

1 Einleitung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2 Grundlagen: Korrosion und Korrosionssimulation

2.1 Elektrochemische Beschreibung der Korrosion

Korrosion ist eine „physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems führen kann. Diese Wechselwirkung ist oft elektrochemischer Natur.“ [13]

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

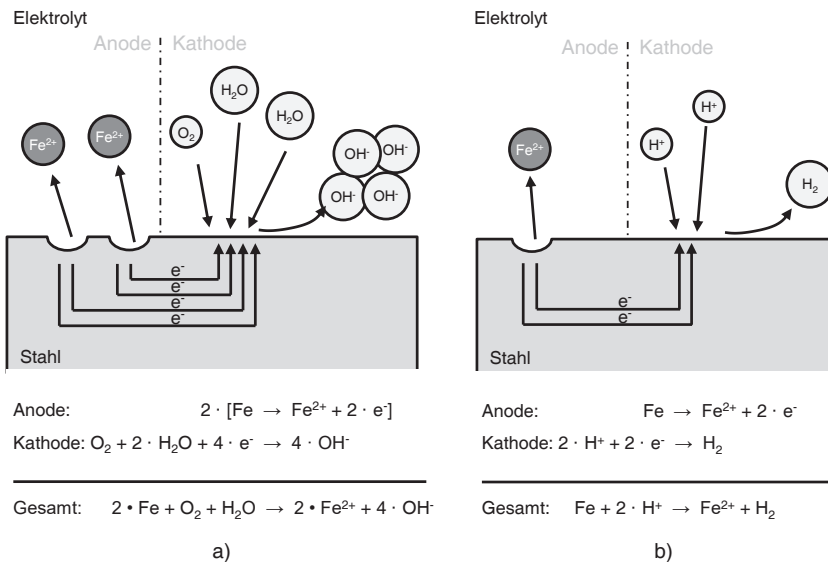


Abb. 2.1: Eisenkorrosion in a) neutraler und b) saurer Elektrolytlösung nach [14]

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



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



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



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

2.1.1 Thermodynamik

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

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

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

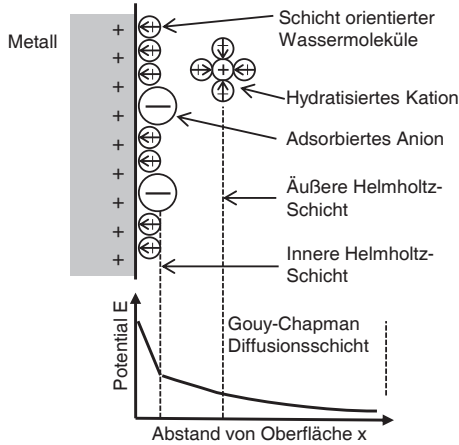


Abb. 2.2: Bockris-Devanathan-Müller-Beschreibung der elektrischen Doppelschicht nach [14]

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

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

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

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

Wie schon beschrieben, beruht das Standardelektrodenpotential auf der Potentialdifferenz über die Metall/Elektrolyt-Phasengrenze. Die Änderung der freien Enthalpie dieses elektrochemischen Prozesses ist für die Standardbedingungen definiert als

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0 \quad (5)$$

bzw. in allgemeiner Form

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E \quad (6)$$

Gl. (6) verdeutlicht, dass sich die Energieänderung aus der Potentialdifferenz über die Phasengrenze und der geschlossenen Ladungsmenge $z \cdot F$ zusammensetzt [14, 27]. Aus dem Zusammenführen dieser beiden Gleichungen und unter der Betrachtung des Korrosionsprozesses als Redoxreaktion (Gl. (2)) lässt sich die NERNST-Gleichung (7) aufstellen:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (7)$$

Standardelektrodenpotentiale können nur in Verbindung mit ihren eigenen Ionen und unter Standardbedingungen angewendet werden. Zur Berechnung des konzentrations- und temperaturabhängigen Elektrodenpotentials eignet sich die NERNST-Gleichung [14, 17]. Aufgrund von Wechselwirkungen der Ionen weichen viele reale Lösungen vom Idealverhalten ab, was durch die chemische Größe Aktivität (Produkt aus der Konzentration mit einem Aktivitätskoeffizienten γ) ausgedrückt wird [24, 26]. Das tatsächliche Korrosionspotential E_{kor}' weicht in praktischen Anwendungen meist vom Potential nach NERNST bzw. dem der elektrochemischen Spannungsreihe ab. Gründe dafür sind

- a) im Elektrolyt gelöste Ionen (außer entsprechende Metallionen),
- b) das Vorliegen eines unreinen Werkstoffes bzw. einer Legierung,
- c) kinetische Einflüsse der stromdurchflossenen Elektroden und
- d) das Deckschichtverhalten.

Praktische Potentiale (z.B. Tab. 2.1) müssen daher messtechnisch bestimmt werden [14, 15].

Der Vollständigkeit halber sei hier noch auf POURBAIX-Diagramme hingewiesen, in denen die thermodynamischen Verhältnisse des Metalls ohne Berücksichtigung von mechanischen oder kinetischen Einflüssen zusammengefasst werden [15]. Ein wichtiger Einflussfaktor des Korrosionsprozesses ist demnach auch der pH-Wert, der eine Aussage bzgl. Acidität bzw. Basizität der Lösung gibt. Er ist entsprechend Gl. (8) definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Aktivität der Hydroniumionen H_3O^+ , wobei in verdünnter Lösung die Aktivität mit der Konzentration gleichzusetzen ist (vgl. Kapitel 2.1.1) [25, 26].

$$\text{pH} = -\lg(a(\text{H}_3\text{O}^+)) \quad (8)$$

Aufgrund der Autoprotolyse des Wassers beträgt bei 298,15 K die Konzentration der Hydroniumionen $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-7}$ mol/l. Der daraus resultierende pH-Wert von 7 definiert den neutralen Zustand einer Lösung. Ein Anstieg der Hydroniumionen-Konzentration führt zu einer sauren ($\text{pH} < 7$) und ein Abfall zu einer alkalischen ($\text{pH} > 7$) Lösung [26].

2.1.2 Kinetik

Korrosionsraten dienen der Bestimmung des Prozessfortschrittes im Zeitverlauf. Es haben sich unterschiedliche Methoden etabliert, die auf der Messung der Massenänderung, der Analyse chemischer Vorgänge oder elektrochemischen Messung des Systems beruhen [14].

In praktischen Anwendungen wird oftmals der Massenabtrag zur Bestimmung der Korrosionsrate herangezogen. Grundlegende Gleichungen zur Ermittlung dieser gehen auf MICHAEL FARADAY zurück und können zur Ermittlung des Stoffumsatzes bei einer elektrochemischen Reaktion verwendet werden [28]. Im ersten FARADAY'schen Gesetz (9) wird lediglich dargestellt, dass sich bei der Elektrolyse die Änderung der Stoffmasse Δm und die Ladungsmenge Q konstant verhalten [28, 29].

$$\Delta m = \ddot{A}_e \cdot Q \quad (9)$$

Im zweiten FARADAY'schen Gesetz erfolgt die Definition des Proportionalitätsfaktors \ddot{A}_e als elektrochemisches Äquivalent unter Verwendung werkstofflicher Kenngrößen sowie der FARADAY-Konstanten. Unter Annahme zeitlich konstanter Stromstärke kann die Ladung als Produkt aus Stromstärke und Zeit berechnet werden [29].

$$\Delta m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q = \frac{M}{z \cdot F} \cdot \int_t I \cdot dt = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t \quad (10)$$

Durch Umformung der Gl. (10) zeigt sich die direkte Abhängigkeit des zeitlichen Masseabtrags bei einer Korrosionsreaktion von der anliegenden Stromdichte (Gl.(11)).

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{M}{z \cdot F \cdot A} \cdot i \quad (11)$$

Bis auf die Stromdichte enthält Gl.(11) nur werkstoffspezifische Kenngrößen oder Konstanten. Zur Ermittlung der Stromdichte muss der Vorgang der elektrochemischen Polarisation näher betrachtet werden. Abb. 2.2 in Kap. 2.1.1 gibt den Modellaufbau einer Doppelschicht an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt wieder. Wenn kein Gleichgewichtszustand vorliegt und dabei eine Überspannung η nach Gl. (12) aufgebracht wird, erfolgt die Polarisation der metallischen Elektrode. Der Gleichgewichtszustand liegt vor, wenn das Arbeitspotential E (bei beliebigem Stromfluss) gleich dem Korrosions- bzw. Ruhepotential E_0 nach NERNST-Gleichung (ohne Stromfluss) ist [14, 15]:

$$\eta = E - E_0 \quad (12)$$

Eine elektrochemische Polarisation stellt demnach eine Störung des Gleichgewichtes dar und kann in Aktivierungspolarisation, Konzentrationspolarisation und ohmsche Polarisation unterschieden werden. Aufgrund der Verschiebung des Potentials in positive oder negative Richtung kann zusätzlich eine Abgrenzung zwischen anodischer und kathodischer Polarisation erfolgen [14]. Die wesentliche Art für die folgenden Betrachtungen ist die **Aktivierungs-, Ladungsübergangs- oder Durchtrittspolarisation**, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit durch Übergang von elektrisch geladenen Teilchen bestimmt wird. Dabei hängt die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts von der Art der beteiligten Spezies, dem Elektrolyt und den Eigenschaften der

Elektroden ab. Der Übergang zwischen Reaktanten und Produkten erfolgt über einen „aktivierten“ Zustand mit erhöhter freier Enthalpie. Die **Konzentrations- oder Diffusionspolarisation** ist vor allem vom Spezies-Transport durch den Elektrolyt abhängig. Dabei kann eine Hemmung durch langsame Stofftransporte zur Elektrode hin erfolgen [15, 30]. Die meist vernachlässigbare **ohmsche Polarisation** wird bei Messungen durch den Spannungsabfall („IR-Drop“) im Elektrolyt zwischen Metall- und Referenz-Elektrode hervorgerufen [14].

Abb. 2.3 stellt die energetische Betrachtung während der Korrosionsreaktion dar. Teil a) der Darstellung zeigt eine Reaktion, bei der die Änderung der GIBBS'schen freien Enthalpie $\Delta G = 0$ ist und sich die Reaktion im Gleichgewicht befindet. Teil b) der Abbildung stellt eine spontan ablaufende Reaktion ($\Delta G < 0$) bei $E \neq E_0$ dar. Die Größe der freien Enthalpie-Änderung nach Gl. (6) wird mittels des Ladungsdurchtrittsfaktors α auf Hin- und Rückreaktion aufgeteilt [14, 27].

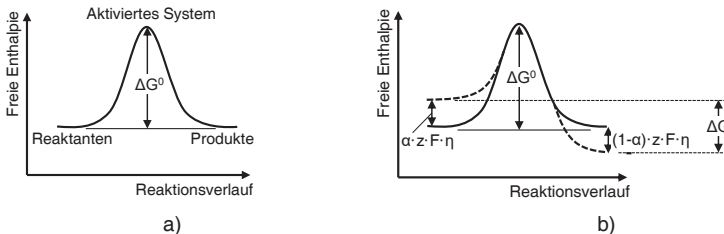


Abb. 2.3: Verlauf der freien Enthalpie der elektrochemischen Reaktion bei a) Gleichgewichtszustand und b) sich ändernden Potentialen nach [14]

Aus der Beschreibung der Reaktionsprozesse mittels Abb. 2.3 kann in Analogie zur ARRHENIUS-Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (13)$$

die BUTLER-VOLMER-Gl. (14) hergeleitet werden. Diese stellt die Summengleichung $i = i_a + i_k$ der anodischen (erster Term) und kathodischen (zweiter Term) Stromdichtegleichung dar. Der Faktor α kann Werte zwischen Null und Eins annehmen, liegt aber meist bei $\alpha = 0,5$ [27].

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) \quad (14)$$

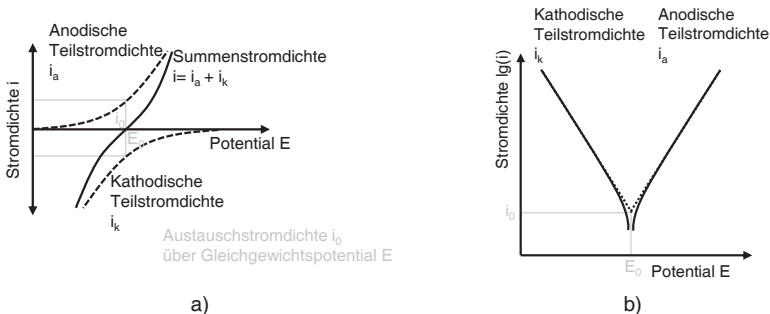


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Stromdichte-Potentialkurve in a) arithmetischer und b) semilogarithmischer Auftragung nach [14, 15]

In Abb. 2.4 ist eine Stromdichte-Potential- bzw. Polarisationskurve nach BUTLER-VOLMER-Gleichung mit den einzelnen Verläufen der anodischen und kathodischen Teilreaktionen qualitativ dargestellt. Am Ruhepotential E_0 kann die Austauschstromdichte i_0 abgetragen werden. Hierbei wird deutlich, dass die summierte Polarisationskurve eine Überlagerung aus den anfänglich beschriebenen anodischen und kathodischen Teilvorgängen darstellt [15].

Für größere Überspannungen von ca. $|\eta| > 0,1$ können die Teiläste der Polarisationskurve durch TAFEL-Geraden angenähert werden, da für jede der beiden Teilreaktionen der Beitrag der entsprechenden Gegenreaktion vernachlässigt werden kann [14]. Grundlegend folgen diese der Gl. (15) mit den Faktoren A und B für Verschiebung und Neigung der TAFEL-Geraden (in Gln. (16) und (17) exemplarisch für die anodische TAFEL-Gerade gezeigt) [15]. In semilogarithmischer Auftragung ergibt sich eine Gerade, die an den anodischen Ast der BUTLER-VOLMER-Gleichung angenähert ist.

$$\eta = A + B \cdot \lg i \quad (15)$$

$$A_a = - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \lg i_0 \quad (16)$$

$$B_a = - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (17)$$

In der Literatur wird oftmals die Darstellung nach Gl. (15) verwendet. Für die Darstellung in einem Stromdichte-Potential-Diagramm ist die Definition der TAFEL-Gerade nach Gl. (18) übersichtlicher. Zudem kann hierbei direkt der Punkt (E_0 ; i_0) als ein Punkt der Gerade abgelesen werden.

$$i_a = i_0 \cdot 10^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot \eta} \quad (18)$$

Der Schnittpunkt der anodischen und kathodischen TAFEL-Geraden (Schnittpunkt gestrichelter Geraden in Abb. 2.4 b) bestimmt die Austauschstromdichte und das Ruhepotential.

Bei hohen Stromdichten kann es zu einem Wechsel der geschwindigkeitsbestimmenden Polarisationsart kommen, da der Ionen- und Molekültransport zur Elektrode zur signifikanten Einflussgröße wird. Die Bewegung der Teilchen kann auf drei Mechanismen zurückgeführt werden: a) Migration in einem elektrischen Feld, b) Konvektion aufgrund von Strömungen im Elektrolyt und c) Diffusion hervorgerufen durch Konzentrationsunterschiede. In Bezug auf die Korrosion hat der Diffusionsvorgang des Sauerstoffs den größten Einfluss [30]. Dieser wird über eine zumeist vorliegende Phasengrenze Luft/Wasser ausgetauscht und diffundiert von da aus entsprechend vorliegender Konzentrationsunterschiede nach dem ersten FICK'schen Gesetz (19) durch den Elektrolyt. Die Löslichkeit des Sauerstoffs hängt wiederum von der Temperatur, der Salzkonzentration, dem Druck und den vorliegenden Bedingungen im Elektrolyt ab [14].

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (19)$$

Das negative Vorzeichen des Diffusionskoeffizienten ergibt sich dabei aus der entgegengesetzten Richtung von Konzentrationsgradient und Teilchenstromdichte beim Diffusionsprozess an der Elektrolyt/Elektrode-Grenzfläche [14].

Der Konzentrationsanstieg zwischen der Elektrode und der Gesamtlösung kann nach dem NERNST-Modell linearisiert werden. Die Höhe der Diffusionsschicht mit ansteigenden Konzentrationsgradienten wird mit δ bezeichnet [30]. Die Teilchenstromdichte i_{loc} einer elektrochemischen Reaktion berechnet sich aus Gl. (20) (siehe auch zweites FARADAY'sches Gesetz (10)).

$$J = - \frac{|i_{loc}|}{z \cdot F} \quad (20)$$

Unter Berücksichtigung des ersten FICK'schen Gesetzes und der Diffusionsschicht nach NERNST kann Gl. (21) hergeleitet werden:

$$|i_{loc}| = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c - c_{surf}}{\delta} \quad (21)$$

Die maximale und damit begrenzende Stromdichte tritt bei minimaler Oberflächenkonzentration c_{surf} auf. Da eine Konzentration keine negativen Werte annehmen kann, wird diese auf $c_{surf}=0$ gesetzt. Die limitierende Stromdichte folgt daher nach Gl. (22) [14, 30]:

$$|i_L| = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c}{\delta} \quad (22)$$

Es resultiert eine Polarisationskurve mit begrenzter kathodischer Stromdichte in Form eines abknickenden kathodischen Astes. Die Limitierung ist durch eine langsame Sauerstoff-Diffusion begründet, wobei ihre Ausprägung von folgenden Faktoren abhängt [14]:

- Sauerstoffkonzentration zu Beginn der Reaktion,
- Sauerstoffkonzentration im zeitlichen Verlauf der Reaktion,
- Strömung im Elektrolyt,
- Temperatur im System.

Die beschriebenen Varianten der Stromdichte-Potential-Kurven werden meist messtechnisch als Strom-Antwort auf eine Potential-Eingabe erfasst. Dabei werden für das entsprechende System Effekte wie die Begrenzung durch Diffusion, die Passivierung und eventuelle Asymmetrien mit erfasst [14].

2.2 Korrosive Schwachstellen

Der Grund für das Auftreten von Korrosion liegt in einer Differenz des elektrochemischen Potentials. Das Metall als solches weist eine heterogene Struktur auf. Unreinheiten und Fehlstellen im Atomgitter sowie geometrische Gegebenheiten und Rauigkeiten führen zu abweichenden Potentialen vom Normalpotential und somit zur Initiierung der Korrosion [14]. Da die Lebensdauer eines Kraftfahrzeuges im Wesentlichen von der Lebensdauer der Karosserie abhängt, ist das Wissen über korrosive Schwachstellen und entsprechende Schadensmechanismen für Automobilhersteller unbedingt notwendig. Typischerweise sind solche Bereiche der Karosserie korrosionsgefährdet, die eine fehlende oder unvollständige Beschichtung aufweisen. Beispiele hierfür sind Blech-Dopplungen, Falze, Kanten mit und ohne Gratausprägung, Hohlräume oder Verbindungsstellen [31].