
hoch	ME	1474	12,6	-867	-736
	NaCl	1416	12,4	-862	-761
gering	ME	251	2,5	-1002	-981
	NaCl	939	8,2	-909	-834

6.2.1.3 Vergleich der Verzinkungen

Im direkten Vergleich der Verzinkungsvarianten korrelieren die Ergebnisse der Simulationen und der experimentellen Salzsprühnebeltests bezüglich des Elektrolyteinflusses bei beiden Werkstoffen (Abbildung 85). Dabei wird die Feuerverzinkung stets stärker angegriffen als die elektrolytisch aufgetragene Zinkschicht. Die Simulationen sind folglich in der Lage eine Aussage über die Eignung der Materialwahl in Bezug auf ein Belastungsszenario zu treffen.

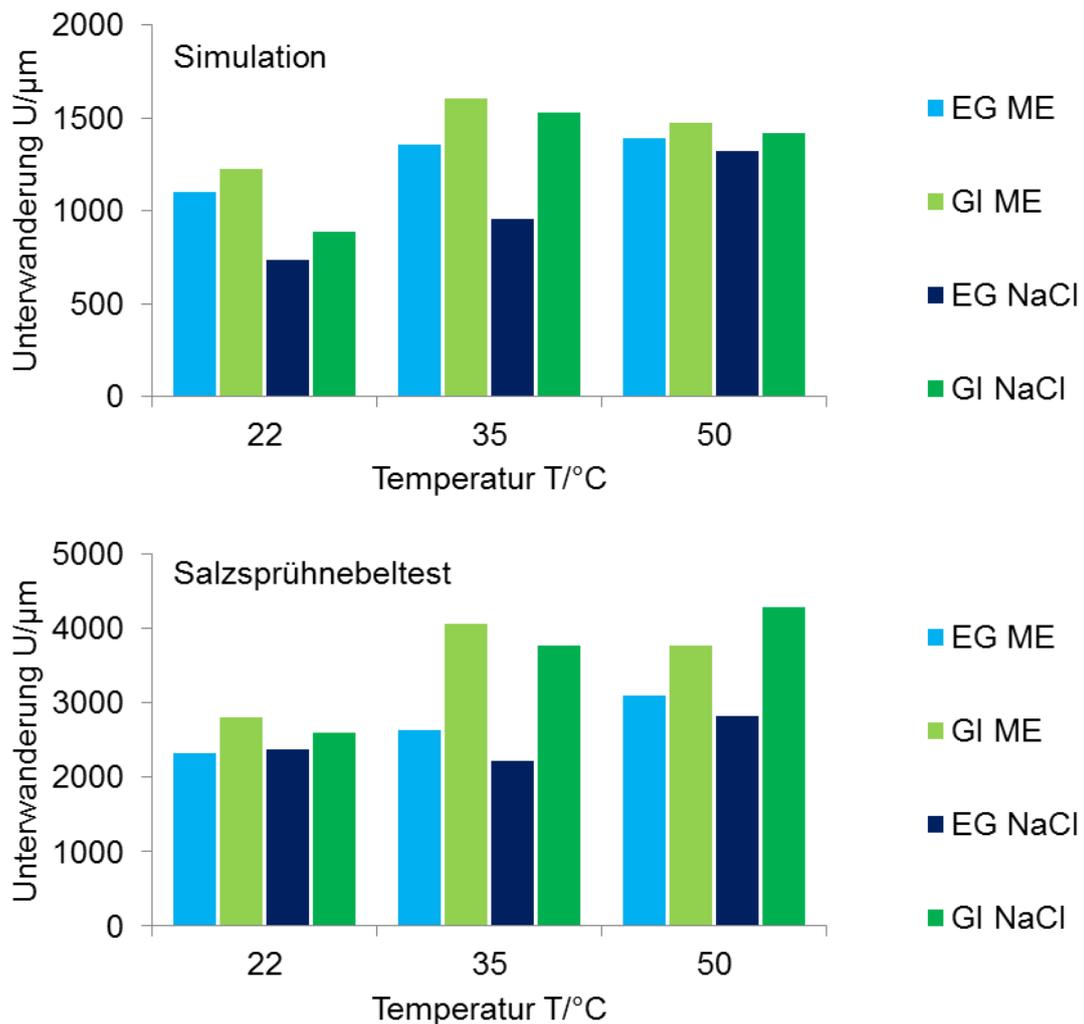


Abbildung 85: Materialübergreifender Vergleich der Unterwanderungsweiten von Simulation und experimentellem Salzsprühnebeltest. Dargestellt sind jeweils die Ergebnisse nach zwei Wochen bei hoher Sauerstoffsättigung.

6.2.2 Mikroschaden

Die Auswertung der Lackunterwanderungsweiten bei einem feinen Schaden in den verzinkten Prüfblechen unter korrosiven Umgebungsbedingungen wird analog zum vorherigen Kapitel 6.2.1 durchgeführt.

6.2.2.1 Elektrolytisch verzinkter Stahl

Die Simulationsergebnisse der Unterwanderungsweiten ausgehend vom Mikroschaden (Abbildung 86 und Tabelle 16) sind in sehr guter Übereinstimmung zu den Aussagen, die beim breiteren Standardschaden gewonnen werden.

- Die Reduktion der Sauerstoffsättigung führt für alle Parameterkombinationen zu deutlich verminderten Unterwanderungsweiten.
- Bei hoher Sauerstoffsättigung stellt der Mischelektrolyt die aggressivere Umgebung dar.
- Bei geringer Sauerstoffsättigung wirkt sich der höhere Salzgehalt im NaCl-Elektrolyt stärker aus, wodurch dieser die größere Unterwanderung bedingt.
- Bei geringer Sauerstoffsättigung nimmt die Unterwanderung bei Temperaturerhöhungen gleichmäßig zu. Bei hoher Sauerstoffsättigung fällt die Unterwanderungsweite hingegen bei einer Erhöhung über 35 °C hinaus wieder ab.

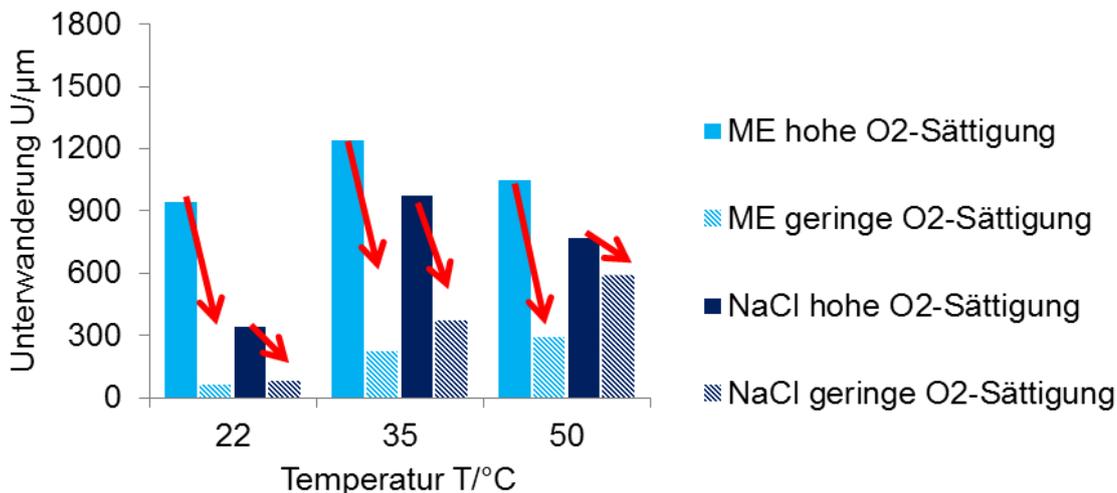


Abbildung 86: Unterwanderungsweiten am Mikroschaden im elektrolytisch verzinkten Stahlblech zur Veranschaulichung der geringeren Korrosionsgeschwindigkeit bei einer verminderten Sauerstoffsättigung.

Tabelle 16: Zusammenstellung der Ergebnisse einer simulierten Auslagerung von elektrolytisch verzinktem Stahl in Salzsprühnebeltests über zwei Wochen.

22 °C					
Sauerstoff-sättigung	Elektrolyt	Unterwanderung U/ μm	Angriffstiefe s/ μm	Elektrolytpot $\Phi_L(t=0)/\text{mV}$	Elektrolytpot. $\Phi_L(t=2 \text{ w})/\text{mV}$
hoch	ME	944	25,5	-424	-692
	NaCl	345	9,5	-798	-951
gering	ME	63	3,4	-1015	-1030
	NaCl	86	4,4	-1018	-1032
35 °C					
hoch	ME	1238	33,3	-411	-702
	NaCl	972	26,7	-739	-879
gering	ME	224	7,5	-910	-999
	NaCl	374	10,3	-904	-1013
50 °C					
hoch	ME	1050	27,4	-588	-965
	NaCl	772	19,8	-724	-977
gering	ME	295	15,1	-1031	-1073
	NaCl	592	14,6	-815	-991

Wiederum stimmen die qualitativen Aussagen sehr gut zwischen Simulation und Experiment überein, während die quantitativen Unterwanderungsweiten in den Simulationen im Vergleich zu den Weiten aus dem Salzsprühnebeltests erneut durchgehend zu kurz ausfallen (Abbildung 87).

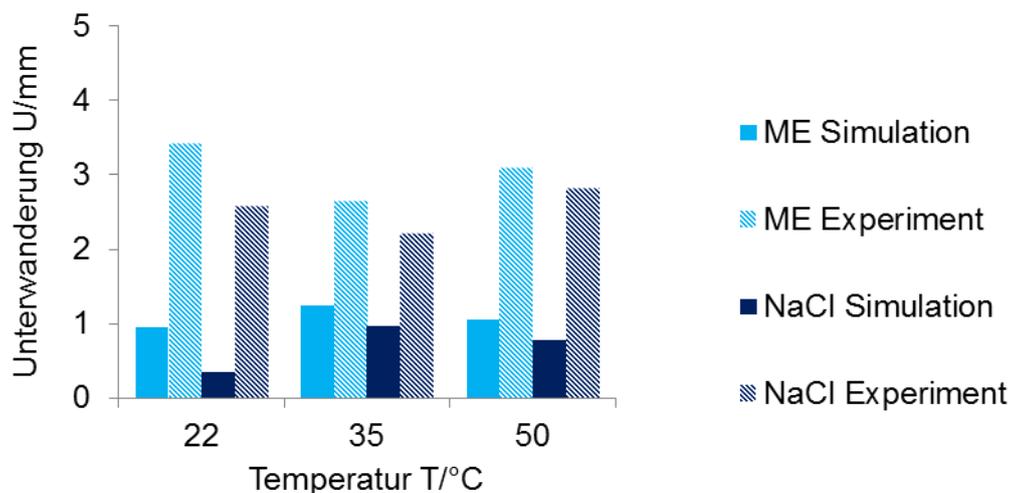


Abbildung 87: Weite der Lackunterwanderung ausgehend vom Mikroschaden in elektrolytisch verzinktem Stahl im Vergleich für beide Elektrolyte und den drei Temperaturen sowohl für die Simulation als auch für das Experiment.

6.2 Lackierte verzinkte Stahlbleche

Darüber hinaus ergibt sich sowohl aus den Simulationen als auch aus dem Experiment, dass die Unterwanderung ausgehend vom Mikroschaden deutlich weniger temperaturabhängig ist, als sie es beim Standardschaden zeigt. Die Unterwanderungsweiten schwanken im Experiment um 3 mm für den Mischelektrolyt und um etwa 2,5 mm für die NaCl-Lösung. Aus den Simulationen ergeben sich Werte in der Größenordnung von 1 mm bzw. 0,8 mm. Somit liegt der empirische Faktor, der die zu geringe Unterwanderung in den Simulationen korrigiert bei ca. 3,0.

Die Temperaturunabhängigkeit der Unterwanderung am Mikroschaden liegt eindeutig an einer Kombination aus Sauerstoffsättigung und Schadensgeometrie begründet. Falls nämlich der Sauerstoff aus der Lösung verdrängt wird, stellt sich auch beim Mikroschaden dieselbe Weitzunahme ein wie beim Standardschaden. Es muss für zukünftige Anwendungen dieses Simulationsansatzes jedoch noch an zusätzlichen Schadensgeometrien überprüft werden, ob sich hierbei zufällig genau die korrosionsfördernde Temperaturerhöhung und die korrosionsinhibierende geringere Sauerstofflöslichkeit im Elektrolyt neutralisieren.

6.2.2.2 Feuerverzinkter Stahl

Der feuerverzinkte Stahl stimmt bezüglich der Sauerstoffsättigung mit den bisherigen Erkenntnissen überein, indem die Unterwanderungsweite deutlich zurückgeht, falls der Sauerstoff aus der Lösung verdrängt wird (Abbildung 88 und Tabelle 17).

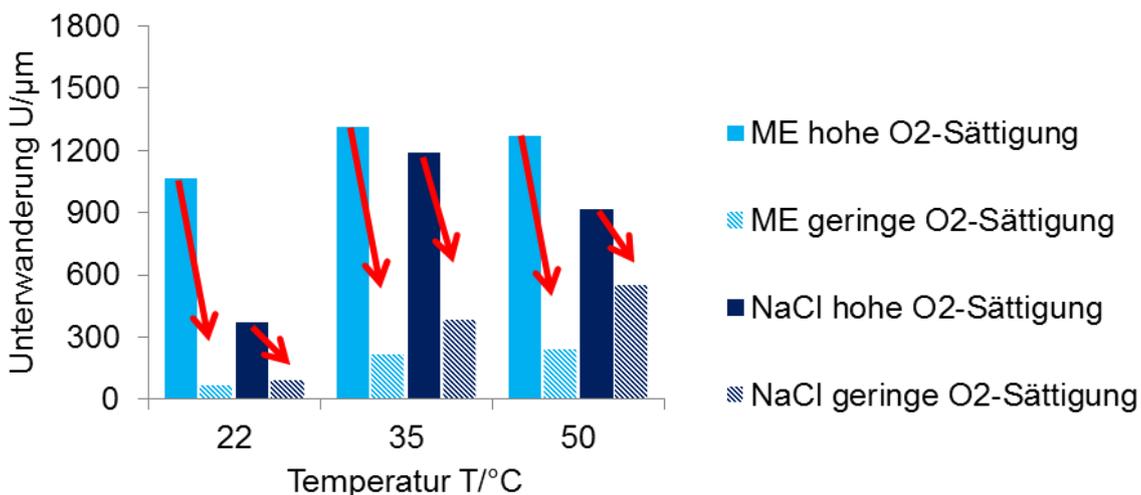


Abbildung 88: Unterwanderungsweiten am Mikroschaden im feuerverzinkten Stahlblech zur Veranschaulichung der geringeren Korrosionsgeschwindigkeit bei einer verminderten Sauerstoffsättigung.

Auch in anderen Aspekten fügen sich die Ergebnisse in das bereits bei der elektrolytischen Verzinkung und dem Standardschaden gewonnene Bild.

- Die Unterwanderungsweite nimmt bei Sauerstoffabwesenheit für steigende Temperaturen zu, während hierbei stets der NaCl-Elektrolyt die korrosivere Lösung darstellt.
- In den jeweils sauerstoffgesättigten Elektrolyten stellt sich wiederum für alle Parameterkombinationen der Mischelektrolyt als der aggressivere heraus.
- Der Temperatureinfluss auf die Unterwanderungsweite ist auch am Mikroschaden im feuerverzinkten Stahl gering.

Tabelle 17: Zusammenstellung der Ergebnisse einer simulierten Auslagerung von feuerverzinktem Stahl in Salzsprühnebeltests über zwei Wochen.

22 °C					
Sauerstoff-sättigung	Elektrolyt	Unterwanderung U/ μm	Angriffstiefe s/ μm	Elektrolytpot $\Phi_L(t=0)/\text{mV}$	Elektrolytpot. $\Phi_L(t=2 \text{ w})/\text{mV}$
hoch	ME	1066	28,2	-710	-569
	NaCl	368	10,3	-977	-839
gering	ME	68	3,5	-1041	-1024
	NaCl	95	4,7	-1044	-1022
35 °C					
hoch	ME	1313	35,7	-706	-641
	NaCl	1187	32,1	-884	-534
gering	ME	216	7,3	-996	-907
	NaCl	383	10,0	-1016	-891
50 °C					
hoch	ME	1267	34,5	-974	-558
	NaCl	918	22,5	-947	-694
gering	ME	245	12,6	-1067	-1031
	NaCl	552	14,9	-987	-817

Im direkten Vergleich zwischen den Simulationen und den Experimenten (Abbildung 89) ist wiederum eine gute qualitative Übereinstimmung gegeben.

- Sowohl nach dem Salzsprühnebeltest als auch in der Simulation weist der Mischelektrolyt bei den beiden geringeren Temperaturen die größere Unterwanderungsweite auf.
- Übereinstimmend sind bei beiden Elektrolytzusammensetzungen nur geringe Änderungen in der Unterwanderungsweite bei Temperaturerhöhungen festzustellen. Diese Beobachtung gilt für die Simulationen ebenso wie für die experimentellen Ergebnisse.

6.2 Lackierte verzinkte Stahlbleche

- Der empirische Faktor liegt in diesem Fall, des schmalen Schadens im feuerverzinkten Stahlblech bei ca. 3,7.

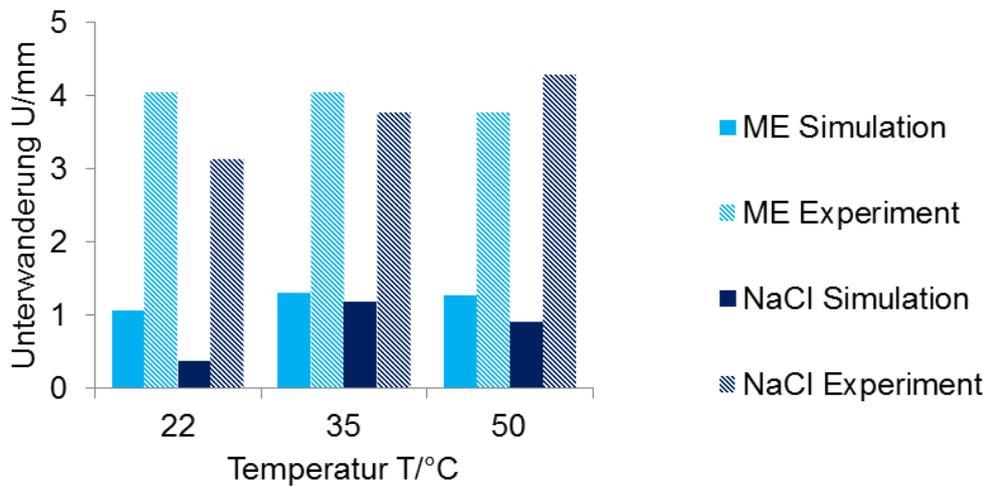


Abbildung 89: Weite der Lackunterwanderung ausgehend vom Mikroschaden in feuerverzinktem Stahl im Vergleich für beide Elektrolyte und den drei Temperaturen sowohl für die Simulation als auch für das Experiment.

6.2.2.3 Vergleich der Verzinkungen

Zum Nachweis der Funktionalität des neuen Simulationsansatzes werden die beiden Verzinkungsarten auch anhand des Mikroschadens analog zum Standardschaden parameterübergreifend miteinander verglichen (Abbildung 90).

- Neben der erneut sehr guten Übereinstimmung der Temperatur- und Elektrolyteinflüsse auf die beiden Verzinkungsvarianten ergibt auch der Quervergleich zwischen dem elektrolytisch verzinkten Blech sowie der feuerverzinkten Variante qualitativ eine gute Deckung.
- Der feuerverzinkte Stahl weist durchgehend die größeren Unterwanderungswerten auf, wobei speziell der Unterschied zwischen beiden Verzinkungen bei 35 °C im Salzsprühnebeltest größer ausfällt als in der Simulation.
- Wie schon ausführlich beschrieben ist die Unterwanderung in den Simulationen kontinuierlich zu kurz. Dennoch korreliert sowohl die größere Unterwanderung bei Einsatz des NaCl-Elektrolyten als auch der schwächere Schutz der Feuerverzinkung gegen Lackunterwanderung zwischen den Simulationen und der experimentellen Salzsprühnebelprüfung.

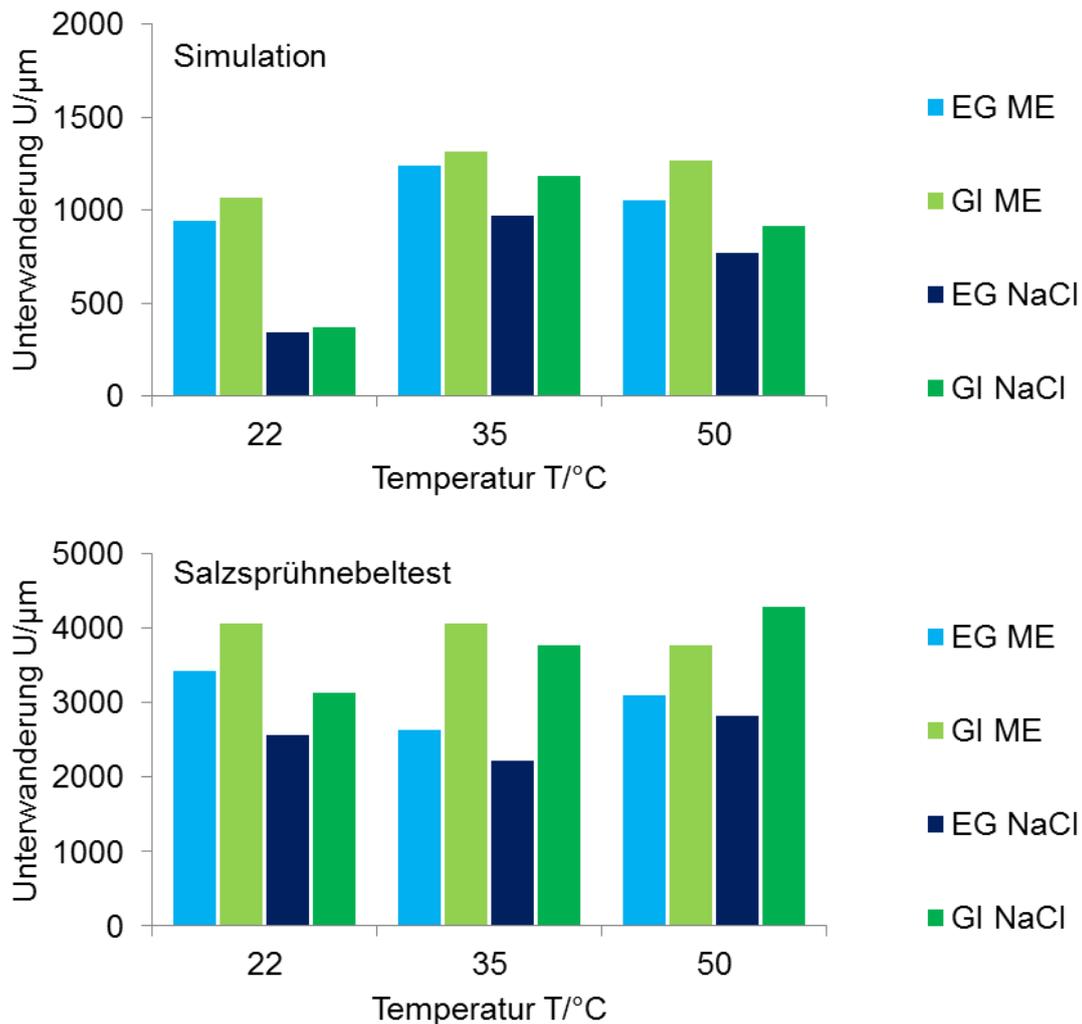


Abbildung 90: Materialübergreifender Vergleich der Unterwanderungsweiten von Simulation und experimentellem Salzsprühnebeltest. Dargestellt sind jeweils die Ergebnisse nach zwei Wochen bei hoher Sauerstoffsättigung.

6.2.3 Beurteilung der Schadensausprägung

Aus den experimentellen Untersuchungen in den Salzsprühnebeltests ergibt sich eindeutig der Zusammenhang, dass die Unterwanderungsweite desto größer ist, je größer der ursprüngliche Schaden war (Abbildung 91). In den meisten Fällen entwickeln sich die Unterwanderungsweiten bei Parameteränderungen parallel zu einander. Falls sich beispielsweise die Unterwanderung nach zwei Wochen ausgehend vom Mikroschaden im elektrolytisch verzinkten Blech bei der Temperaturerhöhung von 22 °C auf 35 °C im Mischelektrolyten von 0,97 mm auf 2,24 mm vergrößert, wächst sie beim Standardschaden dazu korrelierend ebenfalls an. In diesem Beispiel beträgt die Unterwanderungsweite bei 22 °C 1,37 mm und bei 35 °C 2,67 mm. Die Differenz zwischen den Unterwanderungsweiten beim Mikro-

6.2 Lackierte verzinkte Stahlbleche

und beim Standardschaden beträgt somit bei gleichen Temperaturen 0,40 mm bzw. 0,43 mm. Die etwas größere Differenz beim Standardschaden ist durch die generell höhere Korrosionsgeschwindigkeit bedingt, weil sich dadurch das größere Kathoden- zu Anodenflächenverhältnis bemerkbar macht. Einige Unregelmäßigkeiten in den Entwicklungen der Unterwanderungsweiten liegen in dem experimentellen Charakter der Salzsprühnebelprüfung begründet, wodurch sich leichte Unregelmäßigkeiten in der Materialzusammensetzung und im Beschichtungsprozess auf die Weite der Unterwanderung auswirken.

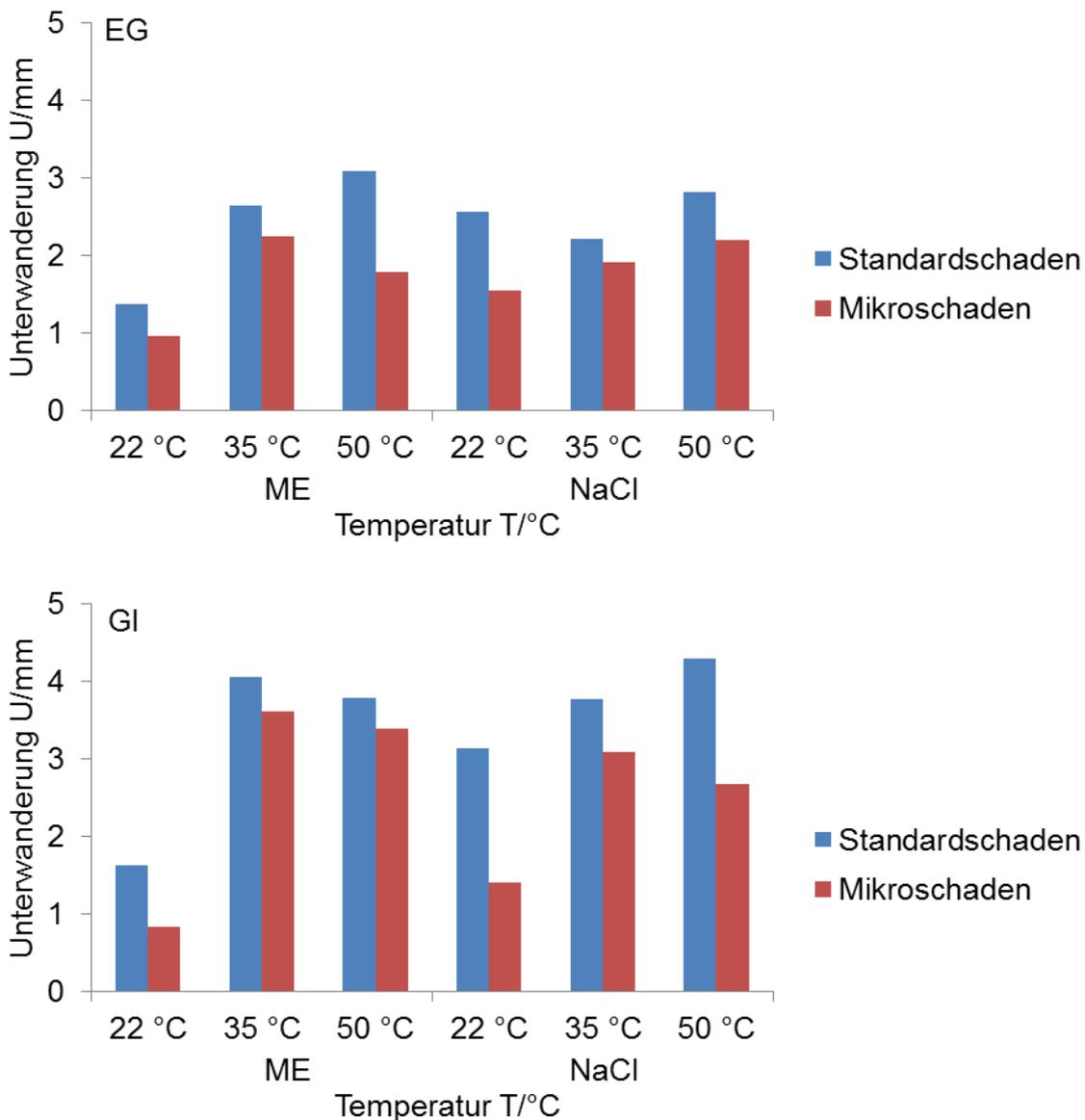


Abbildung 91: Vergleich der experimentellen Unterwanderungsweiten ausgehend vom Standardschaden und vom Mikroschaden für alle Parameterkombination.

Dasselbe Verhalten wird nun ebenfalls von den Simulationen erwartet. In allen Situationen muss der Mikroschaden kürzere Unterwanderungsweiten aufweisen als der Standardschaden. Zur weiteren Verifikation werden zusätzlich alle Simulationen mit dem nochmals verkleinerten Nanoschaden durchgeführt, bei dem das Tiefenprofil einem idealisierten Mikroschaden entspricht. Dadurch ist die Länge der Kathodenfläche nochmals verkleinert und beträgt in diesem Fall nur noch 40 μm .

Die Unterwanderungen, die vom Nanoschaden ausgehen, müssen folglich nochmals kleiner sein. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 92 für den elektrolytisch verzinkten Stahl dargestellt.

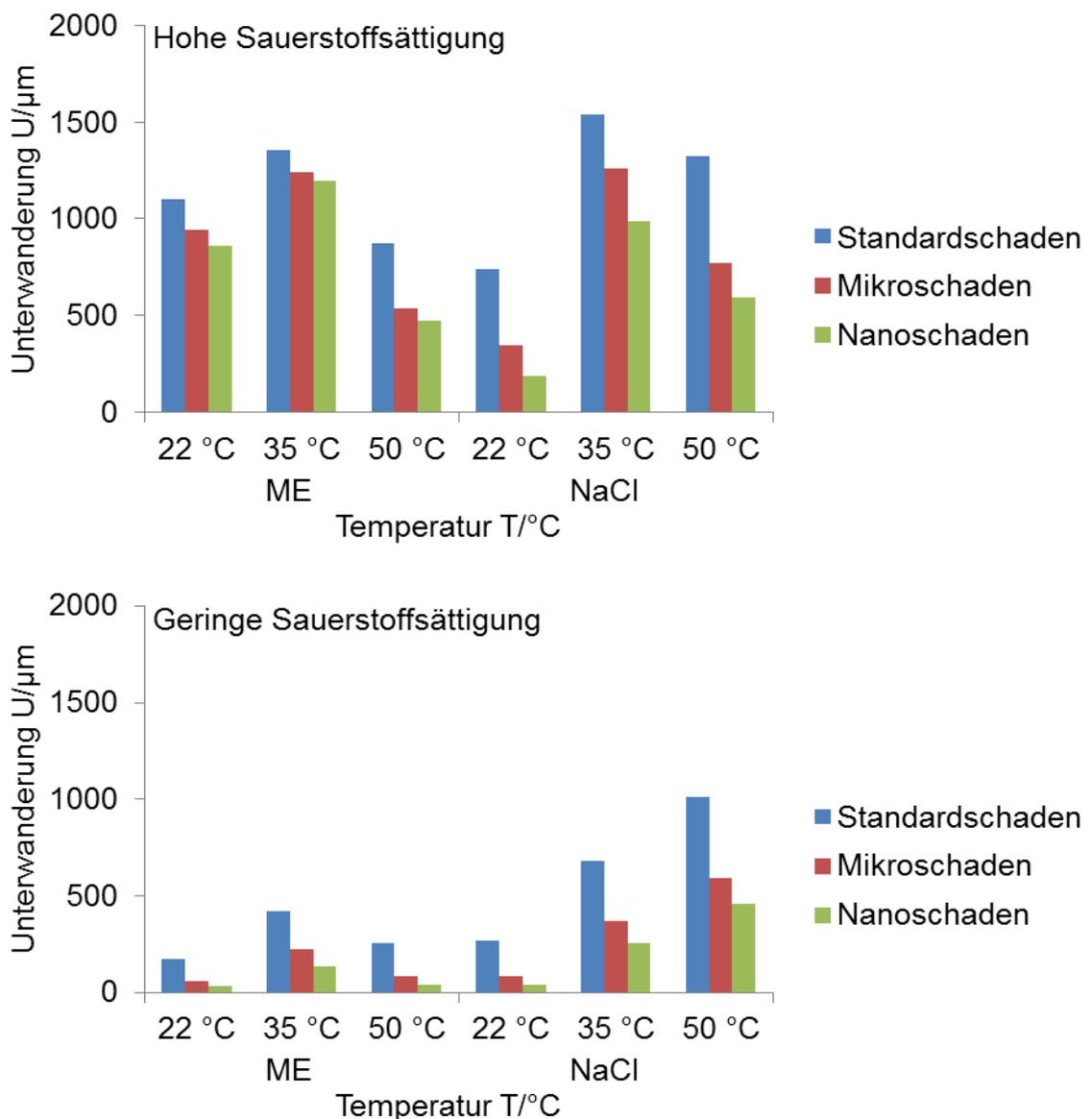


Abbildung 92: Einfluss der Schadensgeometrie auf die Unterwanderungsweite am elektrolytisch verzinkten Stahlblech.

6.2 Lackierte verzinkte Stahlbleche

Ausnahmslos bei allen Umgebungsbedingungen wird der erwartete Einfluss der kleineren Kathodenfläche beobachtet. Ebenso eindeutig ist das Verhalten der Unterwanderungsweiten in Abhängigkeit der Schadensgeometrie am feuerverzinkten Stahlblech (Abbildung 93).

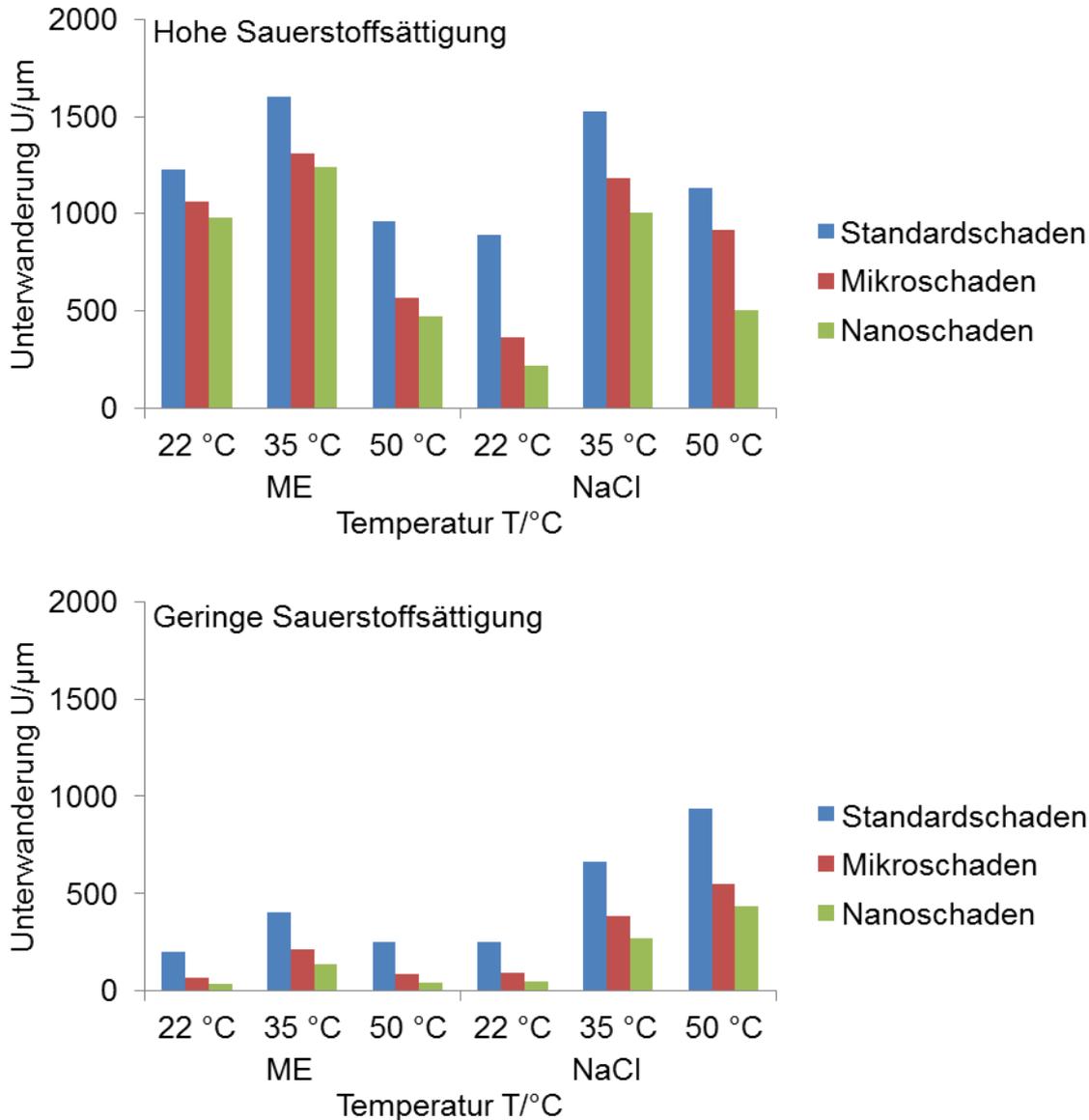


Abbildung 93: Einfluss der Schadensgeometrie auf die Unterwanderungsweite am feuerverzinkten Stahlblech.

Dieses universelle Verhalten ist eine besonders wichtige Konsequenz der Simulationen, da dadurch die Nutzbarkeit des Ansatzes bestätigt wird. Schwankungen in den Materialparametern und den experimentellen Messungen können zu unterschiedlichen Ergebnissen führen, aber bei identischen Eingangsparametern und einer definierten Geometrie ist kein Spielraum für Ungenauigkeiten.

7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Simulationsansatzes für Korrosionsprozesse an lackierten, verzinkten Stahlblechen für die Anwendung im industriellen Maßstab. Dazu wird, ausgehend von einer vollständigen auf Transportprozessen und chemischer Reaktionskinetik beruhenden Beschreibung des Korrosionsmechanismus, ein Ansatz entwickelt, in dem das elektrochemische Polarisationsverhalten als Eingangsparameter verwendet wird. Dieser Einsatz der messtechnisch leicht zugänglichen Potential- und Stromdichteverteilungen reduziert die Komplexität in der mathematischen Beschreibung des Korrosionsprozesses und somit die Freiheitsgrade in dem zu lösenden Gleichungssystem. Dadurch wird der Rechenaufwand für den zeitlichen Korrosionsverlauf an einem Standardprüfkörper von sechs Tagen auf unter eine Stunde herabgesetzt. Der gezielte Einsatz der Arbitrary-Lagrangian-Eulerian-Methode ermöglicht dabei die Simulation von korrosiven Geometrieverformungen bei langen Zeitskalen von über zwei Wochen.

Die Anwendbarkeit des neuen Simulationsansatzes wird durch den Vergleich der Simulationsergebnisse mit realen Ergebnissen aus Korrosionstests bestätigt. Dazu werden experimentell gewonnene Polarisationskurven für die anodische Reaktion und Tafelgeraden für die kathodische Gegenreaktion hinterlegt und mit Ergebnissen von Korrosionsuntersuchungen an geritzten elektrolytisch bzw. feuerverzinkten Stahlblechen (Sikkens-Ritzstichel, Skalpell) im Salzsprühnebeltest nach zwei Wochen Prüfdauer verglichen. Bei Niederschlagsmengen von 5 mL/h im Normtrichter wird der Einfluss von zwei Elektrolytlösungen (5 gew.-% NaCl bzw. Mischelektrolyt aus 2,5 gew.-% NaCl und 0,5 gew.-% CaCl_2) sowie verschiedenen Temperaturen (22 °C, 35 °C, 50 °C) auf die Weite der Lackunterwanderung ermittelt.

Die jeweiligen Simulationsergebnisse stimmen dabei qualitativ sehr gut mit dem realen Versuch im Salzsprühnebeltest überein.

Wegen der Vereinfachungen im Simulationsansatz fallen die Unterwanderungswerten in der Simulation verglichen mit den Ergebnissen aus dem zugehörigen Salzsprühnebeltest um den Faktor 2,0 für den 1 mm breiten Schaden in der elektrolytisch verzinkten Variante bis zum Faktor 3,7 für einen 0,1 mm breiten Schaden in dem feuerverzinkten Stahlblech zu kurz aus. Je nach Testparametersatz ergibt sich jedoch stets derselbe Quotient zwischen den Korrosionsgeschwindigkeiten in der

Simulation und dem Experiment, wodurch diese Abweichungen in zukünftigen Anwendungsfällen durch empirische Faktoren eliminiert werden können. Somit besteht eine semiquantitative Validität des Simulationsansatzes.

Deutlich wird die Funktionalität des Simulationsansatzes auch im Vergleich der Schadensgeometrien, bei denen die elektrochemischen Eingangsparameter jeweils identisch sind. In diesen Simulationen bedingt der ursprünglich größere Schaden im Korrosionsverlauf stets die weitere Lackunterwanderung. Der Simulationsansatz sagt außerdem die erwartete verminderte Korrosionsgeschwindigkeit bei sauerstofffreien Elektrolyten korrekt vorher, wenn die Polarisationsdaten unter einer Stickstoffatmosphäre aufgenommen werden. Durch die konsistente und reproduzierbare Messung der elektrochemischen Polarisationsdaten an korrosiv vorbelasteten Prüfblechen ist es zudem möglich, Klimawechseltests und sehr lange Zeitdauern über zwei Wochen hinaus simulativ abzubilden.

Somit ist das Ziel erreicht, Anwendern aus der Industrie ein Simulationstool für Korrosionsprozesse zur Verfügung zu stellen, das basierend auf realen werkstoffspezifischen Polarisationsdaten bei deutlich reduziertem Rechenaufwand zu realitätsnahen Simulationsergebnissen führt.

Bei einer Präzisierung der empirischen Faktoren durch weitere statistische Absicherungen wirkt sich insbesondere die leichte Erweiterbarkeit dieses Simulationsansatzes vorteilhaft auf zukünftige Anwendungen aus:

- Einbeziehung von lokalen chemischen Parametern (pH-Wert, Salzablagerungen, Ausfall von Korrosionsprodukten), falls sie stark von der vorliegenden Geometrie (Flansche, Spalte) abhängen.
- Erweiterung auf dreidimensionale Geometrien und damit Erreichung des Fernziels, komplette Bauteile zu simulieren.
- Ohne Anpassungen Systeme darstellbar, die in ihrem Geometrieaufbau verzinktem Stahl ähneln und ebenfalls eine gleichmäßige Lackunterwanderung aufweisen.

Somit können im Rahmen der Weiterentwicklung des dargestellten Ansatzes auch lackierte Leichtmetalle (Aluminium, Magnesium) mit ihren verschiedenen Legierungen integriert werden. Weiterhin führt die Einbettung spezieller lokaler Korrosionsmechanismen an den Leichtmetallen (Lochfraß, Muldenkorrosion, Filiformkorrosion [136]) zu einer Komplettierung des Ansatzes.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Bösch, N.-C.; Höche, D., Defending automotive components against corrosive destruction, *Comsol News 2015* **2015**: 14–16.
- [2] Bösch, N.-C.; Höche, D.; Mittelbach, A.; Kainer, K. U., Simulation based hybrid design in terms of corrosion prevention - Challenges, possibilities and limits, in *Euro Hybrid - Materials and Structures 2014 - Proceedings* (Eds: Hausmann, J. M.; Siebert, M.) **2014**.
- [3] Chainais-Hillairet, C.; Gallouet, T. O., Study of a pseudo-stationary state for a corrosion model: Existence and numerical approximation, *Nonlinear Analysis: Real World Applications* **2016**, 31: 38–56.
- [4] Hack, T.; Suter, T., Introduction and overview, in *Aluminum alloy corrosion of aircraft structures: Modeling and Simulation* (Eds: DeRose, J. A.; Suter, T.; Hack, T.; Adey, R. A.), WIT Press, Southampton, Boston **2013**.
- [5] Oltra, R.; Zimmer, A.; Deconinck, J., Modeling of an aluminum alloy at the mesoscale: crevice corrosion, in *Aluminum alloy corrosion of aircraft structures: Modeling and Simulation* (Eds: DeRose, J. A.; Suter, T.; Hack, T.; Adey, R. A.), WIT Press, Southampton, Boston **2013**.
- [6] Sun, W.; Wang, L.; Wu, T.; Liu, G., An arbitrary Lagrangian-Eulerian model for modeling the time-dependent evolution of crevice corrosion, *Corrosion Science* **2014**, 78: 233–243.
- [7] Deshpande, K. B., Numerical modeling of micro-galvanic corrosion, *Electrochimica Acta* **2011**, 56 (4): 1737–1745.
- [8] Höche, D., Simulation of corrosion product deposit layer growth on bare magnesium galvanically coupled to aluminum, *Journal of the electrochemical society* **2015**, 162 (1): C1-C11.
- [9] Guseva, O.; DeRose, J. A.; Schmutz, P., Modeling the early stage time dependence of localized corrosion in aluminum alloys, *Electrochimica Acta* **2013**, 88: 821–831.
- [10] Donea, J.; Giuliani, S.; Halleux, J. P., An arbitrary lagrangian-eulerian finite element method for transient dynamic fluid-structure interactions, *Computer Methods in applied mechanics and engineering* **1982**, 33 (1-3): 689–723.

- [11] Donea, J.; Huerta, A.; Ponthot, J.-P.; Rodriguez-Ferran, A., Arbitrary lagrangian-eulerian methods, in *Encyclopedia of Computational Mechanics*, Vol. 14 (Eds: Stein, E.; Borst, R. de; Hughes, Thomas J. R.), John Wiley & Sons **2004**.
- [12] Rothfuchs, J., Entwicklung einer automatisierten Neuvernetzung in Comsol mittels Matlab, *Masterarbeit*, Technische Universität Clausthal **2016**.
- [13] Bösch, N.-C.; Mittelbach, A., *DE102015010753 A1*, **2015**.
- [14] Panagopoulos, C. N.; Georgiou, E. P.; Markopoulos, C., Corrosion and wear of zinc in various aqueous based environments, *Corrosion Science* **2013**, *70*: 62–67.
- [15] Prosek, T.; Thierry, D.; Taxen, C.; Maixner, J., Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions, *Corrosion Science* **2007**, *49* (6): 2676–2693.
- [16] Yoo, J. D.; 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.
- [17] Yoo, J. D.; 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*: 32–37.
- [18] Göbel, B., Untersuchung der korrosiven Ritzunterwanderung nach diversen Schädigungen an verzinkten Stahl- und Aluminiumblechen, *Bachelorarbeit*, Duale Hochschule Baden-Württemberg **2014**.
- [19] Rennertz, S., Untersuchung des Korrosionsverhaltens von verzinkten Stahlblechen unter wechselnden Klimabedingungen, *Masterarbeit*, Fachhochschule Aachen **2016**.
- [20] Thébault, F.; Vuillemin, B.; Oltra, R.; Allely, C.; Ogle, K., Protective mechanisms occurring on zinc coated steel cut-edges in immersion conditions, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*: 8347–8357.
- [21] Gouda, V. K.; Khedr, M. G. A.; Shams El Din, A. M., Role of anions in the corrosion and corrosion-inhibition of zinc in aqueous solutions, *Corrosion Science* **1967**, *7*: 221–230.

- [22] Baeckmann, W. v., The history of corrosion protection, in *Handbook of cathodic corrosion protection: Theory and practice of electrochemical protection processes* (Eds: Baeckmann, W. v.; Schwenk, W.; Prinz, W.), Gulf Pub. Co., Houston **1997**.
- [23] *Kathodischer Korrosionsschutz im Wasserbau*, 3. Aufl. (Eds: Fachausschuss für Korrosionsfragen), Hafenbautechnische Gesellschaft e.V., Hamburg **2009**.
- [24] *Handbuch Konstruktionswerkstoffe: Auswahl, Eigenschaften, Anwendung*, 2. Aufl. (Eds: Moeller, E.), Carl Hanser Verlag, München, Wien **2014**.
- [25] Agricola, G., *De natura fossilium: Handbuch der Mineralogie (1546)*, Marixverlag, Wiesbaden **2006**.
- [26] Leyerzapf, H., Zur Bedeutung und Geschichte des Wortes "Korrosion", *Materials and Corrosion* **1985**, 36 (2): 88–96.
- [27] Volta, A., On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of natural philosophy in the university of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K. B. P. R. S., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1800**, 90: 403–431.
- [28] Davy, H., On the corrosion of copper sheeting by sea water, and on methods of preventing this effect; And on their application to ships of war and other ships, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1824**, 114: 151–158.
- [29] Faraday, M., Experimental Researches in Electricity. Fifth Series, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1833**, 123: 675–710.
- [30] Frankenthal, R. P., A brief history of corrosion science and its place in the electrochemical society, in *Corrosion Science: A retrospective and current status in honor of Robert P. Frankenthal*, Vol. 13 (Eds: Frankel, G. S.; Isaacs, H. S.; Scully, J. R.; Sinclair, J. D.), The electrochemical society, Pennington **2002**.
- [31] Cushman, A. S.; Gardner, H. A., *The corrosion and preservation of iron and steel*, 1. Aufl., McGraw-Hill Book Company, New York **1910**.
- [32] Heckel, G. B., Methods for protecting iron and steel against corrosion, *Journal of the Franklin Institute* **1908**, 165: 449–464.

- [33] Cushman, A. S., The corrosion of steel, *Journal of the Franklin Institute* **1908**, 165: 111–120.
- [34] Knudsen, A. A., The corrosion of metals underground by electrolysis, *Journal of the Franklin Institute* **1909**, 168: 132–152.
- [35] Evans, U. R., *An introduction to metallic corrosion*, 3. Aufl., Edward Arnold Ltd., London **1981**.
- [36] Revie, R. W.; Uhlig, H. H., *Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, New York **2008**.
- [37] Fontana, M. G., *Corrosion Engineering: McGraw-Hill series in materials science and engineering*, 3. Aufl., McGraw-Hill Book Company, London **2005**.
- [38] Stern, M.; Geary, A. L., Electrochemical Polarization, *Journal of the electrochemical society* **1957**, 104 (1): 56–63.
- [39] Pourbaix, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon Press, Oxford **1966**.
- [40] Takeno, N., *Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology **2005**.
- [41] DIN, *Durch Feuerverzinken auf Stahl aufgebrachte Zinküberzüge (Stückverzinken) – Anforderungen und Prüfung*, Beuth Verlag **2009** (DIN EN ISO 1461).
- [42] DIN, *Zinküberzüge - Leitfäden und Empfehlungen zum Schutz von Eisen- und Stahlkonstruktionen vor Korrosion - Teil 2: Feuerverzinken*, Beuth Verlag **2010** (DIN EN ISO 14713-2).
- [43] DIN, *Verbindungselemente - Feuerverzinkung*, Beuth Verlag **2011** (DIN EN ISO 10684).
- [44] DIN, *Kontinuierlich schmelztauchveredelte Flacherzeugnisse aus Stahl zum Kaltumformen - Technische Lieferbedingungen*, Beuth Verlag **2015** (DIN EN ISO 10346).
- [45] DIN, *Galvanische Überzüge - Zinküberzüge auf Eisenwerkstoffen - Begriffe, Korrosionsprüfung und Korrosionsbeständigkeit*, Beuth Verlag **2012** (DIN 50961).

- [46] DIN, *Metallische und andere anorganische Überzüge - Galvanische Zinküberzüge auf Eisenwerkstoffen mit zusätzlicher Behandlung*, Beuth Verlag **2016** (DIN EN ISO 2081).
- [47] Böllinghaus, T.; Göllner, J.; Kranzmann, A.; Troßmann, T.; Wachtendorf, V., Korrosion und Korrosionsschutz, in *Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau*, E6 (Eds: Grote, K.-H.; Feldhusen, J.), Springer, Berlin Heidelberg **2014**.
- [48] *Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau*, 24. Aufl. (Eds: Grote, K.-H.; Feldhusen, J.), Springer, Berlin Heidelberg **2014**.
- [49] Wagner, C.; Traud, W., Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung von Mischelektroden, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1938**, *44* (7): 391–402.
- [50] Turnbull, A., 2009 W.R Whitney Award lecture: Local hydrogen generation and its impact on environment-assisted cracking and crevice corrosion, *Corrosion* **2010**, *66* (5): 055001-055001/11.
- [51] Hoffmeister, H., Modeling the effect of chloride content on hydrogen sulfide corrosion of pure iron by coupling phase and polarization behaviour, *Corrosion* **2008**, *64* (6): 483–495.
- [52] Zhang, X. G.; Valeriotte, E. M., Galvanic protection of steel and galvanic corrosion of zinc under thin layer electrolytes, *Corrosion Science* **1993**, *34* (12): 1957–1972.
- [53] Salgueiro Azevedo, M.; Allely, C.; Ogle, K.; Volovitch, P., Corrosion mechanisms of Zn(Mg, Al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. The role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate, *Corrosion Science* **2015**, *90*: 472–481.
- [54] Rodriguez, J.; Chenoy, L.; Roobroeck, A.; Godet, S.; Olivier, M.-G., Effect of the electrolyte pH on the corrosion mechanisms of Zn-Mg coated steel, *Corrosion Science* **2016**, *108*: 47–59.
- [55] Conway, B. E.; Kannangara, D. C. W., Zinc oxidation and redeposition processes in aqueous alkali and carbonate solutions, *Journal of the electrochemical society* **1987**, *134* (4): 906–918.

- [56] Assaf, F. H.; Abd El-Rehiem, S. S.; Zaky, A. M., Pitting corrosion of zinc in neutral halide solutions, *Materials Chemistry and Physics* **1999**, *58* (1): 58–63.
- [57] Abd el Aal, E. E., On the pitting corrosion currents of zinc by chloride anions, *Corrosion Science* **2004**, *46* (1): 37–49.
- [58] Gough, R. V.; Chevrier, V. F.; Tolbert, M. A., Formation of liquid water at low temperatures via the deliquescence of calcium chloride: Implications for Antarctica and Mars, *Planetary and Space Science* **2016**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pss.2016.07.006>.
- [59] Kaesche, H., The passivity of zinc in aqueous solutions of sodium carbonate and sodium bicarbonate, *Electrochimica Acta* **1964**, *9* (4): 383–394.
- [60] Fraunhofer, Joseph Anthony von; Lubinski, A. T., Polarity reversal in the zinc-mild steel couple, *Corrosion Science* **1974**, *14* (3): 225–232.
- [61] Glass, G. K.; Ashworth, V., The corrosion behavior of the zinc-mild steel galvanic cell in hot sodium bicarbonate solution, *Corrosion Science* **1985**, *25* (11): 971–983.
- [62] Xiao, Q.; Lu, Z.; Chen, J.; Yao, M.; Chen, Z.; Ejaz, A., The effects of temperature and aeration on the corrosion of A508III low alloy steel in boric acid solutions at 25-95°C, *Journal of Nuclear Materials* **2016**, *480*: 88–99.
- [63] Du, D.; Chen, K.; Lu, H.; Zhang, L.; Shi, X.; Xu, X.; Andresen, P. L., Effects of chloride and oxygen on stress corrosion cracking of cold worked 316/316L austenitic stainless steel in high temperature water, *Corrosion Science* **2016**, *110*: 134–142.
- [64] Akkouche, R.; Remazeilles, C.; Jeannin, M.; Barbalat, M.; Sabot, R.; Refait, P., Influence of soil moisture on the corrosion processes of carbon steel in artificial soil: active area and differential aeration cells, *Electrochimica Acta* **2016**, *213*: 698–708.
- [65] Alhozaimy, A.; Hussain, R. R.; Al-Negheimish, A., Significance of oxygen concentration on the quality of passive film formation for steel reinforced concrete structures during the initial curing of concrete, *Cement and Concrete Composites* **2016**, *65*: 171–176.
- [66] Fabbricino, M.; Korshin, G. V., Changes of the corrosion potential of iron in stagnation and flow conditions and their relationship with metal release, *Water Research* **2014**, *62*: 136–146.

- [67] Odnevall, I.; Leygraf, C., Formation of sodium zinc chlorohydroxosulfate in a marine atmosphere, *Corrosion Science* **1993**, 34 (8): 1213–1229.
- [68] Odnevall, I., Atmospheric corrosion of field exposed zinc: A multianalytical characterization of corrosion products from initial films to fully developed layers, *Dissertation*, Royal Institute of Technology **1994**.
- [69] Odnevall, I.; Leygraf, C., The formation of zinc chlorohydroxosulfate in an urban and an industrial atmosphere, *Corrosion Science* **1994**, 36 (9): 1551–1559.
- [70] Ligier, V.; Wéry, M.; Hihn, J.-Y.; Faucheu, J.; Tachez, M., Formation of the main atmospheric zinc end products: sodium zinc chlorohydroxosulfate, zinc hydroxysulfate and zinc chlorohydroxosulfate in chloride, sulfate, hydrogen carbonate and hydrogen peroxide electrolytes, *Corrosion Science* **1999**, 41 (6): 1139–1164.
- [71] Odnevall, I.; Leygraf, C., The formation of zinc hydroxysulfate in a rural atmosphere, *Corrosion Science* **1994**, 36 (6): 1077–1087.
- [72] Zhu, F.; Persson, D.; Thierry, D., Formation of corrosion products on open and confined metal surfaces exposed to periodic wet/dry conditions - A comparison between zinc and electrogalvanized steel, *Corrosion* **2001**, 57 (7): 582–590.
- [73] Ortiz, Z. I.; Diaz-Arista, P.; Meas, Y.; Ortega-Borges, R.; Trejo, G., Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn–Co and Zn–Mn alloys coatings, *Corrosion Science* **2009**, 51 (11): 2703–2715.
- [74] Salgueiro Azevedo, M.; Allely, C.; Ogle, K.; Volovitch, P., Corrosion mechanisms of Zn(Mg,Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes, *Corrosion Science* **2015**, 90: 482–490.
- [75] Arizaga, Gregorio Guadalupe Carbajal; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F., Layered hydroxide salts: synthesis, properties and potential applications, *Solid State Ionics* **2007**, 178 (15-18): 1143–1162.
- [76] Ishikawa, T.; Matsumoto, K.; Kandori, K.; Nakayama, T., Anion-exchange and thermal change of layered zinc hydroxides formed in the presence of Al(III), *Colloids and Surfaces A* **2007**, 293 (1-3): 135–145.

- [77] Tanaka, H.; Fujioka, A.; Futoyu, A.; Kandori, K.; Ishikawa, T., Synthesis and characterization of layered zinc hydroxychlorides, *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, *180* (7): 2061–2066.
- [78] Koll, T.; Ullrich, K.; Faderl, J.; Hagler, J.; Spalek A., Properties and potential applications of ZnMg-alloy-coatings on steel sheet by PVD, in *2004 Galvatech Proceedings* (Eds: Association for Iron & Steel Technology) **2004**.
- [79] Volovitch, P.; Allely, C.; Ogle, K., Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn-Mg coating on steel, *Corrosion Science* **2009**, *51* (6): 1251–1262.
- [80] Leng, A.; Streckel, H.; Stratmann, M., The delamination of polymeric coatings from steel. Part 1: Calibration of the Kelvinprobe and basic delamination mechanism, *Corrosion Science* **1998**, *41* (3): 547–578.
- [81] Fürbeth, W.; Stratmann, M., The delamination of polymeric coatings from electrogalvanized steel - a mechanistic approach.: Part 1: delamination from a defect with intact zinc layer, *Corrosion Science* **2001**, *43* (2): 207–227.
- [82] Fürbeth, W.; Stratmann, M., The delamination of polymeric coatings from electrogalvanized steel - a mechanistic approach.: Part 2: delamination from a defect down to steel, *Corrosion Science* **2001**, *43* (2): 229–241.
- [83] Vankeerberghen, M.; Gavrilov, S.; Nelissen, G., Finite element calculation of the polarization behavior of a metal in an aqueous solution using the dilute solution model, *Corrosion Science* **2001**, *43* (1): 37–51.
- [84] Fu, J. W., Technical Note: A finite element analysis of corrosion cells, *Corrosion* **1982**, *38* (5): 295–296.
- [85] Fu, J. W.; Chan, S.-K., Finite element modeling of galvanic corrosion during chemical cleaning of westinghouse series 51 steam generator, *Mathematical Modeling* **1987**, *8*: 289–294.
- [86] Franck, U. F.; Fitzhugh, R., Periodische Elektrodenprozesse und ihre Beschreibung durch ein mathematisches Modell, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1961**, *65* (2): 156–168.
- [87] Sharland, S. M., A review of the theoretical modeling of crevice and pitting corrosion, *Corrosion Science* **1987**, *27* (3): 289–323.
- [88] Griffin, G. L., A simple phase transition model for metal passivation kinetics, *Journal of the electrochemical society* **1984**, *131* (1): 18–21.

- [89] Singh, H.; Nakabayashi, S., A temporal semi-stochastic model for pitting corrosion, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, 766: 60–70.
- [90] Williams, D. E.; Westcott, C.; Fleischmann, M., Studies of the initiation of pitting corrosion on stainless steels, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, 180 (1-2): 549–564.
- [91] Williams, D. E.; Westcott, C.; Fleischmann, M., A statistical approach to the study of localized corrosion, in *Passivity of metals and semiconductors: Proceedings of the Fifth International Symposium on Passivity*, Thin films science and technology (Eds: Froment, M.), Elsevier **1983**.
- [92] Walton, J. C., Mathematical modeling of mass transport and chemical reaction in crevice and pitting corrosion, *Corrosion Science* **1990**, 30 (8-9): 915–928.
- [93] Sharland, S. M., A mathematical model of the initiation of crevice corrosion in metals, *Corrosion Science* **1992**, 33 (2): 183–201.
- [94] Silverman, D. C., Dimensionless groups in the modeling of corrosion processes, in *Corrosion chemistry within pits, crevices and cracks* (Eds: Turnbull, A.) **1984**.
- [95] Watson, M. K.; Postlethwaite, J., Numerical simulation of crevice corrosion: The effect of the crevice gap profile, *Corrosion Science* **1991**, 32 (11): 1253–1262.
- [96] Salleh, S., Modelling pitting corrosion in carbon steel materials, *Dissertation*, University of Manchester **2012**.
- [97] Laycock, N. J.; White, S. P., Computer simulation of single pit propagation in stainless steel under potentiostatic control, *Journal of the electrochemical society* **2001**, 148 (7): B264-B275.
- [98] Malki, B.; Baroux, B., Study of the metastable pitting of stainless steels by computer simulations, in *Proceedings of the COMSOL Multiphysics User's Conference 2005 Paris* (Eds: Comsol Multiphysics), Paris **2005**.
- [99] Ambat, R.; Aung, N. N.; Zhou, W., Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science* **2000**, 42 (8): 1433–1455.
- [100] Song, G.; Atrens, A.; Dargusch, M., Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D, *Corrosion Science* **1998**, 41 (2): 249–273.

- [101] Ayer, R.; Koo, J. Y.; Steeds, J. W.; Park, B. K., Microanalytical study of the heterogeneous phases in commercial Al-Zn-Mg-Cu alloys, *Metallurgical Transactions A* **1985**, *16* (11): 1925–1936.
- [102] Birbilis, N.; Buchheit, R. G., Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: An experimental survey and discussion, *Journal of the electrochemical society* **2005**, *152* (4): B140-B151.
- [103] DIN, *Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe*, Beuth Verlag, Berlin **2015** (DIN EN ISO 8044).
- [104] McCafferty, E., *Introduction to Corrosion Science*, Online-Ausg., Springer Science+Business Media, LLC, New York, NY **2010**.
- [105] Kaesche, H., *Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*, 3., neubearb. u. erw. Aufl. 1990 - Nachdruck 2011 in veränderter Ausstattung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **2011**.
- [106] Hamann, C. H.; Vielstich, W., *Elektrochemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- [107] Larson, M. G.; Bengzon, F., *The Finite Element Method: Theory, Implementation and Application*, Texts in computational science and engineering, Vol. 10, Springer, Berlin Heidelberg **2013**.
- [108] *Automated solution of differential equations by the finite element method: The FEniCS book*, Lecture notes in computational science and engineering, Vol. 84 (Eds: Logg, A.; Mardal, K.-A.; Wells, G. N.), Springer, Berlin, Heidelberg **2012**.
- [109] Gouy, L. G., Sur la constitution de la charge électrique la surface d'un électrolyte, *Journal of Theoretical and Applied Physics* **1910**, *9* (1): 457–468.
- [110] Chapman, D. L., A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philosophical Magazine Series 6* **1913**, *25* (148): 475–481.
- [111] Stern, O., Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1924**, *30* (21-22): 508–516.
- [112] Helmholtz, H. L. von, Über einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche, *Annalen der Physik und Chemie* **1853**, *165* (6): 211–233.
- [113] Grubitsch, H.; Sneck, T., Über Belüftungselemente, *Monatsheft für Chemie* **1955**, *86* (5): 752–764.
- [114] Akimov, G. W., Electrode Potentials, *Corrosion* **1955**, *11* (11): 31–40.

- [115] Tafel, J., Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1905**, 50 (6): 641–712.
- [116] Heinrich, J. C.; Yu, C.-C., On the solution of the time-dependent convection-diffusion equation by the finite element method, *Advances in Water Resources* **1987**, 10 (4): 220–224.
- [117] Kirby, R. C.; Logg, A., The finite element method, in *Automated solution of differential equations by the finite element method: The FEniCS book*, Vol. 84, Lecture notes in computational science and engineering, Vol. 84 (Eds: Logg, A.; Mardal, K.-A.; Wells, G. N.), Springer, Berlin, Heidelberg **2012**.
- [118] Kirby, R. C.; Logg, A.; Rognes, M. E.; Terrel, A. R., Common and unusual finite elements, in *Automated solution of differential equations by the finite element method: The FEniCS book*, Vol. 84, Lecture notes in computational science and engineering, Vol. 84 (Eds: Logg, A.; Mardal, K.-A.; Wells, G. N.), Springer, Berlin, Heidelberg **2012**.
- [119] Duff, I. S.; van der Vorst, Henk A., Developments and trends in the parallel solution of linear systems, *Parallel Computing* **1999**, 25 (13-14): 1931–1970.
- [120] Newton, I., *The method of fluxions and infinite series: with its application to the geometry of curve-lines*, Henry Woodfall, London **1736**.
- [121] Hauser, J. R., *Numerical methods for nonlinear engineering models*, Springer Netherlands, Dordrecht **2009**.
- [122] DIN, *Beschichtungsstoffe - Leitfaden zum Anbringen von Ritzen durch eine Beschichtung auf Metallplatten für Korrosionsprüfungen*, Beuth Verlag **2007** (DIN EN ISO 17872).
- [123] Schumann, R., *Sauerstoffsättigung nach DIN EN ISO 5814:2013-02*, Rostock **2016**.
- [124] Cammann, K.; Galster, H., *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden: Eine Einführung für Praktiker*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1996**.
- [125] Temmel, R.; Mittelbach, A., *DE 102012022946 A1*.
- [126] Bösch, N.-C.; Mittelbach, A.; Bachmann, R.; Höche, D.; Kainer, K. U., Den Korrosionsprozessen auf der Spur, *CITplus* **2014**, 17 (10): 39–41.
- [127] Rolland, C., Humid corrosion sensor: Conception, realization and application on the corrosion of car bodies, *Dissertation*, Pierre et Marie Curie University (Paris 6) **2006**.

- [128] Arya, C.; Vassie, P. R. W., Influence of cathode-to-anode area ratio and separation distance on galvanic corrosion currents of steel in concrete containing chlorides, *Cement and concrete research* **1995**, 25 (5): 989–998.
- [129] Kumar, A.; Bhola, S. K.; Majumdar, J. D., Microstructural characterization and surface properties of zinc phosphated medium carbon low alloy steel, *Surface and Coatings Technology* **2012**, 206 (17): 3693–3699.
- [130] Sheng, M.; Wang, Y.; Zhong, Q.; Wu, H.; Zhou, Q.; Lin, H., The effects of nano-SiO₂ additive on the zinc phosphating of carbon steel, *Surface and Coatings Technology* **2011**, 205 (11): 3455–3460.
- [131] Brackman, M. D., Modeling and simulation of damage evolution in crevice corrosion, *Masterarbeit*, University of Akron **2012**.
- [132] Brackman, M. D.; Clemons, C. B.; Golovaty, D.; Kreider, K. L.; Wilder, J.; Young, G. W.; Payer, J.; Lillard, R. S., Modeling and simulation of damage evolution in crevice corrosion, *Journal of the electrochemical society* **2014**, 161 (5): C237-C245.
- [133] Wang, L.; Hou, S.; Shi, L.; Solow, J., A numerical method for solving elasticity equations with interface involving multi-domains and triple junction points, *Applied Mathematics and Computation* **2015**, 251: 615–625.
- [134] DIN, *Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Beständigkeit zyklischen Korrosionserprobungen - Teil 1: Nass (Salzsprühnebel)/trocken/Feuchte*, Beuth Verlag **2006** (DIN EN ISO 11997-1).
- [135] Verband der Automobilindustrie, *Klimawechseltest*, VDA **2013** (VDA 233-102).
- [136] Ciftci, F., *Analyse der Mechanismen und Einflussparameter der Filiformkorrosion bei Aluminium mittels speziell entwickelter Messverfahren*, Fortschritt-Berichte VDI Reihe 5, Grund- und Werkstoffe, Vol. 746, VDI Verlag, Düsseldorf **2012**.

