

Korrosionssimulation von pressgehärteten Stählen und Filiformfäden auf Aluminium

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von
Tom Gießgen

aus
Pirna

2021

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Karl Ulrich Kainer
2. Gutachter: Prof. Dr. Patrick Huber

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr.-Ing. Bodo Fiedler

Tag der mündlichen Prüfung:

30. November 2020

DOI: <https://doi.org/10.15480/882.3255>

Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International
Lizenz (CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>



Danksagung

An der Entstehung dieser Dissertation haben zahlreiche Leute direkt oder indirekt mitgewirkt, denen ich herzlich danken möchte. Zuerst gebührt mein Dank meinem Doktorvater Prof. K. U. Kainer für die optimale Betreuung und die Anregungen für diese Arbeit. Weiterhin danke ich Prof. P. Huber für das Zweitgutachten und die interessanten Fragen bei der Prüfung. Herrn Dr. A. Mittelbach danke ich besonders für dieses spannende Thema und die zahlreichen fachlichen Diskussionen. Zudem gilt mein Dank Prof. M. Zheludkevich und Dr. D. Höche für die hilfreichen Verbesserungsvorschläge für die Veröffentlichungen. Für die Einführung in die Welt der pressgehärteten Stähle bedanke ich mich bei Dr.-Ing. P. Feuser und Dr.-Ing. K.-H. Stellnberger. Für die „fachlichen“ Diskussionen beim Kaffee, die mir vielleicht am längsten in Erinnerung bleiben werden, gilt mein Dank Dr.-Ing. M. Wünsche, L. Waibel, K. Kapfer, G. Maier, H. Eisele, M. Müller, Dr. M. Münch, Dr.-Ing. T. Hiermer, J. Abel und B. Wagner. Weiterhin bedanke ich mich bei den Kollegen aus den Abteilungen RD/KSO, TF/VBT und TF/VWT für die Hilfsbereitschaft und nette Atmosphäre. Schließlich gilt mein größter Dank M. Luburic, M. Frisch, J. Dannemann, J. Rößler, H. Müller und J. Lommes für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche und die hervorragende Zusammenarbeit.

1 Inhaltsverzeichnis

2	Einleitung und Ziel der Arbeit	1
3	Grundlagen.....	3
3.1	Theorie der Elektrochemie.....	3
3.1.1	Thermodynamik.....	3
3.1.2	Elektrochemische Zelle	5
3.1.3	Kinetik.....	7
3.1.4	Polarisationskurven	10
3.1.5	Mixed Potential Theory	12
3.1.6	Pourbaix-Diagramme	14
3.2	Korrosionsarten	16
3.2.1	Flächenkorrosion.....	16
3.2.2	Galvanische Korrosion.....	18
3.2.3	Spaltkorrosion	19
3.2.4	Lochfraß-Korrosion.....	21
3.2.5	Filiformkorrosion	23
3.3	Pressgehärtete Stähle	25
3.3.1	Feueraluminierung	27
3.3.2	Feuerverzinkung.....	29
3.4	Korrosionssimulation.....	31
3.4.1	Mikroskopische Ansätze	32
3.4.2	Makroskopische Ansätze.....	35
3.4.3	Mesoskopische Ansätze.....	37

4	Material und Methoden	41
4.1	Werkstoffe	41
4.2	Probenpräparation	42
4.2.1	Reinigung und Phosphatierung.....	42
4.2.2	Lackierung	43
4.2.3	Ritz-Beschädigung	43
4.3	Korrosionstests.....	44
4.3.1	Neutrale Salzsprühnebelprüfung	44
4.3.2	Wechselklima-Test.....	45
4.3.3	Filiformtest	45
4.4	Masseabtrags-Versuche.....	46
4.5	Elektrochemische Messungen.....	47
4.5.1	Polarisationskurven	47
4.5.2	Galvanostatische Auflösung	48
4.5.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	48
4.6	Bestimmung Korrosionsfortschritt	49
4.6.1	Metallografie.....	49
4.6.2	Optische Auswertung.....	49
4.7	Bestimmung des pH-Werts	51
4.8	Simulations-Software.....	52
4.8.1	Modellaufbau.....	53
4.8.2	Vernetzung	54
4.8.3	Gleichungslöser	55
5	Ergebnisse und Diskussion.....	57
5.1	Bestimmung des pH-Werts im Spalt.....	57
5.1.1	Ergebnisse mit Chininsulfat.....	57

5.1.2	Ergebnisse mit Tb-DPA.....	60
5.2	Charakterisierung der pressgehärteten Stähle.....	64
5.2.1	Metallografie	64
5.2.2	Galvanostatische Auflösung	66
5.2.3	Polarisationskurven	70
5.3	Charakterisierung der Aluminiumlegierungen	78
5.3.1	Blanke Oberfläche	78
5.3.2	Elektrolytaufnahme von Lackschichten	79
5.4	Korrosionstests	87
5.4.1	Masseabtrag von Probeblechen	87
5.4.2	Ritzunterwanderung der pressgehärteten Stähle	89
5.4.3	Filiformkorrosion auf Aluminium.....	93
5.5	Simulationen.....	98
5.5.1	Erweiterung des Simulationsmodells	98
5.5.2	Gleichförmige Korrosion	104
5.5.3	Ritzunterwanderung	107
5.5.4	Filiformkorrosion	117
6	Zusammenfassung und Ausblick	120
7	Anhang.....	124
7.1	Lackschicht-Dicken	124
7.2	Masseabtrags-Diagramme von CR300 und Zink	125
7.3	Metallografie.....	126
7.4	Fluoreszenzmessungen	129
7.5	Polarisationskurven	133
7.5.1	Zink	133

7.5.2	Stahl CR300.....	134
7.5.3	Stahl 22MnB5.....	135
7.5.4	Ultraform	136
7.5.5	Usibor	138
7.5.6	Aluminium.....	139
7.6	Filiformfäden	140
8	Verzeichnisse.....	142
8.1	Nomenklatur	142
8.2	Abkürzungsverzeichnis.....	145
8.3	Abbildungsverzeichnis.....	146
8.4	Tabellenverzeichnis.....	153
8.5	Literaturverzeichnis	154

2 Einleitung und Ziel der Arbeit

Die direkten und indirekten Folgen der Korrosion kosten Industrienationen jährlich etwa 3 % des Bruttoinlandsprodukt [1]. Diese entstehen beispielweise durch Reparatur von Komponenten, Wartung, Notwendigkeit von Ersatzteilen, Abschreibungen und Korrosionsschutz. In der Automobilindustrie ist Korrosion unerwünscht, da diese die Optik mindert oder gar der Fahr-tüchtigkeit und Sicherheit schadet. Daher wird besonders im Entwicklungsprozess von Serien-fahrzeugen großer Aufwand betrieben, um diese so gering wie möglich zu halten. In praxisna-hen Korrosionstests wird nach möglichen Schwachstellen gesucht und diese gilt es mit geeig-neten Korrosionsschutzmaßnahmen abzusichern. Solche Tests sind teuer, da Prototypen benö-tigt werden, sowie zeitaufwendig, denn auch in aggressiven Umgebungen werden Tage bis Wochen benötigt, um etwaige Schwachstellen zu finden. Mit Blick auf die kürzer werdenden Entwicklungszyklen und der großen Anzahl von Baureihen, besteht der Wunsch nach alterna-tiven Methoden, um die Korrosionsschäden schneller vorhersagen zu können.

Als zielführende Methode haben sich Computer-Simulationen erwiesen. Diese werden bereits in anderen Bereichen der Automobil-Entwicklung wie passive Sicherheit (Crash-Simulatio-nen) [2], Aerodynamik [3] oder Geräusch, Vibration und Rauigkeit (engl. NVH) [4] in einer frühen Phase der Fahrzeugentwicklung eingesetzt. Wie bei all diesen Anwendungen von Com-puter-Simulationen gilt es auch hier ein geeignetes Modell zu finden, das das Verhältnis Nutzen zu Aufwand bzw. Genauigkeit zu Rechenzeit maximiert.

Arbeiten von Bösch [5] haben gezeigt, wie ein Materialmodell zur Korrosionssimulation an verzinkten Stahlblechen mit einem Standardschaden eingesetzt werden kann. Es ermöglicht die realistische Berechnung der galvanischen Korrosion des Zinks und somit der anodischen La-ckunterwanderung. Dieses Simulationsmodell beschreibt insbesondere auch die Geometrieän-derung aufgrund der Korrosion über längere Zeiträume.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Korrosionsfortschritt für zwei weitere Werkstoff-gruppen vorherzusagen. Hierbei handelt es sich zum einen um pressgehärtete Bor-Mangan-Stähle, da deren Einsatz in Karosserien vor dem Hintergrund des Stahlleichtbaus stetig zu-nimmt [6]. Der Vorteil dieser pressgehärteten Stähle liegt in ihrer sehr hohen Zugfestigkeit, was Material- und Gewichtsreduktion bei gleichbleibender oder steigender passiver Sicherheit der Karosserie ermöglicht. In dieser Arbeit soll neben der anodischen Lackunterwanderung

auch die Angriffstiefe des Stahlsubstrats ermittelt werden, da diese die mechanische Stabilität beeinträchtigt. Die Simulationen werden für unbeschichtete und unbeschädigte Metalloberflächen sowie für Oberflächen mit einem Standardritz durchgeführt.

Dazu werden folgende Themen bearbeitet:

1. Charakterisierung der metallischen Überzüge von feuerverzinkten und feueeraluminieren pressgehärteten Bor-Mangan-Stählen
2. Bestimmung der Änderung des Elektrolyten während der Korrosion
3. Elektrochemische Charakterisierung der metallischen Phasen
4. Erweiterung des Simulationsmodells
5. Validierung der Simulationsergebnisse anhand von Korrosionstests

Zum anderen soll ein Modell für Filiformkorrosion von Aluminium entwickelt werden. Hierbei handelt es sich um eine überwiegend oberflächliche Korrosionserscheinung von lackierten Aluminium-, Eisen- oder Magnesiumblechen, auf denen sich fadenförmige Lackerhebungen bilden [7]. Diese Filiformfäden sind deutlich sichtbar und müssen insbesondere auf den Außenhaut-Bauteilen einer Fahrzeug-Karosserie vermieden werden [8]. Um ein Computermodell zu erstellen, wird der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus untersucht und relevante Eingangswerte der Aluminiumlegierungen und Lackschichten ermittelt. Ziel ist es die mittlere Fadenlänge über der Zeit vorherzusagen. Dazu werden folgende Themen bearbeitet:

1. Untersuchung des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus der Filiformkorrosion
2. Elektrochemische Charakterisierung der Aluminiumlegierungen und Lackschichten
3. Erstellung eines Simulationsmodells für Filiformkorrosion
4. Validierung der Simulationsergebnisse mittels Korrosionstests

3 Grundlagen

3.1 Theorie der Elektrochemie

Bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Korrosionsformen liegt eine Stoffumwandlung zu Grunde und kann somit aus Sicht der Chemie beschrieben werden. Im Folgenden werden die thermodynamischen Grundlagen und die maßgeblichen Reaktionen der Korrosionsprozesse erläutert. Zusätzlich wird beschrieben, wie Materialien elektrochemisch charakterisiert werden können, z. B. mittels Polarisationskurven oder elektrochemischer Impedanz-Spektroskopie.

3.1.1 Thermodynamik

Die diversen Ausgangs- und Endzustände können auf verschiedene Arten charakterisiert werden, wie z. B. mit der Temperatur T , dem Druck p oder dem Volumen V . Eine allgemeinere Größe, die die eben Genannten koppelt, ist die *Innere Energie* U . Deren Änderung ist nach dem Ersten Hauptsatz der Thermodynamik gleich der Summe von Wärmezufuhr Q und mechanische Arbeit W

$$dU = Q + W = TdS - pdV \quad (1)$$

Die Größe S bezeichnet die Entropie, welche zunächst ein Maß der Unordnung in einem System ist. Tatsächlich ist diese jedoch ein Maß der Irreversibilität. Wenn ein System von einem Zustand in einen anderen übergeht und sich die Entropie nicht ändert, $\Delta S = 0$, spricht man von einem reversiblen Prozess. Bei irreversiblen bzw. spontanen Prozesse nimmt die Entropie zu, $\Delta S > 0$. Eine Entropieabnahme in abgeschlossenen Systemen ist nicht möglich und jedes solche System nimmt im Laufe der Zeit einen Zustand mit maximaler Entropie an.

In der Realität liegen abgeschlossenen Systeme jedoch nur selten vor, denn es gibt keine komplette thermische Isolierung. Stattdessen findet ein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt und man spricht auch von einer Kopplung an ein Wärmebad. In solch einem System wird im Allgemeinen nicht mehr die Entropie maximal. Stattdessen wird ein anderes thermodynamisches Potential minimal: die *Gibbs Energie*, *Gibbs'sche Freie Energie* oder auch *Freie Enthalpie* G

$$G(T, p, N) = U(S, V, N) + pV - TS \quad (2)$$

Das totale Differential dieses Potentials ist (mit Gleichung (1))

$$\begin{aligned} dG &= dU + dp V + p dV - dT S - T dS \\ &= -S dT + V dp + \mu dN \end{aligned} \quad (3)$$

Die partielle Ableitung der Gibbs Energie nach der Teilchenzahl wird *chemisches Potential* oder seltener *partielle molare Energie* genannt

$$\mu = \delta G / \delta N \quad (4)$$

Wenn ein Körper aus mehreren *Phasen* mit jeweils verschiedenen chemischen Potentialen μ_i und Teilchenzahlen N_i zusammengesetzt ist, werden diese für alle Phasen aufsummiert

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i \quad (5)$$

Wenn in einer chemischen Reaktion der Druck oder die Teilchenzahlen abnehmen oder die Temperatur (bei gleichbleibender Entropie) erhöht wird, sinkt die Gibbs Energie. Dies ist thermodynamisch bevorzugt, d. h. solch eine Reaktion läuft spontan ab. Jede Phase bzw. jedes Phasengemisch strebt so einem (*meta-*) *stabilen Zustand* entgegen, welcher durch ein lokales bzw. globales Minimum der Gibbs Energie G^0 gekennzeichnet ist. Für *instabile Zustände* gilt somit $G > G^0$ (Abbildung 1).

Das elektrische Potential ϕ einer Redox-Reaktion lässt sich mit der Änderung der Gibbs Energie ΔG während der Reaktion anhand der Nernst-Gleichung berechnen [9]

$$\phi = \frac{\Delta G}{ze} + \frac{k_B T}{ze} \ln \left\{ \prod_k A_k^{v_k} \right\} \quad (6)$$

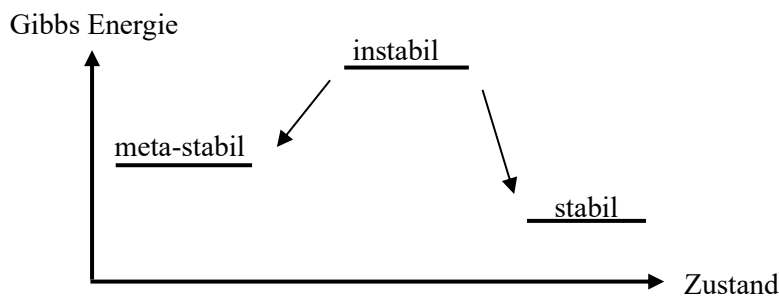


Abbildung 1: Instabile Zustände gehen spontan in (meta-)stabile Zustände über.

Der erste Term ist das Standardpotential $\phi_0 = \Delta G/ze$ mit der Anzahl der übertragenen Elektronen z und der Elementarladung e . Der zweite Term beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit von allen beteiligten Stoffen k mit der Aktivität A_k . Der stöchiometrische Koeffizient ν_k wird für Reaktanten positiv und für Reduktionspartner negativ gesetzt. Der Vorfaktor k_B ist die Boltzmann-Konstante und es gilt $k_B T/e = RT/F \cong 25 \text{ mV}$. R und F sind die universelle Gas-konstante und die Faraday-Konstante.

3.1.2 Elektrochemische Zelle

Zur detaillierten Beschreibung der chemischen Vorgänge der Korrosionsprozesse wird häufig der Ansatz von Evans [10] bzw. Wagner und Traud [11] genutzt. Demnach kann die Bruttoreaktion der Korrosion in zwei oder mehr Teilreaktionen unterteilt werden. Hierbei handelt es sich um die anodische Reaktion, in der Metall aufgelöst wird, und die kathodische Reaktion, in der die zuvor frei gewordenen Elektronen verbraucht werden. Die Oberflächen, an denen erstere Reaktion abläuft, werden *Anoden* und deren Gegenstücke *Kathoden* genannt. Wie diese räumlich verteilt sind, hängt von den elektrochemischen Eigenschaften des Materials und der Umgebung, also von der Korrosionsform, ab. Im Fall der galvanischen Korrosion (s. a. Abschnitt 3.2.2), wenn ein aktives und ein edles Metall im elektrischen Kontakt sind, liegen eine makroskopische Anode und Kathode vor. Erstere ist die Oberfläche des aktiven Metalls und Letztere die des edleren Metalls. Gemeinsam stellen diese eine *galvanische Zelle* dar. Bei der sogenannten Flächenkorrosion hingegen bilden sich unzählige mikroskopisch kleine Anoden und Kathoden, die räumlich und zeitlich zufällig verteilt sind. Nach DIN 8044 [12] werden diese auch als *Mikroelemente* bezeichnet. Dieser Mechanismus wird in Abschnitt 3.2.1 über Flächenkorrosion ausführlich erläutert.

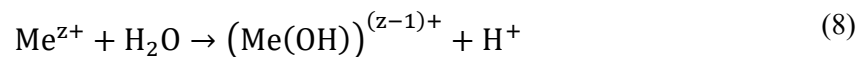
Zudem wird häufig die Annahme gemacht, dass es sich um sogenannte „einfache Elektroden“ handelt [9]. Dies bedeutet, dass an einer Elektrode nur eine Halbzellenreaktion bzw. die dominante Reaktion, z. B. an einer Anode nur die Metallauflösung, betrachtet wird. Für diesen Fall werden also die kathodischen Reaktionen wie die Sauerstoffreduktion oder die Metallabscheidung vernachlässigt, da die Reaktionsgeschwindigkeiten und dazugehörigen Ströme um Größenordnungen kleiner sind.

3.1.2.1 Anodische Reaktion

Unabhängig in welcher Umgebung die Korrosion stattfindet und um welche Korrosionsart (s. a. Abschnitt 3.2 *Korrosionsarten*) es sich konkret handelt, wird bei der chemischen Korrosion stets Metall aufgelöst. Hierbei lösen sich Metallatome aus dem Gitter an der Oberfläche und oxidieren, d. h. geben eine Anzahl von z Elektronen ab



Die Metallionen können in der Lösung in verschiedenen Formen vorliegen. Häufig bildet sich eine Hydrathülle um die Kationen, d. h. die negativen Bereiche der Wasser-Dipole werden von dem positiven Ion elektrisch angezogen. Außerdem können die Metallionen hydrolysieren, also mit einem Hydroxidion reagieren

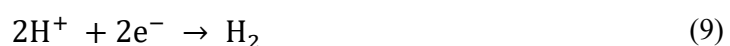


Solch ein Metallhydroxid liegt meist wieder in einer Hydrathülle vor. Bei Vorhandensein entsprechender Komplexe können sich auch Metallkomplexe bilden [9]. Nach diesem Übergang in die Lösung diffundieren die Metallionen oder –komplexe aufgrund von Konzentrations- und Ladungsgradienten weg von der Metalloberfläche.

Die Elektrode, an der Elektronen frei werden, wird *Anode* genannt. Diese fließen aufgrund des Ladungsüberschuss zur *Kathode*, wo sie an Reduktionsreaktionen teilnehmen. Der anodische Strom erhält konventionell ein positives Vorzeichen, $i_a \geq 0$, und der kathodische Strom ein negatives Vorzeichen, $i_k \leq 0$.

3.1.2.2 Kathodische Reaktionen

Die bei der Oxidation des Metalls frei gewordenen Elektronen werden in zwei möglichen kathodischen Reaktionen verbraucht: der *Sauerstoff-Reduktion* und der *Wasserstoff-Entwicklung*. Bei der Letzteren werden Wasserstoff-Ionen zu molekularem Wasserstoff reduziert, was deutlich als Gasentwicklung an der Elektrode zu erkennen ist



Diese Reaktion findet insbesondere in sauren Umgebungen und bei kleinen Potentialen statt. Der Großteil des kathodischen Stroms wird jedoch von der Sauerstoff-Reduktion verursacht. In sauren Lösungen läuft hauptsächlich folgende Reaktion ab [9]

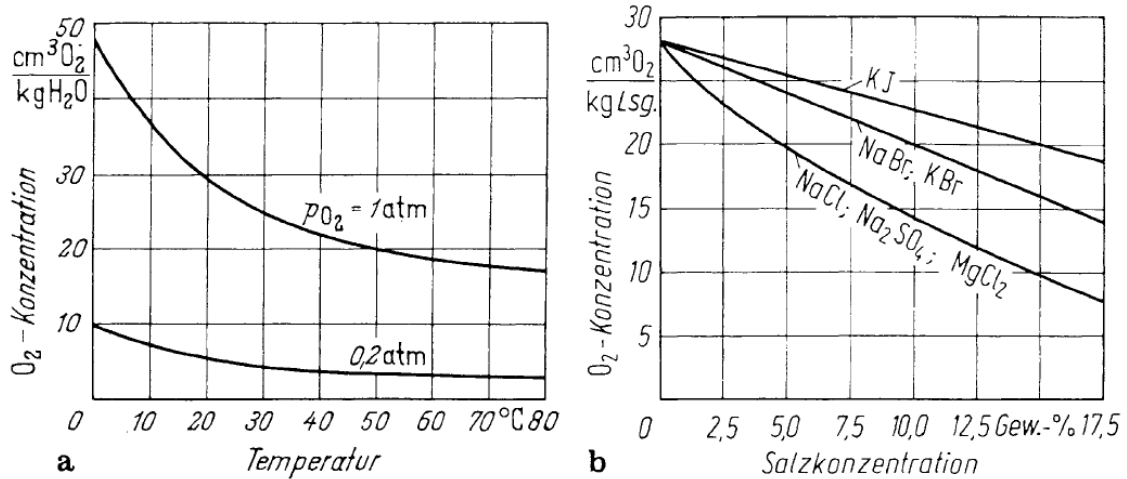
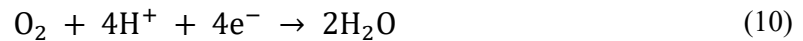
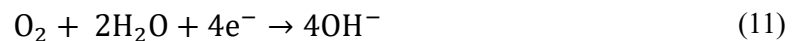


Abbildung 2: Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit der Temperatur (links) und verschiedener Salzkonzentrationen bei 25°C und 1 atm Partialdruck (rechts) [13].



Durch Addition der Gleichgewichts-Reaktion $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ ergibt sich die Sauerstoff-Reduktion in neutralen und alkalischen Lösungen



Da in dieser Reaktion der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff verbraucht wird, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit insbesondere von der Sauerstoff-Konzentration ab. Die Sättigung-Sauerstoffkonzentration in der Lösung ist nach dem *Henryschen Gesetz* dem Partialdruck des Sauerstoffs in der Umgebung proportional. Zudem sinkt die Sauerstofflöslichkeit mit steigender Temperatur. Dies ist in Abbildung 2 [13] links für den Partialdruck von Sauerstoff von 0,2 atm (entspricht Umgebungsdruck) sowie 1 atm dargestellt. So fällt z. B. die Konzentration bei einer Temperaturänderung von 20 °C auf 30 °C um rund 15 %. Weiterhin haben gelöste Ionen auch einen großen Einfluss auf die maximale Löslichkeit von Sauerstoff, was in dem rechten Teil der Abbildung verdeutlicht wird. In einem Elektrolyten mit beispielsweise 5 Gew.% NaCl ist die Löslichkeit um rund 30 % verringert.

3.1.3 Kinetik

Für Reaktionen wie in Glg. (7), (9) oder (10) ist es notwendig, dass eine Energiebarriere in der Größenordnung $k_B T$ überwunden wird. Für die Metallauflösung ist dies die Austrittsarbeit aus

dem Metallgitter und für Sauerstoff-Reduktion ist es das Verlassen der Sauerstoff-Ionen aus der Hydrathülle [14]. Die Energiebarriere sowie die Differenz der Freien Energie zwischen End- und Anfangszustand ΔG sind in Abbildung 3 dargestellt und beeinflussen jeweils die Reaktionsgeschwindigkeiten $k_{a/k}$ der anodischen und der kathodischen Reaktion

$$k_{a/k} = k_{a/k}^0 e^{\Delta G_{a/k}/k_B T} \quad (12)$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{a/k}^0$ kann meist nicht einfach hergeleitet werden und wird experimentell bestimmt.

Im allgemeinen Fall unterscheiden sich das elektrische Potential im Metall ϕ_{Me} und im Elektrolyten ϕ_L um eine sogenannte Galvani-Spannung $\Delta\phi = \phi_{Me} - \phi_L$. Ersteres wird hier ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf $\phi_{Me} = 0$ gesetzt. Bei der anodischen Reaktion gehen z -wertige Metallionen in Lösung und bei der kathodischen Reaktion reagieren z Elektronen an der Metalloberfläche z. B. mit gelöstem Sauerstoff. Somit ändert sich die Freie Energie um $\Delta G_a = +aze\phi_L$ bzw. um $\Delta G_k = -aze\phi_L$. Der Faktor α ist der Durchtrittsfaktor, der häufig $\cong 0,5$ beträgt [9]. Die tatsächlichen Stromdichten werden mittels der Flächenkonzentration Γ berechnet

$$i_{a/k}(\phi_L) = \pm z\Gamma k_{a/k}(\phi_L) = \pm z\Gamma k_{a/k}^0 e^{\pm aze\phi_L/k_B T} \quad (13)$$

Es existiert ein Gleichgewichtszustand mit dem Elektrolytpotential ϕ_L^0 , bei dem der anodische und der kathodische Teilstrom betragsmäßig gleich sind

$$i_a(\phi_L^0) = -i_k(\phi_L^0) = i_0 \quad (14)$$

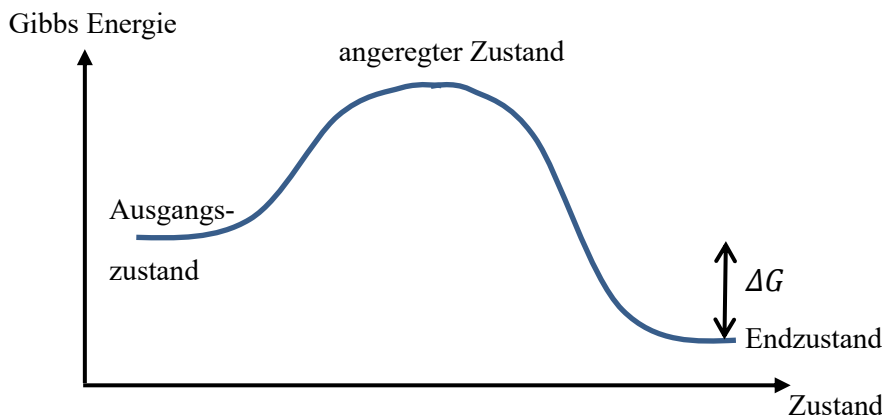


Abbildung 3: Schematische Energiezustände vor, während und nach einer Reaktion [18].

Die zugehörige Stromdichte i_0 wird auch Austausch-Stromdichte genannt. Zugunsten der übersichtlichen Darstellung wird hier zudem die sogenannte Überspannung η als Differenz des Elektrolytpotentials zu dem des Gleichgewichtszustands eingeführt

$$\eta = \phi_L - \phi_L^0 \quad (15)$$

Mit den Gleichungen (14) und (15) lassen sich die Stromdichten wie folgt schreiben

$$i_{a/k}(\eta) = \pm i_0 e^{\pm \alpha z e \eta / k_B T} \quad (16)$$

Dies ist die *Tafel-Gleichung* [15], die häufig auch in der inversen Form zu finden ist

$$\eta(i) = \frac{k_B T}{\alpha z e} \ln \left\{ \frac{|i|}{i_0} \right\} \quad (17)$$

Die Gesamtstromdichte ist die Summe der beiden Teilströme aus (16) und wird *Erdey-Grúz-Volmer-Gleichung* [16] oder auch *Butler-Volmer-Gleichung* [17] genannt

$$i(\eta) = i_a + i_k = i_0 \left[\exp \left\{ \frac{\alpha z e \eta}{k_B T} \right\} - \exp \left\{ - \frac{\alpha z e \eta}{k_B T} \right\} \right] \quad (18)$$

Die beiden Teil- sowie die Gesamtstromdichte in der Nähe des Ruhepotentials ($\eta = 0$) sind in Abbildung 4 dargestellt. Obige Gleichung gilt, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit von dem Ladungsdurchtritt an der Elektrode bestimmt wird. Man spricht dann von der *Aktivierungspolarisation* [18], welche üblicherweise bei kleinen Überspannungen ($|\eta| < 100$ mV) stattfindet.

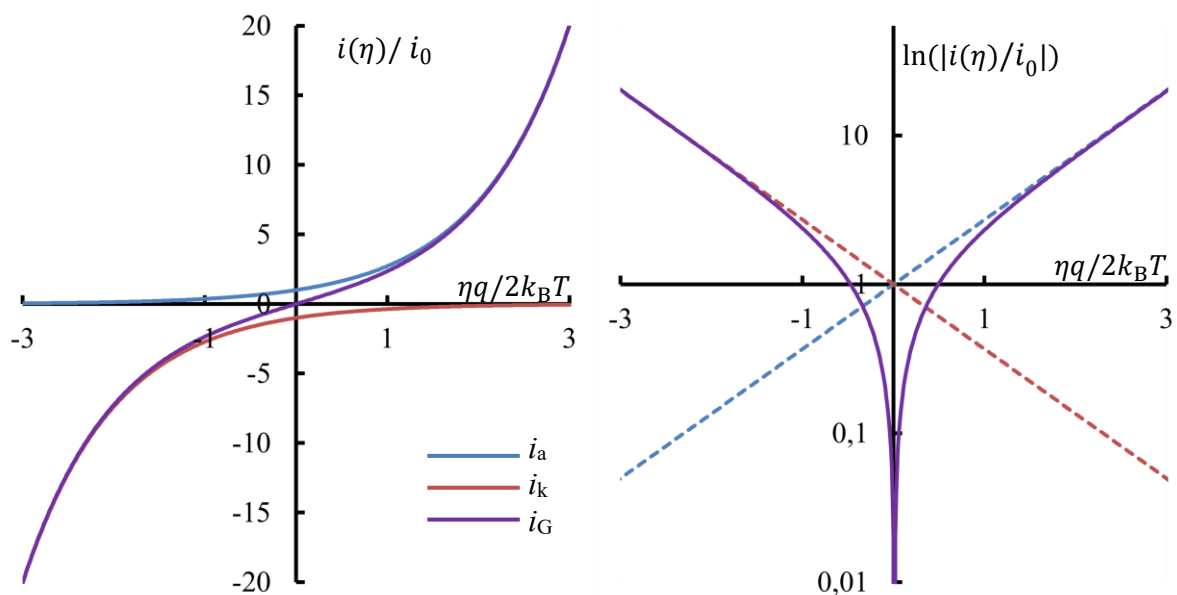


Abbildung 4: Links, anodische i_a , kathodische i_k sowie die Gesamtstromdichte i_G als Funktion der Überspannung η . Rechts, halblogarithmische Darstellung der gleichen Stromdichten sowie die Tafelgeraden.

3.1.4 Polarisationskurven

Zur Charakterisierung von Metalloberflächen in verschiedenen Umgebungen werden häufig Stromdichte-Potential-Kurven, oder kurz Polarisationskurven, aufgenommen. Anhand dieser lässt sich erkennen, welches Ruhepotential sich in einer bestimmten Umgebung einstellt, und voraussagen, ob eine merkliche Korrosion bei Kontakt mit einem anderen Metall stattfindet.

In Abbildung 5 ist beispielhaft eine halblogarithmische Polarisationskurve einer Feuerverzinkung, die bei einer Rate von 5 mV/s aufgenommen wurde, dargestellt. Das Ruhepotential beträgt $-1,1$ V, was dem Minimum der logarithmischen Kurve bzw. der Nullstelle der ursprünglichen Stromdichte entspricht. Für kleine Überspannungen und Ströme wird die Reaktionskinetik maßstäblich von der oben beschriebenen Durchtrittsreaktion bestimmt. Man nennt diesen Potentialbereich auch *Aktivierungspolarisation* [18] und die Stromdichte über dem Potential lässt sich gut mit den Tafelgeraden beschreiben. Deren Schnittpunkt gibt Aufschluss über die Austauschstromdichte, hier $i_0 = 1,5$ A/m².

Bei höheren Überspannungen ($|\eta| > 50$ mV) wird die Kinetik nicht nur von der Reaktionsgeschwindigkeit an der Elektrode, sondern auch von den Transportprozessen der Reaktanten und Reaktionsprodukten beeinflusst. Die eigentliche Reaktion läuft so schnell ab, dass die Kon-

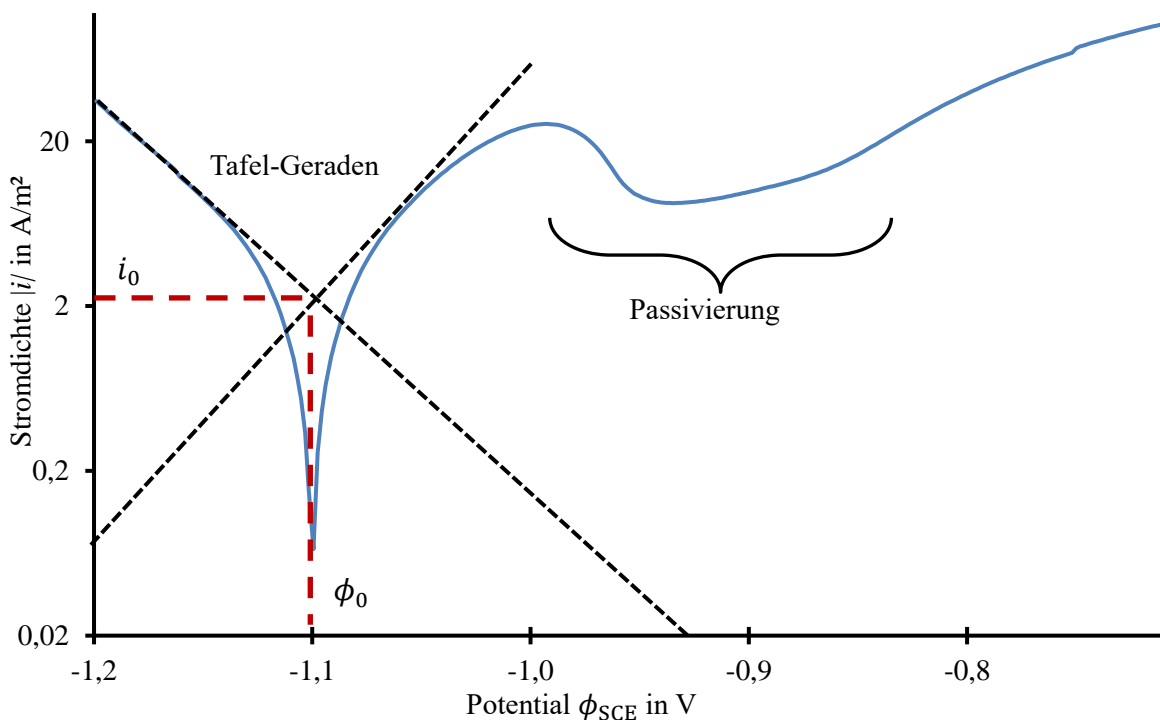


Abbildung 5: Polarisationskurve einer Zinklegierung auf verzinktem Stahl in 5 Gew.% NaCl-Lösung bei 20 °C mit Tafel-Geraden gemäß Gleichung (16).

zentrationen der beteiligten Stoffe an der Elektrodenoberfläche sich deutlich von denen im restlichen Elektrolyten unterscheiden. Dieser Bereich wird daher *Konzentrationspolarisation* [18] genannt und äußert sich in einem Abflachen der Polarisationskurven im Vergleich zu dem exponentiellen Anstieg bzw. den Tafelgeraden. Die Stromdichte im Falle einer reinen Konzentrationspolarisation wird lediglich von der Transportgeschwindigkeit der Reaktionspartner zu oder von der Elektrodenoberfläche bestimmt, und nicht von der Überspannung. Dies entspricht einer horizontalen Geraden in einer Polarisationskurve, welche im obigen Beispiel nicht deutlich ausgeprägt ist.

Ein weiterer Effekt, der im anodischen Teil der Polarisationskurve auftreten kann, ist die *Passivierung* des Metalls. Dieses Verhalten ist abhängig von dem Metall, der Umgebung und der Überspannung und kann den anodischen Strom unter Umständen um mehrere Größenordnungen verringern [19]. Eine Oberfläche im passivierten Zustand kann sich wie ein Edelmetall verhalten, d. h. statt der Metallauflösung findet die anodische Sauerstoffabscheidung statt [9]. Die Ursache ist die Bildung einer meist nicht sichtbaren und sehr dünnen Oxidschicht auf der Metalloberfläche. Für Übergangsmetalle, wie z. B. Eisen, Nickel oder Chrom, ist diese passive Schicht einige Nanometer dick, während Nicht-Übergangsmetalle, wie Zink oder Kupfer, eine deutlich dickere Schicht bis in den Mikrometer-Bereich ausbilden [18, 20]. Auf Kupfer ist diese z. B. in Form der charakteristisch grünlichen Patina gut sichtbar. Die Oxidschicht entsteht, wenn eine kritische Stromdichte überschritten wird, die insbesondere vom pH-Wert abhängt [21]. Bei zu kleinen oder zu hohen pH-Werten ist die Oxidschicht im Allgemeinen nicht stabil und löst sich auf. Dies wird näher im Abschnitt 3.1.6 mittels der Pourbaix-Diagramme erläutert. Bei hohen anodischen Überspannungen steigt die Stromdichte erneuert, da anodisch Sauerstoff abgeschieden wird. Die dabei freiwerdenden Wasserstoff-Ionen können die Auflösung der passiven Schicht begünstigen, sodass wie zuvor wieder die anodische Metallauflösung stattfindet.

3.1.5 Mixed Potential Theory

Die Korrosionsrate eines Metalls im galvanischen Kontakt mit einem edleren Metall kann mit der Mixed Potential Theory (MPT) abgeschätzt werden. Nach Wagner und Traud [11] lässt sich Korrosion als Überlagerung aller beteiligten chemischen Reaktionen auf beiden Metalloberflächen betrachten. Die Korrosionsrate wird maßgeblich von der anodischen Reaktion des aktiven Metalls und der kathodischen Reaktion des edlen Metalls bestimmt. Die elektrische Ladung bleibt dabei erhalten und somit muss der Gesamtstrom der Anode i_a betragsmäßig dem der Kathode i_k gleich sein, $i_a = |i_k|$. Diese Bedingung lässt sich grafisch anhand der Polarisationskurven der beiden Metalle ausdrücken (Abbildung 6). Die beispielhaften Polarisationskurven der beiden Metalle sind in die anodischen und kathodischen Reaktionen unterteilt, welche mit gestrichelten bzw. durchgezogenen Linien dargestellt sind. Der anodische Strom des aktiven Metalls in Abbildung 6 ist gleich dem kathodischen Strom des edlen Metalls, $i_a = |i_k| \approx 0,1 \text{ mA/cm}^2$, bei dem Korrosionspotential $\phi_{\text{Korr}} = -1100 \text{ mV}$.

Wenn die Polarisationskurven der Anode und der Kathode im Polarisationsbereich zwischen den Ruhepotentialen der beiden Metalle monoton sind, führt eine größere Differenz zwischen beiden Ruhepotentialen zu höheren Korrosionsströmen. In sogenannten galvanischen Span-

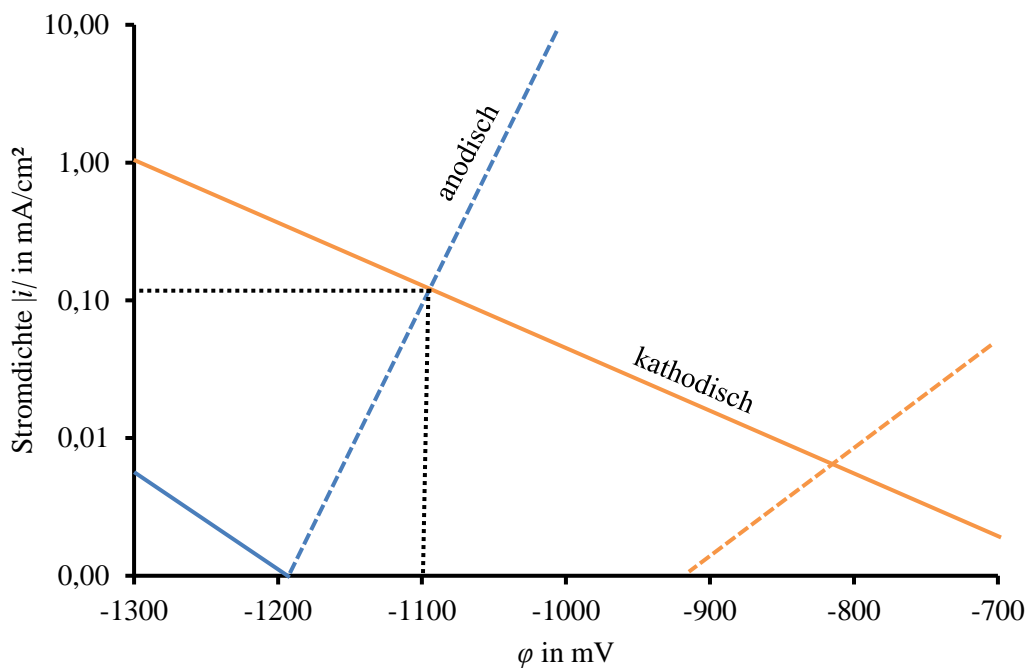


Abbildung 6: Schematische Polarisationskurven von zwei Metallen (blau und orange). Die anodischen und kathodischen Teilreaktionen sind mit gestrichelten bzw. durchgezogenen Linien dargestellt.

nungsreihen werden die Ruhepotentiale verschiedener Metalle in einem Elektrolyten miteinander verglichen. In Abbildung 7 ist die galvanische Reihe in Meerwasser dargestellt. Somit lässt sich abschätzen, welches Metall im galvanischen Kontakt in einem Elektrolyten zu galvanischer Korrosion neigt. Über die tatsächliche Korrosionsrate kann aber keine Aussage getroffen werden. Insbesondere kann eine Passivierung der Metalloberfläche auftreten, sodass auch bei einer großen Differenz der Ruhepotentiale die Korrosionsrate klein ist.

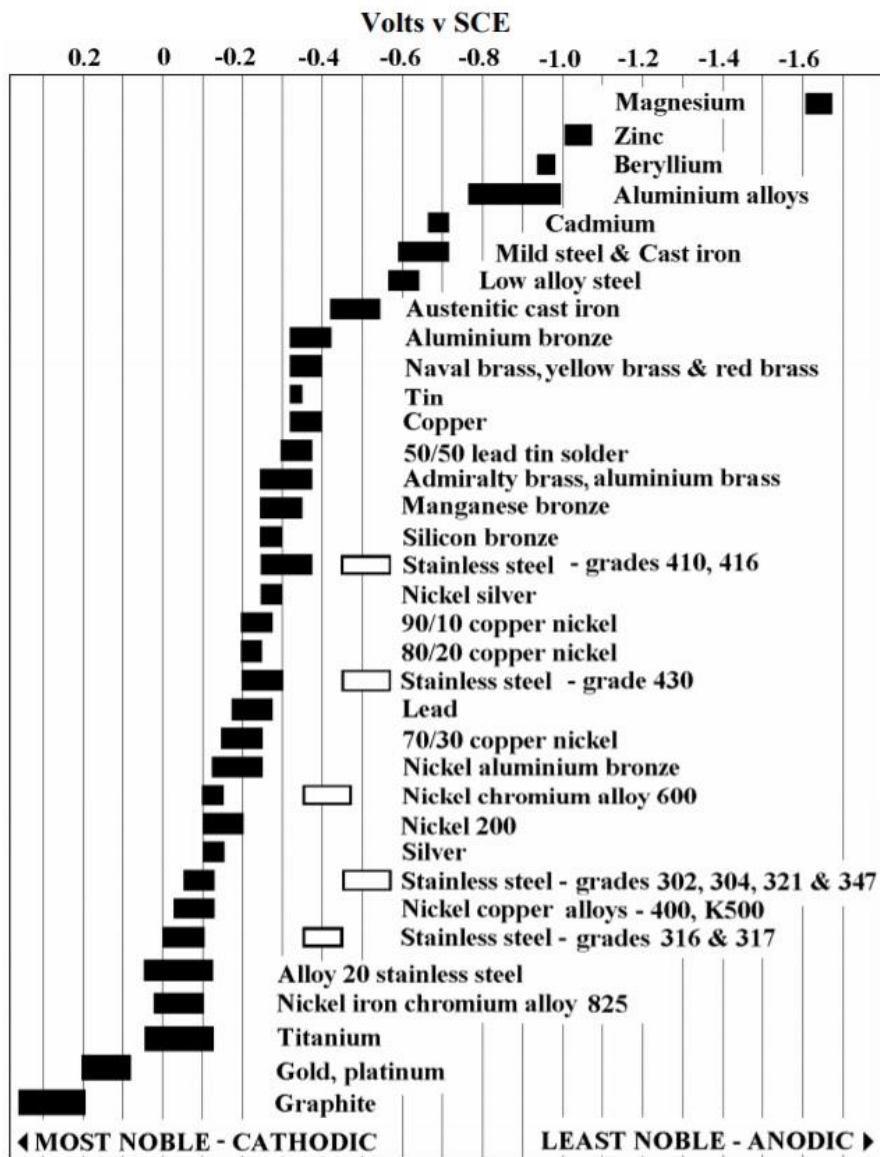


Abbildung 7: Galvanische Spannungsreihe verschiedener Materialien in Meerwasser [18].

3.1.6 Pourbaix-Diagramme

Pourbaix-Diagramme, auch Potential-pH-Diagramme oder Gleichgewichtsdigramme, wurden von Marcel Pourbaix entwickelt [22] und geben Auskunft, ob auf einem Metall in einer gegebenen Umgebung Flächenkorrosion stattfindet. Die verschiedenen Bereiche eines solchen Diagramms zeigen in Abhängigkeit des Potentials und des pH-Werts, in welcher Form das Metall im Gleichgewichtszustand vorliegt, z. B. elementar oder oxidiert. Die Grenzlinien zwischen diesen Bereichen markieren Reaktionen, bei denen sich der Gleichgewichtszustand im Hinblick auf die Reaktionsprodukte ändert. Konventionell gelten die Diagramme bei einer Temperatur von 25 °C und der Schwellwert für die Konzentration wird auf 10^{-6} mol/l gesetzt [18, 22], d. h. eine Grenzlinie zeigt bei welchem Potential in Abhängigkeit des pH-Werts jene Konzentration des gelösten Ions überschritten wird. Zur Veranschaulichung wird das Pourbaix-Diagramm von Wasser in Abbildung 8 links herangezogen. Es sind drei Bereiche eingezeichnet, die durch zwei Linien voneinander getrennt sind. Linie *a* markiert die Reaktion von Wasserstoff mit Hydroxid-Ionen



Unterhalb dieser Linie ist molekularer Wasserstoff stabil und oberhalb der Linie Wasser. Bei höheren Potentialen kann die Sauerstoff-Entwicklung stattfinden



Somit ist die Sauerstoff-Konzentration im Bereich oberhalb der Linie *b* $> 10^{-6}$ mol/l.

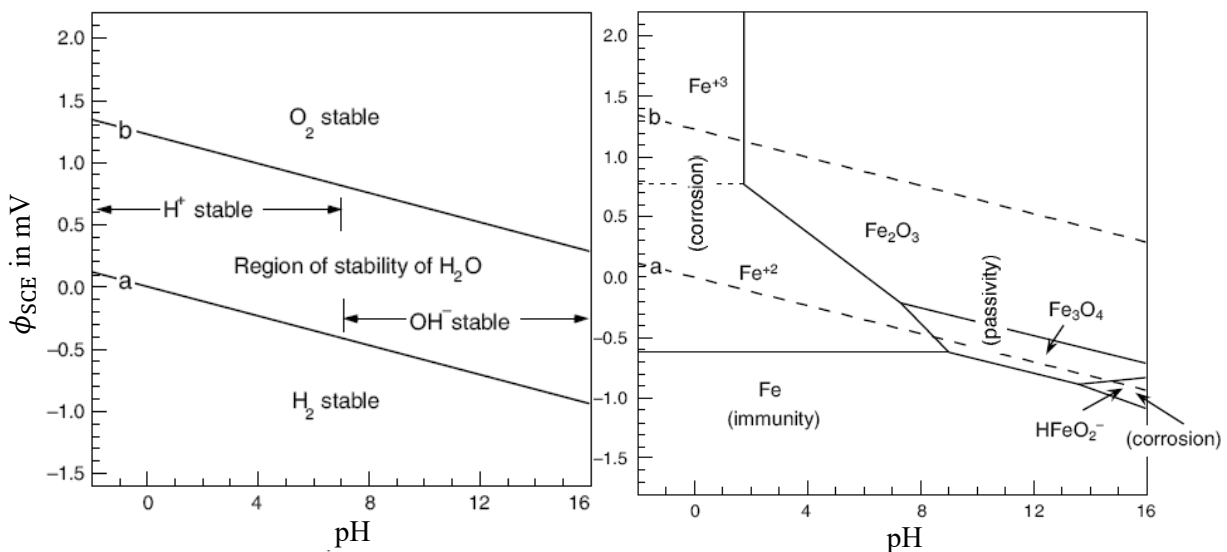


Abbildung 8: Pourbaix-Diagramme für Wasser (links) und Eisen (rechts) bei 25°C [18].

Das Pourbaix-Diagramm von Wasser ist häufig denen von Metallen, wie z. B. von Eisen in Abbildung 8 rechts, überlagert. So lässt sich erkennen, in welcher Umgebung atomarer Wasserstoff vorliegt, da dieser zur Sprödigkeit von Metallen führen kann. Die Kernaussage des Diagramms ist indes, unter welchen Bedingungen das Eisen stabil ist. Bei kleinen Potentialen ist es für alle pH-Werte in seiner elementaren Form stabil und folglich spricht man von einer *Immunität* gegen Korrosion. Wenn es als Oxid oder Hydroxid, z. B. Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 , vorliegt, geht man von einer *Passivität* des Eisens aus, da diese eine schwerlösliche Deckschicht auf der Metalloberfläche bilden und die Oxidation behindern. Wenn jedoch das Eisen überwiegend als gelöstes Ion, d. h. Fe^{2+} oder Fe^{3+} , vorhanden ist, spricht man von *Korrosion* in dieser Umgebung.

Klassische Pourbaix-Diagramme geben nur Auskunft über die Tendenz zur Flächenkorrosion von reinen Metallen. In einem erweiterten Pourbaix-Diagramm wie in Abbildung 9 lassen sich anhand der Stromdichte in Abhängigkeit des pH-Werts und des Potentials zudem Aussagen über die Korrosionsrate treffen. Über das Verhalten bei Kontakt mit anderen Metallen können jedoch keine Rückschlüsse gezogen werden.

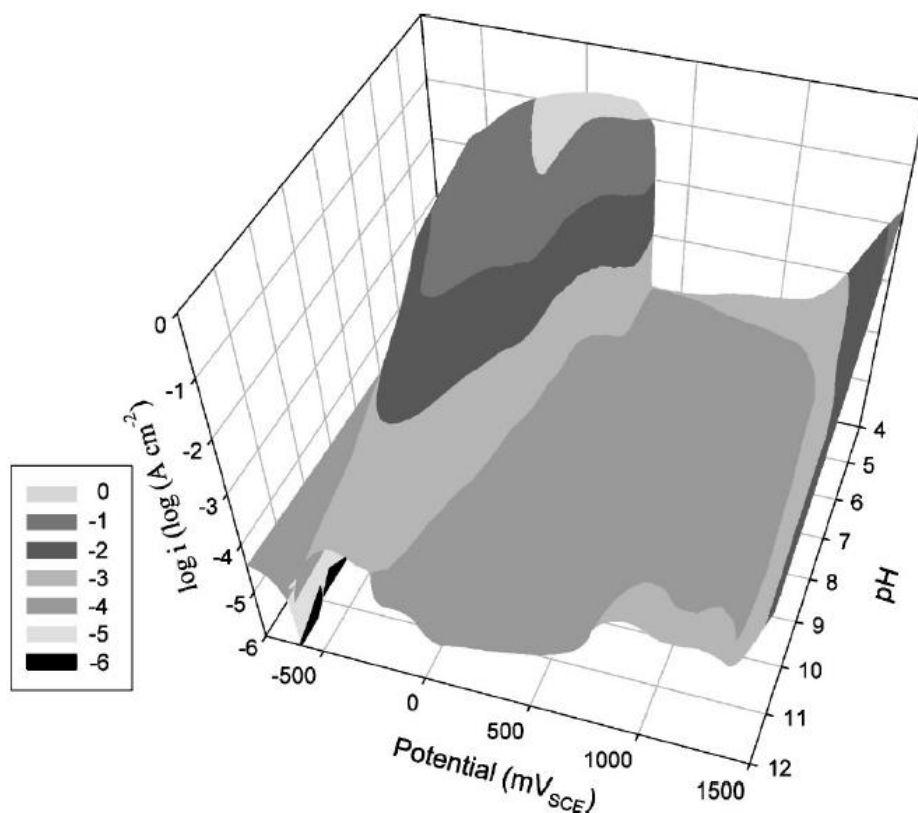


Abbildung 9: Pourbaix-Diagramm von Eisen mit der Stromdichte über pH-Wert und Potential [18].

3.2 Korrosionsarten

Der Begriff *Korrosion* bezeichnet die Beschädigung eines Werkstoffs aufgrund von Wechselwirkungen mit dessen Umgebung. Dieses in der Regel unerwünschte Verhalten war bereits in der Antike bekannt und wurde *corrōsiō* (lateinisch: Zersetzung, Zernagung) genannt. Während auch nicht-metallische Werkstoffe wie Polymere oder Gläser von Korrosion betroffen sein können, entstehen die größten finanziellen Schäden und Beeinträchtigungen bei der Korrosion von Metallen [1]. So wird diese insbesondere von der DIN EN ISO 8044 definiert als „physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalles, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann“ [12]. Diese Reaktion ist thermodynamisch getrieben, denn die Produkte des Korrosionsprozesses sind chemisch stabiler als die metastabilen elementaren Metalle. Somit ist Korrosion ein Vorgang, der nicht gestoppt, aber mit geeigneten Maßnahmen verlangsamt werden kann.

Wie der tatsächliche Korrosionsprozess chemisch abläuft, hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab. Zu den wichtigsten Einflüssen gehören die chemische Zusammensetzung und Geometrie des Werkstoffs, etwaige Beschichtung und die Umgebung. Diese ist wiederum charakterisiert von der relativen Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Konzentrationen diverser Ionen und auch insbesondere von dem pH-Wert. Folgende Korrosionsarten werden im Folgenden beschrieben: Flächenkorrosion, Galvanische Korrosion, Spaltkorrosion und Filiformkorrosion.

3.2.1 Flächenkorrosion

Diese Form der Korrosion führt zu einem räumlich und zeitlich vergleichsweisen gleichförmigen Abtrag im Gegensatz zur später erläuterten lokalen Korrosion und ist meist weniger kritisch, da erst großer Masseverlust zu einem Versagen des Bauteils führen kann. Dies wird jedoch häufig rechtzeitig bemerkt, da Flächenkorrosion im Vergleich zur lokalen Korrosion langsamer abläuft und die Korrosionsprodukte großflächig sichtbar werden. Der bekannteste Vertreter dieses Korrosionstyps ist wahrscheinlich „das Rosten“ von Stahl in der Umgebungsluft. Ein Stahlblech mit Rotrost nach einem Korrosionstest wird in Abbildung 10 links als Beispiel gezeigt.

In Abbildung 10 rechts [23] ist der Masseverlust von drei verschiedenen Stählen über der Zeit aufgetragen. Die blanken Stahlflächen korrodieren am schnellsten und die dabei entstehenden Korrosionsprodukte behindern den weiteren Angriff. Der Abtrag nach einem Jahr liegt in der Größenordnung von 10-100 mg/cm², dies entspricht einer Angriffstiefe im Werkstoff von 15 bis 150 µm für Stahl. In aggressiveren Umgebungen wie z. B. Meerwasser ist die Korrosionsrate meist eine Größenordnung höher. Als Richtwerte für praktische Anwendungen können Korrosionsraten grob in folgende drei Kategorien unterteilt werden [24]:

- <0,15 mm/Jahr: gute Korrosionsbeständigkeit
- 0,15 - 1,5 mm/Jahr: ausreichende Korrosionsbeständigkeit
- >1,5 mm/Jahr: unzureichende Korrosionsbeständigkeit

Offensichtlich können solche Angaben nur Richtwerte darstellen, die für reale Bauteile je nach entsprechenden Anforderungen variieren können. Bei der Angabe von Korrosionsraten ist zudem der untersuchte Zeitraum wichtig, da diese Korrosionsform zu Beginn am schnellsten vorschreitet und die Rate mit der Zeit abnimmt [23, 25]. Die Verlangsamung der Flächenkorrosion wird in der Regel von der Oxidschicht verursacht, die den Kontakt zwischen Metalloberfläche und Umwelt und damit die Reaktionsgeschwindigkeit mindert. Die Korrosionsrate selbst wird üblicherweise als Masseverlust pro Fläche oder Angriffstiefe pro Zeiteinheit angegeben. Gängige Einheiten sind 1 g/(cm² h) und 1 mg/(cm² s) oder 1 mm/a und 1 µm/a. Zusätzlich kann der Korrosionsprozess mit der Stromdichte pro Fläche charakterisiert werden, z. B. 1 µmA/cm² oder 1 A/m².

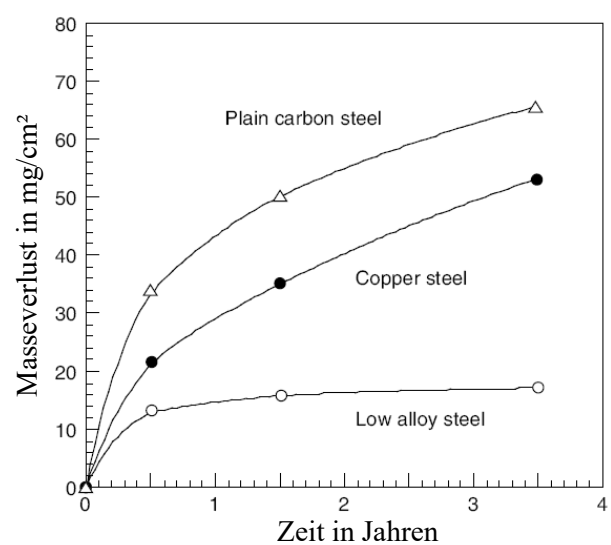
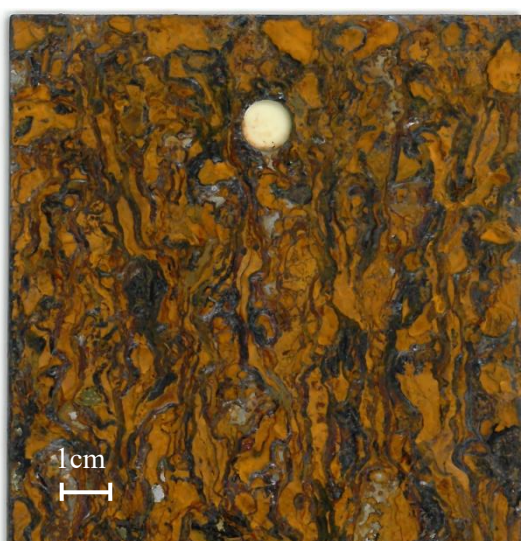


Abbildung 10: Links, Rotrost auf einem Stahlblech nach einem Korrosionstest. Rechts, Masseverlust über der Zeit von verschiedenen Stählen in Umgebungsatmosphäre [18].

Wenn der metallische Werkstoff einem Elektrolyten, wie z. B. Meerwasser oder kondensierte Luftfeuchte, ausgesetzt ist, bilden sich lokale anodische und kathodische Bereiche aus. Die Ursache für diese scheinbar zufällige Verteilung sind meist Verunreinigungen, Fehlstellen oder Phasengrenzen des Werkstoffs oder lokale Konzentrationsunterschiede der Ionen im Elektrolyten. Zwischen diesen lokalen Elektroden fließen Korrosionsströme und das Metall geht an der *Anode* in Lösung. Der Elektronenüberschuss fließt durch das Metall zur *Kathode* und wird dort z. B. in der Sauerstoffreduktion verbraucht. Aufgrund der veränderten Ionenkonzentration und Geometrie verschieben sich die Kathoden und Anoden. Sowohl im zeitlichen als auch räumlichen Mittel kommt es zu einem gleichmäßigen Abtrag des Werkstoffs.

3.2.2 Galvanische Korrosion

Diese Korrosionsform tritt im Allgemeinen auf, wenn zwei unterschiedliche Metalle in elektrischem Kontakt sind und von einem Elektrolyten umgeben werden. Eine weitere geläufige Bezeichnung ist die Bimetallkorrosion. Ein deutliches Beispiel ist eine Carbonstahl-Mutter auf einer Edelstahl-Schraube wie in Abbildung 11 links dargestellt [26]. Erstere besitzt ein deutlich kleineres Ruhepotential in einem Elektrolyten als Edelstahl und wird somit zur Anode dieses galvanischen Paares. Zudem ist die Oberfläche der Kathode deutlich größer als die Anode, was die Korrosionsrate erhöht und in der Praxis vermieden werden sollte.

In der Regel läuft die galvanische Korrosion deutlich schneller als die Flächenkorrosion ab. In Abbildung 11 rechts [27] werden die Korrosionsraten von Aluminium in Meerwasser in diversen galvanischen Paaren sowie die Flächenkorrosion, d. h. ohne Kontakt mit einem anderen Metall, verglichen. Wenn Aluminium in elektrischem Kontakt mit einem edleren Metall steht, korrodiert es deutlich schneller, hier um einen Faktor 5 bis 18, als bei der Flächenkorrosion. Der Mechanismus ist hierfür der gleiche wie in einer galvanischen Zelle, z. B. in einer Batterie. Das edlere Metall des Paares wird zur Kathode und das unedlere bzw. aktivere Metall zu der Anode. Wie zuvor fließt der elektrische Strom von der Kathode zur Anode, wo das Metall in Lösung geht. Entscheidend zur Unterscheidung zwischen edler und aktiver Elektrode ist das jeweilige *Ruhepotential* der Metalle. Es gilt zu beachten, dass das Ruhepotential stark von der Umgebung und insbesondere von der Elektrolytzusammensetzung abhängt. Somit lassen sich nur Aussagen über die Korrosionstendenz, nicht aber über die Korrosionsraten, treffen. Meist führt jedoch eine größere Differenz der Ruhepotentiale zu einer höheren Korrosionsrate.

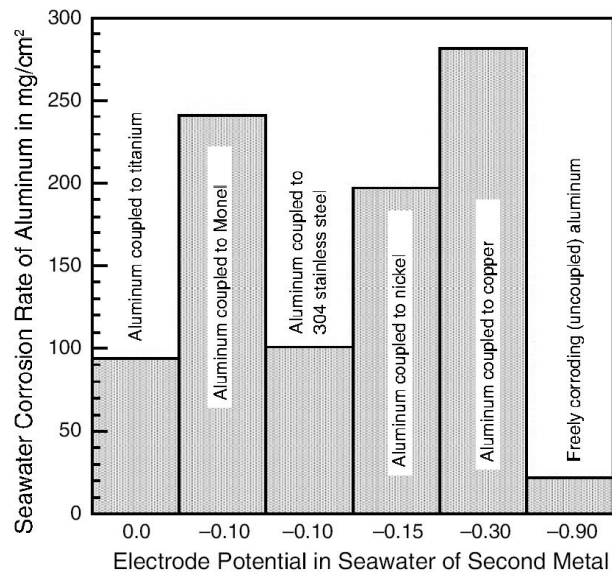
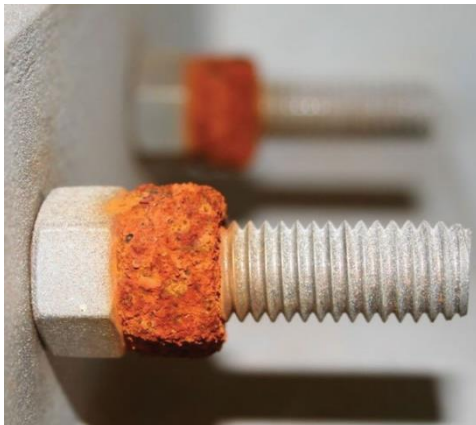


Abbildung 11: Links, galvanische Korrosion an einer Carbonstahl-Mutter in Kontakt mit Edelstahl [26]. Rechts, Vergleich der Korrosionsraten von fünf verschiedenen galvanischen Paaren zur Flächenkorrosion von Aluminium [18].

Dieser Effekt kann auch gezielt für den *kathodischen Korrosionsschutz* genutzt werden. Hierfür wird eine sogenannte *Opferanode* elektrisch mit dem zu schützenden Metall, der Kathode, verbunden. Je unedler das Metall ist, desto stärker ist die Schutzwirkung. Somit ist Zink mit seinem sehr niedrigen Potential besonders geeignet und wird häufig an Schiffsrümpfen oder in Kesseln als Opferanode oder als Verzinkung von Metalloberflächen, die der Witterung ausgesetzt sind, genutzt. Die Korrosion an verzinkten Metalloberflächen wird detailliert in Abschnitt 3.3.2 besprochen.

3.2.3 Spaltkorrosion

Dies ist neben der Lochfraß-Korrosion die häufigste Form von lokaler Korrosion und kann an geometrischen Engstellen auftreten, wie z. B. Flanschen, Dichtungen, Schraubköpfen und -gewinden oder unter Korrosionsprodukten. Der Spalt an der Metalloberfläche kann hierbei von einer anderen Metalloberfläche oder von einem nicht-metallischen Objekt gebildet werden. Ein elektrischer Kontakt zwischen dem Metall und dem blockierenden Element ist also nicht notwendig. Solch eine Geometrie ist schematisch in Abbildung 12 dargestellt. Eine Voraussetzung ist wie zuvor der Kontakt des Metalls mit einem Elektrolyten. Der von einer Blockade gebildete Spalt muss in etwa so dick oder schmaler sein als die Sauerstoff-Diffusionsschicht im Elektrolyten, d. h. etwa $d \leq 0,5$ mm [18]. Dort finden genauso wie an der offenen Metalloberfläche stetig die kathodische Sauerstoff-Reduktion statt

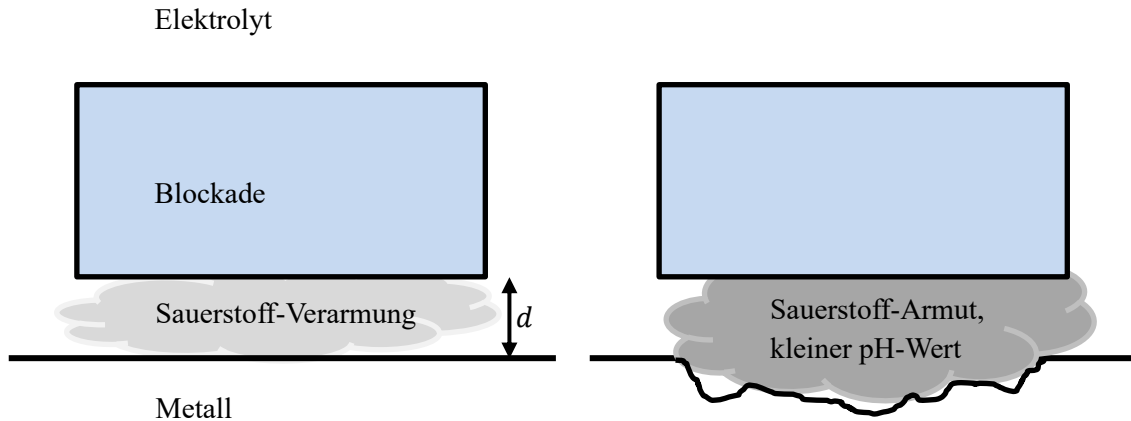
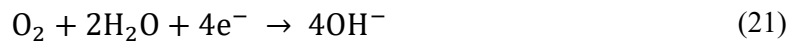


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Ausgangssituation (links) und fortschreitender Spaltkorrosion (rechts).



Aufgrund der Geometrie diffundiert der Sauerstoff nicht rasch genug in den Spalt und es kommt zu einer Sauerstoff-Verarmung im Gegensatz zu der nicht blockierten Metalloberfläche. Folglich ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoff-Reduktion im Spalt kleiner und der kathodische Strom ist kleiner als auf einer freien Metalloberfläche. Dies wird für Eisen auch in Abbildung 13 links [28] dargestellt. Unabhängig von der Breite des Spalts ($d \leq 0,5 \text{ mm}$) ist der kathodische Strom eine Größenordnung kleiner als bei einer freien Oberfläche. Die Sauerstoff-Verarmung beeinflusst zudem das Ruhepotential des Metalls im Spalt, was auch in Abbildung 13 rechts [28] veranschaulicht wird. Es ist zu erkennen, dass die Potentiale in den zwei Spalten mit $d \leq 0,5 \text{ mm}$ negativer sind als die Ruhepotentiale der offenen Metalloberfläche. Im Spalt

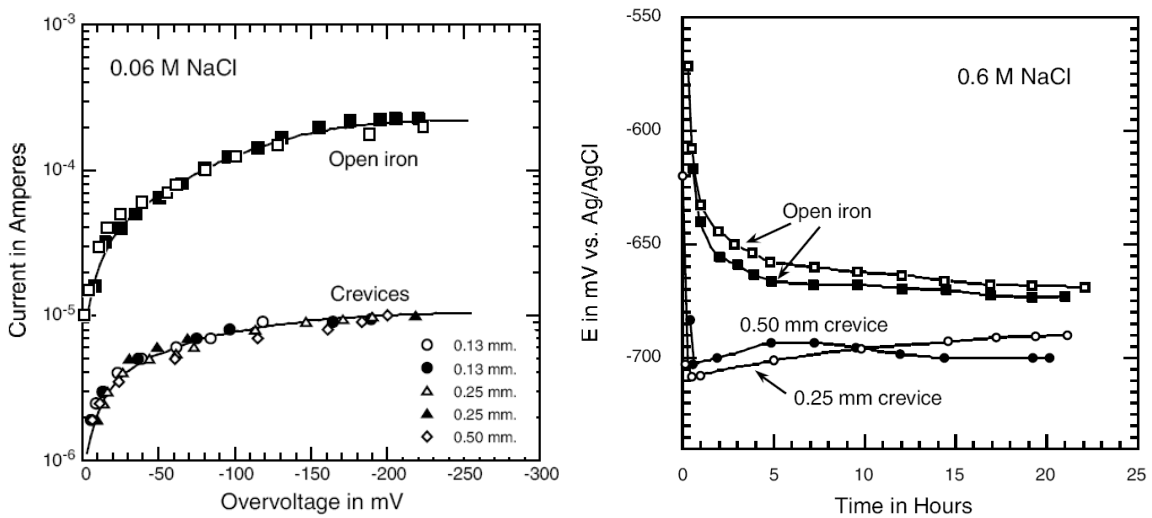
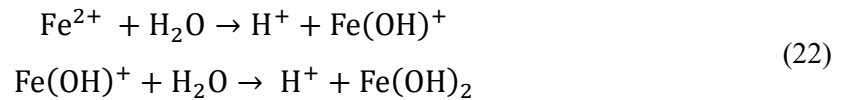


Abbildung 13: Links, kathodische Äste der Polarisationskurven für freie Eisen-Oberfläche und im Spalt. Rechts, Entwicklung des Ruhepotentials von Eisen im Elektrolyten außerhalb und innerhalb des Spalts [28].

bildet sich somit eine Anode aus, während der Außenbereich zur Kathode wird. Diese Potentialdifferenz zwischen dem Inneren und Äußeren des Spalts ist mit 25 mV relativ klein, reicht aber dennoch aus, um die Spaltkorrosion zu initiieren. Die bei der Oxidation freiwerdenden Metall-Kationen hydrolysieren unter der Bildung von Hydroxiden und Wasserstoff-Ionen



Die erhöhte Wasserstoffionen-Konzentration begünstigt den Korrosionsfortschritt weiter, da ein kleiner pH-Wert bei den meisten Metallen (s. a. Abschnitt 3.1.6 Pourbaix-Diagramme) zu einer Störung der Passivität und höheren Korrosionsströmen führt. Für die Spaltkorrosion an Stahl mit 0,6 M NaCl-Lösung kann der pH-Wert bis auf 1,7 absinken [29, 30].

Ein weiterer verstärkender Effekt kann durch den Ladungsausgleich stattfinden. Anionen migrieren in den Spalt, um den Ladungsüberschuss der Kationen auszugleichen. Nishimoto et al. berichten, dass die Chloridionen-Konzentration im Spalt innerhalb 30 min von 0,01 M auf ca. 0,18 M ansteigt [31]. Diese können das Ruhepotential absenken [32] oder auch Lochfraß-Korrosion initiieren [33].

3.2.4 Lochfraß-Korrosion

Namensgebend für diese Korrosionsform sind die Löcher, die sich an der Oberfläche bilden und zu Hohlräumen im Inneren des Metalls heranwachsen können [12] (Abbildung 14). Typische Durchmesser für die sphärischen Beschädigungen des Werkstoffs sind 10 bis 1000 μm

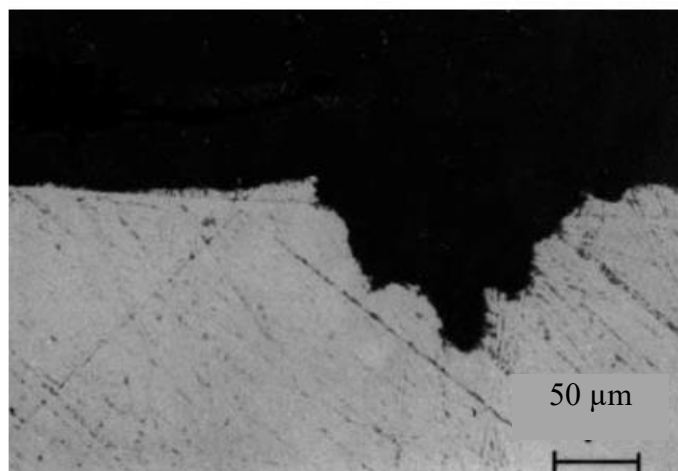


Abbildung 14: Lochfraß an Aluminium [18].

[34]. Wie auch die Spaltkorrosion handelt es sich bei der Lochfraß-Korrosion um einen potentiell gefährlichen Mechanismus, da es zu einem hohen lokalen Materialabtrag führen kann. Der Masseverlust von Lochfraß-geschädigten Metallen ist gleich oder gar höher als bei der Flächenkorrosion [18]. Da der Schaden jedoch auf sehr kleinen Flächen konzentriert ist und das Innere des Werkstoffs angreift, ist ein Versagen des Bauteils deutlich wahrscheinlicher als bei der gleichmäßigen Korrosion und schwieriger zu erkennen.

Die Lochfraß-Korrosion lässt sich in zwei Phasen einteilen: die Initiierung und die Wachstumsphase. Zu Beginn wird die passivierte Metalloberfläche durch einen oder mehreren der folgenden Mechanismen geschädigt: Penetration, Verdünnung oder Risse [33]. Ersterer beschreibt die Diffusion von Anionen, wie z. B. Cl- oder Br-Ionen, durch die passive Oxidschicht an die Metalloberfläche. Der Nächste beschreibt den kontinuierlichen Abtrag der passiven Schicht, während die Risse unterschiedliche Ursachen, wie thermische Spannungen oder mechanischer Abrieb, haben können. Allen gemein ist, dass aggressive Anionen an die Oberfläche des eigentlich passiven Metalls gelangen und die Korrosion auslösen. Zudem muss das Potential im Elektrolyten höher als das sogenannte Lochfraß-Potential ϕ_{Loch} sein. Dieses ist unabhängig sowohl vom pH-Wert als auch von der Art der Anionen (F-Ionen zeigen gegenüber Cl-, Br- und I-Ionen nur leichte Abweichung). Für Eisen gilt z. B. $\phi_{\text{Loch}} = -0,41\text{V}$ gegen SCE [35].

Hingegen ist das Lochfraß-Potential abhängig von der Konzentration der Anionen gemäß der Form

$$\phi_{\text{Loch}} = a + b \ln[\text{Anion}] \quad (23)$$

Die Potentialwerte a, b sind hierbei Konstanten. Wenn das Potential jedoch größer als das sogenannte Inhibitionspotential ϕ_{Inhi} ist, findet eine Repassivierung der Oberfläche mit einer schwerlöslichen Oxidschicht statt. Wenn das Potential im Bereich $\phi_{\text{Loch}} < \phi < \phi_{\text{Inhi}}$ liegt, läuft die Lochfraß-Korrosion analog zur Spaltkorrosion ab. Während an der passiven Oberfläche die Sauerstoff-Reduktion abläuft, wird im Loch das Metall oxidiert. Wie zuvor sinkt durch die anschließende Hydrolyse der Metall-Kationen der pH-Wert im Loch. Zusätzlich findet eine Migration von Anionen aus dem Elektrolyten in das Loch statt um die Ladungsneutralität zu gewähren [36].

In Abbildung 15 ist links das Elektrolytpotential an und in einem Loch von Eisen dargestellt. Nach der Initiierung des Lochfraßes beträgt die Potentialdifferenz zwischen Loch und Umgebung ca. 100 mV. Während wie oben beschrieben eine Versauerung der Elektrolyten im Loch

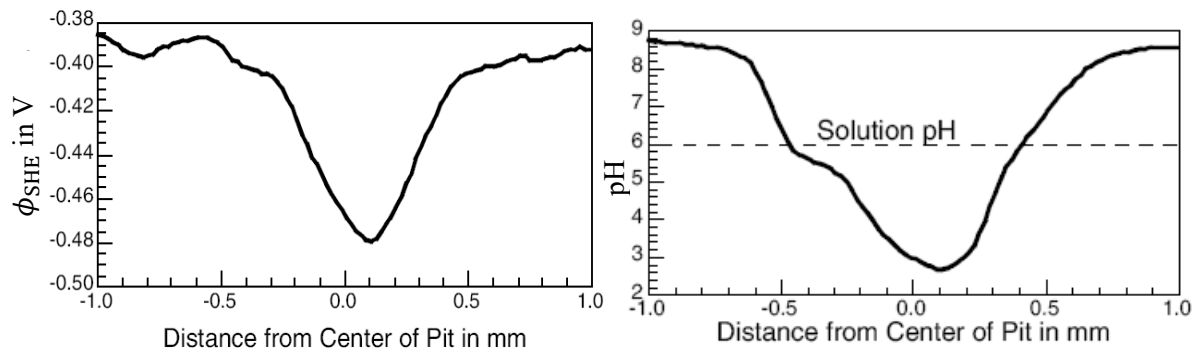


Abbildung 15: Lokale Änderung des Elektrolytpotentials (links) und des pH-Werts (rechts) an einer Lochfraß-Stelle auf Eisen [34].

stattfindet, steigt der pH-Wert in der unmittelbaren Umgebung der Korrosionsstelle aufgrund der bei der Sauerstoff-Reduktion freiwerdenden Hydroxid-Ionen. Zwischen dem Inneren und dem Äußeren kann sich der pH-Wert um 6 Einheiten unterscheiden (Abbildung 15 rechts). Für rostfreien Stahl kann der pH-Wert im Loch bis auf 0 absinken [36]. Der Korrosionsfortschritt läuft analog zur Spaltkorrosion ab, aber es gibt einen deutlichen Unterschied. Während die Stromdichte in einem Spalt typischerweise 1 mA/cm^2 beträgt, fließen bei der Lochfraß-Korrosion Ströme bis zu 1 A/cm^2 [34], da die Angriffsstellen stark lokalisiert sind.

3.2.5 Filiformkorrosion

Unter Filiformkorrosion versteht man nach DIN 8044 eine „Art der korrosiven Unterwanderung von Beschichtungen auf Metallwerkstoffen, die fadenförmig verläuft und in der Regel von unbeschichteten Kanten oder einer örtlichen Beschädigung ausgeht“ [12]. Besonders Aluminium-Werkstoffe sind von diesem Korrosionstyp betroffen, aber auch Stahl und Magnesium können von der Filiformkorrosion betroffen sein [37]. Ein typisches Erscheinungsbild ist in Abbildung 16 dargestellt. Die Filiformfäden wachsen ausgehend von der Beschädigung der Beschichtung (hier eine X-Form). Die notwendigen Voraussetzungen hierfür sind eine hohe Luftfeuchte (65-95 % rel. Luftfeuchte), eine ausreichende Wasserdurchlässigkeit der Beschichtung und eine Initiierung (z. B. mit Chlor-Ionen oder Schwefeldioxyde) an einer beschädigten Stelle der Beschichtung [38].

Für Aluminium wird das schnellste Fadenwachstum bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und 80 % bis 90 % rel. Luftfeuchte beobachtet. In Wasser-gesättigter Luft hingegen kommt es hingegen zu Blasenbildung [8]. Die Art der Beschichtung hat keinen offensichtlichen Einfluss auf das Fadenwachstum oder die Größe [18]. Filiformfäden sind typischerweise 0,05-0,5 mm dick und

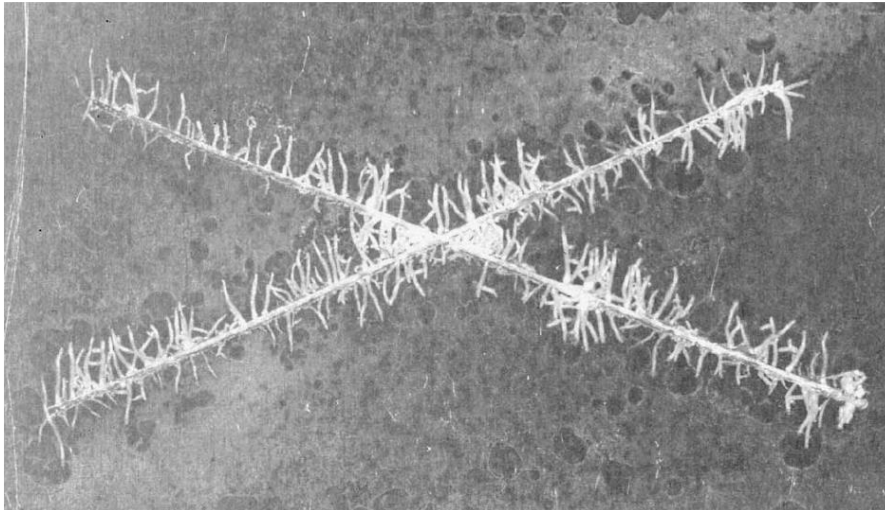


Abbildung 16: Filiform-Korrosion unter Farblack auf einem Aluminium-Werkstoff [39].

propagieren mit einer Geschwindigkeit ≤ 1 mm/d [7]. Der Angriff des Werkstoffs ist mit einer Tiefe bis zu $10 \mu\text{m}$ im Vergleich zu anderen Korrosionsarten relativ gering [39], aber aufgrund der Verformung der Beschichtung optisch auffällig. Bei genauer Betrachtung von Abbildung 16 ist außerdem zu erkennen, dass sich die Fäden nicht kreuzen, aber sich vereinigen können. Die Art der Kationen (Na^+ , Mg^{2+} oder Ca^{2+}) ist nicht entscheidend für den Korrosionsfortschritt, jedoch die Art der Anionen [8].

Ein Filiformfaden lässt sich in einen Kopf, Membran, Rumpf und evtl. einen Spalt gliedern, wie in Abbildung 17 dargestellt. In dem Fadenkopf findet unabhängig vom Rumpf der eigentliche Korrosionsvorgang statt. Dort laufen analog zu den vorigen Abschnitten die anodische Metallauflösung und die kathodische Sauerstoff-Reduktion ab. Der notwendige Sauerstoff und das Wasser diffundieren hierfür durch die Beschichtung bzw. durch eventuell vorhandene Risse [8]. Bei der Filiformkorrosion von Aluminium lagern sich am hinteren Ende des Kopfes die Korrosionsprodukte ($\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{AlO}(\text{OH})$) ab, bilden eine semipermeable Membran und behindern aufgrund der gelartigen Konsistenz den Stoffaustausch zwischen Kopf und Rumpf. Letzterer ist hauptsächlich mit trockenem Aluminiumoxid (Al_2O_3) gefüllt und somit findet dort keine weitere Korrosion statt. Falls der Rumpf an der beschädigten Stelle im Kontakt mit einem Elektrolyten steht, kann in diesem Bereich des Filiformfadens zusätzlich die Spaltkorrosion ablaufen [8].

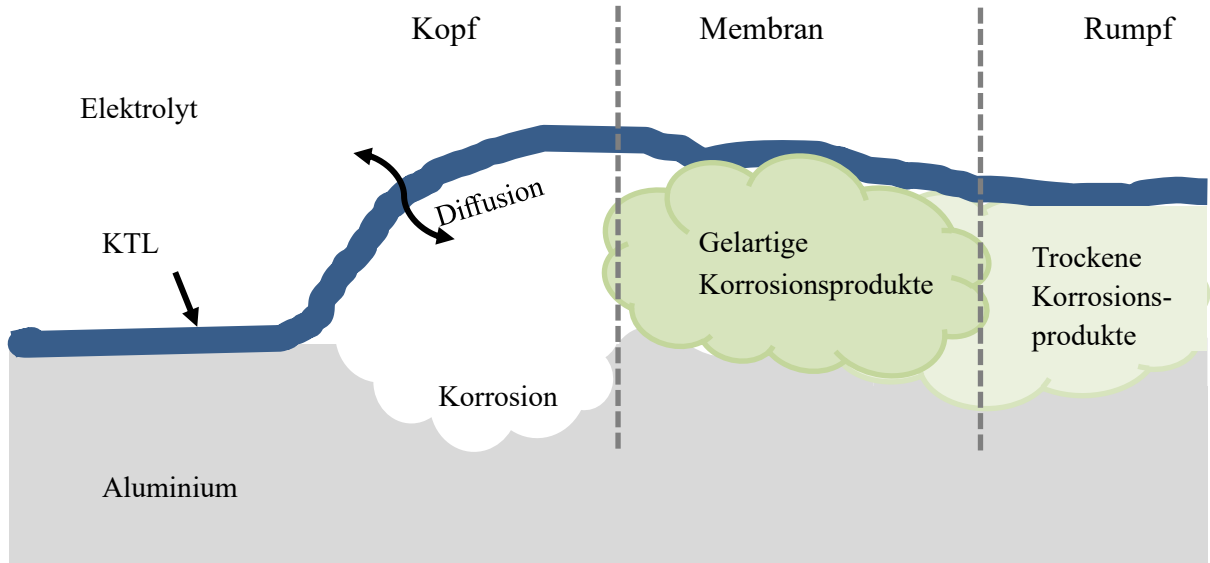


Abbildung 17: Schema eines Filiformfadens bestehend aus propagierendem Kopf, semipermeablen Membran und inaktiven Rumpf nach Ciftci [8].

3.3 Pressgehärtete Stähle

Pressgehärtete Bor-Mangan-Stähle zeichnen sich durch ihre sehr hohe Zugfestigkeit von ca. 1500 MPa aus [40] und zählen somit zu den ultra-hochfesten Stählen [41]. Die Festigkeit von niedrigfesten Stählen liegt hingegen bei rund 400 MPa (Abbildung 18) [42].

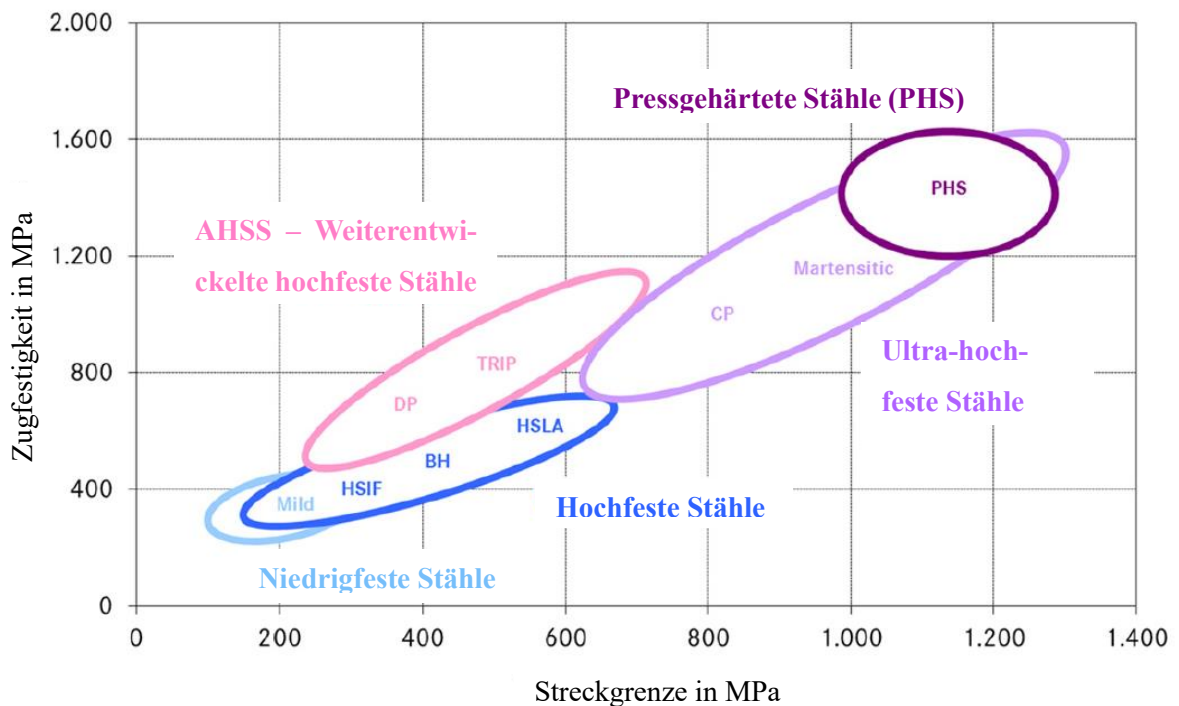


Abbildung 18: Klassifizierung von Stahlsorten nach Festigkeit [42].

Das Herstellungsverfahren des Presshärtens wurde 1977 patentiert [43] und findet seit 1984 Anwendung in der Automobilindustrie [44]. Die Verwendung in der Karosserie und die weltweite Produktion sind seitdem stark angestiegen [6]. Aufgrund der besonderen mechanischen Eigenschaften werden pressgehärtete Stähle z. B. in den A- und B-Säulen, Längs- und Querträgern und in den Tür- und Dachverstärkungen verbaut (Abbildung 19) [45, 46]. So können bei einer Gewichtsreduzierung zugleich die Festigkeit und somit passive Sicherheit der Fahrzeuginsassen erhöht werden.

Ultra-hochfeste Stähle unterscheiden sich gegenüber anderen Stählen in ihrem Gefüge. Während herkömmliche Stähle durch ihre Ferrit-Phase gekennzeichnet sind, liegt bei ultra-hochfesten Stählen die Martensit-Phase vor. Als Ausgangsmaterial eignet sich hierfür insbesondere der Mangan-Bor Stahl 22MnB5 [47, 48]. Solche Stahlbleche werden in einem Ofen bei rund 900 °C für 5 bis 10 min erhitzt, wobei die Ferrit- in die Austenit-Phase übergeht. Anschließend werden die Bleche rasch in gekühlten Pressen auf mindestens 280 °C abgekühlt [49]. Wenn das Blech hierbei in eine gewünschte Form gepresst wird, spricht man auch von *warmumgeformten Stählen*. Diese haben im Gegensatz zu kalt-gepressten Stählen keine Rückfederung [50]. Für das Erreichen der besonderen mechanischen Eigenschaften ist die Abküh-



Abbildung 19: Verschiedene Werkstoffe der Karosserie einer Mercedes-Benz S-Klasse (BR 221) [46].

lungsrate entscheidend, denn nur wenn die kritische Rate von 27 °C/s überschritten wird, erstarrt der Austenit vollständig zu Martensit [47]. Bei der Warmumformung erfordert eine hohe Umformungsrate eines Bauteils eine höhere Abkühlungsrate [6, 51].

Die hohe Temperatur im Ofen führt bei unbeschichteten Stahlblechen zur Oxidation und Entkohlung der Oberfläche. Als Gegenmaßnahmen haben sich die Feualuminierung (Usibor®) [45] und die Feuerverzinkung (Ultraform®) [52] etabliert, welche zudem als Korrosionsschutz wirken.

3.3.1 Feualuminierung

Zwei Typen der Feualuminierung werden kommerziell genutzt. Während Typ 2 eine reine Aluminiumbeschichtung ist, wird der Typ 1 Legierung 7 – 11 Gew. % Silizium beigefügt. Die eutektische Legierung unterdrückt die Bildung von Fe_2Al_5 an der Grenzschicht zwischen der Legierung und dem Stahlsubstrat [53]. Diese intermetallische Phase ist vergleichsweise hart und spröde und kann somit zu Rissen in der Beschichtung bei Umformprozessen führen [54]. In Abhängigkeit des Grads der Umformung können die Risse die komplette Beschichtung bis zum darunter liegenden Stahl durchziehen [55]. Dies wirkt sich nachteilig auf den Korrosionsschutz aus, da die Feualuminierung als Barriere wirkt [56, 57]. Da sich das Ruhepotential der Feualuminierung weniger als 20 mV von dem des Stahlsubstrats unterscheidet [58], ist der kathodische Schutz deutlich schwächer als bei einem Zink-Überzug. Je nach Elektrolyt kann das Aluminium auch passiv sein und nur einen Barrierschutz bieten, z. B. in Sulfat-haltigen Lösungen [59]. Wenn die Aluminiumschicht beschädigt ist, wird der Korrosionsfortschritt stattdessen von schwerlöslichen Korrosionsprodukten gehemmt, welche sich in Rissen und Hohlräumen ansammeln [57]. Dieser Schutzmechanismus ist dem einer Feuerverzinkung gleichwertig [60, 61].

Beim Presshärten bildet sich aus der eutektischen Al-Si-Legierung durch die Wärmebehandlung und schnelle Abkühlung eine komplexe Struktur aus verschiedenen Phasen. Bei einer geeigneten Wahl der Prozessparameter (Erwärmungsrate 10 °C/s, Ofentemperatur ~920 °C, Haltezeit \lesssim 5 min) entstehen alternierende Schichten aus aluminiumreichen $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{FeAl}_2$ und eisenreichen Fe_2SiAl_2 [54, 57, 60, 62–64] (Schichten *a* bis *d* in Abbildung 20).

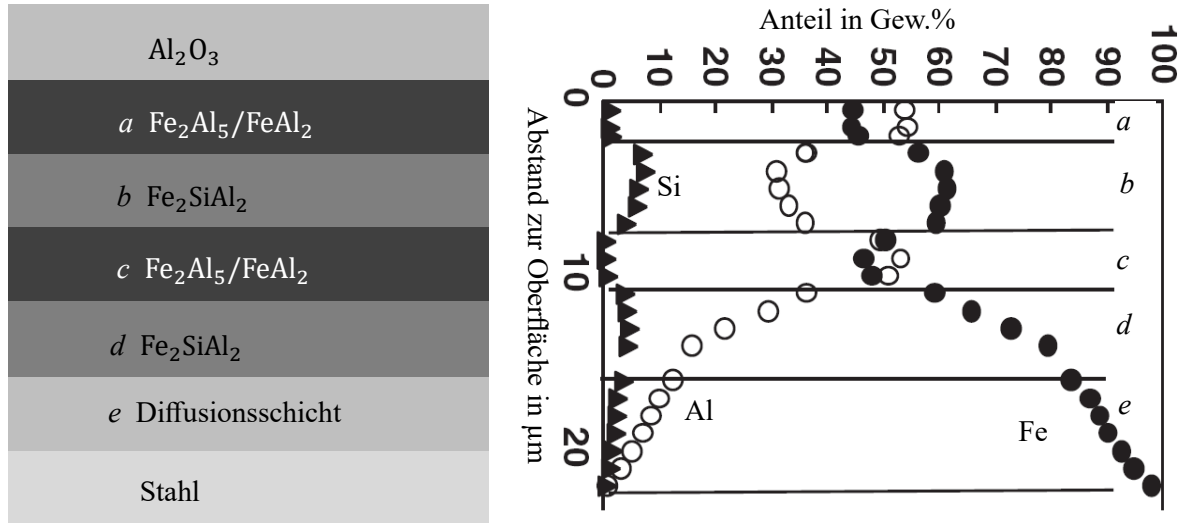


Abbildung 20: Links, schematischer Schichtaufbau einer Feueraluminierung nach der Wärmebehandlung mit geeigneten Prozessparametern [53]. Rechts: chemische Zusammensetzung der Phasen nach 30 s bei 950 °C [64].

Bei höheren Ofentemperaturen oder längeren Haltezeiten gehen die verschiedenen Phasen von außen nach innen durch Diffusion in die Fe_2SiAl_2 -Phase und in die Diffusionsschicht ($\alpha\text{-Fe}$) über (Schichten d und e in Abbildung 21). An deren Phasengrenze ändern sich die chemische Zusammensetzungen der drei Elemente kontinuierlich [60, 62, 64, 65]. Ein hoher Eisengehalt in der Aluminium-Beschichtung kann vorteilhaft für den Umformprozess sein, da die $\alpha\text{-Fe}$ Phase (≥ 70 At. % Fe) dehnbarer als FeAl_2 ist [65].

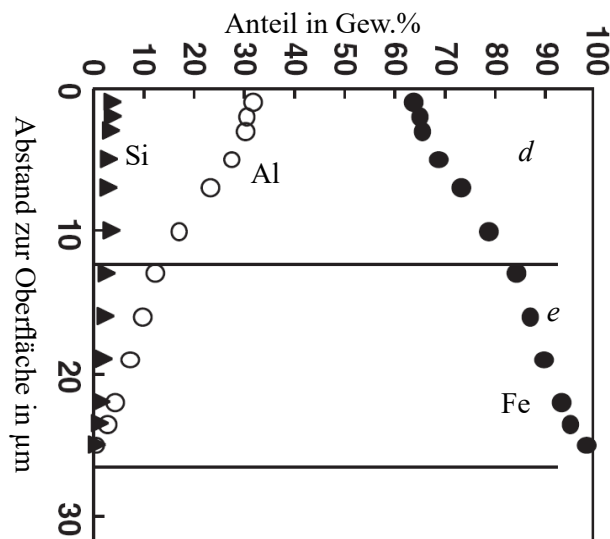


Abbildung 21: Chemische Zusammensetzung einer Feueraluminierung nach 5 min Haltezeit bei 950 °C [64].

3.3.2 Feuerverzinkung

Drei Typen der Feuerverzinkung werden kommerziell eingesetzt, welche sich hauptsächlich in ihrem Aluminiumanteil unterscheiden. Die sogenannte „Galvalume“ Beschichtung beinhaltet 55 Gew. % Al, während der „Galfan“ Typ eine eutektische Zn-Al-Legierung ist, d. h. 5 Gew. % Al enthält [66]. Für pressgehärtete Stähle wird häufig eine Feuerverzinkung mit < 1 Gew. % Al genutzt [52]. Ohne Aluminium verdampft die Zinkbeschichtung während der Wärmebehandlung im Ofen, da die Siedetemperatur (907 °C) etwa gleich der Ofentemperatur ist. Durch die Zugabe von Aluminium bildet sich während der Wärmebehandlung auf der Oberfläche Aluminiumoxid, welches die darunter liegende Zinkschicht vor Verdampfung schützt [67]. Statt Aluminium sind auch andere leicht oxidierende Elemente wie Silizium, Titan oder Magnesium zur Zugabe geeignet [58]. Letzteres wirkt sich zudem positiv auf den Korrosionsschutz aus [68, 69]. Zusätzlich wird durch den Aluminiumanteil an der Grenzfläche zum Stahlsubstrat $\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$ gebildet, was die Entstehung von spröden Fe-Zn-Phasen an der Grenzfläche zum Stahlsubstrat unterdrückt [53] (Abbildung 22).

Die Wärmebehandlung bei rund 900 °C führt zur Interdiffusion der verschiedenen Metalle, wodurch sich die Dicke der Beschichtung etwa verdoppelt [58, 70]. Fleischanderl et al. berichten, dass die ursprüngliche Zinkschicht 10 µm dick ist (Abbildung 22) und sich die Dicke der finalen Legierung auf 20 µm verdoppelt [58] (Abbildung 23). Diese setzt sich aus der oberflächlichen Al_2O_3 -Oxidschicht, der Γ -Fe-Zn Phase und der α -Fe(Zn) Phase zusammen [71].

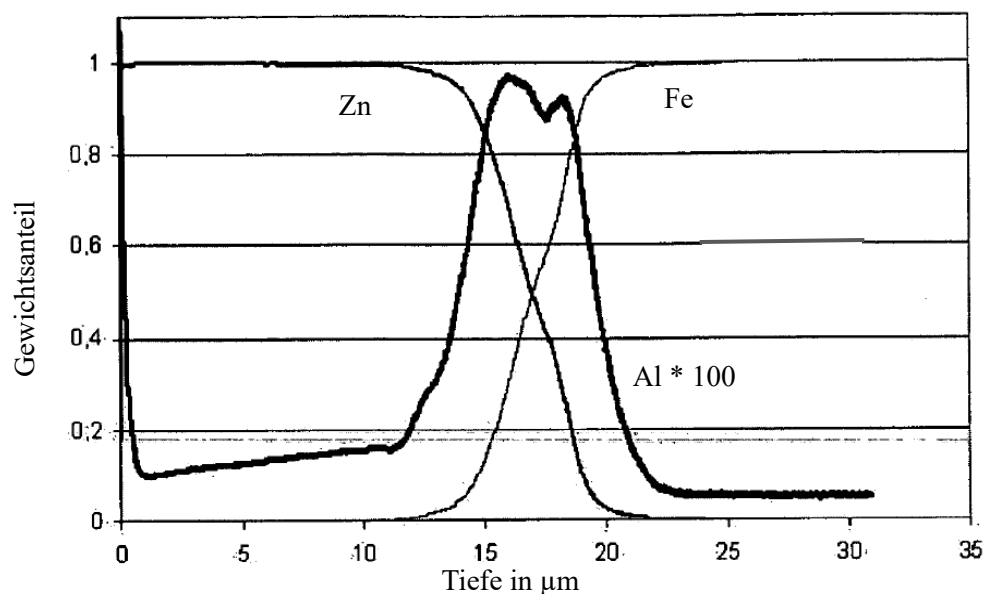


Abbildung 22: Elementzusammensetzung in Abhängigkeit der Tiefe einer Feuerverzinkung vor der Wärmebehandlung [58].

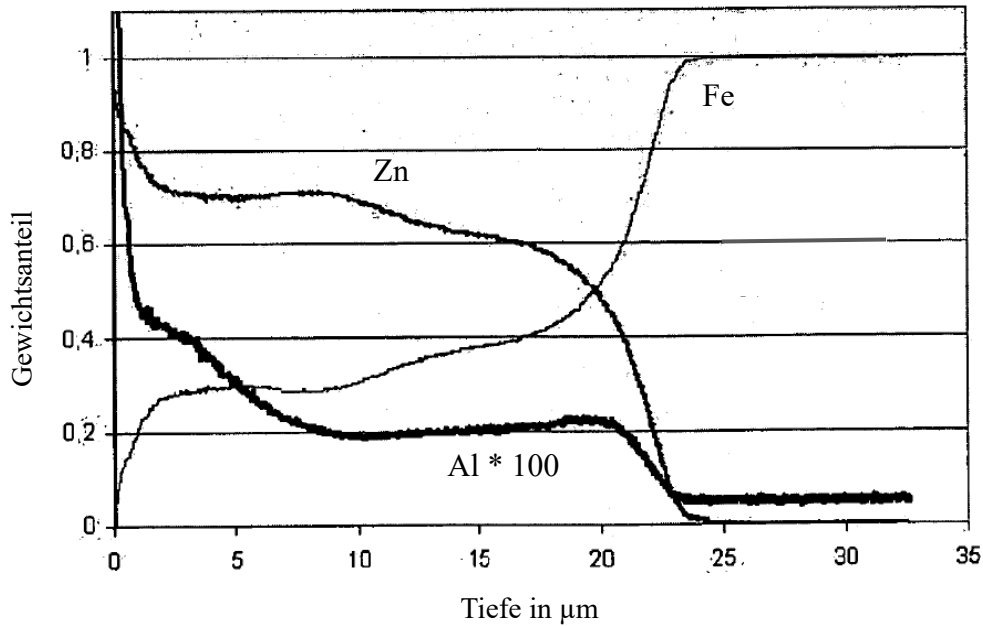


Abbildung 23: Elementzusammensetzung in Abhängigkeit der Tiefe einer Feuerverzinkung nach der Wärmebehandlung [58].

Letztere ist eine ungeordnete Eisenphase mit Zink in fester Lösung, deren Zinkgehalt mit zunehmender Tiefe kontinuierlich abnimmt. Der Eisenanteil der Γ -Phase, welche den Großteil der Beschichtung ausmacht, reicht von 23,5 bis 28,0 Gew. % [66, 72]. Die beiden Phasen haben keine ebene Schichtgrenze, sondern zeichnen sich durch ein sogenanntes „Leoparden-Muster“ im Querschliff aus [58, 72].

Das Zink in der Γ -Phase senkt das Ruhepotential im Vergleich zum Eisen und bietet somit einen kathodischen Korrosionsschutz für das Stahlsubstrat. Autengruber et al. berichten, dass dieser im Vergleich zu ungehärteten Stahloberflächen fünfmal länger in zyklischen Korrosionstests wirkt [73]. Die Ursache hierfür ist die doppelte Dicke der Beschichtung, welche sich auch im Verlauf der Ruhepotentiale während der galvanostatischen Auflösung (Abbildung 24) widerspiegelt. Zusätzlich bieten die Korrosionsprodukte einen Barrierschutz für das Stahlsubstrat [73]. Insbesondere Simonkollite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$) hemmt die Korrosionsprozesse aufgrund der kompakten Morphologie [74] und der Bindung von aggressiven Chloridionen [69].

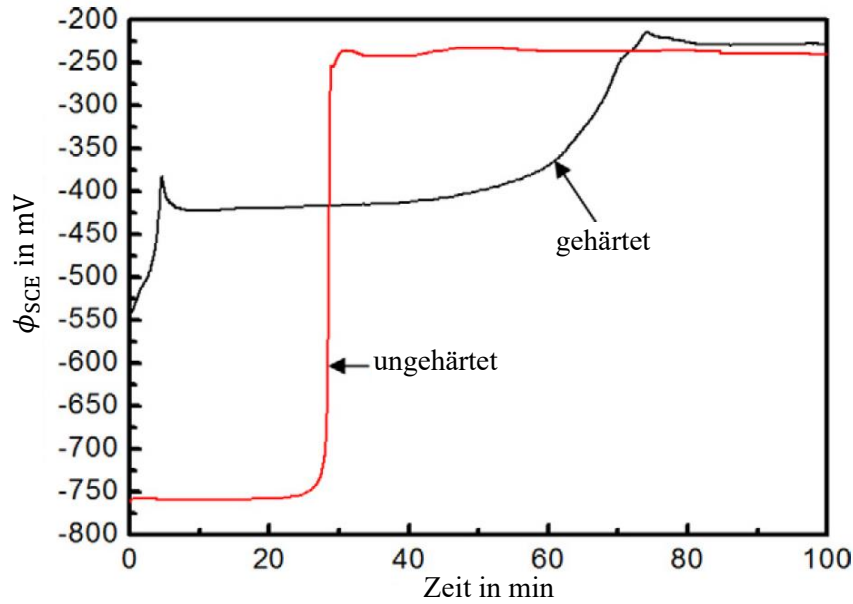


Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der Ruhepotentiale von gehärteten und ungehärteten, feuerverzinkten Stahloberflächen während der galvanostatischen Auflösung [73].

3.4 Korrosionssimulation

Das Forschungsgebiet der Korrosionssimulation ist mit ca. 30 Jahren relativ jung [75], denn erst seit einigen Jahrzehnten sind Computer leistungsstark genug um die aufwendigen Gleichungssysteme zu lösen. Wie bei allen Simulationen muss ein Kompromiss zwischen mikroskopischen Details und Genauigkeit sowie Systemgröße und Simulationszeit getroffen werden, damit die Berechnungszeit praktikabel bleibt. Im Folgenden werden verschiedene aktuelle Modelle gemäß ihrer Zeitskala in mikro-, meso- und makroskopische Ansätze gegliedert und kurz erläutert. Da die mikroskopischen Modelle einen hohen Detailgrad aufweisen, ist deren numerische Berechnung aufwendig und ermöglicht oft nur einen simulierten Zeitraum von Minuten oder Stunden. Makroskopische Ansätze erlauben hingegen Vorhersagen des Korrosionsfortschritts über einen Zeitraum von Jahren zu Lasten der Genauigkeit. Diese grobe Gliederung dient einem Überblick und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Während die im Folgenden beschriebenen Ansätze zur Beschreibung von verschiedenen Korrosionsarten, wie galvanische Korrosion, Flächen-, Loch- oder Spannungsrisskorrosion, geeig-

net sind, existieren nach Kenntnisstand des Autors bisher keine Modellierungsansätze für Filiformkorrosion. Das in dieser Arbeit verwendete Modell wird in den Abschnitten 5.5.1 *Erweiterung des Simulationsmodells* und 5.5.4 *Filiformkorrosion* genauer beschrieben.

3.4.1 Mikroskopische Ansätze

3.4.1.1 Elektrochemisches Transport-Reaktions-Modell

Der Ansatz des elektrochemischen Transport-Reaktions-Modells wird in der englischen Literatur teilweise auch als „coupled electrochemical-transport-reaction model“ (CETR) bezeichnet und zeichnet sich durch den höchsten Detailgrad aus. Die Konzentrationen aller relevanten Ionen und Moleküle im Berechnungsraum werden hierfür mit folgender Formel berechnet [76]

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = R_i - \vec{\nabla} \vec{N}_i \quad (24)$$

c_i ist die Konzentration der chemischen Spezies i , R_i ist deren Reaktionsrate und N_i beschreibt den Teilchenstrom.

Letzterer wird mit der Nernst-Planck-Gleichung beschrieben, welche die Diffusion, Migration und die Konvektion \vec{v} des Elektrolyten beinhaltet

$$\vec{N}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i - \frac{z_i e c_i D_i \vec{\nabla} \phi}{k_B T} + c_i \vec{v} \quad (25)$$

D_i und z_i sind die Diffusionskonstante und Ladungszahl der Spezies i , e ist die Elementarladung, ϕ das elektrische Potential im Elektrolyten, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Die Gesamtreaktionsrate für die Spezies i wird wie folgt berechnet

$$R_i = \sum_n \omega_{i,n} \left(\vec{k}_n \prod_{j, \forall \omega_{j,n} > 0} (c_j)^{\omega_{j,n}} - \bar{k}_n \prod_{j, \forall \omega_{j,n} < 0} (c_j)^{-\omega_{j,n}} \right) \quad (26)$$

Hier beschreiben der Index i und j die Spezies i bzw. j und der Index n die n -te Reaktion, $\omega_{i,n}$ den stöchiometrischen Koeffizienten (positiv für Reaktanten und negativ für Reaktionsprodukte) und \vec{k}_n und \bar{k}_n die Reaktionsrate der Hin- bzw. Rückreaktion.

Die Gleichungen (24) bis (26) werden unter der Nebenbedingung der Elektroneutralität gelöst

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (27)$$

Die Stromdichte an der Elektrodenoberfläche aufgrund der anodischen und kathodischen Reaktionen ist anhängig von der Konzentration der Reaktanten und der Polarisierung η (vergleiche Gleichung (18))

$$i_k = - \sum_j i_{0,j} (c_j^0)^{\omega_j} \exp\left\{-\frac{\alpha_j e \eta}{k_B T}\right\} \quad (28)$$

Obige Gleichung beschreibt die kathodische Stromdichte mit der Austauschstromdichte $i_{0,j}$ und Konzentration an der Elektrodenoberfläche c_j^0 für die Spezies j (i_a analog).

Einige Beispiele für diesen Simulationsansatz sind:

- Lochfraß in Aluminium (Abbildung 25, Xiao und Chaudhuri, 2011) [76]
- Initiierung des Lochfraßes (Abodi et al., 2012) [77]
- Galvanische Korrosion eines Zink-Überzugs auf Stahl (Thebault et al, 2012) [78]
- Spaltkorrosion an rostfreiem Stahl (Sun et al., 2014) [79]
- Korrosionsprodukte auf Magnesium-Aluminium-Paar (Höche, 2015) [80]

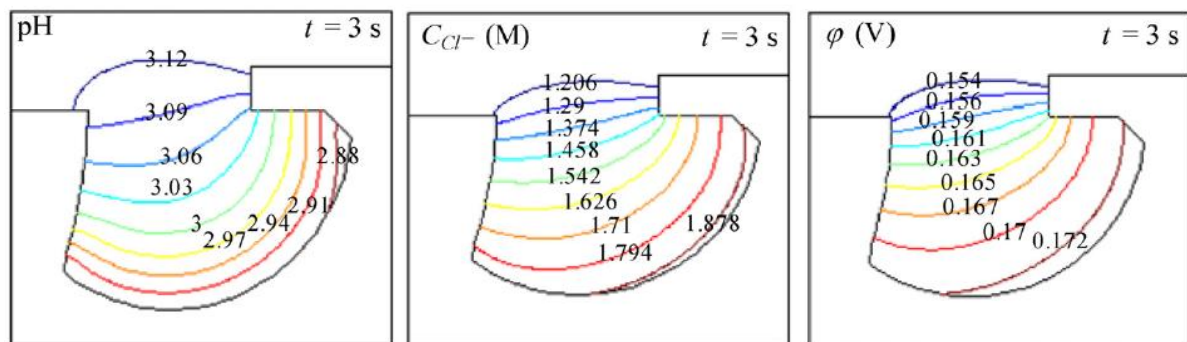


Abbildung 25: Lokaler pH-Wert (links), Chloridionen-Konzentration (Mitte) und Elektrolytpotential (rechts) an einer Lochfraßstelle auf Aluminium im elektrochemischen Reaktions-Transport-Modell. Der Durchmesser der Öffnung beträgt 4 mm [76].

3.4.1.2 Phasefeld-Modell

Die Phasefeld-Methode eignet sich zur Beschreibung von Systemen mit zwei oder mehr Phasen und deren Phasenübergängen. Für die Korrosionssimulation wird die räumliche und zeitliche Entwicklung der Metallkonzentration c beschrieben. Die dimensionslose Konzentration c' ist das Verhältnis zu der Konzentration im Festkörper c_f

$$c' = \frac{c}{c_f} \quad (29)$$

Der zeitliche Verlauf kann mittels einer kontinuierlichen Feldvariabel ϕ berechnet werden [81]. Diese beschreibt den Phasenzustand

$$\phi = \begin{cases} 0, & \text{Elektrolyt} \\ 1, & \text{Festkörper} \end{cases} \quad (30)$$

Deren Zeitableitung wird von der Allen-Cahn-Gleichung [82] beschrieben

$$\frac{\delta\phi}{\delta t} = -L \left(\frac{\delta f}{\delta\phi} - \alpha_\phi \nabla^2 \phi \right) \quad (31)$$

Die Zeitableitung der Konzentration wird bestimmt von der Cahn-Hillard-Gleichung [83]

$$\frac{\delta c'}{\delta t} = \nabla \cdot M \nabla \frac{\delta f}{\delta c'} \quad (32)$$

L und M sind Parameter für die Kinetik der Phasengrenze bzw. Mobilität der Diffusion und α_ϕ ist ein Koeffizient für den Energiegradienten.

Die freie Energiedichte f beinhaltet zwei Terme

$$f = f_0(c', \phi) + f_{\text{PG}}(c', \phi) \quad (33)$$

Der erste Term beschreibt die Energiedichte f_0 innerhalb der Metall- oder Elektrolytphase und kann in verschiedenen Formulierungen auftreten.

Der zweite Term beschreibt die freie Energiedichte der Phasengrenze

$$f_{\text{PG}}(c', \phi) = \frac{\alpha_\phi}{2} (\nabla \phi)^2 + \frac{\alpha_c}{2} (\nabla c')^2 \quad (34)$$

α_c ein Koeffizient für den Energiegradienten der Metallkonzentration.

Es besteht folgender Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Feldvariable

$$c' = 3\phi^2 - 2\phi^3 + \frac{c_l}{c_f} (1 - 3\phi^2 + 2\phi^3) \quad (35)$$

c_l ist die Sättigungskonzentration der Lösung.

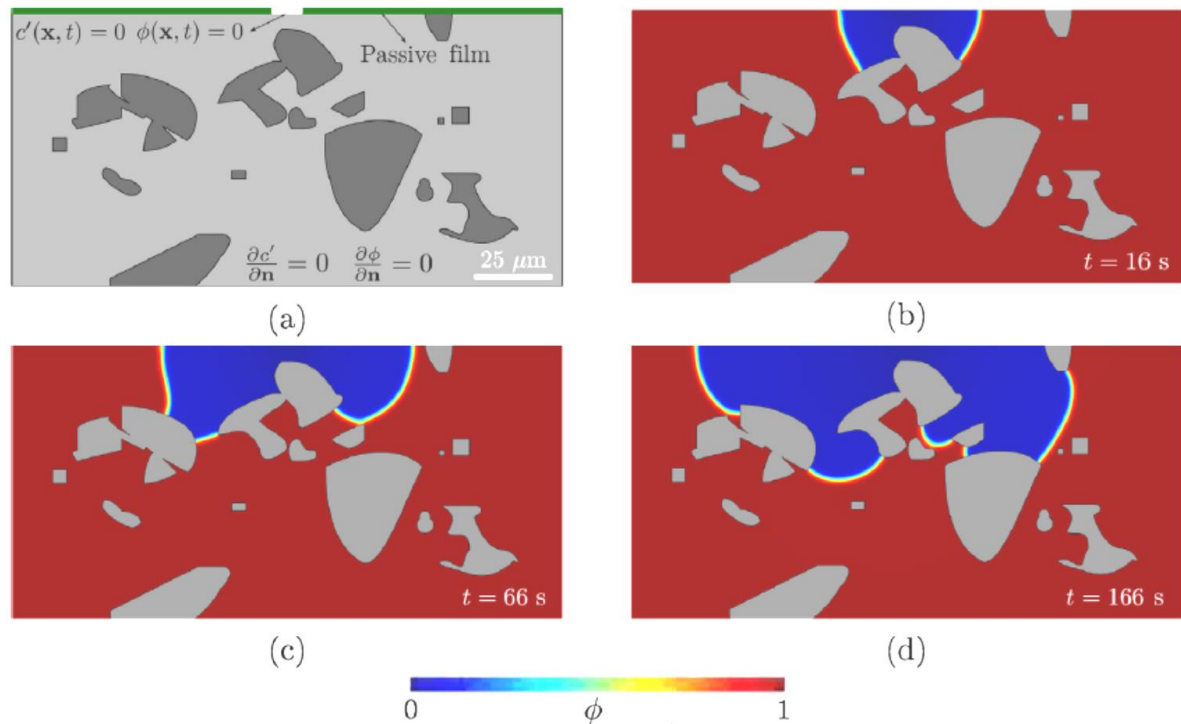


Abbildung 26: Lochfraß in Aluminium mit SiC-Partikeln (grau) im Phasenfeld-Modell [81]. Im Elektrolyten ist die Feldvariable $\phi = 0$ (blau) und im Festkörper $\phi = 1$ (rot).

Dieses deterministische Modell wird für folgende Simulationen verwendet:

- Lochkorrosion (Abbildung 26), Mai, Soghrati und Buchheit, 2016 [81]
- Spannungsrisskorrosion, Mai und Soghrati, 2017 [84]
- Galvanische Korrosion, Mai und Soghrati, 2018 [85]

Der Phasenübergang der metallischen Auflösung wird mit einer stochastischen Komponente in folgenden Modellen beschrieben:

- Lochkorrosion in 2D und 3D, Chen und Bobaru, 2015 [86]
- Einfluss der Passivschicht auf Lochkorrosion, Chen, Zhang und Bobaru, 2015 [87]
- Lochkorrosion an rostfreiem Stahl, De Meo und Oterkus, 2017 [88]

3.4.2 Makroskopische Ansätze

Für die Korrosionssimulation von großen Objekten (z. B. Schiffsrümpfe oder Pipelines) über lange Zeiträume können empirische Modelle verwendet werden. [89] Diese beschreiben den Korrosionsfortschritt basierend auf Messgrößen und treffen Vorhersagen anhand vereinfachter zeitlicher Korrosionsverläufe $d(t)$. Einige solcher Ansätze werden im Folgenden vorgestellt (Abbildung 27 für grafischen Vergleich):

- Linearer Fortschritt [90]:

$$d(t) = \begin{cases} 0, & t < \tau_c \\ a(t - \tau_c), & t \geq \tau_c \end{cases} \quad (36)$$

τ_c ist die kritische Zeit, nach der die Korrosion einsetzt (z. B. nach Versagen der Beschichtung) und a ist die Korrosionsgeschwindigkeit.

- Potenzfunktion [91]:

$$d(t) = \begin{cases} 0, & t < \tau_c \\ d_0 \left(\frac{t - \tau_c}{\tau_c} \right)^b, & t \geq \tau_c \end{cases} \quad (37)$$

d_0 ist eine charakteristische Korrosionstiefe und b ist der Wachstumsexponent (< 1).

- Soares-Modell [92, 93]:

$$d(t) = \begin{cases} 0, & t < \tau_c \\ d_\infty \left(1 - \exp \left(-\frac{t - \tau_c}{\tau^*} \right) \right), & t \geq \tau_c \end{cases} \quad (38)$$

d_∞ ist die asymptotische Korrosionstiefe und τ^* eine charakteristische Zeit für den Korrosionsfortschritt.

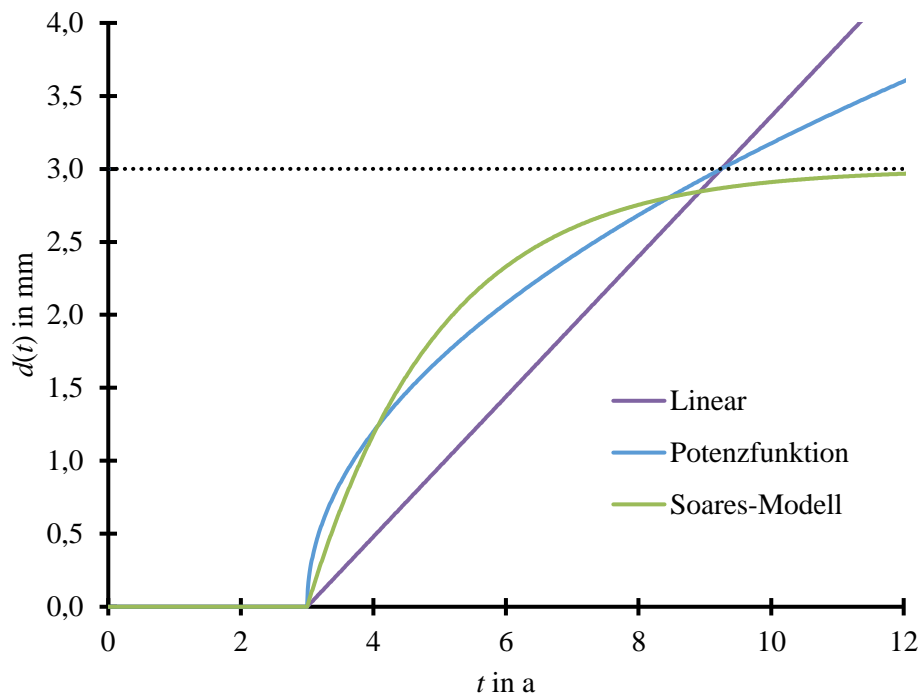


Abbildung 27: Qualitativer Vergleich des Korrosionsfortschritts von drei empirischen Modellen nach [89]. $\tau_c = 3$ a; $a = 0,96$; $b = 0,5$; $d_0 = 1,2$; $d_\infty = 3$; $\tau^* = 2$ a.

Die Vorfaktoren bzw. Exponenten können von einer Vielzahl an Einflussfaktoren abhängig sein und werden empirisch bestimmt. Dazu gehören Umgebungseigenschaften (z. B. Temperatur, pH-Wert, Feuchtigkeit oder Ionenkonzentration) und Bauteileigenschaften (z. B. Material, Lage, Beschichtung oder Belastung) [89].

3.4.3 Mesoskopische Ansätze

3.4.3.1 Zelluläre Automaten

Bei diesem Simulationsansatz werden Raum, Zeit und insbesondere die Zustände diskretisiert. Diese Reduzierung der Freiheitsgrade ermöglicht es größere Modelle über einen längeren Zeitraum zu simulieren [94]. Dieser Ansatz eignet sich somit sowohl für mikro- als auch für mesoskopische Längen- und Zeitskalen. Der Berechnungsraum wird üblicherweise in quadratische Elemente aufgeteilt, die je einen Zustand annehmen können, z. B. korrosiver Elektrolyt, aktive Metallzelle oder passive Metallzelle (Abbildung 28). Der Zustand einer Zelle im nächsten Zeitschritt wird dann von den aktuellen Zuständen der benachbarten Zellen bestimmt. Die Übergänge finden mit einer gegebenen Wahrscheinlichkeit statt, um die stochastische Natur der Korrosionsprozesse nachzubilden. Im oben genannten Beispiel korrodiert Metall immer bei Kontakt mit dem korrosiven Elektrolyten und wird zu einer leeren Zelle. Die Passivierung und Depassivierung ist hingegen zufällig und die Wahrscheinlichkeit ist abhängig von der aktuellen Anzahl an aktiven bzw. passiven Metallzellen.

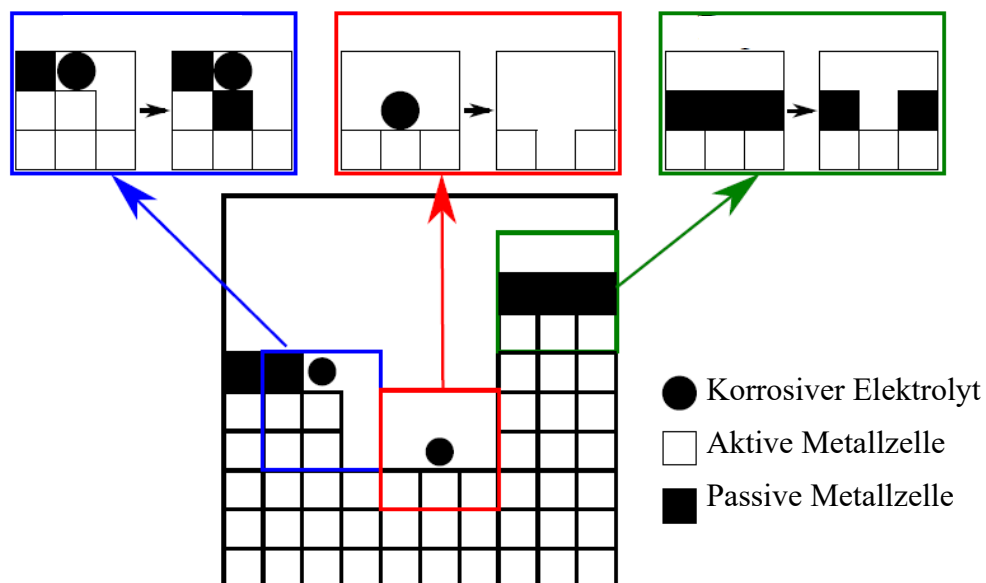


Abbildung 28: Einfaches Modell für Lochfraß mit einem zellulären Automaten [94].

Einige Beispiele für den Einsatz von zellulären Automaten sind:

- Lochfraß unter Berücksichtigung der Passivierung [95–97]
- Diffusion von Sauerstoff durch Oxidschicht [98, 99]
- Einfluss des lokalen pH-Werts [100, 101]

3.4.3.2 *Mixed Potential Theory*

Dieser Ansatz stellt eine Vereinfachung des Elektrochemischen Transport-Reaktions-Modells (Abschnitt 3.4.1.1) dar. Der entscheidende Unterschied ist, dass die Konzentrationen und Reaktionsraten der chemischen Spezies nicht explizit berechnet werden. In diesem Ansatz wird hauptsächlich das Elektrolytpotential ausgehend von der Kinetik an den Elektrodenoberflächen und der elektrischen Leitfähigkeit berechnet. Anhand des Elektrolytpotentials können anschließend die anodische Stromdichte und somit die Korrosionsrate ermittelt werden. Die ersten Beschreibungen des stationären Modells gab es bereits in den 80er Jahren [102–104], während eine der ersten Arbeiten mit Zeitabhängigkeit von Deshpande 2010 verfasst wurde [105].

Die wesentliche Annahme dieses Modells ist die Homogenität des Elektrolyts und Elektrodenoberfläche, d. h. insbesondere:

- konstante elektrische Leitfähigkeit σ
- Elektroneutralität
- Inkompressibilität

Somit vereinfacht sich die Feldgleichung des Elektrolytpotentials ϕ zu einer Laplace-Gleichung (Abbildung 29) [105]

$$\Delta\phi = 0 \quad (39)$$

Der Rand des Berechnungsraums ist elektrisch isolierend

$$\vec{n}\vec{\nabla}\phi = 0 \quad (40)$$

\vec{n} ist der Normalenvektor.

An den Elektrodenoberflächen gilt folgende Randbedingung

$$\vec{n}\vec{\nabla}\phi = -i_M(\phi)/\sigma \quad (41)$$

$i_M(\phi)$ ist die Stromdichte-Spannungs- bzw. Polarisationskurve des Metalls M und σ ist die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyts. Der Ladungserhalt folgt aus den Gleichungen (39) bis (41), d. h. das Oberflächenintegral aller anodischen und kathodischen Ströme ist null

$$\int dA i_a + i_k = 0 \quad (42)$$

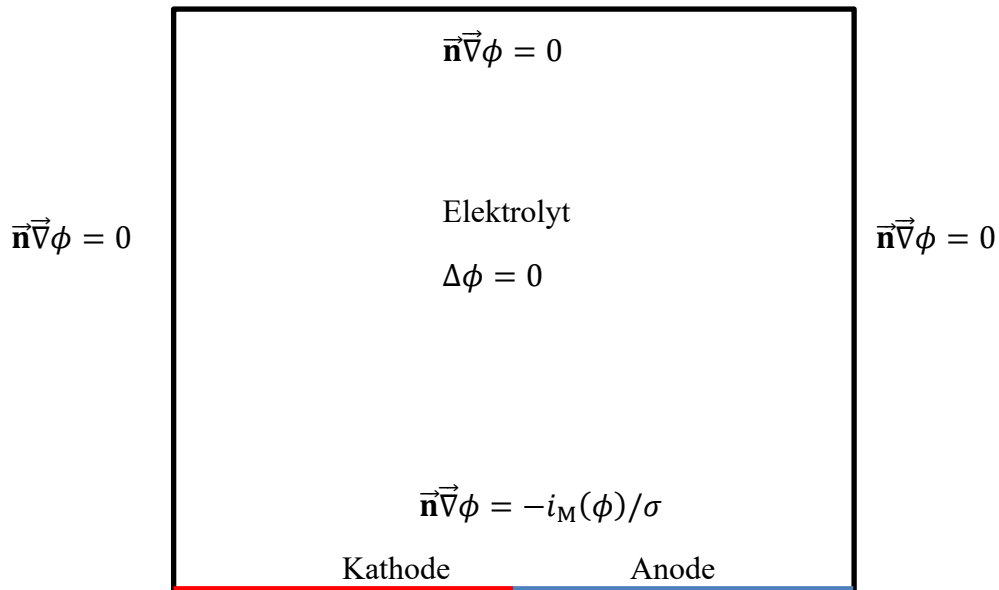


Abbildung 29: Beschreibung des Elektrolytpotentials ϕ mit der Mixed Potential Theory nach [105].

Anhand der anodischen Stromdichte lässt sich die Korrosionsrate und somit der mögliche Korrosionsschaden an einem Bauteil abschätzen (Abbildung 30).

Der Korrosionsfortschritt aufgrund der anodischen Auflösung kann ebenfalls modelliert werden. Hierfür wird die Korrosionstiefe y nach einem Zeitschritt der Länge t mit dem Faradayschen Gesetz berechnet [107]

$$y = \frac{i_a t M}{z \rho F} \quad (43)$$

M ist die Molare Masse, z die Ladungszahl und ρ ist die Dichte des Metalls. $F = 9.649E4$ C/mol ist die Faraday-Konstante.

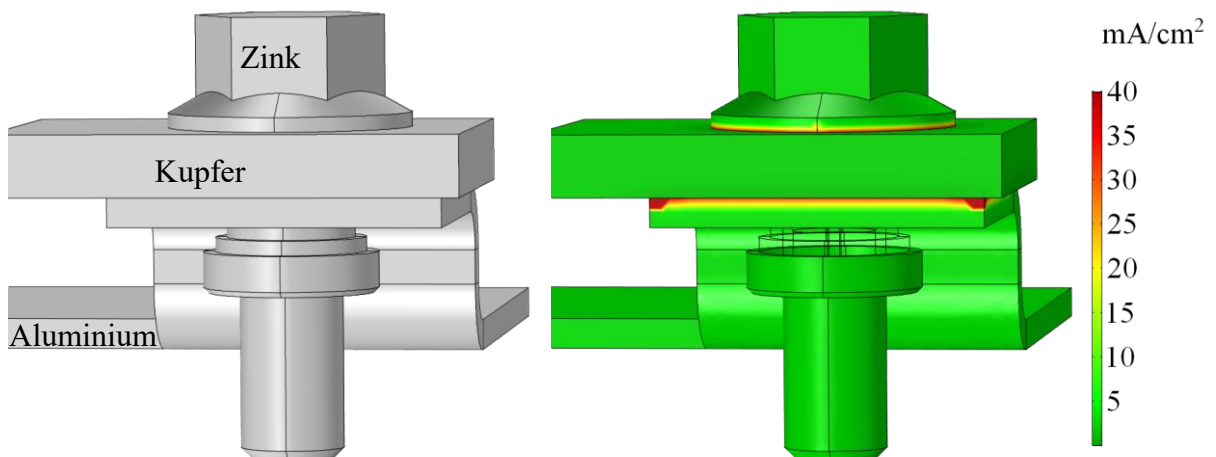


Abbildung 30: Korrosionssimulation einer Stromschiene mit MPT. Links, Materialien des Bauteils. Rechts, anodische Stromdichte [106].

Die Anpassung der finiten Elemente an die Verschiebung der Elektrodenoberfläche aufgrund der anodischen Auflösung wird mit der sogenannten Arbitrary Lagrangian-Eulerian Methode bestimmt [108]. Anhand der neuen Geometrie werden wieder die Stromdichten und die Auflösung der Anode berechnet. Diese Schritte werden wiederholt, bis die gegebene Simulationszeit erreicht wird.

Dieser Simulationsansatz wird für folgende zeitabhängige Simulationen verwendet:

- Galvanische Korrosion einer Magnesiumlegierung mit Stahl oder Aluminium (Abbildung 31), Deshpande, 2010 [105]
- Mikrogalvanische Korrosion von Magnesium, Deshpande, 2011 [109]
- Galvanische Korrosion von Magnesium und Aluminium, Thamida, 2012 [110]
- Flächenkorrosion, Shaik und Thamida, 2016 [111]
- Galvanische Korrosion von Zink und Stahl, Bösch et al., 2017 [5, 112, 113]

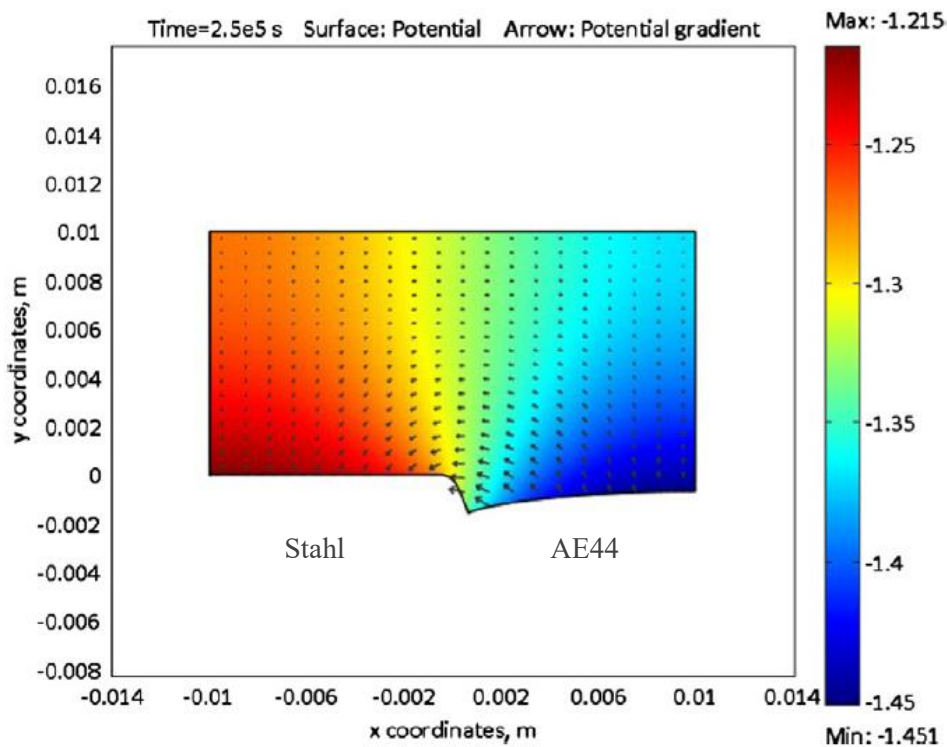


Abbildung 31: Elektrolytpotential nach 3 Tagen galvanischer Korrosion zwischen Magnesiumlegierung AE44 und Stahl [105].

4 Material und Methoden

4.1 Werkstoffe

In dieser Arbeit werden die beiden ultrahochfesten Stähle phs-ultraform[®] (Z180 g/cm²) von Voestalpine [52] und Usibor[®] 1500-AS von ArcelorMittal [45] untersucht. Diese werden im beschichteten Zustand angeliefert und anschließend im Werk Sindelfingen der Daimler AG wärmebehandelt und pressgehärtet. Beide Werkstoffe unterscheiden sich in ihren metallischen Überzügen, welche in Tabelle 1 aufgelistet werden. Das Stahlsubstrat von Ultraform als auch von Usibor ist der Bor-Mangan-Stahl 22MnB5. Dessen chemische Zusammensetzung wird in Tabelle 2 mit den kaltgewälzten Stählen CR4 und CR300 verglichen [42][42]. Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Aluminiumlegierungen EN AW-6016 und AA6451 ist in Tabelle 3 aufgelistet [115, 116].

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Überzüge auf den pressgehärteten Stählen [52, 114].

Überzug	Handelsname	Al in %	Fe in %	Zn in %	Si in %	Andere in %
Zn-Überzug	phs-ultraform [®]	≤1,0	≤1,0	Rest	-	≤1,0
Al-Si-Überzug	Usibor [®] 1500-AS	Rest	2,0-3,5	-	9,0-10,0	-

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Stahlsorten [42, 117].

Material	C in %	Si in %	Mn in %	P in %	S in %	Al in %	Ti+Nb in %	Cr in %	B in %	Cu in %
22MnB5 (1.5528)	0,19- 0,25	≤0,40	1,10- 1,40	≤0,025	≤0,015	0,020- 0,060	Ti≤0,05	≤0,35	0,0008- 0,0050	-
CR4	≤0,06	≤0,50	≤0,40	≤0,025	≤0,020	≥0,010	Ti≤0,30	-	-	≤0,20
CR300 (1.0489)	≤0,12	≤0,50	≤1,40	≤0,030	≤0,025	≥0,015	≤0,24	-	-	≤0,20

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der Aluminiumlegierungen 6016 [115] und 6451 [116] in Gew.%.

Legierung	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Andere
6016	1,0-1,5	0,50	0,20	0,20	0,26-0,60	0,10	0,20	0,15	≤0,15
6451	0,6-1,0	0,35	0,20	0,05-0,20	0,40-0,80	0,10	0,15	0,25	≤0,15

4.2 Probenpräparation

Die Stahlbleche werden aus Platinen mit einer Stärke von 1,00 mm bis 2,25 mm mit einem Laser geschnitten. Folgende äußere Abmessungen werden für Korrosionstests und elektrochemische Untersuchungen genutzt:

- 100 x 100 mm für elektrochemische Messungen
- 100 x 200 mm für Korrosionstests an lackierten Blechen
- 75 x 150 mm zur Bestimmung des Masseabtrags in Korrosionstests

Diese werden anschließend in mehreren Schritten in der Serienproduktion des Werks Sindelfingen der Daimler AG vorbehandelt und beschichtet.

4.2.1 *Reinigung und Phosphatierung*

Die Metallbleche sind bei der Anlieferung zum Korrosionsschutz mit einer Ölschicht versehen, auf der Staub und anderer Schmutz anhaftet. Diese wird im ersten Schritt der Vorbehandlung mit alkalischem Wasser abgestrahlt (2 – 3 bar). Anschließend werden der Reiniger und Schmutzreste von der Oberfläche mit vollentsalzten (VE) Wasser zweimal abgespült.

Im nächsten Schritt wird die Metalloberfläche einer Aktivierung unterzogen, damit die Phosphatschicht besser anhaftet. Dies ist eine schwerlösliche anorganische Konversionsschicht aus Metallphosphaten, welche als Barrierschicht für den Korrosionsschutz und zugleich als Haftmittel für die im Anschluss aufgetragene Lackschicht dient. Die Metalloberfläche wird dazu mit Phosphorsäure gebeizt, d. h. die Säure wird verbraucht und Metallionen gehen in Lösung. Die Phosphat-Anionen bilden mit den Metallionen der Lösung schwerlösliche Phosphatsalze, welche an der Metalloberfläche eine anorganische Kristallschicht bilden. Bei den Metallionen handelt es sich um die zuvor gelösten Zink- und Eisenionen oder um zugefügte Mangan-, Nickel- oder Calciumionen [118]. Der Zweck solch einer Triktion-Phosphatierung ist ein erhöhter Korrosionsschutz und bessere Haftung der darüber liegenden Lackschicht [119]. Zusätzlich werden auch Fluorid-Ionen in das Phosphatierungs-Bad zugefügt, um die Beschichtbarkeit von Aluminiumoberflächen zu gewährleisten.

4.2.2 Lackierung

Die erste Lackschicht auf den Probeblechen ist die kathodische Tauchlackierung (KTL). Alle pressgehärteten Stähle werden im Serienprozess des Werks Sindelfingen KT-lackiert. Die Aluminiumbleche werden an drei verschiedenen Standorten der Daimler AG mit KTL-Materialien von verschiedenen Lieferanten beschichtet (Tabelle 4).

Ein Teil der Aluminium-Bleche wird zusätzlich mit Klarlack (engl. Clear Coat, CC) oder mit Basis- und Klarlack (Komplettlack-Aufbau, KA) beschichtet. Das Lackmaterial stammt von BASF, Axalta oder PPG und wird im Serienprozess der Daimler-Werke aufgetragen und im Ofen bei $\sim 140\text{ °C}$ eingebrannt.

Tabelle 4: Übersicht der verwendeten KTL-Lieferanten zur Beschichtung der Aluminium-Bleche.

BASF	Werk A	KTL 1
PPG	Werk B	KTL 2
Axalta	Werk C	KTL 3

4.2.3 Ritz-Beschädigung

Zur reproduzierbaren Beschädigung der Lackschicht werden die Stahlbleche gemäß DIN EN ISO 17872 [120] angeritzt. Entlang eines Stahllineals wird mit einem Sikkens-Ritzstichel (Abbildung 32) ein 15 cm langer und 1 mm breiter Ritz in die KTL-Schicht eingebracht. Es wird je fünfmal mit Handdruck (ca. 20 N) geritzt, um sicherzustellen, dass die Beschädigung bis in die eisenreiche Phase der gehärteten Stahlbleche reicht. Pro Blech werden je zwei Ritze angebracht, welche mindestens 2 cm voneinander und von der Blechkante entfernt sind.

Als Alternative zum Sikkens-Ritzstichel werden die Ritzbeschädigungen mit einem *Laser* durchgeführt. Hierbei handelt es sich um den Laser TruMark 3020 des Herstellers Trumpf mit einer Wellenlänge von 1064 nm [121]. Dieser ist in dem zugehörigen System TruMark Station 3000 integriert, welches die Positionierung der Probebleche steuert [122]. In Abhängigkeit des Materials werden die Anzahl der Wiederholungen und die Pulsweite des Laser gewählt (Tabelle 5). Eine Wiederholung entspricht hier zehn Überfahrten des Lasers auf dem Ritz, zwischen denen jeweils die Ausrichtung um 17° gedreht wird.

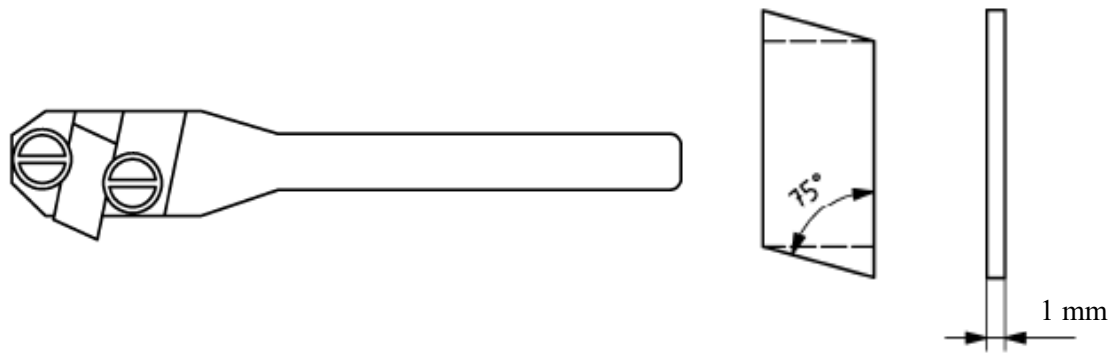


Abbildung 32: Ritzstichel nach Sikkens (links) mit entsprechender Ritzklinge (rechts) [120].

Tabelle 5: Parameter des Lasers für die Probebleche.

Material	Wiederholungen	Pulsweite
Aluminium mit KTL	2	4 μ s
Aluminium mit KTL und Klarlack	3	4 μ s
Ultraform	8	3 μ s
Usibor	8	3 μ s

4.3 Korrosionstests

4.3.1 Neutrale Salzsprühnebelprüfung

Die Neutrale Salzsprühnebelprüfung (NSS-Prüfung) ist ein genormtes Testverfahren (DIN EN ISO 9227), mit dem die Qualität von Beschichtungen ermittelt werden kann. Bei den Ergebnissen handelt es sich um qualitative Aussagen im Salzsprühnebel, während für die Korrosionsbeständigkeit in anderen Medien keine Rückschlüsse gezogen werden können [123]. Im Vergleich zu Feldtests ist die NSS-Prüfung schnell und gut reproduzierbar. Im Gegensatz zu zyklischen Korrosionstests werden jedoch die Ergebnisse der Feldversuche nicht reproduziert [124].

Die Prüflösung enthält (50 ± 5) g/l Natriumchlorid (entspricht 0,85 mol/l) bei einem pH-Wert von 6,5 bis 7,2. Die Salzlösung wird in der Kammer gleichmäßig so versprüht, dass von einer horizontalen Fläche mit 80 cm^2 im Mittel $(1,5 \pm 0,5)$ ml/h aufgefangen werden. Die

Temperatur beträgt (35 ± 2) °C [123]. Die definiert beschädigten Probebleche werden in einem Abstand von 50 mm zueinander und einer Neigung von 70° zur Horizontalen in die Kammer gestellt. Die Dauer der Korrosionstests beträgt ein Vielfaches von 24 h.

4.3.2 Wechselklima-Test

Neben der NSS-Prüfung werden die Stahlbleche auch einem Korrosionstest mit Wechselklima unterzogen, mit dem Ziel realistische Korrosionsschäden nachzustellen. Dieser Test wird intern als Mercedes-Benz-Korrosionstest bezeichnet, kurz MeKo. Eine Periode dauert eine Woche (168 h) und beinhaltet mehrere Salzsprühnebel-, Feucht- und Trockenphasen sowie eine Kältephase. In der Salzsprühnebel-Phase wird eine Mischsalzlösung aus 2,5 Gew.% NaCl und 0,5 Gew.% CaCl₂ in der Testkammer versprüht (0,50 mol/l Cl⁻-Ionen), die eine andere Korrosionsbelastung darstellt als eine 5 Gew. % NaCl-Lösung. Diese Lösung wird intern auch Mekolyt genannt.

4.3.3 Filiformtest

Die Filiformkorrosion wird mit dem Korrosionstest der Daimler-internen Norm MBN 10494-6 getestet. Diese lehnt sich an den Filiformtest von DIN EN ISO 4623-2 an und unterscheidet sich beim sogenannten Animpfen der geritzten Probebleche [125]. Statt einer Stunde dauert das Animpfen mit CASS (copper-accelerated acetic acid salt spray) 24 h. Diese Salzsprühlösung enthält neben 5 Gew. % NaCl auch $(0,26 \pm 0,02)$ g/l Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat und eine entsprechende Menge Essigsäure, sodass der pH-Wert zwischen 3,1 und 3,3 liegt. Die Temperatur im 24-stündigen CASS-Test beträgt (50 ± 2) °C [123]. Nach dem Animpfen beginnt der eigentliche Filiformtest mit einem konstanten Klima von 60°C und 82 % Luftfeuchte.

4.4 Masseabtrags-Versuche

Die tatsächliche Korrosionsrate von reinen Metallen oder Legierungen wird mit Masseabtrags-Versuchen bestimmt. Hierfür werden die unbeschichteten Bleche mit Isopropanol gereinigt und mit einer Analysenwaage (Sartorius LA 230P [126]) gewogen. Vor dem Korrosionstest wird die Rückseite der Bleche mit unterwanderungsfreiem Klebeband abgeklebt. Nach dem Korrosionstest wird das Klebeband wieder entfernt und die leicht anhaftenden Korrosionsprodukte werden mit leichtem Bürsten und vollentsalzten Wasser (VE-Wasser) abgespült. Die verbleibenden Korrosionsprodukte werden mit Beizvorgängen in Anlehnung an DIN EN ISO 8407 [127] in Abhängigkeit des Metalls entfernt:

- Stahl: 500 ml Salzsäure (37 %, $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$), 500 ml VE-Wasser
- Zink: 100 ml Essigsäure (100 %), 900 ml VE-Wasser

Der Beizvorgang wird jeweils für 30 s durchgeführt und die Bleche werden anschließend mit VE-Wasser abgespült, getrocknet und gewogen. Das Beizen und Wiegen wird mehrmals durchgeführt, um die Auflösung des Metalls in der Säure zu ermitteln. Der Masseverlust nach jedem Beizzyklus wird wie in Abbildung 33 aufgetragen und der tatsächliche Masseabtrag pro Blech wird mit Extrapolation auf den nullten Zyklus ermittelt. Die Korrosionsrate wird als Masseabtrag pro Fläche angegeben.

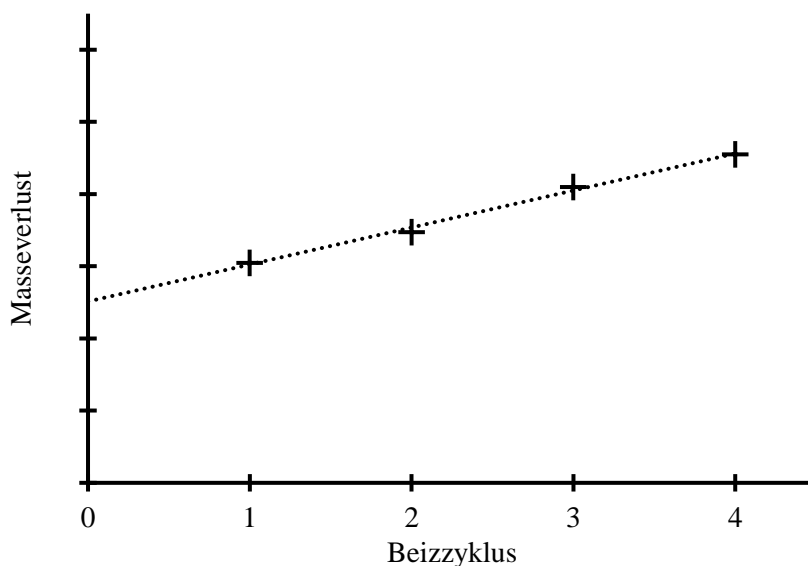


Abbildung 33: Schematischer Masseverlust von Metallblechen in Abhängigkeit der Anzahl der Beizvorgänge.

4.5 Elektrochemische Messungen

Die elektrochemische Charakterisierung der unbeschichteten und beschichteten Metalloberflächen wird mit einem Gamry Interface 1010E [128] durchgeführt, welcher sowohl als Potentiostat als auch als Galvanostat genutzt werden kann. In beiden Fällen wird eine Drei-Elektroden-Anordnung genutzt, wie in Abbildung 34 dargestellt. Die Metallprobe ist die Arbeits-, ein Platingitter die Gegen- und eine Kalomel-Elektrode (SCE) ist die Referenzelektrode. Als Messzelle wird eine Gamry ParaCell™ [129] Zylinder-Messzelle benutzt, welche 400 ml Elektrolyt fasst. Der pH-Wert beträgt 5,5 aufgrund des im Elektrolyten gelösten Kohlendioxids der Umgebungsluft. Andere pH-Werte werden mit HCl bzw. NaOH eingestellt. Das Stahlblech wird am Rand der Messzelle vertikal eingesetzt und mittels eines Klebestickers (Gamry PortHoles™) wird die zu vermessende Oberfläche auf 1 cm^2 beschränkt. Unmittelbar vor Messbeginn wird die Metalloberfläche mit Isopropanol von der Transportbeölung und Schmutz gereinigt.

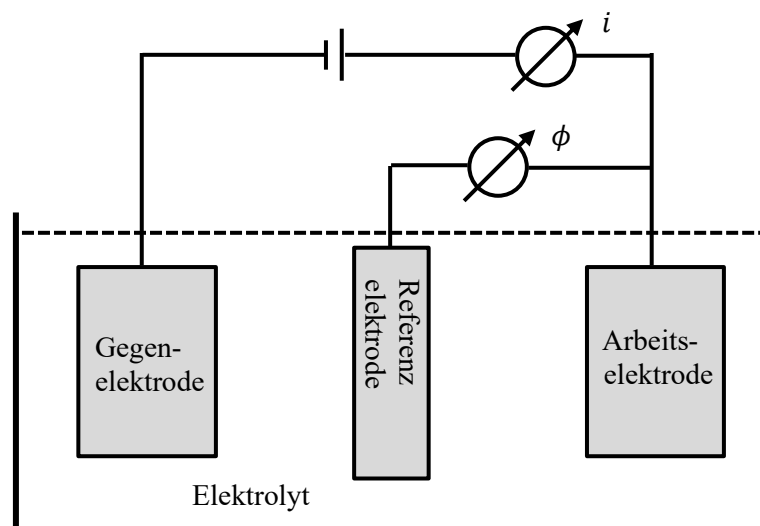


Abbildung 34: Drei-Elektroden-Anordnung zur Aufnahme von Polarisationskurven oder galvanostatischen Auflösung.

4.5.1 Polarisationskurven

Zu Beginn wird das Ruhepotential der Metalloberfläche in dem Elektrolyten für 1 min mit dem oben genannten Potentiostaten gemessen. Anschließend wird die Oberfläche mit $\pm 700 \text{ mV}$ im kathodischen bzw. anodischen Bereich polarisiert und der resultierende Strom in Abhängigkeit der Spannung gemessen. Die Polarisation beginnt bei -700 mV relativ zu dem Ruhepotential und wird mit 30 mV/min erhöht.

Bei Bedarf kann die Messzelle mit Luft, Sauerstoff oder Stickstoff begast werden, um die Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten zu regulieren. Das Gas wird mittels einer 8 cm langen Glasfritte bei einem Volumenstrom von ca. 2 l/min in den Elektrolyten eingeleitet.

4.5.2 Galvanostatische Auflösung

Mit diesem Verfahren wird die Oberfläche des Metalls in Anlehnung an DIN EN ISO 2177 [130] elektrolytisch aufgelöst. Mit dem oben genannten Galvanostaten wird die Elektrolyse-Stromstärke konstant $i = 30 \text{ mA/cm}^2$ gehalten und das Elektrolytpotential, welches maßgeblich von der Elementzusammensetzung des Metalls abhängt, wird gemessen.

Mittels der Stromstärke i und der zur Auflösung benötigten Zeit t lässt sich mit dem Faraday Gesetz [107] die Dicke d einer homogenen Schicht bestimmen

$$d = \frac{i t M}{z \rho F} \quad (44)$$

Hierbei ist M die molare Masse des Metalls, z die Anzahl der beteiligten Elektronen, ρ die Dichte und $F = 9,649\text{E}4 \text{ C/mol}$ ist die Faraday-Konstante. Wenn sich die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit der Tiefe ändert und somit M , z und ρ variieren, kann mit dieser Methode die Schichtdicke lediglich geschätzt werden. Dennoch eignet sich die galvanostatische Auflösung zum Nachweis verschiedener Phasen aufgrund deren variierender Potentiale.

4.5.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) nach DIN EN ISO 16773 erlaubt die elektrochemische Charakterisierung sowohl von unbeschichteten als auch von beschichteten Metalloberflächen [131]. Hierfür werden die frequenzabhängige Stromantwort sowie die Phasenverschiebung bei Anlegen einer Wechselspannung gemessen. Das Frequenzspektrum der Wechselspannung beträgt 10^{-2} Hz bis 10^6 Hz mit 5 Messpunkten pro Frequenzdekade. Die Störampplitude relativ zum Ruhepotential der Probe wird auf 20 mV eingestellt. Die Messungen werden mit einer Zwei-Elektroden-Anordnung durchgeführt, d. h. die Gegenelektrode stellt zugleich auch die Referenzelektrode dar.

4.6 Bestimmung Korrosionsfortschritt

4.6.1 Metallografie

Zur Herstellung eines Querschliffs einer Probe wird ein ca. 1 cm breiter Streifen mit einer Schlagschere aus dem Metallblech geschnitten. Die zu untersuchende Seite sollte mit einer Trennscheibe aus der Probe getrennt werden, da eine Schlagschere zu Deformationen (z. B. an Ritzen) führen kann. Der Streifen wird anschließend stehend in einen Zylinder zusammen mit einem Warmeinbettmittel auf Phenolharzbasis platziert. Unter hohem Druck und bei 180 °C wird das Einbettmittel verflüssigt und in die finale Form gepresst. Die zu untersuchende Oberfläche wird sukzessive mit feinerer Körnung geschliffen und danach poliert. Bei Bedarf kann die Oberfläche mit Nital angeätzt werden, um das Metallgefüge hervorzuheben.

Die so präparierten Schliffproben werden mit einem Keyence Digital-Mikroskop VHX-500F analysiert. Es können digitale Aufnahmen der Oberfläche bei 50 bis 1000-facher Vergrößerungen erstellt sowie Höhenprofile und Abstände vermessen werden.

4.6.2 Optische Auswertung

Zur Bestimmung der Ritzunterwanderung an den pressgehärteten Stählen werden die Ultraform- und Usibor-Bleche nach den Korrosionstests zuerst mit einem Hochdruck-Dampfstrahler (Firma Walter Gerätebau GmbH, 70 °C, 85 bar) von den groben Korrosionsprodukten gereinigt. Anschließend werden diese mit 300 DPI gescannt und mit einem Matlab-Skript analysiert (Abbildung 35 links und Mitte).

Jedem Pixel wird anhand seiner RGB-Farbwerte der Zustand „KTL“ oder „Korrosionsprodukt“ mittels folgender Bedingung zugeordnet [132] :

- KTL, wenn $118 < R < 146$, $140 < G < 167$ und $139 < B < 170$
- Korrosionsprodukte, sonst

Für jeden Ritz wird anhand der korrodierten Fläche A die mittlere Unterwanderung in eine Richtung u_R nach DIN EN ISO 4628-8 berechnet [133]

$$u_R = (A/l_R - 1 \text{ mm}) / 2 \quad (45)$$

l_R ist die Ritzlänge und 1 mm ist die ursprüngliche Ritzbreite. Bei der Bestimmung des Korrosionsfortschritts wird der oberste und unterste 1 cm Ritzabschnitt nicht beachtet. Aufgrund des geänderten Fließverhaltens des Elektrolyten können die Ritzenden abweichende Ergebnisse aufweisen.

Die Bestimmung der mittleren Fadenlänge u_F bei Filiformkorrosion erfolgt auf beiden Seiten jedes Ritzes optisch (Abbildung 35, rechts). Vier solcher Einzelmessungen u_1 bis u_4 werden anschließend gemittelt.

$$u_F = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + u_4}{4} \quad (46)$$

Zusätzlich wird nach DIN EN ISO 4628-10 die maximale Fadenlänge u_F^{max} ermittelt. Hierfür wird der größte horizontale Abstand eines Filiformfadenkopfes vom Ritz auf beiden Seiten jedes Ritzes bestimmt und analog zu Gleichung (46) gemittelt [134].

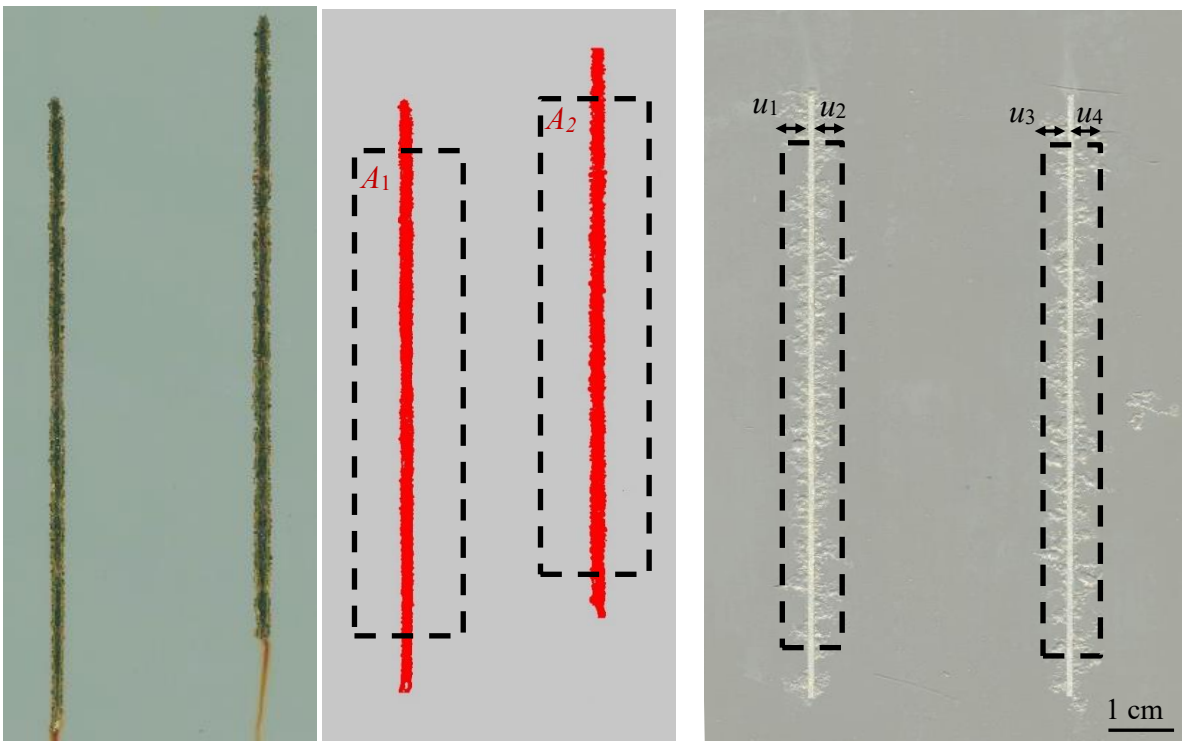


Abbildung 35: Ultraform-Blech nach dem Dampfstrahlen (links) und nach der Bestimmung der korrodierten Flächen A_1 und A_2 mit Matlab (Mitte). Filiformkorrosion auf Aluminiumblech und mittlere Fadenlängen u_1 bis u_4 pro Ritz und Seite (rechts).

4.7 Bestimmung des pH-Werts

Die Bestimmung des pH-Werts in Spalten von Ultraform und Usibor erfolgt mit Chinin-Sulfat und Terbium-Dipicolinsäure-Komplex (Tb-DPA). Beide Stoffe fluoreszieren unter UV-Licht in Abhängigkeit der Wasserstoffionen-Konzentration und können so für in-situ Messungen des pH-Werts nach Nishimoto et al. genutzt werden [31].

Der Spalt an einem Probeblech wird mit einer 5 cm × 5 cm großen Glasplatte modelliert, die mit einer 100 µm dicken Abstandshalterfolie positioniert wird. Der Spalt wird mittels einer Pipette mit dem Elektrolyten sowie dem darin gelösten Tb-DPA (Konzentration von 2 g/l) oder Chininsulfat (0,4 g/l) gefüllt, sodass sich keine Luftbläschen mehr im Spalt befinden und der Elektrolyt am Rand der Glasplatte übersteht. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 36 schematisch dargestellt. Die Glasplatte wird im abgedunkelten Raum mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm einer LED-Taschenlampe NiteCore CU6 bestrahlt [135]. Der Spalt wird mit einem Zeiss Lichtmikroskop bei 20-facher Vergrößerung untersucht. Nach 0 h, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 29 h und 49 h wird jeweils das Fluoreszenzspektrum bei einer Belichtungszeit von 1 s, 2 s und 5 s mit der integrierten CCD-Kamera des Mikroskops aufgenommen. Die drei gemessenen Farbwerte (RGB) jedes Pixels werden für jede Aufnahme gemittelt.

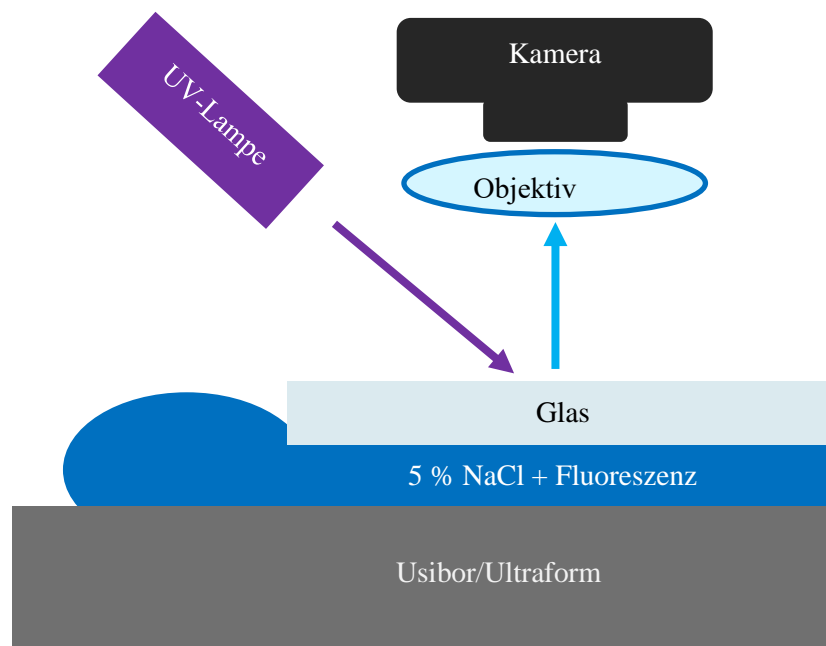


Abbildung 36: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Fluoreszenz.

Die so bestimmten RGB-Werte werden mittels einer Kalibrierung auf die pH-Werte zurückgeführt. Dafür wird mit Salzsäure (HCl, 37 %) der pH-Wert des Elektrolyten auf 1 und 3 eingestellt und Tb-DPA oder Chininsulfat zugegeben. Anschließend wird die Lösung wie oben beschrieben in den Spalt gegeben und unmittelbar das Fluoreszenzspektrum gemessen.

4.8 Simulations-Software

Die Gleichungen (39) bis (43), welche den Korrosionsfortschritt beschreiben, werden mit dem „sekundären Korrosionsmodul“ von Comsol Multiphysics® basierend auf der Finiten Elemente Methode (FEM) gelöst [136, 137]. In dieser Arbeit wird Version 5.1 verwendet. Ein Modell dieser Software beinhaltet folgende Teile:

1. Definition von Parametern und globalen Variablen
2. Erstellung der Geometrie des Modells
3. Definition der physikalischen Eigenschaften
4. Vernetzung
5. Konfiguration des Gleichungslösers
6. Ergebnisauswertung und -darstellung

Diese werden üblicherweise in dieser Reihenfolge erstellt und als Modellbaum in der Benutzeroberfläche dargestellt (Abbildung 37).

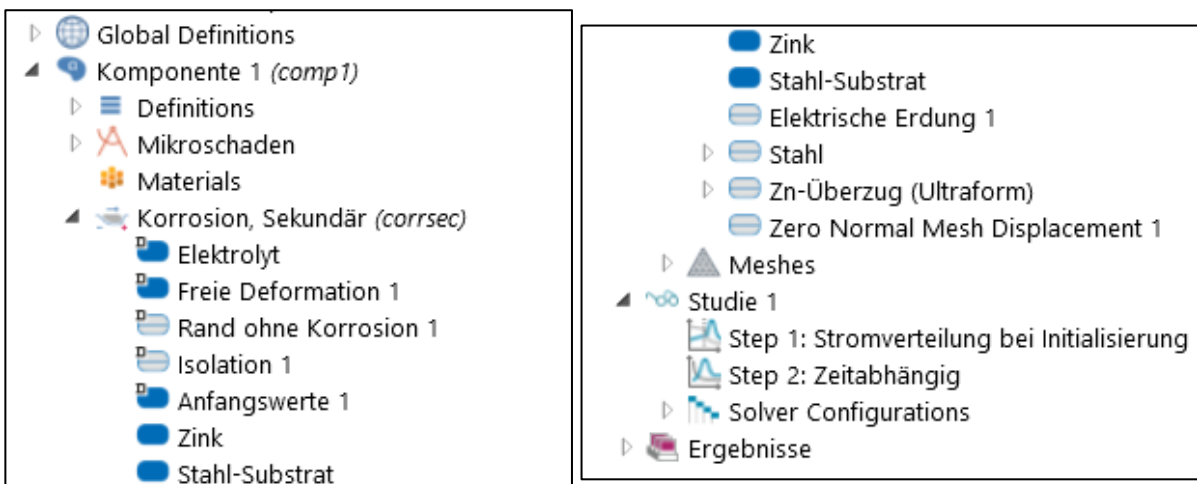


Abbildung 37: Modellbaum in Comsol Multiphysics Version 5.1.

4.8.1 Modellaufbau

Das Erstellen der Comsol-Simulationsmodelle folgt den theoretischen Beschreibungen aus Abschnitt 3.4.3.2 (Abbildung 29). Die Modell-Geometrie eines Ritzes bis zum Grundsubstrat ist in Abbildung 38 dargestellt. Zur Rechenzeitreduktion wird nur eine Hälfte dieses symmetrischen Standardschadens simuliert. Dabei werden folgende Maße verwendet:

- $W_{\text{Ritz}} = 500 \mu\text{m}$, da der Standardritz 1 mm breit ist
- $W_{\text{Überzug}} = 10000 \mu\text{m}$
- $H_{\text{Überzug}} = 20 \mu\text{m}$ für Ultraform, $40 \mu\text{m}$ für Usibor oder $1 \mu\text{m}$ für Aluminium
- $H_{\text{Metall}} = 200 \mu\text{m}$

Die KTL-Schicht wird nicht modelliert, denn die Korrosion beginnt an der Grenzschicht zwischen metallischen Überzug und fehlerfreier KTL erst mit großer Verzögerung [132]. Außerdem ist die Leitfähigkeit der KTL mehrere Größenordnungen kleiner als die des Elektrolyten [5]. An den Grenzflächen zwischen Elektrolyten und Metall, d. h. Stahlsubstrat oder metallischer Überzug, werden die Eigenschaften und Reaktionen der entsprechenden Elektroden definiert. Dazu gehören die Polarisationskurven für die kathodische und anodische Reaktion, die Dichte und die stöchiometrischen Koeffizienten. Die Polarisationskurven werden vor der Eingabe in das Comsol-Modell mit einem Matlab-Skript geglättet, damit der Gleichungslöser bes-

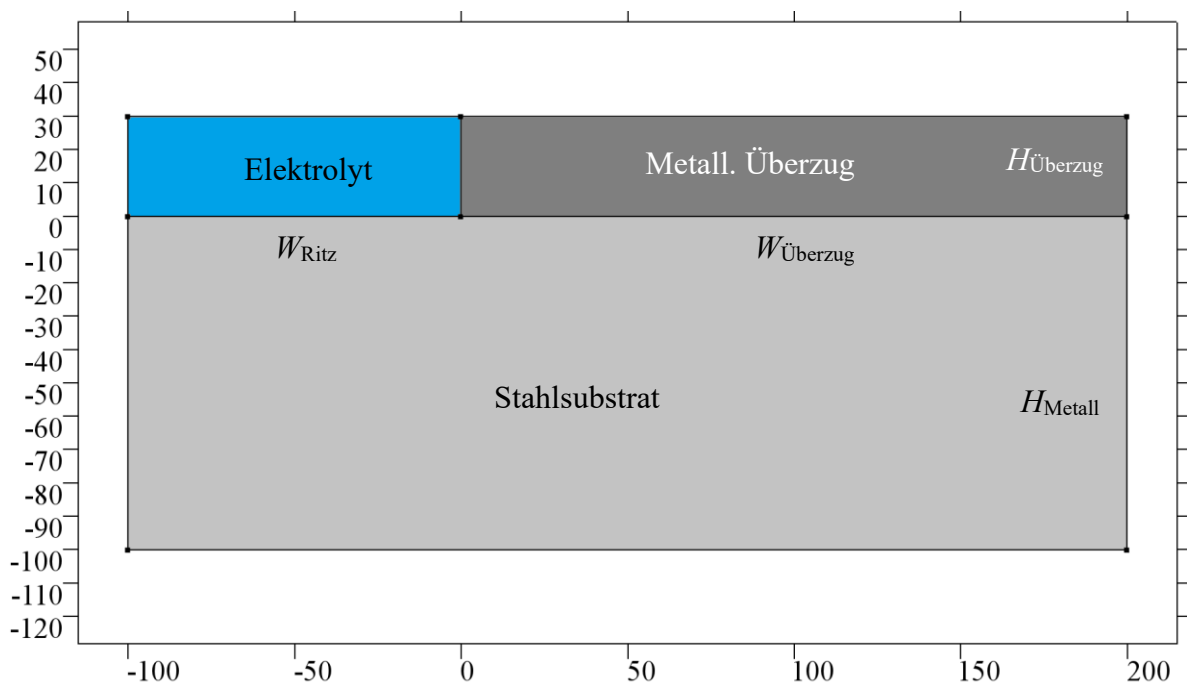


Abbildung 38: Schematischer Modellaufbau des Standardritzes (Angaben in μm).

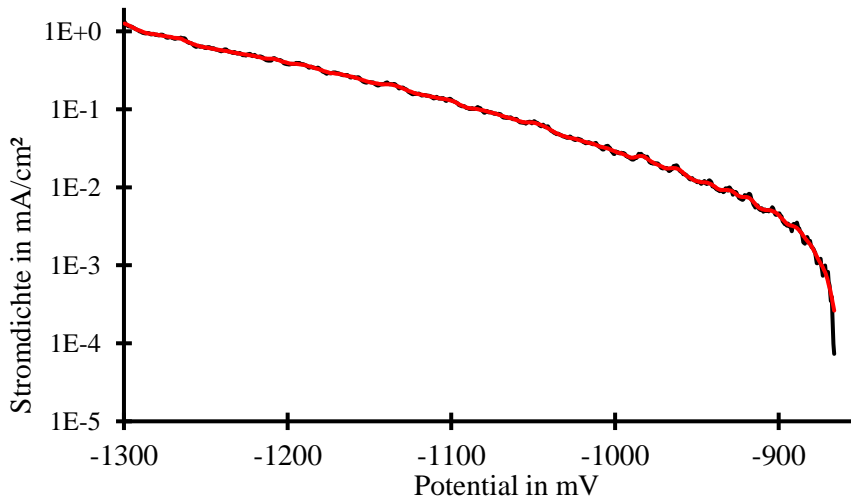


Abbildung 39: Originale Polarisationskurve (schwarz) sowie mit LOWESS-Skript geglättete Polarisationskurve (rot).

ser konvergiert. Die Glättung wird mit dem LOWESS-Algorithmus (Locally Weighted Scatterplot Smoothing) [138] durchgeführt und ein Beispiel dieser Glättung ist in Abbildung 39 dargestellt. Zudem werden die kathodischen Polarisationskurven mit dem Faktor $r_{\text{O}_2} = 0,21$ multipliziert, da die Polarisationskurven unter Sauerstoff-Begasung gemessen werden, aber die Sauerstoffkonzentration der Umgebungsluft nur 21 % beträgt. Der anodische Ast mit N_2 -Begasung und der kathodische Ast mit O_2 -Begasung definieren die Stromdichte der anodischen bzw. der kathodischen Reaktion einer Elektrode. Die Messwerte der Polarisationskurven werden in Comsol hierbei linear interpoliert. Das Ende der Polarisationskurve mit zunehmender Stromdichte wird linear extrapoliert und das Ende der Kurve mit abnehmender Stromdichte wird mit einem konstanten, sehr kleinen Wert extrapoliert (10^{-5} mA/cm^2). Bei der anodischen Reaktion werden zusätzlich die Dichte des Metalls und die Ladungszahl angegeben, damit der anodische Strom nach dem Faraday Gesetz in eine Abtragsrate umgerechnet werden kann.

An den übrigen Grenzflächen findet kein Ladungsübertritt bzw. Stromfluss statt. Diese Grenzflächen sind zusätzlich fixiert, d. h. sie können nicht in Normalenrichtung deformiert werden. Die restliche Modellgeometrie kann hingegen während der Simulation verformt werden, wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

4.8.2 Vernetzung

Die Vernetzung (oder auch Meshing) dient der Einteilung des Berechnungsgebiets in endlich viele, diskrete Elemente, die sogenannten finiten Elemente. Für zweidimensionale Modelle

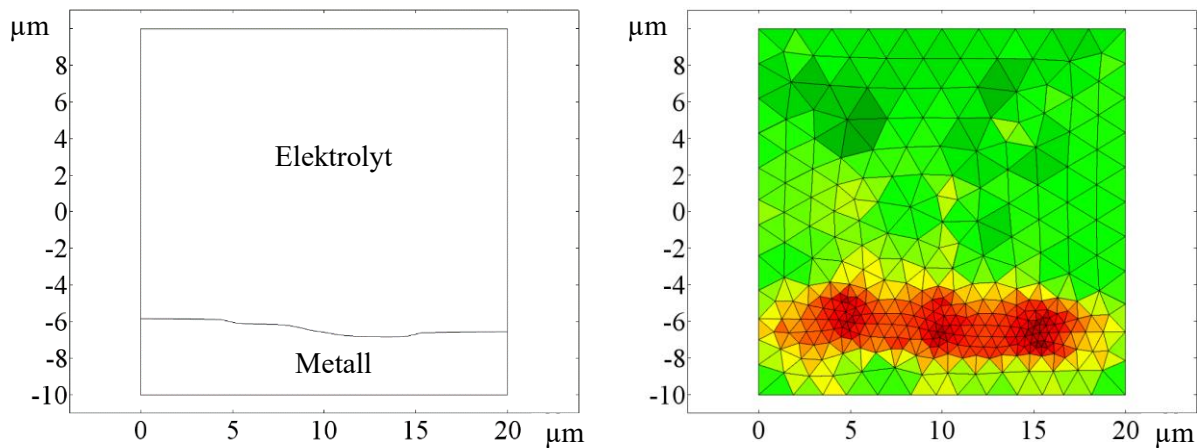


Abbildung 40: Links, deformierte Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Stahl. Rechts, angepasstes Netz (Farbe entspricht Größe der Netzelemente).

werden hier Dreiecke und für dreidimensionale Modelle Tetraeder verwendet. In einem Berechnungsschritt werden für jedes Netzelement die Feldgleichung und die davon abgeleiteten Größen für einen Zeitpunkt berechnet. Während der Simulation findet aufgrund der Korrosionsprozesse eine Verformung der Metalloberflächen statt. Die Vernetzung wird daher mit der ALE Methode (Arbitrary Lagrangian Euler) an die deformierte Geometrie angepasst [108]. Mit zunehmender Deformation sinkt die Qualität der Netzelemente. Diese dimensionslose Größe zwischen 0 und 1 beschreibt die Gleichmäßigkeit eines Netzelements. Die Qualität 0 entspricht einem völlig verzerrten Element, während z. B. ein gleichseitiges Dreieck die beste Qualität hat. Wenn aufgrund der Deformation die Netzqualität eines Elementes unter 0,5 sinkt, findet eine automatische Neuvernetzung des kompletten Berechnungsgebiets statt. An Grenzflächen werden kleinere Netzelemente gewählt, da dort häufig größere Gradienten der Feldgleichung vorliegen (Abbildung 40).

4.8.3 Gleichungslöser

4.8.3.1 Linearer Löser

Das System von linearen Differentialgleichungen für alle Netzelemente zu einem Zeitpunkt wird mit dem MUMPS-Algorithmus (Multifrontal massive parallel sparse direct solver) gelöst [139, 140]. Dieser gehört zur Klasse der direkten Löser, welche sich im Gegensatz zu iterativen Löser gut für zweidimensionale Systeme eignen, da sie sehr robust und (für kleine Systeme) sehr schnell sind [136]. Für den Löser werden folgende Parameter verwendet:

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

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

4.8.3.2 Zeitabhängiger Gleichungslöser

Die Zeitabhängigkeit des Problems wird von Comsol Multiphysics mit dem BDF-Verfahren (engl. Backward Differentiation Formulas) gelöst [141]. Es handelt sich um ein implizites Lösungsverfahren für gewöhnliche Differentialgleichungen, welches sich durch seine Stabilität auszeichnet [136]. Für das BDF-Verfahren werden strikte Zeitschritte genutzt, d. h. der zeitabhängige Löser wählt größere Zeitschritte, wenn die Lösungen schnell konvergieren. Jedoch müssen zu gegebenen Zeitpunkten die Lösungen errechnet werden, um die Stabilität der Simulationen zu gewährleisten. Weiterhin werden folgende Parameter genutzt:

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

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Bestimmung des pH-Werts im Spalt

5.1.1 Ergebnisse mit Chininsulfat

Das Fluoreszenzspektrum von Chininsulfat im Spalt von Ultraform und Usibor verändert sich im Lauf der Zeit, was auf eine Versauerung des Elektrolyten hindeutet (Abbildung 41) [142]. Die Ursache ist die Struktur des Chininsulfat-Moleküls, die sich in Abhängigkeit des pH-Werts verändert. Das Molekül nimmt ein Proton auf und wird zu einem Monokation bei $\text{pH} < 8,4$. Bei pH-Werten $< 4,3$ protoniert es ein zweites Mal und wird zu einem Dikation (Abbildung 42 links) [143]. Das Fluoreszenzspektrum des Chininsulfat-Moleküls (alkalisches Milieu) und des Monokations (neutrales Milieu) sind gleich. Bei $\text{pH} < 4,3$ hingegen verschiebt sich das Emissionsspektrum des Dikations zu höheren Wellenlängen, da sich das zweite Proton am aromatischen Ring des Chininsulfats, welcher für die Fluoreszenz verantwortlich ist, aufgenommen wird (Abbildung 42 rechts) [143, 144]. Das Maximum des Fluoreszenzspektrums tritt jeweils bei der Wellenlänge 382 nm bzw. 380 nm bei $\text{pH} = 7$ bzw. $\text{pH} = 11$ auf. Bei $\text{pH} = 2$ verschiebt das Maximum jedoch zu der höheren Wellenlänge 448 nm [143].

Zusätzlich hat die Chloridionen-Konzentration einen Einfluss auf die Fluoreszenz. Hohe Anionen-Konzentrationen dämpfen die Fluoreszenz von Chininsulfat gemäß der Stern-Volmer-Gleichung [145]

$$\frac{F_0}{F} - 1 = K * [\text{Anion}] \quad (47)$$

F_0 ist die Fluoreszenzintensität bei Abwesenheit von Anionen und F bei deren Anwesenheit. K

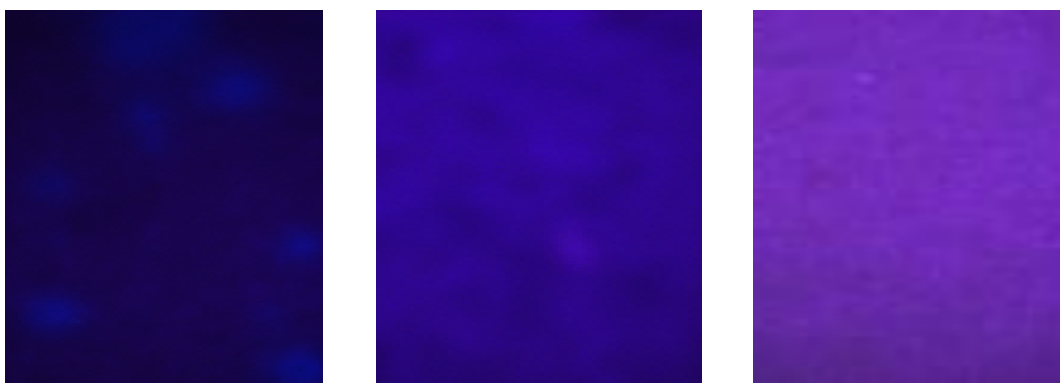


Abbildung 41: Fluoreszenz von Chininsulfat im Spalt auf Usibor nach 0 h, 4 h und 24 h.

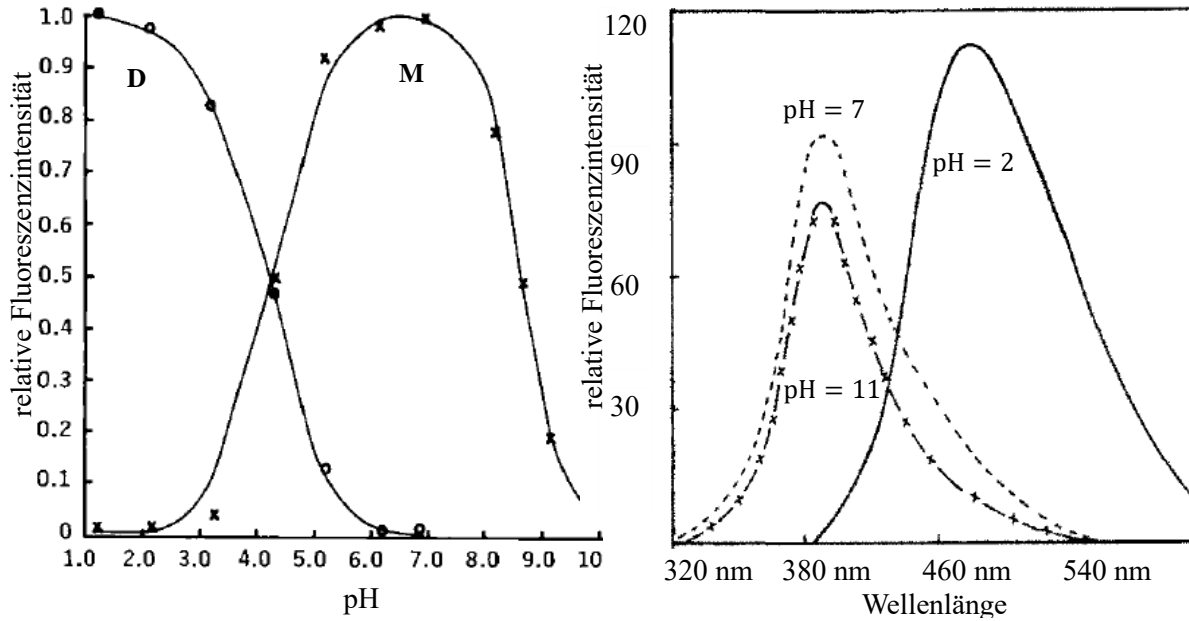


Abbildung 42: Links, relative Fluoreszenzintensität des Chininsulfat-Dikations (D) und des Monokations (M) in Abhängigkeit des pH-Werts [143]. Rechts, relative Fluoreszenzintensität bei pH = 2 (–), pH = 7 (– –) und pH = 11 (–x–) [144].

ist eine stoffspezifische Konstante. Die Referenzmessungen auf Ultraform bei pH = 3 und 5,6 und verschiedenen Chloridionen-Konzentration und Belichtungszeiten sind in Tabelle 6 aufgelistet (die Werte für Usibor sind im Anhang 7.4 Tabelle 13).

Tabelle 6: Referenzmessung der Fluoreszenz von gelöstem Chininsulfat im Ultraform-Spalt.

Belichtungszeit in s	NaCl in Gew. %	pH = 5,6					pH = 3,0				
		Farbwerte			Verhältnis		Farbwerte			Verhältnis	
		R	G	B	R/G	G/B	R	G	B	R/G	G/B
1	0	16	5,1	90	3,1	0,06	10	4,6	62	2,2	0,07
	5	22	5,9	117	3,7	0,05	9,9	4,4	50	2,3	0,09
	10	20	5,8	105	3,4	0,06	7,9	3,7	36	2,1	0,10
	20	19	5,9	103	3,2	0,06	9,1	4,4	47	2,1	0,09
2	0	34	10	207	3,4	0,05	18	8,8	134	2	0,07
	5	42	11	224	3,8	0,05	20	8,1	112	2,5	0,07
	10	39	10	211	3,9	0,05	10	5,4	51	1,9	0,11
	20	35	10	197	3,5	0,05	17	7,5	93	2,3	0,08
5	0	116	53	254	2,2	0,21	39	7,5	253	5,2	0,03
	5	170	74	254	2,3	0,29	50	20	250	2,5	0,08
	10	122	50	254	2,4	0,20	24	13	135	1,8	0,10
	20	104	42	254	2,5	0,17	39	16	218	2,4	0,07
Mittelwert				3,5	0,05	Mittelwert			2,2	0,08	

Werte in grau werden für Mittelung nicht beachtet aufgrund von Überbelichtung.

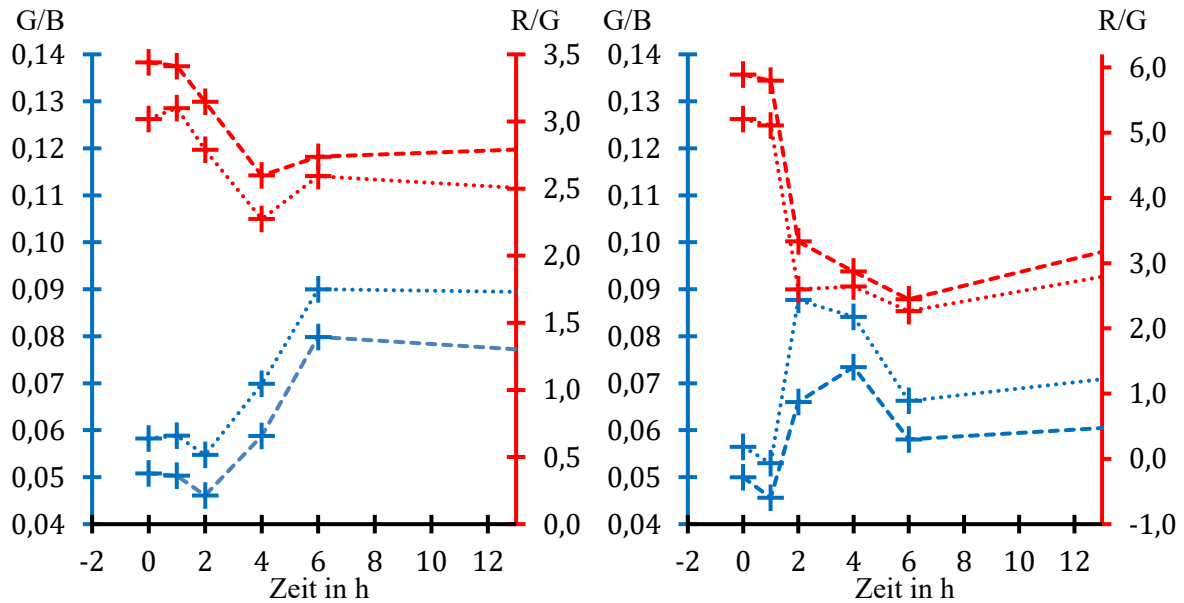


Abbildung 43: Verhältnis der Farbwerte Grün/Blau (blau) und Rot/Grün (rot) über der Zeit für Ultraform (links) und Usibor (rechts) mit 5 Gew.% NaCl. Belichtungszeit ist 1 s (gepunktete Linie) und 2 s (gestrichelt).

Eine lange Belichtungszeit führt offensichtlich zu hohen Farbwerten, während Chloridionen die Fluoreszenz gemäß obiger Gleichung hemmen. Dennoch bleiben die Verhältnisse der Farbwerte Rot/Grün und Grün/Blau für einen konstanten pH-Wert gleich. Diese betragen 2,2 bzw. 0,08 im sauren und 3,5 bzw. 0,05 im neutralen Milieu. Anhand dieser Werte lässt sich somit entscheiden, ob der pH-Wert des Elektrolyten größer oder kleiner 4,3 ist.

Die Versuchsergebnisse zur Abschätzung des pH-Werts im Laufe der Zeit sind in Abbildung 43 dargestellt (Messwerte in Anhang 7.4 Tabelle 14). Das Verhältnis von Grün zu Blau für Ultraform steigt im Zeitraum von 2 h bis 4 h deutlich an und bleibt dann auf einem Niveau $\sim 0,08$. Dies ist der gleiche Wert, der bei den Referenzmessungen im sauren Milieu ermittelt wurde. Der pH-Wert im Spalt von Ultraform mit 5 Gew. % NaCl sinkt also nach rund 4 h unter 4,3. Dies wird auch von dem Farbverhältnis Rot zu Grün bestätigt. Eine Versauerung mit $\text{pH} < 4,3$ findet auch bei Usibor mit 5 Gew. % NaCl statt. Beide Quotienten der Farbwerte ändern sich deutlich zwischen 1 h und 2 h und das Verhältnis Rot zu Grün bleibt dann konstant. Bei dem leichten Absinken von G/B handelt es sich wahrscheinlich um Messungenauigkeiten.

5.1.2 Ergebnisse mit Tb-DPA

Die Untersuchungen von Trout et al. (Abbildung 44) [146] zeigen, dass mit abnehmenden pH-Wert im Bereich 6 bis 2 die Fluoreszenzintensität des Terbium-Dipicolinsäure-Komplexes (Tb-DPA) deutlich abnimmt. Daher wurden die Referenzmessungen der Fluoreszenz mit Ultraform und Usibor bei den pH-Werten 2, 3, 4 und 5,6 durchgeführt, um in den anschließenden Versuchen mittels Interpolation die tatsächlichen pH-Werte zu bestimmen. Wie bei den Messungen mit Chininsulfat wird jedes Fluoreszenzspektrum bei drei Belichtungszeiten durchgeführt: 1 s, 2 s und 5 s.

Anhand der gemessenen Intensitäten der Farbwerte Rot, Grün und Blau (R , G und B) werden folgende Helligkeitsparameter definiert:

$$\begin{aligned} X &= 0,2 * R + 0,1 * G + 0,7 * B \\ Y &= 0,229 * R + 0,587 * G + 0,114 * B \\ Z &= 0,1 * G + 0,9 * B \end{aligned} \quad (48)$$

Die Definition von Y stammt von Nishimoto et al. [31] und X und Z sind zwei zusätzliche, linear unabhängige Parameter um die Aussagekraft zu erhöhen. Die Referenzmessungen mit Ultraform und Usibor sowie deren zugehörige Helligkeitsparameter sind in Anhang 7.4 Tabelle 15 bzw. Tabelle 16 aufgelistet.

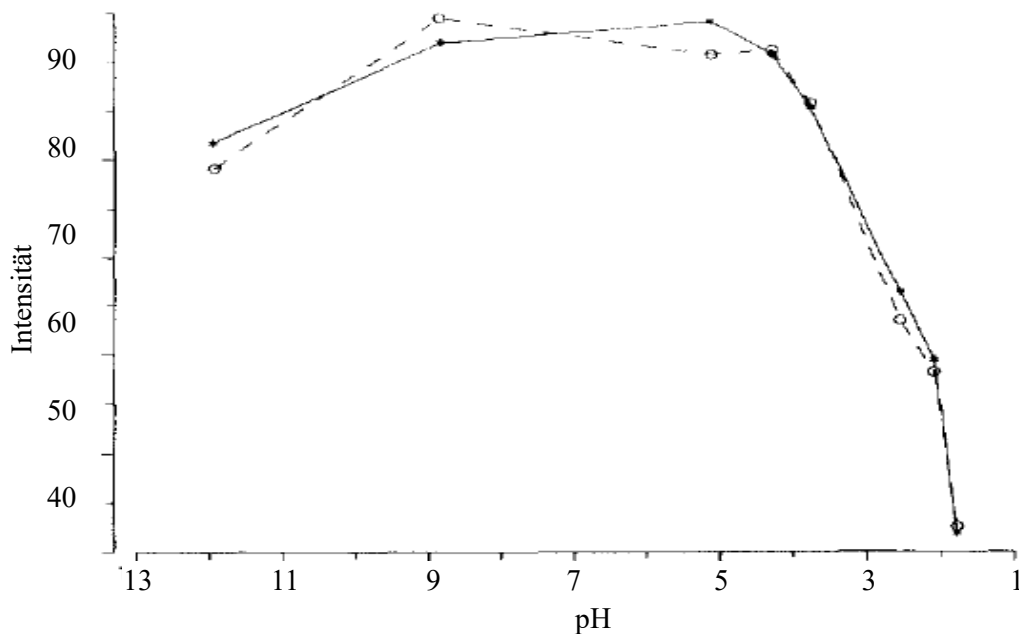


Abbildung 44: Fluoreszenzintensität von Tb-DPA in Abhängigkeit des pH-Werts unmittelbar nach Anregung (–) und 30 s nach Anregung (- -) [146].

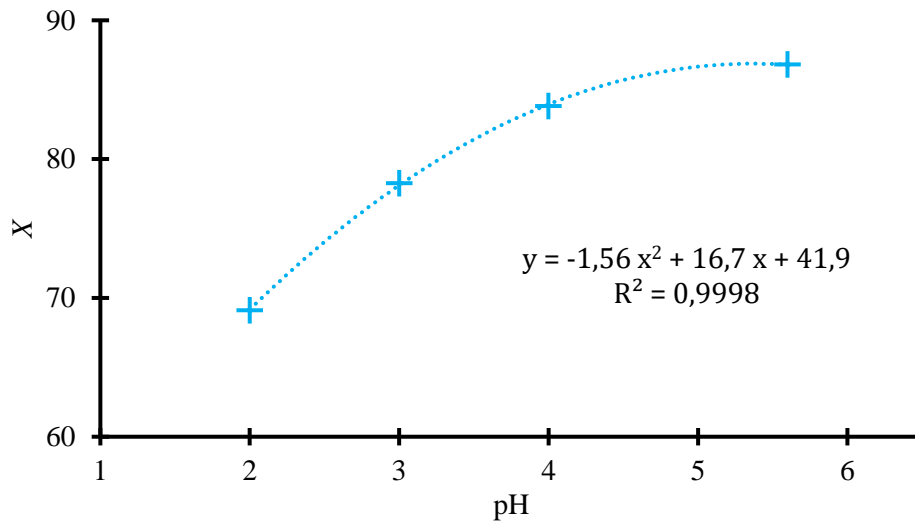


Abbildung 45: Quadratischer Fit an Helligkeitsparameter X über pH-Wert (Belichtungszeit 1 s) für Kalibrierung der Fluoreszenz von Tb-DPA für Ultraform.

Jeder Helligkeitsparameter zu allen Belichtungszeiten steigt mit größer werdenden pH-Werten an, wie beispielhaft in Abbildung 45 anhand des X -Parameters bei 1 s Belichtungszeit für Ultraform dargestellt ist. Für jede Kombination von Helligkeitsparameter, Belichtungszeit und Werkstoff werden die vier Messpunkte mit einer quadratischen Funktion gefittet, sodass bei den folgenden Messungen die pH-Werte anhand der Fluoreszenz interpoliert werden können. Die drei Parameter von jeder quadratischen Gleichung sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Kalibrierungsgleichung von Usibor bei 1 s Belichtungszeit basiert nur auf drei Messpunkten, da Blau bei dieser Belichtungszeit unterbelichtet ist. Alle übrigen Referenzmessungen lassen sich gut mit quadratischen Gleichungen beschreiben (Bestimmtheitsmaß $R^2 \geq 0.9$).

Tabelle 7: Kalibrierung der Helligkeitsparameter von Tb-DPA an pH-Werte.

Belichtungszeit in s	Helligkeitsparameter f	Ultraform, $f = apH^2 + bpH + c$				Usibor, $f = apH^2 + bpH + c$			
		a	b	c	R^2	a	b	c	R^2
1	X	-1,56	16,74	41,92	1,000	-1,50	14,39	31,90	1,000 *
	Y	-0,337	3,79	10,84	0,994	-0,376	3,72	9,83	1,000 *
	Z	-1,99	21,13	50,00	0,999	-1,73	16,60	38,17	1,000 *
2	X	-2,24	24,23	101,36	0,992	-1,22	14,76	90,15	1,000
	Y	-0,562	6,19	23,68	1,000	-0,223	3,12	27,07	0,999
	Z	-2,82	29,97	123,64	0,991	-1,46	17,68	105,31	1,000
5	X	-0,871	8,71	187,80	0,997	-0,131	5,01	194,76	0,872
	Y	-2,09	20,49	39,95	1,000	-0,026	6,98	57,51	0,849
	Z	-0,230	2,21	228,55	0,989	-0,183	2,28	225,79	0,947

* Kalibrierung anhand von drei Messpunkten aufgrund von Unterbelichtung

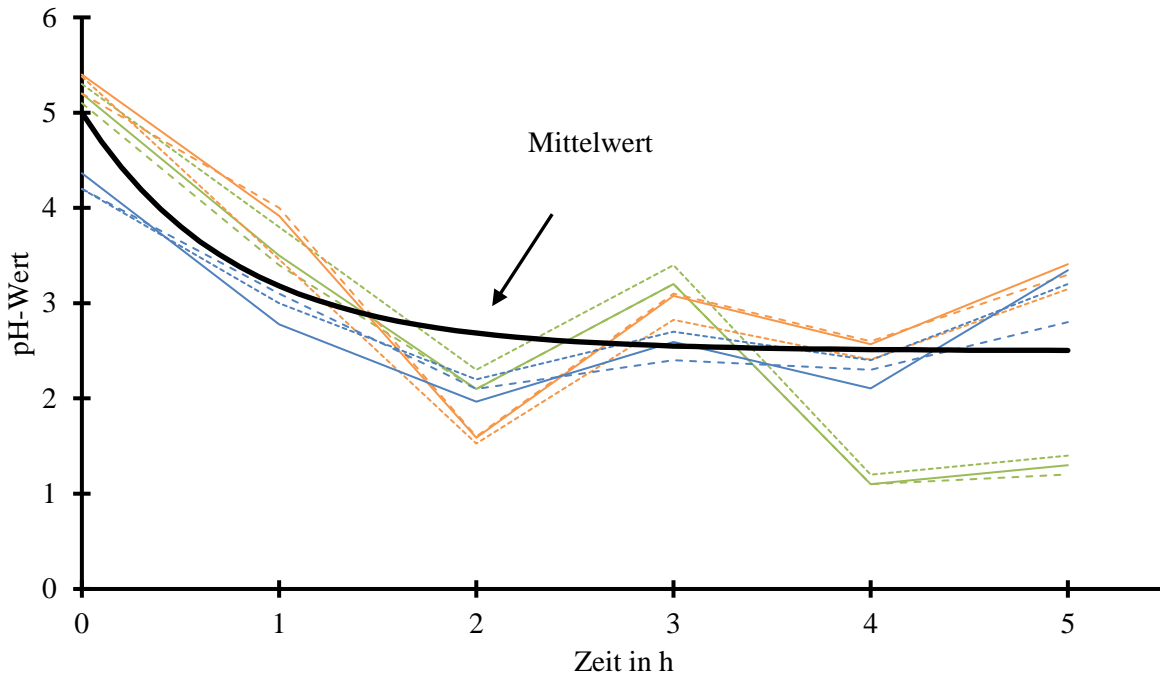


Abbildung 46: Zeitliche Entwicklung des pH-Werts im 100 μm Spalt mit 5 Gew.% NaCl auf Ultraform. Helligkeitsparameter *X* (durchgezogene Linie), *Y* (gepunktet) und *Z* (gestrichelt) für Belichtungszeiten 1 s (grün), 2 s (orange) und 5 s (blau) sowie gemittelter pH-Wert (schwarze Linie).

Anhand der Kalibrierungsgleichungen werden die stündlich im Langzeitversuch ermittelten Fluoreszenzspektren auf die pH-Werte zurückgerechnet. Die neun so ermittelten Werte sowie der gemittelte pH-Wert von 0 h bis 5 h sind in Abbildung 46 und Abbildung 47 für Ultraform

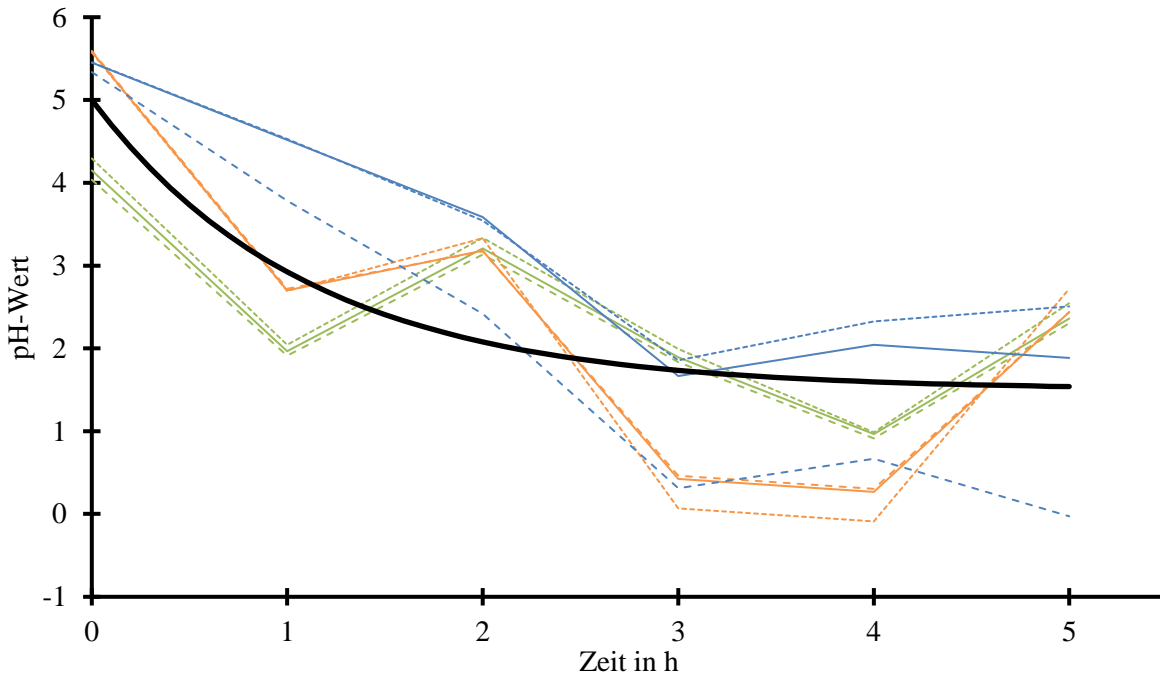


Abbildung 47: Zeitliche Entwicklung des pH-Werts im 100 μm Spalt mit 5 Gew.% NaCl auf Usibor. Helligkeitsparameter *X* (durchgezogene Linie), *Y* (gepunktet) und *Z* (gestrichelt) für Belichtungszeiten 1 s (grün), 2 s (orange) und 5 s (blau) sowie gemittelter pH-Wert (schwarze Linie).

bzw. Usibor dargestellt. Der pH-Wert im Spalt auf Ultraform mit 5 Gew. % NaCl fällt innerhalb von zwei Stunden ab und bleibt im Rahmen der Messungengenauigkeit konstant bei $\text{pH} \approx 2,6$. Dies liegt im pH-Bereich von 0 bis 3 der auch für Spaltkorrosion von rostfreien Stählen ermittelt wurde [29, 30]. Die pH-Wert-Entwicklung im Spalt von Usibor zeigt eine ähnliche Entwicklung. Jedoch fällt der pH-Wert nach drei Stunden auf $\approx 0,7$. Eine mögliche Ursache für die stärkere Versauerung ist der höhere Aluminium-Anteil im Überzug von Usibor. In sauren Milieus ist die Passivschicht nicht mehr beständig und das Aluminium geht in Lösung. Da dessen Ionen dreiwertig sind, werden bei der Oxidation bzw. anschließenden Hydrolyse mehr Wasserstoff-Ionen frei.

Zur Untersuchung des Einflusses der Fluoreszenzstoffe im Elektrolyten auf das Korrosionsverhalten werden die Polarisationskurven ohne und mit Zugabe von Chininsulfat und Tb-DPA in 5 Gew.% NaCl-Lösung miteinander verglichen (Abbildung 48). Bei der Probe handelt es sich um Ultraform, dessen metallischer Überzug bis zur Γ -Phase galvanostatisch aufgelöst ist. Die Konzentration von 0,4 g/l Chininsulfat im Elektrolyten hat keinen signifikanten Einfluss auf das Korrosionsverhalten bei unpolarisierten Proben. Das Ruhepotential und die Austauschstromdichte ändern sich nicht im Vergleich zu den Messungen ohne Chininsulfat ($\phi_0 \approx -1200 \text{ mV}$, $i_0 \approx 0,010 \text{ mA/cm}^2$). Die Polarisationskurven auf Usibor sind qualitativ gleich (Anhang 7.4 Abbildung 110).

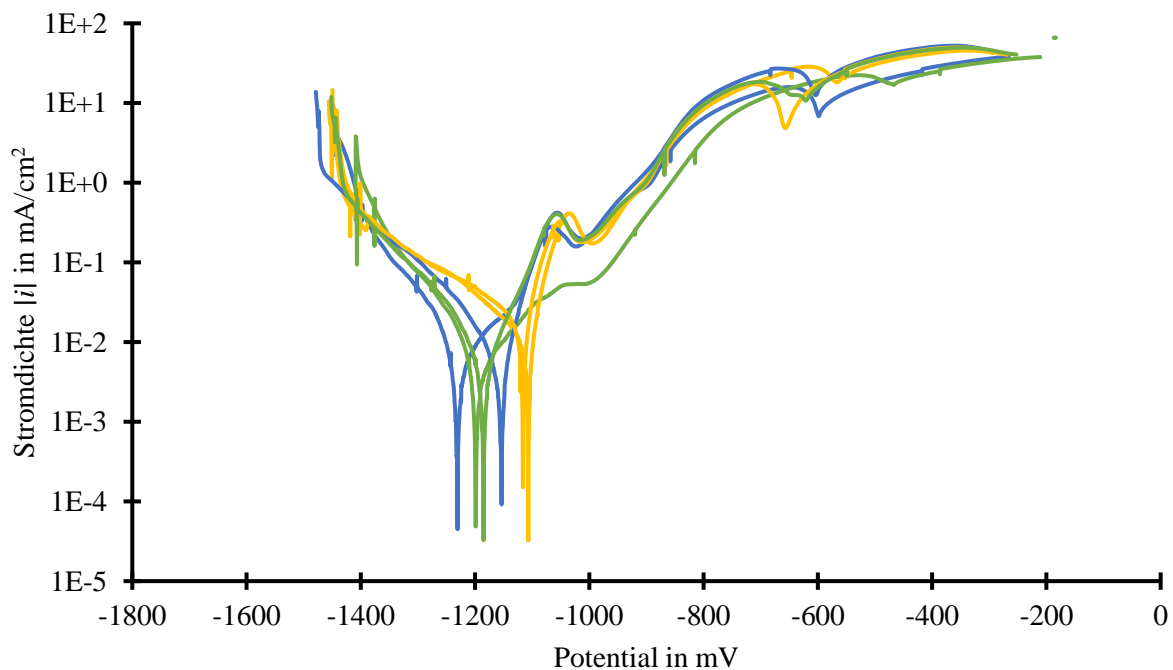


Abbildung 48: Polarisationskurven des metallischen Überzugs (Γ -Phase) auf Ultraform bei $\text{pH} = 5,5$ in 5 Gew.% NaCl (blau), sowie mit zusätzlich 0,4 g/l Chininsulfat (grün) oder 2 g/l Tb-DPA (gelb).

Die Zugabe von 2 g/l Tb-DPA hingegen verschiebt das Ruhepotential um 100 mV zu ca. -1100 mV und erhöht die Austauschstromdichte auf $0,015$ mA/cm². Daraus folgt, dass die Korrosionsprozesse im Spalt während der pH-Wert-Ermittlung mit Tb-DPA schneller ablaufen und die Versauerung möglicherweise überschätzt bzw. die Zeit für den Abfall des pH-Werts unterschätzt wird. Jedoch stimmen die Versuchsergebnisse mit Tb-DPA gut mit denen anhand von Chininsulfat (pH-Wert sinkt innerhalb von 2 bis 4 Stunden). Somit ist der Einfluss von Tb-DPA auf das Korrosionsverhalten nicht zu groß. Auf Basis dieser Versuche werden somit die Polarisationskurven zur Charakterisierung der pressgehärteten Stähle nicht nur in pH-neutralen Elektrolyten, sondern auch in leicht sauren Elektrolyten bei pH = 3 für Ultraform und bei pH = 2 für Usibor ermittelt.

5.2 Charakterisierung der pressgehärteten Stähle

5.2.1 Metallografie

5.2.1.1 Ultraform

Im Gegensatz zu konventionellen feuerverzinkten Stählen ist der Zinküberzug von Ultraform nicht homogen [142]. Aufgrund der Wärmebehandlung bei ca. 900 °C bilden sich aus der ursprünglichen Feuerverzinkung mehrere Phasen (Abbildung 49). Unter der oberflächlichen, sehr dünnen Aluminiumoxid-Schicht befindet sich die Γ -Fe-Zn-Phase. Aufgrund des hohen Zink-Gehalts von rund 65% läuft diese Phase nach dem Ätzen der Schliiffprobe an und erscheint dunkelgrau in den Querschliffen. Die Phasengrenze zur darunterliegenden α -Fe(Zn)-Schicht ist uneben und wird in der Literatur auch als „Leoparden-Muster“ bezeichnet [58]. Die unterste Schicht unmittelbar auf dem Stahlsubstrat ist die Diffusionsschicht.

Wenn das Stahlblech nach der Wärmebehandlung nicht nach Vorgabe abgeschreckt wird (z. B. in der Pressanlage), sondern langsam abkühlt, bildet sich Ferrit (Abbildung 49 links). Da somit auch der Zink-Überzug länger hohen Temperaturen ausgesetzt ist, kommt es zu stärkerer Diffusion und die Gesamtdicke des Überzugs erreicht ca. 30 μ m. Wenn der Stahl nach der Wärmebehandlung abgeschreckt wird, erstarrt dieser zu ultra-hochfestem Martensit (Abbildung 49 rechts). Aufgrund der kürzeren Diffusion beträgt die Dicke des metallischen Überzugs ca. 20 μ m.

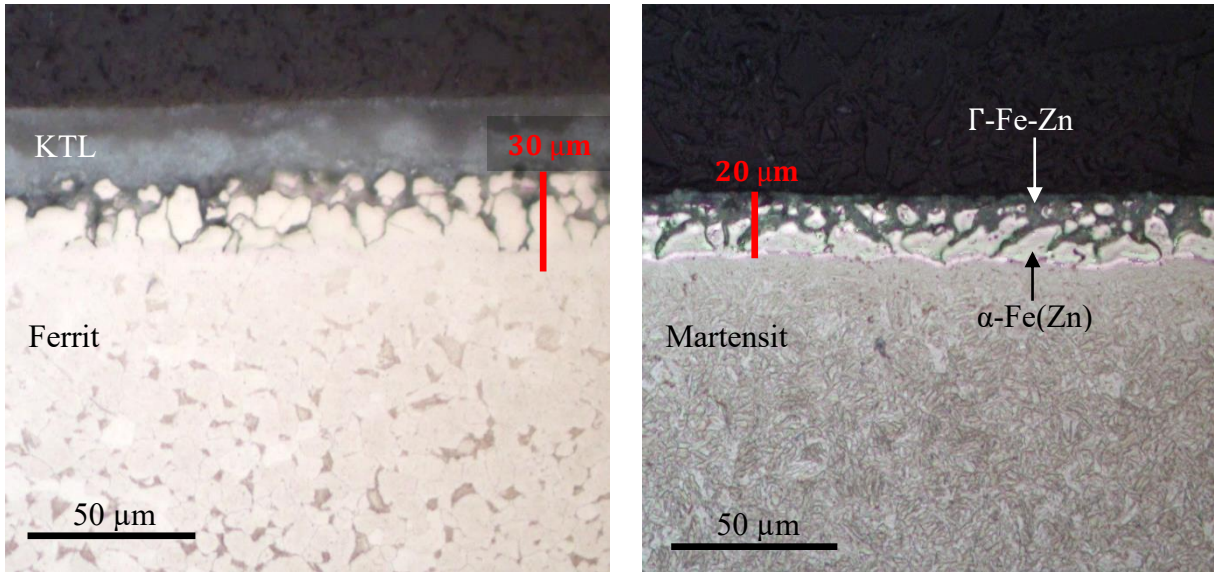


Abbildung 49: Querschliffe von Ultraform mit inkorrektter Wärmebehandlung (links) und korrekter Wärmebehandlung (rechts).

5.2.1.2 Usibor

Die Wärmebehandlung von Usibor-Stahlblechen führt zur Bildung „Sandwich“-artiger Strukturen [54]. Nach der oberflächlichen Aluminiumoxidschicht folgen die Aluminium-reichen intermetallischen Phasen Fe_2Al_5 und FeAl_2 (helle Bereiche in Abbildung 50). Diese werden von Insel-artigen Schichten der Silicium-haltigen Phase Fe_2SiAl_2 unterbrochen (dunklere Bereiche). Den Übergang des Aluminiumüberzugs zum martensitischen Gefüge des Stahlsubstrats bildet eine ca. 10 µm dicke Diffusionsschicht. Die Dicke des gesamten Überzugs beträgt rund

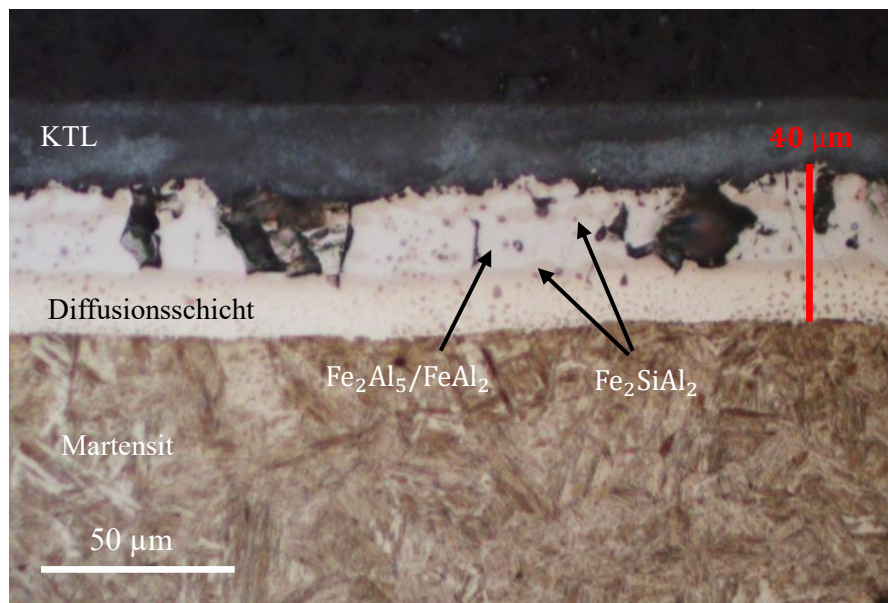


Abbildung 50: Querschliff eines Usibor-Blechs.

40 μm . Auffällig sind außerdem die Mikrorisse, die aber nicht bis zum Stahlsubstrat reichen. Solche Mikrorisse können beim Presshärten entstehen, auch wenn keine Umformung stattfindet [55].

5.2.2 Galvanostatische Auflösung

5.2.2.1 Ultraform

Der Potentialverlauf in Abhängigkeit der Zeit bei der galvanostatischen Auflösung des Zinküberzugs von Ultraform ist in Abbildung 51 dargestellt. Das Potential in Abhängigkeit der Zeit ist qualitativ gleich dem Eisengehalt in Abhängigkeit der Tiefe (Abbildung 51 innen), da Eisen ein höheres chemisches Potential als Zink hat ($\Delta\phi \cong 400 \text{ mV}$). Somit lassen sich gut anhand der Galvanostatik Rückschlüsse auf die Elementverteilung bei Ultraform ziehen.

In beiden Graphen treten drei Plateaus auf. Hierbei handelt es sich um die Γ -Fe-Zn-Phase, die α -Fe(Zn)-Mischkristallschicht und das Martensitgefüge des Stahls. Zwischen den beiden Letzteren befindet sich die Diffusionsschicht, deren Eisengehalt und somit Potential kontinuierlich zunimmt. Die galvanostatische Auflösung mit 30 mA/cm^2 des Ultraform-Überzugs dauert ca. 1400 s. Mit dem Faraday Gesetz (Gleichung (43)) kann damit die Schichtdicke berechnet werden. Falls der Überzug reines Eisen wäre, entspräche dies einer Tiefe von $16 \mu\text{m}$ und für reines

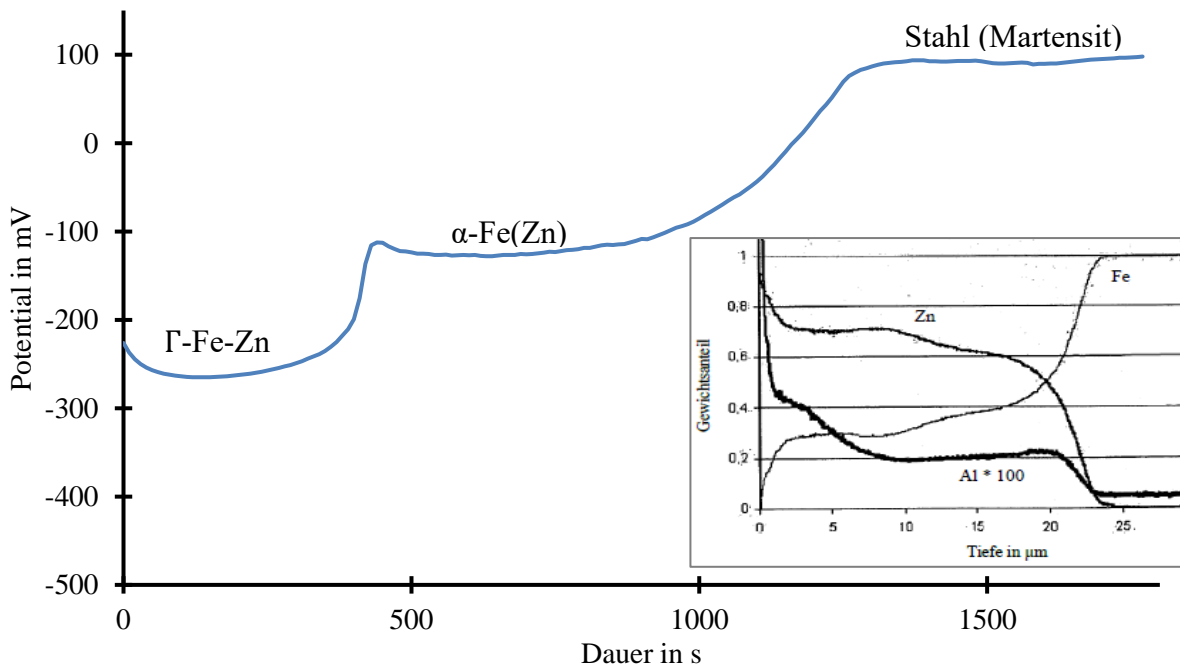


Abbildung 51: Galvanostatische Auflösung des Zink-Überzugs von Ultraform in 5 Gew.% NaCl mit 30 mA/cm^2 . Innen: Elementverteilung in Abhängigkeit der Tiefe [58].

Zink 20 μm . Da der Überzug im Mittel aus ca. 75 Gew. % Zink besteht, beträgt die galvanostatische ermittelte Schichtdicke 19 μm . Dies stimmt sehr gut mit dem metallografischen Ergebnis von 20 μm (Abbildung 49) überein.

Zur weiteren Charakterisierung der Bestandteile des Ultraform-Überzugs wird die galvanostatische Auflösung bis zu den verschiedenen Schichten (Mitte des Plateaus) durchgeführt und anschließend werden entweder Querschliffe angefertigt (Abbildung 52) oder Polarisationskurven gemessen (Abschnitt 5.2.3.4). Die metallografischen Untersuchungen zeigen deutlich, dass der Ultraform-Überzug nicht gleichmäßig aufgelöst wird, sondern dass die unedle $\Gamma\text{-Fe-Zn}$ -Phase zuerst aufgelöst wird. In Abbildung 52 b) sind die dunkelgrauen Flächen ($\Gamma\text{-Fe-Zn}$) nur noch zum Teil vorhanden, während die hellgrauen Bereiche ($\alpha\text{-Fe(Zn)}$) noch intakt sind. Diese werden erst aufgelöst, wenn das zweite Plateau der Galvanostatik-Kurve erreicht ist. Da der Eisen-Anteil in dieser Mischkristallschicht höher ist und kontinuierlich ansteigt, ist auch das Potential für die anodische Auflösung höher als bei der Zink-reichen Phase. Schliffbilder mit niedrigerer Vergrößerung sind im Anhang 7.3 zur besseren Übersicht. In Abbildung 52 d) sind keine Bestandteile des Ultraform-Überzugs mehr vorhanden und das Martensit-Gefüge wird gleichmäßig aufgelöst.

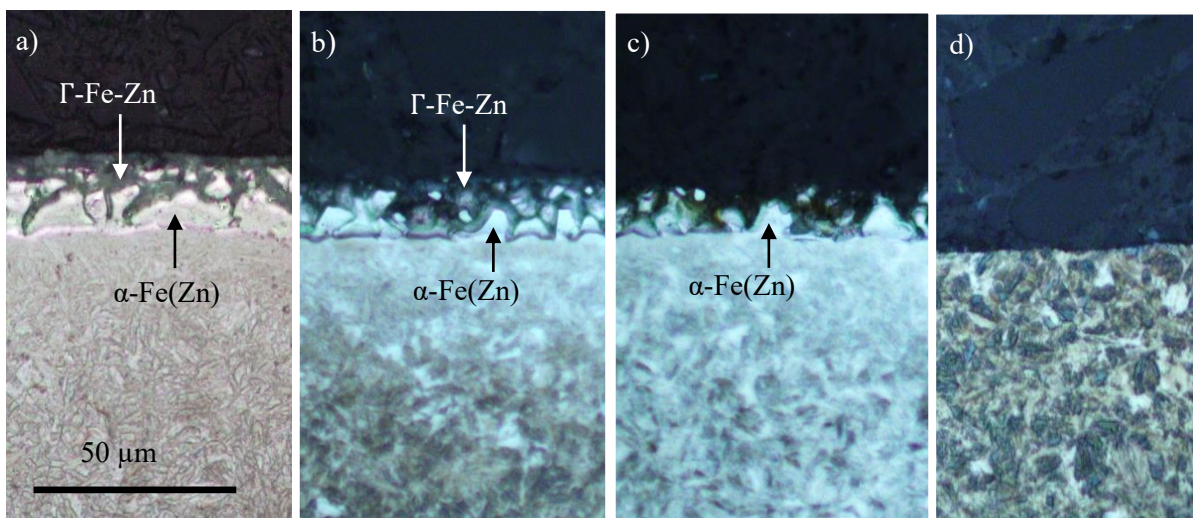


Abbildung 52: Querschliffe von Ultraform a) im Ausgangszustand b) nach galvanostatischer Auflösung bis $\Gamma\text{-Fe-Zn}$ c) nach galvanostatischer Auflösung bis $\alpha\text{-Fe(Zn)}$ und d) nach galvanostatischer Auflösung bis zum Stahlsubstrat.

5.2.2.2 Usibor

Die galvanostatische Auflösung des metallischen Überzugs von Usibor ist in Abbildung 53 für zwei verschiedene Auflösungsraten dargestellt. Im linken Diagramm beträgt die anodische Stromdichte 30 mA/cm^2 wie im vorigen Abschnitt. Die Zeit, die benötigt wird um den Aluminium-Überzug aufzulösen und ein konstantes Potential zu erreichen, beträgt rund 5000 s und ist deutlich länger als bei Ultraform (1400 s). Bei Erhöhung der anodischen Stromdichte auf 100 mA/cm^2 reduziert sich die Auflösungsdauer auf $3/10 * 5000 \text{ s} = 1500 \text{ s}$ (Abbildung 53 rechts). Der qualitative Potentialverlauf bleibt bei Änderung des Auflösungsstroms erhalten, aber die absoluten Potentialwerte ändern sich gemäß der Tafel-Gleichung (Gleichung (16)). Deswegen ist die blaue Kurve mit 30 mA/cm^2 im rechten Diagramm nicht nur um den Faktor $3/10$ gestaucht, sondern auch um $+600 \text{ mV}$ verschoben.

Mit dem Faraday Gesetz (Gleichung (43)) lässt sich die Auflösungsdauer von 5000 s und die Stromdichte von 30 mA/cm^2 in eine Schichtdicke d umrechnen. Falls der Überzug aus reinem Aluminium bzw. reinem Eisen bestehen würde, wäre die Schichtdicke $d_{\text{Alu}} = 52 \mu\text{m}$ bzw. $d_{\text{Eisen}} = 55 \mu\text{m}$. Dies ist größer als die metallografisch ermittelte Schichtdicke von ca. $40 \mu\text{m}$ (Abbildung 50). Die Ursache für diese Abweichung liegt bei den ähnlichen chemischen Potentialen von Aluminium und Eisen, sodass nicht nur der Überzug aufgelöst wird, sondern auch das Stahlsubstrat.

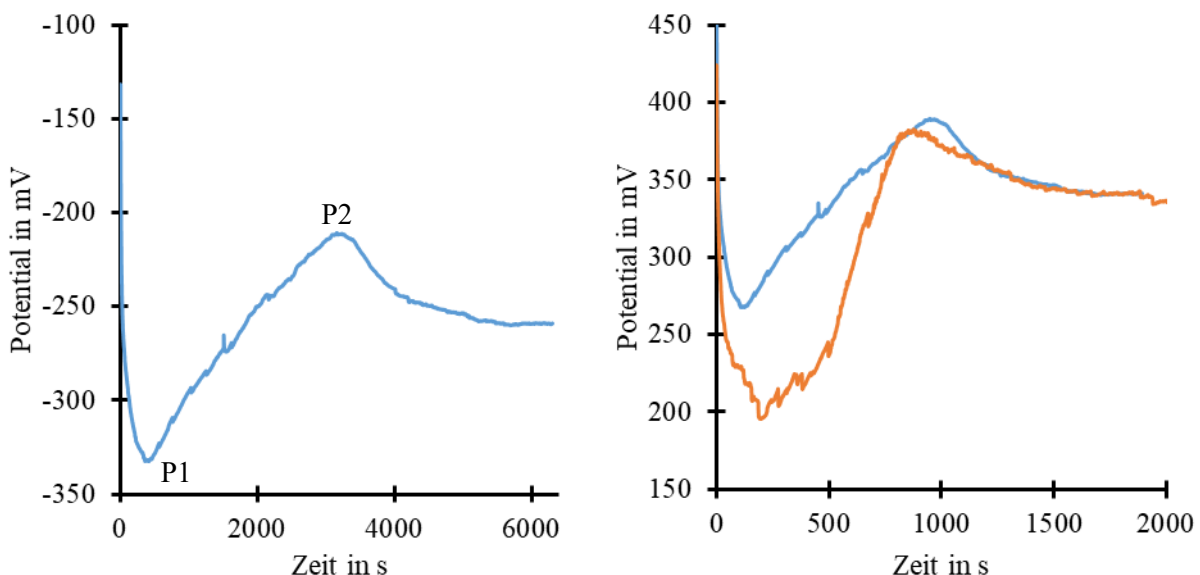


Abbildung 53: Links, galvanostatische Auflösung des metallischen Überzugs von Usibor in 5 Gew.% NaCl mit 30 mA/cm^2 . Rechts, Vergleich der galvanostatischen Auflösung mit 100 mA/cm^2 (orange) und 30 mA/cm^2 (blau, gestaucht und verschoben).

Aufgrund der ähnlichen Potentiale lassen sich mittels der Galvanostatik auch keine unmittelbaren Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung des metallischen Überzugs von Usibor ziehen. Das ausgeprägte Minimum (P1 in Abbildung 53 links) stammt von geometrischen Änderungen der tatsächlichen Oberfläche, welche anodisch aufgelöst wird. Die galvanostatische Auflösung bei Usibor erfolgt deutlich inhomogen, wie in Abbildung 54 dargestellt wird. Während im Ausgangszustand vereinzelt Vertiefungen und Risse vorhanden sind (Abbildung 54 a)), bilden sich während der galvanostatischen Auflösung große Löcher und Kerben in dem metallischen Überzug (Abbildung 54 b)). Die Ursache für die inhomogene Auflösung ist wahrscheinlich der Aluminiumbestandteil, dessen Passivschicht nur lokal zusammenbricht und dann zur ungleichmäßigen Auflösung führt. Aufgrund der größeren effektiven Oberfläche sinkt das Potential, das für die vorgegebene anodische Stromdichte benötigt wird. Im weiteren Verlauf der galvanostatischen Auflösung werden stets Bereiche mit dem niedrigsten elektrochemischen Potential aufgelöst, sodass das galvanostatische Potential kontinuierlich ansteigt. Das Maximum im Potentialverlauf (P2 in Abbildung 53 links) wird wahrscheinlich von den Resten des metallischen Überzugs, auf denen noch eine Passivschicht vorhanden ist, verursacht. Diese Restbereiche haben unregelmäßige Formen (Abbildung 54 c), Schliffbilder mit niedrigerer Vergrößerung im Anhang 7.3). Wenn das galvanostatische Potential ein konstantes Plateau erreicht (~ 5000 s in Abbildung 54 links), ist kein metallischer Überzug mehr vorhanden und nur noch das Stahlsubstrat wird gleichförmig aufgelöst (Abbildung 54 d)).

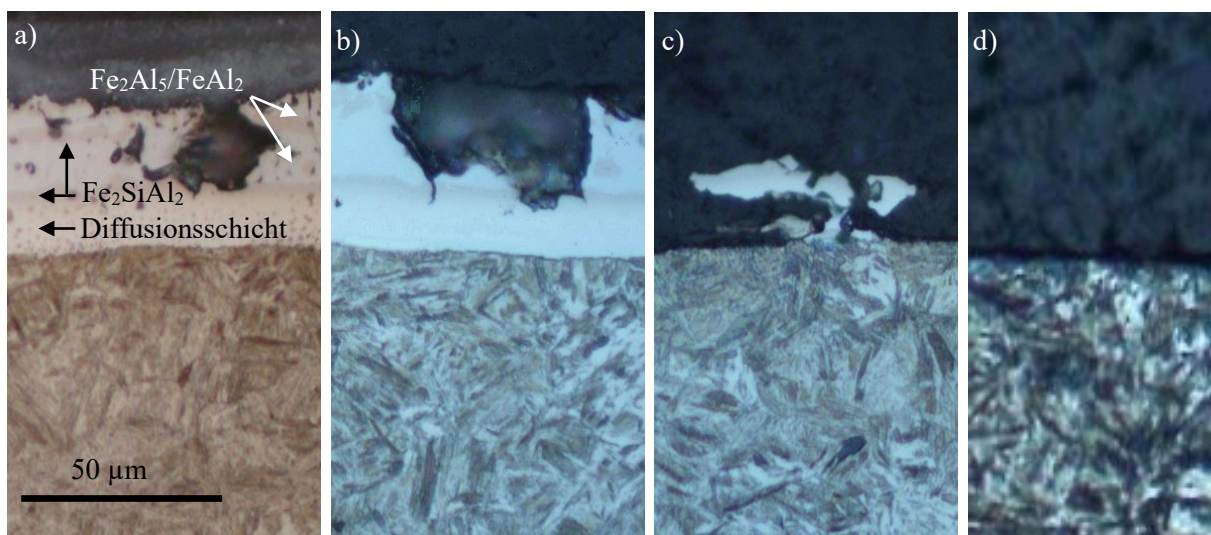


Abbildung 54: Querschliffe von Usibor a) im Ausgangszustand, b) nach galvanostatischer Auflösung bis P1, c) nach galvanostatischer Auflösung bis P2 und d) nach galvanostatischer Auflösung bis zum Stahl-substrat.

5.2.3 Polarisationskurven

5.2.3.1 Einfluss des Polarisationsbereichs

Die Wahl der Parameter für die Messungen der Polarisationskurven hat Auswirkung auf deren Verlauf. Der Einfluss des Polarisationsbereichs ist in Abbildung 55 für ± 250 mV, ± 400 mV und ± 600 mV um das Ruhepotential in 5 Gew.% NaCl dargestellt. Diese Ruhepotentiale werden statisch vor der Aufnahme jeder Polarisationskurve ermittelt und liegen bei ca. 550 mV. Die stärkere kathodische Polarisation hat nur die offensichtliche Verlängerung des kathodischen Asts zur Folge und die Stromdichte bleibt gleich für alle drei Polarisationsbereiche. Allerdings verschiebt sich das dynamische Ruhepotential (das Minimum der Polarisationskurve) um rund 50 mV in kathodische Richtung für den kleinsten Polarisationsbereich. Für die Bereiche ± 400 mV und ± 600 mV stimmt das dynamische Ruhepotential etwa mit dem statischen überein. Die Ursache für die Abweichung bei ± 250 mV ist möglicherweise die zeitlich kürzere kathodische Polarisation, sodass die Reaktionen an der Elektrodenoberfläche zu weit vom Gleichgewicht entfernt sind, wie es bei dem statischen Ruhepotential vorliegt. Dafür spricht auch, dass diese Polarisationskurven mehr variieren als bei ± 400 mV oder ± 600 mV.

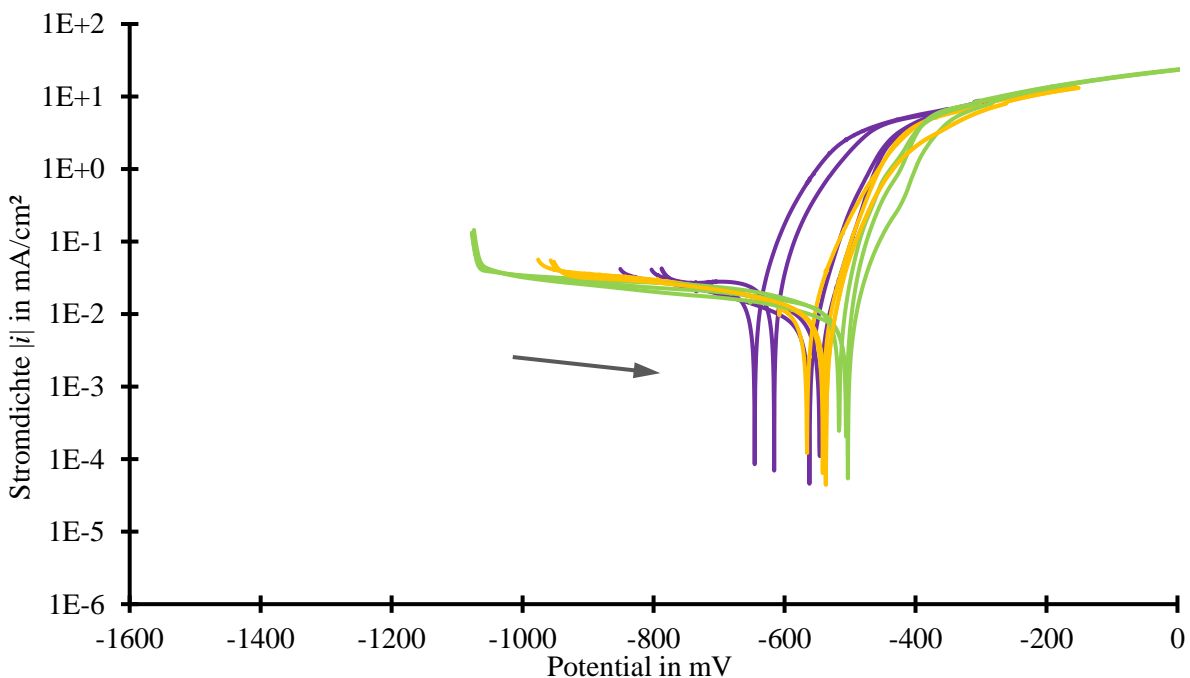


Abbildung 55: Polarisationskurven von Stahl (CR300) in 5 Gew.% NaCl bei pH=5,5 (unbegast) für verschiedene Polarisationsbereiche: ± 250 mV (lila), ± 400 mV (gelb) und ± 600 mV (grün). Der Pfeil stellt die Polarisationsrichtung dar.

5.2.3.2 Einfluss der Begasung des Elektrolyten

Die Aufnahme der Polarisationskurven erfolgt zum Teil unter Begasung des Elektrolyten mit Luft, Sauerstoff oder Stickstoff, um den Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Korrosionsprozesse zu charakterisieren, wie in Abschnitt 5.5.1 *Erweiterung des Simulationsmodells* ausführlich beschrieben wird. Mit den ersten solcher Messungen wird die Dauer bestimmt, die für die Verdrängung des Sauerstoffs aus dem Elektrolyten aufgrund der Stickstoff-Begasung notwendig ist. Dafür wird das Ruhepotential, welches empfindlich abhängig von den anodischen und kathodischen Reaktionen ist, über der Zeitdauer der N₂-Begasung für zwei Metalle aufgetragen (Abbildung 56). Sowohl bei Stahl als auch bei Zink sinkt das Potential innerhalb von 60 s stark ab und ist spätestens nach 600 s konstant. Alle folgenden Messungen werden deshalb erst nach 600 s nach Beginn des Einleitens des Gases gestartet. Dies gilt auch für die Begasung mit Sauerstoff, da angenommen wird, dass die Anreicherung des Elektrolyten mit Sauerstoff mindestens so schnell wie dessen Verdrängung geschieht.

Die Differenz des Ruhepotentials zwischen unbegasteten und N₂-begasteten Elektrolyten beträgt ca. -100 mV. Die Ursache ist die nicht mehr stattfindende Sauerstoff-Reduktion, welche die bisher dominierende kathodische Reaktion war. Die Wasserstoff-Bildung ist in diesem Polarisationsbereich die langsamere kathodische Reaktion und kann sich erst bei negativeren Potentialen im Gleichgewicht mit der anodischen Auflösung befinden.

Die Polarisationskurven von Zink unter Begasung mit Stickstoff, Sauerstoff und Umgebungsluft werden in Abbildung 57 mit denen ohne Begasung verglichen. Die N₂-Begasung verschiebt

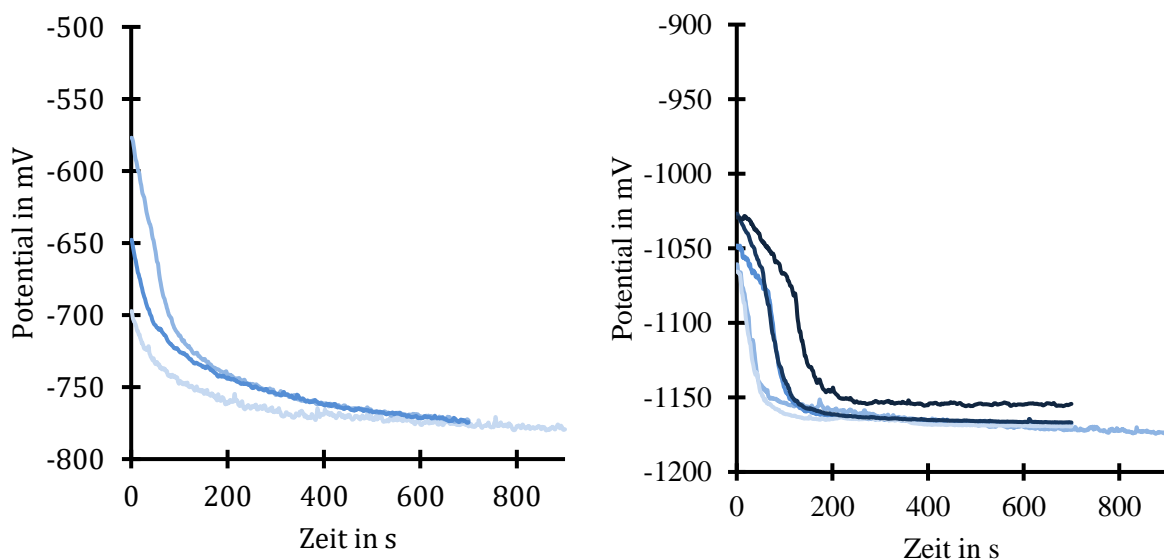


Abbildung 56: Änderung des Potentials von Stahl (links) und Zink (rechts) mit Dauer der Stickstoff-Begasung des Elektrolyten (5 Gew.% NaCl, pH=5,5).

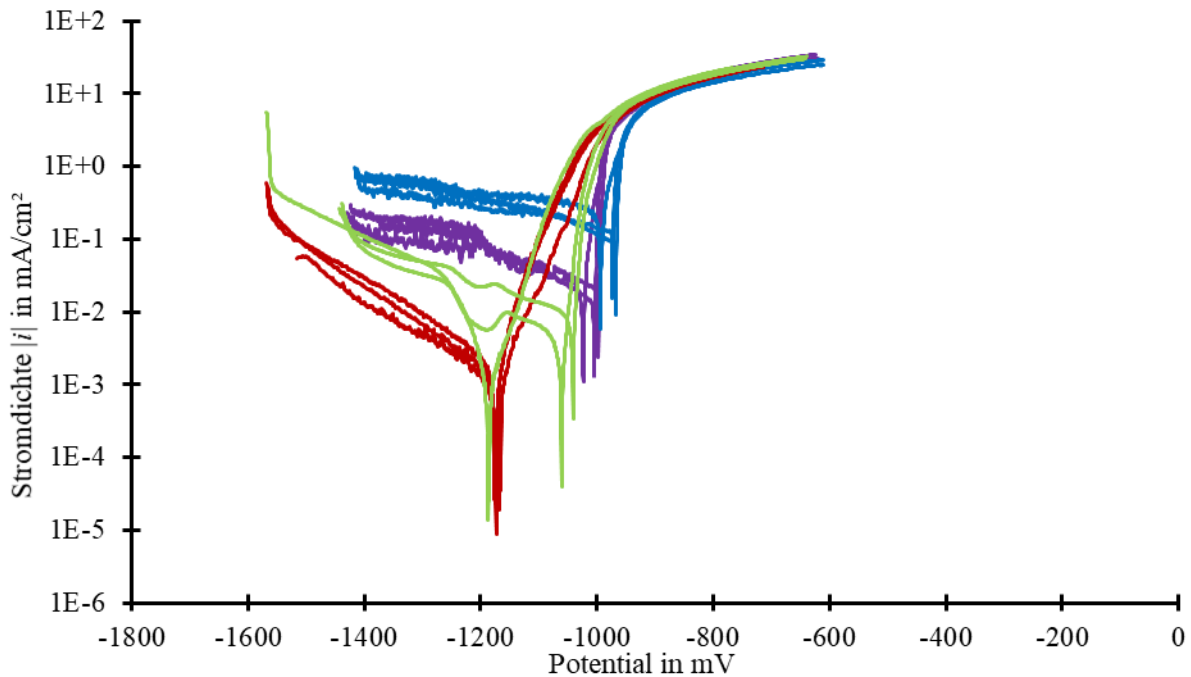


Abbildung 57: Polarisationskurven von Zink in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 mit N₂-Begasung (rot), Luft- (lila), O₂- (blau) oder ohne Begasung (grün).

das Ruhepotential deutlich in negative Richtung wie schon oben beschrieben. Da keine Sauerstoff-Reduktion, sondern nur Wasserstoff-Bildung stattfindet, entspricht der kathodische Ast der Polarisationskurve einer idealen Tafel-Geraden. Bei Begasung mit höherer Sauerstoff-Konzentration (Luft und O₂) steigt auch die kathodische Stromdichte. Somit verschiebt sich auch das Ruhepotential in positive Richtung (Begasung mit N₂: - 1180 mV, Luft: - 1000 mV und O₂: - 970 mV). Im Gegensatz zur N₂-Begasung ist der Anstieg des kathodischen Astes bei O₂-Begasung klein. Bei hohen kathodischen Stromdichten (~ 0,1 mA/cm²) ist die Sauerstoff-Reduktion nicht mehr von der Kinetik limitiert sondern von den Diffusionsvorgängen, d. h. wenn der im Elektrolyt gelöste Sauerstoff schneller zur Metalloberfläche diffundieren würde, wäre die kathodische Stromdichte höher. Deswegen ist das Plateau (~ 0,5 mA/cm²) bei O₂-Begasung einen Faktor fünf höher als bei Luft-Begasung mit 21 Vol. % O₂ (~ 0,1 mA/cm²).

Bei den Polarisationskurven ohne Begasung beträgt die kathodische Stromdichte zu Beginn ca. 0,2 mA/cm² wie auch bei der Luft-Begasung. Allerdings fällt die Stromdichte während der Messung schneller ab, da bei der kathodischen Polarisation Sauerstoff verbraucht aber nicht durch Begasung nachgeliefert wird. Die Begasung hat zudem den positiven Nebeneffekt der Durchmischung des Elektrolyten. Fehlt diese, sind die Polarisationskurven stärkeren Schwankungen unterworfen. Deshalb werden als Eingangsgrößen für die Simulationen Polarisationskurven aus begasten Elektrolyten verwendet.

5.2.3.3 Stahlsubstrat

Zur Charakterisierung der verschiedenen metallischen Schichten wird zuvor der metallische Überzug von Ultraform oder Usibor galvanostatisch aufgelöst, in diesem Fall bis zum Stahlsubstrat 22MnB5. Die dann gemessenen Polarisationskurven unter O_2 - und N_2 -Begasung bei $pH = 5,5$ sind zu denen von Zink qualitativ ähnlich (Abbildung 58 links). Da die N_2 -Begasung den Sauerstoff aus dem Elektrolyten verdrängt, findet in diesem Fall nur Wasserstoff-Bildung und keine Sauerstoff-Reduktion mehr statt. Somit sind das Ruhepotential und die Austauschstromdichte kleiner als bei der O_2 -Begasung. Die hohe Sauerstoff-Konzentration bei O_2 -Begasung führt zu einer Diffusionspolarisation im kathodischen Bereich, d. h. die Polarisationskurve weist ein Potential-unabhängiges Plateau auf. Aufgrund der höheren Stromdichte ist das Ruhepotential in positive Richtung verschoben.

Das Absenken des pH -Werts auf 3 hat keinen signifikanten Einfluss auf die O_2 -begasteten Polarisationskurven (Abbildung 58 rechts, Mischsalzelektrolyt: Anhang 7.5.3 Abbildung 114). Der kathodische Ast zeigt keine Änderung auf. Lediglich die Stromdichte der anodischen Reaktion ist bei $pH = 3$ höher, sodass sich auch die Austauschstromdichte um etwa einen Faktor 10 erhöht und sich das Ruhepotential um ca. 100 mV in negative Richtung verschiebt. Auch bei der N_2 -Begasung ist bei $pH = 3$ die anodische Stromdichte größer. Auffällig ist jedoch, dass die kathodische Stromdichte bei N_2 -Begasung deutlich größer ist als bei $pH = 5,5$. Außerdem weist diese ein ca. 200 mV breites Plateau auf, d. h. sie wird von den Diffusionsprozessen limitiert.

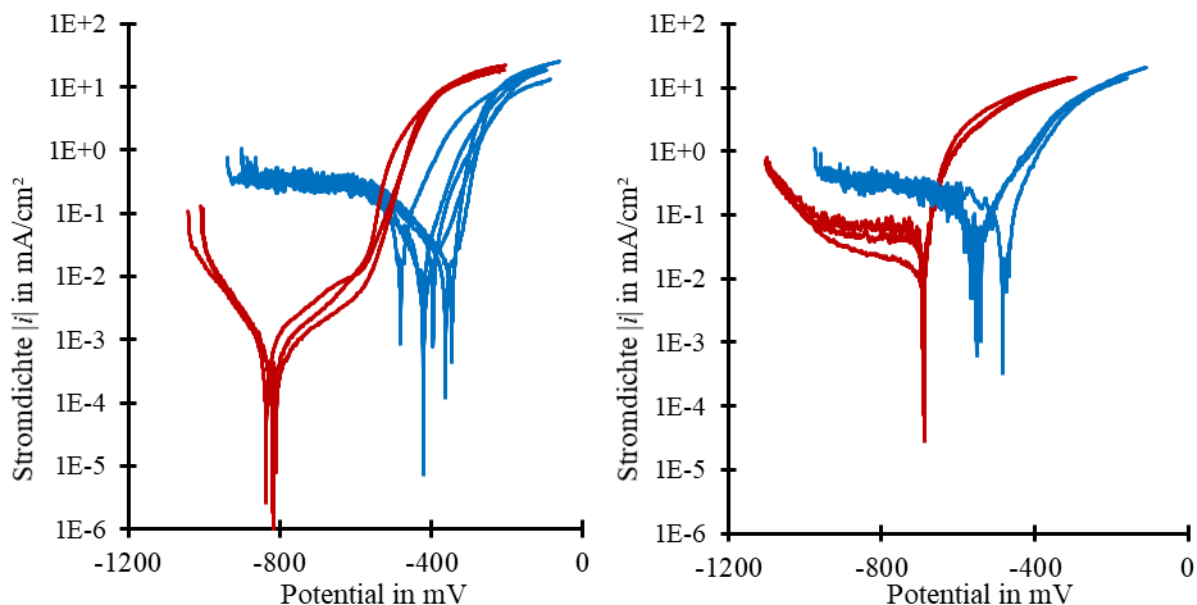


Abbildung 58: Polarisationskurven des Stahlsubstrats 22MnB5 in 5 Gew.% NaCl bei $pH = 5,5$ (links) oder $pH=3$ (rechts) mit N_2 -Begasung (rot) und O_2 -Begasung (blau).

Die Ursache ist die höhere Wasserstoffionen-Konzentration (Faktor $10^{2,5}$), die eine schnellere kathodische Reaktionsrate der Wasserstoff-Bildung zulässt.

5.2.3.4 Ultraform-Überzug

Die Polarisationskurven der vier Schichten von Ultraform nach galvanostatischer Auflösung sind in Abbildung 59 dargestellt (Mischelektrolyt: *Anhang 7.5.3* Abbildung 116). Die Zn-reiche Γ -Fe-Zn-Phase hat das niedrigste Ruhepotential. Mit abnehmendem Zn-Gehalt verschiebt sich dieses in positive Richtung. Die Diffusionsschicht entspricht jedoch nicht dieser Erwartung. Obwohl in der Diffusionsschicht noch Zink enthalten ist, hat diese ein höheres Ruhepotential als das Zn-freie Stahlsubstrat. Eine mögliche Erklärung ist eine andere Gefügestruktur in dieser Schicht. Im Vergleich zu den anderen drei Schichten hat die Diffusionsschicht auch einen flacheren Abfall der kathodischen Tafel-Geraden.

Die Polarisationskurven der Diffusionsschicht als auch der α -Fe(Zn)-Schicht sind deutlichen Schwankungen unterworfen. Diese stammen von der variierenden Elementzusammensetzung und der geringen Schichtdicke. Da während der anodischen Polarisation der metallische Über-

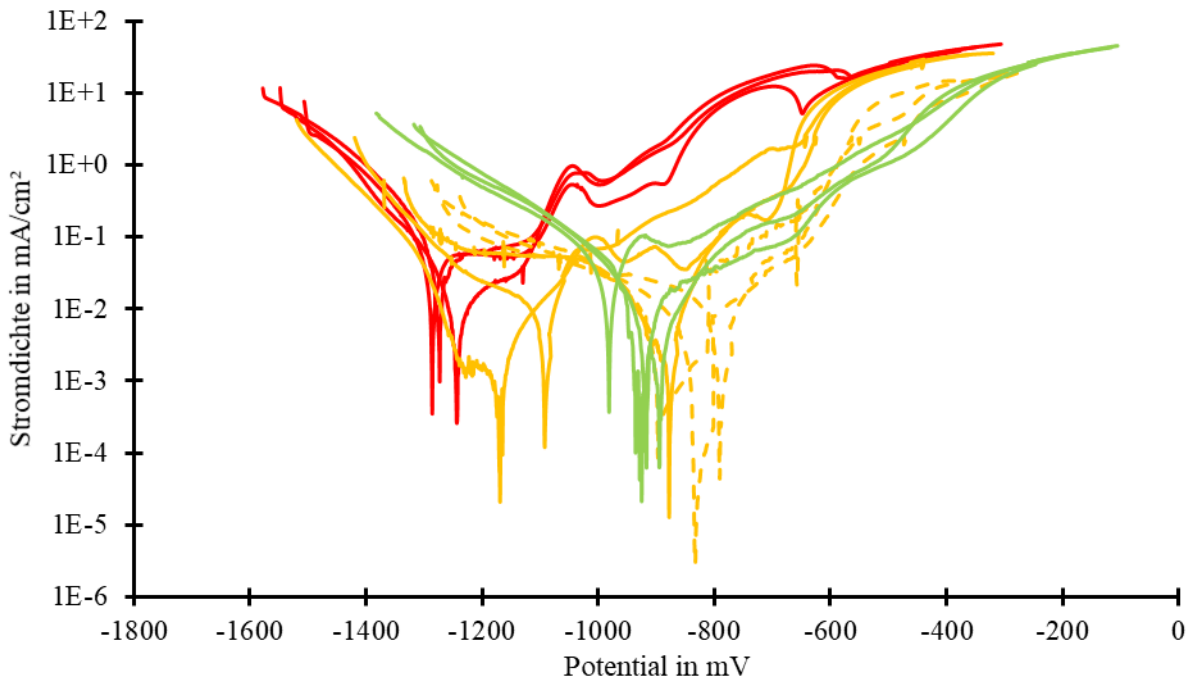


Abbildung 59: Polarisationskurven verschiedener Ultraform-Schichten in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 (unbegast). Rot: Γ -Fe-Zn; orange, durchgezogene Linie: α -Fe(Zn); orange, gestrichelt: Diffusionsschicht; grün: Stahl.

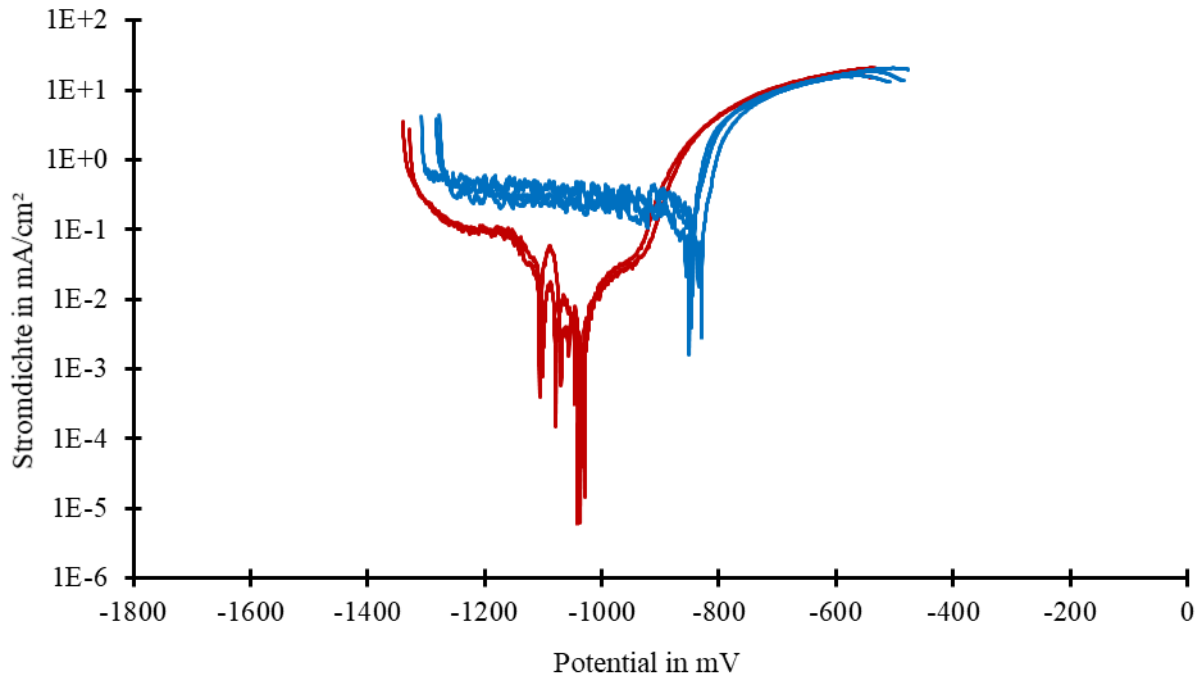


Abbildung 60: Polarisationskurven von Ultraform – Γ -Fe-Zn in 5 Gew.% NaCl bei pH = 3 mit N_2 -Begasung (rot) und O_2 -Begasung (blau).

zug aufgelöst wird, ändert sich die Elementzusammensetzung oder es wird sogar die darunterliegende Schicht freigelegt. Das Stahlsubstrat und auch die Γ -Fe-Zn-Phase sind hiervon nicht betroffen und sind für eine reproduzierbare Charakterisierung geeignet.

Insbesondere bei Begasung des Elektrolyten können konsistente Messungen durchgeführt werden. In Abbildung 60 sind die Polarisationskurven der Γ -Fe-Zn-Schicht in 5 Gew.% bei pH = 3 dargestellt (pH = 5,5 und Mischelektrolyt: Anhang 7.5.3 Abbildung 117 bis Abbildung 119). Sowohl bei O_2 - als auch bei N_2 -Begasung weisen jeweils die drei Kurven untereinander nur geringe Unterschiede in Stromdichte und Ruhepotential auf. Die Schwankungen im kathodischen Ast bei Stickstoff-Begasung haben dabei keine negativen Auswirkungen auf die Simulationen, da nur der anodische Ast genutzt wird.

5.2.3.5 Usibor-Überzug

Die Polarisationskurven von Usibor nach galvanostatischer Auflösung bis zum Minimum (P1) bzw. Maximum (P2) des galvanostatischen Potentials (Abschnitt 5.2.2.2) sind in Abbildung 61 für einen pH-neutralen Elektrolyten dargestellt. Der Potentialunterschied zwischen P1 und P2 von ca. 130 mV (Abbildung 53) wird von den Polarisationskurven nicht reproduziert. Das Ruhepotential für P1 als auch für P2 beträgt im Mittel ca. – 800 mV. In beiden Fällen unterliegen die Polarisationskurven jedoch Streuungen um den Mittelwert von bis zu 150 mV. Die Ursache

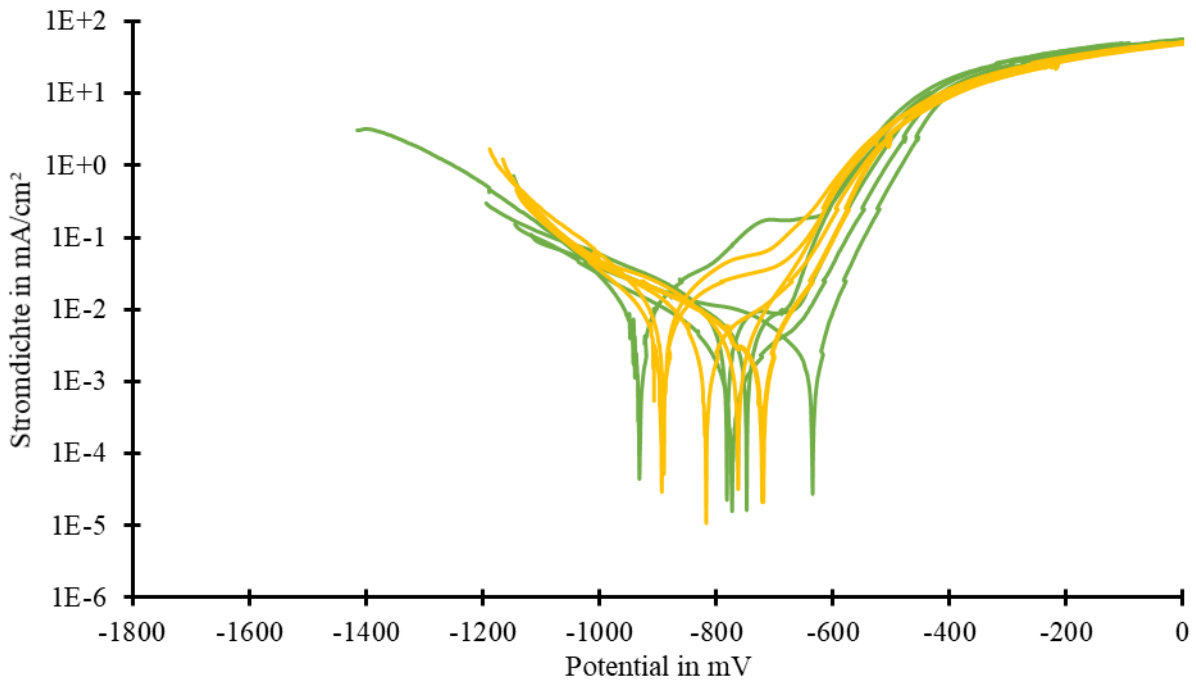


Abbildung 61: Polarisationskurven verschiedener Usibor-Schichten in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 (unbegast). Grün: P1, gelb: P2.

liegt bei dem Aluminiumanteil des metallischen Überzugs, welcher im Bereich $4 < \text{pH} < 8$ passiv ist.

Da die Fluoreszenz-Versuche in Abschnitt 5.1.2 zeigen, dass der pH-Wert in Spalten und somit bei Ritzunterwanderung innerhalb weniger Stunden auf 2 bis 3 abfällt, werden die Polarisationskurven auch in leicht sauren Elektrolyten bestimmt (Abbildung 62). In diesem Milieu bildet Aluminium keine Passivschicht, die zur Streuung von Polarisationskurven wie in Abbildung 61 führt.

Sowohl bei der O_2 - als auch bei der N_2 -Begasung ist der kathodische Bereich von einem breiten Plateau ($\approx 300 \text{ mV}$) geprägt, in dem die Stromdichte sich nur minimal mit dem Potential ändert. In ersterem Fall wird die kathodische Reaktion von der Diffusion von Sauerstoff zur Metalloberfläche limitiert und bei der N_2 -Begasung von Wasserstoff. In beiden Fällen sind die anodischen Stromdichten ähnlich zu denen in Abbildung 61, während die kathodischen Stromdichten größer sind aufgrund der Sauerstoff-Begasung oder der höheren Konzentration von Wasserstoffionen. Diese höheren Stromdichten führen zudem zu einer Verschiebung der Ruhepotentiale in positive Richtung im Vergleich zu denen in Abbildung 61.

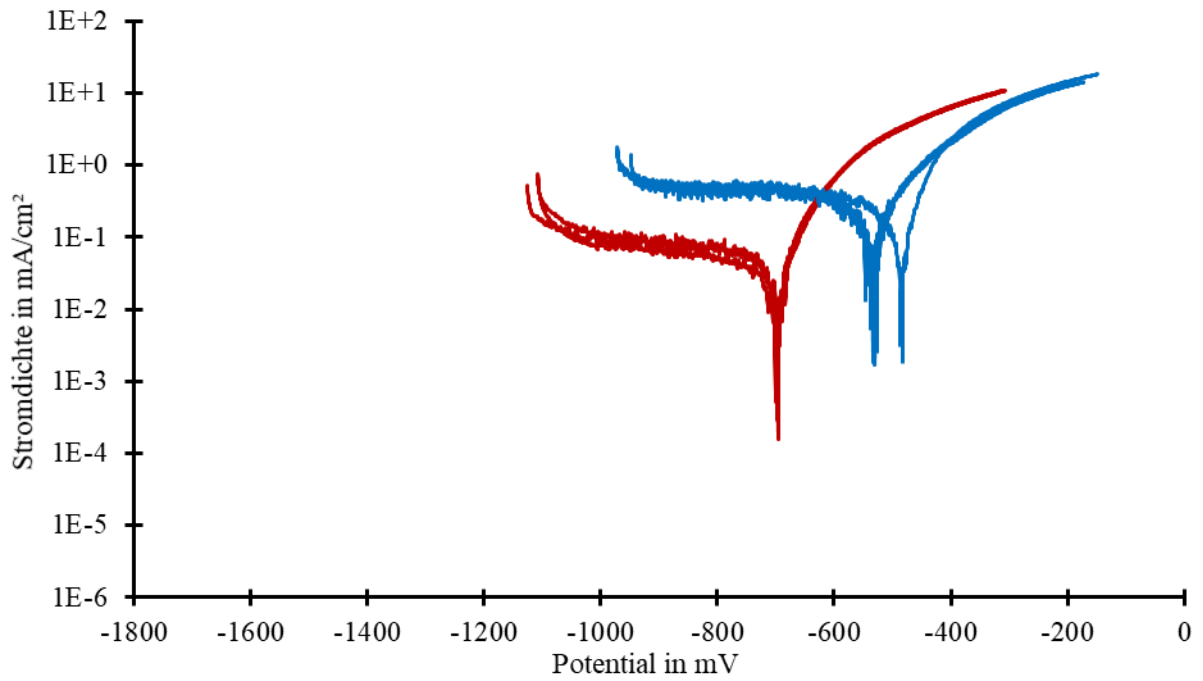


Abbildung 62: Polarisationskurven von Usibor - P1 in 5 Gew.% NaCl bei pH = 3 mit N₂-Begasung (rot) und O₂- Begasung (blau).

5.3 Charakterisierung der Aluminiumlegierungen

5.3.1 *Blanke Oberfläche*

Die beiden Aluminiumlegierungen 6016 und 6451 haben eine sehr ähnliche chemische Zusammensetzung (Unterkapitel 4.1 Tabelle 3) und unterscheiden sich hauptsächlich in ihrem Sili- cium-Anteil. Dieser beträgt 1,0 bis 1,5 % für 6016 und 0,6 bis 1,0 % für 6451. Dieser Unter- schied hat keinen deutlichen Einfluss auf die Polarisationskurven beider Legierungen (Abbil- dung 63). Sowohl im sauren als auch im alkalischen Milieu stimmen die Ruhepotentiale und die Stromdichten beider Legierungen überein. Lediglich der kathodische Ast der 6016-Legie- rung bei $\text{pH} = 2$ weist niedrigere Stromdichten auf. Eine mögliche Ursache ist die kürzere Ver- weildauer der Probe im Elektrolyten vor Beginn der Messung, d. h. das Gleichgewicht ist mög- licherweise noch nicht erreicht.

Die Polarisationskurven beider Legierungen für pH-Werte zwischen 2 und 12 befinden sich in Anhang 7.5.6 (Abbildung 122 und Abbildung 123). Für pH-Werte bis 4 oder ab 10 haben die Polarisationskurven beider Werkstoffe nur geringe Unterschiede und sind gut reproduzierbar wie in Abbildung 63. Für $4 < \text{pH} < 10$ gibt es allerdings eine deutliche Streuung der Polarisationskurven und insbesondere die Ruhepotentiale variieren stark ($> 100 \text{ mV}$). Die Ursache ist die Passivierung der Aluminiumoberfläche im neutralen Milieu. Die Passivschicht (Al_2O_3) ist

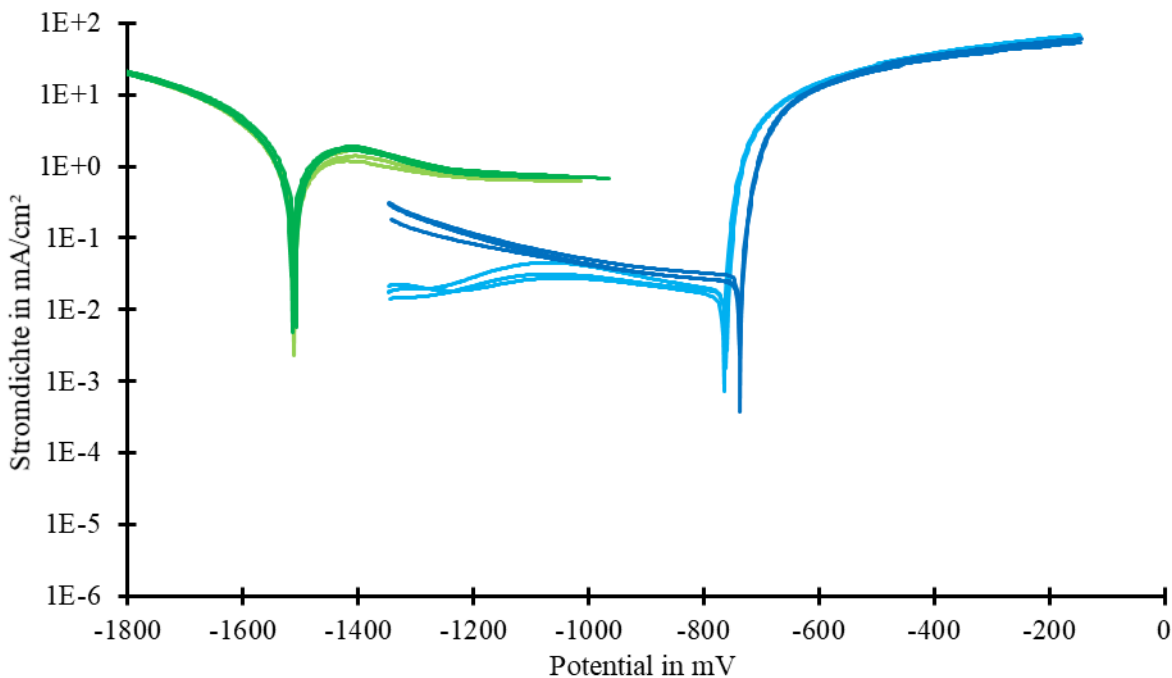


Abbildung 63: Vergleich der Polarisationskurven der Aluminiumlegierungen 6016 (bei $\text{pH} = 2$: hellblau, $\text{pH} = 12$: hellgrün) und 6451 ($\text{pH} = 2$: dunkelblau, $\text{pH} = 12$: dunkelgrün) in unbegaster 5 Gew.% NaCl-Lösung. Einstellung des pH-Werts mit HCl oder NaOH.

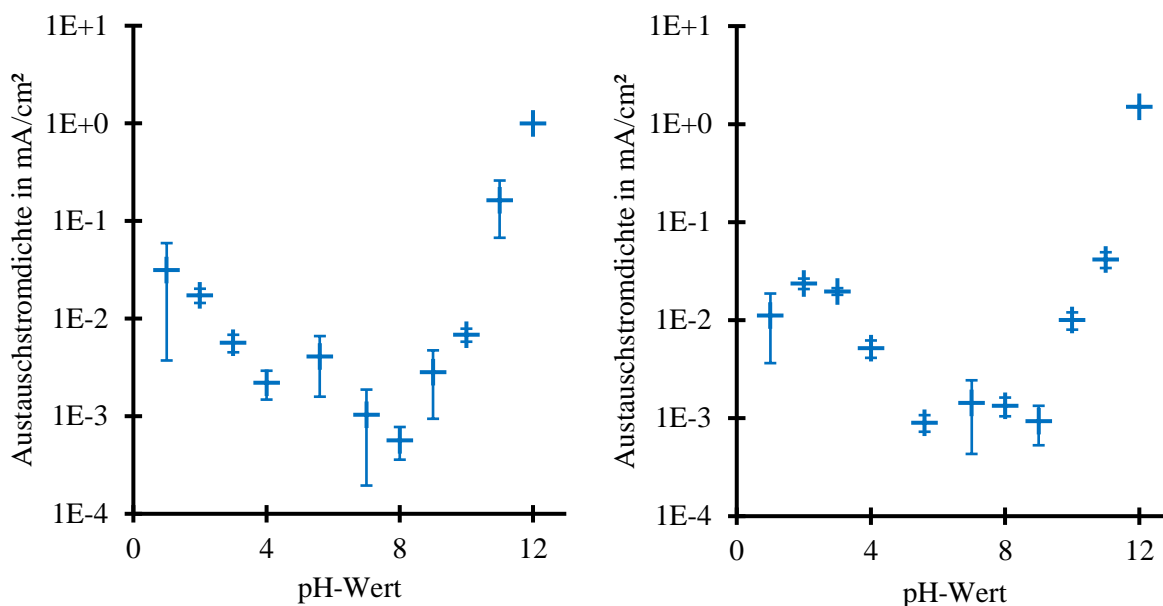


Abbildung 64: Austauschstromdichte in Abhängigkeit des pH-Werts für Aluminiumlegierung 6016 (links) und 6451 (rechts) in 5 Gew.% NaCl.

schwer löslich und elektrisch isolierend. Somit ist die Austauschstromdichte, die anhand der Polarisationskurven ermittelt werden kann, bei diesen pH-Werten sehr klein (10^{-4} bis 10^{-2} mA/cm², Abbildung 64). In alkalischen und sauren Milieus ist die Passivschicht jedoch nicht beständig und die Austauschstromdichte steigt für sehr kleine oder sehr hohe pH-Werte kontinuierlich an.

5.3.2 Elektrolytaufnahme von Lackschichten

5.3.2.1 Impedanz-Messungen

Mit der elektrochemischen Impedanz-Spektroskopie (EIS) wird die Elektrolytaufnahme von verschiedenen Lackmaterialien auf Aluminiumblechen sowie die Eignung dieses Messverfahrens untersucht. Hierfür werden Bleche mit KTL, KTL und Klarlack (CC) oder Komplettlackaufbau (KA) für sieben Tagen in 5 Gew.% NaCl-Lösung bei Raumtemperatur oder 60 °C gelagert. Die Bleche werden im Anschluss drei Tage bei 20 °C und 40 % relativer Luftfeuchte getrocknet. Die EIS-Messungen werden je dreimal pro Blech nach folgenden Zeitpunkten durchgeführt: 0 h, 3 h, 1 d, 2 d, 3 d, 7 d Tauchen sowie 1 d, 2 d und 3 d Trocknen im Anschluss. Als Maß für die Elektrolytdiffusion in den Lack wird der Absolutwert der Impedanz bei kleinen Frequenzen genutzt. Zur Verbesserung der Statistik werden die fünf Messwerte der Frequenzen von 0,01 Hz bis 0,06 Hz über die drei Messreihen gemittelt.

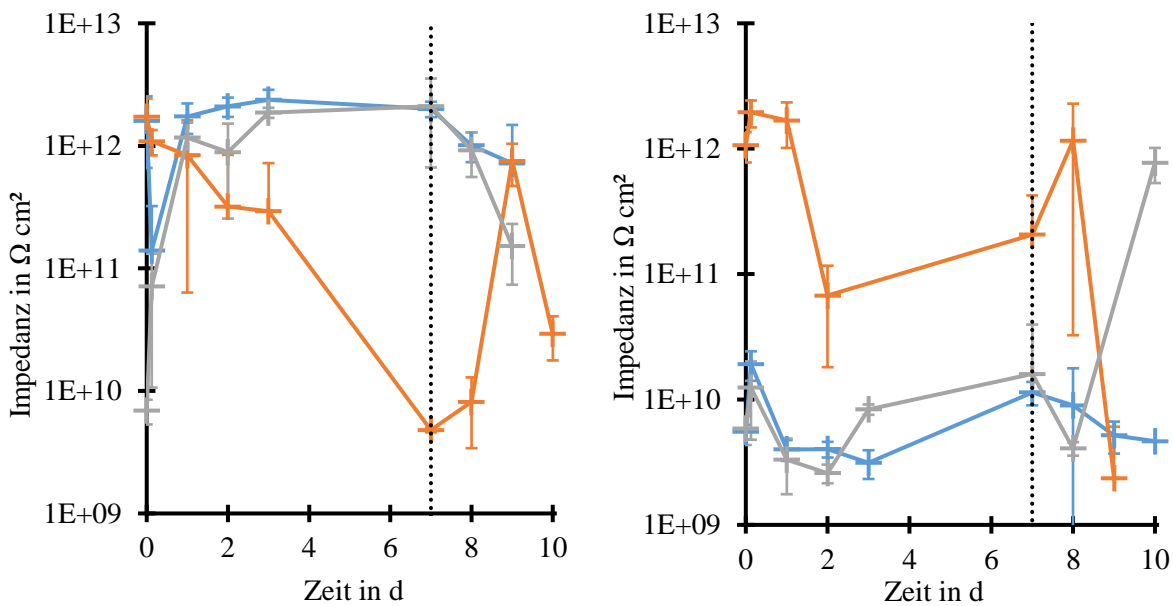


Abbildung 65: Impedanz für 7 Tage Tauchversuch und 3 Tage Trocknung von KTL 1 (blau), KTL 2 (orange) und KTL 3 (grau). Links, Raumtemperatur, rechts: 60 °C.

In Abbildung 65 ist die Änderung der Impedanz im Versuchszeitraum für drei verschiedene KTL-Materialien bei Raumtemperatur und bei 60 °C dargestellt. KTL 1 und KTL 3 weisen ähnliche Verläufe bei etwa $10^{12} \Omega \text{ cm}^2$ auf und in beiden Fällen sinkt die Impedanz während der Trocknung. Dies entspricht jedoch der Erwartung für die Tauchbelastung, da mit Elektrolytaufnahme die Leitfähigkeit der KTL theoretisch steigt bzw. die Impedanz sinkt. Für KTL 2 ist dies der Fall. Die Impedanz nimmt während des Tauchens kontinuierlich bis ca. $10^{10} \Omega \text{ cm}^2$ ab und steigt während des Trocknens wieder.

Bei 60 °C ist die Impedanz von KTL 1 und KTL 3 wieder ähnlich, aber zwei Größenordnungen kleiner als bei Raumtemperatur. KTL 2 weist nur geringe Unterschiede bei Temperaturerhöhung auf. Jedoch sind qualitative Aussagen schwierig, da die gemittelten Messwerte deutlichen Schwankungen unterliegen.

In Abbildung 66 werden die Impedanzen von KTL 2+CC und KTL 3+CC gegenübergestellt. Der Klarlack auf KTL 2 hat keinen deutlichen Einfluss auf die Impedanz bei Raumtemperatur. Jedoch ist die Impedanz bei 60 °C Belastung zwei Größenordnungen kleiner und steigt bei Trocknung wieder etwa bis zum Ausgangsniveau an. Die Impedanz von KTL 3+CC hat bei beiden Temperaturen einen konstanten Wert von ca. $10^{10} \Omega \text{ cm}^2$ während der Tauchbelastung und einen Anstieg um Faktor 10 bei der Trocknung.

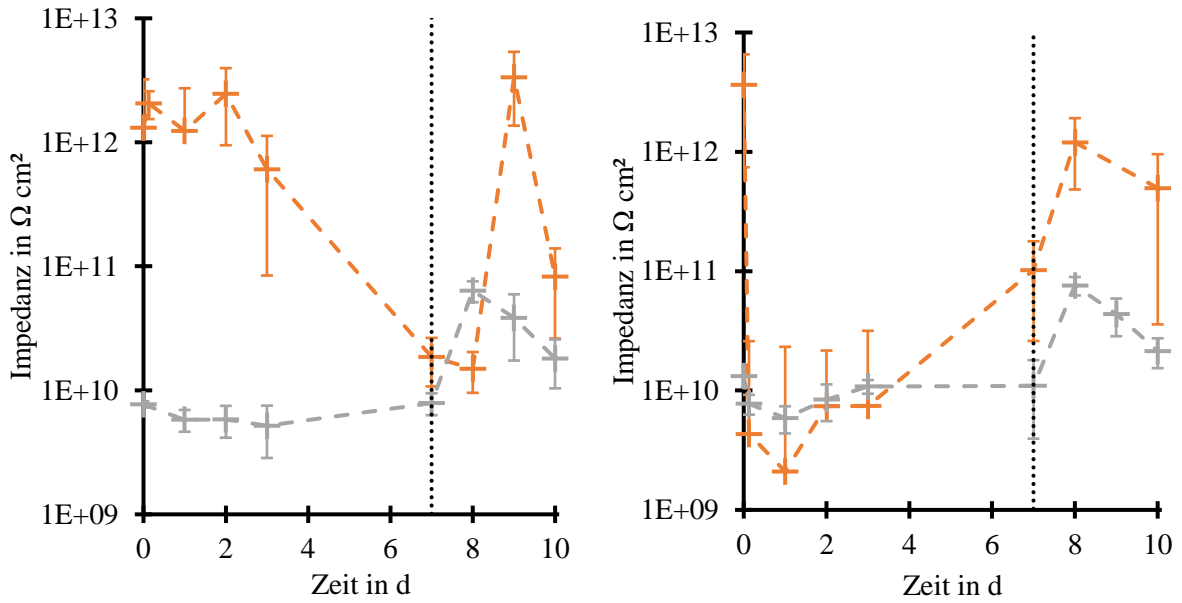


Abbildung 66: Impedanz für 7 Tage Tauchversuch und 3 Tage Trocknung von KTL 2+CC (orange) und KTL 3+CC (grau). Links, Raumtemperatur, rechts: 60°C .

Die Impedanzen der Komplettlackaufbauten (KA) sind in Abbildung 67 dargestellt. KA 3 weist sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60°C einen ähnlichen Impedanzverlauf wie bei mit KTL oder KTL+CC beschichteten Blechen auf, d. h. diese zusätzlichen Lackschichten haben keinen signifikanten Einfluss auf die Impedanz. Die Impedanz von KA 2 ist nach zwei Tagen Tauchbelastung ein Faktor 10 größer und steigt anschließend kontinuierlich an, was nicht der Erwartung entspricht.

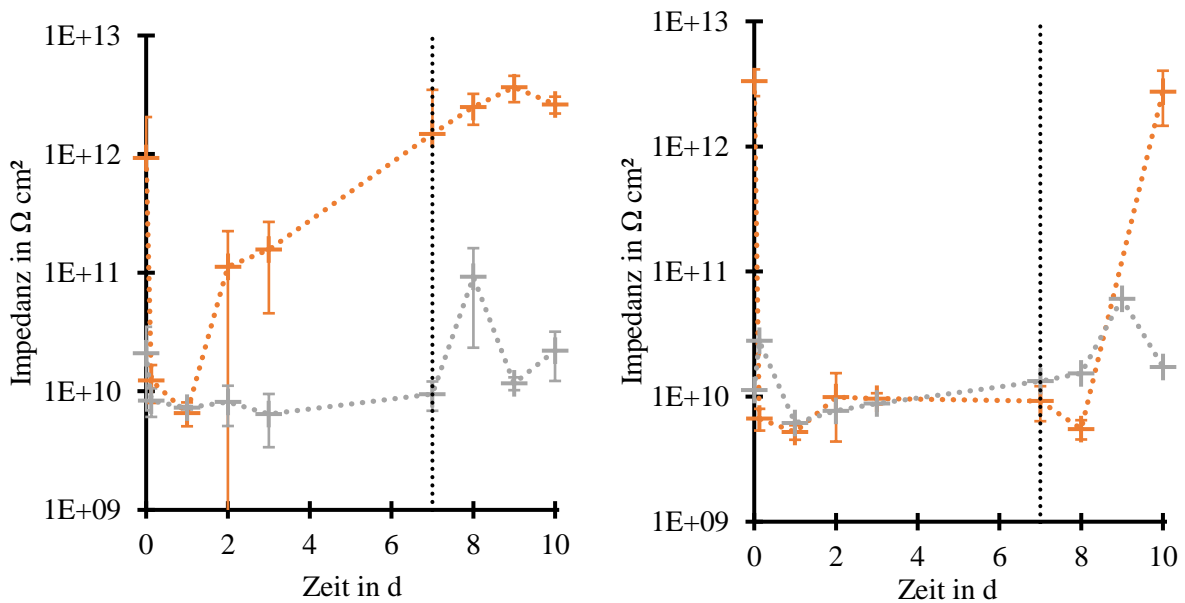


Abbildung 67: Impedanz für 7 Tage Tauchversuch und 3 Tage Trocknung von KA 2 (orange) und KA 3 (grau). Links, Raumtemperatur, rechts: 60°C .

Somit ist dieser Versuch nur bedingt für aussagekräftige Vergleiche für die KTL-Materialien geeignet. Ein wichtiger Faktor für die Messgenauigkeit der Impedanz ist der Messbereich des Potentiostaten für das Stromsignal. Dieses kann mit dem benutzten Gerät bis zu 10 pA genau gemessen werden [128]. Da die Störampplitude relativ zum Ruhepotential 20 mV beträgt, entspricht dies einer oberen Grenze der Impedanz von $20 \text{ mV}/10 \text{ pA} = 2 \cdot 10^9 \Omega$. Da die hier untersuchten Lacksysteme diesen Wert überschreiten, sollten bei weiteren Messungen folgende Verbesserungen angewendet werden um die hohen Impedanzen messen zu können:

- Vergrößerung der Störampplitude, ohne dass das Lacksystem beschädigt wird
- Vergrößerung der Messfläche

5.3.2.2 Gravimetrische Messungen

Die Elektrolytaufnahme der Lackschichten wird zusätzlich mit gravimetrischen Messungen, d. h. Massenänderung der Proben, bestimmt. Die Korrosionsbelastung erfolgt wie im vorigen Abschnitt mit einem siebentägigen Tauchversuch und anschließender dreitägiger Trocknung bei 20 °C und 40 % relativer Luftfeuchte. Die lackierten Aluminium-Bleche (10 cm x 20 cm) werden zu den definierten Zeiten je fünfmal gewogen, um die Massendifferenz relativ zu Zeitpunkt 0 (unbelastete Probe) zu ermitteln.

In Abbildung 68 ist die Massenänderung der Probebleche mit den drei verschiedenen KTL-Materialien sowie deren stochastische Unsicherheit dargestellt. Die Messwerte für KTL 1 und KTL 3 sind wie bereits bei den Impedanz-Messungen fast identisch. Innerhalb der ersten drei Stunden steigt die Masse deutlich an und bleibt nach einem Tag konstant bei ca. 0,025 g pro Blech. Nach zwei Tagen Trocknung fällt die Massendifferenz beider KTL-Materialien auf 0,016 g ab. Die Ursache sind wahrscheinlich die Rückstände des Elektrolyten, die beim Verdunsten des Wassers in der KTL verbleiben.

KTL 2 nimmt den Elektrolyten langsamer, aber kontinuierlich auf. Nach sieben Tagen übersteigt die Massenänderung den Sättigungswert von KTL 1 und KTL 3 und anhand der Messwerte lässt sich nicht feststellen, ob zu diesem Zeitpunkt bereits das Maximum erreicht ist oder ob die Elektrolytaufnahme weiter zunimmt. Nach zwei Tagen Trocknung sinkt die Massendifferenz auf das Niveau von KTL 1 und KTL 3 (0,017 g) aufgrund der Elektrolytrückstände.

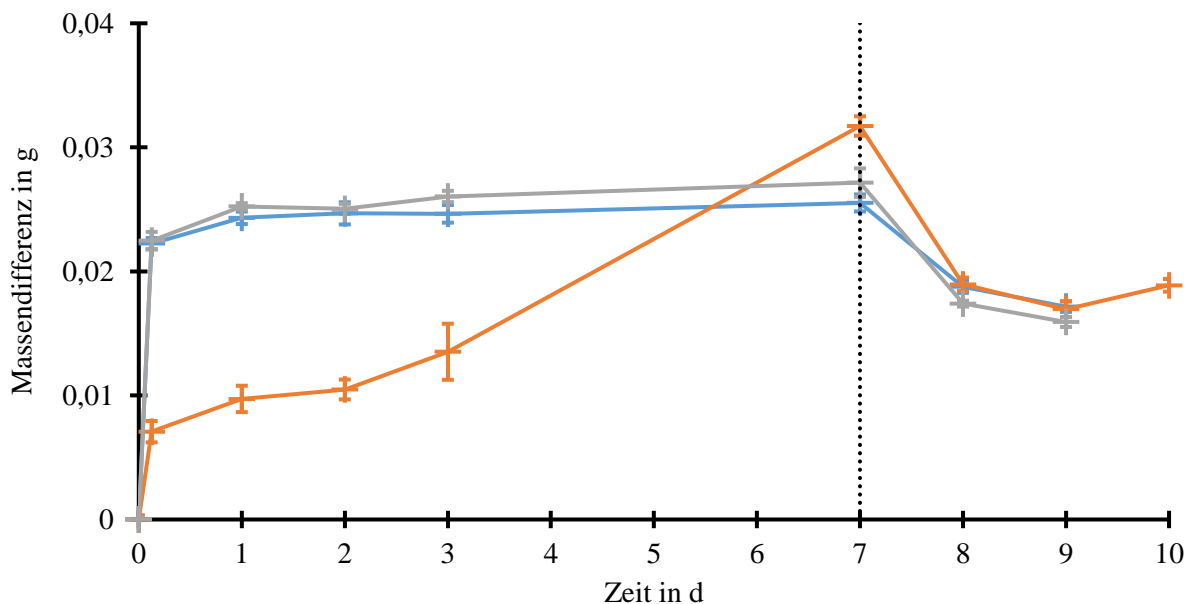


Abbildung 68: Massendifferenz für 7 Tage Tauchversuch und 3 Tage Trocknung von KTL 1 (blau), KTL 2 (orange) und KTL 3 (grau).

In Abbildung 69 ist die Massenänderung der mit KTL und Klarlack (CC) beschichteten Bleche dargestellt. KTL+CC 3 nimmt wie im vorigen Fall den Großteil des Elektrolyten in den ersten drei Stunden auf, sodass die Massenänderung nach einem Tag konstant ca. 0,015 g beträgt. Dies ist 0,01 g weniger als bei den KTL-Blechen ohne Klarlack, welcher offensichtlich die Elektrolytaufnahme von KTL 3 hemmt. Während der Trocknung sinkt die Massendifferenz unter null. Dies deutet auf eine Messungenauigkeit bei der Ausgangsmessung hin, da auch für dieses Lacksystem Elektrolytrückstände erwartet werden. KTL+CC 2 zeigt auch einen sehr

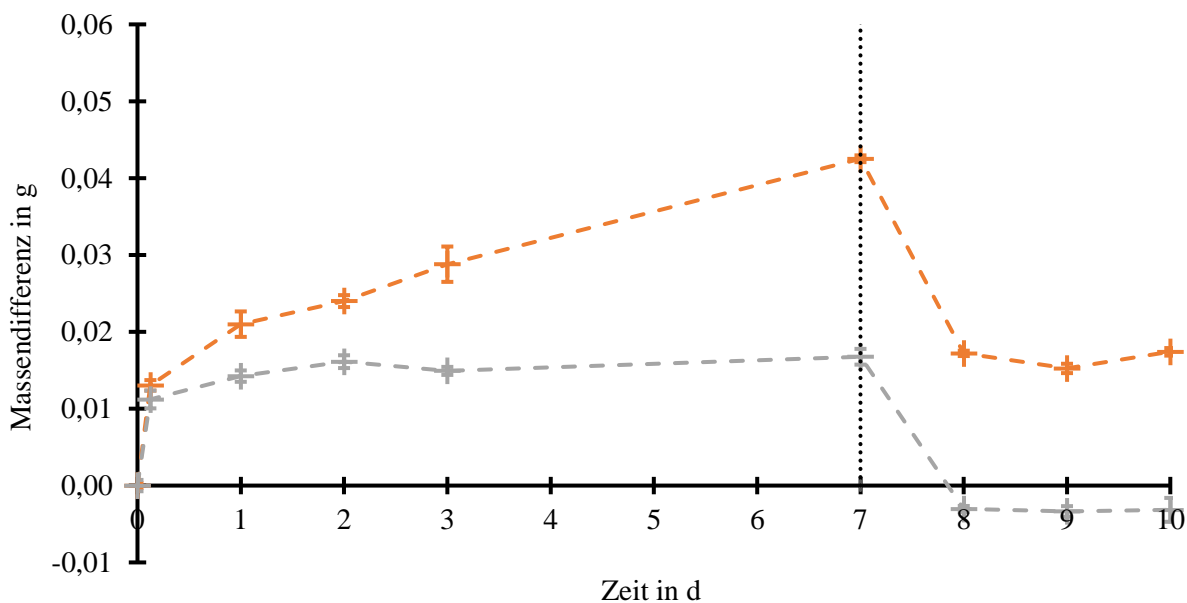


Abbildung 69: Massendifferenz für 7 Tage Tauchversuch und 3 Tage Trocknung von KTL+CC 2 (orange) und KTL+CC 3 (grau).

ähnlichen Kurvenverlauf zu den nur mit KTL beschichteten Blechen. Die Massendifferenz weist innerhalb der ersten drei Stunden den stärksten Anstieg auf und nimmt dann etwa linear zu. Der Maximalwert nach sieben Tag ist ca. 0,01 g höher als ohne Klarlack, d. h. Klarlack 2 im Werk B hemmt die Elektrolytaufnahme nicht wie Klarlack 3 im Werk C, sondern trägt dazu bei. Bei Trocknung sinkt die Massenänderung bis auf das gleiche Niveau der KTL-Bleche ab.

Die Massendifferenz der Bleche mit Komplettlack-Aufbau (KA) ist in Abbildung 70 dargestellt. Die Massenänderung bei KA 2 ist wieder höher als bei KA 3, was die höhere Permeabilität des Klarlacks in Werk B bestätigt. Da der Basislack auch eine hohe Wasserdurchlässigkeit hat [147], nimmt der Lack deutlich mehr Elektrolyt auf als bei KTL+CC 2 (Faktor 2). Dieser Einfluss ist bei KA 3 noch stärker ausgeprägt. Der Basislack in Werk C führt zu einer dreimal höheren Massendifferenz als bei KTL+CC 3. Der Maximalwert wird erst nach drei Tagen erreicht, d. h. die Diffusion hält deutlich länger an als bei KTL oder KTL+CC beschichteten Blechen (ca. 3 h).

Die Wasseraufnahme von Lacksystemen wird bereits häufig in der Literatur beschrieben und das qualitative Verhalten stimmt mit den hier beschriebenen Werten überein. Zu Beginn findet eine starke Wasseraufnahme nach dem Fickschen Gesetz statt, die typischerweise mehrere Stunden bis Tage dauert. Danach wird ein Sättigungsniveau erreicht, in dem sich die Massendifferenz und Impedanz des Lacks nicht oder kaum mehr ändert [148–150].

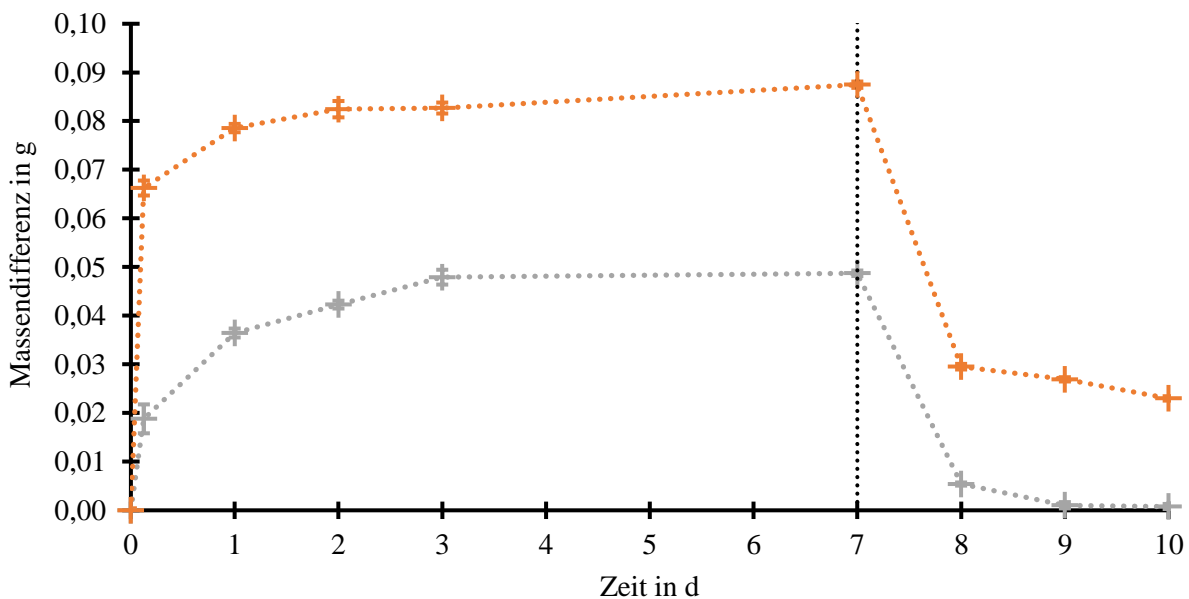


Abbildung 70: Massendifferenz für 7 Tage Tauchversuch und 3 Tage Trocknung von KA 2 (orange) und KA 3 (grau).

Die Massenänderung $m(t)$ aufgrund der Fickschen Diffusion in der ersten Phase ist proportional zu der Wurzel aus der Zeit t . Der Diffusionskoeffizient D lässt sich mit folgender Formel berechnen [148]

$$D = \left(\frac{m(t) l_L}{m_S} \frac{1}{4} \right)^2 \frac{\pi}{t} \quad (49)$$

l_L ist die Dicke der Lackschicht und m_S ist die Massendifferenz im Sättigungsbereich.

Die Bestimmung des Übergangs zwischen Fickscher Diffusion und Sättigungsbereich erfolgt mittels Darstellung der relativen Massenänderung über der Wurzel aus der Zeit (Abbildung 71). So lassen sich die Werte für obige Gleichung bestimmen und die Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Lacksysteme berechnen (Tabelle 8). Die Einzelmessungen der hierfür benötigten Lackschicht-Dicken sind in Tabelle 12 (Anhang 7.1) aufgelistet.

KTL 2 und KTL+CC 2 erreichen innerhalb des siebentägigen Tauchversuchs keinen Sättigungswert. Deshalb wird m_S mit dem Maximalwert abgeschätzt bzw. unterschätzt, d. h. der tatsächliche Diffusionskoeffizient wird überschätzt. Da der Graph der relativen Massenänderung für KTL 2 und KTL+CC 2 etwa linear verläuft, wird der Diffusionskoeffizient für beide Lackaufbauten sowohl für 3 Stunden als auch 7 Tage bestimmt.

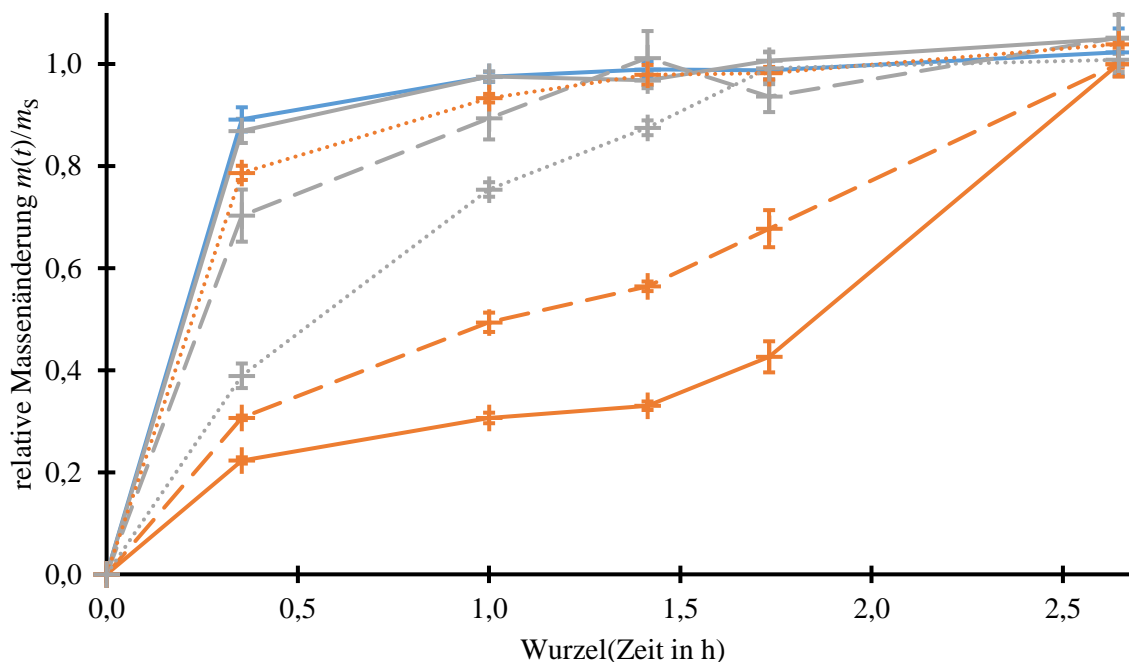


Abbildung 71: Vergleich der relativen Massenänderung von KTL 1 (blau), KTL 2 (orange) und KTL 3 (grau) ohne zusätzliche Lackschicht (durchgezogene Linie), mit CC (gestrichelt) und KA (gepunktet).

Tabelle 8: Diffusionskoeffizienten D der verschiedenen Lacksysteme sowie für deren Berechnung relevante Parameter.

	KTL				KTL+CC			KA		
	1	2 (3h)	2 (7d)	3	2 (3h)	2 (7d)	3	2	3 (3h)	3 (3d)
t in h	3	3	168	3	3	168	3	3	3	72
$m(t)/m_s$	0,90	0,22	1,00	0,87	0,31	1,00	0,75	0,78	0,39	1,00
l_L in μm	19	21	21	22	75	75	66	95	104	104
D in cm^2/s	$\geq 5 \cdot 10^{-11}$	$\leq 4 \cdot 10^{-12}$	$\leq 1 \cdot 10^{-12}$	$\geq 7 \cdot 10^{-11}$	$\leq 1 \cdot 10^{-10}$	$\leq 2 \cdot 10^{-11}$	$\geq 4 \cdot 10^{-10}$	$\geq 1 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-11}$

Bei den anderen Lacksystemen werden die Diffusionskoeffizienten hingegen unterschätzt, da bereits nach drei Stunden der Anstieg der relativen Massenänderung und somit die Diffusion deutlich abnimmt. Die Ausnahme stellt KA 3 dar, da das Sättigungsniveau innerhalb des Messzeitraums erreicht wird. Für Folgeversuche ist es somit sinnvoll, bereits nach einer und zwei Stunden zusätzliche Messpunkte zu setzen, um die Diffusions-Phase besser zu bestimmen.

Im Vergleich der verschiedenen Lackaufbauten zeigt sich, dass die KTL die kleinsten Diffusionskoeffizienten hat ($D \sim 10^{-12}$ bis $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$). Innerhalb der KTL-Materialien weist wiederum KTL 2 die langsamste Diffusion auf ($D \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$), welche aber länger anhält. Der zusätzliche Basis- und Klarlack hemmt die Elektrolytaufnahme nicht, sondern trägt dazu bei ($D \sim 10^{-10}$ bis $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$). Diese Größenordnung stimmt mit den in der Literatur berichteten Werten überein [149, 151].

Anhand der Impedanz- und gravimetrischen Messungen zur Elektrolytdiffusion lässt sich folgendes Fazit für die KTL-Materialien ziehen:

- KTL 1 und KTL 3 verhalten sich in beiden Versuchen fast identisch
- Diffusion bei KTL 2 ist langsamer, aber hat höheres Sättigungsniveau

5.4 Korrosionstests

5.4.1 Masseabtrag von Probeblechen

Zur Validierung des Simulationsmodells für Flächenkorrosion werden Masseabtrags-Versuche an Abrost-Blechen durchgeführt. Dafür werden CR4- und CR300-Stahlbleche sowie Zinkbleche für 24 h und 48 h im NSS getestet. Der Anstellwinkel der Bleche zur Horizontalen in der Prüfkammer beträgt 70° gemäß DIN 9227. Zusätzlich werden die Bleche mit 60° geprüft, um den Einfluss des Anstellwinkels zu untersuchen. Pro Material, Testdauer und Anstellwinkel werden je fünf Bleche getestet.

Um den tatsächlichen Masseabtrag im NSS zu bestimmen werden die Korrosionsprodukte mit einer Beizlösung entfernt und die Bleche gewogen. Da dabei zum Teil auch das Metallsubstrat aufgelöst wird, werden vier Beizzyklen durchgeführt, um diesen Einfluss zu ermitteln. Die Messwerte von CR4 für beide Testdauern und Anstellwinkel sind in Abbildung 72 dargestellt (Ergebnisse von CR300 und Zink sind qualitativ gleich zu CR4, Messwerte in Anhang 7.2). Der Masseverlust ist linear abhängig von dem Beizzyklus mit geringer Abweichung des ersten

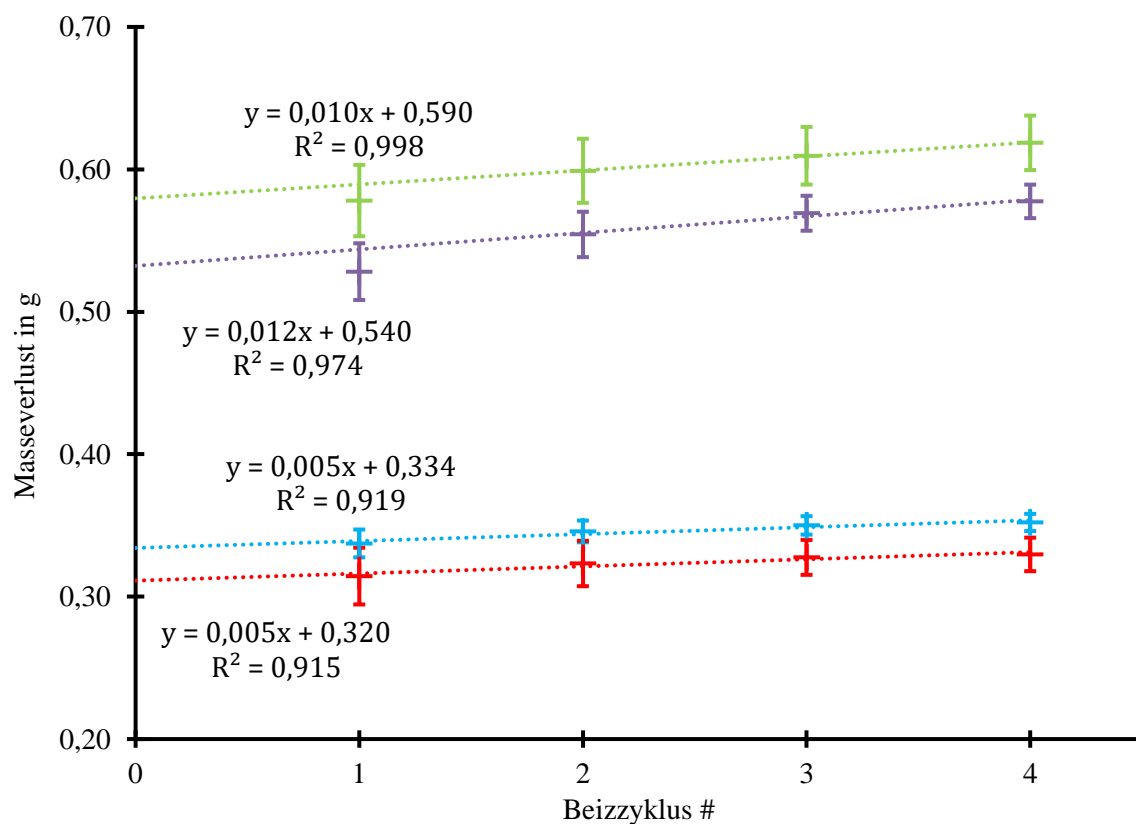


Abbildung 72: Masseverlust pro Blech von CR4 Stahl nach 24 h (blau und rot) bzw. 48 h (grün und lila) NSS in Abhängigkeit des Beizzyklus. Der Anstellwinkel der Bleche zur Horizontalen beträgt 60° (blau und grün) bzw. 70° (rot und lila).

Tabelle 9: Masseverlust aufgrund Korrosion im NSS von Stahl (CR4 und CR300) und Zink. Die Fläche der CR4- und Zink-Bleche beträgt 100 cm² und 144 cm² für die CR300-Bleche.

Material	CR4		CR300		Zink	
	60°	70°	60°	70°	60°	70°
Masseverlust nach 24 h in g	0,34±1,5	0,32±0,01	0,47±0,08	0,41±0,03	0,29±0,03	0,25±0,01
Masseverlust nach 48 h in g	0,59±0,04	0,54±0,03	0,81±0,05	0,77±0,08	0,47±0,07	0,39±0,02
Mittlerer Masseverlust in g/(m ² d)	32±3	29±2	30±6	28±2	27±4	22±2

Zyklus für 48 h. Die Ursache ist, dass noch nicht alle Korrosionsprodukte während des ersten Beizens entfernt wurden und der gemessene Masseverlust geringer ist. Der Masseverlust in den darauffolgenden Beizzyklen beträgt ca. 0,011 g pro Blech und Zyklus, während er bei der Testdauer von 24 Stunden 0,005 g beträgt. Eine Erklärung für diesen Unterschied ist die zunehmende Aufräuhung der Metalloberfläche mit fortschreitender Korrosion und somit einer größeren Angriffsfläche für die Beizlösung.

Der Masseabtrag der Bleche während des NSS wird mittels Extrapolation auf den nullten Beizzyklus ermittelt und ist in Tabelle 9 aufgeführt. Der Masseverlust ist nach 48 h im Mittel 1,7-mal so hoch wie nach 24 h, obwohl die Testdauer doppelt so lang ist. Die Ursache ist die Ablagerung von Korrosionsprodukten auf der Metalloberfläche, welche die Korrosion mit zunehmender Zeit verlangsamen. Der Masseverlust von CR4- und CR300-Stahl bei einem Anstellwinkel von 70° unterscheidet sich nicht signifikant (29±2 g/(m² d) bzw. 28±2 g/(m² d)) und liegt im Sollbereich der Norm DIN 9227 von 35±10 g/(m² d) [123]. Auch die Ergebnisse der Zinkbleche (22±2 g/(m² d)) entsprechen der Norm (25±13 g/(m² d)). Für jedes Material hat der Anstellwinkel einen deutlichen Einfluss auf den Masseabtrag. Die Verringerung der Neigung der Bleche im NSS um 10° führt zu einem rund 12 % höheren Masseabtrag. Eine mögliche Ursache ist die längere Verweildauer der Salzsprühnebel-Tröpfchen auf den weniger geneigten Blechen, was die effektive Korrosionsdauer erhöht.

5.4.2 Ritzunterwanderung der pressgehärteten Stähle

5.4.2.1 Vergleich der Ritzverfahren

Die KTL-beschichteten Probebleche werden vor den Korrosionstests mit einem 1 mm breiten Ritz beschädigt. Ein Teil der Probebleche wird manuell mit einem Sikkens-Ritzstichel nach DIN EN ISO 17872 angeritzt (Abschnitt 4.2.3). Anhand des Querschliffs in Abbildung 73 oben lässt sich erkennen, dass der Zink-haltige Überzug auf den Ultraform-Blechen entfernt wurde und der Ritz bis in das Stahlsubstrat reicht. Jedoch ist die Ritztiefe bei einigen Blechen nicht konstant und die Breite beträgt teilweise nur ca. 0,7 mm.

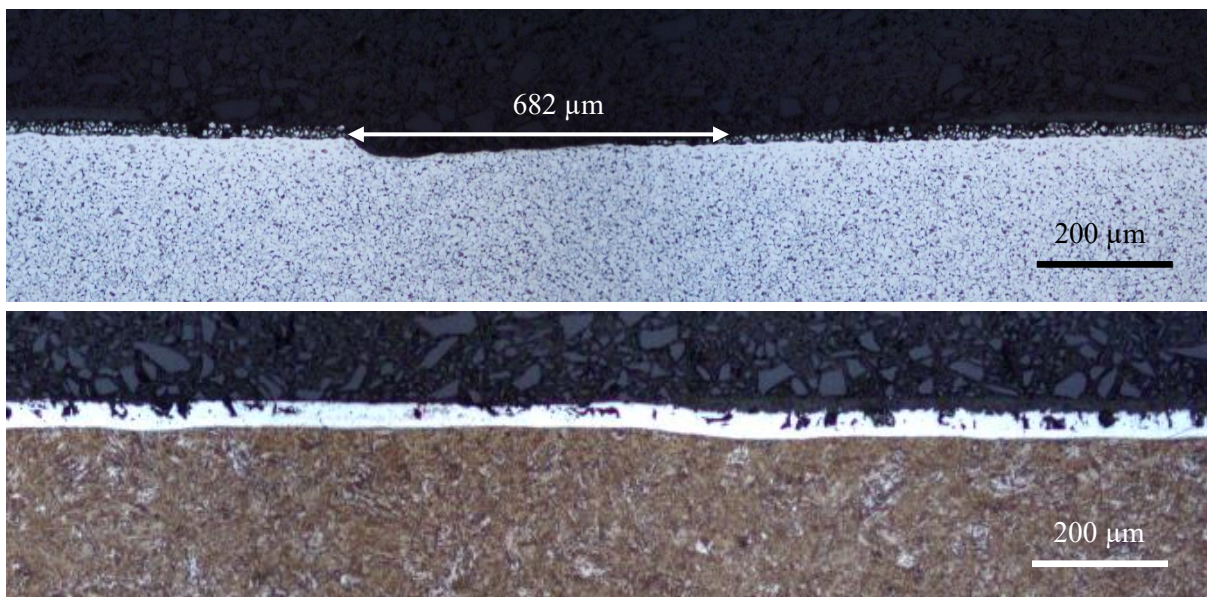


Abbildung 73: Querschliffe von Ultraform (oben) und Usibor (unten) nach dem manuellen Ritzen mit Sikkens-Ritzstichel.

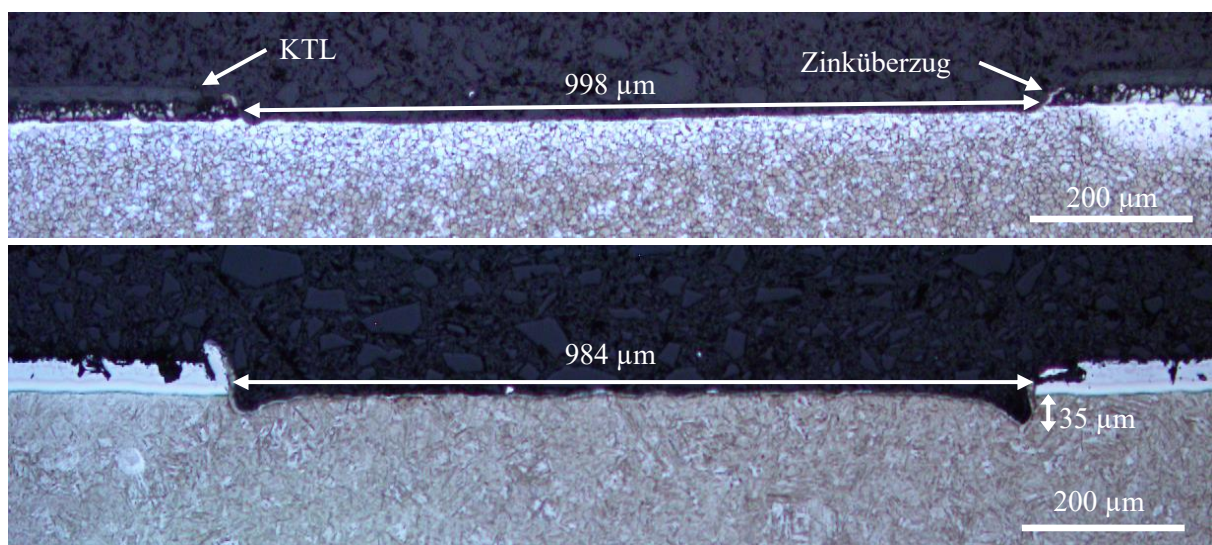


Abbildung 74: Querschliffe von Ultraform (oben) und Usibor (unten) mit Laser-Ritzen.

Die Ritze auf den meisten Usibor-Blechen (Abbildung 73 unten) durchdringen den Al-Si-Überzug sogar nur bis zur Hälfte, obwohl bis zu achtmal geritzt wurde. Die Ursache ist die hohe Härte der FeAl_2 - und Fe_2Al_5 -Phase $\geq 770 \text{ Hv}$ [53, 152]. Der Zn-Überzug auf Ultraform ist hingegen deutlich weicher. Die Vickershärte der Γ -Phase ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) beträgt ca. 330 Hv [153] und die der α - $\text{Fe}(\text{Zn})$ -Phase ca. 150 Hv [154].

Die Querschliffe der pressgehärteten Stähle mit Laserritz sind in Abbildung 74 abgebildet. Der ca. $25 \mu\text{m}$ dicke Zn-Überzug auf Ultraform (oben) ist über die komplette Ritzbreite von 1 mm vollständig entfernt. Die Oberfläche des freigelegten Stahlsubstrats ist eben. Der Laserritz auf Usibor (Abbildung 74 unten) führt zur Bildung von Mulden an den Ritzrändern. Deren Tiefe beträgt zwischen $10 \mu\text{m}$ und $40 \mu\text{m}$. Da der Al-Si-Überzug rund $40 \mu\text{m}$ dick ist, werden andere Laser-Parameter als für Ultraform verwendet (Abschnitt 4.2.3). Das Vorhandensein einer KTL-Schicht hat keinen messbaren Einfluss auf die Form oder Tiefe des Laserritzes (Anhang 7.3).

5.4.2.2 Ultraform

Die Ritzunterwanderung nach den Korrosionstests wird in Abbildung 75 für Laser-Ritze und Sikkens-Ritze verglichen. Sowohl im NSS- als auch im Wechselklima-Test gibt es keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Ritzarten. Wenn der Zn-Überzug des Stahlblechs mit

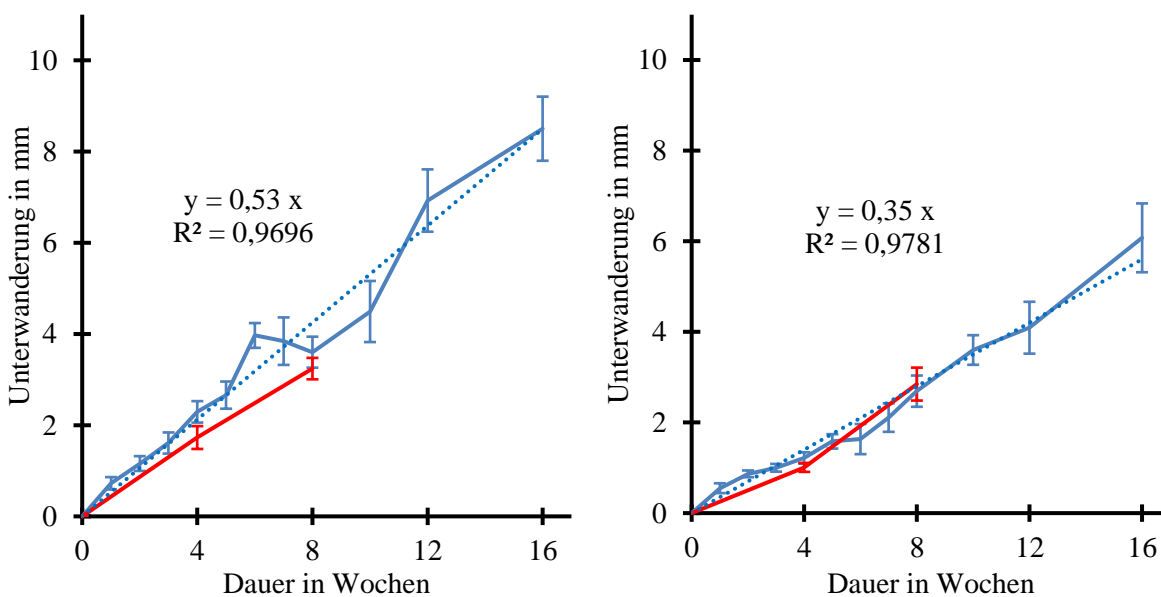


Abbildung 75: Unterwanderungsweite bei Ultraform nach NSS- (links) und Wechselklima-Test (rechts). Blau: Laser-Ritze (gestrichelt: linearer Fit), rot: Sikkens-Ritze.

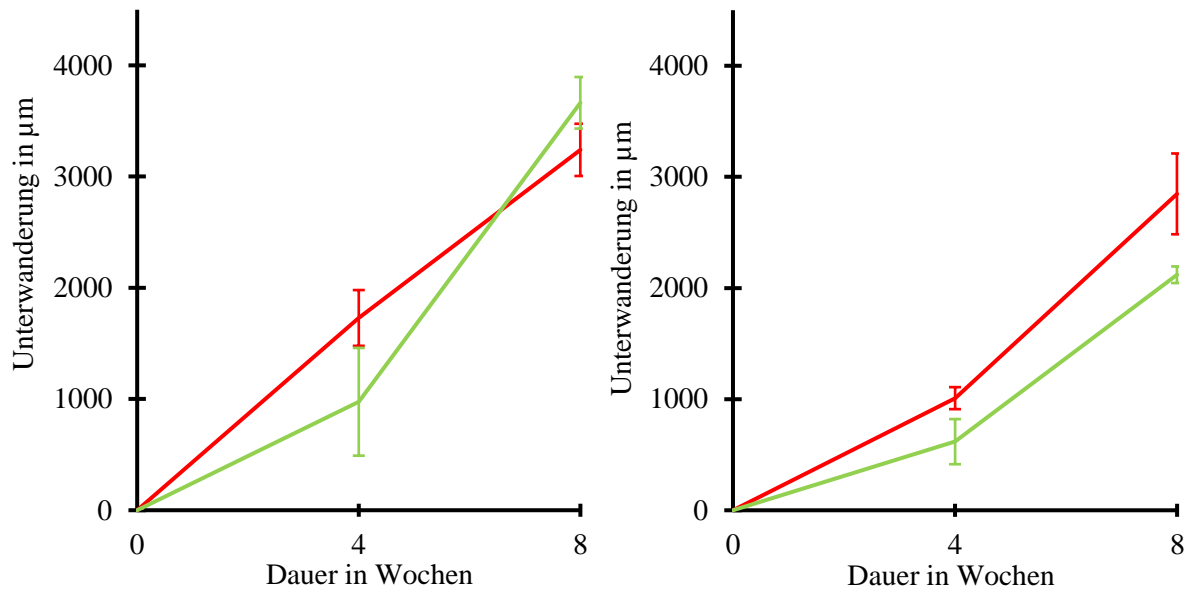


Abbildung 76: Vergleich der Unterwanderungsweite (rot) und Korrosionsbreite (grün) für Sikkens-Ritze auf Ultraform nach NSS- (links) und Wechselklima-Test (rechts).

den Sikkens-Ritzen nicht vollständig entfernt wurde, verläuft die Ritzunterwanderung nicht oder nur geringfügig langsamer als bei einer vollständigen Entfernung mittels Laser.

Die Unterwanderungsweite nimmt in allen Fällen linear zu, d. h. die Korrosionsrate ist konstant. Im NSS beträgt diese $0,53 \text{ mm/Woche}$ und im Wechselklima-Test $0,35 \text{ mm/Woche}$. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied sind die verschiedenen Trocken- und Hitzephasen im zyklischen Wechselklima-Test, in denen der Ritz austrocknet. Zudem können sich in diesen Phasen schwerlösliche Korrosionsprodukte wie Simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$) bilden, die die Diffusionsvorgänge behindern und Chlorid-Ionen binden [69, 74].

In Abbildung 76 werden die Unterwanderungsweite und die Korrosionsbreite gegenübergestellt. Die Unterwanderungsweite wird anhand der Fläche, auf der sich KTL abgelöst hat, ermittelt und die Korrosionsbreite beschreibt, wie weit sich der metallische Überzug aufgelöst hat. Sowohl im NSS- als auch im Wechselklima-Test gibt es nur geringe Unterschiede zwischen der Unterwanderungsweite und der Korrosionsbreite. Somit handelt es sich bei der Ritzunterwanderung von Ultraform um anodische Delamination.

5.4.2.3 Usibor

Die Ritzunterwanderung von Usibor mit Laser-Ritzen bzw. Sikkens-Ritzen nach den Korrosionstests wird in Abbildung 77 dargestellt. Im Gegensatz zu Ultraform ist Unterwanderung im

NSS- und im Wechselklima-Test an den Sikkens-Ritzen deutlich kleiner als an den Laser-Ritzen. Die Ursache ist die unvollständige manuelle Entfernung des Al-Si-Überzugs auf Usibor mit dem Sikkens-Ritzstichel wie im Abschnitt 5.4.2.1 erläutert.

Jeder Messpunkt wird anhand von drei Blechen mit je zwei Ritzen ermittelt. Im NSS schwanken diese Werte von Laser-Ritzen deutlich stärker als von Sikkens-Ritzen oder im Wechselklima-Test. Ein Fehlverhalten der Korrosionstest-Kammer kann allerdings ausgeschlossen werden, da im gleichen Zeitraum auch die Ultraform-Bleche geprüft wurden und diese keine auffälligen Ergebnisse zeigen (Abbildung 75). Die Unterwanderung an Laser-Ritzen nimmt bis zur siebenten Woche zu und verlangsamt dann deutlich bzw. erreicht im Rahmen der Messgenauigkeit ein Plateau bei ca. 4 mm. Im Gegensatz dazu beträgt die Ritzunterwanderungsrate bei den Laser-Ritzen im Wechselklima-Test im gesamten Zeitraum etwa 0,59 mm pro Woche.

Diese optisch bestimmte Unterwanderungsweite unterscheidet sich jedoch deutlich von der metallografisch bestimmten Korrosionsbreite (Abbildung 78). Neben der anodischen Delamination ist somit die kathodische Delamination für diese Ergebnisse entscheidend.

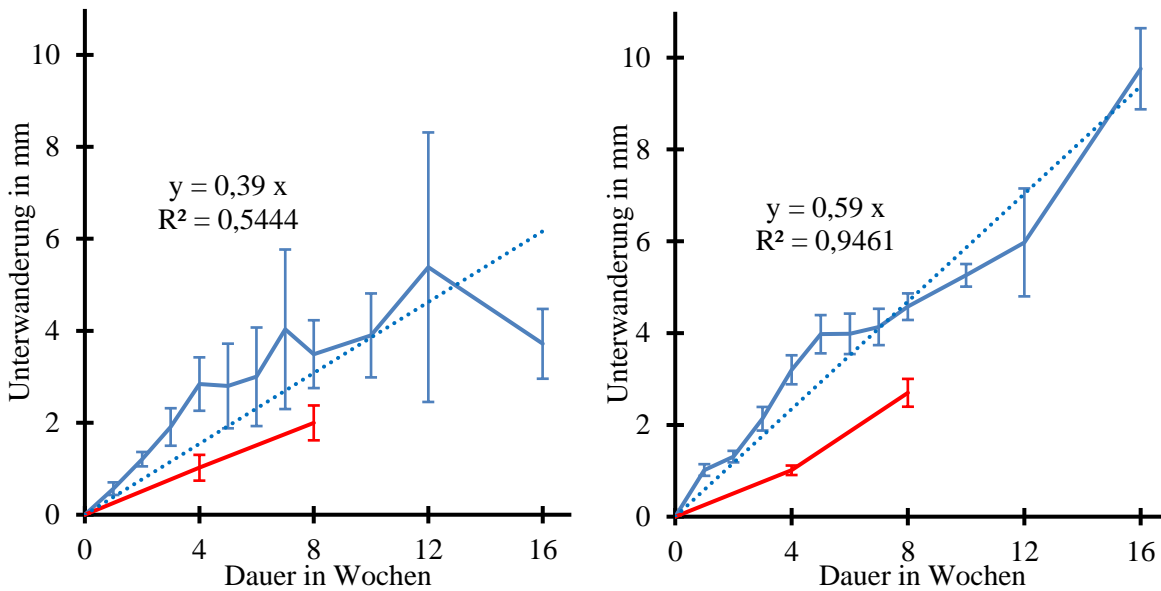


Abbildung 77: Unterwanderungsweite bei Usibor nach NSS- (links) und Wechselklima-Test (rechts). Blau: Laser-Ritze (gestrichelt: linearer Fit), rot: Sikkens-Ritze

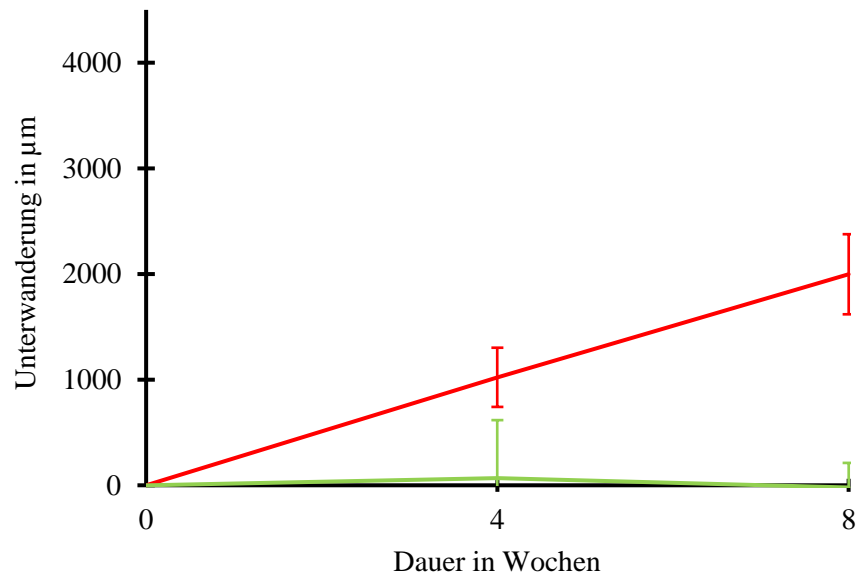


Abbildung 78: Vergleich der Unterwanderungsweite (rot) und Korrosionsbreite (grün) für Sikens-Ritze auf Usibor nach NSS.

5.4.3 Filiformkorrosion auf Aluminium

5.4.3.1 Einfluss der Walzrichtung

Aluminiumbleche werden bei der Herstellung gewalzt um die gewünschte Blechdicke zu erreichen. Dabei entstehen Rillen (Abbildung 79), die wenige Mikrometer tief sind und das Filiformfaden-Wachstum beeinflussen können [155]. Dieser Einfluss wird an der Aluminiumlegierung AA6016 im Filiformtest untersucht. Auf zwei verschiedenen Lackaufbauten (nur KTL sowie KTL und Klarlack) wurden auf jeweils zwei Blechen Laserritze längs bzw. quer zur

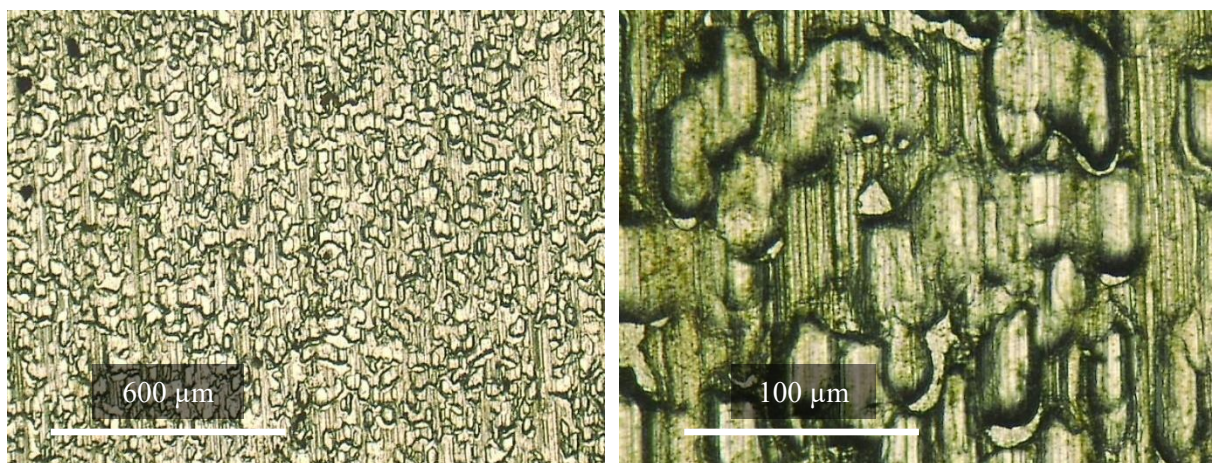


Abbildung 79: Aluminiumblech-Oberfläche (AA 6016) mit vertikaler Walzrichtung. Links: 100-facher Vergrößerung, rechts: 600-facher Vergrößerung.

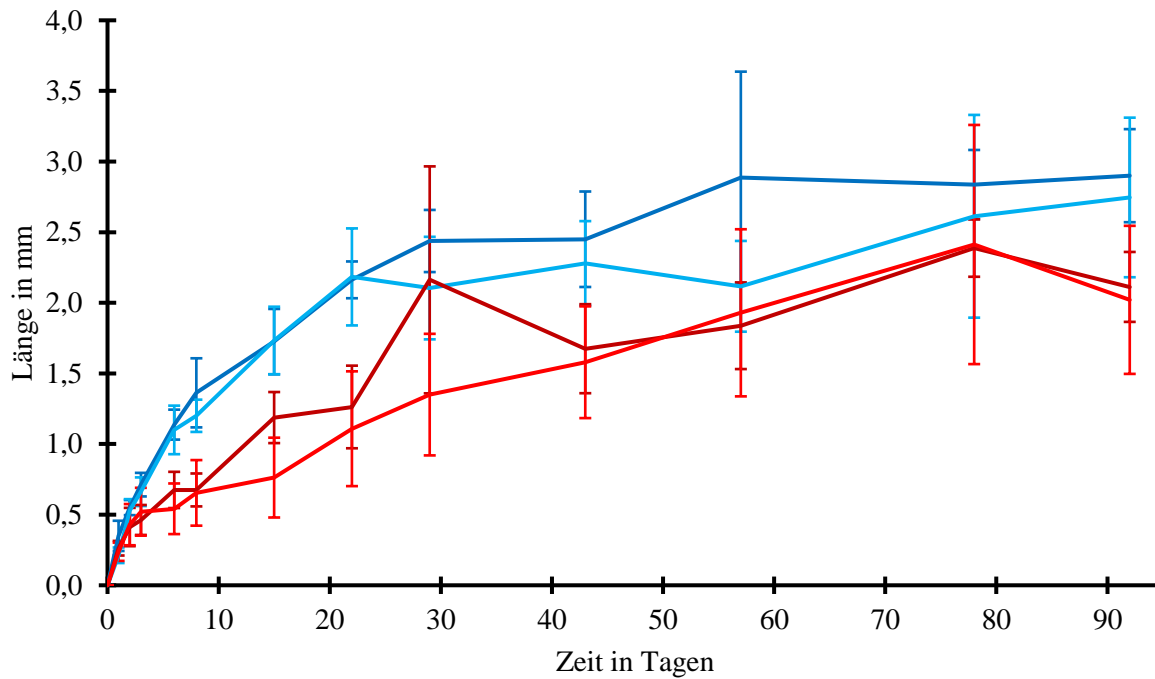


Abbildung 80: Mittlere horizontale Filiformfaden-Länge auf Aluminium (6016) mit KTL (Fäden quer zur Walzrichtung: dunkelblau, längs zur Walzrichtung: hellblau) und mit KTL und Klarlack (quer: dunkelrot, längs: hellrot) in Abhängigkeit der Dauer des Filiformtests.

Walzrichtung eingebracht. Das daraus resultierende Fadenwachstum quer bzw. längs zur Walzrichtung wird in Abbildung 80 über den Zeitraum von drei Monaten dargestellt.

Während bei beiden Lackaufbauten die Initiierungsphase in der ersten Woche gleich verläuft, wachsen danach die Fäden mit KTL und Klarlack deutlich langsamer. Die Ursache ist der dickere Lackaufbau, welcher eine größere Kraft zur Verformung benötigt und dessen Diffusionskoeffizienten kleiner sind. Die Wachstumsrate nimmt mit zunehmender Länge sowohl bei KTL als auch bei KTL und Klarlack kontinuierlich ab. Insbesondere die Fäden auf KTL erreichen nach 30 Tagen bereits eine mittlere Länge von 2,3 mm und wachsen in den nächsten 60 Tagen nur noch um 0,5 mm. Solch ein Sättigungsverhalten wurde auch bei Filiformfäden auf der Aluminiumlegierung 6063 nach rund 20 Tagen beobachtet [156]. Ein Einfluss der Walzrichtung liegt im Rahmen der Messungenauigkeit nicht vor.

5.4.3.2 Fadengeometrie

Die Filiformfäden wachsen nicht gerade, sondern haben einen gewundenen Verlauf (Abbildung 81). Während in den Experimenten die horizontale Länge $L_{\text{horizontal}}$ bestimmt wird (siehe voriger Abschnitt), ist für die Simulationen die gesamte Fadenlänge L_{total} entscheidend. Zur Bestimmung des Verhältnisses $\lambda = L_{\text{total}}/L_{\text{horizontal}}$ werden Einzelfäden in einer Bildbearbeitungssoftware rot markiert und die Pixelauswertung findet anschließend mit Matlab statt. Die vollständige Tabelle mit den Messwerten befindet sich in Tabelle 19 (Anhang 7.6). In Tabelle 10 ist das Verhältnis λ für je zwei verschiedene Testdauern, zwei Lackaufbauten und beide Walzrichtungen aufgelistet. Jeder Parametersatz umfasst fünf oder zehn Einzelfäden (Tabelle 19). Für diese drei Größen kann jeweils kein Einfluss festgestellt werden. Das Verhältnis der gesamten zur horizontalen Länge liegt für jeden Parametersatz zwischen 1,7 und 2,1 mit einer Standardabweichung von ca. 0,4. Der Mittelung über alle Parameter für 60 Einzelfäden ergibt $\lambda = 1,9 \pm 0,4$.

Tabelle 10: Verhältnis λ der tatsächlichen Länge der Filiformfäden zur horizontalen Länge für verschiedene Testdauern, Lackaufbauten und Fadenorientierungen.

Testdauer in Tagen	Lackaufbau	Fadenorientierung zur Walzrichtung	Mittelwert λ	Standardabweichung
42	KTL	Quer	1,9	0,6
		Längs	2,0	0,3
	KTL+CC	Quer	2,0	0,4
		Längs	1,8	0,5
91	KTL	Quer	1,8	0,4
		Längs	1,7	0,3
	KTL+CC	Quer	1,9	0,4
		Längs	2,1	0,5

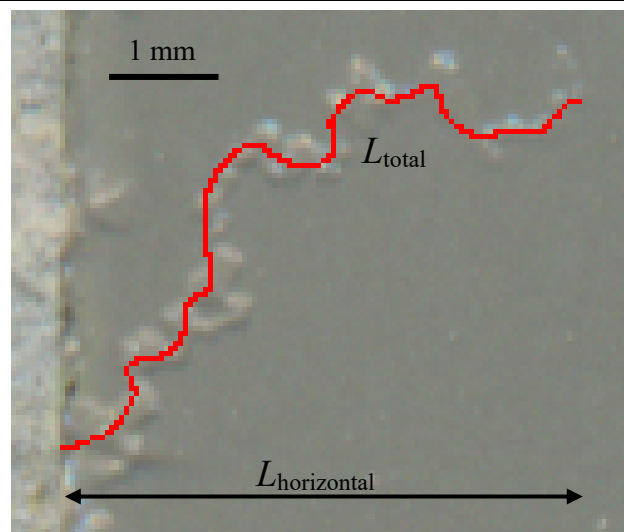


Abbildung 81: Rot markierter Filiformfaden zur Bestimmung der gesamten Länge L_{total} und horizontalen Länge $L_{\text{horizontal}}$.

5.4.3.3 Einfluss der Lackierung

In Abbildung 82 sind die mittleren Filiformfaden-Längen für drei verschiedenen KTL-Materialien dargestellt. Allen gemein ist die hohe Wachstumsrate innerhalb der ersten Woche. Im Anschluss weisen KTL-Material 1 und 2 ein fast identisches Verhalten im Hinblick auf Filiformkorrosion auf. Nach drei Wochen erreicht die Fadenlänge beider KTL-Materialien ein Plateau bei ca. 1,2 mm. Das KTL-Material 3 weist in diesem Zeitraum weiterhin langsame Filiformkorrosion auf und die mittlere Fadenlänge erreicht 3,3 mm nach 80 Tagen Korrosionstest-Dauer. Ein Plateau wie bei den anderen beiden Materialien ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht zu erkennen. Somit lässt sich festhalten, dass das KTL-Material einen deutlichen Einfluss auf die Filiformkorrosion hat.

In einem weiteren Versuch wird der Einfluss einer zusätzlichen Klarlackschicht (CC) oder eines Komplettlack-Aufbaus (KA) auf die Filiformfäden untersucht. Für die unterste Lackschicht wird KTL-Material 2 oder 3 verwendet. Diese vier Lackvarianten weisen alle den gleichen zeitlichen Verlauf für die Fadenlänge auf (Abbildung 83). Wie auch bei den reinen KTL-Aufbauten ist die Korrosionsrate in den ersten 10 Tagen hoch und nimmt kontinuierlich ab. Nach rund drei Wochen erreicht die Fadenlänge ein Plateau bei ca. 1,5 mm.

Ein Unterschied zwischen Blechen mit KTL+CC und mit Komplettlack-Aufbau kann nicht festgestellt werden. Somit hat der Basislack des Komplettlacks keinen entscheidenden Einfluss

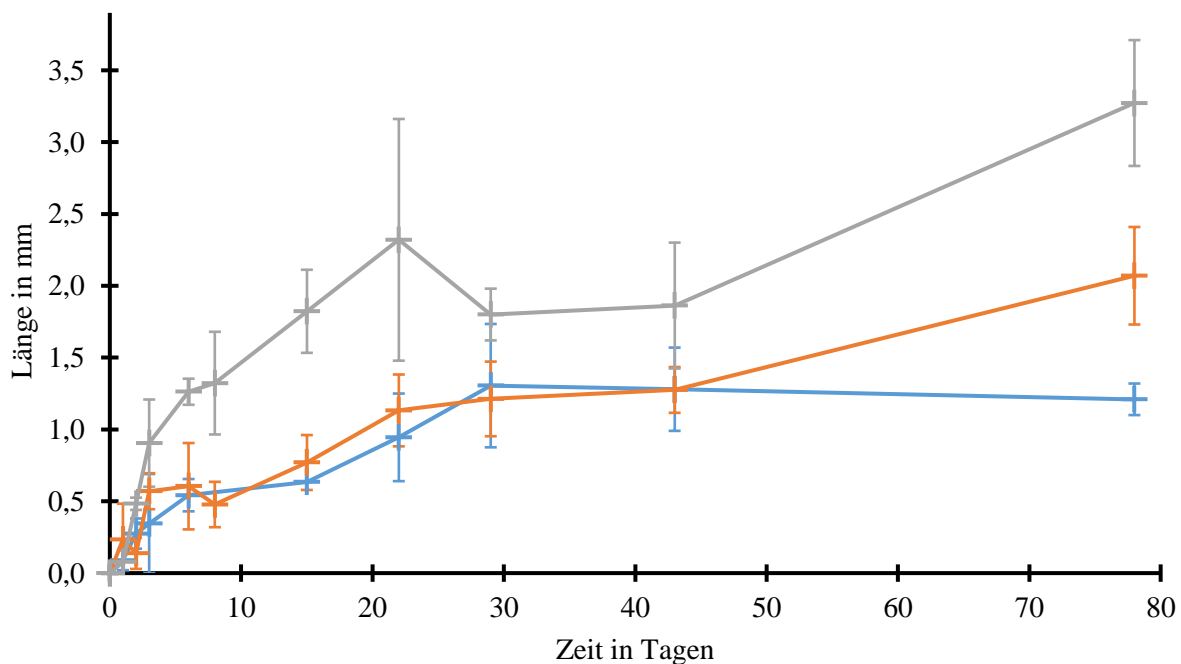


Abbildung 82: Filiformfaden-Länge in Abhängigkeit der Filiformtest-Dauer auf Aluminiumblechen mit KTL 1 (blau), KTL 2 (orange) oder KTL 3 (grau).

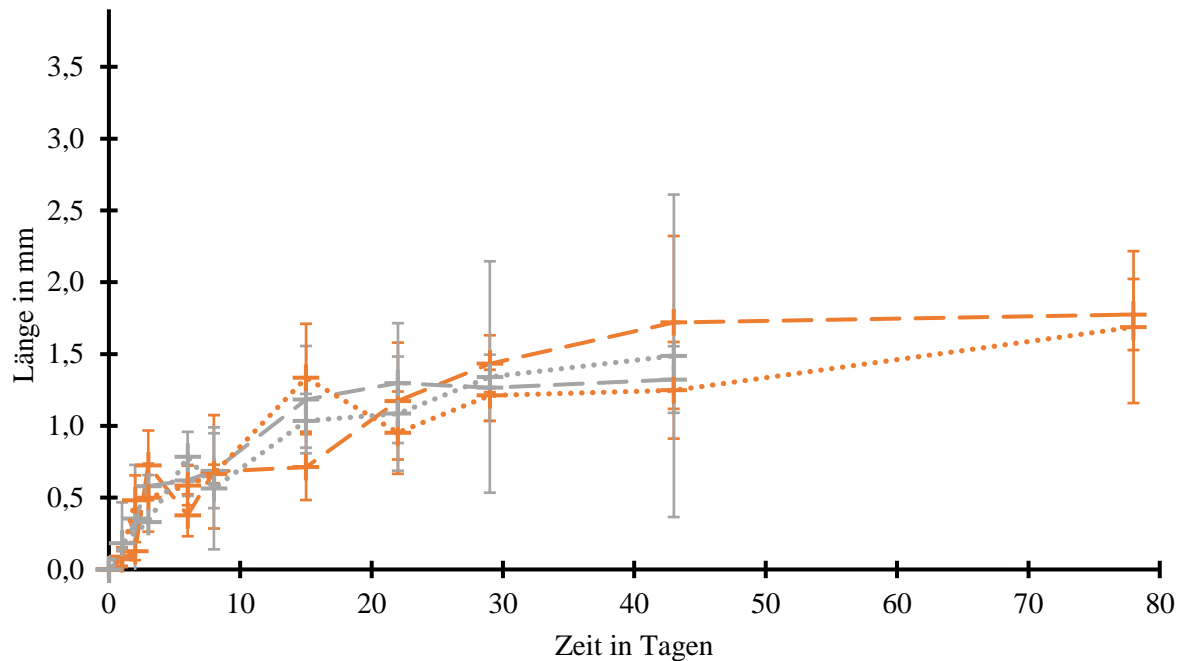


Abbildung 83: Filiformfaden-Länge in Abhängigkeit der Filiformtest-Dauer für Aluminiumbleche mit KTL+CC (gestrichelt) und KA (gepunktet). KTL-Material 2 (orange), KTL 3 (grau).

auf die Filiformkorrosion. Jedoch wirken sich die zusätzlichen Lackschichten positiv auf die Korrosionsresistenz bei KTL-Material 3 aus. Während die Fadenlänge bei KTL-Material 3 ohne zusätzlichen Lack nach einem Monat ca. 2 mm erreicht, beträgt das Plateau bei KTL+CC 3 und KA 3 nur ca. 1,5 mm. Das Daimler-interne Qualitätskriterium, nach dem die mittlere Fadenlänge auf Blechen mit KA nach 28 Tagen 2 mm nicht überschreiten darf, wird somit eingehalten.

Bei dem Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und den gravimetrischen Messungen lassen sich Unterschiede feststellen. Während KTL-Material 1 und 3 fast die gleichen EIS-Ergebnisse aufweisen, unterscheiden sich diese im Filiformtest deutlich (Abbildung 82). Außerdem sind die Ergebnisse der gravimetrischen und der EIS-Messungen von KTL+CC 2 und KTL+CC 3 bzw. KA 2 und KA 3 deutlich verschieden, aber die Ergebnisse des Filiformtests für diese Materialien fast identisch (Abbildung 83). Somit sind die gravimetrischen und die elektrochemischen Messungen allein nicht ausreichend, um die Beständigkeit der Lacke gegen Filiformkorrosion zu bestimmen bzw. Filiformkorrosion vorherzusagen.

5.5 Simulationen

5.5.1 Erweiterung des Simulationsmodells

5.5.1.1 Flächenkorrosion

Dieses Unterkapitel folgt der Veröffentlichung von Gießgen et al. [157] und beschreibt, wie der zuvor beschriebene Ansatz der Mixed Potential Theory (MPT) auf *Flächenkorrosion* erweitert werden kann. Bisherige Arbeiten zur galvanischen Korrosion [5, 105, 109, 110, 112, 113] beschreiben beide Metalloberfläche als jeweils *eine* Elektrode. Bei der Flächenkorrosion liegt jedoch nur eine Metalloberfläche vor und laut der Standardformulierung der MPT fließt kein Strom, d. h. es findet keine Auflösung statt.

Shaik und Thamida lösen dieses Problem durch die Aufteilung der Metalloberfläche in mehrere sogenannte Mikroelektroden mit Weite Δx [111]. Diesen wird in jedem Zeitintervall Δt zufällig eine von zwei möglichen Randbedingungen zugeteilt, wodurch diese entweder zu Anoden (A) oder Kathoden (K) werden (Abbildung 84 links). Die Wahrscheinlichkeit beträgt jeweils 0,5 und korreliert nicht zwischen benachbarten Mikroelektroden. Die Korrosionsrate hängt dann maßgeblich von den beiden Randbedingungen, d. h. die Polarisationskurven der Anode bzw. Kathode, ab. Shaik und Thamida nutzen hierfür zwei Polarisationskurven, welche unter den exakt gleichen Bedingungen gemessen wurden (Typ 304 rostfreier Stahl, 0,15 % NaCl). Diese unterscheiden sich nur minimal (Verschiebung der Kurven um 6 mV) und die anodische Stromdichte gemäß MPT beträgt etwa $2 \cdot 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$, was einer Korrosionsrate von $6 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{m/d}$ entspricht. Dieser Wert weicht jedoch stark von den gemessenen Korrosionsgeschwindigkeiten für rostfreien Stahl (Typ 304) in NaCl-Lösung ab. Dieser beträgt $\sim 0,1 \text{ } \mu\text{m/d}$ [158, 159] und ist mindestens zwei Größenordnungen höher.

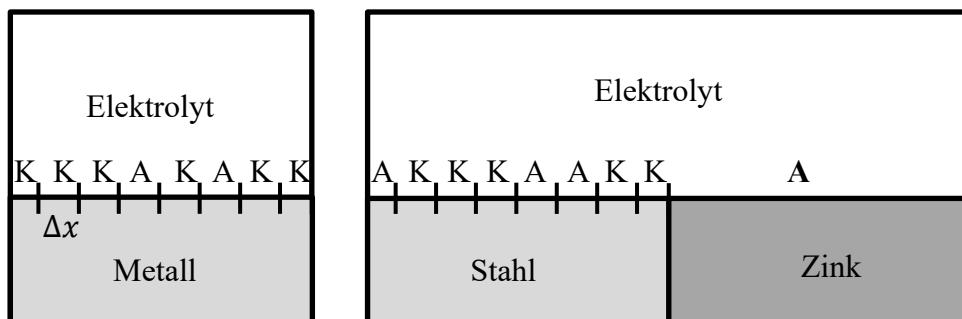


Abbildung 84: Links, eine mögliche Verteilung der Randbedingungen zur Modellierung der Flächenkorrosion. Anoden (A) und Kathoden (K) werden nach jedem Zeitintervall zufällig verteilt. Rechts, Randbedingungen für galvanisches Element. Das aktive Metall (z. B. Zink) ist immer Anode (A).

Wegen dieser Diskrepanz wird in dieser Arbeit ein anderer Ansatz verfolgt [157]. Flächenkorrosion wird entscheidend von mikroskopischen Details wie Ionenkonzentration, Gefügestruktur, Fehlstellen und in neutralen Lösungen insbesondere von der Sauerstoffkonzentration beeinflusst [9]. Deshalb werden für diesen Simulationsansatz die Polarisationskurven in Sauerstoff-reichen und in Sauerstoff-armen Elektrolyten gemessen, um die lokalen kathodischen und anodischen Reaktionen zu charakterisieren. Durch die Begasung des Elektrolyten mit Sauerstoff (O_2) bzw. Stickstoff (N_2) kann der Einfluss der kathodischen Sauerstoff-Reduktion bestimmt werden, während die kathodische Wasserstoffentwicklung und die anodische Metallauflösung nur minimal beeinflusst werden. Wenn der Elektrolyt mit N_2 begast wird, finden nur die beiden zuletzt genannten Reaktionen statt und die Korrosionsstromdichte ist relativ gering (Abbildung 85). Bei O_2 -Begasung dominiert hingegen die kathodische Sauerstoff-Reduktion, wodurch der kathodische Ast der Polarisationskurve eine höhere Stromdichte hat, das Korrosionspotential um ca. 300 mV in positive Richtung verschoben ist und die Korrosionsstromdichte ein Faktor 10 größer ist [160].

Während der Simulation wird jeder Mikroelektrode zufällig eine O_2 - bzw. N_2 -Polarisationskurve als Randbedingung zugeordnet, weshalb sich diese als Kathode bzw. Anode verhalten. Da nach jedem Zeitintervall wieder eine zufällige Verteilung der Randbedingung erfolgt, kommt es zu einem im Mittel gleichmäßigen Abtrag. Dieser Ansatz kann auch für die galvan-

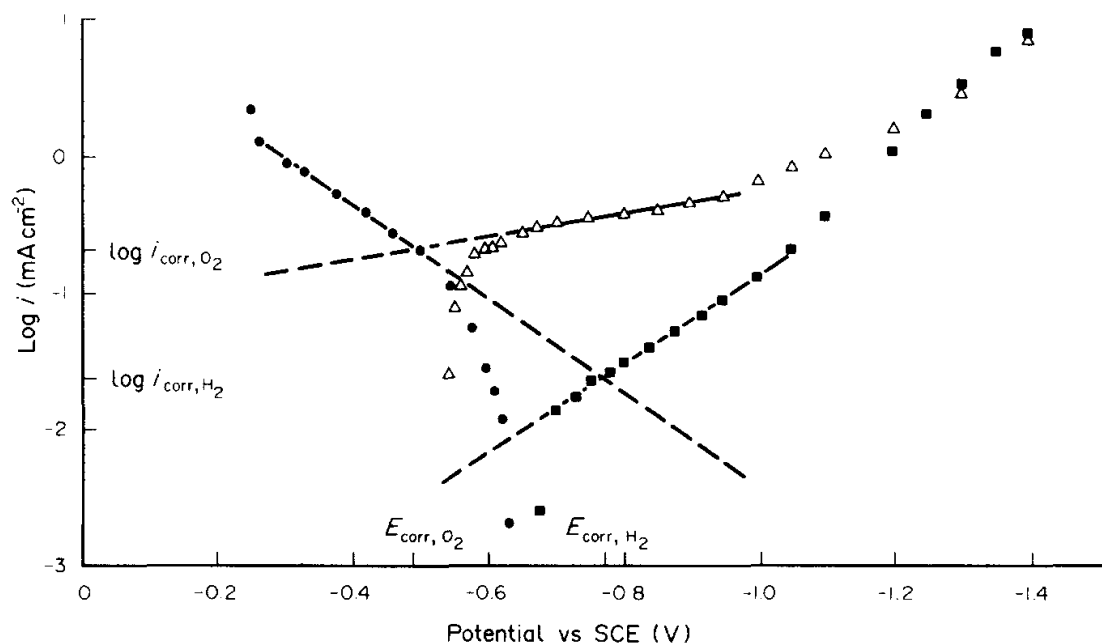


Abbildung 85: Polarisationskurven von Stahl in Meerwasser mit N_2 -Begasung (● und ■) sowie O_2 -Begasung (Δ) [160].

sche Korrosion angewendet werden. Hierfür wird die edle Metalloberfläche in mehrere Mikroelektroden mit zufälligen Randbedingungen aufgeteilt und die unedle Oberfläche wird stets als Anode modelliert (Abbildung 84 rechts).

Bei einer geeigneten Extrapolation der Polarisationskurven (Abschnitt 4.8.1 *Modellaufbau*) kann das Comsol-Modell auch ohne die stochastischen Mikroelektroden erstellt werden. Stattdessen wird auf einer Metalloberfläche jeweils nur eine (makroskopische) Elektrode definiert, auf der sowohl die anodische als auch kathodische Reaktion stattfinden können. Entscheidend ist, dass die Polarisationskurven mit entsprechender Begasung hinterlegt werden.

5.5.1.2 *Simulation des Einflusses von Korrosionsprodukten*

Dieses Unterkapitel folgt der Veröffentlichung von Gießgen et al. [161] und beschreibt, wie die Abnahme der Korrosionsrate aufgrund von Korrosionsprodukten effizient simuliert werden kann. Häufig wird der Einfluss der Korrosionsprodukte in sogenannten mikroskopischen Modellen betrachtet (Unterkapitel 3.4.1), d. h. die Konzentrationen der beteiligten chemischen Spezies und Entstehungsrate der Korrosionsprodukte wird in den Simulationen berechnet. Dieser Ansatz kann hier jedoch nicht verwendet werden, da in diesem Modell keine Ionenkonzentrationen simuliert werden.

Der neue Ansatz beschreibt Korrosionsprodukte nicht als explizite Phase, sondern nimmt die mittlere Korrosionstiefe y_{Korr} als Maß für den Korrosionsfortschritt und die Menge der Ablagerungen auf der Metalloberfläche (Abbildung 86).

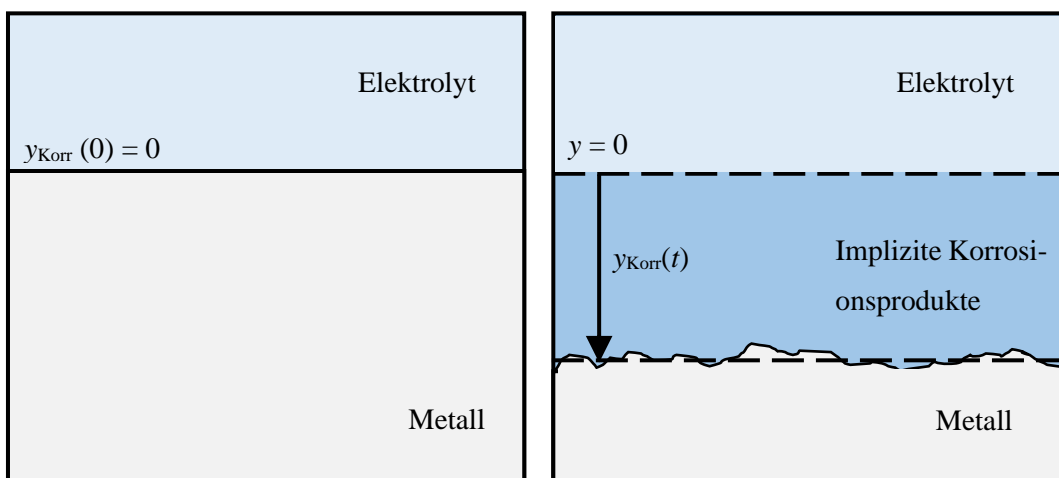


Abbildung 86: Schematische Darstellung der Flächenkorrosion eines Metalls. y_{Korr} ist mittlere Korrosionstiefe und spiegelt Menge der Korrosionsprodukte auf der Oberfläche wider.

Dieses Modell macht somit beide folgende Annahmen:

- ein konstanter Anteil des korrodierten Metalls lagert sich wieder als schwerlösliche Korrosionsprodukte auf der Metalloberfläche ab
- mit zunehmendem Korrosionsfortschritt wird die ursprüngliche Korrosionsrate r exponentiell verlangsamt, da die Diffusion der Reaktionsprodukte behindert wird

$$\frac{dy_{\text{Korr}}(t)}{dt} = r \nu(y_{\text{Korr}}) = r \exp\left(-\frac{y_{\text{Korr}}(t)}{d^*}\right) \quad (50)$$

Der systemspezifische Parameter d^* im Vorfaktor ν beschreibt, wie schnell sich Korrosionsprodukte ablagern und wie stark bzw. schwach diese die Korrosionsrate beeinflussen. Bei Simulationsbeginn mit $y_{\text{Korr}} = 0$ wird die Korrosionsrate noch nicht gehemmt, d. h. $dy_{\text{Korr}}/dt(0) = r$.

Wenn r konstant ist (d. h. konstantes Flächenverhältnis von Kathode und Anode), folgt für den Korrosionsfortschritt als analytische Lösung der Korrosionsrate aus Gleichung (50)

$$y_{\text{Korr}}(t) = d^* \ln\left(1 + \frac{rt}{d^*}\right) \quad (51)$$

Mittels der Lösung aus Gleichung (51) kann die implizite Gleichung (50) für die Korrosionsrate auch in einer expliziten Form geschrieben werden

$$\frac{dy_{\text{Korr}}(t)}{dt} = \frac{r}{1 + rt/d^*} = \frac{rd^*}{rt + d^*} \quad (52)$$

Es kann eine charakteristische Zeit τ definiert werden, die beschreibt, wann die Korrosionsrate deutlich gehemmt wird (z. B. Stunden, Tage oder Wochen)

$$\tau = \frac{d^*}{r} \quad (53)$$

Somit folgt eine alternative Schreibweise von Gleichung (51) und (52)

$$\begin{aligned} y_{\text{Korr}}(t) &= d^* \ln\left(1 + t/\tau\right) \\ \frac{dy_{\text{Korr}}(t)}{dt} &= \frac{d^*}{t + \tau} \end{aligned} \quad (54)$$

Im Grenzfall des unendlichen großen Parameters $d^* \rightarrow \infty$ beschreibt Gleichung (51) den trivialen Fall mit linearem Wachstum. Dies lässt sich mittels der inversen Größe $e = 1/d^*$ und der Regel von L'Hôpital zeigen

$$\begin{aligned}
 \lim_{d^* \rightarrow \infty} d^* \ln\left(1 + \frac{rt}{d^*}\right) &= \lim_{e \rightarrow 0} \frac{1}{e} \ln(1 + rte) \\
 &= \frac{\lim_{e \rightarrow 0} \frac{d}{de} \ln(1 + rte)}{\lim_{e \rightarrow 0} \frac{d}{de} e} = \frac{\lim_{e \rightarrow 0} \frac{rt}{1 + rte}}{\lim_{e \rightarrow 0} 1} \\
 &= rt
 \end{aligned}
 \tag{55}$$

Im Folgenden werden der neue Ansatz und andere Modelle zur Beschreibung von Korrosionsprodukten miteinander verglichen. Eine Übersicht der verschiedenen Modelle mit den Vorhersagen für den Korrosionsfortschritt und die –rate ist in Tabelle 11(oder in Abschnitt 3.4 *Korrosionssimulation*) gegeben. Zur Verdeutlichung der qualitativen Unterschiede sind die Modelle auch in Abbildung 87 dargestellt.

Jedes Modell, mit Ausnahme des linearen Modells von Ritchie et al., weist eine kontinuierlich abnehmende Korrosionsrate $y'(t)$ auf. Diese geht bei vier Modellen für große Zeiten gegen Null, $\lim_{t \rightarrow \infty} y'(t) \rightarrow 0$. Ausnahmen sind die Modelle a) von Ritchie et al. und d) Dahms et al. Diese Autoren sagen eine konstante Korrosionsrate auch für beliebig große Zeiten vorher. Bei Korrosionsbeginn, $t = 0$, ist die Korrosionsrate bei vier der sechs Modellen endlich (a), c), e) und f)). Das Potenzgesetz b) von Yamamoto hat eine Polstelle bei $t = 0$ aufgrund des Exponenten $a - 1$. Da der Parameter a Werte zwischen 0,5 und 1 annimmt, kann die Korrosionsrate mit $y'_Y = ad/t^b$, $0 < b \leq 0,5$ geschrieben werden. Auch das Modell d) von Dahms et al. hat eine unendlich große Korrosionsrate bei $t = 0$, denn der Nenner im Bruch ist $1 - e^{-y(t)/y_0} = 1 - e^0 = 0$. Es ist möglich auch diese empirischen Modelle in FEM Simulation zu implementieren, aber dann müssten die divergierenden Korrosionsraten approximiert werden.

Tabelle 11: Übersicht der Modelle für Korrosionsprodukte und für qualitativen Vergleich in Abbildung 87 verwendete Parameter.

Autor	Korrosionsfortschritt	Korrosionsrate	Parameter
a) Ritchie et al. [90]	$y = at$	$y' = a$	$a = 0,5 \text{ mm}$
b) Yamamoto [162]	$y = d t^a$	$y' = ad t^{a-1}$	$d = 0,7 \text{ mm}$ $a = 0,5$
c) Guedes Soares und Garbatov [92]	$y = d_\infty(1 - e^{-t/\tau})$	$y' = \frac{1}{\tau}(d_\infty - y)$ $= \frac{d_\infty}{\tau} e^{-t/\tau}$	$d_\infty = 1,5 \text{ mm}$ $\tau = 1,5 \text{ a}$
d) Dahms et al. [163]	$y = y_0(1 - e^{-y/y_0}) + \dot{y}_\infty t$	$y' = \frac{\dot{y}_\infty}{1 - e^{-y/y_0}}$	$y_0 = 1,5 \text{ mm}$ $\dot{y}_\infty = 0,15 \text{ mm/a}$
e) Barnard und Brown [164]	$y = \frac{at}{abt + 1}$	$y' = a(1 - by)^2$	$a = 1 \text{ mm/a}$ $b = 0,35 \text{ mm}^{-1}$
f) Neues Modell [161]	$y = d^* \ln(1 + t/\tau)$	$y' = \frac{d^*}{t + \tau}$	$d = 1 \text{ mm}$ $\tau = 1 \text{ a}$

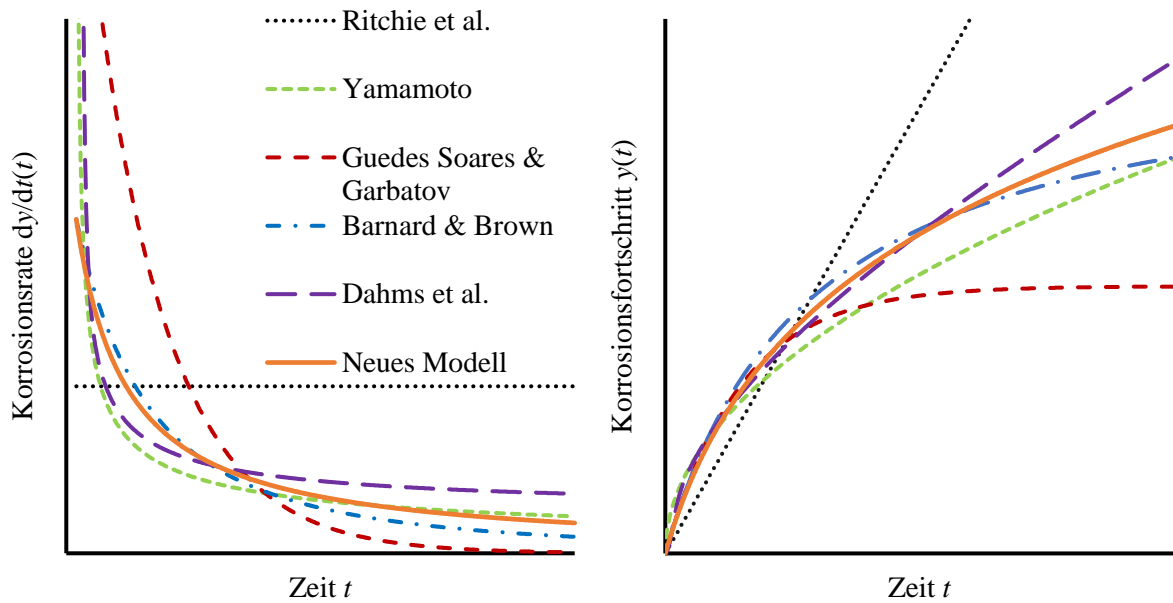


Abbildung 87: Qualitativer Vergleich verschiedener Modelle zur Beschreibung von Korrosionsprodukten. Links: Korrosionsrate, rechts: Korrosionsfortschritt.

Die Korrosionsrate von Modell c) Guedes Soares und Garbatov scheint in Abbildung 87 für kleine Zeiten auch gegen unendlich zu streben, hat aber einen endlichen Wert, $y'_{\text{GSG}}(0) = d_{\infty}/\tau$.

Der Korrosionsfortschritt $y(t)$ ist bei allen Modellen monoton wachsend. Jedoch ist im Modell c) von Guedes Soares und Garbatov eine obere asymptotische Schranke gegeben durch $y_{\text{GSG}}(t) < d_{\infty}$. Auch das Modell e) von Barnard und Brown hat einen begrenzten Korrosionsfortschritt, $y_{\text{BB}} < 1/b$. Der Korrosionsfortschritt verläuft hingegen linear bei den Modellen a) und d) für beliebig große Zeiten. Die beiden übrigen Modelle b) und f) sagen ein „langsameres“ Wachstum für $t \rightarrow \infty$ vorher, d. h. die Korrosionsrate nimmt stetig ab, aber der Korrosionsfortschritt ist unbeschränkt.

5.5.2 Gleichförmige Korrosion

5.5.2.1 Stahl

Mit den zuvor beschriebenen Erweiterungen des Simulationsmodells kann die (gleichförmige) Flächenkorrosion eines unbeschichteten CR300-Stahlblechs im NSS-Test berechnet werden. Als Eingangsgrößen dienen der kathodische Ast einer Polarisationskurve unter O₂-Begasung und der anodische Ast bei N₂-Begasung (Abbildung 88, links). Die Stromdichte der O₂-begasen enthält bereits den Faktor $r_{O_2} = 0,21$, um den Sauerstoff-Gehalt der Umgebungsluft abzubilden wie in Abschnitt 4.8.1 beschrieben. Anhand des Schnittpunkts der Polarisationskurven lässt sich nach Mixed Potential Theory das Korrosionspotential ablesen: $-0,66$ V. Während der FEM-Simulation wird für alle Zeitpunkte das gleiche Elektrolytpotential berechnet (Abbildung 88, rechts), da sich das Flächenverhältnis von Kathode zu Anode nicht ändert. Die anodische Stromdichte beträgt bei diesem Potential ca. $0,12$ mA/cm², was einer Korrosionsrate von $3,8$ μm/d entspricht.

In Abbildung 89 ist links der Korrosionsfortschritt der Simulation mit dem Korrosionsparameter $d^* = 22$ μm dargestellt. Die experimentellen Werte der Abtragsversuche aus Abschnitt 5.4.1 und DIN-Normwert innerhalb der ersten 48 h werden exakt reproduziert. Bei Erweiterung der Simulationszeit auf 8 Wochen (Abbildung 89 rechts) wird der Einfluss der Korrosionsprodukte deutlich. Die Korrosionstiefe $y(t)$ nimmt mit zunehmendem Fortschritt langsamer zu. Ursache

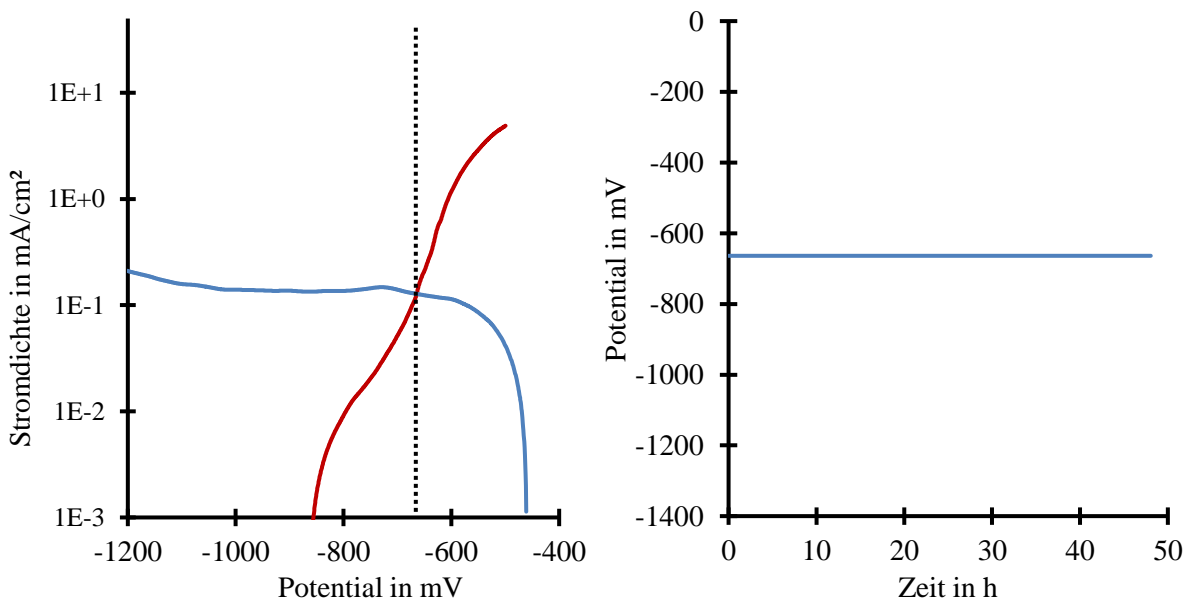


Abbildung 88: Links, Polarisationskurven von Stahl (rot: N₂-Begasung, blau: O₂-Begasung, 5 Gew.% NaCl) als Eingangsgrößen der Simulation. Rechts, simuliertes Elektrolytpotential bei Flächenkorrosion.

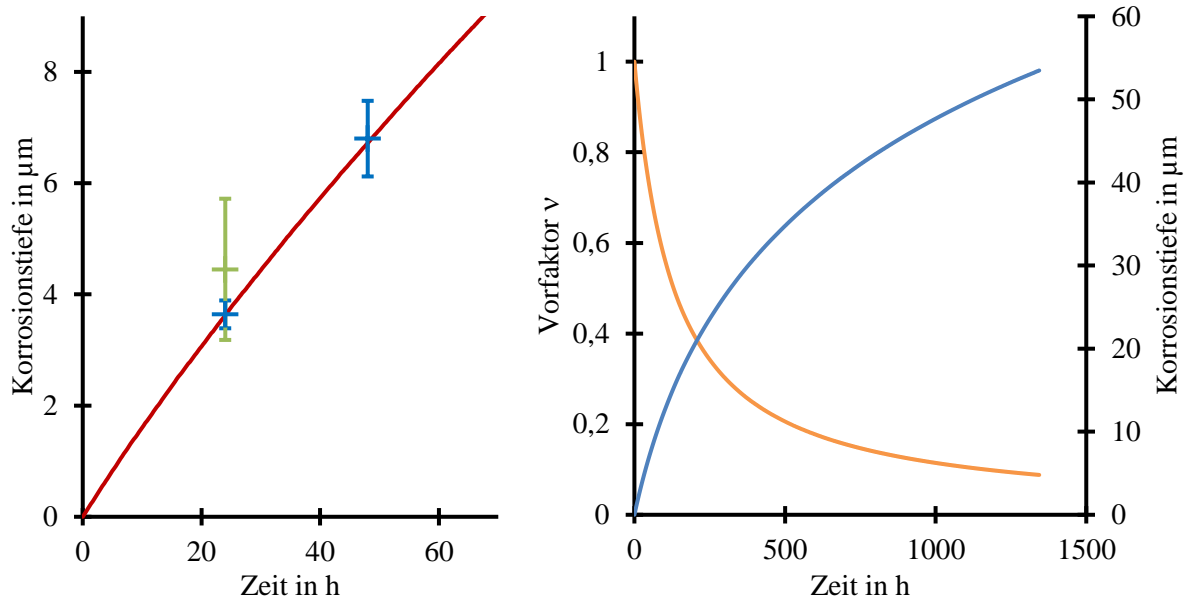


Abbildung 89: Links, Vergleich der simulierten Korrosionstiefe von Stahl (rot) und experimentelle Werte der Masseabtrag-Versuche (blau) und DIN-Normwert (grün). Rechts, Zeitabhängigkeit des Parameters v (orange) und Korrosionstiefe (blau) über 8 Wochen.

ist der Vorfaktor $v = \exp(-y(t)/d^*)$ (Gleichung (50)), der aufgrund von Ablagerungen innerhalb von 8 Wochen auf unter 0,1 sinkt (entspricht $< 0,3 \mu\text{m/d}$) und den Korrosionsfortschritt hemmt.

5.5.2.2 Zink

Im Folgenden wird die Flächenkorrosion eines unbeschichteten Zink-Blechs im NSS-Test beschrieben. Die als Eingangsgrößen genutzten Polarisationskurven sagen ein Korrosionspotential von $-1,1 \text{ V}$ laut Mixed Potential Theory vorher, welches von der FEM-Simulation reproduziert wird (Abbildung 90). Die dazugehörige anodische Stromdichte von $0,08 \text{ mA/cm}^2$ führt zu einer Korrosionsrate von $3,3 \mu\text{m/d}$ ohne den Einfluss von Korrosionsprodukten.

Bei der Wahl des Parameters $d^* = 15 \mu\text{m}$ stimmt der simulierte Korrosionsfortschritt sehr gut mit den experimentellen Werten der Abtragsversuche und des Norm-Werts nach 24 h und 48 h überein (Abbildung 91 links). Mit zunehmender Simulationszeit nimmt auch der Einfluss der Korrosionsprodukte auf die Auflösungsrate zu. Der Faktor v im Faraday-Gesetz beträgt nach 8 Wochen nur noch 0,08 und die Korrosionsrate sinkt auf $0,3 \mu\text{m/d}$ (Abbildung 91 rechts). Somit beträgt die Korrosionstiefe $38 \mu\text{m}$ nach 8 Wochen aufgrund der Hemmung durch Korrosionsprodukte. Ohne diesen Einfluss wäre der Zinkabtrag nach diesem Zeitraum $185 \mu\text{m}$.

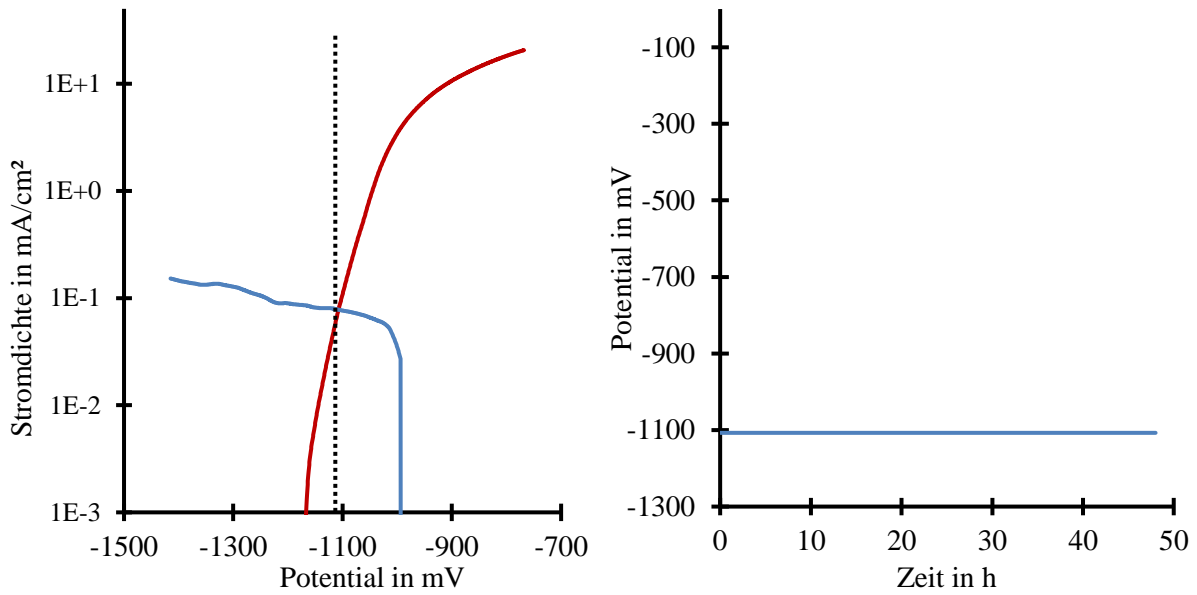


Abbildung 90: Links, Polarisationskurven von Zink (rot: N₂-Begasung, blau: O₂-Begasung, 5 Gew.% NaCl) als Eingangsgrößen der Simulation. Rechts, simuliertes Elektrolytpotential bei Flächenkorrosion.

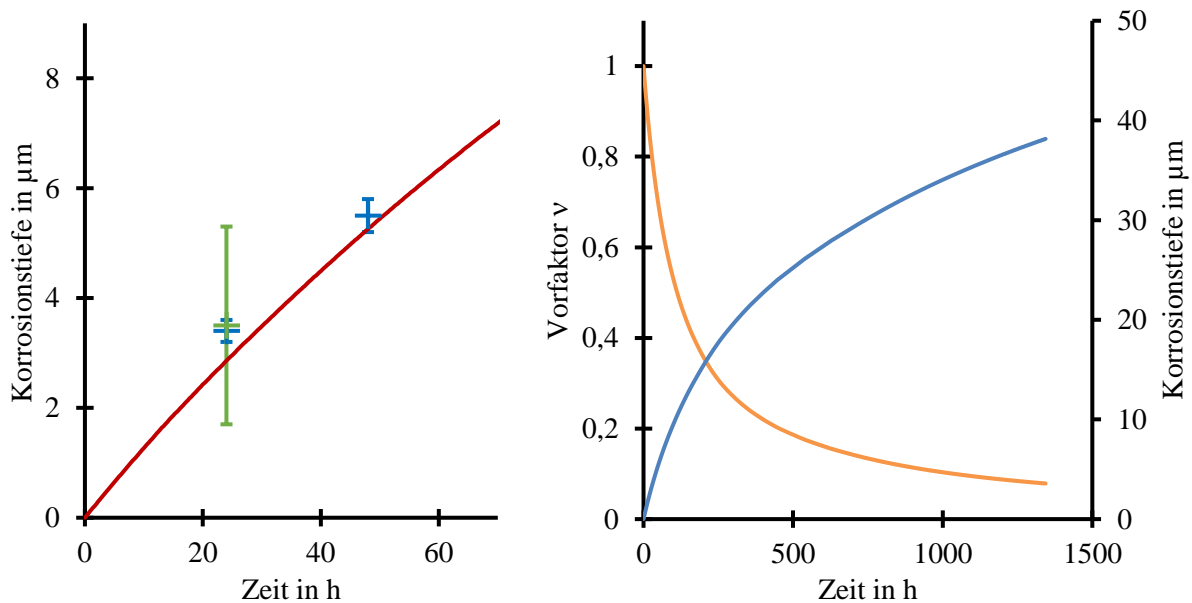


Abbildung 91: Links, Vergleich der simulierten Korrosionstiefe von Zink (rot) sowie experimentelle Werte der Masseabtrag-Versuche (blau) und DIN-Normwert (grün). Rechts, Zeitabhängigkeit des Vorfaktors v (orange) und Korrosionstiefe (blau) über 8 Wochen.

5.5.3 Ritzunterwanderung

5.5.3.1 Ultraform

NSS-Test

Dieser Abschnitt beschreibt die Korrosionssimulation des Standardritztes auf einem lackierten Ultraform-Blech im *NSS-Test* über 8 Wochen. Das Comsol-Modell wird wie in 4.8.1 *Modellaufbau* beschrieben aufgebaut. Als Eingangsgrößen werden die bei $\text{pH} = 3$ gemessenen Polarisationskurven verwendet. Auf der Stahloberfläche werden sowohl die kathodische Sauerstoff-Reduktion als auch die anodische Metallauflösung als mögliche Reaktionen definiert. Auf dem Zink-haltigen Überzug wird nur die anodische Reaktion hinterlegt, da angenommen wird, dass die Sauerstoff-Konzentration am Ritzende unter der KTL deutlich geringer ist als im Bulk-Elektrolyten. Der Korrosionsprodukt-Parameter für dieses System (Ultraform im NSS-Test) wird auf $d^* = 12 \mu\text{m}$ gesetzt.

Während der Simulation löst sich der unedle Zn-Überzug auf und gibt zunehmend mehr Stahlsubstrat frei. Die Zunahme des Verhältnisses von Kathoden- zu Anodenfläche (Abbildung 92 a) gelber Graph) führt zu einer Verschiebung des Elektrolytpotentials um ca. 140 mV in positive Richtung (blauer Graph). Dies kann mit einer genauen Betrachtung der relevanten Polarisationskurven erläutert werden. In Abbildung 92 b) bis e) sind die mit O_2 und N_2 begasten Polarisationskurven des Stahlsubstrats mit durchgezogenen Linien in blau bzw. rot für drei verschiedenen Zeitpunkte dargestellt. Zusätzlich ist die N_2 -begaste Kurve des Zn-Überzugs mit einem Flächenfaktor multipliziert, um das aktuelle Flächenverhältnis zwischen Kathode und Anode widerzuspiegeln. Die gestrichelte Linie stellt jeweils das von der FEM-Simulation berechnete Potential zu diesem Zeitpunkt dar.

Bei Simulationsbeginn (Abbildung 92 b)) beträgt das Flächenverhältnis für den symmetrischen Ritzschaden $20 \mu\text{m} : 500 \mu\text{m} = 0,04$. Deshalb ist die Polarisationskurve der Anode mit dem Faktor 0,04 multipliziert. Der Schnittpunkt des kathodischen Asts der Polarisationskurve von Stahl und des anodischen Asts des Zn-Überzugs befindet sich bei -850 mV . Dieses Potential wird in der Simulation exakt reproduziert (Abbildung 92 a)) und führt zu einer anodischen Auflösung des Zn-Überzugs. Damit geht eine Neigung der Elektrodenoberflächen des metallischen Überzugs zur Vertikalen einher (Abbildung 92 e)), welches ein FEM-Artefakt ist und keine physikalische Ursache hat. Somit vergrößert sich die Anodenoberfläche und das Flächenverhältnis von Kathode zu Anode nimmt ab. Dieses Verhältnis erreicht nach etwa $2 \cdot 10^5 \text{ s}$ (0,3 Wochen) ein Minimum, womit auch das Elektrolytpotential minimal wird. Das Anoden-

Kathoden-Verhältnis beträgt zu diesem Zeitpunkt $50 \mu\text{m} : 619 \mu\text{m} \cong 0,08$ und die Polarisationskurve in Abbildung 92 c) ist mit diesem größeren Vorfaktor dargestellt. Aufgrund der effek-

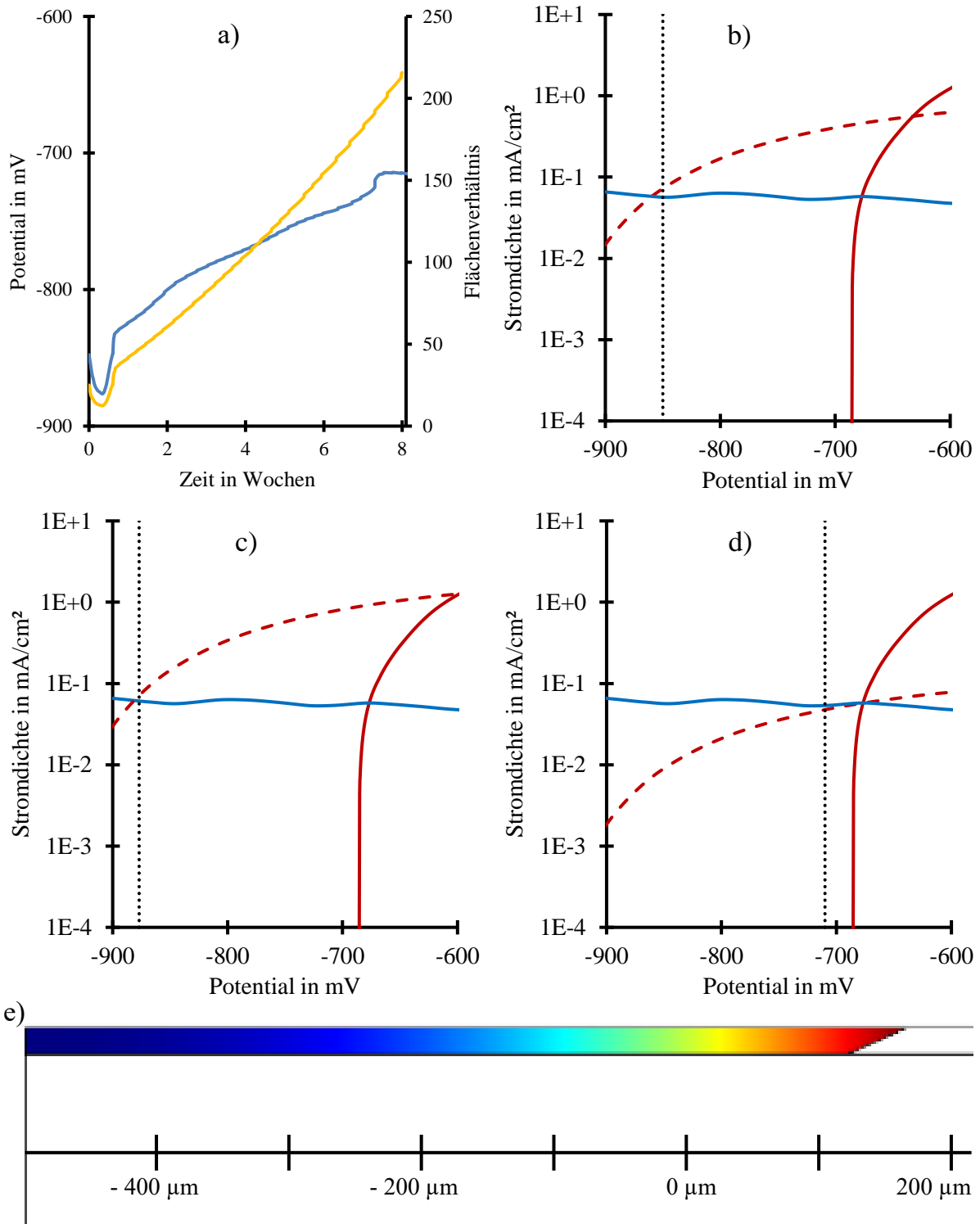


Abbildung 92: a) Elektrolytpotential bei der Simulation des Standardritzes auf Ultraform im NSS-Test (blau) und Flächenverhältnis von Kathode zu Anode (gelb). b), c) und d) Polarisationskurven des Stahlsubstrats (blau: O₂-Begasung, rot: N₂-Begasung) und des metallischen Überzugs (rot gestrichelt, N₂-begast, mit entsprechendem Flächenfaktor) in 5 Gew.% NaCl sowie das simulierte Elektrolytpotential (schwarz gestrichelt) zu den Zeitpunkten $t = 0 \text{ s}$, $2E5 \text{ s}$ (0,3 Wochen) bzw. $4,8E6 \text{ s}$ (8 Wochen). e) Simulierte Ritzunterwanderung nach $2E5 \text{ s}$.

tiv höheren Stromdichte der Anode sinkt das Potential leicht in negative Richtung bis auf -877 mV.

Mit fortschreitender Ritzunterwanderung nimmt die Neigung der Elektrodenoberfläche ab und das Flächenverhältnis und somit das Elektrodenpotential zu. In Abbildung 92 d) sind die Polarisationskurven nach 8 Wochen dargestellt. Das Flächenverhältnis beträgt dann $22 \mu\text{m} : 4186 \mu\text{m} \cong 0,005$ und das Potential -715 mV. Der Zn-Überzug bietet somit auch bei fortgeschrittener Ritzunterwanderung noch einen kathodischen Schutz und die Auflösung des Stahlsubstrats ist vernachlässigbar. Dieser Schutz verliert erst an Wirkung, wenn das Kathoden-Anoden-Verhältnis weiter steigt oder wenn die Leitfähigkeit zwischen Kathode und Anode, z. B. durch Korrosionsprodukte, nicht mehr gegeben ist.

Der simulierte Korrosionsfortschritt über 8 Wochen wird in Abbildung 93 links den experimentellen Werten aus dem NSS-Test gegenübergestellt. Die Simulationsergebnisse stimmen sehr gut mit den Werten aus dem achtwöchigen Korrosionstest überein. Die Übereinstimmung mit dem linearen Korrosionsfortschritt fußt auch auf der Modellierung der Korrosionsprodukte. In der Abbildung ist zusätzlich der Vorfaktor im Faraday Gesetz $v = \exp(-y_{\text{Korr}}/d^*)$ über der Zeit dargestellt (gelber Graph). Dieser nimmt innerhalb der ersten zwei Wochen stark ab und verdeutlicht die Hemmung des Korrosionsfortschritts aufgrund von schwerlöslichen Korrosionsprodukten wie Simonkolleite [73].

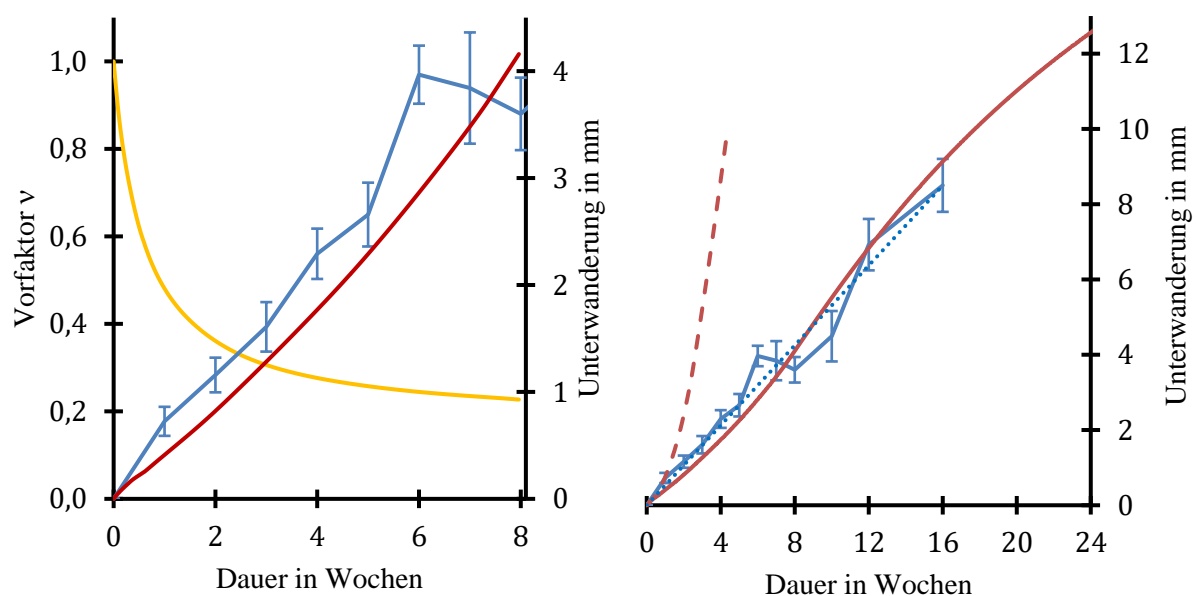


Abbildung 93: Links, Ritzunterwanderung an Ultraform im NSS-Test (blau) und Simulations-Ergebnis mit $d^* = 12 \mu\text{m}$ (rot) über 8 Wochen sowie Vorfaktor v (orange). Rechts, Unterwanderungsweite über 24 Wochen mit linearem Fit der experimentellen Ergebnisse (blau gepunktet) und Simulationsergebnis ohne Korrosionsparameter d^* (rot gestrichelt).

Die simulierte Ritzunterwanderung ohne den Einfluss von Korrosionsprodukten ($\nu = 1$) ist in Abbildung 93 rechts als gestrichelte Linie dargestellt. Diese ist deutlich größer als die experimentellen Werte des Korrosionstests. Zudem nimmt die Korrosionsrate kontinuierlich zu, weil das Flächenverhältnis von Kathode zu Anode zunimmt und die kathodische Reaktion häufig der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist. Diese Beschleunigung der Ritzunterwanderung wird aber im Korrosionstest auch nach 16 Wochen nicht beobachtet. Das lineare Verhalten der ersten 8 Wochen mit 0,5 mm/Woche wird in diesem Zeitraum fortgesetzt. Auch über diesen langen Zeitraum stimmen die Simulationsergebnisse sehr gut mit dem NSS-Test überein.

Wechselklima-Test

In diesem Abschnitt werden die Simulationsergebnisse für den *Wechselklima-Test* mit Mischsalzelektrolyt beschrieben. Der Modellaufbau erfolgt analog zu dem für den NSS-Test mit den entsprechenden Polarisationskurven. Der empirisch ermittelte Korrosionsprodukt-Parameter beträgt wie bei der Simulation des NSS-Tests $d^* = 12 \mu\text{m}$. Während der Simulation verschiebt sich das Elektrolytpotential um ca. 100 mV innerhalb der ersten Woche in positive Richtung und steigt dann nur noch einige Millivolt bei rund -600 mV an (Abbildung 94 links).

Dieser Unterschied zu der vorherigen Simulation kann mit den Polarisationskurven im Mischelektrolyten begründet werden (Abbildung 94 rechts). Die Differenz der Ruhepotentiale der N_2 -

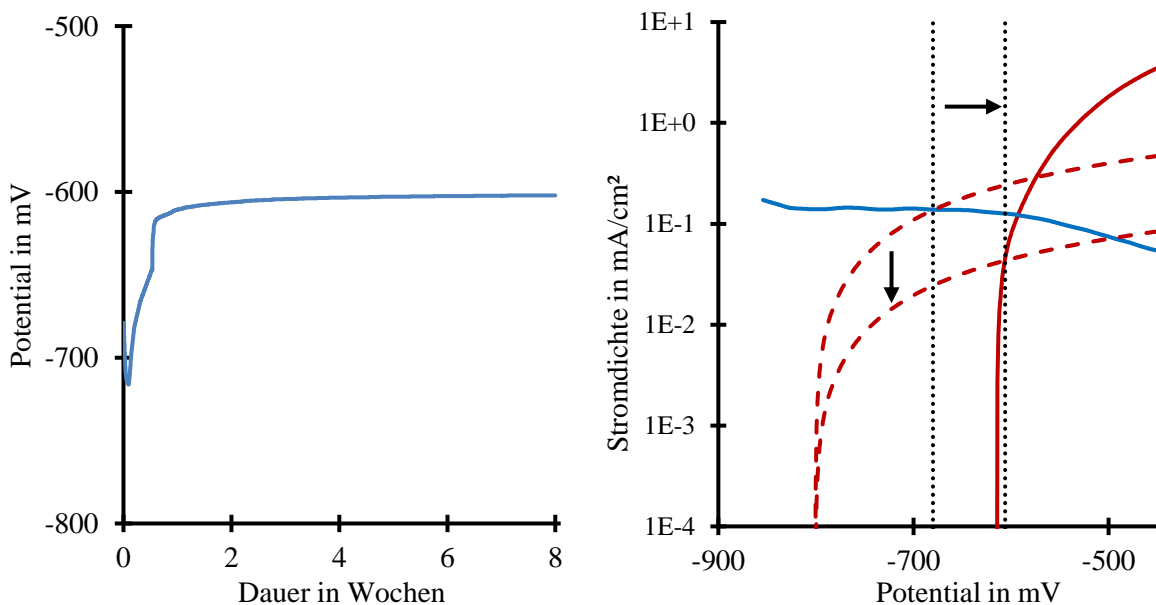


Abbildung 94: Links, Elektrolytpotential bei der Simulation des Standardritztes auf Ultraform im Wechselklima-Test. Rechts, Polarisationskurven des Stahlsubstrats (blau: O_2 -Begasung, rot: N_2 -Begasung) und des metallischen Überzugs (rot gestrichelt, N_2 -begast, mit Flächenfaktor) im Mischelektrolyt sowie das simulierte Elektrolytpotential zu Simulationsbeginn und -ende (schwarz gepunktet).

begasteten Polarisationskurven des Stahlsubstrats und des metallischen Überzugs ist im Mischelektrolyten kleiner als in der 5 Gew.% NaCl-Lösung. Bei Vergrößerung des Flächenverhältnisses von Kathode zu Anode erreicht das Elektrolytpotential den Wert des Ruhepotentials von Stahl im Mischelektrolyten eher als in 5 Gew.% NaCl. Nach den 8 Wochen Simulationsdauer beträgt das Potential $\phi_{\text{Ende}} = -602 \text{ mV}$ und sowohl der Zn-Überzug als auch das Stahlsubstrat sind maßgeblich an der anodischen Reaktion beteiligt. Der kathodische Schutz des Zn-Überzugs wirkt im Mischelektrolyten also bis zu einem Kathoden-Anoden-Verhältnis von etwa 100 : 1. Bei einer Schichtdicke von 20 μm entspricht dies einer Ritzunterwanderung von 2 mm. In 5 Gew.%-Lösung ist der kathodische Schutz effektiver und wirkt ca. bis zu dem Flächenverhältnis 200:1. Diese Tendenz kann mit Schliffproben von Ultraform-Blechen nach den Korrosionstests bestätigt werden. Nach 5 Wochen beträgt die maximale Korrosionstiefe 100 $\mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$ für den NSS- und 140 $\mu\text{m} \pm 80 \mu\text{m}$ für den Wechselklima-Test.

In Abbildung 95 links wird die simulierte Unterwanderungsweite mit den experimentellen Ergebnissen über einen Zeitraum von 8 Wochen verglichen. In diesem Zeitraum wird die Unterwanderungsweite von der Simulation tendenziell überschätzt (bis zu 50 %). Die zu hohe Korrosionsrate wird durch den Einfluss der Korrosionsprodukte gehemmt und nach 8 Wochen Simulationsdauer stimmen beide Werte überein. Für noch längere Zeiten wird die Ritzunterwanderung wiederum unterschätzt. Nach 16 Wochen liegt z. B. die simulierte Weite 38 % unter

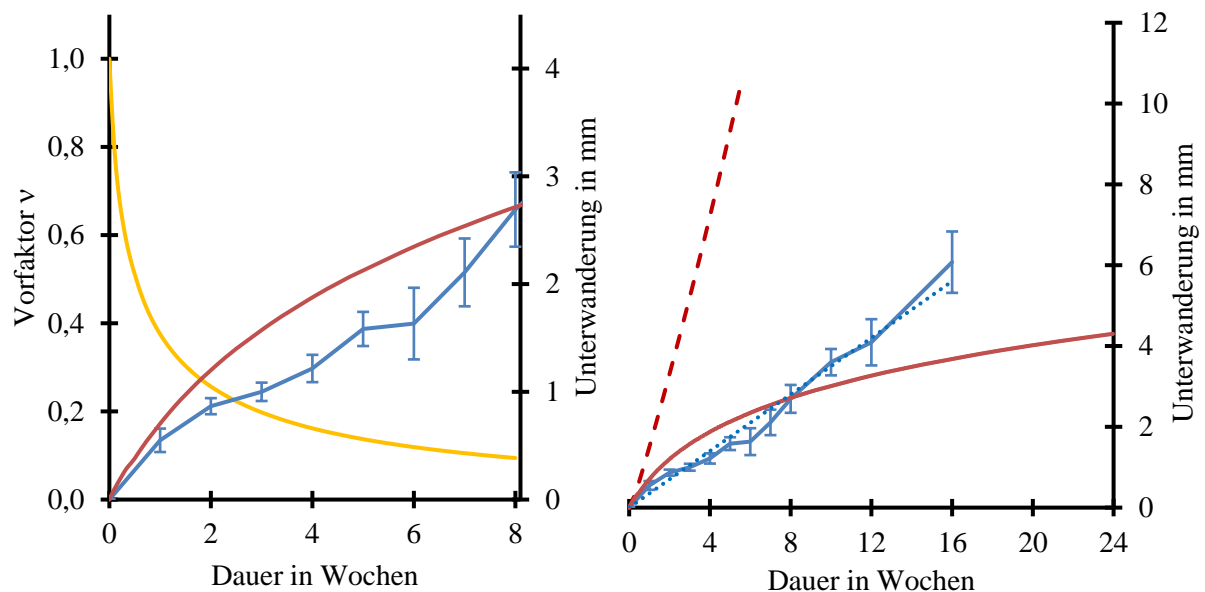


Abbildung 95: Links, Ritzunterwanderung an Ultraform im Wechselklima-Test (blau) und Simulationsergebnis mit $d^* = 12 \mu\text{m}$ (rot) über 8 Wochen sowie Vorfaktor v (orange). Rechts, Unterwanderungsweite über 24 Wochen mit linearem Fit der experimentellen Ergebnisse (blau gepunktet) und Simulationsergebnis ohne Korrosionsparameter d^* (rot gestrichelt).

dem experimentellen Wert. Ohne den Einfluss der Korrosionsprodukte wäre die Korrosionsrate jedoch deutlich zu groß und die Simulation würde eine Unterwanderung von 6 mm nach bereits 3,5 Wochen vorhersagen, obwohl diese Weite im Wechselklima-Test erst nach 16 Wochen erreicht wird.

Ein Einfluss, der in den aktuellen Modellen noch nicht berücksichtigt wird, sind die verschiedenen Klimaphasen des Wechseltests und deren Auswirkungen auf die Korrosionsrate. Der Einfluss von anderen Temperaturen und Luftfeuchtigkeit, wie sie in diesem Test auftreten, wird in nachfolgenden Arbeiten untersucht.

5.5.3.2 Usibor

NSS-Test

Dieser Abschnitt beschreibt die Simulation des Standardritztes auf Usibor im NSS-Test. Zwei deutliche Unterschiede beim Modellaufbau für die FEM-Simulation zu Ultraform sind die Dicke des metallischen Überzugs und der pH-Wert. Der Al-Si-Überzug auf Usibor ist mit 40 μm doppelt so dick wie der Zn-Überzug auf Ultraform, wie in Abschnitt 5.2.1 *Metallografie* gezeigt wird. Zudem zeigen die Untersuchungen in 5.1 *Bestimmung des pH-Werts im Spalt*, dass der pH-Wert aufgrund der Hydrolyse des dreiwertigen Aluminiums deutlich abnimmt. Deshalb

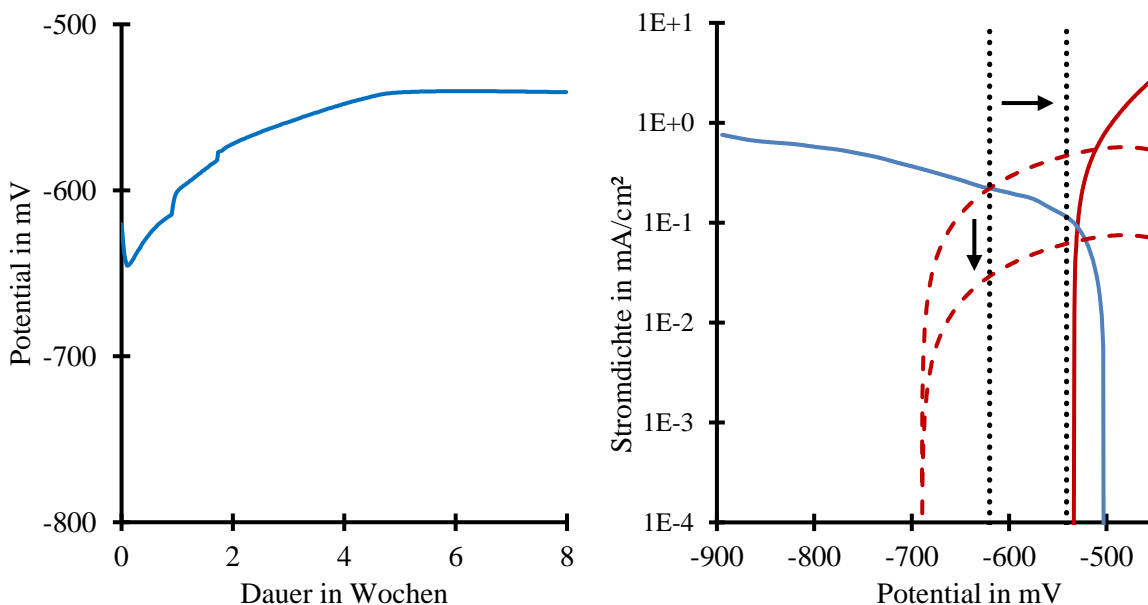


Abbildung 96: Links, Elektrolytpotential bei der Simulation des Standardritztes auf Usibor im NSS. Rechts, Polarisationskurven des Stahlsubstrats (blau: O₂-Begasung, rot: N₂-Begasung) und des metallischen Überzugs (rot gestrichelt, N₂-begast, mit Flächenfaktor) in 5 Gew.% NaCl sowie das simulierte Elektrolytpotential zu Simulationsbeginn und -ende (schwarz gepunktet).

werden die als Eingangsgrößen genutzten Polarisationskurven in Elektrolyten mit $\text{pH} = 3$ gemessen.

Die Simulationsergebnisse sind zu denen von Ultraform qualitativ ähnlich. Das in der Simulation berechnete Elektrolytpotential ist in Abbildung 96 links dargestellt. Innerhalb der ersten vier Wochen steigt das Potential um etwa 100 mV aufgrund der Vergrößerung der Stahloberfläche und bleibt dann etwa konstant. Der Al-Si-Überzug hat in dem sauren Elektrolyten ein etwa 150 mV niedrigeres Ruhepotential als das Stahlsubstrat (Abbildung 96 rechts) und bietet somit einen geringen kathodischen Schutz. Dieser ist allerdings nicht so stark wie bei Ultraform mit einer Differenz der Ruhepotentiale ≥ 200 mV. Bei Simulationsbeginn beträgt das Flächenverhältnis von Al-Si-Überzug zu Stahl für den symmetrischen Ritz $40 \mu\text{m} : 500 \mu\text{m} = 0,08$, sodass das Elektrolytpotential - 620 mV beträgt. Bei diesem Potential findet noch keine Auflösung des Stahlsubstrats statt. Erst mit fortschreitender Unterwanderung steigt das Potential aufgrund des sinkenden Flächenverhältnisses. Diese beträgt nach 8 Wochen ca. $40 \mu\text{m} : 3800 \mu\text{m} \cong 0,01$ und das Potential steigt auf - 541 mV. Ab diesem Potential beginnt auch die anodische Auflösung des Stahlsubstrats.

In Abbildung 97 links ist die simulierte Ritzunterwanderung den experimentellen Werten des Korrosionstests gegenübergestellt. In dem achtwöchigen Zeitraum stimmt die Simulation sehr

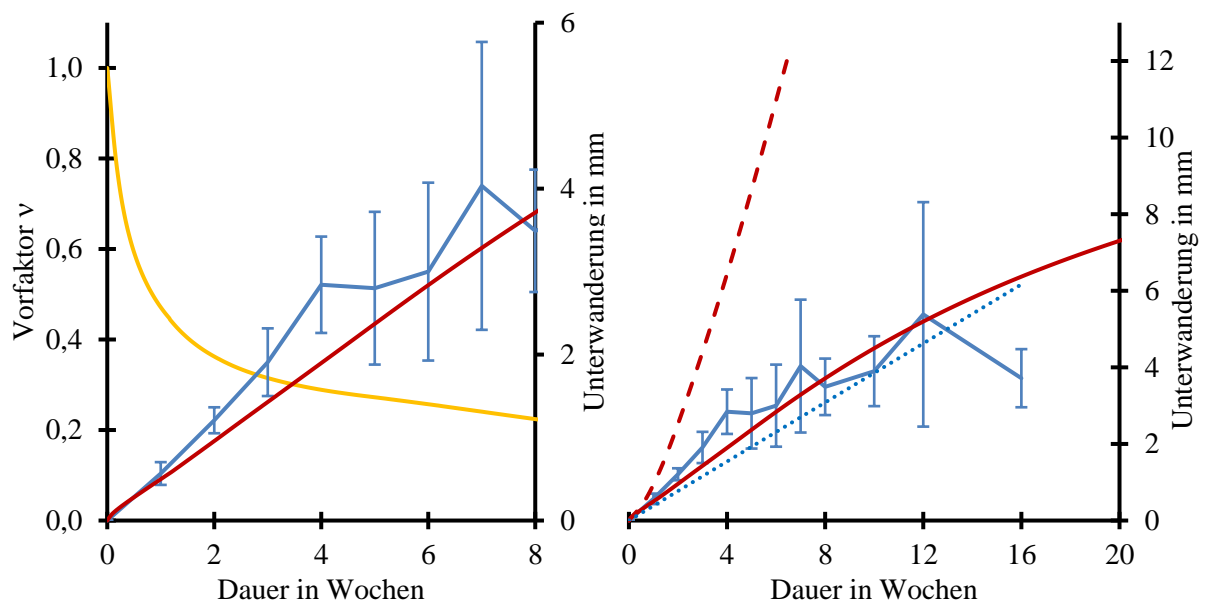


Abbildung 97: Links, Ritzunterwanderung an Usibor im NSS-Test (blau) und Simulations-Ergebnis mit $d^* = 25 \mu\text{m}$ (rot) über 8 Wochen sowie Vorfaktor v (orange). Rechts, Unterwanderungsweite über 20 Wochen mit linearen Fit der experimentellen Ergebnisse (blau gepunktet) und Simulationsergebnis ohne Korrosionsparameter d^* (rot gestrichelt).

gut mit den Versuchen überein. Auch für die doppelte Versuchsdauer von 16 Wochen (Abbildung 97 rechts) reproduziert die Simulation die experimentellen Werte sehr gut und kann diese extrapolieren. Die tatsächliche Korrosionsrate weicht bei großen Zeiten vom linearen Verhalten ab und verringert sich. Dies trifft auch auf die simulierte Korrosionsrate zu, die aufgrund des Vorfaktors v kontinuierlich abnimmt.

Wechselklima-Test

Die Ergebnisse des *Wechselklima-Tests* mit Mischsalzelektrolyt werden im Folgenden vorgestellt. Das Elektrolytpotential in Abbildung 98 links ähnelt dem Usibor im NSS-Test. Jedoch steigt das Potential bereits in den ersten zwei Wochen auf ca. -540 mV und bleibt dann konstant. Bei diesem Potential beginnt die anodische Auflösung des Stahlsubstrats (Abbildung 98 rechts) und die Wirkung des kathodischen Schutzes des Al-Si-Überzugs ist nicht mehr ausreichend.

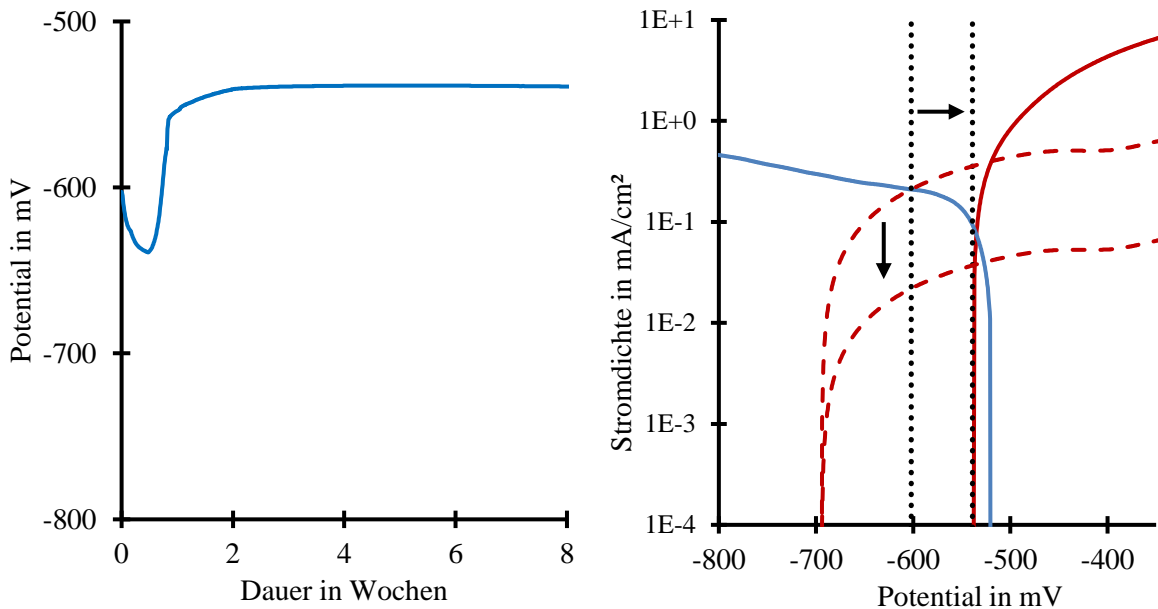


Abbildung 98: Links, Elektrolytpotential bei der Simulation des Standardritzes auf Usibor im Wechselklima-Test. Rechts, Polarisationskurven des Stahlsubstrats (blau: O₂-Begasung, rot: N₂-Begasung) und des metallischen Überzugs (rot gestrichelt, N₂-begast, mit Flächenfaktor) im Mischelektrolyten sowie das simulierte Elektrolytpotential zu Simulationsbeginn und -ende (schwarz gepunktet).

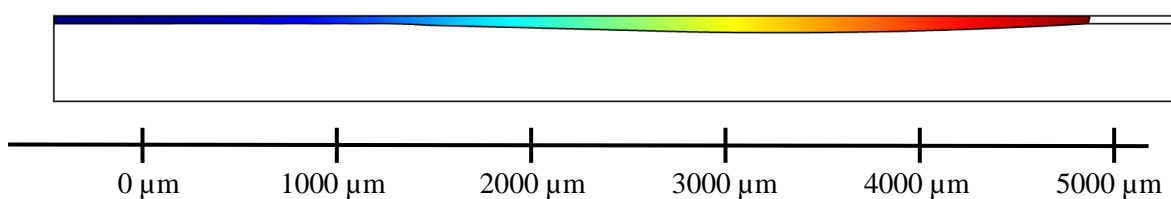


Abbildung 99: Simulierte Ritzunterwanderung an Usibor nach 8 Wochen Wechselklima-Test.

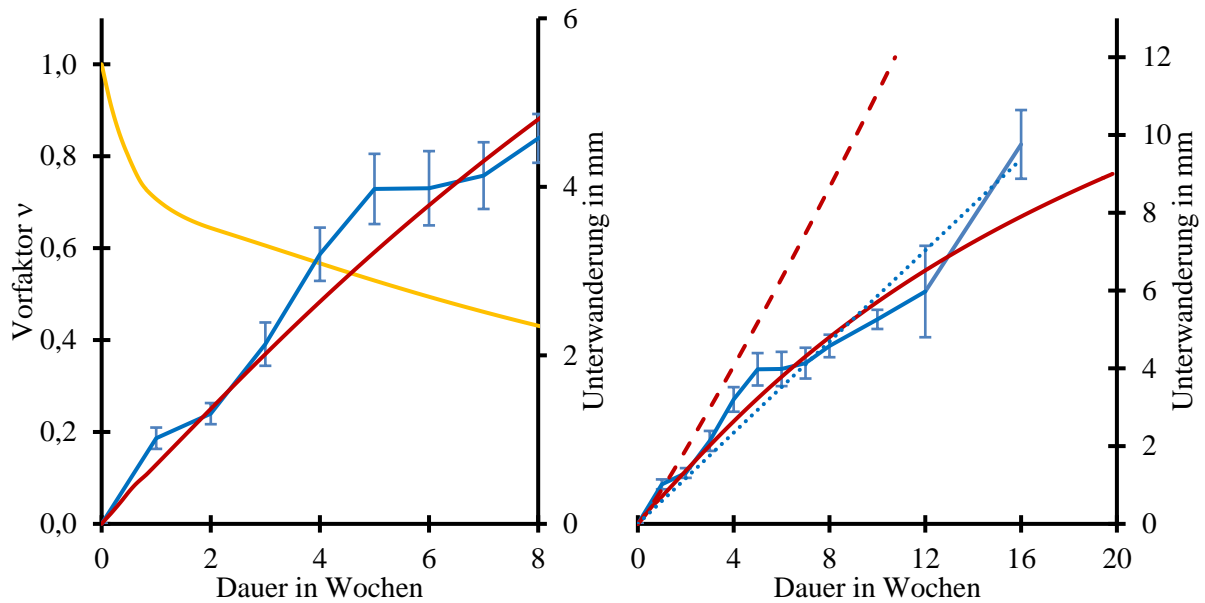


Abbildung 100: Links, Ritzunterwanderung an Usibor im Wechselklima-Test (blau) und Simulationsergebnis mit $d^* = 65 \mu\text{m}$ (rot) über 8 Wochen sowie Vorfaktor v (orange). Rechts, Unterwanderungsweite über 20 Wochen mit linearem Fit der experimentellen Ergebnisse (blau gepunktet) und Simulationsergebnis ohne Korrosionsparameter d^* (rot gestrichelt).

In Abbildung 99 ist die Ritzunterwanderung nach 8 Wochen dargestellt. Die Korrosionstiefe im Stahlsubstrat beträgt bis zu $44 \mu\text{m}$ und die Korrosionsweite des Al-Si-Überzugs ca. 4,6 mm. Das Flächenverhältnis zwischen Anode und Kathode beträgt $40 \mu\text{m} : 4635 \mu\text{m} \cong 0,008$. Während dieses Flächenverhältnis bei einem Ultraform-Überzug noch einen ausreichenden kathodischen Schutz gewähren würde, ist der Usibor-Überzug als Opferanode hierfür nicht unedel genug. Die Potentialdifferenz des Al-Si-Überzugs in diesem Elektrolyten bietet einen kathodischen Schutz bis zu einem Flächenverhältnis von etwa $1 : 50 = 0,02$.

In Abbildung 100 links ist die zeitabhängige Ritzunterwanderung der FEM-Simulation den experimentellen Werten für 8 Wochen gegenübergestellt. Wie auch bei den bisherigen Simulationen stimmen die Ergebnisse sehr gut mit dem Korrosionstest überein, was auch für die doppelte Simulationsdauer von 16 Wochen zutrifft (Abbildung 100 rechts). Mit dem Simulationsmodell kann zudem die Ritzunterwanderung für noch größere Zeiträume extrapoliert werden. Dabei wird die Unterwanderungsweite aufgrund des Korrosionsprodukt-Parameters leicht unterschätzt. Ohne diesen würde die Simulation jedoch deutlich zu hohe Werte vorhersagen (gestrichelte Linie).

Aufgrund der Einfachheit des Modells für die Korrosionsprodukte vergrößert sich auch die notwendige Rechenzeit nicht. Für einen Vergleich wird die Ritzunterwanderung für eine Dauer

von $2 \cdot 10^6$ s sechsmal mit bzw. ohne die Modellerweiterung berechnet. Mit der Modellerweiterung beträgt die Rechenzeit (61 ± 1) s, aber für das klassische Modell ohne den Einfluss von Korrosionsprodukten sogar (141 ± 11) s. Die Ursache ist die höhere Korrosionsrate und Unterwanderungsweite, wenn die Korrosionsprodukte nicht modelliert werden. Deswegen muss die 2D-Geometrie häufiger neuvernetzt werden und die Zeitschritte können nicht so groß gewählt werden.

5.5.3.3 Einfluss der Elektrolytdicke

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Elektrolytdicke auf das Simulationsergebnis untersucht. Die beispielhafte Geometrie des Ritzes auf einem Ultraform-Blech ist in Abbildung 101 dargestellt. Abgesehen von der variablen Elektrolytdicke H_E ist der Modellaufbau identisch zu denen aus dem vorigen Abschnitt 5.5.3.1. Insbesondere sind keine chemischen Reaktionen auf Kante 3 definiert, da die KTL-Schicht eine hohe Barrierewirkung hat und die Korrosion unter der KTL im Vergleich zur Ritzunterwanderung deutlich später bzw. langsamer verläuft [132]. Im Vergleich zum Standardmodell beträgt die Höhe der zusätzlichen Elektrolytschicht 1 μm , 10 μm und 1000 μm . Da der Zn-Überzug 20 μm hoch ist, beträgt die Gesamthöhe des Elektrolyts $H_E = 20 \mu\text{m}$, 21 μm , 30 μm oder 1020 μm .

Die Simulationsergebnisse für diese Werte sind in Abbildung 102 zusammengefasst. Das Elektrolytpotential ist in allen Fällen fast identisch, da auch das Kathoden-Anoden-Verhältnis gleichbleibt. Die Unterwanderungsweite hingegen weist eine leichte Abhängigkeit von der

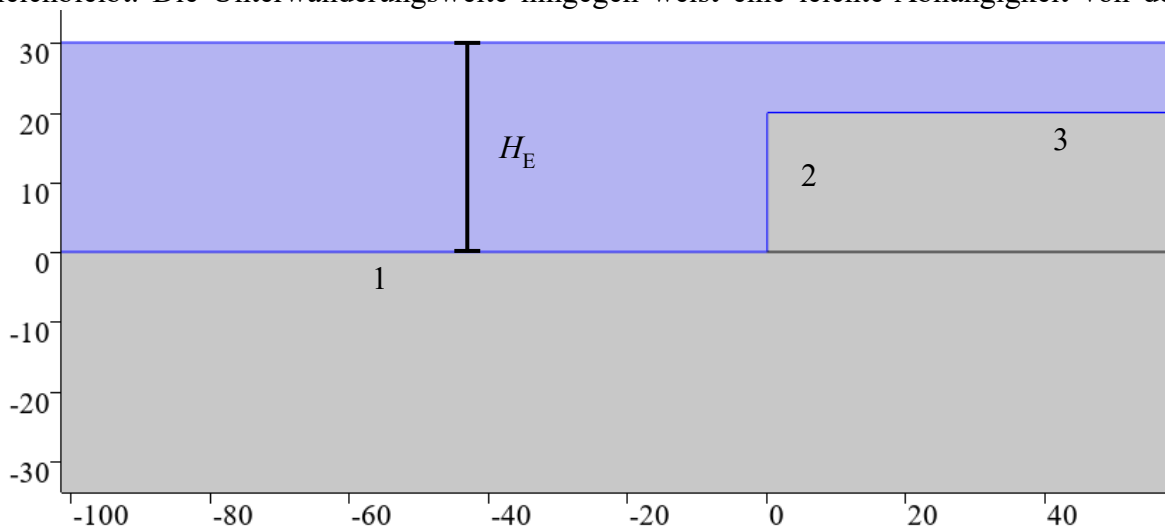


Abbildung 101: Geometrie für Simulation des Standardritzes auf Ultraform mit variabler Elektrolythöhe H_E (Angaben in μm). Die chemischen Reaktionen sind wie bisher auf Kante 1 und 2, aber nicht Kante 3 definiert.

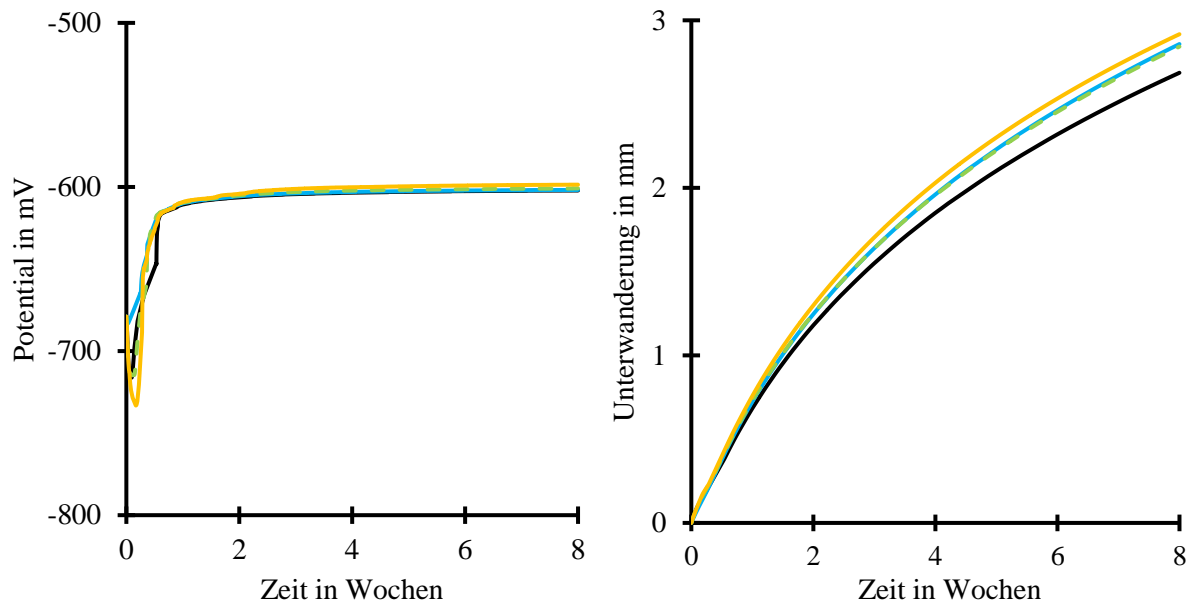


Abbildung 102: Simulierte Potentialänderung (links) und Unterwanderungsweite (rechts) bei Ultraform im Wechselklima-Test mit Elektrolythöhe $H_E = 20 \mu\text{m}$ (schwarz), $21 \mu\text{m}$ (blau), $30 \mu\text{m}$ (grün gestrichelt) oder $1020 \mu\text{m}$ (orange).

Elektrolytdicke auf. Mit größerer Schichtdicke nimmt auch die Unterwanderungsweite um bis zu 8 % zu. Dies ist das Gegenteil zu den experimentellen Ergebnissen. Hohe Korrosionsraten werden bei dünnen Elektrolytschichten beobachtet, da die Sauerstoff-Diffusion von Elektrolyt zu Metalloberfläche und somit die kathodische Reaktionsrate schneller sind [165]. Solche Diffusionsvorgänge werden im aktuellen Simulationsmodell mit Mixed Potential Theory aber nicht beachtet. Dies ist auch nicht zwingend notwendig, da die permanente Zufuhr von Sauerstoff während der Korrosionstests aufgrund des Sprühnebels gewährleistet ist. Die leichte Zunahme der Korrosionsrate bei diesen Simulationen stammt von der höheren effektiven Leitfähigkeit des Elektrolyten aufgrund der größeren Querschnittsfläche des Elektrolyten zwischen Anode und Kathode.

5.5.4 Filiformkorrosion

Die Definition der 2D-FEM-Modelle für die Filiformkorrosion erfolgt analog zu denen für die pressgehärteten Stähle bzw. wie in Abschnitt 4.8.1 *Modellaufbau* beschrieben. Die Höhe der Anode wird auf $H_{\text{Überzug}} = 1 \mu\text{m}$ gesetzt, da hier nur der oberflächliche Fortschritt der Filiformkorrosion beschrieben wird. Eine eventuelle Korrosion des Aluminiumsubstrats, z. B. wegen interkristalliner Korrosion, wird nicht untersucht. Die Weite der Kathode ist aufgrund des symmetrischen Ritzes gleich der halben Ritzbreite, $W_{\text{Ritz}} = 500 \mu\text{m}$. Da die Korrosionsprozesse nur

im Fadenkopf und nicht im –rumpf stattfinden, wird die Länge der Kathode Simulationsmodell konstant gehalten. Das Flächenverhältnis von Kathoden zu Anode beträgt somit für alle Zeiten 500 : 1. Dies bedeutet, dass der Filiformkopf entsprechend der Korrosionsrate wandert und seine Größe nicht ändert.

Der Elektrolyt im Filiformkopf ist sauer und der pH-Wert wird in der Literatur im Bereich von $2 \leq \text{pH} \leq 3$ angegeben [39, 155, 156, 166, 167]. Der Vergleich der Polarisationskurven in Abschnitt 5.3.1 zeigt, dass die Austauschstromdichte bei $\text{pH} = 2$ höher als bei $\text{pH} = 3$ ist. Mit der Korrosionsrate zu Beginn der Filiformkorrosion aus Abschnitt 5.4.3 lässt sich abschätzen, dass die höheren Stromdichten der Polarisationskurven bei $\text{pH} = 2$ besser zu den Versuchsergebnissen passen. Somit wird die Stickstoff-begaste Polarisationskurve bei $\text{pH} = 2$ als Randbedingung für die Anode und die Sauerstoff-begaste Kurve inklusive Vorfaktor r_{O_2} für die Kathode verwendet.

Die Ergebnisse des Korrosionstests aus Abschnitt 5.4.3 *Filiformkorrosion auf Aluminium* zeigen eine deutliche Abnahme der Korrosionsrate, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die zunehmende Ablagerung von Korrosionsprodukten im Filiformrumpf zurückzuführen sind. Somit wird auch für die Filiformkorrosions-Simulation das Modell der Korrosionsprodukte aus Abschnitt 5.5.1.2 genutzt. Hier wird angenommen, dass der für die Korrosion notwendige Sauerstoff zum Großteil durch den Fadenrumpf diffundiert, wie es häufig in der Literatur beschrieben wird [7, 155, 156, 166–174]. Die andere Theorie besagt, dass der Großteil des Sauerstoffs durch den Lack direkt in den Fadenkopf diffundiert [8, 175, 176]. Die Abnahme der Korrosionsrate kann dann mit der Verkleinerung der Kathodenfläche im Filiformkopf erklärt werden. In beiden Fällen kann die Verlangsamung des Fadenwachstums mit demselben Vorfaktor v beschrieben werden, wie bei der Modellierung von Korrosionsprodukten (Abschnitt 5.5.1.2 Glg. (50))

$$v(y_{\text{Korr}}) = \exp\left(-\frac{y_{\text{Korr}}}{d^*}\right) \quad (56)$$

Der Korrosionsfortschritt y_{Korr} ist hier gleich der Filiformfadenslänge.

Die Simulationsergebnisse werden in Abbildung 103 den experimentellen Werten gegenübergestellt. Die blauen Messpunkte stellen die gemittelten Filiformfadenslängen aller Lackierungen ohne KTL 3 dar (KTL 1, KTL 2, KTL+CC 2, KTL+CC 3, KA 2 und KA 3). KTL 3 hat im Filiformtest ein von diesem Mittelwert abweichendes Fadenwachstum gezeigt und wird im Diagramm mit grünen Messpunkten repräsentiert. Die Ergebnisse der FEM-Simulation sind als

rote Linien eingezeichnet. In beiden Fällen beschreibt die Simulation das experimentelle Verhalten hervorragend. Diese sehr guten Simulationsergebnisse rühren sowohl von der Modellierung der Korrosionsprodukte als auch von der korrekten Wahl der Messbedingungen (pH-Wert und Sauerstoff-Konzentration im Elektrolyten) der Polarisationskurven als Eingangsgrößen her.

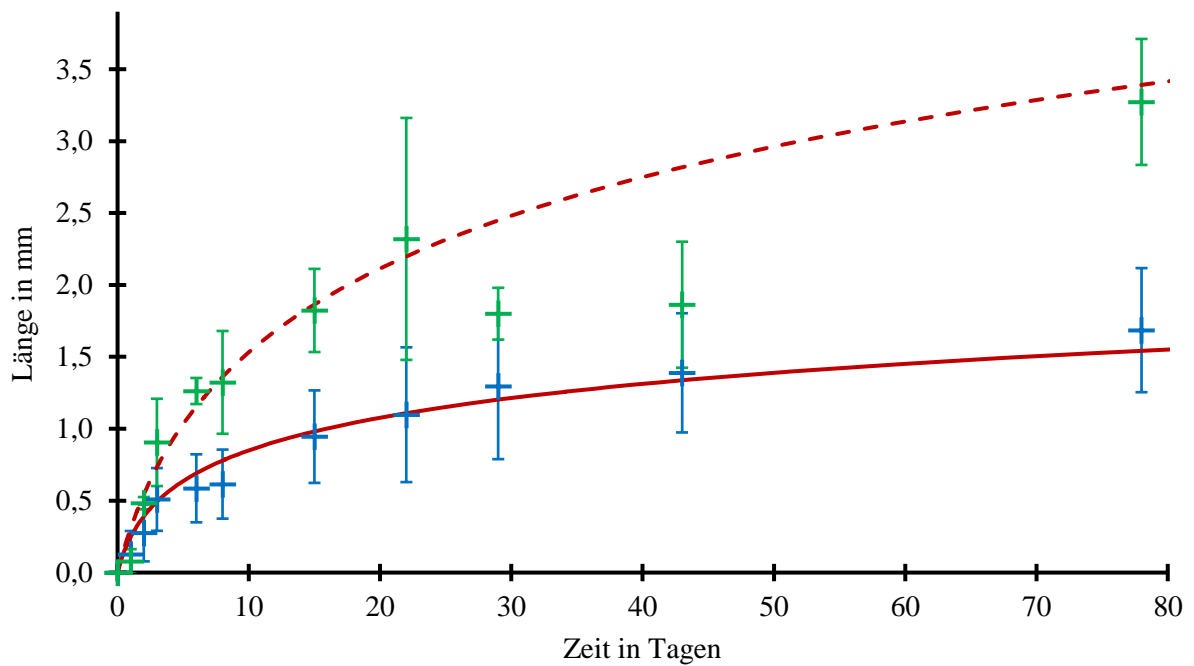


Abbildung 103: Vergleich der experimentellen Filiformfaden-Länge von KTL 3 (grün) und Simulationsergebnis (rot gestrichelt, $d^* = 1000 \mu\text{m}$) sowie gemittelte Fadenlängen (blau) und Simulationsergebnis (rot, $d^* = 350 \mu\text{m}$).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Vorhersage des Korrosionsfortschritts an lackierten pressgehärteten Stählen und Aluminium, um die Entwicklungsprozesse in der Automobil-Branche zu unterstützen. Die Modellierung der Korrosion findet mit 2D-FEM-Simulationsmodellen auf Basis der Mixed-Potential-Theory statt [105, 113]. Im Gegensatz zu mikroskopischen [76–80] oder makroskopischen Modellen [89–93] bietet dieser Ansatz einen praktikablen Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand. Beispielsweise beträgt die Rechenzeit rund zehn Minuten für eine simulierte Testdauer von zwei oder mehr Monaten.

Pressgehärtete Stähle

Im ersten Teil der Arbeit werden die pressgehärteten Stähle Ultraform (Z180 g/cm²) und Usibor (1500-AS) im Hinblick auf deren Schichtaufbau und elektrochemische Eigenschaften untersucht:

- Metallografisch: Schichtdicke der Feuerverzinkung von Ultraform = 20 µm, Schichtdicke der Feualuminierung von Usibor = 40 µm
- Elektrochemisch: galvanostatische Auflösung und Polarisationskurven als Eingangsgrößen für Simulationen

Die Referenzwerte der Simulationen werden anhand der Ritzunterwanderung in standardisierten Korrosionstests bestimmt (NSS nach DIN EN ISO 9227 und Daimler-interner Wechselklima-Test). Die definierten Ritze sind 1 mm breit und durchdringen die kathodische Tauchlackierung und Feuerverzinkung bzw. -aluminierung:

- Ritzunterwanderung nimmt über 16 Wochen linear zu
- Mittlere Korrosionsrate von Ultraform: 0,53 mm/Woche im NSS-Test und 0,35 mm/Woche im Wechselklima-Test
- Mittlere Korrosionsrate von Usibor: 0,57 mm/Woche im NSS-Test und 0,59 mm/Woche im Wechselklima-Test
- Laser ermöglicht gleichmäßigere Ritze als Sikkens-Ritzstichel, insbesondere bei Usibor

Für die Messung der Polarisationskurven als Eingangsgrößen der Simulationen wird zuvor der pH-Wert des Elektrolyten (5 Gew.% NaCl) unter Spaltbedingungen mittels pH-abhängiger Fluoreszenz (Chininsulfat, Tb-DPA) bestimmt. Aufgrund von Sauerstoffmangel und Hydrolyse im Spalt sinkt der pH-Wert bei beiden Werkstoffen:

- Ultraform: pH-Wert sinkt auf ca. 3 innerhalb von 2 Stunden
- Usibor: pH-Wert sinkt auf ca. 2 innerhalb von 3 Stunden

In dieser Arbeit werden zwei neue Modifikationen der bestehenden FEM-Simulationsmodelle beschrieben, um eine höhere Genauigkeit des simulierten Korrosionsfortschritts zu erreichen:

- die als Eingangsgrößen für die Simulationen verwendeten Polarisationskurven werden bei zuvor bestimmten pH-Werten gemessen, da der pH-Wert und die Sauerstoffkonzentration des Elektrolyten einen großen Einfluss auf die Korrosionsrate haben [157]
- der Einfluss der Korrosionsprodukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird mit einem neuen Ansatz beschrieben, da diese einen zunehmenden Einfluss auf die Korrosionsrate bei langen Testdauern haben [161]

Mit diesen Erweiterungen wird die Ritzunterwanderung an pressgehärteten Stählen sehr gut modelliert. Die experimentell ermittelten Korrosionsweiten werden über einen Zeitraum von 1 bis 16 Wochen von den Simulationen reproduziert und für längere Zeiten prognostiziert.

Die Simulationsmodelle werden zusätzlich auf die Flächenkorrosion von Stahl (CR4) und Zink (99,99 %) angewendet. Wie bei der Simulation der Ritzunterwanderung werden unter N₂- bzw. O₂-Begasung gemessene Polarisationskurven als Eingangsgrößen verwendet. Der pH-Wert bei diesen Messungen ist aber im neutralen Bereich, da keine Spaltbedingungen vorliegen:

- Bestimmung der Korrosionsrate von unbeschichteten Abrostblechen im NSS-Test
- Sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment bzw. Normvorgabe

Filiformkorrosion auf Aluminium

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Modellierung von Filiformkorrosion auf lackierten Aluminiumblechen beschrieben. Es werden die beiden AlMgSi-Legierungen EN AW-6016 und AA6451 untersucht, die beide zur Kategorie AL6-STD nach Daimler-Norm gehören. Zu Beginn werden die geschwindigkeitsbestimmenden Einflüsse mit einem Filiformkorrosions-Test untersucht:

- Kein signifikanter Unterschied zwischen Legierung 6016 und 6451
- Walzrichtung der Bleche hat keinen Einfluss auf Korrosionsrate
- Zusätzliche Lackschicht kann Korrosionsrate verringern
- Fadenwachstum nimmt mit zunehmender Zeit bzw. Fadenlänge ab

Zur Charakterisierung der verschiedenen Lackschichten werden elektrochemische und gravimetrische Messungen durchgeführt:

- Starke Elektrolytaufnahme des Lacks bei Tauchversuchen in den ersten zwei Tagen
- Trocknung des Lacks bei Raumtemperatur nach etwa einem Tag

Auf Basis der experimentellen Erkenntnisse wird ein entsprechendes Simulationsmodell entwickelt und validiert:

- Beachtung des pH-Werts im Fadenkopf von ca. 2
- Konstantes Kathoden-Anoden-Verhältnisses von 500 : 1
- Einfluss der Korrosionsprodukte im Fadenrumpf verringert Korrosionsrate
- Sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment

Zusammenfassend kann hervorgehoben werden, dass die hohe Aussagekraft der Simulationsmodelle auf den geeigneten Messbedingungen des Elektrolyts (pH-Wert und Sauerstoffkonzentration) sowie auf der Berücksichtigung des Einflusses der Korrosionsprodukte fußt. Zudem kann dieser Simulationsansatz direkt auf andere Werkstoffe übertragen werden.

Ausblick

Als Ergänzung zu den Ergebnissen der aktuellen Arbeit werden folgende weitergehende Untersuchungen empfohlen:

- Korrosionstests über längere Dauer mit unbeschichteten Abrostblechen, um den Einfluss von Korrosionsprodukten näher zu bestimmen
- Messung der Korrosionstiefe bei Ritzunterwanderung nicht nur mit einzelnen Schliffproben, sondern auch mit optischen Tiefenmessungen (z. B. Laser-Scanning-Mikroskop), um die statistische Aussagekraft zu erhöhen
- Validierung der Modelle anhand der Flächenkorrosion und Ritzunterwanderung anderer Werkstoffe
- Weitere Untersuchungen der Filiformkorrosion im Hinblick auf die Sauerstoff-Diffusion, z. B. Versiegelung der Fehlstelle oder des Fadenkopfes [169]

7 Anhang

7.1 Lackschicht-Dicken

Tabelle 12: Lackschicht-Dicken l_L gemessen mit Phascope Duplex (Ergänzung für Tabelle 8).

Lackierung	KTL			KTL+CC		KA	
	1	2	3	2	3	2	3
Einzelmessungen Lackdicke in μm	18,3	20,9	21,9	70	65,6	93,5	101
	21,3	21,3	21,8	72,9	68	95,1	104
	18,8	20,6	21,9	77,6	64,2	94,7	106
	19,5	22,4	22	74,7	66,5	94,1	101
	19,3	20,3	22	75,6	67,5	95,6	105
	19,8	20,6	21,1	75,9	68,5	93,8	103
	18,5	20,9	21,3	79,8	67,4	95,6	105
	18,2	21,2	21,3	69,3	64,2	93,3	103
	18,6	21,7	21,1	75,5	65	95,5	104
	18,7	20,4	21,8	76,3	67,5	96,5	106
Mittelwert in μm	19	21	22	75	66	95	104

7.2 Masseabtrags-Diagramme von CR300 und Zink

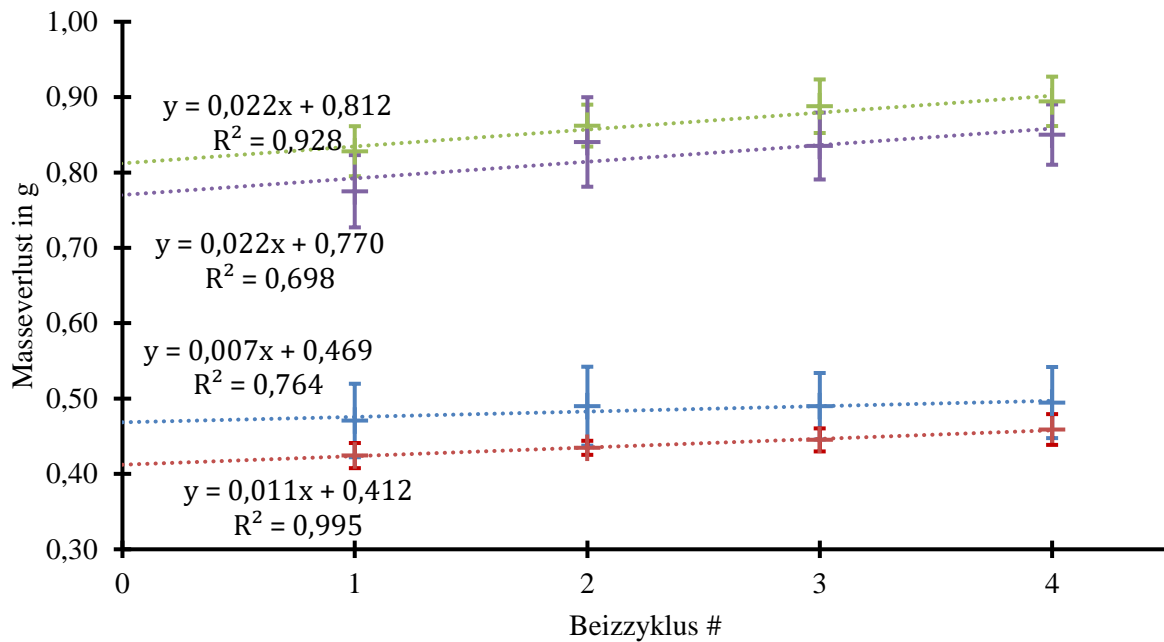


Abbildung 104: Masseverlust pro Blech von CR300 nach 24 h (blau und rot) bzw. 48 h (grün und lila) NSS-Test in Abhängigkeit des Beizzyklus. Der Anstellwinkel der Bleche zur Horizontalen beträgt 60° (blau und grün) bzw. 70° (rot und lila).

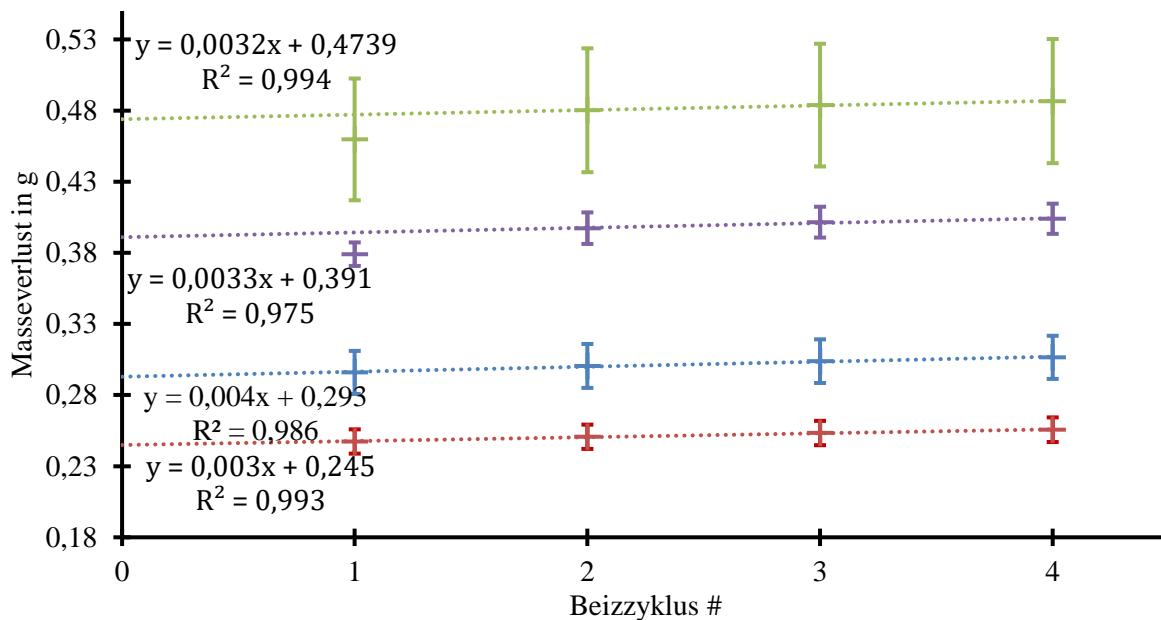


Abbildung 105: Masseverlust pro Blech von Zink nach 24 h (blau und rot) bzw. 48 h (grün und lila) NSS-Test in Abhängigkeit des Beizzyklus. Der Anstellwinkel der Bleche zur Horizontalen beträgt 60° (blau und grün) bzw. 70° (rot und lila).

7.3 Metallografie

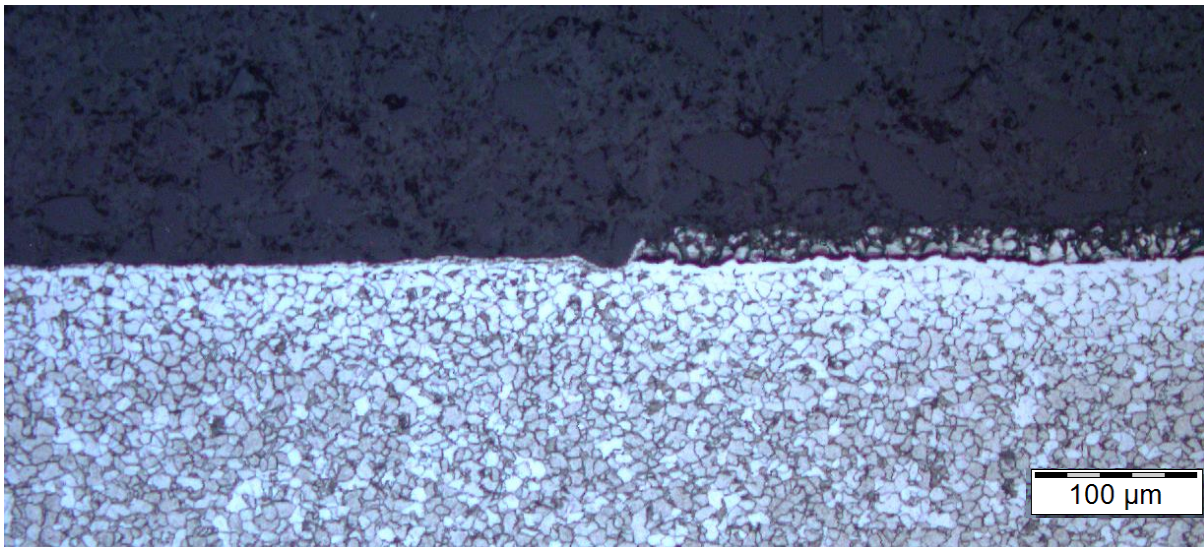


Abbildung 106: Laserritz auf Ultraform ohne KTL.

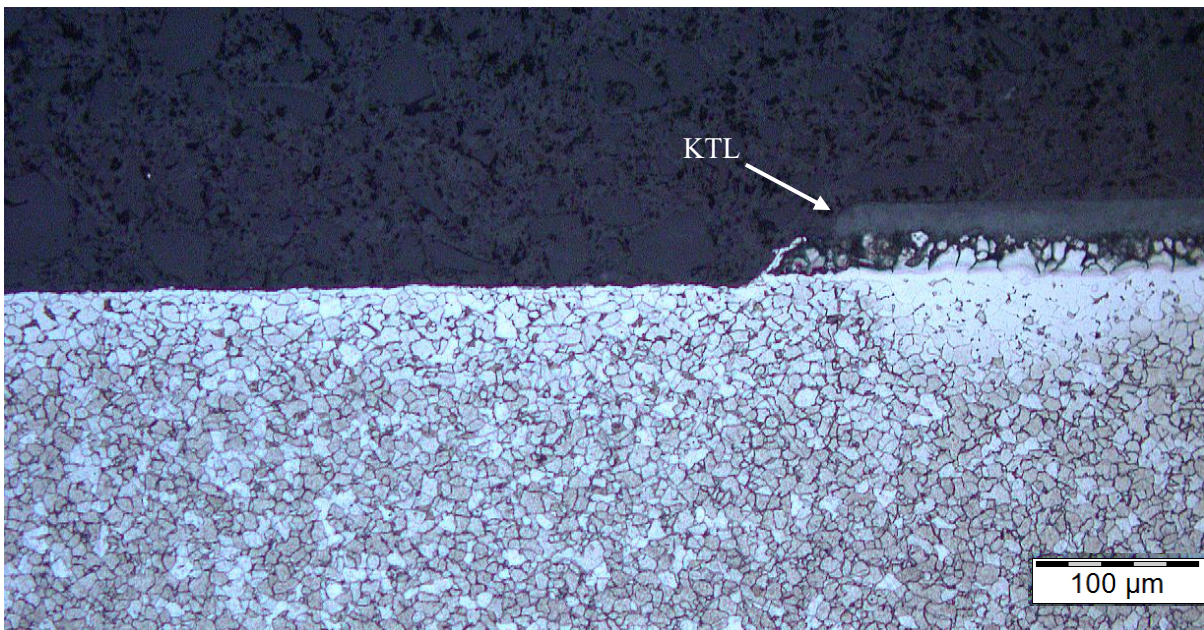


Abbildung 107: Laserritz auf Ultraform mit KTL.

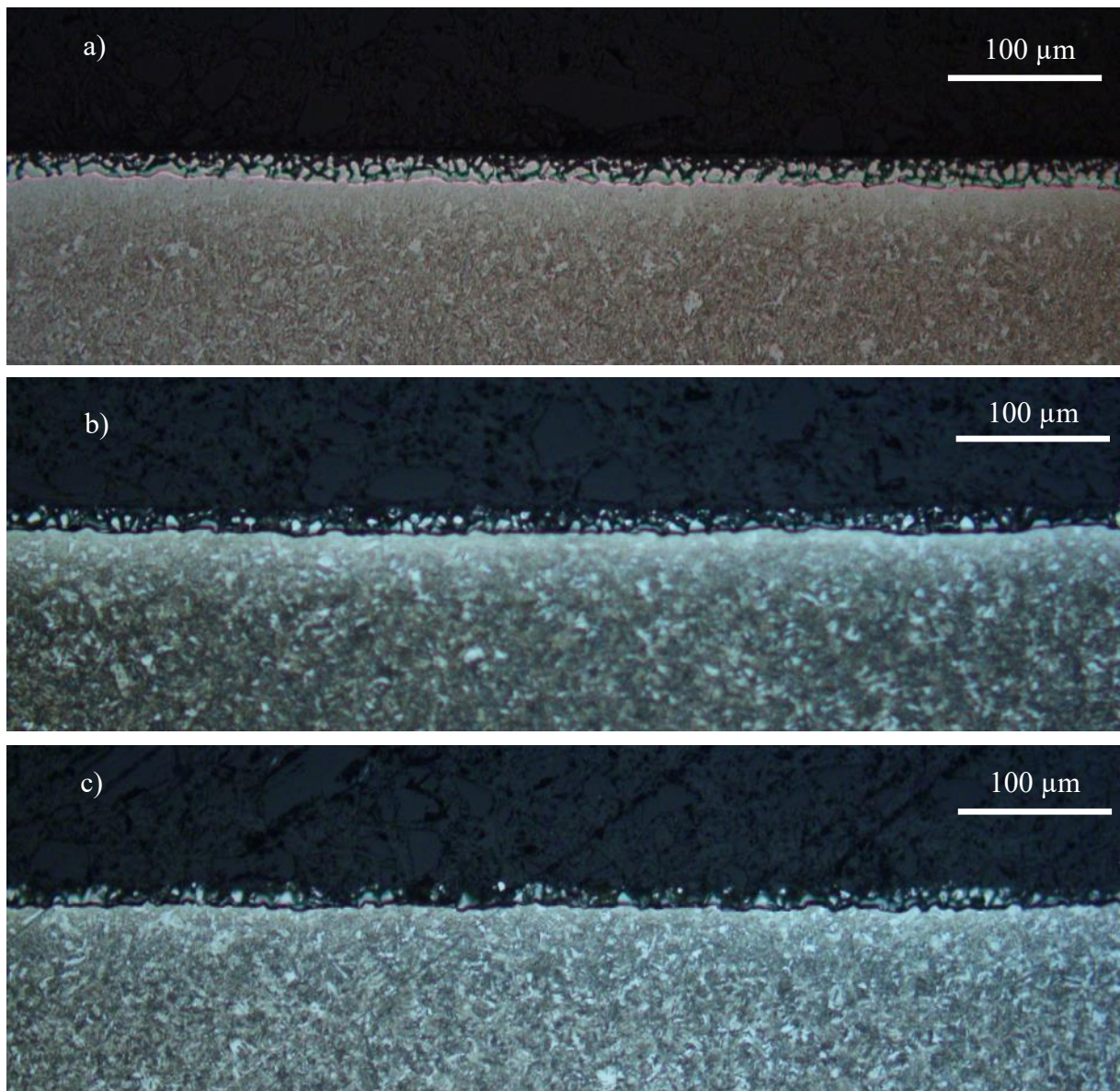


Abbildung 108: Querschliffe von Ultraform a) im Ausgangszustand, b) nach galvanostatischer Auflösung bis Γ -Fe-Zn und c) nach galvanostatischer Auflösung bis α -Fe(Zn) (Abschnitt 5.2.1.1).

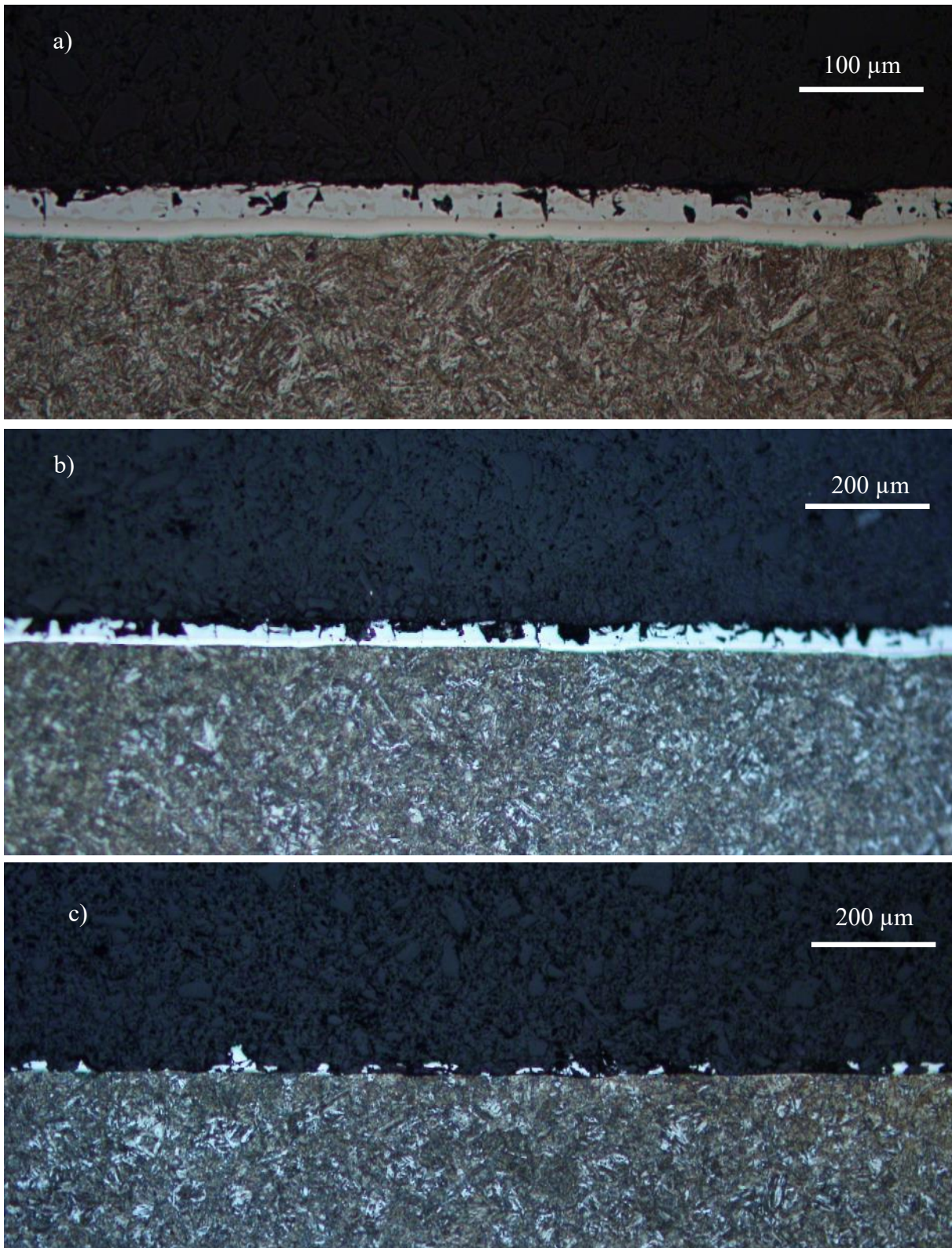


Abbildung 109: Querschliffe von Usibor a) im Ausgangszustand, b) nach galvanostatischer Auflösung bis P1 und c) nach galvanostatischer Auflösung bis P2 (Abschnitt 5.2.2.2).

7.4 Fluoreszenzmessungen

Tabelle 13: Referenzmessung der Fluoreszenz von gelöstem Chininsulfat im Usibor-Spalt

Belichtungs- zeit in s	NaCl in Gew. %	pH = 3,0					pH = 5,6						
		Farbwerte			Verhältnis		Farbwerte			Verhältnis			
		<i>R</i>	<i>G</i>	<i>B</i>	<i>R/G</i>	<i>G/B</i>	<i>R</i>	<i>G</i>	<i>B</i>	<i>R/G</i>	<i>G/B</i>		
1	0	0	61	254	0,0	0,24	26	4,7	88	5,5	0,05		
	5	15	4,9	56	3,1	0,09	26	4,5	79	5,8	0,06		
	10	10	3,8	33	2,6	0,12	25	4,4	77	5,7	0,06		
	20	9,3	3,8	30	2,4	0,13	24	4,6	74	5,2	0,06		
2	0	0	138	254	0,0	0,54	49	8	168	6,1	0,05		
	5	31	8,7	115	3,6	0,08	47	6,8	142	6,9	0,05		
	10	19	6,2	65	3,1	0,10	46	7,3	140	6,3	0,05		
	20	18	6,4	63	2,8	0,10	33	6,3	101	5,2	0,06		
5	0	42	251	244	0,2	1,03	101	19	253	5,3	0,08		
	5	111	35	254	3,2	0,14	138	26	254	5,3	0,10		
	10	45	13	157	3,5	0,08	121	21	254	5,8	0,08		
	20	41	13	150	3,2	0,09	70	12	222	5,8	0,05		
Mittelwert						2,5	0,15					5,8	0,05

Werte in grau werden für Mittelung nicht beachtet aufgrund von Überbelichtung.

Tabelle 14: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz von Chininsulfat im Ultraform- und Usibor-Spalt.

Belichtungs- zeit in s	Zeit in h	Ultraform					Usibor				
		Farbwerte			Verhältnis		Farbwerte			Verhältnis	
		<i>R</i>	<i>G</i>	<i>B</i>	<i>R/G</i>	<i>G/B</i>	<i>R</i>	<i>G</i>	<i>B</i>	<i>R/G</i>	<i>G/B</i>
1	0	16	5,3	91	3,0	0,06	25	4,8	85	5,2	0,06
	1	16	5,0	85	3,1	0,06	23	4,5	85	5,1	0,05
	2	15	5,2	95	2,8	0,05	13	5,0	57	2,6	0,09
	4	10	4,4	63	2,3	0,07	14	5,3	63	2,6	0,08
	6	14	5,4	60	2,6	0,09	12	5,3	80	2,3	0,07
	29	12	5,2	59	2,3	0,09	14	3,5	43	4,0	0,08
	47	9	3,8	34	2,3	0,11	12	3,9	39	3,1	0,10
	0	32	9,3	183	3,4	0,05	43	7,3	146	5,9	0,05
2	1	29	8,5	169	3,4	0,05	51	8,8	193	5,8	0,05
	2	28	8,9	193	3,1	0,05	33	9,9	150	3,3	0,07
	4	20	7,7	131	2,6	0,06	27	9,4	128	2,9	0,07
	6	26	9,5	119	2,7	0,08	23	9,4	162	2,4	0,06
	29	23	7,9	111	2,9	0,07	29	6,0	91	4,8	0,07
	47	16	6,2	66	2,6	0,09	18	5,8	63	3,1	0,09

Tabelle 15: Farbwerte und Helligkeitsparameter für Kalibrierung der Fluoreszenz von Tb-DPA auf Ultraform.

Belichtungszeit in s	pH-Wert	Farbwerte			Helligkeitsparameter		
		<i>R</i>	<i>G</i>	<i>B</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
1	2	17,5	4,14	92,9	68,9	17,0	84,0
	3	18,5	4,67	105,9	78,3	19,0	95,7
	4	20,8	5,19	112,8	83,7	20,7	102,1
	5,6	21,5	5,23	117,3	86,9	21,4	106,1
2	2	34,9	7,19	189,5	140,4	33,8	171,3
	3	36,3	8,38	210,2	155,2	37,2	190,0
	4	40,3	9,24	217,7	161,4	39,5	196,8
	5,6	41,8	9,32	225,3	167,0	40,7	203,7
5	2	103,4	33,9	253,9	201,8	72,5	231,9
	3	117,4	46,0	254,0	205,9	82,8	233,2
	4	130,6	49,9	254,0	208,9	88,2	233,6
	5,6	131,8	50,8	254,0	209,2	89,0	233,7

Tabelle 16: Farbwerte und Helligkeitsparameter für Kalibrierung der Fluoreszenz von Tb-DPA auf Usibor.

Belichtungszeit in s	pH-Wert	Farbwerte			Helligkeitsparameter		
		<i>R</i>	<i>G</i>	<i>B</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
1	2	25,9	4,28	77,6	60,2	17,4	70,6
	3	26,3	4,31	80,2	61,6	17,6	72,4
	4	27,9	4,39	85,2	65,5	18,7	76,9
	5,6	27,9	4,66	85,5	65,6	18,9	77,0
2	2	49,1	7,21	149,0	114,8	32,4	134,8
	3	51,5	7,25	160,5	122,9	34,2	144,7
	4	54,5	7,40	168,8	129,8	36,0	152,8
	5,6	55,8	8,18	175,1	134,5	37,6	158,3
5	2	130,4	25,1	252,5	206,8	73,5	231,0
	3	128,6	24,2	253,5	206,8	73,6	231,0
	4	168,2	37,7	253,9	209,3	77,8	231,3
	5,6	181,3	41,4	254,0	211,2	82,3	231,8

Tabelle 17: Zeitabhängigkeit der gemessenen Farbwerte und daraus ermittelte Helligkeitsparameter für Ultraform.

Belichtungs- zeit in s	Zeit in h	Farbwerte			Helligkeitsparameter			Mittelwert		
		<i>R</i>	<i>G</i>	<i>B</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	$\langle X \rangle$	$\langle Y \rangle$	$\langle Z \rangle$
1	0	22,5	6,18	134,0	98,9	24,1	121,2	94,5	23,1	115,8
	0	21,0	5,69	122,0	90,1	22,1	110,3			
	1	20,6	5,81	115,8	85,8	21,3	104,8	88,5	21,9	108,2
	1	21,1	6,07	123,3	91,2	22,5	111,6			
	2	16,2	5,21	95,3	70,4	17,6	86,3	76,8	19,2	93,9
	2	20,2	5,65	112,1	83,1	20,7	101,4			
	3	19,5	5,55	115,2	85,1	20,9	104,2	86,4	21,2	105,8
	3	20,7	5,74	118,6	87,7	21,6	107,3			
	4	16,6	4,61	89,3	66,3	16,7	80,9	63,3	16,0	77,3
	4	14,7	4,41	81,3	60,3	15,2	73,6			
	5	14,0	3,73	69,6	51,9	13,3	63,0	65,7	16,5	80,1
	5	19,1	5,38	107,3	79,4	19,8	97,1			
2	0	43,3	11,5	234,5	174,0	43,4	212,2	177,9	45,3	216,1
	0	52,3	12,7	243,0	181,8	47,1	219,9			
	1	41,5	11,4	229,9	170,4	42,4	208,0	172,4	42,6	210,7
	1	41,1	11,2	235,9	174,5	42,9	213,4			
	2	35,5	9,25	190,8	141,6	35,3	172,6	142,9	35,4	174,7
	2	32,7	9,61	195,3	144,2	35,4	176,7			
	3	41,2	10,5	223,3	165,6	41,1	202,0	164,8	40,8	201,2
	3	39,3	10,5	221,4	163,9	40,4	200,3			
	4	38,8	9,76	213,0	157,9	38,9	192,7	158,5	39,3	193,5
	4	38,7	10,7	214,7	159,1	39,6	194,3			
	5	45,5	10,2	228,3	169,9	42,4	206,5	168,2	41,8	204,3
	5	45,2	8,94	223,7	166,5	41,1	202,2			
5	0	138,7	61,6	254,0	211,7	96,9	234,8	215,4	103,8	235,3
	0	170,2	73,1	254,0	219,1	110,8	235,9			
	1	136,2	61,7	254,0	211,2	96,4	234,8	211,3	96,4	234,8
	1	137,6	61,5	254,0	211,5	96,5	234,7			
	2	116,4	49,8	253,7	205,9	84,8	233,3	207,5	87,5	233,5
	2	131,1	53,3	253,7	209,2	90,2	233,7			
	3	139,8	53,8	253,9	211,1	92,6	233,9	210,6	92,7	234,0
	3	133,9	56,8	253,7	210,0	92,9	234,0			
	4	125,9	54,6	253,6	208,2	89,8	233,7	208,3	89,4	233,7
	4	127,3	52,6	253,8	208,4	88,9	233,7			
	5	150,1	61,6	254,0	214,0	99,5	234,7	213,3	98,0	234,5
	5	145,7	58,2	253,9	212,7	96,4	234,3			

Tabelle 18: Zeitabhängigkeit der gemessenen Farbwerte und daraus ermittelte Helligkeitsparameter für Usibor.

Belichtungs- zeit in s	Zeit in h	Farbwerte			Helligkeitsparameter			Mittelwert		
		R	G	B	X	Y	Z	<X>	<Y>	<Z>
1	0	27,5	4,52	84,2	64,9	18,5	76,2	66,7	19,0	78,4
	0	29,0	4,69	88,9	68,5	19,5	80,5			
	1	23,9	4,31	73,0	56,3	16,3	66,2	55,1	16,0	64,7
	1	23,0	4,17	69,8	53,9	15,7	63,3			
	2	28,3	4,53	86,3	66,6	19,0	78,2	63,5	18,2	74,5
	2	26,1	4,35	78,2	60,4	17,5	70,9			
	3	26,3	4,59	79,0	61,0	17,7	71,6	54,5	15,9	63,9
	3	20,6	3,85	62,1	48,0	14,1	56,3			
	4	19,5	3,81	58,8	45,4	13,4	53,3	45,0	13,3	52,8
	4	19,2	3,65	57,7	44,6	13,1	52,3			
	5	23,7	4,33	71,7	55,3	16,1	64,9	58,3	17,0	68,4
	5	26,4	4,74	79,3	61,3	17,9	71,9			
2	0	57,1	8,07	177,9	136,8	38,1	161,0	134,0	37,4	157,7
	0	54,8	8,05	170,7	131,2	36,7	154,4			
	1	51,1	7,51	158,6	122,0	34,2	143,5	120,6	33,8	141,9
	1	49,9	7,18	155,1	119,3	33,3	140,3			
	2	51,4	7,43	156,7	120,7	34,0	141,7	124,2	34,9	146,0
	2	54,1	7,61	166,0	127,8	35,8	150,2			
	3	41,1	6,37	126,1	97,1	27,5	114,1	95,8	27,2	112,6
	3	39,9	6,40	122,7	94,5	26,9	111,1			
	4	39,4	6,54	121,7	93,7	26,7	110,2	93,6	26,7	110,0
	4	39,7	6,42	121,4	93,5	26,7	109,9			
	5	51,5	8,26	156,9	121,0	34,5	142,0	118,4	33,8	139,0
	5	49,1	7,98	150,3	115,8	33,1	136,1			
5	0	151,0	31,9	254,0	211,2	82,3	231,8	211,5	82,9	231,7
	0	154,4	32,8	253,8	211,8	83,5	231,7			
	1	140,2	28,1	253,3	208,2	77,5	230,8	208,1	77,5	230,8
	1	139,8	28,3	253,3	208,1	77,5	230,8			
	2	130,5	23,2	252,3	205,0	72,3	229,4	204,6	71,6	229,3
	2	127,0	22,4	252,1	204,1	71,0	229,1			
	3	99,9	14,9	248,1	195,1	59,9	224,8	196,5	61,5	225,5
	3	107,7	17,1	249,5	197,9	63,2	226,3			
	4	105,5	18,2	248,1	196,6	63,1	225,1	198,2	64,4	226,3
	4	112,3	19,3	250,5	199,7	65,6	227,4			
	5	123,3	24,0	251,9	203,4	71,0	229,1	197,5	65,4	224,8
	5	99,1	16,1	243,1	191,6	59,9	220,4			

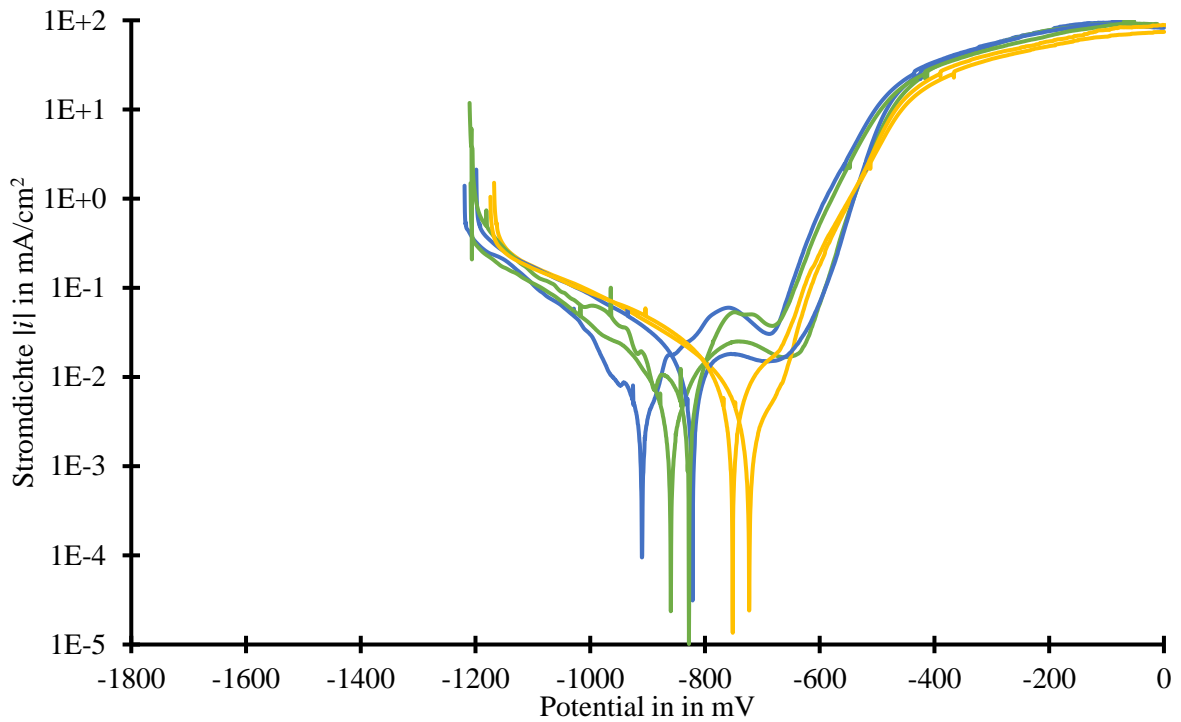


Abbildung 110: Polarisationskurven des metallischen Überzugs auf Usibor in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 (blau), sowie mit zusätzlich 0,4 g/l Chininsulfat (grün) oder 2 g/l Tb-DPA (gelb).

7.5 Polarisationskurven

7.5.1 Zink

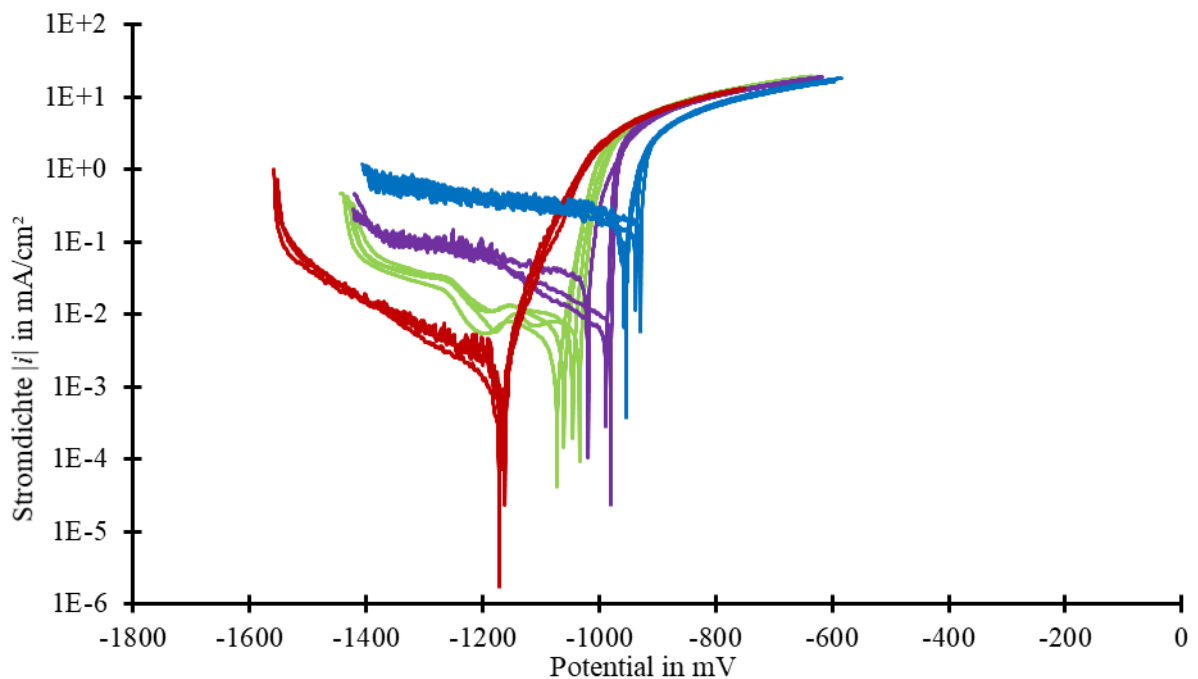


Abbildung 111: Polarisationskurven von Zink in Mischelektrolyt bei pH = 5,5 mit N₂-Begasung (rot), Luft- (lila), O₂- (blau) oder ohne Begasung (grün).

7.5.2 *Stahl CR300*

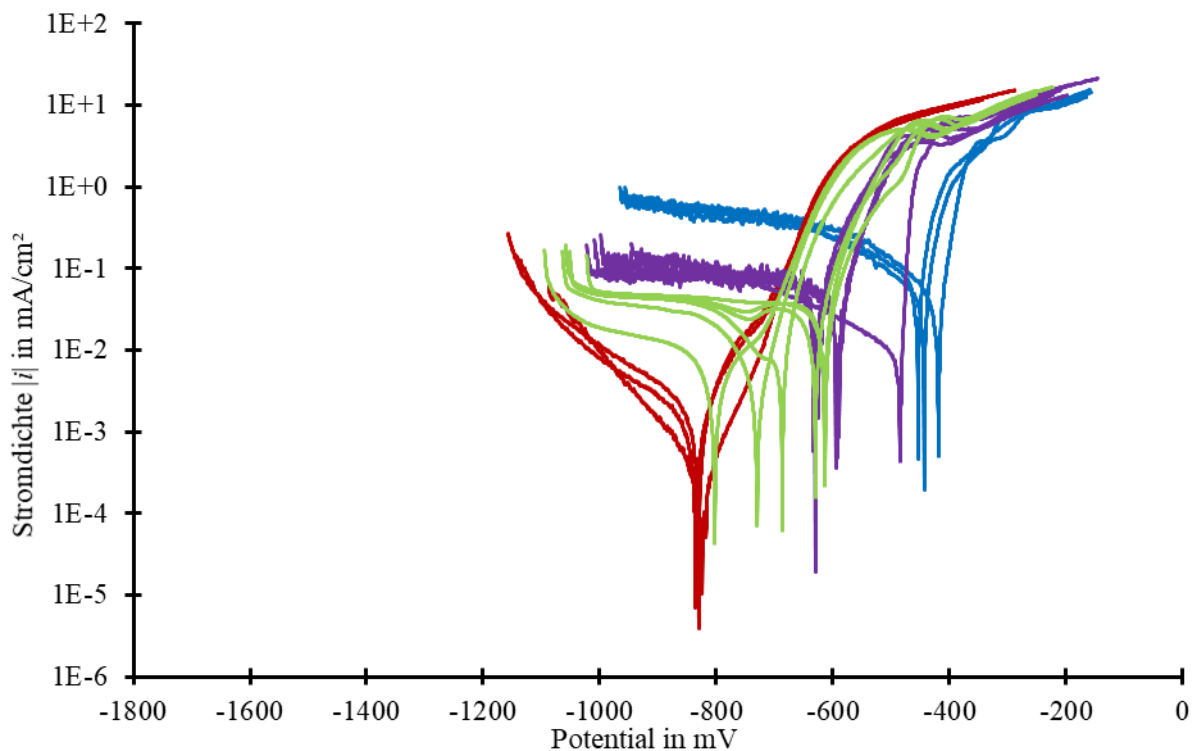


Abbildung 112: Polarisationskurven von Stahl CR300 in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 mit N₂-Begasung (rot), Luft- (lila), O₂- (blau) oder ohne Begasung (grün).

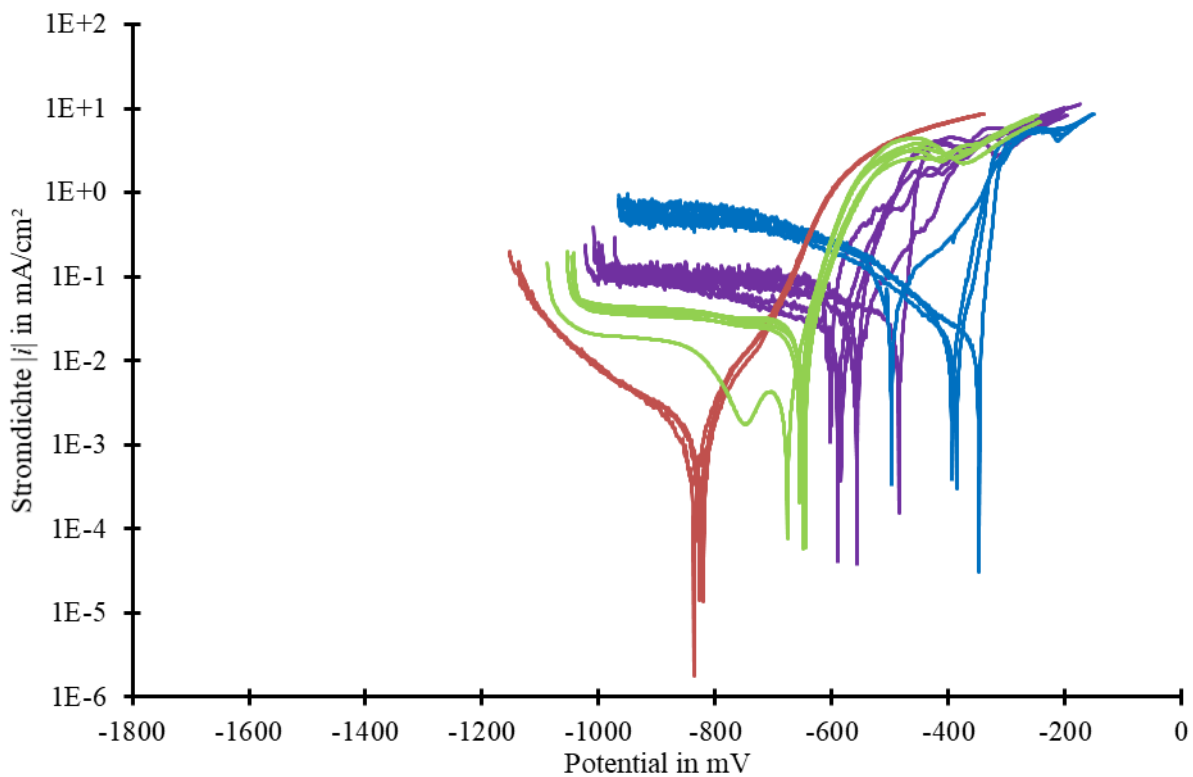


Abbildung 113: Polarisationskurven von Stahl CR300 in Mischelektrolyt bei pH = 5,5 mit N₂-Begasung (rot), Luft- (lila), O₂- (blau) oder ohne Begasung (grün).

7.5.3 Stahl 22MnB5

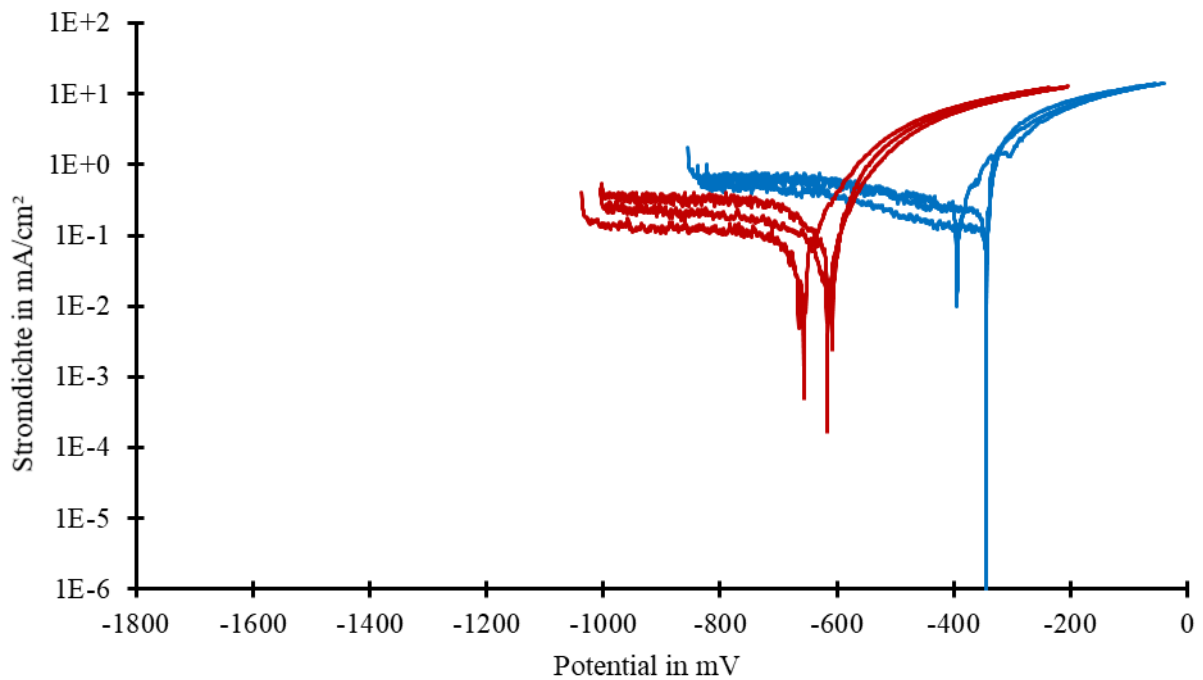


Abbildung 114: Polarisationskurven des Stahlsubstrats (von Ultraform) 22MnB5 in Mischelektrolyt bei pH = 3 mit N₂-Begasung (rot) und O₂-Begasung (blau).

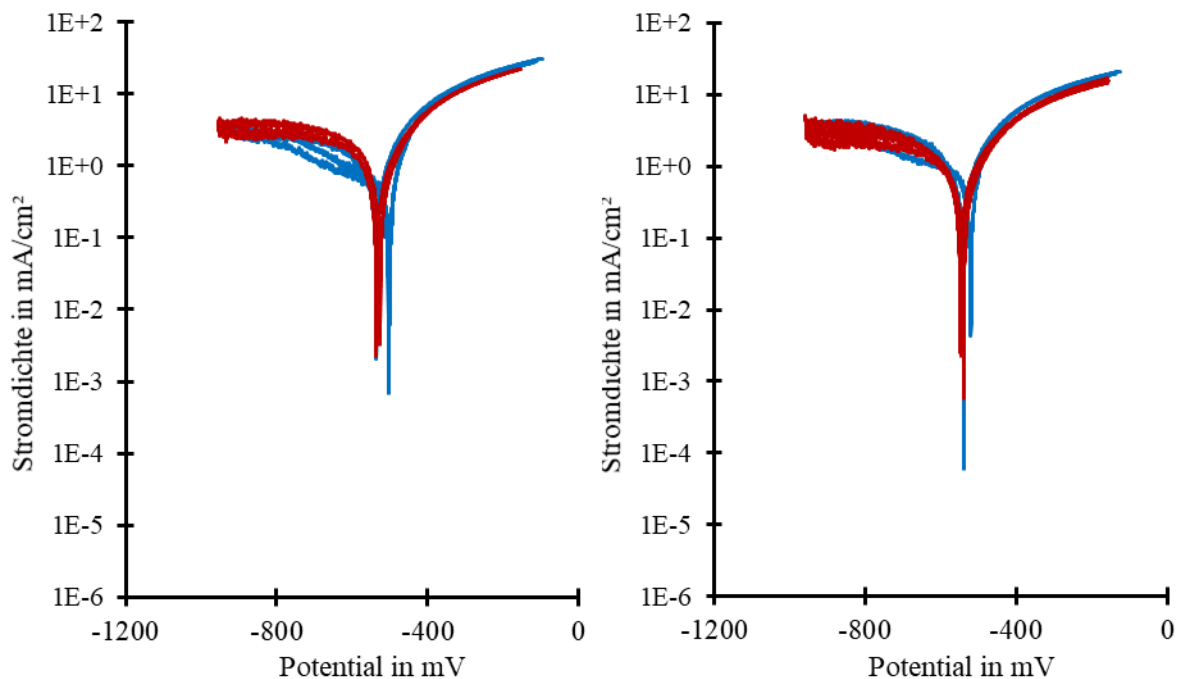


Abbildung 115: Polarisationskurven des Stahlsubstrats (von Ultraform) 22MnB5 in 5 Gew.% NaCl (links) bzw. Mischelektrolyt (rechts) bei pH = 2 mit N₂-Begasung (rot) und O₂-Begasung (blau).

7.5.4 Ultraform

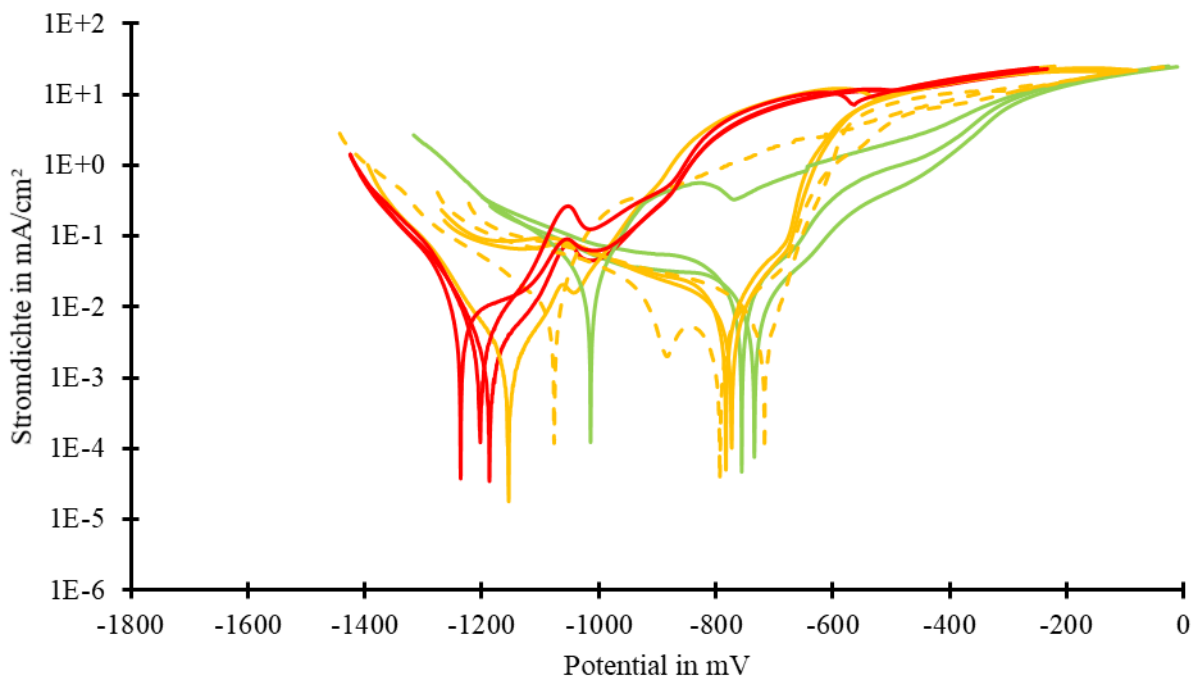


Abbildung 116: Polarisationskurven verschiedener Ultraform-Schichten in unbegastem Mischelektrolyt bei pH = 5,5. Rot: Γ -Fe-Zn; orange, durchgezogene Linie: α -Fe(Zn); orange, gestrichelt: Diffusions-schicht; grün: Stahl.

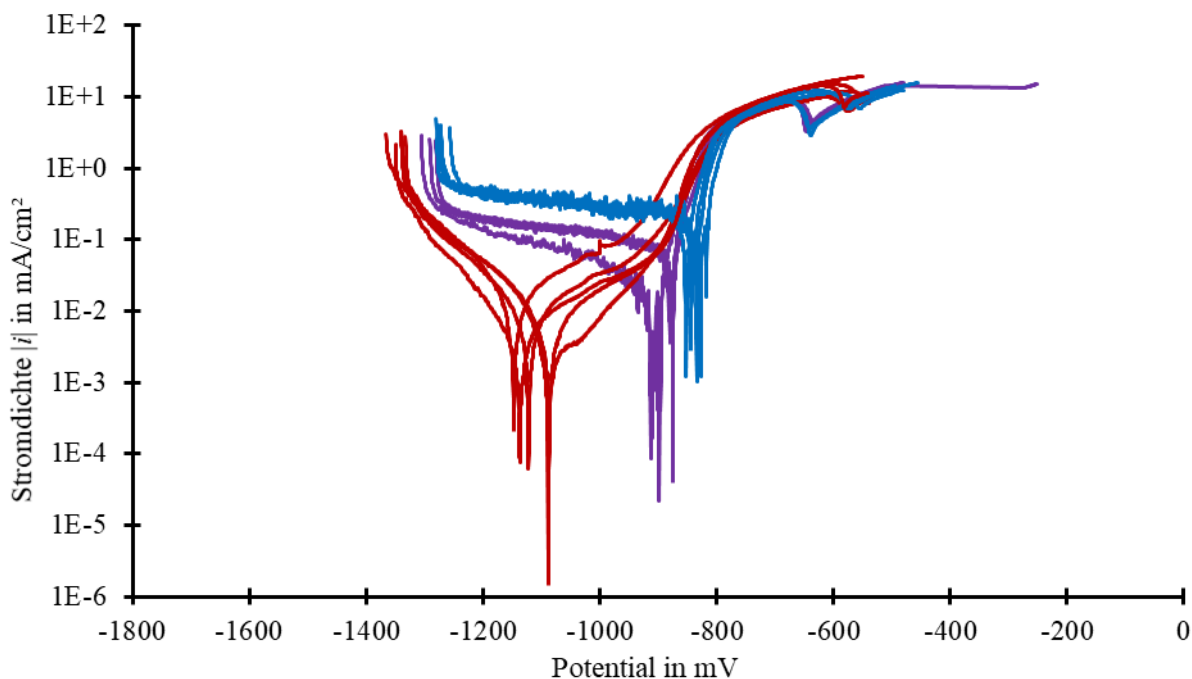


Abbildung 117: Polarisationskurven von Ultraform- Γ -Fe-Zn in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 mit N₂- (rot), Luft- (lila) oder O₂-Begasung (blau).

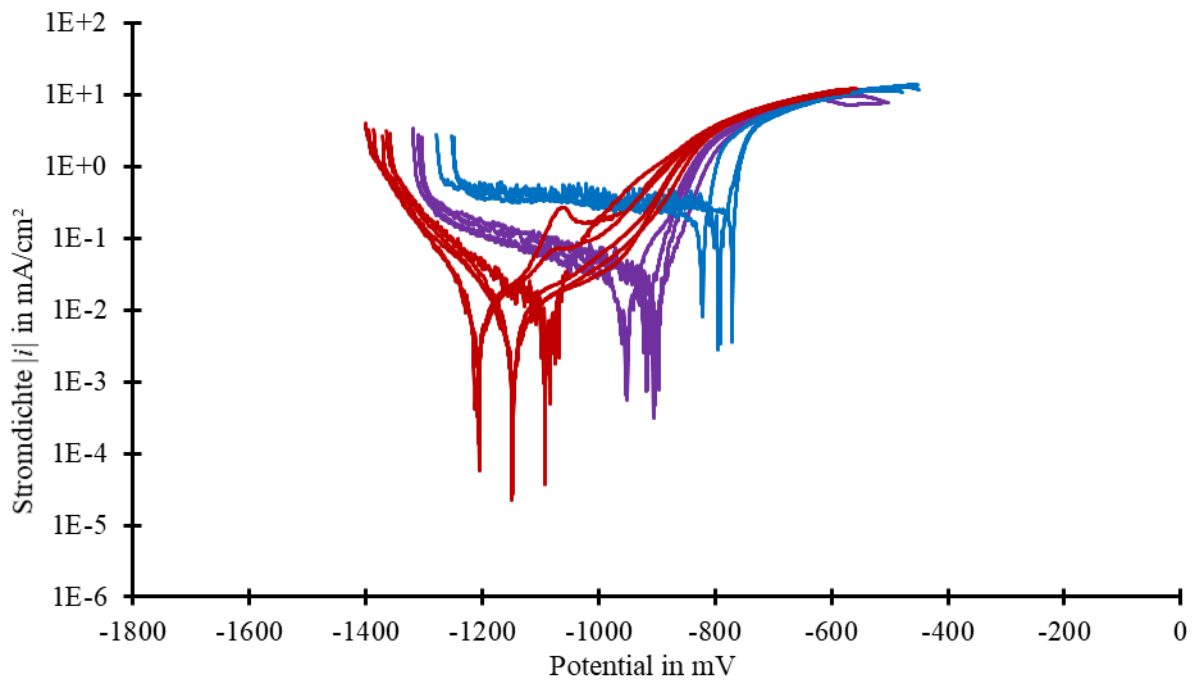


Abbildung 118: Polarisationskurven von Ultraform- Γ -Fe-Zn in Mischelektrolyt bei pH = 5,5 mit N₂- (rot), Luft- (lila) oder O₂-Begasung (blau).

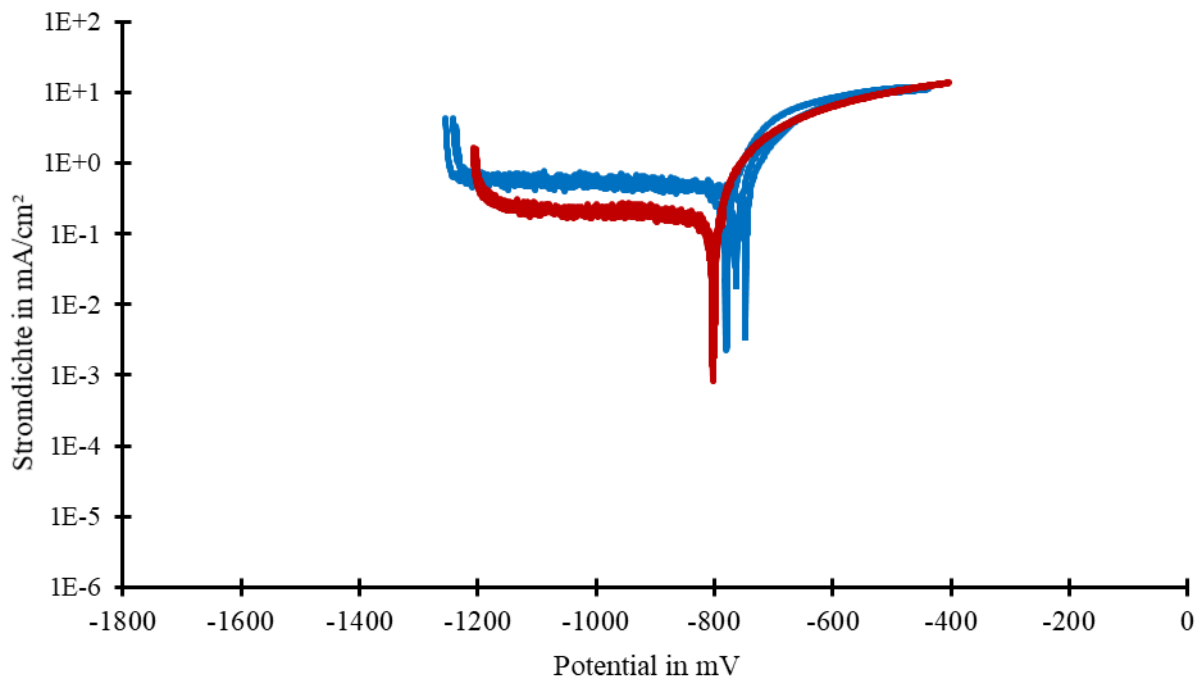


Abbildung 119: Polarisationskurven von Ultraform- Γ -Fe-Zn in Mischelektrolyt bei pH = 3 mit N₂- (rot) oder O₂-Begasung (blau).

7.5.5 *Usibor*

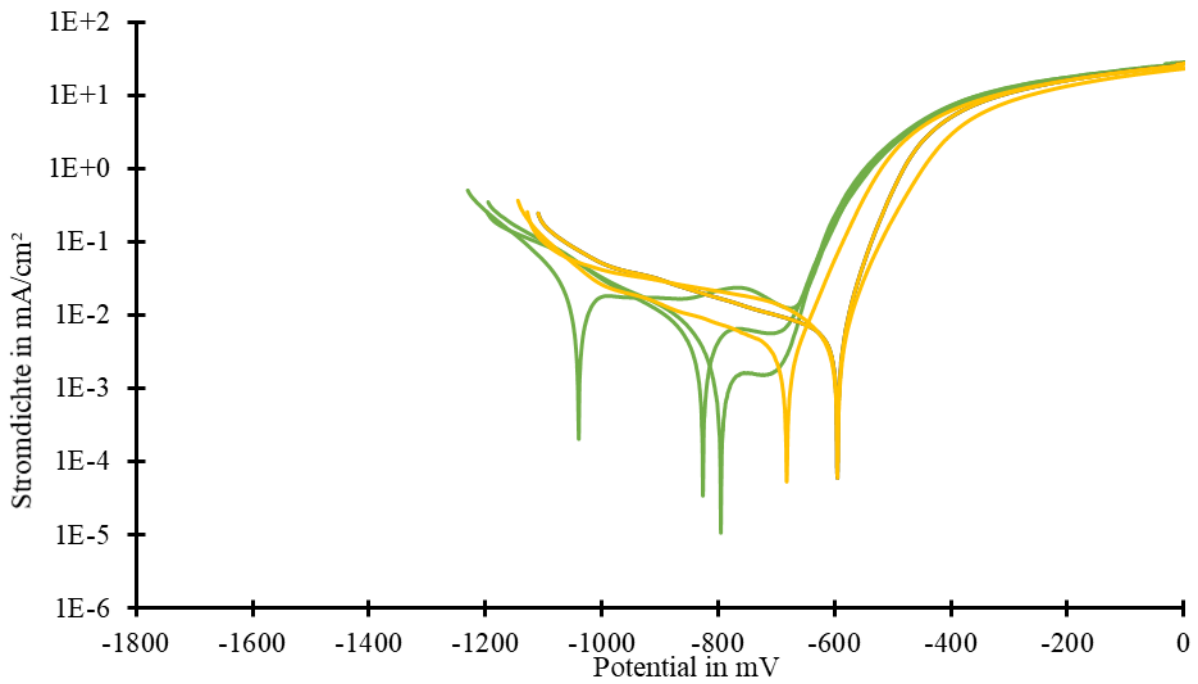


Abbildung 120: Polarisationskurven verschiedener Usibor-Schichten in Mischelektrolyt bei pH = 5,5 (unbegast). Grün: P1, gelb: P2.

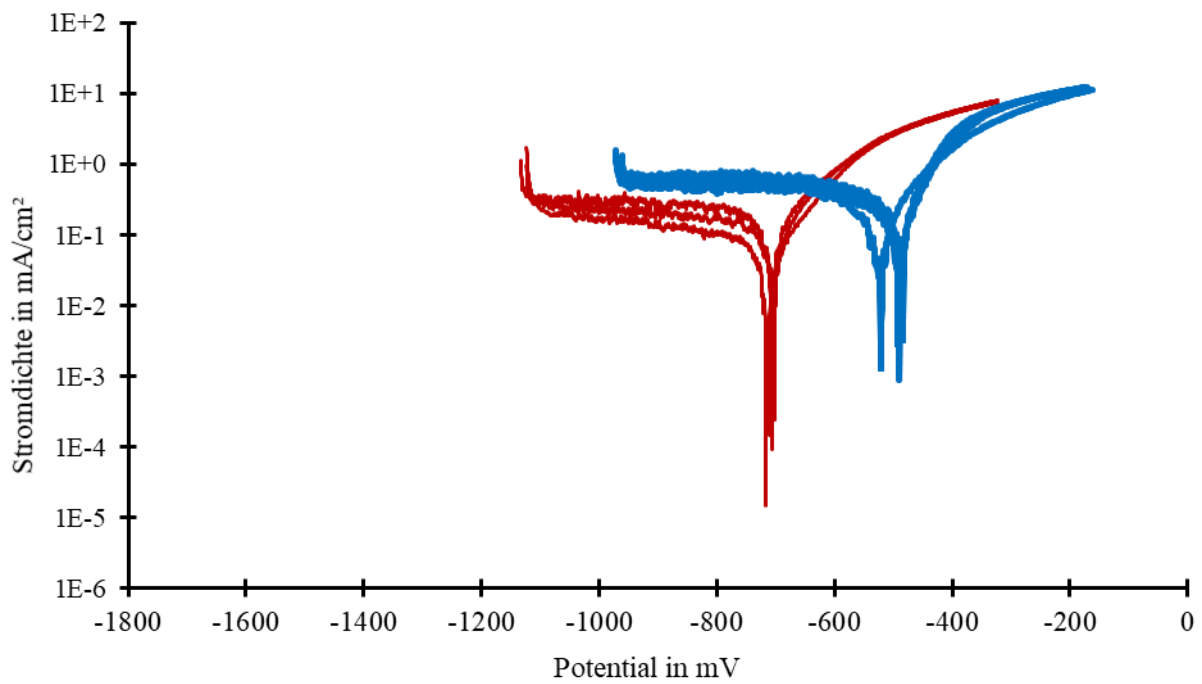


Abbildung 121: Polarisationskurven von Usibor - P1 in Mischelektrolyt bei pH = 3 mit N₂-Begasung (rot) und O₂- Begasung (blau).

7.5.6 Aluminium

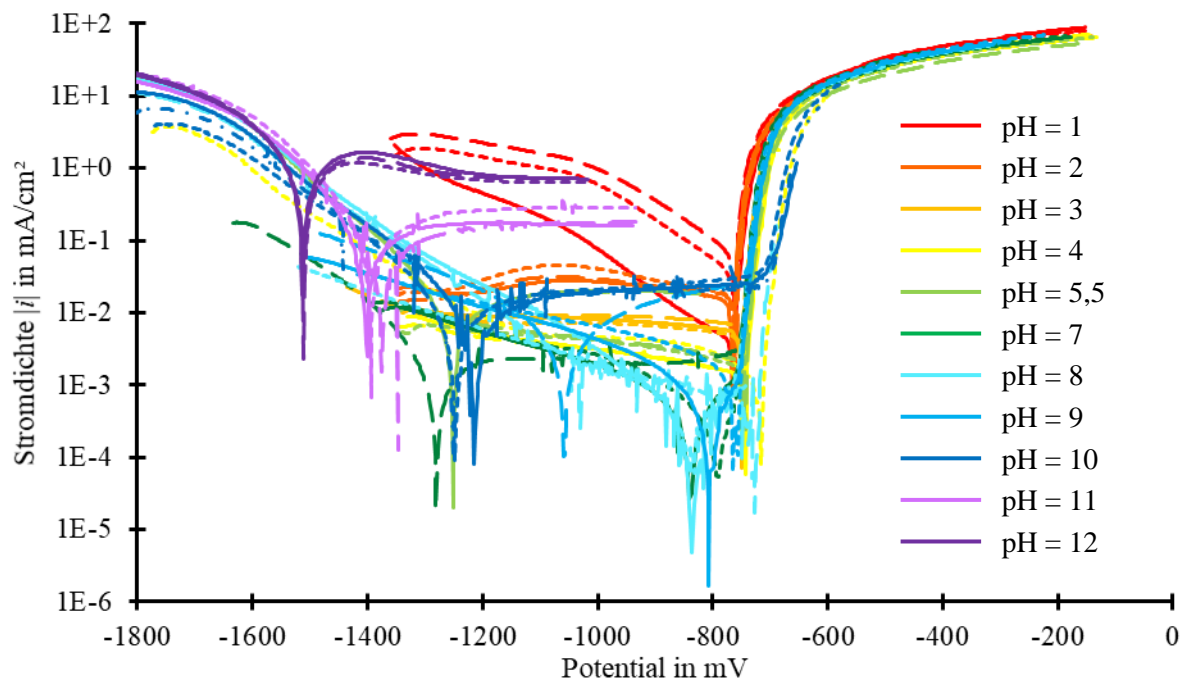


Abbildung 122: Polarisationskurven von Aluminium AA6016 in 5 Gew.% NaCl bei verschiedenen pH-Werten.

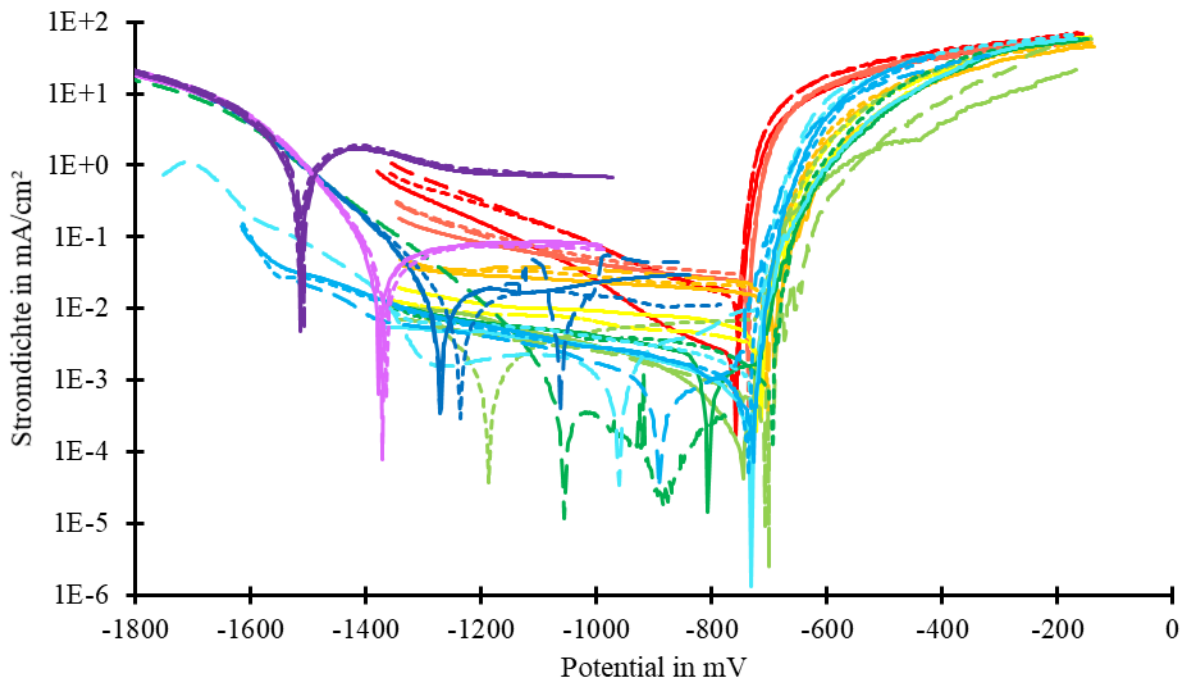


Abbildung 123: Polarisationskurven von Aluminium AA6451 in 5 Gew.% NaCl bei verschiedenen pH-Werten.

7.6 Filiformfäden

Tabelle 19: Verhältnis der tatsächlichen Länge der Filiformfäden zur horizontalen Breite für verschiedene Testdauern, Lackaufbauten und Fadenorientierungen (Ergänzung zu Tabelle 10).

Dauer in Tagen	Lackaufbau	Fadenorientierung zur Walzrichtung	Fadennummer	Gesamtlänge in Pixel	Horizontale Länge in Pixel	Verhältnis	Mittelwert	Standardabweichung
42	KTL	Quer	1	113	39	2,9	1,9	0,6
			2	104	64	1,6		
			3	126	79	1,6		
			4	128	71	1,8		
			5	196	138	1,4		
		Längs	1	223	135	1,7	2,0	0,3
			2	179	81	2,2		
			3	101	56	1,8		
			4	133	65	2,0		
			5	171	76	2,3		
	KTL + CC	Quer	1	129	47	2,7	2,0	0,4
			2	99	51	1,9		
			3	115	68	1,7		
			4	142	76	1,9		
			5	153	77	2,0		
Längs		1	181	144	1,3	1,8	0,5	
		2	142	63	2,3			
		3	123	75	1,6			
		4	133	93	1,4			
		5	108	45	2,4			
91	KTL	Quer	1	262	106	2,5	1,8	0,4
			2	198	106	1,9		
			3	275	143	1,9		
			4	160	100	1,6		
			5	115	74	1,6		
			6	140	60	2,3		
			7	195	124	1,6		
			8	405	281	1,4		
			9	148	101	1,5		
			10	219	117	1,9		
	Längs	1	168	80	2,1	1,7	0,3	
		2	165	78	2,1			
		3	274	182	1,5			
		4	171	107	1,6			
		5	158	106	1,5			
		6	203	121	1,7			
		7	140	74	1,9			
		8	163	102	1,6			
		9	192	137	1,4			
		10	274	147	1,9			

Dauer in Tagen	Lackaufbau	Fadenorientierung zur Walzrichtung	Fadennummer	Gesamtlänge in Pixel	Horizontale Länge in Pixel	Verhältnis	Mittelwert	Standardabweichung	
91	KTL + CC	Quer	1	193	98	2,0	1,9	0,4	
			2	216	153	1,4			
			3	207	83	2,5			
			4	179	100	1,8			
			5	135	63	2,1			
			6	242	98	2,5			
			7	162	100	1,6			
			8	140	69	2,0			
			9	100	63	1,6			
			10	177	103	1,7			
			Längs	1	137	51	2,7	2,1	0,5
				2	191	125	1,5		
				3	128	55	2,3		
				4	206	73	2,8		
				5	210	80	2,6		
				6	212	144	1,5		
				7	132	60	2,2		
				8	245	150	1,6		
				9	199	122	1,6		
				10	221	112	2,0		

8 Verzeichnisse

8.1 Nomenklatur

α	Durchtrittsfaktor oder auch Ladungstransferkoeffizient
A	Fläche
c_i	Konzentration der chemischen Spezies i
c_i^0	Konzentration der chemischen Spezies i an Oberfläche einer Elektrode
e	Elementarladung ($= 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
η	Überspannung
d^*	Korrosionsprodukt-Parameter
F	Faraday-Konstante ($= eN_A = 9,649 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$)
G	Gibbs Energie, Freie Enthalpie oder auch Gibbs'sche Freie Energie
G_0	minimale Gibbs Energie
ΔG	Änderung der Gibbs Energie
i	Stromdichte
i_0	Austausch-Stromdichte
i_a	anodische Stromdichte (≥ 0)
i_G	Gesamtstromdichte
i_k	kathodische Stromdichte (≤ 0)
i_{Korr}	Korrosionsstromdichte
k_B	Boltzmann-Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
\vec{k}_n, \vec{k}_n	Reaktionskonstante für n -te Hin- bzw. Rückreaktion
K	Proportionalitätskonstante in Stern-Volmer-Gleichung
μ	chemisches Potential
$l_{\text{horizontal}}$	horizontale Länge eines Filiformfadens
l_L	Dicke einer Lackschicht

l_R	Ritzlänge
l_{total}	gesamte Länge eines Filiformfadens
m_S	Sättigungswert der Massenänderung
$m(t)$	Massenänderung zur Zeit t
\vec{n}	Normalenvektor
N	Stoffmenge
\vec{N}_i	Stofftransport der Spezies i
N_A	Avogadro-Konstante ($= 6,022 \cdot 10^{23}$)
$\omega_{i,n}$	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i in Reaktion n
p	Druck
ϕ	elektrisches Potential
ϕ_0	Ruhepotential oder auch freies Korrosionspotential
ϕ_{Inhi}	Inhibitionspotential
ϕ_{Korr}	Korrosionspotential
ϕ_L	elektrisches Potential in einer Lösung
ϕ_{Loch}	Lochfraß-Potential
ϕ_{Me}	elektrisches Potential in einem Metall
r	Korrosionsrate ohne Einfluss von Korrosionsprodukten
r_{O_2}	Sauerstoffkonzentration der Umgebungsluft
R	universelle Gaskonstante ($= k_B N_A = 8,31 \text{ J/mol K}$)
R_i	Gesamtreaktionsrate der Spezies i
Q	Wärme
S	Entropie
t	Zeit
τ	charakteristische Zeit für Korrosionsprozess
T	Temperatur

Kapitel 8 Verzeichnisse

u_F	mittlere Filiformfadenlänge
u_F^{\max}	maximale horizontale Filiformfadenlänge
u_K	Korrosionsbreite
u_R	Ritzunterwanderung
U	Energie oder auch Innere Energie
\vec{v}	Konvektionsgeschwindigkeit
V	Volumen
W	mechanische Arbeit
y_{Korr}	Korrosionstiefe
z	Wertigkeit von Ionen oder Anzahl von Elektronen

8.2 Abkürzungsverzeichnis

atm	eine Physikalische Atmosphäre (=101,3 kPa)
At. %	Atomprozent
CC	Clear Coat, Klarlack
DPI	Dots per inch, Punkte pro Zoll
EIS	Elektrochemische Impedanzmessung
Gew.%	Gewichtsprozent oder Massenanteil
KA	Komplettlack-Aufbau (KTL, Basis- und Klarlack)
KTL	Kathodischer Tauchlack oder -lackierung
MPT	Mixed Potential Theory
RGB	Rot, Grün und Blau
SCE	Saturated calomel electrode
SHE	Standard hydrogen electrode, $\phi_{\text{SHE}} = \phi_{\text{SCE}} - 0,242 \text{ V}$
VE	vollentsalzt

8.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Instabile Zustände gehen spontan in (meta-)stabile Zustände über.	4
Abbildung 2: Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit der Temperatur (links) und verschiedener Salzkonzentrationen bei 25°C und 1 atm Partialdruck (rechts) [13].....	7
Abbildung 3: Schematische Energiezustände vor, während und nach einer Reaktion [18].....	8
Abbildung 4: Links, anodische i_a , kathodische i_k sowie die Gesamtstromdichte i_G als Funktion der Überspannung η . Rechts, halblogarithmische Darstellung der gleichen Stromdichten sowie die Tafel-Geraden.....	9
Abbildung 5: Polarisationskurve einer Zinklegierung auf verzinktem Stahl in 5 Gew.% NaCl-Lösung bei 20 °C mit Tafel-Geraden gemäß Gleichung (16).	10
Abbildung 6: Schematische Polarisationskurven von zwei Metallen (blau und orange). Die anodischen und kathodischen Teilreaktionen sind mit gestrichelten bzw. durchgezogenen Linien dargestellt.	12
Abbildung 7: Galvanische Spannungsreihe verschiedener Materialien in Meerwasser [18].	13
Abbildung 8: Pourbaix-Diagramme für Wasser (links) und Eisen (rechts) bei 25°C [18].	14
Abbildung 9: Pourbaix-Diagramm von Eisen mit der Stromdichte über pH-Wert und Potential [18].	15
Abbildung 10: Links, Rotrost auf einem Stahlblech nach einem Korrosionstest. Rechts, Masseverlust über der Zeit von verschiedenen Stählen in Umgebungsatmosphäre [18].....	17
Abbildung 11: Links, galvanische Korrosion an einer Carbonstahl-Mutter in Kontakt mit Edelstahl [26]. Rechts, Vergleich der Korrosionsraten von fünf verschiedenen galvanischen Paaren zur Flächenkorrosion von Aluminium [18].....	19
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Ausgangssituation (links) und fortschreitender Spaltkorrosion (rechts).....	20
Abbildung 13: Links, kathodische Äste der Polarisationskurven für freie Eisen-Oberfläche und im Spalt. Rechts, Entwicklung des Ruhepotentials von Eisen im Elektrolyt außerhalb und innerhalb des Spalts [28].....	20
Abbildung 14: Lochfraß an Aluminium [18].....	21
Abbildung 15: Lokale Änderung des Elektrolytpotentials (links) und des pH-Werts (rechts) an einer Lochfraß-Stelle auf Eisen [34].....	23
Abbildung 16: Filiform-Korrosion unter Farblack auf einem Aluminium-Werkstoff [39].....	24
Abbildung 17: Schema eines Filiformfadens bestehend aus propagierendem Kopf, semipermeablen Membran und inaktiven Rumpf nach Ciftci [8].....	25
Abbildung 18: Klassifizierung von Stahlsorten nach Festigkeit [42].	25
Abbildung 19: Verschiedene Werkstoffe der Karosserie einer Mercedes-Benz S-Klasse (BR 221) [46].	26
Abbildung 20: Links, schematischer Schichtaufbau einer Feualuminierung nach der Wärmebehandlung mit geeigneten Prozessparametern [53]. Rechts: chemische Zusammensetzung der Phasen nach 30 s bei 950 °C [64].....	28
Abbildung 21: Chemische Zusammensetzung einer Feualuminierung nach 5 min Haltezeit bei 950 °C [64].....	28
Abbildung 22: Elementzusammensetzung in Abhängigkeit der Tiefe einer Feuerverzinkung vor der Wärmebehandlung [58].....	29

Abbildung 23: Elementzusammensetzung in Abhängigkeit der Tiefe einer Feuerverzinkung nach der Wärmebehandlung [58].	30
Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der Ruhepotentiale von gehärteten und ungehärteten, feuerverzinkten Stahloberflächen während der galvanostatischen Auflösung [73].	31
Abbildung 25: Lokaler pH-Wert (links), Chloridionen-Konzentration (mitte) und Elektrolytpotential (rechts) an einer Lochfraßstelle auf Aluminium im elektrochemischen Reaktions-Transport-Modell [76].	33
Abbildung 26: Lochfraß in Aluminium mit SiC-Partikeln (grau) im Phasenfeld-Modell [81]. Im Elektrolyt ist die Feldvariable $\phi = 0$ (blau) und im Festkörper $\phi = 1$ (rot).	35
Abbildung 27: Qualitativer Vergleich des Korrosionsfortschritts von drei empirischen Modellen nach [89]. $\tau_c = 3$ a; $a = 0,96$; $b = 0,5$; $d_0 = 1,2$; $d_\infty = 3$; $\tau^* = 2$ a.	36
Abbildung 28: Einfaches Modell für Lochfraß mit einem zellulären Automaten [94].	37
Abbildung 29: Beschreibung des Elektrolytpotentials ϕ mit der Mixed Potential Theory nach [105].	39
Abbildung 30: Korrosionssimulation einer Stromschiene mit MPT. Links, Materialien des Bauteils. Rechts, anodische Stromdichte [106].	39
Abbildung 31: Elektrolytpotential nach 3 Tagen galvanischer Korrosion zwischen Magnesiumlegierung AE44 und Stahl [105].	40
Abbildung 32: Ritzstichel nach Sikens (links) mit entsprechender Ritzklinge (rechts) [120].	44
Abbildung 33: Schematischer Masseverlust von Metallblechen in Abhängigkeit der Anzahl der Beizvorgänge.	46
Abbildung 34: Drei-Elektroden-Anordnung zur Aufnahme von Polarisationskurven oder galvanostatischen Auflösung.	47
Abbildung 35: Ultraform-Blech nach dem Dampfstrahlen (links) und nach der Bestimmung der korrodierten Flächen A_1 und A_2 mit Matlab (mitte). Filiformkorrosion auf Aluminiumblech und mittlere Fadenlängen u_1 bis u_4 pro Ritz und Seite (rechts).	50
Abbildung 36: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Fluoreszenz.	51
Abbildung 37: Modellbaum in Comsol Multiphysics Version 5.1.	52
Abbildung 38: Schematischer Modellaufbau des Standardritztes (Angaben in μm).	53
Abbildung 39: Originale Polarisationskurve (schwarz) sowie mit LOWESS-Skript geglättete Polarisationskurve (rot).	54
Abbildung 40: Links, deformierte Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Stahl. Rechts, angepasstes Netz (Farbe entspricht Größe der Netzelemente).	55
Abbildung 41: Fluoreszenz von Chininsulfat im Spalt auf Usibor nach 0 h, 4 h und 24 h.	57
Abbildung 42: Links, relative Fluoreszenzintensität des Chininsulfat-Dikations (D) und des Monokations (M) in Abhängigkeit des pH-Werts [142]. Rechts, relative Fluoreszenzintensität bei pH = 2 (-), pH = 7 (- -) und pH = 11 (-x-) [143].	58
Abbildung 43: Verhältnis der Farbwerte Grün/Blau (blau) und Rot/Grün (rot) über der Zeit für Ultraform (links) und Usibor (rechts) mit 5 Gew.% NaCl. Belichtungszeit ist 1 s (gepunktete Linie) und 2 s (gestrichelt).	59
Abbildung 44: Fluoreszenzintensität von Tb-DPA in Abhängigkeit des pH-Werts unmittelbar nach Anregung (-) und 30 s nach Anregung (- -) [145].	60
Abbildung 45: Quadratischer Fit an Helligkeitsparameter X über pH-Wert (Belichtungszeit 1 s) für Kalibrierung der Fluoreszenz von Tb-DPA für Ultraform.	61

Abbildung 46: Zeitliche Entwicklung des pH-Werts im 100 µm Spalt mit 5 Gew.% NaCl auf Ultraform. Helligkeitsparameter <i>X</i> (durchgezogene Linie), <i>Y</i> (gepunktet) und <i>Z</i> (gestrichelt) für Belichtungszeiten 1 s (grün), 2 s (orange) und 5 s (blau) sowie gemittelter pH-Wert (schwarze Linie).....	62
Abbildung 47: Zeitliche Entwicklung des pH-Werts im 100 µm Spalt mit 5 Gew.% NaCl auf Usibor. Helligkeitsparameter <i>X</i> (durchgezogene Linie), <i>Y</i> (gepunktet) und <i>Z</i> (gestrichelt) für Belichtungszeiten 1 s (grün), 2 s (orange) und 5 s (blau) sowie gemittelter pH-Wert (schwarze Linie).....	62
Abbildung 48: Polarisationskurven des metallischen Überzugs (Γ -Phase) auf Ultraform bei pH = 5,5 in 5 Gew.% NaCl (blau), sowie mit zusätzlich 0,4 g/l Chininsulfat (grün) oder 2 g/l Tb-DPA (gelb).....	63
Abbildung 49: Querschliffe von Ultraform mit inkorrektter Wärmebehandlung (links) und korrekter Wärmebehandlung (rechts).	65
Abbildung 50: Querschliff eines Usibor-Blechs.	65
Abbildung 51: Galvanostatische Auflösung des Zink-Überzugs von Ultraform in 5 Gew.% NaCl mit 30 mA/cm ² . Innen: Elementverteilung in Abhängigkeit der Tiefe [57].	66
Abbildung 52: Querschliffe von Ultraform a) im Ausgangszustand b) nach galvanostatischer Auflösung bis Γ -Fe-Zn c) nach galvanostatischer Auflösung bis α -Fe(Zn) und d) nach galvanostatischer Auflösung bis zum Stahlsubstrat.	67
Abbildung 53: Links, galvanostatische Auflösung des metallischen Überzugs von Usibor in 5 Gew.% NaCl mit 30 mA/cm ² . Rechts, Vergleich der galvanostatischen Auflösung mit 100 mA/cm ² (orange) und 30 mA/cm ² (blau, gestaucht und verschoben).	68
Abbildung 54: Querschliffe von Usibor a) im Ausgangszustand, b) nach galvanostatischer Auflösung bis P1, c) nach galvanostatischer Auflösung bis P2 und d) nach galvanostatischer Auflösung bis zum Stahl-substrat.....	69
Abbildung 55: Polarisationskurven von Stahl (CR300) in 5 Gew.% NaCl bei pH=5,5 (unbegast) für verschiedene Polarisationsbereiche: ± 250 mV (lila), ± 400 mV (gelb) und ± 600 mV (grün). Der Pfeil stellt die Polarisationsrichtung dar.....	70
Abbildung 56: Änderung des Potentials von Stahl (links) und Zink (rechts) mit Dauer der Stickstoff-Begasung des Elektrolyten (5 Gew.% NaCl, pH=5,5).	71
Abbildung 57: Polarisationskurven von Zink in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 mit N ₂ -Begasung (rot), Luft- (lila), O ₂ - (blau) oder ohne Begasung (grün).	72
Abbildung 58: Polarisationskurven des Stahlsubstrats 22MnB5 in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 (links) oder pH=3 (rechts) mit N ₂ -Begasung (rot) und O ₂ -Begasung (blau).	73
Abbildung 59: Polarisationskurven verschiedener Ultraform-Schichten in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 (unbegast). Rot: Γ -Fe-Zn; orange, durchgezogene Linie: α -Fe(Zn); orange, gestrichelt: Diffusionsschicht; grün: Stahl.	74
Abbildung 60: Polarisationskurven von Ultraform – Γ -Fe-Zn in 5 Gew.% NaCl bei pH = 3 mit N ₂ -Begasung (rot) und O ₂ -Begasung (blau).	75
Abbildung 61: Polarisationskurven verschiedener Usibor-Schichten in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 (unbegast). Grün: P1, gelb: P2.	76
Abbildung 62: Polarisationskurven von Usibor - P1 in 5 Gew.% NaCl bei pH = 3 mit N ₂ -Begasung (rot) und O ₂ - Begasung (blau).	77
Abbildung 63: Vergleich der Polarisationskurven der Aluminiumlegierungen 6016 (bei pH = 2: hellblau, pH=12: hellgrün) und 6451 (pH = 2: dunkelblau, pH = 12: dunkelgrün) in unbegaster 5 Gew.% NaCl-Lösung. Einstellung des pH-Werts mit HCl oder NaOH... 78	78

Abbildung 64: Austauschstromdichte in Abhängigkeit des pH-Werts für Aluminiumlegierung 6016 (links) und 6451 (rechts) in 5 Gew.% NaCl.....	79
Abbildung 65: Impedanz für 7 Tage Tauchversuch und 3 Tage Trocknung von KTL 1 (blau), KTL 2 (orange) und KTL 3 (grau). Links, Raumtemperatur, rechts: 60 °C.....	80
Abbildung 66: Impedanz für 7 Tage Tauchversuch und 3 Tage Trocknung von KTL 2+CC (orange) und KTL 3+CC (grau). Links, Raumtemperatur, rechts: 60 °C.....	81
Abbildung 67: Impedanz für 7 Tage Tauchversuch und 3 Tage Trocknung von KA 2 (orange) und KA 3 (grau). Links, Raumtemperatur, rechts: 60 °C.....	81
Abbildung 68: Massendifferenz für 7 Tage Tauchversuch und 3 Tage Trocknung von KTL 1 (blau), KTL 2 (orange) und KTL 3 (grau).	83
Abbildung 69: Massendifferenz für 7 Tage Tauchversuch und 3 Tage Trocknung von KTL+CC 2 (orange) und KTL+CC 3 (grau).....	83
Abbildung 70: Massendifferenz für 7 Tage Tauchversuch und 3 Tage Trocknung von KA 2 (orange) und KA 3 (grau).....	84
Abbildung 71: Vergleich der relativen Massenänderung von KTL 1 (blau), KTL 2 (orange) und KTL 3 (grau) ohne zusätzliche Lackschicht (durchgezogene Linie), mit CC (gestrichelt) und KA (gepunktet).....	85
Abbildung 72: Masseverlust pro Blech von CR4 Stahl nach 24 h (blau und rot) bzw. 48 h (grün und lila) NSS in Abhängigkeit des Beizzyklus. Der Anstellwinkel der Bleche zur Horizontalen beträgt 60° (blau und grün) bzw. 70° (rot und lila).....	87
Abbildung 73: Querschliffe von Ultraform (oben) und Usibor (unten) nach dem manuellen Ritzen mit Sikkens-Ritzstichel.	89
Abbildung 74: Querschliffe von Ultraform (oben) und Usibor (unten) mit Laser-Ritzen.	89
Abbildung 75: Unterwanderungsweite bei Ultraform nach NSS- (links) und Wechselklima-Test (rechts). Blau: Laser-Ritze (gestrichelt: linearer Fit), rot: Sikkens-Ritze.	90
Abbildung 76: Vergleich der Unterwanderungsweite (rot) und Korrosionsbreite (grün) für Sikkens-Ritze auf Ultraform nach NSS- (links) und Wechselklima-Test (rechts).....	91
Abbildung 77: Unterwanderungsweite bei Usibor nach NSS- (links) und Wechselklima-Test (rechts). Blau: Laser-Ritze (gestrichelt: linearer Fit), rot: Sikkens-Ritze	92
Abbildung 78: Vergleich der Unterwanderungsweite (rot) und Korrosionsbreite (grün) für Sikkens-Ritze auf Usibor nach NSS.	93
Abbildung 79: Aluminiumblech-Oberfläche (AA 6016) mit vertikaler Walzrichtung. Links: 100-facher Vergrößerung, rechts: 600-facher Vergrößerung.....	93
Abbildung 80: Mittlere horizontale Filiformfaden-Länge auf Aluminium (6016) mit KTL (Fäden quer zur Walzrichtung: dunkelblau, längs zur Walzrichtung: hellblau) und mit KTL und Klarlack (quer: dunkelrot, längs: hellrot) in Abhängigkeit der Dauer des Filiformtests.	94
Abbildung 81: Rot markierter Filiformfaden zur Bestimmung der gesamten Länge L_{total} und horizontalen Länge $L_{horizontal}$	95
Abbildung 82: Filiformfaden-Länge in Abhängigkeit der Filiformtest-Dauer auf Aluminiumblechen mit KTL 1 (blau), KTL 2 (orange) oder KTL 3 (grau).	96
Abbildung 83: Filiformfaden-Länge in Abhängigkeit der Filiformtest-Dauer für Aluminiumbleche mit KTL+CC (gestrichelt) und KA (gepunktet). KTL-Material 2 (orange), KTL 3 (grau).	97
Abbildung 84: Links, eine mögliche Verteilung der Randbedingungen zur Modellierung der Flächenkorrosion. Anoden (A) und Kathoden (K) werden nach jedem Zeitintervall	

	zufällig verteilt. Rechts, Randbedingungen für galvanisches Element. Das aktive Metall (z. B. Zink) ist immer Anode (A).....	98
Abbildung 85:	Polarisationskurven von Stahl in Meerwasser mit N ₂ -Begasung (● und ■) sowie O ₂ -Begasung (Δ) [155].....	99
Abbildung 86:	Schematische Darstellung der Flächenkorrosion eines Metalls. y_{Korr} ist mittlere Korrosionstiefe und spiegelt Menge der Korrosionsprodukte auf der Oberfläche wider.	100
Abbildung 87:	Qualitativer Vergleich verschiedener Modelle zur Beschreibung von Korrosionsprodukten. Links: Korrosionsrate, rechts: Korrosionsfortschritt.....	103
Abbildung 88:	Links, Polarisationskurven von Stahl (rot: N ₂ -Begasung, blau: O ₂ -Begasung, 5 Gew.% NaCl) als Eingangsgrößen der Simulation. Rechts, simuliertes Elektrolytpotential bei Flächenkorrosion.....	104
Abbildung 89:	Links, Vergleich der simulierten Korrosionstiefe von Stahl (rot) und experimentelle Werte der Masseabtrag-Versuche (blau) und DIN-Normwert (grün). Rechts, Zeitabhängigkeit des Parameters v (orange) und Korrosionstiefe (blau) über 8 Wochen.	105
Abbildung 90:	Links, Polarisationskurven von Zink (rot: N ₂ -Begasung, blau: O ₂ -Begasung, 5 Gew.% NaCl) als Eingangsgrößen der Simulation. Rechts, simuliertes Elektrolytpotential bei Flächenkorrosion.....	106
Abbildung 91:	Links, Vergleich der simulierten Korrosionstiefe von Zink (rot) sowie experimentelle Werte der Masseabtrag-Versuche (blau) und DIN-Normwert (grün). Rechts, Zeitabhängigkeit des Vorfaktors v (orange) und Korrosionstiefe (blau) über 8 Wochen.	106
Abbildung 92:	a) Elektrolytpotential bei der Simulation des Standardritztes auf Ultraform im NSS-Test (blau) und Flächenverhältnis von Kathode zu Anode (gelb).....	108
Abbildung 93:	Links, Ritzunterwanderung an Ultraform im NSS-Test (blau) und Simulations-Ergebnis mit $d^* = 12 \mu\text{m}$ (rot) über 8 Wochen sowie Vorfaktor v (orange). Rechts, Unterwanderungsweite über 24 Wochen mit linearen Fit der experimentellen Ergebnisse (blau gepunktet) und Simulationsergebnis ohne Korrosionsparameter d^* (rot gestrichelt).	109
Abbildung 94:	Links, Elektrolytpotential bei der Simulation des Standardritztes auf Ultraform im Wechselklima-Test. Rechts, Polarisationskurven des Stahlsubstrats (blau: O ₂ -Begasung, rot: N ₂ -Begasung) und des metallischen Überzugs (rot gestrichelt, N ₂ -begast, mit Flächenfaktor) im Mischelektrolyt sowie das simulierte Elektrolytpotential zu Simulationsbeginn und -ende (schwarz gepunktet).	110
Abbildung 95:	Links, Ritzunterwanderung an Ultraform im Wechselklima-Test (blau) und Simulations-Ergebnis mit $d^* = 12 \mu\text{m}$ (rot) über 8 Wochen sowie Vorfaktor v (orange). Rechts, Unterwanderungsweite über 24 Wochen mit linearen Fit der experimentellen Ergebnisse (blau gepunktet) und Simulationsergebnis ohne Korrosionsparameter d^* (rot gestrichelt).	111
Abbildung 96:	Links, Elektrolytpotential bei der Simulation des Standardritztes auf Usibor im NSS. Rechts, Polarisationskurven des Stahlsubstrats (blau: O ₂ -Begasung, rot: N ₂ -Begasung) und des metallischen Überzugs (rot gestrichelt, N ₂ -begast, mit Flächenfaktor) in 5 Gew.% NaCl sowie das simulierte Elektrolytpotential zu Simulationsbeginn und -ende (schwarz gepunktet).	112
Abbildung 97:	Links, Ritzunterwanderung an Usibor im NSS-Test (blau) und Simulations-Ergebnis mit $d^* = 25 \mu\text{m}$ (rot) über 8 Wochen sowie Vorfaktor v (orange). Rechts, Unterwanderungsweite über 20 Wochen mit linearen Fit der experimentellen Ergebnisse	

(blau gepunktet) und Simulationsergebnis ohne Korrosionsparameter d^* (rot gestrichelt).	113
Abbildung 98: Links, Elektrolytpotential bei der Simulation des Standardritzes auf Usibor im Wechselklima-Test. Rechts, Polarisationskurven des Stahls substrats (blau: O ₂ -Begasung, rot: N ₂ -Begasung) und des metallischen Überzugs (rot gestrichelt, N ₂ -begast, mit Flächenfaktor) im Mischelektrolyten sowie das simulierte Elektrolytpotential zu Simulationsbeginn und -ende (schwarz gepunktet).	114
Abbildung 99: Simulierte Ritzunterwanderung an Usibor nach 8 Wochen Wechselklima-Test.	114
Abbildung 100: Links, Ritzunterwanderung an Usibor im Wechselklima-Test (blau) und Simulationsergebnis mit $d^* = 65 \mu\text{m}$ (rot) über 8 Wochen sowie Vorfaktor v (orange). Rechts, Unterwanderungsweite über 20 Wochen mit linearen Fit der experimentellen Ergebnisse (blau gepunktet) und Simulationsergebnis ohne Korrosionsparameter d^* (rot gestrichelt).	115
Abbildung 101: Geometrie für Simulation des Standardritzes auf Ultraform mit variabler Elektrolythöhe H_E (Angaben in μm). Die chemischen Reaktionen sind wie bisher auf Kante 1 und 2, aber nicht Kante 3 definiert.	116
Abbildung 102: Simulierte Potentialänderung (links) und Unterwanderungsweite (rechts) bei Ultraform im Wechselklima-Test mit Elektrolythöhe $H_E = 20 \mu\text{m}$ (schwarz), $21 \mu\text{m}$ (blau), $30 \mu\text{m}$ (grün gestrichelt) oder $1020 \mu\text{m}$ (orange).	117
Abbildung 103: Vergleich der experimentellen Filiformfaden-Länge von KTL 3 (grün) und Simulationsergebnis (rot gestrichelt, $d^* = 1000 \mu\text{m}$) sowie gemittelte Fadenlängen (blau) und Simulationsergebnis (rot, $d^* = 350 \mu\text{m}$).	119
Abbildung 104: Masseverlust pro Blech von CR300 nach 24 h (blau und rot) bzw. 48 h (grün und lila) NSS-Test in Abhängigkeit des Beizzyklus. Der Anstellwinkel der Bleche zur Horizontalen beträgt 60° (blau und grün) bzw. 70° (rot und lila).	125
Abbildung 105: Masseverlust pro Blech von Zink nach 24 h (blau und rot) bzw. 48 h (grün und lila) NSS-Test in Abhängigkeit des Beizzyklus. Der Anstellwinkel der Bleche zur Horizontalen beträgt 60° (blau und grün) bzw. 70° (rot und lila).	125
Abbildung 106: Laserritz auf Ultraform ohne KTL.	126
Abbildung 107: Laserritz auf Ultraform mit KTL.	126
Abbildung 108: Querschliffe von Ultraform a) im Ausgangszustand, b) nach galvanostatischer Auflösung bis Γ -Fe-Zn und c) nach galvanostatischer Auflösung bis α -Fe(Zn) (Abschnitt 5.2.1.1).	127
Abbildung 109: Querschliffe von Usibor a) im Ausgangszustand, b) nach galvanostatischer Auflösung bis P1 und c) nach galvanostatischer Auflösung bis P2 (Abschnitt 5.2.2.2).	128
Abbildung 110: Polarisationskurven des metallischen Überzugs auf Usibor in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 (blau), sowie mit zusätzlich 0,4 g/l Chininsulfat (grün) oder 2 g/l Tb-DPA (gelb).	133
Abbildung 111: Polarisationskurven von Zink in Mischelektrolyt bei pH = 5,5 mit N ₂ -Begasung (rot), Luft- (lila), O ₂ - (blau) oder ohne Begasung (grün).	133
Abbildung 112: Polarisationskurven von Stahl CR300 in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 mit N ₂ -Begasung (rot), Luft- (lila), O ₂ - (blau) oder ohne Begasung (grün).	134
Abbildung 113: Polarisationskurven von Stahl CR300 in Mischelektrolyt bei pH = 5,5 mit N ₂ -Begasung (rot), Luft- (lila), O ₂ - (blau) oder ohne Begasung (grün).	134
Abbildung 114: Polarisationskurven des Stahls substrats (von Ultraform) 22MnB5 in Mischelektrolyt bei pH = 3 mit N ₂ -Begasung (rot) und O ₂ -Begasung (blau).	135

Abbildung 115: Polarisationskurven des Stahlsubstrats (von Ultraform) 22MnB5 in 5 Gew.% NaCl (links) bzw. Mischelektrolyt (rechts) bei pH = 2 mit N₂-Begasung (rot) und O₂-Begasung (blau). 135

Abbildung 116: Polarisationskurven verschiedener Ultraform-Schichten in unbegastem Mischelektrolyt bei pH = 5,5. Rot: Γ -Fe-Zn; orange, durchgezogene Linie: α -Fe(Zn); orange, gestrichelt: Diffusionsschicht; grün: Stahl. 136

Abbildung 117: Polarisationskurven von Ultraform- Γ -Fe-Zn in 5 Gew.% NaCl bei pH = 5,5 mit N₂- (rot), Luft- (lila) oder O₂-Begasung (blau). 136

Abbildung 118: Polarisationskurven von Ultraform- Γ -Fe-Zn in Mischelektrolyt bei pH = 5,5 mit N₂- (rot), Luft- (lila) oder O₂-Begasung (blau). 137

Abbildung 119: Polarisationskurven von Ultraform- Γ -Fe-Zn in Mischelektrolyt bei pH = 3 mit N₂- (rot) oder O₂-Begasung (blau). 137

Abbildung 120: Polarisationskurven verschiedener Usibor-Schichten in Mischelektrolyt bei pH = 5,5 (unbegast). Grün: P1, gelb: P2. 138

Abbildung 121: Polarisationskurven von Usibor - P1 in Mischelektrolyt bei pH = 3 mit N₂-Begasung (rot) und O₂- Begasung (blau). 138

Abbildung 122: Polarisationskurven von Aluminium AA6016 in 5 Gew.% NaCl bei verschiedenen pH-Werten. 139

Abbildung 123: Polarisationskurven von Aluminium AA6451 in 5 Gew.% NaCl bei verschiedenen pH-Werten. 139

8.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Überzüge auf den pressgehärteten Stählen [52, 113]....	41
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Stahlsorten [42, 116].....	41
Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der Aluminiumlegierungen 6016 [114[114] und 6451 [115] in Gew.%.....	41
Tabelle 4: Übersicht der verwendeten KTL-Lieferanten zur Beschichtung der Aluminium-Bleche. ...	43
Tabelle 5: Parameter des Lasers für die Probebleche.	44
Tabelle 6: Referenzmessung der Fluoreszenz von gelöstem Chininsulfat im Ultraform-Spalt.....	58
Tabelle 7: Kalibrierung der Helligkeitsparameter von Tb-DPA an pH-Werte.....	61
Tabelle 8: Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Lacksysteme.	86
Tabelle 9: Masseverlust aufgrund Korrosion im NSS von Stahl (CR4 und CR300) und Zink. Die Fläche der CR4- und Zink-Bleche beträgt 100 cm ² und 144 cm ² für die CR300-Bleche.	88
Tabelle 10: Verhältnis λ der tatsächlichen Länge der Filiformfäden zur horizontalen Länge für verschiedene Testdauern, Lackaufbauten und Fadenorientierungen.....	95
Tabelle 11: Übersicht der Modelle für Korrosionsprodukte und für qualitativen Vergleich in Abbildung 74 verwendete Parameter.	102
Tabelle 12: Referenzmessung der Fluoreszenz von gelöstem Chininsulfat im Usibor-Spalt.....	129
Tabelle 13: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz von Chininsulfat im Ultraform- und Usibor-Spalt.	129
Tabelle 14: Farbwerte und Helligkeitsparameter für Kalibrierung der Fluoreszenz von Tb-DPA auf Ultraform.	130
Tabelle 15: Farbwerte und Helligkeitsparameter für Kalibrierung der Fluoreszenz von Tb-DPA auf Usibor.	130
Tabelle 16: Zeitabhängigkeit der gemessenen Farbwerte und daraus ermittelte Helligkeitsparameter für Ultraform.	131
Tabelle 17: Zeitabhängigkeit der gemessenen Farbwerte und daraus ermittelte Helligkeitsparameter für Usibor.....	132
Tabelle 18: Verhältnis der tatsächlichen Länge der Filiformfäden zur horizontalen Breite für verschiedene Testdauern, Lackaufbauten und Fadenorientierungen (Ergänzung zu Tabelle 9).....	140

8.5 Literaturverzeichnis

- [1] J. Kruger, „*Cost of Metallic Corrosion*“ in *Uhlig's Corrosion Handbook*, R. Winston Re-
vie (Hrsg.): John Wiley & Sons, Inc, S. 15–20, **2011**.
- [2] H. Fang, K. Solanki und M. F. Horstemeyer, „*Numerical simulations of multiple vehicle
crashes and multidisciplinary crashworthiness optimization*“, International Journal of
Crashworthiness, Vol. 10, Nr. 2, S. 161–172, **2005**.
- [3] S. Y. Cheng *et al.*, „*Aerodynamic stability of road vehicles in dynamic pitching motion*“,
Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics, Vol. 122, S. 146–156, **2013**.
- [4] O. Zargar, A. Masoumi und A. O. Moghaddam, „*Investigation and optimization for the
dynamical behaviour of the vehicle structure*“, Int. J. Automot. Mech. Eng., Vol. 14, Nr.
2, S. 4196–4210, **2017**.
- [5] N.-C. Bösch, „*Numerische Simulation von Korrosionsprozessen für die industrielle An-
wendung*“, PhD Thesis, TU Hamburg-Harburg, **2017**.
- [6] T. Taylor und A. Clough, „*Critical review of automotive hot-stamped sheet steel from an
industrial perspective*“, Materials Science and Technology, Vol. 34, Nr. 7, S. 809–861,
2017.
- [7] R. T. Ruggeri und T. R. Beck, „*An Analysis of Mass Transfer in Filiform Corrosion*“,
Corrosion, Vol. 39, Nr. 11, S. 452–465, **1983**.
- [8] F. Ciftci, „*Analyse der Mechanismen und Einflussparameter der Filiformkorrosion bei
Aluminium mittels speziell entwickelter Messverfahren*“, PhD Thesis, RWTH Aachen,
Werkstoffanwendungen im Maschinenbau, **2012**.
- [9] H. Kaesche, „*Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktu-
elle Probleme*“, 2. Aufl., Berlin: Springer-Verlag, **1979**.
- [10] U. R. Evans, „*Metallic Corrosion, Passivity and Protection*“: E. Arnold and Company,
1937.
- [11] C. Wagner und W. Traud, „*Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlage-
rung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelekt-
roden*“, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem., Vol. 44, Nr. 7, S. 391–402, **1938**.
- [12] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., „*Korrosion von Metallen und Legierungen -
Grundbegriffe*“, DIN EN ISO 8044, **2015**.
- [13] Landolt-Börnstein, „2. TEIL / Bandteil b: Lösungsgleichgewichte I“ in *Zahlenwerte und
Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik.: II. BAND: Eigen-
schaften der Materie in ihren Aggregatzuständen.*, K. Schäfer, E. Lax, und K. H. Hell-
wege (Hrsg.), Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag, **1961**.
- [14] G. Wedler, „*Lehrbuch der physikalischen Chemie*“, 3. Aufl., Weinheim, Basel: VCH Ver-
lagsgesellschaft, **1987**.
- [15] J. Tafel, „*Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung*“, Z. Phys.
Chem., Vol. 50, Nr. 1, S. 641–712, **1905**.
- [16] T. Erdey-Grúz und M. Volmer, „*Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung*“, Z. Phys.
Chem., Vol. 150A, Nr. 1, **1930**.

- [17] J. A. V. Butler, „*Studies in heterogeneous equilibria. Part II.—The kinetic interpretation of the nernst theory of electromotive force*“, Trans. Faraday Soc., Vol. 19, Nr. March, S. 729–733, **1924**.
- [18] E. McCafferty, „*Introduction to Corrosion Science*“, New York, NY: Springer Science+Business Media, LLC, **2010**.
- [19] G. Herbsleb und H.-J. Engell, „*Untersuchungen über das Verhalten von aktivem und passivem Eisen in Schwefelsäure und über die Zerstörung der Passivschicht auf Eisen durch Chlorionen*“, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem., Vol. 65, Nr. 10, S. 881–887, **1961**.
- [20] F. Gorn und K. J. Vetter, „*Eine ellipsometrische Anordnung zur Untersuchung von Elektrodenoberflächen unter elektrochemischen Bedingungen*“, Z. Phys. Chem., Vol. 77, Nr. 1-6, S. 317–330, **1972**.
- [21] N. Sato, „*An overview on the passivity of metals*“, Corr. Sci., Vol. 31, S. 1–19, **1990**.
- [22] M. Pourbaix, „*Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*“, Houston: NACE International, **1974**.
- [23] C. P. Larrabee, „*The Effect of Specimen Position on Atmospheric Corrosion Testing of Steel*“, Trans. Electrochem. Soc., Vol. 85, Nr. 1, S. 297, **1944**.
- [24] R. W. Revie und H. H. Uhlig, „*Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering*“, 4. Aufl., Hoboken, New Jersey: Wiley, **2008**.
- [25] R. W. Revie und N. D. Greene, „*Corrosion behaviour of surgical implant materials: I. effects of sterilization*“, Corr. Sci., Vol. 9, Nr. 10, S. 755–762, **1969**.
- [26] M. Akhoondan, „*Galvanic corrosion on fastener*“, <http://www.structuremag.org/wp-content/uploads/2016/02/0316-in-1.jpg>, aufgerufen: 05.08.2017.
- [27] F. L. LaQue, „*Marine corrosion: Causes and prevention*“, New York: Wiley, **1975**.
- [28] E. McCafferty, „*Electrochemical Behavior of Iron Within Crevices in Nearly Neutral Chloride Solutions*“, J. Electrochem. Soc., Vol. 121, Nr. 8, S. 1007, **1974**.
- [29] A. Alavi und R. A. Cottis, „*The determination of pH, potential and chloride concentration in corroding crevices on 304 stainless steel and 7475 aluminium alloy*“, Corr. Sci., Vol. 27, Nr. 5, S. 443–451, **1987**.
- [30] A. Turnbull, „*The solution composition and electrode potential in pits, crevices and cracks*“, Corr. Sci., Vol. 23, Nr. 8, S. 833–870, **1983**.
- [31] M. Nishimoto *et al.*, „*Simultaneous visualization of pH and Cl⁻ distributions inside the crevice of stainless steel*“, Corr. Sci., Vol. 106, S. 298–302, **2016**.
- [32] M.-C. Zhao *et al.*, „*Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41*“, Corr. Sci., Vol. 50, Nr. 11, S. 3168–3178, **2008**.
- [33] H.-H. Strehblow, „*Nucleation and Repassivation of Corrosion Pits for Pitting on Iron and Nickel*“, Mat. Corr., Vol. 27, Nr. 11, S. 792–799, **1976**.
- [34] G. Butler, P. Stretton und J. G. Beynon, „*Initiation and Growth of Pits on High-Purity Iron and its Alloys with Chromium and Copper in Neutral Chloride Solutions*“, Br. Corros. J., Vol. 7, Nr. 4, S. 168–173, **1972**.
- [35] K. J. Vetter und H.-H. Strehblow, „*Lochfraßpotentiale und Lochfraßinhibitionsopotentiale an reinem Eisen*“, Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem., Vol. 74, Nr. 5, S. 449–455, **1970**.

- [36] J. Mankowski und Z. Szklarska-Smialowska, „*Studies on accumulation of chloride ions in pits growing during anodic polarization*“, *Corr. Sci.*, Vol. 15, Nr. 6-12, S. 493–501, **1975**.
- [37] A. Bautista, „*Filiform corrosion in polymer-coated metals*“, *Prog. Org. Coat.*, Vol. 28, Nr. 1, S. 49–58, **1996**.
- [38] W. Funke, „*Blistering of paint films and filiform corrosion*“, *Prog. Org. Coat.*, Vol. 9, Nr. 1, S. 29–46, **1981**.
- [39] J.L. Delplancke *et al.*, „*Filiform corrosion: Interactions between electrochemistry and mechanical properties of the paints*“, *Prog. Org. Coat.*, Vol. 43, Nr. 1-3, S. 64–74, **2001**.
- [40] H. Karbasian und A. E. Tekkaya, „*A review on hot stamping*“, *J. Mater. Process Tech.*, Vol. 210, Nr. 15, S. 2103–2118, **2010**.
- [41] Daimler AG, „*Flachzeug aus Stahl zur Kaltumformung - Vorgaben zur Bauteilkonstruktion*“, Werknorm MBN 11251-2, **2016**.
- [42] Verband der Automobilindustrie e.V., „*Flacherzeugnisse aus Stahl zur Kaltumformung*“, VDA 239-100, **2016**.
- [43] Norrbottens Jaernverk Ab, „*Manufacturing A Hardened Steel Article*“, Patent SE 7315058 A, **1973**.
- [44] G. Berglund, „*The History of Hardening of Boron Steel in Northern Sweden*“ in *1st International Conference on Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel*, S. 175–177, **2008**.
- [45] ArcelorMittal, „*Steels for hot stamping - Usibor®*“, http://automotive.arcelormittal.com/saturnus/sheets/E_EN.pdf, aufgerufen: 08.12.2017.
- [46] Daimler AG, „*Die Rohbaukarosserie der neuen S-Klasse besteht zur Hälfte aus höchstfesten Hightech-Stahllegierungen - ein neuer Spitzenwert in der Automobiltechnik.*“, <https://media.daimler.com/marsMediaSite/de/instance/picture.xhtml?oid=6680580&ls=L2RIL2luc3RhbmNIL2tvLn-hodG1sP3JlbElkPTEwMDEmZnJvbU9pZD05MjY2OTU2JnJlc3VsdEluZm9UeX-BISWQ9MTcyJmJvcnRlcnM9dHJ1ZSZzdHlsZUlkPTUx-MzgmZmlld1R5cGU9dGh1bWJzJnNvcnREZWZpbml0aW9uP-VBVQkxJU0hFRF9BVC0yJm9pZD05MjY2OTU2JnRodWliU2NhbGVJbmRleD0wJnJvd0NvdW50c0luZGV4PTU!&rs=31>, aufgerufen: 23.10.2018.
- [47] M. Naderi, „*Hot stamping of ultra high strength steels*“, Ph.D. Thesis, RWTH Aachen, **2007**.
- [48] M. Merklein und J. Lechler, „*Investigation of the thermo-mechanical properties of hot stamping steels*“, *J. Mater. Process Tech.*, Vol. 177, Nr. 1-3, S. 452–455, **2006**.
- [49] M. C. Somani *et al.*, „*Dimensional Changes and Microstructural Evolution in a B-bearing Steel in the Simulated Forming and Quenching Process*“, *ISIJ Int.*, Vol. 41, Nr. 4, S. 361–367, **2001**.
- [50] J. Yanagimoto und K. Oyamada, „*Mechanism of Springback-Free Bending of High-Strength Steel Sheets under Warm Forming Conditions*“, *CIRP Annals*, Vol. 56, Nr. 1, S. 265–268, **2007**.
- [51] P. Drillet, D. Spehner und R. Kefferstein, „*Coated steels strips, methods of making the same, methods of using the same, stamping blanks prepared from the same, stamped*“

- products prepared from the same, and articles of manufacture which contain such a stamped product*“, Patent WO 2008/053273 A1, **2008**.
- [52] voestalpine Stahl GmbH (Hrsg.), „*phs-ultraform*[®]: Datenblatt“, aufgerufen: 29.08.2017, **2017**.
- [53] D. W. Fan und B. C. de Cooman, „*State-of-the-Knowledge on Coating Systems for Hot Stamped Parts*“, Steel Res. Int., Vol. 83, Nr. 5, S. 412–433, **2012**.
- [54] D. W. Fan *et al.*, „*Coating Degradation in Hot Press Forming*“, ISIJ Int., Vol. 50, Nr. 4, S. 561–568, **2010**.
- [55] K. Wang *et al.*, „*Investigation on cracking characteristics of Al–Si coating on hot stamping boron steel parts based on surface strain analysis*“, Surf. Coat. Technol., Vol. 309, S. 282–294, **2017**.
- [56] T. Nishimura, „*Rust formation and corrosion performance of Si- and Al-bearing ultrafine grained weathering steel*“, Corr. Sci., Vol. 50, Nr. 5, S. 1306–1312, **2008**.
- [57] C. Allély *et al.*, „*Anticorrosion mechanisms of aluminized steel for hot stamping*“, Surf. Coat. Technol., Vol. 238, S. 188–196, **2014**.
- [58] M. Fleischanderl *et al.*, „*Method for producing a hardened steel part*“, Patent US 2007/0256808 A1, **2007**.
- [59] A. Q. Vu *et al.*, „*In situ investigation of sacrificial behaviour of hot dipped AlSi coating in sulphate and chloride solutions*“, Corr. Sci., Vol. 70, S. 112–118, **2013**.
- [60] M. Suehiro *et al.*, NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT (Hrsg.), „*Nippon Steel Technical Report: Properties of Aluminum-coated Steels for Hot-forming*“ 88, **2003**.
- [61] L. Dosdat *et al.*, „*Corrosion Resistance of Different Metallic Coatings on Press-Hardened Steels for Automotive*“, Steel Res. Int., Vol. 82, Nr. 6, S. 726–733, **2011**.
- [62] R. Grigorieva *et al.*, „*Phase Transformations in the Al-Si Coating during the Austenitization Step*“, SSP, Vol. 172-174, S. 784–790, **2011**.
- [63] K. Takagi, E. Nakanishi und T. Yoshida, „*Aluminium-coated structural member and production method*“, Patent EP 1380666 B1, **2004**.
- [64] J. Maki und M. Suehiro, „*Effects of heating atmosphere and steel chemistry on delamination of the surface layer of aluminized steel*“, Surf. Coat. Technol., Vol. 206, Nr. 19-20, S. 3869–3874, **2012**.
- [65] D. W. Fan und B. C. de Cooman, „*Formation of an Aluminide Coating on Hot Stamped Steel*“, ISIJ Int., Vol. 50, Nr. 11, S. 1713–1718, **2010**.
- [66] A. R. Marder, „*The metallurgy of zinc-coated steel*“, Prog. Mater Sci., Vol. 45, Nr. 3, S. 191–271, **2000**.
- [67] J.-K. Chang *et al.*, „*Microstructural Evaluation and Property Change of 5 Wt Pct Al-Zn Coating on Press Hardening Steel During Austenitization*“, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 49, Nr. 8, S. 3715–3728, **2018**.
- [68] F. Thébault *et al.*, „*Influence of magnesium content on the corrosion resistance of the cut-edges of Zn–Mg-coated steel*“, Corr. Sci., Vol. 97, S. 100–106, **2015**.
- [69] T. Prosek *et al.*, „*Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions*“, Corr. Sci., Vol. 49, Nr. 6, S. 2676–2693, **2007**.

- [70] R. Krieg *et al.*, „*Cathodic self-healing at cut-edges: The effect of Zn²⁺ and Mg²⁺ ions*“, *Corr. Sci.*, Vol. 65, S. 119–127, **2012**.
- [71] J. Kondratiuk *et al.*, „*Zinc coatings for hot sheet metal forming: Comparison of phase evolution and microstructure during heat treatment*“, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 205, Nr. 17-18, S. 4141–4153, **2011**.
- [72] R. Autengruber *et al.*, „*Surface and Coating Analysis of Press-Hardened Hot-Dip Galvanized Steel Sheet*“, *Steel Res. Int.*, Vol. 83, Nr. 11, S. 1005–1011, **2012**.
- [73] R. Autengruber, G. H. Luckeneder und A. W. Hassel, „*Corrosion of press-hardened galvanized steel*“, *Corr. Sci.*, Vol. 63, S. 12–19, **2012**.
- [74] P. Volovitch *et al.*, „*Understanding corrosion via corrosion product characterization: II. Role of alloying elements in improving the corrosion resistance of Zn–Al–Mg coatings on steel*“, *Corr. Sci.*, Vol. 53, Nr. 8, S. 2437–2445, **2011**.
- [75] S. M. Sharland, „*A review of the theoretical modelling of crevice and pitting corrosion*“, *Corr. Sci.*, Vol. 27, Nr. 3, S. 289–323, **1987**.
- [76] J. Xiao und S. Chaudhuri, „*Predictive modeling of localized corrosion: An application to aluminum alloys*“, *Electrochim. Acta*, Vol. 56, Nr. 16, S. 5630–5641, **2011**.
- [77] L. C. Abodi *et al.*, „*Modeling localized aluminum alloy corrosion in chloride solutions under non-equilibrium conditions: Steps toward understanding pitting initiation*“, *Electrochim. Acta*, Vol. 63, S. 169–178, **2012**.
- [78] F. Thébault *et al.*, „*Reliability of numerical models for simulating galvanic corrosion processes*“, *Electrochim. Acta*, Vol. 82, S. 349–355, **2012**.
- [79] W. Sun *et al.*, „*An arbitrary Lagrangian–Eulerian model for modelling the time-dependent evolution of crevice corrosion*“, *Corr. Sci.*, Vol. 78, S. 233–243, **2014**.
- [80] D. Höche, „*Simulation of Corrosion Product Deposit Layer Growth on Bare Magnesium Galvanically Coupled to Aluminum*“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 162, Nr. 1, C1-C11, **2015**.
- [81] W. Mai, S. Soghrati und R. G. Buchheit, „*A phase field model for simulating the pitting corrosion*“, *Corr. Sci.*, Vol. 110, S. 157–166, **2016**.
- [82] J. W. Cahn und S. M. Allen, „*A Microscopic Theory for Domain Wall Motion and Its Experimental Verification in Fe-Al Alloy Domain Growth Kinetics*“, *J. Phys. Colloques*, Vol. 38, Nr. C7, C751-C754, **1977**.
- [83] J. W. Cahn und J. E. Hilliard, „*Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy*“, *J. Chem. Phys.*, Vol. 28, Nr. 2, S. 258–267, **1958**.
- [84] W. Mai und S. Soghrati, „*A phase field model for simulating the stress corrosion cracking initiated from pits*“, *Corr. Sci.*, Vol. 125, S. 87–98, **2017**.
- [85] W. Mai und S. Soghrati, „*New phase field model for simulating galvanic and pitting corrosion processes*“, *Electrochim. Acta*, Vol. 260, S. 290–304, **2018**.
- [86] Z. Chen und F. Bobaru, „*Peridynamic modeling of pitting corrosion damage*“, *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 78, S. 352–381, **2015**.
- [87] Z. Chen, G. Zhang und F. Bobaru, „*The Influence of Passive Film Damage on Pitting Corrosion*“, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 163, Nr. 2, C19-C24, **2015**.

- [88] D. De Meo und E. Oterkus, „*Finite element implementation of a peridynamic pitting corrosion damage model*“, *Ocean Eng.*, Vol. 135, S. 76–83, **2017**.
- [89] J. Lampe und R. Hamann, „*Probabilistic model for corrosion degradation of tanker and bulk carrier*“, *Mar. Struct.*, Vol. 61, S. 309–325, **2018**.
- [90] D. Ritchie *et al.*, „*Probabilistic tools for planning of inspection and repair of corroded pipelines*“ in *17th Int. Conf. Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, S. 5–9, **1998**.
- [91] J. Guo *et al.*, „*Time-varying ultimate strength of aging tanker deck plate considering corrosion effect*“, *Mar. Struct.*, Vol. 21, Nr. 4, S. 402–419, **2008**.
- [92] C. Guedes Soares und Y. Garbatov, „*Reliability of maintained, corrosion protected plates subjected to non-linear corrosion and compressive loads*“, *Mar. Struct.*, Vol. 12, Nr. 6, S. 425–445, **1999**.
- [93] C. Guedes Soares, Y. Garbatov und A. Zayed, „*Effect of environmental factors on steel plate corrosion under marine immersion conditions*“, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol. 46, Nr. 4, S. 524–541, **2011**.
- [94] C. F. Pérez-Brokate *et al.*, „*Overview of Cellular Automaton Models for Corrosion*“ in *Lecture Notes in Computer Science / Theoretical Computer Science and General Issues*, vol. 8751, *Cellular automata*, J. Was (Hrsg.), Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, S. 187–196, **2014**.
- [95] B. Malki und B. Baroux, „*Computer simulation of the corrosion pit growth*“, *Corr. Sci.*, Vol. 47, Nr. 1, S. 171–182, **2005**.
- [96] D. di Caprio *et al.*, „*Morphology of corroded surfaces: Contribution of cellular automaton modelling*“, *Corr. Sci.*, Vol. 53, Nr. 1, S. 418–425, **2011**.
- [97] P. Meakin, T. Jøssang und J. Feder, „*Simple passivation and depassivation model for pitting corrosion*“, *Phys. Rev. E*, Vol. 48, Nr. 4, S. 2906–2916, **1993**.
- [98] K.-C. Lan *et al.*, „*Scale removal oxidation behavior of metal in supercritical water modeled by cellular automaton*“, *Prog. Nucl. Energ.*, Vol. 53, Nr. 7, S. 1034–1038, **2011**.
- [99] T. Tan, Y. Chen und H. Chen, „*An improved mesoscopic oxidation model of metals in lead bismuth eutectic*“, *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 43, Nr. 2, S. 251–267, **2008**.
- [100] C. Vautrin-Ul *et al.*, „*Simulations of Corrosion Processes with Spontaneous Separation of Cathodic and Anodic Reaction Zones*“, *Pol. J. Chem.*, Vol. 78, Nr. 9, S. 1795–1810, **2004**.
- [101] F. D. A. Aarão Reis, J. Stafiej und J.-P. Badiali, „*Scaling theory in a model of corrosion and passivation*“, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, Nr. 35, S. 17554–17562, **2006**.
- [102] R. G. Kasper und M. G. April, „*Electrogalvanic Finite Element Analysis of Partially Protected Marine Structures*“, *Corrosion*, Vol. 39, Nr. 5, S. 181–188, **1983**.
- [103] E. C. Hume, „*Boundary Element and Finite Element Method for Moving Boundary Electrochemical Problems*“, Ph.D. Thesis, Institute of Technology Massachusetts, Dept. of Chemical Engineering, **1983**.
- [104] N. G. Zamani, J. F. Porter und A. A. Mufti, „*A survey of computational efforts in the field of corrosion engineering*“, *Int. J. Numer. Meth. Engng.*, Vol. 23, Nr. 7, S. 1295–1311, **1986**.

- [105] K. B. Deshpande, „Validated numerical modelling of galvanic corrosion for couples: Magnesium alloy (AE44)-mild steel and AE44-aluminium alloy (AA6063) in brine solution“, *Corr. Sci.*, Vol. 52, Nr. 10, S. 3514–3522, **2010**.
- [106] Comsol Group, „Atmospheric Corrosion Multiphysics 5.3a Application Library“, Multiphysics 5.3a Application Library, https://www.comsol.com/model/download/463371/models.corr.atmospheric_corrosion.pdf, aufgerufen: 08.08.2018.
- [107] M. Faraday, „Experimental Researches in Electricity. Seventh Series“, *Philos. T. R. Soc. Lond.*, Vol. 124, S. 77–122, **1834**.
- [108] J. Donea *et al.*, „Arbitrary Lagrangian-Eulerian Methods“ in *Encyclopedia of computational mechanics: Volume 1: Fundamentals.*, E. Stein, T. J. R. Hughes, und R. d. Borst (Hrsg.), Chichester: Wiley, **2004**.
- [109] K. B. Deshpande, „Numerical modeling of micro-galvanic corrosion“, *Electrochim. Acta*, Vol. 56, Nr. 4, S. 1737–1745, **2011**.
- [110] S. K. Thamida, „Modeling and simulation of galvanic corrosion pit as a moving boundary problem“, *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 65, S. 269–275, **2012**.
- [111] L. A. Shaik und S. K. Thamida, „Surface evolution of a corroding metal as a moving boundary problem by random assignment of anodic and cathodic sites“, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 780, S. 264–270, **2016**.
- [112] N.-C. Bösch und A. Mittelbach, „Verfahren zur simulierten Ermittlung eines Korrosionsverlaufs eines Bauteils“, Patent DE 102015010753 A1, **2017**.
- [113] N.-C. Bösch *et al.*, „Predictive modeling of long-time crevice evolution at e-coat defects under climate chamber test conditions“, *Mat. Corr.*, Vol. 68, Nr. 7, S. 699–710, **2017**.
- [114] J.-P. Laurent *et al.*, „Coated hot- and cold-rolled steel sheet comprising a very high resistance after thermal treatment“, Patent US 6296805 B1, **2001**.
- [115] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., „Aluminium und Aluminiumlegierungen – Chemische Zusammensetzung und Form von Halbzeug – Aluminium und Aluminiumlegierungen – Chemische Zusammensetzung und Form von Halbzeug – Teil 3: Chemische Zusammensetzung und Erzeugnisformen“, DIN EN 573-3, **2013**.
- [116] Novelis, „AdvanzTM 6HS – e/s600“, http://2gjjon1sdeu33dnmvp1qwsdx.wpen-gine.netdna-cdn.com/wp-content/uploads/2018/04/Advanz-6HS-e_s600-DataSheet.pdf, aufgerufen: 23.02.2019.
- [117] M. Spittel und T. Spittel, „Steel symbol/number: 22MnB5/1.5528“ in *Landolt-Börnstein - Group VIII Advanced Materials and Technologies (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)*, 2C1, *Metal Forming Data - Ferrous Alloys - deformation behaviour*, W. Martienssen und H. Warlimont (Hrsg.), Berlin, Heidelberg: Springer, S. 930–935, **2009**.
- [118] A. Goldschmidt und H.-J. Streitberger, „BASF - Handbuch Lackiertechnik“, Hannover: Vincentz, **2002**.
- [119] D. R. Gard, „Phosphoric Acids and Phosphates“ in *Volume 18, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, J. I. Kroschwitz und A. Seidel (Hrsg.), 5. Aufl., Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, **2006**.

- [120] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., „*Beschichtungsstoffe - Leitfaden zum Anbringen von Ritzen durch eine Beschichtung auf Metallplatten für Korrosionsprüfungen*“, DIN EN ISO 17872, **2006**.
- [121] Trumpf, „*TruMark Serie 3000: Technische Daten*“, https://www.trumpf.com/no_cache/de_DE/produkte/laser/beschriftungslaser/trumark-serie-3000/product_data_sheet/download/TruMark%2520Serie%25203000.pdf, aufgerufen: 25.10.2018.
- [122] Trumpf, „*TruMark Station 3000: Technische Daten*“, https://www.trumpf.com/no_cache/de_DE/produkte/maschinen-systeme/markiersysteme/trumark-station-3000/product_data_sheet/download/TruMark%2520Station%25203000.pdf, aufgerufen: 25.10.2018.
- [123] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., „*Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfungen*“, DIN EN ISO 9227, **2017**.
- [124] N. LeBozec, N. Blandin und D. Thierry, „*Accelerated corrosion tests in the automotive industry: A comparison of the performance towards cosmetic corrosion*“, *Mat. Corr.*, Vol. 59, Nr. 11, S. 889–894, **2008**.
- [125] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., „*Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Beständigkeit gegen Filiformkorrosion – Teil 2: Aluminium als Substrat*“, DIN EN ISO 4623-2, **2016**.
- [126] Sartorius AG, „*Sartorius Analysenwaagen: Service-Handbuch für BP- / GP- / LA-Modelle*“, <https://www.dataweigh.com/media/3570/w-5039-d99071.pdf>, aufgerufen: 30.08.2019.
- [127] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., „*Korrosion von Metallen und Legierungen – Entfernen von Korrosionsprodukten von Korrosionsprobekörpern*“, DIN EN ISO 8407, **2014**.
- [128] Gamry Instruments, „*Interface 1010TM Potentiostat/Galvanostat/ZRA Operator's Manual*“, <https://www.gamry.com/assets/Uploads/Interface1010-Operators-Manual.pdf>, aufgerufen: 06.04.2019.
- [129] Gamry Instruments, „*ParaCell Electrochemical Cell Kit: Data Sheet*“, <https://www.gamry.com/assets/Uploads/ParaCell-Data-Sheet-9-20-2010.pdf>, aufgerufen: 09.01.2018.
- [130] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., „*Metallische Überzüge - Schichtdickenmessung - Coulometrisches Verfahren durch anodisches Ablösen*“, DIN EN ISO 2177, **2004**.
- [131] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., „*Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben: Teil 2: Datenerfassung*“, DIN EN ISO 16773-2, **2016**.
- [132] M. Wünsche, „*Numerische Korrosionssimulation von konstruktiven Schwachstellen für die industrielle Anwendung*“, PhD Thesis, Technische Universität Dresden, Institut für Automobiltechnik Dresden, **2020**.
- [133] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., „*Beschichtungsstoffe – Beurteilung von Beschichtungsschäden – Beurteilung der Menge und der Größe von Schäden und der In-*

tensität von gleichmäßigen Veränderungen im Aussehen – Teil 8: Bewertung der von einem Ritz oder einer anderen künstlichen Verletzung ausgehenden Enthaftung und Korrosion“, DIN EN ISO 4628-8, **2013**.

- [134] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., „*Beschichtungsstoffe - Beurteilung von Beschichtungsschäden - Bewertung der Menge und der Größe von Schäden und der Intensität von gleichmäßigen Veränderungen im Aussehen - Teil 10: Bewertung der Filiformkorrosion*“, DIN EN ISO 4628-10, **2016**.
- [135] SYSMAX Innovations Co., „*Nitecore®: CU6 User Manual*“, <https://flashlight.nitecore.com/Uploads/FLASHLIGHTS/download/1521778838.pdf>, aufgerufen: 06.03.2018.
- [136] Comsol Group (Hrsg.), „*Multiphysics Reference Manual, Version 5.1*“, www.comsol.com, **2017**.
- [137] Comsol Group (Hrsg.), „*Corrosion Module: User's Guide*“, **2017**.
- [138] J. Burkey, „*LOWESS, Locally Weighted Scatterplot Smoothing: for linear and non-linear data (Matlab-Skript)*“, <https://de.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/22470-lowess-locally-weighted-scatterplot-smoothing-for-linear-and-non-linear-data-enhanced>, aufgerufen: 19.09.2017.
- [139] P. R. Amestoy, I. S. Duff und J.-Y. L'Excellent, Council for the Central Laboratory of the Research Councils (Hrsg.), „*Multifrontal Parallel Distributed Symmetric and Unsymmetric Solver*“ ISSN 1358-6254, **1998**.
- [140] P. R. Amestoy, I. S. Duff und J.-Y. L'Excellent, „*Multifrontal parallel distributed symmetric and unsymmetric solvers*“, *Comp. Meth. Appl. Mech. Eng.*, Vol. 184, Nr. 2-4, S. 501–520, **2000**.
- [141] C. F. Curtiss und J. O. Hirschfelder, „*Integration of Stiff Equations*“, *PNAS*, Vol. 38, Nr. 3, S. 235–243, **1952**.
- [142] J. Dannemann, „*Charakterisierung von pressgehärteten Stählen in Abhängigkeit des pH-Werts und der Cl⁻-Konzentration im Hinblick auf Korrosionsbeständigkeit*“, Master Thesis, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Werkstoff- und Fügetechnik, **2018**.
- [143] S. G. Schulman *et al.*, „*Fluorescence of 6-Methoxyquinoline, Quinine, and Quinidine in Aqueous Media*“, *J. Pharm. Sci.*, Vol. 63, Nr. 6, S. 876–880, **1974**.
- [144] D. Pant, H. B. Tripathi und D. D. Pant, „*Time resolved fluorescence spectroscopy of quinine sulphate, quinidine and 6-methoxyquinoline: PH dependence*“, *J. Lumin.*, Vol. 51, Nr. 4, S. 223–230, **1992**.
- [145] O. Stern und M. Volmer, „*Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz*“, *Physikalische Zeitschrift*, Vol. 20, S. 183–188, **1919**.
- [146] T. K. Trout *et al.*, „*Effect of pH on the emission properties of aqueous tris(2,6-dipicolinato)terbium(III) complexes*“, *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 155, Nr. 1, S. 13–15, **1989**.
- [147] H. Lehmann, „*Mechanische und Permeabilitätseigenschaften von freitragenden Lackfilmen*“, Diplomarbeit, Hochschule Esslingen, Fakultät Angewandte Naturwissenschaften, **2009**.
- [148] L. Nicodemo *et al.*, „*Water and oxygen transport as performance parameters of paint films*“, *Journal of Membrane Science*, Vol. 52, Nr. 3, S. 393–403, **1990**.

- [149] C. Pérez *et al.*, „*Characterisation of the barrier properties of different paint systems: Part I. Experimental set-up and ideal Fickian diffusion*“, Prog. Org. Coat., Vol. 36, Nr. 1-2, S. 102–108, **1999**.
- [150] N. Fredj *et al.*, „*Evidencing antagonist effects of water uptake and leaching processes in marine organic coatings by gravimetry and EIS*“, Prog. Org. Coat., Vol. 67, Nr. 3, S. 287–295, **2010**.
- [151] J.M. Hu, J. Q. Zhang und C. N. Cao, „*Determination of water uptake and diffusion of Cl⁻ ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy*“, Prog. Org. Coat., Vol. 46, Nr. 4, S. 273–279, **2003**.
- [152] P. Matysik, S. Jóźwiak und T. Czujko, „*Characterization of Low-Symmetry Structures from Phase Equilibrium of Fe-Al System-Microstructures and Mechanical Properties*“, Materials (Basel, Switzerland), Vol. 8, Nr. 3, S. 914–931, **2015**.
- [153] P. Pokorný, J. Cinert und Z. Pala, „*Fe-Zn intermetallic phases prepared by diffusion annealing and spark-plasma sintering*“, Mater. Tehnol., Vol. 50, Nr. 2, S. 253–256, **2016**.
- [154] J. Foct, „*Relaxation of stresses by cracks in intermetallic coatings: Application to galvanizing*“, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 28, Nr. 1, S. 127–132, **1993**.
- [155] H. Leth-Olsen, „*Filiform Corrosion of Painted Aluminium Coil Materials*“, PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology Trondheim, Department of Electrochemistry, **1996**.
- [156] M. Spoelstra, „*Filiform Corrosion of Anodised Aluminium Alloys*“, PhD Thesis, TU Delft, Faculty of Aerospace Engineering, **2000**.
- [157] T. Gießgen *et al.*, „*Enhanced predictive corrosion modeling via randomly distributed boundary conditions*“, Mat. Corr., Vol. 69, Nr. 12, 1720-1728, **2018**.
- [158] The International Nickel Company (Hrsg.), „*Corrosion resistance of the austenitic chromium-nickel stainless steels in chemical environments*“, **1963**.
- [159] R. S. Dubey und Y. Potdar, „*Corrosion inhibition of 304 stainless steel in sodium chloride by ciprofloxacin and norfloxacin*“, Indian Journal of Chemical Technology, Vol. 16, S. 334–338, **2009**.
- [160] S. Elbeik, A. C. C. Tseung und A. L. Mackay, „*The formation of calcareous deposits during the corrosion of mild steel in sea water*“, Corr. Sci., Vol. 26, Nr. 9, S. 669–680, **1986**.
- [161] T. Gießgen *et al.*, „*Enhanced predictive corrosion modelling with implicit corrosion products*“, Mat. Corr., Vol. 70, Nr. 12, S. 2247–2255, **2019**.
- [162] N. Yamamoto, „*Studies on the Generation and Progression of Corrosion in Structural Hull Members*“, Nippon Kaiji Kyōkai NK Tech Bulletin, S. 43–49, **1997**.
- [163] M. Dahms *et al.*, „*A simple model for long-time degradation of magnesium under physiological conditions*“, Mat. Corr., Vol. 13, S. 156, **2017**.
- [164] N. C. Barnard, S. G. R. Brown und H. N. McMurray, „*Modelling the localized corrosion effects experienced by zinc–4.5wt.% aluminium steel coatings in 5% NaCl solution*“ in *WIT Transactions on Engineering Sciences*, v. 48, *Simulation of electrochemical processes*, C. A. Brebbia, V. G. DeGiorgi, und R. A. Adey (Hrsg.), Southampton, UK, Boston: WIT Press, S. 99–108, **2005**.

- [165] Y. L. Cheng *et al.*, „*A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers*“, *Corr. Sci.*, Vol. 46, Nr. 7, S. 1649–1667, **2004**.
- [166] C. Hahin, „*Filiform Corrosion*“ in *Corrosion*, vol. 13, *ASM Handbook*, G. W. Powell (Hrsg.), 9. Aufl., Metals Park: American Society for Metals, S. 226–236, **1992**.
- [167] M. Huisert, „*Electrochemical characterisation of filiform corrosion on aluminium rolled products*“, PhD Thesis, Technische Universität Delft, **2001**.
- [168] F. Brau *et al.*, „*Filiform corrosion as a pressure-driven delamination process*“, *Soft matter*, Vol. 15, Nr. 4, S. 803–812, **2019**.
- [169] H.J.W. Lenderink, „*Filiform corrosion of coated aluminium alloys: A study of mechanisms*“, PhD Thesis, Technische Universität Delft, **1995**.
- [170] H. N. McMurray *et al.*, „*The kinetics and mechanisms of filiform corrosion on aluminium alloy AA6111*“, *Electrochim. Acta*, Vol. 55, Nr. 27, S. 7843–7852, **2010**.
- [171] J. M. C. Mol, „*Filiform corrosion of aluminium alloys: The effect of microstructural variations in the substrate*“, Delft: DocVision BV, **2000**.
- [172] J. M. C. Mol *et al.*, „*A filiform corrosion and potentiodynamic polarisation study of some aluminium alloys*“, *J. Mater. Sci.*, Vol. 35, Nr. 7, S. 1629–1639, **2000**.
- [173] J. Morita und M. Yoshida, „*Effects of Free Tin on Filiform Corrosion Behavior of Lightly Tin-Coated Steel*“, *Corrosion*, Vol. 50, Nr. 1, S. 11–19, **1994**.
- [174] N. Wint *et al.*, „*The kinetics and mechanism of filiform corrosion occurring on zinc-aluminium-magnesium coated steel*“, *Corr. Sci.*, S. 108073, **2019**.
- [175] A.T.A. Jenkins und R. D. Armstrong, „*The breakdown in the barrier properties of organic coatings due to filiform corrosion*“, *Corr. Sci.*, Vol. 38, Nr. 7, S. 1147–1157, **1996**.
- [176] H. Leidheiser, „*Corrosion of Painted Metals—A Review*“, *Corrosion*, Vol. 38, Nr. 7, S. 374–383, **1982**.