

Die approbierte Originalversion dieser
Dissertation ist in der Hauptbibliothek der
Technischen Universität Wien aufgestellt und
zugänglich.

<http://www.ub.tuwien.ac.at>



The approved original version of this thesis is
available at the main library of the Vienna
University of Technology.

<http://www.ub.tuwien.ac.at/eng>

Diese Dissertation haben begutachtet

.....



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Dissertation

Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Stahl-Aluminium-Hybridplatinen und Entwicklung eines beschleunigten Korrosionstests

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften unter der Leitung von

Ao. Univ.-Prof. Dr. techn. Dipl.-Ing. Günter Faflek
E 164

Institut für Chemische Technologien und Analytik

eingereicht an der

Technischen Universität Wien
Fakultät für Technische Chemie

von

Mag. Gernot Vrabic

Matr.-Nr. 9027431

Tautenhayngasse 15

1150 Wien

Wien, am

.....

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Korrosionsverhalten metallischer Werkstoffe, insbesondere von Eisen, Aluminium und Zink und der Entwicklung eines Korrosionsschnelltests für Stahl-Aluminium-Schweißlötverbindungen. Dabei wird versucht, die Vorgaben von Seiten der Industrie (*voestalpine Stahl GmbH, Fronius International GmbH*) mittels der im Folgenden dargestellten Methoden zu erfüllen.

Gegliedert ist die Arbeit in drei Abschnitte, wobei Abschnitt I auf die Charakterisierung der Grundwerkstoffe Stahl, Zink und Aluminium sowohl in (elektro)chemischer als auch metallurgischer Hinsicht eingeht. Es werden moderne Fügetechniken für diese Werkstoffe kurz erläutert und anschließend erfolgt die Auseinandersetzung mit dem Phänomen *Korrosion*. Dabei kommt es zur Abhandlung elektrochemischer Grundlagen, die wesentlichen Arten der Korrosion werden beschrieben und ein Überblick über die Möglichkeiten des Korrosionsschutzes gegeben. Danach folgt eine Auseinandersetzung mit jenen Korrosionsmechanismen, die an den Werkstoffen Eisen, Zink und Aluminium auftreten. Abschließend kommt es zur Erläuterung der für die Stahl- bzw. Automobilindustrie bedeutendsten Verfahren von Korrosionstests.

Abschnitt II beschreibt die Durchführung und Auswertung der experimentellen Tätigkeiten, die als Grundlage für die im dritten Teil der Arbeit durchgeführten Versuche dienen. Dabei wird das Augenmerk hauptsächlich auf die Charakterisierung des Korrosionsverhaltens von Stahl-Aluminium-Hybridplatinen und deren Grundwerkstoffe gelegt. Dies wird mittels elektrochemischer Methoden, wie Potenzialmessungen an den metallischen Oberflächen mit Mikrokapillarelektroden, Zyklovoltammetrie an den separierten Werkstoffen bzw. an den Verbundwerkstoffen und anhand der Aufnahme von Strom-Spannungskurven unter stationären Verhältnissen bewerkstelligt. Zusätzlich wird das elektrochemische Verhalten der Testbleche in simulierten Spaltsituationen in wässrigen Elektrolytlösungen untersucht. Neben den Probenmaterialien aus den elektrochemischen Tests werden auch Bleche aus Salzsprühtests hinsichtlich ihrer Veränderung in Folge von Korrosion untersucht.

Die Begutachtung bzw. Prüfung der Korrosionsproben erfolgt mittels Licht-, Elektronen- und konfokaler Weißlichtmikroskopie.

Auf der Grundlage der erhaltenen Erkenntnisse erfolgt in Abschnitt III die Entwicklung eines beschleunigten Korrosionstests. Realisierbar scheint ein solcher Test unter Anwendung eines elektrochemischen Verfahrens – der *anodischen Polarisation* – zu sein. Schritt für Schritt wird die Entwicklung eines für die Industrie brauchbaren Verfahrens erläutert. Abschließend erfolgt die Gegenüberstellung der Untersuchungsergebnisse aus den Zugversuchen an den Substraten aus dem elektrochemischen Testverfahren und aus dem Salzsprühtest.

Abstract

The paper deals with the corrosion behavior of metal-based materials, particularly of iron, aluminium and zinc, as well as the development of an accelerated corrosion test for steel-aluminium braze welded composites.

This process will simultaneously attempt to fulfill the guidelines and specifications given by the industry (*voestalpine Stahl GmbH, Fronius International GmbH*), by the methods used, which will be consequently presented.

The paper is divided in three parts. The first part commits itself to the characteristics of basic materials such as steel, zinc and aluminium, distinguishing both the (electro) chemical and the metallurgical aspects. Modern joining technologies for these materials will be illustrated, followed by the dispute on the phenomenon of *Corrosion*. Thereby the analysis gets down to basic principles of electrochemistry. The essential types of corrosion will be described and the possibilities of corrosion prevention will be outlined. Afterwards, the debate about corrosion mechanisms occurring on iron, zinc and aluminium will follow. The subsequent detailed explanation of the most significant procedures of corrosion tests for the steel - as well as the motor industry forms the final section of this part.

Chapter II describes the implementation and evaluation of the experimental operations, which serve as the fundamentals for the conducted trials described in the third part of this paper. For this matter, the attention is mainly placed on the characterization of corrosion behavior of steel-aluminium hybrid blanks and their basic materials. This will be accomplished through electro-chemical methods, as surface potential measurements of metallic surfaces with microcapillary electrodes, cyclovoltammetric measurements of the separated materials, or on the composite materials, as well as recordings of the current-voltage curves under steady conditions. Additionally, the electrochemical behavior of the test sheets in a simulated state of splitting will be analyzed. Adjacent to the sample material from the electrochemical tests, sheets will also be used originating from salt spray tests, in order to examine their variance as a result of corrosion. The assessment or rather survey of the

corrosion samples is carried out through light-, electron-, and confocal white light microscopy.

The obtained findings build the background for the development of an accelerated corrosion test, presented in the third part. Such a test seems to be feasible by applying and employing an electrochemical procedure, namely the anodic polarization. Step by step, the development of a procedure suitable for the industry will be described. Afterwards, the comparison of study outcomes will be presented, resulting from tensile tests on substrates from the electrochemical assay method and the salt spray test.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benützt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Wien, im November 2014

.....
Mag. Gernot Vrabec

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	ii
Abstract	iv
Einleitung	1
1 THEORETISCHER HINTERGRUND	4
1.1 Werkstoffeigenschaften und Fügetechnik	5
1.2 Korrosion	9
1.2.1 Einleitung, Begriffsdefinition und Allgemeines zur Korrosion	9
1.2.2 Grundlagen zur elektrochemischen Korrosion	10
1.2.2.1 Elektrodenreaktionen	12
1.2.2.2 Galvanische Zellen	14
1.2.2.3 Elektrodenpotenziale und elektrochemische Spannungsreihe	17
1.2.2.4 Strom-Spannungskennlinien des Ladungsdurchtritts	20
1.2.2.5 Korrosionsmechanismen - Mischpotenziale an homogenen Metalloberflächen	21
1.2.2.6 Einflüsse auf das Ausmaß der elektrochemischen Korrosion	24
1.2.3 Ausgewählte Erscheinungsformen der Korrosion in wässrigen Elek- trolyten	27
1.2.3.1 Gleichmäßige Flächenkorrosion	27
1.2.3.2 Lochkorrosion	28
1.2.3.3 Spaltkorrosion	30
1.2.3.4 Interkristalline Korrosion	31
1.2.4 Korrosionseigenschaften von Eisen bzw. Stahl, Aluminium, und Zink	32
1.2.4.1 Eisen bzw. Stahl	32

1.2.4.2	Aluminum	42
1.2.4.3	Zink	48
1.2.5	Korrosion von Legierungen	53
1.2.6	Korrosionsschutz	54
1.2.6.1	Aktiver Korrosionsschutz	54
1.2.6.2	Passiver Korrosionsschutz	56
1.3	Korrosionsprüfung und physikalische Untersuchungsmethoden	57
1.3.1	Verfahren zur Korrosionsprüfung	57
1.3.1.1	Chemische Methoden	57
1.3.1.2	Elektrochemische Methoden	59
1.3.2	Oberflächenanalyse	68
1.3.2.1	Mikroskopie	68
1.3.2.2	Elementanalyse	70
1.3.3	Mechanische Materialprüfung – Zugversuch	70
1.3.4	Methoden zur quantitativen Bestimmung des Materialabtrags als Folge von anodischer Polarisation	71
1.3.4.1	Wägung	71
1.3.4.2	Berechnung	71
1.3.4.3	Konfokales Weißlichtmikroskop	72

2 EXPERIMENTELLER TEIL

CHARAKTERISIERUNG DER WERKSTOFFE

UND ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN 74

2.1	Werkstoffübersicht	75
2.2	Potenzialmessung an der Platinenoberfläche unter Verwendung einer Mikro- kapillarelektrode	77
2.2.1	Messprinzip	77
2.2.2	Elektrodenherstellung	77
2.2.3	Durchführung der Messung	78

2.3	Zyklovoltammetrische Messungen	80
2.3.1	Vorbereitung des Probenmaterials und Präparation	81
2.3.2	Bestimmung der Stromdichte	83
2.3.3	Durchführung der Messungen	84
2.4	Simulation einer Spaltsituation	85
2.4.1	Durchführung der Messungen	85
2.5	Stationäre Stromdichte-Potenzial-Messungen unter Begasung der Messzelle	88
2.5.1	Durchführung der Messung	88
2.6	Anodische Polarisierung - Vorversuche	90
2.6.1	Arbeitsprinzip	90
2.6.2	Probenauswahl	91
2.6.3	Polarisierung des Probenquerschnitts	91
2.6.3.1	Probenvorbereitung - Isolieren der Polarisationsprobe . . .	91
2.6.3.2	Ermittlung der Polarisationsstromstärke	92
2.6.3.3	Durchführung der Messungen	94
2.6.4	Salzsprühtest	95
2.6.4.1	Probenaufbereitung	95
2.6.5	Polarisierung der Probenoberfläche	97
2.6.5.1	Probenauswahl	97
2.6.5.2	Probenvorbereitung	97
2.6.5.3	Durchführung der Messungen	98
2.6.6	Polarisierung der Zugproben	99
2.6.6.1	Probenauswahl für die Vorversuche	99
2.6.6.2	Probenvorbereitung und Aufbau der Versuchsanordnung .	99
2.6.6.3	Durchführung der Messung	100
2.7	Beschleunigter Korrosionstest - Schnelltest	102
2.7.1	Arbeitsprinzip	102
2.7.2	Probenauswahl	102
2.7.3	Probenvorbereitung und Aufbau der Versuchsanordnung	102

2.7.3.1	Versuchsdurchführung	105
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	106
3.1	Potenzialmessung mittels Mikrokapillarelektrode	107
3.1.1	Ermittelte Spannungswerte	107
3.1.2	Zusammenfassung	108
3.2	Zyklovoltammetrische Messungen	110
3.2.1	Messungen in basischer Lösung; NaOH	110
3.2.1.1	Auswertung der Zyklovoltammogramme	110
3.2.1.2	Schadensbilder	113
3.2.2	Messungen in schwach saurer Lösung; NaCl	115
3.2.2.1	Auswertung der Zyklovoltammogramme	115
3.2.2.2	Schadensbilder	119
3.2.3	Intermetallischer Phasensaum (IMP)	123
3.2.3.1	Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit des IMP . . .	125
3.2.3.2	Ergebnisse und Diskussion der ESEM-Aufnahmen	125
3.2.3.3	Analyse des intermetallischen Phasensaums	129
3.2.3.4	Probenauswahl	129
3.2.3.5	Probenpräparation	129
3.2.3.6	Auswertung und Diskussion der ESEM-Aufnahmen und der EDX-Analysen	130
3.3	Simulation einer Spaltsituation	137
3.3.1	Messreihe: Destilliertes Wasser	137
3.3.2	Messreihe: 5 m%ige Kochsalzlösung	137
3.3.3	Ergebnis	139
3.4	Stationäre Strom-Potenzialmessungen unter Begasung der Messzelle	140
3.5	Anodische Polarisation	144
3.5.1	Auswertung der Polarisationskurven	145
3.5.1.1	Aluminium und Zink	145

3.5.1.2	Stahl-Aluminium-Hybridplatine	147
3.5.1.3	Diskussion der Polarisationskurven	147
3.5.2	Qualitative Bewertung des Materialabtrags	148
3.5.2.1	Polarisationsprobe	148
3.5.2.2	Korrosionsprobe aus dem Salzsprühtest	153
3.5.2.3	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse	158
3.5.3	Polarisation der Probenoberfläche	159
3.5.4	Korrosionsmechanismus an anodisch polarisierten Hybridplatinen .	162
3.5.5	Quantifizierung des Materialabtrags	163
3.5.5.1	Vergleich des errechneten Massenabtrags mit dem gemessenen Massenabtrag	164
3.5.5.2	Weißlichtmikroskopie	167
3.5.5.3	Zusammenfassung	171
3.5.6	Polarisation der Zugproben	172
3.5.6.1	Versuch 1	172
3.5.6.2	Versuch 2	178
3.5.6.3	Ergebnis aus der optischen Untersuchung	178
3.5.7	Einfluss der Elektrodenposition auf das Ausmaß des Materialabtrags	179
3.5.7.1	Versuchsaufbau und -durchführung	180
3.5.7.2	Auswertung der Polarisationsversuche und Ergebnis	181
3.5.8	Einfluss des Sauerstoffgehalts in der Elektrolytlösung auf den Polarisationsversuch	184
3.5.8.1	Versuchsaufbau und -durchführung	184
3.5.8.2	Auswertung der Polarisationsversuche und Ergebnisse	185
3.6	Beschleunigter Korrosionstest - Schnelltest	188
3.6.1	Optische Materialprüfung	188
3.6.2	Mechanische Materialprüfung	191
3.6.2.1	Graphische Darstellung der Zugfestigkeit gegen die Verweilzeit der Korrosionsproben im Testverfahren	191

3.6.3 Ergebnis	194
3.7 Zusammenfassung	196
ANHANG.	198
A Kennzahlen der Grundwerkstoffe	199
B Legierungszusammensetzungen der Aluminiumbleche	200
C Messwerte zur Versuchsreihe – Simulation eines Spalts	201
Gemessene Potenziale und Ströme	201
Messwerte	201
Messreihe: Destilliertes Wasser	201
Messreihe: 5 m%ige Kochsalzlösung	204
TABELLENVERZEICHNIS.	206
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	208
LITERATURVERZEICHNIS	214
DANKSAGUNG	219
LEBENS LAUF	220

Einleitung

In den letzten Jahren waren die technischen Entwicklungen bei Automobilen von dreierlei Faktoren stark geprägt. Zum einen stieg das Bedürfnis nach (Fahr)komfort, was gleichzeitig mit einem massiven Zuwachs an elektrischen Verbrauchern, wie beispielsweise Klimaanlage, elektrische Fensterheber, elektrische Sitzverstellungen, elektrische Türöffner bzw. -schließer und dergleichen einherging und auch zu einem kontinuierlichen Größenwachstum der Fahrzeuge innerhalb ihrer Fahrzeugklassen führte. Zum anderen wuchs der Anspruch auf sowohl aktive als auch passive Sicherheit deutlich an. Bereits die serienmäßige Ausstattung bei einer Vielzahl von PKWs beinhaltet Funktionen wie Antiblockiersystem, elektronische Stabilitätsprogramme, Antriebsschlupfregelung, etc. zur Erhöhung der aktiven Sicherheit. Dem Verlangen nach hohen Standards bezüglich passiver Sicherheit wird durch die Konstruktion von entsprechenden Knautschzonen und Sicherheitsfahrergastzellen, sowie der Ausstattung der Fahrzeuge mit (mittlerweile seit Jahrzehnten etablierten) Sicherheitsgurten bzw. Nackenstützen und einer Vielzahl an Airbags nachgekommen.

All diese Maßnahmen führten jedoch zu einer sukzessiven aber dennoch beachtenswerten Massenzunahme bei Fahrzeugen. Dem gegenüber steht allerdings ein aus ökologischer und ökonomischer Sicht relevanter Faktor: die Reduktion des Treibstoffverbrauchs. Diesem Bestreben wird zum Teil durch Maßnahmen wie der Optimierung der Fahrzeugaerodynamik, dem Einsatz von sparsameren Motoren (trotz massiver Leistungssteigerungen) und auch durch die Verwendung von leichten Werkstoffen zur Reduktion der Fahrzeugmasse Rechnung getragen. Letztere wird durch vermehrten Einsatz von Leichtbaukomponenten, beispielsweise aus Kunststoff oder Leichtmetall, aber auch durch Verwendung von Werkstoffverbunden, wie etwa die Kombination von Stahl und Aluminium – ohne Beeinträchtigung der Bauteilstabilität – bewerkstelligt. Gerade die Produktion und die Verwendung von Hybridbauteilen wie Bleche – hier aus der Kombination von Aluminium und verzinktem Stahl – stellen für die Autohersteller und Zulieferbetriebe große technologische Herausforderungen dar. Einerseits müssen entsprechende Fügeprozesse für die Werkstoffe mit derartig

unterschiedlichen Materialeigenschaften (weiter)entwickelt werden, andererseits haben die Materialien höchsten Anforderungen, nicht nur in Bezug auf Festigkeit, sondern auch in Hinblick auf ihre Korrosionsbeständigkeit im praktischen und täglichen Gebrauch gerecht zu werden.

Als wesentliches Entwicklungsziel in der Automobilbranche setzt eine Reihe von Herstellern die Vermeidung von Korrosionsschäden im Rahmen der Kundennutzung. Dabei sollen zehn und mehr Jahre nach Auslieferung eines Fahrzeugs keine Karosserieperforationen sowie keine sicherheitskritischen und funktionalen Beanstandungen infolge von Korrosion auftreten. Derartige Ziele sind nur dann umsetzbar, wenn an den Werkstoffkomponenten bereits während der Entwicklungsprozesse entsprechende Maßnahmen zum Korrosionsschutz gesetzt werden. Um Information über das Korrosionsverhalten eines Werkstoffs schon in der Phase seiner Entwicklung zu erhalten, durchläuft das Material entsprechende Korrosionstests. Dabei handelt es sich vor allem um standardisierte Korrosionstests wie Salzsprühtest¹ oder Wechselklimatetest², welche zusätzlich mit firmenspezifischen Testverfahren, wie beispielsweise dem INKA-Test³ von *Audi*, kombiniert werden. Schließlich erfolgen optische (Licht-, Elektronenmikroskopie) und mechanische (Zugversuche) Werkstoffprüfungen.

An den standardisierten Korrosionstests ist als erhebliches Manko der verhältnismäßig hohe zeitliche und der damit verbundene finanzielle Aufwand anzusehen. Somit trägt dieses Element der Materialprüfung wesentlich zu den Entwicklungskosten von Werkstoffen bzw. Fahrzeugteilen bei. Ein bedeutendes Einsparungspotenzial ist daher in einer Verminderung der Testdauer und dem daraus resultierenden verkürzten Entwicklungsprozess zu sehen. Umsetzbar ist das etwa durch die Etablierung von Korrosionsschnelltests im entsprechenden Entwicklungsabschnitt.

Die vorliegende Arbeit zeigt die Entwicklung eines auf Stahl-Aluminium-Hybridplatinen abgestimmten Korrosionsschnelltests. Angedacht für die Anwendung in der Entwicklung bzw. Produktion von Automobilblechen, darf der Schnelltest jedoch nicht als Ersatz für

¹DIN EN ISO 9227 (DIN 50021)

²nach VDA (Verband der Automobilindustrie) 621-415

³INGolstädter Korrosions- und Alterungstest

standardisierte Tests angesehen werden. Anhand der aus einem solchen Test erhaltenen Ergebnisse, wird lediglich eine Vorauswahl an Materialien bzw. Materialkombination, die dann letztlich normierten Tests unterzogen werden, getroffen.

Ein zweites Einsatzgebiet, welches sich neben der Implementierung des Schnelltests innerhalb von Forschungs- und Entwicklungsprozessen ergibt, stellt der Bereich der Qualitätssicherung während realer Produktionszyklen dar.

1 THEORETISCHER HINTERGRUND

1.1 Werkstoffeigenschaften und Fügetechnik

Die Methodenvielfalt der üblichen Fügetechniken im Automobilbau umfasst das Verschrauben, Stanznieten, Clinchen, Linien- und Punktschweißen sowie das Löten und Kleben von Werkstoffen. Diese Verbindungstechniken werden in Abhängigkeit der verwendeten Arten von Werkstoffen, deren Kombinationen und ebenso in Abhängigkeit der Funktion von Bauteilen unter den Gesichtspunkten der Stabilität, der Fertigungsmöglichkeit und Wirtschaftlichkeit, etc. angewendet.

Bei den zur Untersuchung vorliegenden Hybridplatinen handelt es sich um Kombinationen von Stahl- und Aluminiumblechen, die mittels Stumpfnah (siehe Abbildung 1.3) miteinander verschweißt bzw. verlötet sind. Bei der Schweißlötverbindung handelt es sich aluminiumseitig um eine Schweißung (das Aluminium wird aufgeschmolzen), stahlseitig handelt es sich um eine Lötung (die Schmelztemperatur des Stahls wird nicht erreicht) [1].

Die Bleche werden unter Anwendung eines modifizierten MIG/MAG-Verfahrens (Abb. 1.1), welches einen verhältnismäßig kalten Fügeprozess erlaubt, gefertigt. Dabei stellt die abschmelzende Metallelektrode gleichzeitig Schweißzusatz und Träger des Lichtbogens dar.

Die Fügung auf die beschriebene Art zu verwirklichen, stellt einerseits sehr hohe Ansprüche an die Qualität der Grundwerkstoffe und andererseits an die Fügetechnik selbst. Zum einen erschweren die stark unterschiedlichen, für den Fügeprozess wesentlichen thermischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Wärmeausdehnung, spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit bei Aluminium und bei Stahl deren Verbindung. Zum anderen kommt es an der Grenzfläche der beiden Werkstoffpartner aufgrund der eingebrachten



Abb. 1.1: Vorrichtung zur Herstellung von Stahl-Aluminium-Hybridplatinen mittels MIG/MAG-Verfahren.

Quelle: *Fronius International*

Wärmemenge zur Ausbildung einer Übergangsschicht. Diese Grenzschicht besteht aus *intermetallischen Phasen*, die durch ihre hohen Härten [2], hohe Versprödung und durch ihre chemische Stabilität die Güte der Fügung maßgeblich beeinflussen.

Trotz aller Herausforderungen, die sich aufgrund der Werkstoffkombination und des Fügeprozesses ergeben, hat diese Art der Fügung gegenüber der Fügung zweier Bleche mittels Überlappnaht wesentliche Vorteile:

- Die Querschnittshöhe der Fügung kann dadurch verhältnismäßig klein gehalten werden. Damit eignen sich die Hybridbleche für den Einsatz im Automobilbau.
- Die Geometrie der Fügezone und die Festigkeit der Verbindung erlauben eine vielfältige Verformbarkeit der Hybridplatinen. Beispielsweise ist das Material tiefziehfähig bzw. lassen sich die Platinen zu Profilen weiterverarbeiten. Die Abbildungen 1.2(b) und 1.2(c) zeigen entsprechende Werkstücke dieser Art, Abbildung 1.2(a) zeigt eine unverarbeitete Hybridplatine.
- Ein weiterer Nutzen entsteht im Sinne der Korrosionsbeständigkeit: Aufgrund der Herstellung einer Stumpfnahht kann das Auftreten von Spaltkorrosion zwischen den miteinander verbundenen Blechen vermieden werden. Den in der vorliegenden Arbeit dargestellten Untersuchungen gingen bereits Korrosionstest an Platinen mit Überlappnähten voraus. Dabei zeigte die Auswertung jener von *Fronius International* und *voestalpine AG* durchgeführten Salzsprühstests an Platinen mit Überlappnähten, dass eine massive Korrosionsbeanspruchung vorwiegend am wärmebehandelten Aluminiumgrundwerkstoff als Folge von Spaltkorrosion auftrat [3].

Zum Auftreten einer in korrosions-chemischer Hinsicht interessanten Erscheinung in der Fügezone trägt die vor Korrosion schützende Zinkbeschichtung des Stahlblechs bei. Während des Fügeprozesses schmilzt diese Schicht im Zuge der Verflüssigung des Aluminiums auf, da die Schmelztemperatur von Zink 419,58 °C [4] beträgt und damit unter jener des Aluminiums liegt. Das aufgeschmolzene, sich auf der Platinenoberfläche ausbreitende Aluminiumlot, schiebt dabei das verflüssigte Zink auf der Stahloberfläche vor sich her. Dabei



(a) Hybridplatte.

(b) Tiefgezogenes Näpfchen.

(c) Abgekantete Hutprofile.

Abb. 1.2: Stahl-Aluminium-Schweißplatte und Verarbeitungsprodukte. Quelle: voestalpine AG

vermischen sich die beiden flüssigen Metalle und eine mit Zink angereicherte Lotphase bleibt nach dem Erstarren des Lots am Rand der Schweißnaht erhalten. In Abbildung 1.3 ist dieser mit dem Begriff *Zinkwelle* bezeichnete Bereich in hellblauer Farbe dargestellt.

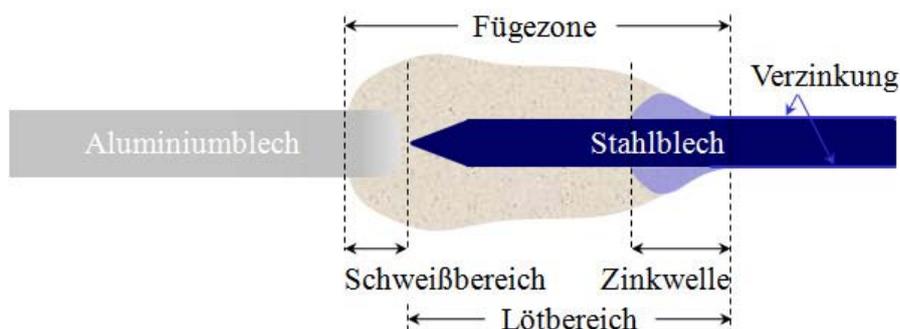


Abb. 1.3: Verbindungsgeometrie einer Stahl-Aluminium-Hybridplatte mit Stumpfnah.

Die in der Tabelle 1.1 dargestellten Unterschiede in einigen wesentlichen stofflichen Eigenschaften weisen bereits auf die bei der Verbindung beider Werkstoffe zu erwartenden und auch tatsächlich auftretenden Schwierigkeiten hin.

Zu den beschriebenen schweißtechnischen und metallurgischen Herausforderungen kommt noch der aus chemischer Sicht problematische Umstand der massiv voneinander abweichenden elektrochemischen Potentiale der beiden Werkstoffe hinzu. Daraus folgt, wie auch die entsprechenden Messungen (Abschnitt 3.1) zeigen, dass in der Fügezone eine sprunghafte Änderung des elektrochemischen Potentials am Werkstück auftritt. Eine verhältnismäßig

stoffliche Eigenschaft		Aluminium	Eisen
Schmelzpunkt	[°C]	660	1536
Wärmeleitfähigkeit	[W/mK]	235	72,44 (100°C)
linearer Wärmeausdehnungskoeffizient	[1/K]	$23,8 \cdot 10^{-6}$ (20-100°C)	$11,9 \cdot 10^{-6}$ (100°C)
spezifische Wärmekapazität	[J/kg·K]	896	461
molare Masse	g/mol	26,98	55,85
Dichte (20°C)	kg/m ³	2700	7870
Standardpotenzial vs. NHE (20°C)	[V]	-1,66	-0,44
Kristallsystem		kfz/krz	krz

Tab. 1.1: Gegenüberstellung der physikalische Eigenschaften von Reinaluminium und reinem Eisen [5], [6].

stark ausgeprägte (elektro)chemische bzw. korrosive Aktivität ist daher in diesem Bereich zu erwarten.

Ein weiterer in der untersuchten Werkstoffkombination eingesetzter und neben dem Aluminium in hohem Maße unedler Werkstoff ist Zink. Es rührt von der Verzinkung des Stahlblechs her und hat einen, wie die Auswertung der Korrosionsuntersuchungen zeigt, massiven Einfluss auf die beiden anderen Werkstoffe - sowohl auf das Eisen als auch auf das Aluminium. Die Verzinkung des Stahlblechs beeinflusst daher in einem wesentlichen Ausmaß die korrosive Beständigkeit der Fügung und trägt damit zur Güte der gesamten Hybridplatine bei.

1.2 Korrosion

1.2.1 Einleitung, Begriffsdefinition und Allgemeines zur Korrosion

Den Vorgängen und Auswirkungen der Korrosion von Materialien kommen in der Naturwissenschaft und Technik eine maßgebliche Bedeutung zu. Der Begriff *Korrosion* wurzelt im lateinischen Wort *corrodere* – zerfressen, zernagen [7] und bezeichnet im Allgemeinen die von der Oberfläche ausgehende Beschädigung eines Stoffes bzw. dessen messbare Veränderung durch entsprechende chemische Reaktionen mit Bestandteilen seiner Umgebung.

Korrosion wird meist ausschließlich in Zusammenhang mit Metallen gebracht, von denen eine Vielzahl nur unter erheblichem Energieaufwand aus ihren Erzen gewonnen werden und sich somit in einer Art „metallischen Zwangszustand“ befinden. Ihr Bestreben ist es daher, diesen Zustand infolge korrosiver Vorgänge wieder zu verlassen, um eine aus energetischer Sicht günstigere Erscheinungsform – nämlich als Verbindung mit anderen Stoffen – einzunehmen.

Die erste schriftliche Definition, in der Rost als das Erdige, das sich aus dem Metall ausscheidet bezeichnet wird, stammt von Platon (427 - 347 v.Chr.) und hatte bis in das 17. Jahrhundert Gültigkeit. Erst im Jahre 1667 trat in England der Begriff Korrosion das erste Mal auf und im 18. Jahrhundert begann man die Korrosion als einen chemischen Prozess anzusehen [5]. Mittlerweile unterscheidet man zwischen *chemischer*, *elektrochemischer* und *mechanischer Korrosion* und es ist bekannt, dass auch nichtmetallische Werkstoffe, wie Kunststoffe, keramische Materialien oder Glas korrosionsartigen Zerstörungsvorgängen unterworfen sind.

Der Korrosion kommt in westlichen Industrienationen eine erhebliche volkswirtschaftliche Bedeutung zu. Durch die ungünstigen Folgen, die dieser Vorgang an Maschinen, Schiffen, Fahrzeugen, Bauwerken, etc. verursacht, entstehen enorme Kosten¹.

¹Die direkten Kosten, die jährlich durch Korrosion weltweit entstehen, werden auf 3300 Milliarden US\$ bzw. in Industrieländern auf 3 - 5 % des BIPs geschätzt [8].

Neben den beachtlichen wirtschaftlichen Konsequenzen, stellt Korrosion häufig Risiken für den Menschen in Bezug auf den Umgang mit Technik im alltägliche Leben und Beruf und ebenso für die Umwelt dar. So ist es beispielsweise unablässig die Betriebszuverlässigkeit von Anlagen und Komponenten in der Chemie-, Energie-, Nuklear und Erdölindustrie oder bei Verkehrsmittel und Transportsystemen für gefährliche Stoffe ausreichend durch Maßnahmen wie Beherrschung der Korrosion oder der Vermeidung von Korrosionsschäden und dergleichen zu erhöhen.

Die in dieser Arbeit beschriebenen bzw. gezeigten Schädigungen an Werkstoffen sind als Folge von Korrosion anzusehen und ausschließlich auf Vorgänge elektrochemischer Natur zurückführbar. Daher werden in den folgenden Abschnitten die Grundlagen der elektrochemischer Korrosion erläutert. Zudem werden jene, für die untersuchten Probenmaterialien relevanten Eigenschaften und Formen der Korrosion genauer beleuchtet. In den Abschnitten 1.2.2 bis 1.2.4 wird daher auf die Grundlagen elektrochemischer Korrosion, den dabei auftretenden Korrosionsarten sowie auf jene, am untersuchten Probenmaterial auftretenden Schadensformen, eingegangen. Abschnitt 1.3 gibt einen Überblick über die bedeutendsten Methoden zur Korrosionsprüfung, derer sich Industrie und Forschung bedienen. Zudem werden jene Methoden zur Untersuchung von Korrosionsschäden genauer vorgestellt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kommen. Abschnitt 1.2.6 schließt den ersten Teil der Arbeit mit Bemerkungen zum Korrosionsschutz sowohl passiver als auch aktiver Natur.

1.2.2 Grundlagen zur elektrochemischen Korrosion

Ein Korrosionssystem besteht grundsätzlich aus einem Werkstoff und dem umgebenden Medium. Energie- und Stoffaustausch finden darin so lange statt, bis sich ein energetisch stabiler Zustand einstellt. Das Erreichen eines solchen Zustands kann grundsätzlich auf zwei Arten – abhängig von der Art des Mediums, welches das Metall umgibt – geschehen:

- Durch chemische Reaktion und Verbindung von Metallen mit dem Sauerstoff der Luft, was die Bildung von Metalloxiden bewirkt.

- Durch Ausbildung von galvanischen Elementen – so genannten Lokalelementen – als Folge von elektrochemischen Reaktionen in Anwesenheit einer Elektrolytlösung bzw. von Wasser.

Eine besondere Bedeutung kommt im Korrosionssystem der Grenze zwischen Werkstoff und Medium, *der Phasengrenze* zu. Korrosionserscheinungen treten an diesem Ort auf, daher handelt es sich bei korrosionsartigen Vorgängen, bzw. bei den im Folgenden beschriebenen Reaktionen, um ortsgebundene Reaktionen, die an der Oberfläche des Metalls ablaufen. Finden diese elektrochemischen Reaktionen unter Auflösung des Metalls in einer Elektrolytlösung statt, spricht man von *elektrolytischer Korrosion*. Als Elektrolyte werden Stoffe bezeichnet, die elektrischen Strom in Form von Ionen transportieren können. Dabei handelt es sich meist um wässrige Lösungen, sie treten in der Praxis am häufigsten auf (auch die im experimentellen Teil dieser Arbeit erläuterten elektrochemischen Verfahren finden ausschließlich in wässrigen Lösungen statt). Elektrolytlösungen können infolge des durch Ionenleitung bewirkten Ladungstransports verändert werden, z.B. die Änderung der Konzentration an gelösten Ionen. Im Vergleich dazu wird ein Elektronenleiter (Metalldraht) vom Stromfluss unverändert zurückgelassen. Auch in Salzschnmelzen, im Erdboden und in Feststoffen, insbesondere bei höheren Temperaturen, können Ionen einen Ladungstransport bewirken.

Die elektrolytische Korrosion ist immer mit einem Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung verbunden. Dieser Ladungsdurchtritt ist durch das Fließen eines Stromes gekennzeichnet. Begleitet wird ein solcher Korrosionsvorgang stets von der Einstellung eines Potentials, welches hingegen bei der *chemischen* oder *metallphysikalischen* Korrosion nicht zustande kommt. Die Ortsgebundenheit der elektrolytischen Korrosion erklärt typische Korrosionsschäden, wie Lochfraß, Spaltkorrosion oder interkristallinen Angriff aber auch das Entstehen von schützenden Deckschichten an metallischen Oberflächen.

1.2.2.1 Elektrodenreaktionen

Elektrochemische Reaktionen sind Reaktionen bei denen Elektronen zwischen einer Elektrode und einer Elektrolytlösung ausgetauscht werden. Im elektrochemischen Sinn ist eine Elektrode ein System, dass durch ein Metall und einer angrenzenden (wässrigen) Elektrolytlösung gebildet wird. Für Elektroden sind die Wechselwirkungen zwischen den elektronischen Ladungen des metallischen Leiters und den ionischen Ladungen der Elektrolytlösung, wie in Abbildung 1.4 dargestellt, charakteristisch.

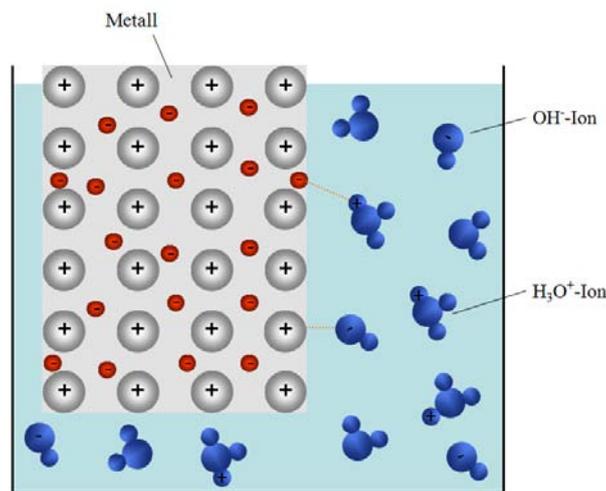


Abb. 1.4: Prinzip zur Entstehung einer Elektrode aus der Wechselwirkung zwischen Elektronenleiter (Metall) und Ionenleiter (Elektrolytlösung).

Ein korrodierendes Metall kann als eine einzelne Elektrode, die in Kontakt mit einer wässrigen Lösung steht, angesehen werden. Die der Korrosion zugrunde liegende Reaktion ist die Auflösung des Metalls gemäß der allgemeinen Gleichung:



Gleichung (1.1) stellt laut Definition eine *Oxidationsreaktion* dar. Metallatome geben Valenzelektronen ab, wobei A die reduzierte Form und A^{z+} die oxidierte Form des sich auflösenden Metalls beschreibt. z gibt den Wert der Ladung des Ions an und steht gleichzeitig für die Anzahl der ausgetauschten Elektronen. Eine Oxidationsreaktion liegt somit vor,

wenn aus der Elektrode Elektronen freigesetzt werden, wie anhand der folgenden konkreten Reaktion (vgl. Abbildung 1.5) beschrieben:



Die Oxidationsreaktion kann aber nur dann kontinuierlich ablaufen, wenn die z Elektronen aus dem Metall gleichzeitig von einer Gegenelektrode – also in einem Reduktionsvorgang – verbraucht werden, ansonsten würde sich die Elektrodenoberfläche immer stärker aufladen. Eine solche Reduktionsreaktion findet nach der allgemeinen Reaktionsgleichung



statt, wobei B^{z+} die oxidierte Form und B die reduzierte Form des Stoffes B ist. Somit ist eine Reduktionsreaktion dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Elektrode ausgetretenen Elektronen von in der wässrigen Phase gelösten Ionen oder Molekülen aufgenommen werden, wie am Beispiel der Wasserstoffentwicklung (Gl. 1.4) gezeigt wird (vgl. Abb. 1.5):



Handelt es sich bei der oxidierten Spezies um Metallkationen (B^{z+}), so entstehen Metallatome und das reduzierte Metall schlägt sich an der Kathode nieder; das Prinzip der galvanischen Oberflächenbeschichtung. Sind jedoch keine Metallkationen für eine Reduktion vorhanden, werden andere in der Elektrolytlösung vorhandenen Ionen oder Stoffe reduziert. Als kathodische Reaktion kann in solchen Redoxsystemen grundsätzlich jede Reduktionsreaktion in Frage kommen, deren Redoxpotenzial elektropositiver ist als die jeweilige anodische Reaktion. Wenn mehrere Reaktionen thermodynamisch gleichzeitig möglich sind, wird diejenige Reaktion bevorzugt ablaufen, die den größten Korrosionsstrom liefert bzw. diejenige, die mit der größten Umsatzgeschwindigkeit abläuft. Ein möglicher kathodischer Reaktionsverlauf in wässrigen sauren Elektrolytlösungen wurde bereits oben durch Gleichung (1.4) beschrieben. Ein zweiter möglicher kathodischer Reaktionsverlauf in Zusammenhang mit Korrosionsvorgängen verläuft in *belüfteten* wässrigen *sauren* Elektrolytlösungen nach Gleichung (1.5):

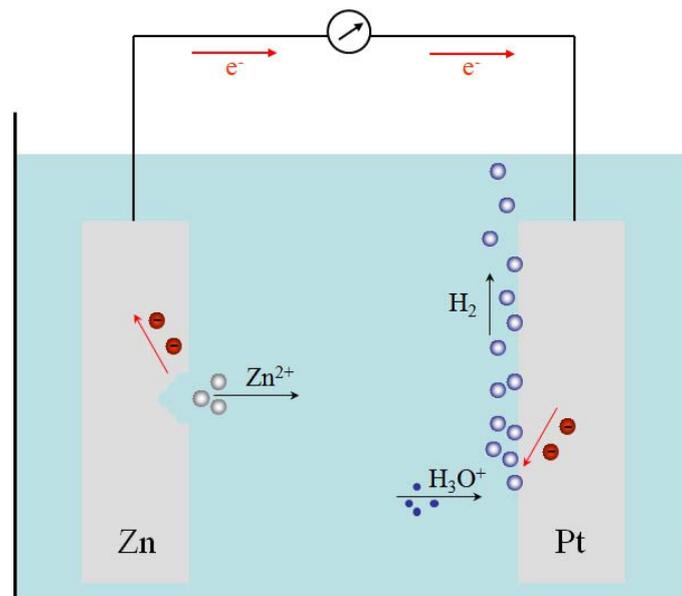


Abb. 1.5: Korrosion von Zink unter Wasserstoffentwicklung an einer Gegenelektrode. Zn-Ionen gehen in Lösung indem jeweils ein Zn-Atom 2 Elektronen in den äußeren Stromkreis abgibt (Oxidation). Am Platin, welches die Kathode darstellt, gehen Elektronen auf H_3O^+ -Ionen über, was die Bildung von elementarem Wasserstoff zur Folge hat (Reduktion).



In *alkalischer* Lösung wird Sauerstoff gemäß der Reaktionsgleichung (1.6) reduziert:



1.2.2.2 Galvanische Zellen

Elektrochemische Zellen bestehen aus zwei metallisch leitenden Elektroden, die in eine Elektrolytlösung eintauchen. Es wird dabei zwischen zwei Arten von Zellen unterscheiden:

Elektrolytische Zelle: Ein von außen zugeführter elektrischer Strom bewirkt eine Reaktion im Inneren der Zelle.

Galvanische Zelle: Eine in der Zelle freiwillig ablaufende Reaktion bringt einen elektrischen Strom hervor.

Das für eine galvanische Zelle bekannteste Beispiel ist das *Daniell-Element*¹ (Abb. 1.6). Ein solches System stellt eine Kombination aus zwei miteinander verbundenen *Halbelementen* dar, wobei hier das eine Halbelement aus einem in eine ZnSO_4 -Lösung eintauchenden Zinkstab und das andere aus einem in eine CuSO_4 -Lösung eintauchenden Cu-Stab besteht. Die beiden Halbzellen sind leitend über eine Salzbrücke miteinander verbunden.

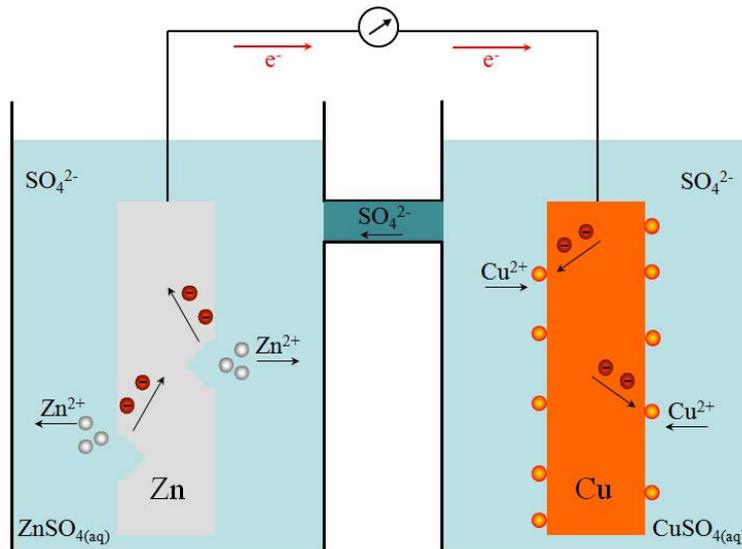
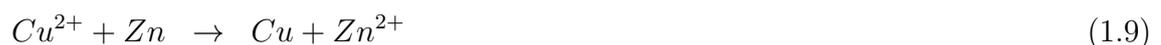


Abb. 1.6: Daniell-Element als Beispiel für eine galvanische Zelle.

Zwischen den beiden Halbzellen lässt sich mit einem Voltmeter eine Potenzialdifferenz abgreifen. Diese Gleichgewichtszellspannung ergibt sich nach den Gleichungen (1.16) und (1.17) aus der algebraischen Summe der Elektrodenpotenziale der beiden Halbzellen.



An der Anode (Zinkstab) baut sich infolge der Reaktion nach Gleichung (1.7) ein Anodenpotenzial auf, welches Elektronen in den metallischen Leiter hineindrückt. An der Kathode

¹John Frederic Daniell 1790 - 1845

(Cu-Stab) werden mit dem Kathodenpotenzial Elektronen von der Anode her angesaugt. Dabei werden Elektronen nach Gleichung (1.8) verbraucht. Wird einer solchen elektrolytischen Zelle ein unendlich kleiner Strom entnommen, so geht die Klemmenspannung E_{Kl} gegen E_0 (E_0 wird auch mit *Elektromotorische Kraft* EMK bezeichnet) und die Zelle leistet im äußeren Leiterkreis die maximale elektrische Arbeit¹. Die beim Ablauf dieser elektrochemischen Reaktion auftretende Änderung der molaren Freien Reaktionsenthalpie ΔG (Gibbs-Funktion), ist nach Gleichung (1.10) berechenbar:

$$\Delta G = -n F E_0 \quad (1.10)$$

n bezeichnet dabei die Anzahl jener in der Reaktion ausgetauschten Mole an Elektronen, bei F handelt es sich um die Faraday-Konstante und E_0 bezeichnet die Klemmenspannung ohne Belastung.

Gleichung (1.10) entspricht dem stromlosen Gleichgewichtszustand und kann in Form von

$$\Delta G + n F E_{Kl} = 0 \quad (1.11)$$

angeschrieben werden. Die Gleichung (1.11) kann somit als Bedingungsgleichung für das elektrochemische Gleichgewicht angesehen werden. Ein freiwilliger Reaktionsablauf tritt demnach nur dann auf, wenn die Klemmspannung kleiner als die EMK ($E_{Kl} < E_0$) ist. Für ein galvanisches Element gilt daher:

$$\Delta G + n F E_{Kl} < 0 \quad (1.12)$$

Die Elektromotorische Kraft zwischen zwei Halbzellen ist somit die Triebkraft für einen Elektronenstrom zwischen zwei Elektroden.

¹Da die elektrische Spannung U als jene Arbeit, die eine Ladung beim Übergang zwischen zwei Punkten verrichtet, definiert ist, liefert die galvanische Zelle unter der genannten Bedingung ihre maximale elektrische Spannung. In der Praxis beeinflussen das Verhalten der elektrolytischen Doppelschicht an der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung und auch Parameter wie Leitfähigkeit und ionische Wechselwirkungen in der Lösung und in der Salzbrücke den Wert für E_{KL} .

Befinden sich die beiden Elektroden der galvanischen Zelle im elektrochemischen Gleichgewicht, stellen sich an ihnen die Elektrodenpotenziale E_1 und E_2 ein. Anhand dieser Potenziale lässt sich bei unendlich großem Widerstand im äußeren elektrischen Leiter (offener Stromkreis) die EMK zwischen den beiden Elektroden nach Gleichung (1.13) berechnen:

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1.13)$$

Mit

$$E_1 - E_2 = E_0 \quad (1.14)$$

ergibt sich für E_0 des Daniell-Elements nach Gleichung (1.13) für den Standardzustand (mit den Aktivitäten 1 bei $T = 298 \text{ K}$) im elektrochemischen Gleichgewicht die Potentialdifferenz von $-1,099 \text{ V}$ [5].

1.2.2.3 Elektrodenpotenziale und elektrochemische Spannungsreihe

$\varphi(I)$ und $\varphi(II)$ sind die Potenziale im Inneren der Phase I und II, so genannte *Galvanipotentiale*. Als Phase I wird beispielsweise ein Metall und als Phase II die wässrige Lösung der Ionen dieses Metalls betrachtet. Bei der Differenz $\Delta\varphi$ der inneren Galvanipotentiale zweier Phasen $\varphi(I)$ und $\varphi(II)$ spricht man von der *Galvanispannung* oder dem *inneren Potenzial*. Die Messung der Galvanispannung zwischen Elektrode und Elektrolytlösung, also die direkte experimentelle Ermittlung von $\Delta\varphi_0 = \varphi_{Me} - \varphi_L$, ist nicht möglich. Allerdings messbar ist die Summe der einzelnen Galvanispannungen eines Elektronenleiters gegenüber einem anderen Elektronenleiter. Dabei wird die Galvanispannung des Elektrodensystems gegen eine Bezugs elektrode, deren Galvanipotenzial selbst willkürlich gleich Null gesetzt wird, ermittelt. Vereinbarungsgemäß stellt die von Nernst eingeführte Normal-Wasserstoffelektrode¹ (NHE) dieses Bezugspotenzial dar. Die Reaktion, nach der sich das Potenzial in dieser Elektrode einstellt, ist durch Gleichung (1.4) von Seite 13 gegeben. Ihr Gleichgewichtspotenzial φ_0 ist nach der Nernstschen Gleichung für Gaselektroden berechenbar:

¹Heute übliche ist der Bezug zur standard hydrogen electrode SHE ($T = 298,15 \text{ K}$).

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_3O^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (1.15)$$

Das Standardpotenzial φ_{00} für die Reaktion nach Gleichung 1.4 ist definitionsgemäß gleich Null und gilt für den Gasdruck p_{H_2} von 1013,25 mbar und für die Oxonium-Ionenaktivität $a_{H_3O^+}$ von 1 [9].

In Bezug auf die Normal-Wasserstoffelektrode werden die Standardpotenziale sämtlicher Elektrodensysteme auf die beschriebene Weise experimentell ermittelt (oder aus thermodynamischen Daten berechnet) und tabellarisch festgehalten. Es ergibt sich somit eine Reihung von Standardpotenzialen (*elektrochemische Spannungsreihe*) der verschiedenen Elektrodensysteme. Einen Auszug aus dieser Serie zeigt Tabelle 1.2. Anhand der elektrochemischen Spannungsreihe können beispielsweise Aussagen darüber getroffen werden, welches Metall in einem galvanischen Element als Anode bzw. Kathode fungiert, also an welcher Elektrode ein Oxidations- bzw. Reduktionsvorgang abläuft.

Halbzelle	Elektrodenvorgang	Spannung [Volt]	
Li/Li ⁺	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3,045	unedel
Al/Al ³⁺	Al ³⁺ + 3 e ⁻ ⇌ Al	-1,66	
Pt/H ₂ ,OH ⁻	2 H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ H ₂ + 2 OH ⁻	-0,8277	
Zn/Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Zn	-0,763	
Fe/Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Fe	-0,44	
Pt/H ₂ ,H ⁺ _{aq}	2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ H ₂	0	(Bezugssystem)
Cu/Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Cu	+0,3402	
Pt/O ₂ ,OH ⁻	O ₂ + 2 H ₂ O + 4 e ⁻ ⇌ 4 OH ⁻	+0,401	
Pt/O ₂ ,H ⁺	O ₂ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻ ⇌ 2 H ₂ O	+1,23	
Pt/Cl ₂ ,Cl ⁻	Cl ₂ + 2 e ⁻ ⇌ 2 Cl ⁻	+1,36	
Au/Au ⁺	Au ⁺ + e ⁻ ⇌ Au	+1,42	edel

Tab. 1.2: Standardbezugspotenziale einiger Metallionen- und Gaselektroden gegen SHE bei 25 °C [9].

Die unter Standardbedingungen ermittelten Zahlenwerte aus Tabelle 1.2 sind rein theoretischer Natur und stimmen aufgrund von kinetischen Hemmungen der gleichgewichtseinstellenden Reaktionen oder als Folge von Nebenreaktionen, wie z.B. der Bildung von Deck- bzw. Passivschichten an der Elektrodenoberfläche, mit den experimentell ermittelten Werten nicht exakt überein. Ein Umrechnung auf die aktuellen Bedingungen ist mittels Gleichung nach Nernst, entsprechend der Gl. (1.16) für Redoxelektroden bzw. der Gl. (1.17) für Metallionenelektroden möglich.

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1.16)$$

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Me^{z+}} \quad (1.17)$$

Wiederum bezeichnet φ_{00} das Standardpotenzial (in Volt) und φ_0 das Gleichgewichtspotenzial (V) der Redoxelektrode bzw. Metallionenelektrode. In Gleichung (1.16) hängt φ_0 vom Quotienten a_{ox} / a_{red} der Lösungsaktivitäten der oxidierten und der reduzierte Komponenten und in Gl. (1.17) von der Metallionenaktivität $a_{Me^{z+}}$ ab. R steht für die universelle Gaskonstante, T für die Temperatur in Kelvin, n für die Anzahl der ausgetauschten Elektronen und F für die Faraday-Konstante.

Elektroden 2. Art

Die Normal-Wasserstoffelektrode eignet sich wegen ihrer unpraktischen Handhabung nur bedingt für die Durchführung von Potenzialmessungen. Für das zuverlässige Arbeiten einer NHE sind nämlich Bedingungen, wie die Notwendigkeit einer genau definierten Protonenaktivität, die Verwendung von gereinigtem sauerstofffreiem H_2 -Gas und das Vorhandensein einer stets frisch platinieren Pt-Elektrode unablässig. Vielmehr kommen in der elektrochemischen Praxis Halbzellensysteme zur Anwendung, welche konstruktionsbedingt von den umgebenden Medien unabhängige Halbzellenpotenziale aufweisen. Bei einer Elektrode 2. Art steht die potenzialbestimmende Metallionenaktivität der Lösungsphase im Gleichgewicht mit einer zweiten Phase, einem schwerlöslichen Salz des Elektrodenmaterials mit



Abb. 1.7: Silber/Silber-chlorid Bezugselektrode.

Bodenkörper. Die elektrisch leitende Verbindung zur Elektrolytlösung wird über ein Diaphragma bewerkstelligt. Einen Bezugselektrodentyp, wie er beispielsweise für die in Abschnitt 2 dargestellten experimentellen Arbeiten zur Verwendung kommt, zeigt Abbildung 1.7 mit dem System Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl). Das Bezugspotenzial einer Ag/AgCl-Elektrode mit gesättigter Kaliumchloridlösung gegen NHE beträgt 0,198 Volt bei 25 °C [10].

1.2.2.4 Strom-Spannungskennlinien des Ladungsdurchtritts

Betrachtet man den Ladungsdurchtritt einer Elektrodenreaktion, wird die Gesamtstromdichte j in Abhängigkeit der Durchtrittsüberspannung η_D durch die *Butler-Volmer-Gleichung* (1.18) ausgedrückt:

$$j_D = j_D^+ + j_D^- = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta_D \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta_D \right] \right\} \quad (1.18)$$

α bezeichnet den Durchtrittsfaktor.

Die Gesamtstromdichte ergibt sich durch die Überlagerung der beiden Teilstromdichten j_D^+ und j_D^- , vgl. Abb. 1.8.

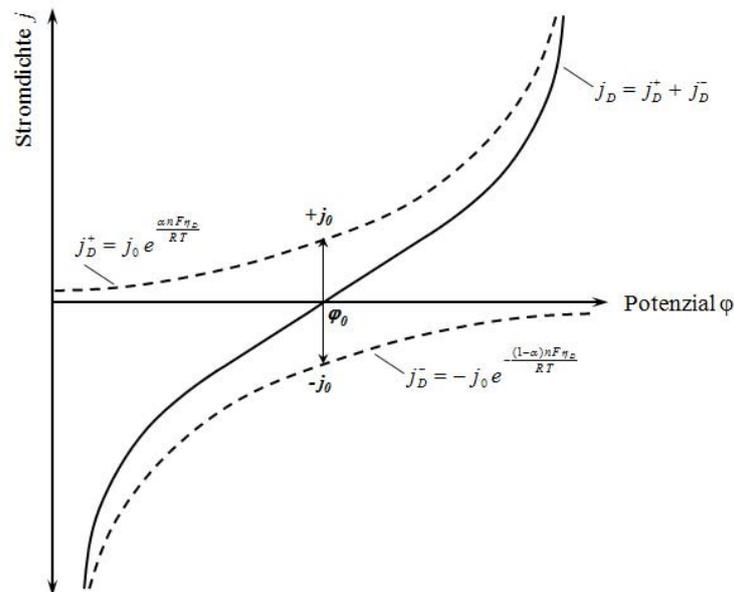


Abb. 1.8: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen anodischer und kathodischer Teilstromdichte-Potenzialkurve [9].

1.2.2.5 Korrosionsmechanismen - Mischpotenziale an homogenen Metalloberflächen

Ein durch Korrosion bedingter Materialabtrag an der Oberfläche eines Metalls kann unter zwei Bedingungen stattfinden. Entweder wird einer Zelle, bei der nur eine Elektrodenreaktion ($\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+} + z\text{e}^-$) stattfindet, ein elektrischer Strom, der das Elektrodenpotential des betreffenden Metalls in positivere Richtung verschiebt, von außen aufgedrängt (Fremdstromkorrosion). Oder es bedarf einer zweifachen Elektrode: An einer Metalloberfläche laufen anodische und kathodische Teilschritte, verschiedenen elektrochemischen Durchtrittsreaktionen zugehörig, gleichzeitig ab. Möglich sind solche parallel verlaufenden Halbzellenreaktionen an einer homogenen Metalloberfläche, da anodische und kathodische Halbzellensysteme über das Metall miteinander kurzgeschlossen sind und somit Elektronen ausgetauscht werden können.

Der anodische Vorgang, die Auflösung des Metalls, erfolgt nach der allgemeinen Gleichung (1.1) und bringt einen anodischen Strom i_a mit der Stromdichte j_a und ein entsprechendes

anodisches Potenzial hervor.

Das kathodische Reaktionsgeschehen steuern in Natur und Technik vor allem zwei Reaktionen, nämlich die Reduktion von H_3O^+ -Ionen nach Gleichung (1.4) (*Korrosion unter Wasserstoffentwicklung*) und die Sauerstoffreduktion nach den Gleichungen (1.5) bzw. (1.6) (*Korrosion unter Sauerstoffverbrauch* bzw. *Sauerstoffreduktion*). Welche dieser Reaktionen letztlich den kathodischen Vorgang bestimmt, hängt von jenen in der Elektrolytlösung vorherrschenden Bedingungen (vgl. Abschnitt 1.2.2.6) ab.

H_3O^+ -Ionen und O_2 -Moleküle verschieben, durch ihre Fähigkeit dem Metall Elektronen zu entziehen, das Potenzial in positivere Richtung und ermöglichen damit den Durchtritt von Metallionen aus dem Kristallverband hinein in die Elektrolytlösung.

Ebenso wie der anodische Vorgang bewirkt auch der kathodische die Einstellung eines entsprechenden Potenzials und das Auftreten eines kathodischen Stroms i_k mit zugehöriger Stromdichte j_k . Jenes Potenzial, bei dem die beiden Teilströme i_a und i_k dem Betrag nach gleich sind ($|i_a| = |i_k|$), wird als *Mischpotenzial* φ_M oder *freies Korrosionspotenzial* φ_{kor} bezeichnet. Bei φ_M handelt es sich um kein Gleichgewichtspotenzial, sondern um ein Ruhepotenzial, bei dem ohne äußeren Strom Stoffumsatz (*Korrosion*) stattfindet. Eine Elektrode, an der ein derartiger elektrochemischer Prozess stattfindet, wird als *Mischelektrode* bezeichnet.

φ_{kor} kann wiederum gegen ein Bezugssystem gemessen werden und abhängig vom Vorzeichen der gemessenen Spannung als Anhaltspunkt für eine Beurteilung¹ der Korrosionsbelastung benutzt werden.

Da Korrosionsvorgänge durch die Überlagerungen von elektrochemischen Teilvorgängen zustandekommen, hängen sowohl die Lage des freien Korrosionspotenzials als auch die Korrosionsgeschwindigkeit (entspricht der anodischen Teilstromdichte) von den Verläufen der anodischen und kathodischen Teilstromdichte-Potenzialkurven ab.

Die Lage des Korrosionspotenzials wird von der relativen Größe der anodischen und kathodischen Überspannung² η_a und η_k bestimmt. φ_{kor} liegt dem Gleichgewichtspotenzial jener

¹positive Spannung ... oxidierend bzw. negative Spannung ... reduzierend

²Die Überspannung η beschreibt die Größe der Abweichung des Elektrodenpotenzials vom Gleichge-

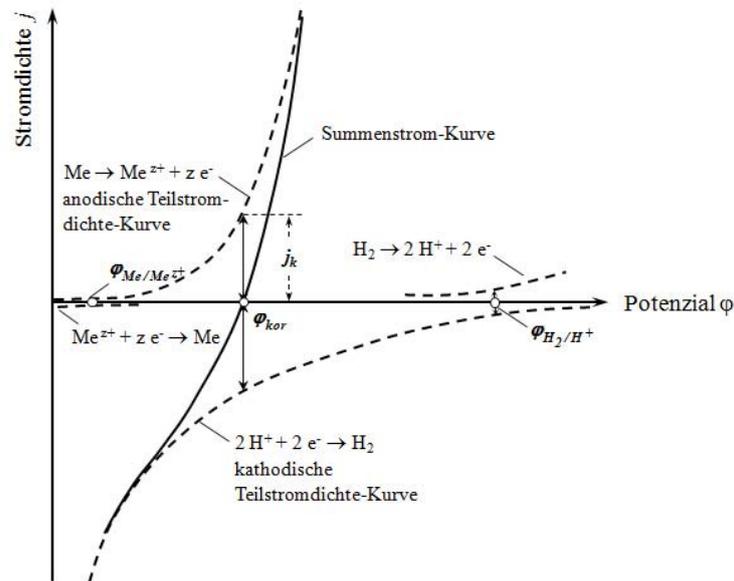


Abb. 1.9: Schematisches Strom-Spannungsdiagramm einer korrodierenden Metallelektrode unter Wasserstoffentwicklung. Der Korrosionsvorgang ist kathodisch kontrolliert, da die Lage des freien Korrosionspotenzials φ_{kor} dem Gleichgewichtspotenzial der anodischen Reaktion näher ist [5].

Teilreaktion näher, die am wenigsten gehemmt ist, also die geringste Überspannung hat. Liegt φ_{kor} näher dem Gleichgewichtspotenzial der anodischen Teilreaktion, wird der Korrosionsvorgang durch die (langsame) kathodische Teilreaktion bestimmt, also kathodisch kontrolliert (geschwindigkeitsbestimmender Schritt - rate determining step). Ein Korrosionsvorgang ist anodisch kontrolliert, wenn φ_{kor} näher dem Gleichgewichtspotenzial der kathodischen Teilreaktion liegt. Abbildung 1.9 veranschaulicht diese Zusammenhänge. Die Korrosionsgeschwindigkeit lässt sich damit über die Beeinflussung (Hemmung) der kathodischen bzw. anodischen Teilreaktion steuern. Eine Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit wird beispielsweise dadurch erreicht, indem man die Wasserstoffentwicklung durch das Heraufsetzen der Wasserstoffüberspannung verringert.

wichtspotenzial φ_0 bei Stromfluss.

Galvanische Korrosion

Dabei handelt es sich um einen Korrosionsvorgang, der ausgelöst wird, wenn verschiedene Metalle mit ihren unterschiedlichen Standardpotenzialen elektronenleitend miteinander in Kontakt stehen und in eine Elektrolytlösung eintauchen. Durch den Kontakt der Metalle kommt es zum Potenzialausgleich – Elektronen werden ausgetauscht - am edleren Teil der Paarung läuft die kathodische Reaktion ab, auf der unedleren Seite die anodische Reaktion. Als Kathodenreaktionen kommen wiederum die Wasserstoffentwicklung oder die Sauerstoffentwicklung in Frage.

Das Vorhandensein von Legierungselementen oder die Paarung zweier verschiedener metallischer Werkstoffe kann die Höhe der Korrosionsstromdichte bzw. die Korrosionsrate erheblich steigern. Jedes der miteinander in Kontakt stehenden Metalle besitzt sein eigenes Korrosionspotenzial mit der zugehörigen Korrosionsstromdichte. Durch den Kontakt der Metalle tritt die Überlagerung der Teilstromdichten und somit deren Addition ein. Dabei kommt es häufig zur Verschiebung des Korrosionspotenzial und zu einer beträchtlichen Erhöhung der Korrosionsstromdichte [11]. Das sich einstellende Potenzial bezeichnet man als Mischpotenzial. Abbildung 1.10 zeigt schematisch den Zusammenhang der Teilstromdichten für den Werkstoffverbund von Eisen, Aluminium und Zink und die Lage des Mischpotenzials φ_M .

1.2.2.6 Einflüsse auf das Ausmaß der elektrochemischen Korrosion

Neben der oben erläuterten Zusammenhänge beeinflussen noch verschiedene Parameter, die Elektrolytlösung betreffend, die elektrochemische Korrosion von metallischen Werkstoffen maßgeblich:

pH-Wert

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Oxoniumionen-Konzentration ($c_{H_3O^+}$), genauer: der Oxoniumionen-Aktivität ($a_{H_3O^+}$). Je niedriger der pH-Wert desto größer wird die Aktivität der H_3O^+ -Ionen, wodurch für die kathodische Teilreaktion nach Gleichung (1.4) mehr Oxoniumionen zur Verfügung stehen. In sauren

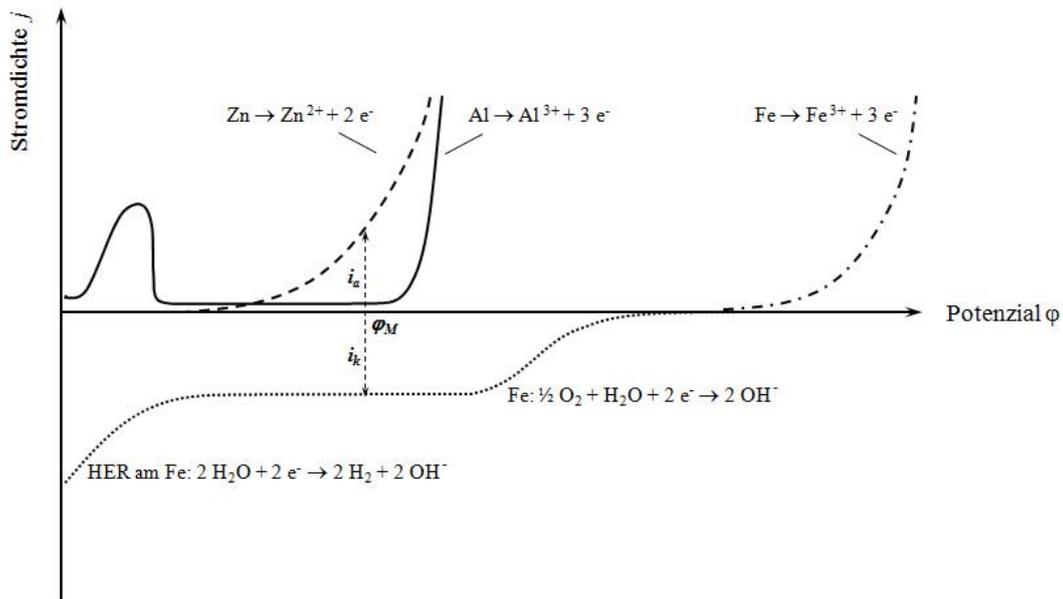


Abb. 1.10: Ausbildung eines Mischpotenzials im Werkstoffverbund Eisen/Aluminium/Zink.

Medien mit $\text{pH} < 5$ steigt am Beispiel Eisen daher die Korrosionsgeschwindigkeit mit fallendem pH-Wert an. Im alkalischen Bereich ist die Wasserstoff-Ionenkonzentration so gering, dass die Korrosionsgeschwindigkeit (in Abwesenheit von Sauerstoff) vernachlässigbar klein wird.

Sauerstoffgehalt

In schwach sauren ($\text{pH} > 5$) bis basischen Medien ist die Korrosionsgeschwindigkeit vom pH-Wert weitgehend unabhängig. Hier wird die Abtragungsrate durch die Reduktion des in der Elektrolytlösung gelösten Sauerstoffs nach Gleichung (1.6) bestimmt. Das Ausmaß dieser Reaktion hängt von der in der Lösung zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge ab. Der Sauerstoff muss durch Diffusion an die Metalloberfläche nachgeliefert werden. Mit steigender Sauerstoffkonzentration in der Elektrolytlösung steigt auch die Menge des für die Diffusion zur Verfügung stehenden Sauerstoffs, was eine erhöhte Abtragungsrate bedingt. Beispielsweise wird die Korrosion des Eisens bei pH-Werten über dem Neutralpunkt fast ausschließlich durch den Redoxvorgang nach Gl. (1.6) bestimmt¹.

¹Ausführlichere Erläuterungen zur Korrosion von Eisen bzw. Stahl siehe Abschnitt 1.2.4.1.

Temperatur

Die Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der Temperatur der Elektrolytlösung beruht auf verschiedenen Effekten: Einerseits wird mit steigender Temperatur die Dissoziation des Wassers erhöht, was mit einer Absenkung des pH-Wertes der wässrigen Elektrolytlösung einhergeht¹, andererseits bewirkt eine höhere Temperatur die Erhöhung der Diffusionskoeffizienten jener an der Korrosionsreaktion beteiligten Stoffe und somit beschleunigte Stoffumsätze. Beide Effekte bewirken eine Beschleunigung des Korrosionsvorganges. Ein dritter Effekt ergibt sich aus der verminderten Löslichkeit von Gasen in Wasser mit steigender Temperatur. Geringere Sauerstoffkonzentrationen im Wasser haben verminderte Korrosionsgeschwindigkeiten zur Folge.

Salzgehalt

Im salzfreien, pH-neutralen Wasser stehen nur wenige Ionen für einen Ladungstransport zur Verfügung. Die Entstehung von stabilen und örtlich voneinander getrennten anodischen und kathodischen Bereichen eines Korrosionselements wird aufgrund des großen elektrischen Widerstandes des Mediums, der einer Trennung der Bereiche auf große Distanz entgegenwirkt, verhindert. Sind hingegen Ionen gelöster Salze wie z.B. Na^+ und Cl^- anwesend, wird durch die Migration der Kationen und Anionen die Ausprägung getrennter Anoden und Kathoden begünstigt. Im anodischen Bereich reagieren die Metallkationen mit dem Wasser unter Hydrolyse² zu Säuren. Dies führt zu einer Absenkung des pH-Wertes in der betreffenden Region. Im kathodischen Bereich führt die Anwesenheit von Metallkationen zu einer Erhöhung des pH-Wertes unter Protolyse³, die Bereiche werden basisch. Dadurch wird die Ausbildung einer stabilen Passivschicht in diesen Bereichen begünstigt. Nach [13] beeinflusst der Salzgehalt die Korrosionsraten im Wasser – sofern gleichförmige

¹Mit steigender Temperatur erhöht sich der Wert für das Ionenprodukt des Wassers. Die Konzentrationen (Aktivitäten) von H^+ und OH^- betragen in reinem Wasser bei einer Temperatur von 22°C je $1,000 \cdot 10^{-7}$ mol/l, bei 100°C je $7,405 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Der Neutralpunkt liegt dementsprechend statt bei pH 7,00 (22°C) bei pH 6,13 [12].

²Reaktion eines Salzes mit Wasser.

³Protonenübertragung zwischen zwei chemischen Verbindungen.

Flächenkorrosion vorliegt – kaum. Jedoch steigt dessen Einfluss an, wenn konstruktive oder chemische Bedingungen die Bildung anodischer und kathodischer Bereiche begünstigen, wie dies in Spalten (vgl. dazu die Abschnitte 1.2.3.3 bzw. 2.4) oder unter Deckschichten möglich ist.

Bewegung

Die Bewegung der Elektrolytlösung erhöht im Allgemeinen die Korrosionsgeschwindigkeit, soweit die Sauerstoffreduktion in wässrigen, leicht sauren Lösungen maßgeblich ist.

1.2.3 Ausgewählte Erscheinungsformen der Korrosion in wässrigen Elektrolyten

Dieser Abschnitt behandelt ausschließlich jene Korrosionsarten, welche an den untersuchten Werkstoffen auftreten und für die verwendeten Elektrolyten relevant sind. Im Mittelpunkt der Ausführungen stehen die Erläuterungen bezüglich der Korrosionsmechanismen bzw. der Bedingungen, unter welchen die einzelnen Korrosionsarten auftreten. Zusätzlich werden jene, für die einzelnen Korrosionsarten charakteristischen Auswirkungen auf bestimmte Metalle beschrieben.

1.2.3.1 Gleichmäßige Flächenkorrosion

Bei gleichmäßiger Korrosion wird ein annähernd ebener, gleichförmiger Abtrag über große Bereiche der Metalloberfläche beobachtet. Diese Korrosionserscheinung findet man überwiegend an Werkstoffen im aktiven Zustand, wie zum Beispiel an Zink und an un- bzw. niedriglegierten Stählen in neutralen Wässern und an feuchter Atmosphäre [13]. Jedoch ist ein gleichmäßiger flächenhafter Materialabtrag in der Praxis eher selten, da es meist aufgrund verschiedener Gegebenheiten zur Ausbildung unterschiedlicher Korrosionsgeschwindigkeiten und damit zu einem ungleichmäßigen Korrosionsabtrag auf der Werkstoffoberfläche, so wie in den folgenden Beispielen für örtlich begrenzte Korrosionsformen beschrieben, kommt.

1.2.3.2 Lochkorrosion

Die Lochkorrosion als eine Form der ortsgebundenen Korrosion bei Metallen, ist eine Erscheinung bei Eisen, Stahl und bei einer Vielzahl von Metallen und Legierungen die an ihren Oberflächen stabile Passivschichten ausbilden. Die Anwesenheit aggressiver Anionen wie Halogen-, Thiocyanat- (SCN^-), Sulfat- (SO_4^{2-}) und Perchlorationen (ClO_4^-) kann zur lokalen Zerstörung der Passivschicht und zu der damit verbundenen Ausbildung von Löchern führen bzw. Lochfraß bewirken. Spezielles Augenmerk gilt allerdings den Chlorid-Ionen, da sie von den genannten Ionen am häufigsten in der Umgebung von technischen Geräten und Anlagen (Meerwasser, Salzstreuung im Winter) anzutreffen sind. Die nahezu allgegenwärtige Anwesenheit von Chlorid führt immer wieder zu ortsgebundener Korrosion an Fahrzeugen, Schiffen, Bauwerken, Werkzeugen, Haushaltsgeräten etc.

Stromdichte-Potenzialkurven aus elektrochemischen Messungen an Stahl in Medien unterschiedlicher Chlorid-Konzentration zeigen, dass Lochkorrosion im Allgemeinen erst über einem gewissen Durchbruchpotenzial, welches mit zunehmender Chloridkonzentration negativer wird, auftritt [14]. Dabei bilden sich die Löcher bevorzugt an Fehl- bzw. Störstellen in der Passivschicht aus und leiten auf diese Art den Lochfraß ein. Bei den Löchern im Metall handelt es sich um anodische Bereiche von geringer Größe innerhalb der verletzten Passivschicht. Bedingt durch die intensive Metallauflösung innerhalb dieser flächenmäßig kleinen Bereiche, ist das Auftreten von enorm hohen Stromdichten möglich. In [14] zitiert Kunze an Eisen ermittelte Messwerte von bis zu 5 A/cm^2 . Unmöglich ist jedoch das Auftreten kathodischer Stromdichten in vergleichbarer Höhe. Die kathodischen Reduktionsströme, die sich in den meisten Fällen aus der Sauerstoffreduktion ergeben und die im Redoxsystem zur Kompensation der anodischen Vorgänge notwendig sind, erscheinen über vergleichsweise große Kathodenflächen unter niedrigen Stromdichten. Der Ladungsaustausch mit dem Elektrolyt kann dabei über die in Abbildung 1.11 dargestellten Möglichkeiten erfolgen. Hier stellen der geringe anodische Strom $i_{an,Pass}$ mit dem zugehörigen reduzierenden Strom $i_{ka,Pass}$ durch den Oxid-Film und die Ströme $i_{an,Loch}$ in Kombination mit $i_{ka,Loch}$ auf der Lochoberfläche die Metallauflösung dar. An einigen Legierungen und Metallen, wie zum

Beispiel am Stahl, besitzen die Oxidschichten Halbleitereigenschaften. Andere Metalle, wie etwa Aluminium, bilden hingegen elektrisch isolierende Schutzschichten aus. Elektronenleitfähigkeit ist durch solche Schichten nicht gegeben, jedoch spielt hier, wie in Abbildung 1.11 durch $i_{Einschluss}$ verdeutlicht, der Elektronentransport durch metallische Einschlüsse, welche selbst keine Oxidschichten ausbilden, eine wesentliche Rolle.

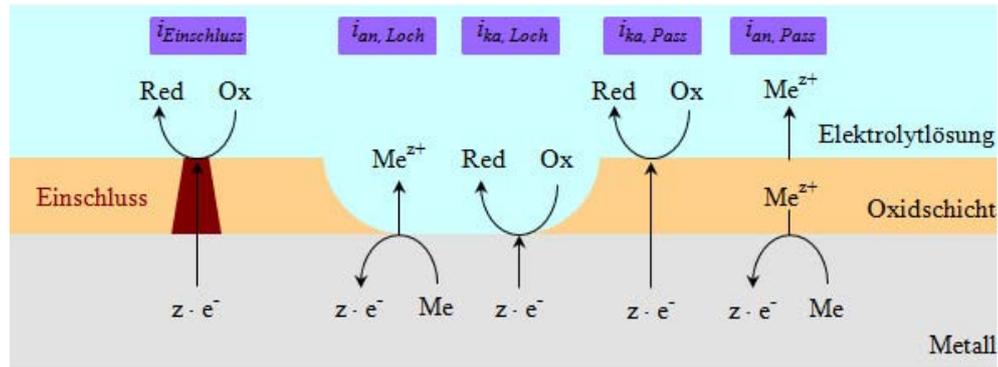


Abb. 1.11: Schematische Darstellung der Metallauflösung und der Redoxreaktionen an einem elektronenleitenden Einschluss, im Loch und an der Oberfläche der Passivschicht [14].

Die in Abbildung 1.11 dargestellten kathodischen und anodischen Ströme kompensieren einander und es ergibt sich für den Gesamtstrom nach Gleichung (1.19) der Wert 0:

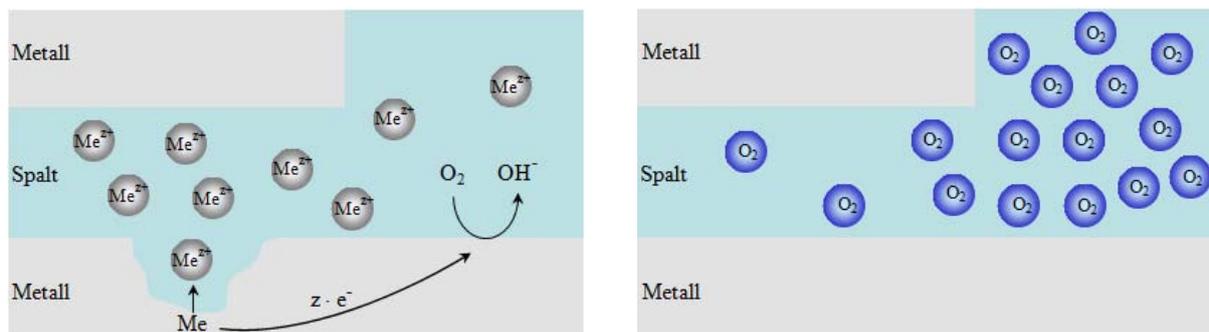
$$i = 0 = i_{Einschluss} + i_{an,Loch} + i_{ka,Loch} + i_{ka,Pass} + i_{an,Pass} \quad (1.19)$$

Wie weiter oben bereits erwähnt, bewirken Chlorid-Ionen in wässrigen Lösungen einen korrosiven Angriff an Aluminiumwerkstoffen in Abhängigkeit ihrer Konzentration. Da im Aluminium die Lochfraßstellen jedoch zur Repassivierung neigen, entstehen – verglichen mit Stahl – keine so tiefen Löcher. Bewirkt wird dieser Angriff einerseits durch die Potenzialverlagerung in kathodische Richtung über das Lochfraßpotenzial hinaus und andererseits durch den erhöhten Stoffumsatz der kathodischen Teilreaktion aufgrund der höheren Austauschstromdichte an intermetallischen Phasen. Aber auch eisen- und siliciumhaltige Ausscheidungen im Gefüge beeinflussen das Korrosionsverhalten von Aluminium. Nach [13] machen sich solche Ausscheidungen als Fehlstellen in der Sperrschicht, die in Form von Mikrokathoden die Reduktion des in der Elektrolytlösung gelösten Sauerstoffs begünstigen,

bemerkbar. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messungen an Aluminiumwerkstoffen und an Verbundmaterialien – bestehend aus Aluminium, Stahl, Zink – zeigten, dass die Lage des freien Korrosionspotenzials am Aluminium insbesondere durch die Bildung von Zinklegierungen beeinflusst wird (vgl. Abschnitt 2.2).

1.2.3.3 Spaltkorrosion

Dabei handelt es sich um örtlich verstärkte Korrosion in Spalten. Als deren Ursache gilt die Ausbildung von Konzentrationselementen, wie sie durch örtlich verschiedene (Metall)ionenkonzentrationen oder durch Unterschiede im Sauerstoffgehalt innerhalb des Spalts zustandekommen. Die Abbildungen 1.12(a) und 1.12(b) veranschaulichen die Bildungsbedingungen für solche Konzentrationselemente.



(a) Unterschiedliche Metallionenkonzentration in der Elektrolytlösung.

(b) Unterschiedlicher Sauerstoffgehalt in der Elektrolytlösung.

Abb. 1.12: Konzentrationselemente als Ursache für die Korrosion in Spalten.

Aus den Abbildungen geht hervor, dass es zur Spaltkorrosion nur dann kommt, wenn anodische und kathodische Teilreaktionen örtlich von einander getrennt ablaufen. Der begrenzte Eintritt von Sauerstoff in einen Spalt bzw. in einen Flansch oder unter eine poröse Schicht führt zu örtlich unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen auf der Metalloberfläche, wodurch es zur Ausbildung von Belüftungselementen kommt.

Zu einer Trennung von Kathode und Anode kann es, bedingt durch die Verarmung an kathodischem Reaktanden im Spalt, also an Sauerstoff, kommen. Der Bereich im Spalt

wird dabei zur Anode, jener außerhalb zur Kathode. An der Kathode wird ein Großteil jener, bei der Auflösung des Metalls gebildeten Elektronen, verbraucht. Die zur Spaltoberfläche vergleichsweise große Kathode bewirkt die Zunahme der Geschwindigkeit, mit der die Metallauflösung innerhalb des Spalts vor sich geht. Durch das Voranschreiten der Hydrolyse wird die Elektrolytlösung innerhalb des Spalts infolge der steigenden Konzentration an Korrosionsprodukten (entsprechende Oxide bzw. Hydroxide) zunehmend saurer als außerhalb. Zusätzlich kommt es als Resultat von Diffusionshemmung zu einer Abnahme an Sauerstoff innerhalb des Spalts (vgl. Abbildung 1.12(b)). Der Korrosionsvorgang baut sich in Abhängigkeit der beschriebenen Effekte immer stärker auf, woraus eine Steigerung der Korrosionsrate folgt.

Im Allgemeinen erscheint Spaltkorrosion bei einer Spalthöhe von 0,02 bis 0,5 mm [15]. Dabei ist es unerheblich, ob ein Spalt zwischen zwei metallenen Werkstoffen, wie in Abbildung 1.13 gezeigt wird, oder zwischen einem metallenen und einem elektrisch nichtleitenden Werkstoff auftritt.



Abb. 1.13: Spalt zwischen zwei mittels Überlappnaht verschweißten Blechen. Im Bereich des Spalts ist mit dem Auftreten von Spaltkorrosion zu rechnen.

1.2.3.4 Interkristalline Korrosion

Diese Korrosionserscheinung tritt häufig bei polykristallinen Materialien auf, wobei in weiterer Folge meist Übergänge zur Lochkorrosion und Spannungsrisskorrosion feststellbar sind. Bei vielen Werkstoffen liegen die Kristallite, welche durch die Korngrenzen voneinander getrennt sind, statistisch verteilt vor. Da die Korngrenzen im Allgemeinen jedoch verhältnismäßig schmal sind, wird durch sie das homogene Gefüge kaum gestört. Ein korrosiver Angriff ist daher kaum möglich. Sind die Korngrenzen jedoch als Folge von metallurgischen oder mechanischen Einflüssen stärker ausgeprägt, kann interkristalline Korrosion sehr wohl

einsetzen. Zu einer solchen Erweiterung der Korngrenzen führt beispielsweise die Ausbildung von heterogenen Gefügen, wie sie in Form von intermetallischen Phasen, gebildet aus dem Grundwerkstoff mit entsprechenden Legierungselementen, auftreten. An den intermetallischen Phasen bzw. an den Ausscheidungen von Legierungselementen im Gefüge kann in sauerstoffhaltigem Wasser der kathodische Reaktionsschritt – die Sauerstoffreduktion – ablaufen. Hingegen würde an der Matrix die Reduktionsreaktion, durch die Ausbildung einer Oxidschicht gehemmt, nicht ablaufen.

1.2.4 Korrosionseigenschaften von Eisen bzw. Stahl, Aluminium, und Zink

Die in diesem Abschnitt dargestellten Erkenntnisse bezüglich der Korrosion der Werkstoffe geschieht zum überwiegenden Teil in Anlehnung an die folgende Literatur: [16], [5], [14] und [17].

1.2.4.1 Eisen bzw. Stahl

Die elektrochemischen Eigenschaften von un- und niedriglegierten Stählen sind mit jenen des reinen Eisen weitgehend identisch. Diese Tatsache erlaubt es, dass die in den nachfolgenden Ausführungen beschriebenen Vorgänge an Eisen auch an Stahlblech, welches für die Experimente im Teil 2 dieser Arbeit zum Einsatz kommt, beobachtbar sind.

Alkali- und Erdalkalimetalle aber auch beispielsweise das Aluminium sind Metalle die durch ihre elektronisch isolierende Passivschicht in der Praxis Beständigkeit erlangen. Im Vergleich zu diesen Metallen ist das Standardpotenzial des Eisens ($\varphi_{00}(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,44 \text{ V vs. NHE}$) deutlich edler (Tabelle 1.2). Hingegen ist Eisen erheblich unedler als die typischen Edelmetalle wie Au, Ag oder Cu und damit auch relativ instabil gegenüber Korrosion. Korrosionsvorgänge am Eisen bzw. das Rosten von Eisen kann unter verschiedenen Bedingungen stattfinden:

- Reaktionen mit trockenen Gasen

- Atmosphärisches Rosten oder Rosten des Eisens an feuchter Luft
- Reaktionen in Elektrolytlösungen

Die für diese Arbeit relevanten Korrosionsprozesse bei Eisen bzw. Stahl sind jene, die in Elektrolytlösungen stattfinden. Deswegen wird im Folgenden auch das Hauptaugenmerk auf die Erläuterungen der Vorgänge unter diesen Bedingungen gerichtet.

Es sei erwähnt, dass das *Rosten an feuchter Luft* den Vorgängen der „nassen“ Korrosion durch Elektrolytlösungen zuzuschreiben ist, welche durch das Trocknen der Metalloberfläche unterbrochen wird.

Bei der Reaktion von blanken Eisen- bzw. Stahloberflächen mit *trockenen Gasen*, naturgemäß mit Sauerstoff, bilden sich infolge von Festkörperreaktionen dünne, im eigentlichen Sinne stabile Passivschichten aus. Schichten solcher Art beeinflussen den Werkstoff in Hinblick auf die atmosphärische Korrosion bzw. jener in Elektrolytlösungen stark.

Auflösung von Eisen ohne der Mitwirkung von Sauerstoff - Wasserstoffkorrosion

Da Eisen unedler als Wasserstoff ist, vermag es bei seiner Auflösung in nichtoxidierenden Säuren (wie z.B. Salzsäure), neutralen Salzlösungen und reinen Lösungen von Eisenionen als 2-wertige Eisenionen nach Gl. (1.20) unter Entwicklung von Wasserstoff nach Gl. (1.21) in Lösung zu gehen:



Selbst in sauerstofffreiem und reinem Wasser kommt es sowohl unter normalem als auch erhöhtem Druck an feinverteiltem Eisen (Pulver, Späne) und an mit Rost bedecktem Eisen zur Entwicklung von Wasserstoff, welcher jedoch bei gewöhnlicher Temperatur optisch kaum wahrnehmbar ist. Ebenso ist eine Wasserstoffentwicklung an gefällttem Eisen(II)-hydroxid unter Luftabschluss beobachtbar. Dabei gehen Fe^{2+} -Ionen des Korrosionspro-

dukts $\text{Fe}(\text{OH})_2$ unter weiterer Oxidation zu Fe^{3+} in Lösung, Gl. (1.23), wobei es gleichzeitig nach (1.24) zur Entwicklung von Wasserstoff kommt [18], [17].



Der oben dargestellte Vorgang läuft dann ab, wenn das Redoxpotenzial der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Umladung unedler als das Wasserstoffpotenzial der Lösung ist¹.

Unter erhöhten Drücken bzw. Temperaturen kommt es bei der Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf zu einer nach Gleichung (1.26) ablaufenden Reaktion die unter Freisetzung von Wasserstoff zur Bildung von Magnetit (Fe_3O_4) führt:



Ebenso fördert das Verhalten von unlegiertem Stahl im sauerstoffarmen, neutralen bis alkalischen Wasser bei höherer Temperatur die Bildung von Fe_3O_4 . Bei Raumtemperatur gebildetes Eisen(II)-hydroxid wird bei Temperaturen von über 60 °C wiederum unter Wasserstoffentwicklung in Magnetit umgewandelt [14]:



Bei den erläuterten Reaktionen am Eisen bzw. mit Eisenionen kommt es stets zur Freisetzung von Wasserstoff. Wegen seiner geringen Atom- bzw. Molekülgröße besitzt er das größte Diffusionsvermögen aller Gase. In Anbetracht dessen kommt es im Zuge der Wasserstoffkorrosion neben der Beeinträchtigung des Werkstoffes durch Materialabtrag auch zur Wasserstoffversprödung, insbesondere von höherfesten Stahllegierungen, infolge des in den Werkstoff eindiffundierenden Wasserstoffs. Durch Wasserstoffversprödung werden die mechanischen Eigenschaften von Stahl stark verschlechtert.

¹Das Redoxpotenzial, welches sich aus der Löslichkeit des Eisenhydroxids heraus einstellt, beträgt z.B. in entlüftetem Meerwasser mit rostendem Eisen unter Luftabschluss -0,736 V und ist damit unedler als das Wasserstoffpotenzial der Lösung mit -0,430 V bei pH 7,3 [17].

Auflösung von Eisen in Gegenwart von Sauerstoff - Sauerstoffkorrosion

Wesentlich häufiger als Wasserstoffkorrosion tritt die Sauerstoffkorrosion auf. Korrosionserscheinungen am Eisen bzw. Stahl in schwach sauren, neutralen und alkalischen Lösungen sind daher vorwiegend auf die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff in der Elektrolytlösung und dessen Mithilfe am Korrosionsvorgang zurückzuführen.

An der Anode vollzieht sich der Reaktionsverlauf der Sauerstoffkorrosion wiederum nach Gleichung (1.20). Der Abbau des von der Elektrolytlösung aufgenommenen Sauerstoffs aus der Luft findet an der Kathode nach (1.6) bzw. (1.28) statt:



Die chemische Reaktion erfolgt also unter Verbrauch von Sauerstoff (Sauerstoff-Depolarisation). Demnach ist die Korrosionsgeschwindigkeit proportional der Sauerstoffkonzentration in der Lösung; sie ist für die Sauerstoffkorrosion geschwindigkeitsbestimmend. Zum Erliegen kommt die Reaktion, sobald der gelöste Sauerstoff verbraucht ist.

Die während des Vorganges der Sauerstoff-Depolarisation entstehende Alkalität lässt den pH-Wert der Lösung ansteigen und über der Metalloberfläche bildet sich gesättigte $Fe(OH)_2$ -Lösung nach der folgenden Gleichung:



In dem Fall, dass neben der Sauerstoff-Depolarisation zusätzliche Wasserstoffkorrosion abläuft, kommt es zu einer Verstärkung der Gesamtkorrosion (Bsp.: Wasserstoffkorrosion durch den Angriff von Kohlensäure in Leitungswasser in Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff).

Sauerstoffkorrosion tritt mit der Ausbildung von so genannten *Belüftungselementen*, welche an der Metalloberfläche entstehen, auf. Sauerstoff-Konzentrationsunterschiede innerhalb der Elektrolytlösung führen zu lokalen Angriffen an der Metalloberfläche - es entstehen s.g. Lokalelemente. Konzentrationsunterschiede an in der Elektrolytlösung gelösten Sauerstoff können beispielsweise in Rissen, engen Spalten, Flanschen, Falzen, unter Abdeckungen

durch Korrosionsprodukte (poröse Schichten), Fremdkörper oder Tropfen und dergleichen auftreten, vgl. dazu Abschnitt 1.2.3.2. Abbildung 1.14 veranschaulicht die Ausbildung eines Lokalelements innerhalb eines Tropfens Salzlösung:

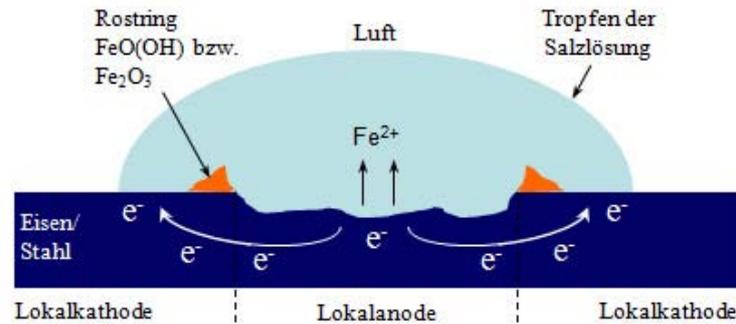
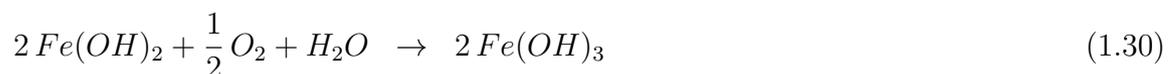


Abb. 1.14: Modell des Belüftungselements zur Veranschaulichung der Korrosion an Eisen bei unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration, vgl. water drop-Experiment nach Evans [19].

Die Salzlösung ist am Tropfenrand aufgrund des Kontakts zur umgebenden Luft sauerstoffreich. Das Gebiet geringer Sauerstoffkonzentration stellt die Tropfenmitte dar. Hier kommt es zur Auflösung des Metalls nach Gleichung (1.20), indem Fe^{2+} -Ionen in Lösung gehen - es folgt die Ausbildung einer Lokalanode und die gleichzeitige negative Polarisierung des Metalls an dieser Stelle. Die von den ionisierten Eisenatomen stammenden Elektronen wandern daraufhin im Metall zum Oberflächenbereich am Rande des Tropfens. Dort bilden sich aus Wasser und Sauerstoff nach Gleichung (1.28) Hydroxidionen, die mit den Fe^{2+} -Ionen nach Gleichung (1.29) zu Eisen(II)-hydroxid reagieren. Dabei handelt es sich um die Vorstufe von Rost. Danach werden diese durch weiteren im Wasser gelösten Sauerstoff nach Gleichung (1.30)



zu Eisen(III)-hydroxid oxidiert. Da das dreiwertige Eisenhydroxid wesentlich weniger in Wasser löslich ist als das zweiwertige, fällt es an der Metalloberfläche rund um den anodischen Bereich zunächst als amorpher Niederschlag aus, welcher schließlich nach der Umwandlung zu $\text{FeO}(\text{OH})$ einen Ring aus porösem Rost bildet. Die kathodischen Bereiche

am Rande des Tropfens bleiben vor Korrosion geschützt.

Der Elektrolyt dient als Transportmedium für die Eisenionen und den gelösten Sauerstoff, das Metall leitet die Elektronen vom anodischen in den kathodischen Bereich. Durch Kapillarwirkung und Verunreinigungen an der Metalloberfläche kommt dieser Vorgang bei hoher Luftfeuchtigkeit bereits in Gang, für die Sauerstoffkorrosion ist es daher nicht notwendig, dass das Metall unter Wasser liegt.

Korrosionserscheinungen ohne mechanische Belastung

Eisen, Stahl und legierter Stahl zeigen verschiedene Angriffsarten, die einerseits werkstoffseitig von der Oberflächenbeschaffenheit, der Struktur und der Legierungszusammensetzung und andererseits von den Eigenschaften des angreifenden Mittels bestimmt werden. Von letzterem hängen Parameter wie pH-Wert, Belüftung, die Art der Lösungskomponenten sowie die Möglichkeit der Passivierung des Werkstoffes oder die Bildung von Deckschichten ab.

Gleichmäßiger Flächenabtrag:

Der korrosive Angriff verläuft bei ungeschützten und niedrig legierten Eisenwerkstoffen meist in Form eines gleichmäßigen Flächenabtrags, sofern auf der Werkstoffoberfläche keine Schichten gebildet werden oder Ablagerungen entstehen und das Korrosionsmittel ungehindert und ohne Verwirbelungen an die Flächen herantreten kann. Die elektrochemischen Vorgänge sind dann diffusionskontrolliert und die Geschwindigkeiten abhängig von der Wasserstoffionen-Konzentration bzw. von der Sauerstoffkonzentration [17].

Liegen anodische und kathodische Bereiche jedoch sehr nahe beieinander, so können sich Deckschichten ausbilden, welche die Intensität des korrosiven Angriffs begrenzen und letztlich in Schutzschichten übergehen. Auch nach langer Angriffsdauer liegen die Angriffstiefen bei nur wenigen zehntel Millimetern [10].

Ungleichmäßiger Flächenabtrag:

Der Mechanismus der Lochkorrosion wurde bereits in Abschnitt 1.2.3 weitgehend be-

schrieben. Dieser lokal begrenzte Materialabtrag stellt die am häufigsten auftretende Korrosionserscheinung an unlegierten Stahl- und niedriglegierten Eisenwerkstoffen dar und äußert sich in der Ausbildung von kraterförmigen Vertiefungen, die sich in weiterer Folge zu Löchern auswachsen. Entscheidend für die Auslösung von Lochfraß ist die gleichzeitige Anwesenheit eines Oxidationsmittels und eines Stoffes, der Oxidschichten oder auch anders geartete Schichten angreift. Dabei sind Halogenid-Ionen (mit Ausnahme von F^-) sehr wirksam. Bedingung für die Entstehung von Lochfraß ist das Zustandekommen von stabilen anodischen und kathodischen Bereichen, welche sich durch die Bildung von Sauerstoffkonzentrationszellen (Evans-Zelle[20]) ergeben. Das Entstehungsprinzip solcher Zellen ist vergleichbar mit der oben beschriebenen Ausbildung von Belüftungselementen.

Bei passivem Eisen in neutraler chloridhaltiger Lösung erfolgt der Startvorgang der lokalen Perforation des auf dem Eisen befindlichen Passivoxid-Films durch Adsorption der Cl^- -Ionen auf dem Oxidfilm. Die Cl^- -Ionen bewirken durch das Ablösen von Fe^{3+} - und O^{2-} -Ionen eine beschleunigte Oxidauflösung, zugleich bleibt jedoch der Fluss der Fe^{2+} -Ionen vom Metall durch das Oxid (elektrischer Passivstrom) in die Elektrolytlösung aufrecht und unbeeinflusst. In weiterer Folge entsteht auf diese Weise eine Vertiefung im Oxidfilm, die bis an die Metalloberfläche heranreichen kann – ein anodischer Bereich, welcher von einer sauerstoffarmen Elektrolytlösung umgeben ist, bildet sich auf der Metalloberfläche aus. Gleichzeitig wird dieser Bereich durch Hydrolyse von Fe^{2+} -Ionen, welche in weiterer Folge in Fe^{3+} -Ionen übergehen und zur Ausbildung einer Rostmembran (Rostpustel) führen, stabilisiert (vgl. Abb. 1.14). Die Cl^- -Ionen, welche aus der Lösung zur Anode migrieren, sind für den Ablauf des anodischen Prozesses zusätzlich förderlich, da sie die Anreicherung von $FeCl_2$ in der Lösung bewirken. Dies kann zu einem Absinken des pH-Wertes auf bis zu 3,0 bzw. 2,0 innerhalb der Vertiefung führen, auch wenn der pH-Wert der den Lochfraß auslösenden Lösung im neutralen Bereich liegt [17]. Der kathodische Bereich, der die Rostmembran umgibt, stabilisiert sich durch pH-Erhöhung infolge der O_2 -Reduktion, wodurch Passivität eintreten kann.

Innerhalb der flächenmäßig kleinen aktiven Löchern kann es zum Auftreten extrem hoher Stromdichten (nähere Ausführungen dazu in Abschnitt 1.2.3.2) kommen. In Zusammenhang mit Laboruntersuchungen an Eisen in chloridhaltiger Schwefelsäure verweist [14] auf Literaturstellen, in welchen Werte für Stromdichten von bis zu 5 A/cm² angegeben sind.

Einfluss von Begleitelementen bzw. Verunreinigungen

Eine Reihe von Elementen wie z.B. Kohlenstoff, Mangan, Phosphor, Schwefel, Silicium, Stickstoff, Kupfer, Sauerstoff, Wasserstoff, etc., sowie nichtmetallische Einschlüsse sulfidischer, oxidischer und silikatischer Natur sind im Werkstoff Eisen produktionsbedingt enthalten und beeinflussen das Korrosionsverhalten von Eisen unterschiedlich stark. Der Einfluss einiger dieser Stoffe, welche in Zusammenhang mit den im experimentellen Teil dieser Arbeit verwendeten Werkstoffen, sei im Folgenden kurz geschildert:

Kohlenstoff: Unter oxidierenden Bedingungen wie z.B. in Salpetersäure und beim atmosphärischen Rosten ist der Kohlenstoffgehalt und der Reinheitsgrad des Eisens von geringem Einfluss. Faktoren wie Wärmebehandlung oder Begleitelemente überdecken den Einfluss. Bei der Korrosion in Wässern ist der Kohlenstoffgehalt praktisch ohne Einfluss, während in Meerwasser eine leicht erhöhte Auflösung bei zunehmendem C-Gehalt festzustellen ist [17].

In nichtoxidierenden Säuren erhöht jedoch eine Zunahme des Kohlenstoffgehalts den Angriff durch die Säure erheblich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sowohl dem Zementit (Eisencarbid; Fe₃C) als auch dem Graphit ein edleres Potenzial als dem Ferrit zukommen [14].

Mangan: Es beschleunigt die Säurekorrosion in Säuren nur im geringen Maße. Jedoch beeinflusst es die sauerstoffgesteuerte Korrosion in Wässern oder Salzlösungen [14].

Silicium: Geringe Gehalte an Silicium sind ohne auffallende Wirkung in der Säurekorrosion. Erst höhere Legierungsmengen (über 12 %) hemmen die Korrosion merklich [14].

Passivierung

Von *Passivität* spricht man bei Metallen dann, wenn die Korrosion wegen des Vorliegens sehr dünner, dichter, normalerweise oxidischer Deckschichten, die durch Korrosion selbst entstehen sehr langsam abläuft. Diese schützenden Oxidfilme sind meist über einen weiten Potenzialbereich beständig [16].

Begriffsbildend ist im Falle der Passivität das Verhalten von Eisen in Salpetersäure: In verdünnten HNO_3 -Lösungen geht Eisen nach dem üblichen Mechanismus der Säurekorrosion in Lösung. Wird die Säurekonzentration erhöht, so steigt auch die Korrosionsgeschwindigkeit an. In konzentrierter HNO_3 sinkt jedoch die Korrosionsgeschwindigkeit deutlich ab, hier ist das Eisen praktisch korrosionsfest¹, es bleibt in der Säure metallisch blank. Das Verhalten des Eisens wird jenem eines Edelmetalls ähnlich, was sich auch dadurch zeigt, dass am passiven Eisen sogar Sauerstoffabscheidung möglich ist.

Verschiedene Umstände können zur Passivierung von Eisen führen. Zum Beispiel erhöhen Legierungskomponenten (Cr, Ni, Mn, Mo) in Stählen die Fähigkeit des Eisens zu passivieren. Auch die Art der Elektrolyten und die Vorbelüftung des Eisens beeinflussen dessen Passivität. Ebenso kann der passive Zustand durch Sauerstoff gesättigte oder belüftete Lösungen, Oxidationsmittel, oxidierende Säuren und Salze sowie durch anodische Polarisierung mit Fremdstrom herbeigeführt werden. Auch die bei Korrosion entstehenden schwerlöslichen Salze können passivierende Schutzschichten bilden. Jedoch stark hinderlich für die Bildung von Passivschichten sind Chloridionen, da sie entweder die Ausbildung von Passivschichten beeinträchtigen oder bereits vorhandene Schichten zerstören.

Ein verhältnismäßig einfaches und verständliches Modell zur Passivierung und Passivität gibt Kaesche in [16] unter Vernachlässigung der Potenzialabhängigkeit der Teilstromdichte der Metallaufösung im Umschlagsbereich. Für dessen Erläuterung wird die in Abbildung 1.15 gezeigte schematische Darstellung der Teilstrom-Spannungskurve für die Passivierung von Eisen in 1 normaler Schwefelsäure herangezogen:

Nach Durchlaufen des freien Korrosionspotenzials φ_{kor} folgt die Kurve der Tafelgeraden

¹Daher eignen sich für den Transport von konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure Gefäße aus Eisen.

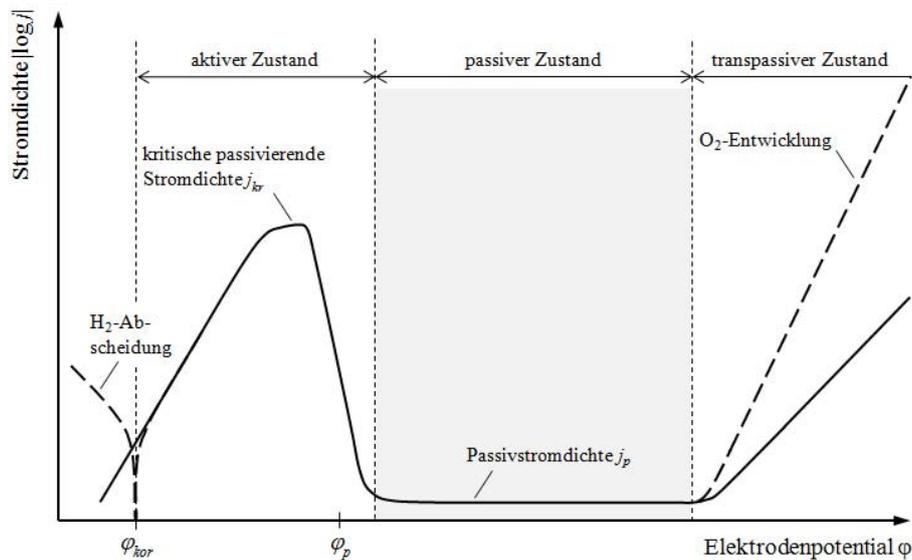
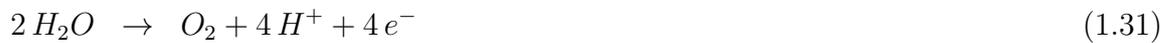


Abb. 1.15: Schematische anodische Teilstrom-Spannungskurve einer passivierbaren Eisenelektrode (Fe, 1 normale H_2SO_4) nach [16].

der aktiven Metallauflösung. Kurz vor dem Erreichen des Stromdichtemaximums flacht die Kurve ab, ein Grenzstrom tritt als Folge der Bildung einer Salzdeckschicht auf der Metalloberfläche auf. Die Lösungsgeschwindigkeit dieser Salzschieht ist gleich der Grenzstromdichte vor Eintritt der Passivierung und wird als kritische passivierende Grenzstromdichte j_{kr} bezeichnet. Bis zu diesem Punkt gehen als Folge der Metallauflösung ausschließlich Fe^{2+} -Ionen in Lösung. Im weiteren Verlauf fällt die Kurve ab und durchläuft im Punkt das Potenzial φ_p , jenes Gleichgewichtspotenzial des Oxids Me_nO_m , welches das Metall passiviert. Das beschriebene Modell der Passivierung sieht vor, dass in diesem Potenzialbereich die Passivierung eintritt und sich gleichzeitig Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen vom Eisen lösen. Im weiteren Verlauf in Richtung positivere Potenzialwerte entstehen bei der Metallauflösung nur noch dreiwertige Eisenionen. Der Übergang zwischen aktivem und passivem Zustand verläuft stetig und ist durch den steilen Abfall der Stromdichte-Potenzialkurve gekennzeichnet. Hier setzt die Bildung eines das Eisen schützenden Oxidfilms mit der Zusammensetzung Fe_2O_3 ein und die Kurve nähert sich dem Wert der Passivstromdichte j_p an. Die Auflösung des passiven Eisens vollzieht sich unter einer geringen Stromdichte und über einen weiten konstant bleibenden Potenzialbereich. Nach dem Einsetzen der anodischen Sauerstoffent-

wicklung steigt die Stromdichte wieder an. Die Summenstrom-Spannungskurve deckt sich dann weitgehend mit der Tafelgeraden der Teilreaktion



Das Eisen wird in diesem Potenzialbereich als *transpassiv* bezeichnet.

Das Passivoxid ist bis nahe an das Aktivierungspotenzial porenfrei, was zu dem Schluss führt, dass sich die Passivschicht - anders als die primäre Salzdeckschicht - nicht durch Ausfällung als Folge von Konzentrationsüberschreitung bildet, sondern in einer Reaktion, vergleichbar mit der Bildung einer Zunder- oder Anlaufschicht, unmittelbar auf der Metalloberfläche aufwächst.

Die Eigenschaften von Passivoxidfilmen auf Eisen, wie beispielsweise die Schichtdicke (in sauren Lösungen etwa 5 nm [16]) hängen von folgenden Umständen ab:

- pH-Wert der Lösung
- übrige Zusammensetzung der Lösung
- Elektrodenpotenzial
- Vorgeschichte der Passivierung

1.2.4.2 Aluminium

Aufgrund seines niedrigen Standardpotenzials von $\varphi_{00}(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) = -1,66 \text{ V vs. SHE}$ (vgl. Tab. 1.2) gilt Aluminium als unedles Metall. Vielen Stoffen gegenüber weist Aluminium allerdings eine bemerkenswerte Beständigkeit auf, welche auf die Ausbildung einer stabilen Oxidhaut zurückzuführen ist. Auf der Oberfläche von frisch geschnittenem Aluminium zieht diese schützende Schicht – vorerst nur von geringer Dicke – bei Lagerung an Luft unverzüglich auf. Erst nach längerer Zeit erreicht die Oxidhaut ihre endgültige Ausprägung, welche von den im Raum vorherrschenden Bedingungen abhängig ist. Unter atmosphärischen Bedingungen und bei Raumtemperatur beträgt die Filmdicke etwa 0,01 - 0,02 μm , bei

einer Wärmebehandlung des Metalls werden Werte bis zu $0,1 \mu\text{m}$ erreicht [17]. Auf Legierungen bildet sich eine weniger kontinuierliche Oxidschicht aus, dadurch erhöht sich durch Angriffe korrosiver Medien die Verletzbarkeit der Metalloberfläche. Ebenso beeinträchtigen Kratzer, Porigkeit des Films und Lunker an der Metalloberfläche die Schutzwirkung des Oxidfilms. Auch das Aufrauen der Oberfläche durch Bürsten oder Schleifen wirkt sich ungünstig auf die Beständigkeit der Oberfläche aus. Bemerkenswert ist jedoch jene Tatsache, dass das Polieren der Aluminiumoberfläche die Angriffsmöglichkeit vermindern kann. Besonders negativ kann sich die Anwesenheit von edleren Fremdatomen auswirken, da diese einerseits die Ausbildung einer gleichmäßigen Oxidschicht verhindern und andererseits beim Zutritt einer Elektrolytlösung die Ausbildung von Lokalelementen bewirken können.

Einfluss der Zusammensetzung

Aus den vorangegangenen Schilderungen geht hervor, je höher der Reinheitsgrad des Aluminiums ist, desto widerstandsfähiger ist es gegenüber Korrosionseinflüssen. Es sei denn, dass spezielle Zusätze die Beständigkeit des Metalls in besonderen Fällen erhöhen. Insbesondere trifft dies auf Magnesium in schwach alkalischen und kochsalzhaltigen Lösungen zu. Auch Mangan besitzt die Fähigkeit, die Angreifbarkeit des Metalls durch Chlorid-Ionen zu verringern, sowie Eisen in Form der sich bildenden AlMn_6 -Verbindung in fester Lösung aufzunehmen und damit dessen korrosionsfördernde Wirkung zu vermindern [17].

Metallische Beimengungen, die in Aluminium im ungelösten Zustand oder als intermetallische Verbindungen vorliegen, können zur Ausbildung von korrosionsauslösenden bzw. korrosionsfördernden Lokalelementen führen. Im Folgenden gilt das Augenmerk wiederum nur jenen Elementen, welche die wesentlichen Legierungskomponenten der für die experimentellen Arbeiten aus Abschnitt 2 herangezogenen Aluminiumwerkstoffe sind.

Magnesium: Weiter oben wurde bereits erwähnt, dass Mg gegenüber alkalischen und kochsalzhaltigen Lösungen eine korrosionsmindernde Wirkung ausübt. Gegenüber sauren Lösungen nimmt jedoch die Beständigkeit von Aluminium bei höheren Mg-Gehalten ab [17].

Mangan: Es besitzt die Fähigkeit, in Aluminium enthaltenes Eisen in korrosions-chemischer Hinsicht unschädlich zu machen. Allerdings verschwindet diese Eigenschaft des Mangans in AlMg3-Legierungen, vielmehr führt die Anwesenheit von Mangan in solchen Legierungen zu einem nachteiligen Korrosionsverhalten.

Silicium: Im gelösten Zustand oder in Gegenwart von Mg_2Si vermindert Silicium die Beständigkeit von Aluminium nicht. Hingegen wirkt ungelöstes Si aufgrund seines im Vergleich zu Aluminium erheblich edleren Potentials korrosionsfördernd. So wie die eisenhaltigen intermetallischen Ausscheidungen im Gefüge zeigen sich auch siliciumhaltige intermetallische Ausscheidungen als Fehlstellen in der Sperrschicht und fördern als Mikrokathoden die Reduktion des im Korrosionsmedium gelösten Sauerstoffs.

Eisen: Wegen seiner schlechten Löslichkeit von etwa 0,005 % bei 500 °C [17] in Aluminium liegt Eisen zumeist heterogen in Form des gegenüber Aluminium edleren $FeAl_3$ vor. In Aluminium von hoher Reinheit genügen bereits geringe Eisengehalte, um dessen Widerstandsfähigkeit erheblich herabzusetzen. Auch bei Aluminiumlegierungen wirkt sich ein zunehmender Eisengehalt negativ auf die Korrosionseigenschaften aus. Eisenhaltige Ausscheidungen im Gefüge bewirken in der Sperrschicht (vgl. dazu Abbildung 1.16) die Bildung von Fehlstellen, welche in Form von Mikrokathoden die Reduktion des in der Elektrolytlösung gelösten Sauerstoffs fördern. Eine Ausnahme davon stellen Aluminiumlegierungen mit 3 % Magnesium (AlMg3-Legierungen) dar: Bei ihnen wirken sich unterschiedliche Eisengehalte zwischen 0,01 und 0,4 % kaum auf die Korrosionseigenschaften aus [17].

Zink: In den als Verunreinigungen zulässigen Gehalten erweist sich die Anwesenheit von Zink im Aluminium als unschädlich. In Al-Zn-Mg-Legierungen ist das Zink in Form des gegenüber Aluminium erheblich unedleren $MgZn_2$ gebunden, welches die Beständigkeit des Aluminiums jedoch herabsetzt.

Korrosionserscheinungen - Angriffsarten

Flächenkorrosion

In korrosiven Medien wie Säuren bzw. Laugen ist die Aluminiumoxidschicht löslich. pH-Werte unter 4,5 bzw. oberhalb von 8,5 führen zu korrosiven Angriffen an Aluminium und seinen Legierungen. Zu einem flächenmäßigen Abtrag kommt es bei pH-Werten unter 2 bzw. über 10 [16]. Maßnahmen zur Oberflächenbehandlung wie Ätzen oder Beizen werden daher in diesem pH-Wert Bereich vorgenommen.

Spaltkorrosion

Wegen der fehlenden elektronischen und ionischen Leitfähigkeit der Aluminiumoxidschicht ergeben sich bei örtlicher Korrosion verhältnismäßig lange Inkubationszeiten. In der Oxidschicht werden Störstellen nur sehr langsam aktiviert und wirksame Aktiv-Passiv-Elemente werden über längere Zeiträume aufgebaut. Das Spaltkorrosionspotenzial liegt bei Aluminiumlegierungen nur geringfügig (20 bis 50 mV) unter dem Lochfraßpotenzial. Die anodische Reaktion und die Lochbildung erfolgen bevorzugt an Stellen mit intensivem Sauerstoffzutritt, was eher für den Bereich an der Spaltöffnung und nicht für das Innere des Spalts zutrifft. Die gebildeten Löcher repassivieren leicht, danach verlagert sich der korrosive Angriff in das Innere des Spalts und zwar überwiegend flächig [13].

Interkristalline Korrosion

Bei dieser Art von Korrosion verläuft der Angriff längs der Korngrenzen und dringt entweder gleichmäßig oder nur stellenweise in das Innere des Metalls ein. Voraussetzungen für diese Angriffsart sind ein heterogenes Gefüge oder unterschiedliche Phasen, die durch Legierungselemente gebildet werden und sich entlang der Korngrenzen ansiedeln. Interkristalline Korrosion ist spezifisch für bestimmte Legierungsgruppen wie z.B. AlMg- und AlMgMn-Legierungen. In Abhängigkeit von deren Magnesiumgehalten ist das Auftreten interkristalliner Korrosion unter Einwirkung korrosiver Medien möglich. Intermetallische Phasen wie Al_2Mg_3 haben deutlich unedlere

Korrosionspotenziale als die Matrix und werden in einer Elektrolytlösung bevorzugt gelöst. Voraussetzung für die interkristalline Korrosion solcher Phasen ist ein zusammenhängender Saum dieser Phase. Bei AlMgSi-Legierungen können bei höheren Si-Gehalten Siliciumausscheidungen an den Korngrenzen entstehen, welche interkristallin angegriffen werden können. Das kritische Potenzial für interkristalline Korrosion ist in der Regel dem Lochfraßpotenzial vorgelagert, sodass diese Art der Korrosion entweder alleine oder gemeinsam mit Lochfraß auftreten kann.

Lochkorrosion

Die durch Lochfraß bedingten örtlichen Anfressungen können den Umständen entsprechend sowohl vereinzelt als auch gleichmäßig über die Werkstoffoberfläche verteilt auftreten. Ursachen für das Auftreten von Lochkorrosion an Aluminiumwerkstoffen können sein:

- ungleichmäßige Belüftung bzw. unterschiedliche Sauerstoffverteilung an der Werkstoffoberfläche
- die Anwesenheit von Chloriden in wässrigen Medien
- die Anwesenheit von Schwermetallen insbesondere die von Kupfer.
- Unregelmäßigkeiten bzw. Fehlstellen in der Sperrschicht in Form von eisen- und siliciumhaltigen intermetallischen Ausscheidungen in der Oxidschicht. Sie können als Mikrokathoden die Reduktion des im korrosiven Medium gelösten Sauerstoffs fördern. Einerseits durch Potenzialverlagerung in anodische Richtung über das kritische Lochfraßpotenzial hinaus, andererseits durch höhere Austauschstromdichten an den intermetallischen Phasen, welche den Stoffumsatz der kathodischen Teilreaktion erhöhen.

Die Lage des Lochfraßpotenzials von Aluminiumlegierungen wird zum einen durch die Legierungselemente und zum anderen durch die Chloridkonzentration des korrosiven Mediums bestimmt. Wie oben bereits erwähnt, liegt das Grenzpotenzial für

interkristalline Korrosion niedriger als das Lochfraßpotenzial. Daher wird der Werkstoff zuvor interkristallin angegriffen, bevor Lochfraß eintritt. Bei Werkstoffen im homogenen Gefügestand und ohne zusammenhängende Ausscheidungen magnesiumreicher Phasen kann nur Lochkorrosion auftreten.

Passivität und Repassivierung

Im mittleren pH-Wert Bereich zwischen 4,5 und 8,5 zeigen Aluminiumwerkstoffe Passivität, deren Korrosionsverhalten gleicht hier dem der Edelmetalle.

Aluminium weist aufgrund seiner Fähigkeit sich an der Atmosphäre und in Wässern mit einer Oxidschicht zu bedecken eine hervorragende Korrosionsresistenz auf. Abbildung 1.16 zeigt, dass diese elektrisch nichtleitende Schicht aus einer direkt auf dem Aluminiumwerkstoff gewachsenen Grund- oder Sperrschicht (G) und einer damit verbundenen Deckschicht (D) besteht. Auf Legierungen bildet sich ebenfalls eine solche Deckschicht aus, sie ist jedoch nur von geringerer Dicke.

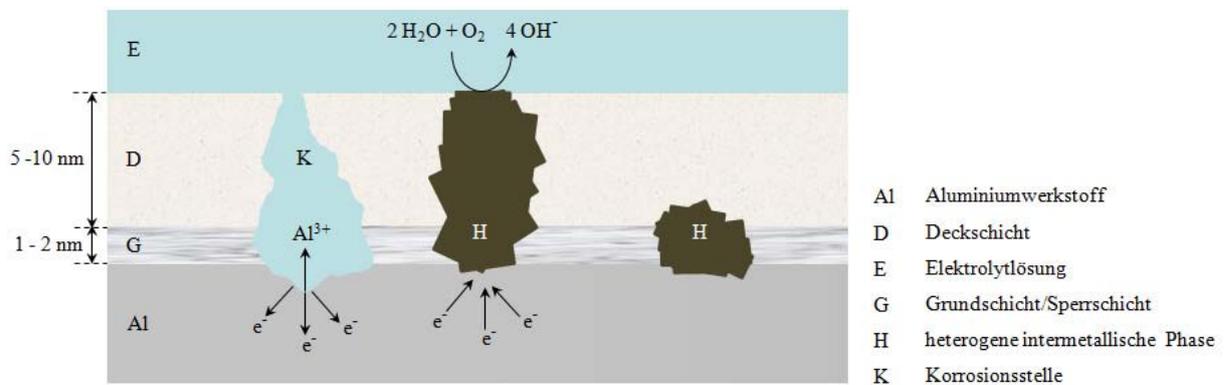


Abb. 1.16: Schematischer Aufbau einer Aluminiumoxidschicht mit heterogenen intermetallischen Phasen und einer lochförmigen Korrosionsstelle.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft dieser aus Oxiden und Hydroxiden bestehenden Schicht ist die Fähigkeit zur Repassivierung. Nach mechanischer Beschädigung kann es zur spontanen Neubildung dieser Deckschicht kommen, sofern sich das System innerhalb definierter elektrochemischer Grenzen – also innerhalb des potenzialabhängigen Passivbereichs von

Aluminium befindet. Diese Repassivierung der Oberfläche ist sowohl visuell erkennbar als auch durch eine Verringerung der Stromdichte messbar.

Im potenzialabhängigen Korrosionsbereich, dem Lochkorrosionsbereich, setzt sich nach Verletzung der Schutzschicht der korrosive Angriff – in Verbindung mit einem Anstieg des Stromdichte – auf die Aluminiumoberfläche fort.

1.2.4.3 Zink

Sein niedriges Standardpotenzial von $\varphi_{00}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,763 \text{ V vs. NHE}$ (Tab. 1.2) verleiht dem Zink im Allgemeinen die Eigenschaften eines unedlen Metalls. Gegenüber chemischen Angriffen ist es wenig beständig und bei der elektrolytischen Korrosion erleidet Zink in der Regel aktive Auflösung.

Die jedoch häufige praktische Verwendung des Zinks beruht auf der Fähigkeit, schützende Deckschichten auszubilden, welche in der Lage sind, seine Auflösung zu hemmen. Aus dem Vorhandensein dieser oxidischen bzw. hydroxidischen Schutzschichten resultiert die gute Korrosionsbeständigkeit des Zinks in vielen Medien.

Das Korrosionsverhalten von Zinküberzügen, die beispielsweise durch Feuerverzinkung auf Eisenwerkstoffen aufgebracht sind, entspricht im Großen und Ganzen jenem des kompakten Metalls. Jedoch begünstigen die unterschiedlichen Phasen, aus denen Überzüge aufgebaut sind, die Schichtbildung gegenüber dem kompakten Metall und verzögern unter diesen Bedingungen den Angriff [17].

Die gute Schutzschichtbildung des Zinks wird durch Alkalichloride wie Natriumchlorid beeinträchtigt, zudem durchdringen sie vorhandene Schichten. Allerdings kann das Ausmaß des korrosiven Angriffs in NaCl-Lösungen bereits durch geringe Mengen von gelösten Magnesiumsalzen wegen der Ausbildung von Schutzschichten verringert werden.

Auflösung von deckschichtfreiem Zink

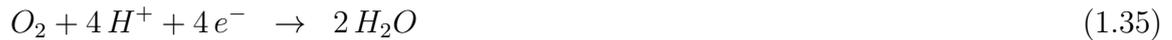
Das Aktivverhalten von deckschichtfreiem Zink verläuft in wässrigen Elektrolytlösungen mit der anodischen Teilreaktion



und kann in Abhängigkeit vom pH-Wert und Sauerstoffgehalt der Lösung unter Wasserstoffentwicklung und/oder Sauerstoffreduktion erfolgen. Als kathodische Teilreaktionen kommen unter Bildung von Wasserstoff die Entladung von Wasserstoffionen in sauren und neutralen Medien Gl. (1.33) und in alkalischen Medien die Wasserreduktion Gl. (1.34) in Betracht:



In neutralen Lösungen von Salzen und in Wässern vollzieht sich die Zinkauflösung unter der Reduktion von gelöstem Sauerstoff nach den Gleichungen (1.35) bzw. (1.36):



bzw.



Die kathodischen Teilreaktionen – im Speziellen die Entladung von Wasserstoffionen und die Wasserreduktion – verlaufen zum Teil stark gehemmt, sodass die elektrochemische Korrosion des Zinks kathodisch kontrolliert abläuft und sich relativ geringe Auflösungsgeschwindigkeiten für das Zink in sauren Medien ergeben.

Als kathodische Teilreaktionen können prinzipiell auch die Reduktion edlerer Metallionen wie z.B. Cu^{2+} -Ionen unter Zementierung der Metalle auf dem Zink sowie die Reduktion oxidierender Anionen fungieren [14]. An diesen Metallablagerungen ist die Hemmung der Wasserstoffentwicklung meist geringer, sodass verstärkte Wasserstoffkorrosion auftreten kann.

Aktivverhalten bei Deckschichtbildung

Wegen der Bildung oxidischer und hydroxidischer Deckschichten weist Zink im neutralen und schwach alkalischen Bereich gute Korrosionsbeständigkeit auf. Im sauren Bereich und im pH-Bereich über 12 ist Zink nicht korrosionsbeständig, da hier die Schutzschichten wegen des amphoteren Charakters von Zink ständig gelöst werden.

Die Zinkauflösung vollzieht sich im sauren Bereich und in neutralen Lösungen von Salzen und Wässern unter Bildung von Zn^{2+} -Ionen nach Gleichung (1.32) unter der Bildung von Zinkhydroxid:



Mit ansteigender Alkalität der Lösung kommt es gemäß (1.38) zum Übergang von überwiegend Zn^{2+} zu Zinkat-Ionen:



Im neutralen Bereich erfolgt die Korrosionsreaktion am Zink nach folgenden Schritten [14]:

- Reduktion von O_2 oder H_2O an der Deckschicht und/oder Diffusion von O_2 oder H_2O durch die Poren der Deckschicht und Reduktion der selben an der Metalloberfläche
- Oxidation des Metalls an der Phasengrenze Metall/Deckschicht
- Auflösung der Deckschicht

Die Korrosionsgeschwindigkeit des Zinks hängt von den Eigenschaften der Deckschicht wie Morphologie, Porigkeit, Elektronenleitfähigkeit und Löslichkeit sowie von deren Zusammensetzung und Bildungsbedingungen ab.

Bemerkenswert ist, dass sich bei Temperaturen von über 70 °C die Korrosionsgeschwindigkeit verringert, was mit dem Zuwachs an gebildetem Zinkoxid nach Gl. (1.39) als Korrosionsprodukt in Zusammenhang steht.



Mit steigender Temperatur wirkt sich die Reaktion (1.39) immer stärker geschwindigkeitsbestimmend auf die Auflösung des Zinks aus – ein Verhalten, das auf die geringe Leitfähigkeit des Zinkoxids zurückzuführen ist.

Passivität

Zink ist infolge der Ausbildung einer weitgehend dichten Oxidschicht in der Lage zu passivieren. Spontane Passivierung ergibt sich im neutralen pH-Bereich und im heißen Wasser. Mit steigender Temperatur erfolgt die Passivierung schneller. Gleichzeitig verringert sich dabei aber auch jene, bei der Passivierung gebildete Oxidmenge und damit auch die Oxidschichtdicke [14]. Infolge der Passivierung verlagert sich das Korrosionspotenzial sehr deutlich zu positiveren – also zu edleren Werten hin. Es wird angenommen, dass diese Potenzialveredelung darauf beruht, dass Hydroxid-Korrosionsprodukte in der Wärme nach Gl. (1.39) in die stabile Zinkoxid-Form übergehen. Ebenfalls beobachtbar ist die Passivschichtbildung in 1 %iger Natriumchloridlösung nach einigen Wochen [17].

Korrosionselement Zink/Eisen

Der oben beschriebene Potenzialanstieg am Zink wird auch als *Potenzialumkehr* bezeichnet und führt im System Zink/Eisen bei Temperaturen ab etwa 70 °C dazu, dass das Potenzial von Zink mit -0,3 bis -0,25 V, [17] edler ist als jenes von Eisen. Deshalb versagt die Schutzwirkung des Zinks gegenüber Eisen in heißem Wasser.

Auf der Tatsache beruhend, dass galvanisch oder durch Feuerverzinken aufgebraachte Zinkschichten deutlich unedler als Eisen bzw. Stahl sind, bildet Zink im Korrosionselement Zink/Eisen bzw. Zink/Stahl die Lösungsanode und Eisen bzw. Stahl die Kathode. Die Qualität der kathodischen Schutzwirkung des Zinks in solchen Systemen hängt von zwei Faktoren ab:

1. Von der Größe des Widerstandes der Elektrolytlösung:

Im Korrosionselement Zink/Eisen ist das Zinkpotenzial gegenüber dem freien Korrosionspotenzial $\varphi_{00,Zn}$ zu positiveren und das freie Korrosionspotenzial des Eisens $\varphi_{00,Fe}$ zu negativeren Werten hin verschoben. Zwischen den beiden Potenzialen ver-

bleibt eine Potenzialdifferenz ΔU , die jenem Spannungsabfall entspricht, der durch den Lokalelementstrom I_L über dem Widerstand der Elektrolytlösung R_{El} entsteht. Nach

$$\Delta U = \Delta R_{El} \cdot \Delta I_L \quad \text{bzw.} \quad \Delta I_L = \frac{\Delta U}{\Delta R_{El}} \quad (1.40)$$

wird ΔU mit wachsendem R_{El} größer bzw. wird der Lokalelementstrom I_L , um den die Korrosionsgeschwindigkeit des Eisens gesenkt wird, kleiner. Auch die Fernschutzwirkung verletzter Zinkschichten auf Stahl hängt damit von der Leitfähigkeit der Elektrolytlösung ab. So ist dort, wo sich gut leitende Oberflächenelektrolytfilme (wie z.B. in Industrielatmosphäre) eine Fernschutzwirkung von wenigen Millimetern zu beobachten, während sich in Landatmosphäre so gut wie keine Fernschutzwirkung und in Regenwasser eine Fernwirkung von einigen zehntel Millimetern ausbildet [14].

2. Von der Deckschichtbildung:

Zink verliert die schützende Wirkung auf Eisen durch Ausbildung einer Deckschicht als Folge der anodischen Polarisation der Zinkelektrode. Damit ist eine Positivierung des freien Korrosionspotenzials $\varphi_{00,Zn}$ und wiederum eine Verringerung des Lokalelementstroms I_L , verbunden. Zink eignet sich daher nicht als Opferanode für den kathodischen Korrosionsschutz in (Süß)wässern, wo eine Deckschichtbildung erfolgt.

Angriffsarten

Ohne Wasserstoffentwicklung verläuft der Angriff auf Zink bei Bewitterung gleichmäßig. In Lösungen erfolgt er örtlich in Form von narbenartigen, unregelmäßig verteilten Vertiefungen. Bei Legierungen des Zinks in Gussform kommt es zum Angriff der Korngrenzen.

Interkristalliner Angriff

Durch Verunreinigung mit Blei, Cadmium und Zinn wird interkristalliner Angriff

verursacht. Bestimmte ZnAl- und ZnAlCu-Legierungen erleiden in fließendem Wasser von 50 °C interkristallinen Angriff, ebenso besteht vermehrte Neigung zu interkristalliner Korrosion bei gleichzeitiger Anwesenheit der Elemente Aluminium, Blei, Cadmium, Zinn, Bismut und Thallium.

Grübchenbildung

Diese Form des Angriffs tritt typischerweise an unlegiertem Zinkblech in der Kalt- und Warmwasserkorrosion, in Salzlösungen hauptsächlich unter abgelagerten Korrosionsprodukten auf. Der Angriff in Natriumchlorid-Lösungen erfolgt punktförmig unter der Bildung von Korrosionsprodukten wie $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$. Mit Erhöhung des pH-Wertes geht er in einen flächenhaften und in weiterer Folge in einen gleichmäßigen Flächenabtrag unter der Bildung von Zinkat über.

Einfluss von Chloriden

Zink ist gegenüber Chloriden in der Atmosphäre relativ beständig. Die korrodierende Wirkung von Chloriden besteht im Wesentlichen darin, dass sie die Korrosionsgeschwindigkeit während einer Betauungsphase beschleunigen, indem sie die Leitfähigkeit der einwirkenden Elektrolytlösung erhöhen. Gleichzeitig kommt es aber auch zur Bildung schwerlöslicher basischer Zinkchloride, die an der Zinkoberfläche fest anhaften und deshalb schützend wirken. Die Anwesenheit von Magnesiumsalzen kann die Korrosionsgeschwindigkeit in chloridhaltigen Medien verringern.

1.2.5 Korrosion von Legierungen

Im Allgemeinen sind die Korrosionsverhältnisse bei Legierungen komplexer als jene der reinen Metalle anzusehen – so können sie günstiger aber auch ungünstiger als jene für die reinen Metalle sein. Die Erläuterungen zur Beeinflussung von Stahl und Aluminium durch Begleitelemente bzw. Verunreinigungen in Abschnitt 1.2.4 machen dies deutlich. Grundsätzlich ist zwischen zwei Fällen zu unterscheiden:

1. Sauerstoffkorrosion im Potenzialbereich geschwindigkeitsbestimmender Diffusion des

Sauerstoffs im Grenzstrombereich: Das für reine Metalle zutreffende Modell der Korrosion ist auch für Legierungen im Falle der Sauerstoffkorrosion gut anwendbar, da die Geschwindigkeit der Diffusion zu einer Metalloberfläche durch die Flüssigkeitsgrenzschicht unabhängig von der Zusammensetzung der Oberfläche ist.

2. Säurekorrosion mit geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritten des Ladungsdurchtritts bei beiden Teilreaktionen: Hier hängt die Hemmung der Durchtrittsreaktion im Allgemeinen von der Zusammensetzung der Metalloberfläche ab. Diese ändert sich aber im Verlauf der Korrosion mit der Zeit durch die Anreicherung bestimmter Legierungskomponenten.

Im Wesentlichen hängt die Korrosionsbeständigkeit von Legierungen von den Anteilen der Legierungselemente ab. Beispielshalber sei hierzu eine Mischphase bestehend aus Magnesium und Silicium genannt: Bei einem Überschuss an Silicium – bezogen auf das stöchiometrische Verhältnis der gebildeten Phase MgSi_2 – können zwar höhere Festigkeitswerte bei der Aushärtung erzielt werden, aber infolge heterogener Ausscheidungen von Silicium an den Korngrenzen besteht bei korrosiver Beanspruchung, meist ausgehend von lokal lochförmigen Korrosionsstellen, eine Tendenz zur interkristallinen Korrosion [14].

1.2.6 Korrosionsschutz

Der Korrosionsschutz hat folgende Aufgaben zu erfüllen:

- Korrosion gänzlich zu verhindern oder
- Korrosionsvorgänge möglichst stark zu verzögern [21]

Die Einteilung der Korrosionsschutzmethoden erfolgt in *aktiven* und *passiven* Korrosionsschutz.

1.2.6.1 Aktiver Korrosionsschutz

Unter aktiven Schutzmaßnahmen versteht man die unmittelbare Beeinflussung der Korrosionsreaktionen durch Eingreifen in die Parameter des Korrosionssystems. Hierzu zählen

die chemische, elektrochemische oder elektrische Beeinflussung des Korrosionsvorganges. Aber auch durch konstruktive Maßnahmen ist wirksamer Korrosionsschutz möglich. Für die Eindämmung bzw. Vermeidung von Korrosionsvorgängen sollten folgende Grundsätze berücksichtigt werden:

- die richtige Werkstoffwahl einschließlich der Vermeidung von Werkstoffpaarungen mit stark unterschiedlichen freien Korrosionspotenzialen ohne Verwendung von Isolierschichten
- die Vermeidung der Gefahr der Spaltkorrosion hervorgerufen durch das Aufbringen von Isolierschichten zwischen unterschiedlichen Werkstoffen
- die Vermeidung von Spaltflächen, die Konzentrationselemente fördern
- die Vermeidung von Elektrolytresten in Hohlräumen, Vertiefungen
- die Vermeidung von Ablagerungen
- die Vermeidung von hohen örtlichen Belastungen durch Zugspannungen, Schwingungen oder Strömungen

Zusätzlich können auch fertigungstechnische Einflüsse wie ungeeignete Wärmebehandlungen des Halbzeugs, Kalt- bzw. Warmverformung oder Oberflächenbehandlungen die Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffs negativ beeinflussen. Bei Schweißvorgängen gebildete Gefügeveränderungen oder Störstellen wie zum Beispiel Risse, Löcher, Überwalzungen, etc., sowie die Ausbildung intermetallischer Phasen können die Korrosionsreaktionen maßgeblich beeinflussen.

Kathodischer Schutz

Hierbei wird der anodische Prozess entweder auf eine Fremdanode - dabei handelt es sich um ein unedleres Metall als das zu schützende Metall - verlegt oder es werden durch Anlegen eines kathodischen Stroms Elektronen, die den kathodischen Prozess unterhalten, zugeführt. Als kathodische Schutzmaßnahme für Eisenwerkstoffe kommt beispielsweise der Einsatz von Aluminium-, Magnesium- und Zinkanoden zur Anwendung.

1.2.6.2 Passiver Korrosionsschutz

Dem passiven Korrosionsschutz sind alle Maßnahmen, welche den Elektrolyten vom zu schützenden Metall fernhalten, zuzuordnen. Dies wird im Allgemeinen durch das Aufbringen von Überzügen bewerkstelligt. Wie gut eine Beschichtung ist, hängt vor allem von der Qualität der Verbindung zum Untergrund ab. Daher kommen dem Oberflächenzustand und der Behandlung der Werkstoffoberfläche vor dem Beschichtungsvorgang eine wesentliche Bedeutung zu. Im Allgemeinen wird zwischen den folgenden drei Varianten von Beschichtungen unterschieden:

1. Metallische Überzüge: Hier sind als die wichtigsten Verfahren das Verzinken (Automobilbau, Gartentore, Laternenmasten, Leitschienen, etc.) und Verzinnen anzusehen.
2. Anorganische Beschichtungen wie Glasemail und Glaskeramik, Zemente oder anorganische Lacke: Neben diesen zwar zum Teil porösen aber gegenüber korrosiven Medien sehr beständigen Schichten, dienen zum zeitweiligen Korrosionsschutz oder zur Untergrundvorbehandlung so genannte Umwandlungs- oder Konversionsschichten. Solche Schichten werden durch Verfahren, wie Phosphatieren, Chromatieren, Oxalatieren, Brünieren, etc. aufgebracht. Besonders widerstandsfähige und harte Oxidschichten entstehen am Aluminium durch anodische Oxidation in Säure.
3. Organische Beschichtungen: Dabei handelt es sich um jenen Beschichtungstypus, der am häufigsten angewendet wird. Organische Beschichtungen sollen metallische Werkstoffoberflächen vor angreifenden Stoffen, zumeist aber vor wässrigen Korrosionsmedien schützen. Zweckmäßig sind Beschichtungen durch Farb- oder Bitumenanstriche. Voraussetzung für einen hinreichenden Korrosionsschutz ist wiederum die gute Haftung der Beschichtung am Metall. Einen kostengünstigen Korrosionsschutz für Profileile können Kunststoffbeschichtungen mit moderner Verfahrenstechnik (Wirbelsintern in 400 °C heißem Kunststoffpulver) darstellen [22].

1.3 Korrosionsprüfung und physikalische Untersuchungsmethoden

Korrosionsprüfungen dienen dazu, um die Beständigkeit von Werkstoffen bzw. Werkstücken in bestimmten Medien zu ermitteln, ihre Anfälligkeit für bestimmte Korrosionsarten festzustellen und die Wirksamkeit von Korrosionsschutzmaßnahmen zu überprüfen. Dabei werden entweder der durch chemische Reaktion hervorgerufene Masseverlust oder die Zeitdauer bis zum Eintreten einer deutlichen Werkstoffschädigung ermittelt.

1.3.1 Verfahren zur Korrosionsprüfung

Anhand von geeigneten Prüfverfahren soll das praktische Verhalten von metallischen Werkstoffen während des Korrosionsvorganges bewertet werden können. Zu den Anforderungen, die an derartige Verfahren gestellt werden, gehören gute Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit praktischen Erfahrungen, einwandfreie Durchführbarkeit, einfache Handhabung und eine zeitlich überschaubare Versuchsdauer. Speziell das letztgenannte Kriterium lässt sich jedoch nur mit Hilfe von Prüfverfahren erfüllen, die innerhalb verkürzter Zeitspannen Ergebnisse liefern. Die Gefahr dabei besteht allerdings darin, dass die Zerstörung der Werkstoffe unter beschleunigenden Bedingungen oft nicht identisch verläuft wie jene unter praktischen Bedingungen.

1.3.1.1 Chemische Methoden

Bei jenen im Folgenden beschriebenen Verfahren handelt es sich um standardisierte Methoden zur chemischen Korrosionsprüfung, derer sich die Industrie, jedoch im Speziellen die Autoindustrie bzw. deren Zulieferindustrie, bedient. Unter Anwendung dieser Verfahren versucht man, zu möglichst aussagekräftigen Ergebnissen über das Korrosionsverhalten der zu untersuchenden Werkstoffe zu gelangen.

Bewitterungsversuche

Dabei wird die Witterungsbeständigkeit bzw. die Lebensdauer von Werkstoffen meist unter praktischen Verhältnissen überprüft. Da jedoch die Witterungsbeständigkeit eines Materials stark an örtliche und zeitliche Verhältnisse gebunden ist, kann der Witterungsangriff oftmals sehr unterschiedlich ausfallen. Beispielsweise verhält sich ein Werkstoff in natriumchloridhaltiger Luft an der Meeresküste oder in der verunreinigten Atmosphäre von Industriegebieten anders als in reiner Luft auf dem Lande. Um die Aussagekraft dieses Verfahrens zu erhöhen, werden vielfach unterschiedliche Klimamodelle für künstliche Bewitterungen entwickelt.

Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 (ehemals DIN 50021)

Der Salzsprühtest dient als eine standardisierte Methode für die Bewertung der Korrosionsbeständigkeit metallischer Werkstoffe, mit oder ohne temporären bzw. permanenten Korrosionsschutz. In Abhängigkeit des zu überprüfenden Probenmaterials, kann der Test in drei unterschiedlichen Medien durchgeführt werden:

- (a) in Natriumchloridlösung mit neutralem pH-Wert; neutral salt spray (NSS): Der Test findet allgemeine Anwendung bei der Überprüfung von Metallen, Legierungen, anodischen und kathodischen Metallüberzügen, Deckschichten, anodisch aufgetragenen Oxidschichten und organischen Beschichtungen auf Metalloberflächen.

Die Konzentration der in die Kammer eingesprühten Lösung beträgt $50 \text{ g/l} \pm 5 \text{ g/l}$ NaCl bei einem pH-Wert zwischen 6,5 und 7,2 bei $25 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$. Zur Verringerung des Kohlenstoffdioxid-Gehalts der Salzlösung und damit zur Stabilisierung des pH-Werts soll die Salzlösung auf über 35 °C erwärmt oder mit gekochtem destilliertem Wasser zubereitet werden, bevor sie in die Kammer eingebracht wird.

- (b) in essigsaurer Natriumchloridlösung; acetic acid salt spray (AASS)
- (c) in einer mit Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat versetzten NaCl-Lösung; copper-accelerated salt spray (CASS)

AASS- und CASS-Test finden Verwendung in der Prüfung von Cu+Ni+Cr- bzw. Ni+Cr-Beschichtungen und für anodische Beschichtungen auf Aluminium.

Die Positionierung der Proben in der Salzsprühnebelkammer wird so vorgenommen, dass sich auf den weiter unten befindlichen Prüfteilen über die gesamte Testzeit hinweg keine Kondensation bilden kann und kein Kontakt zwischen den Proben besteht. [23]

VDA¹-621-415 Wechselklimatetest

Ein Prüfzyklus (7 Tage) des Verfahrens umfasst Salzsprühtest, Kondenswasser-Wechselklima-Test und eine Ruhezeit bei Raumtemperatur. Die Kondenswasserprüfung erfolgt so, dass bei einer Kammertemperatur von 40 °C Kondenswasser auf dem Probenmaterial erzeugt wird. Dazu wird deionisiertes Wasser in die Prüfkammer geleitet und erwärmt, so dass durch das verdunstende Wasser eine Luftfeuchtigkeit von 100 % erreicht wird. Der Prüfzyklus wird den Anforderungen entsprechend oft wiederholt.

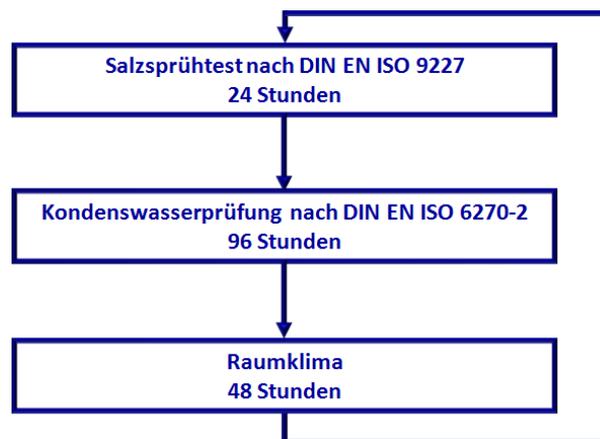


Abb. 1.17: Darstellung eines Zyklus des Wechselklimatests gemäß VDA 621-415.

1.3.1.2 Elektrochemische Methoden

Da es sich bei Korrosion in wässrigen Lösungen (Elektrolytlösungen) um elektrochemische Vorgänge handelt, ist die Elektrochemie mit ihren nutzbringenden Verfahren für die Korrosionsprüfung von großer Bedeutung. Die Vorteile gegenüber chemischen Methoden

¹Verband der Automobilindustrie e. V., Berlin

liegen darin, dass die Ergebnisse aus Laboratoriumsversuchen häufig in verhältnismäßig kurzen Zeiträumen erbracht werden können. Hinzu kommt, dass durch eine Verfeinerung der Messvorgänge auch komplizierte und ansonsten kaum oder nicht zu erfassende Korrosionsvorgänge nachgeahmt und Korrosionsmechanismen erforscht werden können. Im Folgenden beschränkt sich die Auswahl an vorgestellten Verfahren auf jene, die für die praxisgerechte Korrosionsprüfung im Automobilbau - also bei der Überprüfung verzinkter bzw. teilverzinkter Systeme - Anwendung finden und auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendet werden.

Potenzialmessungen

Da Korrosion durch die Neigung der Metalle in Gegenwart eines Elektrolyts Metallionen in die Lösung abzugeben, verursacht wird, weist auch jedes Metall ein bestimmtes elektrochemisches Potenzial in der jeweiligen Lösung auf. Die Ermittlung solcher Potentiale (freie Korrosionspotentiale φ_{kor}) von Metallen wird nach [13] aus folgenden Gründen vorgenommen:

- Bestimmung der örtlichen Verteilung von Lokalanoden bei heterogenen Werkstoffen
- Beurteilung der Potenziallage des freien Korrosionspotentials φ_{kor} im Vergleich zu kritischen Potentiale wie z.B. dem Lochfraßpotential bei beliebigen Werkstoffen

Für die Ermittlung von freien Korrosionspotenzialen werden keine äußere Spannungsquellen benötigt. Diese Methode läuft ohne einer äußeren Anregung des Systems ab. Bei Potenzialmessungen können keine Einzelpotentiale für sich bestimmt werden. Die Potentiale werden immer in Bezug auf eine andere Elektrode (Bezugs- oder Referenzelektrode) ermittelt. Dabei wird die elektrische Spannung zwischen der korrosionsbelasteten Probe, welche die Messelektrode darstellt und der Bezugslektrode mit Hilfe eines Spannungsmessgeräts (Voltmeter) ermittelt. Abbildung 1.18 stellt dieses einfache Messprinzip dar. Das Messgerät muss - wie das für Spannungsmessungen üblich ist - über einen möglichst hohen Eingangswiderstand ($\geq 10^{10} \Omega$) verfügen, damit ein unbeeinflusstes Elektrodenpotenzial durch stromlose Messung vorliegt. In flüssigen Elektrolyten werden für die Ermittlung

von freien Korrosionspotenzialen bevorzugt Silber-Silberchlorid- und Kalomelelektroden als Referenzelektroden eingesetzt.

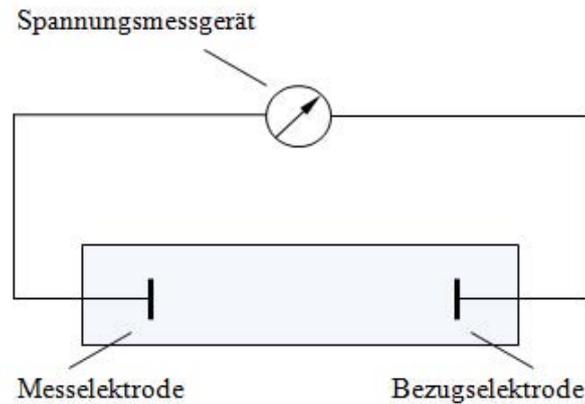


Abb. 1.18: Schaltbild zur Messung des freien Korrosionspotenzials φ_{kor} an einer homogenen Mischelektrode.

An *homogenen* Mischelektroden wird durch Eintauchen der Bezugselektrode in die gemeinsame Elektrolytlösung das freie Korrosionspotenzial der Messelektrode erfasst. Handelt es sich bei der Messelektrode um eine *heterogene* Elektrode, so misst man auf diese Weise ein mittleres Ruhepotenzial, welches sich aus anodischen und kathodischen Potenzialen zusammensetzt. Sind die Abstände zwischen den anodischen und kathodischen Oberflächenbereichen beim Probenmaterial jedoch hinreichend groß und ist die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung entsprechend gering ($< 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ [13]), kann die Probenoberfläche von einer mit Elektrolytlösung gefüllten Kapillare mit Anschluss an eine Bezugselektrode abgetastet werden. Damit kann die Lage von Lokalanoden und -kathoden bestimmt und deren Wirksamkeit abgeschätzt werden. Eine solche Methode beschreibt Abschnitt 2.2 anhand von praktischen Messungen.

Aufnahme von Strom-Spannungskurven

Für die Aufnahme von Strom-Spannungskurven (auch Stromdichte-Potenzialkurven) werden zusätzlich zur Mess- und Bezugselektrode eine Gegenelektrode und eine äußere Spannungsquelle benötigt. Mit Hilfe der äußeren Spannungsquelle werden der Probe (Messelektrode) die gewünschten Potenziale aufgeprägt, was den ständigen Vergleich mit dem

Potenzial der Bezugsselektrode erfordert. Hierfür wird das Potenzial der Arbeitselektrode unter Verwendung einer Haber-Luggin-Kapillare unmittelbar vor der Elektrode abgetastet und einem Potenziostat zugeführt. Der Potenziostat regelt das Elektrodenpotenzial auf einen vorgegebenen Sollwert ein. Anhand einer Stromdichte-Potenzialkurve lässt sich eine Aussage über die Wirkung der Korrosivität eines Mediums treffen. Bei linearer Auftragung kann aus der Lage des Korrosionspotenzials festgestellt werden, wie ein Reduktions- oder Oxidationsmittel (z.B. Sauerstoff) wirkt. Die Abbildung 1.19 zeigt das Grundprinzip einer solchen Schaltung. Unter Verwendung eines Potenziostaten lassen sich in Kombination mit einem Funktionsgenerator beliebige Potenzial-Zeit-Programme, beispielsweise die Aufnahme von stationären und quasistationären Stromdichte-Potenzialkurven, verwirklichen.

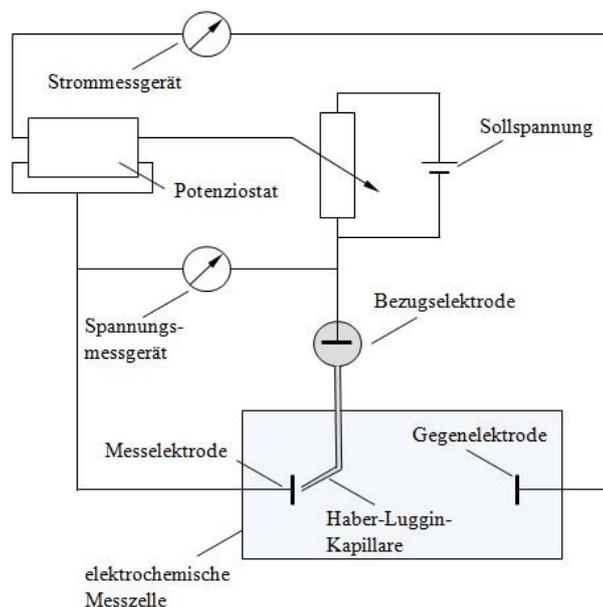


Abb. 1.19: Schaltung zur potenziostatischen Messung von Stromdichte-Potenzialkurven.

Voltammetrie

Dabei handelt es sich um eine potenziostatische Methode in der das Potenzial der Messelektrode (gemessen gegen eine Bezugsselektrode, siehe Abb. 1.19) durch einen elektronischen Regelkreis kontrolliert und linear mit der Zeit verändert wird. Währenddessen werden Strom-Spannungskurven aufgenommen und ausgewertet.

Eine Einsatzmöglichkeit dieser Untersuchungsmethode ist die Konzentrationsbestimmung in Lösungen – daher wird diese Methode auch in der Analytik eingesetzt. Sie wird als „elektrochemische Spektroskopie“ bezeichnet und als solche verwendet: Die qualitative (oder thermodynamische) Information erhält man aus den Spannungswerten, die quantitative aus den Stromwerten.

Zyklische Voltammetrie

Häufig wird für die elektrochemische (Erst-)Charakterisierung von Probenmaterial die Dreieckspannungsmethode - *Zyklovoltammetrie* oder *Cyclic-Voltammetry* (im Folgenden CV) - angewendet. Anhand dieser Methode können auf verhältnismäßig einfache Art und Weise

- Faradayreaktionen,
- elektrochemisch aktive Deckschichten an Elektroden,
- Diffusionsvorgänge von elektrochemisch aktiven Substanzen,
- die Struktur der Doppelschicht in Elektroden/Elektrolytlösungs-Grenzflächen

untersucht werden.

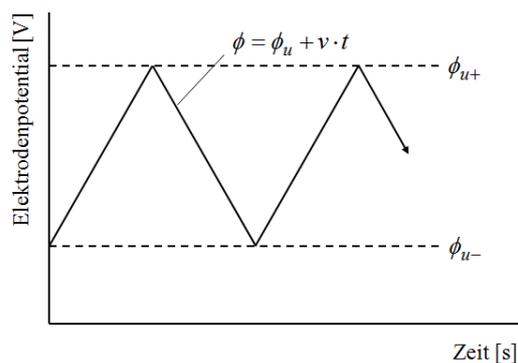


Abb. 1.20: Potenzial-Zeit-Verlauf an der Messelektrode bei der CV.

Dabei wird das Elektrodenpotential mit einer konstanten Geschwindigkeit zwischen zwei Umkehrpunkten ϕ_{u-} und ϕ_{u+} (vgl. Abb. 1.20) zyklisch verändert und die Stromwerte in Abhängigkeit der Änderung des Elektrodenpotenzials aufgezeichnet.

Im Zyklovoltammogramm wird das Elektrodenpotential auf der Abszisse und die dazugehörigen Stromwerte i bzw. Stromdichten j auf der Ordinate aufgetragen, siehe

dazu Abb. 1.21. Der Beginn einer Korrosionsreaktion zeigt sich am ansteigenden Zellstrom.

Der Stromfluss kann beispielsweise auf den Durchbruch oder die beginnende Auflösung von schützenden Deck- oder Passivschichten zurückgeführt werden.

Erläuterungen zu Abbildung 1.21:

- Spitzen der Strom- bzw. Stromdichtewerte oberhalb der $j = 0$ -Achse können gemäß Gl. (1.1) auf Seite 12 als Oxidationen interpretiert werden. Im Verlauf des Zyklovoltammogramms weist der mit I bezeichnete Anstieg auf einen solchen Bereich hin. Soll beispielsweise die Abscheidung einer Schicht erreicht werden, so wird man jenen Potenzialbereich als dafür geeignet erachten. Im hier vorliegenden Fall ist der begrenzte Anstieg von j im Bereich I durch die Ausbildung einer Oxidschicht am Aluminium bedingt. Die passivierende Wirkung der Oxidschicht führt hier zu einem vorübergehenden geringen Abfall der Stromdichte.

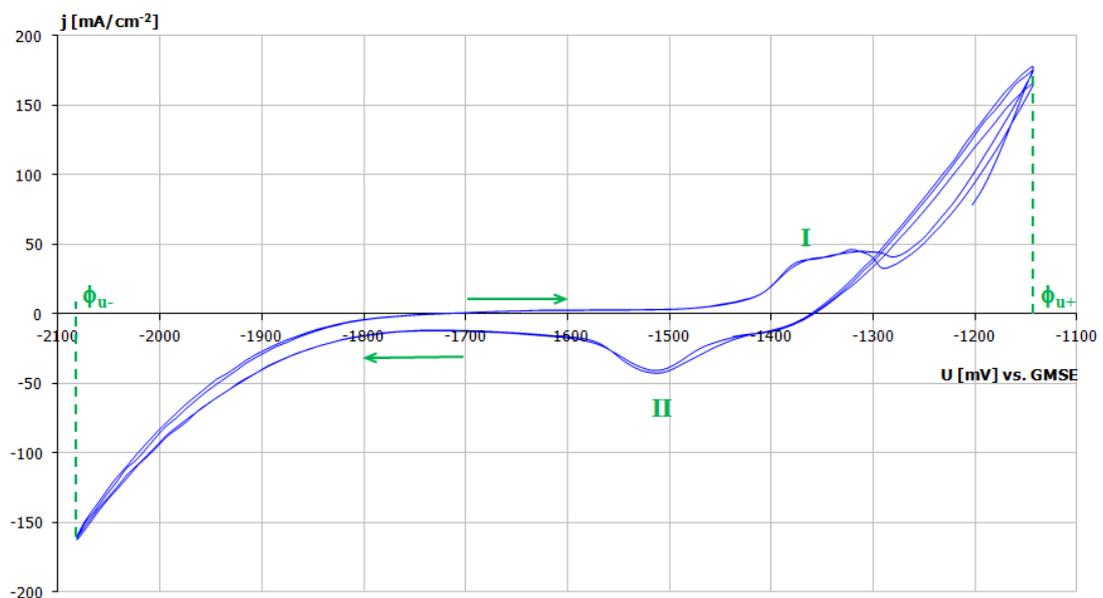


Abb. 1.21: Beispiel für ein Zyklovoltammogramm einer Aluminiumlegierung. Die Pfeile zeigen den zeitlichen Verlauf des Potentials an. ϕ_{u-} und ϕ_{u+} bezeichnen die Umkehrpotenziale. I und II entsprechen den im Text beschriebenen Bereichen.

- Beim Potenzialrücklauf hin zu negativeren Potenzialwerten entspricht das Ansteigen des kathodischen Zellstroms i bzw. der Stromdichte $j < 0$ im Bereich II einer Reduktion gemäß Gl. (1.3) auf Seite 13. Ist man an einem Reduktionsprozess auf einer Oberfläche interessiert, so wählt man diesen Potenzialbereich für den Ablauf der gewünschten Reaktion. Der Reduktionspeak tritt hier um den Betrag der Überspannung von etwa 150 mV zu einem negativeren Potenzial hin verschoben auf.

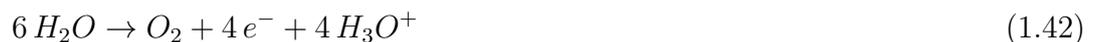
Für ϕ_{u-} und ϕ_{u+} werden häufig die Zersetzungspotenziale des Lösungsmittels gewählt - im Fall von wässrigen Lösungen läuft das Potenzial der Messelektrode zwischen Wasserstoffentwicklung (ϕ_{u-}) und Sauerstoffentwicklung (ϕ_{u+}) hin und her.

Z.B. im neutralen oder alkalischen Milieu:

- Wasserstoffentwicklung - Zersetzung des Wassers durch Abspaltung von Wasserstoff gemäß



- Sauerstoffentwicklung - Zersetzung des Wassers durch Abspaltung von Sauerstoff gemäß



Bei jeder Potenzialänderung benötigt das System eine gewisse Zeit, um einen stationären Zustand zu erreichen. Bei langsamer Änderung des Potenzials und unter Rührung der Elektrolytlösung erreicht man beinahe stationäre Verhältnisse. Ob eine Messung unter stationären, quasistationären oder instationären Bedingungen abläuft, hängt letztlich vom Ausmaß der Geschwindigkeit für den Potenzialanstieg (Vorschubgeschwindigkeit) v , mit $v = \frac{d\phi}{dt}$, ab. Bei der CV wird eine verhältnismäßig hohe Geschwindigkeit für den Potenzialvorschub gewählt, sodass hier unter quasistationären Verhältnissen gearbeitet wird. Werden nach jedem Potenzialdurchlauf dieselben Strom-Potenzialkurven erhalten, kann man auch hier von einem stationären Verhalten der Elektrode in der jeweiligen Elektrolytlösung ausgehen und von reproduzierbaren stationären Bedingungen sprechen. Jedoch

gilt dies nicht in jedem Fall: Wird im Zyklovoltammogramm beispielsweise über das Lochkorrosionspotenzial hinaus gegangen, so herrschen keinen stationären Bedingungen vor, die Zyklovoltammogramme der einzelnen Potenzialdurchläufe sind dennoch identisch.

Die Geschwindigkeiten für Potenzialdurchläufe bei zykvoltametrischen Messungen liegen zwischen wenigen mVs^{-1} bis hin zu mehreren hundert mVs^{-1} . Die Größe des fließenden Stroms ist für die Umladung der Doppelschicht oder für Adsorptionsvorgänge direktproportional zur Durchlaufgeschwindigkeit.

Stationäre Stromdichte-Potenzialmessung

Für die Aufnahme von stationären Stromdichte-Potenzial-Kurven eignet sich eine Messanordnung, wie sie Abbildung 1.19 zeigt. Damit sich vor der Messelektrode ein stationärer Zustand einstellen kann, muss nach Anlegen eines konstanten Potenzials die Einstellung des stationären Zustandes abgewartet werden. Danach wird der Strom gemessen. Alternativ dazu kann für den Potenzialvorschub – wie oben bereits beschrieben – eine entsprechend niedrige Geschwindigkeit gewählt werden (z.B. v etwa $0,1 \text{ mVs}^{-1}$). Den Ausgangspunkt der Messung stellt das freie Korrosionspotenzial φ_{kor} des jeweiligen Probenstücks dar. Danach verändert der Potenziostat schrittweise das Potenzial in anodische bzw. kathodische Richtung. Die Auftragung der ermittelten Stromdichte- und Potenzialwerte erfolgt einfach logarithmisch, siehe Abbildung 1.22 auf Seite 67. Anodischer und kathodischer Ast der Kurve zeigen in ihren Verläufen lineare Bereiche, die so genannten Tafelgeraden. Werden diese Geraden bis hin zum freien Korrosionspotenzial φ_{kor} extrapoliert, so ergibt sich ein Schnittpunkt, der die Abschätzung der Korrosionsstromdichte bei φ_{kor} möglich macht.

Neben der Abschätzung der Korrosionsstromdichte kann aus dem Verlauf von Stromdichte-Potenzial-Kurven auch auf anodische oder kathodische Grenzströme geschlossen werden. So kann das Auftreten anodischer Grenzströme mit Deckschichtbildung an der Elektrode oder deren Belegung mit Adsorbaten in Zusammenhang gebracht werden. Ein kathodischer Grenzstrom hingegen lässt häufig auf begrenzte Mengen an Oxidationsmittel schließen. So kann beispielsweise die Menge an gelöstem Sauerstoff in der Elektrolytlösung bzw. dessen Diffusion zur Kathode geschwindigkeitsbestimmend für die kathodische Reaktion sein.

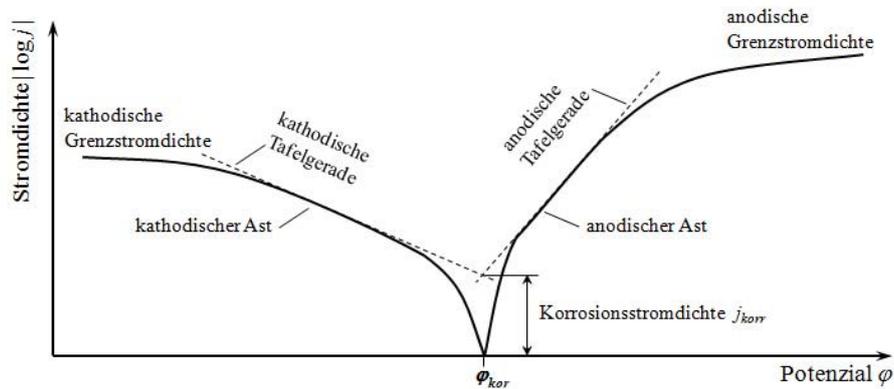


Abb. 1.22: Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potenzial-Kurve mit halblogarithmischer Auftragung der Messwerte nach *Tafel*.

Anodische Polarisation

Als ein weiteres wichtiges Verfahren zur Aufklärung von Korrosionsvorgängen dient die Messung der Abhängigkeit der Elektrodenpotenziale von aufgezwungenen äußeren Strömen und deren Aufzeichnung in Stromdichte-Potenzial-Kurven. Für die Einprägung von konstanten Strömen kann der Potenziostat im so genannten galvanostatischen Modus betrieben werden. Dabei wird vom Galvanostat ein bestimmter Strom über die Messelektrode – also über das zur Untersuchung stehende Material – geleitet, während das Potenzial der Kathode bzw. der Anode bestimmt wird.

1.3.2 Oberflächenanalyse

Die Untersuchung von (Korrosions)proben erfolgt mittels der folgenden physikalischen Untersuchungsmethoden:

1.3.2.1 Mikroskopie

Sie dient als zuverlässige Methode für die Untersuchung bzw. Prüfung von Oberflächen. Drei Arten von mikroskopischen Verfahren kommen im Rahmen dieser Arbeit zu Verwendung (vgl. Abschnitt 3):

Lichtmikroskopie

Diese technisch weniger aufwändige Methode ermöglicht die Durchführung qualitativer Untersuchungen von Oberflächen auch in einem zeitlich stark begrenzten Rahmen. Sämtliche lichtmikroskopischen Begutachtungen werden mittels Auflichtmikroskopen der Herstellerfirmen *OLYMPUS* (Modell *SZX12*) und *ZEISS* (Modell *Axiocvert 405M*) durchgeführt.

Elektronenmikroskopie

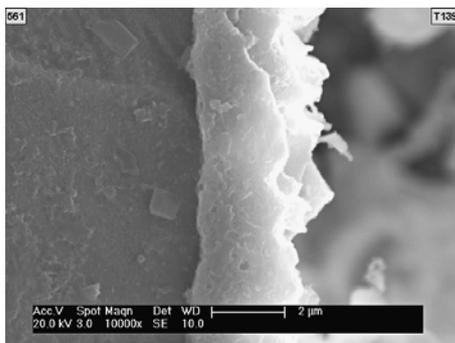
Im Rahmen der hier dargelegten Arbeiten stellt die Elektronenmikroskopie die bedeutendste Methode dar, um die Auswirkungen der elektrochemischen Behandlungen auf Metalloberflächen zu untersuchen. Auch erfolgt die qualitative Oberflächenuntersuchung von Proben aus dem Salzsprühtest im Elektronenmikroskop. Vereinzelt wird die Elektronenmikroskopie sogar dafür herangezogen, um das Ausmaß des Materialabtrags an Probenstücken aus elektrochemischen Untersuchungen abzuschätzen. Alle Untersuchungen erfolgen in einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ *XL-30 FEG ESEM* (Environmental Scanning Electron Microscope, Hersteller *FEI*). Für die Bildgewinnung werden folgende Signalarten ausgewertet:

Sekundärelektronen

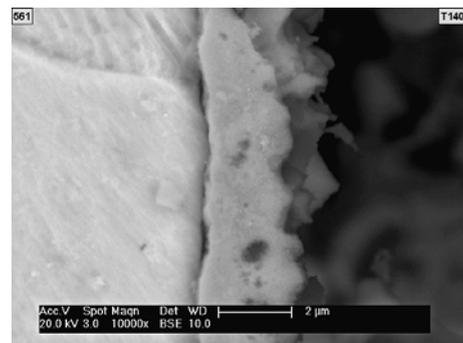
Sekundärelektronen (SE) entstehen bei der Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit den Atomen des zu untersuchenden Objekts und sie besitzen Energien mit nur einigen Elektronenvolt. Diese Elektronen verlassen die Probe aus einer sehr dünnen, eine nur wenige Nanometer umfassende Schicht an der Oberfläche des zu untersuchenden Materials. Deren Detektion liefert Aufnahmen mit einem guten Oberflächen- und Topographiekontrast; Abbildung 1.23(a).

Rückstreuelektronen

Rückstreuelektronen (BSE – Back Scattered Electrons) werden durch elastische Streuung der Primärelektronen verursacht. Rückstreuelektronen sind höherenergetisch als Sekundärelektronen und sie stammen aus Bereichen 1-2 μm unterhalb der Probenoberfläche. BSE eignen sich besonders gut für die Darstellung des Elementkontrastes. Elemente mit höherer Ordnungszahl zeigen im BSE-Bild einen helleren Kontrast als Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl. Ein Beispiel für solch eine Art von Aufnahme wird mit Bild 1.23(b) gegeben.



(a) SE-Signal.



(b) BSE-Signal.

Abb. 1.23: Aufnahmen einer Korrosionsprobe unter Detektion zweier unterschiedlicher Signale.

Konfokale Weißlichtmikroskopie

Konfokale Weißlichtmikroskopie bietet die Gelegenheit zur berührungsfreien Erfas-

sung einer dreidimensionalen Oberflächentopographie. Dabei ist es möglich, Tiefenprofile rauher Oberflächen, welche als Berechnungsgrundlagen für Abtragstiefen und -volumina herangezogen werden können, zu erstellen.

Sämtliche in Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mittels Weißlichtmikroskop erfolgen durch *AC²T research GmbH* an einem Gerät der Firma *NanoFocus* vom Typ *μsurf*.

1.3.2.2 Elementanalyse

Für die Ermittlung der elementaren Zusammensetzung von mikroskopisch kleinen Oberflächenbereichen wird die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) angewendet. Dabei werden Atome in der Probe von einem Elektronenstrahl mit einheitlicher Energie angeregt. Daraufhin senden die angeregten Atome Röntgenstrahlung mit einer für das jeweilige Element spezifischen Energie aus. Die Detektion dieser charakteristischen Röntgenstrahlungen und die Auswertung derer erlauben es, auf die Elementzusammensetzung der Probe zu schließen. Die in Abschnitt 3 besprochenen Analysen basieren auf der Verwendung eines SUTW-Sapphire Detektors (Fa. *EDAX*).

1.3.3 Mechanische Materialprüfung – Zugversuch

Für die Beurteilung des Werkstoffverhaltens unter mechanischer Beanspruchung kommt dem Zugversuch eine maßgebliche Bedeutung zu. Auch die Korrosionsforschung bedient sich dieser Prüftechnik, um den Einfluss korrosiver Vorgänge auf die Festigkeit von Werkstoffen quantitativ zu erfassen.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit werden Zugversuche an Korrosionsproben als Methode zur Festigkeitsprüfung angestellt. Sämtliche Zugversuche, werden von *voestalpine AG* nach Norm DIN EN ISO 7500-1 [24] bzw. EN ISO 7500-2 [25] vorgenommenen.

1.3.4 Methoden zur quantitativen Bestimmung des Materialabtrags als Folge von anodischer Polarisation

Die quantitative Auswertung des durch den Polarisationsvorgang bedingten Materialabtrags soll helfen, die Korrosionsbeständigkeit von Probenmaterial unterschiedlicher Zusammensetzung miteinander vergleichen und beurteilen zu können. Hierfür wurden anfänglich drei Auswertungsmethoden in Betracht gezogen:

- Wägung
- Berechnung
- Konfokale Weißlichtmikroskopie

Als wesentliche Kriterien für die Wahl der ersten beiden Methoden stehen die einfache Durchführung und der damit verbundene geringe zeitliche Aufwand. Von der Methode der Weißlichtmikroskopie wird erwartet, dass sie detaillierte Informationen über das Ausmaß des Materialabtrags in Bezug auf die einzelnen Werkstoffkomponenten gibt.

1.3.4.1 Wägung

Es wird das Prinzip der Differenzwägung angewandt: Vor der Polarisation wird die Masse der zu polarisierenden Probe ermittelt, nach der elektrochemischen Behandlung erfolgt die nochmalige Wägung der gereinigten und getrockneten Probe. Die Differenz der beiden Messwerte gibt die Masse an abgetragenem Material wieder.

1.3.4.2 Berechnung

Ziel ist es, das Ausmaß des Materialabtrags der einzelnen Werkstoffkomponenten an einer Hybridplatine quantitativ zu bestimmen. Aus dem Potenzialverlauf in der Polarisationskurve sollen jene Zeitpunkte abgeleitet werden, in welchen die einzelnen Werkstoffe in Lösung gehen. Hierfür wird die Kenntnis über deren freie Korrosionspotenziale herangezogen. Die in Lösung gegangenen Massen werden dann unter Berücksichtigung der Höhe des

Polarisationsstroms I_P zur Berechnung der gesamten Ladungsmenge Q , die während des Polarisationsvorganges umgesetzt wurde, herangezogen.

$$Q = I_P \cdot t_P \quad (1.43)$$

Q Ladung in As

I_P Polarisationsstrom in A

t_P Polarisationsdauer in s

Q in das Faradaysche Gesetz (Gleichung 1.44) eingesetzt, ergibt dann die Masse des in Lösung gegangenen Materials:

$$m = \frac{M \cdot Q}{F \cdot z} \quad (1.44)$$

m Materialabtrag in g

M molare Masse in $g \cdot mol^{-1}$

F Faraday-Konstante: $96.485 \text{ As} \cdot mol^{-1}$

z Ladungszahl des Ions

Bei der Oxidation von Zink kommt es zur Bildung zweiwertiger Kationen, bei der Oxidation von Aluminium gehen dreiwertige Kationen in Lösung. Bei Zink wird daher für z der Wert 2 und bei Aluminium der Wert 3 eingesetzt. Die molare Masse für Zink beträgt 65,38 g/mol, die von Aluminium 26,98 g/mol [4].

1.3.4.3 Konfokales Weißlichtmikroskop

Mittels konfokaler Weißlichtmikroskopie wird die berührungsfreie Erfassung einer dreidimensionalen Oberflächentopographie ermöglicht. Der Messkopf verfährt dabei in vertikaler Richtung und nimmt zu jedem Messpunkt den Schärfepunkt auf. Daraus wird ein Stapel von Höhenschichten errechnet und eine dreidimensionale Abbildung der Oberfläche erzeugt. Anhand einer solchen Abbildung kann ein Tiefenprofil einer rauhen Oberflächen erstellt werden, welches als Berechnungsgrundlage für die Abtragtiefe, für das Abtragsvolumen und unter Voraussetzung der genauen Kenntnis über die Gefügestruktur für die Berechnung der abgetragenen Werkstoffmasse dient.

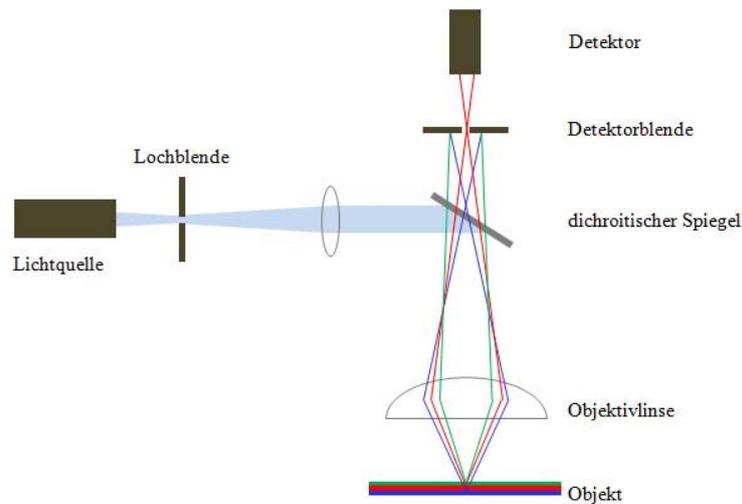


Abb. 1.24: Schematischer Aufbau eines konfokalen Weißlichtmikroskops.

Abbildung 1.24 zeigt anhand des schematischen Aufbaus eines derartigen Mikroskops die Methode zur Erfassung der Messpunkte: Weißes Licht wird über einen dichroitischen Spiegel umgelenkt und durch ein Objektiv in die Probe hineinfokussiert. An der Probenoberfläche kommt es zur Reflexion des Lichts, welches wiederum das Objektiv passiert und auf eine Lochblende gelangt. Nur jene Lichtstrahlen die aus der Fokalebene kommen (rote Linien), werden vom Detektor erfasst. Optische Information, die nicht aus der Fokalebene stammt, gelangt nicht auf den Detektor, da sie entweder die Lochblende nicht passieren kann oder zu geringe Intensität aufweist.

Alle Untersuchungen mittels Weißlichtmikroskop wurden von AC²T research GmbH an einem Gerät der Firma NanoFocus vom Typ μ surf durchgeführt.

2 EXPERIMENTELLER TEIL

CHARAKTERISIERUNG DER WERKSTOFFE UND ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUN- GEN

2.1 Werkstoffübersicht

GRUNDWERKSTOFFE	
Probennummer	Werkstoff
01	Stahlblech DX54D+Z200MB
02	Stahlblech DX54D+Z200MB entzinkt
03	Aluminium 6181A-T4
04	Aluminium 5182-H111
05	Reinzink
06	Lot AlSi5
07	Lot AlSi3Mn1

Tab. 2.1: Auswahl an Grundwerkstoffen. Zur Verfügung gestellt von *voestalpine AG*. Die Probenbezeichnungen wurden selbst gewählt.

Beim vorliegenden Probenmaterial handelt es sich um Stahl-Aluminium-Hybridplatinen zweier unterschiedlicher Chargen mit den Bezeichnungen I und II. Für deren Fertigung kommen verzinktes Stahlblech und Aluminiumbleche¹ der Type 5000 und 6000 zur Fügung. Neben den Untersuchungen an den Schweißplatinen erfolgten Überprüfungen der Grundwerkstoffe² (Tabelle 2.1) bezüglich derer elektrochemischer Verhaltensweisen.

Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht zu den Kombinationen der Grundwerkstoffe, welche für die Herstellung beider Platinenchargen herangezogen werden.

Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass die Platinen aus Charge II im Vergleich zu jenen aus Charge I eine wesentlich höhere Qualität aufweisen, was auf die Optimierung des Schweißverfahrens durch *Fronius International* zurückzuführen ist. Deswegen beziehen sich alle im Folgenden durchgeführten Messungen und Untersuchung des Platinenmaterials

¹Detaillierte Informationen zu den Legierungszusammensetzungen gibt Tabelle B.1, S. 200

²Erläuterungen zu den Werkstoffbezeichnungen sind in Anhang A vermerkt.

CHARGE I			
Probennummer	Werkstoffbezeichnung		Lotwerkstoff
	Stahl	Aluminium	
461	DX54D + Z200MB	AW-6181A-T4	AlSi5
137	DX54D + Z200MB	AW-6181A-T4	AlMn1
561	DX54D + Z200MB	AW-5182-H111	AlSi3Mn1
48	DX54D + ZA255B	AW-6181A-T4	AlSi3Mn1
86	DX54D + Z200MB	AW-6181A-T4	AlSi3Mn1

CHARGE II			
Probennummer/Typ	Werkstoffbezeichnung		Lotwerkstoff
	Stahl	Aluminium	
5 / 1081	DX54D + Z200MB	AW-6181A-T4	AlSi3Mn1
7 / 1082	DX54D + Z200MB	AW-5182-H111	AlSi3Mn1
18 / 1083	DX54D + Z200MB	AW-5182-H111	AlSi5
26 / 1084	DX54D + Z200MB	AW-6181A-T4	AlSi5

Tab. 2.2: Auswahl an Stahl-Aluminium-Hybridplatinen. Zur Verfügung gestellt von *voestalpine AG*. Die Probenbezeichnungen wurden von *voestalpine AG* übernommen.

ausschließlich auf Substrate aus Charge II.

2.2 Potenzialmessung an der Platinenoberfläche unter Verwendung einer Mikrokapillarelektrode

Diese Messungen sollen erste Informationen über die elektrochemische Charakteristik der Hybridplatinen-Oberflächen geben. Das angewandte Verfahren ist für die Messung von Oberflächenpotenzialen außerordentlich gut geeignet, da es nach einem zeitlich nur geringen Aufwand und zudem nach keiner speziellen Probenvorbereitung verlangt.

2.2.1 Messprinzip

Die Anwendung von Mikrokapillarelektroden (Abb. 2.1), auch als Scanning Droplet Cell (SDC) bezeichnet, erlaubt die Messung elektrochemischer Reaktionen auf der Probenoberfläche bzw. deren Veränderung in einem eng begrenzten lokalen Bereich. Mittels Kapillare wird ein winzig kleiner Elektrolytlösungstropfen (Abb. 2.2) auf der Probenoberfläche positioniert. Da der Tropfen dort von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit gehalten wird, ist eine spezielle Vorbehandlung der Oberfläche nicht notwendig. In Anlehnung zur herkömmlichen 3-Elektroden-Anordnung können alle gebräuchlichen potenziostatischen und galvanostatischen Techniken, wie Impedanzspektroskopie, Zyklovoltammetrie oder potenziostatische Impuls-Messung durchgeführt werden [26].

2.2.2 Elektrodenherstellung

Die für die Herstellung einer SDC benötigte Mikrokapillare wird aus einem etwa 7,5 cm langen Mikrohämatokrit-Kapillarröhrchen (Abb. 2.3) mit einem Außendurchmesser von 1,5 - 1,6 mm und einem Innendurchmesser von 1,1 - 1,2 mm gezogen.

In die μ -Kapillare wird ein mit einer Silberchloridschicht überzogener Silberdraht eingebracht und anschließend wird das Röhrchen mit 0,1 molarer wässriger KCl-Lösung aufgefüllt (vgl. Abbildung 2.1). Auf diese Weise erhält man eine Ag/AgCl als Bezugsselektrode, gegen die elektrische Potenziale auf einer Probenoberfläche gemessen werden können.

2.2. Potenzialmessung an der Platinenoberfläche unter Verwendung einer Mikrokapillarelektrode

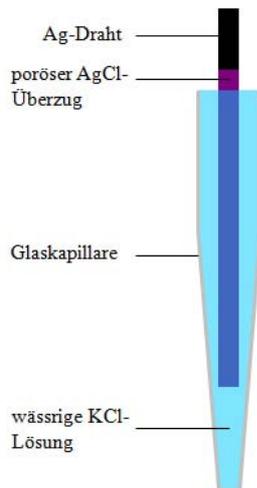


Abb. 2.1: Beispiel für den Aufbau einer μ -Kapillarelektrode.)

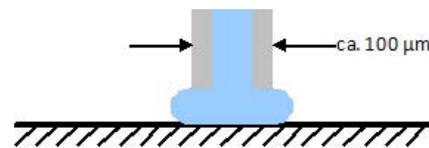


Abb. 2.2: Schematische Darstellung zur Abtastung einer Probenoberfläche mittels SDC.

Die Herstellung des mit Silberchlorid beschichteten Silberdrahtes erfolgt durch elektrolytische Abscheidung von Silberchlorid an einem Silberdraht. Hierfür wird Silberdraht in eine verdünnte wässrige Chlorwasserstoff-Lösung eingebracht und als Anode über einen Vorwiderstand (470Ω) an eine Gleichspannungsquelle ($U \approx 6 \text{ V}$) geschaltet, sodass ein Strom von etwa 10 mA fließt.



Abb. 2.3: Mikrohämatokrit-Kapillarröhrchen.

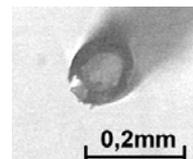


Abb. 2.4: Öffnung einer μ -Kapillarelektrode.

2.2.3 Durchführung der Messung

Die SDC wird in einer Halterung fixiert, sodass sie von einem computergesteuerten Stellmotor über die Platinenoberfläche bewegt werden kann. Ausgehend von der Stahlkomponente wird die Kapillare in Richtung Aluminiumkomponente über die Probenoberfläche geführt, vergleiche Abbildung 2.5. Am Spannungsmessgerät wird eine Eingangsbuchse über eine

2.2. *Potenzialmessung an der Platinenoberfläche unter Verwendung einer Mikrokapillarelektrode*

Messleitung direkt mit der Metallprobe verbunden, der Anschluss des zweiten Pols erfolgt über die Ableitung der Ag/AgCl-Elektrode. Die Messpunkte werden im Abstand von jeweils einem Millimeter gesetzt und die dabei ermittelten Potenziale notiert. Der Potenzialverlauf in Abhängigkeit des Ortes kann nun in einem Diagramm, wie auf Seite 108 in Abbildung 3.1 gezeigt, graphisch dargestellt werden.

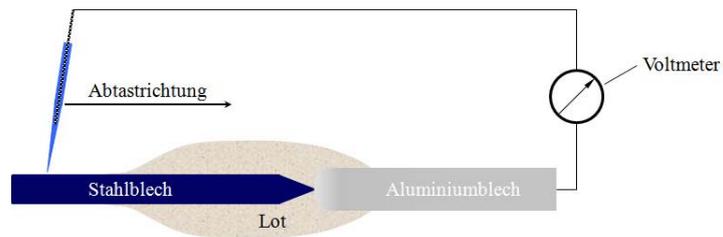


Abb. 2.5: Führung der μ -Kapillarelektrode über die Probenoberfläche.

2.3 Zyklovoltammetrische Messungen

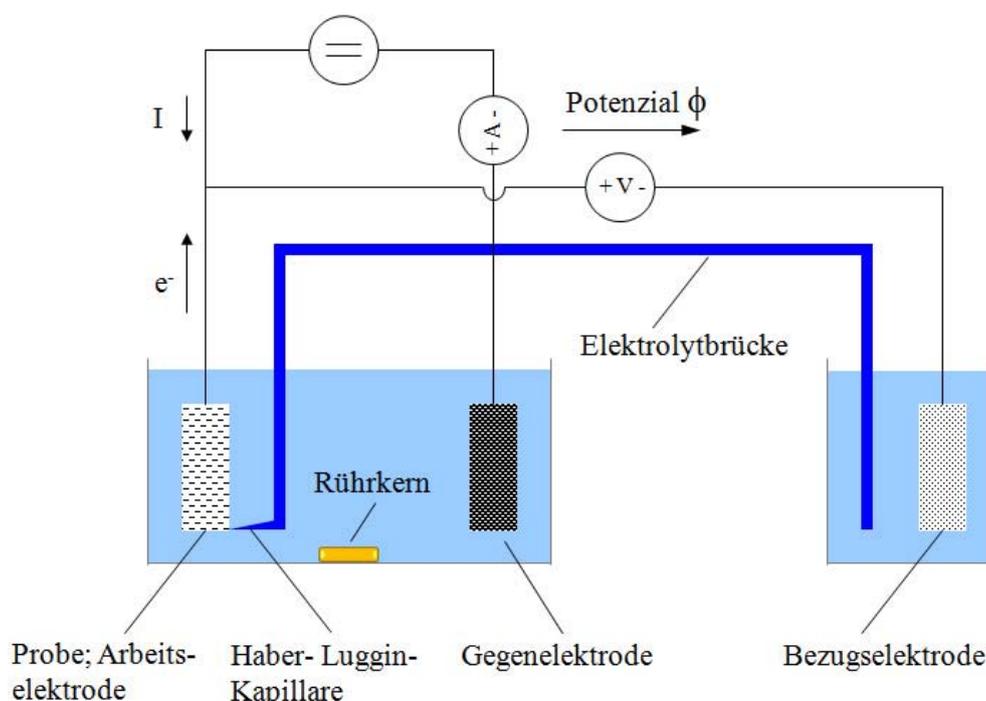


Abb. 2.6: Schematischer Aufbau der Messanordnung für die Durchführung zyklischer Voltammetrie.

Die Messanordnung entspricht jenem in Abbildung 2.6 schematisch dargestellten Versuchsaufbau. Hierbei handelt es sich um eine 3-Elektroden-Anordnung, bestehend aus Mess- oder Arbeitselektrode, Bezugs-elektrode und Gegen-elektrode. Um das Potential der Arbeitselektrode bei Stromfluss bestimmen zu können, wird als nicht strombelasteter Potentialbezugspunkt (vgl. Abschnitt 1.2.2.5) eine gesättigte Quecksilbersulfat-Elektrode (G MSE) gewählt. Diese Referenzelektrode taucht in eine gesättigte Kaliumsulfatlösung und weist eine Potentialdifferenz von +650 mV gegenüber der NHE auf.

Das Amperemeter ist auf solche Weise angeschlossen, dass anodische Ströme positiv gemessen werden. An der Gegen-elektrode läuft eine entsprechende Gegenreaktion ab (vgl. Reaktionsgleichung (1.3); S. 10).

Das unter Stromfluss gemessene Potential ϕ ist die *Summe* aus *Ruhepotential*, *Elektro-*

denpolarisation und dem ohmschen Spannungsabfall, wie er in der Elektrolytlösung zwischen Messelektrode und dem Ende der Elektrolytbrücke (Haber-Luggin-Kapillare) zustande kommt. Um den Spannungsabfall zwischen Elektrolytbrücke und Arbeitselektrode möglichst gering zu halten, wird die Kapillare unmittelbar vor der Messelektrode platziert. Alle zykovoltammetrischen Untersuchungen werden in Korrosionsmesszellen der Firma Sensortechnik Meinsberg mit einer Pt-Elektrode als Gegenelektrode durchgeführt. Dabei wird ein Potentiostat von *Jaissle*, Modell *IMP 88 PC-200*, verwendet. Als Signalgenerator dient ein Gerät von *Agilent Technologies*, Modell *33120A*. Zum Zwecke einer verbesserten Abfuhr der Reaktionsgase von der Arbeitselektrode verlaufen die Messungen unter Rührung der Elektrolytlösung. Zudem sorgt die Rührung für die Homogenität des Lösung.

2.3.1 Vorbereitung des Probenmaterials und Präparation

Damit aus zykovoltammetrischen (aber auch aus optischen bzw. mikroskopischen) Untersuchungen aussagekräftige Ergebnisse gewonnen werden können, muss eine sorgfältige Präparation des Probenmaterials gewährleistet sein. Im Folgenden sei die Durchführung der Probenvorbereitung bzw. Präparation und die dabei angewandte Methodik beschrieben. Zur Bearbeitung gelangen Grundwerkstoffe und Teile von Hybridplatinen.

Um jene für die elektrochemische Untersuchung notwendige glatte und oxidschichtfreie Oberfläche zu erhalten, werden die Probenoberflächen, auf denen die Messungen durchgeführt werden sollen, sorgfältig geschliffen und poliert. Hierfür werden mittels Kupferlitze kontaktierte Proben in Epoxidharz (Abb. 2.7) eingegossen, was deren Aufnahme in den Probenhalter der Schleifmaschine erlaubt. Als Schleif-/Poliergerät dient das Modell *PLANO-POL2* von *Struers*. Für die Arbeiten werden Siliciumcarbid (SiC)-Papiere der Körnungen 320 - 2400 eingesetzt. Anschließend werden die Substratoberflächen mit Diamantpasten der Körnungen 6 μm und nach erfolgter Zwischenreinigung im Ultraschallbad mit 3 μm poliert.

- Die Aluminium- und Stahlblech-Proben werden vor der Einbettung in Epoxidharz in ca. 1 cm x 0,5 cm große Stücke geschnitten.

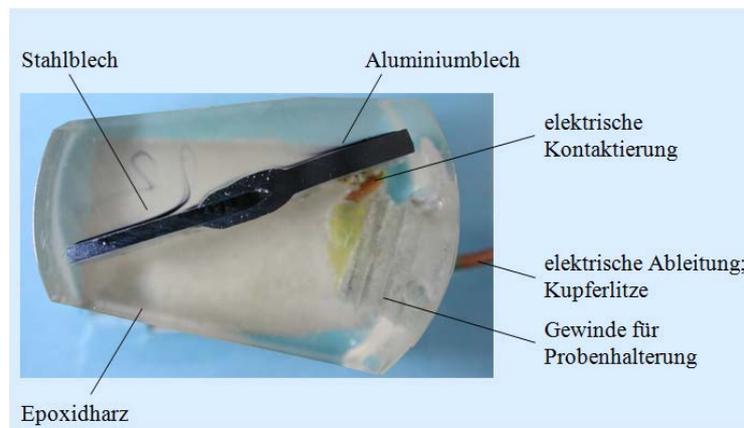


Abb. 2.7: In Epoxidharz eingegossene Schweißprobe. Das Probestück ist poliert und für zykvoltammetrische Untersuchungen mit einer Kontaktierung am Metall versehen.

- Eine Reihe von Messungen werden an entzinktem Stahlblech (DX54D+Z200MB) vorgenommen. Entzinkt wird mit 6 molarer Natriumhydroxid-Lösung. Anschließend wird für wenige Sekunden mit Salzsäure angebeizt. Wiederum werden etwa 1 cm x 0,5 cm große Blechstücke in Epoxidharz eingegossen.
- Die von *Fronius International* zur Verfügung gestellten Lotproben weisen einen Durchmesser von 1,2 mm auf. Sie werden vor der Einbettung in das Harz zu je 10 Stück von etwa 1 cm Länge gebündelt (Abb. 2.8). Dadurch wird die Querschnittsoberfläche auf eine mit jener der Blechproben vergleichbaren Größe gebracht.



Abb. 2.8: In Epoxidharz eingebettetes und mittels Kupferlitze kontaktiertes Lotbündel.

- Der für die Untersuchung relevante Bereich einer Hybridplatine ist die Schweißnaht und deren unmittelbare Umgebung. Zur Separierung dieses Bereichs werden die Probenbleche zunächst mittels Schlagschere grob zurechtgeschnitten. Um die mechani-

sche Beanspruchung der Schweiß-Lötverbindung (SLV) beim Schneidevorgang gering zu halten, wird das Material nun mittels Bandsäge in etwa 1 cm breite und ca. 2,5 cm lange Streifen geschnitten. Die Blechüberstände weisen auf beiden Seiten der Schweißnaht somit ein geringes Maß von etwa 1 cm auf. Danach erfolgt das Eingießen des Fügebereichs in Epoxidharz.

2.3.2 Bestimmung der Stromdichte

In einem Zykovoltammogramm wird die Stromdichte j [mA/cm²] gegen das angelegte Potenzial U [mV] aufgetragen. Dabei bezieht sich die Stromdichte auf die Fläche der Messelektrode, welche die Schlifffläche der zu untersuchenden Probe darstellt. Folglich müssen aus den Stromwerten der aufgenommenen Messpunkte die entsprechenden Stromdichten ermittelt werden. Erst dann können die normierten Diagramme miteinander verglichen werden.

Die Ermittlung der jeweiligen Stromdichten aus den gemessenen Strömen erfolgt anhand einer gravimetrischen Methode, welche im Folgenden beschrieben ist:

Im ersten Schritt erfolgt die Anfertigung einer Makroaufnahme von einer zur Messung bestimmten Probenoberfläche mittels Digitalkamera. Dabei wird die mm-Skala eines Lineals in die Schliffflächen-Ebene der Probe gelegt



Abb. 2.9: Aufnahme für die Ermittlung der Probenoberfläche.

(Abb. 2.9). Anschließend wird die Aufnahme auf herkömmlichem Kopierpapier ausgedruckt und die dargestellte Schlifffläche ausgeschnitten. Die Abbildung der Millimeter-Skala bietet die Möglichkeit, aus dem Blatt Papier eine entsprechende Referenzfläche mit genau bekannter Flächengröße auszuschneiden. Danach erfolgt die Bestimmung der Massen beider Papierstücke mittels Analysenwaage (*Mettler*, Modell *AE 240*; Auflösung 0,01 mg). Schließlich kann aus dem Massenverhältnis $m_{\text{Schlifffläche}}$ zu $m_{\text{Referenzfläche}}$ die Größe der Probenfläche und danach die Stromdichte j gemäß der Gleichung

$$j = \frac{i}{A_P} \quad (2.1)$$

berechnet werden. i bezeichnet die während der Messung aufgezeichneten Ströme und A_P die Probenoberfläche.

Die Berechnung der Oberflächengrößen von Lotproben gestaltet sich einfacher, nämlich aus dem bekannten Durchmesser des Lotdrahtes.

2.3.3 Durchführung der Messungen

Die Messungen sollen Aufschluss über das elektrochemische Verhalten der Stahl-Aluminium-Hybridplatinen und jener Rohmaterialien, die zur Herstellung der Hybridplatinen herangezogen werden, geben. Dabei kommt es zur Untersuchung der Lote, der Al-Bleche und der verzinkten Stahlbleche. Zudem wurde die Probenvielfalt um Zinkblech (Reinzink; 99,99 %) und entzinktes Stahlblech (DX54D+Z200MB) vergrößert (vgl. Tabelle 2.1).

Zykelvoltammetrische Messungen werden in 3 verschiedenen Medien durchgeführt:

- Boratpuffer
- Natriumhydroxidlösung; 1 molar
- Natriumchloridlösung; 5 m%

Die zykelvoltammetrischen Messungen werden ausgehend von einem Startpotenzial, welches dem freien Korrosionspotenzial φ_{kor} der jeweiligen Probe entspricht, gestartet. Das Startpotenzial stellt sich nach dem Einbringen der Probe in die elektrochemische Messzelle mehr oder weniger schnell ein. Erst wenn dieser Zustand erreicht ist, also das Potenzial über einen längeren Zeitraum unverändert bleibt, wird der Messdurchgang gestartet. In der Regel beträgt die Wartezeit etwa zwei Minuten. Die Messungen finden in der NaOH-Lösung bei einem pH-Wert von 13 statt. Die NaCl-Lösung ist aufgrund des gelösten Kohlenstoffdioxids leicht sauer und ihr pH-Wert liegt zwischen 5 und 6. Während des Potenzialdurchlaufs wird die Elektrolytlösung gerührt.

2.4 Simulation einer Spaltsituation

Wie eingangs erwähnt, bedient man sich in der Automobilindustrie unterschiedlicher Füge-techniken. Am häufigsten finden dabei das Schweißen und das Kleben von überlappen- den Werkstoffteilen oder das Aneinanderflanschen von Komponenten Anwendung. Jedoch führen diese Arten von Fügungen stets zur Ausbildung von Spalten im Fügebereich, sodass das Korrosionsverhalten der Fügeteile – im Vergleich zu Stumpfschweißnähten – erheblich beeinflusst bzw. verändert wird.

Um die Gelegenheit zu erlangen, das Korrosionsverhalten der vorliegenden Werkstoffe auch in Spaltsituationen kennen zu lernen, werden für diese Versuchsreihe solche Situationen modellhaft im Labor nachgebildet. Die Simulation einer mit einem Spalt vergleichbaren Situation erfolgt hier in Form einer elektrochemischen Doppelzelle. In dieser werden Mes- sungen an den Grundwerkstoffen vorgenommen, den dafür verwendeten Versuchsaufbau zeigt Abbildung 2.10.

Die Versuchsanordnung erlaubt es, die beiden mit den Werkstoffproben beschickten Elek- trolyträume auch unterschiedlich zu begasen und damit Bedingungen zu schaffen, die jenen in Spalten ähneln. Die Begasung der Messzellen erfolgt mit Luft, Sauerstoff bzw. Stick- stoff. Anhand der Messungen ergibt sich Möglichkeit, das Verhalten der Grundwerkstoffe in unterschiedlichen Belüftungssituationen, sowohl einzeln als auch im elektrischen Kontakt zueinander unter freien Korrosionsbedingungen zu untersuchen.

2.4.1 Durchführung der Messungen

Bedingungen unter denen die Potenzial- und Strommessungen erfolgen:

- Elektrolytlösungen:
 - destilliertes Wasser
 - 5 %ige wässrige NaCl-Lösung

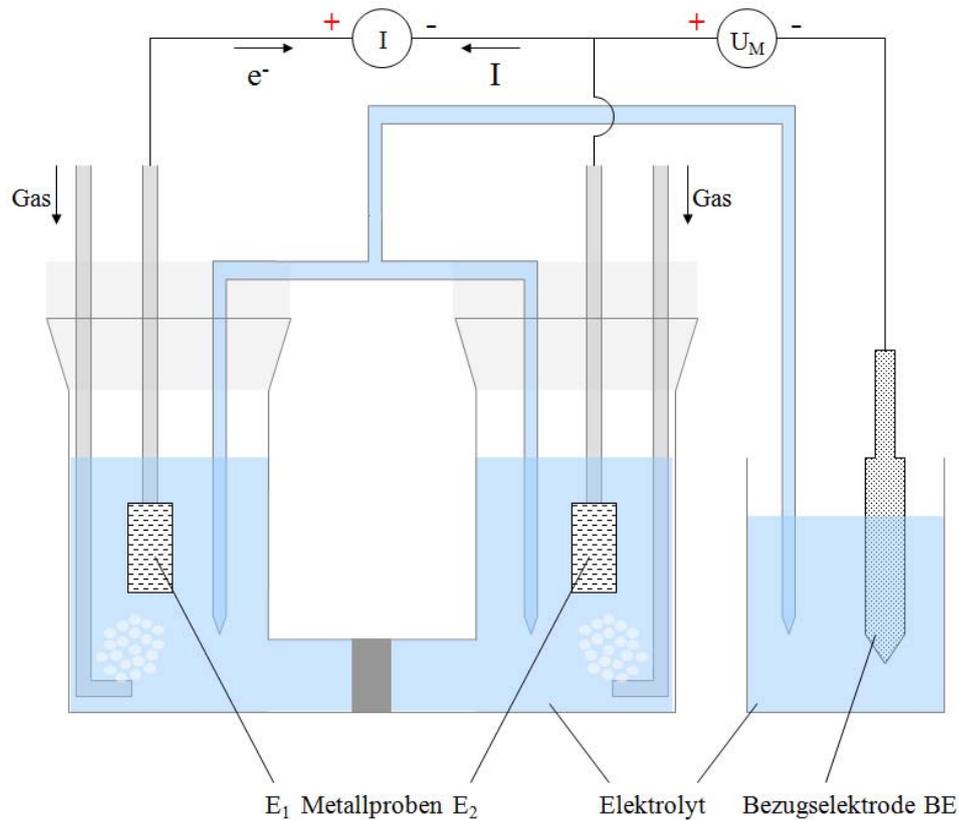


Abb. 2.10: Doppelzellenmessung. Schematischer Aufbau der Apparatur zur Simulation eines Spalts.

- Elektrodenmaterial:
 - E₁ ... verzinktes Stahlblech
 - E₂ ... Aluminiumlegierung 5182 bzw. 6181
 - Bezugselektrode ... Ag/AgCl

Vor jedem Messdurchgang erfolgt die Konditionierung der Elektrolytlösung. Dies bedeutet, dass vor dem Einbringen der Proben in die elektrochemische Apparatur, die Messzelle fünf Minuten lang begast wird. Während des Versuchs erfolgt eine weitere Begasung unter konstantem Gasdurchfluss (Kontrolle erfolgt über einen Blasenähler → 4 Blasen/Sekunde). Damit die Bedingungen während einer Messreihe für alle Proben identisch sind, bleiben die Einstellungen an den Armaturen der Gasflaschen unverändert.

Die Abfolge der Messungen verläuft wie folgt:

1. E₁: Luft / E₂: Luft
2. E₁: Sauerstoff / E₂: Luft
3. E₁: Luft / E₂: Sauerstoff
4. E₁: Sauerstoff / E₂: Sauerstoff
5. E₁: Stickstoff / E₂: Luft
6. E₁: Luft / E₂: Stickstoff
7. E₁: Stickstoff / E₂: Stickstoff
8. E₁: Sauerstoff / E₂: Stickstoff
9. E₁: Stickstoff / E₂: Sauerstoff

Nach jeweils einer Minute Verweildauer der Proben in der Elektrolytlösung werden die gemessenen Potenziale und Ströme aufgenommen und anschließend tabelliert (Anhang C).

2.5 Stationäre Stromdichte-Potenzial-Messungen unter Begasung der Messzelle

Die Doppelzellenmessungen (Abschnitt 2.4) zeigen in Hinblick auf die ermittelten Potenziale bemerkenswerte Ergebnisse (Abschnitt 3.3). Daher soll nun das elektrochemische Verhalten der Grundwerkstoffe in unterschiedlich begasten Elektrolytlösungen mit Hilfe von stationären Stromdichte-Potenzial-Messungen genauer untersucht werden.

Die Versuche werden in einer Apparatur, wie sie Abbildung 2.11 zeigt, vorgenommen. Der dargestellte Versuchsaufbau zeichnet sich dadurch aus, dass die Messzelle vor bzw. während eines Messdurchgangs begast werden kann. Die Mess- bzw. Arbeitselektrode (AE), hier das jeweilige Probenblech und die Platin-Gegenelektrode (GE) tauchen in eine gemeinsame mit 5 %iger NaCl-Lösung beschickte Messzelle ein. Die Messzelle ist elektrisch leitend über eine Elektrolytbrücke mit jenem Gefäß verbunden, in welchem sich die Bezugselektrode (BE) befindet.

2.5.1 Durchführung der Messung

Während eines Messdurchganges werden die von einem Potenziostaten vorgegebenen Spannungswerte in sehr kleinen Schritten – die Vorschubgeschwindigkeit v beträgt $0,2 \text{ mVs}^{-1}$ – verändert. Ausgangspunkt für einen Messdurchgang ist das freie Korrosionspotenzial der jeweiligen Probe, welches vor der Messung bestimmt wird. Von φ_{kor} aus wird das Potenzial in die negative Richtung bis hin zu einem vor der Messung eingestellten Endpunkt verändert. Dieser Punkt liegt in jenem Potenzialbereich, in dem die Wasserstoffentwicklung beim jeweiligen Probenmaterial einsetzt.

Die Messungen werden in der „luftgesättigten“ bzw. „sauerstoffgesättigten“ Natriumchloridlösung oder unter Luft-, Sauerstoff- bzw. Stickstoffbegasung durchgeführt. Dabei wird die Arbeitselektrode einmal im Gas-Strom, was mit dem Begriff *umspült* und ein anderes Mal neben dem Gas-Strom platziert, was mit dem Begriff *gespült* bezeichnet wird. Als mit Sauerstoff gesättigt gilt die Elektrolytlösung dann, wenn vor dem Start der Messung et-

2.5. Stationäre Stromdichte-Potenzial-Messungen unter Begasung der Messzelle

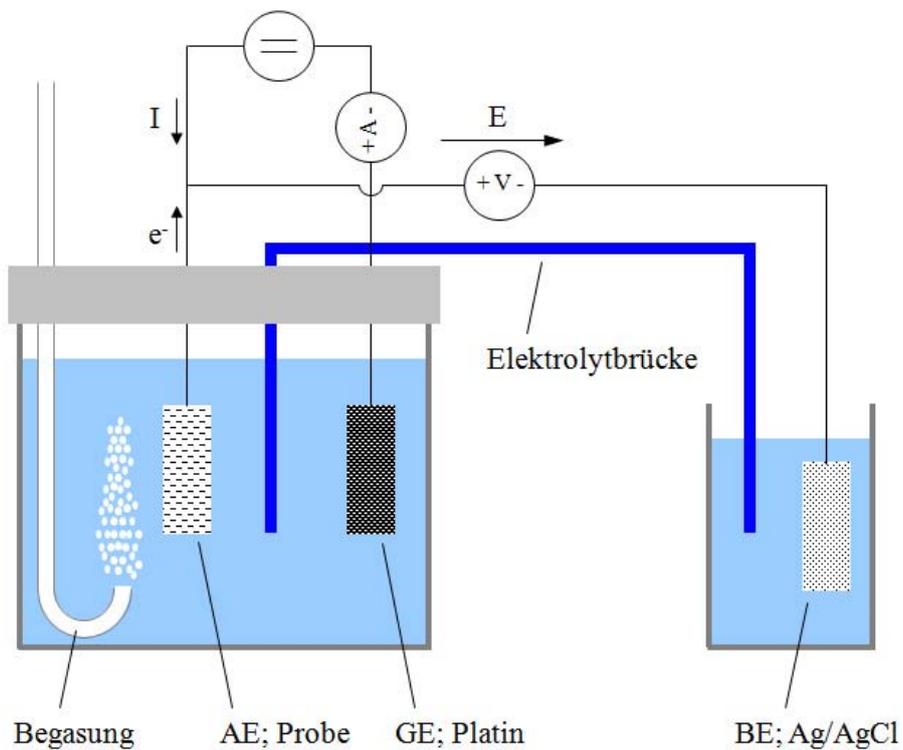


Abb. 2.11: Messanordnung für die Durchführung von stationären Stromdichte-Potenzial-Messungen in einer begasten Elektrolytlösung.

wa 20 Minuten lang Sauerstoff in die Lösung eingeblasen wird. Unter einer luftgesättigten Elektrolytlösung wird eine unbegaste Natriumchloridlösung verstanden.

2.6 Anodische Polarisation - Vorversuche

Aus den vorangegangenen Arbeiten zur elektrochemischen Charakterisierung der Grundwerkstoffe bzw. der Stahl-Aluminium-Hybridplatinen und den daraus gewonnenen Erkenntnissen folgt, das Verfahren der anodischen Polarisation für die Entwicklung eines beschleunigten Korrosionstests für die Hybridplatinen heranzuziehen. Um die Aussagekraft bzw. die Qualität dieser Methode beurteilen zu können, erfolgt zunächst eine Reihe von *Vorversuchen*. Dabei wird das Probenmaterial in einer ersten Versuchsreihe an seiner Querschnittsfläche und in einer zweiten Versuchsreihe an seiner Oberfläche polarisiert. Anschließend kommt es zur Analyse der polarisierten Proben, um eine zuverlässige und umfassende Beurteilung des Materials hinsichtlich des Ausmaßes seiner Schädigung bzw. seiner Güte vornehmen zu können:

- optischer Vergleich der Schadensbilder von Polarisationsproben mit jenen von Korrosionsproben aus dem Salzsprühtest
- mikroskopische Untersuchungen im Auflicht-, Elektronen- und konfokalen Weißlichtmikroskop
- quantitative Bestimmung des Materialabtrags durch Wägung und Berechnung nach dem Faradayschen Gesetz

2.6.1 Arbeitsprinzip

Das Probenmaterial wird anodisch polarisiert, also mit einem konstanten Strom belastet und dabei werden die auftretenden Potentiale gegen eine Ag/AgCl-Bezugselektrode gemessen. Die Polarisationsversuche erfolgen sowohl an den Probenquerschnitten als auch an den Probenoberflächen. Während der gesamten Versuchsdauer werden Polarisationsstrom und Potenzialverlauf mittels EDV erfasst. Anhand der gewonnenen Messdaten werden die Potenzialverläufe graphisch dargestellt. Diese Diagramme sollen dazu dienen, die folgenden Fragen beantworten zu können:

1. Wie verhält sich das Probenmaterial in Abhängigkeit der Polarisationsdauer – welche Materialkomponente wird innerhalb eines bestimmten Zeitfensters oxidiert?
2. Wie groß ist das Ausmaß des Abtrags für die jeweilige Stoffkomponente?

Die Bestimmung der abgetragenen Massen erfolgt entweder rechnerisch unter Verwendung des Faradayschen Gesetz oder gravimetrisch durch die Bestimmung der Probenmassen zu den relevanten Zeitpunkten. Zudem werden mikroskopische Untersuchungen im Licht-, Elektronen- und Weißlichtmikroskop auf den Oberflächen der polarisierten Proben vorgenommen.

2.6.2 Probenauswahl

Polarisationsversuche werden an verzinktem Stahlblech, Zinkdraht, Lotlegierungen, Aluminiumblechlegierungen und an den vier verschiedenen Typen von Hybridplatinen (vgl. Tabelle 2.2, S. 76, Charge II) vorgenommen. Es wird allerdings als sinnvoll erachtet, dass im Rahmen dieser Arbeit nur die exemplarische Erläuterung ausgewählter Versuche und der daraus gewonnenen Ergebnisse in Bezug auf Hybridplatinen vom Typ 1081 bzw. 1082 erfolgt. Platinen dieser beider Typen sind unter Verwendung der Lotlegierung AlSi3Mn1 gefertigt und sie werden von *voestalpine AG* für den praktischen Einsatz favorisiert.

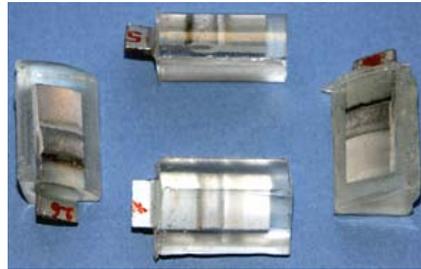
2.6.3 Polarisation des Probenquerschnitts

2.6.3.1 Probenvorbereitung - Isolieren der Polarisationsprobe

Während der ersten Polarisationsversuche wird nur eine Querschnittsfläche der jeweiligen Polarisationsprobe anodisch belastet. Dafür ist eine lückenlose Isolierung der restlichen Probenoberfläche Voraussetzung. Zu diesem Zwecke werden die Schweißproben in Epoxidharz eingegossen. Mit einer Bandsäge werden etwa 7 x 30 mm große Probenstücke aus den Schweißplatinen geschnitten und anschließend, so wie in der Abbildung 2.12 dargestellt, in das Harz eingegossen. Um einen systematischen Fehler bei der späteren quantitativen Be-



(a) Polarisationsproben
in der Einbettform.



(b) Eingegossene Proben.



(c) Polierte Polarisationsprobe.

Abb. 2.12: Einbettung von Polarisationsproben in Epoxidharz.

stimmung des Materialabtrags an der Probe durch Wägung weitgehend zu vermeiden, soll die Masse des zu wägenden Probenstücks möglichst gering sein. Überschüssiges Epoxidharz wird daher an der Schleif- bzw. Poliermaschine abgetragen, so dass die Isolierung an den Probenflächen letztlich eine geringe Dicke und damit die Polarisationsprobe eine minimale Gesamtmasse aufweist. Die elektrische Kontaktierung der Probe wird an der nicht isolierten Stahlblechoberfläche vorgenommen. Die zu polarisierende Querschnittsfläche wird vollständig von Epoxidharz befreit und poliert, gemäß Bild 2.12(c).

2.6.3.2 Ermittlung der Polarisationsstromstärke

Es gilt: Von der Größenordnung des Polarisationsstroms hängt das Ausmaß der Metallauflösung (Oxidationsprozess) ab. Zudem bestimmt indirekt auch die Höhe der Stromstärke, welches Metall des Werkstoffverbundes oxidiert wird, da dieser Vorgang nämlich vom jeweiligen elektrochemischen Potenzial des Metalls – gemessen gegen eine Referenzelektrode – abhängt. Es ist daher die Wahl der Polarisationsstromstärke – sie sollte so klein wie möglich, jedoch aber so hoch wie notwendig gewählt werden – für einen Polarisationsversuch von großer Bedeutung. Aufschlussreiche Informationen bezüglich der Höhe von Polarisationsströmen erhält man aus den Kurvenverläufen von Zyklovoltammogrammen. Für die Aufnahme eines solchen Voltammogramms ist es zweckmäßig, derlei Probenmaterial heranzuziehen, welches zuvor für Polarisationsversuche präpariert worden war. Aus

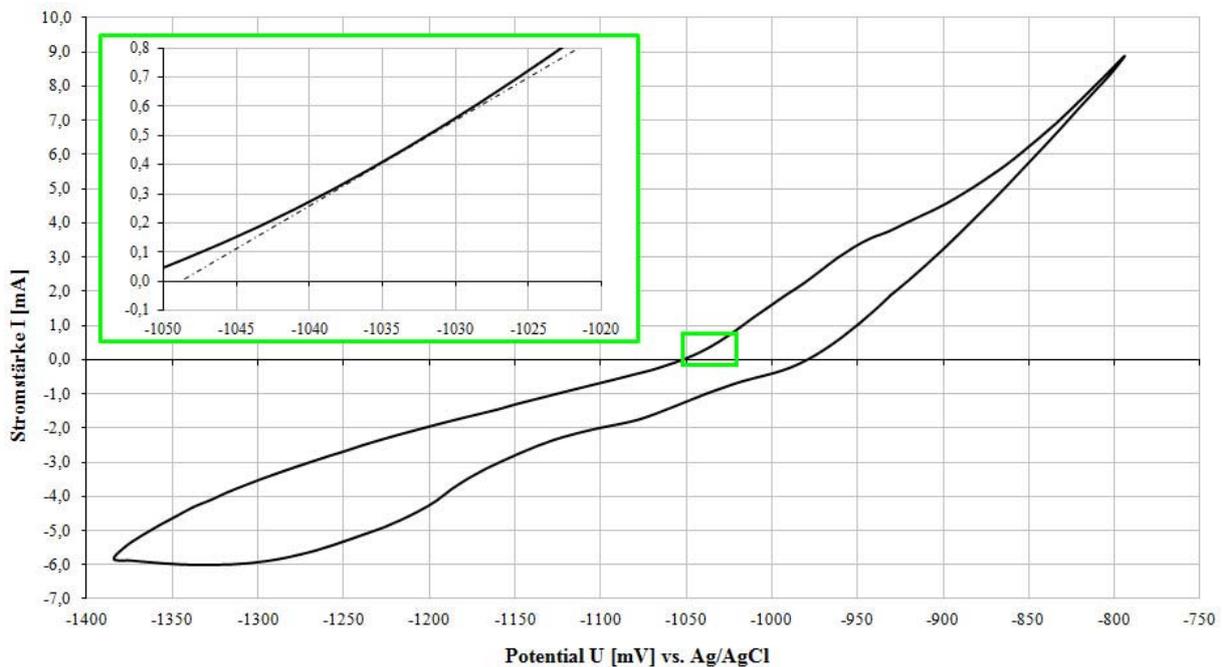


Abb. 2.13: Zyklovoltammogramm zur großordnungsmäßigen Ermittlung der Polarisationsstromstärke. Probenotyp 1082. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%; pH 6,5. Ruhepotential: -970 mV vs. Ag/AgCl. Scan-Rate: 20 mV/s.

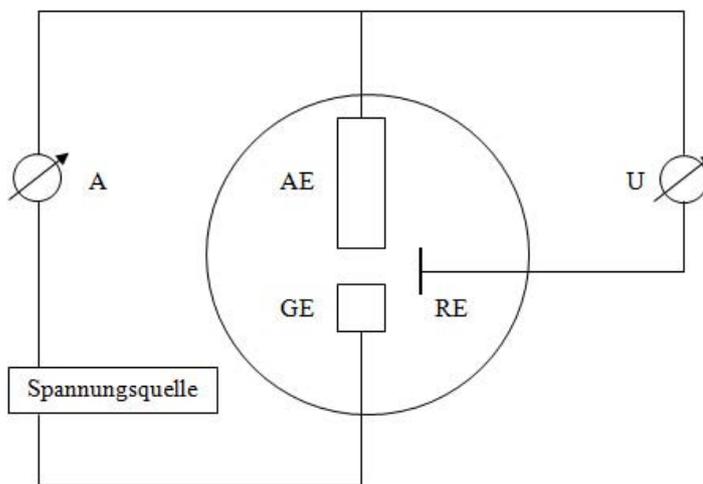
dem Voltammogramm kann dann die Höhe der für den Polarisationsversuch sinnvollen Stromstärke, unverändert abgeleitet werden.

In Abbildung 2.13 ist eine „Kennlinie“ einer Probe des Typs 1082 dargestellt. Darin zeichnet sich ein relativ starker Anstieg der Stromstärke bei einem Potenzial von -1035 mV ab. Aus den vorangegangenen zykvoltametrischen Vorversuchen ist bekannt, dass die Vergrößerung des Kurvenanstiegs im betrachteten Potenzialbereich auf die Auflösung von Zink hindeutet. Von Interesse ist dieser Potenzialbereich auch deswegen, weil anhand von mikroskopischen Untersuchungen an Korrosionsproben aus vorangegangenen Versuchen gezeigt werden konnte, dass jene Fügebereiche, die einen hohen Zink-Anteil (Zinkwelle) aufweisen, am stärksten vom Materialabtrag durch Korrosion betroffen sind. Es liegt daher nahe, jene in diesem Potenzialbereich ermittelte Stromstärke, als geeignete Stromstärke für die anodische Polarisation des Probenmaterials anzusehen. Zur genaueren Abschätzung der Höhe des anodischen Stroms, wird im vorliegenden Diagramm der Potenzialverlauf im In-

tervall zwischen -1020 und -1050 mV vergrößert dargestellt. Im Punkt mit der größten Tangentensteigung beträgt die Stromstärke etwa 0,45 mA.

2.6.3.3 Durchführung der Messungen

Die Polarisationsversuche erfolgen nach der in Abbildung 2.14(a) dargestellten Schaltung. Zur Umsetzung gelangt dieses Schaltbild in einer elektrochemischen Messzelle, wie sie Bild 2.14(b) zeigt.



(a) AE Arbeitselektrode (Polarisationsprobe), GE Gegenelektrode (Pt), RE Referenzelektrode (Ag/AgCl).

(b) Elektrochemische Messzelle.

Abb. 2.14: Schaltbild und Messaufbau für anodische Polarisation.

Sämtliche Polarisationsversuche werden in einer 5 m%igen wässrigen NaCl-Elektrolytlösung unter Rührung und atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Als Gegenelektrode dient eine Pt-Elektrode. Eine Ag/AgCl-Elektrode stellt die Referenzelektrode dar. Die ersten Polarisationsversuche an den Hybridplatinen werden mit Polarisationsströmen um 0,5 mA durchgeführt. Anhand einer Reihe von Versuchen an den Reinstoffen zeigt sich jedoch, dass bei Verminderung des Polarisationsstroms um den Faktor 10^{-1} besser interpretier- und auswertbare Polarisationskurven erhalten werden.

2.6.4 Salzsprühtest

Bei den zur Untersuchung stehenden Korrosionsproben handelt es sich um Zugproben, die 2 bzw. 5 Wochen lang der korrosiven Atmosphäre in einer Salzsprühkammer ausgesetzt waren. Abbildung 2.15 zeigt die Vorder- und Rückseite der zur Untersuchung stehenden Hybridplatine.



(a) Vorderseite.



(b) Rückseite.

Abb. 2.15: Probe 213. Zugprobe aus dem zweiwöchigen SST. Die Werkstoffkombination entspricht jener des Probenotyps 1082 (bzw. 7). Der Oberfläche haften Korrosionsprodukte und NaCl-Rückstände an.

2.6.4.1 Probenaufbereitung

Vor der Untersuchung wird das Probenmaterial nach den folgenden Arbeitsschritten aufbereitet:

- Es erfolgt die Befreiung der Probenoberflächen von anhaftenden Korrosionsprodukten. Dafür wird das Material mit destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Probenbleche, denen nach dieser Behandlung immer noch Korrosionsprodukte bzw. Salzküsten anhaften, werden zusätzlich mit stark verdünnter Salzsäure gewaschen. Dabei wird darauf geachtet, dass der Kontakt mit Säure äußerst kurzzeitig erfolgt, damit das Ablösen von Zink durch den Einfluss der Säure vermieden wird.
- Im Anschluss an die Säurebehandlung werden die Bleche mit destilliertem Wasser gründlich gespült und im Trockenschrank getrocknet.



(a) Geöffnete Salzsprühkammer.



(b) Zugproben in unterschiedlichen Korrosionsstadien.

Abb. 2.16: Salzsprühkammer von *voestalpine AG*.

- Bei den 5 Wochen lang im SST ausgelagerten Blechen wird aufgrund der stark zerklüfteten und fragilen Struktur der Oberflächen von einer Reinigung im Ultraschallbad abgesehen. Hier besteht die Gefahr, dass während dieses Reinigungsschritts kleine Metallstücke wegbrechen können. Die Reinigung der Proben beschränkt sich daher lediglich auf das vorsichtige Abtragen von Rückständen mittels Pinsel im warmen destillierten Wasser.
- Danach erfolgt die rasche Trocknung des Materials im Trockenschrank.
- Das trockene Probenmaterial wird mittels Bandsäge in ein für die Untersuchung brauchbares Format gebracht und anschließend in Epoxidharz eingebettet. Es erfolgt die Anfertigung von Querschliffen und das anschließende Polieren der Schliffflächen mittels Diamantpasten der Körnungen $3\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$ am Tuch.

2.6.5 Polarisation der Probenoberfläche

Es wird folgendermaßen vorgegangen:

- In einer Versuchsreihe werden nur bestimmte Stellen an den Probenoberflächen polarisiert.
- Die Polarisation der gesamten Probenoberfläche erfolgt unter Abdeckung der Querschnittsflächen.
- Aus den gewonnenen Versuchsdaten werden Polarisationskurven erstellt. Anhand dieser Kurven sollen Aussagen darüber getroffen werden, in welchen Polarisationsintervallen die einzelnen Werkstoffkomponenten in Lösung gehen.

2.6.5.1 Probenauswahl

Die Polarisationsversuche werden an Materialien aller Probentypen (vgl. Tab. 2.2, S. 76, Charge II) durchgeführt. Es wird wiederum nur exemplarisch auf einzelne Versuche, vorgenommen an Probenmaterialien des Typs 1083, eingegangen.

2.6.5.2 Probenvorbereitung

Mittels Bandsäge werden die Platinen zerschnitten. Probenstücke mit den Abmessungen von etwa 1 x 2,5 cm entstehen. Vor der teilweisen Isolierung der Probenoberflächen mit Abdecklack¹, erfolgt deren gründliche Reinigung mit Alkohol. Der Lack wird mit einem Pinsel aufgebracht, Abbildung 2.17 zeigt eine derartig, zum Teil abgedeckte, Polarisationsprobe. Der verwendete Abdecklack verfügt unter den gegebenen Versuchsbedingungen über ein gutes Haftungsvermögen an der Metalloberfläche und über eine gute Beständigkeit gegenüber der Elektrolytlösung.

An allen Polarisationsproben werden die Querschnittsflächen abgedeckt.

¹Abdecklack für die Galvanotechnik. „Abdecklack Rot“ von *Metallchemie*, Aurolzmünster.



Abb. 2.17: Mittels Abdecklack isolierte Probe vom Typ 1083 – Zustand vor Polarisation der Oberfläche.

2.6.5.3 Durchführung der Messungen

Die hier beschriebene Versuchsserie umfasst fünf Polarisationsversuche mit teilweise abgedeckten Probenoberflächen und einen Polarisationsversuch mit einer nur an den Querschnittsflächen isolierten Probe. Die Bilder in Tabelle 2.3 zeigen die abgedeckten bzw. von Lack frei bleibenden Flächen an den Polarisationsproben.

Leitend mit der Spannungsquelle verbunden ist das Probenmaterial jeweils über das Aluminiumblech. Die Polarisationskurven zu dieser Messserie zeigt Abbildung 3.44 auf der Seite 160.

Versuch	polarisierter Oberflächenbereich		φ_{kor} [mV] vs. Ag/AgCl
90	gesamte Oberfläche		-992
92	verzinkter Stahl		-990
100	Lot		-900
102	Lot, Al-Blech		-898
104	Lot, Al-Blech, Zinkwelle		-965
106	Lot ohne Zinkwelle, Al-Blech		-830

Tab. 2.3: Polarisationsproben mit ihren zugehörigen freien Korrosionspotenzialen φ_{kor} aufgenommen gegen Ag/AgCl. Die Polarisationsproben sind auf die Weise, wie in den Skizzen dargestellt, mit Abdecklack Rot isoliert. Jene Oberflächenbereiche, die aus Zink bestehen bzw. den Werkstoff Zink enthalten, sind blau dargestellt. Graue Oberflächenbereiche bestehen aus Aluminium.

2.6.6 Polarisation der Zugproben

Die vorangegangenen Polarisationsversuche zeigten, dass eine für das vorliegende Probenmaterial zweckmäßige Höhe der Polarisationsstromdichte (j_P) in der Größenordnung von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ liegt. Dieser Erfahrungswert wird vorerst für die Ermittlung der Polarisationsstromdichte von Zugproben, deren Oberflächen im Vergleich zu den bisherigen Proben um den Faktor 40 größer sind, herangezogen. In zwei Vorversuchen mit Zugproben wird schließlich die, an die Größenverhältnisse angepasste Polarisationsstromdichte, eruiert.

2.6.6.1 Probenauswahl für die Vorversuche

Beide Versuchsdurchgänge werden unter Verwendung von Probenblechen des Typs 1082 (Werkstoffkombination vgl. Tabelle 2.2, S. 76) durchgeführt.

2.6.6.2 Probenvorbereitung und Aufbau der Versuchsanordnung

Die Probenbleche werden mittels Kupferlitze elektrisch leitend mit der Spannungsquelle verbunden. Hierfür wird die Litze durch die jeweilige Bohrung des Blechs geführt und mit Lot fixiert. Um einen eventuellen direkten elektrischen Kontakt von Litze und Lötstellen mit der Elektrolytlösung zu vermeiden, erfolgt deren Isolierung mit Silikon.

Abbildung 2.18 zeigt den Versuchsaufbau und das zugehörige Schaltbild. Die Polarisationsproben (in der Abbildung 2.18(b) mit A und B bezeichnet) tauchen während der Versuchsdauer in ein mit 5 m%iger Natriumchloridlösung beschicktes 5 Liter Becherglas ein.

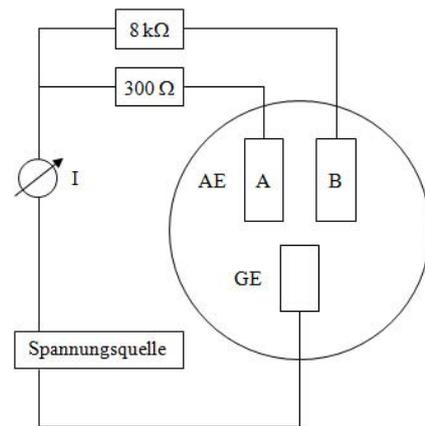
Ein Netzgerät der Firma *Voltcraft* vom Typ *DPS-4005PFC* dient als Gleichspannungsquelle. Der Strom wird durch Vorwiderstände begrenzt. Der genaue Wert kann durch Justieren der Spannung eingestellt werden. Das zwischen Arbeitselektrode(n) und Spannungsquelle geschaltete Multimeter von *Voltcraft*, Modell *VC840*, zeigt den tatsächlichen Polarisationsstrom an.

Als Gegenelektrode kommt wegen seiner hohen Korrosionsbeständigkeit ein Edelstahlblech in der Größe des Becherglasbodens zur Verwendung. Die elektrische Kontaktierung erfolgt

wiederum über eine Kupferlitze. Die Verbindung zwischen Kupferlitze und Gegenelektrode ist durch eine Silikonisolierung vor der Elektrolytlösung geschützt.



(a) Messvorrichtung.



(b) Schaltbild; AE Arbeitselektrode, GE Gegenelektrode.

Abb. 2.18: Vorversuch zur Polarisation der Zugproben von Stahl-Aluminium-Hybridplatinen.

2.6.6.3 Durchführung der Messung

Die drei Probenbleche vom Format 3 x 28 cm, in weiterer Folge als Bleche A, B und C bezeichnet, werden mit Vorwiderständen versehen. Dem Blech A werden 300 Ω , B 8 k Ω und C 560 Ω vorgeschaltet. Bei einer Spannung von 12 V ergibt sich daraus für beide Bleche A und B eine Stromdichte von 0,5 mA/cm², im Falle von A bezogen auf eine Polarisationsfläche von 80 cm² und im Falle von B auf eine Polarisationsfläche von 3 cm². Bei Blech A stellen die 80 cm² die gesamte eingetauchte verzinkte Probenoberfläche dar, bei Blech B bezieht sich der Wert auf die Fläche der Schweißnahtoberfläche. Der Polarisationsstrom beträgt daher bei Probe A 40 mA und bei Probe B 1,5 mA. Versuch 1 wird an den Blechen A und B vorgenommen (vgl. Abbildung 2.18).

Im Versuch 2, durchgeführt an Blech C, erreicht der Polarisationsstrom bei der vorgegebenen Spannung von wiederum 12 V durch den gewählten Vorwiderstand von 560 Ω den

Wert von etwa 20 mA. Damit ergibt sich eine auf die gesamte verzinkte Fläche bezogene Stromdichte von 0,25 mA/cm².

Die Polarisationsdauer für Vorversuch 1 beträgt etwa 100 Stunden, jene für Vorversuch 2 etwa 50 Stunden. Über die gewählten Versuchsparameter verschafft Tabelle 2.4 einen Überblick.

Probe	Spannung	Vorwiderstand	Stromstärke	Polarisationsfläche	Stromdichte	Dauer
A	12,0 V	300 Ω	40,0 mA	80 cm ²	0,50 mA/cm ²	100 h
B	12,0 V	8000 Ω	1,5 mA	3 cm ²	0,50 mA/cm ²	100 h
C	11,2 V	560 Ω	20,0 mA	80 cm ²	0,25 mA/cm ²	50 h

Tab. 2.4: Parameter für die Polarisationsvorversuche 1 und 2 an Zugproben des Typs 1082.

2.7 Beschleunigter Korrosionstest - Schnelltest

2.7.1 Arbeitsprinzip

Bei diesem finalen Polarisationsversuch handelt es sich um die Umsetzung, der aus den zahlreichen Vorversuchen gewonnen Erkenntnissen, in Form eines beschleunigten Korrosionstests. Insgesamt stehen 60 Zugproben-Platinen für die Polarisation zur Verfügung. Jeweils zehn Probenbleche werden zu einer Charge zusammengefasst. Die Bleche der einzelnen Chargen werden unterschiedlich lange polarisiert und danach ihre mechanische Stabilität in einem Zugversuch überprüft. Auch Probenmaterial aus dem Salzsprühtest gelangt zum Zugversuch. Danach erfolgt die Gegenüberstellung der aus diesen Zugversuchen gewonnenen Ergebnisse.

2.7.2 Probenauswahl

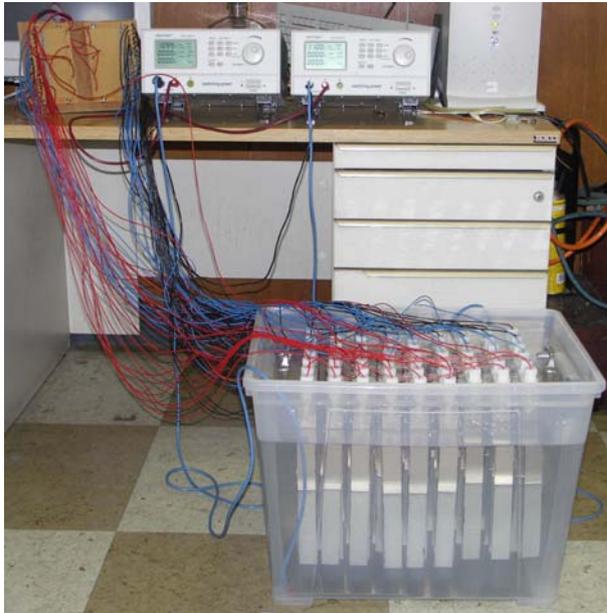
Der Versuch wird an Proben des Typs 1081 (vgl. Tabelle 2.2, Seite 76) vorgenommen. Die Entscheidung für den Einsatz dieses Platinentyps wird von Seiten der Industrie getroffen. Begründet wird die Wahl für diesen Probentyp damit, dass diese Materialkombination – nachdem sie Korrosionstests wie Salzsprühtest oder Wechselklimatetest ausgesetzt worden war – die besten Resultate im mechanischen Materialprüfverfahren lieferte.

Die Zugproben haben die Maße von etwa 3 x 30 cm, wobei der Flächenanteil von verzinktem Stahlblech jenem des Aluminiums entspricht. Jede einzelne Zugprobe verfügt am freien Ende des Aluminiumblechs über eine Bohrung mit einem Durchmesser von 8 mm und über eine eingestanzte Probennummer (1 - 60).

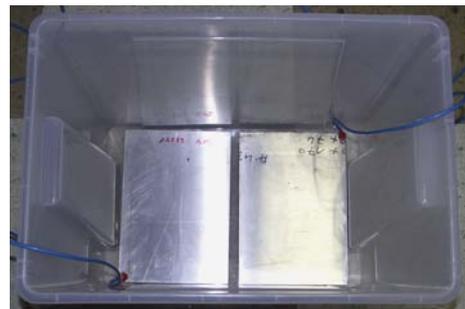
2.7.3 Probenvorbereitung und Aufbau der Versuchsanordnung

Die Schnittkanten werden mit Abdecklack versehen, um an diesen Stellen den Materialabtrag während des Polarisationsversuchs möglichst zu vermeiden.

Abbildung 2.19(a) zeigt die Versuchsanordnung für die simultane Messung von 60 Proben,



(a) Gesamte Versuchsanordnung für den Schnelltest.



(b) Kontaktierte Edelstahl-Elektroden im Reaktionsgefäß.

Abb. 2.19: Versuchsaufbau für den Korrosionsschnelltest.

bei der ein Kunststoffbehälter mit einem Fassungsvermögen von 50 Litern als Polarisationszelle dient. Den Boden des Gefäßes bedecken zwei Edelstahlplatten (Abb. 2.19(b)), welche gegen die korrosive Wirkung der Elektrolytlösung beständig sind und im Versuch als Gegenelektroden dienen.

Montiert sind die 60 Polarisationsproben mittels speziell angefertigter Probenhalterungen auf einer Acrylglasplatte (Abb. 2.21(a)).

Bei den Probenhalterungen handelt es sich um Nyloanschrauben vom Maß M12 x 70 mm. Das Gewinde einer solchen Schraube ist mit einem 2 mm breiten und 30 mm langen Spalt und zusätzlich mit einer 5,5 mm Querbohrung versehen. Die Querbohrung ist etwa 15 mm vom Gewindeanfang entfernt und steht normal auf den Spalt (vgl. Abb. 2.20). In den Spalt wird das Probenblech eingeschoben und mittels einer M5 x 25 mm Zylinderkopfschraube, welche durch die 5,5 mm Querbohrung und die Bohrung der Platine geführt ist, fixiert. Eine zusätzliche 4 mm Bohrung, mittig und entlang der Längsachse der Schraube angesetzt, erlaubt die Durchführung einer Kupferlitze zur Kontaktierung der Polarisationsprobe.

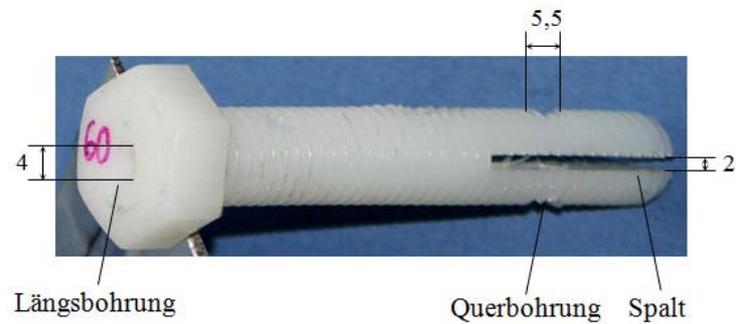
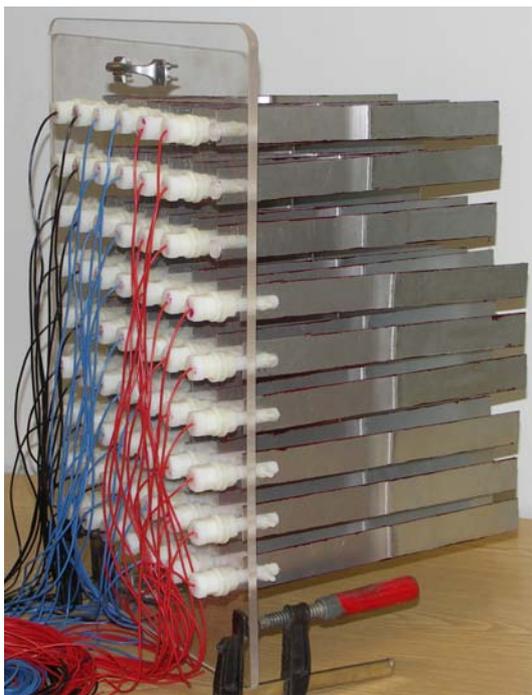
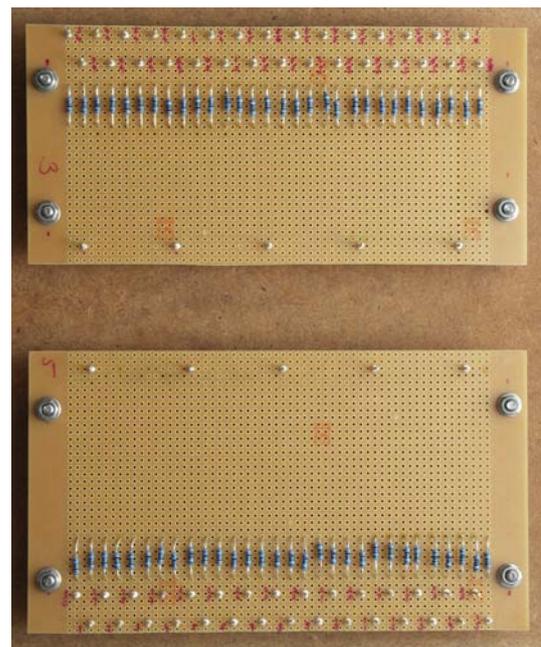


Abb. 2.20: Kunststoffschraube für die Fixierung von Polarisationsproben (Angaben in mm).

Abbildung 2.21(b) zeigt die beiden mit den Vorwiderständen bestückten Paneele, über die die elektrische Kontaktierung der Polarisationsproben erfolgt.



(a) Trägerplatte für die Polarisationsproben.
Werkstoff: Acrylglas.



(b) 2 Anschlusspaneelle für die Polarisationsproben mit je 30 Vorwiderständen zu je 300 Ω .

Abb. 2.21: Details zum Aufbau der Schnelltestanordnung.

2.7.3.1 Versuchsdurchführung

Wie die Untersuchungsergebnisse aus dem Vorversuch I zeigen (vgl. Abschnitt 3.5.6.1), ist es zielführend, jede einzelne Platine mit einer Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ zu polarisieren. Für die gegebene Platinengröße ergibt sich damit eine Stromstärke von 40 mA. Um diese Stromstärke zu erreichen wird jeder Polarisationsprobe ein $300 \text{ }\Omega$ -Widerstand bei einer Spannung von 12 Volt vorgeschaltet. Abbildung 2.21(b) zeigt die mit den entsprechenden Vorwiderständen und Anschlussstiften versehenen Widerstandspaneelle. Als Spannungsquellen dienen zwei Labornetzteile von *Voltcraft*, Modell *DPS-4005PFC*.

Zu Beginn des Polarisationsversuchs ist die Apparatur mit den Blechen aller sechs Chargen bestückt. Nach jedem etwa 12 Stunden lang andauernden Polarisationsintervall (Übersicht siehe Tabelle 2.5) wird der Anordnung eine Charge von Polarisationsproben entnommen. Die Befreiung der Platinenoberflächen von anhaftenden Korrosionsprodukten erfolgt unter Spülung mit Leitungswasser. Anschließend werden die Zugproben bei einer Temperatur von etwa $50 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet.

Charge	Polarisationsintervalle		Polarisationsstromdichte
	Probennummer	Dauer	
I	1 - 10	12,16 h	0,5 mA/cm ²
II	11 - 20	11,58 h	
III	21 - 30	12,25 h	
IV	31 - 40	11,66 h	
V	41 - 50	11,25 h	
VI	51 - 60	12,00 h	

Tab. 2.5: Übersicht zu den Polarisationsintervallen im beschleunigten Korrosionstest.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Potenzialmessung mittels Mikrokapillarelektrode

Die Auswertung der Messung gibt erste Informationen über das elektrochemische Verhalten der Stahl-Aluminium-Hybridplatinen-Oberfläche. Die aus der Literatur [9],[27] gewonnenen Werte für die Standardpotenziale der Reinstoffe geben einen ersten Anhaltspunkt für das Verhalten der Werkstoffe im gekoppelten Zustand.

3.1.1 Ermittelte Spannungswerte

Auf Stahl bzw. Aluminium bilden sich erwartungsgemäß unterschiedliche Potenziale aus. Die am Stahl gemessenen Potenzialdifferenzen sind deutlich negativer als jene, die auf der Aluminiumoberfläche ermittelt werden. Direkt auf der Schweißnaht, beim Übergang von Stahl zu Aluminium, ist ein kontinuierlicher Anstieg der gemessenen Spannungswerte feststellbar. Graphisch dargestellt ist dies in Abbildung 3.1. Dabei fällt auf, dass die an der Stahlkomponente gemessenen Potenziale im Vergleich zu den Standardpotenzialen aus Tabelle 3.1 relativ niedrig sind. Dies ist auf den Einfluss der Verzinkung zurückzuführen, die die Höhe der Potenziale maßgeblich beeinflusst und letztlich auch bestimmt.

Metall	Bezugselektrode	
	SHE	Ag/AgCl
Eisen	-447 mV	-671 mV
Zink	-762 mV	-986 mV
Aluminium	-1662 mV	-1886 mV

Tab. 3.1: Reversibles Gleichgewichtspotenzial der Werkstoffe gegenüber SHE und gegenüber Silber/Silberchlorid-Elektrode [9],[27].

Für die verzinkte Stahloberfläche stimmen die gemessenen Werte mit jenen aus der Literatur (vgl. Tab. 3.1) gut überein. Eine exakte Übereinstimmung der Messwerte kann allerdings nicht erwartet werden. Dies liegt wohl daran, dass sich die aus der Literatur

stammenden Tabellenwerte auf Reinstoffe beziehen. Beim untersuchten Probenmaterial handelt es sich jedoch um Legierungen, deren Legierungskomponenten das elektrochemische Verhalten und somit die Höhe der Potentialdifferenzen des Materials etwas beeinflussen. Die in den Versuchen ermittelten Werte am Aluminium liegen verhältnismäßig hoch.

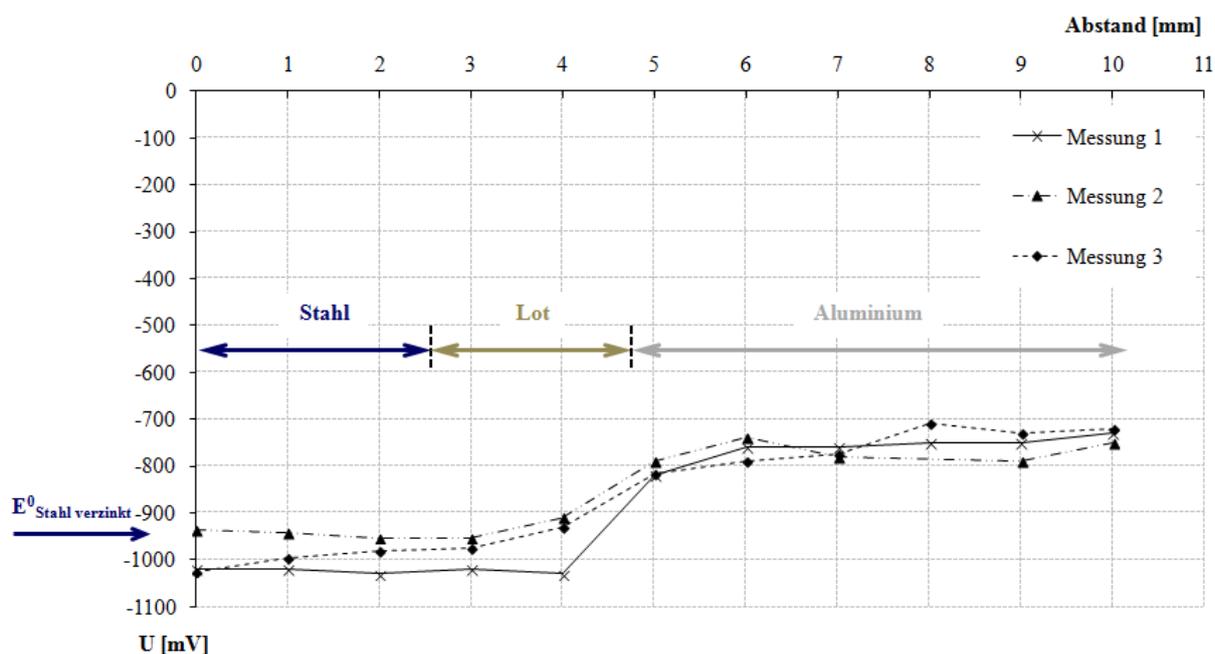


Abb. 3.1: Potenzialmessung an der Probenoberfläche. Probenotyp: 7. Elektrolytlösung: KCl 0,1 M. Bezugselektrode: Ag/AgCl

Hier würde man deutlich negativere Werte um -1900 mV erwarten. Die registrierten Spannungswerte bewegen sich im Potenzialbereich zwischen -700 mV und -800 mV, was auf die stark ausgeprägte Passivierung der Aluminiumoberfläche also auf das Vorhandensein einer intakten Aluminiumoxid-Schutzschicht zurückzuführen ist.

3.1.2 Zusammenfassung

Die Messungen zeigen, dass jene Teile der Hybridplatine, die Zink enthalten, am unedelsten sind. Dies trifft sowohl auf die verzinkte Oberfläche des Stahlblechs als auch auf jenen Abschnitt im Fugebereich zu, der verhältnismäßig viel Zink enthält und als Zinkwelle bezeichnet wird. Es kann daher angenommen werden, dass im praktischen Einsatz das

Korrosionsverhalten der Hybridplatine vom Zink maßgeblich beeinflusst wird. Wie groß der Einfluss des Zinks auf die Korrosionsvorgänge im Fügebereich ist, kann anhand dieser Messmethode nicht ausreichend abgeschätzt werden. Dies soll anhand weiterer Korrosionsuntersuchungen geklärt werden.

3.2 Zykovoltammetrische Messungen

Mit der Auswertung der Zykovoltammogramme erfolgt die detaillierte elektrochemische Charakterisierung des Probenmaterials. Zudem werden die Probenoberflächen im Auflichtmikroskop und im ESEM begutachtet. Hierfür werden die Metallproben gründlich mit destilliertem Wasser abgespült und unmittelbar danach im Trockenschrank bei einer Temperatur von etwa 100 °C getrocknet.

Die im Boratpuffer durchgeführte Versuchsreihe diente lediglich der Erstanalyse des elektrochemischen Grundverhaltens der zur Untersuchung stehenden Materialien. Da die chemischen Eigenschaften dieses Typs von Elektrolytlösung für den Einsatz des Probenmaterials in der Praxis kaum relevant sind, werden die Ergebnisse aus diesen Messungen hier nicht näher erläutert.

3.2.1 Messungen in basischer Lösung; NaOH

3.2.1.1 Auswertung der Zykovoltammogramme

Lotwerkstoffe

Aus den teilweise deckungsgleichen Kurvenverläufen des Diagramms in Abbildung 3.2 geht hervor, dass die beiden Lotwerkstoffe AlSi5 und AlSi3Mn1 nahezu identisches elektrochemisches Verhalten besitzen. Dies liegt daran, dass sich die Legierungszusammensetzungen der beiden Lote nur geringfügig von einander unterscheiden, nämlich durch einen geringen Mangananteil (1 m%), welcher das elektrochemische Verhalten wohl nicht maßgeblich beeinflusst.

Stahlblech und Reinzink

Abbildung 3.3 zeigt die Zykovoltammogramme von Stahlblech DX54D+Z200MB – verzinkt und entzinkt – und von Reinzink.

Vergleicht man die Ruhepotenziale der beiden Stahlblech-Proben, wird deutlich, dass U_{kor} des Zinkblechs und jenes des verzinkten Stahlblechs sich nur geringfügig voneinander unter-

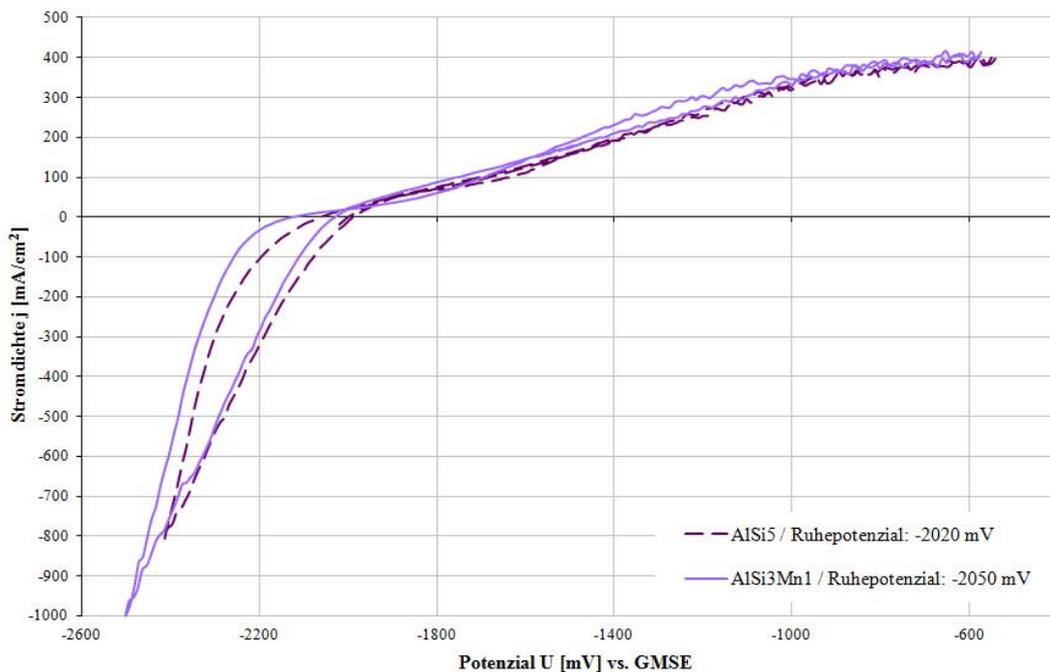


Abb. 3.2: Zyklovoltammogramme der Lote AlSi5 und AlSi3Mn1. Elektrolytlösung: NaOH 0,1 M; pH 13. Scan-Rate: 20 mV/s.

scheiden. Die Differenz der Ruhepotenziale ΔU_{kor} beträgt 115 mV. Dadurch wird deutlich, dass das Ruhepotential des verzinkten Stahlblechs maßgeblich vom Ruhepotential des Zinks bestimmt wird. Die Differenz der Ruhepotenziale aus verzinktem und entzinktem Stahlblech beträgt 350 mV. Das entspricht etwa dem Unterschied der Standardbezugspotenziale für Eisen und Zink (vgl. Tab. 1.2). U_{kor} der entzinkten Stahlblech-Probe liegt erwartungsgemäß höher, bei -760 mV.

Der Vergleich der drei Zyklovoltammogramme zeigt, dass sich Reinzink naturgemäß elektrochemisch am aktivsten verhält. Im Potenzialbereich zwischen -1800 und -1100 mV bewirken jene an der Oberfläche ablaufenden elektrochemischen Vorgänge – dabei handelt es sich um die Auflösung des Metalls – anodische Stromdichten. Die beiden anderen Proben liefern in diesem Potenzialbereich negative Ströme und deren Kurven verlaufen zu einander nahezu parallel. Das elektrochemische Verhalten des verzinkten Stahlblechs zeigt weitgehend jenes des entzinkten Bleches. Dies ist wohl damit zu erklären, dass die Zn-Menge am Probenquerschnitt der verzinkten Probe nur äußerst gering ist und dieser geringe Zinkgehalt das

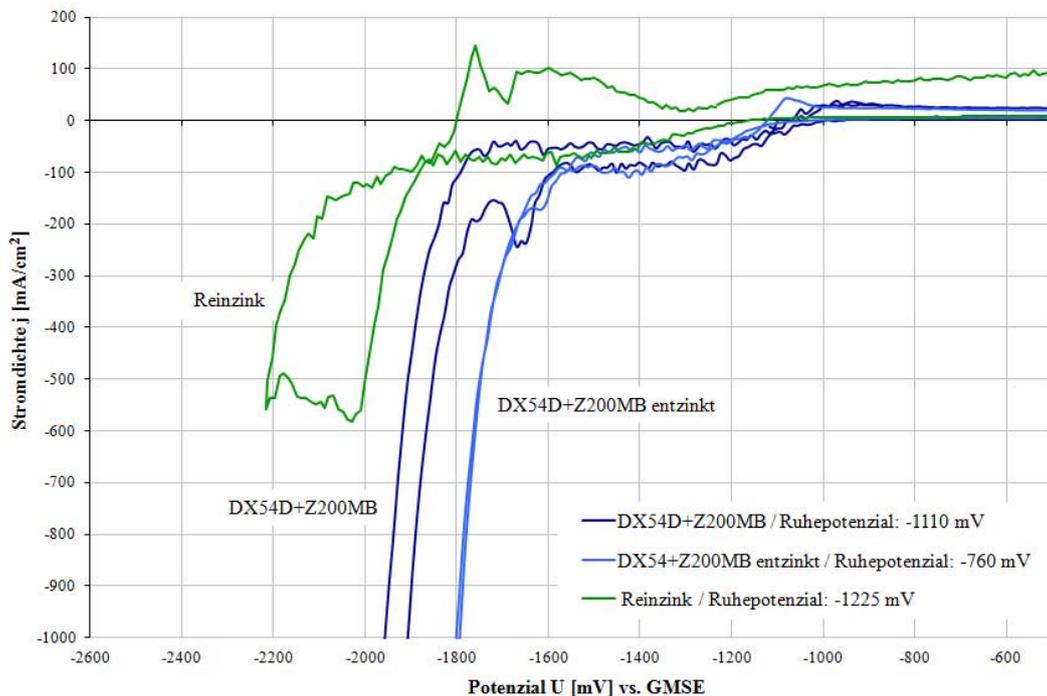


Abb. 3.3: Zykelvoltage Messungen von verzinktem Stahlblech DX54D+Z200MB, entzinktem Stahlblech DX54D+Z200MB und Reinzink. Elektrolytlösung: NaOH 0,1 M; pH 13. Scan-Rate: 20 mV/s.

elektrochemische Verhalten der Probenoberfläche während der Zykelvoltage Messung im basischen Medium kaum beeinflusst. Lediglich im Potentialintervall zwischen -1600 mV und -1950 mV zeigt die Kurve des verzinkten Stahlblechs einen zu negativeren Potentialwerten hin verschobenen Anstieg der kathodischen Stromdichte.

Hybridplatinen

Abbildung 3.4 zeigt die Zykelvoltage Messungen von Hybridplatinen aus der 2. Charge. Die Kurven der Proben 7 und 18, für ihre Herstellung wurde Aluminiumblech der Legierung 5182 verarbeitet, zeigen nahezu identischen Verlauf. Deren Zykelvoltage Messungen unterscheiden sich lediglich darin, dass die Werte für die Stromdichten bei Probe 7 während des gesamten Potentialdurchlaufs um etwa 20 mA/cm^2 höher liegen als jene von Probe 18. Ein ähnliches Verhalten zeigten bereits die Zykelvoltage Messungen der Lote in Abbildung 3.2. Die Kurven der beiden Proben 5 bzw. 26 weisen im Vergleich zu den beiden anderen Proben wesentlich niedrigere bzw. höhere Werte bezüglich ihrer Stromdichten auf. Das Ruhepoten-

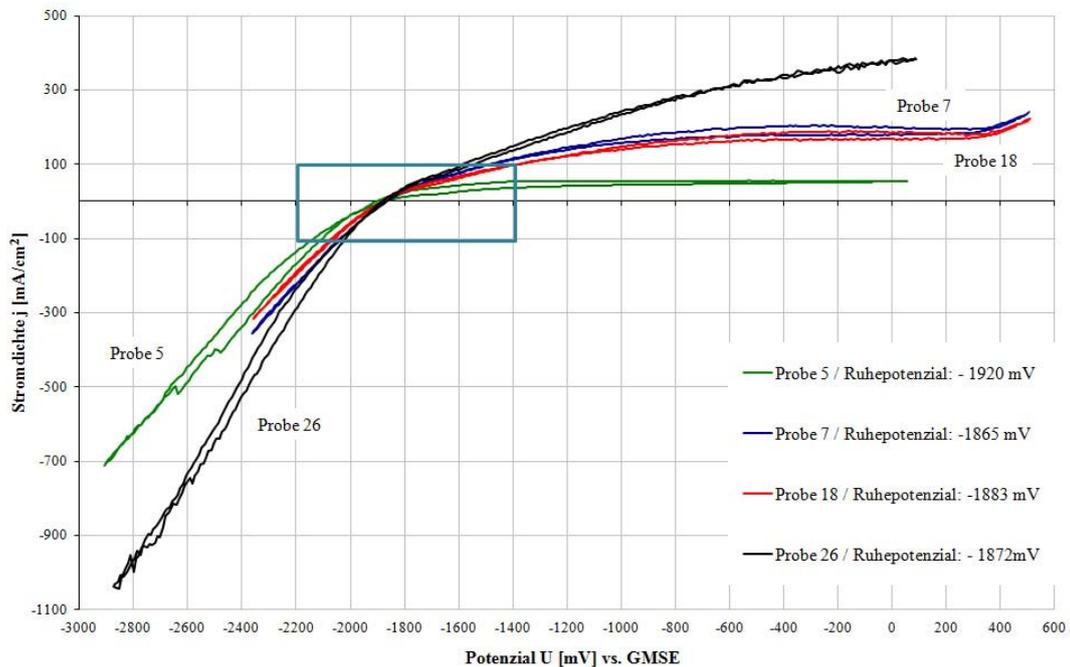


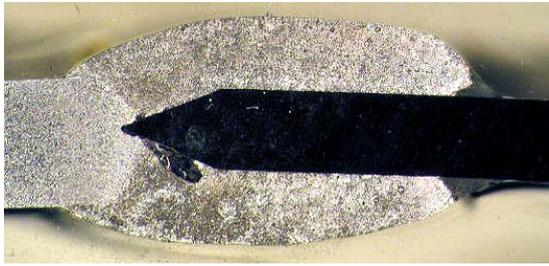
Abb. 3.4: Zyklovoltammogramme der Hybridplatinen. Elektrolytlösung: NaOH 0,1 M; pH 13. Scan-Rate: 20 mV/s.

zial von Probe 5 ist im Vergleich zu jenen der übrigen Proben etwas negativer, es scheint stärker vom Aluminium beeinflusst zu sein.

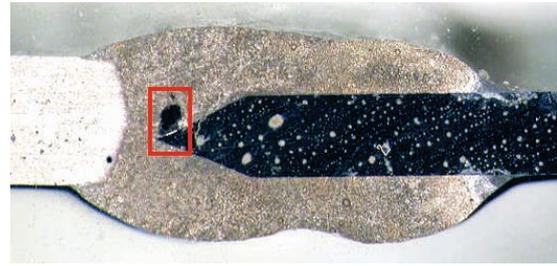
Zusammenfassend wird festgestellt, dass sich die vier verschiedenen Hybridplatinen anhand ihrer Zyklovoltammogramme weitgehend in ihrem elektrochemischen Verhalten voneinander unterscheiden, wenngleich der Unterschied nur geringfügig ist. Zudem wurde festgestellt, dass bei allen vier Platinentypen in Natriumhydroxidlösung, also im basischen Milieu, unter den gegebenen Umständen der Aluminiumanteil eine relativ hohe elektrochemische Aktivität aufweist.

3.2.1.2 Schadensbilder

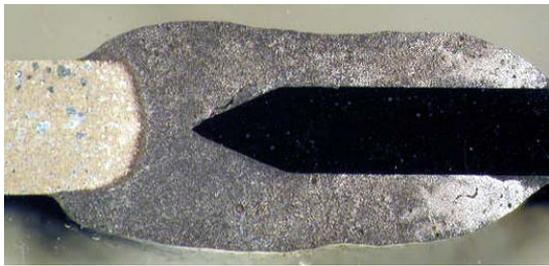
Die Schadensbilder von den Proben 5, 7, 18 und 26 in Abbildung 3.5 unterscheiden sich nicht nennenswert voneinander. Die korrodierten Metalloberflächen zeichnen sich durch ihre grobkörnige bzw. grobporige Oberflächenbeschaffenheit aus. Allerdings ist eine solche Struktur nur an jenen Teilen der Proben feststellbar, welche aus dem Werkstoff Aluminium



(a) Probe 5. Potenzialfenster: 2000/-1000 mV.
Zyklenzahl: 6



(b) Probe 7. Potenzialfenster: 2400/-500 mV.
Zyklenzahl: 6



(c) Probe 18. Potenzialfenster: 2400/-500 mV.
Zyklenzahl: 4



(d) Probe 26. Potenzialfenster: 2000/-1000 mV.
Zyklenzahl: 4

Abb. 3.5: Erscheinungsbilder der Probenoberflächen im Lichtmikroskop nach zyklolvoltammetrischen Messungen in 0,1 molarer wässriger NaOH-Lösung.

bzw. dessen Legierungen bestehen.

Bei den großvolumigen Vertiefungen, welche in den Abbildungen 3.5(a), 3.5(b) und 3.5(d) im Schmelzbereich vorzufinden sind, handelt es sich um keine Korrosionsschäden, sondern um Gaseinschlüsse, die vom Schweißvorgang herrühren. Ein solcher Bereich ist in Abb. 3.5(b) durch ein rotes Rechteck gekennzeichnet.

Am Stahl hingegen treten kaum Spuren von Korrosion auf. Die Aufnahmen der Abbildung 3.5 könnten hier zwar gegenteilig interpretiert werden, zeigen diese vermeintliche Veränderungen an den Stahloberflächen. Deren genaue Untersuchung im Elektronenmikroskop zeigt allerdings, dass es sich hierbei um kristalline Ablagerungen auf der Stahloberfläche, siehe Abb. 3.6(a), handelt.

Die EDX-Analyse in Abbildung 3.6(b) verdeutlicht, dass die Bestandteile der Ablagerungen hauptsächlich aus den Elementen Aluminium, Silicium, Zink und Sauerstoff bestehen.

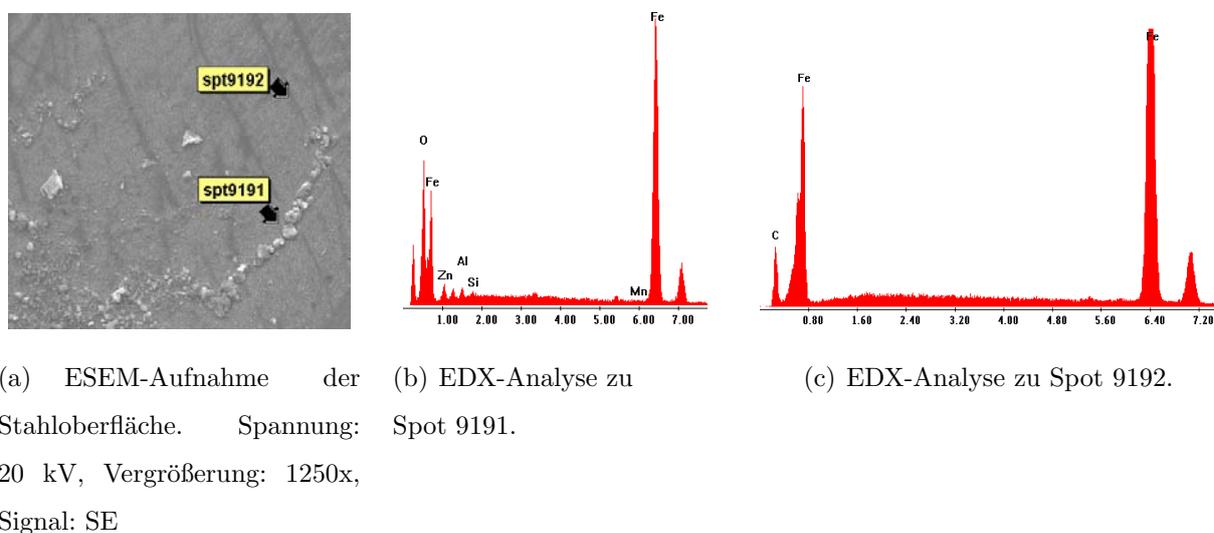


Abb. 3.6: Probe 7. Untersuchung von Korrosionsprodukten am Stahlblech nach Zyklovoltammetrie in 0,1 molarer wässriger NaOH-Lösung.

Offenbar handelt es sich dabei um Reste von Korrosionsprodukten wie Oxide bzw. Hydroxide, die von den Legierungswerkstoffen des Aluminiums und von der Zinkbeschichtung am Stahl herrühren. Bei der Reinigung der Probenoberfläche gelang es offenbar nicht, diese Ablagerungen vollständig zu lösen. Dass die Stahloberfläche während der elektrochemischen Behandlung des Probenmaterials unbeschadet geblieben ist, liegt einerseits an der Widerstandsfähigkeit des Materials gegenüber NaOH (Passivität) und andererseits an der verhältnismäßig niedrigen Zyklenanzahl bei den zykvoltammetrischen Messungen.

3.2.2 Messungen in schwach saurer Lösung; NaCl

3.2.2.1 Auswertung der Zyklovoltammogramme

Stahlblech

Das Ruhepotenzial des Stahlblechs liegt bei 1443 mV vs. GMSE.

Während des Potenzialdurchlaufs in die positive Richtung signalisiert der positive Stromdichte-Peak in Abbildung 3.7 die Ausbildung einer Passivschicht am Zink aus der Zinkbeschichtung. Im Rücklauf tritt ein kathodischer Peak im Bereich zwischen -1450 mV und

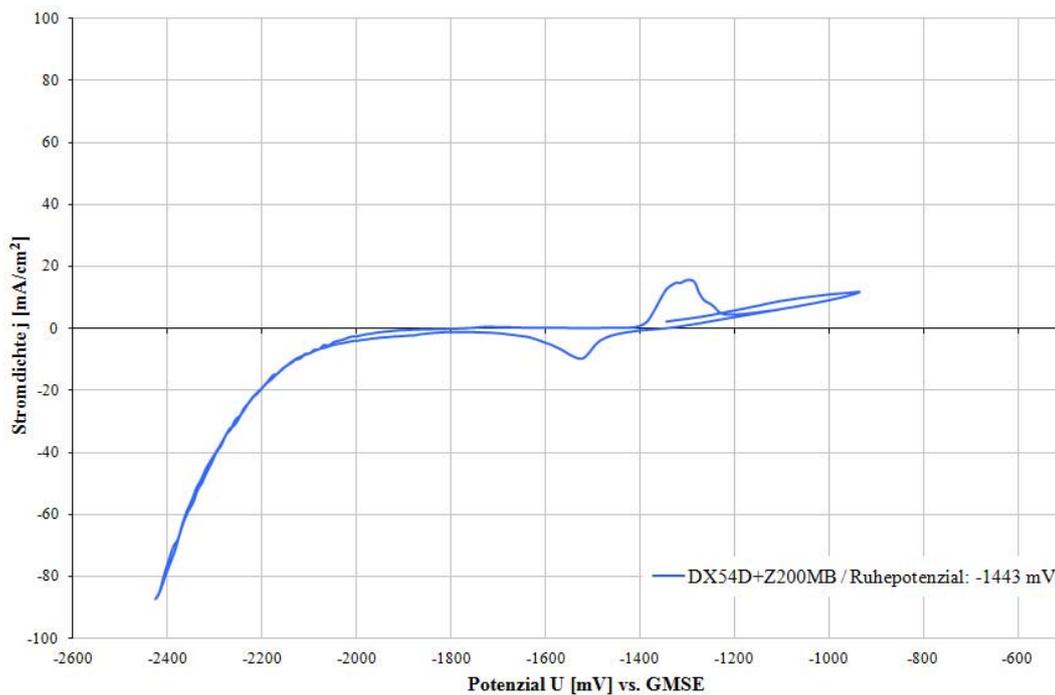


Abb. 3.7: Zyklovoltammogramme von verzinktem Stahlblech. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%; pH 6,5. Scan-Rate: 20 mV/s.

-1650 mV auf.

Aluminiumbleche

Die beiden Aluminiumlegierungen zeigen Ruhepotenziale von -1370 mV (AW5182) und -1312 mV (AW6181), gemessen gegen GMSE. Der Unterschied der Potenziale ist mit 58 mV verhältnismäßig gering.

Wie bereits anhand der Messungen in der NaOH-Lösung beobachtet, zeigen die Zyklovoltammogramme (Abb. 3.8) beider Aluminiumwerkstoffe auch in der chloridhaltigen Lösung ähnliche Verläufe. Beide Voltammogramme weisen keine Peaks auf, die auf eine Metalauflösung hindeuten. Die Aluminiumbleche verhalten sich in der Natriumchloridlösung weitgehend elektrochemisch passiv. Erst oberhalb des Lochkorrosionspotenzials¹ bei ca. -1200 mV steigt der Strom durch das Aufbrechen der Passivschicht an.

¹Bei der hohen Scangeschwindigkeit kann diese Potentiallage allerdings vom tatsächlichen Lochkorrosionspotenzial abweichen.

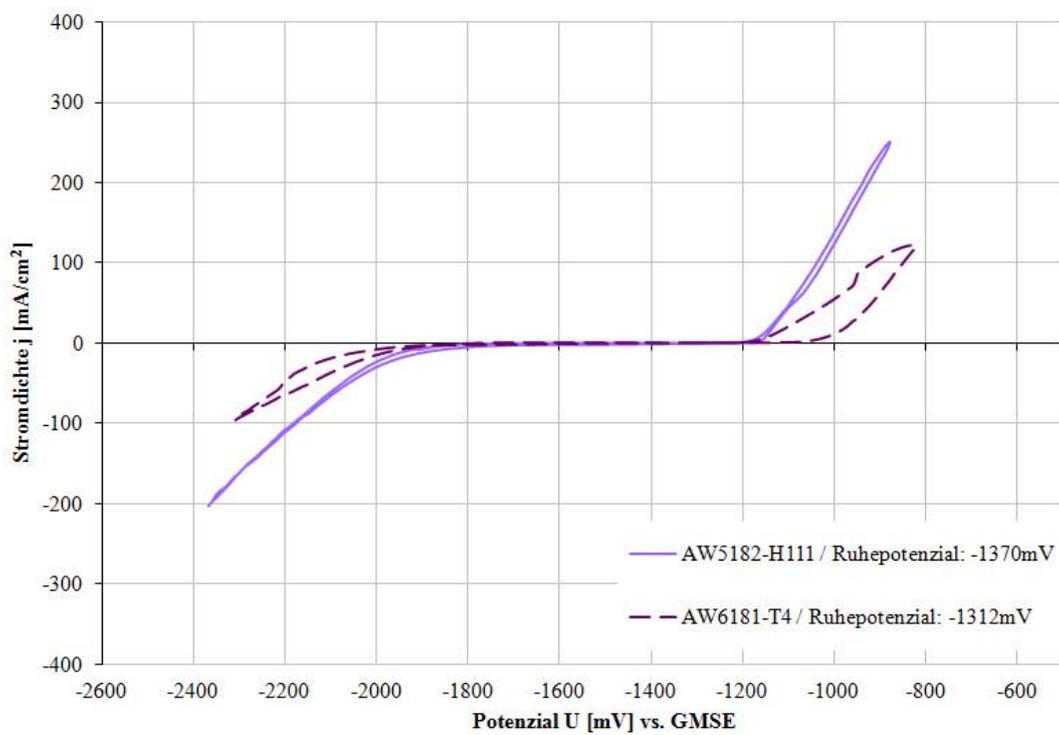


Abb. 3.8: Zyklovoltammogramme von den Aluminiumblechen. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%; pH 6,5. Scan-Rate: 20 mV/s.

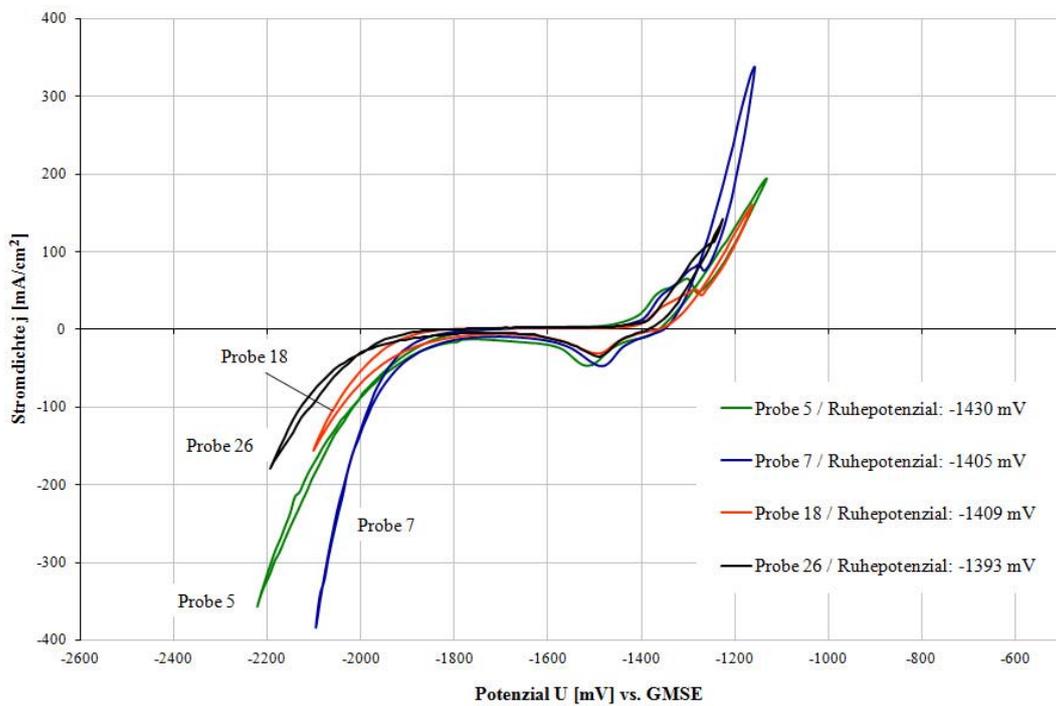


Abb. 3.9: Zyklovoltammogramme der Hybridplatinen. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%; pH 6,5. Scan-Rate: 20 mV/s.

Hybridplatinen

Die Zyklovoltammogramme in Abbildung 3.9 sind einander sehr ähnlich. Sowohl die verschiedenen Lotwerkstoffe als auch die verschiedenen Aluminiumbleche haben kaum Einfluss auf die elektrochemischen Charaktere der unterschiedlichen Platinen. Vielmehr wird das elektrochemische Verhalten der Hybridplatinen vom verzinkten Stahlblech vorgegeben. Der Vergleich der Zyklovoltammogramme mit jenem in Abbildung 3.7 macht dies deutlich. Auch hier liegen die kathodischen und anodischen Stromdichte-Spitzen im selben Potenzialbereich zwischen -1600 mV und -1250 mV.

Um die Reliabilität der angewendeten Messmethode überprüfen und die Aussagekraft von den daraus abgeleiteten Zyklovoltammogrammen einschätzen zu können, werden vorsichtshalber zusätzliche Messungen durchgeführt:

Ein und dasselbe Probenstück wird unter Einstellung gleicher Versuchsparameter einer Serie von Messungen unterzogen. Zwischen den einzelnen Messdurchgängen erfolgt die er-

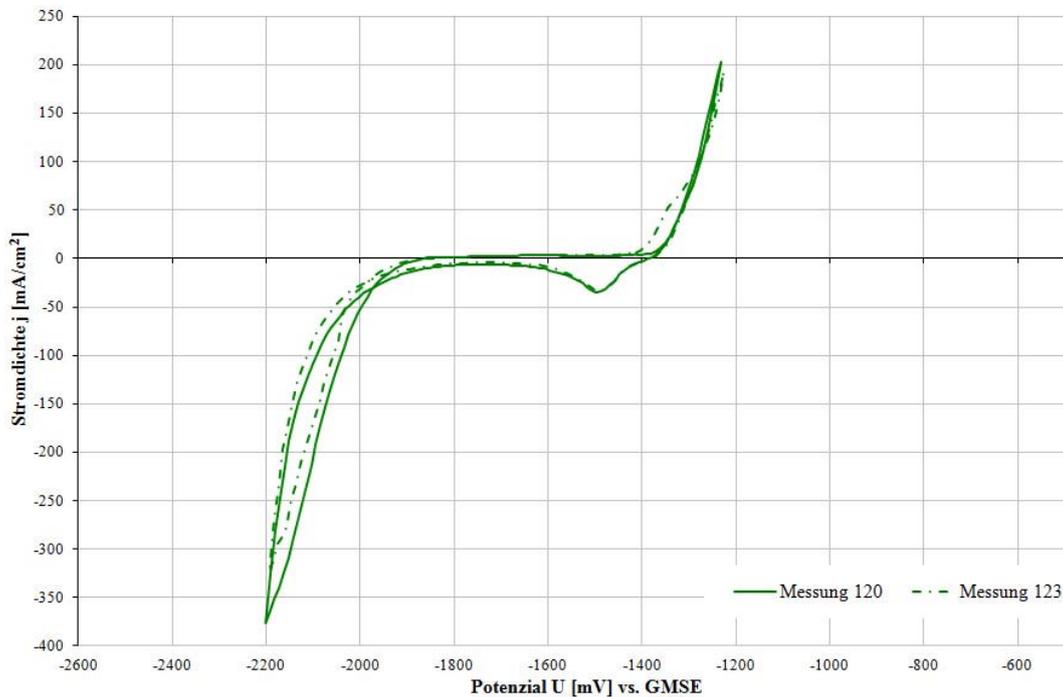


Abb. 3.10: Vergleich zweier Zyklovoltammogramme unter Einstellung identischer Messparameter; Probe 18. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%; pH 6,5. Scan-Rate: 20 mV/s.

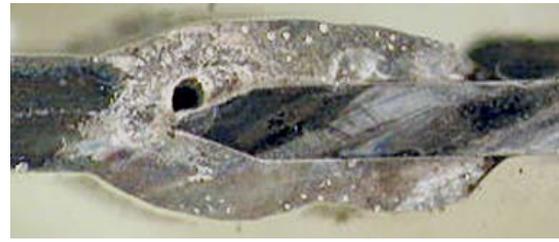
neute Präparation, also das Schleifen und Polieren der jeweiligen Probe. Abbildung 3.10 zeigt die Kurven zweier Messungen aus einer derartigen Messserie am Probenmaterial vom Typ 18. Aus den nahezu identischen Verläufen der beiden Zyklovoltammogramme lässt sich eine hohe Reproduzierbarkeit für diese Messmethode und ein hoher Grad an Zuverlässigkeit für die anhand dieser Methode gewonnenen Messergebnisse ableiten.

3.2.2.2 Schadensbilder

Die Oberflächen der Proben aus der Zyklovoltammetrie in der NaCl-Lösung zeigen ein völlig anderes Schadensbild als die Proben aus NaOH-Lösung. Zyklovoltammetrie in basischer Elektrolytlösung führt zu einer über der gesamten Probenoberfläche homogen auftretenden Schädigung des Materials, d.h. zu einem weitgehend homogenen Abtrag. Hingegen zeigen die Aufnahmen in Abbildung 3.11, dass es in der NaCl-Lösung weniger zur flächigen Korrosion sondern vielmehr zum Lochfraß kommt. Beim Vergleich der vier Querschliffe



(a) Probe 5. Potenzialfenster: 300/-800 mV.



(b) Probe 7. Potenzialfenster: 200/-700 mV.



(c) Probe 18. Potenzialfenster: 200/-700 mV.



(d) Probe 26. Potenzialfenster: 300/-800 mV.

Abb. 3.11: Erscheinungsbilder der Probenoberflächen im Lichtmikroskop nach zykl voltammetrischen Messungen in wässriger 5 m% NaCl. Zyklenzahl: 4

miteinander, fällt auf, dass die Werkstoffoberfläche von Probe 5, Abbildung 3.11(a), am stärksten von den Auswirkungen der Korrosion betroffen ist.



Abb. 3.12: Probe 561. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%. Potenzialfenster: +900 mV bis -900 mV. Zyklenzahl: 6

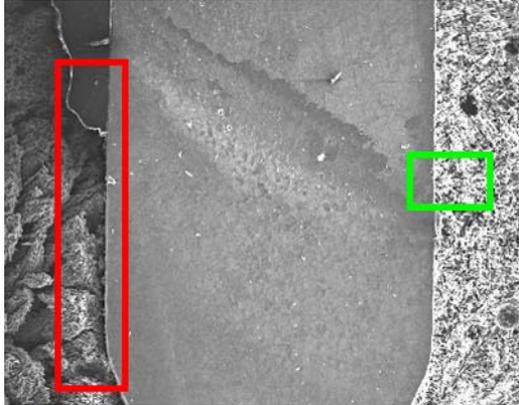
Wird bei einer zykl voltammetrischen Messung die Anzahl der Zyklen erhöht und das Potenzialfenster vergrößert, tritt der Materialabtrag erwartungsgemäß im gesteigerten Ausmaß auf. Deutlich zeigt dies die Aufnahme der Probe vom Typ

561 aus dem Auflichtmikroskop in Abbildung 3.12.

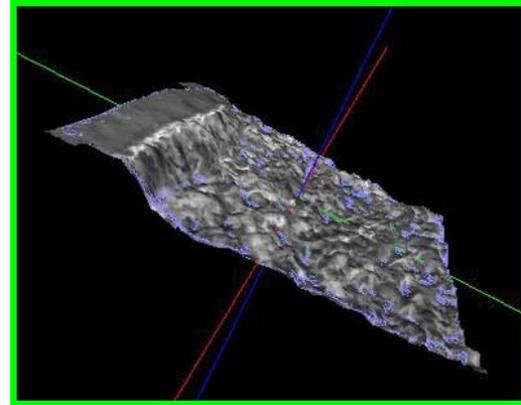
Hier beträgt die Zyklenzahl sechs und das Potenzialfenster, das bei der Messung durchlaufen wird, liegt zwischen +900 mV und -900 mV.

Noch deutlicher zeigt die 3D-Aufnahme aus dem Elektronenmikroskop in Abbildung 3.13(b) den hohen Grad an Materialabtrag. Es kommt zur Ausbildung einer etwa 20 μm hohen Stufe von der Stahlkomponente hinab zur Lotkomponente. Dieser Wert ist allerdings nicht als Absolutwert anzusehen, da ja die Höhe des Abtrags direktproportional zur Zyklenzahl

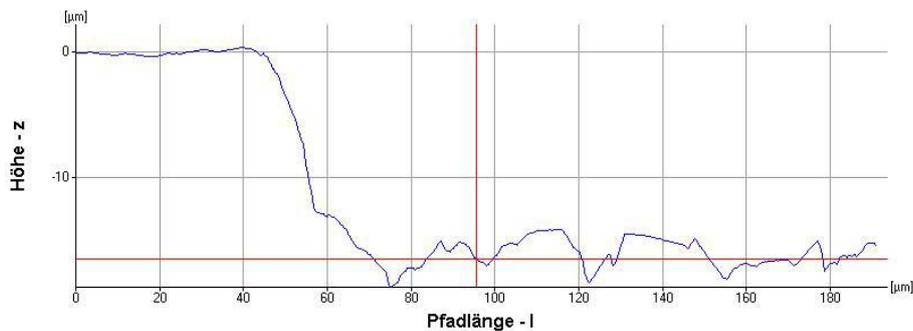
zahl ist. Zudem zeigt sich an der Werkstoffgrenze zwischen Stahl und Aluminium über



(a) ESEM-Aufnahme; 20 kV, SE, Vergrößerung: 50x.



(b) ESEM-3D-Aufnahme.

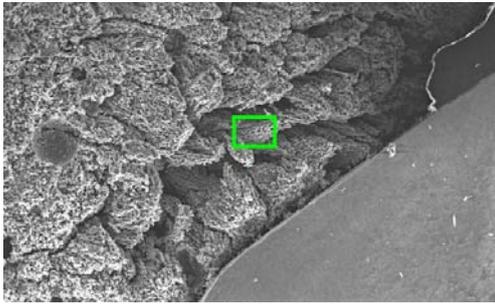


(c) Tiefenprofil zum Materialabtrag.

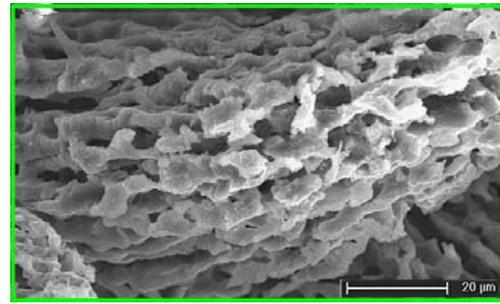
Abb. 3.13: Probe 561. Materialabtrag durch Korrosion. Elektrolytlösung: 5 m% NaCl. Potenzialfenster: +900 mV bis -900 mV. Zyklenzahl: 6.

weite Strecken hinweg eine deutliche Vertiefung, markiert mit einem roten Rechteck in den Abbildungen 3.12 und 3.13(a). In diesem Grenzbereich, welcher bei der vorliegenden Probengeometrie die Zinkwelle darstellt, kommt es in Folge von Spaltkorrosion zu einem außerordentlich großen Materialverlust. Details von diesem Bereich zeigen die Aufnahmen der Abbildung 3.14.

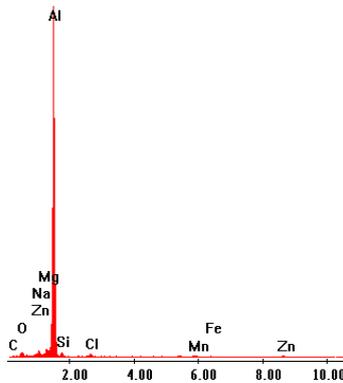
Das Bild 3.14(b) lässt eine Art von Gerüst aus Aluminium erkennen, es ist vergleichbar mit der porösen Struktur eines Schwamms. Im Bereich der Zinkwelle sind Zink und sämtliche sonstige Lotkomponenten als Folge der korrosiven Belastung des Materials nahezu



(a) Spaltbildung an der Phasengrenze Stahl/Lot. Spannung: 20 kV, Vergrößerung: 100x, Signal: SE



(b) Detailaufnahme zu 3.14(a). Spannung: 20 kV, Vergrößerung: 1250x, Signal: SE

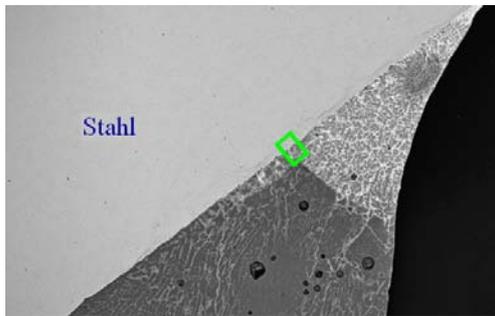


(c) EDX-Analyse zu 3.14(b).

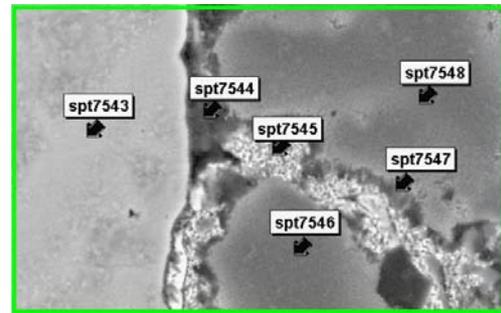
Abb. 3.14: Probe 561 nach Zyklovoltammetrie. Untersuchung der Zinkwelle. Elektrolytlösung: 5 m% NaCl. Potenzialfenster: +900 mV bis -900 mV. Zyklenzahl: 6.

vollständig aus der Lotphase gelöst. Bestätigt wird dies durch die EDX-Analyse in Abbildung 3.15. Wegen des massiven Materialabtrags ist eine deutliche Herabsetzung der mechanischen Belastbarkeit der Schweiß-Lötverbindung zu erwarten.

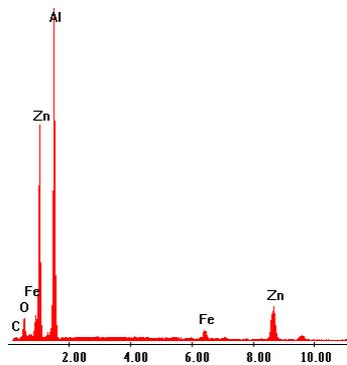
Im Gegensatz zu den obigen Bildern zeigt Abbildung 3.15(a) die Aufnahme einer intakten Zinkwelle. Diese Probe wurde vor ihrer Untersuchung im Elektronenmikroskop noch keiner elektrochemischen Behandlung unterzogen, daher weisen die Spektren der EDX-Analysen, Abbildung 3.15(c) bis 3.15(e), auch die, für einen solchen Bereich üblichen, stofflichen Zusammensetzungen auf.



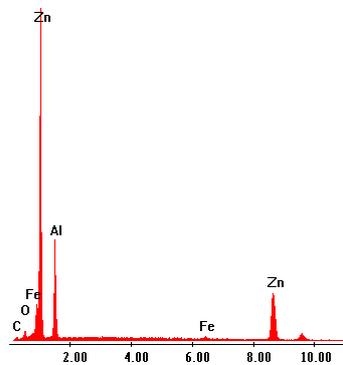
(a) Zinkwelle. Spannung: 20 kV. Vergrößerung: 100x. Signal: BSE.



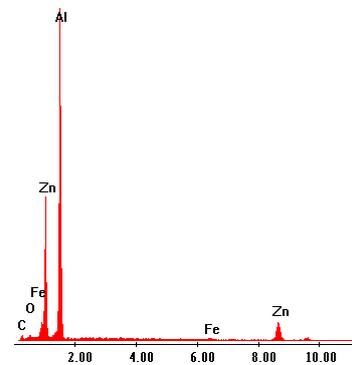
(b) Detailaufnahme zu 3.15(a). Spannung: 20 kV. Vergrößerung: 4000x. Signal: BSE.



(c) EDX-Spektrum zu Spot 7544.



(d) EDX-Spektrum zu Spot 7545.



(e) EDX-Spektrum zu Spot 7546.

Abb. 3.15: Probe 561 vor Zyklovoltammetrie. Untersuchung der Zinkwelle.

3.2.3 Intermetallischer Phasensaum (IMP)

Wird die Korrosionsprobe im Elektronenmikroskop unter größerer Auflösung betrachtet, zeigt sich zwischen Lot- und Eisenphase ein metallischer Phasensaum. Dabei handelt es sich um eine mechanisch verhältnismäßig stabile aber spröde Schicht, deren Auftreten zwischen Aluminium-Schweißgut und Stahl angesiedelt ist. Eine solche Schicht, deren Dicke auch an ein und demselben Probenstück variabel und aus mehreren einzelnen intermetallischen Phasen zusammengesetzt sein kann, bildet sich während des Schweiß-Löt-Prozesses der Stahl-Aluminium-Verbindung an der Stahlkomponente aus und umsäumt diese an der Werkstoffgrenze zum Lot. Die Grundlagen zur Phasensaumbildung fasst Schmaranzer in

[28] in übersichtlicher Weise zusammen. Nach [29] liegen der Ausbildung von intermetallischen Phasen im Allgemeinen die folgenden Ursachen zugrunde:

- ein großes Verhältnis der Atomradiengröße von gelöstem und lösendem Element
- die chemische Affinität zwischen den Legierungspartnern
- die Valenzelektronenkonzentration

Intermetallische Phasen beeinflussen die mechanischen Eigenschaften, wie Festigkeit, Härte und Sprödigkeit von Fügungen maßgeblich. Zudem lässt die geringere elektrische Leitfähigkeit solcher Phasen auf Anteile nichtmetallischer Bindungen schließen, was wiederum einen negativen Einfluss auf die Duktilität von Verbindungen ausübt [2], [29]. Arbeiten, die im Auftrag von *Fronius International* zu früheren Zeitpunkten durchgeführt wurden, belegen dies. [30], [31], [32], [29], [28]

Jene intermetallischen Phasen, deren Ausprägungen und Zusammensetzungen im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, bestehen aus den Elementen Aluminium und Eisen. Das Eisen-Aluminium-Zweistoff-Zustandsdiagramm in Abbildung 3.16 zeigt, dass Aluminium mit Eisen in Reihe von intermetallischen Phasen vom Typ Al_xFe_y bildet. Die Bildungsbedingungen und die Eigenschaften aluminiumreicher Phasen des Typs Al_xFe_y sind in [33] zusammengefasst. Zusätzlich werden im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen die Legierungselemente Mangan und Silicium in den Phasen nachgewiesen.

Mit den Analysen von Probenmaterialien der Typen 561 bzw. 7 und 18 werden die folgende Zielsetzungen verfolgt:

- (a) Es gilt herauszufinden, ob die elektrochemische Behandlung des Probenmaterials Auswirkungen auf den IMP hat.
- (b) Der detaillierte strukturelle Aufbau der Schichten soll anhand hochauflösender ESEM-Untersuchungen gezeigt werden.

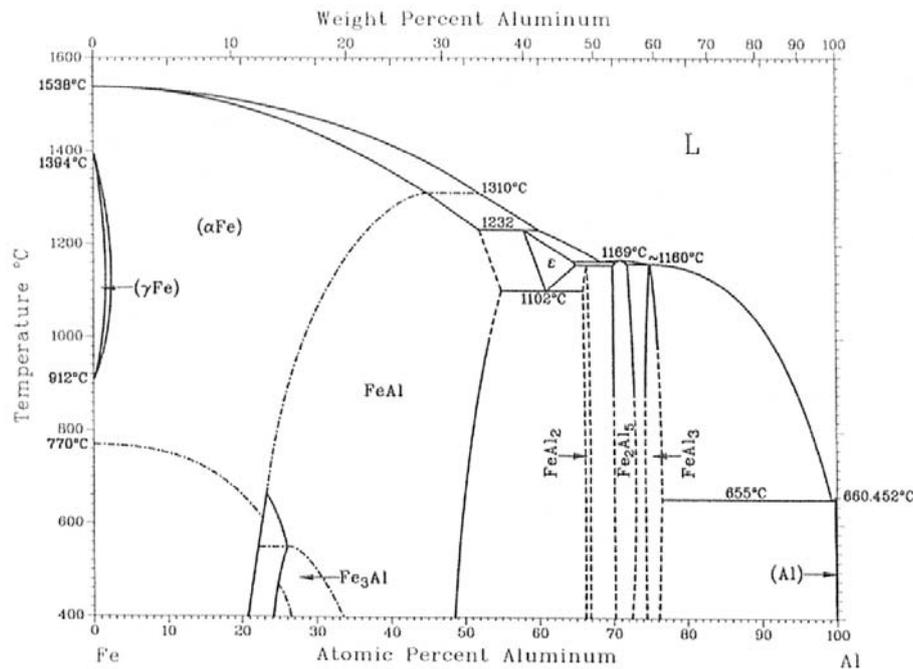


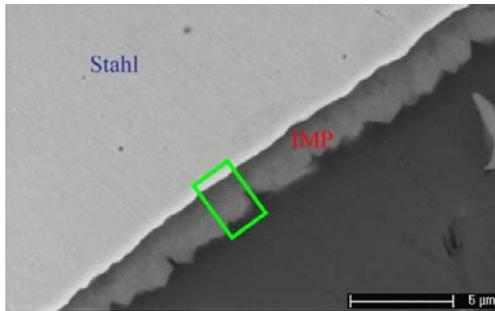
Abb. 3.16: Eisen-Aluminium-Zweistoff-Zustandsdiagramm [34].

3.2.3.1 Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit des IMP

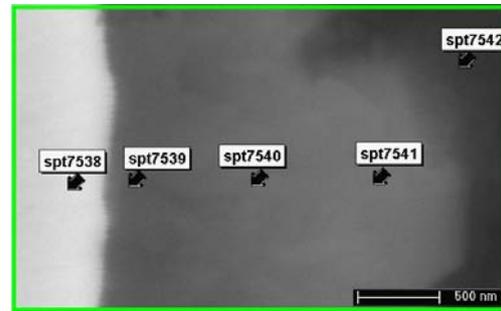
Für die Klärung der im obigen Punkt (a) formulierten Fragestellung werden die Aufnahmen und Spektren aus EDX-Analysen einer nichtkorrodierten Probe jenen Aufnahmen und Spektren gegenübergestellt, welche von einer korrodierten Probe stammen. Hierfür werden Bildmaterial und Spektren von einer Probe des Typs 561 (Werkstoffkombination siehe Tab. 2.2, S. 76), gezeigt in den Abbildungen 3.17 und 3.18, herangezogen.

3.2.3.2 Ergebnisse und Diskussion der ESEM-Aufnahmen

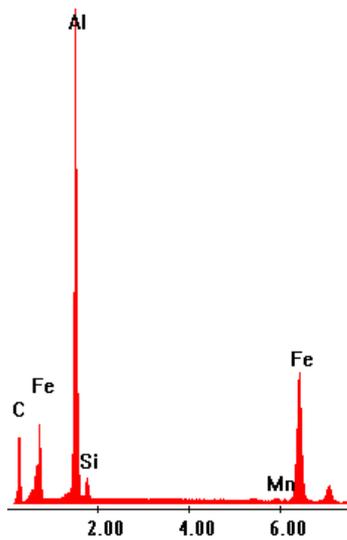
Probe 561 weist einen Phasensaum von einer mittleren Dicke von etwa $2 \mu\text{m}$ auf. Die Gegenüberstellung der Bilder von Abbildung 3.17 und 3.18 macht deutlich, dass der IMP im Zuge der durchgeführten elektrochemischen Behandlung des Materials von Korrosion weitgehend verschont bleibt. Zum einen ist dies daran erkennbar, dass die Schicht praktisch unverändert bleibt und zum anderen geht dies aus den Elementanalysen zu einzelnen Spots hervor. Die in den Tabellen zusammengefassten prozentualen Angaben geben In-



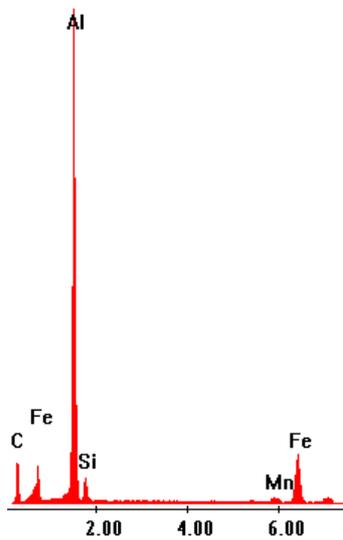
(a) IMP. Spannung: 20 kV. Vergrößerung: 1250x. Signal: SE



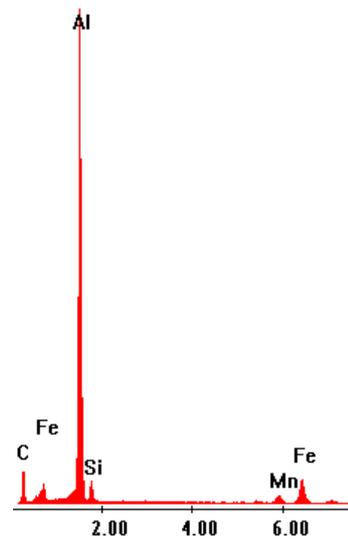
(b) Detailaufnahme zu Abb. 3.17(a). Spannung: 20 kV. Vergrößerung: 10000x. Signal: BSE.



(c) EDX-Spektrum zuspt7539.



(d) EDX-Spektrum zuspt7540.



(e) EDX-Spektrum zuspt7541.

Element	W%	A%
Al	48,99	64,99
Si	3,63	4,62
Mn	1,13	0,75
Fe	46,25	29,64
gesamt	100	100

(f) Analyse von spt7539.

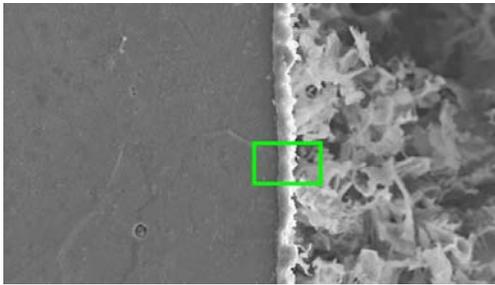
Element	W%	A%
Al	62,98	74,99
Si	6,48	7,41
Mn	3,11	1,82
Fe	27,43	15,78
gesamt	100	100

(g) Analyse von spt7540.

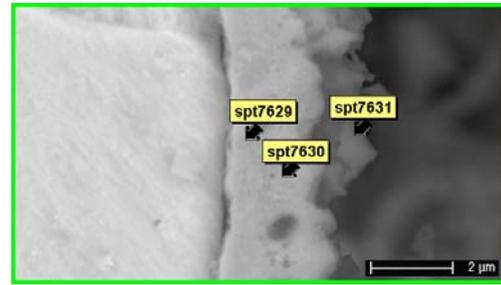
Element	W%	A%
Al	71,51	80,78
Si	6,70	7,27
Mn	5,29	2,94
Fe	16,50	9,01
gesamt	100	100

(h) Analyse von spt7541.

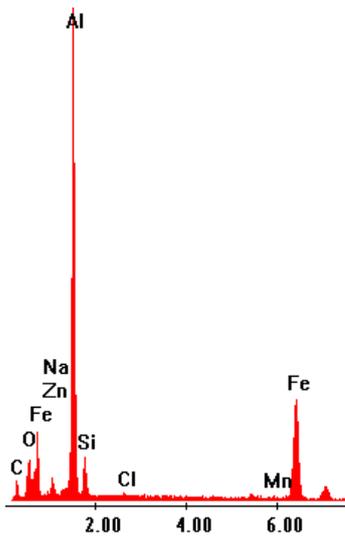
Abb. 3.17: Probe 561. Analyse der intermetallischen Phase vor Zyklovoltammetrie. Die prozentuale Zusammensetzung der untersuchten Spots ist nur auf die Elemente Al, Si, Mn und Fe gerechnet.



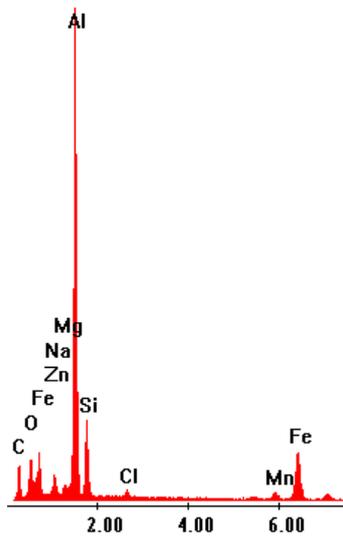
(a) IMP. Spannung: 20 kV. Vergrößerung: 1250x. Signal: SE



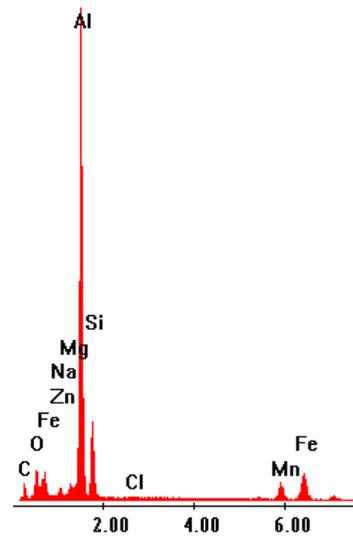
(b) Detailaufnahme zu Abb. 3.18(a). Spannung: 20 kV. Vergrößerung: 10000x. Signal: BSE.



(c) EDX-Spektrum zuspt7629.



(d) EDX-Spektrum zuspt7630.



(e) EDX-Spektrum zuspt7631.

Element	W%	A%
Al	52,2	66,37
Si	6,65	8,15
Mn	0,86	0,54
Fe	40,47	24,94
gesamt	100	100

(f) Analyse von spt7629.

Element	W%	A%
Al	58,08	67,82
Si	15,24	17,10
Mn	3,34	1,92
Fe	23,34	13,16
gesamt	100	100

(g) Analyse von spt7630.

Element	W%	A%
Al	58,94	67,45
Si	17,95	19,71
Mn	8,10	4,55
Fe	15,01	8,29
gesamt	100	100

(h) Analyse von spt7631.

Abb. 3.18: Probe 561 nach Zyklovoltammetrie. Analyse der intermetallischen Phase. Elektrolytlösung: 5 m% NaCl. Potenzialfenster: +900 mV bis -900 mV. Zyklenzahl: 6. Die prozentuale Zusammensetzung der untersuchten Spots ist nur auf die Elemente Al, Si, Mn und Fe gerechnet.

formationen über die quantitative Zusammensetzung der Phasen bezüglich der Elemente Aluminium, Eisen, Mangan und Silicium. Die Analyse zeigt, dass alle Komponenten, die am Aufbau des IMP beteiligt sind, trotz der elektrochemischen Belastung der Proben erhalten bleiben. Die nur geringfügig differierenden Zahlenwerte für die einzelnen Elemente belegen das.

Außerdem lässt sich anhand der ESEM-Aufnahmen feststellen: In den Abbildung 3.17(a) und 3.17(b) erscheint der Übergang Stahl/intermetallischer Phasensaum als lückenlos und ebenmäßig. An der korrodierten Probe in Abbildung 3.18(b) fällt hingegen auf, dass an dieser Stelle der Übergang nicht plan verläuft. Hier lässt sich an der Werkstoffgrenze ein durch Korrosion bedingter Spalt erkennen. Seine Tiefe ist über den gezeigten Verlauf variabel.

Abermals ist die Existenz einer Vertiefung zwischen dem IMP und dem Lot, wie bereits in der Abbildung 3.13(a) auf Seite 113 gezeigt wurde, deutlich erkennbar. Die starke Ausprägung dieses Zwischenraums lässt auf einen massiven korrosiven Angriff auf das Material, hervorgerufen durch Spaltkorrosion, schließen.

Zusammenfassung

Es wird festgestellt, dass der intermetallische Phasensaum selbst unter den gegebenen Bedingungen weitgehend korrosionsresistent ist. Seine Widerstandsfähigkeit ist dennoch nicht nur positiv zu werten, da sich seine außergewöhnliche Korrosionsbeständigkeit als förderlich für die Korrosion im benachbarten Gebiet, im Al-Lot, auswirkt. Das elektrochemische Verhalten einer intermetallischen Phase hängt maßgeblich von der Potenzialdifferenz zwischen der intermetallischen Phase und der umgebenden Matrix ab. Die intermetallische Phase, die elektrochemisch edler als die Matrix ist, stellt die Kathode im System dar, die umgebende Matrix wird zur Anode, deren Metallionen in Lösung gehen [35], [36], [37]. Somit trägt der IMP wohl indirekt zur Verschlechterung der Korrosionsbedingungen im unmittelbar angrenzenden Lotbereich bei. Die Ausbildung eines Spalts, wie weiter oben beschrieben, ist die Folge.

Zwischen der Schichtdicke des Phasensaums und dem elektrochemischen respektive korro-

siven Verhalten seiner Umgebung wird kein Zusammenhang gesehen.

3.2.3.3 Analyse des intermetallischen Phasensaums

Anhand von hochauflösenden ESEM-Untersuchungen soll der detaillierte strukturelle Aufbau von intermetallischen Phasen an verschiedenen Typen von Hybridplatinen untersucht werden.

3.2.3.4 Probenauswahl

Zur Untersuchung gelangen Schweißproben aus Materialkombinationen, wie sie Tabelle 3.2 zeigt. Zur Klärung der Frage, ob es unter Verwendung eines Zn-Basis-Lots ebenfalls zur Ausbildung einer speziellen Schicht kommt, wird zusätzlich eine Zn-Basis-Lot-Probe analysiert. Jedoch handelt es sich bei diesem Probentyp um eine Schweißprobe mit Überlappnaht.

Probennummer	Werkstoffbezeichnung		
	Lot	Stahl	Aluminium
7	AlSi3Mn1	DX54D+Z200	5182H111
18	AlSi5	DX54D+Z200	5182H111
A	ZnAl2	DX54D+Z200	AlSi1,2Mg0,4

Tab. 3.2: Probenauswahl zur Untersuchung von intermetallischen Phasen.

3.2.3.5 Probenpräparation

Da während der Untersuchungen im ESEM mit hohen Auflösungen gearbeitet wird, müssen die Grenzen zwischen den Werkstoffphasen möglichst deutlich hervortreten. Dies setzt jedoch eine äußerst sorgfältige Probenpräparation voraus, weshalb bei der Oberflächenbehandlung der Metallproben neben den üblichen Schleif- bzw. Polierverfahren die Methode

des *Ionenstrahlätzens* zur Anwendung kommt. Dabei handelt es sich um eine rein physikalische Ätztechnik.

Die Metallproben werden mit 2-Komponenten-Epoxidharzkleber zwischen Siliciumwafer-Plättchen eingebettet. Anschließend erfolgt die Fixierung des Probenstücks in einem speziellen und eigens für diese Untersuchungen angefertigten Probenhalter, siehe Abbildung 3.19.

Danach werden die Flächen wie üblich behandelt: Nach den Schleifdurchgängen auf 54 μm -, 25 μm - und 15 μm -Scheiben, folgen zwei Polierschritte am Tuch mit 3 μm und 1 μm Diamantpolituren. Nach der Trocknung der Präparate werden die Probenoberflächen im Sputter-Gerät mittels Argon-Ionen (Ar^+) „geätzt“. Dies geschieht, indem die positiv geladenen Ionen, gelenkt durch ein entsprechendes Magnetfeld, auf die negativ geladene Probenoberfläche geschossen werden. Die hochenergetischen Ionen tragen dabei eine dünne Materialschicht ab, ohne dass dabei weiches Material über härteres verschmiert wird, so wie es beim herkömmlichen Polieren am Tuch nahezu unvermeidbar ist.



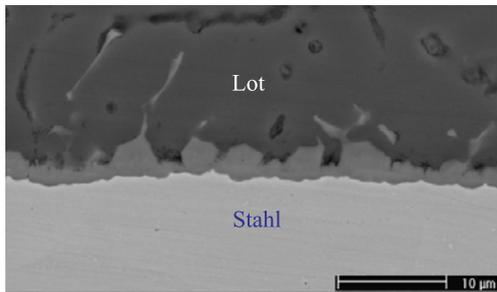
Abb. 3.19: Ionengeätzte Probe in der Probenhalterung.

3.2.3.6 Auswertung und Diskussion der ESEM-Aufnahmen und der EDX-Analysen

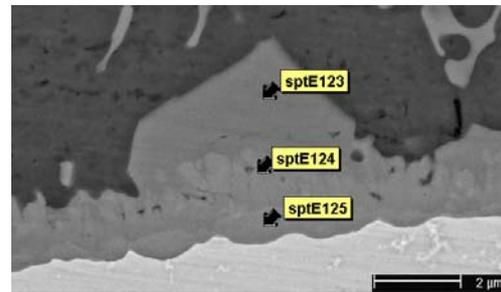
Die Ergebnisse aus den EDX-Analysen zeigen, dass die intermetallischen Phasensäume der Proben 7 und 18 aus zwei bzw. drei Phasen mit jeweils unterschiedlichen Zusammensetzungen aufgebaut sind.

Probe 7

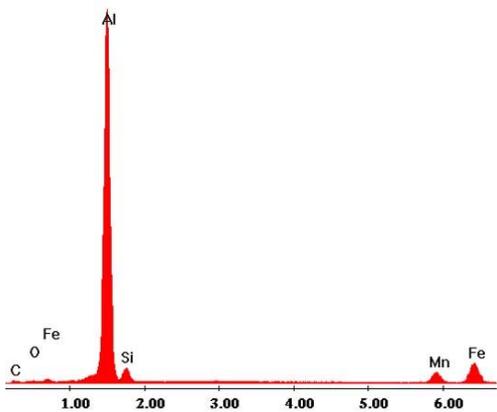
Abbildung 3.20(b) lässt eine mittlere Dicke von etwa 1,6 μm des Phasensaums erkennen. Zudem lässt die Aufnahme drei unterschiedliche Grauschattierungen zwischen den Werkstoffen Stahl und Lot erkennen. Es wird daher angenommen, dass der Phasensaum



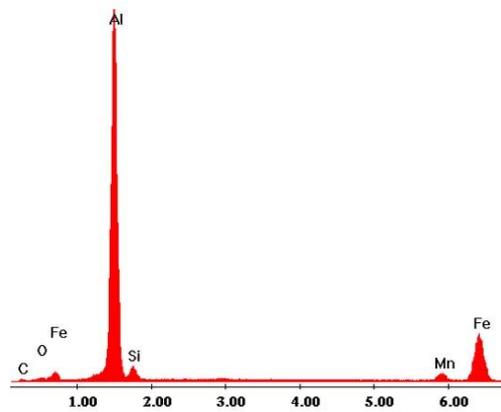
(a) IMP. Vergrößerung: 2500x.
Signal: BSE. Spannung: 20 kV.



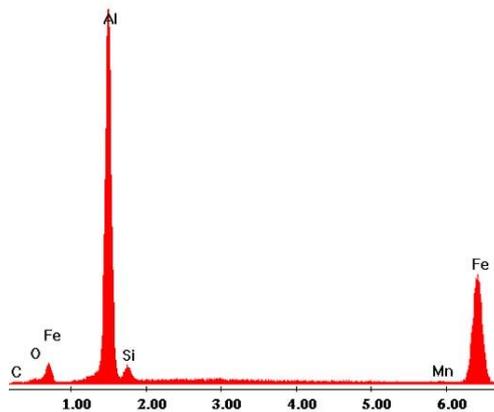
(b) IMP Detailaufnahme. Vergrößerung:
10000x. Signal: BSE. Spannung: 10 kV.



(c) EDX-Spektrum zu sptE123.



(d) EDX-Spektrum zu sptE124.



(e) EDX-Spektrum zu sptE125.

Abb. 3.20: Probe 7: Analyse der intermetallischen Phase.

bei diesem Probenotyp aus drei Phasen aufgebaut ist. Dies wird auch durch die entsprechenden EDX-Analysen (Abbildungen 3.20(c) bis 3.20(e)) belegt. Über die Häufigkeit der

Elemente Aluminium, Silicium, Mangan, Eisen und Zink in den einzelnen Messpunkten und Phasen informieren die Tabellen aus Abbildung 3.21. Die Angaben erfolgen wiederum in Gewichtsprozent [%W] und Atomprozent [%A].

Es stellt sich heraus, dass der Gehalt an Eisen in der jeweiligen Phase, ausgehend von der Stahlkomponente, kontinuierlich abnimmt. Die Anteile von Al und Si steigen zum Lot hin an. Ebenfalls detektiert werden konnte, im Gegensatz zu den in [28] dargelegten Untersuchungsergebnissen, die Anwesenheit von Mn im beschriebenen Phasensaum. Sein Anteil nimmt ebenfalls zum Lot hin zu. Bemerkenswert ist allerdings, dass der Prozentsatz von Zink in der mittleren Phase höher ist als jener in den beiden anderen Phasen.

Aus dem Spektrum im Punkt sptE125 geht hervor, dass in jener Phase, die sich unmittelbar an der Stahlkomponente ausbildet, das Verhältnis Al/Fe $\approx 2,04$ beträgt und sie somit der Phase FeAl₂ entspricht.

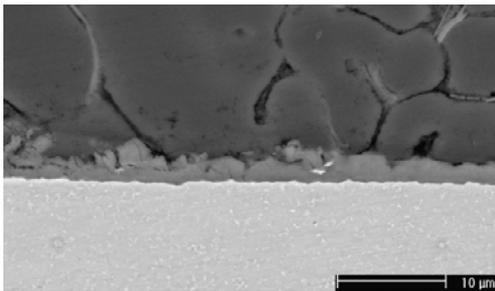
Im Messpunkt sptE124 beträgt das Verhältnis Al/Fe ≈ 4 und im Messpunkt sptE123 liegt der Wert mit Al/Fe $\approx 8,5$. Damit liegen diese beiden Phasen deutlich über der Phase FeAl₃.

Element	W%	A%	Element	W%	A%	Element	W%	A%
Al	70,2	80,67	Al	61,03	75,06	Al	47,79	64,53
Si	5	5,52	Si	3,05	3,61	Si	2,24	2,91
Mn	7,31	4,12	Mn	3,94	2,38	Mn	0,52	0,35
Fe	17,14	9,51	Fe	31,34	18,63	Fe	49,01	31,97
Zn	0,35	0,17	Zn	0,64	0,32	Zn	0,43	0,24
gesamt	100	100	gesamt	100	100	gesamt	100	100
(a) Analyse von sptE123.			(b) Analyse von sptE124.			(c) Analyse von sptE125.		

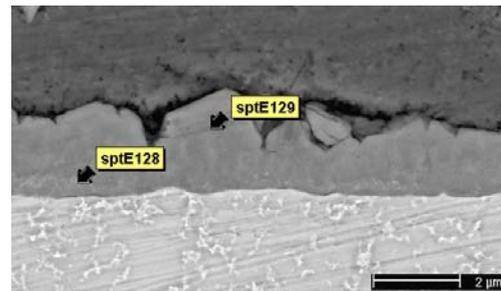
Abb. 3.21: Probe 7: Elementverteilung im IMP. Die prozentuale Zusammensetzung der untersuchten Spots ist nur auf die Elemente Al, Fe, Mn, Si und Zn gerechnet.

Probe 18

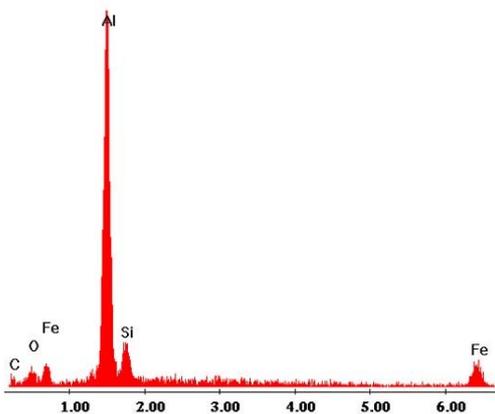
Die Phasensaumdicke beträgt etwa $2\ \mu\text{m}$. Der Abbildung 3.22(b) ist zu entnehmen, dass der Phasensaum aus zwei Gefügen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aufgebaut ist. In beiden Phasen ist der Aluminium-Anteil mit über 70 Atom-% relativ hoch. Dies trifft sogar auf jene der beiden Schichten zu, die unmittelbar an das Stahlblech grenzt, siehe dazu die Quantifizierung des Spektrums in Tabelle 3.23(a). Zudem ist hier ein relativ hoher Anteil an Silicium in beiden Phasen zu finden. Dieser zu Probe 7 (Lotzusammensetzung: AlSi3Mn1) vergleichsweise hohe Siliciumanteil, ist bei Probe 18 auf den höheren Siliciumgehalt im Lot (AlSi5) zurückzuführen. Auffallend ist die gänzliche Abwesenheit von Zink in dieser Phase.



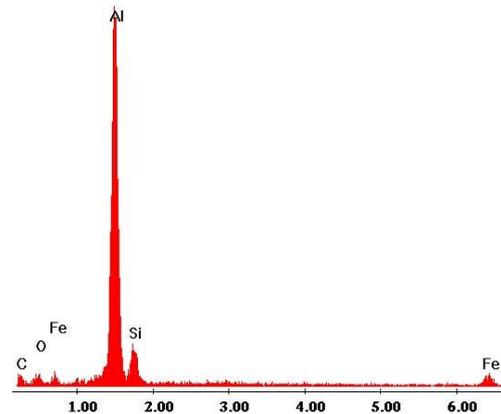
(a) IMP. Vergrößerung: 2500x.
Signal: BSE. Spannung: 20 kV.



(b) IMP Detailaufnahme. Vergrößerung: 10000x. Signal: BSE. Spannung: 10 kV.



(c) EDX-Spektrum zu sptE128.



(d) EDX-Spektrum zu sptE129.

Abb. 3.22: Probe 18: Analyse des intermetallischen Phasensaums.

Element	W%	A%	Element	W%	A%
Al	65,15	73,06	Al	72,15	77,13
Si	15,04	16,2	Si	16,61	17,06
Fe	19,82	10,74	Fe	11,24	5,8
gesamt	100	100	gesamt	100	100

(a) Analyse von sptE128. (b) Analyse von sptE129.

Abb. 3.23: Probe 18: Elementverteilung im IMP. Die prozentuale Zusammensetzung der untersuchten Spots ist nur auf die Elemente Al, Fe und Si gerechnet.

Zusammenfassung

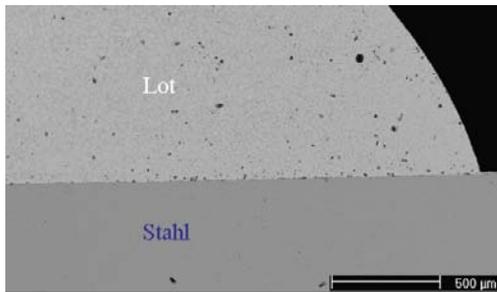
Der unmittelbare Vergleich der intermetallischen Phasen der beiden Proben 7 und 18 zeigt, dass der Phasensaum unter Verwendung vom Lotwerkstoff AlSi5 (P 18) nur zwei unterschiedliche Phasen aufweist. Wird hingegen das Lot AlSi3Mn1 (P 7) verarbeitet, sind drei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung im intermetallischen Phasensaum erkennbar.

In den beiden Phasen der mit AlSi5 abgearbeiteten Bleche ist der Fe-Anteil relativ gering. Auffallend ist hier der verhältnismäßig hohe Si-Anteil mit bis zu 17 A%.

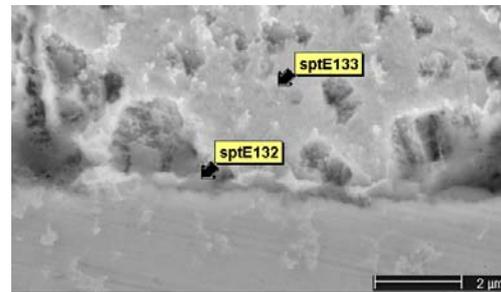
In der Fügung mit AlSi3Mn1-Lot erscheint der IMP stärker zerklüftet als im Fügebereich von Probe 18. Zudem treten bei Probe 7 auch größere Schwankungen im Ausprägungsgrad des IMP auf. Seine Dicke variiert hier im Bereich zwischen 1,5 μm bis zu stellenweise 5 μm , bei der Probe mit AlSi5-Lot hingegen beträgt die mittlere Dicke des IMP etwa 2 μm . Der intermetallische Phasensaum an Probe 18 ist zinkfrei.

Probe A

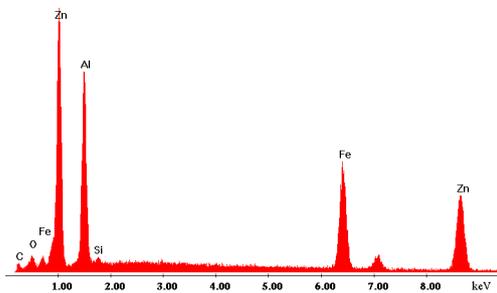
In den ESEM-Aufnahmen 3.24(a) und 3.24(b) ist keine mit den intermetallischen Phasensäumen an Proben 7 und 18 vergleichbare Schicht an der Werkstoffgrenze Stahl/Lot erkennbar. Allerdings lassen sich bei genauerer Analyse der Oberfläche unterschiedliche Gefügezusammensetzungen nachweisen. Dies geht aus den EDX-Analysen hervor, dargestellt in den Abbildungen 3.24(c) und 3.24(d). Die beiden Tabellen in Abbildung 3.25



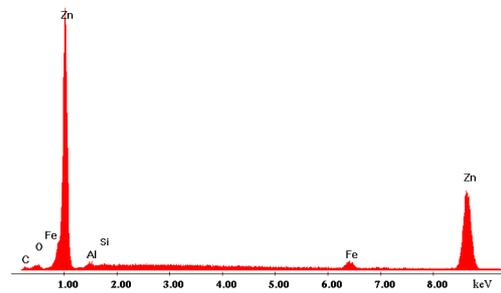
(a) Vergrößerung: 50x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.



(b) Vergrößerung: 1000x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.



(c) Spot E132.



(d) Spot E133.

Abb. 3.24: Probe A: Analyse der Werkstoffgrenze Stahl/Lot.

beziehen sich auf diese EDX-Analysen und geben eine Übersicht zur genauen prozentualen stofflichen Zusammensetzung der Matrix.

Element	W%	A%
Al	44,66	42,49
Si	0,74	1,23
Fe	26,69	22,22
Zn	47,90	34,06
gesamt	100	100

(a) Analyse von sptE132.

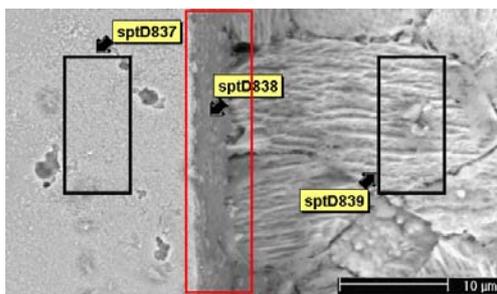
Element	W%	A%
Al	1,29	3,04
Si	0,53	1,20
Fe	2,98	3,38
Zn	95,20	92,38
gesamt	100	100

(b) Analyse von sptE133.

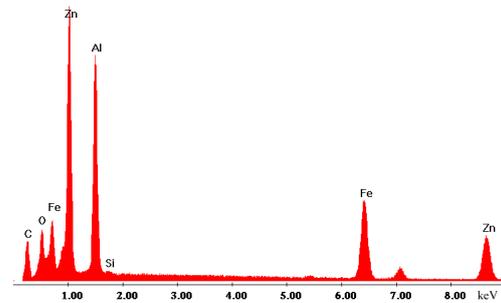
Abb. 3.25: EDX-Analyse Probe A.

Bemerkenswert ist jedoch, dass die Spots E132 (Abb. 3.24(b)) und D838 (Abb. 3.26(a))

ähnliche Elementeverteilung zeigen. Spot D838 und das zugehörige Spektrum (Abb. 3.26(b)) wurden im Zuge der Untersuchung einer Korrosionsprobe vom Typ A aufgenommen. Die Analyseergebnisse dieser Probe deuten auf die Existenz einer den Stahl umsäumenden Phase mit einer Schichtdicke von etwa $3\ \mu\text{m}$ hin. Ein rotes Rechteck in der Abbildung 3.26(a) hebt diesen Bereich hervor. Weil die EDX-Spektren von dieser Schicht (Abb. 3.26(a)) und im Punkt E132 der nichtkorrodierten Probe A (Abb. 3.24(b)) beinahe identisch sind, kann angenommen werden, dass jene Proben mit Zink-Basis-Lot über Al-Zn-Fe-Schichten verfügen. Jedoch sind solche Schichten nicht mit den Strukturen und Zusammensetzungen der intermetallischen Phasen, wie sie an den Proben 7 und 18 auftreten, vergleichbar.



(a) Vergrößerung: 2500x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.



(b) EDX-Spektrum zu spt838.

Abb. 3.26: Probe A nach Zyklovoltammetrie in 5 m%iger wässriger NaCl-Lösung, Zyklenzahl: 5. Analyse der Werkstoffgrenze Stahl/Lot.

3.3 Simulation einer Spaltsituation

Die Diskussion der Messergebnisse erfolgt auf Grundlage der in Anhang C tabellierten Messwerte.

3.3.1 Messreihe: Destilliertes Wasser

Eine aussagekräftige Diskussion ist nur bedingt möglich bzw. sinnvoll, da destilliertes Wasser wegen der geringen Anzahl von Ionen, die den Ladungstransport in der Lösung bewerkstelligen, eine geringe elektrische Leitfähigkeit besitzt.

Die Aluminum-Seite (AW5182) des Systems liefert – verglichen mit der Stahl-Seite – generell die negativeren Potenziale gegen die Ag/AgCl-Elektrode. Die Mischpotenziale liegen teilweise etwas positiver. Dies deutet darauf hin, dass die Potenzialbildung schlecht reproduzierbar und daher die Potenziallage der einzelnen Elektroden indifferent ist. Die gemessenen Kurzschlussströme sind sehr klein. Die Al-Elektrode stellt den anodischen Teil des Systems dar. Allerdings unter jenen Versuchsbedingungen, dass die Stahlelektrode mit Stickstoff und die Aluminiumelektrode mit Luft umspült wird, kommt es zum gegenteiligen Verhalten der potenzialbestimmenden Materialien. Die in *Messung 5* ermittelten Potenziale zeigen, dass das gegen Ag/AgCl gemessene Potenzial $U_{E1/BE}$ negativer ist als jenes von $U_{E2/BE}$ und es unter den gegebenen Umständen zu einem Wechsel von Anode und Kathode kommt.

Das Al-Substrat AW6181 zeigt grundsätzlich ein zu AW5182 analoges Verhalten, wobei hier zusätzlich zur *Messung 5* auch in den *Messungen 2* und *3* negativere Potenziale an der verzinkten Stahlelektrode im Vergleich zur Al-Elektrode registriert werden.

3.3.2 Messreihe: 5 m%ige Kochsalzlösung

Im Vergleich zu den Messungen in destilliertem Wasser sind in dieser Elektrolytlösung deutliche höhere Kurzschlussströme messbar. Dafür verantwortlich ist einerseits die Aktivierung der Metalloberflächen, verursacht durch das Vorhandensein von Chloridionen in

der Salzlösung und andererseits die verhältnismäßig gute elektrische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung.

Die Aluminiumelektrode liefert in diesem Medium etwas negativere Potentiale gegen die Bezugsselektrode als im destillierten Wasser. Die verzinkte Stahlelektrode hingegen zeigt in der Kochsalzlösung generell deutlich negativeres Verhalten. Das Mischpotenzial wird durch das Potenzial des Zinks bestimmt, die Zinkelektrode ist damit jener Teil des Systems, der in Lösung geht. Der Korrosionsstrom zwischen Zink- und Aluminiumelektrode ist hier negativ.

Bemerkenswert sind jene Versuchsdurchgänge, in denen das Aluminium mit Stickstoff umspült wird (*Messungen 6, 7, 8*): Hier ergeben sich auffallend negative Potentiale am Aluminium, welche, verglichen mit der Stahl-Elektrode in der belüfteten Elektrolytlösung, deutlich tiefer liegen. Zudem nehmen die Ströme zwischen E1 und E2 positive Werte an. Davon abweichend verhält sich AW6181 in *Messung 6*.

Einen exemplarischen Vergleich der Messwerte aus den *Messungen 1, 5 und 8* gibt Tabelle 3.3 für AW6181 (vgl. auch Anhang C):

	<i>E1</i> : Luft	<i>E1</i> : Stickstoff	<i>E1</i> : Sauerstoff
	<i>E2</i> : Luft	<i>E2</i> : Luft	<i>E2</i> : Stickstoff
$U_{E1/BE}$ [mV]	-975	-1029	-963
$U_{E2/BE}$ [mV]	-726	-810	-1264
$U_{E1/E2}$ [mV]	-275	-263	317
U_M [mV]	-990	-1024	-976
$I_{E1/E2}$ [μ A]	-2,9	-2,4	8,5

Tab. 3.3: Potentiale und Kurzschlussströme in 5 m%iger NaCl-Lösung. Mit *E1* wird die verzinkte Stahlelektrode, mit *E2* die Aluminiumelektrode (AW-6181A-T4) bezeichnet. Die Bezugsselektrode *BE* ist von Typ Ag/AgCl. Jene zwischen *E1* bzw. *E2* und *BE* gemessenen Potentialdifferenzen sind im Leerlauf ermittelt. U_M bezeichnet das Mischpotenzial zwischen *E1* und *E2* im Kurzschluss gegen *BE*. $I_{E1/E2}$ ist der gemessene Kurzschlussstrom zwischen den beiden Messelektroden.

3.3.3 Ergebnis

Im destillierten Wasser und damit in leicht saurer Lösung stellt die Aluminiumelektrode generell die Anode dar. Hier schützt das Aluminium das Zink vor Auflösung. Taucht jedoch das verzinkte Stahlblech in das sauerstofffreie Medium und die Al-Elektrode in das belüftete Medium ein, so liegt das Potential der Stahlblech-Elektrode tiefer als jenes der Al-Elektrode. In diesem Falle schützt die Verzinkung des Stahlblechs das Aluminium vor Korrosion.

Im Vergleich zu den Messungen in destilliertem Wasser wechseln in der NaCl-Lösung Anode und Kathode. Hier verhält sich die Verzinkung am Stahlblech gegenüber Aluminium anodisch. Zink dominiert in der NaCl-Lösung das Mischpotenzial U_M (vgl. Abschnitt 1.2.2.5). Die deutlich negativeren Potentiale der verzinkten Stahloberfläche ergeben sich in der NaCl-Lösung aus der Zerstörung der Passivschicht auf der Zinkoberfläche durch die Chloridionen. Elektronen fließen von der Zn-Elektrode zum Aluminium. Zink stellt somit die Anode im System dar und löst sich sowohl unter einem galvanischen Mechanismus als auch unter Eigenkorrosion. Eine detaillierte Beschreibung des vermuteten Korrosionsmechanismus in Spaltsituationen wird in [38] gegeben.

Unter der Bedingung, dass sich die Al-Elektrode im sauerstofffreien und die verzinkte Stahlelektrode in der sauerstoffhaltigen Elektrolytlösung befindet, ändert sich das elektrochemische Verhalten der beiden Werkstoffe: Das Aluminium ist nun Kathode, der Korrosionsstrom zwischen Zink- und Aluminiumelektrode ändert seine Richtung und ist hier positiv.

3.4 Stationäre Strom-Potenzialmessungen unter Begasung der Messzelle

Die halblogarithmischen Stromdichte-Potenzialkurven der Abbildungen 3.27 und 3.28 zeigen das kathodische Verhalten des verzinkten Stahlblechs und der beiden Aluminiumblech-Legierungen in 5 m%iger NaCl-Lösung unter Begasung der Messzelle mit verschiedenen Gasen.

Stahlblech DX54D+Z200MB

Die Kurvenverläufe sind vom elektrochemischen Verhalten der Zinkbeschichtung geprägt. Beeinflusst wird die kathodische Reaktion maßgeblich von der An- bzw. Abwesenheit des Sauerstoffs in der Elektrolytlösung. Das freie Korrosionspotenzial des Zinks liegt in der luftgesättigten und in der mit Sauerstoff begasten Elektrolytlösung bei etwa -1000 mV. Die Stickstoffbegasung des Elektrolytlösung, also die Abwesenheit von Sauerstoff in der Elektrolytlösung, führt zu einer Verschiebung von φ_{kor} auf Werte von -1060 mV (N-gespült) bzw. -1114 mV (N-umspült).

Bei Anwesenheit von Sauerstoff in der Lösung zeigen die Kurven einen kurzen und steilen Anstieg bis sie, sobald ein Sauerstoff-Grenzstrom auftritt, flach verlaufen. Unter Sauerstoffspülung bzw. Sauerstoffumspülung der Arbeitselektrode liegt dieser Grenzstrom um etwa eine Zehnerpotenz höher als in der luftgesättigten Lösung, da für die Reduktionsreaktion durch verstärkte Konvektion mehr Sauerstoff zur Verfügung steht. Ein analoges Verhalten dieses Grenzstroms konnte bereits in Versuchen, die unter Rührung der Elektrolytlösung stattfanden, beobachtet werden. Dort hängt die Höhe des Sauerstoffreduktions-Grenzstroms von der Intensität der Rührung ab. Im weiteren Verlauf der Messungen steigen die Stromdichten ab einem Potenzialbereich von etwa -1250 mV an, bedingt durch die Wasserstoffentwicklung an der jeweiligen Arbeitselektrode.

Die beiden unter Einfluss von Stickstoff aufgenommenen Kurven zeigen aufgrund der verminderten Sauerstoffkonzentration in der Lösung keine Abflachung, die auf einen etwaigen

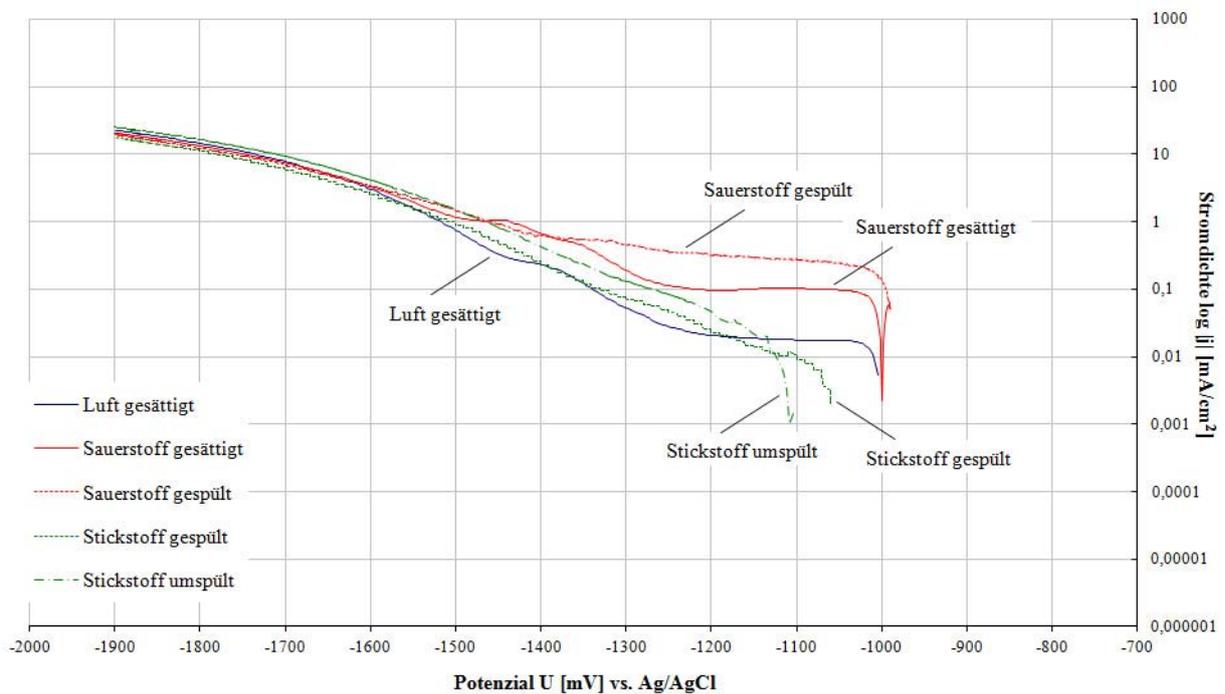


Abb. 3.27: Stromdichte-Potenzialkurven von verzinktem Stahlblech DX54D+Z200MB. Elektrolytlösung: NaCl 5 m% unterschiedlich begast. Scan-Rate: $0,2 \text{ mVs}^{-1}$. Bezugsselektrode: Ag/AgCl.

Grenzstrom infolge von Sauerstoffreduktion hinweist. Im Vergleich zu den in der sauerstoffreichen Elektrolytlösung ermittelten Potenzialen, liegen die freien Korrosionspotenziale der Substrate hier etwas negativer. Die Kurven steigen ab einem Potenzial von etwa -1130 mV stetig bis zum intensiven Einsetzen der Wasserstoffentwicklung an, wobei die Kurve der mit Stickstoff umspülten Probe – in Analogie zur Sauerstoffumspülung – aufgrund der stärkeren Durchrührung der Elektrolytlösung etwas höher liegt.

Aluminiumlegierungen AW5182-H111 und AW6181-T4

Die freien Korrosionspotenziale beider Legierungen liegen in den sauerstoffhaltigen Elektrolytlösungen innerhalb eines Potenzialfenster von -710 mV bis -770 mV .

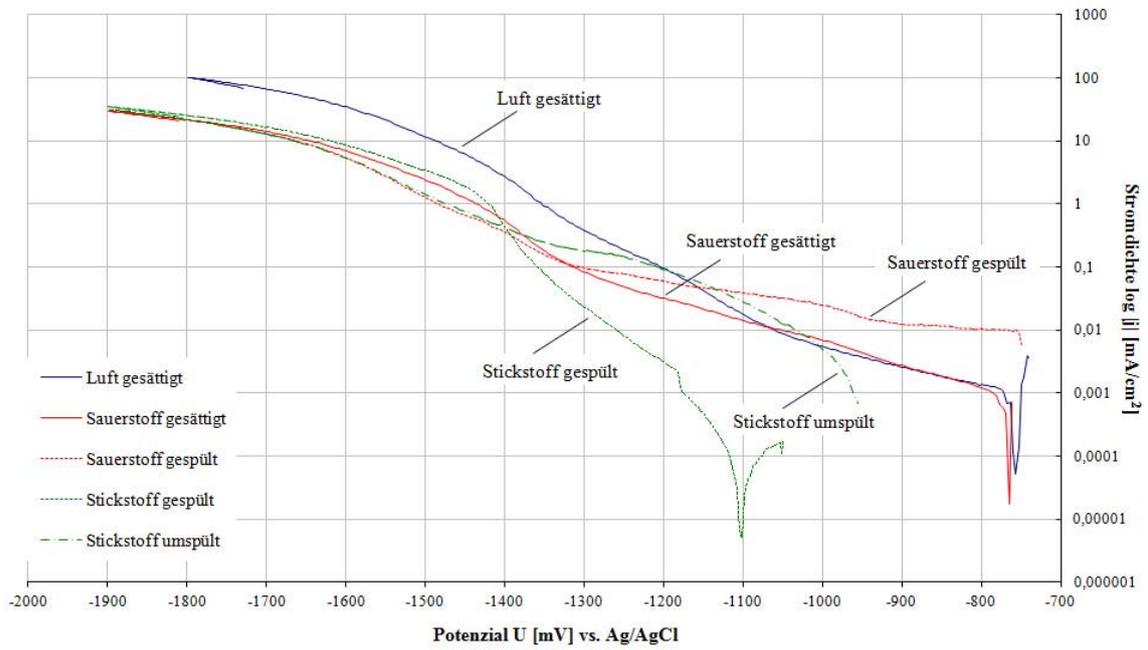
Die ermittelten Stromdichten liegen hier im Vergleich zum Stahlblech DX54D+Z200MB deutlich tiefer. In der luft- bzw. sauerstoffgesättigten Elektrolytlösung differieren sie etwa um den Faktor 0,01 und in der sauerstoffgespülten Lösung betragen die Stromdichten etwa ein Zehntel jener Werte, die am verzinkten Stahlblech gemessen wurden.

Werden die beiden Bleche in der Elektrolytlösung mit Stickstoff umspült, betragen die ermittelten Korrosionspotenziale -1100 mV.

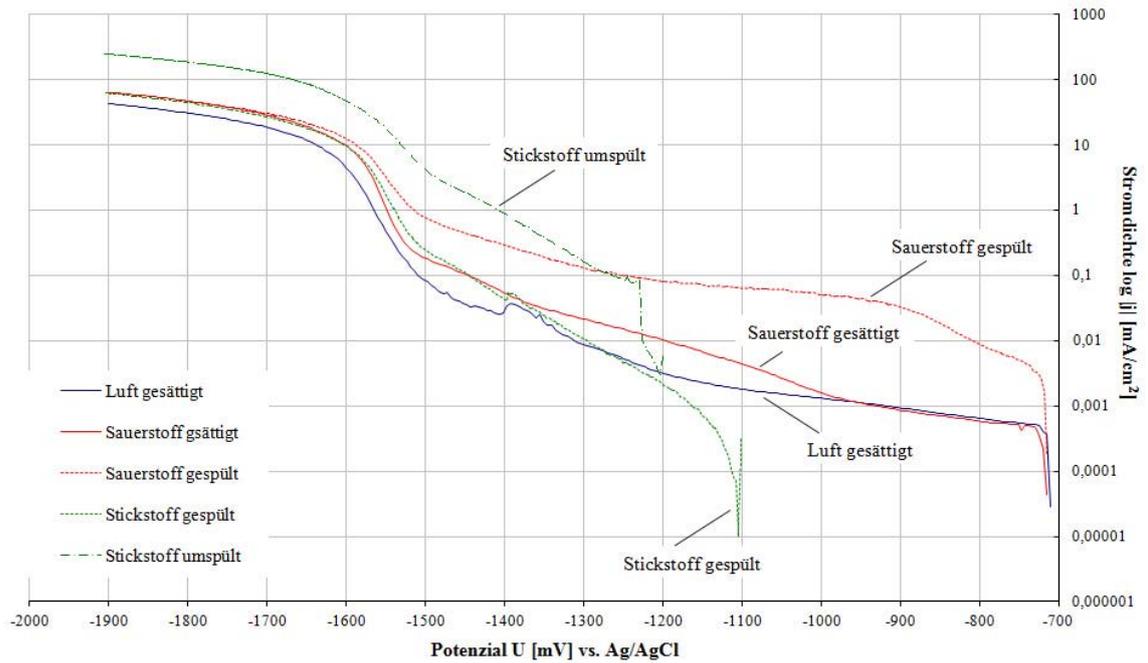
AW5182 liefert in der mit Stickstoff gespülten Elektrolytlösung für φ_{kor} einen Wert von -951 mV. Bei der Legierung AW6181 ist ein erheblich negativerer Wert von -1200 mV messbar. Wie bereits in den vorangegangenen Messungen am verzinkten Stahlblech, fällt auch hier auf, dass die Stromdichten unter Stickstoffumspülung der Bleche im Vergleich zu denjenigen Werten, die in der stickstoffgespülten Elektrolytlösung ermittelt werden, etwa um den Faktor 100 höher liegen.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Legierungen AW5182 und AW6181 in den unterschiedlich konditionierten Elektrolytlösungen ähnliche freie Korrosionspotenziale zeigen. Die Abwesenheit von Sauerstoff in der Lösung (Stickstoff gespült bzw. Stickstoff umspült) bewirkt eine erhebliche Absenkung der freien Korrosionspotenziale - bei AW5182 um bis zu 340 mV und bei AW6181 sogar um bis zu 490 mV gegenüber jenen freien Korrosionspotenzialen, die in der sauerstoffhaltigen Elektrolytlösung gemessen werden. Gleichgeartete Verhältnisse sind bereits aus jenen, in Abschnitt 2.4 beschriebenen Experimenten, bekannt. Somit konnte anhand dieser Messserie bestätigt werden, dass sich die freien Korrosionspotenziale der Aluminiumlegierungen in einer sauerstoffarmen Elektrolytlösung, also unter jener Bedingung, wie sie auch in einem Spalt auftritt, zu beträchtlich negativeren Werten hin verschieben. Die freien Korrosionspotenziale der Aluminiumlegierungen liegen damit tiefer als jene Potenziale, die sich an der verzinkten Stahlblechoberfläche ausbilden. Durch diesen Umstand wird das Korrosionsverhalten der Hybridplatinen maßgeblich beeinflusst – nämlich dahingehend, dass in der vorliegenden Werkstoffkombination das Aluminium dem in elektrochemischer Hinsicht wesentlich aktiveren Zink einen kathodischen Schutz bietet.

3.4. Stationäre Strom-Potenzialmessungen unter Begasung der Messzelle



(a) AW5182-H111.



(b) AW6181-T4.

Abb. 3.28: Stromdichte-Potenzialkurven der Aluminiumbleche AW5182-H111 und AW6181-T4. Elektrolytlösung: NaCl 5 m% unterschiedlich begast. Scan-Rate: 0,2 mVs⁻¹. Bezugs elektrode: Ag/AgCl.

3.5 Anodische Polarisation

Die Polarisationsproben werden bezüglich ihrer Schäden sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht ausgewertet. Abbildung 3.29 gibt einen Überblick zur dabei angewandten Methodik. Neben der Untersuchung des Probenmaterials aus den Polarisations-

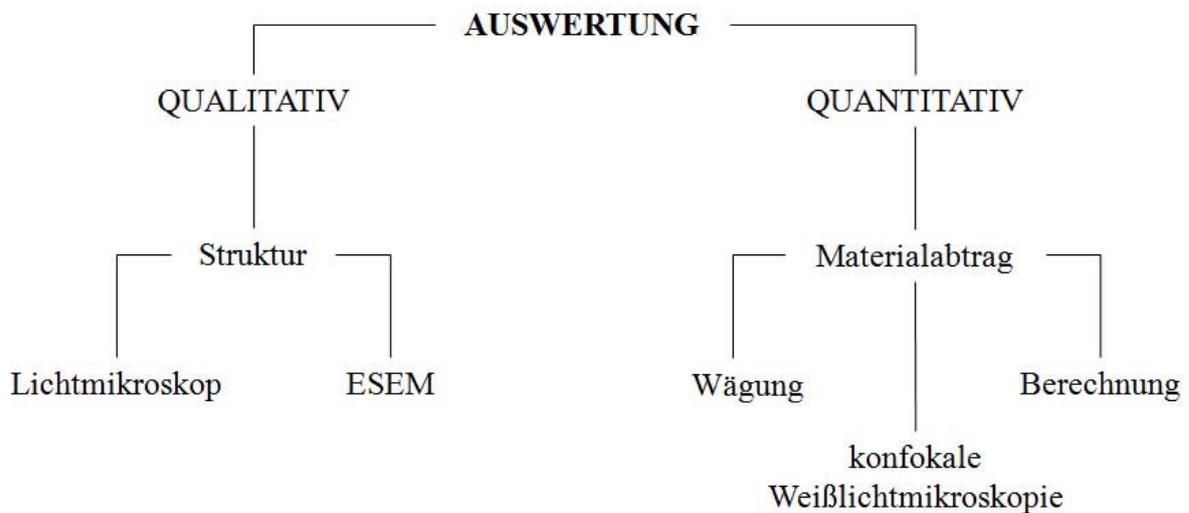


Abb. 3.29: Übersicht zur Methodik der qualitativen und quantitativen Bewertung des Schadensausmaßes an Polarisationsproben.

versuchen erfolgt auch die Analyse von Probenmaterial aus dem Salzsprühtest. Die Schadensbilder, die sich am Probenmaterial durch anodische Polarisation und im SST ergeben, werden miteinander verglichen. Die folgende Fragestellung soll dabei erläutert werden:

- (a) Verursachen die beiden Methoden ähnlich geartete Schädigung am Probenmaterial?
- (b) Nach welcher Versuchsdauer zeigt sich am polarisierten Material ein ebensolches Ausmaß an Schädigung, wie es am Probenmaterial aus dem SST nach einer bestimmten Verweildauer in der Salzsprühkammer auftritt?

3.5.1 Auswertung der Polarisationskurven

3.5.1.1 Aluminium und Zink

Die in den Abbildungen 3.30 und 3.31 dargestellten Polarisationskurven zeigen exemplarisch das elektrochemische Verhalten von Al-Legierungen sowie jenes von Zink während des Polarisationsversuchs.

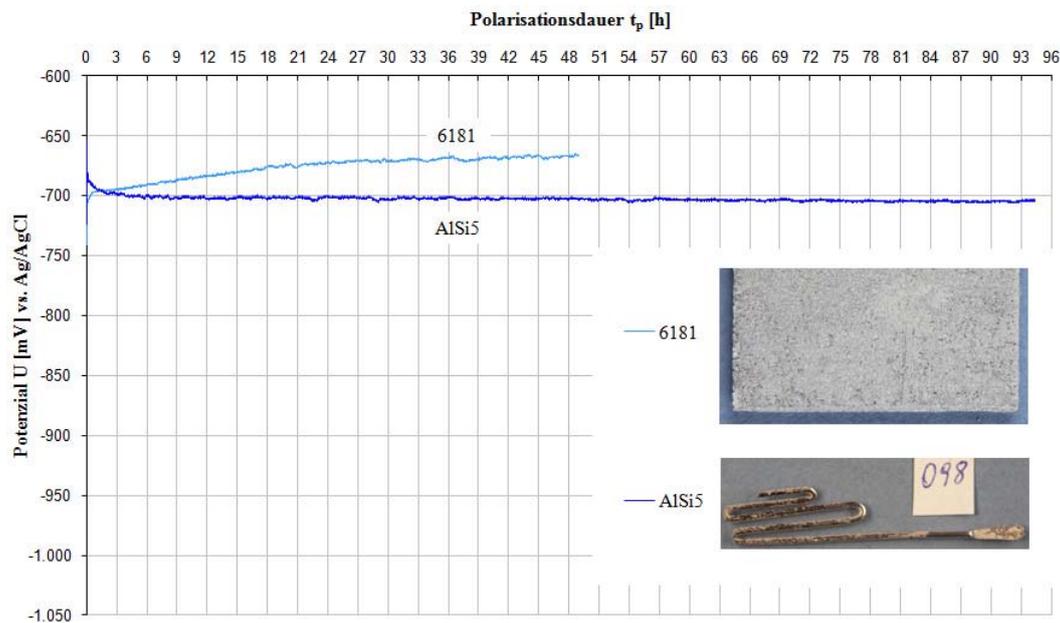


Abb. 3.30: Polarisationskurven der Al-Legierungen AW6181A und AlSi5. $j_P = 0,5 \text{ mA/cm}^2$. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%; gerührt unter atmosphärischen Bedingungen.

Aluminium

AW6181A: Durch Zuschalten des Polarisationsstroms steigt das Potenzial ausgehend von -735 mV auf etwa -700 mV vs. Ag/AgCl in den Bereich des Lochkorrosionspotenzials an. Im Verlauf der weiteren 48 Stunden Polarisationsdauer steigt das Potenzial während der ersten 18 Stunden bis auf -680 mV an, danach verläuft der Anstieg der Kurve flacher und in den folgenden 31 Stunden erreicht das Potenzial sein Maximum bei einem Wert von etwa -670 mV .

AlSi5: Der Potenzialverlauf für die Lotlegierung verzeichnet zunächst einen starken Anstieg

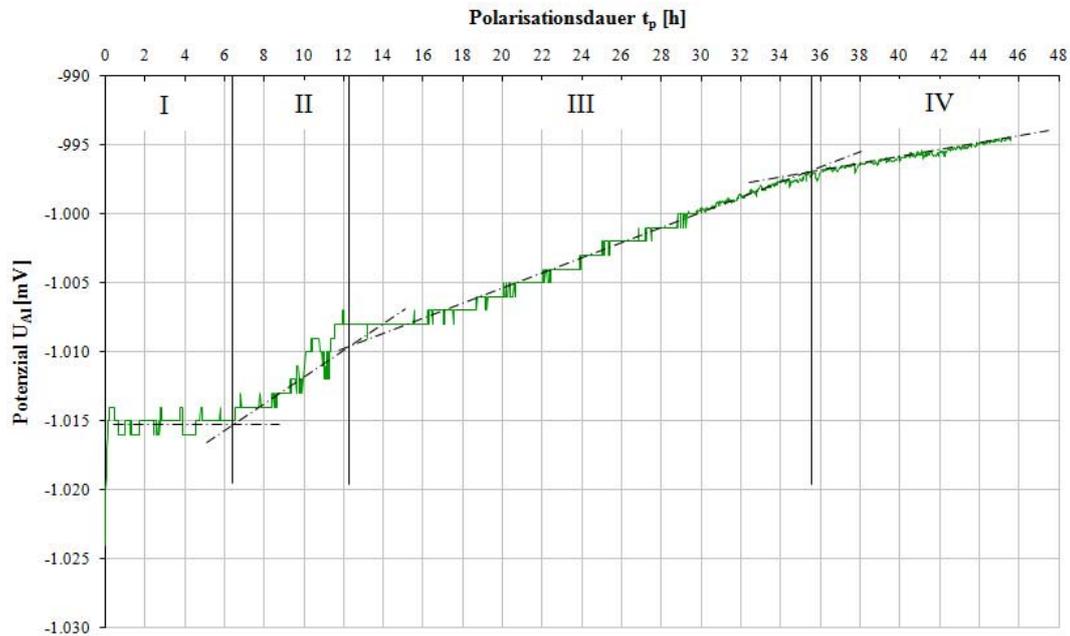


Abb. 3.31: Polarisationskurve eines Zinkdrahtes. $I_P = 0,05$ mA. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%; gerührt unter atmosphärischen Bedingungen. $\varphi_{kor} = -990$ mV vs. Ag/AgCl.

von anfänglich -725 mV auf etwa -650 mV vs. Ag/AgCl. Während der nächsten zwei Stunden fällt das Potenzial jedoch so weit ab, bis das Lochkorrosionspotenzial bei -698 mV erreicht ist. Während der nächsten 92 Stunden sinkt das Potenzial nur mehr geringfügig auf -705 mV ab.

Zink

Der Verlauf der Kurve zeigt innerhalb eines verhältnismäßig schmalen Potenzialfensters von etwa 20 mV vier Abschnitte mit unterschiedlichen Steigungen: Ausgehend von φ_{kor} bei -1024 mV vs. Ag/AgCl steigt das Potenzial nach dem Zuschalten des Polarisationsstroms auf Werte um -1015 mV an, verbleibt dort für etwa 6,5 Stunden (Kurvenabschnitt I) und steigt innerhalb der weiteren 6 Stunden (II) auf etwa -1008 mV an. Der Kurvenabschnitt III zeigt einen nahezu linearen Anstieg des Potenzials bis -997 mV. In Abschnitt IV flacht die Kurve etwas ab und bis zum Ende der Messung erreicht das Potenzial sein Maximum bei einem Wert von -995 mV.

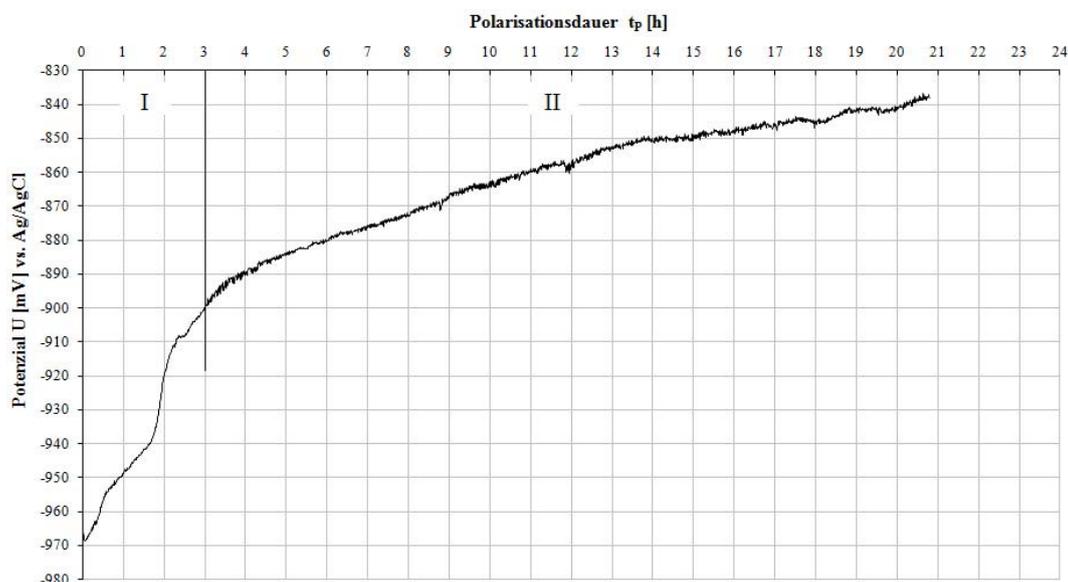


Abb. 3.32: Polarisationskurve der Probe 1082. $I_P = 0,5$ mA. $t_P = 20,8$ h. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%; gerührt unter atmosphärischen Bedingungen. Ruhepotenzial $U_{kor} = -972$ mV vs. Ag/AgCl.

3.5.1.2 Stahl-Aluminium-Hybridplattine

Abbildung 3.32 zeigt eine Polarisationskurve mit dem für eine Stahl-Aluminium-Hybridplattine charakteristischen Potenzialverlauf. Die Kurve lässt sich in zwei Abschnitte unterteilen: Ausgehend vom Ruhepotenzial bei -972 mV vs. Ag/AgCl steigt sie während der ersten 3 Stunden (I) steil an. Ihre Form gleicht in diesem Abschnitt der Polarisationskurve des Zinks (Abb. 3.31; Intervalle I und II). Die Potenzialwerte liegen hier jedoch im Vergleich zum Zink um gut 100 mV höher. Danach steigt die Kurve unter flacherem Verlauf und unter Annäherung an die Potenzialwerte für das Aluminium weiterhin an. Die Linie ist nun nicht mehr glatt, ihr Aussehen ähnelt demjenigen der Polarisationskurven für die Aluminiumwerkstoffe. Schlussendlich wird nach einer Polarisationsdauer von $20,8$ Stunden ein Potenzialwert von -838 mV erreicht.

3.5.1.3 Diskussion der Polarisationskurven

Der Polarisationsstrom führt an den Al-Legierungen zum unmittelbaren Anstieg des Korrosionspotenzials bis hin zum Lochkorrosionspotenzial. Die durch Lochkorrosion hervor-

gerufene Schädigung des Aluminiums ist unter Begutachtung der Probenoberfläche mit freiem Auge deutlich erkennbar.

Die Auflösung des Zinks ist gekennzeichnet durch den Anstieg des Potentials. Der Potentialanstieg erfolgt zunächst nur langsam, in einer zweiten Phase etwas rascher und mit zunehmender Polarisationsdauer scheint sich das Potential asymptotisch einem Grenzwert zu nähern.

Für die Hybridplatine erscheint der Verlauf der Polarisationskurve als Kombination jener Kurvenverläufe, die an beiden Reinstoffen beobachtet wurden. Die beiden Werkstoffe Aluminium und Zink prägen die einzelnen Phasen der Polarisation bezüglich ihrer zugehörigen Potentialwerte unterschiedlich stark.

3.5.2 Qualitative Bewertung des Materialabtrags

Zur Untersuchung gelangen eine Polarisationsprobe vom Typ 1082 (Polarisationskurve siehe Seite 147) und eine weitere Korrosionsprobe nach zweiwöchiger Auslagerung im Salzsprühtest. Die Darstellung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse erfolgt anhand der licht- und elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

3.5.2.1 Polarisationsprobe

Während des Polarisationsvorganges kommt es zur Bildung verschiedener Korrosionsprodukte, welche sich zum Teil an der Probenoberfläche festsetzen. Da Ablagerungen dieser Art für die Untersuchung der Probenoberfläche störend sind, werden diese entfernt.

Probenaufbereitung

Die schonende und gleichzeitig effiziente Reinigung des Probenmaterials wird durch den Einsatz entsprechender Komplexbildner, wie sie in Tabelle 3.4 angeführt sind, gewährleistet. Während der Behandlung der Polarisationsproben mit Salpetersäure, wird darauf geachtet, dass die Benetzung von zinkhaltigen Komponenten mit Säure vermieden wird, da die Säure das Zink angreift und löst.

Werkstoff	Chemikalie	Dauer	Temperatur
Zink	Ammoniumacetat-Lösung 10%	5 min	70 °C
Stahl	Diammoniumcitrat-Lösung 20%	5 min	70 °C
Aluminium	Salpetersäure 70%	< 1 min	80 °C

Tab. 3.4: Arbeitsvorschrift zur Reinigung von Korrosionsproben mit Waschlösungen nach [39].

Diskussion der lichtmikroskopischen Aufnahme

Die Aufnahme aus Abbildung 3.33 zeigt eine starke Schädigung des Lotmaterials an der Ober- und Unterseite des Stahlblechs im Bereich der Zinkwellen. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass es sich beim aufgelösten Werkstoff um Zink handelt. Die Interpretation der Polarisationskurve von Seite 147 führte bereits zu dieser Annahme. Die Aluminiumwerkstoffe – sowohl das Blech als auch das Lot – bleiben ob der Polarisation weitgehend unbeschädigt. Selbiges gilt auch für das Stahlblech.

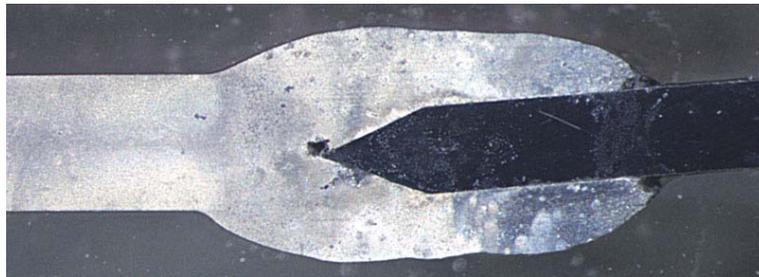


Abb. 3.33: Probe 1082 nach Polarisation. Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs. $I_P = 0,5$ mA. $t_P = 20,8$ h.

Diskussion der ESEM-Aufnahmen

Die Bilder aus dem Elektronenmikroskop mit den zugehörigen EDX-Analysen bestätigen, dass es sich beim abgetragenen Werkstoff vor allem um Zink handelt. Dies verdeutlicht der Vergleich der polarisierten Probe mit der nicht polarisierten: Im Lot, und zwar im Bereich der Zinkwelle, liegt der mittlere Gehalt an Zink bei der nicht polarisierten Probe bei etwa 46 Gewichtsprozent (Tab. 3.34(d)). An der polarisierten Probe ergeben die EDX-Messung in den Punkten spt556 und spt567 (Abb. 3.35) einen mittleren Zink-Anteil von nur 6,72 bzw. 2,65 Gewichtsprozent.

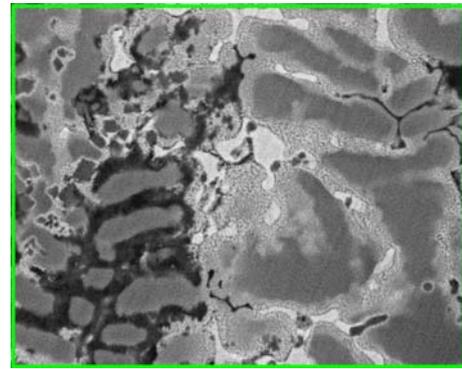
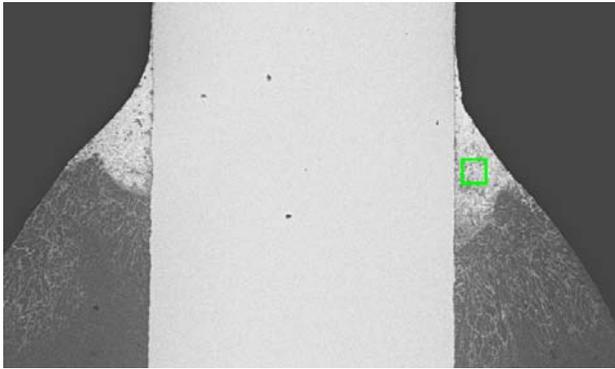
Die Untersuchung jenes Fügezones-Bereichs der zum überwiegenden Anteil aus dem Werkstoff Aluminium besteht und abseits der Zinkwelle lokalisiert ist (Abb. 3.36), zeigt eine nahezu unversehrte metallische Oberfläche. Nur in unmittelbarer Nähe zum Stahl, sind flächige Vertiefungen (grünes Quadrat in Abb. 3.36(a)) als Folge von Materialabtrag zu erkennen. Beim in Lösung gegangenen Material handelt es sich um Zink, welches sich während des Fügeprozesses als Bestandteil einer Aluminium-Zink-Phase in diesem Areal einlagerte.

In unmittelbarer Nähe zur Spitze des Stahlblechs ist eine Vertiefung im Lot sichtbar. Sie ist nicht auf die Auswirkung der Polarisation zurückzuführen, vielmehr handelt es sich hierbei um eine Inhomogenität in der Lotphase (vgl. dazu die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abschnitt 3.2.1.2 auf Seite 114).

Bei Betrachtung der übrigen Lot-Oberfläche in Abbildung 3.36(a) sind vereinzelte Löcher mit Durchmessern von etwa 30 - 50 μm sichtbar. Sie deuten auf beginnende Lochkorrosion am Aluminium in einem geringen Ausmaß hin.

Die Stahlkomponente in der Fügezone scheint von der elektrochemischen Belastung unversehrt geblieben zu sein. Der Stahl bleibt durch das Zink, welches einen Anstieg des Potentials bis zur Auflösung des Eisens über die gesamte Polarisationsdauer verhindert, weitgehend geschützt.

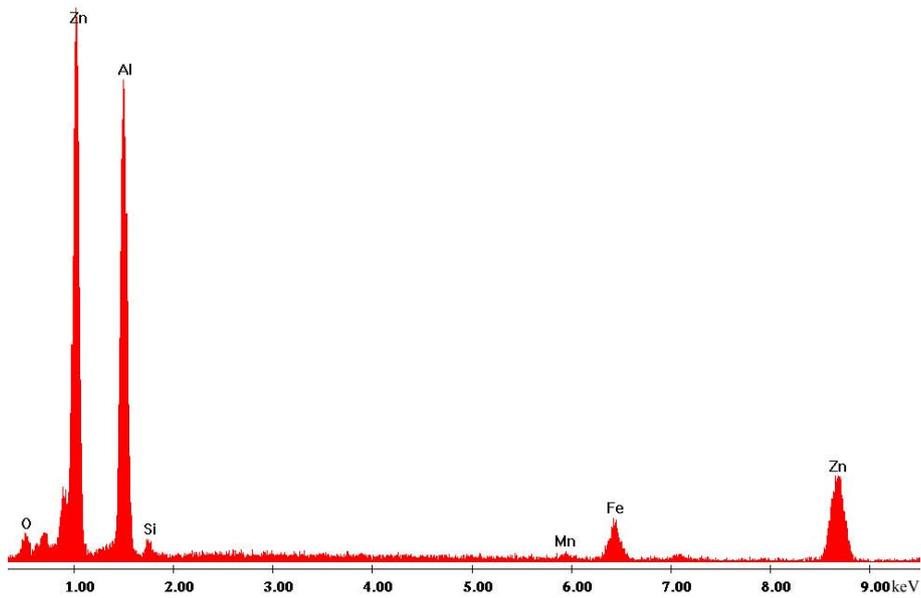
Einen weiteren beachtenswerten Bereich an der untersuchten Probenoberfläche zeigt Abbildung 3.37(a). Dabei handelt es sich um den vollkommen unbeschädeten intermetallischen



(a) Vergrößerung: 100x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.

(b) Detail zu 3.34(a). Spannung: 20 kV.

Vergrößerung: 5000x. Signal: BSE.



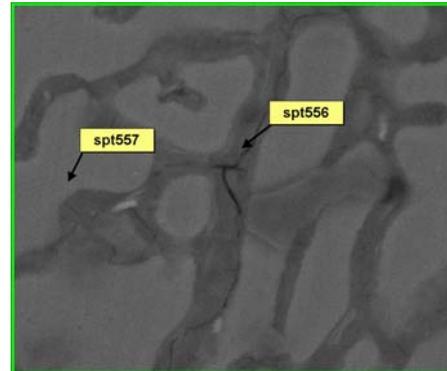
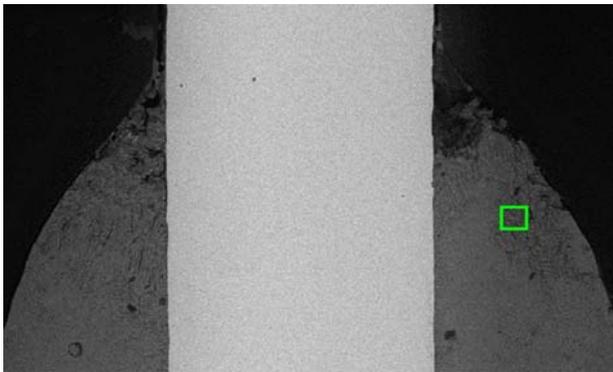
(c) EDX-Analyse der hellen Zn-reichen Phase aus Bild 3.34(b).

Element	O	Al	Si	Mn	Fe	Zn	gesamt
W%	5,18	39,12	1,51	0,86	7,23	46,10	100
A%	12,09	54,15	2,01	0,59	4,83	26,33	100

(d) Mittlere Elemente-Verteilung zu 3.34(c).

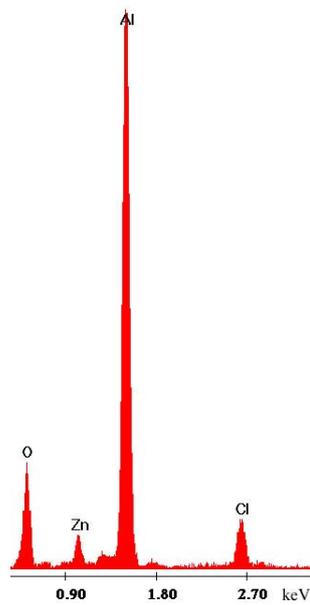
Abb. 3.34: Probe 1082 vor Polarisation. ESEM-Aufnahme der Zinkwellen und EDX-Analyse.

Phasensaum der polarisierten Probe. Vergleicht man die Häufigkeiten der einzelnen Elemente aus der EDX-Analyse in spt562 mit den Analysen in den Messpunkten 123, 124



(a) Vergrößerung: 87x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.

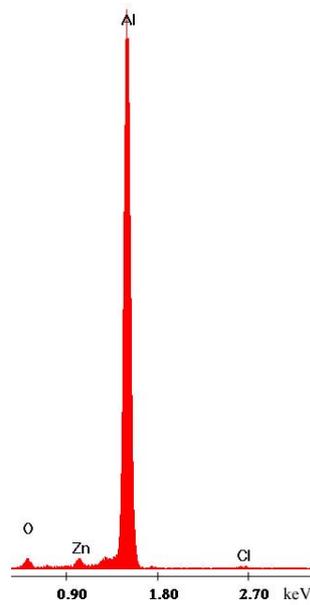
(b) Detail zu 3.35(a). Vergrößerung: 5000x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.



(c) EDX-Analyse spt556.

Element	W%	A%
O	32,18	47,34
Al	50,80	44,32
Cl	6,51	4,32
Fe	3,79	1,60
Zn	6,72	2,42
gesamt	100	100

(e) Analyse von spt556.

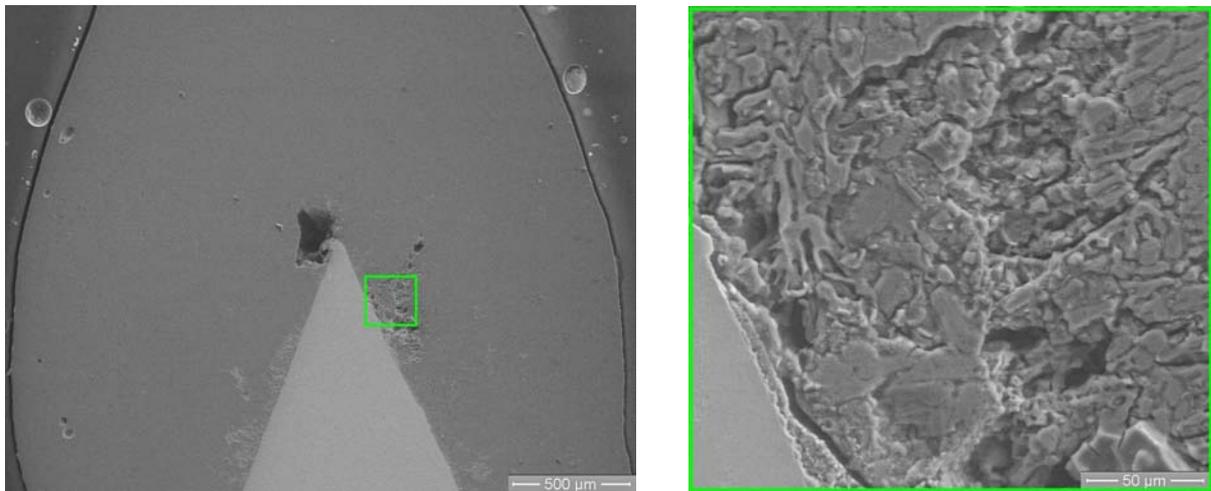


(d) EDX-Analyse spt557.

Element	W%	A%
O	8,10	13,37
Al	85,10	83,33
Cl	0,95	0,72
Fe	3,20	1,51
Zn	2,65	1,07
gesamt	100	100

(f) Analyse von spt557.

Abb. 3.35: Probe 1082 nach Polarisation. ESEM-Aufnahmen der Zinkwellen und EDX-Analyse. $I_P = 0,5$ mA, $t_P = 20,8$ Stunden.



(a) Vergrößerung: 100x. Signal: SE. Spannung: 20 kV.

(b) Detailaufnahme zu 3.36(a). Vergrößerung: 1000x. Signal: SE. Spannung: 20 kV.

Abb. 3.36: Probe 1082 nach Polarisation. ESEM-Aufnahmen vom Übergangsbereich Stahl-Aluminium. $I_P = 0,5 \text{ mA}$, $t_P = 20,8 \text{ Stunden}$.

und 125 an Probe 7 (vgl. Abbildung 3.20(b) auf Seite 131), so wird dieser optische Eindruck bestätigt. Daraus kann geschlossen werden, dass es am Probenquerschliff infolge der anodischen Polarisation zu keiner Schädigung des IMP kommt.

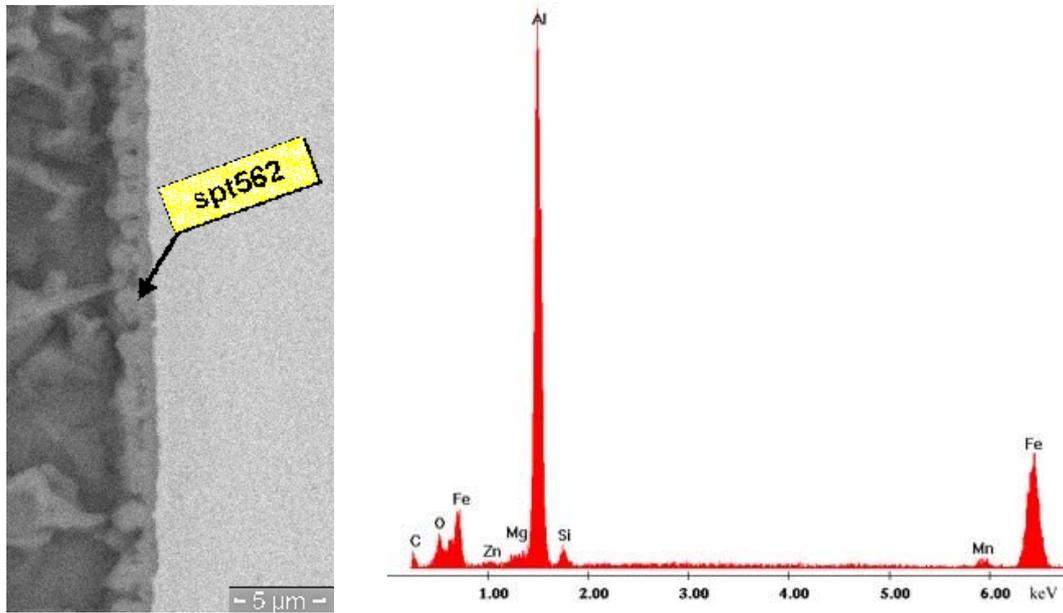
3.5.2.2 Korrosionsprobe aus dem Salzsprühtest

Die Diskussion der Schadensbilder erfolgt an einer Korrosionsprobe vom Typ 1082 nach einer zweiwöchigen Auslagerung im Salzsprühtest.

Diskussion der Aufnahme aus dem Lichtmikroskop

Die Aufnahme des Querschliffs in Abbildung 3.38 zeigt die Schädigung des Materials vor allem an der Schweißbraupe, wobei die Zinkwellen an der Ober- und Unterseite der Stahlkomponente am stärksten vom Materialabtrag als Folge von Korrosion betroffen sind.

Rechts unten im Bereich der Schweißbraupe fällt vermehrter Materialabtrag auf. Dieser steht vermutlich im Zusammenhang mit der Ausrichtung des Probenblechs in der Salzsprühkammer. Die Stahlkomponente der Zugprobe hatte in der Salzsprühkammer die Lage „oben“.



(a) Vergrößerung: 5000x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.

(b) EDX-Analyse spt562.

Element	Al	Si	Mn	Fe	Zn	Mg	O	gesamt
W%	48,09	2,17	1,99	37,57	1,15	1,10	7,93	100
A%	57,00	2,47	1,16	21,51	0,56	1,45	15,85	100

(c) Mittlere Elemente-Verteilung zu 3.37(b).

Abb. 3.37: Probe 1082 nach Polarisation. ESEM-Aufnahme des IMP. $I_P = 0,5$ mA, $t_P = 20,8$ Stunden.



Abb. 3.38: Probe 213 nach 2-wöchiger Auslagerung im Salzsprühtest. Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs.

Das bedeutet, dass die Zugprobe während des Tests in der Salzsprühkammer mit der Stahlkomponente nach oben - also zur Öffnung der Kammer hin - ausgerichtet war. Zudem stand das Probenblech nicht völlig vertikal in der Halterung, was zur Folge hatte, dass sich an der

Blechoberseite, und zwar dort, wo der Übergang Stahlblech/Schweißbraupe lokalisiert ist, während der gesamten Testdauer kondensierter Dampf in Form von Natriumchloridlösung ansammelte. Die ununterbrochene Benetzung dieser Stelle mit Elektrolytlösung bewirkt hier den vermehrten Materialabtrag.

Untersuchung im Elektronenmikroskop

Anhand von elektronenmikroskopischen Untersuchungen und entsprechenden EDX-Analysen kann abgeschätzt werden, welche Werkstoffkomponenten am stärksten dem korrosiven Angriff der NaCl-Lösung im Salzsprühtest unterliegen.

Abbildung 3.39 zeigt die BSE-Aufnahme einer intakten Zinkwelle am Querschliff einer nicht korrodierten Probe. In dieser Aufnahme sind die zinkreiche Phase im Lot als helle Linien erkennbar. Diese Linien verdichten sich innerhalb der Zinkwelle von links nach rechts hin, was darauf hindeutet, dass der Zinkgehalt innerhalb der Zinkwelle von links nach rechts zunimmt.

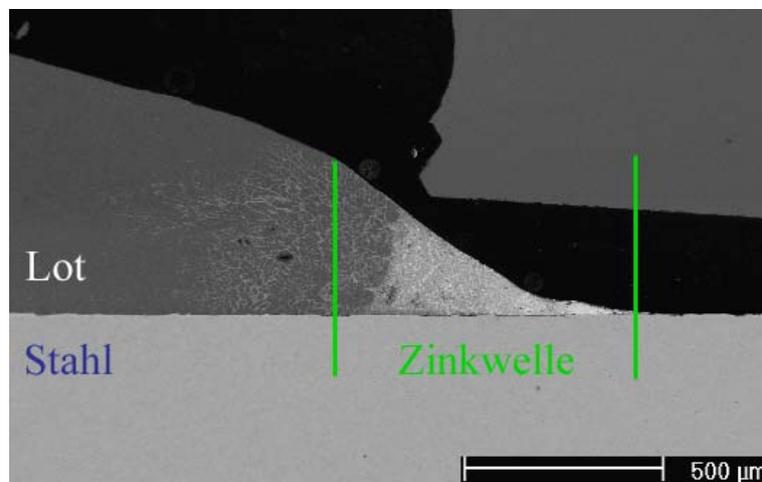
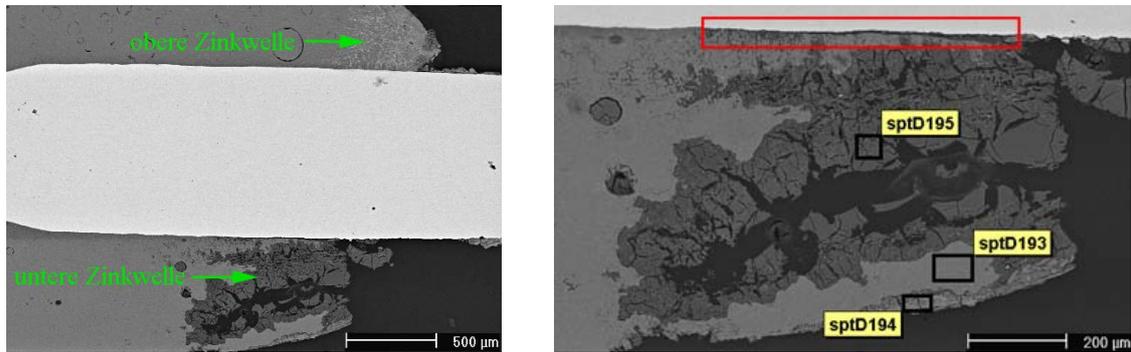


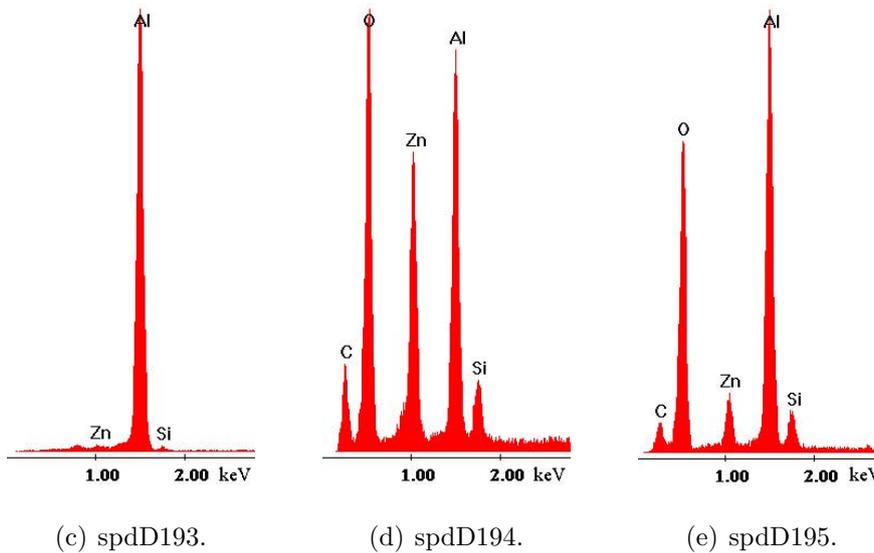
Abb. 3.39: Probe 7 nicht korrodiert. ESEM-Aufnahme der oberen Zinkwelle. Vergrößerung: 50x. Signal: BSE. Spannung: 10 kV.

Abbildung 3.40(a) zeigt den Querschliff der korrodierten Probe im Bereich der beiden Zinkwellen. Auch in dieser Aufnahme ist der vermehrte Materialabtrag an der unteren Zinkwelle deutlich erkennbar. Im Vergleich zu der Aufnahme aus Abbildung 3.39 fehlen hier zur Gänze jene hellen Bereiche, die auf die vermehrte Anwesenheit von Zink hin-



(a) Obere und untere Zinkwelle. Vergrößerung: 38x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.

(b) Detailaufnahme der unteren Zinkwelle. Vergrößerung: 100x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.



(c) spdD193.

(d) spdD194.

(e) spdD195.

Abb. 3.40: Probe 212 nach zweiwöchiger Auslagerung im SST.

deuten. Der Werkstoff Zink ist hier weitgehend in Lösung gegangen. Bestätigt wird dies durch die EDX-Analysen (Abb. 3.40) in den Messpunkte sptD193 und sptD195. Im Punkt sptD194 zeigt die Analyse jedoch einen unerwartet großen Anteil an Zink. Zurückgeführt wird der hohe Anteil an Zink auf die Anwesenheit von Korrosionsprodukten, die sich auf der zerklüfteten Probenoberfläche abgesetzt hatten und im Zuge der Probenreinigung nicht zur Gänze entfernt werden konnten.

Bemerkenswert ist jener Bereich in Abbildung 3.40(b), der durch das rote Rechteck hervorgehoben ist. Hier fällt ein mehrerer 100 μm langer Spalt an der Werkstoffgrenze Stahl-Lot

auf. In dieser Zone kommt es zur Unterwanderung des Lots durch die Elektrolytlösung und zur Ausbildung eines Spalts. Innerhalb des Spalts ist die Durchmischung der Elektrolytlösung mit frischem Kondensat stark gehemmt. Infolge von Sauerstoffmangel in der Lösung tritt Spaltkorrosion auf. Sie beeinflusst den Korrosionsprozess dahingehend, dass es hier zum beschleunigten Fortschreiten der Metallauflösung kommt.

Die Folgen der massiven Zinkauflösung an der oberen Zinkwelle zeigt Abbildung 3.41, wenngleich diese hier, bedingt durch die Lage des Probenblechs in der Salzsprühkammer, in einem geringeren Ausmaß als an der Probenunterseite auftreten. Ein Teil der Zinkwelle ist beinahe vollständig abgelöst und im noch vorhandenen Teil der Zinkwelle und an der Oberfläche der Schweißraupe ist Rissbildung feststellbar.

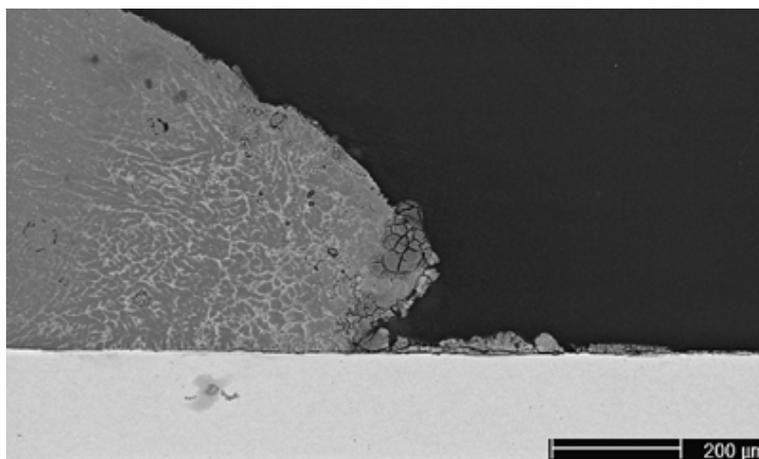
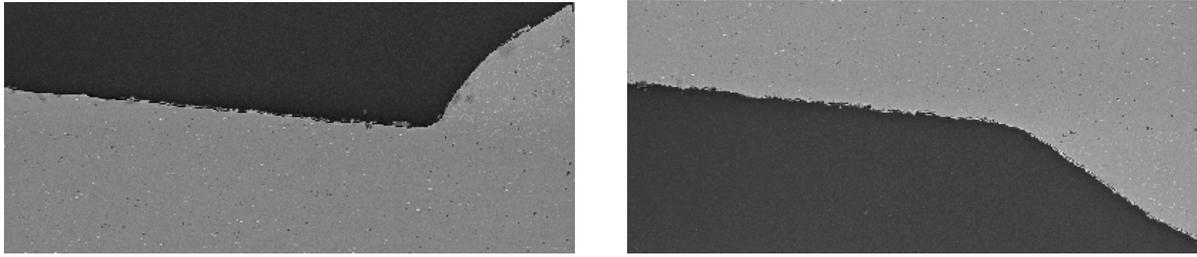


Abb. 3.41: Probe 212 nach zweiwöchiger Auslagerung im SST. Detailaufnahme der oberen Zinkwelle. Vergrößerung: 100x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.

Die Aufnahmen aus Abbildung 3.42 lassen erkennen, dass in den Arealen abseits der Zinkwellen die Oberfläche der Fügezone kaum durch Korrosion beeinträchtigt ist. Hier bieten die Passivschicht am Aluminiumblech bzw. auf den aluminiumreichen (oder zinkarmen) Phasen des Lotes und der Zinküberzug am Stahl ausreichenden Schutz vor dem korrosiven Medium. Bei der stellenweise, jedoch nur scheinbar beschädigten Oberfläche dieser Probenbereiche, handelt es sich lediglich um Ablagerungen von Korrosionsprodukten aus der Elektrolytlösung bzw. um Salzurückstände.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass der Werkstoff Zink in Folge der zweiwöchigen Pro-



(a) Probenoberseite. Vergrößerung: 100x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV. (b) Probenunterseite. Vergrößerung: 100x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.

Abb. 3.42: Probe 212 nach zweiwöchiger Auslagerung im SST. Aluminiumblech und Lot.

benauslagerung im Salzsprühtest teilweise aus der oberen Zinkwelle und größtenteils bzw. gänzlich aus der unteren Zinkwelle verschwunden ist. Der Bereich untere Zinkwelle weist tiefe Risse auf, welche das Lot bis hin zur Stahloberfläche durchwachsen. Der massive Zinkabtrag wird auf die Ausbildung von Spalten in diesem Bereich und das damit verbundene Auftreten von Spaltkorrosion zurückgeführt. Auch die Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit des Zinks durch die Ausbildung aluminiumhaltiger Phasen, welche gegenüber interkristallinem Angriff empfindlich sind, erscheint hier für das Fortschreiten der Korrosion als förderlich.

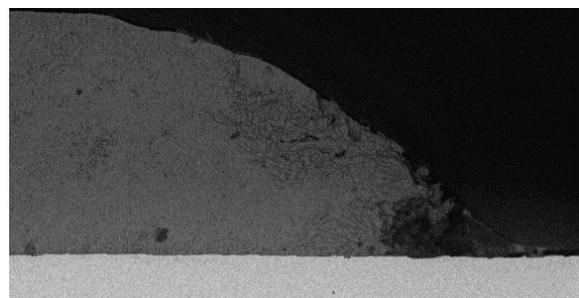
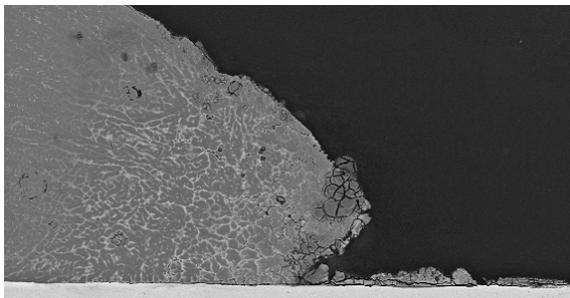
3.5.2.3 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

Die Schädigung des Probenmaterials tritt sowohl durch die korrosive Belastung im Salzsprühtest als auch durch die anodische Polarisation fast ausschließlich am Lot auf. Jene aus zinkhaltigen Mischphasen aufgebauten Bereiche, sind von den Auswirkungen der Korrosion besonders stark betroffen.

Allerdings stellt die intermetallische Phase zwischen Stahlkomponente und Lot, obwohl diese einen gewissen Zinkanteil aufweist, eine Ausnahme dar: An ihr können Korrosionsvorgänge infolge von anodischer Polarisation ausgeschlossen werden. Dies liegt wohl an der bekannten Korrosionsbeständigkeit der Fe/Al-Phasen und der Tatsache, dass Zink nur zu einem kleinen Anteil (vgl. Tab. 3.37(c)) in der Phase gelöst ist.

Die direkte Gegenüberstellung von den Aufnahmen der Zinkwellen beider Korrosionspro-

ben in Abbildung 3.43 zeigt nahezu identische Schadensbilder. Lediglich in den Bereichen links der Zinkwellen unterscheiden sich die Proben in der Zusammensetzung des Lots: In Abbildung 3.43(a) sind helle Linien, die als zinkreiche Phasen bestimmt wurden, sichtbar. Bei der Probe aus dem Polarisationsversuch fehlen diese Phasen zur Gänze. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Polarisation am Probenquerschliff durchgeführt wurde und somit das Zink aus den zinkreichen Phasen über die gesamte Querschnittsfläche hinweg oxidiert wurde.



(a) Obere Zinkwelle nach zweiwöchiger Auslagerung im SST. Vergrößerung: 100x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.

(b) Obere Zinkwelle nach Polarisation. Vergrößerung: 87x. Signal: BSE. Spannung: 20 kV.

Abb. 3.43: Korrosionsproben nach Auslagerung im SST und nach anodischer Polarisation. Vergleich der Zinkwellen.

Die weitgehende Übereinstimmung der Schadensbilder an den im SST ausgelagerten Proben und an den Proben aus der anodischen Polarisation bestätigen die Methode der anodischen Polarisation als geeignetes elektrochemisches Verfahren, welches für die Entwicklung eines beschleunigten Korrosionstests in Betracht gezogen wird.

3.5.3 Polarisation der Probenoberfläche

Zur Auswertung gelangen jene Polarisationskurven, die aus Polarisationsversuchen mit unterschiedlich abgedeckten Probenoberflächen erhalten wurden. Die entsprechenden Kurvenverläufe zeigt Abbildung 3.44. Sämtliche Potenzialwerte beziehen sich auf Ag/AgCl.

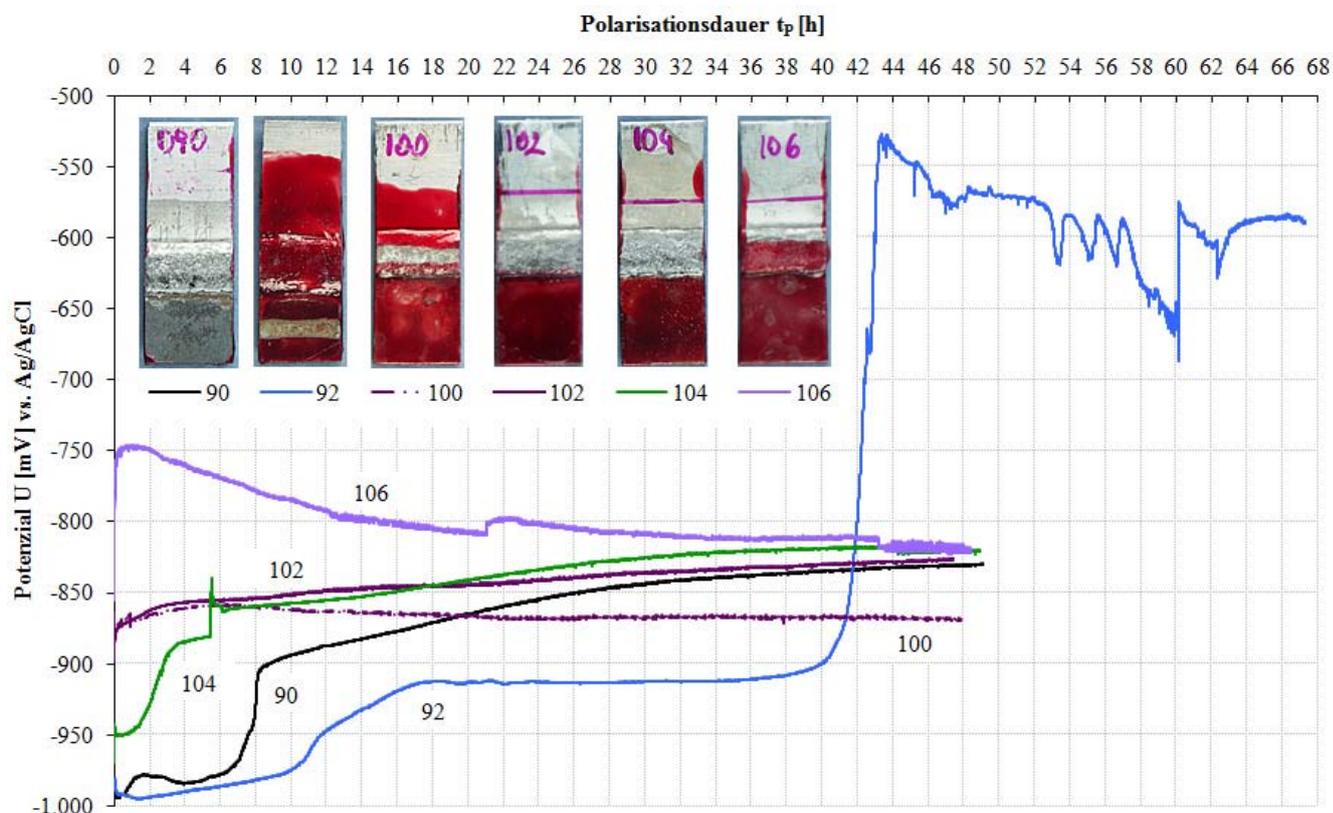


Abb. 3.44: Probe 1083 nach Polarisation. Polarisationkurven unterschiedlich abgedeckter Proben. j_P beträgt bei allen Versuchen $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%.

Probe 90

Der gesamte Oberflächenbereich der Probe wird polarisiert.

Vom Ruhepotential des Zinks (-992 mV) aus erfolgt der Anstieg der Kurve um etwa 10 mV , danach bewegt sich das Potenzial innerhalb eines Potenzialfensters von etwa 10 mV in dem es leicht abfällt und danach wieder ansteigt. Zwischen den Stunden 6 und 8 erfolgt ein steiler Potenzialanstieg um einen Betrag von etwa 90 mV . Während der folgenden 14 Stunden verläuft der Kurvenanstieg bis auf -850 mV nahezu linear. Danach flacht die Kurve immer stärker ab, sie nähert sich dabei asymptotisch jener Kurve an, welche der polarisierten Aluminium-Probe (102) zugehörig ist.

Probe 92

Die Polarisierung erfolgt an der verzinkten Stahloberfläche.

Ausgehend vom Ruhepotenzial bei -990 mV steigt die Spannung innerhalb der ersten Stunde auf -980 mV an, anschließend sinkt sie auf ein Minimum von -995 mV ab. Die folgenden 9 Stunden Polarisation verlaufen unter einem Potenzialanstieg um 20 mV auf etwa -975 mV. Im Intervall zwischen Stunde 10 und 18 verläuft die Kurve steiler, bis -912 mV erreicht sind. Dieser Wert wird während der weiteren 18 Stunden gehalten. Zwischen Stunde 38 und 42 erhöht sich das Potenzial um einen Betrag von 380 mV. Die Zinkbeschichtung des Stahlblechs ist nun so weit zerstört, dass der Einfluss des in Lösung gehenden, nunmehr ungeschützten Eisens, für einen steilen Kurvenanstieg bis auf Potenzialwerte um -530 mV sorgt. Während der nächsten 24 Stunden zeigt die Kurve verhältnismäßig starke Potenzi-
alschwankungen um einen durchschnittlichen Wert von etwa -600 mV.

Probe 100

Polarisiert wird der weniger zinkhaltige Lotbereich.

Ausgehend vom Ruhepotenzial bei -900 mV steigt die Kurve während der ersten 6 Stunden bis auf ein Potenzialmaximum von -680 mV an. Während der nächsten 16 Stunden sinkt die Kurve auf bis zu -690 mV ab und verbleibt dort bis zum Ende der Polarisationsdauer. Die gemessenen Potentiale liegen zwischen dem Korrosionspotential des Zinks und dem Lochkorrosionspotential von Aluminium. Das Zink beeinflusst hier – wegen seines geringen Anteils im Lot – die Potenzialwerte nur geringfügig. Das relativ hoch liegende Potenzialniveau ergibt sich hauptsächlich aus dem Einfluss des Aluminiums.

Probe 102

Aluminiumblech und Lotbereich exklusive Zinkwelle gelangen zur Polarisation.

Das Ruhepotenzial beträgt -898 mV und von dort aus zeigt sich ein zur Polarisationskurve von Probe 100 paralleler Kurvenverlauf – lediglich verschoben um einen Betrag von etwa 5 mV. Danach erfolgt bis zum Ende der Polarisationsdauer ein langsamer Potenzialanstieg von -855 mV auf -828 mV. Die Potenzialkurve nähert sich asymptotisch der Kurve für das

Aluminium (106). Analog zur Messung 100 zeigt auch diese Kurve einen vom Aluminium dominierten Verlauf. Aufgrund des kleinen Verhältnisses Zn/Al in diesem Lotbereich, beeinflusst das Zink den Potenzialverlauf nur geringfügig.

Probe 104

Die Polarisation erfolgt an Aluminium, Lot und Zinkwelle.

Das Ruhepotenzial für diese Probe liegt mit einem Wert von -965 mV im Vergleich zu den Potenzialen der Proben 100 und 102 deutlich niedriger. Die Potenzialwerte sind während der ersten 6 Stunden stark vom Zink – der überwiegende Gefügebestandteil der Zinkwelle – geprägt. Während der nächsten 19 Stunden steigt die Kurve konkav gekrümmt von -860 mV auf -830 mV an. Das Krümmungsverhalten zeigt, dass das Zink noch nicht vollständig aus dem Gefüge gelöst ist, es beeinflusst die gemessenen Potenzialwerte. Bis zum Ende der Polarisationsdauer steigt das Potenzial bis auf -825 mV an, die Kurve deckt sich mit jener des Aluminiums (106).

Probe 106

Polarisiert wird der von Zink weitgehend freie Bereich des Lotes und das Aluminiumblech. Die Messung zeigt ein Ruhepotenzial von -830 mV. Von da aus steigt das Potenzial innerhalb weniger Minuten auf -750 mV an. Anschließend erfolgt die stetige Verringerung des Potenzials bis auf -810 mV. Nach insgesamt 43 Stunden zeigt die Kurve einen abrupten Abfall um 10 mV. Danach bleibt das Potenzial bis zum Ende der Polarisationsdauer konstant.

3.5.4 Korrosionsmechanismus an anodisch polarisierten Hybridplatinen

Aus der Analyse der Polarisationskurven, welche aus Messungen an Reinstoffen und an Oberflächen unterschiedlich abgedeckter Hybridplatinen erhalten wurden, kann ein Mechanismus für die Metallauflösung an anodisch polarisierten Hybridplatinen abgeleitet werden. Es wird zwischen 3 bzw. 4 Phasen unterschieden (vgl. dazu die Polarisationskurven aus

den Abb. 3.30, 3.31 und 3.44):

Phase I

In der ersten Phase der anodischen Polarisation kommt es ausschließlich zur Auflösung des Zinks, welches zum einen Bestandteil der stahlseitigen Verzinkung ist und zum anderen in der Zinkwelle der Fügezone auftritt. Begleitet wird dieser Vorgang von einem langsamen Potenzialanstieg zu um etwa 100 mV positiveren Werten hin.

Phase II

Zink ist noch nicht zur Gänze in Lösung gegangen – das Potenzial ist immer noch von der Anwesenheit des Zinks geprägt. Jedoch beginnt in dieser Phase auch das Aluminium in Lösung zu gehen. Die Potenzialwerte steigen langsam an in Richtung Lochkorrosionspotenzial des Aluminiums. Die Kurve zeigt in dieser Phase eine leicht konkave Krümmung.

Phase III

Dieser Abschnitt ist geprägt von der Auflösung des Aluminiums. Die Polarisationskurve zeigt ein konvexes Krümmungsverhalten und nähert sich dabei dem Lochkorrosionspotenzial von Aluminium an. Wird weiter polarisiert, so verläuft die Kurve linear in der Höhe des Lochkorrosionspotenzials und es kommt zu einem flächigen Materialabtrag am Aluminiumblech.

Phase IV

Nach entsprechend langer Polarisationsdauer kommt es zu einem starken Anstieg der Potenzialwerte (vgl. Messung 92, Abb. 3.44) bis zum Korrosionspotenzial von Eisen. Der anodische Strom bewirkt nun auch die Auflösung des völlig ungeschützten Stahlblechs.

3.5.5 Quantifizierung des Materialabtrags

Die quantitative Erfassung des Materialabtrags durch anodische Polarisation dient dazu, um Probenmaterial unterschiedlicher Grundwerkstoffe hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit bewerten zu können.

3.5.5.1 Vergleich des errechneten Massenabtrags mit dem gemessenen Massenabtrag

In Abschnitt 3.5.1.1 erfolgt auf den Seiten 145ff. die Auswertung der Polarisationskurven für die Reinstoffe Aluminium (Blech/Lot) und Zink. Anhand dieser Polarisationskurven wird unter Verwendung von t_P und dem vorgegebenen Polarisationsstrom I_P die abgetragene Masse für jeden Werkstoff nach Gl. (1.44) berechnet. Auf Grundlage dieser Ergebnisse werden die Massen der einzelnen Werkstoffkomponenten aus Polarisationsversuch 90 unter Berücksichtigung der entsprechenden Polarisationskurve (Abb. 3.44, S. 160) exemplarisch durch Rechnung ermittelt. Diese Werte fasst Tabelle 3.5 zusammen.

Werkstoff/Probe	m_W [mg]	m_{Re} [mg]	$(m_W - m_{Re})/m_{Re}$ [%]
AW6181A	46,6	36	29,4
AlSi5	89,8	69,4	29,4
Zn	4,4	2,8	57,1
90	52	35,3	47,3

Tab. 3.5: Abgetragene Werkstoffmassen durch anodische Polarisation.

Sowohl für das Zink als auch für das Aluminium ergeben sich bemerkenswert große Differenzen zwischen den Ergebnissen für den Massenabtrag aus Rechnung (m_{Re}) und Wägung (m_W). Die Wägung zeigt für die beiden Al-Werkstoffe einen um 29,4 % größeren Massenverlust als die Rechnung. Im Falle von Zink ist diese Relation mit 57,1 % noch wesentlich größer. Als eine von mehreren möglichen Ursachen für diese eklatanten Unterschiede wird die Eigenkorrosion der Materialien während des Polarisationsvorganges angesehen, vgl. [38]. Jener Massenanteil, der aufgrund von Eigenkorrosion, welche bedingt durch die Reduktion des in der Elektrolytlösung vorhandenen Sauerstoffs auftritt, in Lösung geht, fließt hier nicht in die Rechnung ein. Eine exemplarische Berechnung des Massenabtrags unter Berücksichtigung des Sauerstoffgrenzstroms i_O erfolgt für Messung 92 weiter unten.

Infolge der Polarisation von Hybridplatinen zeigte sich in einer Reihe von Massenabtrag-

Berechnungen, dass unter Berücksichtigung der für die Reinstoffe ermittelten Quotienten $(m_W - m_{Re})/m_{Re}$, Werte für den Massenabtrag erhalten werden, die jenen aus der Wägung sehr nahe kommen. Unter Verwendung des Korrekturfaktors F_k

$$F_k = 1 + \frac{m_W - m_{Re}}{m_{Re}} \quad (3.1)$$

ist es möglich, jene Werkstoffmassen, die während des Polarisationsvorganges in Lösung gegangen sind, auf einfache Weise nach den Gleichungen (3.2) und (3.3) zu berechnen:

$$m_{Al} = m_{Re}(Al) \cdot F_k(Al) \quad (3.2)$$

$$m_{Zn} = m_{Re}(Zn) \cdot F_k(Zn) \quad (3.3)$$

Werden die Gleichungen (3.2) und (3.3) zur Berechnung des gesamten Massenverlusts an Probe 90 herangezogen, so ergibt sich für diesen ein Wert von 49,66 mg. Die nunmehr geringe Differenz zu dem aus der Wägung gewonnen Wert kann einerseits mit dem zusätzlichen Verlust an Masse infolge der Probenreinigung erklärt werden. Andererseits werden als weitere Fehlerquellen, die aus der Polarisationskurve resultierenden und nur bedingt exakt abschätzbaren, jedoch für die Berechnungen erforderlichen Zeitspannen, in denen die verschiedenen Werkstoffe in Lösung gehen, in Betracht gezogen.

Quantifizierung des Massenabtrags unter Berücksichtigung des Sauerstoffgrenzstroms am Beispiel von Messung 92

Die Quantifizierung der in Lösung gegangenen Zinkmasse an Probenblech 92 wird nun unter Berücksichtigung der durch Sauerstoffreduktion bedingten Korrosionsrate durchgeführt. Hierfür wird der Sauerstoffgrenzstrom i_O ¹ herangezogen (vgl. Abb. 3.45), welcher im direkten Verhältnis zur Korrosionsrate steht. Die Grenzstromdichte j_O ist bereits aus vorangegangenen Stromdichte-Potenzialmessungen an verzinktem Stahlblech bekannt, vgl. dazu Abb. 3.27, S. 141. Aus dem Verlauf der Polarisationskurve für Messung 92 kann geschlossen werden, dass die gesamte Zinkauflage innerhalb der ersten 43 Stunden des Polarisationsintervalls in Lösung geht.

¹Der Sauerstoffgrenzstrom ergibt sich aus dem Produkt der Sauerstoffgrenzstromdichte und der Probenoberfläche.

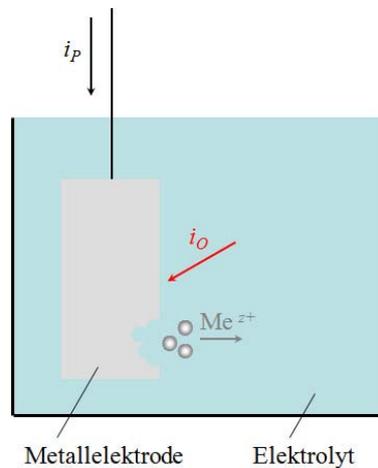


Abb. 3.45: Beeinflussung der Metallauflösung durch den Sauerstoffgrenzstrom i_O während anodischer Polarisation.

Die Berechnung der abgetragenen Werkstoffmassen erfolgt wiederum nach Gleichung (1.44). Jene, in der Berechnung eingesetzten Größen, sind in folgender Übersicht zusammengefasst:

polarisierte Oberfläche	$A = 0,16 \text{ cm}^2$
Polarisationsstrom	$i_p = 0,08 \text{ mA}$
Polarisationsdauer	$t_P = 43 \text{ h}$
Sauerstoffgrenzstromdichte	$j_O = 0,03 \text{ mA/cm}^2$
Sauerstoffgrenzstrom	$i_O = 0,0048 \text{ mA}$
Molmasse von Zink	$M_{Zn} = 65,38 \text{ g/mol}$

Infolge des Polarisationsstroms i_P abgetragene Zinkmasse m_{el} :

$$m_{el} = \frac{i_P \cdot t_P \cdot M_{Zn}}{z \cdot F} = 4,20 \text{ mg} \quad (3.4)$$

Infolge des Sauerstoffgrenzstroms i_O abgetragene Zinkmasse m_O :

$$m_O = \frac{i_O \cdot t_P \cdot M_{Zn}}{z \cdot F} = 0,25 \text{ mg} \quad (3.5)$$

Die gesamte in Lösung gegangene Zinkmasse m_{ges} errechnet sich aus

$$m_{ges} = m_{el} + m_O \quad (3.6)$$

und beträgt 4,45 mg. Jener Massenanteil von Zink, der bedingt durch den Sauerstoffgrenzstrom in Lösung geht, beträgt somit in Relation zur gesamten abgetragenen Zinkmasse 5,6 %. Dieses Verhältnis entspricht freilich auch dem Verhältnis $j_O/(j_P + j_O)$.

Die Masse der Zinkauflage wird für die verwendete Stahlblechtype vom Hersteller mit 200 g/m^2 angegeben. Die Zinkauflage der in Messung 92 polarisierten Probenoberfläche verfügt damit über eine Masse von 3,2 mg. Nach Rechnung bewirkt die im Versuch umgesetzte Ladungsmenge jedoch einen wesentlich größeren Massenabtrag von 4,45 mg. Der tatsächliche Massenverlust ist damit um etwa 39 % größer als der durch die Zinkauflage theoretisch mögliche. Erklärt wird dieser Sachverhalt mit der stellenweise Unterwanderung des Abdecklackes durch die Elektrolytlösung während des Polarisationsvorganges. Somit ergibt sich eine vergrößerte, dem Polarisationsstrom und der Eigenkorrosion ausgesetzte Probenoberfläche, welche zu einer größeren Menge an abgetragenen Zink führt.

3.5.5.2 Weißlichtmikroskopie

Die dargelegten Untersuchungsergebnisse stammen von einer Polarisationsprobe des Typs 1084; $j_P = 0,05 \text{ mA/cm}^2$, $t_P = 21,1 \text{ h}$. Abbildung 3.46 zeigt den untersuchten Ausschnitt der Probenoberfläche. Im linken Bild stellen die verschieden eingefärbten Oberflächenbereiche die unterschiedlichen Abtragstiefen dar. Drei Tiefenprofile der Probenoberfläche zeigt die Abbildung 3.47. Als Referenzfläche bzw. -höhe zur Berechnung der Abtragstiefen dient die Oberfläche der Stahlkomponente. An ihr ist kaum Abtrag durch Korrosion feststellbar, dafür spricht der waagrechte und annähernd glatte Verlauf der Linie in Abb. 3.47(b) in der Mitte des Scanbereiches. Die außerordentliche Korrosionsbeständigkeit der Stahloberfläche ist zudem aus vorangegangenen Untersuchungen bekannt.

In den Abbildungen 3.47(a), 3.47(c) und 3.47(e) signalisiert der jeweilige rote Pfeil die Richtung, in der das Mikroskop über die Probenoberfläche geführt wird. Die gezackten Linien in beiden Diagrammen aus den Abbildungen 3.47(d) und 3.47(f) zeugen von einer rauen, unebenen Oberfläche. Zum Stahlblech hin nimmt die Abtragtiefe infolge von starkem Materialabtrag deutlich zu. Untersuchungen an Probenmaterialien aus CV und anodischer

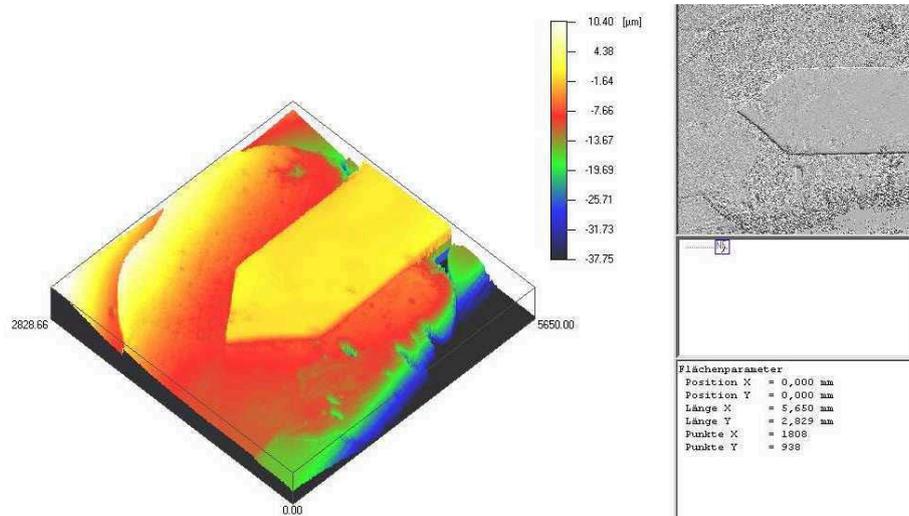


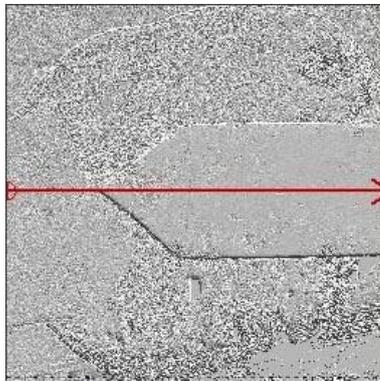
Abb. 3.46: Untersuchung der Probenoberfläche mittels Weißlichtmikroskops. Rechts oben zeigt das Graustufenbild den untersuchten Bereich der Probenoberfläche. Anhand der farbigen 3D-Darstellung werden die unterschiedlichen Abtragstiefen anschaulich gemacht.

Polarisation machten den besonders starken Abtrag von Zink und zinkhaltigen Phasen im Lot mehrfach deutlich. Auffallend ist jedoch der stellenweise tiefe Abfall der Linie bis zu einem Wert von etwa $-76 \mu\text{m}$. Offenbar können Poren, die in den Graustufenbildern deutlich als tiefere Löcher erkennbar sind, durch das Mikroskop nicht wahrheitsgetreu erfasst werden.

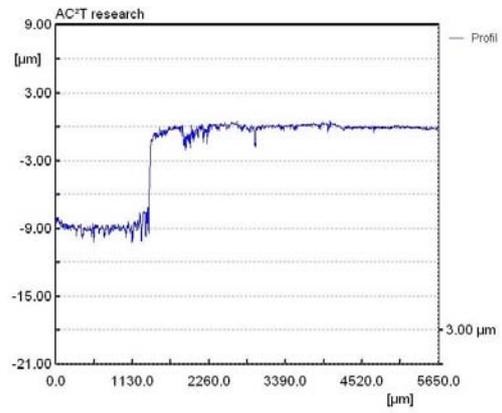
Unklar ist der Verlauf der Tiefenprofil-Linie in Abbildung 3.47(f) rechts der Stahlkomponente. Für den relativ steilen Anstieg der Linie bis über das Niveau des Stahlblechs hinaus, gibt es keine plausible Erklärung.

Das Verfahren der Konfokalmikroskopie erlaubt es, das Abtragsvolumen und die mittlere Abtragstiefe an der untersuchten Probe zu erfassen. Die obere Grafik in Abbildung 3.48 zeigt das 3D-Bild der untersuchten Probe. Die daraus errechnete mittlere Abtragstiefe beträgt $9,59 \mu\text{m}$. Die Volumenberechnung basiert auf den, in Abb. 3.48(b) schwarz schraffierten Oberflächenbereich und ergibt einen Wert von $1,13 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$.

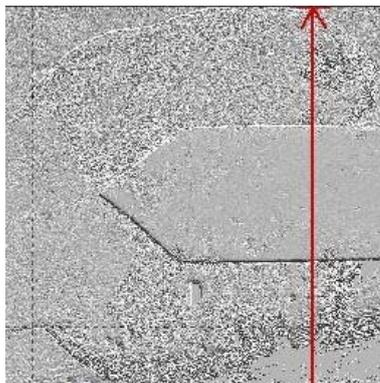
Unter Einbeziehung der spezifischen Dichten der abgetragenen Gefügekomponenten kann nun anhand des Abtragsvolumens der korrosionsbedingte Massenverlust berechnet werden. Tatsächlich handelt es sich dabei vielmehr um eine größenordnungsmäßige Abschätzung,



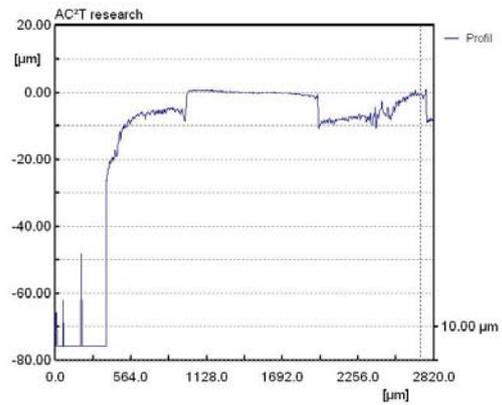
(a)



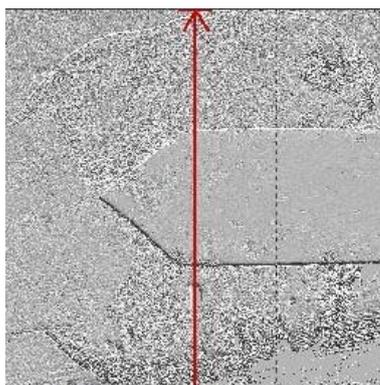
(b)



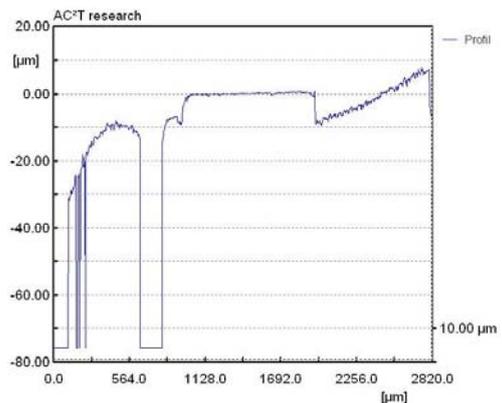
(c)



(d)

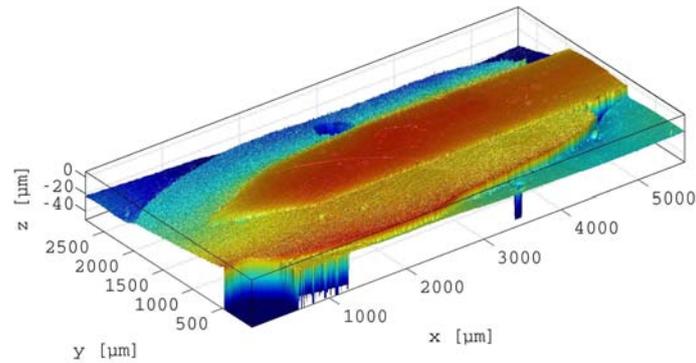


(e)

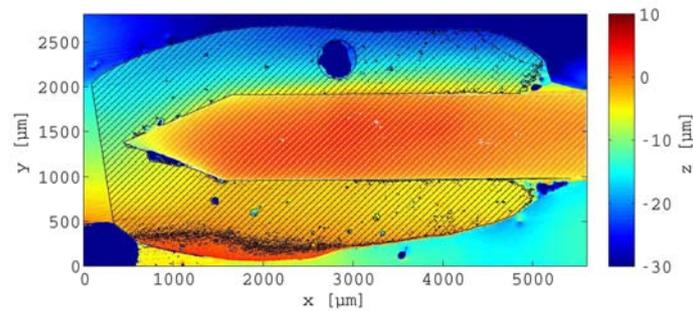


(f)

Abb. 3.47: Mittels Weißlichtmikroskopie erstellte Tiefenprofile einer polarisierten Probe vom Typ 1084; $I_P = 0,05 \text{ mA}$, $t_P = 21,1 \text{ Stunden}$.



(a)



(b)

Abb. 3.48: Graphische Darstellungen der Probenoberflächen als Ergebnisse aus dem Verfahren zur Berechnung des Abtragsvolumens und der Abtragtiefe mittels Konfokalmikroskopie.

da für eine exakte Quantifizierung der abgetragenen Werkstoffmasse die Kenntnis von der spezifischen Dichte des Gefüges erforderlich ist. Unter der Annahme, dass es sich im vorliegenden Fall beim abgetragenen Werkstoff um reines Aluminiumlot AlSi5 handelt (vgl. schraffierten Bereich in Abb. 3.48(b)), ergibt sich mit $\rho_{AlSi5} = 2,68 \text{ g/cm}^3$ [40] nach

$$m = \rho \cdot V \quad (3.7)$$

ein gerundeter Wert von $3,03 \cdot 10^{-4} \text{ g}$. Die Gegenüberstellung dieses Wertes mit den Ergebnissen aus Wägung bzw. Rechnung zeigt Tabelle 3.6:

Verfahren	Δm
konfokale Weißlichtmikroskopie	$3,03 \cdot 10^{-4} \text{ g}$
Wägung	$9,51 \cdot 10^{-4} \text{ g}$
Berechnung	$9,74 \cdot 10^{-4} \text{ g}$

Tab. 3.6: Anwendung dreier unterschiedlicher Verfahren¹ zur Ermittlung der abgetragenen Werkstoffmasse. Probenotyp 1084; $I_P = 0,05 \text{ mA}$, $t_P = 21,1 \text{ Stunden}$.

3.5.5.3 Zusammenfassung

Die Wägung als Methode zur Erfassung des Massenabtrags an Polarisationsproben erscheint nicht nur als einfach durchführbar sondern auch als sehr zuverlässig. Diese Methode ermöglicht es, die Gesamtmasse an in Lösung gegangener Werkstoffe exakt und unter geringem Zeitaufwand zu bestimmen. Jedoch kann anhand der Wägung keine Aussage darüber getroffen werden, in welchen zeitlichen Abschnitten der Polarisation die einzelnen Werkstoffe in Lösung gehen.

Abtragsberechnungen nach dem Faradayschen Gesetz erlauben neben der Berechnung des gesamten Massenabtrags auch die Ermittlung der Abtragsmengen in bestimmten Zeitintervallen des Polarisationsversuchs. Allerdings setzt diese Methode ein eingehendes Studium von Polarisationskurven und die damit verbundene Kenntnis darüber, ab welchem Zeitpunkt des Polarisationsvorganges eine bestimmte Werkstoffkomponente in Lösung geht, voraus. Die Gesamtmasse an durch Korrosion in Lösung gegangener Elektrodenmasse setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Aus dem Massenanteil, der im direkten Verhältnis zum zugeführten anodische Strom I_P steht und jenem Anteil, der infolge von Eigenkorrosion des Werkstoffes in Lösung geht. Der zuletzt genannte Massenanteil steht im direkten Zusammenhang mit dem Vorhandensein von Sauerstoff in der Elektrolytlösung und somit mit der Reduktion des selbigen. Die Bedingungen im korrosiven Medium bestimmen die Größe des

¹Die Berechnung des Massenabtrags erfolgt auf Grundlage der entsprechenden Polarisationskurve und unter Berücksichtigung der in Abschnitt 3.5.5.1 ermittelten Korrekturfaktoren.

durch Sauerstoffreduktion bedingten Massenanteils. Das Größenverhältnis zwischen den Anteilen aus anodischer Polarisation und Sauerstoffreduktion ist variabel – je kleiner der Polarisationsstrom ist desto größer ist der relative Anteil des Massenabtrags, welcher durch Sauerstoffreduktion bedingt ist. Als zusätzliche Fehlerquelle bei der Berechnung der abgetragenen Werkstoffmassen wird bei abgedeckten Proben die mögliche Unterwanderung des Abdecklackes durch die Elektrolytlösung angesehen. Dies führt zu einer Vergrößerung der Polarisationsfläche und damit zu einem fehlerhaften Rechenergebnis.

Anhand der hier dargestellten Untersuchungsergebnisse erscheint die Methode der Weißlichtmikroskopie zur Quantifizierung des Materialabtrags an korrodierten Oberflächen als unzureichend. Ausschlaggebend dafür ist vor allem jener Umstand, dass für tiefere Löcher mit geringen Durchmessern, die in Folge von Lochkorrosion entstanden sind, keine wahren Messwerte zur einwandfreien Auswertung der Untersuchung gewonnen werden können. Zudem muss für eine exakte Quantifizierung der abgetragenen Werkstoffmasse die genaue elementare Zusammensetzung des Gefüges bekannt sein.

3.5.6 Polarisation der Zugproben

Um den Fortschritt des Materialabtrags qualitativ überprüfen zu können, wird der Polarisationsversuch 1 zweimal und der Polarisationsversuch 2 einmal zwecks optischer Prüfung des Probenmaterials unterbrochen. Hierfür werden die Probenbleche der Elektrolytlösung entnommen, mit destilliertem Wasser gespült und hinterher im Trockenschrank bei einer Temperatur von 60 °C getrocknet. Anschließend werden mittels Digitalkamera Aufnahmen der den einzelnen Korrosionsstadien entsprechenden Schadensbilder gemacht.

Es folgt die Diskussion der Schadensbilder:

3.5.6.1 Versuch 1

In diesem Polarisationsversuch wird die an die Größenverhältnisse der Zugproben angepasste Polarisationsstromdichte, wie sie auch im finalen Versuch zur Anwendung kommen wird, ermittelt. Für Probenblech A wird der Wert für j_P auf die gesamte Probenoberfläche

bezogen, im Falle von Blech B auf die Oberfläche der Schweißnaht.

Probenblech A

Spannung	Vorwiderstand	Stromstärke	Polarisationsfläche	Stromdichte	Polarisationsdauer
12,0 V	300 Ω	40,0 mA	80 cm ²	0,50 mA/cm ²	100 h

Tab. 3.7: Versuchsparameter für das Probenblech A aus Polarisationsvorversuch 1.

Polarisationsdauer: 27,5 Stunden Die Aufnahmen in den Abbildungen 3.49 und 3.50 zeigen deutlich die angegriffene Zinkschicht an der Stahlkomponente. Zudem lassen die Detailaufnahmen des Fügebereichs einen beträchtlicher Materialabtrag an der Zinkwelle erkennen, wobei dieser an der Vorderseite (grün umrahmtes, oberes Bild; Abb. 3.50) und an der Rückseite (rot umrahmtes, unteres Bild; Abb. 3.50) des Blechs unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Ein derartiger asymmetrischer Materialabtrag fiel schon früher an einer Vielzahl von Proben aus zykovoltammetrischen Messungen und auch an Zugproben aus dem Salzsprühtest auf (Abschnitt 3.5.7 beschäftigt sich im Detail mit diesem Phänomen).

Das Aluminiumblech zeigt an seiner Oberfläche eine bräunliche Tönung und vereinzelte Spuren von Korrosion – vor allem an jenen Stellen, wo durch mechanische Einwirkungen bereits vor dem Polarisationsversuch Verletzungen der Aluminiumoxidschicht in Form von Kratzern vorliegen.

Polarisationsdauer: 50,5 Stunden Der Materialabtrag schreitet deutlich erkennbar fort.

Die mittlere Aufnahme aus Abbildung 3.49 zeigt, dass dabei nicht nur der Werkstoff Zink von der Auflösung betroffen ist.

Ebenso sind Korrosionserscheinungen am Aluminiumblech erkennbar. Wiederum sind es die ursprünglich mit Kratzern versehenen Oberflächenbereiche, die besonders stark von der Zerstörung betroffen sind. Aber auch vormals unversehrte Oberflächenbereiche zeigen nun unregelmäßig verteilte Löcher. Hierbei handelt sich um Lochfraß,

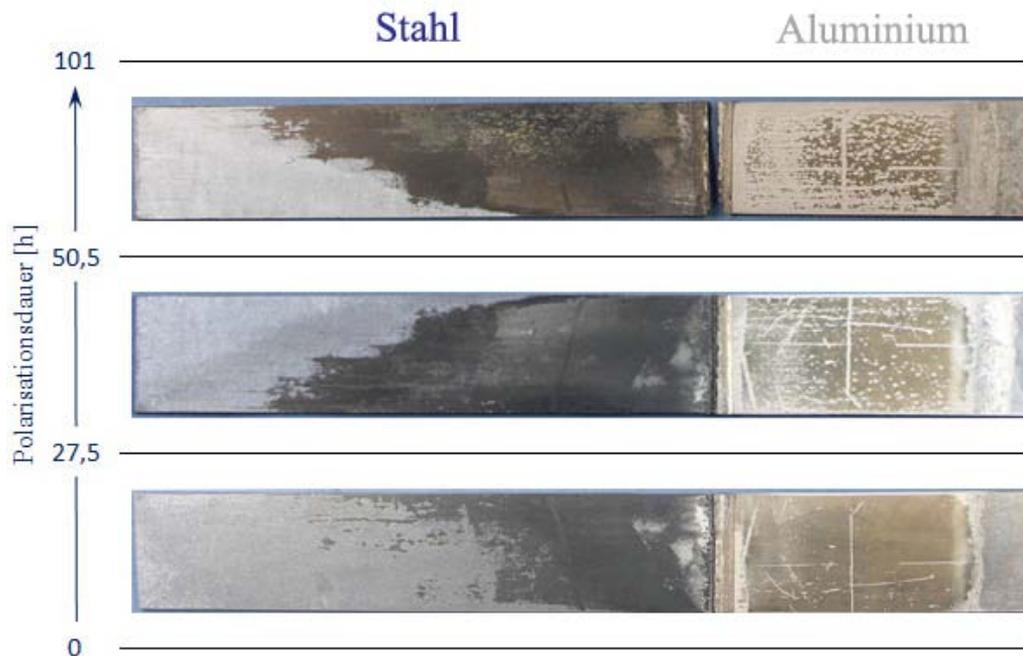


Abb. 3.49: Versuch 1, Probenblech A ($j_P = 0,50 \text{ mA/cm}^2$ bezogen auf die gesamte Oberfläche des Blechs). Vorderseite der Polarisationsprobe.

hervorgerufen durch die in der Elektrolytlösung wirksamen Chloridionen.

Die Aufnahmen aus Abbildung 3.50 zeigen deutlich die massive Schädigung des Fügebereichs. Die Schweißnaht an der Rückseite der Platine ist vor allem an der Oberfläche des Stahlblechs zu einem beachtlich großen Teil abgelöst. Die Aufnahme des Probenquerschnitts lässt die Ausbildung eines Spalts einerseits zwischen Lot und Stahlkomponente und andererseits zwischen Schweißbraupe und Aluminiumblech erkennen. Die Spaltbildung ermöglicht der Elektrolytlösung die Unterwanderung der Schweißbraupe.

Das Stahlblech selbst bleibt von Korrosion verschont.

Polarisationsdauer: 101 Stunden Die Schweißnaht ist nun, nach einer zusätzlichen Polarisationsdauer von 50,5 Stunden weitgehend zerstört. Die Fügung ist mittlerweile so fragil, dass sie der mechanischen Belastung während der Reinigung des Bleches nicht mehr standhält und bricht. An der Platinenrückseite (Abb. 3.50) befinden sich nur noch wenige Überreste der Schweißnaht; der Werkstoff Zink ist der Korrosion

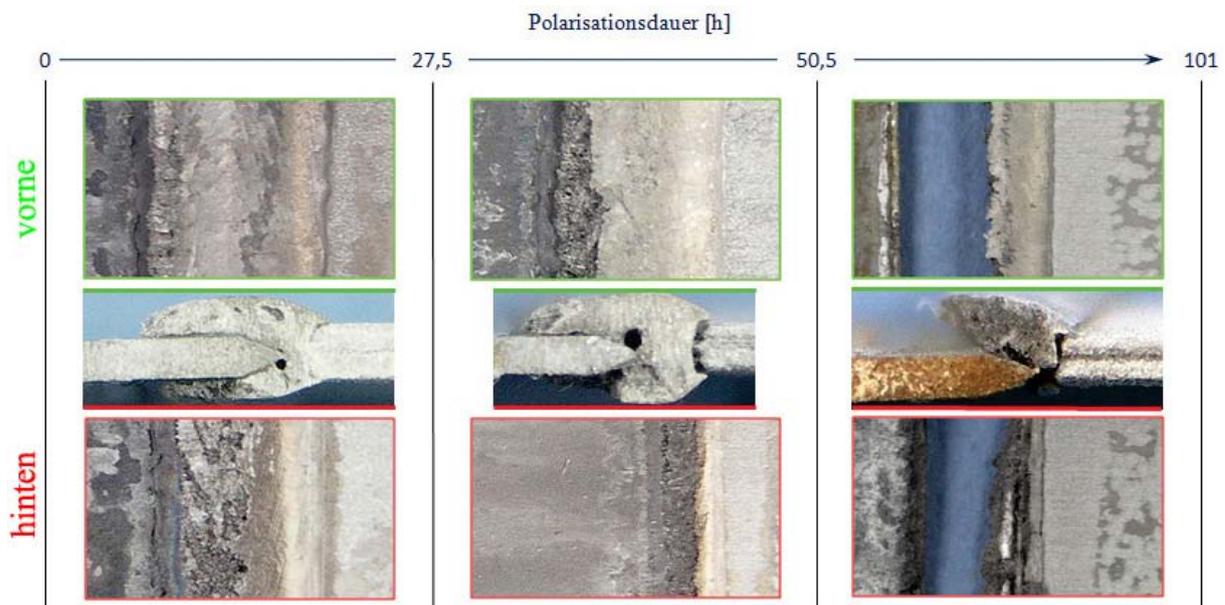


Abb. 3.50: Versuch 1, Probenblech A ($j_P = 0,50 \text{ mA/cm}^2$ bezogen auf die gesamte Oberfläche des Blechs). Detailansichten nach 27,5 Stunden, 50,5 Stunden und 101 Stunden anodischer Polarisation. Grüne Rahmenlinien kennzeichnen die Probenvorderseite, rote Rahmenlinien die Probenrückseite.

gänzlich zum Opfer gefallen. Auch das Aluminiumlot ist zum überwiegenden Teil abgelöst.

Die Verzinkung der Stahlblechoberfläche ist weitgehend in Lösung gegangen, daher kommt es nun auch zum korrosiven Angriff des Stahlblechs. Erkennbar ist dieser am gebildeten Rotrost in der Aufnahme des Probenquerschnitts von Abbildung 3.50 und an der mit Korrosionsmulden gezeichneten Stahlblechoberfläche.

Darüber hinaus ist nun auch die Oberfläche der Aluminiumkomponente stark korrodiert. Die Dicke des Aluminiumblechs nimmt zur Schweißnaht hin deutlich mess- und sichtbar von 1,5 mm auf bis zu 1,25 mm ab.

Probenblech B

Polarisationsdauer: 27,5 Stunden Im Vergleich zur Polarisationsprobe A ist an diesem Blech die Zinkauflage an der Stahlkomponente erwartungsgemäß in einem erheblich geringeren Ausmaß angegriffen (Abbildung 3.51). Bei dem am stärksten korrodierten Oberflächenbereich handelt es sich um jenes Flächenstück, das sich während des

Spannung	Vorwiderstand	Stromstärke	Polarisationsfläche	Stromdichte	Polarisationsdauer
12,0 V	8000 Ω	1,5 mA	3 cm ²	0,50 mA/cm ²	100 h

Tab. 3.8: Versuchsparameter für das Probenblech B aus Polarisationvorversuch 1.



Abb. 3.51: Versuch 1, Probenblech B ($j_P = 0,50 \text{ mA/cm}^2$ bezogen auf die Oberfläche der Schweißraupe). Versuch 1, Probenblech B: Vorderseite und Rückseite der Polarisationsprobe.

Polarisationsvorganges in unmittelbarer Nähe der Gegenelektrode befindet. Dass der korrosive Angriff genau hier verstärkt stattfindet, hängt damit zusammen, dass die Polarisationsstromdichte über das gesamte Volumen der Elektrolytlösung nicht konstant verteilt ist. Vielmehr bildet sich eine Stromdichtegradient aus. Seinen Maximalwert besitzt dieser in unmittelbarer Nähe der Gegenelektrode und am oberen Rand des Becherglases erreicht er unter den beschriebenen Versuchsbedingungen sein Minimum. Bei der Durchführung des finalen Korrosionstests muss daher eine auf die Länge der Polarisationssonden und eine dem Abstand Gegenelektrode-Polarisationssonde entsprechend angepasste Stromdichte gewählt werden.

Die Beeinträchtigung des Materials im Bereich der Schweißraupe ist weder an der Vorder- noch an der Rückseite der Hybridplatine erkennbar.

Das Aluminiumblech zeigt an seiner Oberfläche eine bräunliche Tönung.

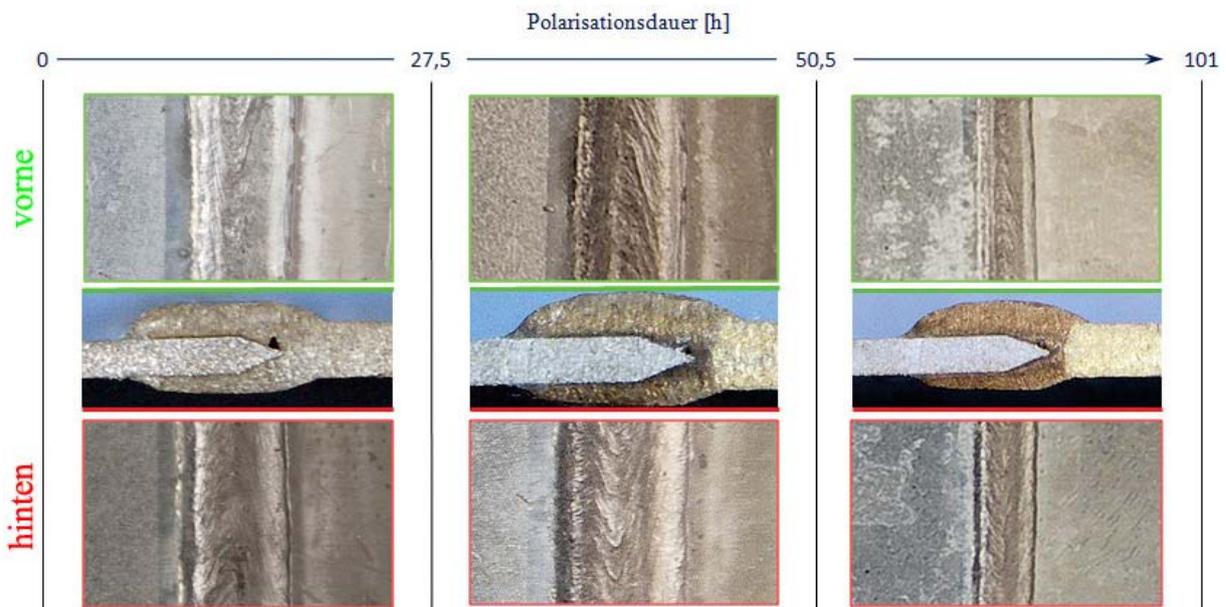


Abb. 3.52: Versuch 1, Probenblech B ($j_P = 0,50 \text{ mA/cm}^2$ bezogen auf die Oberfläche der Schweißraupe). Detailansichten nach 27,5 Stunden, 50,5 Stunden und 101 Stunden anodischer Polarisation. Grüne Linien kennzeichnen die Probenvorderseite, rote Linien die Probenrückseite.

Polarisationsdauer: 50,5 Stunden Dem mittleren Bild aus Abbildung 3.51 ist zu entnehmen, dass die Korrosion an der Zinkauflage nun beinahe bis zur Schweißraupe hin vorangeschritten ist.

In der Fügezone selbst ist eine äußerst geringe Schädigung des Materials erkennbar (Detailaufnahmen aus Abbildung 3.52). Der Schaden tritt, wie aus der Aufnahme des Probenquerschnitts hervorgeht, ausschließlich an der Zinkwelle der Platinenrückseite auf.

Die Oberfläche des Aluminiumblechs ist schadenfrei.

Polarisationsdauer: 101 Stunden Selbst nach der gesamten Polarisationsdauer ist der Schaden an diesem Blech nur geringfügig. Vergleicht man die Detailaufnahmen des

Probenblechs nach 50,5 Stunden mit jenen nach 101 Stunden Polarisation aus Abbildung 3.52, so fällt kaum ein Unterschied auf. Lediglich das Ausmaß des Zinkabtrags am Stahlblech ist etwas größer.

Die Schweißnaht bleibt weitgehend unverändert.

3.5.6.2 Versuch 2

Spannung	Vorwiderstand	Stromstärke	Polarisationsfläche	Stromdichte	Polarisationsdauer
11,2 V	560 Ω	20,0 mA	80 cm ²	0,25 mA/cm ²	50 h

Tab. 3.9: Versuchsparameter für das Probenblech C aus Polarisationvorversuch 2.

Erwartungsgemäß ist aufgrund der gewählten Parameter an diesem Blech ein Korrosionsschaden von nur geringem Ausmaß feststellbar. Die Zinkbeschichtung ist teilweise in Lösung gegangen. Die Bilder dazu zeigt Abbildung 3.53.

3.5.6.3 Ergebnis aus der optischen Untersuchung

Die Geschwindigkeit mit der die Korrosion im Vorversuch 1 an Blech A in Abhängigkeit der Polarisationsdauer fortschreitet, erscheint als ideal in Hinblick auf den finalen beschleunigten Korrosionstest. Die dabei eingestellten Versuchsparameter bewirken eine korrosive Schädigung des Probenmaterials, wie sie auch in vergleichbarer Weise an den Korrosionsproben aus dem Salzsprühtest auftreten. Es werden daher diese Versuchsparameter für die Durchführung des beschleunigten Korrosionstests übernommen.



Abb. 3.53: Versuch 2, Probenblech C ($j_P = 0,25 \text{ mA/cm}^2$ bezogen auf die gesamte Oberfläche des Blechs).
 $t_P = 50 \text{ h}$.

3.5.7 Einfluss der Elektrodenposition auf das Ausmaß des Materialabtrags

Immer wieder zeigten Korrosionsproben in vorangegangenen Untersuchungen unterschiedlich stark ausgeprägte Materialabträge an deren Vorder- und Rückseiten im Bereich der Fügezone; vergleiche dazu die Aufnahmen aus Abschnitt 3.5.6.1. Zunächst wird das Auftreten dieses Phänomens als eine Folge der im Polarisationsversuch vorherrschenden Versuchsbedingungen angesehen. Mögliche Ursachen dafür könnten sein:

- die Position des Probenblechs in Relation zur Gegenelektrode
- die Strömungsverhältnisse in der Elektrolytlösung, bedingt durch deren Rührung

Ob das beschriebene Phänomen wirklich als Folge der beiden genannten Ursachen anzusehen ist, soll in der im Folgenden beschriebenen Versuchsreihe geklärt werden. Kommt es dabei zur Bestätigung, dass der unterschiedlich starke Materialabtrag auf eine oder beide

der angenommenen Ursachen zurückzuführen ist, ergeben sich damit entsprechende Folgen für die Art und Weise wie der Versuchsaufbau des beschleunigten Korrosionstests durchgeführt werden muss. Beim Aufbau kämen dann sowohl der Geometrie und Positionierung der verwendeten Gegenelektroden als auch den Strömungsverhältnissen in der Elektrolytlösung entsprechende Bedeutung zu. Allerdings lassen Schadensbilder an Blechen aus dem Salzsprühtest bereits deutlich erkennen, dass das beschriebene Phänomen an dieser Art von Korrosionsproben ebenso auftritt. Auch in diesem Fall können die Versuchsbedingungen, wie z.B. die Lage und Position der Proben in der Salzsprühkammer das Ergebnis beeinflussen. Andererseits kann auch der Schweiß-Löt-Prozess selbst asymmetrischen Korrosionsangriff verursachen – wenn z.B. von nur einer Seite geschweißt wird.

3.5.7.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Polarisierung der Proben erfolgt in einer elektrochemischen Versuchszelle, wie sie in Abbildung 3.54 dargestellt ist. Für die Versuche wird Probenmaterial der Typen 1081 und

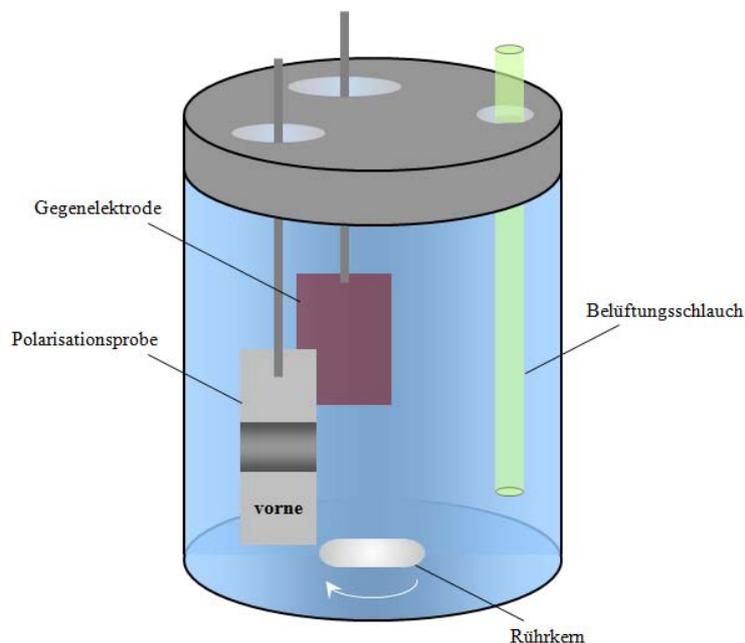


Abb. 3.54: Elektrochemische Messzelle für die Durchführung von Polarisationsversuchen.

1083 (Werkstoffkombinationen vgl. Tabelle 2.2, Seite 76) herangezogen. Eine bestimmte

Seite der Probenoberfläche wird als Vorderseite und die andere als Rückseite bezeichnet und als solche markiert. Die Wahl der Bezeichnungen „Vorder-“ und „Rück-“ wird durch die Wahl der Bedingungen beim Schweiß-Löt-Prozess begründet. Die *Vorderseite* stellt jene Seite der Platine dar, auf der die Schweißbraupe geringfügig stärker ausgeprägt erscheint. Anschließend werden die Polarisationsproben mit den Abmaßen von 1 x 3 cm an deren Schnittflächen mit Abdecklack versehen. Die Polarisationsversuche finden unter verschiedenen Bedingungen statt:

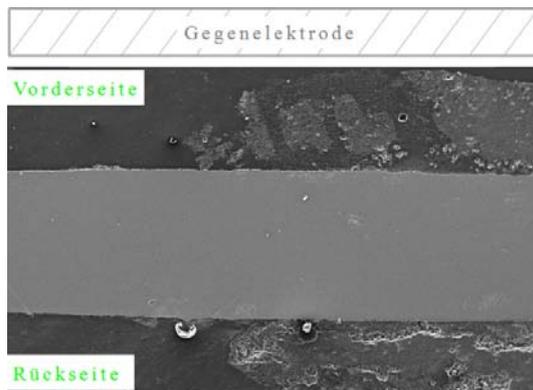
- Rührung der Elektrolytlösung
- Rührung und Belüftung der Elektrolytlösung
- ohne Rührung und ohne Belüftung der Elektrolytlösung
- Orientierung der Probenoberfläche zur Gegenelektrode

Während eines Versuchsdurchganges ist entweder die Vorderseite oder die Rückseite der Polarisationsprobe der Gegenelektrode zugewandt. Die Polarisationsstromdichten für die einzelnen Durchgänge liegen im Bereich zwischen $0,3 \text{ mA/cm}^2$ und $0,5 \text{ mA/cm}^2$.

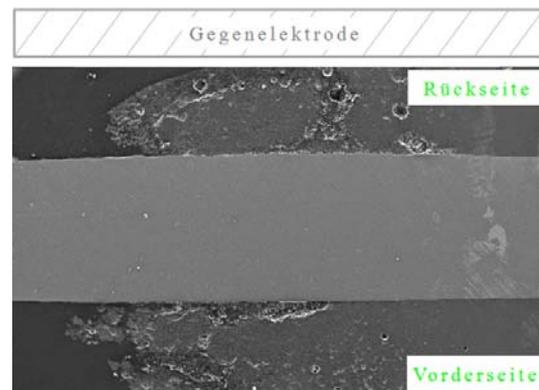
3.5.7.2 Auswertung der Polarisationsversuche und Ergebnis

Die Begutachtung der Polarisationsproben erfolgt im Elektronenmikroskop. Hierfür werden die Probenstücke zuvor in Epoxidharz eingebettet und deren Querschnittsflächen geschliffen und poliert. Die Abbildungen 3.55 und 3.56 zeigen die Schadensbilder ausgewählter Proben. Die Position der Gegenelektrode ist für die jeweilige Probe angegeben. Die Untersuchungen führen zu folgendem Ergebnis:

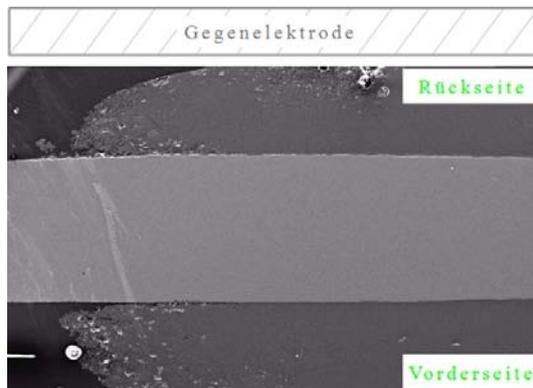
Die Schadensbilder der Fügebereiche an den Probenvorderseiten und -rückseiten unterscheiden sich voneinander. Tendenziell zeigen die Bilder, dass an den Probenvorderseiten eine stärkere Zerklüftung infolge eines massiver auftretenden Materialabtrags auftritt als an den Probenrückseiten. Zudem fällt auf, dass der Spalt zwischen Stahlblech und Lot, welcher sich während des Polarisationsversuchs ausbildet, wiederum an den Vorderseiten



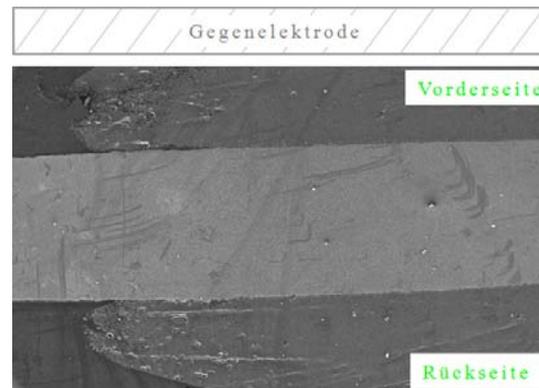
(a) Probe 122. Vorderseite der Gegenelektrode zugewandt. $j_P = 0,5 \text{ mA/cm}^2$. $t_P = 49,8 \text{ h}$ unter Rührung.



(b) Probe 124. Rückseite der Gegenelektrode zugewandt. $j_P = 0,5 \text{ mA/cm}^2$. $t_P = 47,9 \text{ h}$ ohne Rührung.



(c) Probe 126. Rückseite der Gegenelektrode zugewandt. $j_P = 0,5 \text{ mA/cm}^2$. $t_P = 23,9 \text{ h}$ unter Rührung.



(d) Probe 138. Vorderseite der Gegenelektrode zugewandt. $j_P = 0,5 \text{ mA/cm}^2$. $t_P = 45,7 \text{ h}$.

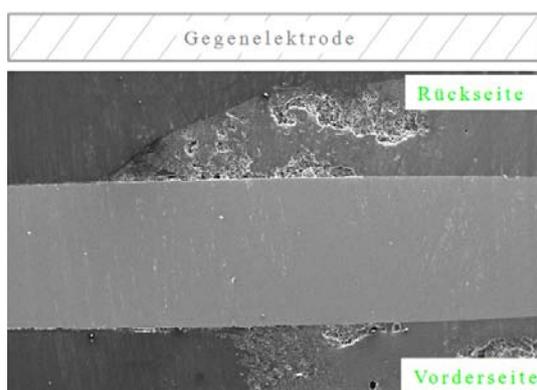
Abb. 3.55: Probentyp 1081. ESEM-Aufnahmen zur Untersuchung des Materialabtrags in Abhängigkeit der Elektrodenposition. Spannung: 20 kV. Signaltyp: SE. Vergrößerung: 35x.

stärker ausgeprägt ist.

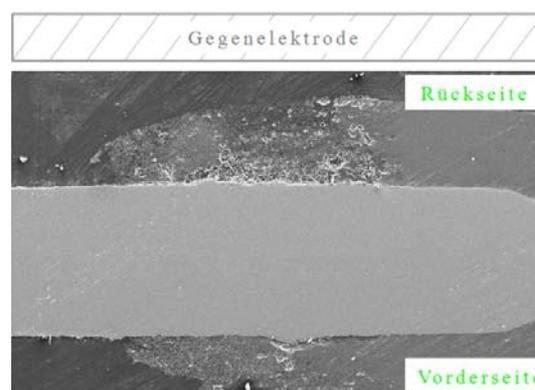
Die Untersuchungen bestätigen somit, dass – unabhängig von der Position der Probe zur Gegenelektrode in der Polarisationszelle und unabhängig davon, ob die Elektrolytlösung begast bzw. gerührt wird oder nicht – der Fügebereich an einer bestimmten Seite (hier: an der Vorderseite) stärkeren Materialabtrag erleidet. Daraus wird geschlossen, dass die Stellung der Polarisationsprobe und der Gegenelektrode zueinander aber auch die Strömungs-

verhältnisse in der Elektrolytlösung offenbar kaum bzw. keinerlei merklichen Einfluss auf das unterschiedliche Ausmaß des Materialabtrags an Probenvorderseite bzw. -hinterseite haben.

Da der Schweiß-Löt-Prozess von Seiten der Schweißtechniker als völlig symmetrisch beschrieben wird, bleibt daher die Erklärung der Ursache für den beobachteten unterschiedlich starken Materialabtrag reine Spekulation. Womöglich steht das Auftreten des beschriebenen Phänomens mit der unterschiedlichen Ausprägung der Schweißnaht und bzw. oder mit einer differenten Beschaffenheit der Fügezone an Vorder- und Rückseite des Fügebereichs im Zusammenhang. Mögliche Anlässe dafür könnten der Einfluss der Schwerkraft oder unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten an Platinenoberseite und -unterseite während des Schweiß-Löt-Prozesses sein.



(a) Probe 128. Rückseite der Gegenelektrode zugewandt. $j_P = 0,42 \text{ mA/cm}^2$. $t_P = 47,6 \text{ h}$ unter Begasung und Rührung.



(b) Probe 130. Rückseite der Gegenelektrode zugewandt. $j_P = 0,33 \text{ mA/cm}^2$. $t_P = 72,6 \text{ h}$ unter Begasung und Rührung.

Abb. 3.56: Probentyp 1083. ESEM-Aufnahmen zur Untersuchung des Materialabtrags in Abhängigkeit der Elektrodenposition. Spannung: 20 kV. Signaltyp: SE. Vergrößerung: 35x.

3.5.8 Einfluss des Sauerstoffgehalts in der Elektrolytlösung auf den Polarisationsversuch

Metallauflösung findet nur dann statt, wenn gleichzeitig auch entsprechende Reduktionsvorgänge (Gleichungen (1.4) und (1.5) aus Abschnitt 1.2.2.1) ablaufen. Diese Vorgänge können direkt an der Metalloberfläche ablaufen oder an einer mit einer externen Spannungsquelle elektrisch verbundenen Gegenelektrode. Der zuletzt genannte Fall, tritt im Polarisationsversuch auf.

Nun liegt die Frage nahe, inwieweit der in der Elektrolytlösung gelöste Sauerstoff das Ausmaß des Materialabtrags während der Polarisation der Zugproben beeinflusst. Anhand der Messergebnisse, gewonnen aus einer eigenen Reihe von Polarisationsversuchen, soll diese Frage beantwortet werden. Zusätzlich sollen diese Ergebnisse Klarheit darüber verschaffen, unter welchen Versuchsbedingungen im Korrosionsschnelltest weitgehend praxisnahe Verhältnisse vorherrschen.

Anhand der Messungen soll auch abgeschätzt werden können, in welchem Größenverhältnis der Beitrag durch Eigenkorrosion, hervorgerufen durch die Anwesenheit von in der Elektrolytlösung gelöstem Sauerstoff, zum Materialabtrag durch Polarisation der Hybridplatine ist.

3.5.8.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Polarisiert wird das Probenmaterial vom Typ 1082 in jener Apparatur, die bereits in vorangegangenen Versuchen Verwendung fand und auf Seite 94 in Abbildung 2.14 gezeigt wird. Elektrolytlösung ist wiederum eine 5 m%ige NaCl-Lösung und als Gegenelektrode dient eine Ag/AgCl-Elektrode.

An den Schnittflächen der Probenbleche wird Abdecklack aufgebracht. Nach dessen Trocknung und nach der Reinigung der Metalloberflächen mit Alkohol erfolgt die Wägung der Proben auf 10 μ -Gramm genau.

Drei Polarisationsversuche werden unter den vorgegebenen Bedingungen durchgeführt:

- Im Versuch 140 wird während der gesamten Versuchsdauer Luft über einen Silikon-schlauch in die mittels Magnetrührer gerührte Elektrolytlösung eingeblasen.
- Im Versuch 142 wird die Elektrolytlösung ohne zusätzliche Lufteinbringung gerührt.
- Im Versuch 144 wird sowohl auf Belüftung als auch auf Rührung verzichtet.

Die Polarisationsversuche erstrecken sich über einen Zeitraum von 23 Stunden. Die Polarisationsstromdichte beträgt $0,5 \text{ mA/cm}^2$.

Nach den Polarisationsversuchen erfolgt die Reinigung der Proben. In etwa $70 \text{ }^\circ\text{C}$ heißer Diammoniumcitrat-Lösung werden die Metalloberflächen von Korrosionsprodukten und von Rückständen der Kochsalzlösung befreit. Anschließend trocknen die polarisierten Proben im Trockenschrank und es folgt die Ermittlung ihrer Massen.

3.5.8.2 Auswertung der Polarisationsversuche und Ergebnisse

Abbildung 3.57 zeigt die Verläufe der Polarisationskurven¹ aus den Versuchen 140 und 142. Über weite Bereiche sind die Kurven nahezu deckungsgleich. Dies deutet darauf hin, dass die Aktivitäten der beider Probenoberflächen über die gesamte Polarisationsdauer hinweg annähernd gleich sind. Ausgehend von den Ruhepotenzialen im Bereich von etwa -980 mV bleiben die Potenziale während der ersten 7 Stunden fast unverändert. In diesem Polarisationsintervall werden die Spannungswerte hauptsächlich durch das Zink bestimmt. Erst danach steigen die Polarisationskurven zu höheren Potenzialwerten hin an, die Kurvenverläufe werden dann durch die Korrosionspotenziale des Aluminiums und des Eisens stärker beeinflusst. Die Verläufe der Polarisationskurven liefern Informationen über das jeweilige zeitabhängige elektrochemische Verhalten der Proben. Da sich daraus jedoch nur sehr vage Aussagen bezüglich der Quantität des Materialabtrags ableiten lassen, werden Differenzwägungen durchgeführt. Die infolge dieser Wägungen ermittelten Massenverluste fasst Tabelle 3.10 zusammen. Die relativen Massenverluste sind an allen drei Proben bei-

¹Der Versuch 144 lieferte wegen eines Fehlers in der Datenverarbeitung während der Polarisation nicht ausreichend viele Messwerte, um daraus eine entsprechende Polarisationskurve anfertigen zu können.

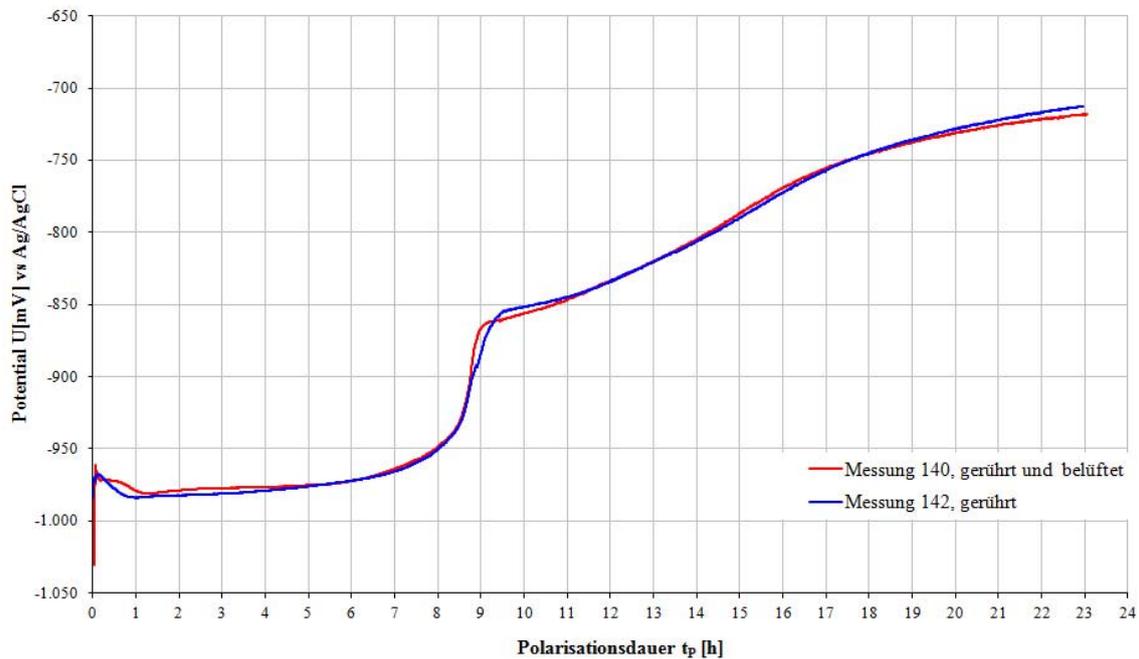


Abb. 3.57: Polarisationsversuch mit (140) und ohne (142) Belüftung der Elektrolytlösung am Probentyp 1082.

Proben- nummer	Konstitution Elektrolytlösung	Probenmasse m vor Polarisation	Probenmasse m nach Polarisation	Massendifferenz Δm
140	r, l	1,97206 g	1,92260 g	2,51 m%
142	r, -	2,19267 g	2,14063 g	2,37 m%
144	-, -	2,07107 g	2,02003 g	2,46 m%

Tab. 3.10: Vergleich des relativen Massenverlusts an Polarisationsproben aus unterschiedlich konstituierten Elektrolytlösungen. Probentyp: 1082. $j_P = 0,5 \text{ mA/cm}^2$. $t_P = 23$ Stunden.

Erläuterung: r ... Lösung gerührt, l ... Lösung belüftet.

nahe identisch. Es wird daher angenommen, dass die beim Polarisationsversuch in Lösung gehende Menge an Metall von der Höhe des Sauerstoffgehalts bzw. von der Stofftransportkinetik der Sauerstoffreduktion in der Elektrolytlösung weitgehend unabhängig ist. Daraus folgt, dass während der Durchführung des beschleunigten Korrosionstests das Ausmaß des Sauerstoffzutritts praktisch keine Rolle spielt und eine Rührung oder Begasung der Elek-

trolytlösung nicht erforderlich ist. Der Aufbau der Schnelltest-Zelle erfolgt daher ohne einer zusätzlichen Vorrichtung zur Belüftung der Elektrolytlösung.

Zudem lässt das Ergebnis aus der Wägung die Vermutung zu, dass der Eigenkorrosion des polarisierten Materials, hervorgerufen durch den in der Elektrolytlösung gelösten Luftsauerstoff, in Hinblick auf den Materialabtrag kaum eine Bedeutung zuzumessen ist.

3.6 Beschleunigter Korrosionstest - Schnelltest

Damit das Ausmaß der Materialschädigung in Abhängigkeit der Polarisationsdauer abgeschätzt bzw. beurteilt werden kann, kommt es zur Untersuchung der polarisierten Bleche auf zweierlei Arten:

1. Die optische Überprüfung erlaubt es, das Schadensausmaß an den korrodierten Blechen auf einfache Weise unter geringem Zeitaufwand qualitativ zu erfassen.
2. Zugversuche machen die quantitative Bewertung der Auswirkungen von Korrosion auf die Stabilität der Hybridplatinen möglich.

3.6.1 Optische Materialprüfung

Die Bilder der Abbildungen 3.59 und 3.60 zeigen jeweils den Zustand einer Polarisationsprobe nach dem ersten und nach jedem weiteren Polarisationsintervall (Informationen zu den Polarisationsintervallen gibt Tabelle 2.5 auf Seite 105).

Intervall I:

Bereits nach dem ersten Polarisationsintervall zeigen sich Spuren der Materialschädigung (Abb. 3.59(a)) in Form von Auflösung der Zinkschicht an der Stahlblechoberfläche. Der Stahl selbst ist unbeschadet, die Stahloberfläche ist frei von Korrosionserscheinungen.

Die Schweißnaht (Abb. 3.60(a)) und die Oberfläche des Aluminiumblechs zeigen, mit Ausnahme einer leichten dunklen Tönung, keine Anzeichen von Korrosion.

Intervall II:

In den Abbildungen 3.59(b) und 3.60(b) sind Materialschädigung an jeder einzelnen Probenkomponente erkennbar: Neben dem flächigen Abtrag der Verzinkung an der Stahlblechoberfläche sind jetzt auch Spuren von Rotrost, hervorgerufen durch die Bildung von Eisenoxid sichtbar (Abb. 3.59(b)).

Die Detailaufnahme in Abbildung 3.60(b) macht deutlich, dass die Zinkwelle (linke Seite

der Schweißraupe) bereits stark angegriffen ist. In erster Linie fällt hier der stufenförmige Übergang Stahl zu Lot auf. Bei einer intakten Schweißraupe manifestiert sich der Übergangsbereich Stahl/Lot in Form einer konvex gewölbten Schweißraupe.

An der Oberfläche des Aluminiumblechs ist Korrosion in Form von Pitting erkennbar.

Intervall III:

Dort, wo die Zinkschicht bereits vollständig abgelöst ist, zeigt sich am Stahl die Bildung von Rotrost in Form von Eisenoxid-Rückständen.

Der zinkreiche Bereich der Schweißraupe beginnt in Lösung zu gehen und am Aluminiumblech schreitet die Grübchenbildung voran.

Intervall IV:

Die Verzinkung am Stahlblech scheint nun vollständig in Lösung gegangen zu sein.

Die Schweißraupe, ausgehend von der Zinkwelle, ist nun etwa zu einem Drittel entfernt.

Die zinkfreie Phase der Schweißraupe bleibt auch während dieser Phase der Polarisation erhalten, zugleich schreitet das Pitting auf der Oberfläche des Aluminiumblechs massiv voran.

Intervall V:

Das Pitting am Aluminiumblech geht in flächenmäßige Korrosion über. Bemerkenswert ist die Beständigkeit der verbliebenen Schweißraupe mit ihrer glatten Oberfläche.

Intervall VI:

Die Detailaufnahme von Probenblech VI (Abb. 3.60(f)) lässt den Totalverlust der Schweißraupe erkennen. Jedoch bei genauerer Betrachtung des Fügezoneschnitts in nebenstehender Abbildung 3.58 ist zu erkennen, dass vom gänzlichen Verlust der Fügung nur eine Seite des Probenblechs betroffen ist. Damit zeigt



Abb. 3.58: Fügebereich nach dem Polarisationsintervall VI.

sich ein weiteres Mal ein unterschiedlich starker Materialabtrag an den beiden Seiten der

Fügezone, vgl. dazu Abschnitt 3.5.7.

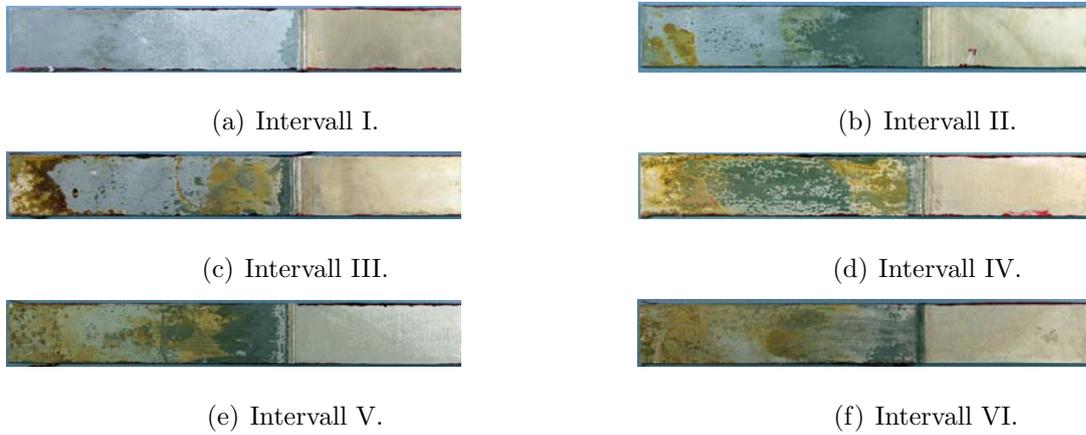


Abb. 3.59: Zustandsbilder der polarisierte Zugproben nach den entsprechenden Polarisationsintervallen (vgl. Tab. 2.5, S. 105).

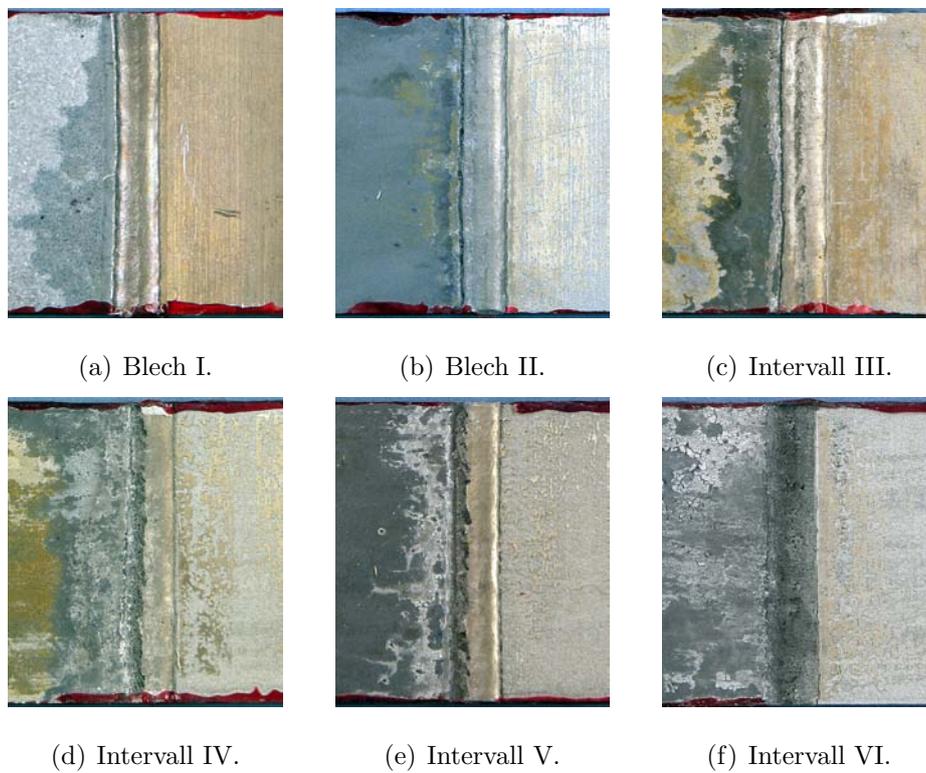


Abb. 3.60: Detailaufnahmen zu Abbildung 3.59.

3.6.2 Mechanische Materialprüfung

Während der Durchführung des Polarisations-tests gelangen ebenfalls 60 Zugproben vom Typ 1081, hergestellt unter identischen Schweißparametern wie jene Proben für den Polarisationsversuch, zu einem insgesamt 6 Wochen andauernden Salzsprüh-test. Wöchentlich werden der Salzsprühkammer jeweils 10 Probenbleche entnommen und nach Ablauf der gesamten Testzeit alle Probenbleche einer Festigkeitsprüfung unterzogen. Die Auswertung der aus den Zugversuchen gewonnen Messdaten erfolgt in Hinblick auf die Zugfestigkeit R_m des Probenmaterials. Bei R_m handelt es sich um jene Messgröße, die in Bezug auf die Materialfestigkeit am meisten relevant ist. Die Zugfestigkeit ist jene Spannung, die sich durch den Quotienten aus aufgewendeter Höchstkraft F_m und Anfangsquerschnitt der Zugprobe S_0 ergibt [41]:

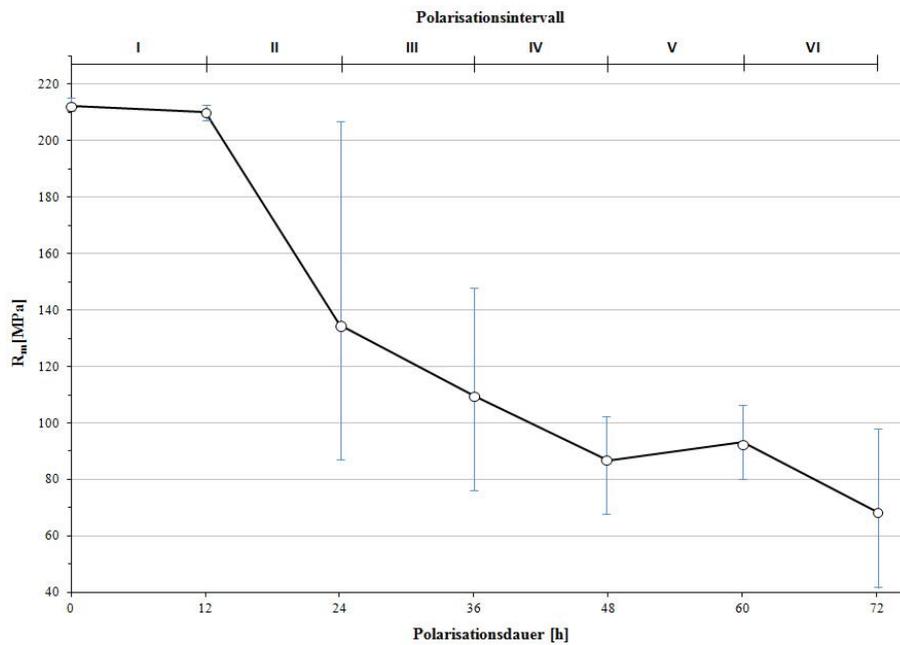
$$R_m = \frac{F_m}{S_0} \quad (3.8)$$

3.6.2.1 Graphische Darstellung der Zugfestigkeit gegen die Verweilzeit der Korrosionsproben im Testverfahren

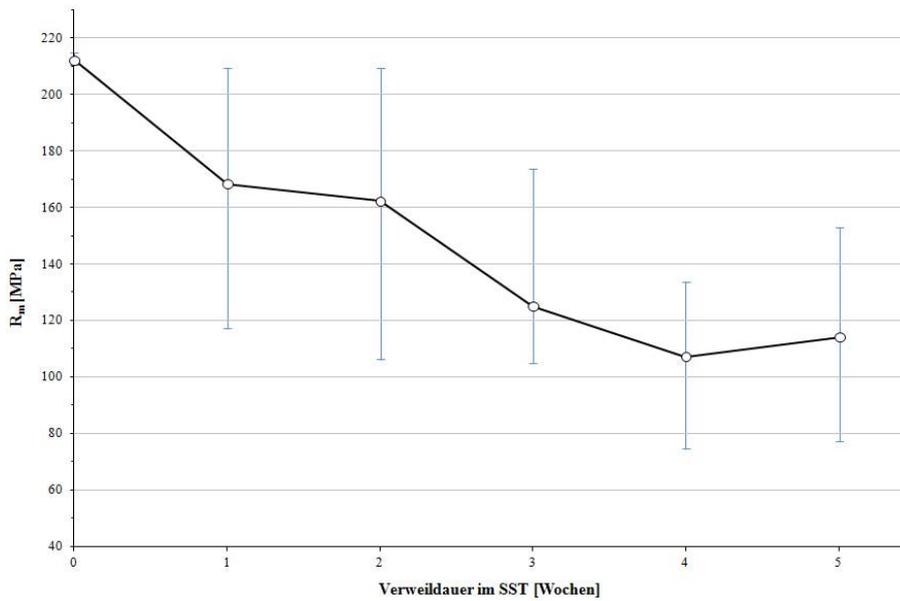
Die Kurvenverläufe der abgebildeten Diagramme (Abbildungen 3.61(a) und 3.61(b)) zeigen den Zusammenhang zwischen der Verweildauer des Probenmaterials im jeweiligen Testverfahren und dessen mechanischer Belastbarkeit.

In die Grafiken fließen die jeweiligen Mittelwerte, berechnet aus den Zugfestigkeiten für die Anzahl von 10 (Polarisation) bzw. 9 (SST) Proben im jeweiligen Korrosionsstadium, ein. Die zu diesen Werten angegebenen Spannweiten R ($R = R_{m_{max}} - R_{m_{min}}$) geben Information über das Ausmaß der Streuung, mit welcher die Daten aus den Zugversuchen behaftet sind.

3.6. Beschleunigter Korrosionstest - Schnelltest



(a) Zugfestigkeiten anodisch polarisierter Platinen.



(b) Zugfestigkeiten der im SST ausgelagerten Platinen.

Abb. 3.61: Diagramme zur Darstellung der Zugfestigkeiten der Hybridplatinen (inkl. Spannweiten) in Abhängigkeit zu deren Verweilzeiten im Korrosionstest.

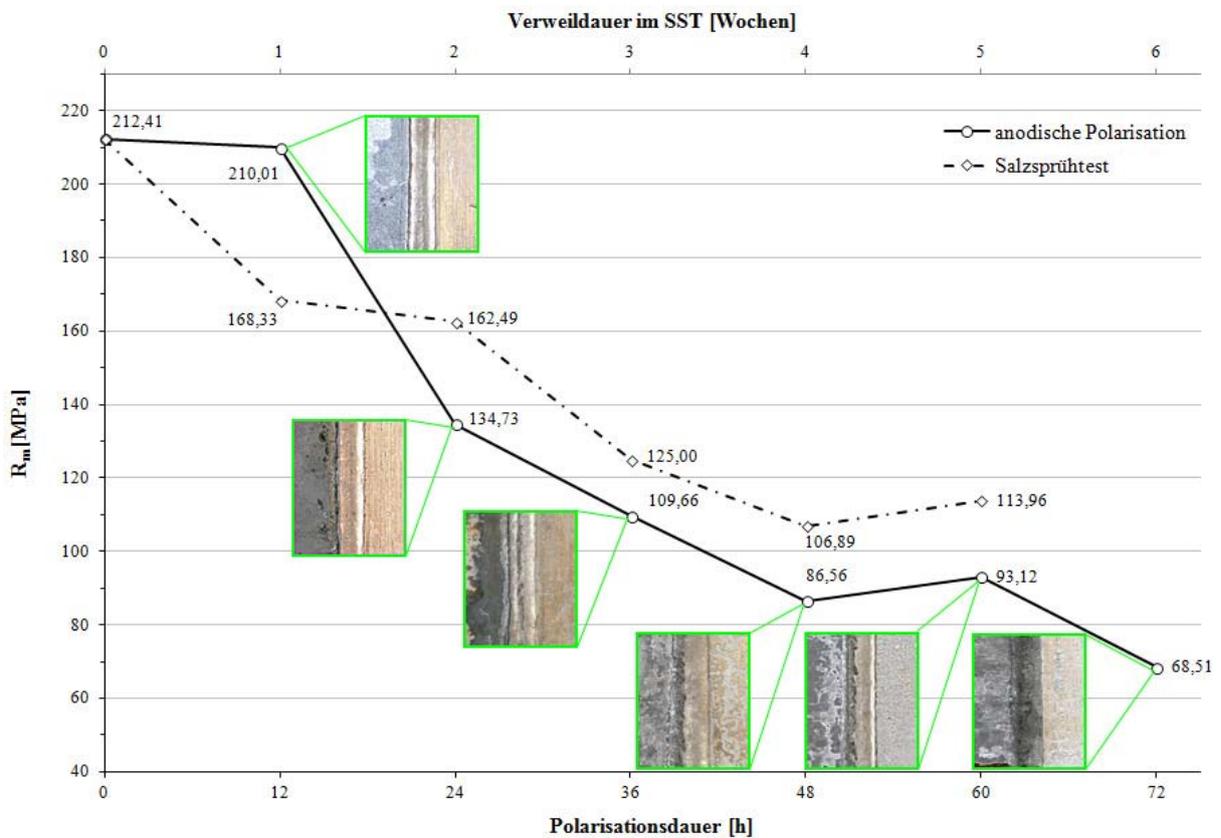


Abb. 3.62: Gegenüberstellung Zugfestigkeiten für die Polarisationsproben und für die im SST ausgelagerten Platinen.

In Diagramm 3.62 sind die aus den Abbildungen 3.61(a) und 3.61(b) bekannten Kurvenverläufe zusammengefasst dargestellt. Dies erleichtert den Vergleich der Auswirkungen beider Korrosionstestverfahren auf die mechanische Stabilität des Probenmaterials und damit auf dessen Beeinträchtigung durch Korrosion. Zusätzlich zeigt Abbildung 3.62 die Aufnahmen der Fügezonen zur jeweiligen Polarisationsdauer.

Diskussion der Zugfestigkeit-Zeit-Diagramme

Die Zugfestigkeiten der Hybridplatinen aus dem Schnelltest nehmen während des ersten Polarisationsintervalls kaum ab (vgl. Abb. 3.61(a)). Die Fügezonen sind zu diesem Zeitpunkt noch weitgehend intakt. Der Polarisationsstrom resultiert in diesem Polarisationsintervall beinahe ausschließlich aus der Auflösung der Zinkschicht am Stahl. Ein vergleichbares Kor-

rosionsverhalten wurde bereits aus dem Verlauf der Polarisationskurve der Probe 92 aus Abbildung 3.44 auf der Seite 160 abgeleitet.

Während der zweiten Testphase kommt es zum Materialabtrag im Bereich der Fügungen, genauer an den Zinkwellen. Die Kurve für die Polarisationsproben fällt sehr steil ab; der Mittelwert für die Zugfestigkeit der Polarisationsproben ist um nahezu 28 MPa kleiner als jener für die zwei Wochen lang im SST ausgelagerten Proben.

In weiterer Folge verlaufen die beiden Kurven nahezu parallel (Abb. 3.62). Im Vergleich zu den Messwerten aus dem Schnelltest liegen die Messwerte für die Proben aus dem SST geringfügig – um etwa 15 MPa – höher. Der parallele Kurvenverlauf macht sichtbar, dass das Vorschreiten der Korrosion an den Probenmaterialien aus beiden Test annähernd gleichartig verläuft. Ein Indiz dafür, dass die Höhe des Polarisationsstroms von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ passend gewählt wurde und auch alle weiteren Versuchsbedingungen des Schnelltests in geeigneter Weise auf den SST abgestimmt wurden.

Bemerkenswert ist der leichte Anstieg des Kurvenverlaufs zwischen den Datenpunkten 5 und 6 in beiden Kurven. Nach einer Polarisationsdauer von 60 Stunden wäre nach dem in Abbildung 3.61(a) dargestellten Kurvenverlauf für R_m ein Wert im Bereich zwischen 75 bis 80 MPa zu erwarten. Eine Erhöhung der Zugfestigkeit des Materials mit steigender Polarisationsdauer bzw. mit einem Anstieg der Expositionsdauer der Proben im SST kann ausgeschlossen werden. Der außergewöhnliche Kurvenverlauf muss daher eine andere Ursache haben. Da es kaum vorstellbar ist, dass das angewandte Materialprüfverfahren per se – eingesetzt als Standardverfahren im Bereich Festigkeitsprüfung – Unzulänglichkeiten aufweist, wird als Ursache für einen derartigen Kurvenverlauf die große Streuung der Messwerte angesehen.

3.6.3 Ergebnis

In Bezug auf die Änderungen der Zugfestigkeiten in Abhängigkeit der Expositionsdauer des Probenmaterials im Korrosionstest besteht weitgehende Korrelation zwischen beiden Testverfahren. Die anodische Polarisierung erscheint daher als Verfahren für einen beschleunigten

nigten Korrosionstest als geeignet.

Eine geringfügige Veränderung der Versuchsparameter, wie die Verlängerung bzw. Verkürzung der Polarisationsintervalle oder Variation des Polarisationsstroms bietet zusätzlich die Möglichkeit, den Schnelltest noch exakter an den SST anzupassen.

Das elektrochemische Verfahren weist eine Reihe von vorteilhaften Merkmalen auf, wie die äußerst kurze Testdauer von nur wenigen Tagen, den geringen Arbeitsaufwand bei der Probenvorbereitung sowie die sehr gute Reproduzierbarkeit des Tests aufgrund von exakt voreinstellbaren Versuchsparametern. Den direkten Vergleich der wesentlichen Merkmale beider Korrosionstests zeigt Tabelle 3.11. In dieser Gegenüberstellung wird die mögliche Probenanzahl für das elektrochemische Testverfahren mit klein angegeben. Verglichen mit der möglichen Proben-Aufnahmekapazität einer SST-Prüfkammer ist dies eindeutig als Nachteil zu werten. Jedoch kann unter Verwendung einer entsprechend großen elektrochemischen Testanlage die Anzahl der Probenbleche in beliebiger Weise erhöht werden.

	Beschleunigter Korrosionstest	Salzsprühtest
<i>Probenvorbereitung</i>	geringer Aufwand	geringer Aufwand
<i>Probenzahl</i>	klein	groß
<i>Beschickung der Apparatur mit Korrosionsproben</i>	mittlerer Arbeitsaufwand	geringer Arbeitsaufwand
<i>Testdauer</i>	2 bis 3 Tage	mindestens 5 Wochen
<i>Reproduzierbarkeit</i>	sehr gut	gut
<i>Auswertung</i>	REM, Zugversuch	REM, Zugversuch

Tab. 3.11: Merkmale beider Testmethoden bezüglich ihrer Praxistauglichkeit.

3.7 Zusammenfassung

Die Entwicklung eines Korrosionsschnelltests für Stahl-Aluminium-Hybridplatinen auf Basis eines elektrochemischen Verfahrens führte zu einer Reihe von Informationen über Korrosionsverhalten von Stahl-Aluminium-Hybridplatinen und deren Fügepartner AW5182 bzw. AW6181 und DX54D+Z200MB sowie zu Hinweisen bezüglich des strukturellen Aufbaus von Schweißlöt-Fügungen an Hybridplatinen.

Bereits einfache Potentialmessungen an den Oberflächen zeigten die in der Literatur vielfach beschriebene ausgeprägte Neigung zur Korrosion der Werkstoffkombination Stahl-Zink-Aluminium, bedingt durch die elektrochemischen Potenzialdifferenzen zwischen diesen Werkstoffen.

An einer Reihe von elektrochemischen Messungen wurde verdeutlicht, dass sich die untersuchten Aluminiumwerkstoffe für sich und als Bestandteile in Materialkombinationen respektive in Stahl-Aluminium-Hybridplatinen elektrochemisch weitgehend ähnlich verhalten. Dabei machte die Auswertung einer Vielzahl von Aufnahmen aus dem Elektronenmikroskop verständlich, dass die Fügezone den aus korrosionstechnischer Sicht sensibelsten Bereich der Hybridplatine darstellt. Besonderes Augenmerk gilt hier den zinkreichen Lot-Phasen, allen voran der Zinkwelle. Das Zink bestimmt die korrosiven Eigenschaften der Fügung maßgeblich und damit ihr Korrosionsverhalten sowie in weiterer Folge ihre mechanische Festigkeit.

Es wurde gezeigt, dass in sauerstoffarmen bzw. sauerstofffreien salzhaltigen Elektrolytlösungen die im elektrochemischen System gekoppelten Werkstoffe Aluminium und Zink ihr typisches elektrochemisches Verhalten verändern. Zwischen den Metallen vollzieht sich eine Art von Rollentausch – insofern, als das in der sauerstoffhaltigen Elektrolytlösung passive Aluminium bei der Abwesenheit von Sauerstoff plötzlich in den aktiven Zustand übergeht. Eingehende Untersuchungen am intermetallischen Phasensaum machten deutlich, dass die beiden Lotlegierungen AlSi5 und AlSi3Mn1 die Ausbildung verschiedenartiger intermetallischer Phasensäume bedingen. Die einzelnen, die Phasensäume bildenden Phasen un-

terscheiden sich sowohl in ihren Anzahlen als auch in ihren Zusammensetzungen. Zudem konnte bestätigt werden, dass intermetallische Phasen höchste Korrosionsbeständigkeiten aufweisen. Es zeigte sich, dass ihr elektrochemisch edler Charakter jedoch für die Korrosion in der angrenzenden aluminiumreichen Matrix stark förderlich ist. Diesem Umstand zufolge bildet sich an der Stahl-Aluminium-Hybridplatine ein Spalt im Übergangsbereich zwischen Stahlblech bzw. IMP und Lot aus, in welchem es infolge von Spaltkorrosion zu erhöhten Korrosionsraten kommt.

Auf Basis eingehender Analysen von Polarisationskurven wurde ein Mechanismus zur Beschreibung der Korrosionsvorgänge während der anodischen Polarisation von Stahl-Aluminium-Hybridplatinen postuliert. Demnach wird die Metallauflösung an Hybridplatinen in vier charakteristischen Phasen untergliedert:

- (i) Während Phase I geht ausschließlich Zink – Bestandteil der Zinkwelle und der stahlseitigen Verzinkung – in Lösung.
- (ii) In Phase II erfolgt ein stetiger Potenzialanstieg in Richtung Lochkorrosionspotenzial von Aluminium. Aluminium und restliches im Werkstoffverbund verbliebenes Zink lösen sich.
- (iii) Phase III ist geprägt von der Auflösung des Aluminiums – die Polarisationskurve verläuft schließlich linear in der Höhe des Lochkorrosionspotenzials von Aluminium.
- (iv) Ein starker Potenzialanstieg bis hin zum Korrosionspotenzial von Eisen leitet Phase IV ein. Nun geht auch das ungeschützte Eisen in Lösung geht.

Damit erlaubt die Kenntnis über das korrosive Verhalten der einzelnen Werkstoffe in einem beliebigen Polarisationsintervall, eine Aussage darüber zu treffen, welche Werkstoffkomponente während des betrachteten Zeitraums in Lösung geht.

Das Ziel des Vorhabens wurde insofern erreicht, als es gelang, ein Korrosionsschnelltest-Verfahren, basierend auf dem Prinzip der anodischen Polarisation, zu entwickeln. Das Verfahren ist durch seine vergleichsweise kurze Dauer, die nur wenig aufwändige Probenpräparation, die gute Reproduzierbarkeit und Auswertbarkeit der Ergebnisse und den verhält-

nismäßig geringen apparativen bzw. minimalen finanziellen Aufwand gekennzeichnet. Seine Praxistauglichkeit konnte im direkten Vergleich zum Verfahren des Salzsprühtests bewiesen werden.

Die Anwendung des Schnelltests soll keinesfalls standardisierte Prüfverfahren wie den Salzsprühtest oder den für die Automobilindustrie bedeutenden Wechselklimatetest ersetzen. Viel mehr soll der beschleunigte Korrosionstest während Entwicklungs- bzw. Produktionsphasen unterstützend eingesetzt werden.

Praktisch und erfolgreiche Anwendung fand das entwickelte Verfahren bereits im Rahmen industrieller Projekte in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Wien. Am Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie – Arbeitsbereich Werkstofftechnik – kam der elektrochemische Korrosionsschnelltest im Zuge der Evaluierung der Korrosionsstabilität von CMT-Schweißverbindungen aus Aluminium und feueraluminiertem Stahl [42] unterstützend zum Einsatz. In einem zweiten Projekt, durchgeführt am Institut für Chemische Technologien und Analytik – Arbeitsbereich Chemische Technologien – kam es zur Testung von Mischbauteilen für Gerüste im Hoch- und Tiefbau der Kombination verzinkter Stahl mit Aluminium [43].

A Kennzahlen der Grundwerkstoffe

Erläuterung

Stahl	DX	Flacherzeugnisse zum Kaltumformen + kaltgewalzt
	54	für Sondertiefziehgüte
	D	für Schmelztauchüberzüge
	+Z 200	feuerverzinkt; Zn-Auflage in g/m^2
	+ZA 255	Zn-Al-beschichtet; Zn-Al-Auflage in g/m^2
	M	nachgewalzt
	B	verbesserte Oberfläche
<hr/>		
Aluminium	A	Aluminiumwerkstoff
	W	für Knetlegierung
	5xxx	Hauptlegierungselement Mg; nicht wärmebehandelbar
	6xxx	Hauptlegierungselement Mg + Si; wärmebehandelbar
	T4	lösungsgeglüht und kaltausgelagert
	H	kaltverfestigt

B Legierungszusammensetzungen der Aluminiumbleche

Für die Herstellung der Aluminium-Stahl-Hybridplatten kommen Aluminiumbleche mit den folgenden Legierungszusammensetzungen zur Verwendung:

Legierung	Legierungszusammensetzung [Massenanteil in Prozent]								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
EN AW5182	0,02	0,35	0,15	0,20-0,50	4,0-5,0	0,10	0,25	0,10	Rest
EN AW6181	0,8-1,2	0,45	0,10	0,15	0,6-1,0	0,10	0,20	0,10	Rest

Tab. B.1: Chemische Zusammensetzung von Aluminiumlegierungen nach [44].

Die beiden Legierungen EN AW5182-H111 und EN AW6181-T4 weisen die folgenden metallurgischen Merkmale auf:

EN AW5182-H111

Die Legierung zählt zur Kategorie der naturharten Al-Mg, Al-Mg-Mn- und der Al-Mn-Mg-Legierungen und ist durch Wärmebehandlung nicht aushärtbar. Aufgrund seines hohen Magnesium-Anteils, weist diese Legierung im Vergleich zu den anderen Varianten dieser Werkstoffgruppe die höchste Festigkeit auf.

EN AW6181-T4

Dieser Aluminiumwerkstoff gehört der Gruppe der aushärtbaren, mittelfesten Al-Mg-Si-Legierungen an. Werkstoffe dieser Legierungsgruppe sind durch entsprechende Wärmebehandlung, welche in einer Lösungsglühung bei einer Temperatur von etwa 500°C besteht, aushärtbar. Die Aushärtung ist auf die Bildung einer intermetallischen Phase $MgSi_2$ zurückzuführen.

C Messwerte zur Versuchsreihe – Simulation eines Spalts

Gemessene Potenziale und Ströme

- $U_{E1/BE}$ Potentialdifferenz zwischen Elektrode 1 und Bezugselektrode im Leerlauf
- $U_{E2/BE}$ Potentialdifferenz zwischen Elektrode 2 und Bezugselektrode im Leerlauf
- $U_{E1/E2}$ Potentialdifferenz zwischen Elektrode 1 und Elektrode 2 im Leerlauf
- U_M Mischpotential im Kurzschluss (zwischen E_1 und E_2 gegen die Bezugselektrode Ag/AgCl)
- $I_{E1/E2}$ Kurzschlussstrom
 + : Strom an der positiven Elektrode; Oxidation
 - : Strom an der negativen Elektrode; Reduktion

Messwerte

Messreihe: Destilliertes Wasser

Elektrolytlösung		Elektroden	
M-Zelle: H_2O_{dest}	$E_1 = DX54D+Z200MB$	$E_1 = DX54D+Z200MB$	
BE: H_2O_{dest}	$E_2 = AW-5182A-H111$	$E_2 = AW-6181A-T4$	
Messung 1	Begasung	E_1 : Luft	E_2 : Luft
$U_{E1/BE}$	[V] -0,792		-0,763
$U_{E2/BE}$	[V] -0,818		-0,782
$U_{E1/E2}$	[V] -0,010		-0,085
U_M	[V] -0,759		-0,732
$I_{E1/E2}$	[μA] 0		-0,3

Messung 2		Begasung	E ₁ : Sauerstoff	E ₂ : Luft
$U_{E1/BE}$	[V]	-0,645		-0,633
$U_{E2/BE}$	[V]	-0,803		-0,612
$U_{E1/E2}$	[V]	-0,041		-0,010
U_M	[V]	-0,697		-0,632
$I_{E1/E2}$	[μ A]	0,3		0,1
Messung 3		Begasung	E ₁ : Luft	E ₂ : Sauerstoff
$U_{E1/BE}$	[V]	-0,844		-0,812
$U_{E2/BE}$	[V]	-0,864		-0,567
$U_{E1/E2}$	[V]	0,032		-0,140
U_M	[V]	-0,819		-0,563
$I_{E1/E2}$	[μ A]	-0,3		0,2
Messung 4		Begasung	E ₁ : Sauerstoff	E ₂ : Sauerstoff
$U_{E1/BE}$	[V]	-0,737		-0,730
$U_{E2/BE}$	[V]	-0,883		-0,874
$U_{E1/E2}$	[V]	0,116		0,288
U_M	[V]	-0,740		-0,746
$I_{E1/E2}$	[μ A]	0,5		0,5
Messung 5		Begasung	E ₁ : Stickstoff	E ₂ : Luft
$U_{E1/BE}$	[V]	-0,795		-0,810
$U_{E2/BE}$	[V]	-0,771		-0,595
$U_{E1/E2}$	[V]	-0,028		-0,178
U_M	[V]	-0,797		-0,788
$I_{E1/E2}$	[μ A]	0		0
Messung 6		Begasung	E ₁ : Luft	E ₂ : Stickstoff
$U_{E1/BE}$	[V]	-0,677		-0,700
$U_{E2/BE}$	[V]	[-0,057]		-0,833
$U_{E1/E2}$	[V]	-0,044		0,334
U_M	[V]	-0,687		-0,771
$I_{E1/E2}$	[μ A]	0		0,4

Messung 7		Begasung	E ₁ : Stickstoff	E ₂ : Stickstoff
$U_{E1/BE}$	[V]	-0,674		-0,733
$U_{E2/BE}$	[V]	-0,941		-1,100
$U_{E1/E2}$	[V]	0,411		0,446
U_M	[V]	-0,875		-0,964
$I_{E1/E2}$	[μ A]	0,5		0,5
Messung 8		Begasung	E ₁ : Sauerstoff	E ₂ : Stickstoff
$U_{E1/BE}$	[V]	-0,537		-0,493
$U_{E2/BE}$	[V]	-1,201		-1,114
$U_{E1/E2}$	[V]	0,696		0,665
U_M	[V]	-0,846		-0,861
$I_{E1/E2}$	[μ A]	1,1		0,9
Messung 9		Begasung	E ₁ : Stickstoff	E ₂ : Sauerstoff
$U_{E1/BE}$	[V]	-0,630		-0,665
$U_{E2/BE}$	[V]	-0,997		-1,008
$U_{E1/E2}$	[V]	0,426		0,317
U_M	[V]	-0,826		-0,830
$I_{E1/E2}$	[μ A]	0,7		0,6

Messreihe: 5 m%ige Kochsalzlösung

Elektrolytlösung		Elektroden	
M-Zelle: NaCl 5 m%	E ₁ = DX54D+Z200MB	E ₁ = DX54D+Z200MB	
BE: NaCl 5 m%	E ₂ = AW-5182A-H111	E ₂ = AW-6181A-T4	
Messung 1		Begasung	E ₁ : Luft
U _{E1/BE}	[V]	-0,988	-0,975
U _{E2/BE}	[V]	-0,892	-0,726
U _{E1/E2}	[V]	-0,153	-0,275
U _M	[V]	-0,991	-0,990
I _{E1/E2}	[μA]	-14,2	-2,9
Messung 6		Begasung	E ₁ : Sauerstoff
U _{E1/BE}	[V]	-0,970	-0,969
U _{E2/BE}	[V]	-0,821	-0,870
U _{E1/E2}	[V]	-0,161	-0,134
U _M	[V]	-0,977	-0,974
I _{E1/E2}	[μA]	-7,0	-0,6
Messung 6		Begasung	E ₁ : Luft
U _{E1/BE}	[V]	-0,996	-0,997
U _{E2/BE}	[V]	-0,750	-0,710
U _{E1/E2}	[V]	-0,247	-0,177
U _M	[V]	-0,992	-1,001
I _{E1/E2}	[μA]	-62,4	-7,0
Messung 6		Begasung	E ₁ : Sauerstoff
U _{E1/BE}	[V]	-0,968	-0,968
U _{E2/BE}	[V]	-0,763	-0,940
U _{E1/E2}	[V]	-0,227	-0,037
U _M	[V]	-0,970	-0,979
I _{E1/E2}	[μA]	-62,7	-4,5

Messung 6		Begasung	E ₁ : Stickstoff	E ₂ : Luft
$U_{E1/BE}$	[V]	-1,015		-1,029
$U_{E2/BE}$	[V]	-0,800		-0,810
$U_{E1/E2}$	[V]	-0,240		-0,263
U_M	[V]	-1,018		-1,024
$I_{E1/E2}$	[μ A]	-20		-2,4
Messung 6		Begasung	E ₁ : Luft	E ₂ : Stickstoff
$U_{E1/BE}$	[V]	-0,978		-0,979
$U_{E2/BE}$	[V]	-1,008		-0,962
$U_{E1/E2}$	[V]	-0,005		-0,063
U_M	[V]	-0,997		-0,990
$I_{E1/E2}$	[μ A]	0,5		-0,2
Messung 6		Begasung	E ₁ : Stickstoff	E ₂ : Stickstoff
$U_{E1/BE}$	[V]	-1,020		-1,028
$U_{E2/BE}$	[V]	-1,198		-1,276
$U_{E1/E2}$	[V]	0,135		-0,265
U_M	[V]	-1,032		-1,085
$I_{E1/E2}$	[μ A]	1,0		10,9
Messung 6		Begasung	E ₁ : Sauerstoff	E ₂ : Stickstoff
$U_{E1/BE}$	[V]	-0,971		-0,963
$U_{E2/BE}$	[V]	-1,283		-1,264
$U_{E1/E2}$	[V]	0,260		0,317
U_M	[V]	-0,980		-0,976
$I_{E1/E2}$	[μ A]	4,4		8,5
Messung 6		Begasung	E ₁ : Stickstoff	E ₂ : Sauerstoff
$U_{E1/BE}$	[V]	-0,992		-1,020
$U_{E2/BE}$	[V]	-0,730		-0,794
$U_{E1/E2}$	[V]	-0,270		-0,259
U_M	[V]	-0,988		-1,017
$I_{E1/E2}$	[μ A]	-130,0		-30

Tabellenverzeichnis

1.1	Gegenüberstellung der physikalische Eigenschaften von Reinaluminium und reinem Eisen	8
1.2	Standardbezugspotenziale einiger Metallionen- und Gaselektroden gegen SHE bei 25 °C	18
2.1	Auswahl an Grundwerkstoffen. Zur Verfügung gestellt von <i>voestalpine AG</i>	75
2.2	Auswahl an Stahl-Aluminium-Hybridplatinen. Zur Verfügung gestellt von <i>voestalpine AG</i>	76
2.3	Polarisationsproben mit ihren zugehörigen freien Korrosionspotenzialen φ_{kor} aufgenommen gegen Ag/AgCl.	98
2.4	Parameter für die Polarisationsvorversuche 1 und 2 an Zugproben des Typs 1082.	101
2.5	Übersicht zu den Polarisationsintervallen im beschleunigten Korrosionstest.	105
3.1	Reversibles Gleichgewichtspotenzial der Werkstoffe gegenüber Standard-Wasserstoff-Elektrode und gegenüber Silber/Silberchlorid-Elektrode.	107
3.2	Probenauswahl zur Untersuchung von intermetallischen Phasen.	129
3.3	Potenziale und Kurzschlussströme in 5 m%iger NaCl-Lösung.	138
3.4	Arbeitsvorschrift zur Reinigung von Korrosionsproben mit Waschlösungen.	149
3.5	Abgetragene Werkstoffmassen durch anodische Polarisation.	164
3.6	Anwendung dreier unterschiedlicher Verfahren zur Ermittlung der abgetragenen Werkstoffmasse.	171
3.7	Versuchsparameter für das Probenblech A aus Polarisationsvorversuch 1.	173
3.8	Versuchsparameter für das Probenblech B aus Polarisationsvorversuch 1.	176
3.9	Versuchsparameter für das Probenblech C aus Polarisationsvorversuch 2.	178

3.10 Vergleich des relativen Massenverlusts an Polarisationsproben aus unterschiedlich konstituierten Elektrolytlösungen.	186
3.11 Merkmale beider Testmethoden bezüglich ihrer Praxistauglichkeit.	195
B.1 Chemische Zusammensetzung von Aluminiumlegierungen.	200

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vorrichtung zur Herstellung von Stahl-Aluminium-Hybridplatinen mittels MIG/MAG-Verfahren.	5
1.2	Stahl-Aluminium-Schweißplatine und Verarbeitungsprodukte.	7
1.3	Verbindungsgeometrie einer Stahl-Aluminium-Hybridplatine mit Stumpfnahht.	7
1.4	Prinzip zur Entstehung einer Elektrode aus der Wechselwirkung zwischen Elektronenleiter und Ionenleiter.	12
1.5	Korrosion von Zink unter Wasserstoffentwicklung an einer Gegenelektrode.	14
1.6	Daniell-Element als Beispiel für eine galvanische Zelle.	15
1.7	Silber/Silber-chlorid Bezugselektrode.	20
1.8	Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen anodischer und kathodischer Teilstromdichte-Potenzialkurve.	21
1.9	Schematisches Strom-Spannungsdiagramm einer korrodierenden Metallelektrode unter Wasserstoffentwicklung.	23
1.10	Ausbildung eines Mischpotenzials im Werkstoffverbund Eisen/Aluminium/-Zink.	25
1.11	Schematische Darstellung der Metallauflösung und der Redoxreaktionen an einem elektronenleitenden Einschluss, im Loch und an der Oberfläche der Passivschicht.	29
1.12	Konzentrationselemente als Ursache für die Korrosion in Spalten.	30
1.13	Spalt zwischen zwei mittels Überlappnaht verschweißten Blechen.	31
1.14	Modell des Belüftungselements zur Veranschaulichung der Korrosion an Eisen bei unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration.	36
1.15	Schematische anodische Teilstrom-Spannungskurve einer passivierbaren Eisen-elektrode.	41

1.16	Schematischer Aufbau einer Aluminiumoxidschicht mit heterogenen intermetallischen Phasen und einer lochförmigen Korrosionsstelle.	47
1.17	Darstellung eines Zyklus des Wechselklimatests gemäß VDA 621-415.	59
1.18	Schaltbild zur Messung des freien Korrosionspotenzials φ_{kor} an einer homogenen Mischelektrode.	61
1.19	Schaltung zur potenziostatischen Messung von Stromdichte-Potenzialkurven.	62
1.20	Potenzial-Zeit-Verlauf an der Messelektrode bei der CV.	63
1.21	Beispiel für ein Zyklovoltammogramm einer Aluminiumlegierung.	64
1.22	Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potenzial-Kurve mit halblogarithmischer Auftragung der Messwerte nach <i>Tafel</i>	67
1.23	Aufnahmen einer Korrosionsprobe unter Detektion zweier unterschiedlicher Signale.	69
1.24	Schematischer Aufbau eines konfokalen Weißlichtmikroskops.	73
2.1	Beispiel für den Aufbau einer μ -Kapillarelektrode.)	78
2.2	Schematische Darstellung zur Abtastung einer Probenoberfläche mittels SDC.	78
2.3	Mikrohämatokrit-Kapillarröhrchen.	78
2.4	Öffnung einer μ -Kapillarelektrode.	78
2.5	Führung der μ -Kapillarelektrode über die Probenoberfläche.	79
2.6	Schematischer Aufbau der Messanordnung für die Durchführung zyklometrischer Messungen.	80
2.7	In Epoxidharz eingegossene Schweißprobe.	82
2.8	In Epoxidharz eingebettetes und mittels Kupferlitze kontaktiertes Lotbündel.	82
2.9	Aufnahme für die Ermittlung der Probenoberfläche.	83
2.10	Doppelzellenmessung. Schematischer Aufbau der Apparatur zur Simulation eines Spalts.	86

2.11	Messanordnung für die Durchführung von stationären Stromdichte-Potenzialmessungen in einer begasten Elektrolytlösung.	89
2.12	Einbettung von Polarisationsproben in Epoxidharz.	92
2.13	Zyklovoltammogramm zur größenordnungsmäßigen Ermittlung der Polarisationsstromstärke.	93
2.14	Schaltbild und Messaufbau für anodische Polarisation.	94
2.15	Zugprobe aus dem zweiwöchigen SST.	95
2.16	Salzsprühkammer von <i>voestalpine AG</i>	96
2.17	Mittels Abdecklack isolierte Probe vom Typ 1083 – Zustand vor Polarisation der Oberfläche.	98
2.18	Vorversuch zur Polarisation der Zugproben von Stahl-Aluminium-Hybridplatinen.	100
2.19	Versuchsaufbau für den Korrosionsschnelltest.	103
2.20	Kunststoffschraube für die Fixierung von Polarisationsproben.	104
2.21	Details zum Aufbau der Schnelltestanordnung.	104
3.1	Potenzialmessung an der Probenoberfläche.	108
3.2	Zyklovoltammogramme der Lote AlSi5 und AlSi3Mn1. Elektrolytlösung: NaOH 0,1 M.	111
3.3	Zyklovoltammogramme von verzinktem Stahlblech DX54D+Z200MB, entzinktem Stahlblech DX54D+Z200MB und Reinzink. Elektrolytlösung: NaOH 0,1 M.	112
3.4	Zyklovoltammogramme der Hybridplatinen. Elektrolytlösung: NaOH 0,1 M.	113
3.5	Erscheinungsbilder der Probenoberflächen im Lichtmikroskop nach zykovoltametrischen Messungen in 0,1 molarer wässriger NaOH-Lösung.	114
3.6	Untersuchung von Korrosionsprodukten am Stahlblech nach Zykovoltammetrie in 0,1 molarer wässriger NaOH-Lösung.	115

3.7	Zyklovoltammogramme von verzinktem Stahlblech. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%.	116
3.8	Zyklovoltammogramme von den Aluminiumblechen. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%.	117
3.9	Zyklovoltammogramme der Hybridplatinen. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%.	118
3.10	Vergleich zweier Zyklovoltammogramme unter Einstellung identischer Messparameter. Elektrolytlösung: NaCl 5 m%.	119
3.11	Erscheinungsbilder der Probenoberflächen im Lichtmikroskop nach zyklovoltammetrischen Messungen in wässriger 5 m% NaCl. Zyklenzahl: 4	120
3.12	Probe 561. Lichtmikroskopische Aufnahme nach Zyklovoltammetrie.	120
3.13	Probe 561. Materialabtrag durch Korrosion. Elektrolytlösung: 5 m% NaCl.	121
3.14	Probe 561 nach Zyklovoltammetrie. Untersuchung der Zinkwelle. Elektrolytlösung: 5 m% NaCl.	122
3.15	Probe 561 vor Zyklovoltammetrie. Untersuchung der Zinkwelle.	123
3.16	Eisen-Aluminium-Zweistoff-Zustandsdiagramm.	125
3.17	Analyse der intermetallischen Phase vor CV.	126
3.18	Analyse der intermetallischen Phase nach CV.	127
3.19	Ionengeätzte Probe in der Probenhalterung.	130
3.20	Probe 7: Analyse der intermetallischen Phase.	131
3.21	Elementeverteilung im IMP – Probe 7.	132
3.22	Probe 18: Analyse des intermetallischen Phasensaums.	133
3.23	Probe 18: Elementeverteilung im IMP. Die prozentuale Zusammensetzung der untersuchten Spots ist nur auf die Elemente Al, Fe und Si gerechnet.	134
3.24	Probe A: Analyse der Werkstoffgrenze Stahl/Lot.	135
3.25	EDX-Analyse Probe A.	135
3.26	Probe A – Analyse der Werkstoffgrenze Stahl/Lot.	136
3.27	Stromdichte-Potenzialkurven von verzinktem Stahlblech DX54D+Z200MB. Elektrolytlösung: NaCl 5 m% unterschiedlich begast.	141

3.28	Stromdichte-Potenzialkurven der Aluminiumbleche AW5182-H111 und AW6181-T4. Elektrolytlösung: NaCl 5 m% unterschiedlich begast.	143
3.29	Übersicht zur Methodik der qualitativen und quantitativen Bewertung des Schadensausmaßes an Polarisationsproben.	144
3.30	Polarisationskurven der Al-Legierungen AW6181A und AlSi5.	145
3.31	Polarisationskurve eines Zinkdrahtes.	146
3.32	Polarisationskurve der Probe 1082.	147
3.33	Probe 1082 nach Polarisation. Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs.	149
3.34	Probe 1082 vor Polarisation. ESEM-Aufnahme der Zinkwellen und EDX-Analyse.	151
3.35	Probe 1082 nach Polarisation. ESEM-Aufnahmen der Zinkwellen und EDX-Analyse.	152
3.36	Probe 1082 nach Polarisation. ESEM-Aufnahmen vom Übergangsbereich Stahl-Aluminium.	153
3.37	Probe 1082 nach Polarisation. ESEM-Aufnahme des IMP.	154
3.38	Probe 213 nach 2-wöchiger Auslagerung im Salzsprühtest. Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs.	154
3.39	Probe 7 nicht korrodiert. ESEM-Aufnahme der oberen Zinkwelle.	155
3.40	Probe 212 nach zweiwöchiger Auslagerung im SST.	156
3.41	Probe 212 nach zweiwöchiger Auslagerung im SST. Detailaufnahme der oberen Zinkwelle.	157
3.42	Probe 212 nach zweiwöchiger Auslagerung im SST. Aluminiumblech und Lot.	158
3.43	Korrosionsproben nach Auslagerung im SST und nach anodischer Polarisation. Vergleich der Zinkwellen.	159
3.44	Probe 1083 nach Polarisation. Polarisationskurven unterschiedlich abgedeckter Proben.	160

3.45	Beeinflussung der Metallauflösung durch den Sauerstoffgrenzstrom i_O während anodischer Polarisation.	166
3.46	Untersuchung der Probenoberfläche mittels Weißlichtmikroskops.	168
3.47	Mittels Weißlichtmikroskopie erstellte Tiefenprofile einer polarisierten Probe vom Typ 1084.	169
3.48	Graphische Darstellungen der Probenoberflächen als Ergebnisse aus dem Verfahren zur Berechnung des Abtragsvolumens und der Abtragstiefe mittels Konfokalmikroskopie.	170
3.49	Versuch 1 – Vorderseite der Polarisationsprobe A.	174
3.50	Versuch 1 – Vorderseite der Polarisationsprobe A – Detailansichten.	175
3.51	Versuch 1 – Vorderseite und Rückseite der Polarisationsprobe B.	176
3.52	Versuch 1 – Vorderseite der Polarisationsprobe A – Detailansichten.	177
3.53	Versuch 2, Probenblech C.	179
3.54	Elektrochemische Messzelle für die Durchführung von Polarisationsversuchen.	180
3.55	Probentyp 1081. ESEM-Aufnahmen zur Untersuchung des Materialabtrags in Abhängigkeit der Elektrodenposition.	182
3.56	Probentyp 1083. ESEM-Aufnahmen zur Untersuchung des Materialabtrags in Abhängigkeit der Elektrodenposition.	183
3.57	Polarisationsversuch mit (140) und ohne (142) Belüftung der Elektrolytlösung am Probentyp 1082.	186
3.58	Fügebereich nach dem Polarisationsintervall VI.	189
3.59	Zustandsbilder der polarisierte Zugproben nach den entsprechenden Polarisationsintervallen.	190
3.60	Detailaufnahmen zu Abbildung 3.59.	190
3.61	Diagramme zur Darstellung der Zugfestigkeiten der Hybridplatinen (inkl. Spannweiten) in Abhängigkeit zu deren Verweilzeiten im Korrosionstest.	192
3.62	Gegenüberstellung Zugfestigkeiten für die Polarisationsproben und für die im SST ausgelagerten Platinen.	193

Literaturverzeichnis

- [1] JANK, Nasrin: *Widerstandspunktschweißen von Stahl mit Aluminium*. Wien, Technische Universität Wien, Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften, Dissertation, 2004
- [2] BÖS, Joachim u. a.: Laserstrahlschweißen von Stahl an Aluminium mittels spektroskopischer Kontrolle der Einschweißtiefe und erhöhter Anbindungsbreite durch zweidimensional ausgeprägte Schweißnähte. In: *FAT Schriftenreihe* 263 (2014)
- [3] WAGNER, Jürgen(2005): *Stahl - Aluminium Hybridplatinen. Vorfelduntersuchungen*. Vortrag - voestalpine AG, Linz, 2005
- [4] BREUER, Hans: *dtv-Atlas zur Chemie Band 1*. München : Deutscher Taschenbuchverlag Verlag GmbH & Co.KG., 1997
- [5] KUNZE, Egon (Hrsg.): *Korrosion und Korrosionsschutz*. Band 1: Einführung und wissenschaftliche Grundlagen. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001
- [6] WINNACKER ; KÜCHLER: *Chemische Technik. Prozesse und Produkte*. 5. Auflage. Band 6a Metalle. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2005
- [7] STOWASSER, J.M. ; PETSCHENIG, M. ; SKUTSCH, F.: *Der kleine Stowasser*. Bearbeitete und erweiterte Auflage. Wien : Hölder - Pichler - Tempsky, 1980
- [8] PRESSEMITTEILUNG ZUM WELTKORROSIONSTAG AM 26. APRIL 2011, DECHEMA: *Lebensqualität erhöhen, finanzielle Schäden verringern*. DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt am Main, 2011
- [9] HAMANN, Carl H. ; VIELSTICH, Wolf: *Elektrochemie*. 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2005

- [10] LINHARDT, P. ; HAUBNER, R ; WRUSS, W.: *Skriptum zur Lehrveranstaltung KORROSION*. Wien, 2005
- [11] STERN, M. ; GEARY, L. M.: Electrochemical Polarization. In: *Journal of The Electrochemical Society* 104, Nr. 1, S. 56–63 (1957)
- [12] HOLLEMAN, A.F. ; WIBERG, Egon: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101., stark verbesserte und stark erweiterte Auflage von Nils Wiberg. Berlin : Walter De Gruyter, 1995
- [13] TOSTMANN, Karl-Helmut: *Korrosion. Ursachen und Vermeidung*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2001
- [14] KUNZE, Egon (Hrsg.): *Korrosion und Korrosionsschutz*. Band 2: Korrosion der verschiedenen Werkstoffe. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001
- [15] OSTERMANN, Friedrich: *Anwendungstechnologie Aluminium*. 2., neu bearb. u. aktualisierte Aufl. Heidelberg : Springer-Verlag, 2007
- [16] KAESCHE, Helmut: *Die Korrosion der Metalle*. Dritte, neubearbeitete und erweiterte Auflage. Heidelberg : Springer-Verlag, 1990
- [17] TÖDT, Fritz (Hrsg.): *Korrosion und Korrosionsschutz*. 2., völlig neu bearbeitete Auflage. Berlin : Walter De Gruyter & Co., 1961
- [18] BAUER, Oswald (Hrsg.) ; KRÖHNKE, Otto (Hrsg.) ; MASING, Georg (Hrsg.): *Die Korrosion metallischer Werkstoffe*. Band 1: Die Korrosion des Eisens und seiner Legierungen. Leipzig : Verlag von S. Hierzel, 1936
- [19] MCCAFFERTY, E.: *Introduction to corrosion science*. New York, NY : Springer, 2010
- [20] EVANS, U.R.: The Mechanism of the Rusting of Iron. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 22, 01, S. 54–55

- [21] BARGEL, Hans-Jügen(Hrsg.) ; SCHULZE, Günter(Hrsg.): *Werkstoffkunde*. 8., überarbeitete Auflage. Heidelberg : Springer-Verlag, 2004
- [22] ILSCHNER, Bernhard ; SINGER, Robert F.: *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*. 4., neu bearb. und erw. Aufl. Berlin : Springer Verlag, 2005
- [23] NORM: ISO 9227: 2006: *Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests*
- [24] NORM: ISO 7500-1: 2004: *Metallische Werkstoffe. Prüfung von statischen einachsigen Prüfmaschinen. Teil 1: Zug und Druckprüfmaschinen. Prüfung und Kalibrierung der Kraftmesseinrichtung*
- [25] NORM: ISO 7500-2: 2006: *Metallische Werkstoffe - Prüfung von statischen einachsigen Prüfmaschinen - Teil 2: Zeitstandprüfmaschinen für Zugbeanspruchung - Prüfung der angewendeten Kraft*
- [26] LOHRENGEL, M.M. ; A., Moehring ; PILASKI, M.: Electrochemical surface analysis with the scanning droplet cell. In: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 367, Nr. 4, S. 334–339, 2000
- [27] LIDE, David R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 73rd Edition. Boca Raton : CRC Press, 1992
- [28] SCHMARANZER, Christian H.: *Herstellung, Mikrostruktur und Eigenschaften von Stahl-Aluminium Hybridplatinen*. Wien, Technische Universität Wien, Fakultät für Maschinenbau, Dissertation, 2004
- [29] RESCH, Joachim: *Schmelzschweißen von Aluminium und Stahl mit einem oder mehreren Zusatzwerkstoffen*. Leoben, Montanuniversität Leoben, Diplomarbeit, Juni 1990
- [30] BRUCKNER, Jürgen: *Schweißlöten von Aluminium mit Stahl unter Verwendung verschiedener Schweißlötvorgänge*. Leoben, Institut für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben, Diplomarbeit, März 2001

- [31] FEISTRITZER, Bernhard: *MIG-Verbindungsschweißen von Aluminium und Aluminium-Magnesium-Legierungen mit Stahl*. Leoben, Institut für Metallphysik der Montanuniversität Leoben, Diplomarbeit, Oktober 1995
- [32] LOHNER, Michael: *MIG-Verbindungsschweißen von Aluminium- Legierungen und Stahl mit Zusatzwerkstoffen auf AlSi- und AlMn-Basis*. Leoben, Institut für Metallphysik der Montanuniversität Leoben, Diplomarbeit, Juli 1995
- [33] JANK, N. ; STAUFER, H. ; BRUCKNER, J.: Schweißverbindungen von Stahl mit Aluminium – eine Perspektive für die Zukunft. In: *Berg- und hüttenmännische Monatshefte, BHM* 153. Jg. Heft 5 (2008), S. 189–190
- [34] MASSALSKI, T.B.(ed): *Binary alloy phase diagrams*. Bd. Volume 1. Second Edition. Metals Park, Ohio : ASM International, 1990
- [35] NIŞANCIOĞLU, K.: Electrochemical Behavior of Aluminum-Base Intermetallics Containing Iron. In: *J. Electrochem. Soc.* 137, No. 1, S. 69ff. (1990)
- [36] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.: Pitting corrosion of aluminium. In: *Corrosion Science* 41, S. 1743–1767 (1998)
- [37] LIAO, Chin-Min ; WEI, Robert P.: Galvanic coupling of model alloys to aluminum – a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys. In: *Electrochimica Acta* 45, S. 881–888 (1999)
- [38] JEROLITSCH, David: *Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Mischbauverbindungen an Fahrzeugbauteilen*. Wien, Technische Universität Wien, Institut für Chemische Technologien und Analytik, Dissertation, 2011
- [39] NORM: ISO 8407: 1991: *Corrosion of metals and alloys – Removal of corrosion products from corrosion test specimens*
- [40] WERKSTOFF-DATENBLATT, Welding Alloys Ltd.: *Al 4043 - AlSi5 gemäß EN-ISO 18273: 2004(E)*. Welding Alloys Ltd., Nr Royston Hertfordshire, UK

- [41] SCHULZE, Günter ; KRAFKA, Helmut ; NEUMANN, Peter(Hrsg.): *Schweisstechnik: Werkstoffe - Konstruieren - Prüfen*. 2., überarb. Aufl. Düsseldorf : VDI Verlag GmbH, 1996
- [42] HESS, Anna-Maria: *Evaluierung der Korrosionsstabilität von CMT-Schweißverbindungen aus Aluminium und feueraluminiertem Stahl*. Wien, Technische Universität Wien, Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften, Mag.-Arbeit, 2013
- [43] BALL, Günther(2014): Gesprächsnotiz basierend auf einem Telefonat, geführt vom Verfasser. Wien, August 2014.
- [44] NORM: DIN EN 573-3: 2003: *Aluminium und Aluminiumlegierungen - Chemische Zusammensetzung von Halbzeug*

Mein Dank

...gilt Herrn *Prof. Dr. Günter Faflek*, der es mir ermöglichte, gemeinsam mit den Industriepartnern *Fronius International* und *voestalpine AG* am *Institut für Chemische Technologien und Analytik der TU Wien* und mit Unterstützung von *ECHEM Kompetenzzentrum für Angewandte Elektrochemie* am Forschungsprojekt „esurf 5b“ mitzuarbeiten und all jene in diesem Zusammenhang realisierten Tätigkeiten durchzuführen!

Zudem danke ich ihm für seine stete Bereitschaft, mich während meiner Tätigkeiten mit Rat und Tat zu unterstützen!

Curriculum Vitae

Name: Gernot Vrabic, Mag. rer. nat.
Wohnort: 1150 Wien, Tautenhayngasse 15
Geburtsdatum: 17. Mai 1969
Geburtsort: Linz, Österreich
Staatsbürgerschaft: Österreich
Familienstand: verheiratet

Ausbildung:

1975-1979 Volksschule in Linz
1979-1990 Realgymnasium in Linz; Matura
1990-1992 Studium: Architektur; TU Wien
1992-1996 Diplomstudium: Chemie; Universität Wien
1996-2004 Studium: LA Physik/Chemie; Universität Wien (TU Wien); Magisterium
2001-2002 Ausbildung zum Rettungssanitäter; Wiener Rotes Kreuz
2005-2014 Doktoratsstudium: Chemie; Technische Universität Wien

Berufliche Laufbahn:

seit 2005 Lehrer für Chemie und Physik an der BHAK Wien 12
2010-2012 Vortragender und Leiter von Lehrveranstaltungen des Studienganges
Physik/Chemie an der Pädagogischen Hochschule Wien
2005-2012 Lehrer für Chemie am Vorstudienlehrgang der Wiener Universitäten
2008 Freier Mitarbeiter des Instituts für Chemische Technologien und Analytik
der TU Wien
2003-2007 Freier Mitarbeiter des ECHEM Kompetenzzentrum für Angewandte
Elektrochemie; Wiener Neustadt
2000-2006 Rettungssanitäter bei Wiener Rotes Kreuz
1998/99 Ferialarbeit; Firma Paul Hartmann AG Verbandstoffe
1997/98 Ordentlicher Zivildienst bei Wiener Rotes Kreuz
1992-1996 Problemstoffsammlung in Wien
1991/92 Ferialarbeit; Firma Internova Linz
1987/89/90 Ferialarbeit; Mayrhofer Pharmazeutika bzw. Polyfelt Geokunststoffe

Wien, im November 2014