
Korrosions- und Schichtbildungsverhalten in Kühlmitteln unter zyklisch thermischer und strömungsmechanischer Beanspruchung



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Thomas Duchardt
aus Offenbach am Main

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Christian Beidl
Tag der Einreichung: 27.06.2016
Tag der mündlichen Prüfung: 19.10.2016

Darmstadt 2017
D17



Schriftenreihe des Zentrums für Konstruktionswerkstoffe
(MPA + IfW): "Werkstofftechnologie"

Thomas Duchardt

**Korrosions- und Schichtbildungsverhalten
in Kühlmitteln unter zyklisch thermischer und
strömungsmechanischer Beanspruchung**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Aachen 2017

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2016

Copyright Shaker Verlag 2017

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5219-0

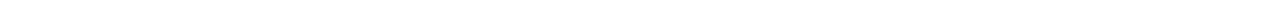
ISSN 2363-779X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Jeder weiß, dass Abgase die Umwelt vergiften.

Aber wenn es ökonomisch günstig erscheint,
werden eben noch mehr Autos gebaut.

-Loriot



Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde der TU Darmstadt und der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt (Zentrum für Konstruktionswerkstoffe, MPA/IfW).

Für die geschaffenen Voraussetzungen zur Durchführung meiner Arbeit sowie für die freundliche Übernahme des Hauptreferats und die Diskussion meiner Arbeit, möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner, Leiter des Zentrums für Konstruktionswerkstoffe (MPA/IfW), herzlichst bedanken. Für die Übernahme des Koreferates danke ich Herrn Prof. Dr. Christian Beidl, Leiter des Instituts für Verbrennungskraftmaschinen und Fahrzeugantriebe der TU Darmstadt.

Herrn Dr.-Ing. Torsten Troßmann, dem ehemaligen Leiter des Kompetenzbereiches Oberflächentechnik sowie Herrn Dr.-Ing. Georg Andersohn, Leiter des Kompetenzbereiches Oberflächentechnik gilt mein besonderer Dank für die vertrauensvolle Zusammenarbeit und die fachlich-inhaltliche Betreuung. Als wissenschaftlicher Mitarbeiter begleitete Herr Andersohn mich zunächst als Kollege, später als Vorgesetzter und gab mir in unzähligen Gesprächen und fruchtbaren Diskussionen wertvolle Anregungen und Impulse. Beiden sei für Ihre stete Bereitschaft zu über das übliche Maß hinausgehenden Hilfestellungen sowie für den herzlichen persönlichen Umgang gedankt, den ich stets als nicht selbstverständlich empfand.

Weiterhin gilt mein Dank allen Kollegen des Kompetenzbereiches Oberflächentechnik die mir mit ihrer kollegialen Unterstützung in einer angenehm, freundschaftlichen Arbeitsatmosphäre zur Seite standen.

Den Kollegen der anderen Kompetenzbereiche des Zentrums für Konstruktionswerkstoffe (MPA/IfW) danke ich ebenfalls für die Unterstützung meiner Tätigkeit. Hervorheben möchte ich hierbei die Kollegen der Abteilungen Metallografie und Chemie für die unzähligen durchgeführten Werkstoff- und Kühlmitteluntersuchungen.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, welche mich und meine Ausbildung jederzeit unterstützt und gefördert haben und mir so meinen beruflichen Werdegang erst ermöglichten.

Am meisten danke ich meiner Frau Tina, dass sie mir stets den Rücken frei hielt und mir so den nötigen zeitlichen Rahmen für die Erstellung dieser Arbeit schuf. Ihre schier endlose Geduld, Unterstützung und Motivation gaben mir Kraft und Halt.

Allen Studenten, welche mir im Rahmen von Abschluss- und Forschungsarbeiten oder als

studentische Hilfskräfte eine große Hilfe waren, möchte ich ebenfalls danken. Besonders sind an dieser Stelle Herr Philipp Sembach sowie Herr Jonas Wortmann zu nennen, welche mir gerade im Bereich der Versuchsdurchführung unschätzbare Dienste erwiesen haben.

Ein wesentlicher Teil der in dieser Arbeit dargestellten Forschungsergebnisse wurde im Rahmen eines öffentlich geförderten Forschungsvorhabens erarbeitet. Das IGF-Forschungsvorhaben (17092 N/1) der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvorhaben „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des deutschen Bundestages gefördert. Dem Bundesministerium, der AiF sowie der FVV sei für die Förderung und die finanzielle Unterstützung gedankt.

Ich bedanke mich zudem bei den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für die aktive Mitarbeit und die finanzielle und materielle Unterstützung des Vorhabens. Herrn Hans Koch, Leiter des projektbegleitenden FVV-Arbeitskreises, danke ich zudem für den regen fachlichen und informativen Austausch.

Zu guter Letzt danke ich meinen lieben Freunden Karl Kosilo und Sebastian Huyer, die für die nötige Zerstreuung sorgten, wenn sich die Feder nach Stunden der Arbeit sträubte.

Danke.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einleitung und Motivation	1
1.2	Problemstellung	2
2	Stand der Technik	6
2.1	Flüssigkeitskühlsysteme von Verbrennungskraftmaschinen	6
2.2	Kühlmittel	8
2.2.1	Wasser	9
2.2.2	Gefrierschutzzusätze	10
2.2.3	Korrosionsschutzzusätze und deren Wirkmechanismen	11
2.2.4	Weitere Kühlmittelzusätze	15
2.3	Aluminiumwerkstoffe im Motorenbau und deren korrosionsbedingte Schädigung	16
2.3.1	Grundlagen der Korrosion	17
2.3.2	Korrosive Beanspruchung in Kühlkreisläufen	19
2.3.3	Korrosion und Korrosionsmechanismen von Aluminiumwerkstoffen	21
2.4	Siede- und Verdampfungsvorgänge im Kühlkreislauf	23
2.4.1	Grundlagen des Siedens	23
2.4.2	Technische Nutzungsmöglichkeiten	24
2.5	Bewertung der Korrosionsschutzwirkung von Kühlmitteln	25
3	Zielsetzung der Arbeit	27
4	Durchgeführte Untersuchungen	31
4.1	Korrosionsuntersuchungen unter zyklisch wechselnden thermischen und strömungsmechanischen Beanspruchungen	31
4.1.1	Beschreibung der Grenztemperaturanlage	31
4.1.2	Versuchswerkstoff und abgeleiteter Korrosionsmechanismus	33
4.1.3	Kühlmittel	35
4.1.4	Versuchsdurchführung	35
4.1.4.1	Probenvorbehandlung	35
4.1.4.2	Kühlmittelansatz	36
4.1.4.3	Prüfzyklus	36
4.1.4.4	Probennachbehandlung	37
4.1.4.5	Reinigung	37
4.2	Aufbau der elektrochemischen Messzelle	38
4.3	Begleitende Charakterisierung eingesetzter Werkstoffproben und Kühlmittel	39

4.3.1	Probencharakterisierung	39
4.3.2	Kühlmittelcharakterisierung.....	40
4.4	Weiterführende elektrochemische Untersuchungen	40
4.5	Elektrochemische Untersuchungsmethoden	42
5	Ergebnisse und Bewertung der Versuche mittels Grenztemperaturanlage	44
5.1	Taktung des Verdampfungszyklus.....	44
5.1.1	Untersuchungen mittels Grenztemperaturanlage	44
5.1.2	Gravimetrische Auswertung	44
5.1.3	Werkstoffanalytische Untersuchungen	45
5.1.3.1	Kühlmittel A.....	45
5.1.3.2	Kühlmittel B.....	47
5.1.4	Ermittlung der Schichtporosität	48
5.1.5	Fazit.....	49
5.2	Evaluierung des modifizierten Versuchszyklus.....	49
5.2.1	Gravimetrische Auswertung	50
5.2.2	Werkstoffanalytische Untersuchungen	52
5.2.2.1	Kühlmittel A.....	52
5.2.2.2	Kühlmittel B.....	54
5.2.2.3	Kühlmittel C.....	57
5.2.2.4	Untersuchung der Aufwachsungen und Entstehungshypothese.....	59
5.2.3	Elektrochemische Untersuchungen	63
5.2.3.1	Messung des freien Korrosionspotenzials	63
5.2.3.2	Impedanzspektroskopie	64
5.2.4	Fazit.....	67
5.3	Einfluss der mittleren Kühlmitteltemperatur	70
5.3.1	Massenänderung.....	70
5.3.2	Werkstoffanalytische Untersuchungen	71
5.3.2.1	Kühlmittel A.....	71
5.3.2.2	Kühlmittel B.....	72
5.3.2.3	Kühlmittel C.....	74
5.3.3	Temperatur- und Druckverläufe.....	75
5.3.4	Kühlmittelanalysen	79
5.3.5	Fazit.....	80
5.4	Einfluss des Überdrucks	82
5.4.1	Massenänderung.....	82
5.4.2	Werkstoffanalytische Untersuchungen	83

5.4.2.1	Kühlmittel A	83
5.4.2.2	Kühlmittel B.....	86
5.4.2.3	Kühlmittel C	87
5.4.3	Temperatur- und Druckverläufe.....	89
5.4.4	Elektrochemische Untersuchungen	90
5.4.5	Kühlmittelanalysen	91
5.4.6	Fazit	92
5.5	Einfluss der Wärmestromdichte	93
5.5.1	Massenänderung.....	94
5.5.2	Werkstoffanalytische Untersuchungen	95
5.5.3	Temperatur- und Druckverläufe.....	97
5.5.4	Elektrochemische Untersuchungen	98
5.5.5	Kühlmittelanalysen	98
5.5.6	Fazit	99
5.6	Einfluss der Inhibitorkonzentration	99
5.6.1	Massenänderung.....	100
5.6.2	Werkstoffanalytische Untersuchungen	101
5.6.3	Temperatur- und Druckverläufe.....	103
5.6.4	Elektrochemische Untersuchungen	104
5.6.5	Kühlmittelanalysen	105
5.6.6	Fazit	106
5.7	Einfluss von Ethylenglykol	107
5.7.1	Massenänderung.....	107
5.7.2	Werkstoffanalytische Untersuchungen	108
5.7.3	Temperatur- und Druckverläufe.....	111
5.7.4	Elektrochemische Untersuchungen	112
5.7.5	Kühlmittelanalysen	113
5.7.6	Fazit	114
6	Ergebnisse der weiterführenden Untersuchungen.....	115
6.1	Elektrochemische Modellbildung ausgebildeter Deck- und Reaktionsschichten	115
6.1.1	Untersuchungsergebnisse und abgeleitete Schichtmodelle.....	115
6.1.1.1	„Blanke“ Werkstoffproben.....	116
6.1.1.2	„Schichtbehaftete“ Werkstoffproben aus GTA-Versuchen.....	118
6.1.2	Fazit	120
6.2	Gesonderte Siederversuche in einem Autoklaven.....	121
6.2.1	Ergebnisse	124

6.2.2	Fazit.....	126
7	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	127
7.1	Aufbau und Evaluierung eines Prüfzyklus mit integriertem Verdampfungszyklus.....	127
7.2	Bewertung des Korrosions- und Inhibitionsverhaltens der untersuchten Kühlmittel unter variablen Versuchsparametern	130
7.3	Elektrochemische Untersuchungen und Beurteilung ausgebildeter Inhibitionsschichten	134
7.4	Empfehlungen zur Vermeidung kritischer Beanspruchungsparameter	136
8	Ausblick.....	137
	Abbildungsverzeichnis	139
	Tabellenverzeichnis.....	144
	Literaturverzeichnis	146
	Anhang A Ergänzende Ergebnisdarstellung	159

Abkürzungsverzeichnis

Größe	Einheit	Beschreibung
°		Grad
°C		Grad Celsius, Temperatur
A	[%]	Bruchdehnung
AGR		Abgasrückführung
Al		Aluminium
ASTM		American Society for Testing and Materials
bar		Druck
CO ₂		Kohlenstoffdioxid
Cu		Kupfer
EDX		Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EG		Ethylenglykol
EPDM		Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FKM		Fluorkarbon-Kautschuk
FVV		Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen
g		Gramm
GTA		Grenztemperaturanlage
h		Stunde
HB		Brinellhärte
Hz		Hertz, Frequenz
J		Joule, Energie
K		Kelvin, Temperatur
kHz		Kilohertz
km		Kilometer
KMA		Kühlmittel A
KMB		Kühlmittel B
KMC		Kühlmittel C
l		Liter
m		Meter
Mg		Magnesium
mHz		Millihertz

MHTA		Modulare Heitestanlage
ml		Milliliter
mm		Millimeter
Mn		Mangan
mV		Millivolt
mV _H		Millivolt, referenziert auf das Standardpotenzial von Wasserstoff
N		Newton, Kraft
PEEK		Polyetheretherketon
pH		pH-Wert, negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität
PKW		Personenkraftwagen
Ra	[μm]	Mittlere Rauheit
REM		Rasterelektronenmikroskopie
R _m	[N/mm ²]	Zugfestigkeit
R _{p0,2}	[N/mm ²]	0,2% Dehngrenze
R _z	[μm]	Gemittelte Rautiefe
s		Sekunde
Si		Silizium
SPS		Speicherprogrammierbare Steuerung
V		Volt, elektrische Spannung
Zn		Zink
λ	[W/mK]	Wärmeleitfähigkeit
μm		Mikrometer
Ω		Ohm, elektrischer Widerstand
φ		relative Luftfeuchtigkeit