



Matthias Wünsche

Numerische Korrosions- simulation von konstruktiven Schwachstellen für die industrielle Anwendung

Schriftenreihe des Lehrstuhls
Kraftfahrzeugtechnik

Herausgeber Prof. Dr.-Ing. Günther Prokop Band 13



Schriftenreihe des Lehrstuhls

Kraftfahrzeugtechnik

Herausgeber Prof. Dr.-Ing. Günther Prokop

Band 13

ISSN 2509-694X





DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

Numerische Korrosionssimulation von konstruktiven Schwachstellen für die industrielle Anwendung

Bearbeiter

Matthias Wünsche

geb. am 06.10.1989 in Görlitz



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2020

Zugl.: (TU) Dresden, Univ., Diss., 2020

Gutachter der Dissertation:

1.Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Günther Prokop

2.Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Niels Modler

Tag der Einreichung: 10.06.2019

Tag der Verteidigung: 09.07.2020

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2020

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2020

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7253-7

eISBN 978-3-7369-6253-8



Danksagung

Jeder, der einmal eine derartige Arbeit verfasst hat weiß, dass so etwas ohne Unterstützung kaum möglich ist. Daher gilt mein herzlichster Dank allen, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre:

- **Prof. Dr.-Ing. Günther Prokop** für die Betreuung, das Vertrauen und die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas.
- **Prof. Dr.-Ing. Niels Modler** für die Aufgeschlossenheit und die Übernahme des Zweitgutachtens.
- **Dr. Andreas Mittelbach** für eine lehrreiche Zeit, viele intensive Diskussionen zum Dienstagabend und den immerwährenden Glauben an das Gelingen.
- Der **Abteilung Oberfläche und Korrosionsschutz Gesamtfahrzeug** der Daimler AG für eine angenehme Arbeitsatmosphäre auch neben den fachlichen Themen.
- Allen weiteren **Kollegen der Daimler AG** für die Möglichkeit zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen und die oftmals unkomplizierte Abstimmung.
- Meinen Studenten **Anna Hillmann, Bilal Demir, Claudia Schillinger, Johannes Kolb, Johannes Rothfuchs, Maria Luburic, Maximilian Frisch und Stefan Babel** für ihr Vertrauen, die unglaubliche Unterstützung, die Kreativität sowie die vielen fachlichen und auch persönlichen Diskussionen.
- **Tom Gießgen** für die Unterstützung, den Austausch und seine findigen Ideen.
- **Dr. Nils Bösch** für so viel mehr als nur die gute Einarbeitung. Danke für geteiltes Leid und geteilte Freude.
- **Meinen Freunden, meiner Familie und meiner Schwieger-Familie** für den Rückhalt, den Glauben an die Sache und die Anteilnahme. Hervorzuheben sind dabei meine Eltern **Barbara und Thomas**, die wahrscheinlich einen größeren Anteil an der Arbeit haben, als sie denken.
- **Meiner Frau Marie, meiner Tochter Frieda und meinem Sohn Gustav** für die Ablenkung von der Promotion, ihre Opferbereitschaft, ihre Liebe und die Motivation. Ich danke für die Freude, die sie in mein Leben bringen, und die Kraft, die sie mir geben.

Danke.

Kurzfassung

Um die komplexen Mechanismen des Korrosionsprozesses im Rahmen einer Simulationsmethode für die industrielle Anwendung darstellen zu können, ist die Reduktion der Lösungsvariablen in der Finite-Elemente-Methode (FEM) durch die Verwendung von Polarisationskurven, die unter definierten Umgebungsbedingungen gemessen werden, zweckmäßig. Dieses zuvor entwickelte Materialmodell ist jedoch nur für definierte Vorschädigungen und nicht für konstruktive Schwachstellen anwendbar. Daher werden in dieser Arbeit zwei Simulationsansätze zur Erweiterung dieses Aufsatzpunktes beschrieben, die durch die Integration des Initiierungsschrittes die Simulation der Kanten- und Flanschkorrosion ermöglichen. Das methodische Vorgehen ist für beide Anwendungsfälle wie folgt: 1. Geometrische Charakterisierung, 2. Ermittlung von Kennwerten, 3. Entwicklung des Simulationsmodells, 4. Parameterstudien und 5. Validierung des Ansatzes.

Im Bereich der Kante werden anhand der definierten Geometrien rechtwinklig, rund und geschlagen, vor allem die experimentellen Werte der Kantenüberdeckung und der elektrochemischen Impedanz unter verschiedenen Einflussgrößen ermittelt. Diese weisen eine deutliche Abhängigkeit der Kantenform, der KTL-Beschichtung und der durchgeführten Korrosionsprüfung auf die Korrosion nach. Zudem lassen sich die zeitlichen Phasen Diffusion, Initiierung und Ausbreitung ableiten, welche die Basis des erweiterten Simulationsmodells bilden. Im Modell selbst bestimmt eine zeit- und ortsabhängige Widerstandsfunktion die spezifischen qualitativen und quantitativen Eigenschaften der Kantenkorrosion. Die Simulationsergebnisse der Parameterstudien korrelieren dabei mit den versuchstechnisch ermittelten Validierungsdaten.

Zur Erweiterung hinsichtlich der Flanschkorrosion werden zunächst relevante Spalthöhen an Punktschweißflanschen bestimmt. Das Simulationsmodell der Flanschkorrosion vereinigt ein Modell zur Berechnung der diffusionsgesteuerten Sauerstoffkonzentration im Spalt mit einem Modell zur Simulation einer Oberfläche in Form einer zeit- und ortsabhängigen Kombination von sauerstoff- und stickstoffbeeinflussten Polarisationskurven. Die Simulationsergebnisse der korrodierten Oberfläche weisen dabei vergleichbare Abhängigkeiten zu den im Versuch ermittelten Werten auf.

Beide Simulationsansätze ermöglichen somit die Simulation des jeweiligen Anwendungsfalls, ohne dabei die Struktur des vorliegenden Materialmodells zu verlassen. Dabei werden durch geeignete analytische Funktionen die Quantitäten geometrischer Eigenschaften in einfache Ersatzgeometrien implementiert. Diese Vorteile führen zusammen mit der hohen Effizienz der beiden Modelle zu einer guten Anwendbarkeit in der Industrie.



Abstract

The reduction of solution variables in the finite element method (FEM) is necessary to implement the complex mechanisms of the corrosion process in a simulation approach for industrial application. Therefore, polarization curves which are measured under well-defined conditions are used in a very efficient material model to simulate defined coating defects. Since design weaknesses cannot be simulated with this base model, the present work describes two extending simulation approaches to realize the corrosion initiation step on edges and in flanges. The methodical procedure for the model extension development is the same for both, edge and flange corrosion models: 1. geometrical characterization, 2. determination of input values, 3. model development, 4. parameter studies and 5. validation.

In terms of edges the experimental values of edge coverage and electrochemical impedances are determined under various influences on defined rectangular, round and cut edge geometries. Thereby, clear dependencies of the edge radius, the formulation of the cathodic dip coating and its thickness as well as the corrosion test are proved. Furthermore, the investigation of the three temporal stages of diffusion, initiation and propagation is considered as the basis of the developed simulation model. A time and position depending impedance function specifies the qualitative and quantitative properties of the edge corrosion in the model. The parameter study results correlate with the experimental validation values.

Regarding flanges the crevice heights in spot welding flanges are determined first. The subsequently developed simulation model of flange corrosion combines a model for the diffusion controlled oxygen concentration in the crevice with a model which simulates the uniform corrosion on surfaces. This is enabled by a time and position depending combination of polarization curves which are measured under oxygen and nitrogen influence. The simulation and experimental results show comparable dependencies regarding the corroded surface in the flange.

Summarizing, both simulation approaches enable the simulation of the respective application without leaving the base model for an efficient corrosion simulation. Suitable analytical functions implement various quantities of geometrical characteristics in simple simulation geometries. These advantages and the good efficiency of the models underline the practicality for the industrial application.



Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Kurzfassung	IV
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VI
Nomenklatur	IX
1 Einleitung	1
2 Grundlagen: Korrosion und Korrosionssimulation	3
2.1 Elektrochemische Beschreibung der Korrosion	3
2.1.1 Thermodynamik	4
2.1.2 Kinetik	7
2.2 Korrosive Schwachstellen	10
2.2.1 Korrosionsarten	11
2.2.2 Korrosion an Bauteilkanten	11
2.2.3 Korrosion in Flanschen und Falzen	18
2.2.4 Korrosion beim galvanischen Kontakt	23
2.3 Korrosionsschutzsysteme	25
2.4 Methode der finiten Elemente	27
2.4.1 Grundprinzip und Einsatzgebiete	28
2.4.2 Modellbildung und Preprocessing	28
2.4.3 Lösungsverfahren	30
2.4.4 Auswertung	33
2.5 Simulation von Korrosionsprozessen	33
2.5.1 Grundlegendes Vorgehen	33
2.5.2 Materialmodelle	36
3 Material und Methoden	39
3.1 Simulation	39
3.1.1 Software	39
3.1.2 Hardware	39
3.2 Probenherstellung für experimentelle Untersuchungen	39
3.2.1 Prüfbleche	39
3.2.2 Herstellung von Kanten geometrien	41
3.2.3 Herstellung von Punktschweißflanschen	41
3.2.4 Herstellung von Glasflanschen	42
3.2.5 Lackaufbau	43
3.3 Korrosionsprüfungen	46



3.4	Auswertungsmethoden für experimentelle Untersuchungen	47
3.4.1	Topologische Charakterisierung der Kante	47
3.4.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	48
3.4.3	Schichtdickenmessung	54
3.4.4	Querschliffuntersuchung	54
3.4.5	Entlacken des Kantenbereiches	54
3.4.6	Dampfstählen des Kantenbereiches	55
3.4.7	Bildauswertung	55
3.4.8	Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie	58
4	Experimentelle Korrosionsuntersuchungen	59
4.1	Charakterisierung des Kantenbereiches	59
4.1.1	Kantenform	59
4.1.2	Phosphatierung	60
4.1.3	Beschichtung	61
4.2	Elektrochemische Impedanzen an Kanten	69
4.2.1	Plausibilität der Messmethode EIS	70
4.2.2	Bestimmung der Messbedingungen der EIS	71
4.2.3	Abhängigkeit der Geometrie	75
4.2.4	Abhängigkeit des KTL-Materials	76
4.2.5	Abhängigkeit der KTL-Schichtdicke	80
4.2.6	Abhängigkeit des Grundsubstrat-Werkstoffes	82
4.2.7	Abhängigkeit des Elektrolyten	85
4.2.8	Abhängigkeit der Temperatur	89
4.2.9	Abhängigkeit des Herstellungsprozesses	90
4.2.10	Fehlerbetrachtung	91
4.3	Korrosionstests an Kanten	92
4.3.1	Korrosionsstart auf der KTL	92
4.3.2	Korrosionsstart unter der KTL	95
4.3.3	Zählung von Korrosionspunkten	97
4.3.4	Unterwanderung der KTL-Schicht	99
4.3.5	Form der Kantenkorrosion	100
4.4	Zusammenfassung der Versuche an Kanten	101
4.5	Charakterisierung von Flanschgeometrien	102
4.5.1	Geometrie	102
4.5.2	Medieneintritt	105
4.6	Bestimmung des Korrosionsstarts in Flanschen	109



4.7	Zusammenfassung der Versuche an Flanschen	113
4.8	Verwendete Eingangswerte für die Simulationen konstruktiver Schwachstellen.....	114
4.8.1	Eingangswerte für Simulationen an Kanten.....	114
4.8.2	Eingangswerte für Simulationen an Flanschen	115
5	Korrosionssimulation von konstruktiven Schwachstellen	117
5.1	Notwendigkeit der Modellerweiterung	117
5.2	Dimension der Simulation konstruktiver Schwachstellen.....	119
5.3	Modellbeschreibung Kante.....	120
5.3.1	Grundidee.....	120
5.3.2	Übertrag auf Kantenmodell	123
5.3.3	Zeitabhängigkeit	125
5.3.4	Ortsabhängigkeit.....	132
5.3.5	Umsetzung.....	133
5.4	Simulation von Kanten	134
5.4.1	Konvergenzanalyse	134
5.4.2	Simulationsergebnis.....	136
5.4.3	Analyse der Laufzeit	141
5.5	Validierung der Simulation der Kantenkorrosion.....	141
5.6	Modellbeschreibung Flansch.....	145
5.6.1	Simulation von Oberflächen	146
5.6.2	Simulation der Sauerstoff-Diffusion im Flansch.....	152
5.6.3	Umsetzung.....	155
5.7	Simulation von Flanschen	161
5.7.1	Konvergenzanalyse	162
5.7.2	Simulationsergebnis.....	165
5.7.3	Analyse der Laufzeit	171
5.8	Validierung der Simulation der Flanschkorrosion	174
5.9	Bewertung der erweiterten Simulationsansätze.....	176
6	Zusammenfassung	179
	Literaturverzeichnis	XVI
	Anhang	XXIX



Nomenklatur

Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
1D / 2D / 3D	Ein- / Zwei- / Dreidimensional
AHSS	Höchstfeste Stähle
ALE	Arbitrary Lagrangian-Eularian
BDF	Backward Differentiation Formulas
CAD	Computer Aided Design
CFD	Computational Fluid Dynamics
CCT	Kritische Spalttemperatur
CPU	Prozessor
DPI	Pixel pro Inch
DGL	Differentialgleichung
DIN	Deutsches Institut für Normung
EC	Kantenüberdeckung
EG	Elektrolytisch verzinkter Stahl
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EN	Europäische Norm
EVA	Eingabe-Verarbeitung-Ausgabe
Exp	Experiment
F	Fläche
FDM	Finite-Differenzen-Methode
FEM	Finite-Elemente-Methode
GI	Feuerverzinkter Stahl
GUI	Grafische Benutzeroberfläche
GS	Geschlagene Kante
GSg	Geschlagene Kante (Gratseite)
GSr	Geschlagene Kante (Rundungsseite)
HSS	Hochfeste Stähle
ISO	Internationale Organisation für Normung
KKT	Kondenswasser-Konstantklimatest
KP	Korrosionspunkt



KTL	Kathodische Tauchlackierung
L	Labor
MKS	Mehrkörpersystem
MUMPS	Multifrontal Massively Parallel Solver
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
Nr.	Nummer
NSS	Salzsprühnebelprüfung
P	Punkt
PEP	Produktentstehungsprozess
RAM	Random Access Memory
RB	Randbedingung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RGB	Farbcode Rot-Grün-Blau
RU	Runde Kante
RW	Rechtwinklige Kante
S	Serie
SB	Stahl blank
SCE	Kalomelelektrode
SEP	Stahl-Eisen Prüfblatt
SHE	Wasserstoffelektrode
Sim	Simulation
SVET	Vibrationssondenrastermessung
Tauch	Tauchversuch
VBH	Vorbehandlung
VE	Vollentsalztes Wasser
WS	Werkstoff

Formeln

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
a	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Aktivität
A	m^2	Fläche
$A_{a,c}$	V	Verschiebung Tafel-Gerade



$A_{\sin}$	-	Amplitude einer Schwingung
$\underline{A}$	-	Dielektrizitätsmatrix
b	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	Molarität
b	m	Breite
$\underline{b}$	-	Ladungsdichtevektor
$B_{a,c}$	$A \cdot V^{-1}$	Neigung Tafel-Gerade
c	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Konzentration
c_p	-	Porösität
C	F	Kapazität
d	m	Abstand, Dicke
d_n	-	Dämpfungsfaktor Newton-Verfahren
d_{pore}	m	Porendurchmesser
D	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
DO	-	Korrekturfaktor Sauerstoff-Löslichkeit
e	2,718281...	Euler'sche Zahl
E	V	Potential
E^0	V	Standardpotential
E_A	$A \cdot V \cdot s$	Aktivierungsenergie
$\vec{E}$	$V \cdot m^{-1}$	Elektrische Feldstärke
f	Hz	Frequenz
F	$96485,3365 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$	Faraday-Konstante
G	$A \cdot V \cdot s \cdot \text{mol}^{-1}$	Freie Enthalpie
h	m	Höhe
h_{Netz}	m	Parameter Netzfeinheit
H	$A \cdot V \cdot s$	Enthalpie
i	$A \cdot m^{-2}$	Stromdichte
I	A	Stromstärke
j	-	Imaginäre Zahl
J	$s^{-1} \cdot m^{-2}$	Teilchenstromdichte
k	$(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{(n-1)} \cdot s^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante
K	-	Gleichgewichtskonstante
m	kg	Masse
m	-	Schrittzahl bei lin. Mehrschrittverfahren



Nomenklatur

m	-	Anstieg einer linearen Funktion
M	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molare Masse
n	mol	Stoffmenge
n	-	Anzahl Iterationen
N_i	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Elektrischer Fluss
N_{mesh}	-	Netzelementanzahl
NP	m	Nullpunkt
O	-	Elementqualität
p	Pa	Druck
p_m	-	Massenanteil
pH	-	pH-Wert
q	$\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{m}^2$	Wärmestromdichte
Q	$\text{A} \cdot \text{s}$	Ladung
r	m	Radius
R	$8,3144598 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Gaskonstante
R	Ω	Widerstand
s	m	Schichtdicke
S	$\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$	Entropie
t	S	Zeit
T	K	Temperatur
u	M	Unterwanderung
u_{mig}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	Elektrophoretische Mobilität
U	V	Spannung
v	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeit
V	m^3	Volumen
x	m	Koordinate/ Abstand
$\underline{x}$	-	Lösungsvektor Potential
y	m	Koordinate/ Abstand
z	-	Ladungszahl
Z	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Impedanz
Z_{sin}	-	Anzahl Schwingungen
$\ddot{A}_e$	$\text{mol} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	elektrochemisches Äquivalent
α	-	Symmetrieparameter Butler-Volmer-Gl.



α_s	-	Winkelsumme
α_{temp}	1/K	Temperaturkoeffizient
γ	-	Aktivitätskoeffizient
δ	m	Breite Diffusionsschicht
δ_{damp}	-	Dämpfungsfaktor
δ_{mbs}	-	Glättungsfaktor
Δ	-	Differenz
ϵ_r	$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Permittivität
η	V	Überspannung
ϑ	°C	Temperatur
Θ	°	Phasenverschiebung
μ	kJ/mol	Chemisches Potential
π	3,14159265...	Kreiszahl
ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte
σ	S/m	Leitfähigkeit
τ	m bzw. s	Krümmung/Zeitkonstante
Φ	V	Potential
ω	Hz	Kreisfrequenz
ω	-	Widerstandsfunktion

Chemische Elemente

Element	Beschreibung
Ag	Silber
Al	Aluminium
Br	Brom
C	Kohlenstoff
Cl	Chlor
e ⁻	Elektron
Fe	Eisen
H	Wasserstoff
Hg	Quecksilber
I	Iod



Nomenklatur

Me	Metall
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
Na	Natrium
Nb	Niob
O	Sauerstoff
Ox	Oxidationsmittel
P	Phosphor
Pt	Platin
Red	Reduktionsmittel
S	Schwefel
Si	Silicium
St	Stahl
Ti	Titan
Zn	Zink



1 Einleitung

Die Berechnung der uns umgebenden Welt beschäftigt seit jeher die Menschheit. Wenn auch eine „Weltformel“, wie einst durch PIERRE-SIMON LAPLACE postuliert [1], aufgrund mangelnder Kenntnis gegenwärtiger Zustände und unzureichender Rechenleistung eher unrealistisch anmutet, können auch heutzutage viele physikalische Problemstellungen über eine geeignete Modellierung abgebildet werden. Egal ob Himmelskörper, Strömungsphänomene oder winzige Moleküle – in vielen naturwissenschaftlichen und technischen Bereichen des Lebens liefern Berechnungen neue Erkenntnisse und zeigen Wirkzusammenhänge auf [2].

Schon seit vielen Jahren wird auch in der Automobilindustrie versucht, die Vorteile der Berechnung zu nutzen, um schnelle und sichere Prozesse mit kurzen Entwicklungszeiten und hoher Funktionsqualität und Zuverlässigkeit zu gewährleisten. Entwicklungsbereiche wie die passive Fahrzeugsicherheit, Betriebsfestigkeit und die Aerodynamik haben heutzutage schon viele Entwicklungs- und Absicherungsumfänge in die frühzeitige, digitale Phase des Produktentstehungsprozesses (PEP) überführt [3]. Um weiterhin Effizienzpotentiale für einen schlanken PEP ausnutzen zu können, müssen typische Bereiche der physischen Entwicklung durch digitale Methoden unterstützt werden [4, 5]. Korrosionsschutz ist ein derartiger, vor allem versuchs- und erfahrungstechnisch geprägter Bereich der Kraftfahrzeugentwicklung. Zur Sicherstellung der wachsenden Anforderungen, die bspw. durch moderne Multimaterialbauweise entstehen, ist eine ganzheitliche digitale Betrachtung notwendig und somit die Etablierung derartiger Methoden in der hardwarebasierten Korrosionsschutz-Absicherung nur zweckmäßig [6].

Bislang ist die Simulation eines Korrosionsprozesses nahezu ausschließlich auf den grundlagenwissenschaftlichen Bereich beschränkt. Dabei werden verschiedene Ansätze zur Berechnung der Korrosion eingeführt, die von anwendungsabhängigen und formelbasierten Modellen bis zur Verwendung der Finite-Elemente-Methode (FEM) reichen [7–10]. Letztgenannte ist in der Automobilindustrie zur Berechnung mechanisch-physikalischen Verhaltens technischer Konstruktionen aufgrund ihrer Flexibilität bereits etabliert [11]. An Universitäten liegt der Fokus in der Anwendung von FE-Methoden meist auf der umfassenden Beschreibung eines Korrosionssystems. Dabei werden aufgrund der hohen Rechenzeiten sehr einfache Geometrien über kurze Zeiträume hinsichtlich des Korrosionsfortschrittes simuliert. Die Startbedingungen einer Korrosion werden dabei als gegeben vorausgesetzt. Eine derartige Vorgehensweise ist in der industriellen Anwendung nicht zielführend.

Aufsatzpunkt der vorliegenden Arbeit ist ein zuvor entwickeltes Materialmodell [12], das den Korrosionsfortschritt bei definierten Vorschädigungen auf Basis der galvanischen Kopplung schnell und effizient berechnet. Dieser Ansatz führt die umfassende Beschreibung der Korrosion auf einen Oberflächenprozess und damit auf nur zwei gesuchte Lösungsvariablen zurück. Dieses Vorgehen macht durch die Beschränkung der Materialbeschreibung auf das Wesentliche Korrosionssimulationen mittels FE-Simulation erst für eine Anwendung in der Kraftfahrzeugentwicklung realisierbar. Eine Simulation der Korrosionsentstehung z.B. an

Bauteilkanten ist basierend auf diesem Ansatz jedoch nicht möglich. Im Rahmen der Simulation von typischen konstruktiven Korrosionsschwachstellen bestehen folgende Nachteile:

- Bei der Simulation von Kanten wird keine Korrosion initiiert, da dort aufgrund vorhandener Lacküberdeckung kein direkter Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrode besteht.
- Die Korrosionsentstehung in Flanschen beruht auf Konzentrationsunterschieden im Elektrolyten, die unter der Annahme guter Durchmischung nicht vorhanden sind.

Für die Dissertation ergibt sich aus den genannten Punkten somit folgende Forschungsfrage, welche im Verlauf der Arbeit beantwortet werden muss:

Mit welchen Ansätzen kann der Korrosionsstart und -fortschritt an Kanten und in Flanschen über einen längeren Zeitraum simuliert werden?

Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit wird daher die Erweiterung der von BÖSCH beschriebenen Methode [12] angestrebt. Unter Einbeziehung der genannten Forschungsfrage werden somit folgende Ziele definiert:

- Entwicklung eines Simulationsansatzes zur Korrosionseinleitung an lackierten Kanten anhand einer zweidimensionalen Ersatzgeometrie
- Entwicklung eines Simulationsansatzes zur Korrosionseinleitung in Flanschen anhand einer zweidimensionalen Ersatzgeometrie
- Ermittlung geeigneter Kennwerte als Eingangsgrößen der Simulation und Validierung des gefassten Ansatzes

2 Grundlagen: Korrosion und Korrosionssimulation

2.1 Elektrochemische Beschreibung der Korrosion

Korrosion ist eine „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 Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems führen kann. Diese Wechselwirkung ist oft elektrochemischer Natur.“ [13]

Die Definition nach DIN EN ISO 8044:2015 enthält die wesentlichen Punkte zur Charakterisierung des im Folgenden weiter betrachteten elektrolytischen Korrosionsprozesses. Grundlegende Voraussetzungen für die elektrochemische Korrosion sind die Existenz mindestens einer Anode und einer Kathode, einer elektrisch leitfähigen Verbindung zwischen Anode und Kathode sowie eines meist wässrigen Elektrolyten, welcher als Ionenleiter und Korrosionsmedium fungiert. Korrosion läuft demnach als eine Halbzellenreaktion an der Oberfläche Metall/Elektrolyt ab und ist gekennzeichnet durch einen gleichzeitigen Masse- und Ladungsaustausch über die Phasengrenze [14].

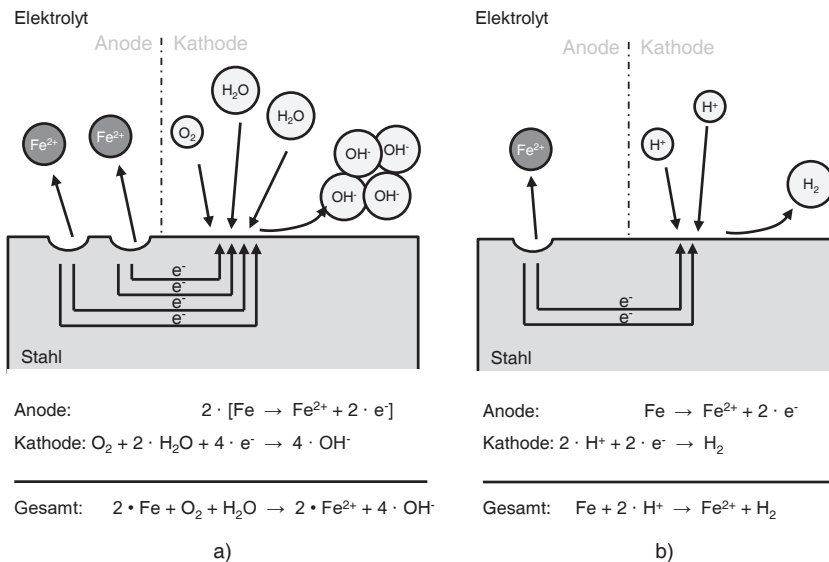


Abb. 2.1: Eisenkorrosion in a) neutraler und b) saurer Elektrolytlösung nach [14]

Der anodische Teil der elektrolytischen Korrosion entspricht der Auflösung des Metalls nach Gl. (1) [15]. Dabei kommt es zum Metallabtrag durch Oxidation des Werkstoffes [16].



Die kathodische Halbzellenreaktion beschreibt die Reduktion eines Oxidationsmittels unter Verbrauch von Elektronen, die durch die Metallauflösung nach Gl. (2) freigesetzt werden [15].



In Bezug auf elektrochemische Korrosion wird in Abhängigkeit des vorhandenen Korrosionsmediums in Sauerstoff- (Gl. (3)) und Säurekorrosion (Gl. (4)) unterschieden [15].



Im fortlaufenden Prozess kann es aufgrund von Veränderungen in der Zusammensetzung des Elektrolyten zum fließenden Übergang zwischen den beiden Korrosionsmechanismen kommen [14]. Abb. 2.1 stellt die beiden Mechanismen mit den zugehörigen Reaktionen am Beispiel der elektrolytischen Korrosion des Eisens dar. Die Ursachen für das Einstellen von Anode bzw. Kathode und damit einer Korrosion an einer Oberfläche liegen in Imperfektionen an der Oberfläche des Metalls. So führen u.a. Unreinheiten, geometrische Gegebenheiten, Korngrenzen, Gitterfehlstellen zu Potentialunterschieden [14,16]. Anoden und Kathoden können zudem auf verschiedenen Metalloberflächen verteilt sein.

2.1.1 Thermodynamik

Metalle liegen in der Natur meist in Form ihrer Erze (Oxide, Sulfide oder Carbonate) vor. Um diese nutzbar zu machen, werden die Oxide nach vorherigem Rösten (bei Sulfiden) bzw. Calcinieren (bei Carbonaten) durch ein Reduktionsverfahren unter Energiezufuhr in reine Metalle überführt [17]. Der Korrosionsprozess hingegen stellt aus thermodynamischer Sicht einen Vorgang dar, bei dem der Werkstoff spontan den energetisch stabileren Zustand des Erzes anstrebt und dabei Elektronen freisetzt [18]. Die dazu notwendige elektrische Leitung kann durch das Elektronenwandern in Elektroden (Leiter erster Klasse) oder aufgrund von Ionen in Flüssigkeiten (Leiter zweiter Klasse) zustandekommen [19].

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, ist Korrosion ein Oberflächenprozess, d.h. die wesentlichen Vorgänge laufen an der Grenzfläche Metall/ Elektrolyt ab. Das Metall stellt aufgrund seiner spezifischen Eigenschaften einen elektrischen Leiter dar. Der Elektrolyt hat aufgrund gelöster Ionen (z.B. Na^+ und Cl^-) und der Autoprotolyse des Wassers ebenfalls eine elektrische Leitfähigkeit. In der Grenzschicht bildet sich daher durch Adsorptionsvorgänge eine elektrische Doppelschicht aus, wobei die Metalloberfläche je nach Werkstoff positiv oder negativ geladen sein kann [14].

Zur Beschreibung der Doppelschicht, des Ladungsaustausches darüber und dem damit verbundenen Verlauf der Potentialdifferenz haben sich mehrere Modelle etabliert. Abb. 2.2 stellt dazu Aufbau und Potentialdifferenz der Doppelschicht nach dem BOCKRIS-DEVANATHAN-MÜLLER-Modell am Beispiel einer positiv geladenen Metalloberfläche dar [14]. Dieses ist eine umfassende Weiterentwicklung der anfänglichen Beschreibungen nach HELMHOLTZ [20], GOUY-CHAPMAN [21] und STERN [22]. Da Modell umfasst dabei durch die Einteilung in die drei dargestellten Bereiche Adsorptions- und Diffusionsvorgänge mehrerer Spezies und die daraus resultierende Potentialdifferenz [14,23].

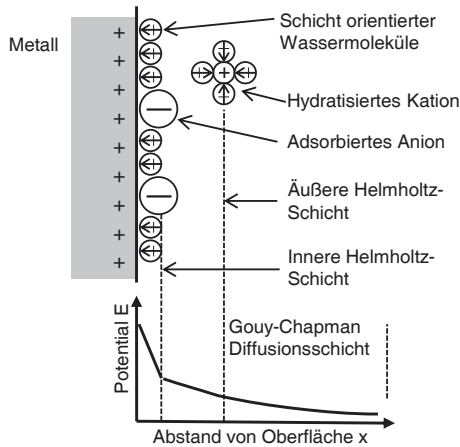


Abb. 2.2: Bockris-Devanathan-Müller-Beschreibung der elektrischen Doppelschicht nach [14]

Zur Charakterisierung von Werkstoffen wird die Potentialdifferenz der Halbzellenreaktion definiert. Ein Potential kann dabei nur als Differenz zu einer festgelegten Referenz gemessen werden. Unter Standardbedingungen gegen eine Standard-Platin-Wasserstoff-Elektrode gemessen, ergibt sich durch die Auflistung verschiedener Standardpotentiale E^0 bzw. Oxidationsreaktionen die elektrochemische Spannungsreihe (Auszug Tab. 2.1). Der Zahlenwert der Referenzelektrode wird auf $E^0=0$ V gesetzt. Metalle mit positiver Potentialdifferenz werden oftmals als edel, Metalle mit negativer Potentialdifferenz als unedel bezeichnet [14, 15]. Unter definierten, aber von den Standardbedingungen abweichenden Messbedingungen kann zudem eine praktische Spannungsreihe aufgenommen werden. Exemplarisch dafür ist Tab. 2.1 ein Auszug der praktischen Spannungsreihe in belüftetem Meerwasser bei $\vartheta^0=25$ °C zu entnehmen.

Tab. 2.1: Exemplarische Standardpotentiale und praktische Potentiale gegen Normal-Wasserstoffelektrode nach [14] und [16]

Reaktion	E^0 /(V vs. SHE)	E^0_{prakt} /(V vs. SHE)
$\text{Pt}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightarrow \text{Pt}$	+ 1,180	+0,20
$2 \cdot \text{H}^+ + 2 \cdot e^- \rightarrow \text{H}_2$	$\pm 0,000$	$\pm 0,00$
$\text{Fe}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0,447	-0,31
$\text{Zn}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0,762	-0,81
$\text{Al}^{3+} + 3 \cdot e^- \rightarrow \text{Al}$	- 1,662	-0,67
$\text{Mg}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightarrow \text{Mg}$	- 2,372	-1,40

In der Literatur wird bei derartigen Messwerten oftmals zwischen Normal- und Standardbedingungen unterschieden. Festgelegt sind in der Regel lediglich die Größen Standardzustandsdruck ($p^0=10^5$ Pa), Standardmolarität ($b^0=1$ mol/kg) und Standardkonzentration ($c^0=10^5$ Pa) [24]. Die Temperatur unterscheidet sich dabei nach Anwendungsgebiet in Bezeichnung und Definition [17, 24 - 26]. Wenn nicht anders gekennzeichnet, wird in dieser Arbeit die Standardtemperatur mit $T^0=298,15$ K angesetzt.