

---

# **Korrosionsschutz in Kühlsystemen**

## **Bewertung von Alterungsphänomenen und**

## **Entwicklung eines Sensors zur Kühlmittel-**

## **charakterisierung**

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT



Am 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. Paul Matzke**  
aus Dresden

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner  
Mitberichterstatter: Prof. Dr. techn. Christian Beidl

Tag der Einreichung: 03.07.2017  
Tag der mündlichen Prüfung: 01.11.2017

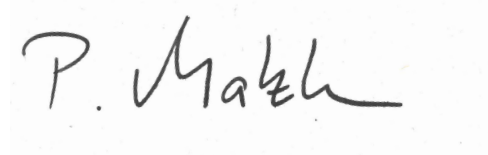
Darmstadt 2017  
D17

---



## **Erklärung**

*Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit, abgesehen von den in ihr ausdrücklich genannten Hilfen, selbständig verfasst habe.*

A handwritten signature in black ink on a light-colored background. The signature reads "P. Matzke" in a cursive, slightly slanted script.

*03.07.2017, Paul Matzke*

## **Disclaimer**

*Veröffentlichungen über den Inhalt der Arbeit sind nur mit schriftlicher Genehmigung der Volkswagen Aktiengesellschaft zugelassen. Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen Aktiengesellschaft. Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse der veröffentlichten Doktorarbeiten sind allein die der Doktorandinnen und Doktoranden.*



## Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist im Rahmen der kontinuierlichen Zusammenarbeit zwischen der staatlichen Materialprüfanstalt der Technischen Universität Darmstadt und der zentralen Werkstofftechnik der Volkswagen AG entstanden.

Herrn Professor Matthias Oechsner danke ich für die fachlichen Diskussionen und die Schaffung der Rahmenbedingungen zur Erstellung der nun vorliegenden, extern verfassten Dissertation. Herrn Professor Christian Beidl danke ich für die Übernahme des Korreferats. Insbesondere im letzten Jahr der Promotion konnte ich mich auf die Unterstützung bei der strukturierten Zusammenstellung der Themen und der Erarbeitung der finalen Version verlassen.

Die kontinuierliche Diskussion und Abstimmung mit Dr. Georg Andersohn hat mir von der Themenerarbeitung bis zur jetzt vorliegenden Version aus wissenschaftlicher Perspektive immer wertvolle Anstöße geliefert. Viele Ideen und Impulse haben sich aus den fachlichen Gesprächen ergeben und bereicherten damit die Arbeit. Neben der Betreuung des Promotionsvohabens, konnte ich auch auf den Rückhalt bei der Erarbeitung von Veröffentlichungen als Tagungsbeitrag oder Zeitschriftenartikel bauen.

Die Dissertation entstand parallel zu meiner Tätigkeit als Laborsachbearbeiter. Für die Möglichkeit die Promotion im Einklang mit den vielfältigen Aufgaben zu erarbeiten, danke ich meinen Vorgesetzten Jens Straßmann, Dr. Thomas Elfrath und Dr. Christian Achmus. Insbesondere Jens Straßmann hat mich während der vergangenen Jahre mit viel Ehrgeiz umfangreich in die unterschiedlichen Aspekte der Entwicklung und Schadensanalyse von Kühlmitteln eingeführt. Die gemeinsame Zusammenarbeit hat mich besonders durch den intensiven Austausch und die immer konstruktive Kritik auch persönlich voran gebracht.

Ebenfalls möchte ich Frau Dr. Sandra Pilawa, Herrn Dr. Harald Dietl und Herrn Peter Schrems für die vielen Diskurse zu Fragestellungen aus der Chemie, Herausforderungen aus der Schadensfallanalyse und zu wissenschaftlichen Arbeitsmethoden danken.

Die motivierte Arbeitsweise und die vielen guten Ideen, der von mir betreuten Studenten Stefan Tiessen, Pina Schlombs, Philipp Rittlewski, Sophie Specht und Mustafa Mohamed haben die Arbeit an der Promotion neben den wichtigen fachlichen Beiträgen auch immer wieder erfrischend aufgelockert.

Abschließend danke ich meiner Familie, meinen Freunden und meiner Partnerin Laura. Der Weg zur Hochschulreife, mein Studium und die Promotion wurden besonders durch die gemeinsame Zeit abseits der fachlichen Themen zu einem Lebensabschnitt, auf den ich mit Freude zurückblicke.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung und Motivation	2
1.2	Zielsetzung und Vorgehensweise	3
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens</b>	<b>5</b>
2.1	Fahrzeugkühlsysteme und Thermomanagement	6
2.2	Werkstoffe im Kühlsystem	9
2.3	Korrosion in wässrigen Systemen	10
2.3.1	Korrosionsschutzinhibitoren	12
2.3.2	Elektrochemische Analyse inhibierter Oberflächen	13
2.3.3	Feldmethoden zur Korrosionsbewertung	15
2.4	Kühlmittel von Fahrzeugkühlsystemen	17
2.4.1	Einflussfaktoren der Kühlmittelalterung	19
2.4.2	Basisträgeralterung von Kühlmitteln	21
2.4.3	Randbedingungen im Fahrzeugkühlsystem	25
2.5	Empirische Methoden der Kühlmittelprüfung	27
2.5.1	Autoklavenauslagerungen	27
2.5.2	Standardkorrosionsversuch ASTM D4340	27
2.5.3	Dynamische Kühlmittelprüfung	27
2.6	Elektrochemische Methoden der Kühlmittelprüfung	29
2.7	Chemisch-Analytische Methoden der Kühlmittelprüfung	29
<b>3</b>	<b>Forschungsschwerpunkt</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>Bewertung von Alterungsphänomenen</b>	<b>35</b>
4.1	Methodenanpassung Alterungsversuche	36
4.2	Bewertung realer Kühlmittelqualitäten	37
4.3	Bewertung künstlicher Alterungsphänomene	38
4.4	Bewertung der Kühlmittelkonvektion	39
4.5	Bewertung der Wiederholbarkeit	40
4.6	Bewertung des Temperatureinflusses	41
4.7	Bewertung des Zeiteinflusses	45
4.8	Bewertung des Werkstoffeinflusses	46
4.9	Korrelation zu dynamischen Versuchen	46
4.10	Fazit und Ausblick	48

<b>5</b>	<b>Methodenentwicklung zur Kühlmittelcharakterisierung</b>	<b>51</b>
5.1	Herstellung abgestufter Schlechtkühlmittel	53
5.2	Werkstoffcharakterisierung	54
5.3	Bewertung von Aluminiumeinzelelektroden	55
5.4	Korrosionspotentiale abgestuft gealterter Kühlmittel	56
5.5	Ermittlung der Polarisationsparameter	57
5.6	Charakterisierung anhand von potentiostatischen Halteversuchen	58
5.7	Anpassung der elektrochemischen Methodenparameter	61
5.8	Auswertung der elektrochemischen Messdaten	63
5.9	Bewertung und Zusammenführen von Messdaten	65
5.10	Anwendbarkeit der Methode und Zusammenfassung	66
<b>6</b>	<b>Methodenvalidierung zur Kühlmittelcharakterisierung</b>	<b>71</b>
6.1	Validierung der Messtechnik	73
6.1.1	Einflussfaktoren	73
6.1.2	Wiederholpräzision	77
6.2	Validierung der Richtigkeit	78
6.2.1	Methodenabgleich mit abgestuftem Inhibitorengehalt	79
6.2.2	Wiederholversuche unter definierten Bedingungen	81
6.2.3	Abgleich zu verschiedenen Verdünnungen	82
6.3	Validierung der Anwendbarkeit	84
6.3.1	Bewertung der Sensorpräparation	84
6.3.2	Bewertung des Nutzereinflusses	85
6.3.3	Anwendung des Sensors	86
6.3.4	Strukturierte Datenzusammenführung	88
6.4	Ausblick	93
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>97</b>
<b>A</b>	<b>Verzeichnisse</b>	<b>I</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>IX</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XI</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XIII</b>
<b>B</b>	<b>Anhang</b>	<b>XXI</b>
B.1	Chemische Stoffdaten	XXI
B.2	Qualitätskontrollkarten Sensorentwicklung	XXII
B.3	Werkstoffbewertung Sensorentwicklung	XXIII
B.4	Nutzeranweisung elektrochemischer Kühlmittelsensor	XXIV
B.5	Wissenschaftlicher Werdegang des Autors	XXVI



# 1 Einleitung

*“Nichts ist von Wert, wenn es nicht sinnvoll ist.”*

– Karl Marx, *deutscher Philosoph, Ökonom, Gesellschaftstheoretiker, 1818-1883*

## 1.1 Einleitung und Motivation

Marktwirtschaften basieren auf dem Austausch von Waren und Dienstleistungen<sup>1</sup>. In den verschiedenen historischen Epochen war der Handel eine Grundlage für die Entwicklung mehrerer Hochkulturen. Um den Austausch verschiedener Güter zu realisieren, muss jeder Ware ein Wert zugewiesen werden. Auf der Basis einer Einigung über den Wert eines Produktes, kann es zu einem Austausch von Produkt und Gegenwert kommen. Der Wert eines Produktes wird unter Verwendung einer Währung über den Produktpreis abgebildet. Zur Wert- und Preisermittlung können verschiedene Modelle herangezogen werden. Das Modell des Marktgleichgewichtes zwischen Angebot und Nachfrage wurde bereits Ende des 18. Jahrhunderts von Adam Smith aufgegriffen und im Laufe des 19. Jahrhunderts beispielsweise von David Ricardo weiterentwickelt [1].

Die grundlegenden Prinzipien von Angebot und Nachfrage finden auch in heutigen Marktwirtschaften Anwendung. Bedingt durch die wirtschaftliche Entwicklung herrscht in den meisten hochentwickelten Volkswirtschaften kaum noch ein Mangel an Waren. Die Wertdefinition einer Ware hat sich vor diesem Hintergrund, ausgehend vom klassischen Angebot-Nachfrage-Gleichgewicht, weiterentwickelt. So ist eine Wertdefinition über subjektive Faktoren für einen Großteil der vermarkteten Produkte ein Bestandteil der Preisfindung. Subjektive Faktoren in der Wahrnehmung des Kunden sind beispielsweise Design, Funktionalität, Qualität, Zuverlässigkeit oder Prestige, welches sich der Kunde durch den Besitz eines Produktes erhofft [2]. Design, Funktionalität, Qualität und Zuverlässigkeit werden im Rahmen des Produktentstehungsprozesses definiert und bis zu einer in Serie herstellbaren Lösung entwickelt [3].

Im Rahmen der Preisfindung bewirbt die Automobilindustrie aktiv diverse subjektive Faktoren, wie beispielsweise den Aspekt der Produktzuverlässigkeit<sup>2</sup>.

Die Produktzuverlässigkeit ist nach Bitter [6] als „Sacheigenschaft, die durch eine statistisch zu messende Größe aufgrund beobachteter Ausfallhäufigkeiten empirisch oder mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung abgeschätzt werden kann“, definiert. Die Zuverlässigkeit von Verbrennungsmotoren, aber auch die Effizienz eines Aggregates wird unter anderem über die Prozesse Verschleiß und Korrosion beeinflusst.

*Verschleißmanagement* kann über den geplanten Austausch hochbelasteter Komponenten betrieben werden. Hierbei ist beispielsweise der Tausch von Keilriemen und Motorenöl zu nennen [7].

*Korrosion* kann im Umfeld des Aggregates in verschiedenen Erscheinungsformen mit variierender Intensität auftreten. Abhängig von verschiedenen Randbedingungen können Korrosionsschäden bei identischen Baugruppen mit deutlichem Unterschied ausgeprägt sein [8]. Folgend werden drei mögliche Szenarien für einen Korrosionsangriff im Umfeld des Aggregates einschließlich seiner Subsysteme beschrieben:

---

<sup>1</sup> im Folgenden wird nur noch von Waren gesprochen

<sup>2</sup> „Jetzt neu von Volkswagen: bis zu 5 Jahre Garantie.“, Onlinewerbung Volkswagen [4];  
„Kompromisslose Sicherheitsauslegung“ Onlinewerbung Tesla Model X [5]

- Korrosion durch äußere Einflüsse wie chloridhaltiges Spritzwasser u.a. an Wärmetauschern [9]
- Korrosion innerhalb des Kühlsystems durch ein nicht ausreichend vor Korrosion schützendes Kühlmittel [10]
- Korrosion innerhalb des Abgassystems und durch Bildung von pH-sauren Abgaskondensaten [11].

Die technische Auslegung von Konstruktionen und Werkstoffkonzepten, aber auch die fachgerechte Betreuung von Fahrzeugen im Kundendienst, kann das Auftreten und die Ausprägung entstehender Korrosion maßgeblich beeinflussen. Die Grundlage dafür ist die Kenntnis des jeweiligen Korrosionssystems, um die Möglichkeit einen Zustand, bevor es zu funktionsbeeinträchtigenden Bauteilschäden kommt, bewerten zu können und auf dieser Basis die richtigen Gegenmaßnahmen zu definieren und umzusetzen. Im Rückschluss wird durch diese Kaskade der eigentliche (subjektive) Produktwert für den Kunden gesteigert, da ihm eine erhöhte Zuverlässigkeit gewährleistet werden kann.

Langfristig kann so durch präventive Maßnahmen das subjektive Wertempfinden des Kunden gesteigert werden. Der Werterhalt des Produktes steht damit im direkten Zusammenhang mit dem Wertempfinden des Kunden.

Davon ausgehend wird folgend das innermotorische Korrosionssystem auf Basis des Elektrolyten Kühlmittel beschrieben und eine Methode erarbeitet, um den im System vorliegenden Korrosionsschutz bewerten zu können.

## 1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Die vorliegende Arbeit thematisiert die Einflüsse gesteigerter Systemleistungen moderner Hubkolbenmotoren im Automobilbau auf den Betriebsstoff Kühlmittel. Ausgehend von bereits bestehenden Ausarbeitungen richtet sich der Fokus sowohl auf eine Vertiefung der Kenntnisse zu Alterungsprozessen als auch auf die Möglichkeit einer messtechnischen Beurteilung der sich über Laufzeit verändernden Korrosionsschutzwirkung.

Die Auswirkungen der gestiegenen Anforderungen an den Betriebsstoff Kühlmittel, aber auch an die damit verbundenen Wechselwirkungen mit den zu kühlenden Bauteiloberflächen werden in drei Schwerpunkten analysiert.

*Basisträgeralterung* Als Basisträger von Kühlflüssigkeiten wird überwiegend 1,2-Ethandiol (EG, Monoethylenglykol) verwendet. Unter den thermischen Bedingungen in aktuellen Aggregaten, weist der Basisträger EG in wässriger Lösung nur eine bedingte Stabilität gegen thermisch induzierte Oxidation auf. Diese ist von mehreren Einflussgrößen abhängig und wird mittels eines weiterentwickelten Testverfahrens näher charakterisiert. Ziel ist die Entwicklung einer verbesserten Testanordnung zur Charakterisierung thermischer Alterungsprozesse.

Darüber hinaus sollen die Ergebnisse der Laborversuche die Grundlage für eine funktionale Auslegung zukünftiger Aggregatekonzepte bieten. Auf Basis bestehender Modelle zu herrschenden Oberflächentemperaturen bei bestimmten Betriebspunkten, soll ein Ansatz

zur Prognose der oxidativen Schädigung eines Kühlmittels durch die entsprechende Baugruppe ermöglicht werden.

*Methodenentwicklung Kühlmittelcharakterisierung* Mit dem Verständnis für die Wirk- und Alterungsmechanismen und die Auswirkung der Kühlmittelalterung auf die Korrosionsreaktion an der Phasengrenze zwischen metallischen Oberflächen und dem Kühlmittel, wird im zweiten Schwerpunkt eine Methode zur messtechnischen Bewertung der Korrosionsschutzwirkung des Kühlmittels entwickelt. Die durch Alterung des Betriebsstoffes beeinflusste Kühlmittelqualität<sup>3</sup> ist neben den Werkstoff- und Konstruktionsvorgaben und den Betriebsbedingungen einer der Einflussparameter für das Auftreten von Korrosion im Kühlkreislauf. Ausgehend von den Methoden zur chemischen Analytik, zur elektrochemischen Charakterisierung und verschiedenen Beschreibungen von Anwendungen im Bereich des Korrosionsmonitorings soll ein Schnelltest zur Beurteilung der aktuell im Kühlmittel vorliegenden Korrosionsschutzwirkung entwickelt werden. Der Fokus liegt dabei auf einer einfachen Handhabung, die weder eine Laborausbildung des Anwenders noch umfangreiche Vorbereitungen erfordert. Ziel ist die Bewertung anhand eines reproduzierbaren Modellkorrosionssystems innerhalb von weniger als 30 min je Messung.

*Methodenvalidierung Kühlmittelcharakterisierung* Die sich an die Methodenentwicklung anschließende Methodenvalidierung dient der umfangreichen Prüfung der elektrochemischen Methode. Primär steht dabei die Bewertung von Wiederholbarkeit und Richtigkeit im Vordergrund. Insbesondere die Validierung der Richtigkeit bedarf einer umfangreichen Überprüfung, da Korrosionssysteme durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst werden können. Auf Basis der gewonnenen Daten soll ein Vergleich zwischen elektrochemisch und chemisch-analytisch ermittelten Kühlmittelqualitäten vorgenommen werden.

Die drei Schwerpunkte sind darauf ausgelegt, Methoden und Bewertungsgrundlagen zu schaffen, die für die Charakterisierung zukünftiger Werk- und Betriebsstoffkonzepte notwendig sind. Neben dem so erweiterten Verständnis des Korrosionssystems, soll die Bewertung von auffälligen Proben auf eine breitere wissenschaftlichere Basis gestellt werden. Die Methodenvalidierung schafft zudem die Grundlage für die Überführung der entwickelten Methode in ein Werkstattprüfgerät.

---

<sup>3</sup> Der Qualitätsbegriff bezieht sich im Folgenden auf das Merkmal der Korrosionsschutzwirkung eines Kühlmittels, siehe auch DIN EN ISO 9000:2015 [12]

## **2 Stand des Wissens**

## 2.1 Fahrzeugkühlsysteme und Thermomanagement

Seit dem Beginn der Entwicklung von Verbrennungskraftmaschinen lag der Fokus neben der Verbrennung als Kernprozess auch auf der Kühlung der daran beteiligten Bauteile. Nur unter kontrollierten thermischen Bedingungen ist der effektive Betrieb einer Verbrennungskraftmaschine möglich.

Im frühen 20. Jahrhundert etablierten sich verschiedene Kühlsystemkonstruktionen. Im Aggregat des Ford Model T<sup>4</sup> sorgte eine Siphonkühlung für die Temperierung des Zylinderkopfes [13]. Der sich während der Erwärmung ergebende Dichteunterschied von Wasser stellt die Zirkulation des Betriebsstoffes im Kreislauf sicher. Als Alternative zur Wasserkühlung wurde auch die Luftkühlung in Großserienlösungen umgesetzt. Der Vierzylinder-Boxer im Volkswagen Käfer 1200<sup>5</sup> wurde über einen Luftstrom gekühlt [14]. Da Luft in erzwungener Strömung einen erheblich geringeren Wärmeübergangskoeffizient im Vergleich zu Wasser besitzt, wurden moderne Aggregate seit Mitte des 20. Jahrhunderts überwiegend flüssigkeitsgekühlt betrieben.

In aktuellen Aggregaten werden weiterhin abhängig vom Testzyklus<sup>6</sup> zwischen 35 % bis 45 % Prozent der nutzbaren chemischen Energie in Verlustwärme umgewandelt, wobei davon 13 % bis 18 % über das Kühlsystem abgeführt werden [15]. Moderne Aggregate weisen unter anderem durch intensivierete Aufladung mittels Abgasturboladern gesteigerte Wirkungsgrade und damit eine erhöhte mechanische Leistung pro Liter Hubraum auf. Aus den gesteigerten Leistungsdichten ergeben sich unter anderem erhöhte thermo-mechanische Anforderungen an die Baugruppen und ihre Werkstoffe und damit auch an die Kühlung thermisch hochbelasteter Oberflächen.

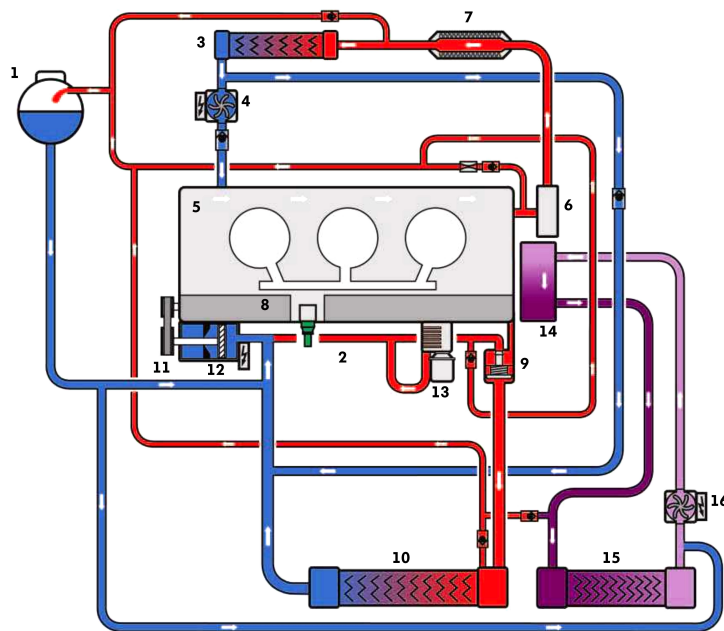
Die klassisch zu kühlenden Bauteile des Rumpfmotors wie Zylinderkopf und Zylinderkurbelgehäuse sind in Aggregaten der derzeitigen Baureihen weiterhin intensiven thermischen Belastungen ausgesetzt. Zusätzliche thermische Einträge ins Kühlsystem ergeben sich aus den Anforderungen an einen geringen Verbrauch bzw.  $CO_2$ -Ausstoß. Zudem liegt der gesetzgeberische Fokus ebenfalls auf weiteren Abgasbestandteilen [16]. Diese können zum Teil über innermotorische Prozesse in ihrer Quantität beeinflusst werden. Die dafür notwendige konstruktive Umsetzung von Hoch- und Niederdruckabgasrückführungssystemen erfordert einen zusätzlichen intensiven Kühlbedarf von Teilen des Abgases. Dies ist die zweite maßgebliche Quelle für den Wärmeeintrag ins Kühlsystem.

Abschließend sei auf eine dritte Quelle verwiesen, die ausschließlich zu Beginn von Fahrzeug-Stillstandszyklen auftritt. Die Kühlung hochtemperierter Oberflächen wird nach Abstellen des Aggregates nicht mehr von mechanischen Wasserpumpen, die über den Riementrieb angetrieben werden, gewährleistet. Konstruktive Ansätze mittels elektrischer Zusatzkühlmittelpumpen sorgen direkt im Anschluss an das Stoppen des Aggregates für eine weitere Zirkulation der Kühlflüssigkeit [17]. Dieser Betriebspunkt kann aufgrund einer beschränkt vorgehaltenen elektrischen Energiemenge nicht über einen frei wählbaren Zeitraum aufrechterhalten werden. So kann es nach dem Stoppen von mechanischer *und* elektrischer

<sup>4</sup> Baujahr 1908 - 1927, Ottomotor, 2,7l Hubraum, 15kW Leistung

<sup>5</sup> Baujahr 1954 - 1973, Ottomotor, 1,9l Hubraum, 22kW Leistung

<sup>6</sup> NEDC New European Driving Cycle, WLTP Worldwide Harmonized Light-duty Test Procedure



**Abbildung 2.1:** Prinzipdarstellung eines modernen Drei-Kreis-Thermomanagementsystems [17]

Wasserpumpe zu Siede- und Überhitzungsprozessen im Kühlsystem kommen, die nicht während der eigentlichen Fahrzeugnutzung auftreten [18].

Die ursprüngliche Aufgabe der Sicherstellung eines gleichmäßig temperierten Rumpfmotors hat sich in modernen Aggregaten zum Thermomanagement weiterentwickelt.

Zur Optimierung der Verbrennungsprozesse werden neben der Baugruppe des Rumpfmotors in aktuellen Konzepten weitere Bauteile wie beispielsweise Abgasturbolader (ATL) gekühlt [19]. Zudem wird die Ansaugluft nach Verdichtung durch den Turbolader gekühlt, um einen größeren Liefergrad bei der Füllung des Zylinderraumes zu erzielen. Der dafür genutzte Niedertemperaturkreislauf stellt ein vom Hauptkreislauf unabhängiges Temperaturniveau des Kühlmittels zur Verfügung, Abbildung 2.1 14, 15, 16<sup>7</sup>. Die Langzeitbeständigkeit der verschiedenen Baugruppen gegen innermotorische Korrosion ist auf Grund der komplexen Systeme eine anspruchsvolle Herausforderung. Eine Vielzahl unterschiedlicher Werkstoffe muss durch das Kühlmittel vor Korrosion geschützt werden. Dieser Schutz muss während der gesamten Nutzungsdauer des Kühlmittels gewährleistet sein, auch wenn schädigende Einflüsse die Qualität des Kühlmittels herabsetzen, siehe Kapitel 2.4.1.

Weitere Anforderungen an die Werkstoffe des Kühlsystems und das Kühlmittel können sich aus Kühlkonzepten wie der Verdampfungs- beziehungsweise Siedekühlung ergeben [19].

<sup>7</sup> Die in Abbildung 2.1 gekennzeichneten Baugruppen haben die folgenden Bezeichnungen:

1 Kühlmittelausgleichsbehälter, 2 Kühlmitteltemperaturgeber, 3 Wärmetauscher für Heizung, 4 Heizungsunterstützungspumpe, 5 Zylinderkopf, 6 Stellmotor für Abgasrückführung, 7 Kühler für Niederdruck-Abgasrückführung, 8 Zylinderblock, 9 Kühlmittelregler, 10 Kühler für Kühlmittel, 11 schaltbare Kühlmittelpumpe, 12 Kühlmittelventil für Zylinderkopf, 13 Motorölkühler, 14 Ladeluftkühler, 15 Kühler für Niedertemperatur-Kühlkreislauf, 16 Pumpe für Ladeluftkühlung

Dabei wird ein Phasenwechsel des Kühlmediums genutzt, um über die Verdampfungsenthalpie, entsprechend gesteigerte Wärmemengen von thermisch hochbelasteten Oberflächen abführen zu können. Fly et al. [20] beschreibt einen Vergleich zwischen Flüssigkeits- und Verdampfungskühlung am Beispiel eines Brennstoffzellenfahrzeugs. Ein Systemvergleich führt unter Nutzung der Verdampfungskühlung in einem konstanten Lastfall zu einer um 27 % kleineren notwendigen Fläche des Hauptwärmetauschers.

Verschiedene Fragestellungen zur Werkstoffbeanspruchung durch Kavitation und Thermowechsel, aber auch die Kühlmittelbeanspruchung durch einen Phasenwechsel sind aktuell noch nicht ausreichend wissenschaftlich beschrieben [19].

Die Folgen eines unzulässig hohen thermischen Eintrags in das Kühlsystem eines Fahrzeugs lassen sich primär an einer herabgesetzten Betriebsstoffqualität und dem auch dadurch bedingten Korrosionsschutz verschiedener metallischer Kühlsystemkomponenten ableiten. Im Rahmen einer innermotorischen Korrosion können auf diese Weise Schäden an Bauteilen auftreten, die auf Grund ihrer Lage und schwierigen Zugänglichkeit nicht unmittelbar vom Nutzer des Systems erkannt werden.

Neben der direkten Beeinträchtigung des Kühlmittels (Primärschaden<sup>8</sup>) und der davon hervorgerufenen Bauteilkorrosion (Sekundärschaden), kann es weiterhin beispielsweise durch die Entstehung von Korrosionsprodukten zu Folgeschäden (Tertiärschäden) an Baugruppen kommen. Verblockungen von Wärmetauschern oder abrasive Schäden an Polymeren sind typische Beispiele für Tertiärschäden [22].

Mögliche Lösungsstrategien ergeben sich unter anderem aus der Sicherstellung einer ausreichenden Betriebsstoffqualität. Auf diesem Wege kann ein korrosiver Schaden an Baugruppen weitestgehend verhindert oder zumindest in seiner Ausprägung minimiert werden.

Über einen Wechsel des Kühlmittels kann eine Verbesserung der Kühlmittelqualität erzielt werden. Die Alterungseinflüsse auf den Betriebsstoff Kühlmittel sind vielfältig und ebenfalls abhängig von der Betriebsart eines Fahrzeugs, siehe Kapitel 2.4. Ein Kühlmittelwechsel ist neben dem zeitlichen Aufwand ebenfalls mit der Gefahr einer unzureichenden Entlüftung des Kühlsystems nach der Neubefüllung verbunden. Über ein nicht ausreichend entlüftetes Kühlsystem kann die Bauteilkühlung nicht gewährleistet werden. Daher ist im Anschluss an einen Kühlmittelwechsel bei modernen Aggregaten eine umfangreiche Systementlüftung notwendig. Vor diesem Hintergrund ist ein festes Wechselintervall aus betriebswirtschaftlicher Sicht z.T. nicht als zielführend zu bewerten. Eine Möglichkeit den Kühlmittelwechsel nach Bedarf im Anschluss an eine Bewertung der Kühlmittelqualität vorzunehmen, erweist sich in diesem Fall als sinnvoll.

---

<sup>8</sup> In der Schadensanalyse werden auftretende Schäden, die einen chronologischen und kausalen Zusammenhang aufweisen in der Reihenfolge ihres Auftretens als Primär-, Sekundär und Tertiärschaden bezeichnet [21].

## 2.2 Metallische Werkstoffe im Kühlsystem eines Fahrzeuges

Moderne Thermomanagementsysteme sind in der Regel in mehreren miteinander verbundenen Einzelkreisläufen aufgebaut und beinhalten eine Vielzahl verschiedener Baugruppen, die wiederum aus einer Vielfalt an Werkstoffen aufgebaut sind, Abbildung 2.1. Die Werkstoffwahl erfolgt dabei abhängig von den Anforderungen, die an das jeweilige Bauteil gestellt werden. Die im Wesentlichen auftretenden metallischen Werkstoffe wurden folgend gruppiert und sind mit ihren Funktionen und Verwendungen im Thermomanagementsystem beschrieben.

*Aluminiumgusslegierungen* werden auf Grund ihrer spezifischen statischen und dynamischen Festigkeit<sup>9</sup> und ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit in verbrennungsnahen Anwendungen genutzt. Als Legierung von Zylinderköpfen und Zylinderkurbelgehäuse werden unter anderem Aluminium-Silicium- und Aluminium-Kupfer-Legierungen genutzt. Aluminium-Silicium-Legierungen bilden bei 12,6 m% Silicium ein Eutektikum aus, das beispielsweise zu einer geringen Viskosität der Schmelze führt und somit positiv für die Verarbeitbarkeit in Gussanwendungen ist [23]. Aluminium-Kupfer-Legierungen können über eine gezielte Wärmebehandlung durch die Bildung verschiedener kupferhaltiger Phasen hin zu hoher Festigkeit designt werden. Da kupferreiche Phasen in der Aluminiummatrix elektrochemisch als Kathode wirken, muss bei der Anwendung eine stabile Inhibierung der Oberfläche gewährleistet sein.

*Aluminiumknetlegierungen* werden auf Grund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit und der großserientechnischen Verarbeitbarkeit in Umformprozessen insbesondere für die Fertigung von Wärmetauschern genutzt. Bevorzugt kommen dabei gering legierte Aluminiumwerkstoffe zum Einsatz [23] [24]. Über die Wahl von Legierungselementen lassen sich die elektrochemischen Korrosionspotentiale der Oberflächen einstellen. Ein Beispiel ist die Kombination aus AlMn1 (für Rohre) und AlMg1 (für Lamellen) bei der Konstruktion von Luft-Kühlmittel-Wärmetauschern [25].

*Grauguss* ist ein im Vergleich zu Aluminiumgusslegierungen kostengünstigerer Werkstoff, der ebenfalls für verbrennungsnahen Anwendungen, beispielsweise für Zylinderkurbelgehäuse genutzt wird. Seine Festigkeit erfährt der Werkstoff durch kohlenstoffreiche Phasen, die im Rahmen der Wärmebehandlung definiert ausgebildet werden [26] [27]. Vergleichbar zu Aluminiumgusslegierungen verursacht die Mehrphasigkeit im Werkstoff eine Differenz in den elektrochemischen Phasenpotentialen, die durch eine geeignete Inhibierung eines Kühlmittels vor Korrosion geschützt werden muss.

*Messingwerkstoffe* werden auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeiten für die Fertigung von Temperaturfühlern genutzt [28]. Insbesondere die geringe Ansprechzeit bei der Detektierung von Temperaturveränderungen ist in diesem Zusammenhang von zentraler Bedeutung.

---

<sup>9</sup> spezifischen Festigkeit: Verhältnis aus Festigkeit und Dichte eines Werkstoffes

Die Herausforderung, die sich aus der Nutzung der verschiedenen Werkstoffklassen ergibt, besteht im Erhalt ihrer Eigenschaften und Funktion durch einen geeigneten Korrosionsschutz der kühlmittelführenden Oberflächen. Die Auslegung im Hinblick auf die vom Kunden erwartete Langlebigkeit erfordert hierfür vertieftes technisches Verständnis.

### 2.3 Korrosion in wässrigen Systemen

Das innermotorische Korrosionssystem wird folgend auf Basis der Erkenntnisse zur elektrochemischen Korrosion bewertet. Eingegangen wird auf die zentralen Prozesse an der Phasengrenze. Ausgehend davon werden fahrzeugspezifische Randbedingungen und die zentrale Funktion von Korrosionsschutzschichten erläutert. Abschließend wird ein Überblick über die messtechnische Erfassung von Korrosionsprozessen außerhalb der Laborumgebung gegeben.

Die Korrosion metallischer Werkstoffe ist nach DIN EN ISO 8044 als

„physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann [29]“

beschrieben. Die Definition beinhaltet den Wirkzusammenhang zwischen Werkstoff, Elektrolyten und Randbedingungen, Abbildung 2.2. Der Werkstoffeinfluss kann ausgehend von der betrachteten Legierung beschrieben werden.

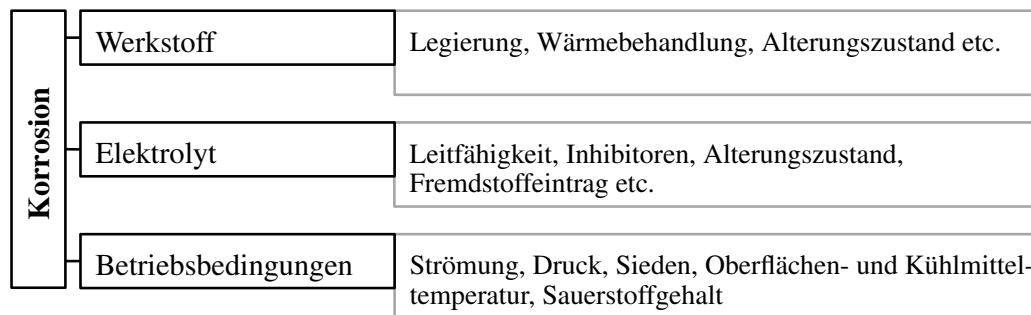
Die Werkstoffwahl erfolgt in vielen Anwendungen abhängig von den mechanischen Anforderungen. Ein ausreichender Korrosionsschutz wird meist im Folgeschritt durch Anpassung der Legierung oder durch Wahl einer zusätzlichen, vor Korrosion schützenden Maßnahme erreicht. Neben der reinen Wahl des Werkstoffes ist dessen Gefügestruktur ein weiterer Aspekt im Hinblick auf den Korrosionsschutz. Elektrochemisch unedle Phasen können als lokale Anoden wirken, die beispielsweise Korrosion an Bauteiloberflächen begünstigen [30].

Ein Beispiel liefert die Wahl einer Zylinderkopflegerung für den Großserieneinsatz. Neben den statischen Materialkennwerten Bruchdehnung, Dehn- und Streckgrenze ist insbesondere die dynamische Belastbarkeit unter Temperatureinfluss ein entscheidendes Konstruktionskriterium [31].

Im Elektrolyt bilden sich in einer elektrochemischen Korrosionsreaktion, die anodischen und kathodischen Teilreaktionen aus. Die Teilaspekte der Korrosion können durch den Elektrolyt entscheidend durch dessen Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit, den Chloridgehalt oder den pH-Wert beeinflusst werden. Weiterhin sind Elektrolyte, die inhibierende Substanzen beinhalten in der Lage, Korrosion bis auf ein Minimum zu reduzieren.

Die Betriebsbedingungen unter denen Werk- und Betriebsstoff aufeinander treffen bilden den abschließenden Einflusskomplex. Insbesondere Temperatur, Strömungsverhältnisse und Druck, aber auch konstruktive Randbedingungen wie Spalte beeinflussen korrosive Prozesse, siehe Kapitel 2.4.3.

Auf eine Erläuterung der Grundlagen der elektrochemischen Korrosion soll an dieser Stelle



**Abbildung 2.2:** Einflussgrößen auf metallische Korrosionssysteme, [32]

mit dem Verweis auf die einschlägige Literatur nicht näher eingegangen werden [33] [34] [35] [36] [37].

Folgende Ausführungen konzentrieren sich auf die Vorgänge im direkten Umfeld der Phasengrenze zwischen Werk- und Betriebsstoff. Die Prozesse bilden die Grundlage für das Verständnis, der an der Phasengrenze stattfindenden Korrosionsprozesse.

Während des anodischen Teilprozesses vollzieht sich die Umwandlung metallischer Oberflächen zu Kationen. Diese gehen in Lösung und hinterlassen negative Ladungen (Formel 2.1 [35]), die im kathodischen Teilprozess der elektrochemischen Korrosion bei fortschreitender Korrosion verbraucht werden (Formel 2.2 [35]). Eine fortschreitende Korrosion bildet sich nur aus, wenn zwischen Anoden- und Kathodenoberfläche eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit besteht, die einen Elektronenfluss gewährleistet.



Die Neigung eines Metalls in Lösung zu gehen wird als Elektrodenpotential bezeichnet. Eine vergleichende Darstellung dieser Materialeigenschaft findet sich in der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle wieder [36]. Der weiterhin vorliegende osmotische Druck des Elektrolyten ist von der Ionenkonzentration abhängig. Beide Einflüsse werden in der Nernstgleichung (Gleichung 2.3) mathematisch in Beziehung gesetzt [38]. Diese kann für den Prozess der korrosiven Auflösung von Metallen wie in Gleichung 2.4 vereinfacht werden, da es sich ausschließlich um eine Oxidation handelt und die Aktivität der reduzierten Spezies  $a_{red}$  als eins angenommen wird.  $E^0$  beschreibt dabei das Standardelektrodenpotential. Die Aktivität der oxidierten Spezies charakterisiert den Einfluss der Elektrolyte. Im Gleichgewichtszustand beider Einflüsse bildet sich eine Doppelschicht (auch Helmholtzschicht) von hydratisierten, metallischen Kationen auf der Arbeitselektrodenoberfläche aus.

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2.3)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_e F} \ln a_{ox} \quad (2.4)$$

Chemische Reaktionen werden in ihren Teilprozessen von den Konzentrationen ihrer Edukte und Produkte beeinflusst. Durch Migration, Diffusion und Konvektion werden Elektrolytkonzentrationen beeinflusst. Insbesondere bei lokalen Phänomenen wie Spalt- und Lochkorrosion spielen Konzentrationsunterschiede eine zentrale Rolle.

Der zweite Umfang an Teilprozessen betrifft direkt die Phasengrenze. Der Ladungsaustausch ist charakteristisch für den Korrosionsprozess und kann über die Austauschstromdichte, die Steigungen der Tafelgeraden und die Aktivierungsbarriere beschrieben werden [36]. Die einzelnen Teilreaktionen können dabei sowohl vom Standpunkt der Thermodynamik, als auch vom kinetischen Aspekt her beschrieben werden.

Die thermodynamische Beschreibung stellt die möglichen Reaktionsmechanismen unter Standardbedingungen dar. Dafür hat sich die Darstellung in Pourbaix Diagrammen etabliert. In dieser Darstellungsform werden die möglichen Reaktionen beim korrosiven Angriff von Metallen unter verschiedenen Randbedingungen aufgeführt [39]. Die prinzipielle elektrochemische Reaktion mit einem wässrigen Elektrolyten kann dabei sowohl im Bereich der Wasserstoffbildung als auch im Bereich der Reduzierung durch Sauerstoff studiert werden. Für Aluminium ergeben sich vier Bereiche in denen verschiedene Spezies thermodynamisch stabil sind [40].

### 2.3.1 Korrosionsschutzinhibitoren

Vereinfacht dargestellt bewirken Inhibitoren eine Veränderung an der elektrochemischen Doppelschicht. Infolgedessen wird die Kinetik der anodischen und kathodischen Teilreaktion verändert.

Die Klassifizierung erfolgt nach verschiedenen Inhibitorencharakteristika. So wird beispielsweise nach Wirkmechanismus, Bindungsart mit dem Metall oder der durch den Inhibitor beeinflussten Reaktion unterschieden [40] [41]. Nach dem letztgenannten Kriterium können Inhibitoren nach anodischer und kathodischer Wirksamkeit differenziert werden. Kathodische Inhibitoren schränken dabei die kathodische Teilreaktion ein, indem sie beispielsweise diffusionshemmende Deckschichten bilden und damit die Reduktion von Sauerstoff zu Hydroxidionen einschränken, Gleichung 2.2. Anodische Inhibitoren verhindern die Metallauflösung über verschiedene Mechanismen wie beispielsweise die Bildung stabiler Metalloxidschichten oder die Bildung von Deckschichten auf der ursprünglichen Oberfläche, [42].

Kathodische Inhibitoren werden vor diesem Hintergrund als *sichere*, anodische Inhibitoren als *unsichere* Inhibitoren eingestuft. Dies ist mit den Folgen einer möglichen, nicht vollständigen Inhibierung und den Flächenverhältnissen zwischen Anode und Kathode zu erklären. Bilden sich nicht inhibiert kathodische Oberflächen aus, findet die Korrosionsreaktion auf der kompletten Anode lediglich leicht beschleunigt statt. Liegt jedoch die Anode lokal un-

inhibiert vor, stellt sich an diesen Stellen eine hohe Korrosionsstromdichte ein, die eine intensive Materialauflösung verursacht. Fahrzeugkühlmittel beinhalten in der Regel eine Mischung aus anodischen und kathodischen Inhibitoren. Eine weitere Unterscheidung kann wie folgt über die Bindung der Inhibitoren zur Metalloberflächen vorgenommen werden.

*Physikalische Inhibitoren* wirken spezifisch auf aktiven Oberflächen und binden unter anderem über Wechselwirkungen zwischen  $\pi$ -Orbitalen an Metalloberflächen. Die Verbindung ist dabei reversibel und führt zu keiner Veränderung des Inhibitors. Der Molekülaufbau der Inhibitoren kann dabei spezifische Ladungsschwerpunkte ausbilden, die anodische ( $\delta^+$ ) oder kathodische Wirkung ( $\delta^-$ ) besitzen. Typische Beispiele sind Aminosäuren, Imidazole, Triazole und Thioharnstoffverbindungen [35] [42].

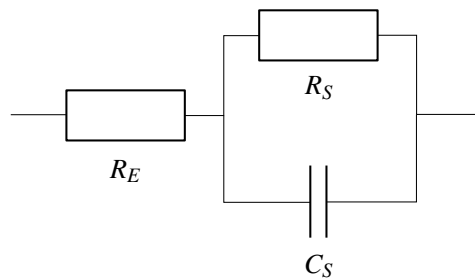
*Chemische Inhibitoren* generieren einen Korrosionsschutz über eine irreversible Reaktion mit der Metalloberfläche oder Korrosionsprodukten. Passivatoren sorgen dabei für die Bildung einer Metalloxidschicht, die die gesamte metallische Oberfläche bedecken. Die zweite Gruppe der chemischen Inhibitoren, die Membraninhibitoren, sorgen für eine Stabilisierung der natürlichen Metalloberfläche. Dabei wird ein Korrosionsschutz durch Bildung von zusätzlichen silikat-, phosphat- oder borathaltigen Schichten erreicht. Die Vergrößerung des elektrischen Schichtwiderstands und der elektrischen Schichtkapazität ist im Hinblick auf den Korrosionsschutz als positiv zu bewerten. Typische Beispiele sind Natriummetasilikat, Phosphat- und Boratverbindungen [33].

Die Fähigkeit von Inhibitoren Oberflächen vor Korrosion zu schützen, ist einerseits von ihrer direkten Wirkung mit dem Werkstoffsystem unter verschiedenartigen Randbedingungen zu bewerten. Insbesondere die Betriebsbedingungen führen zu unterschiedlich ausgeprägten Reaktionen und müssen beispielsweise vor dem Hintergrund stark variierender Oberflächentemperaturen bewertet werden. Andererseits treffen im Hauptanteil der Anwendungen im Automobilbau Multiinhibitorenkonzepte auf vielfältige Werkstoffkombinationen, die vor Korrosion geschützt werden müssen [32]. An dieser Stelle muss ein geeignet formuliertes Inhibitorsystem die langfristige Funktionstüchtigkeit der Einzelkomponenten gewährleisten.

### 2.3.2 Elektrochemische Analyse inhibierter Oberflächen

Durch Inhibitoren erzeugte Korrosionsschutzschichten dienen der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit von anodischen und / oder kathodischen Korrosionsreaktionen im zu schützenden System. Dies wird unter anderem durch die Schichtwirkung als elektrischer Isolator bedingt. Kelly et. al. [43] stellen verschiedene Modelle vor, die die elektrischen Eigenschaften inhibierter Oberflächen auf eine Kombination elektrischer Baugruppen zurückführen.

Die daraus abgeleiteten elektrischen Erstsatzschaltbilder können genutzt werden, um die verschiedenen Ausprägungen eines Oberflächenschutzes zu charakterisieren. Ein vereinfachtes Modell zur Beschreibung einer inhibierten Oberfläche bildet eine Kombination aus zwei in Reihe geschalteten ohmschen Widerständen und der parallel zum zweiten Widerstand geschalteten Kapazität, Abbildung 2.3. Die Oberflächeninhibierung besitzt demnach



**Abbildung 2.3:** elektrisches Ersatzschaltbild als Modell einer homogenen Inhibierungsschicht [43]

$R_E$  Elektrolytwiderstand  
 $R_S$  Deckschichtwiderstand  
 $C_S$  Deckschichtkapazität

kapazitive und ohmsche Eigenschaften. Dieses Verhalten tritt bei geschlossenen Deckschichten mit nur geringfügiger Inhomogenität auf [43]. Verschiedene elektrochemische Untersuchungsmethoden dienen zur Beschreibung inhibierter Oberflächen und können indirekt oder direkt dazu genutzt werden, die Oberflächenbedingungen zu charakterisieren und ein elektrisches Modell der Oberfläche zu beschreiben. Im Folgenden werden vier Verfahren vorgestellt, die in der elektrochemischen Oberflächencharakterisierung breite Anwendung finden [44] [36] [37].

*Potentialmessungen* liefern eine Aussage darüber, wie hoch das Bestreben des Arbeitselektrodenwerkstoffes ist, in Lösung zu gehen. Dieses werkstoffspezifische Verhalten wird auch als Lösungsdruck eines Metalls bezeichnet. Der Messwert für das stromlos ermittelte freie Elektrodenpotential (open circuit potential, OCP) ist dabei als Resultat von Elektrolyt- und Oberflächenwiderstand zu betrachten [36]. In Elektrolyten mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten ( $> 1 \text{ mS/cm}$ ) wird das Potential nahezu ausschließlich durch die Oberflächenreaktion der Elektrode definiert.

*Stromdichte-Potentialmessungen* oder auch quasistationäre Polarisierungen werden im Rahmen von Korrosionsuntersuchungen genutzt, um die Prozesse an der Arbeitselektrode unter verschiedenen starken Polarisationszuständen zu bewerten. Durch zunehmende anodische Polarisierung wird dabei der Lösungsdruck der metallischen Arbeitselektrode kontinuierlich gesteigert. Dies geschieht in hinreichend langsamer Polarisationsgeschwindigkeit, um die Elektrodenprozesse möglichst nicht dynamisch zu überlagern. Die Messergebnisse werden im Hinblick auf das Verhalten der Stromdichte nahe dem OCP, die Ausbildung eines Passivbereiches und das Vorhandensein eines Durchbruchpotentials bewertet [44].

*Potentiostatische Halteversuche* sind eine reduzierte Form der Stromdichte-Potentialmessungen. Im Versuchsablauf wird nur ein Potential angelegt, das über die Messzeit konstant gehalten wird. Bei anodisch angelegtem Potential erfolgt damit eine konstant korrosive Belastung<sup>10</sup> der Arbeitselektrodenoberfläche. Ausgewertet wird der gemessene Stromfluss über die Messzeit. Insbesondere bei Messungen im Passivbereich eines Korrosionssystems

<sup>10</sup> Eine korrosive Belastung im potentiostatischen Halteversuch entspricht einem auf konstantem Niveau gehaltenen erhöhten Lösungsdruck an der Anodenoberfläche

kann hiermit eine Aussage über die zeitliche Stabilität des Systems herausgestellt werden [45].

*Elektrochemisches Rauschen* bietet eine Aussage darüber, wie intensiv beispielsweise in chloridhaltigen Elektrolyten die Ausbildung von Lochkeimen stattfindet und wie schnell die Repassivierung eines Keims erfolgt. Die außenstromlose Messung des Elektrochemischen Rauschen (zero resistance amperometry, ZRA) wie von Bierwirth [46] beschrieben, findet im Folgenden keine Anwendung. Stromtransienten auf Basis einer Lochkeimbildung an der Anodenoberfläche können in sensibilisierten Systemen durch eine ausreichend hohe Aufzeichnungsrate der Messdaten auch mit einer Drei-Elektroden-Anordnung ermittelt werden. Die Sensibilisierung kann dabei durch die Elektrolytqualität, Elektrodenmaterialien, Polarisation etc. erfolgen. So lassen sich in linearen Polarisationsversuchen abhängig von den Bedingungen auch Stromtransienten feststellen [47].

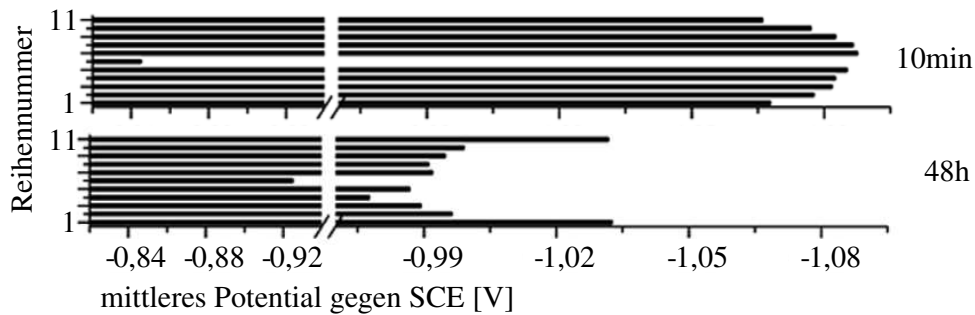
### 2.3.3 Feldmethoden zur Korrosionsbewertung

Außerhalb von Laborversuchen finden unterschiedlichste elektrochemische Methoden zur Bewertung von Korrosionssystemen Anwendung. Im Fokus stehen dabei vor allem Monitoringwerkzeuge und die Modellbildungen von Korrosionssystemen. Monitoring oder die (Dauer-)Beobachtung eines bestimmten Systems dient der Charakterisierung eines aktuell vorliegenden Systemzustandes, beziehungsweise der Darstellung eines sich über den Beobachtungszeitraum verändernden Zustands. Insbesondere in sicherheitskritischen Bereichen (Kraftwerkskühlung [48], Luftfahrtstrukturen [49]) und Anwendungen bei denen ein Ausfall erhebliche Kosten verursachen würde (Stahlbetonbauten [50],[51]) finden sich Umsetzungen von Korrosionsmonitoring-Anwendungen.

Im Monitoring werden messtechnisch bewertbare Modellsysteme genutzt, um parallel zum real ablaufenden Korrosionsprozess, d.h. unter identischen Randbedingungen und im gleichen Zeitraum, Daten über den Grad der Ausprägung einer Korrosionsreaktion zu erhalten. So können zum Beispiel Wartungsintervalle ökonomisch optimiert werden oder Korrosionsvorgänge durch zusätzliche Schutzmaßnahmen frühzeitig eingedämmt werden. Der Ansatz ein Korrosionssystem ausgehend von einem Modellsystem zu beschreiben, soll folgend die Basis für die Entwicklung eines Kühlmittelschnelltests liefern.

Meereswasser kann in Korrosionssystemen auf Grund seines hohen Chloridgehaltes zu erheblichen Degradationen in Form von beispielsweise Flächen- oder Lochkorrosion führen. Zur Bewertung der elektrochemischen Korrosion zwischen Zink (99,5 m%) und einem Baustahl (1.0401) wurde von Zangh [52] der Aufbau einer Mehrfachelektrode beschrieben. Das damit geschaffene Modell wurde genutzt, um die Elektrodenreaktionen zu studieren. Die Auslagerung in realem Seewasser führte zu einer Verringerung der Differenz der freien Korrosionspotentiale. Im nicht verbundenen Zustand betrug die Potentialdifferenz zwischen Zink und Stahl nach halbstündiger Auslagerung in Meerwasser etwa 480 mV. Diese Differenz änderte sich im kurzgeschlossenen Zustand über den Messverlauf von 48 h in Abhängigkeit vom Abstand zur mittig liegenden Reihe Zinkelektroden, Abbildung 2.4. Auch der Stromfluss, der sich zu Messbeginn ausschließlich zwischen den als Kathode wirkenden Stahlelektroden und den anodischen Zinkelektroden einstellte, verringerte sich über die

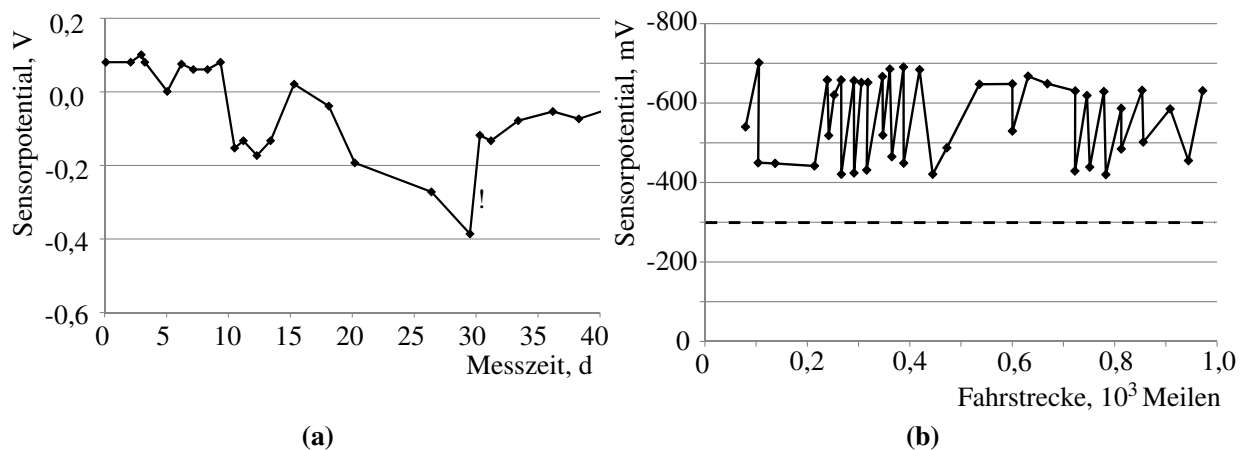
Messzeit. Die dargestellten Zusammenhänge zeigen, dass mittels geeigneter Multielektrodenanordnungen Korrosionsprozesse auch ohne die Nutzung von Standardlabormethoden beschrieben werden können.



**Abbildung 2.4:** mittlere Potentialänderung zwischen der in Reihe 6 liegenden Baustahlelektrode und den in den Reihen 1-5 und 7-11 angeordneten Zinkelektroden [52]

Die Bewertung eines nicht inhibierten Korrosionssystems mittels Mehrfachelektroden wurde von Zangh beschrieben. Die Datenauswertung bezieht sich dabei überwiegend auf den Werkstoffeinfluss. Der Elektrolyteinfluss wurde in diesem Zusammenhang als konstante Einflussgröße nicht weitergehend beschrieben. Über eine Variation des Messelektrolyten bei gleichbleibendem Ausgangszustand der Elektrodenanordnung kann mit dem beschriebenen Aufbau vermutlich auch eine Aussage über verschiedene Elektrolyte erarbeitet werden. Der Ansatz ein Modellkorrosionssystem über eine Multielektrode abzubilden, wird im Rahmen der Methodenentwicklung zur Kühlmittelcharakterisierung erneut aufgegriffen.

Ein Monitoringprinzip für Fahrzeugkühlmittel wurde 1980 von Baboian [53] und weitergehend von Gonsalves [54] beschrieben. Basierend auf einer Zwei-Elektroden-Anordnung wird während des Fahrzeugbetriebs sowohl eine Füllstandsüberwachung vorgenommen, als auch eine kontinuierliche Bewertung der Kühlmittelqualität realisiert. Über das freie Korrosionspotential einer kombinierten Aluminium-Stahl Elektrode im Bezug zu einer Referenzelektrode aus Silber wird eine Aussage über die Korrosionsschutzfähigkeit des Kühlmittels abgeleitet. Zur Einstufung der Messdaten wurde in Vorversuchen ein Grenzpotential auf Basis des Sensoraufbaus von  $-300\text{ mV}$  gegen die Silber-Referenzelektrode definiert. Unabhängig von verschiedenen Einflüssen wie Fahrzeug- und Reparaturgeschichte, Volumenstrom oder Kühlmitteltemperatur, wurde festgestellt, dass nur ein zu geringer Inhibitorengehalt zum Unterschreiten des Grenzpotentials und somit zu einer Warnung führt.



**Abbildung 2.5:** (a) Sensorpotential während eines thermischen Alterungsversuchs, nach 30 Tagen wurden 50 Vol.% Kühlmittel nachgefüllt [53]  
 (b) Anwendung in einem Realsystem mit geschädigtem Kühlmittel, Potentialverlauf über 1000 Meilen Fahrstrecke, die unterbrochene Linie zeigt den Schwellwert zur Bewertung an [54]

Der in Abbildung 2.5 (a) dargestellte Potentialverlauf des Sensors zeigt eine Abnahme des Sensorpotentials während der ersten 30 Tage. Die Messdaten weisen zudem erhebliche Schwankungen im Potential auf. Ein weiterer Test im Fahrzeugbetrieb zeigt in Abbildung 2.5 (b) ebenfalls Schwankungen in der Größenordnung von  $200\text{ mV}$ . Während der dargestellten Messung, über eine zurückgelegte Distanz von 1000 Meilen, liegt das Sensorpotential immer unterhalb des Grenzpotentials von  $-300\text{ mV}$ . Die Kühlmittelqualität ist somit als nicht in Ordnung zu bewerten. Eine Änderung der Kühlmittelqualität über die Laufzeit kann an dieser Stelle nicht aufgezeigt werden.

Gonsalves bewertet die Kühlmittelqualität in der zitierten Ausarbeitung primär auf Basis des Gehalts der im Kühlmittel vorhandenen Inhibitoren. Dieser Ansatz muss geprüft werden, da das Korrosionsverhalten neben dem Werkstoffeinfluss auch maßgeblich auf den Eintrag von Oxidationsprodukten, Fremdbestandteilen und Mischwasserkomponenten zurückzuführen ist, [55] [56].

Zusammenfassen lässt sich feststellen, dass für inhibierte Systeme aktuell keine Möglichkeit besteht, eine kurzfristige Bewertung der vorliegenden Elektrolytqualität vorzunehmen. Diese Lücke soll durch die ab Kapitel 5 aufgezeigte Entwicklung einer Bewertungsmethode geschlossen werden.

## 2.4 Kühlmittel von Fahrzeugkühlsystemen

Das Kühlmittel in modernen Kühlsystemen muss neben den Hauptfunktionen Wärmetransport und Gefrierschutz weitere Funktionen erfüllen, um die Systemfunktionalität sicher zu stellen. Die unter anderem von van Basshuysen [57] aufgeführten Aufgaben lassen sich in mehrere Gruppen aufteilen:

- physikalische Anforderungen  
(u.a. Dichte, Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Gefrierschutz)
- chemische Anforderungen  
(u.a. Korrosionsschutz, Polymerverträglichkeit, Oxidationsstabilität)
- prozessorientierte Anforderungen  
(u.a. Toxizität / Umweltverträglichkeit, Lagerstabilität, Befüllbarkeit)
- wirtschaftliche Anforderungen  
(u.a. Preis, Lebensdauer, Lokalisierungsgrad)

Die Anforderungen an ein Neukühlmittel stellen die Grundlage für die Formulierungs- und Entwicklungsansätze dar. Die Leistungsfähigkeit eines Neukühlmittels kann über verschiedene Prüfverfahren charakterisiert werden. Die American Society for Testing Materials (ASTM) hat dazu im Rahmen der ASTM D3306 [58] verschiedene weitere Normen veröffentlicht (u.a. D4340, D1384), die die Leistungsfähigkeit eines Neukühlmittels unter verschiedenen Belastungsfällen empirisch charakterisieren.

Aktuelle Forschungsvorhaben fokussieren sich auf die Steigerung der thermophysikalischen Kennwerte von Kühlmitteln über die Zugabe von festen Bestandteilen. Diese auch als Nanofluidе bezeichneten Kühlmittel basieren auf verschiedenen feinstdispertierten Partikeln, [59] [60]. Neben beschichteten Partikeln ( $Al + Al_2O_3$ ,  $Cu + C$ ) sind übliche Partikelmaterialien metallische ( $Al$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Fe$ ), nichtmetallische (Grafit,  $CNT^{11}$ ) oder keramische Verbindungen ( $Al_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $SiC$ ,  $AiN$ ,  $SiN$ ) [61].

Über den Partikeleintrag kann eine Steigerung der Wärmeleitfähigkeit erzielt werden. Diese wiederum kann von den Eigenschaften Partikelgröße, -form und -material, Temperatur, Trägerfluid, Clusterausprägung, pH-Wert und Additivzugabe abhängig sein [62]. Bei der Zugabe von Nanopartikeln sind weitere Einflüsse, die die Wärmeabfuhr durch das Fluid verringern können zu beachten. So kann die Viskosität eines Nanofluids neben der Fluidtemperatur auch von der Morphologie, der Volumenkonzentration und der Schergeschwindigkeit abhängen [62]. Vor diesem Hintergrund ist eine gezielte Optimierung bei der Nutzung von Nanofluiden zwingend notwendig.

Tripathi et al. [63] konnte eine Steigerung der Wärmeabfuhr um 78 % bei der Nutzung von 1 %  $ZnFe_2O_4$ -Nanopartikeln in 50 Vol. % EG-Wasser-Mischungen feststellen. Teng et al. [64] stellt den Einfluss dreier verschiedener Gehalte von MWCNT<sup>12</sup> ebenfalls in 50 Vol. % EG-Wasser-Mischungen dar. Die Untersuchungen ergaben, dass sich nur bei einer Konzentration von 0,05 gew. % eine Verbesserung der Wärmeabfuhr einstellte. Höhere Konzentrationen führten zu einer gesteigerten Viskosität des Nanofluids, wodurch die Wärmeabfuhr im Vergleich zu EG-Wasser abnimmt.

Neben Monoethylenglykol sind ebenfalls alternative Basisträger wie Kaliumpropionat, Triethylenglykol, Natriumacetat etc. bekannt, die bereits auf ihre prinzipielle Verwendung in einer wässrigen Lösung bewertet wurden, [65]. Glykolfreie Kühlmittelrezepturen weisen eine

---

<sup>11</sup> carbon nanotubes, Kohlenstoffnanoröhren

<sup>12</sup> multi walled carbon nanotubes, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren

erhöhte Stabilität gegen Zersetzung des Basisträgers auf und können die Basis für vollständig formulierte Kühlmittel darstellen, [65] [66].

Unabhängig von der Art der Kühlmittel, sind diese in modernen Kühlsystemen von Verbrennungskraftmaschinen hohen thermischen Beanspruchungen ausgesetzt, die zu einer Veränderung der Neukühlmittelqualität über die Nutzungsdauer führen können. Daraus leitet sich die Notwendigkeit ab, neben dem Neuzustand auch Kenntnisse zum Alterungsprozess eines Kühlmittels zu erlangen, um eine Aussage zur Kühlmittelgesamtqualität treffen zu können. Die Alterung eines Betriebsstoffes kann analog zur Definition der Korrosion metallischer Werkstoffe nach DIN EN ISO 8044 [29] beschrieben werden. Im Hinblick auf den Betriebsstoff Kühlmittel liegt ebenfalls eine physikochemische Wechselwirkung mit der Umgebung vor. Eine physikalische Wechselwirkung ist dabei zum Beispiel das thermisch induzierte Sieden. Chemische Wechselwirkungen treten bei der Reaktion mit Sauerstoff oder kühlmittellöslichen Fremdstoffen auf.

Eine Veränderung des Betriebsstoffes erfolgt dabei weniger seitens der physikalischen, als vielmehr auf Seiten der chemischen Eigenschaften. Insbesondere der Korrosionsschutz wird durch verschiedene Alterungsprozesse zum Teil erheblich beeinflusst. Die Vermeidung von innermotorischer Korrosion ist neben dem Wärmetransport und der Gewährleistung des Frostschutzes eine Hauptaufgabe des Fluids, die im Falle einer intensiven Kühlmittelalterung nicht vollständig erfüllt werden kann. Im Folgenden werden Einflüsse auf die laufzeitbedingte Alterung des Kühlmittels beschrieben.

#### 2.4.1 Einflussfaktoren der Kühlmittelalterung

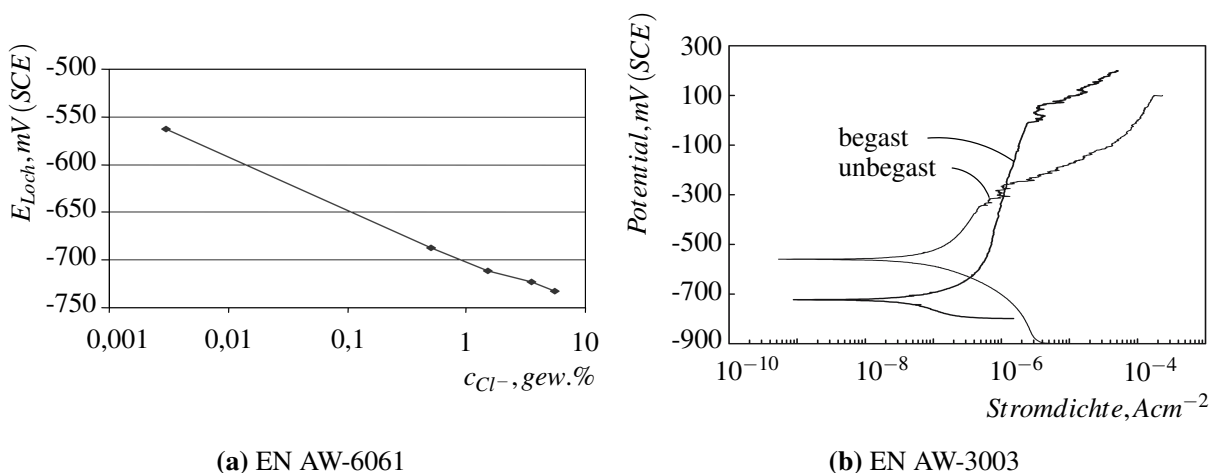
Kühlmittel sind in modernen Fahrzeugaggregaten einer Reihe von Faktoren ausgesetzt, die zur Verringerung der Ursprungsqualität führen. In der Regel werden Kühlmittel auf Basis von Monoethylenglykol (EG) als Konzentrat gehandelt. Erst die Mischung mit Wasser führt zum verwendeten Kühlmittel mit den bekannten Eigenschaften. Das Mischwasser macht dabei einen Anteil von 50 bis 60 Vol.% aus und nimmt damit auch Einfluss auf die Qualität des Kühlmittels. Neben einer Obergrenze für die Wasserhärte ist insbesondere der Chloridgehalt des Mischwassers für die Langzeitfunktionalität des Korrosionssystems entscheidend. Chloride wirken auf verschiedene metallische Bauteile korrosiv und sind besonders im Hinblick auf die Ausbildung von Lochkorrosion die entscheidende Systemgröße.

Die Untersuchungen von Zaid [67] an einer EN AW-6061 Aluminiumknetlegierung dokumentieren die lineare Abhängigkeit des Lochkorrosionspotentials, aufgetragen gegen die logarithmische Konzentration von Natriumchlorid in wässriger Lösung, Abbildung 2.6 (a). Das Lochkorrosionspotential nimmt danach mit zunehmendem Chloridgehalt exponentiell ab. Die Ausführungen von Niu [47] zeigen die Ausbildung von klar feststellbaren Durchbruchpotentialen bei der Nutzung einer 50 Vol.% wässrigen Monoethylenglykollösung mit 100 ppm Chlorid unter Nutzung einer EN AW-3003 Knetlegierung, Abbildung 2.6 (b). Nach den Vorgaben der deutschen Trinkwasserverordnung sind Chloridgehalte bis zu einem Grenzwert von 250 mg/l im Trinkwasser zulässig [68]. Die Angabe des Grenzwertes erfolgt unter dem Hinweis, dass das Trinkwasser nicht korrosiv wirken sollte und eine „entsprechende Beurteilung, insbesondere zur Auswahl der geeigneten Materialien [...] nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik [zu erfolgen hat]“ [68]. Die rechtliche Grundlage und die

Tatsache, dass Trinkwassergüten international, aber auch lokal schwanken, macht eine Vorgabe über die Qualität des verwendeten Mischwassers in Kühlsystemen von Fahrzeugen notwendig. Van Basshuysen schlägt daher eine Obergrenze von  $40\text{ mg/l}$  Chlorid und einen Maximalgehalt für die Summe aus Chlorid- und Sulfationen von  $80\text{ mg/l}$  vor, [57].

Im Anschluss an die Erstbefüllung zirkuliert das Kühlmittel im gesamten Kühlsystem des Triebwerks und löst dabei einen Großteil der im System vorhandenen Fremdbestandteile. Abgespülte feste Rückstände werden dabei ebenso, wie lösliche Fremdbestandteile im Kühlsystem verteilt. Es ist zwischen chemisch reaktiven und nicht reaktiven Komponenten zu unterscheiden. Chemisch unwirksam sind beispielsweise Rückstände aus Gießprozessen (Formsande) und zerspanenden Prozessen. Komplexe innenliegende Strukturen werden in Gießprozessen durch das Einlegen von Sandkernen realisiert, die im Anschluss an den Abguss ausgetrieben werden. Dabei kann es dazu kommen, dass trotz intensiver Reinigung Rückstände des Kernmaterials im Bauteil verbleiben [69] [70]. Diese können an sensiblen Konstruktionselementen (z.B. Polymerdichtungen von Wasserpumpen) durch ihre abrasive Wirkung zu Schäden führen.

Die Herstellung von Wärmetauschern im CAB-Verfahren<sup>13</sup> erfordert den Einsatz von Flussmitteln [71] [72]. Diese chemisch wirksamen Bestandteile können mit Teilen des Kühlmittels reagieren oder ändern dessen chemisch-physikalische Eigenschaften. Kaliumtetrafluoraluminat ( $KAlF_4$ ) wird beim atmosphärischen Löten von Aluminium-Wärmetauschern als Flussmittel verwendet und verbleibt nach der Fertigstellung eines Wärmetauscher auf den kühlmittelführenden Bauteiloberflächen [73]. Im Kühlmittel gelöstes  $KAlF_4$  senkt den pH-Wert und führt dem Kühlsystem unter anderem ionisch gebundene Aluminiumverbindungen zu. Diese können mit Korrosionsschutzinhibitoren des Kühlmittels reagieren und damit einerseits den Inhibitorenhalt senken, andererseits können sich dabei auch unlösliche Fluor-



**Abbildung 2.6:** (a) Einfluss der Chloridkonzentration auf das Lochkorrosionspotential [67]; (b) Darstellung der Durchbruchstromdichten unter verschiedenen Begasungszuständen [47]

<sup>13</sup> CAB, controlled atmosphere brazing

Aluminium-Verbindungen, die sich als Schicht oder Gel ablagern, bilden [22]. Weitere Systembestandteile die das Kühlmittel beeinflussen können sind Bearbeitungshilfsstoffe, Korrosionsschutzüberzüge und Montagehilfsmittel von kühlmittelführenden Oberflächen der Kühlsystembaugruppen.

Neben dem Eintrag von metallischen Komponenten aus zum Beispiel fluoridhaltigen Flussmitteln, können Korrosionsprodukte auf den Inhibitorengehalt des Kühlmittels ebenfalls mindernd wirken. Die ionisch vorliegenden Produkte aus den Teilreaktionen von Korrosionsprozessen (Aluminium-, Eisen-, Kupfer- und Zinkverbindungen) gehen ebenfalls Reaktionen mit Inhibitoren ein und fallen dabei zum Teil deckschichtbildend aus [74]. Zusätzlich liegt eine Verarmung von Inhibitoren in Zuge der Erstinhibierung vor. Dabei reagieren die Inhibitoren des Kühlmittels im Erstkontakt mit metallischen Bauteiloberflächen. Während des regulären Triebwerkbetriebs stellen die verbleibenden Inhibitoren den Korrosionsschutz uninhibierter Oberflächen, die zum Beispiel durch Erosion, Thermowechselbelastung etc. entstanden sind, sicher.

Kühlmittelführende Bauteiloberflächen mit grenzwertig hoher ( $\geq 135^\circ\text{C}$ ) Temperatur führen zu vermehrter oxidativer Basisträgeralterung. Ethylenglykol wird dabei unter Verbrauch von gelöstem Sauerstoff zu organischen Säuren oxidiert und bewirkt damit eine Verringerung des pH-Werts, Gleichung [75] [76].

Die Kühlmittelalterung im Zusammenhang mit physikalischen Einflussfaktoren basiert auf der Ausprägung von Siedeprozessen an nicht ausreichend gekühlten Bauteiloberflächen. Weiterhin sind im System zirkulierende Luftblasen ebenfalls eine Ursache für eine zusätzliche Kühlmittelschädigung. Einerseits sorgen diese für ein Nachreichern von gelöstem Sauerstoff, andererseits erzeugen diese beim Überstreichen von zu kühlenden Bauteiloberflächen kurzzeitig erhöhte Bauteiltemperaturen, die das nachfolgende Kühlmittel zusätzlich thermisch schädigen. Die Übergänge zur thermisch-oxidativen Kühlmittelschädigung sind in diesem Fall fließend [22].

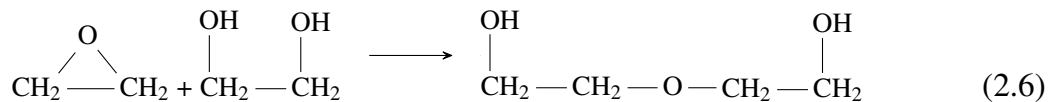
Als Alterung wird im Folgenden ausschließlich die chemische Veränderung des Kühlmittelbasisträgers bezeichnet. Je nach Art der Randbedingungen kann diese Schädigung des Basisträgers auf zwei Arten zur Qualitätsminderung des Kühlmittels führen.

#### 2.4.2 Basisträgeralterung von Kühlmitteln

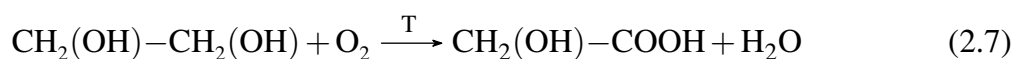
Die ausschließliche thermische Alterung des Basisträgers ist das Resultat eines geringen Sauerstoffangebotes und „starker lokaler Überhitzung“ [77]. Im ersten Reaktionsschritt findet im sauren Milieu die Bildung eines Epoxids in Folge einer Eliminierungsreaktion statt. Durch die Protonierung einer Hydroxylgruppe bildet sich ein Elektrofug<sup>14</sup>, dessen Abspaltung zur Bildung des Epoxids führt (Gleichung 2.5). Es entstehen Epoxide wie Propylenoxid (aus Propylenglykol, PG) und Ethylenoxid (aus Ethylenglykol, EG), [78]. Diese sind thermodynamisch instabil und hoch reaktiv. So beträgt die Standardbildungsenthalpie von Ethylenoxid  $-52,6\text{kJ/mol}^{-1}$ , Tabelle B.1. In Folgereaktionen (Gleichung 2.6) kann sich

<sup>14</sup> chemische Abgangsgruppen werden nach der Interaktion mit dem bindenden Elektronenpaar unterschieden. Ein **Nucleofug** nimmt dabei das bindende Elektronenpaar mit (z.B.  $\text{Cl}^-$ ); ein **Elektrofug** hinterlässt das Elektronenpaar an der Ursprungsverbindung (z.B.  $\text{H}_3\text{O}^+$ )

das Epoxid mit weiteren EG, oder PG Molekülen umsetzen und bildet auf diesem Wege weniger polare Ether, die sich nicht mehr in wässriger Lösung halten. Autoklavenversuche bei 235 °C mit einer inhibierten Wärmeträgerflüssigkeit für Solaranlagen auf Basis von Propylenglykol zeigten nach 42-tägiger Auslagerung die Ausbildung einer zweiten, im Liquid unlöslichen, Phase [77].



Thermisch-Oxidative Alterung des Basisträgers findet bereits bei Raumtemperatur statt [77]. Dieser als Autooxidation bezeichnete Prozess liefert im System Fahrzeugkühlkreislauf keinen relevanten Einfluss auf die Minderung der Kühlmittelqualität. Eindeutig quantifizierbare Gehalte an Oxidationsprodukten entstehen erst bei erhöhten Temperaturen unter Vorhandensein von ausreichend im Kühlmittel gelöstem Sauerstoff. Zusätzlich zeigen verschiedene metallische Werkstoffe eine katalytische Wirkung im Hinblick auf den Oxidationsprozess. Monoethylenglykol reagiert dabei nach Rossiter überwiegend zu Glykolaten, Formiaten und Oxalaten, [75] [76]. EG ist ein zweiwertiger Alkohol. Die funktionellen Hydroxylgruppen können dabei unter Sauerstoffanlagerung und Abgabe jeweils eines Wassermoleküls zu Carboxylgruppen reagieren. Bei einmaliger Reaktion entsteht dabei Glykolsäure (Gleichung 2.7). Oxidieren beide Hydroxylgruppen, bildet sich Oxalsäure (Gleichung 2.8). Der vereinfacht dargestellte Reaktionsmechanismus basiert dabei auf dem diradikalischen Charakter des Sauerstoffs. Das Dissoziieren von Carboxylgruppen in wässriger Umgebung führt durch Protonenabgabe zur Verringerung des pH-Wertes [79].



Thermodynamisch ist die von der Reaktionstemperatur abhängige Reaktion des Basisträgers als Funktion von Entropie und Enthalpie nicht direkt erklärbar. Nach den Angaben aus Tabelle B.1 ist bei der Reaktion von beispielsweise Ethylenglykol zu Oxalsäure sowohl der Enthalpieterm, als auch der Term der Entropie negativ. Unter Standardbedingungen ( $\vartheta = 298\text{K}$ ) ergibt sich eine Gibbs-Energie von  $-1152\text{kJ}$  pro Mol Stoffumsatz. Eine negative Gibbs-Energie charakterisiert endergone Reaktionen, die aus rein thermodynamischer Sicht selbstständig ablaufen müssten. In der Praxis ist EG unter Standardbedingungen gegen Oxidation hinreichend stabil. Zur Oxidation ist demnach zusätzlich eine Aktivierungsenergie, die unter anderem von katalytisch wirkenden Oberflächen abhängig sein kann, notwendig.

Zur Beschreibung der Oxidationsprozesse von auf Ethylenglykol basierenden Wärmeträgerflüssigkeiten ist die genaue Kenntnis der Randbedingungen notwendig. Die genannten Beispiele aus der Solarthermieforschung lassen sich zum Teil auch auf das Kühlsystem

eines Fahrzeugs übertragen [76], [79]. Ebenfalls wird die Oxidation von EG im Rahmen der Brennstoffzellenforschung näher erforscht. Dabei stehen insbesondere die elektrochemischen Eigenschaften von EG an verschiedenen Membran- und Katalysatormaterialien im Vordergrund [80] [81].

In einer umfassenden Systembetrachtung müssen die Faktoren Temperatur, Sauerstoffangebot und katalytische Oberflächen jeweils genau analysiert werden. Um dafür einen ersten Überblick zu geben, werden nachfolgend drei Veröffentlichungen zum Thema Oxidation von EG näher betrachtet.

Rossiter et al. [76] hat mittels Ionenchromatographie als hauptsächliches Oxidationsprodukt Glykolat nachgewiesen. Die Versuche basieren auf einer thermischen Auslagerung bei 100°C. Die in Teilversuchen zusätzlich mit ausgelagerten Metalle Aluminium und Kupfer sind in ihrer genauen Legierungszusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit nicht näher beschrieben. Die Temperatur der Prüfkörper entsprach dabei der Elektrolyttemperatur. Die Analysedaten der Glykolatgehalte zeigen einen deutlichen Einfluss von Kupfer auf das Oxidationsverhalten bereits bei 100°C. So konnten nach 15-tägiger Versuchsdauer bereits 590 ppm Glykolat nachgewiesen werden, wobei die Parallelversuche ohne Metalleinlagerung und mit Aluminium nur 5 ppm und 8 ppm aufwiesen.

Brown et al. [82] analysiert die bei der Oxidation eines EG-Wasser-Gemisches veränderte Zusammensetzung der angrenzenden Atmosphäre. Der zeitlich gestaffelte Oxidationsversuch erfolgte bei Temperaturen bis 126°C über eine Dauer von bis zu 200h. Die Analyse der sich über der Flüssigkeit gebildeten Atmosphäre zeigte einen mit wachsenden Temperaturen zunehmenden Sauerstoffverbrauch und eine wachsende Kohlenstoffdioxidbildung. Auffällig dabei ist, dass der Sauerstoffgehalt linear abnimmt, aber die CO<sub>2</sub>-Bildung auch nach Verbrauch des Sauerstoffes aus der Atmosphäre weiter voran schreitet. Der oxidative Abbau von EG weist damit unter den gewählten Versuchsbedingungen keine Abhängigkeit zum Sauerstoffgehalt auf. Diese Reaktion Nullter Ordnung<sup>15</sup> bestätigte so nicht direkt die Erwartungen an eine Oxidationsreaktion. Zur Erklärung der fortschreitenden CO<sub>2</sub>-Bildung zieht Brown den Zerfall von bereits vorliegenden Oxidationsprodukten heran.

Abschließen wurden die Versuchsbedingungen und Ergebnisse verschiedener Veröffentlichungen in einer Übersicht zusammenfassend dargestellt, Tabelle 2.1. Die Bildung von Oxidationsprodukten in wässrigen EG-Wasser-Mischungen wird dabei aus unterschiedlichen Blickwinkeln beschrieben. Die verschiedenen Veröffentlichungen sind nach Art der jeweiligen Versuchsbedingungen, statisch oder dynamisch, gegliedert.

---

<sup>15</sup> Reaktionskinetik:

Reaktionen Nullter Ordnung verlaufen unabhängig von der Konzentration ihrer Reaktanten

Reaktionen Erster Ordnung verlaufen abhängig von der Konzentration eines Edukts

Reaktionen Zweiter Ordnung verlaufen abhängig von der Konzentration mindestens zweier Edukte

**Tabelle 2.1:** Übersicht verschiedener Veröffentlichungen, die Aussagen bezüglich oxidativer Kühlmittelalterung enthalten

Autor, Jahr	Versuchsbeschreibung	Ergebnis
statische Tests		
Rositter et al. 1983 [76]	50Vol.% EG, 66Vol.% PG 100°C Luftzufuhr Dauer: 360 h / 2016 h Katalyse durch Aluminium, Kupfer	IC-Chromatogramme pH-Wert Absenkung insbesondere durch Kupfer eine verstärkte Bildung von Glykolaten
Clifton et al. 1985 [79]	50Vol.%, 66Vol.% EG und PG 75°C, 86°C, 101°C Luft- und Stickstoffzufuhr Dauer: bis zu 4000 h Katalyse durch Aluminium, Kupfer Zugabe von organischen Salzen	pH-Wert Absenkung über Zeit in EG kann durch Zugabe von organischen Salzen die pH-Wert Veränderung verringert werden
Brown et al. 1986 [82]	50Vol.%, EG 100°C, 113°C, 126°C Katalyse durch Kupfer Dauer: bis zu 200 h	MS Detektion von CO <sub>2</sub> Messung des Sauerstoffverbrauchs pH-Wert Absenkung über Zeit
Gershun et al. 1999 [83] <sup>[1]</sup>	Verweis auf eine Union Carbide Studie	Temperatursteigerung von 15 K verdoppelt den Gehalt der Oxidationsprodukte [!]
Alverson et al. 2007 [84]	50Vol.%, diverse Kühlmittel 121°C, 135°C, 150°C einmalige Sauerstoffzufuhr Dauer: bis zu 168 h Katalyse durch Aluminium, Kupfer	pH-Wert Absenkung über Temp. steigender Glykolatgehalt über 168 h
dynamische Tests		
Kaiser 2008 [85]	Modulare Heißtestanlage 40Vol.% diverse Kühlmittel 115°C mittlere Vorlauftemperatur Dauer: 72 h, 96 h EN AC AlSi6Cu3 / AlSi10Mg EN GJL-250	pH-Wert Absenkung über Temp. visuelle Veränderung Kühlmittel
Andersohn 2013 [32]	Grenztemperaturanlage 40Vol.%, 20Vol.%, 5Vol.%, diverse Kühlmittel 95°C, 105°C, 115°C, 125°C mittlere Vorlauftemperatur Dauer: 96 h EN AC AlSi6Cu3	pH-Wert Absenkung über Temp. Verringerung der Reservealkalität

<sup>[1]</sup> zu dieser Aussage konnte nur die Sekundärquelle recherchiert werden

### 2.4.3 Randbedingungen im Fahrzeugkühlsystem

Ausgehend von den in der Literatur beschriebenen Versuchen, soll im Folgenden über die Darstellung der im realen Fahrzeugkühlsystem vorliegenden Randbedingungen ein Ausgangspunkt zur Beschreibung verringerter Kühlmittelqualitäten geschaffen werden.

*Oberflächentemperaturen:* Die maximalen Betriebsstofftemperaturen treten im Kühlsystem an den zu kühlenden Oberflächen auf. Der Gradient zwischen Oberflächen- und Kühlmitteltemperatur ist ausschlaggebend für die Prozesse, die sich an der Phasengrenze ausbilden. Verschiedenen Siederegime wurden bereits 1934 von Nukiyama [86] für das Sieden von Wasser beschrieben und beispielsweise 1973 von Madsen aufgegriffen [87]. Der logarithmisch aufgetragene Wärmestrom über der logarithmischen Auftragung der Temperaturdifferenz zwischen Bauteiloberfläche und Fluid führt dabei zu den vier charakteristischen Siedebereichen: konvektives Sieden, Blasensieden, Übergangssieden und Filmsieden. Die Phasengrenze ist aus Betriebsstoffsicht der Ort höchster thermischer Belastung und stellt damit auch die maximal mögliche Aktivierungsenergie für rein thermische Alterung oder auch oxidative Alterung zur Verfügung. Die Bewertung dieser Grenzflächen muss vor dem Hintergrund ihrer Größe, des eventuell katalytisch wirkenden Werkstoffes und der Verweildauer des Kühlmittels an der zu kühlenden Oberfläche erfolgen.

*mittlere Kühlmitteltemperatur:* Bereits bei moderaten Kühlmitteltemperaturen kleiner  $100^{\circ}\text{C}$  ist in Kühlmitteln oxidative Alterung nachweisbar. Diese Erkenntnis deckt sich mit Versuchen nach ASTM D1384, bei denen auch bei vollständig formulierten Kühlmitteln bei einer Versuchstemperatur von  $88^{\circ}\text{C}$  bereits die anfängliche Bildung von Oxidationsprodukten festgestellt wurde [22].

*Volumen-Flächen Verhältnis:* Die Wirkungsweise verschiedener Inhibitoren ist zum Teil nur in einem bestimmten Konzentrationsband gegeben [88] [89]. Über die Inhibierung von kühlmittelführenden Bauteiloberflächen verringert sich der Gehalt an Korrosionsschutzinhibitoren. Um inhibitorabhängige Mindestmengen über die Nutzungsdauer des Kühlmittels<sup>16</sup> zu gewährleisten, muss unter anderem auch die zu inhibierende Oberfläche und das daraus resultierende Volumen-Flächen-Verhältnis bewertet werden. Dabei muss insbesondere bei Lebensdauerbefüllungen die Reserve an Korrosionsschutzinhibitoren über die Nutzungsdauer des Fahrzeuges sichergestellt werden.

*katalytische Oberflächen:* In verschiedenen Veröffentlichungen wurde der verstärkende Einfluss von Aluminium- und Kupferlegierungen auf die Bildung von Oxidationsprodukten in Prüflösungen auf Basis von EG festgestellt. Dabei ist einerseits die Größe der katalytisch wirksamen Fläche, aber auch deren Oberflächentemperatur entscheidend [82] [79].

*Siedeprozesse:* Das Verhalten von Kühlmitteln beim Übergang in die Dampfphase ist im Hinblick auf die Inhibitorenstabilität aktuell noch nicht beschrieben. Inwiefern sich in Lösung befindende Inhibitoren durch den Phasenwechsel in die Gasphase eine Veränderung

---

<sup>16</sup> **Nutzungsdauer:** Betriebsstoffe sind entweder so ausgelegt, dass ein Wechselintervall nach bestimmter Zeit oder Laufleistung notwendig ist, oder dass der Betriebsstoff als Lebensdauerbefüllung im System verbleibt und nur im Falle von Reparaturen (in Teilen) ersetzt wird.

in ihrer chemischen Wirksamkeit erfahren, ist nicht bekannt. Unter Normaldruck besitzt eine 40 Vol. %-ige EG-Wasser Mischung einen Siedepunkt von  $106,5^{\circ}\text{C}$  [24]. Aktuelle Fahrzeugkühlsysteme sind auf relative Systemdrücken von etwa  $1,6\text{ bar}$  ausgelegt und können Siedeprozesse damit bis zu Temperaturen von etwa  $120^{\circ}\text{C}$  vollständig unterdrücken.

*Fluidodynamik:* Die Dynamik des Kühlmittelstromes bestimmt die Verweildauer von Kühlmitteln an zu kühlenden Bauteiloberflächen und beeinflusst damit die bereits genannten Faktoren Bauteiloberflächentemperaturen, mittlere Kühlmitteltemperatur und Siedeprozesse. Auf die chemische Qualität einer Kühlmittelformulierung sind keine Einflüsse (bspw. Scherung) bekannt. Im Hinblick auf Erosion, Kavitation und Reaktionsschichtausbildung bestehen dagegen Wirkzusammenhänge, die im Kapitel 2.5.3 aufgegriffen werden. Während des Betriebs eines Triebwerks liegen hauptsächlich dynamische Beanspruchungen des Systems vor. Zu statischen Belastungen kommt es insbesondere nach Beenden oder bei Unterbrechung (Start-Stopp-Funktion) des Betriebs, insofern die Kühlmittelförderung nicht durch eine zusätzliche Wasserpumpe die nicht über den Riementrieb angetrieben ist, aufrechterhalten wird.

*Dauer der Belastung:* In Fahrzeugen ist die Gesamtdauer in der es zu einer deutlichen Kühlmittelschädigung kommt, von unterschiedlichen Faktoren wie der Konstruktion des Kühlsystems, der Fahrzeugnutzung oder den Außentemperaturen abhängig. Oxidative Schäden am Kühlmittel können daher sehr spezifisch auftreten.

*Sauerstoffangebot:* Der Eintrag von Sauerstoff kann im Realsystem durch Diffusion an der im Fahrzeugbetrieb unter Druck stehenden Flüssigkeitsoberfläche des Ausgleichsbehälters erfolgen. In Laborsystemen wird der Gaseintrag zum Teil über eine aktive Einbringung durch Einblasen sichergestellt [90]. Um die Oxidationsbedingungen im Laborversuch während der gesamten Versuchslaufzeit aufrecht zu halten, ist es sinnvoll Luftsauerstoff definiert nachzureichern. Dies kann über die Einstellung eines konstanten Gasdrucks an der Flüssigkeitslinse erfolgen. Der Vergleich zum Realsystem zeigt ebenfalls, dass die Annahme eines quasi-offenen Systems zielführend ist. Zur Verringerung des Sauerstoffgehaltes in Kühlsystemen werden in verschiedenen Patenten Lösungen zur verbesserten Dichtigkeit gegen den Luftsauerstoffeintrag beschrieben [91] [92].

*Kontamination mit Fremdstoffen:* Als Systemkomponente durchfließt der Betriebsstoff Kühlmittel eine Vielzahl unterschiedlich gefertigter Bauteile. Diese weisen ausgehend von ihrem Fertigungsverfahren Verschmutzungen an den kühlmittelführenden Bauteiloberflächen auf. Im Fokus stehen dabei Flussmittel<sup>17</sup> aus Lötprozessen, die sich temperaturabhängig im Kühlmittel lösen und mit Bestandteilen des Kühlmittels chemisch reagieren können. Weiterhin sind organische Verschmutzungen (Bearbeitungsöle, Montagehilfsmittel etc.) und Einträge von mineralischen Komponenten (Gießsande etc.) zu nennen, die die Korrosionsschutzfunktion des Kühlmittels ebenfalls beeinträchtigen können.

<sup>17</sup> z.B. Kaliumtetrafluoraluminat ( $\text{KAlF}_4$ ), sie auch Kapitel 2.4.1

## 2.5 Empirische Methoden der Kühlmittelprüfung

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurde auf bestehende Methoden zurückgegriffen. Die Verfahren können dabei unabhängig vom geprüften Kühlmittel genutzt werden. Folgend ist eine Aufführung bekannter Methoden einschließlich kurzer Beschreibung dargestellt.

### 2.5.1 Autoklavenauslagerungen

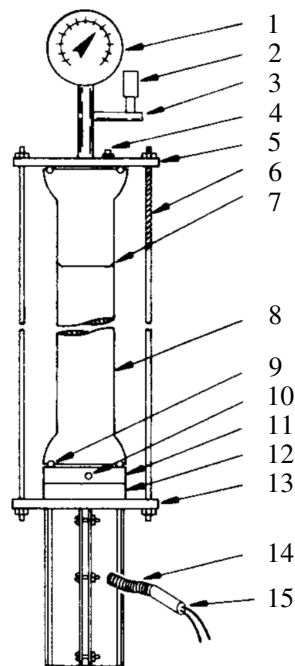
Die Auslagerung in Druckgefäßen aus verschiedenen Materialien beispielsweise Glas, Teflon oder hochlegierten Stählen ist eine etablierte Methode zur Durchführung thermischer Prüfungen an verschiedenen Fluiden [79] [76] [82] [84]. Eine künstliche Alterung lässt sich auf diesem Wege generieren. Die zitierten Tests haben den Nachteil, dass die Wärme nicht wie im Anwendungsfall über einen Gradienten am Prüfwerkstoff eingebracht wird. Chemisch wirksame Oberflächen nehmen dabei die Fluidtemperatur an und bilden nicht den im Realsystem bei zu kühlenden Oberflächen vorherrschenden Gradienten zwischen Prüfkörperoberflächentemperatur und Fluid aus. Eine in diesem Punkt verbesserte Prüfanordnung ist folgend beschrieben.

### 2.5.2 Standardkorrosionsversuch ASTM D4340

In Anlehnung an die aufgeführten Autoklaventests wird im Normtest nach ASTM D4340 [93] ein Kühlmittelvolumen über den Prüfzeitraum von 168 h thermisch ausgelagert. Die Wärmeeinbringung in das Fluidvolumen erfolgt über einen Prüfkörper (11) aus einem definierten Werkstoff an der unteren Dichtfläche des als Säule ausgeprägten Versuchsgefäßes (8), Abbildung 2.7. Dabei bildet die Kombination aus Säule, Dichtungen (9), Boden- (13) und Deckelplatte (5) einen druckfesten Reaktionsraum aus. Die Bewertung erfolgt einerseits anhand einer gravimetrischen Beurteilung der Prüfkörper, andererseits kann auch die Veränderung der Kühlmittelqualität nach Versuchsende bewertet werden.

### 2.5.3 Dynamische Kühlmittelprüfung

Zur dynamischen Kühlmittelcharakterisierung wird auf einen angepassten Versuchsaufbau der Modularen Heißtestanlage (MHTA) nach FVV Richtlinie R530 2005 zurückgegriffen, [94]. Die Anpassungen beziehen sich auf das beschriebene Spänemodul und den Metallprobenhalter, die in den Versuchen nicht zum Einsatz kamen. Kern der MHTA sind zwei Wärmequellen über die verschiedene Werkstoffproben beheizt werden können. Diese Proben sind einem Kühlmittelstrom ( $\dot{V}$ ) mit konstanter Vorlauftemperatur ( $T_{Ein}$ ) ausgesetzt und werden darüber gekühlt, Tabelle 2.2. Der Wärmestrom ( $\dot{Q}$ ) gelangt somit über die Grenzfläche der beheizten Werkstoffproben ins Kühlmittel, wird aber auf Grund der erzwungenen Konvektion im Vergleich zu statischen Versuchen effektiver von der zu kühlenden Fläche abgeführt.



**Abbildung 2.7:** Schematischer Aufbau der Prüfvorrichtung nach ASTM D4340 [93]

**Tabelle 2.2:** Versuchsparameter Modulare Heißtestanlage

Eigenschaft	Wert	Einheit
beheizte Fläche		
a) AlSi10Mg(Cu)	30,2	$cm^2$
b) GJL-250	30,2	$cm^2$
Volumen-Flächen Verhältnis		
a) bezogen ausschließlich auf Aluminium	59,6	$cm$
b) bezogen auf Aluminium und Grauguss	29,8	$cm$
Heizleistung		
a) AlSi10Mg(Cu)	1,26	$kW$
	41,7	$W/cm^2$
b) GJL-250	1,08	$kW$
	35,8	$W/cm^2$
Dauer (ein Prüflauf)	96	$h$
Vorlauftemperatur	105	$^{\circ}C$
Druck	2,4	$bar$
Volumenstrom	4,3	$L/min$

Die Wärmezufuhr erfolgt nach dem Zyklus der FVV Richtlinie in drei Heizphasen von 12 h, 36 h und 24 h. Zwischen den Heizphasen werden zwei zwölfstündige Ruhephasen ohne Temperierung durchlaufen. Die Kühlung des umlaufenden Fluids und damit auch die Regelung einer konstanten Kühlmittelvorlauftemperatur erfolgt im Aufbau über einen Flüssig-Flüssig-Wärmetauscher, der im Gegenstrom agiert. Als Proben dienen die in [94] beschriebenen Rundproben. Als Werkstoffe wurden ein Grauguss (EN-GJL 250) und eine Aluminiumgusslegierung (AlSi10MgCu) gewählt. Das verwendete Kühlmittel basiert auf der Anwen-

zungskonzentration von 40 Vol.% Kühlmittelkonzentrat und 60 Vol.% destilliertem Wasser. Auf zusätzlich eingebrachte Metallproben wird im Versuch verzichtet.

## 2.6 Elektrochemische Methoden der Kühlmittelprüfung

Die elektrochemische Analyse der Korrosionsschutzwirkung von Kühlmitteln ist an die elektrochemische Korrosionsprüfung von Metallen und Legierungen nach ISO 17474 [95] angelehnt. Die in Kapitel 2.3.2 aufgeführten Methoden werden dabei im Hinblick auf ihre Messparameter an die Anforderungen, die sich aus der Inhibierungscharakterisierung heraus ergeben, angepasst. Die Herausforderung bei der elektrochemischen Bewertung von Kühlmitteln liegt in den elektrolytspezifischen Anpassungen der Prüfbedingungen. Kühlmittel beinhalten eine Vielzahl von Inhibitoren. Unter Laborbedingungen einer elektrochemischen Prüfung des freien Korrosionspotentials<sup>18</sup> lassen sich Neukühlmittel kaum von Kühlmitteln, die durch Alterung eine nur geringfügig verminderte Qualität aufzeigen, differenzieren. Unter Realbedingungen<sup>19</sup> können diese Unterschiede entscheidend sein, wenn beispielsweise die Reinhibierung ungeschützter Oberflächen gewährleistet werden muss. Troßmann et al. beschreiben dafür zwei Prüfaufbauten zur elektrochemischen Charakterisierung unter Nutzung erhöhter Temperaturen, [96]. Im ersten Aufbau wird die gesamte Messzelle über ein zweites Fluid aufgeheizt. In einem weiteren Aufbau wird die Arbeitselektrode direkt aufgeheizt. Dabei bildet sich ein Temperaturgradient aus, der in erster Näherung mit dem Gradienten an gekühlten Bauteiloberflächen vergleichbar ist.

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden zur anfänglichen Charakterisierung Stromdichte-Potentialkurven von Kühlmitteln definiert abgestufter Qualität ermittelt. Die Messungen erfolgten unter Verwendung einer Platingenelektrode und einer Silber-Silberchlorid Referenzelektrode. Nach einstündiger Messung des freien Korrosionspotentials wurde dabei mit einer Polarisationsgeschwindigkeit von  $1 \text{ mV/s}$ , ausgehend vom freien Korrosionspotential, anodisch polarisiert und entsprechend ISO 17474 ausgewertet. Die Variation der Kühlmittelqualität wurde unter anderem durch eine abgestufte Mischung eines Neukühlmittels mit einem nachweislich zu Korrosion führenden Kühlmittel generiert.

## 2.7 Chemisch-Analytische Methoden der Kühlmittelprüfung

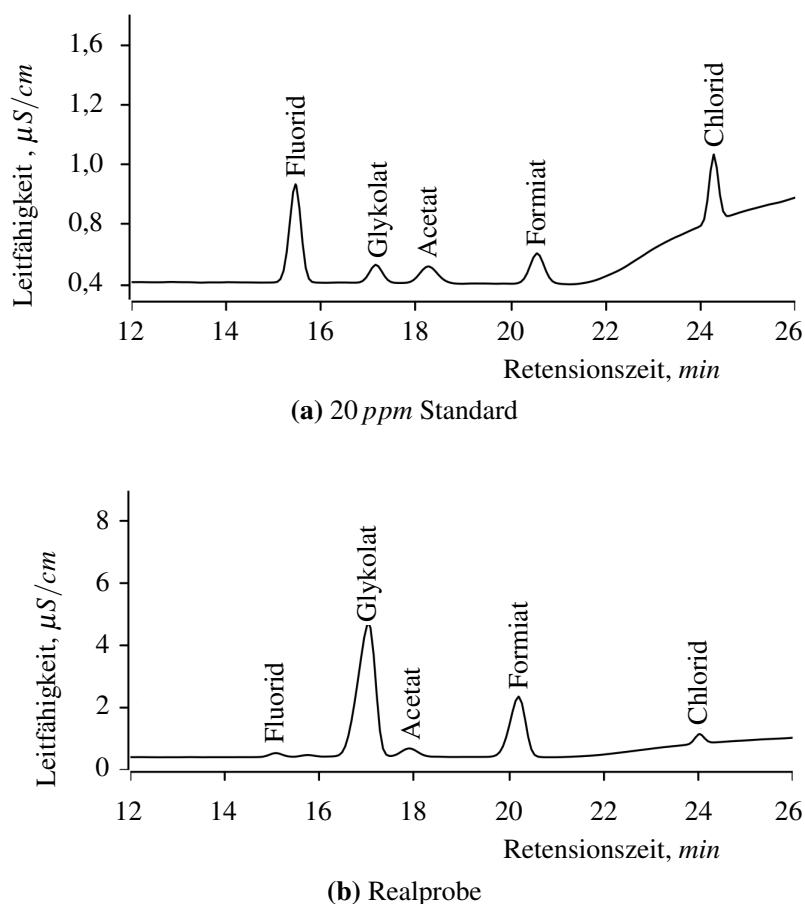
Die chemische Analytik von Oxidationsprodukten in verschiedenen Kühlmitteln läuft ähnlich zu den von Rossiter et al. [76] beschriebenen Analyse mittels Ionenchromatografie. Dabei werden Anionen (Glycolat, Acetat, Formiat, Oxalat) über verschieden starke Interaktionen am Säulenmaterial (Polyvinylalkohol mit quaternären Ammoniumgruppen [97]) im Eluentenstrom (im Folgenden  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Gradient) zeitlich aufgetrennt und können über

<sup>18</sup> 25°C Kühlmitteltemperatur, keine Wärmeübertragung, keine Dynamik, angeschliffene Oberfläche der Arbeitselektrode

<sup>19</sup> 90°C - 160°C Kühlmitteltemperatur, Wärmeübertragung, verschiedene Strömungsverhältnisse, Gussflächen

einen Leitfähigkeitssensor quantifiziert werden. Im dabei entstehenden Leitfähigkeitschromatogramm werden die Peakflächen zu den einzelnen Retentionszeiten bestimmt und mit denen der Kalibrierung verglichen. Die Kalibrierung erfolgt zuvor linear anhand von vier Punkten zwischen 10 ppm und 1250 ppm. Die folgenden Chromatogramme zeigen die Leitfähigkeitsverläufe eines 20 ppm Standards und einer Realprobe, Abbildungen 2.8. Die Entstehung von organischen Säuren als Produkte der Oxidation von Monoethylenglykol kann weiterhin zu einer Verringerung des pH Werts eines Kühlmittels führen. Die zur Ermittlung verwendete Methode ist in ASTM D1287 [98] beschrieben.

Für den Nachweis von anorganischen Inhibitoren, Mischwasserbestandteilen und Korrosionsprodukten wurde eine Methode zur optischen Emissionsspektrometrie (ICP-OES) in Anlehnung an ASTM D6130 [99] genutzt.



**Abbildung 2.8:** IC Chromatogramm eines 20 ppm Standards (a) und einer thermisch gealterten Realprobe (b) (eigene Untersuchungen)

### **3 Forschungsschwerpunkt**

Im Zuge wachsender Ansprüche an das Korrosionssystem eines Fahrzeugaggregates wurden die Einflüsse auf den Betriebsstoff Kühlmittel und die Wechselwirkungen an der Phasengrenze in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt.

Insbesondere die Auslegung des Betriebsstoffes auf die gesamte Fahrzeuglebensdauer und die wachsenden Einflüsse auf das Korrosionssystem vor dem Hintergrund wirkungsgradoptimierter Aggregatekonzepte führen zu einer gesteigerten Notwendigkeit, den Prozess der Kühlmittelalterung tiefgehend zu verstehen und den Grad der Alterung messtechnisch bewerten zu können.

Das Oxidationsverhalten von Monoethylglykol-Wasser-Mischungen, dem wesentlichen Bestandteil konventioneller Kühlmittel, ist im Hinblick auf den Temperatureinfluss unter anderem von Clifton et al. beschrieben [79] [76] [82]. Die Methoden und Ergebnisse dieser Veröffentlichungen bilden für das Verständnis von oxidativen Alterungsprozessen im Kühlsystem eine Grundlage. Wesentliche Aspekte, die für die weitergehende Beschreibung des Alterungsverhaltens von Kühlmittel in komplexen Fahrzeugkühlsystemen erforderlich sind, werden in den Ausführungen nicht aufgeführt. Die folgenden Fragestellungen sind bisher unbeantwortet.

- Welcher Unterschied besteht zwischen dem Oxidationsverhalten vollständig formulierter Kühlmittel im Vergleich zu EG-Wasser-Mischungen?
- Welchen Einfluss hat der Kontakt von Konstruktionswerkstoffen als temperierte Oberfläche auf das Oxidationsverhalten?
- Welcher Einfluss ergibt sich aus verschiedenen Volumen-Oberflächen-Verhältnissen von Kühlmittelvolumen zu Prüfkörper- beziehungsweise Bauteiloberfläche?

Ausgehend von dieser Lücke in der Beschreibung von Oxidationsprozessen in Kühlsystemen soll über eine angepasste Prüfmethode die Alterung eines Kühlmittels unter thermisch-oxidativen Randbedingungen weitergehend charakterisiert werden.

Forschungsschwerpunkt I. fokussiert die Weiterentwicklung des Standardkorrosionsversuches ASTM D4340, zur Erzeugung gealterter Kühlmittelqualitäten unter definierten Randbedingungen. Deren Gehalt an Oxidationsprodukten soll dabei mit dem real gealterten Kühlmittel vergleichbar sein. Ausgehend davon soll über eine Variation der Einflussfaktoren Temperatur und Volumen-Flächen-Verhältnis ein Parameterraum aufgespannt werden, der den Grad der oxidativen Alterung unter variierenden Randbedingungen aufzeigt. Die im Rahmen der Versuchsdurchführung ermittelten Daten können die Grundlage für eine Bewertung des Bauteileinflusses auf die oxidative Schädigung liefern.

Die thermische Oxidation ist einer der Einflussfaktoren, der zur Verringerung der Kühlmittelqualität führt. Verschiedene weitere Einflüsse wurden bereits beispielsweise mit dem Fokus auf den Eintrag von Flussmitteln aus Lötprozessen [55], oder einem erhöhten Anteil von Chlorid im Mischwasser [56], in ihren Auswirkungen auf das Korrosionssystem beschrieben. Die Bewertung qualitätsmindernder Einflussgrößen wird aktuell auf Basis der Interpretation chemischen-analytischer Messdaten durchgeführt. Aus dem Vorgehen ergeben sich die folgend aufgeführten Aspekte, die den Ausgangspunkt für die Forschungsschwerpunkte II. und III. liefern.

- Die Korrosionsschutzwirkung eines Kühlmittels ist aktuell nicht direkt über eine analytische Prüfung quantitativ ermittelbar und wird auf Basis von relativen Vergleichen verschiedener chemischer Analysen bewertet.  
Kann durch eine direkte Charakterisierung des Korrosionssystems die Wirksamkeit eines Kühlmittels im Hinblick auf den Korrosionsschutz beschrieben werden?
- Kann ein Prüfverfahren in seiner Methodik so ausgelegt sein, dass es weder einer komplexen Laborumgebung noch einem Anwender mit chemisch-technischer Ausbildung bedarf, um eine Analyse anzufertigen und ein Ergebnis daraus abzuleiten?

Ausgehend von dieser Situation wird im Rahmen des Forschungsschwerpunktes II. eine Methode entwickelt, die den Korrosionsschutz einer inhibierten Flüssigkeit über einen Schnelltest messtechnisch bewerten kann.

Erste Ansätze, eine Kühlmittelqualität über eine elektrochemische Charakterisierung zu monitoren, wurden von Baboian und Gonsalves beschrieben, [53] [54]. Auf Basis der veröffentlichten Daten kann jedoch kein elektrochemischer Schnelltest für eine standardisierte Kühlmittelprüfung abgeleitet werden.

Anhand von elektrochemischen Untersuchungen unter Nutzung von Standardmethoden, werden bekannte Werkstoffe charakterisiert, um deren Verhalten in Kühlmitteln mit hoher und geringer Qualität einstufen zu können. Eine auf Basis der damit gewonnenen Erkenntnisse zu entwickelnde Mehrfachelektrode kann somit ein definiertes Korrosionssystem wiederholbar bereitstellen. Die Inhibierungswirkung des zu prüfenden Kühlmittels wird im Folgenden über eine elektrochemisch initiierte, korrosive Sensibilisierung der Arbeitselektrode untersucht. Daran anschließend wird eine Sensibilitätsanalyse auf Basis verschiedener Testelektrolyte zur weitergehenden Methodencharakterisierung durchgeführt.

Im Forschungsschwerpunkt III. wird die Validität der Methode unter anderem im Hinblick auf Wiederholbarkeit und Richtigkeit dokumentiert. Neben der elektrochemischen Charakterisierung verschiedener, künstlich hergestellter und realer Kühlmittelqualitäten, wird dabei auch der Nutzereinfluss einer zukünftigen Methode für den Einsatz außerhalb von Laborbedingungen bewertet. Die validierte Methode wird final unter realitätsnahen Bedingungen auf ihre Verwendbarkeit hin geprüft.

Sowohl die Methode zur Charakterisierung des Oxidationsverhaltens, als auch die Methode zur elektrochemischen Schnellanalyse der Korrosionsschutzwirkung eines Kühlmittels, sollen zukünftig im Rahmen der Entwicklung neuer Betriebsstofflösungen zur Anwendung kommen und damit einen Beitrag zu einem verbesserten Verständnis für den Betriebsstoff Kühlmittel, bereits in einer frühen Entwicklungsphase generieren. Zudem wird durch die Entwicklung eines elektrochemischen Schnelltests auch eine grundlegende Möglichkeit geschaffen, andere inhibierende Elektrolyte im Hinblick auf ihre aktuell vorliegende Korrosionsschutzwirkung hin zu prüfen.

Die Motivation für die Erarbeitung der drei Forschungsschwerpunkte und die daraus resultierenden Ziele und Vorgehensweisen sind in Tabelle 3.1 zusammenfassend dargestellt. Die Vorgehensweise ist dabei in ihren Hauptpunkten aufgeführt.

Das weitergehende Verständnis für die thermische-oxidative Alterung und die neu entwickelte Methode zur Charakterisierung der Korrosionsschutzwirkung von Kühlmitteln liefert

einen Beitrag zur präventiven Schadensfallverhütung an Kühlsystemen, um so eine erhöhte Gesamtsystemzuverlässigkeit gewährleisten zu können.

**Tabelle 3.1:** Darstellung der Forschungsschwerpunkte

### **Forschungsschwerpunkt I.**

#### Bewertung von Alterungsphänomenen

Ausgangssituation	ausschließlich Daten von Oxidationsversuchen mit Ethylenglykol-Wasser, Versuche beinhalten keinen Temperaturgradienten durch den Prüfkörper, keine Kenntnis zum Oxidationsverhalten realer Werkstoffe
Ziel	Methodenentwicklung: realitätsnaher Oxidationstest, Schaffung der Datenbasis für die Prognose einer oxidativen Schädigung
Vorgehen	Methodenanpassung auf Basis ASTM D4340, Oxidation als Funktion der Prüfkörpertemperatur, Oxidation als Funktion des Volumen-Flächen-Verhältnisses, Oxidation als Funktion des Prüfkörperwerkstoffes, Oxidation als Funktion der Versuchszeit

### **Forschungsschwerpunkt II.**

#### Methodenentwicklung zur Kühlmittelcharakterisierung

Ausgangssituation	verschiedene Einflussfaktoren auf die Kühlmittelqualität, Interpretation chemisch-analytischer Messdaten erforderlich, um das Korrosionsschutzvermögen eines Elektrolyten zu bewerten, keine alternative Methode zur chemischen Analytik
Ziel	Methodenentwicklung eines elektrochemischen Schnelltests
Vorgehen	Sensordesign ausgehend vom 3-Elektroden Aufbau, Methodenentwicklung mittels potentiostatischer Halteversuche, Prüfung der Methodenfunktion an Modellfluiden

### **Forschungsschwerpunkt III.**

#### Methodenvalidierung zur Kühlmittelcharakterisierung

Ausgangssituation	Methodennutzung setzt Validierung voraus, Kenntnis über die Bewertung der Messergebnisse sind zu erarbeiten
Ziel	Methodenvalidierung eines elektrochemischen Schnelltests, Charakterisierung realer Kühlmittelqualitäten
Vorgehen	Validierung der entwickelten Methode im Hinblick auf Wiederholbarkeit und Richtigkeit, Prüfung eines Anwendereinflusses, Anwendung an real gealterten Kühlmittelqualitäten

## **4 Bewertung von Alterungsphänomenen**

## 4.1 Methodenanpassung Alterungsversuche

Ziel der Methodenanpassung ist die Generierung einer differenzierten Aussage zur thermisch-oxidativen Alterung des Betriebsstoffes Kühlmittel. Fragestellungen nach dem Einfluss des Volumen-Flächen-Verhältnisses oder dem Einfluss temperierter Werkstoffoberflächen, konnten mit bisherigen Prüfaufbauten nur ungenügend beantwortet werden.

In Anlehnung an den Korrosionstest für Aluminiumgusslegierungen nach ASTM D4340 [93] wird auf den identischen Versuchsaufbau im Hinblick auf die Kombination aus Werkstoffprobe, Glaszylinder, Druckluftversorgung, Verspann- und Heizeinheit zurückgegriffen. Als Kühlmittel dient eine Mischung aus 40 Vol% Kühlmittelkonzentrat und 60 Vol% destilliertem Wasser. Diese Mischung wird folgend als Kühlmittel  $KM_A$  bezeichnet.  $KM_A$  ist ein handelsübliches Kühlmittel für Fahrzeuge auf Basis von Monoethylglykol. Die Korrosionsschutzinhibierung des Produktes basiert auf einer Kombination aus organischen und anorganischen Inhibitoren<sup>20</sup>. Die zylindrischen Probekörper bestehen, wenn nicht anders erläutert, aus einer AlSi10Mg(Cu)-Gusslegierung. Diese dient als wärmeübertragende Fläche zum Aufheizen des Fluids. Für einen vollständigen Versuchsablauf werden vier Glassäulen entsprechend dem Versuchsaufbau in Abbildung 2.7 benötigt.

Die Glassäulen werden abweichend zur Methode in der Norm ASTM D4340 abgestuft mit 500 ml, 200 ml, 100 ml und 50 ml Kühlmittel befüllt. Die Wahl der verschiedenen Füllvolumen führt zu einem variierten Volumen-Flächen-Verhältnis (V/A-Verhältnis<sup>21</sup>) zwischen dem Kühlmittelvolumen und der Bauteiloberfläche des Aluminiumprüfkörpers. Die in Tabelle 4.1 aufgeführten V/A-Verhältnisse für ein Realsystem wurden als Näherung an die Aluminiumoberflächen in einem aktuellen Fahrzeugkühlsystem ermittelt.

Aufgrund der verschiedenen V-A-Verhältnisse bilden sich verschiedene mittlere Kühlmitteltemperaturen aus, da sich die Wärmeabgabe über die unterschiedlich großen Randflächen der Glassäulen als Gradient zur Umgebungstemperatur einstellt. Das Kühlmittel erfährt in den Säulen eine Konvektion, die zu einer Durchmischung führt. Der Druck von 2,6 bar wird, wenn nicht anders beschrieben, mittels Druckluft aufgebracht. Über die Temperaturregelung wird versuchsabhängig eine konstante Prüfkörpertemperatur mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 1$  °C eingestellt. Die Kombination aus Oberflächentemperatur und Druck führt dazu, dass sich über die gesamte Versuchsdauer von 168 h kein Sieden des Testfluides einstellt.

Nach Versuchsende wird jeweils aus einem homogenisierten Gemisch des gesamten Füllvo-

**Tabelle 4.1:** Volumen-Flächen-Verhältnisse nach dem in 2.5.2 beschriebenen Versuchsaufbau und Abschätzung eines realitätsnahen V/A-Verhältnisses

	Glassäule nach ASTM 4340 - 10				Realsystem
Füllvolumen, ml	500	200	100	50	12500
V/A-Verhältnis, mm	300	120	60	30	30-60

<sup>20</sup> SiOAT-Technologie: Silikate und organische Säuren (organic acid technology) bilden den Korrosionsschutz aus

<sup>21</sup> V/A-Verhältnis [mm]: Beschreibt die Höhe der Flüssigkeitssäule, die auf der zu prüfenden Oberfläche steht.

lumens der einzelnen Säulen eine Probe entnommen und im Vergleich zur Nullprobe bewertet. Der pH-Wert und eine ionenchromatographische Analyse der Abbauprodukte von Monoethylenglykol liefern für die Charakterisierung von Oxidationsprozessen sinnvolle Analysegrößen.

Der Aufbau ermöglicht damit eine Variation von Prüfkörpertemperatur, Prüfkörperwerkstoff, Kühlmittelvolumen, Kühlmittelart, Versuchsdauer und Gasart zum Erzeugen des Gegendrucks. Diese Variabilität kann für Parameterstudien genutzt werden, um unter verschiedenen Bedingungen die Einflussfaktoren auf den Betriebsstoff Kühlmittel zu charakterisieren.

## 4.2 Bewertung realer Kühlmittelqualitäten

Im Anschluss an verschiedene Vorversuche wurde sowohl der thermische Einfluss als auch der Werkstoffeinfluss auf die Kühlmittelalterung von Muster  $KM_A$  untersucht. In einer Folgeversuchsreihe wurde unter dynamischen Randbedingungen ebenfalls eine thermisch-oxidative Kühlmittelbelastung generiert, um daraus einen Vergleich im Hinblick auf die Fluidodynamik abzuleiten.

Die in Kapitel 2.4.3 aufgeführten Faktoren führen zu einer Minderung der Kühlmittelqualität. Mit dem Fokus auf die thermische Basisträgeralterung liegt der Hauptaspekt der Betrachtungen bei EG-basierenden Kühlmitteln auf der Entstehung von Abbauprodukten wie Glykolat- und Formiatverbindungen. Die Entstehung der organischen Säuren Glykolsäure (Glykolation) und Ameisensäure (Formiation) führen zu einer Verringerung des pH-Werts. Bei der Zusammenstellung von Daten aus Realproben sei darauf verwiesen, dass der pH-Wert auch von anderen Faktoren, wie zum Beispiel dem Eintrag von Flussmitteln, hin zu geringeren Werten beeinflusst werden kann.

Als Neukühlmittel wird folgend der Ausgangszustand des ungealterten Betriebsstoffs bezeichnet, der nicht mit dem Fahrzeugkühlsystem in Kontakt gekommen ist, Tabelle 4.2. Die bestmöglichen Stoffeigenschaften des Betriebsstoffs dienen als Ausgangsbasis zur Beschreibung der Kühlmittelalterung. Der Vergleich zu, unter realen Bedingungen, gealterten Kühlmitteln liefert eine Orientierung für den Grad der thermisch-oxidativen Alterung, die im Folgenden versuchsseitig nachgebildet werden soll.

**Tabelle 4.2:** thermisch-oxidative Kühlmittelalterung am Beispiel eines Neukühlmittels und zweier in Fahrzeugen real gealterter Kühlmittel, die in Ihrem Ursprung  $KM_A$  entsprachen

	pH-Wert	Glykolat <i>ppm</i>	Formiat <i>ppm</i>
Neukühlmittel $KM_A$	8,0	< 5	< 5
Realkühlmittel I	7,5	120	51
Realkühlmittel II	6,8	775	286

Als Realkühlmittel I werden eine Gruppe von Kühlmittel bezeichnet, die im Fahrzeugbetrieb Alterung erfahren haben, aber vor dem Hintergrund ihrer chemisch-analytischen Daten noch als funktionstüchtig eingestuft werden. Die Gruppe Realkühlmittel II bildet eine Sammlung von Kühlmitteln, die eine so erhebliche thermische Alterung erfahren haben,

dass ihrer Funktion in Bezug auf den Korrosionsschutz als unzureichend bewertet wird. Die Einordnung erfolgt dabei auf Basis verschiedener Auffälligkeiten, bei denen ein korrosiver Angriff von der kühlmittelführenden Oberfläche des betroffenen Bauteils her erfolgte.

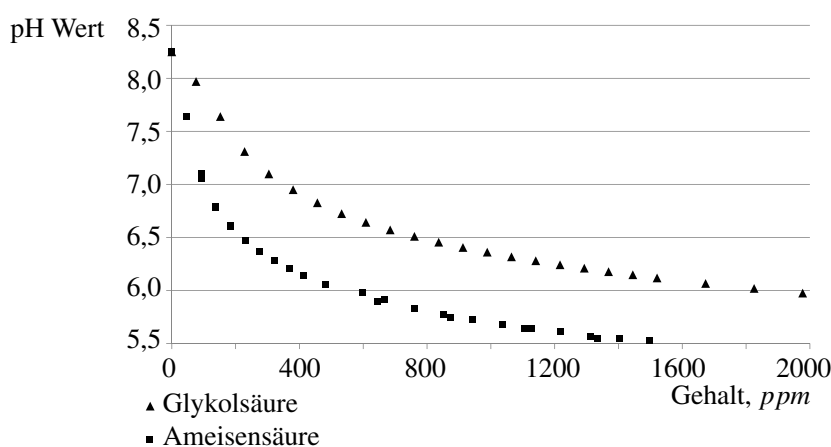
Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, dass bei hoher thermischer Belastung neben der thermisch-oxidativen Kühlmittelschädigung auch andere Mechanismen zu einer Minderung der Kühlmittelqualität führen. So besitzt ein thermisch bedingter, verringerter Gehalt an Korrosionsschutzinhibitoren einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten metallischer Bauteiloberflächen. Dies liegt im Folgenden nicht im Fokus der Betrachtung. Die drei in Tabelle 4.2 dargestellten Kühlmittel unterscheiden sich in ihrem pH Wert insofern, dass dieser unter anderem durch zunehmende Oxidationsprodukte absinkt.

Die Gehalte von Glykolat und Formiat können in real gealterten Kühlmittelproben etwa im Verhältnis 1 zu 2,5 (Formiat zu Glykolat) nachgewiesen werden. Da die thermische Schädigung über die Charakterisierung des Glykolat- und Formiatgehalts ausreichend beschrieben ist, wird im Folgenden auf darüber hinaus entstehende Oxidationsprodukte wie Acetate, Oxalate etc. nicht eingegangen.

### 4.3 Bewertung künstlicher Alterungsphänomene

Wie bereits in Kapitel 2.4.3 erwähnt können unterschiedliche Faktoren zu einer Verringerung des pH Werts führen. Um den Einfluss von Oxidationsprodukten im Hinblick auf die Veränderung des pH Werts bewerten zu können, wurden Neukühlmittel ( $KM_A$ ) jeweils mit Ameisensäure und Glykolsäure titriert. Der Eintrag organischer Säuren führte dabei erwartungsgemäß zu einer Verringerung des pH Werts. Die Titration soll dazu dienen, die Größenordnung der Auswirkung organischer Abbauprodukte einstufen zu können, Abbildung 4.1.

Ein Vergleich mit den in Tabelle 4.2 aufgeführten Realkühlmitteln zeigt, dass das ausschließliche Titrieren von Ameisen- und Glykolsäure zu einem stärkeren Absinken des pH Werts



**Abbildung 4.1:** Titration von Neukühlmittel  $KM_A$  (40 Vol. %) mit einmolarer Ameisensäure ( $pK_s$  : 3,77) und einmolarer Glykolsäure ( $pK_s$  : 3,83)

führt, als die Alterung im Realsystem. So besitzt der in Abbildung 4.1 gezeigte Datenpunkt der Ameisensäuretitration bei 275 ppm bereits einen pH Wert von pH 6,4. Das Realkühlmittel II (Tabelle 4.2) weist dagegen bei 286 ppm Formiat und weiteren 775 ppm Glykolat einen höheren pH Wert von pH 6,8 auf. Eine Erklärung für diesen Unterschied zum Realsystem kann unter anderem die Bildung basischer Reaktionsprodukte (z.B.  $Al(OH)_3$ ) bei parallel zur Basisträgeralterung ablaufenden Korrosionsreaktionen liefern, vergleiche Kapitel 4.8. Ein weiterer Unterschied zwischen der direkten Säuretitration und einer realen thermischen Oxidation wird durch den basischen pH-Wert realer Kühlmittel verursacht. Dabei entstehen im basischen Milieu nicht direkt die organischen Säuren als Oxidationsprodukt.

#### 4.4 Bewertung der Kühlmittelkonvektion

Zur Überprüfung einer ausreichenden konvektiven Durchmischung innerhalb des Säulenvolumens, wurden in zwei Versuchen Proben aus unterschiedlichen Entnahmehöhen direkt nach Durchführungsende analysiert. Nach Abschluss eines Versuches mit 500ml Füllvolumen wurde dabei keine Probe des homogenisierten Gesamtgemisches entnommen, sondern jeweils eine Probe aus 250mm, 150mm und 50mm Abstand zur Werkstoffprobe. Die Analyseergebnisse der Oxidationsprodukte dokumentieren ausschließlich Unterschiede im Streubereich<sup>22</sup> der pH-Wert Messung und der genutzten ionenchromatographischen Methode, Tabelle 4.3. Die Konvektion ist somit als ausreichend zu bewerten, um thermische Oxidationsprodukte im gesamten Prüfvolumen homogen zu verteilen.

**Tabelle 4.3:** Analysedaten von je drei Kühlmittelproben aus verschiedenen Füllhöhen im Vergleich zur Nullprobe vor Versuchsbeginn

	Entnahmehöhe mm	pH-Wert	Glykolat ppm	Formiat ppm
Nullprobe $KM_A$	-	8,0	< 5	< 5
$KM_{A,500ml}$	250	7,8	21	5
$KM_{A,500ml}$	150	7,8	20	5
$KM_{A,500ml}$	50	7,8	21	5
Nullprobe $EG$	-	6,2	< 5	< 5
$EG_{500ml}$	250	4,2	25	10
$EG_{500ml}$	150	4,2	24	10
$EG_{500ml}$	50	4,3	25	9

Die Messungen zeigen zudem erste Unterschiede zwischen Nullprobenqualität und der Alterung von 500ml nach 168h bei 145 °C Prüfkörpertemperatur. Im Parallelversuch wurde eine Mischung aus destilliertem Wasser und 40 Vol.% EG identischen Versuchsbedingungen ausgesetzt. Das vollständig formulierte Kühlmittel weist dabei eine deutlich kleinere Verringerung des pH Wertes auf, was auf die pH-Pufferwirkung der einzelnen Komponenten neben dem Basisträger EG zurückzuführen ist, Tabelle 4.3. Auf die spezifischen Komponenten eines vollformulierten Kühlmittels wird im Folgenden nicht weiter eingegangen. Informationen finden sich dazu unter anderem in [32] [85] [100] [101] [102] [103].

<sup>22</sup> Messwertgenauigkeiten: pH:  $\pm pH 0,05$ ; IC:  $\pm 10\%$

**Tabelle 4.4:** chemische Analysedaten von fünf Oxidationsversuchen in Anlehnung an ASTM D4340 unter Nutzung von AlSi10Mg(Cu)-Prüfkörpern bei 145 °C Prüfkörpertemperatur

	Versuche mit 100ml Füllhöhe			Versuche mit 50ml Füllhöhe		
	pH-Wert	Glykolat	Formiat	pH-Wert	Glykolat	Formiat
		ppm	ppm		ppm	ppm
$x_1$	7,2	120	14	7,3	190	23
$x_2$	7,3	112	14	7,3	174	24
$x_3$	7,3	114	14	7,2	178	24
$x_4$	7,3	125	16	7,2	197	26
$x_5$	7,3	119	14	7,3	169	21
$\bar{x}$	7,27	118,0	14,4	7,29	181,6	23,5
$x_{min}$	7,2	112	14	7,2	169	21
$x_{max}$	7,3	125	16	7,3	197	26
$2\sigma_x$	0,1	10,3	1,8	0,1	22,9	3,5
$2\sigma_x$ [%]	1,3	8,7	12,4	1,7	12,6	15,0

#### 4.5 Bewertung der Wiederholbarkeit

Aus der Bewertung der Wiederholbarkeit von pH-Wert, Glykolat- und Formiatgehalt ergibt sich eine Aussage zur versuchsbedingten Messwertstreuung. Die Charakterisierung dieser Streuungen wird folgend benötigt, um Vergleiche zwischen verschiedenen Prüfergebnissen abzuleiten.

Der Nachweis der Wiederholbarkeit wurde mit den Füllvolumen 50ml und 100ml erbracht, da das V-A-Verhältnis zu den höchsten Gehalten an Oxidationsprodukten im Kühlmittel führt. Es wurden jeweils fünf Versuche durchgeführt und wie in den Tabellen 4.4 aufgelistet ausgewertet. Als Prüfkörperwerkstoff wurde AlSi10Mg(Cu) gewählt. Die Proben temperatur betrug im Versuch 145 °C. Zur Bewertung der Wiederholbarkeit im Hinblick auf das Oxidationsverhalten wurden aus den Versuchen die prozentualen Abweichungen der doppelten Standardabweichung bestimmt. In der Annahme einer normalverteilten Menge von Messwerten ergibt sich damit eine prognostizierte Wiederholbarkeit für 95,45 % der Versuchsergebnisse, [104].

Die Streuungen der Messwerte ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung von Versuchseinflüssen und Einflüssen der chemischen Analytik. In erster Näherung liegt die Messwertstreuung durch die Versuchsdurchführung in der Größenordnung des Fehlers der ionenchromatographischen Analyse zur Bestimmung der Gehalte von Glykolat und Formiat. Die Tatsache, dass sich sämtliche Maximalwerte der 50ml- und 100ml-Versuche (Tabelle 4.4) aus den Werten von  $x_4$  ergeben, lässt darauf schließen dass an dieser Stelle ein versuchsseitiger Einfluss ursächlich sein könnte. Beide Versuche wurden auf derselben Anlage durchgeführt.

Die Streuung  $\sigma_x$  der ermittelten pH-Werte liegt wie die der Oxidationsprodukte geringfügig über der verfahrensbedingten Messwertstreuung. Der versuchsseitige Fehlereinfluss ist an diesem Beispiel ebenfalls in der Größenordnung des messtechnisch bedingten Fehlers einzuordnen. Im Vergleich zeigen sämtliche Versuchsergebnisse aus den Versuchen mit 50ml Füllvolumen eine höhere Streuung der Analysedaten im Vergleich zu den Ergebnissen aus Versuchen mit 100ml Füllvolumen. Dies ist, da unter identischen Bedingungen analysiert,

**Tabelle 4.5:** Darstellung des Einflusses von 1 mg zusätzlichem Glykolat auf den prozentualen Fehler im Vergleich zum Gesamtergebnis aus Tabelle 4.4

	Versuch 50ml	Versuch 100ml
zusätzlicher Eintrag, mg	1	1
zusätzlicher Eintrag, mg/l	20	10
$\bar{x}_{Glykolat}$ , mg/l	181,6	118,0
Messwert gesamt, mg/l	201,6	128,0
Fehler anteilig, %	11,0	8,5

ausschließlich auf die vorliegenden Versuchsbedingungen zurückzuführen.

Aus den verschiedenen Füllhöhen ergeben sich zwei Ansätze für eine Erklärung. Der geringere Füllstand in den 50 ml-Versuchen führt zu einer geringeren Benetzung der Glassäulen. Die Wärmeabfuhr kann daher beispielsweise durch Wandstärkeunterschiede unterschiedlich ausgeprägt sein. Bei einer doppelt so großen benetzten Wandfläche haben mögliche lokale Phänomene einen geringeren Einfluss auf die Wärmeabfuhr insgesamt.

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung der Streuungen ergibt sich aus den Füllvolumen. Die dadurch hervorgerufenen unterschiedlichen Verdünnungen führen bei *absoluten* Schwankungen der sich bildenden Oxidationsprodukte zu unterschiedlichen Ergebnissen bei der Bestimmung der *auf das Volumen bezogenen* Gehalte an Oxidationsprodukten. Für das Beispiel einer absoluten Erhöhung des Glykolatgehalts um 1 mg ist dies in Tabelle 4.5 für die Mittelwerte der in Tabelle 4.4 aufgeführten Glykolatgehalte dargestellt. Die Fehlerdifferenz zwischen beiden Beispielen liegt demnach bei 2,5 %.

Die Wiederholbarkeit der angepassten Versuchsdurchführung in Anlehnung an ASM D4340 ist damit quantitativ bewertet und kann bei der Charakterisierung weiterer Einflussgrößen für die Ergebnisbewertung herangezogen werden.

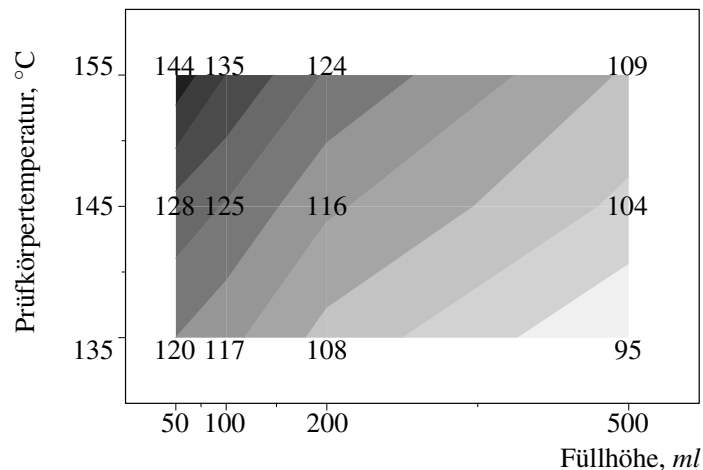
## 4.6 Bewertung des Temperatureinflusses

Die Charakterisierung der thermisch induzierten Oxidation erfordert eine Kenntnis der thermischen Randbedingungen, denen das Kühlmittel ausgesetzt ist. Im Versuchsaufbau wird die Prüfkörpertemperatur als Regelgröße konstant auf einem Niveau gehalten und ist damit als hinreichend bekannt zu bewerten. Die sich im Kühlmittel einstellende Fluidtemperatur ist unter anderem von der Prüfkörpertemperatur abhängig und muss daher messtechnisch ermittelt werden.

Im Anschluss an die Darstellung der Kühlmitteltemperaturen bei verschiedenen versuchsseitigen Randbedingungen, wird der thermische Einfluss auf die Kühlmittelalterung bewertet. Die Kühlmitteltemperatur stellte sich als Gleichgewicht zwischen Wärmezufuhr über den Prüfkörper und Wärmeabfuhr über die Säulenwand und das auf der Flüssigkeitssäule stehende Gasvolumen ein. Um dies zu dokumentieren wurde die Kühlmitteltemperatur in einem Abstand von 30 mm zur Probenoberfläche vermessen, Abbildung 4.2.

Die Wärmeabfuhr über die Glaszylinderwand und die Konvektion in das in der Glassäule befindliche Kühlmittel, führen je nach Versuch zu einer Verringerung der Kühlmitteltempe-

ratur zwischen 11 und 46 °C. Eine weitere Ermittlung der Kühlmitteltemperaturen in einem Abstand von 60 mm zur Prüfkörperoberfläche zeigt nur geringfügige Temperaturänderungen (< 2 K) im Vergleich zu Messungen bei 30 mm Abstand. Dies ist ebenfalls ein Nachweis für einen ausgeprägten, konvektiven Flüssigkeitsaustausch innerhalb der Säulen. Die ermittelte Temperaturverteilung bietet die Basis für die Bewertung der entstandenen oxidativen Abbauprodukte, die im folgenden Abschnitt betrachtet werden.

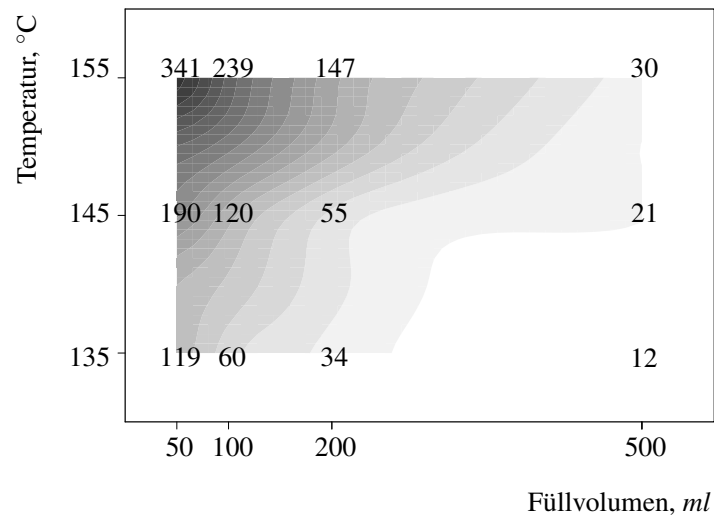


**Abbildung 4.2:** Kühlmitteltemperaturen in 30 mm Abstand zur Prüfkörperoberfläche, 5 °C je Graustufe

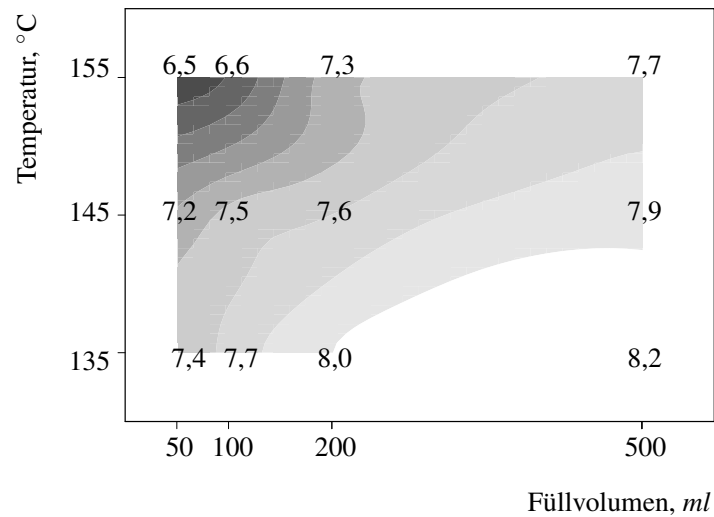
Während der Methodenanpassung wurden Versuche mit verschiedenen abgestuften Prüfkörpertemperaturen bei sonst identischen Parametern durchgeführt. Die Ergebnisse dokumentieren dabei einen abnehmenden pH-Wert a) bei Zunahmen der Prüfkörpertemperatur und b) bei Verringerung des Füllvolumens. Weiterhin wurde die Bildung der Oxidationsprodukte Formiat und Glykolat als die wesentliche Einflussgröße im Hinblick auf einen verringerten pH-Wert im Gesamtvolumen festgestellt. Ziel der Versuchsreihen war die Charakterisierung der Oxidationsneigung des Kühlmittels  $KM_A$  unter verschiedenen thermischen Bedingungen.

Bei der Bewertung sind einerseits die thermischen Randbedingungen, als auch die verschiedenen Volumen-Flächen-Verhältnisse zu beachten. Oxidationsprodukte, die im direkten Umfeld der Phasengrenze entstehen, erfahren durch verschiedene Füllvolumen unterschiedlich starke Verdünnungen im Gesamtvolumen.

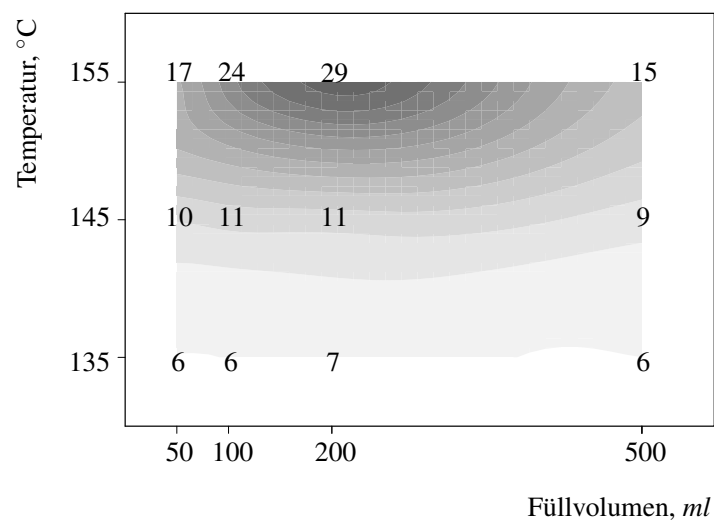
Die Auswertung der Ergebnisse führt zu der Erkenntnis, dass sich auch bei der Wahl verschiedener Randbedingungen ähnliche Alterungszustände des Fluids generieren lassen. In Abbildung 4.3 sind die Datensätze aus den Versuchen mit vier Füllhöhen für drei verschiedene Prüfkörpertemperaturen für den Glykolatgehalt (a) und den pH Wert (b) dargestellt. Der Alterungsversuch bei 135 °C mit 50 ml Füllvolumen ergibt im Hinblick auf den Glykolatgehalt ein vergleichbares Ergebnis zum Versuch bei 145 °C mit 100 ml Füllvolumen. Die zweite Vergleichsgruppe bilden der Versuch bei 145 °C mit 50 ml Füllvolumen und die Versuche bei 155 °C mit 100 ml und 200 ml Füllvolumen. Eine Steigerung der Oberflächentemperatur um 10 K von 135 °C auf 145 °C schädigt demnach etwa das doppelte Kühlmittelvolumen



(a) Glykolatgehalt, 20 ppm je Graustufe



(b) pH-Wert, pH 0,2 je Graustufe



(c) Glykolatmenge, 2 mg je Graustufe

**Abbildung 4.3:** Darstellung von Glykolatgehalt (a), pH-Wert (b), und absolut entstandener Menge an Glykolat (c) nach Oxidationsversuchen mit abgestuften Füllhöhen und verschiedenen Prüfkörpertemperaturen

ähnlich stark. Die Temperatursteigerung um  $10K$  von  $145^{\circ}\text{C}$  auf  $155^{\circ}\text{C}$  führt im Vergleich dazu zu einer vergleichbaren Schädigung des etwa dreifachen Kühlmittelvolumens.

An dieser Stelle sei auf die Zusammenhänge der chemischen Reaktionskinetik nach Arrhenius verwiesen, nach dem die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in exponentieller Beziehung zur Temperatur steht. Zusammenfassend bestätigen die Ergebnisse in erster Näherung die These, dass sowohl eine erhöhte Prüfkörpertemperatur, als auch ein verringertes Volumen-Flächen Verhältnis zu einem erhöhten Gehalt an Oxidationsprodukten beitragen.

Der Gehalt an Oxidationsprodukten korreliert mit der Abnahme des pH-Wertes, Abbildung 4.3 (a), (b). Die höchste Abnahme im pH-Wert auf einen Wert von  $pH$  6,5 resultiert aus der intensivsten oxidativen Belastung des Fluids, das einen Glykolatgehalt von  $341\text{ ppm}$  aufweist. Durch die unterschiedlichen Füllvolumen wurden unter anderem die an der Phasengrenze (Prüfkörperoberfläche) entstandenen Oxidationsprodukte im Gesamtvolumen verdünnt und führten somit bei höheren Füllvolumen zu vergleichsweise geringen Gehalten.

Bei einer volumenunabhängigen Betrachtung der absolut entstandenen Mengen an Oxidationsprodukten, korreliert das absolute Glykolatgewicht hinreichend mit den drei Temperaturniveaus, Abbildung 4.3 (c). Die Versuche bei  $135^{\circ}\text{C}$  führen demnach zu den geringsten, die Versuche bei  $145^{\circ}\text{C}$  zu mittleren und die Versuche bei  $155^{\circ}\text{C}$  zu den höchsten durch Oxidation entstandenen Mengen an Glykolat. Auffällig ist bei dieser Betrachtungsweise, dass nicht wie in Abbildung 4.3 (a) der Versuch bei  $155^{\circ}\text{C}$  und  $50\text{ ml}$  Füllvolumen zur höchsten absoluten Glykolatmenge führt.

Für die Erläuterung dieses Phänomens können zwei Thesen aufgestellt werden. Einerseits führt eine Zunahme von Oxidationsprodukten zur Verschiebung des chemischen Reaktionsgleichgewichtes zu Gunsten der Reaktionsprodukte. Zur Bewertung dieses Einflusses wird in Anlehnung an das Massenwirkungsgesetz die Stoffmenge von Edukt (Ethylenglykol) und Produkt (Glykolsäure) verglichen. Einer Stoffmenge von etwa  $7\text{ mol/l}$  EG stehen dabei weniger als  $10\text{ mmol/l}$  Glykolat gegenüber. Eine Hemmung der Reaktion kann auf dieser Basis vernachlässigt werden. Versuche mit erheblichen höheren Gehalten ( $>650\text{ mmol}$  Glykolat) wurden von Clifton [79] unter Zugabe der zu den organischen Säuren äquivalenten Natriumsalzen<sup>23</sup> durchgeführt und zeigten einen Einfluss auf die Bildung von Oxidationsprodukten. Im Rahmen einer zweiten These wird davon ausgegangen, dass abhängig vom Systemzustand die Kühlmitteloxidation an verschiedenen Orten im Reaktionsraum stattfinden kann. Die höchste Fluidtemperatur herrscht auf Grund von Konvektion und Abkühlung über die Wandung des Reaktionsgefäßes, an der Prüfkörperoberfläche. Wie bereits in Kapitel 2.4.2 beschrieben ist eine Aktivierungsenergie zur Oxidation von Ethylenglykol notwendig. Diese ist primär an der Prüfkörperoberfläche gegeben. Die an der Oberfläche entstehenden Oxidationsprodukte werden in den Versuchen bei  $135^{\circ}\text{C}$  und  $145^{\circ}\text{C}$  demnach nur verschieden hoch in den unterschiedlichen Füllvolumen verdünnt. Daher bestehen keine erheblichen Differenzen zwischen den absoluten Glykolatmengen der Versuche bei  $135^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta_{min}^{max}$ :  $1\text{ mg}$ ) und  $145^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta_{min}^{max}$ :  $2\text{ mg}$ ).

Bei Oberflächentemperaturen von  $155^{\circ}\text{C}$  stellt sich ein dazu abweichendes Bild dar. Die absoluten Glykolatmengen differieren hierbei deutlich ( $\Delta_{min}^{max}$ :  $14\text{ mg}$ ). Es ist davon auszugehen, dass die Bedingungen *im Volumen* bereits eine Kühlmitteloxidation ermöglichen und

<sup>23</sup>  $510\text{ mmol}$  Natriumglykolat,  $74\text{ mmol}$  Natriumformiat,  $4\text{ mmol}$  Natriumoxalat

unter diesen Bedingungen eine intensive Oxidationsproduktbildung auch abseits der Bauteiloberfläche stattfindet. In diesem Falle setzt sich die absolute Menge an Glykolat aus dem im Rahmen der Oberflächenoxidation am Prüfkörper entstehenden und dem im Zuge der volumenabhängigen Oxidation entstehenden Glykolat zusammen. Die höchsten absoluten Mengen an Glykolat wurden im Versuch mit 200 ml Füllvolumen festgestellt. Die Kombination aus einer hohen Grenzflächentemperatur und einem vergleichsweise großen Füllvolumen mit hoher mittlerer Kühlmitteltemperatur, habe zu der ausgeprägten Bildung von oxidativen Abbauprodukten des Monoethylenglykols geführt.

Für die sich unterscheidenden Prozesse werden in Anlehnung an den Ort der Oxidation folgend die Begriffe Phasengrenzenoxidation und Volumenoxidation genutzt, wobei eine Volumenoxidation im gewählten Aufbau immer in Kombination mit einer Phasengrenzenoxidation auftritt.

## 4.7 Bewertung des Zeiteinflusses

Um eine Aussage zur Abhängigkeit des Oxidationsprozesses von den Ausgangsbedingungen im Elektrolyt zu prüfen, wurden Versuche unter gleichen Randbedingungen nach verschiedenen Versuchszeiten verglichen.

Zur Bewertung des Zeiteinflusses wurde der in Kapitel 4.6 beschriebene Versuch bei 145 °C mit den Füllvolumen 50 ml, 100 ml und 200 ml nach einfacher und doppelter Laufzeit beendet. In erster Näherung zeigt sich, dass die Hauptoxidationsprodukte Formiat und Glykolat nach doppelter Versuchsdauer auch in etwa verdoppeltem Gehalt vorliegen. In Tabelle 4.6 sind die Differenzen der Oxidationsprodukte prozentual erfasst, wobei der Gehalt nach 168 Stunden Laufzeit mit 100 % normiert wurde. Die Abweichungen zu einer exakten Verdoppelung liegen im Bereich von  $\pm 25\%$ , Tabelle 4.6. Die im Vergleich zu den Wiederholversuchen vergrößerten Abweichungen können über die längere Versuchslaufzeit und die damit verstärkten Einflüsse von Störgrößen erklärt werden.

Vor diesem Hintergrund kann davon ausgegangen werden, dass die Oxidation des Kühlmittels auch zwischen 168 h und 336 h eine vergleichbare Ausprägung zu der nach 168 h zeigt und damit unabhängig, von den bereits nach 168 h vorliegenden Oxidationsprodukten abläuft.

**Tabelle 4.6:** Prozentualer Zuwachs von thermischen Abbauprodukten nach ein- und zweiwöchiger Laufzeit des Oxidationstests in Anlehnung an ASTM D4340; 100 % entsprechen den Werten des 168 h Versuches

Füllvolumen	$\Delta_{336h 168h}$	
	Glykolat	Formiat
50 ml	216 %	208 %
100 ml	220 %	215 %
200 ml	189 %	177 %

## 4.8 Bewertung des Werkstoffeinflusses

Die Wärmeeinbringung in Kühlsystemen moderner Aggregate erfolgt über eine Vielzahl verschiedener kühlmittelführender Werkstoffoberflächen. Für ein umfassendes Systemverständnis ist daher die Charakterisierung spezifischer Werkstoffeinflüsse auf die Kühlmitteloxidation notwendig.

Rossiter [75] hat den Werkstoffeinfluss auf die Oxidation von EG-Wasser-Mischungen anhand von Autoklavenauslagerungen bereits beschrieben. Im Folgenden sollten nun die Konstruktionswerkstoffe  $X2CrNi1810$ ,  $GJL - 250$  und  $AlSi10Mg(Cu)$  hinsichtlich des Einflusses auf das Oxidationsverhalten untersucht werden. Um den Bezug zur Literatur herzustellen und um ein Beispiel als Vergleichswert heranziehen zu können, wurden vergleichende Prüfungen unter Verwendung von Kupfer durchgeführt.

Folgend wird der Gehalt des primären Oxidationsproduktes Glykolat bei der Nutzung eines Prüfkörpers aus  $X2CrNi1810$  mit den Glykolatgehalten nach Oxidationsversuchen auf Basis der weiteren Werkstoffe verglichen, Tabelle 4.7. Grauguss weist im Vergleich einen um das 1,5-fache, die Aluminiumlegierung  $AlSi10Mg(Cu)$  einen um das 2-fache und Kupfer einen um etwa das 3-fache gesteigerten Glykolatgehalt auf. Deutlich wird ebenfalls, dass sich der pH-Wert mit steigendem Gehalt an Oxidationsprodukten verringert.

Eine Ausnahme bildet hier die Aluminiumlegierung. Trotz einem größeren Gehalt an Glykolat und Formiat besitzt das Kühlmittel einen höheren pH-Wert als das Kühlmittel aus dem Vergleichsversuch auf Basis von Grauguss. Eine mögliche Erklärung dafür liefert die Entstehung basischer Reaktionsprodukte, wie beispielsweise Aluminiumhydroxid. Der von Rositter [75] festgestellte Unterschied zwischen Aluminium und Kupfer auf das Oxidationsverhalten von EG kann damit bestätigt werden.

**Tabelle 4.7:** chemisch analytische Ergebnisse des Oxidationstests bei 145 °C und 100 ml Füllvolumen unter Nutzung verschiedener Prüfkörperwerkstoffe

Werkstoff	pH Wert	Glykolat ppm	Formiat ppm
Nullprobe	8,2	< 5	< 5
$X2CrNi1810$	7,5	64	9
GJL250	7,3	93	11
$AlSi10Mg(Cu)$	7,5	120	14
Kupfer 99,5 %	7,1	178	21

## 4.9 Korrelation zu dynamischen Versuchen

Im Oxidationsversuch in Anlehnung an den Prüfaufbau nach ASTM D4340 erfolgte nur eine temperaturbedingte Konvektion des Kühlmittels. In realen Kühlkreisläufen liegt während des Motorbetriebs in der Regel eine erzwungene Konvektion vor. Zur Bewertung, ob dies auf die Oxidation des Kühlmittels einen Einfluss darstellt, wurde ein Vergleich zur Kühlmittelalterung in einer dynamische Prüfanlage erarbeitet.

Die dynamischen Versuche unter Verwendung der Modularen Heißtestanlage weisen im Vergleich zur Nullprobe nach jeweils 96 Stunden Prüfdauer abnehmende pH-Werte bei zunehmenden Gehalten an Oxidationsprodukten auf. Nach jedem MHTA-Prüfzyklus [85] wurde der Prüfaufbau mit neuen Probekörpern und dem Kühlmittel des Vorgängerversuches betrieben. Für die chemische Analytik wurde dabei nur eine Probe von 20 ml verwendet. So konnte das verwendete Kühlmittel  $KM_A$  in mehreren Schritten definiert thermisch gealtert werden.

Der MHTA-Versuch unterscheidet sich in verschiedenen Punkten von dem auf Basis des Aufbaus nach ASTM D4340. Hauptsächlich ist dabei auf die erzwungene Konvektion des Prüfmediums und die zusätzliche Nutzung einer beheizten Graugussprobe zu verweisen. Das Temperaturprofil an den Oberflächen der beheizten Prüfkörper kann dabei nur als Näherung beschrieben werden. Die Temperaturmessung an den beheizten Prüfkörpern erfolgt an jeweils vier Messstellen 1 mm unterhalb der kühlmittelführenden Bauteiloberflächen. Für AlSi10Mg(Cu) Prüfkörper liegt die über die vier Messstellen gemittelte Temperatur während der Hochtemperaturzyklen bei 165 °C bis 175 °C. Die parallel dazu ermittelte Temperatur der GJL-250 Prüfkörper ergab Messwerte zwischen 202 °C und 211 °C. Die Ergebnisse der Kühlmittelanalysen sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Die Analyse der Oxidationsprodukte

**Tabelle 4.8:** chemisch-analytische Kühlmittelqualität nach mehreren nacheinander durchgeführten Prüfzyklen auf Basis des Standard MHTA Tests

Anzahl MHTA- Prüfzyklen	pH Wert	Glykolat ppm	Formiat ppm
Nullprobe	8,1	< 5	< 5
1	7,6	65	38
2	7,4	102	39
3	7,3	129	44
4	7,2	154	48
5	7,1	174	50

dokumentiert eine Zunahme des Glykolatgehaltes über die Versuchslaufzeit. Die Zunahme korreliert wie in Kapitel 4.3 mit einem abnehmenden pH-Wert. Der Gehalt an thermischen Oxidationsprodukten nach Prüflauf 3 entspricht im Hinblick auf den Glykolat- und Formiatgehalt in etwa dem der Kühlmittelprobe des Realkühlmittels I, Kapitel 4.2.

Im Vergleich zum statischen Oxidationsversuche sind eine längere Versuchslaufzeit und ein erheblich höherer Aufwand zur Vorbereitung jedes einzelnen Prüflaufes notwendig, um einen vergleichbaren Schädigungsgrad im Hinblick auf die Bildung von Glykolat zu erzielen. Zudem wurde nach den dynamischen Versuchen vergleichsweise viel Formiat in den Kühlmittelproben festgestellt. Die Bildung von Formiat aus Ethylenglykol basiert neben der Oxidationsreaktion auf einer Kettenspaltung der C-Atome. Dies ist nur unter erheblichem Energieaufwand möglich und lässt sich mit den höheren Oberflächentemperaturen im dynamischen Versuch erklären.

## 4.10 Fazit und Ausblick

Die abgewandelte Versuchsdurchführung in Anlehnung an ASTM D4340 führte zu thermisch-oxidativen Alterungszuständen der geprüften Kühlmittel, die mit denen verschiedener Realkühlmittel vergleichbar sind. Das Versuchsverfahren wurde weiterhin genutzt, um die Alterung von  $KM_A$  unter verschiedenen Randbedingungen näher zu untersuchen. Über die Variation der Probenkörpertemperatur wurde der Einfluss der mittleren Kühlmitteltemperatur im Vergleich zur Spitzentemperatur dargestellt.

Bei mittleren Kühlmitteltemperaturen kleiner als  $125^\circ\text{C}$  ist die Grenzflächentemperatur demnach der primäre Verursacher für den gesteigerten Gehalt an Oxidationsprodukten und die damit verbundene Verringerung des pH Wertes. Der Oxidationsprozess kann als Phasengrenzenoxidation beschrieben werden. Bei Grenzflächentemperaturen von  $155^\circ\text{C}$  und mit steigender mittlerer Kühlmitteltemperatur wurde ein zusätzlicher Einfluss des Prüfvolumens festgestellt. Dieser Prozess wird als Volumenoxidation bezeichnet.

Der Zeiteinfluss wurde in einem Stichversuch untersucht und ergab für die Bildung der Oxidationsprodukte Glykolat und Formiat ein in erster Näherung lineares Verhalten. Dies entspricht den Feststellungen, die Brown [82] beschrieben hat. Einen Einfluss der Oxidationsprodukte auf die Oxidationsreaktion selbst wurde im Bereich bis zu Gehalten von etwa  $500\text{ ppm}$  nicht festgestellt.

Der ebenfalls untersuchte Werkstoffeinfluss wurde unter den gewählten Versuchsbedingungen für Konstruktionswerkstoffe in Anlehnung an Rositter [76] nachgestellt. Die katalytische Wirkung des Buntmetalls Kupfer ist demnach als deutlicher Einflussfaktor einzustufen. In der Diskussion sind zudem die verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten der geprüften Werkstoffe zu nennen. Die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer (rein) beträgt etwa das Doppelte von Aluminium [105]. Da die Prüfkörpertemperatur und somit näherungsweise auch die Temperatur der Prüfkörperoberfläche identisch eingestellt wurden, ist aus der Wärmeleitfähigkeit der Werkstoffe kein Einfluss ableitbar.

Der Vergleich zwischen statischen und dynamischen Alterungsversuche kann in den folgenden Punkten zusammengefasst werden:

*Veränderung des pH-Werts:* In beiden Versuchen kommt es zu einer vergleichbaren Verringerung des pH-Werts nach Bildung ähnlicher Gehalte an Oxidationsprodukten. Die Korrelation zwischen pH Wert Verringerung und Eintrag von Oxidationsprodukten ist demnach keine Funktion der Fluidodynamik.

*Veränderung des Gehalts an Oxidationsprodukten:* Die Kühlmittelanalysen beider Versuche weisen eine Zunahme von Formiat und Glykolat im Vergleich zur Nullprobe auf. Vor diesem Hintergrund ist davon auszugehen, dass in den verschiedenen Prüfungen hinreichend vergleichbare Oxidationsprozesse stattfinden.

*Verhältnis von Oxidationsprodukten:* Im statischen Versuch beträgt das Verhältnis der Oxidationsprodukte Formiat zu Glykolat in etwa 1 zu 8; im dynamischen Versuch liegt es bei ca. 1 zu 3,5. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass im dynamischen Versuch höhere Spitzentemperaturen aufgetreten sind, die die Formiatbildung begünstigen.

Im Vergleich zwischen dynamischer und statischer Versuchsanordnung konnte ein Vorteil im Hinblick auf die höhere Alterungsgeschwindigkeit im statischen Versuch festgestellt werden. Weiterhin wurde über den Vergleich beider Versuchsarten der Unterschied im Verhältnis der Gehalte vorliegender Oxidationsprodukte deutlich. Diese zusätzliche Aussage kann zukünftig neben der Bewertung der absoluten Gehalte der Oxidationsprodukte ergänzend zur Bewertung unbekannter Kühlmittelproben heran gezogen werden.

Die Generierung der verschieden stark ausgeprägten oxidativen Einflüsse hat ergeben, dass insbesondere die maximale Oberflächentemperatur und der Werkstoff einen Einfluss auf den Eintrag von Oxidationsprodukten ins Kühlmittel besitzen. Basierend auf dieser Kenntnis kann unter Zuhilfenahme bestehender Daten aus CAD Systemen und CFD Simulationen zukünftig eine Abschätzung erfolgen, wie groß der Einfluss einer, in einem bestimmten Betriebspunkt genutzten Baugruppe auf die Kühlmittelschädigung ist, Abbildung 4.4 (a). Das CAD Modell liefert Informationen über die von Kühlmittel benetzte Bauteiloberfläche und den Werkstoff. Über das thermische Modell der Baugruppe einschließlich einer CFD Simulation wird die Bauteiloberflächentemperatur im betrachteten Betriebspunkt für jedes Flächeninkrement bestimmt, Abbildung 4.4 (b).

Eine Zusammenfassung dieser Daten in Intervallen zu 10 Kelvin zeigt die Flächenverteilung thermisch unterschiedlich belasteter Oberflächen, Abbildung 4.4 (c). Dieser Datensatz bildet die Grundlage, um auf Basis von Versuchsergebnissen zur thermisch-oxidativen Bausträgerschädigung aus statischen Versuchen, eine Aussage zum Baugruppeneinfluss auf die Kühlmitteloxidation zu liefern. Weiterhin berücksichtigt die Gruppierung in Gruppen zu 10 Kelvin die vorliegende Unschärfe bei der Bestimmung der Temperaturen direkt an der Kontaktfläche zwischen Fluid und Metall. Diese sind sowohl im Versuch<sup>24</sup>, als auch in der Simulation eine Näherung an die real vorliegenden Temperaturen.

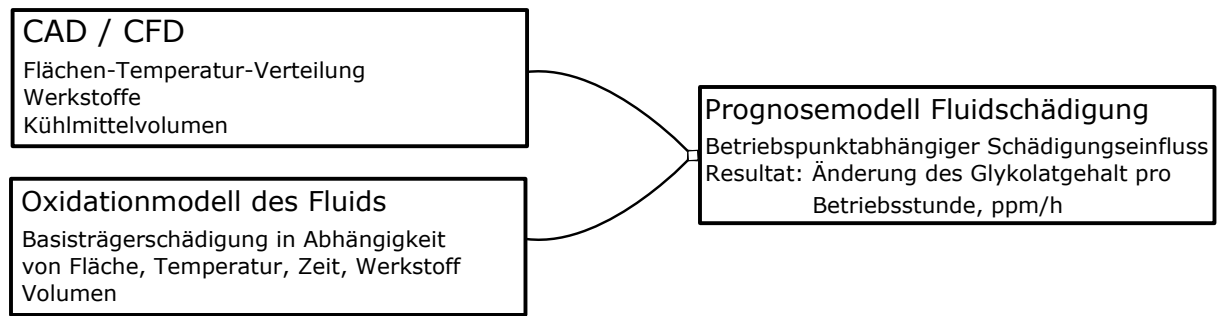
Über die Kombination der Daten ist es zukünftig möglich den Einfluss kleiner, thermische hoch belasteter Oberflächen<sup>25</sup> im Vergleich zu größeren Oberflächen, die moderat hohe Temperaturen aufweisen<sup>26</sup> zu bewerten. Abhängig von den real vorliegenden Temperaturen muss für die Prüfung im abgestuft gefüllten ASTM D4340 Test abgeleitet werden, ob weitere Daten für Temperaturniveaus größer 155 °C notwendig sind, um die Bedingungen an hochbelasteten Bauteiloberflächen nachzustellen.

---

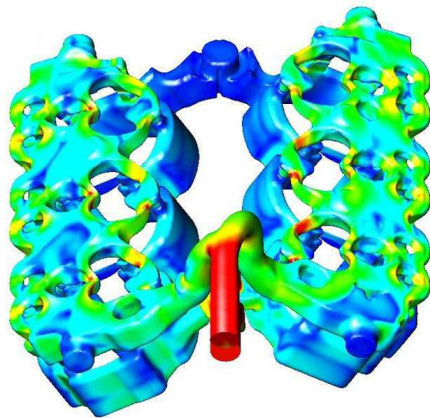
<sup>24</sup> Ein ASTM D4340 Probekörper besitzt zwischen der Bohrung für den Temperatursensor und der von Kühlmittel benetzten Oberfläche einen Abstand von 3 mm

<sup>25</sup> z.B. Abbildung 4.4 (c) Temperaturbereich VI.

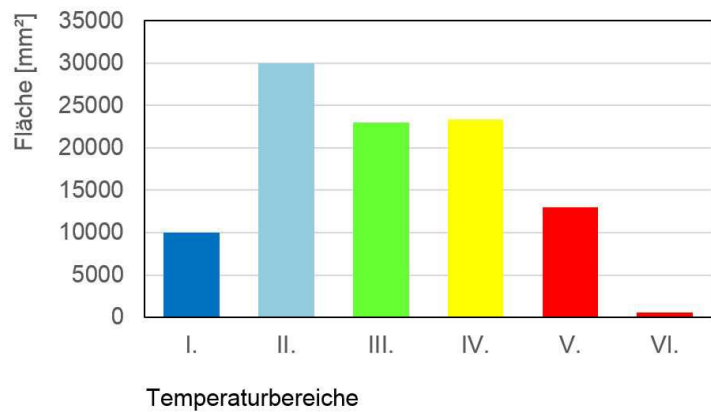
<sup>26</sup> z.B. Abbildung 4.4 (c) Temperaturbereich IV.



(a)



(b)



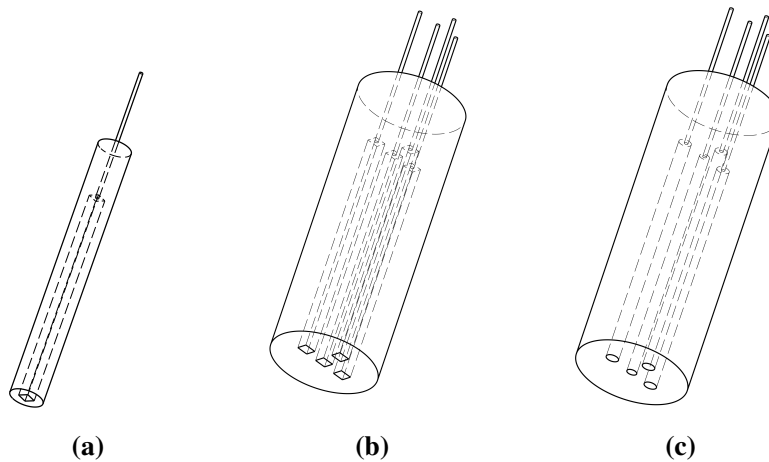
(c)

**Abbildung 4.4:** (a) Schema für eine Prognose der oxidativen Kühlmittelschädigung  
 (b) Resultat einer thermischen CFD-Simulation der Wassermanteloberflächentemperatur am Beispiel eines Zylinderkopfes  
 (c) Flächenauswertung der in (b) farblich differenzierten Oberflächen nach Temperaturbereiche in Intervallen von 10 Kelvin (I.-VI.)

## **5 Methodenentwicklung zur Kühlmittelcharakterisierung**

Im Rahmen der Methodenentwicklung soll eruiert werden, inwieweit das Korrosionsschutzvermögen eines gealterten Kühlmittels elektrochemisch bewertet werden kann. Ziel ist es, ausgehend von den bekannten Labormethoden das Korrosionssystem zu charakterisieren und eine Methode zu entwickeln, die in einer robusten Werkstattanwendung genutzt werden kann. Die Entwicklung eines Schnelltests erfordert spezielle Anforderungen an die Messbedingungen. Eine Aussage zur Charakterisierung soll bereits nach weniger als 30 min gegeben sein. Weiterhin muss eine ausreichende Wiederholgenauigkeit vorliegen, um bereits eine Einfachmessung als valides Ergebnis zu werten.


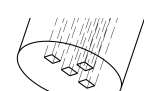
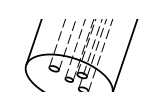
Die Methodenentwicklungen hat sich dabei über drei Hauptphasen erstreckt, Tabelle 5.1. In Vorüberlegungen wurden anhand von Einzelelektroden die drei Werkstoffe 3.1255 (EN-AW-2014), 0.6025 (EN-JL-1040) und 1.4301 (X2CrNi18-10) auf ihre Wechselwirkungen mit verschiedenen Kühlmittelqualitäten hin getestet, Abbildung 5.1 (a). Weiterhin wurden dabei erste Parameter zur Standardisierung der Messung festgelegt. Referenz- und Gegenelektrode des Laborsystems wurden im zweiten Entwicklungsschritt durch einen hochlegierten Chrom-Nickel-Stahl ersetzt und mit der Arbeitselektrode in einer kombinierten Mehrfachelektrode aufgebaut, Abbildung 5.1 (b). Die Optimierung im dritten Teil wurde anhand einer Mehrfachelektrode auf Basis von Elektroden mit rundem Querschnitt durchgeführt, Abbildung 5.1 (c). Hierbei flossen bereits produktionsseitige Anforderungen in das Design der Mehrfachelektrode ein.



**Abbildung 5.1:** Isometrische Darstellung verschiedener Elektrodentypen

- (a) Einzelelektrode, Rechteckquerschnitt
- (b) Mehrfachelektrode, Rechteckquerschnitt
- (c) Mehrfachelektrode, Rundquerschnitt

**Tabelle 5.1:** Auflistung wesentlicher Versuchsschritte der Methodenentwicklung

Phase I		
1	Herstellung abgestufter Schlechtkühlmittel	
2	Werkstoffcharakterisierung	
3	Polarisationsversuche an Aluminiumeinzelelektroden	
Phase II		
4	Freies Korrosionspotential abgestuft gealterter Kühlmittel	
5	Polarisationsversuche zur Grenzwertbestimmung	
6	Messung auf Basis einer Polarisation von 3 V vs. RE	
7	Erarbeitung eines Schlechtkühlmittelstandards	
Phase III		
8	Anpassung der elektrochemischen Methodenparameter	
9	Charakterisierung anhand von zusätzlichen Parametern	

## 5.1 Herstellung abgestufter Schlechtkühlmittel

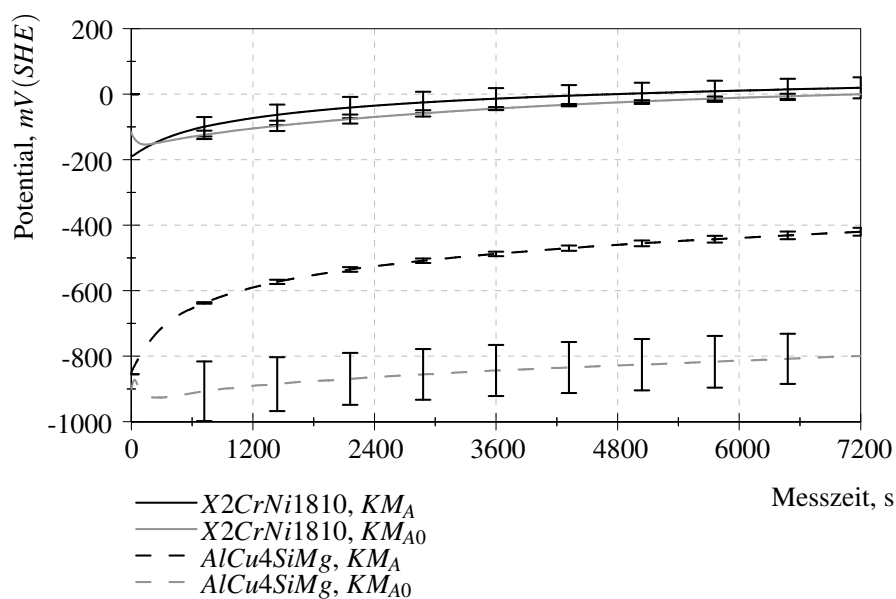
Zur Methodenentwicklung an abgestuft gealterten Kühlmittelproben wurde auf eine Schlechtkühlmittelprobe, die nachweislich keinen ausreichenden Korrosionsschutz besitzt, zurückgegriffen. Diese wurden in drei Verhältnissen mit einer Neukühlmittelprobe gemischt, um Kühlmittel definiert abgestufter Qualitäten zu generieren. Tabelle 5.2 stellt die abgestuften Verhältnisse und eine Auswahl der sich daraus ergebenden chemisch-analytischen Analyseergebnisse dar. Vor dem Hintergrund des im weiteren Verlauf der Untersuchungen festgestellten nichtlinearen Charakters des Korrosionssystems, ist die hier beschriebene Mischung als Modellsystem zielführend, weist aber keine lineare Abstufung des Korrosionsschutzes auf.

**Tabelle 5.2:** chemisch-analytische Messwerte abgestuft gealterter Kühlmittel

Bezeichnung	$KM_A$ Vol. %	$KM_{A0}$ Vol. %	pH-Wert	$SiO_2$ Gehalt mg/L	Glykolat mg/L	Chlorid mg/L
$KM_A$	100	0	8,3	189	< 5	< 5
$KM_{A75}$	75	25	7,9	146	95	16
$KM_{A50}$	50	50	7,5	113	202	25
$KM_{A25}$	25	75	7,1	77	301	35
$KM_{A0}$	0	100	6,8	43	398	46

## 5.2 Werkstoffcharakterisierung

Ausgehend von der Zielsetzung, einen robusten elektrochemischen Schnelltest zu entwickeln, musste zu Beginn die prinzipielle Messanordnung spezifiziert werden. In Anlehnung an eine Drei-Elektroden-Messkette mit Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode, hat sich dabei eine mehrfach nutzbare Elektrodenanordnung auf Basis mehrerer in einem Polymerharz eingebetteter Metallelektroden als sinnvoll herausgestellt. Die in der Mehrfachelektrode genutzten Werkstoffe wurden anfangs auf ihr freies Korrosionspotential in Neukühlmittel ( $KM_A$ ) und geschädigtem Kühlmittel ( $KM_{A0}$ ) bewertet. Die Messergebnisse der freien Korrosionspotentiale, dokumentieren bei der Nutzung von  $X2CrNi1810$  nur geringfügige Unterschiede von maximal  $\pm 20\text{mV}$  zwischen  $KM_A$  und  $KM_{A0}$ . Die Durchführung der Versuche an  $AlCu4SiMg$  ergibt nach einer Versuchslaufzeit von 7200 Sekunden einen deutlichen Unterschied im Potentialverlauf von mehr als  $200\text{mV}$ , Abbildung 5.2. Bei der Nutzung von  $KM_A$  kommt es mit zunehmender Versuchsdauer zu einem Anstieg des freien Korrosionspotentials, was sich auf die Ausbildung einer homogenen Inhibierung zurückführen lässt.



**Abbildung 5.2:** freies Korrosionspotential zweier Elektrodenmaterialien in Kühlmitteln verschiedener Qualitäten

Die Ermittlung der freien Korrosionspotentiale an Grauguss (GJL250) ergibt neben einer hohen Messwertstreuung keine eindeutige Differenzierbarkeit zwischen der Durchführung auf Basis von Neukühlmittel und gealtertem Kühlmittel, Abbildung B.2, B.3. Die Nutzung von Grauguss als Arbeitselektrodenwerkstoff wurde einerseits auf Grund der hohen Streuungen insbesondere bei der Nutzung von Neukühlmittel verworfen. Andererseits werden in aktuellen Motorprojekten aus Gründen des Leichtbaus auch für den Rumpfmotor zuneh-

mend Aluminiumlegierungen genutzt. Das gesteigerte Interesse für das Korrosionsverhalten gegenüber Aluminiumoberflächen wird somit in der Werkstoffwahl für die Arbeitselektrode des Sensors berücksichtigt.

Auf Basis der ermittelten Daten kann von einer nur geringen Interaktion des hochlegierten Chrom-Nickel-Stahls mit verschiedenen Kühlmittelqualitäten ausgegangen werden. Die vom Werkstoff ausgebildete stabile Chromoxid-Passivierung wird als Ursache für die nur geringe Änderung des freien Korrosionspotentials herangezogen.

Im Vergleich zur untersuchten Aluminiumelektrode sind die Änderungen im freien Korrosionspotential als gering einzustufen. Die Ermittlung des Differenzpotentials zwischen Stahl- und Aluminiumelektrode in Kühlmittel ist danach überwiegend von der Phasengrenzreaktion zwischen dem Kühlmittel und der Aluminiumelektrode beeinflusst. Dieses Ergebnis führte zur Entscheidung, einen hochlegierten Chrom-Nickel-Stahl als Referenz- und Gegen-Elektrodenwerkstoff im Rahmen der Entwicklung einer Multielektrode zu nutzen.

### 5.3 Bewertung von Aluminiumeinzelelektroden

Anhand der elektrochemischen Charakterisierung von Kühlmitteln definiert abgestufter Qualität wird im Folgenden die Anodenreaktion als Kernelement einer späteren Sensorfunktion bewertet. Auf Basis der Messdaten soll geprüft werden, inwieweit eine Abhängigkeit zwischen dem chemischen Charakter und den elektrochemischen Eigenschaften einer Probe besteht.

Die *AlSi12* Arbeitselektrode in Form der in Abbildung 5.1 dargestellten Einzelelektrode wurde vor jedem Versuch unter Nutzung von destilliertem Wasser mit Siliciumcarbidschleifpapier der Körnung 600 angeschliffen und anschließend getrocknet. Folgend sind drei Stromdichte-Potential-Verläufe aufgeführt, die das unterschiedliche Korrosionsschutzvermögen von Kühlmitteln verschiedener Qualität darstellen, Abbildung 5.3. Die chemisch-analytischen Ergebnisse der Kühlmittel sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Die anodische Polarisierung ausgehend vom OCP der Elektrode ergibt bei jedem der drei Kühlmittel die Ausbildung eines Plateaus im Stromdichteverlauf von etwa  $0,06 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ .

Der Stromdichte-Potential-Verlauf von  $KM_{A0}$  besitzt ein Durchbruchpotential bei etwa  $-50\text{mV}$ . Als Durchbruch wird in diesem Fall eine Stromdichte größer  $1,0 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  definiert. Die Mischung aus Neukühlmittel  $KM_A$  und Schlechkühlmittel  $KM_{A0}$  zu je  $50\text{Vol.}\%$  führt bei  $+500\text{mV}$  erstmals zu einer Stromdichte größer  $1 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  und besitzt damit ein gegenüber  $KM_{A0}$  verbessertes Korrosionsschutzpotential unter anodischer Polarisation.  $KM_A$  erreicht während der Prüfung zu keiner Zeit eine Stromdichte von  $1 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  und weist damit die beste im Versuch festgestellte Korrosionsschutzfähigkeit gegenüber einer anodischen Polarisation auf. Die Betrachtung der freien Korrosionspotentiale lässt im Versuch keinen Rückschluss auf eine abgestufte Kühlmittelqualität zu. Das OCP für Neukühlmittel  $KM_A$  lag danach bei  $-875\text{mV}$ , das von gealtertem Kühlmittel bei  $-790\text{mV}$  und das einer Mischung aus gleichen Anteilen von  $KM_A$  und  $KM_{A0}$  bei  $-940\text{mV}$ . Die Differenzierung der Kühlmittelqualität auf Basis einer anodischen Polarisation wurde aufgegriffen und als Basis zur nachfolgend beschriebenen Methodenentwicklung genutzt.

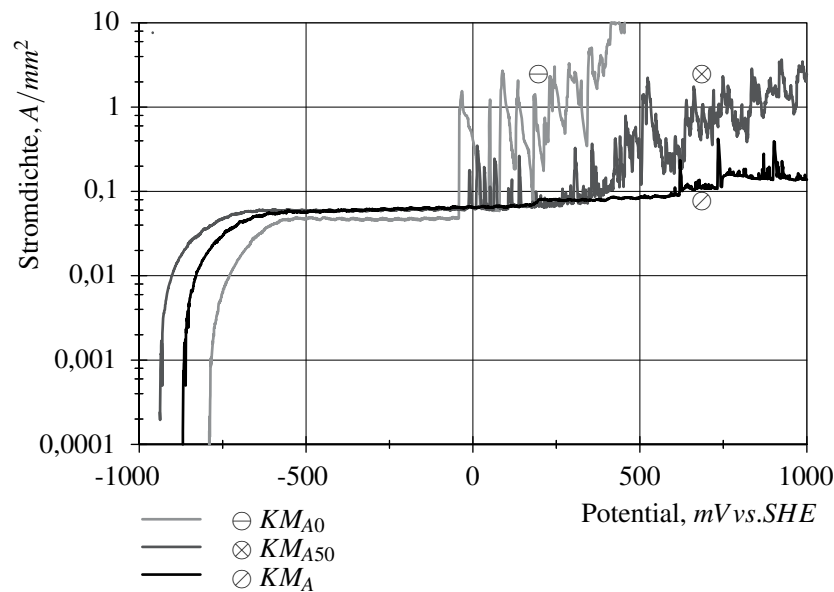


Abbildung 5.3: Stomdichte-Potential-Verläufe dreier Kühlmittel verschiedener Qualität

#### 5.4 Korrosionspotentiale abgestuft gealterter Kühlmittel

Der erste Charakterisierungsansatz auf Basis einer Mehrfachelektrode wurde in Anlehnung an Baboian [53] über die Messung des freien Korrosionspotentials realisiert. Die über jeweils eine Stunde ermittelten Daten dokumentieren den Verlauf des freien Korrosionspotentials der Arbeitselektrode (AlCu4SiMg) gegenüber der als Referenzelektrode dienenden Stahlelektrode (X2CrNi18-10). Es ist dabei darauf zu achten, dass in diesem Fall nur von einer *quasi*-Referenzelektrode ausgegangen werden darf. Wie bereits in Abschnitt 5.2 erwähnt, kommt es auch an der Stahlelektrode zu Veränderungen des freien Korrosionspotentials. Diese sind im Vergleich zu denen der Aluminiumelektrode aber als gering einzustufen. Die freien Korrosionspotentiale nach 3600 s weisen eine Tendenz hin zu höheren Potentialen bei Versuchen mit steigendem Anteil an Neukühlmittel auf, wodurch die Erkenntnisse aus 5.1 bestätigt werden. Die Mittelwerte nach Dreifachbestimmung der OCP liegen in einem Streuband von etwa  $\pm 50 mV$ . Die aus den Mehrfachversuchen ermittelten einfachen Standardabweichungen betragen bis zu  $30 mV$ . Eine eindeutige Differenzierung der einzelnen Kühlmittelansätze kann anhand der freien Korrosionspotentiale bei Versuchsende nicht vorgenommen werden, Abbildung 5.4.

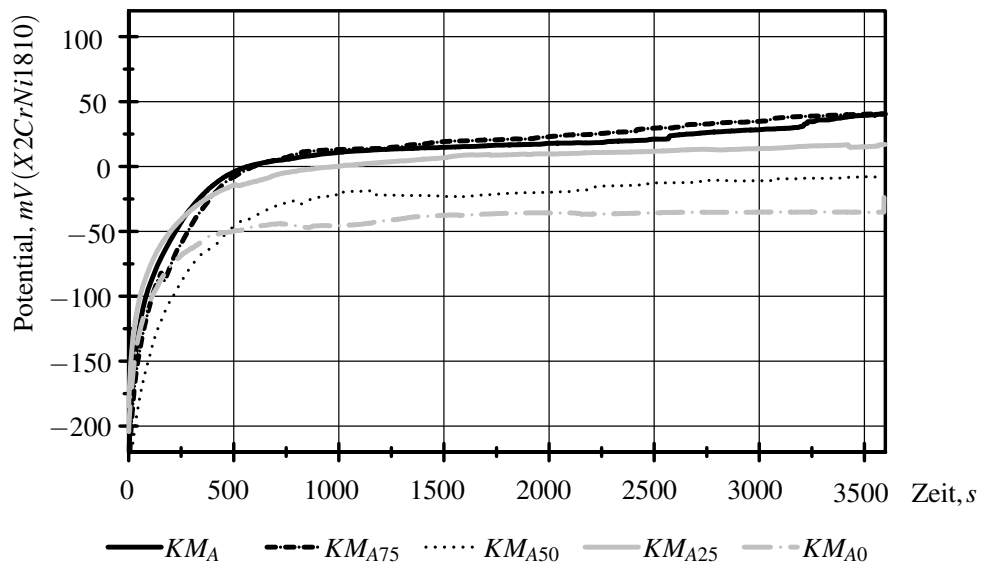


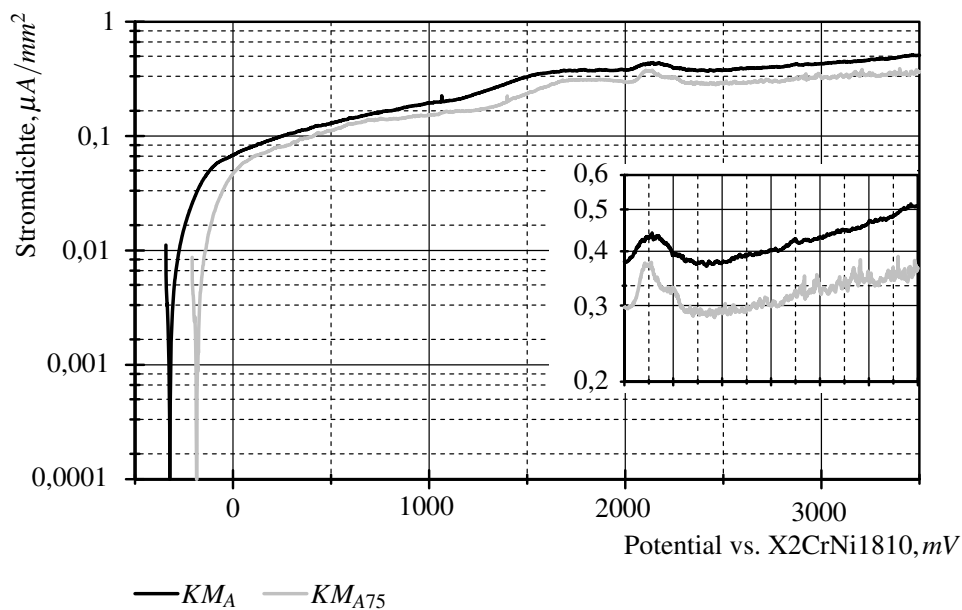
Abbildung 5.4: freie Korrosionspotentiale auf Basis von Kühlmitteln abgestufter Qualität

## 5.5 Ermittlung der Polarisationsparameter

Ziel der folgenden Untersuchungen ist die Ermittlung eines Differenzpotentials zwischen Arbeits- und Referenzelektrode, das eine ausreichende Aussagekraft zur Unterscheidung abgestufter Kühlmittelqualitäten bietet.

Zur Ermittlung dieses Potentials werden sowohl von  $KM_A$  als auch von  $KM_{A75}$  Stromdichte-Potentialverläufe bewertet. Die Wahl der Kühlmittel soll ausgehend vom nur geringen Unterschied zwischen  $KM_A$  und  $KM_{A75}$  als Charakterisierung kleiner Qualitätsunterschiede genutzt werden. Ist für diese ein Methodenansatz gefunden, kann dieser in Folgeversuchen auf weiter abgestufte Qualitäten angewendet werden.

Über die Höhe der Stromdichten wurde in der Auswertung von Mehrfachmessungen keine Differenzierung zwischen den getesteten Kühlmitteln festgestellt. Bei einer Polarisation von etwa  $3000\text{ mV}$  wurde bei sämtlichen Messungen von  $KM_{A75}$  ein deutlich zunehmender transienter Stromdichteverlauf festgestellt, Abbildung 5.5. Transienten der Stromdichte wurden im Zusammenhang mit anfänglicher Korrosion beispielsweise von Bierwirth [46] beschrieben. Als Ursache für einen kurzfristigen, transienten Stromdichteanstieg kann beispielsweise die Bildung von Lochkeimen herangezogen werden. Insbesondere durch äußere Faktoren wie Polarisation, Temperaturänderung oder auch die Anwesenheit von Chloridionen können sich an der Phasengrenze Lochkeime bilden, die zu einer kurzzeitigen Schwächung der Passivierung und damit zu kurzfristigen Anstiegen im Stromdichteverlauf führen. Die Stromdichtetransienten bei einer Polarisation ab etwa  $3000\text{ mV}$  ließen sich in Mehrfachmessungen reproduzierbar nachstellen und wurden in Folgeversuchen für die Unterscheidung weiterer abgestufter Kühlmittelqualitäten genutzt.



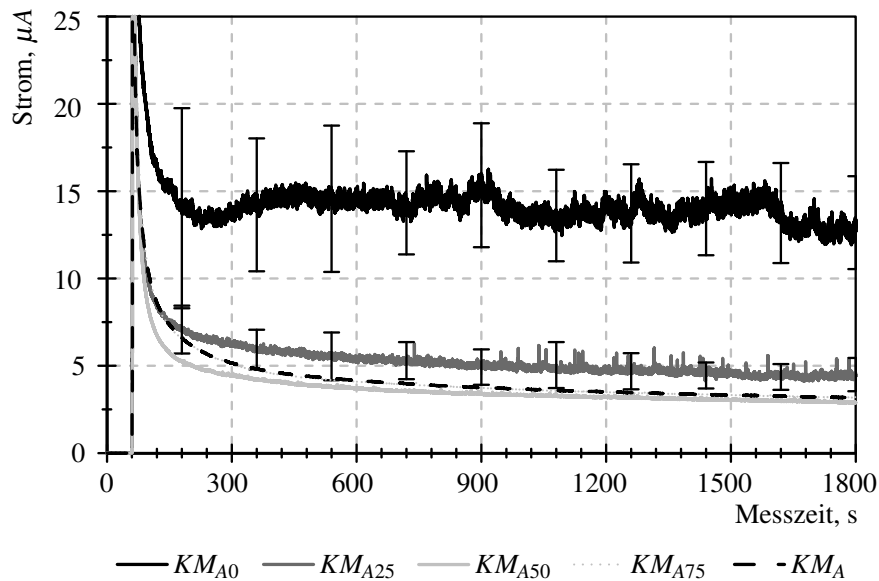
**Abbildung 5.5:** Stromdichte Potential Verläufe auf Basis zweier Kühlmitteln abgestufter Qualität. Der vergrößerte Diagrammausschnitt zeigt den transienten Stromdichteverlauf von  $KM_{A75}$  im Vergleich zu  $KM_A$

## 5.6 Charakterisierung anhand von potentiostatischen Halteversuchen

Mit dem Ziel den in Tabelle 5.3 dargestellten Messablauf auf seine Funktionsfähigkeit zu prüfen, wurde ein Haltepotential von  $3000\text{mV}$  genutzt, um sämtliche abgestuft gealterte Kühlmittel zu charakterisieren. Die Einzelphasen des Messablaufes folgen dabei direkt aufeinander. Diese Parameterwahl wurde für sämtliche weitere Versuche während Phase II. der Methodenentwicklung genutzt. Ausgewählte Stromdichte-Zeit-Verläufe sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die gemittelten Werte und die angegebenen Standardabweichungen basieren auf einer 10-fach Wiederholung der Messung unter Vergleichsbedingungen. Für  $KM_{A0}$  und  $KM_{A25}$  sind jeweils die Streubalken der ersten Standardabweichung aus 10 Messwerten eingetragen. Im vergrößert dargestellten Maßstab lassen sich die Qualitäten  $KM_{A0}$  und  $KM_{A25}$  von den übrigen Qualitäten auf Basis ihrer Stromhöhe *und* ihres transienten Stromverlaufs

**Tabelle 5.3:** Teilschritte der elektrochemischen Methode (Phase II.) zur Kühlmittelcharakterisierung

Schritt	Dauer s	Beschreibung
0.	10	Eintauchen des Sensors
1.	60	Freies Korrosionspotential AE vs. RE
2.	1800	Haltepotential $3000\text{mV}$ vs. RE



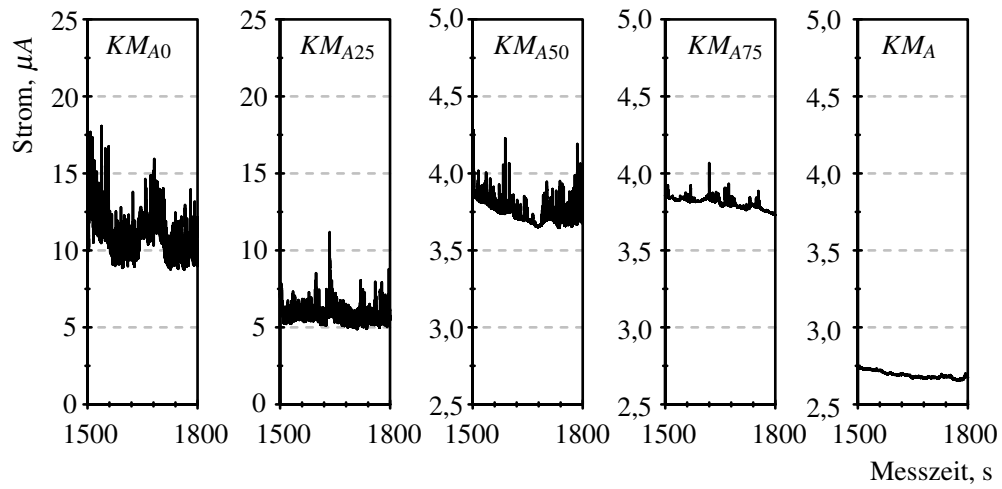
**Abbildung 5.6:** Strom-Zeit-Verläufe auf Basis eines Haltepotentials von  $3000\text{ mV}$  vs. X2CrNi1810 mittels des in Kapitel 5.2 beschriebenen Sensoraufbaus und unter Nutzung verschiedener Kühlmittelqualitäten

Die angegebenen Streuparameter  $\sigma$  basieren auf einer 10-fach Messung

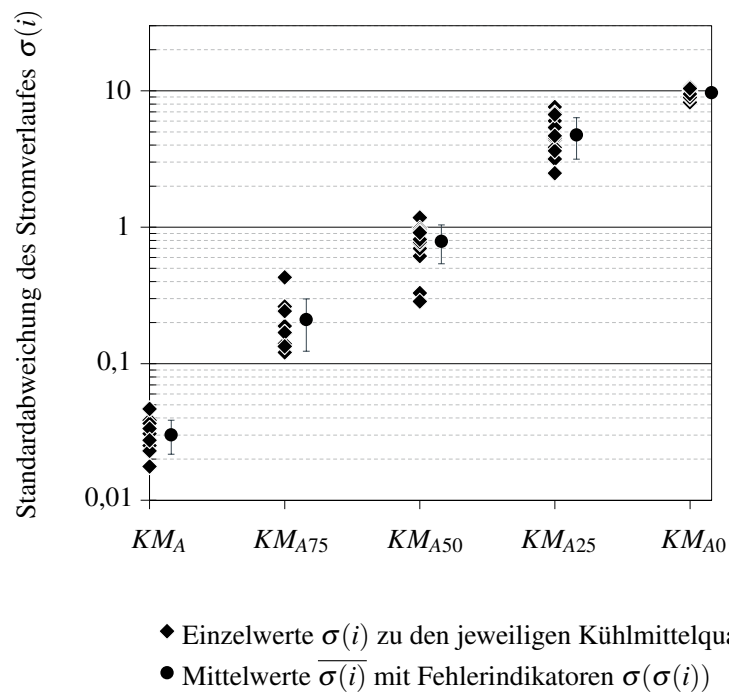
unterscheiden, Abbildung 5.6. In der weitergehenden Analyse wurde das transiente Stromsignal aller Kühlmittel über die Ermittlung der Standardabweichung ( $\sigma(i)$ ) über die letzten 1200 Sekunden während der konstanten Polarisation ermittelt und aufgetragen. Zur Veranschaulichung wurden in Abbildung 5.7 die jeweils letzten 300 Sekunden verschiedener Einzelmessungen dargestellt. Dabei ergibt sich ein deutlich differenzierbarer Unterschied zwischen den Kühlmittelqualitäten im Hinblick auf die Transientenintensität des Stromverlaufs. Die Darstellung der Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse erfolgte auf Basis einer 10-fachen Bestimmung der Messwerte. Die Darstellung der Bewertung des transienten Stromverlaufs  $\sigma(i)$  über den Anteil von  $KM_{A0}$  in  $KM_A$  weist in der einfach logarithmischen Auftragung einen annähernd linearen Zusammenhang auf, Abbildung 5.8. Zur Charakterisierung des Signals wurde die Messwertstreuung  $\sigma(\sigma(i))$  bestimmt.

Die elektrochemischen Ergebnisse dokumentieren einen Zusammenhang zwischen dem definierten Mischen von Kühlmitteln geringer und hoher Qualität. Die Messdaten der Polarisationsversuche weisen eine Korrelation zwischen den Anteilen an definiertem Schlecht-kühlmittel in Neukühlmittel und dem ermittelten transienten Strom auf. Eine Messung der absoluten Stromhöhen am Ende des Versuches führt nur zu einer eingeschränkten Differenzierbarkeit zwischen den Kühlmittelqualitäten. Die Kühlmittel  $KM_{A0}$  und  $KM_{A25}$  ließen sich voneinander differenzieren.  $KM_{A50}$ ,  $KM_{A75}$  und  $KM_A$  lagen in den Streubändern ihrer Stromhöhen in einem vergleichbaren Bereich, der somit keine Unterscheidungsmöglichkeit bot.

Die Nachstellung der Methodencharakteristika nur unter Nutzung von bekannten Produkten oder Chemikalien, setzt die Erstellung eines vollständig definierten Standards voraus. Die



**Abbildung 5.7:** Ausschnitt aus Einzelmessungen der Strom-Zeit-Verläufe unter Nutzung verschiedener Kühlmittelqualitäten (Tabelle 5.2)



**Abbildung 5.8:** Einzel- und Mittelwerte der zur Charakterisierung der transienten Stromverläufe gebildeten Standardabweichungen

endliche Menge an Kühlmittel  $KM_{A0}$  diene ausschließlich zur Methodenentwicklung. Weiterhin ist das Vorhandensein eines Standardelektrolyten für die Kalibrierung eines zukünftigen Feldsystems zwingend notwendig. Die Nutzung von  $KM_A$  als Neukühlmittelstandard (Standard I.) beschreibt den unteren Kalibrierpunkt im Hinblick auf die Messgröße. Für die Nachstellung eines geringen Korrosionsschutzes wurde  $KM_A$  mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von pH 7,5 titriert (Standard II.). Der damit einhergehende Eintrag von Chloridionen und die Senkung des pH-Wertes führt zu Messwerten von  $\sigma(i)$  im Bereich von  $8,9 \mu A$  mit einer Standardabweichung  $\sigma(\sigma(i))$  von  $0,83 \mu A$ . Damit ist der Standard hinreichend vergleichbar zu Kühlmittel  $KM_{A0}$ . Weitere Untersuchungen, beispielsweise die Differenzierung der Einflüsse von Chloridionen und pH Wert, wurden an dieser Stelle nicht durchgeführt, da mit der Weiterentwicklung der Elektrode hin zu runden Querschnitten der Einzelelektroden, eine neue Entwicklungsphase initiiert und der Fokus auf die Charakterisierung der nun vorliegenden Mehrfachelektrode gelegt wurde.

## 5.7 Anpassung der elektrochemischen Methodenparameter

Das direkte Beaufschlagen der Elektroden mit dem Haltepotential von  $3000 mV$  führt zu einem kurzfristigen Einschaltstrom im Bereich von  $50 \mu A/mm^2$ . Die Stromdichte ist damit um etwa eine Größenordnung höher, als das sich daran anschließende Stromdichteintervall zur Charakterisierung des Kühlmittels. Da die Wirkungsweise eines vollständig formulierten Kühlmittels unter diesen Bedingungen nicht bekannt ist und Prozesse wie beispielsweise Elektrolyse oder das Auftreten von Artefakten durch Diffusionshemmung ausgeschlossen werden sollen, wurden Möglichkeiten zur Reduzierung des Einschaltstromes bewertet. Die Nutzung einer Polarisationsrampe mit einer Polarisationsgeschwindigkeit von  $20 mV/s$  wurde erprobt und erwies sich als zielführend, um die Höhe der Einschaltströme zu Beginn der Polarisierung zu begrenzen. Die maximalen Einschaltströme bei einer Polarisierung von  $3000 mV$  konnten mit einer Anfahrrampe von  $20 mV/s$  auf weniger als  $7,5 \mu A/mm^2$  reduziert werden.

Im Rahmen der weiterentwickelten Mehrfachelektrode auf Basis von runden Elektrodenquerschnitten wurde das Haltepotential auf einen Wert von  $+750 mV$  abgesenkt und ebenfalls mit einer Polarisationsrampe von  $20 mV/s$  angefahren, Tabelle 5.4. Der in Kapitel 5.5 gewählte Ansatz zur differenzierten Ermittlung der Unterschiede zwischen den Kühlmittelqualitäten  $KM_{A75}$  und  $KM_A$  wurde an dieser Stelle zu Gunsten geringerer Polarisierungen, die auch denen eines Realsystems näher kommen, weiterentwickelt. Die Anpassung des Vorgehens war vor dem Hintergrund des nichtlinearen Systemcharakters notwendig, da sich die Differenzierung linear abgestufter Kühlmittelmischungen in  $25 Vol. \%$  Intervallen elektrochemisch als nicht zielführend herausgestellt hat. Vielmehr wurde durch die Änderung der Polarisierung das Ziel geschärft, einen durch das Kühlmittel generierten Korrosionsschutz, der sich unter realitätsnahen Bedingungen ausbildet, zu bewerten.

Im Rahmen der Polarisierung auf  $+750 mV$  wurden die Einschaltströme auf weniger als  $1,2 \mu A/mm^2$  bei einer Polarisationsgeschwindigkeit von  $20 mV/s$  reduziert. Die Polarisationskurve und der daraus resultierenden Stromverlauf auf Basis von  $KM_A$  sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Die durch die Methodenanpassung insgesamt verringerten Messströme füh-

**Tabelle 5.4:** Teilschritte der elektrochemischen Methode (Phase III.) zur Kühlmittelcharakterisierung

Schritt	Dauer s	Beschreibung
0.	10	Eintauchen des Sensors
1.	60	Freies Korrosionspotential AE vs. RE
2.	67,5	Polarisationsrampe $20\text{mV}/\text{s}, -600\text{mV} \rightarrow +750\text{mV}$ vs. RE
3.	900	Haltepotential $750\text{mV}$ vs. RE

**Tabelle 5.5:** Methodenvergleich anhand von  $KM_A$  und  $KM_{A0}$ 

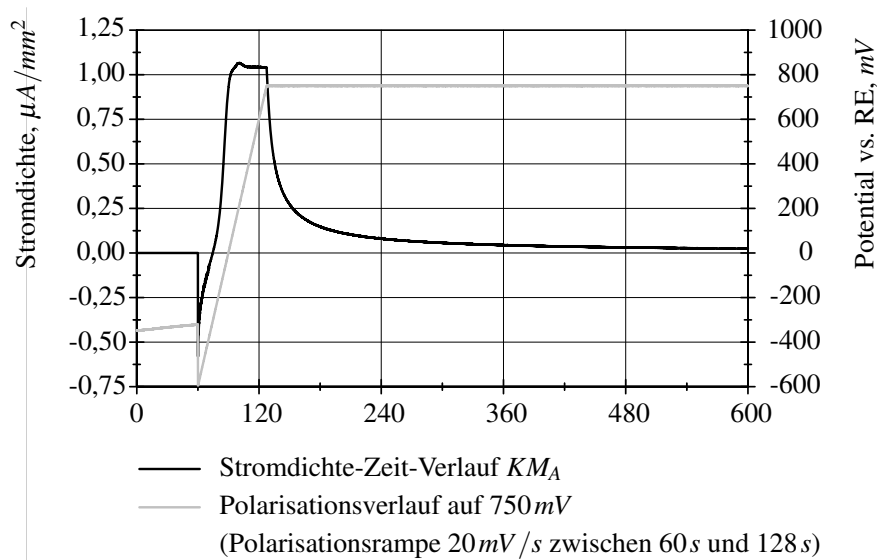
	3000mV Methode	750mV Methode	
	Standardabweichung des transienten Stromrauschens $\sigma(i)$ $\mu\text{A}$	Stromdichte $i_l$ $\mu\text{A}/\text{mm}^2$	Integral der Stromtransienten $\int i_h$ $\text{dB}$
$KM_A$	0,03	0,01	-20
$KM_{A0}$	10	0,01	14

ren dazu, dass mögliche Störgrößen wie beispielsweise Diffusionshemmungen während des Messvorgangs nicht zu erwarten sind.

Die Durchführung der weitergehenden Versuche basiert auf der in Tabelle 5.4 dargestellten Abfolge elektrochemischer Parameter. Den Teilprozessen 1. bis 3. ist ein Schritt 0. vorangestellt, währenddessen die Mehrfachelektrode bereits im Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Während des ersten Zeitintervalls wird die Elektrode kontaktiert und auf eventuelle Luftblasen an den Elektrodenoberflächen kontrolliert. Zur Auswertung wird ausschließlich das Stromsignal während der konstanten Polarisation in Schritt drei herangezogen. Die vollständige Nutzeranweisung zur Anwendung der beschriebenen Methode, einschließlich der notwendigen vorbereitenden Schritte, ist Kapitel B.4 zu entnehmen.

Die grundlegende Überarbeitung der Methodenparameter erfordert ebenfalls eine Anpassung der Messdatenauswertung, die im folgenden Kapitel 5.8 erläutert wird. Im Vorgriff darauf dokumentiert der Vergleich von  $KM_A$  und  $KM_{A0}$  auf Basis beider Methoden, dass eine Differenzierung weiterhin gegeben ist, Tabelle 5.5. Die Unterscheidung der Kühlmittelqualitäten kann anhand der Auswerteparameter  $\sigma(i)$  und  $\int i_h$  vorgenommen werden. Der Parameter  $i_l$  liefert in diesem Fall keine Differenzierungsmöglichkeit<sup>27</sup>.

<sup>27</sup>  $i_l$  und  $i_h$  bezeichnen hier das Ergebnis der Stromdichtebewertung nach Anwendung eines Tiefpassfilters (low,  $i_l$ ) und eines Hochpassfilters (high,  $i_h$ )

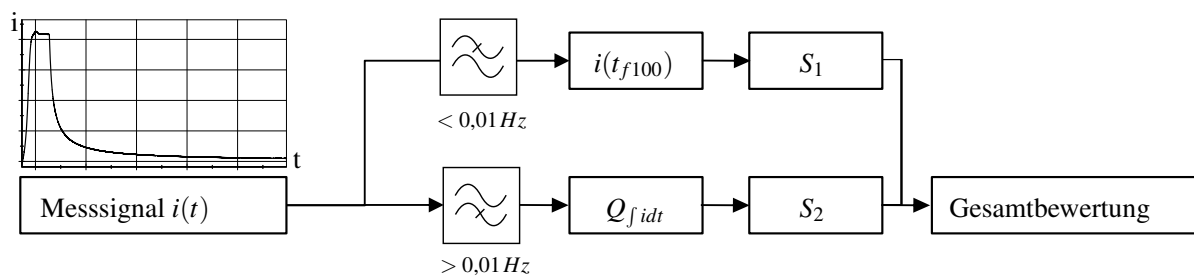


**Abbildung 5.9:** Stromdichteverlauf von  $KM_A$  bei einer  $750\text{ mV}$ -Polarisation

## 5.8 Auswertung der elektrochemischen Messdaten

Im Rahmen der Messdatenauswertung haben sich zwei Bewertungskriterien, die die Qualität eines Elektrolyten charakterisieren, als sinnvoll herausgestellt. Die Messdaten werden dafür zuvor jeweils durch die Anwendung eines Hoch- bzw. Tiefpassfilters manipuliert, Abbildung 5.10. Folgend werden die Kriterien einschließlich einer Beschreibung ihrer möglichen Ursachen vorgestellt.

*Absolutwert der Stromdichte:* Die Höhe der Stromdichte  $i_l$  korreliert bei konstanter Polarisierung von  $750\text{ mV}$  mit dem ohmschen Widerstand im System Arbeitselektrode/Elektrolyt/Gegenelektrode. Sie wird als Maß für die Inhibierungswirkung des Kühlmittels an der Arbeitselektrode am Ende des Prüfzyklus herangezogen. Der mit der Methode ermittelte Messwert muss als Summe verschiedener Einzelwiderstände interpretiert werden und setzt sich aus den Phasenwiderständen der Gegenelektroden, dem Elektrolytwiderstand und dem Phasenwiderstand der Arbeitselektrode zusammen. Die Beiträge der Phasengren-



**Abbildung 5.10:** Übersicht zur Datenverarbeitung im Rahmen der Auswertung elektrochemischer Messdaten

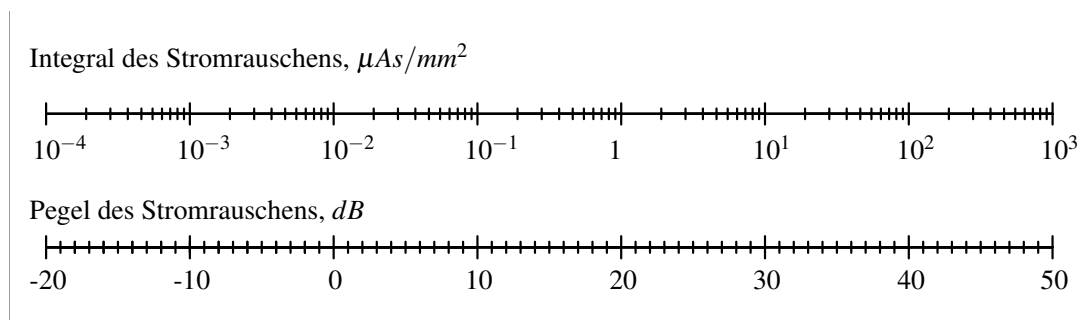
ze beinhalten wiederum die aus der elektrochemischen Doppelschicht und der Inhibierung resultierenden Widerstände.

In Vorversuchen zur Methodenentwicklung wurde aufgezeigt, dass die Widerstandszunahme im inhibierten System primär vom Oberflächenwiderstand der Arbeitselektrode ausgeht und diese damit charakterisiert. Die Quantifizierung basiert auf der Nutzung eines digitalen Tiefpasses. Das gefilterte Signal wird über die letzten 100 Messwerte arithmetisch gemittelt und ergibt so die zur weiteren Bewertung herangezogene Größe,  $i_l(t_{f100})$ . Um eine Gesamtbewertung anhand aller Bewertungsparameter vornehmen zu können, wird der Messwert für die Stromdichte über eine Funktion in den Subtrahenden  $S_1$  umgerechnet. Das mathematische Vorgehen ist in Kapitel 5.9 beschrieben.

*Stromdichtetransienten:* Die Bewertung der Transienten des Stromdichtesignals  $\int i_h(t)dt$  basiert auf Erkenntnissen aus den Vorversuchen und auf verschiedenen Veröffentlichungen, die das Entstehen von Transienten auf die Bildung und Reinhibierung von Lochkeimen zurückgeführt haben, [46] [106] [107]. Die messtechnisch ermittelten Strompeaks resultieren danach aus einer kurzzeitig, lokalen Störung des Oberflächenzustandes, der zu einem zeitlich begrenzten, verstärkten Stromfluss führt. Die Auswertung des Signals orientiert sich an den Erkenntnissen von Schmitt et. al., der über das Verfahren CoulCount<sup>TM</sup> eine Methode zur Bewertung von transienten Signalen beschrieben hat [108].

Zur Quantifizierung des Transientensignals wird das Messsignal mittels eines digitalen Hochpassfilters vom Gleichstromanteil getrennt. Vom Betrag des daraus resultierenden hochfrequenten Anteils des Stromdichtesignals  $i_h$  werden sämtliche Signale kleiner  $0,00075 \mu\text{As}/\text{mm}^2$  abgetrennt und als Einfluss des Messgeräterauschens verworfen. Das daraufhin erzeugte Signal wird anschließend über die letzten 3200 Messwerte (160s) integriert,  $\int i_h(t_{f3200})dt$ . Die Werte, die das Integral annehmen kann, erstrecken sich über ein Intervall von mehr als fünf Größenordnungen. Zur einfacheren Bewertung wurde das Ergebnis des Integrals abschließend in ein Vergleichsmaß  $Q_{f idt}$  nach Alexander Graham Bell umgerechnet, Formel 5.1. Auf Basis eines als unkritisch eingestuften Wertes von  $0,01 \mu\text{As}/\text{mm}^2$  (0 dB) kann so ein breites Spektrum verschiedener Transientenintensitäten übersichtlich dargestellt werden, Abbildung 5.11. Die Überführung der Messgröße in den Subtrahenden  $S_2$  erfolgt ebenfalls mit dem Ziel die Ergebnisse von Stromdichte und Stromdichtetransienten zusammenfassend bewerten zu können.

$$Q_{f idt} = 10 \lg \frac{\int i dt}{\int i_{ref} dt} \text{dB} = 10 \lg \frac{\int i_h(t_{f3200})}{0,01 \mu\text{As}/\text{mm}^2} \text{dB} \quad (5.1)$$



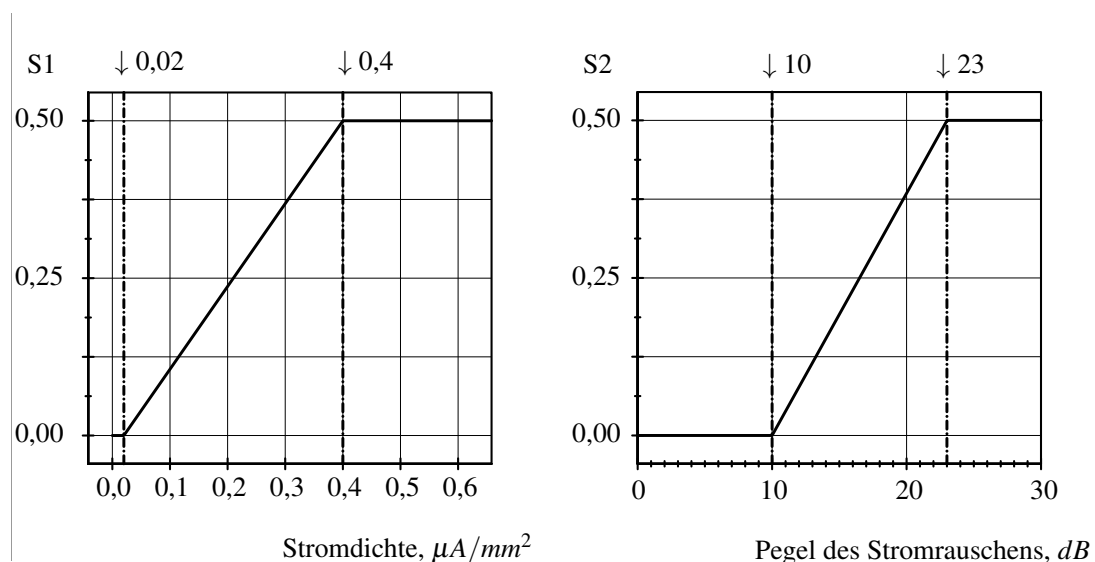
**Abbildung 5.11:** vergleichende Darstellung der Umrechnung in die Skala nach Bell

## 5.9 Bewertung und Zusammenführen von Messdaten

Die Zielsetzung der Entwicklung eines unter Werkstattbedingungen nutzbaren Kühlmittel-analysesystems erfordert die Generierung einer einfach verständlichen Messaussage. Die in Abschnitt 5.8 beschriebenen zwei Auswerteparameter führen zu je einem Zahlenwert, der in seiner Aussage bezüglich der Kühlmittelqualität bewertet werden muss. Abschließend müssen die Werte zusammengeführt werden, um eine Gesamtaussage zu generieren. Einen Ansatz zur Überführung der Auswerteparameter in eine Messgröße liefert das folgend vorgestellte Modell. Die Grundlage bildet eine als Minuend  $M$  mit 1 festgelegte Ausgangsqualität. Dabei wird der Wert 1 mit 100 % Korrosionsschutzwirkung des Elektrolyten gleichgesetzt. Eine Qualitätsminderung und damit eine Reduzierung von  $M$  wird nach Gleichung 5.2 durch den Abzug zweier Subtrahenden  $S_1$  und  $S_2$  generiert.

Die Überführung der elektrochemischen Ergebnisse in die Subtrahenden erfolgt über zwei Funktionen, Abbildung 5.12. Die sich daraufhin ergebende Differenz  $x$  beschreibt das Korrosionsschutzvermögen des Elektrolyten auf einer Skala zwischen 0 und 1, Gleichung 5.2. Eine mögliche Dreifarbenantwort kann demnach entsprechend der folgenden Vorschläge für Dreifarben-Intervalle definiert werden, Gleichung 5.3-5.5. Sowohl die beispielhaft aufgeführten Funktionen, die zu den Werten der Subtrahenden führen, als auch die Farbuordnung sind an dieser Stelle noch als Modell zu werten.

Im Rahmen der Methodenentwicklung und Validierung wurden ausschließlich die Werte der Stromdichte und der Stromdichtetransienten bewertet. Eine Umrechnung in Subtrahenden erfolgte dabei noch nicht. Die Erarbeitung einer sinnvollen Zusammenführung der Messwerte ist eine Aufgabe im Rahmen der Methodenüberführung in ein werkstatttaugliches Werkzeug und soll an dieser Stelle nicht im Fokus der Betrachtung stehen.



**Abbildung 5.12:** Beispiel für die Bildung der Subtrahenden  $S_1$  und  $S_2$  zur Anwendung im Rahmen der Datenzusammenführung

$$x = M - S_1 - S_2 \quad (5.2)$$

$$\text{grün } 1,0 \leq x \leq 0,8 \quad (5.3)$$

$$\text{gelb } 0,8 < x < 0,2 \quad (5.4)$$

$$\text{rot } 0,2 \leq x \leq 0,0 \quad (5.5)$$

## 5.10 Anwendbarkeit der Methode und Zusammenfassung

Die Erkenntnisse der Methodenentwicklung werden im Folgenden anhand einer Sensibilitätsanalyse geprüft. Die Grundlage dafür liefert eine Matrix von, in ihrer Qualität abgestuften, Kühlmitteln.

Der Prüfung ging eine Bewertung von Faktoren voraus, die sich negativ auf die Kühlmittelqualität auswirken. Die thermische Alterung eines Kühlmittels führt in der elektrochemischen Charakterisierung zu erhöhten absoluten Strömen, nicht aber zwingend zu erhöhten Integralen der Stromtransienten, Tabelle 6.10.

Die Anwendbarkeitsprüfung wurde aus diesem Grund nicht anhand von thermisch gealterter Proben durchgeführt, sondern vielmehr auf Einflussgrößen aufgebaut, die sowohl zu einer Differenzierung der Stromdichte als auch des Transientenintegrals führen. Weiterhin wurde der Ansatz so gestaltet, dass dieser mit den Mitteln eines elektrochemischen Labors in reproduzierbarer Weise nachgestellt werden kann.

Auf Basis einer zweidimensionalen Matrix wurden zwei Faktoren der Kühlmittelschädigung gewählt, um einen Versuchsraum zu definieren. Als Einflussfaktoren wurden die Inhibitorenverringerng und die Anreicherung korrosionsbegünstigender Halogenide gewählt. Ein zunehmender Inhibitorengehalt und eine abnehmende Halogenidkonzentration sollten der Erwartungshaltung nach zu einem ausgeprägteren Korrosionsschutz führen, der sich wiederum in geringen Stromdichten und weniger Stromtransienten im Sensorsystem widerspiegelt. Der Inhibitorengehalt wurde in einzelnen Abstufungen aus Kombinationen von 40 Vol.%  $KM_A$  und 40 Vol.% EG-Wasser hergestellt. Jede der Proben enthält damit einen identischen Anteil von 60 Vol.% destilliertes Wasser. 100% Inhibitorengehalt entsprechen demnach  $KM_A$ . Der schädigende Einfluss durch Halogenide wurde über eine Mischung aus Natriumchlorid ( $NaCl$ ) und Kaliumtetrafluoraluminat ( $KAlF_4$ ) generiert. Beide Verbindungen wurden so dosiert, dass die Halogenidionen nach der Dissoziation im Verhältnis 2:1 ( $Cl^- : F^-$ ) vorlagen und damit denen in der Realität vorliegenden Verhältnissen näherungsweise entsprechen. In Tabelle 5.6 sind die elektrischen Leitfähigkeiten der Elektrolyte und die im Folgenden für die verschiedenen Elektrolyte gewählten Indizes dargestellt.

Die Halogenidzugabe innerhalb der Messreihen führte dabei weitestgehend unabhängig vom Anteil an  $KM_A$  zu einem vergleichbaren Anstieg der Leitfähigkeit. Die in Tabelle 5.7 dargestellten Leitfähigkeitsdifferenzen zwischen den verschiedenen Beimengungen von Halogeniden korrelieren für die Zeilen  $E_{x.3.}$ ,  $E_{x.4.}$ ,  $E_{x.5.}$  im Rahmen der jeweiligen Größenordnung mit den hinzugegebenen Mengen an Halogeniden.

Der abgestufte Inhibitorengehalt führt ebenfalls zu einer Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeiten. Aus der Geometrie des Sensors für den Schnelltest ergibt sich ein definierter Abstand zwischen den Mittelpunkten von Arbeitselektrode und Gegenelektroden. Die

**Tabelle 5.6:** elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  der als  $E_{x,y}$  indizierten Elektrolyte  
 \* im Vergleich zu  $E_{1,y}$  bis  $E_{4,y}$  wurden die Leitfähigkeiten von  $E_{5,y}$  auf Grund der hohen Messwerte mit einem zweiten Messgerät ermittelt

$Cl^- + F^-$ ppm	$\kappa$ $\mu S/mm^2$					Matrixindizierung $E_{x,y}$				
150	147	155	202	586	4100*	$E_{1.5}$	$E_{2.5}$	$E_{3.5}$	$E_{4.5}$	$E_{5.5}$
15	19	25	77	491	4000*	$E_{1.4}$	$E_{2.4}$	$E_{3.4}$	$E_{4.4}$	$E_{5.4}$
1,5	5	11	63	480	4000*	$E_{1.3}$	$E_{2.3}$	$E_{3.3}$	$E_{4.3}$	$E_{5.3}$
0,15	3	9	61	476	4000*	$E_{1.2}$	$E_{2.2}$	$E_{3.2}$	$E_{4.2}$	$E_{5.2}$
0	3	9	61	473	4000*	$E_{1.1}$	$E_{2.1}$	$E_{3.1}$	$E_{4.1}$	$E_{5.1}$
Inhibitoren- gehalt, %	0,0	0,1	1,0	10,0	100,0	0,0	0,1	1,0	10,0	100,0

Geometrie resultiert aus der Anforderung, die Elektroden möglichst nah aneinander zu positionieren, um den absoluten Elektrolytwiderstand gering zu halten.

Seitens der Sensorproduktion muss der Raum zwischen den Elektroden ein Mindestmaß besitzen, damit eine vollständige Füllung und eine blasenfreie Anbindung des Zweikomponentenharzes an die Metallelektroden prozesssicher gewährleistet werden kann. Aus beiden Anforderungen ergab sich so ein Abstand von 3 mm.

Aus den maximalen Leitfähigkeitsunterschieden zwischen  $E_{1,1}$  und  $E_{5,5}$  leiten sich demnach die absoluten Elektrolytwiderständen von  $1,1 M\Omega$  und  $0,8 k\Omega$  ab, Gleichungen 5.6 - 5.9. Vor dem Hintergrund, dass trotz der Widerstandsdifferenzen die resultierenden Stromdichten bei  $E_{5,y}$  um mehr als das 10-fache geringer sind als bei den Messungen von  $E_{1,y}$ , kann der Elektrolytwiderstand für die Bewertung des Korrosionsschutzes unberücksichtigt bleiben, Tabelle 5.8. Weiterhin sind die Differenzen der Elektrolytwiderstände vor dem Hintergrund eines Systemgesamtwiderstands von etwa  $19 M\Omega$  bei der Bewertung von  $KMA$  ebenfalls als gering zu bewerten, Gleichungen 5.10, 5.11.

$$\kappa = \frac{G}{l} = \frac{1}{R \cdot l} \quad (5.6)$$

$$R = \frac{1}{\kappa \cdot l} \quad (5.7)$$

$$R_{E_{1.1}} = \frac{1}{3 \mu S/cm \cdot 0,3 cm} = 1,1 \cdot 10^6 S^{-1} = 1,1 M\Omega \quad (5.8)$$

$$R_{E_{5.5}} = \frac{1}{4100 \mu S/cm \cdot 0,3 cm} = 0,8 k\Omega \quad (5.9)$$

$$R = \frac{U}{I} \quad (5.10)$$

$$R_{KMA} = \frac{750 mV}{0,04 \mu A} \approx 19 M\Omega \quad (5.11)$$

Die Elektrolyte wurden der in Tabelle 5.4 beschriebenen elektrochemischen Bewertungsmethode unterzogen und im Hinblick auf ihren Korrosionsschutz untersucht. Aus der Theorie

**Tabelle 5.7:** elektrischen Leitfähigkeitsdifferenz ( $\Delta \kappa$ ) zwischen den aufsteigenden Stufen zunehmender Halogenidkonzentration der untersuchten Elektrolyte

$Cl^- + F^-$ ppm	$\Delta \kappa$ $\mu S/cm$					$\overline{\Delta \kappa}$ $\mu S/cm$
150,00	128	129	125	94	100	119
15,00	14	14	14	11	0	14
1,50	2	2	2	4	0	2
0,15	1	0	-1	3	0	1
0,00	-	-	-	-	-	
Inhibitoren- gehalt, %	0,0	0,1	1,0	10,0	100,0	

heraus wurde eine These für die Korrosionsschutzwirkung der Elektrolyte formuliert. Die Korrosionsschutzwirkung eines Elektrolyten ist demnach umso geringer je

- höher sein Gehalt an korrosionsbegünstigenden Halogeniden und je
- geringer der Gehalt an Korrosionsschutzinhibitoren ist.

Die im Rahmen der Untersuchungen ermittelten Teilergebnisse sind nachfolgend zusammengefasst.

*Ergebnis Stromdichte* Die Stromdichten weisen zwei Haupttendenzen auf.

- (1) Mit zunehmendem Halogenidgehalt steigen die Stromdichte und damit die Intensität der Korrosionsreaktion an der Arbeitselektrode an.
- (2) In jeder Zeile ( $E_{x,1}$  bis  $E_{x,5}$ ) stellt sich beim Überschreiten eines grenzwertigen Inhibitorengehaltes ein um mindestens eine Größenordnung geringerer Strom ein. Im Vergleich von  $E_{3,4}$  zu  $E_{4,4}$  verringert sich die Stromdichte von  $3,43 \mu A/mm^2$  auf  $0,02 \mu A/mm^2$ , Tabelle 5.8. Diese Charakteristik liefert einen Hinweis auf den Wirkmechanismus des verwendeten Kühlmittels. Demnach ist das Inhibierungs- beziehungsweise Korrosionsverhalten keine lineare Funktion der gewählten Parameter, sondern definiert sich über eine Schwellwertfunktion. Mit zunehmendem Halogenidgehalt verschiebt sich das Abknicken der Funktion hin zu höheren Inhibitorengehalten, Abbildung 5.13.

*Ergebnis Stromdichtetransienten* Der Pegel der hochfrequenten Stromanteile erstreckt sich in einem Bereich von  $< 0dB$  bis  $50dB$ . Ein zunehmender Halogenidanteil führt bei konstantem Inhibitorengehalt zu erhöhten Messwerten. Die Kombination aus einem hohem Inhibitorengehalt und einer geringen Halogenidkonzentration führt dabei zu Werten  $\leq 0dB$ . Auf Basis der Messdaten kann in diesem Bereich der Versuchsmatrix von einem Zustand ohne nennenswerte lokale Korrosionsneigung ausgegangen werden, Tabelle 5.9.

Die Messsignalintensität nimmt bei gleichem Halogenidgehalt im Bereich von Inhibitorengehalten  $\leq 1,0\%$  mit zunehmendem Inhibitorengehalt zu<sup>28</sup>. Dieser Zusammenhang ist

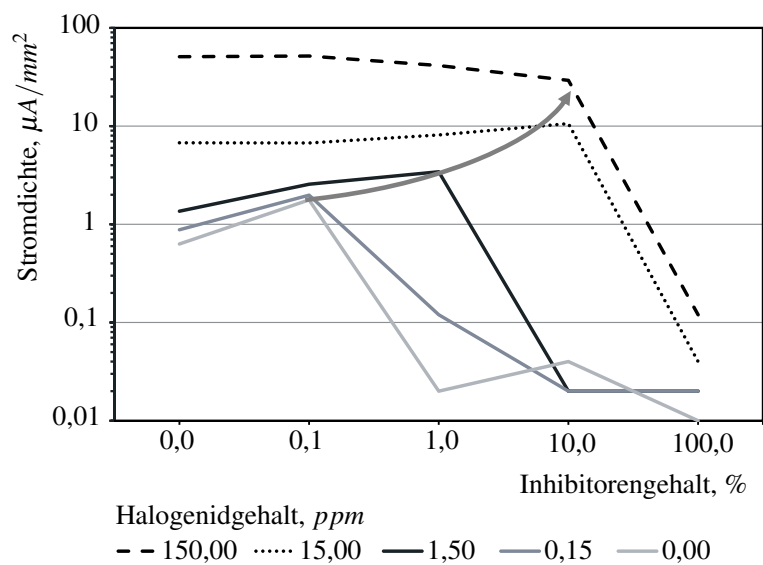
<sup>28</sup> Davon ausgenommen sind die Messergebnisse bei einem Halogenidgehalt von 150 ppm

**Tabelle 5.8:** Resultate der Stromdichten ( $i_{f100}$ ) am Ende der Reihenuntersuchungen, Werte kleiner  $0,05 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  grau hinterlegt

$\text{Cl}^- + \text{F}^-$ ppm	$i_{f100}$ $\mu\text{A}/\text{mm}^2$				
150,00	50,88	51,72	41,37	29,24	0,12
15,00	6,76	6,73	8,18	10,60	0,04
1,50	1,36	2,56	3,43	0,02	0,02
0,15	0,88	1,98	0,12	0,02	0,02
0,00	0,63	1,77	0,02	0,03	0,01
Inhibitoren- gehalt, %	0,0	0,1	1,0	10,0	100,0

**Tabelle 5.9:** Ergebnisse integrierter Stromdichtetransienten ( $\int i_h dt$ ) am Ende der Reihenuntersuchungen, Werte kleiner  $10 \text{dB}$  grau hinterlegt

$\text{Cl}^- + \text{F}^-$ ppm	$\int i_h dt$ dB				
150,00	41,2	41,0	38,9	43,2	23,0
15,00	13,9	26,7	32,3	31,9	15,4
1,50	13,9	20,6	26,7	10,7	9,5
0,15	16,4	19,8	24,6	13,7	7,0
0,00	12,6	18,9	22,4	< 0	< 0
Inhibitoren- gehalt, %	0,0	0,1	1,0	10,0	100,0

**Abbildung 5.13:** Darstellung der Stromdichteverläufe in Abhängigkeit zur Volumenkonzentration

mit der nicht ausreichenden Inhibitorenkonzentration zu erklären und zeigt, dass ein Mindestgehalt eines Inhibitors erforderlich ist, um Korrosion zu vermeiden. Ebenfalls wird daran deutlich, dass sich eine zu gering vorliegende Inhibitorenkonzentration negativ auf das Korrosionssystem auswirken kann.

Die Ergebnisse der erfolgten Methodenentwicklung können als Grundlage angesehen werden, um das vorgeschlagene Verfahren für die Anwendung als Schnelltest unter Werkstattbedingungen heranzuziehen. Die Kombination aus Arbeitselektrodenwerkstoff, Elektrolyttemperatur und Polarisationsniveau ermöglicht zudem eine breite Variabilität in der Anwendung des Verfahrens, beispielsweise im Rahmen der Einführung neuer Kühlmittelformulierungen. Die vorliegende Bewertung von Modellfluiden kann reale Inhibierungs- und Korrosionsprozesse in erster Näherung beschreiben, bleibt aber auf Grund seiner Werkstoff- und Parameterwahl ein Modell, das erst nach einer umfangreichen Validierung für die Charakterisierung von Kühlmittelqualitäten herangezogen werden sollte.

## **6 Methodenvalidierung zur Kühlmittelcharakterisierung**

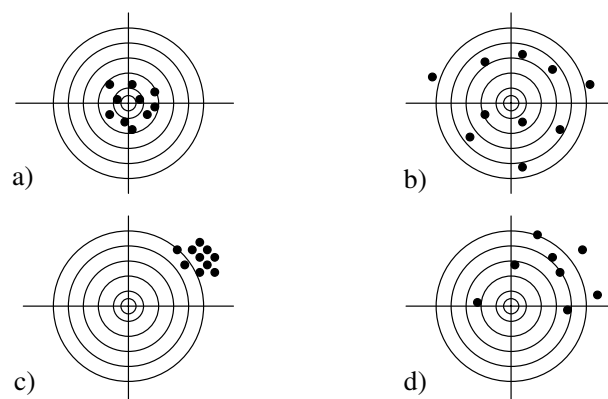
Die Methodenvalidierung stellt die Basis für die Anwendbarkeit eines neu entwickelten Verfahrens dar. Nach Wellmitz ist die

„Validierung [...] die Bestätigung durch Untersuchung und Bereitstellung eines Nachweises, dass die besonderen Anforderungen für einen speziellen beabsichtigten Gebrauch erfüllt werden. [...] Im Rahmen der Validierung werden die Leistungsmerkmale in Bezug auf den Anwendungsbereich, die Matrix und die Qualitätsanforderungen der für einen bestimmten Anwendungszweck entwickelten Verfahren festgestellt. Jedes Verfahren (oder Verfahrensvariante) muss als vorläufig eingestuft werden, solange nicht die nötige Validierungsarbeit geleistet wurde [109].“

Das Vorgehen orientiert sich dabei an den Verfahrensschritten zur Validierung von quantitativen Methoden der chemischen Analytik und hat die Bewertung von Präzision und Richtigkeit im Fokus, Abbildung 6.1. Die Daten zur Präzision und Richtigkeit sind insbesondere für die spätere Anwendung der Methode zwingend notwendig, um ableiten zu können, ob eine einmalige Messung als hinreichend valide eingestuft werden kann. Ein sinnvolles Vorgehen im Rahmen der Validierung kann nach Kromidas [111] in drei Phasen gegliedert werden:

- Prüfung der Präzision, Selektivität und Methodenrobustheit
- Prüfung der Richtigkeit und der Analysefunktion
- Prüfung der Anwendbarkeit

Die Entwicklung des Sensors zur Bewertung der Korrosionsschutzwirkung eines Kühlmittels, ist als qualitative Analyse einzustufen. Im Vergleich zu Verfahren der chemischen Analytik, handelt es sich bei der vorgestellten Methode nicht um ein selektives Verfahren, das verschiedene Einflussgrößen voneinander differenziert quantifizieren kann. Im Rahmen der Analyse werden beispielsweise Gehalte diverser Ionen nicht quantitativ nachgewiesen.



**Abbildung 6.1:** Zielscheibenmodell [110];

- a) präzise und richtig, b) unpräzise aber richtig,
- c) präzise aber falsch, d) unpräzise und falsch

Trotzdem kann deren Wirkung auf das Korrosionssystem anhand der verschiedenen Messgrößen bewertet werden. Auf Basis dieser Einordnung müssen die verschiedenen Validierungsschritte im Hinblick auf ihre Sinnhaftigkeit für die Validierung der vorliegenden Methode überprüft werden. In Anlehnung an die genannten drei Phasen der Validierung werden folgend die Schritte mit methodenspezifischen Versuchen beschrieben:

*Phase 1.* beantwortet die Frage inwieweit das Messverfahren wiederholbare Ergebnisse liefert und wie robust die Ermittlung im Hinblick auf Störfaktoren verläuft.

*Phase 2.* beinhaltet den Abgleich, der als wiederholbar eingestuften Messergebnisse, mit einem Erwartungswert. Weiterhin wird die abgestufte Quantifizierung geprüft.

*Phase 3.* bewertet Messergebnisse, die unter real variierenden Randbedingungen ermittelt wurden und erarbeitet Bewertungskriterien für eine abschließende Aussage zur Kühlmittelqualität.

Neben dem Nachweis der Messfähigkeit werden Ansätze zur Überprüfung der Richtigkeit des Verfahrens vorgestellt und angewendet. Da die Korrosionsschutzfähigkeit eine zum Teil noch nicht vollständig bekannte Funktion einer Vielzahl von Einflussgrößen und deren möglicher Wechselwirkungen ist, wurde über den Vergleich zu den chemisch-analytischen Messdaten ein Ansatz zur Bewertung der Richtigkeit erarbeitet.

Parallel zur Validierung des Verfahrens wurde ausgehend von der Bewertung der Methodenpräzision kontinuierlich die Messqualität bewertet. Im Rahmen der messtäglichen Begleitung der Analysen wurden verschiedene Qualitätskontrollkarten für die verschiedenen Bewertungsgrößen geführt. Als Qualitätsstandards wurden dafür das Neukühlmittel  $KM_A$  (Standard A) und ein definiert kontaminiertes Kühlmittel  $E_{5,5}$  (Standard B) verwendet, siehe Kapitel 5.10. Die dabei ermittelten Messwertstreuungen dienten neben der Ermittlung der Wiederholpräzision ebenfalls der Methodenoptimierung.

## 6.1 Validierung der Messtechnik

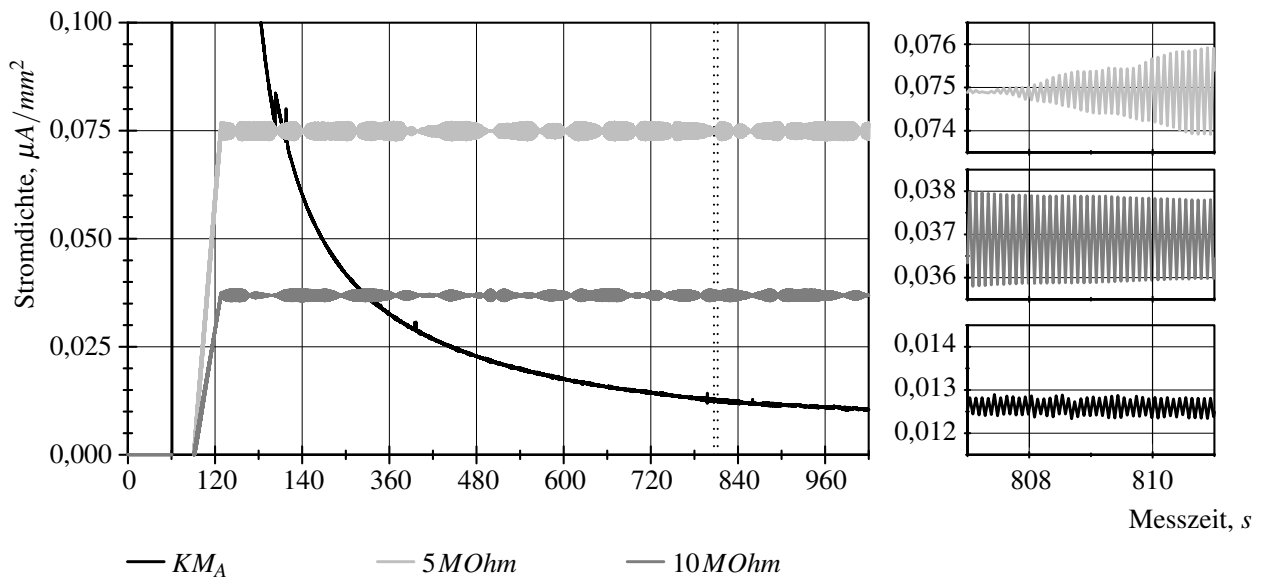
### 6.1.1 Einflussfaktoren im Rahmen der Methodendurchführung

Die beschriebene Methode kann durch verschiedene Ereignisse in ihrem Ergebnis beeinflusst werden. Eine Sammlung verschiedener Einflussgrößen ist in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Auflistung beinhaltet zudem eine Bewertung im Hinblick auf eine weitergehende Untersuchung der jeweiligen Einflussgröße. Im Anschluss an die zusammenfassende Darstellung sind Einzelergebnisse aus verschiedenen Teilversuchen zu den bewerteten Einflussgrößen aufgeführt.

*Einflussgröße Potentiostat:* Die Bewertung der durch die Messtechnik vorliegenden Einflüsse auf das elektrochemische System wurde auf Basis wiederholter Messungen an ohmschen Widerständen durchgeführt. Anhand des methodenseitig beschriebenen Polarisationsverlaufs wurden dafür an einem  $5M\Omega$  und einem  $10M\Omega$  Widerstand die Stromdichte-Zeit-Verläufe ermittelt. Die dargestellten Signale weisen bei der Vermessung der Widerstände eine Schwebung auf, Abbildung 6.2. Die Amplitude der Schwebung liegt dabei in

**Tabelle 6.1:** Einflussgrößen auf die elektrochemische Bewertung im Rahmen der vorgestellten Methode

Einflussgröße	Erläuterung	Überprüfung
Probennahme	Durch lokale Einflüsse (Lösen von Verunreinigungen z.B. Lötstoffsstoffe) kann die Betriebsstoffqualität in einem System verschieden ausgeprägt sein	Erfolgt nicht, da die Entnahmen einer homogenen Gesamtprobe in der Methodenbeschreibung festgelegt wurde.
Potentiostat	Die Qualität der verwendeten Baugruppen und die Nutzung verschiedener Messsignalverstärkungen können die ursprüngliche Potential-/Stromantwort verfälschen.	Erfolgt mittels Mehrfachmessungen an ohmschen Widerständen
Messtemperatur	Die Elektrolytttemperatur kann unter Werkstattbedingungen nur unter erheblichem Aufwand exakt eingestellt werden. Ein praxistauglicher Temperaturbereich wurde mit 15°C-35°C in der Methodenbeschreibung festgehalten.	Erfolgt über die Mehrfachbestimmung bei drei verschiedenen Elektrolytttemperaturen
Anschliff	Der Elektrodenanschliff erfolgt vor jeder Messung, um einen vergleichbaren Ausgangszustand der Phasengrenzreaktion sicher zu stellen.	Erfolgt, da sich die Vorbereitungsprotokollen im Laborprozess von denen des Realprozesses unterscheiden.
Nachbehandlung	Variierende Lagerzeiten zwischen Anschliff und Nutzung der Elektrode und variierende Wasserqualitäten beim Schleifen und Spülen können die Anfangsqualität der Elektrode beeinflussen.	Erfolgt nicht, da die Vorbereitung auf Basis von destilliertem Wasser direkt vor der elektrochemischen Messung in der Methodenbeschreibung festgelegt wurde.
Elektrodenqualität	Mögliche Spalte zwischen Elektroden und polymerem Vergussmaterial müssen durch eine Festlegung definierter Herstellparameter minimiert werden.	Erfolgt nicht, da sich Auffälligkeiten bei unzureichender Elektrodenqualität im Rahmen der vorbereitenden und begleitenden Qualitätssicherung der Messungen zeigen
Elektrolytvolumen	Die elektrochemische Messung führt zur Ausbildung von Feldern, Diffusion und evtl. Verarmung im Elektrolyt	Erfolgt nicht, da das Mindestvolumen in der Methodenbeschreibung festgelegt wurde.
Messbeginn	Die angeschliffene Elektrode bildet nach dem Anschleifen eine Aluminiumoxid / -hydroxid Passivierung aus. Der Grad der Passivierung beeinflusst das freie Korrosionspotential zu Beginn der Messung.	Erfolgt nicht, da eine direkte Nutzung der Elektroden nach dem Anschliff in der Methodenbeschreibung festgelegt wurde.



**Abbildung 6.2:** Stromdichteverlauf unter Nutzung verschiedener Widerstände im Vergleich zu einer Messung von  $KM_A$  auf Basis des Multielektrodensensors; der durch senkrechte Punktlinien gekennzeichnete Bereich ist rechts in höherer Zeitauflösung dargestellt; zur Vereinheitlichung wurde für die Angabe der Stromdichten von  $5 M\Omega$  und  $10 M\Omega$  die Arbeitselektrodenfläche des Sensors ( $\pi \cdot (0,8 \text{ mm})^2 = 2 \text{ mm}^2$ ) verwendet.

der Größenordnung von  $0,001 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ . Die Vermessung des Neukühlmittels  $KM_A$  weist im Vergleich dazu, unter Verwendung der Multielektrode, eine deutlich geringere Schwebung im Messsignal auf. Die Amplitude der festgestellten Schwebung beträgt ca.  $0,00025 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ . Die geringere Auswirkung auf das Messsignal des Sensors kann über die kapazitiven Anteile der Phasengrenzen erklärt werden. Die Ladungsmenge zum Laden und Entladen der Kapazität verringert dabei den ermittelten Strom. Der rein ohmsche Charakter des Widerstands reagiert danach erheblich stärker auf die elektrische Schwebung. Weiterhin wurde über den Versuch die Richtigkeit der Messtechnik bestätigt.

Nach dem Ohmschen Gesetz ergibt sich bei einer Polarisation von  $750 \text{ mV}$ , einem Widerstand von  $5 M\Omega$  und einer angenommenen Elektrodenoberfläche von  $2 \text{ mm}^2$  eine Stromdichte von  $0,075 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ . Dies entspricht der in Abbildung 6.2 dargestellten Messdaten für die Bewertung des  $5 M\Omega$  Widerstands. Auf Basis einer Fünffachbestimmung wurden Daten für die Messpräzision des Laboraufbaus ermittelt. Die Vermessung der Widerstände ergab danach die in Tabelle 6.2 dargestellten Streuungen der Stromdichten. Der Fehler durch die potentiostatische Strommessung ist auf Basis von relativen Standardabweichungen mit  $< 0,01 \%$  als vernachlässigbar einzustufen.

**Einflussgröße Messtemperatur:** Soweit nicht explizit anders erwähnt, wurden sämtliche Laborversuche bei einer definierten Elektrolyttemperatur von  $37^\circ\text{C}$  durchgeführt. Zur Bewertung des Temperatureinflusses wurden zwei weitere Temperaturen ( $27^\circ\text{C}$ ,  $17^\circ\text{C}$ ) genutzt. Die Wahl der Prüftemperaturen erfolgte vor dem Hintergrund möglicher Umgebungstemperaturen im Werkstattumfeld. Die Untersuchungen wurden anhand von zwei Kühl-

**Tabelle 6.2:** Messpräzision der Stromdichten von Mehrfachmessungen an ohmschen Widerständen im Vergleich zu elektrochemischen Versuchsergebnisse an  $KM_A$  auf Basis der  $750\text{mV}$  Polarisation, siehe auch Tabelle 5.4

	$\bar{i}$ $\mu\text{A}/\text{mm}^2$	$\sigma(\bar{i})$ $\mu\text{A}/\text{mm}^2$	$\sigma(\bar{i})$ %
$5\text{M}\Omega$	0,075	$3,91 \cdot 10^{-6}$	0,005
$10\text{M}\Omega$	0,037	$0,72 \cdot 10^{-6}$	0,002
$KM_A$	0,013	$3,93 \cdot 10^{-3}$	29,9

mitteln unterschiedlicher Qualität durchgeführt. Die in Kapitel 5.10 beschriebenen Kühlmittel  $E_{5.1}$  und  $E_{5.5}$  weisen innerhalb des Temperaturintervalls von  $20\text{K}$  für die Messgrößen Stromdichte und integrierter Stromtransienten keine charakteristischen Unterschiede im Vergleich zur Bewertung bei  $37^\circ\text{C}$  auf.

*Einflussgröße Elektrodenanschliff* Der Standardanschliff für Versuche unter Laborbedingungen erfolgte unter Nutzung eines Labortellerschleifers. Dabei wurde eine konstante Spülung mit destilliertem Wasser vorgehalten. In der letzten Schleifstufe wurde Schleifpapier der Körnung 600 verwendet. Die über den Anschliff generierte definierte Oberflächenqualität stellt die Grundlage für die elektrochemische Charakterisierung dar. Der Elektrodenanschliff sorgt dabei für die Entfernung sämtlicher Einflüsse der zuvor durchgeführten Analyse. Nur die vollständige Entfernung führt zu voneinander unabhängigen Ergebnissen. Im Rahmen der kontinuierlichen Qualitätssicherung auf Basis von  $KM_A$  wurde eine Reihe von Ausreißern unter den ersten 31 Analysen festgestellt.

Die Bewertung der Ausreißer ergab, dass diese im überwiegenden Maße im Anschluss an die Messung von Kühlmitteln auftraten, die während der Polarisation Stromdichten größer  $0,1\ \mu\text{A}/\text{mm}^2$  aufzeigten. Es ist davon auszugehen, dass die Elektrode nach einem intensiven Korrosionsangriff durch eine mangelhafte Elektrolytqualität nicht nur in ihrer Oberfläche Veränderungen aufweist, sondern auch der Spalt zwischen Einbettmaterial und Elektrode einen korrosiven Angriff erfährt. Zur Herstellung einer kontinuierlichen Ausgangsqualität der Elektroden wurde das Vorgehen des Elektrodenanschliffs über die Definition eines zusätzlichen Anschliffs angepasst, siehe Verfahrensbeschreibung Kapitel B.4. Die sich daraus ergebenden Resultate sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die Darstellung der Rohdaten findet sich in Abbildung B.2. Dabei ist zu beachten, dass die Vorperiode von 10 Messwerten in die Anzahl von 31 Messungen mit aufgenommen wurde. Ab Messung 22 erfolgte die Umstellung auf das optimierte Vorgehen zur Elektrodenvorbereitung. Die Optimierung führte nahezu zu einer Halbierung der absoluten Standardabweichung, was einer Verringerung der relativen Standardabweichung von etwa 18% entspricht, Tabelle 6.3. Sämtliche folgende Versuche wurden nach dem optimierten Vorgehen durchgeführt. Untersuchungen zum Vergleich zwischen maschinellem und manuellem Anschliff nach der optimierten Methode, haben keine Unterschiede außerhalb der bekannten Messstreuungen ergeben. Das Vorgehen zum manuellen Anschliff ist in der entsprechenden Verfahrensbeschreibung B.4 dokumentiert.

**Tabelle 6.3:** Auswertung der im Rahmen der begleitenden Qualitätssicherung erhobenen Daten von  $KM_A$  vor und nach dem optimierten Vorgehen zum Anschliff der Multielektrode

Schleifverfahren	$\overline{i(t)}$ $\mu A/mm^2$	$\overline{\sigma_{i(t)}}$ $\mu A/mm^2$	$\overline{\sigma_{i(t)}}$ %
ursprüngliches Vorgehen: Anschliff mit Schleifpapier der Körnung 600, bis ursprüngliche Schleifriefen abgetragen waren	0,0129	0,0057	44,4%
optimiertes Vorgehen: Abschleifen von 0,5 mm (Abtrag in Tiefenrichtung) mit Schleifpapier der Körnung 180. Anschließend Anschliff mit Schleifpapier der Körnung 600 bis keine Schleifriefen des vorherigen Anschliffs visuell feststellbar sind.	0,0117	0,0030	25,7%

**Tabelle 6.4:** Chemische Zusammensetzung von Standard A und Standard B

Standard A		Standard B	
Inhaltsstoff	Gehalt	Inhaltsstoff	Gehalt
Wasser, destilliert	60 Vol.%	Wasser, destilliert	60 Vol.%
Kühlmittelkonzentrat ( $KM_A$ )	40 Vol.%	Kühlmittelkonzentrat ( $KM_A$ )	40 Vol.%
		Natriumchlorid	139 mg/l
		Kaliumtetrafluoraluminat	94 mg/l

### 6.1.2 Wiederholpräzision

Die Vermessung von Standards im Rahmen der Ermittlung der Wiederholpräzision bietet eine Möglichkeit zur Charakterisierung der Kombination aus Messsystem und Elektrode. Da die Methode keine Ergebnisse bezüglich einzelner Elektrolytbestandteile liefert, kann auch im Hinblick auf die Standards kein selektiver Standard genutzt werden.

Als Standard wird im Folgenden eine definierte Elektrolytrezeptur verstanden. Die in der Prüfung genutzten Elektroden sind auf Grund ihres Aufbaus ein Verschleißartikel, der durch den wiederholten Anschliff mehrfach genutzt werden kann. Die Vermessung von Standards bietet daher eine Rückführbarkeit auf bekannte Messgrößen und dokumentiert die Messbereitschaft des Gesamtsystems. Weiterhin wird über den Standard A der Vergleichswert zur maximal möglichen Korrosionsschutzwirkung des betrachteten Systems beschrieben und damit die untere Grenze für die Messgrößen Absolutstrom und Transientenintegral gelegt. Standard B beschreibt einen definierten Schlechtzustand. Als Standard A wurde  $KM_A$  gewählt. Standard B wurde auf Basis der in Kapitel 5.10 beschriebenen Zusammensetzung von Elektrolyt  $E_{5,5}$  angesetzt, Tabelle 6.4.

Zur Ermittlung der Präzisionsdaten wurde ausgehend von der Messgenauigkeit des elektrochemischen Messsystems (siehe Abschnitt 6.1.1) die Kombination aus Messsystem und Sensor unter Verwendung einer konstanten Elektrolytqualität beurteilt. Dabei erfolgten sämtli-

che Messungen unter Wiederholbedingungen<sup>29</sup>. Messdaten zu Versuchen unter Vergleichsbedingungen<sup>30</sup> sind im Rahmen der Bewertung eines Prototyps in Kapitel 6.3.2 aufgeführt. Die Ergebnisse der Wiederholversuche bestätigen die Erwartung an die Messdaten eines Neukühlmittels und eines definiert chemisch kontaminierten Neukühlmittels. Messungen von Standard A führen zu einer mittleren Stromdichte von  $0,01 \mu A/mm^2$  und liegen damit etwa eine Größenordnung unter der von Standard B, Tabelle 6.5.

Vor dem Hintergrund der ermittelten Standardabweichungen kann von einer hinreichenden Genauigkeit im Hinblick auf eine Unterscheidung beider Elektrolytqualitäten ausgegangen werden. Die analysierten Pegel der Stromtransienten unterscheiden sich ebenfalls um mehr als  $10 dB$ , was einer Größenordnung im Hinblick auf die integrierte Stromdichte der Transienten entspricht. Die Werte für Standard A sind nur auf Basis der Einzelprüfungen entstanden, bei denen Transienten messbar waren. Bei 21 der 35 geprüften Kühlmittel ergab die Auswertung ein integriertes Stromrauschen von  $0 \mu As/mm^2$ , das somit nicht in  $dB$  umgerechnet angegeben werden kann und daher auch nicht Teil der Betrachtung ist. Im Fall eines Wertes für die integrierten Stromtransienten von  $0 \mu As/mm^2$  wird der Messwert daher per Definition als  $< 0 dB$  angegeben.

**Tabelle 6.5:** Wiederholpräzision von Standard A und Standard B

$x_n$	$\bar{x}_{35}$	$\sigma(\bar{x}_{35})$
$i(t_{f100})_{\text{Standard A}}$	$0,01 \mu A/mm^2$	$0,004 \mu A/mm^2$
$\int i(t_{f3200})_{\text{Standard A}}$	$(-12,6 dB)$	$(6,1 dB)$
$x_n$	$\bar{x}_5$	$\sigma(\bar{x}_5)$
$i(t_{f100})_{\text{Standard B}}$	$0,11 \mu A/mm^2$	$0,014 \mu A/mm^2$
$\int i(t_{f3200})_{\text{Standard B}}$	$18,1 dB$	$3,1 dB$

## 6.2 Validierung der Richtigkeit

Als Richtigkeit wird in der chemischen Analytik das Maß für die Übereinstimmung zwischen dem aus einem großen Datensatz erhaltenen Mittelwert und einem anerkannten Referenzwert definiert [111]. Da die Ergebnisse der vorliegenden Methode nicht direkt auf Referenzwerte zurückführbar sind, wird der Begriff Richtigkeit folgen nicht in seiner engeren Definition genutzt, sondern als Rückführbarkeit im Rahmen der Verifizierung verstanden. Dieser Nachweis wird anhand bestehender Erkenntnisse zum Einfluss qualitätsmindernder Faktoren vorgenommen. Neben diesen Versuchen muss im Anschluss an die laborseitige Validierung ein umfassender Vergleich zu verschiedenen Kühlmittelqualitäten im realen Umfeld erfolgen. Folgend wurden in drei Teilbetrachtungen Annahmen im Hinblick auf eine Qualitätsveränderung des geprüften Elektrolyten aufgestellt und geprüft. Auf den daraus abgeleiteten Erkenntnissen basiert die Grundlage zur Bewertung der Methodenrichtigkeit.

<sup>29</sup> Wiederholbedingungen, d.h. ein Labor, ein Aufbau, ein Prüfer

<sup>30</sup> Vergleichsbedingungen, d.h. mehrere Labore, mehrere Geräte, mehrere Prüfer

### 6.2.1 Methodenabgleich mit abgestuftem Inhibitorengehalt

Die Prüfung der Methodenrichtigkeit anhand verschiedener Inhibitorengehalte erfolgte auf Basis eines nicht inhibierten Standardelektrolyten. Der Standardelektrolyt wurde unter Nutzung von Wasser  $10^\circ dH$  erstellt und ist in Tabelle 6.6 in seiner Zusammensetzung beschrieben. Ausgehend von der Erkenntnis, dass Silikate mit nicht inhibierten Aluminiumoberflächen intensive Reaktionen eingehen, wurde ein Standardelektrolyt mit abgestuften Gehalten an Natriummetasilikat versetzt. Im Vorfeld der Messung wurden die folgenden drei Thesen aufgestellt, die mit den elektrochemischen Messungen geprüft werden sollten.

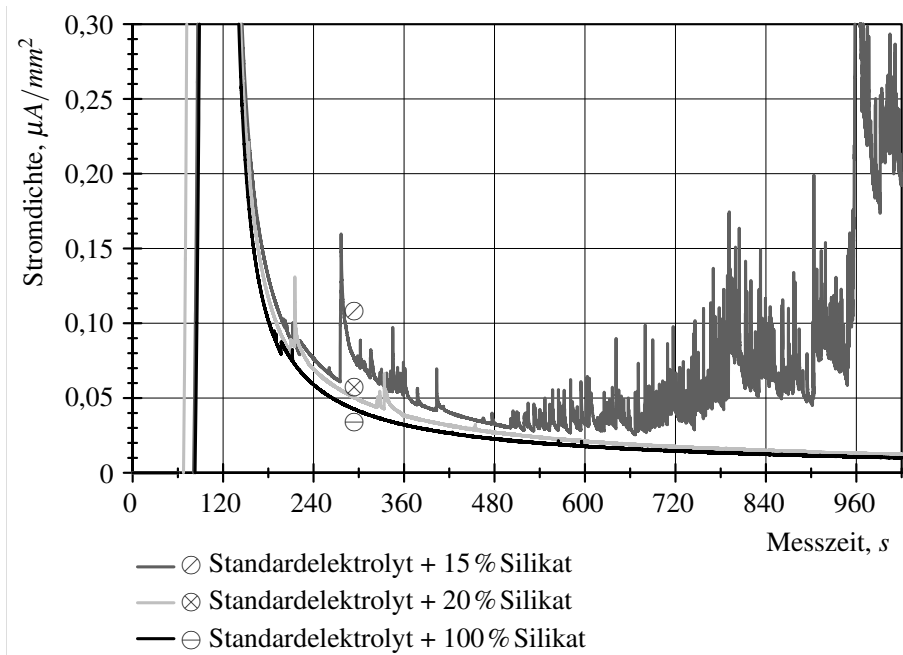
- Der Standardelektrolyt zeigt keinen Korrosionsschutz.
- Es ist ein Mindestgehalt an Inhibitor notwendig, um einen Einfluss auf die Elektrodenoberfläche festzustellen.
- Ab einem Grenzgehalt führt eine zusätzliche Zugabe an Silikat nicht zu einer Verbesserung des Korrosionsschutzes.

**Tabelle 6.6:** chemische Zusammensetzung Standardelektrolyt (SE)

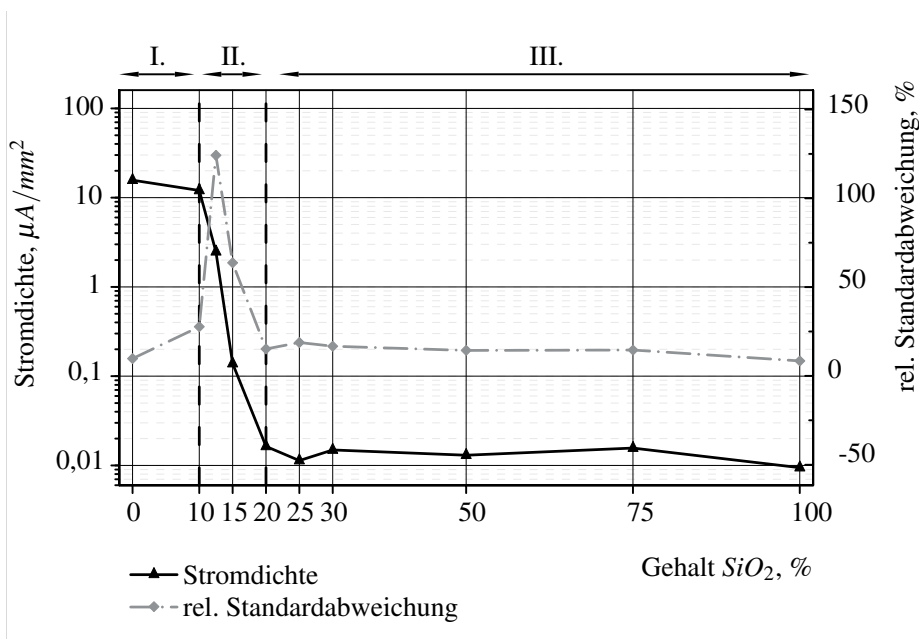
Inhaltsstoff	Gehalt
Wasser $10^\circ dH$	60 Vol. %
Monoethylenglykol	32 Vol. %
Glycerin	8 Vol. %

Im Rahmen der Untersuchungen wurde der Gehalt an Natriummetasilikat zwischen  $0\text{ mg/l}$  und  $3280\text{ mg/l}$  variiert. Zum leichteren Verständnis wird der Gehalt im Folgenden prozentual vom maximal eingestellten Gehalt ( $3280\text{ mg/l} = 100\%$ ) angegeben. Die Messungen erfolgten in einer Dreifachbestimmung. Folgend sind Einzelergebnisse zu drei ausgewählten Messungen am Übergang von einer vollständigen Passivierung (100 % und 20 % Silikat) zu einer anfänglichen Korrosionsreaktion (15 % Silikat) dargestellt, Abbildung 6.3. Die zusammengefasste Darstellung der Stromdichten aller Messungen ist in Abbildung 6.4 aufgeführt. Der Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem zugegebenen Gehalt an Natriummetasilikat kann dabei über eine Sprungfunktion zwischen den Stromdichten von Bereich I. und denen von Bereich III. beschrieben werden. Im Vergleich zum elektrochemischen Verhalten eines vollständig formulierten Kühlmittels ( $KM_A$ ) liefern die Gehalte  $\geq 20\%$  Silikat zu  $KM_A$  vergleichbare Ergebnisse. Weitere Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst. Die Stromdichte weist in drei Konzentrationsbereichen verschiedene Charakteristika auf.

- Bereich I. überwiegend korrosive Materialauflösung  
 $i > 10\ \mu\text{A}/\text{mm}^2$ ,  $\sigma_i < 25\%$
- Bereich II. Koexistenz von Korrosion und Inhibierung  
 $10\ \mu\text{A}/\text{mm}^2 > i > 0,03\ \mu\text{A}/\text{mm}^2$ ,  $\sigma_i > 25\%$
- Bereich III. ausgeprägte Oberflächeninhibierung  
 $i < 0,03\ \mu\text{A}/\text{mm}^2$ ,  $\sigma_i < 25\%$



**Abbildung 6.3:** Stromdichten  $i(t_{f100})$  bei drei verschiedenen Konzentrationen von Natriummetasilikat in Standarddelektrolyt. Versuch mit Gehalten zwischen 20% und 100% zeigen identische Stromdichteverläufe am Ende der Polarisation



**Abbildung 6.4:** Stromdichten  $i(t_{f100})$  und relative Standardabweichungen  $\sigma(i)$  von abgestuft eingestellten Gehalten an Natriummetasilikat in Standarddelektrolyt

Zur Generierung eines zur Charakterisierung von Neukühlmittel ( $KM_A$ ) vergleichbaren Inhibierungseffektes, ist ein etwa dreifacher Gehalt an Natriumsilikat im Standardelektrolyten notwendig.  $KM_A$  enthält etwa  $220\text{ mg/l}$  Silikat. Das Fluid Standardelektrolyt +20% Silikat weist die geringste Konzentration an Silikat ( $656\text{ mg/l}$ ) bei gleichzeitig geringer Stromdichte von  $< 0,025\ \mu\text{A}/\text{mm}^2$  auf. Die Ergebnisse liefern neben den direkten Aussagen zum Korrosionsverhalten der verwendeten Lösungen eine Aussage darüber, inwieweit sich die bloße Zugabe von einem Inhibitor in Lösung von einem vollständig inhibierten Kühlmittel unterscheidet. Die Versuche dürfen vor diesem Hintergrund nur im Hinblick auf ihren wissenschaftlichen Gehalt ausgewertet werden. Ableitungen im Hinblick auf ein vollständig formuliertes Fahrzeugkühlmittel sind an dieser Stelle nicht zielführend.

### 6.2.2 Wiederholversuche unter definierten Bedingungen

Das zu validierende elektrochemische Messverfahren basiert auf der Annahme, dass unter angelegter Polarisation eine Korrosionsreaktion an der Phasengrenze der Arbeitselektrode provoziert wird, die abhängig von der Inhibierungswirkung des Elektrolyten zu verschiedenen ausgeprägten Stromantworten führt. Dieser Annahme folgend, wurden zwei Arten von Wiederholversuchen durchgeführt:

- (a) Fünf aufeinander folgende Polarisationsverläufe ohne Austausch des Elektrolyten und ohne Anschleifen der Multielektrode
- (b) Fünf aufeinander folgende Polarisationsverläufe ohne Austausch des Elektrolyten und mit Anschleifen der Multielektrode.

Beide Versuchsarten wurden mit zwei Elektrolyten durchgeführt. Kühlmittel  $KM_A$  dient als Referenz für ein Neukühlmittel. Der laborseitig hergestellte Elektrolyt  $SE + 20\% SiO_2$  entspricht der Formulierung aus dem vorherigen Abschnitt. Die beschriebenen Versuche zu abgestuften Silikatgehalten in Standardelektrolyt dokumentieren einen grenzwertig „guten“ Zustand bei Zugabe von etwa  $660\text{ mg/l}$  Natriummetasilikat ( $20\% SiO_2$ ). Geringere Gehalte führten zu messtechnisch differenzierbarem Verhalten in Stromdichte und integrierten Stromtransienten, Abbildung 6.4. Der Elektrolyt  $SE + 20\% SiO_2$  wurde daher als Grenzmuster genutzt.

**Tabelle 6.7:** Wiederholversuchen unter den Bedingungen (a) und (b) auf Basis zweier Elektrolyte

	Elektrolyt	Stromdichte $i_{end}$ , $\mu\text{A}/\text{mm}^2$					Tendenz
		1.	2.	3.	4.	5.	
(a)	$SE + 20\% SiO_2$	0,071	0,008	0,008	0,004	0,003	↘
(a)	$KM_A$	0,010	0,005	0,003	0,003	0,002	↘
(b)	$SE + 20\% SiO_2$	0,035	0,030	0,140	2,068	9,207	↗
(b)	$KM_A$	0,014	0,013	0,014	0,021	0,011	→

Die in Tabelle 6.7 dargestellten Stromdichten am Ende der Polarisation ( $i(t_{f100})$ ) bestätigen die zuvor getroffenen Annahmen in verschiedenen Punkten. In Versuchsvariante (a) wurde

die Multielektrode ohne Veränderung der Randbedingungen fünfmal dem Polarisationsverlauf ausgesetzt. Beiden Elektrolyte weisen eine Tendenz hin zu abnehmenden Stromdichten auf. Während der Versuche kommt es zu einer kontinuierlichen Inhibierung der Arbeitselektrode. Dies ist bei  $KM_A$  vergleichsweise stärker ausgeprägt und entspricht der Erwartung an ein vollständig formuliertes Kühlmittel. Die geringeren Stromdichten in den Messungen 2 bis 5 lassen sich mit den zu Beginn dieser Messungen bereits vorhandene Oberflächeninhibierungen erklären. Durch den jeweils wiederholten Anschliff in Versuchsreihe (b) wurde über den angenommenen Verbrauch an Inhibitoren im Prüfvolumen ein kontinuierlich schlechteres, beziehungsweise geringer inhibiertes Kühlmittel geprüft. Die dabei jeweils zunehmenden Stromdichten decken sich mit Daten die zu den Elektrolyten  $SE + 20\% SiO_2$  und  $SE + 15\% SiO_2$  ermittelt wurden, Abbildung 6.3. Bei Kühlmittel  $KM_A$  wurde dieses Phänomen nicht festgestellt und auf die hohen Gehalte an Inhibitoren und den damit verbundenen Depoteffekt zurückgeführt.

Aus den Ergebnissen kann auf eine inhibitorverbrauchende Oberflächenreaktion während des Methodenablaufes geschlossen werden. Abgestuft verringerte Elektrolytqualitäten sind mit jeweils neu angeschliffenen Oberflächen der Multielektrode nachweisbar. Bei der Anfertigung von Mehrfachmessungen ist zur Sicherstellung von Wiederholbedingungen der Elektrolyt nach jeder Messung zu verwerfen, da unter der Bedingung einer grenzwertigen Elektrolytzusammensetzung die Messung auf das geprüfte Volumen einen Einfluss haben kann.

### 6.2.3 Abgleich zu verschiedenen Verdünnungen

Zur Differenzierung verschiedener Kühlmittelqualitäten wurde  $KM_A$  als bekannte Ausgangsqualität genutzt, um abgeleitet davon verschiedene qualitätsmindernde Szenarien nachzustellen. Die vier weiteren Elektrolytvariationen können Tabelle 6.8 entnommen werden. Neben dem Einfluss einer verringerten Konzentration an Kühlmittelkonzentrat wurden ebenfalls die Einflüsse durch einen variierten Anteil an korrosiven Mischwasserionen bewertet. Das Mischwasser ist nach ASTM D1384 [90] als wässrige Lösung von jeweils 100 ppm Chlorid-, Sulfat- und Hydrogencarbonationen auf Basis der Natriumsalze definiert. Die in ASTM D1384 beschriebenen Gehalte an Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumbicarbonat wurden zum Ansatz des in den Proben  $KM_{ASTM2}$  und  $KM_{ASTM3}$  verwendeten Wassers mit dem in Tabelle 6.8 aufgeführten Faktor multipliziert. Die daraus für die Versuche rechnerisch ermittelten Gehalte an Chloridionen sind in Tabelle 6.8 ebenfalls aufgeführt. Die Versuchsplanung basiert dabei auf der Annahme, dass die elektrochemisch zu ermittelnde Korrosionsschutzwirkung und somit auch die Kühlmittelqualität durch eine Verringerung der Volumenkonzentration und eine Zugabe korrosiv wirkender Ionen abnimmt.

Die Auswertung ergab für die Bewertungsparameter Stromdichte und Stromtransienten eine Abstufung in der Kühlmittelqualität. Die Ergebnisqualität muss weiterhin vor dem Hintergrund der Messwertstreuung bewertet werden. Die Bewertung der ausgewerteten Stromdichten ergab eine zunehmende Stromdichte bei den Proben  $KM_{ASTM1}$  bis  $KM_{ASTM4}$  im Vergleich zu  $KM_A$ . Dabei weisen die Proben  $KM_{ASTM1}$  und  $KM_{ASTM2}$  nahezu identische Stromdichten auf, Tabelle 6.9. Hieraus kann der Schluss gezogen werden, dass der Einfluss

**Tabelle 6.8:** Übersicht über Formulierungsansätze zur Charakterisierung des weiterentwickelten Messverfahrens

Bezeichnung	Anteil KMZ Vol.%	Anteil MW Vol.%	Mischwasser	$Cl^-$  ppm
$KM_A$	40	60	destilliertes Wasser	0
$KM_{ASTM1}$	40	60	Wasser nach ASTM D1384	60
$KM_{ASTM2}$	40	60	Wasser nach ASTM D1384 (Faktor 1,33)	80
$KM_{ASTM3}$	20	80	Wasser nach ASTM D1384 (Faktor 0,75)	60
$KM_{ASTM4}$	20	80	Wasser nach ASTM D1384	80

**Tabelle 6.9:** Elektrochemische Ergebnisse Verdünnungsabgleich

Bezeichnung	Stromdichte $\mu A/mm^2$	Stromtransienten $dB$
$KM_A$	0,01	-21,5
$KM_{ASTM1}$	0,02	-1,3
$KM_{ASTM2}$	0,02	13,7
$KM_{ASTM3}$	0,09	24,9
$KM_{ASTM4}$	3,21	37,1

auf das bewertete Korrosionssystem durch einen zusätzlichen Eintrag von korrosiven Salzen bei einer Kühlmittelkonzentration von 40 Vol.% Neukühlmittel einen vergleichsweise geringen Einfluss auf den korrosiven Abtrag<sup>31</sup> hat. Das Kühlmittel  $KM_{ASTM1}$  ist daher in der Lage auch bei einer sich verschlechternden Qualität (z.B.  $KM_{ASTM2}$ ) weiterhin einen ausreichenden Korrosionsschutz zu gewährleisten.

Die Variation der in ASTM D1384 definierten Ionen in den Kühlmittelansätzen mit 20 Vol.% Kühlmittelkonzentrat führte dagegen zu deutlichen Unterschieden in den mittleren Stromdichten, Tabelle 6.9. Die Kühlmittel  $KM_{ASTM3}$  und  $KM_{ASTM4}$  besitzen identische Inhibitorengehalte. Die Inhibierungswirkung von Ansatz  $KM_{ASTM3}$  ist im Vergleich zu  $KM_{ASTM1}$  nicht in der Lage einen zusätzlich eingebrachten korrosiven Einfluss, in diesem Fall durch den gesteigerten Ioneneintrag in  $KM_{ASTM4}$ , mit einer ausreichenden Inhibierung zu begegnen.  $KM_{ASTM3}$  kann daher als grenzwertiges Muster eingestuft werden. Die Versuchsergebnisse bestätigen die zuvor getroffenen Annahmen bezüglich einer Verminderung der Korrosionsschutzwirkung bei abnehmender Inhibitorenkonzentration und zunehmendem Ionenanteil. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit realen Kühlmittelqualitäten muss vor dem Hintergrund der Neuqualität des genutzten Kühlmittelkonzentrates erfolgen. Die vorliegenden Variationen stellen nur einen Teil möglicher Verschlechterungen der Kühlmittelqualität dar. Der Versuch kann mit dem Versuch aus Kapitel 5.10 zur Prüfung der Anwendbarkeit verglichen werden. Beide Versuche ergänzen sich und dokumentieren, dass die verwendete Methode auch bei der Zugabe von Carbonaten und Sulfaten verlässliche Ergebnisse liefert.

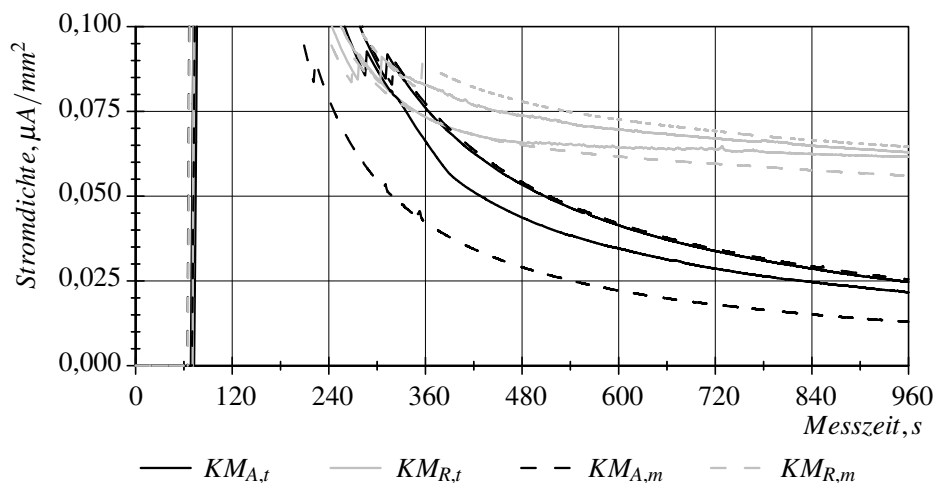
<sup>31</sup> korrosiver Abtrag: ausgehend vom Faradayschen Gesetz  $Q = n \cdot z \cdot F = I \cdot t = i \cdot A \cdot t$  kann die ermittelte Stromdichte  $i$  mit einem Abtrag an Metallionen korreliert werden.

## 6.3 Validierung der Anwendbarkeit

### 6.3.1 Bewertung verschiedener Methoden der Sensorpräparation

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde der Sensor im Anschluss an jede Messung unter Nutzung eines Labortellerschleifers<sup>32</sup> in einen definierten Ausgangszustand gebracht. Dafür wurde in zwei Schritten, beginnend mit Schleifpapier der Körnung 180 gefolgt von Schleifpapier der Körnung 600, jeweils ein Anschliff der Elektrodenoberfläche erzeugt. Der Schleifprozess erfolgte in beiden Schritten unter Nutzung von destilliertem Wasser (etwa  $5\text{ l/min}$ ) zur kontinuierlichen Reinigung und Kühlung. Eine detaillierte Beschreibung ist in der angehängten Nutzeranweisung hinterlegt, Kapitel B.4. Vor dem Hintergrund der Anwendung im Werkstattumfeld wurde das beschriebene Vorgehen zur Vorbereitung der Elektrode ebenfalls ohne Zuhilfenahme eines Tellerschleifers durchgeführt. Auf Basis der gleichen Schleifpapiergüten wurde der Anschliff ebenfalls in zwei Teilschritten durchgeführt. Die Schleifpapiere wurden vor der Nutzung mit Leitungswasser befeuchtet. Der Schliff selbst erfolgte je Körnung jeweils zehn Mal über eine Strecke von  $10\text{ cm}$ . Nach dem ersten Schleifschritt wurde die Elektrode um  $90^\circ$  gedreht. Die Schleifriefen des 600er Anschliffes liegen damit senkrecht zu den Riefen des davor erfolgten Anschliffes und bilden damit eine Kontrollmöglichkeit für die Qualität des zweiten Schleifschrittes.

Der Vergleich beider Methoden zur Elektrodenvorbereitung erfolgte über je eine Doppelbestimmung an zwei Kühlmitteln unterschiedlicher Qualität. Aus den Messdaten kann entnommen werden, dass die Einflüsse durch den Anschliff in den beiden beschriebenen Vorgehensweisen keinen Einfluss auf das Messergebnis besitzen, Abbildung 6.5.



**Abbildung 6.5:** Stromdichte-Zeit-Verläufe eines Neu- ( $KM_A$ ) und eines Realkühlmittels ( $KM_R$ ) unter Nutzung verschiedener Anschliffmethoden, t: Tellerschleifer, m: manuell

<sup>32</sup> ATM, Grinding & Polishing Machine SAPHIR 330

Durch wiederholte Messungen an Kühlmittel  $KM_A$  liegen bereits Kenntnisse zur methodenseitigen Streuung unter Wiederholbedingungen vor, vergleiche Kapitel 6.1.2. Die Ergebnisse für  $KM_A$  liegen im beschriebenen Streuband und können auf dieser Basis als wiederholbar eingestuft werden. Das geprüfte Kühlmittel nach realem Einsatz ( $KM_R$ ) weist in den vier Messungen eine um etwa  $0,040 \mu A/cm^2$  höhere Stromdichte auf. Auch unter diesen Elektrolyteigenschaften ist der Wechsel in der Oberflächenpräparation als vernachlässigbar einzustufen. Im Hinblick auf die Stromdichte lassen sich auf Basis der vier Messungen die folgenden beiden Stromdichtebereiche beschreiben:

$$KM_A \quad \bar{i} = 0,019 \mu A/mm^2 \quad \sigma = 0,005 \mu A/mm^2$$

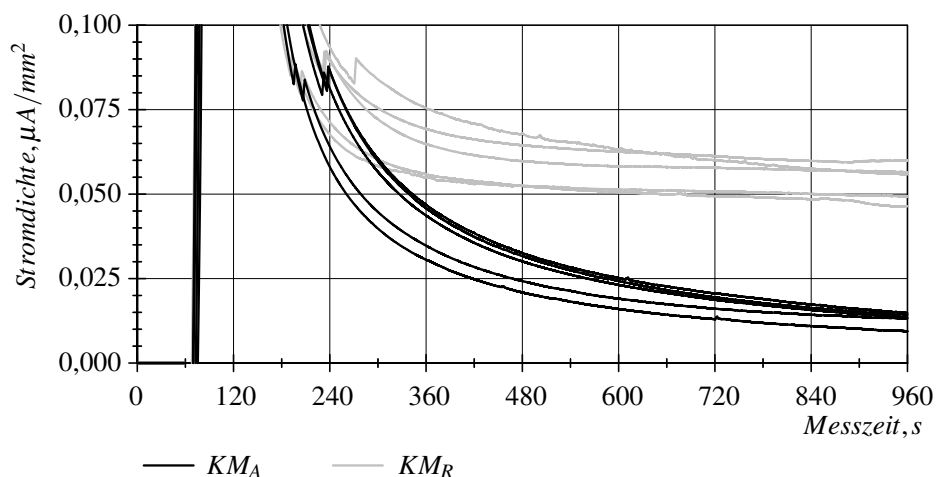
$$KM_R \quad \bar{i} = 0,061 \mu A/mm^2 \quad \sigma = 0,003 \mu A/mm^2$$

### 6.3.2 Bewertung des Nutzereinflusses

Der Nutzereinfluss auf Ergebnisse der elektrochemischen Kühlmittelbewertung wurde im Rahmen der Ermittlung zur Laborpräzision überprüft. Insbesondere bei einer möglichen Anwendung als Werkzeug ist die, vom Nutzer ausgehende, Fehlerquelle kritisch zu prüfen. Im Laborversuch haben dafür fünf Nutzer ausschließlich mit der Kenntnis der angehängten Verfahrensbeschreibung die Messung an zwei Kühlmitteln ( $KM_A$ ,  $KM_R$ ) durchgeführt. Die Messung fand dabei unter Verwendung des gleichen Messequipments an unterschiedlichen Tagen statt. Die in Abbildung 6.6 gezeigten Messdaten ergeben für die Kühlmittel nachfolgende Kennwerte der Stromdichte. Ein Einfluss auf die Ermittlung der Messgrößen durch einen der Anwender kann auf dieser Basis nicht festgestellt werden und dokumentiert damit die Robustheit des Systems.

$$KM_A \quad \bar{i} = 0,012 \mu A/mm^2 \quad \sigma = 0,002 \mu A/mm^2$$

$$KM_R \quad \bar{i} = 0,053 \mu A/mm^2 \quad \sigma = 0,005 \mu A/mm^2$$



**Abbildung 6.6:** Stromdichte-Zeit-Verläufe eines Neu- ( $KM_A$ ) und eines Realkühlmittels ( $KM_R$ ) auf Basis einer Einfachbestimmung durch fünf verschiedenen Anwender

### 6.3.3 Anwendung des Sensors

Im Rahmen der Laboruntersuchung wurden Proben unterschiedlicher Laufzeit aus verschiedenen Prüfstands- und Fahrzeugdauerläufen unter Laborbedingungen geprüft. Die Ergebnisse sind im Hinblick auf den zunehmenden Alterungsprozess des Betriebsstoffes im Rahmen der systemseitigen Belastungen zu bewerten. Abgestuft gealterte Proben aus Motorprüfstandsläufen sind einerseits ein Anwendungsfeld für eine elektrochemische Kühlmittelqualitätsbeurteilung, andererseits liegen im Rahmen des Prüfstandsbetriebs definierte, sich wiederholende Betriebszyklen vor, die mit einer Veränderung der Kühlmittelqualität korreliert werden können.

Im nachfolgenden Beispiel wurde ein Motorprüfstand für 320 h unter polyzyklischer Dauerlaufbelastung<sup>33</sup> betrieben. Das Kühlmittel wurde unter diesen Bedingungen über die gesamte Laufzeit kontinuierlich, thermisch geschädigt. Die chemische Analytik von Glykolat zeigt eine, in erster Näherung lineare Zunahme des unter thermisch-oxidativen Bedingungen entstehenden Abbauproduktes Glykolat auf, Tabelle 6.10. Der ansteigende Glykolatgehalt geht mit einem Absinken des pH-Wertes einher und führt zu einer Verringerung von 0,6 pH-Einheiten über die Laufzeit. Da für die Kühlmittelmischung demineralisiertes Wasser genutzt wurde, liegt der Chloridgehalt in allen Proben unterhalb der Nachweisgrenze.

Die zu den angegebenen Versuchslaufzeiten ermittelte mittlere Stromdichte des Versuchs liegt in den ersten 176 h des Betriebs im Streuband einer Neuprobe ( $KM_A, < 0,03 \mu A/mm^2$ ). Ab 283 h stellt sich eine deutliche Erhöhung der Stromdichte ein, die mit einem sprungartigen Qualitätsabfall erklärt werden kann. Dieses nichtlineare Verhalten weist Parallelen zu den Erkenntnissen des Silikatversuchs auf, bei dem es bei einem Unterschreiten eines Mindestinhibitorengehaltes zu einem Anstieg der Stromdichte kam, vgl. Kapitel 6.2.1.

Das ermittelte Transientenintegral liegt bei sämtlichen Proben unterhalb von einer als auffällig einzustufenden Schwelle von 0 dB. Allein bei der Probe nach 320 h kann nach dem Auswertalgorithmus ein überhaupt messbarer Transienteneinfluss nachgewiesen werden, der aber mit  $-2,5 dB$  als vernachlässigbar einzustufen ist. Dies ist auf den geringen Chloridgehalt, des geprüften Prüfstandskühlmittels zurückzuführen.

Im beprobten Prüfstand kam es nach 320 h zum Ausfall eines Bauteils, woraufhin das Kühlsystem im Anschluss an die Reparatur neu befüllt wurde. In den elektrochemischen Daten spiegelt sich diese Qualitätsverbesserung des Elektrolyten in einer auf das Niveau von Neukühlmittel gesunkenen Stromdichte wider, Tabelle 6.10, Probe: 320 h'.

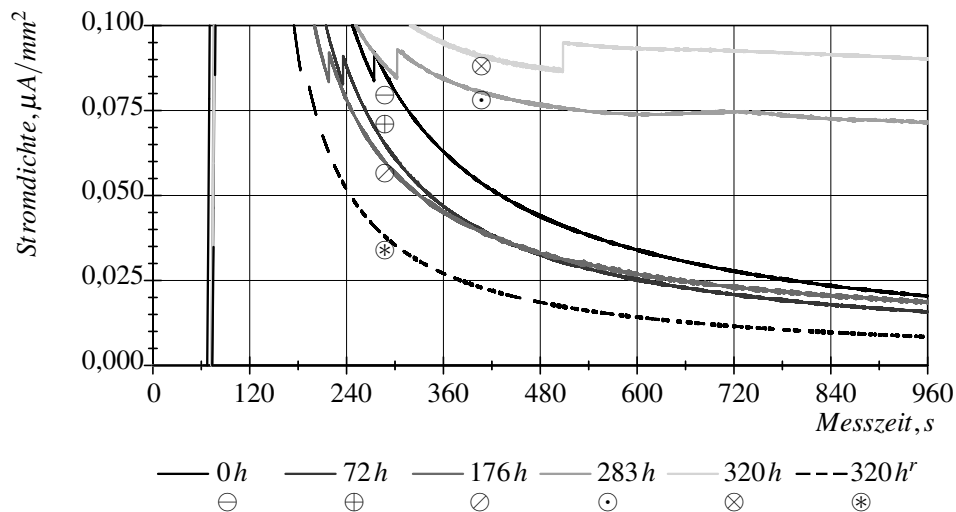
Im Vergleich zum Fahrzeug muss die Kühlmittel- und Bauteilschädigung im Rahmen von Prüfstandsversuchen kritisch hinterfragt werden. Im Hinblick auf die Qualitätsänderung des Kühlmittels können die folgenden Punkte im Prüfstandsbetrieb zu Unterschieden zum realen Anwendungsfall führen:

- Versuchszeit
- Belastungskollektiv
- chemische Kühlmittelbelastung durch Restschmutz

<sup>33</sup> polyzyklischer Dauerlauf, PZD: Entspricht einer sich wiederholenden, definierten Kombination aus Voll- und Teillastintervallen im Rahmen des Betriebs von Motorprüfständen

**Tabelle 6.10:** chemisch-analytische und elektrochemische Ergebnisse von am Motorenprüfstand abgestuft gealterten Kühlmitteln, bei 320h erfolgte eine Kühlmittelneubefüllung nach einer Reparatur (320h<sup>r</sup>)

Probenlaufzeit	pH-Wert	Silikat mg/l	Glykolat mg/l	Chlorid mg/l	Kupfer mg/l	$i_{f100}$ $\mu\text{A}/\text{mm}^2$	$\int i_{f3200} dt$ dB
0h	8,1	256	< 10	< 5	< 1	0,02	n.n.
72h	7,7	249	57	< 5	< 1	0,01	n.n.
176h	7,6	247	107	< 5	< 1	0,02	n.n.
283h	7,5	249	157	< 5	1	0,07	n.n.
320h	7,5	248	201	< 5	1	0,09	-2,5
320h <sup>r</sup>	7,9	245	22	< 5	< 1	0,01	n.n.



**Abbildung 6.7:** Stromdichte-Zeit-Verläufe von Prüfstandskühlmittelproben nach ansteigender Laufleistung, bei 320h erfolgte eine Kühlmittelneubefüllung nach einer Reparatur (320h<sup>r</sup>)

- abweichendes Kühlmittelvolumen zum Realsystem
- abweichender Aufbau des Gesamtsystems

Im Rahmen einer Fahrzeugbepröbung wurden Proben nach verschiedenen Laufzeiten entnommen und analysiert. Die Ergebnisse weisen dabei über eine Laufleistung von 27tkm<sup>34</sup> keine Abweichungen vom Streuband eines Neukühlmittels auf. Nach einer Laufleistung von 48tkm konnte ein geringer Anstieg der Stromdichte verzeichnet werden. Dieser liegt mit 0,025  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$  im oberen Bereich des Streubandes für ein Neukühlmittel. Eine Aussage über eine signifikante Abweichung zur Neukühlmittelqualität kann damit nicht getätigt werden. Nach 151tkm wurde ein Stromanstieg um mehr als das Zehnfache im Vergleich

<sup>34</sup> tkm, 1000km

zum Vorwert festgestellt. Der davon abgeleitete Qualitätsverlust in der Inhibierung ist anhand der hohen Fahrzeug- und Kühlmittelaufleistung erklärbar.

**Tabelle 6.11:** chemisch-analytische und elektrochemische Ergebnisse von Fahrzeugkühlmitteln abgestufter Laufleistung

Laufzeit $10^3 \text{ km}$	pH-Wert	Silikat $\text{mg/l}$	Glykolat $\text{mg/l}$	Chlorid $\text{mg/l}$	Kupfer $\text{mg/l}$	$i_{f100}$ $\mu\text{A}/\text{mm}^2$	$\int i_{f3200} dt$ $dB$
17	8,0	211	50	7	< 1	0,01	< 0
27	7,9	208	65	8	< 1	0,01	< 0
48	7,9	196	127	8	< 1	0,02	< 0
151	7,5	195	583	10	2	0,26	< 0

Während des Fahrzeugbetriebes kam es zu keiner dokumentierten Reparatur am Kühlsystem und keiner Situation, die ein Auffüllen notwendig machte. Es ist daher davon auszugehen, dass das Kühlmittel der letzten Beprobung der ursprünglichen Serienerstbefüllung entsprach. Verglichen mit den Qualitätsänderungen in den zuvor beschriebenen Prüfstandsproben ist der dokumentierte Qualitätsabfall nach 151 *tkm* in diesem Beispiel als erheblich zu bewerten. Die Ergebnisse der chemischen Analytik weisen mit einem festgestellten Glykolatgehalt von mehr als 500 *ppm* auf eine thermisch-oxidative Schädigung der Kühlmittelprobe nach 151 *tkm* hin, Tabelle 6.11.

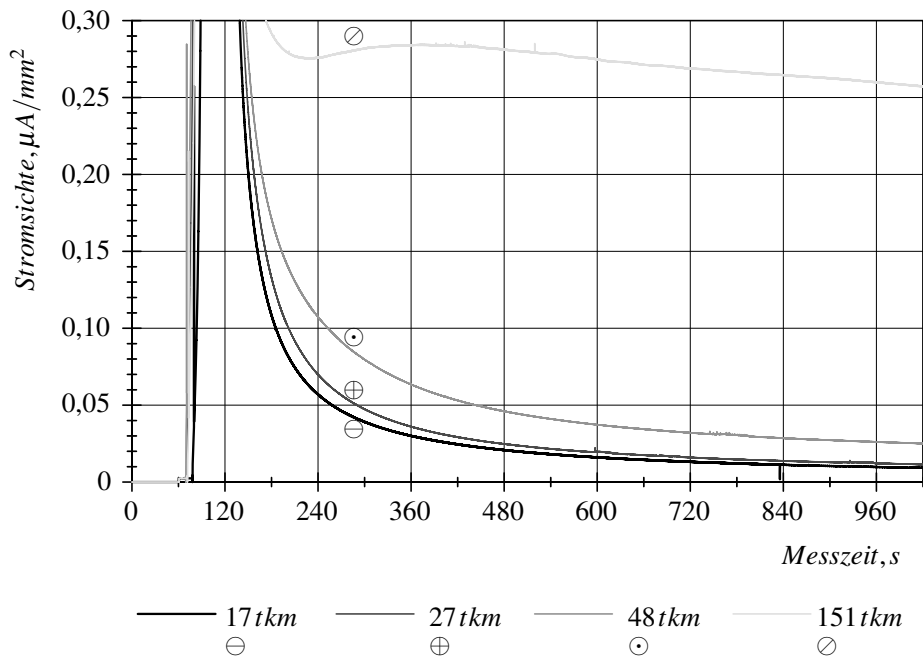
Obwohl der organische Korrosionsschutzinhibitor Silikat noch in ausreichendem Maße vorhanden ist, ist das Kühlmittel nicht mehr in der Lage die Arbeitselektrode hinreichend vor Korrosion zu schützen. Die Daten der elektrochemischen Prüfmethode liefern in diesem Zusammenhang eine zusätzliche Aussage als Erweiterung der chemischen-analytischen Ergebnisse. Vor dem Hintergrund des hohen Silikatgehalts hätte die Interpretation der chemisch-analytischen Daten, ohne Kenntnis der elektrochemischen Daten zu einer zu „guten“ Bewertung des Kühlmittels nach 151 *tkm* geführt.

Die Diskrepanz zwischen einem hohen, analytisch ermittelten, Silikatgehalt und einer elektrochemisch als mangelhaft eingestuften Kühlmittelqualität werfen Fragen nach der Art der Interpretation von chemisch-analytischen Daten auf. Demnach sollte zukünftig geprüft werden, ob das Silikat als oberflächenaktive Spezies vorliegt und damit zu einem Korrosionsschutz beitragen kann. Die ausschließliche quantitative Bestimmung des Siliciumgehaltes<sup>35</sup> zur Bewertung der Inhibitorenqualität, führt an dieser Stelle nur zu einem bedingten Aussagegehalt.

#### 6.3.4 Strukturierte Zusammenführung von Daten zu Realkühlmitteln

Im Anschluss an die Testreihen auf Basis von realen Proben, wurde in einem weiteren Schritt die Grundlage für eine umfassende Datenbank zum Vergleich unterschiedlicher Messdaten geschaffen. Dabei fließen Ergebnisse aus der chemisch-analytischen und elektroche-

<sup>35</sup> Silikat wird über die Bestimmung des Elements Silicium mittels ICP-OES analysiert. Die Methode liefert keine Aussage darüber, inwieweit festgestelltes Silikat auch oberflächenaktiv wirkt und somit ein Beitrag zum Korrosionsschutz nicht inhibierter Flächen beitragen kann



**Abbildung 6.8:** Stromdichte-Zeit-Verläufe von Fahrzeugkühlmittelproben nach realtem Betrieb

mischen Charakterisierung, sowie der metallographischen Bewertung von Bauteilen zusammen. Die Vielfalt der so zusammengeführten Daten wird für die Festlegung von Bewertungskriterien, die zur Auswertung der elektrochemischen Daten benötigt werden, genutzt. Weiterhin stellt die Datenbank einen Wissensspeicher dar, der bei der Bewertung zukünftig auftretender Alterungsmechanismen über Vergleiche zu bestehenden Einträgen hilfreich sein kann.

Die Struktur der Datenbank ist mit dem Fokus auf die elektrochemischen Daten ausgelegt. Jedem elektrochemisch erhobenen Datensatz sind die entsprechenden weiteren Daten zugeordnet. Die Erfassung metallographisch oder chemisch-analytisch auffälliger und nicht auffälliger Proben ermöglicht eine qualitative Bewertung. Die aus der Datenzusammenführung gezogenen Schlüsse müssen vor dem Hintergrund des realen Charakters der Proben gezogen werden. Grauzonen in der Datenbewertung können beispielsweise dann entstehen, wenn es zu einer nicht dokumentierten Undichtigkeit und Nachfüllen von Kühlmittel gekommen ist. Das schadensverursachende Kühlmittel wurde somit durch die Zugabe von Neukühlmittel verändert. Die vorliegende Qualität wird im Vergleich zur verursachenden Qualität somit sowohl über die chemische Analytik, als auch über die elektrochemische Charakterisierung als zu gut eingestuft. Eine Korrelation mit der metallografischen Auffälligkeit (beispielsweise Lochkorrosion) ist in diesem Falle nicht zielführend.

Die Ergebnisse verschiedener Realproben sind folgend tabellarisch und als grafische Aufbereitung der Messdaten zusammengefasst, Tabelle 6.12, Abbildung 6.9. Zu drei Bauteilen der Kühlmittelproben 1, 5 und 6 liegen zudem metallographische Untersuchungen vor. Hierbei handelt es sich einerseits um Temperatursensoren auf Basis eines Messingwerkstoffs, andererseits um eine Ablagerung die in einem Ausgleichsbehälter festgestellt wurde.

Zur verbesserten Verständlichkeit wurden zudem die elektrochemischen Daten aus der ab-



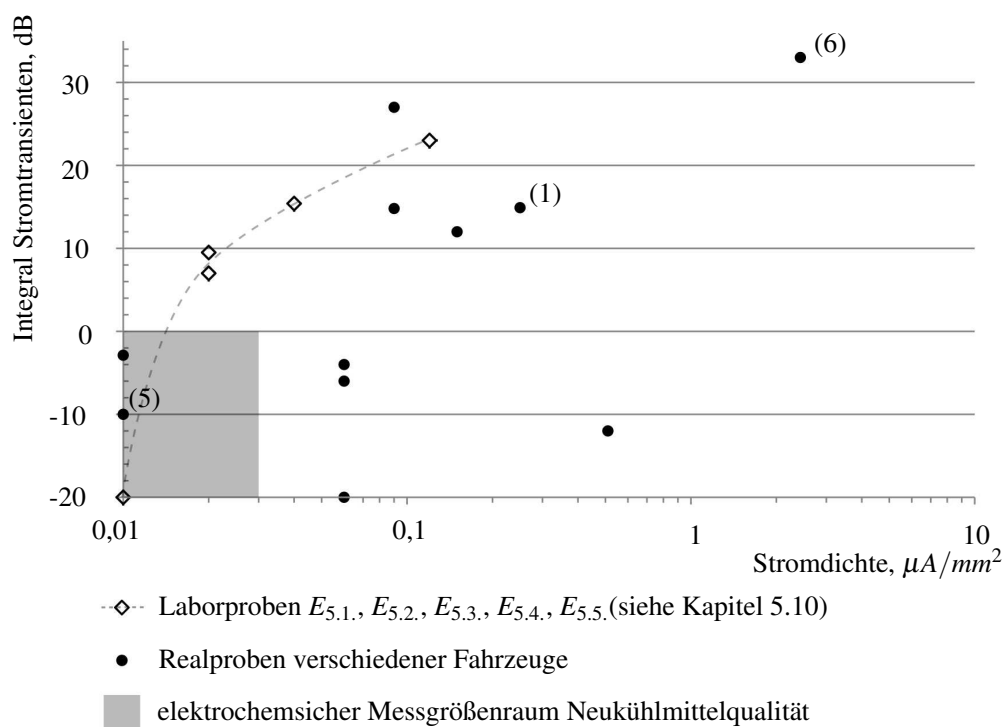
(5) Temperatursensor frei von Korrosion



(1) Ablagerungen verschiedener Korrosionsprodukte



(6) Temperatursensor stark korrodiert



**Abbildung 6.9:** Darstellung elektrochemischen Daten von Realproben und Abbildungen metallographischer Analysen

gestuften Kontamination von  $KM_A$  (Kapitel 5.10, Proben  $E_{5.1.} - E_{5.5.}$ ) mit in die Abbildung einbezogen. Weiterhin wurde die Fläche, die den Bereich einer hohen Korrosionsschutzwirkung beschreibt, grau eingefärbt. Die Flächendefinition basiert auf den Grenzen für die Stromdichte von  $i_h < 0,03 \mu A/mm^2$  und für das Transientenintegral von  $\int i_t dt < 0 dB$ . Folgend werden diese kurz als „iO-Kriterien“ bezeichnet.

Die am Bauteil 1 festgestellte Ablagerung wurde mittels REM-EDX auf ihre Elementzusammensetzung überprüft und beinhaltet neben den Bestandteilen des Kühlmittels (u.a. Natrium, Kohlenstoff, Silicium, Kalium) näherungsweise 6 gew.% Eisen. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Elementanalyse des Kühlmittels. Die Probe weist einen im sauren Milieu lie-

**Tabelle 6.12:** Auswahl von chemisch-analytische und elektrochemische Analysedaten zu real gealterten Kühlmitteln

Nr	pH	Glyk. ppm	Cl <sup>-</sup> ppm	F <sup>-</sup> ppm	SiO <sub>2</sub> mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Zn mg/l	i μA/mm <sup>2</sup>	∫ i dB
(1)	6,7	613	15	16	172	2	74	22	0,25	14,9
2	7,0	528	13	14	99	1	1	27	0,09	14,8
3	7,2	278	13	27	63	<1	1	5	0,15	12,0
4	8,4	18	11	<5	205	<1	1	<1	0,01	-2,9
(5)	7,2	222	24	20	136	1	1	<1	0,01	-10,0
(6)	7,5	795	34	<5	37	3	<1	<1	2,43	33,0
7	7,4	742	26	<5	43	2	<1	<1	0,09	27,0
8	7,3	1033	39	<5	112	3	<1	<1	0,06	-4,0
9	6,8	776	10	19	117	<1	1	15	0,06	-20,0
10	6,8	601	8	23	171	2	1	25	0,51	-12,0
11	7,2	302	9	18	189	1	2	16	0,06	-6,0

Metallographische Bewertung

(1)	Ablagerung von Korrosionsprodukten an polymeren Bauteilen festgestellt
(5)	keine Korrosion an Temperaturfühler festgestellt
(6)	intensive Korrosion an Temperaturfühler festgestellt

genden pH-Wert auf. In diesem Umfeld ist ein Korrosionsschutz von eisenhaltigen Legierungen durch das Kühlmittel nicht gegeben. Die Analyse der Kühlmittelprobe ergab einen Eisengehalt von  $74\text{ mg/l}$ . Weiterhin wurden sowohl Kupfer als auch Zink im Kühlmittel detektiert, die damit auch ein Indiz für Korrosion weiterer Baugruppen liefern. Die dazu angefertigten elektrochemischen Analysen dokumentieren neben einer hohen Stromdichte von  $0,25\ \mu\text{A}/\text{mm}^2$ , auch einen hohen Wert des Integrals der Stromtransienten von  $14,9\text{ dB}$ . Der Korrosionsschutz der Probe ist vor diesem Hintergrund als nicht ausreichend zu bewerten und es sollten im Anwendungsfall entsprechende Maßnahmen ergriffen werden, um die Funktion des Kühlsystems zu erhalten.

Kühlmittelprobe 5 weist im Vergleich zu den Proben 1 und 6 eine intensive Ausbildung des Korrosionsschutzes im elektrochemischen Versuch auf. Sowohl Stromdichte als auch Transientenintegral liegen im Bereich einer Neukühlmittelprobe ( $KM_A$ ). Am im selben Kühlsystem genutzten Temperaturfühler konnten keine Anzeichen von Korrosion festgestellt werden. Aus den chemisch-analytische Ergebnissen gehen erste Tendenzen einer anfänglichen Kühlmittelschädigung hervor, die aber in Summe als moderat eingestuft werden können. Der Glykolatgehalt von  $222\text{ mg/l}$  weist auf einen Eintrag an Oxidationsprodukten hin, der eine thermische Beanspruchung im Betrieb bestätigt. Durch die Erstinhibierung und die thermische Kühlmittelbeanspruchung ist der Gehalt des anorganischen Korrosionsschutzinhibitors Silikat im Vergleich zur Neukühlmittelprobe vermindert, aber mit  $136\text{ mg/l}$  noch als ausreichend einzustufen<sup>36</sup>. Auffällig ist der jeweils geringe Gehalt an Kupfer und Eisen von  $1\text{ ppm}$ . Beide sind als Indikatoren für Korrosion zu bewerten. Da das System einen noch ausreichenden Korrosionsschutz aufweist, werden auftretende Korrosionsreaktionen über eine Nachinhibierung durch den Elektrolyten gestoppt. In Summe kann von einem intakten Korrosionssystem ausgegangen werden, bei dem aber im weiteren Betrieb mit einer zunehmenden Beeinträchtigung des Kühlmittels zu rechnen ist.

<sup>36</sup> Für Silikat kann eine Wirksamkeitsgrenze von  $50\text{ mg/l}$  angenommen werden.

In Kühlmittelprobe 6 liegt im Vergleich zu Probe 5 ein etwa dreifach so hoher Gehalt an Glykolat vor. Weiterhin wurde ein Silikatgehalt unter  $50\text{ mg/l}$  und ein Gehalt von  $3\text{ ppm}$  Kupfer festgestellt. Die Summe dieser Auffälligkeiten führt zu einer negativen Bewertung der Betriebsstoffqualität auf Basis der chemischen Analytik. Diese Aussage deckt sich mit der festgestellten Korrosion am Temperatursensor, der in identischer Einbaulage wie der vergleichbare Sensor zu Probe 5 betrieben wurde. Die metallographische Auswertung dokumentiert einen intensiven Materialabtrag insbesondere an der Spitze des Sensors. Die elektrochemische Bewertung des Kühlmittels zeigt die höchsten Werte für Stromdichte ( $2,43\text{ }\mu\text{A/mm}^2$ ) und Transientenintegral ( $33\text{ dB}$ ) auf und korreliert somit mit den Auffälligkeiten, die in der chemischen Analytik und der metallographischen Befundung festgestellt wurden.

Die weiteren nicht explizit beschriebenen Daten stammen aus Fahrzeugkühlkreisläufen und wurden aufgrund der chemisch-analytischen Auffälligkeiten elektrochemisch untersucht. Dabei ergab sich eine durchgängige Überschreitung der elektrochemischen iO-Kriterien in mindestens einer Messgröße. Über den Vergleich weiterer Daten kann die unter Verwendung von Laborproben ermittelte Sensorfunktion zunehmend präziser bewertet werden.

Eine Bewertung von Realproben, die unter unterschiedlichen Bedingungen eine Qualitätsminderung erfahren haben, bildet den Übergang von der Entwicklung zur Nutzung des elektrochemischen Verfahrens. Der wissenschaftliche Teil kann mit diesem Übergang in eine praxisnahe Anwendung als erfolgreich abgeschlossen angesehen werden.

## 6.4 Ausblick

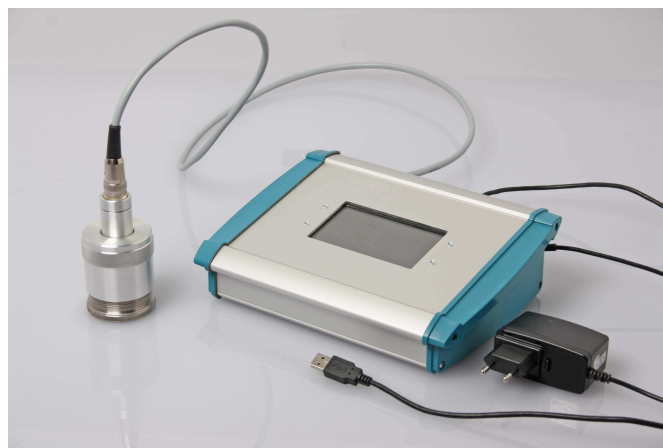
### Entwicklungsschritte für die Methodennutzung in einer kommerziellen Anwendung

Im Rahmen einer Anwendung der vorgestellten elektrochemischen Methode außerhalb des Laborumfeldes müssen verschiedene weitere Entwicklungsschritte vorgenommen werden. Neben der zweckmäßigen Entwicklung eines mobilen Potentiostaten ist u.a. auch eine Abschirmung von äußeren elektromagnetischen Störfaktoren sicher zu stellen. Im Hinblick auf die Methode sind die folgenden beiden Aspekte zu berücksichtigen:

*Anpassung der Auswerteroutine an die Prüfhardware:* Auf Basis wiederholter Messungen eines Neukühlmittels und der in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Vermessung von ohmschen Widerständen kann eine Aussage zum messtechnisch verursachten weißen Rauschen<sup>37</sup> der genutzten Prüfhardware ermittelt werden. Diese Daten bilden die Grundlage, um den Schwellwert für ein, für die Auswertung relevantes, Transientensignal festzulegen.

*Definition von Umrechnungen für die Dreifarbenantwort:* Die in Kapitel 5.9 vorgestellten Funktionen zum Umrechnen der Prüfergebnisse in Subtrahenden bilden einen Ansatz zur Zusammenführung der Messdaten in einen Bewertungsmaßstab. Diese Umrechnung muss vor der Nutzung validiert und gegebenenfalls angepasst werden. Für die Entwicklung von Funktionen ist eine Sammlung von chemisch-analytischen Daten, elektrochemischen Resultaten und in diesem Zusammenhang festgestellten Systemzuständen zu erstellen. Auf dieser Basis kann eine Gewichtung der elektrochemischen Bewertungsparameter erfolgen. Die in Kapitel 6.3.3 vorgestellte Datenzusammenführung beschreibt ein mögliches methodisches Vorgehen, um die Basis für eine Funktionsentwicklung zu legen.

Eine erste Messanordnung für die mobile Anwendung der elektrochemischen Schnelltestmethode wurde als Kombination eines Potentiostaten und einer Probennahmeeinheit aufgebaut und zu Versuchszwecken getestet, Abbildung 6.10.



**Abbildung 6.10:** mobile Ausführung zur Anwendung des elektrochemischen Schnelltests als Kombination aus Potentiostat und Probennahmeeinheit [112]

<sup>37</sup> weißes Rauschen bezeichnet ein nicht frequenzspezifisches Rauschen mit konstantem Leistungsdichtespektrum

**Prüfung anderer Kühlmittelformulierungen** Um den steigenden Anforderungen an den Betriebsstoff Kühlmittel zu begegnen, sind unter anderem Neu- und Weiterentwicklung von Formulierungen notwendig. Das folgend geprüfte Muster  $KM_B$  wurde auf Basis einer LPSiOAT<sup>38</sup> Kühlmitteltechnologie entwickelt. Der Korrosionsschutz wird dabei seitens der anorganischen Korrosionsschutzinhibitoren sowohl von Phosphaten, Molybdaten als auch Silikaten sichergestellt. Der folgend gewählte Ansatz zur Charakterisierung des Kühlmittels erfolgte unter Verwendung der unveränderten elektrochemischen Methode mit einem Polarisationsniveau von  $750\text{ mV}$ .

Im vorliegenden Beispiel wurde  $KM_B$  in Neuqualität auf Basis eines Ansatzes mit vollständig entsalztem Wasser und einer definierten Kontaminierung vergleichbar zu  $KM_A$  ( $E_{5.5}$ ) in Kapitel 5.10 geprüft. Die Neukühlmittelqualitäten dokumentieren zu  $KM_A$  vergleichbare Verläufe der Stromdichten und Transientenhäufigkeiten. Die Ergebnisse der kontaminierten Probe weisen bei Kühlmittel  $KM_B$  im Vergleich zur identisch kontaminierten Probe von  $KM_A$  ein deutlich verringertes integriertes Transientensignal auf. Die Reinhinderungswirkung der Kühlmittelformulierung  $KM_B$  nach Halogenideinfluss kann auf Basis der Messdaten als besser eingestuft werden. Der Sensoraufbau und der universelle Charakter der

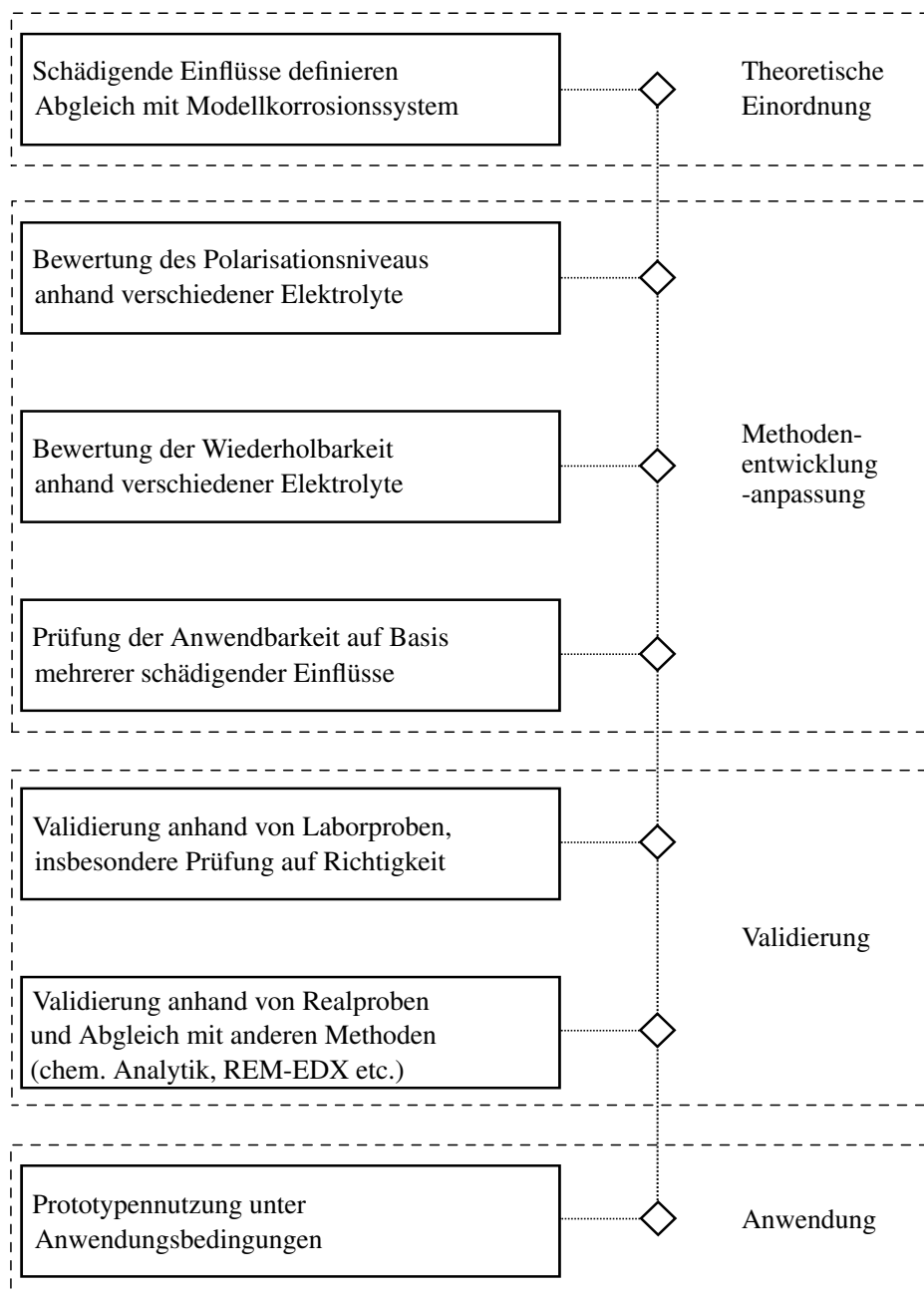
**Tabelle 6.13:** Vergleich der elektrochemischen Parameter von  $KM_A$  und  $KM_B$  in unveränderter und kontaminierter Form

	$\bar{i}$ $\mu\text{A}/\text{mm}^2$	$\overline{\int idt}$ $\text{dB}$
$KM_A$	0,01	< 0
$KM_B$	0,01	< 0
$KM_{A,kont.}$	0,12	23
$KM_{B,kont.}$	0,01	12

entwickelten elektrochemischen Methode ermöglichen neben der Bewertung des Korrosionsschutz von SiOAT-Kühlmitteln, auch die Nutzung der Methode für andere, Inhibitoren beinhaltende, Elektrolyte. Eine Anpassung oder auch Weiterentwicklung der Methode für die Nutzung an weiteren Elektrolyten kann dabei nach dem folgend vorgestellten Schema erarbeitet werden, Abbildung 6.11. Primär sind dabei eine Bewertung des Modellkorrosionssystems und die daraus resultierenden Anpassungen durchzuführen. Über eine Variation des Arbeitselektrodenwerkstoffs und des Polarisationsniveaus kann eine erhebliche Bandbreite verschiedener Modellkorrosionssysteme theoretisch erarbeitet werden. Eine sinnvolle Auswahl für die weitere Nutzung muss auf Basis eines Abgleichs zu real auftretenden Korrosionsschäden vorgenommen werden.

Die Charakterisierung mehrerer Modellfluide in Anlehnung an Kapitel 5.10 erzeugt die Datenbasis, um die abgestufte Intensität der Messsignale unter Kenntnis der Elektrolyteigenschaften bewerten zu können. Zudem können diese Ergebnisse für die Schaffung eines Bewertungsmaßstabs herangezogen werden. Aus einer so zusammengestellten Matrix abgestuft variiertes Elektrolyte kann ebenfalls die Funktion des geprüften Elektrolyten im Hinblick auf den Korrosionsschutz bewertet werden. Im erarbeiteten Beispiel zeigte sich ein nichtstetiges Verhalten der auftretenden Korrosionsphänomene bei verschiedenen Elektro-

<sup>38</sup> LPSiOAT: low phosphate silicate organic acid technology



**Abbildung 6.11:** Beschreibung der Phasen zur Methodenentwicklung und -anpassung für die allgemeine Nutzung der elektrochemischen Elektrolytbewertung inhibierter Systemen

lytkonzentrationen und Halogenidgehalten.

Die abschließende Validierung und Nutzung unter Anwendungsbedingungen prüft die zuvor getroffenen Annahmen. Zudem wird die Qualität der erhobenen Daten vor dem Hintergrund verschiedener Einflussparameter, wie beispielsweise unterschiedlichen Nutzern bewertet. Defizite müssen innerhalb einer weiteren Iteration im Entwicklungsprozess aufgegriffen, bearbeitet und minimiert werden. Abschließend ist der finale Methodenstand zu dokumentieren und eine Anwendungsbeschreibung zu erstellen.

Eine über das gezeigte Vorgehen zur Methodenanpassung erarbeitete Lösung ist insbesondere bei Nutzung eines robusten und zugleich messtechnisch ausgereiften Potentiostaten in der Lage, eine Vielzahl von inhierten Elektrolyten in ihrer Qualität zu bewerten. Die Anwendung in KFZ-Werkstätten ist damit nur ein möglicher Anwendungsfall für das elektrochemische Messsystem.

## **7 Zusammenfassung und Ausblick**

Die Inhalte der vorliegenden Dissertation wurden vor dem Hintergrund der steigenden Anforderungen aktueller Verbrennungskraftmaschinen an die genutzten Betriebsstoffe erarbeitet. Die Qualitätsveränderung des wasserbasierenden Betriebsstoffs Kühlmittel stand dabei im Vordergrund. Thermomanagementsysteme moderner Aggregate realisieren neben der Kühlung thermisch hochbeanspruchter Baugruppen des Rumpfmotors zusätzliche Funktionen, wie die schnelle Erreichung der Betriebstemperatur bei Motorstart, oder die definierte Temperierung von vorverdichteter Luft für den Verbrennungsprozess. Das Kühlmittel nimmt dabei eine Schnittstellenfunktion zwischen den für die Umsetzung der Funktionen benötigten Baugruppen ein. Neben der Hauptaufgabe als Wärmeträgerflüssigkeit, müssen Kühlmittel ebenfalls den Korrosionsschutz der verschiedenen Baugruppen eines Kühlkreislaufs gewährleisten.

Durch eine hohe thermische Beanspruchung reagieren Bestandteile des Kühlmittelbasis-trägers Monoethylenglykol in verschiedenen Oxidationsreaktionen und bedingen damit eine Verringerung des pH-Wertes, [79] [76]. Die bekannten Mechanismen der thermisch-oxidativen Alterung wurden aufgegriffen und in einem modifizierten Prüfaufbau in Anlehnung an ASTM D4340 näher spezifiziert. Die Bewertung der Korrosionsschutzwirkung eines Fahrzeugkühlmittels wird derzeit indirekt über die Auswertung von Messdaten der chemischen Analytik vorgenommen. Grundlage für die Interpretation der chemisch-analytischen Daten sind relative Vergleiche und Erfahrungen aus Versuchen und Praxisfällen. Die elektrochemische Bewertung von Kühlmitteln ermöglicht es hingegen, eine direkte Aussage über das Korrosionsschutzvermögen eines Kühlmittels zu treffen. Entsprechende Untersuchungen unter Laborbedingungen liegen in verschiedenen Veröffentlichungen vor, [32] [55] [56].

Ziel der Betrachtung von Oxidationsreaktionen in Kühlmitteln war die Schaffung eines Prüfaufbaus, der eine Aussage zur Ausprägung der Oxidationsreaktion unter verschiedenen thermischen Randbedingungen bei abgestuften Volumen-Flächen-Verhältnissen ermöglicht. Dabei sollte der Wärmeübergang in das Fluid, wie im Realsystem, über einen metallischen Prüfkörper erfolgen. Weiterhin wurden eine Bewertung des Werkstoffeinflusses und der Vergleich zu einer dynamischen Prüfmethode vorgenommen. Das Ziel der elektrochemischen Methodenentwicklung bestand darin, eine unter Werkstattbedingungen anwendbare Methode zu schaffen, die eine zusammenfassende Aussage zur Korrosionsschutzwirkung eines Kühlmittels liefert. Im Rahmen der sich daran anschließenden Methodvalidierung sollte einerseits die Methode an sich auf Wiederholbarkeit und Richtigkeit geprüft werden, andererseits sollte durch die Prüfung verschiedener Realkühlmittel, die Basis für die Bewertung der ermittelten elektrochemischen Daten geschaffen werden.

Die Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Kühlmittel  $KM_A$  in vier abgestuften Volumen-Flächen-Verhältnissen bei drei unterschiedlichen Temperaturniveaus dokumentierten den Einfluss der Temperatur auf das Oxidationsverhalten. Höhere Prüfkörpertemperaturen führten dabei zu einer ausgeprägteren Bildung von zum Beispiel Glykolat und damit auch zu einer deutlichen Verringerung des pH Werts. Je geringer das Volumen-Flächen-Verhältnis von Kühlmittelvolumen zu Prüfkörperfläche gewählt wurde, desto intensiver wurde das Kühlmittelvolumen thermisch-oxidativ geschädigt. Bei einer volumenbereinigten Betrachtung der gebildeten absoluten Glykolatmengen konnte festgestellt werden, dass in den Versuchen bei 135 °C und 145 °C keine Abhängigkeit der gebildeten Glykolatmengen

vom Prüfvolumen vorlagen und die sich unterscheidenden Gehalte nur aus den variierten Verdünnungen resultieren. Die Oxidation findet bei diesen Prüfkörpertemperaturen primär an der Prüfkörperoberfläche statt und wird als Phasengrenzenoxidation bezeichnet. In den Versuchen bei 155 °C lieferten die volumenbereinigten Daten der Glykolatmenge Hinweise darauf, dass die Oxidation nicht allein an der Phasengrenze, sondern auch im Fluidvolumen stattfand. Der zusätzlich ablaufende Oxidationsprozess wurde als Volumenoxidation bezeichnet.

Um einen möglichen Werkstoffeinfluss auf das Oxidationsverhalten von Kühlmittel zu prüfen, wurden Oxidationstests mit verschiedenen Konstruktionswerkstoffen unter identischen Randbedingungen durchgeführt. Im Vergleich zu einem hochlegierten Stahl (X2CrNi18-10) nahm der Gehalt an Glykolat dabei um 45 % für Grauguss (GJL250) und um 87 % für eine Aluminiumgusslegierung (AlSi10Mg(Cu)) zu. Die Nutzung von Kupfer führte zum höchsten Glykolatgehalt, der 178 % höher als der des hochlegierten Stahls lag. Die Beeinflussung der Oxidationsreaktion durch verschiedene Werkstoffe deckt sich mit den Erkenntnissen von Clifton [79] und wurde mit den nun vorliegenden Ergebnissen im Hinblick auf die Bedingungen in einem Fahrzeugkühlsystem weitergehend beschrieben.

Aus dem Vergleich zwischen statischer und dynamischer Prüfung zur Nachstellung oxidativer Bedingungen resultierte ein deutlicher Unterschied der Verhältnisse von Formiat zu Glykolat. Die statischen Oxidationsprüfungen wiesen ein Verhältnis von etwa 1:8 auf, welches im dynamischen Test bei etwa 1:3,5 lag. Diese Feststellung korreliert u.a. mit den höheren Prüftemperaturen im dynamischen Test. Das Formiat-Glykolat-Verhältnis einer unbekannt Probe kann demnach in zukünftigen Bewertungen von chemisch-analytischen Daten für eine Beschreibung der thermisch-oxidativen Randbedingungen genutzt werden.

Die thermisch-oxidative Basisträgeralterung ist einer von mehreren Faktoren, der die Qualität eines Kühlmittels beeinflusst. Über die Entwicklung eines elektrochemischen Schnelltests sollte die Summe der Einflussfaktoren, die die Korrosionsschutzwirkung bedingen, in eine quantifizierbare Messgröße überführt werden. Auf Basis einer für Korrosion anfälligen Arbeitselektrodenlegierung (AlCu4Si(Mg)) und einer korrosionsbeständigen Gegen- und Referenzelektrodenlegierung (X2CrNi18-10) wurde ein Multielektrodenensor aufgebaut. Dieser wurde in einem potentiostatischen Halteversuch bei 750 mV<sup>39</sup> betrieben.

Im Rahmen der Anwendbarkeitsprüfung wurden 25 Kühlmittel mit abgestuften Inhibitoren- und Halogenidgehalten mit der zuvor entwickelten Methode elektrochemisch bewertet. Die zu Beginn formulierten Thesen, dass (a) der Korrosionsschutz umso schlechter ist, je geringer die Inhibitorenkonzentration des Kühlmittels und (b) die korrosive Beanspruchung mit zunehmendem Halogenidgehalt ebenfalls zunimmt, konnten bestätigt werden. Die Ergebnisse der Anwendbarkeitsprüfung zeigten zudem eine weitere charakteristische Eigenschaft des Korrosionssystems auf, die auch in nachfolgenden Versuchen festgestellt wurde. Der Übergang vom Zustand vollständiger Inhibierung zum Zustand intensiv auftretender Korrosion kann in erster Näherung in Form einer Sprungfunktion beschrieben werden.

---

<sup>39</sup> 750 mV gegen das Referenzpotential von X2CrNi18-10

Als Teil der sich an die Methodenentwicklung anschließenden Methodenvalidierung, wurden Versuche mit abgestuften Gehalten des Korrosionsschutzinhibitors Natriummetasilikat durchgeführt. In diesem Versuch stellte sich ebenfalls der in Form einer Sprungfunktion ausgebildete Übergang zwischen den Zuständen Korrosion und vollständiger Inhibierung dar. Ab einem Mindestgehalt an Silikat von  $660\text{ mg/l}$  führte eine Erhöhung dieses Gehalts zu keiner weiteren Verringerung der Stromdichte. Ein Unterschreiten des Mindestgehaltes zum Beispiel auf  $490\text{ mg/l}$  Silikat resultiert in einer um das 8,5-fach erhöhten Korrosionsstromdichte.

Die Bewertungen mehrerer Realkühlmittelproben, der Abgleich mit den Ergebnissen der chemischen Analytik und der Vergleich mit den Ergebnissen aus metallographischen Bewertungen, wurde abschließend genutzt, um die Ergebnisse der elektrochemischen Methode, im Hinblick auf eine Aussagen zur Korrosionsschutzwirkung des geprüften Kühlmittels, zu bewerten. Dabei wurde ein Ergebnisraum<sup>40</sup> definiert, indem ein geprüfetes Kühlmittel als funktionstüchtig einzustufen ist. Hier kann diskutiert werden, inwieweit die Prüfung der Stromtransienten eine zusätzliche Aussage zur Bewertung realer Kühlmittel liefert, da sämtliche Kühlmittel aus Realanwendungen bei auffälligen Transientenintegralen  $> 0\text{ dB}$  immer auch eine auffällige Stromdichte  $> 0,03\ \mu\text{A}/\text{mm}^2$  aufwiesen. An dieser Stelle muss eine weitergehende Bewertung von Realproben aus verschiedensten Anwendungen zeigen, ob eine Auswertung der Stromtransienten einen Mehrwert in Bezug auf die Aussage zur Korrosionsschutzwirkung liefert.

Die elektrochemische Methode zur Bewertung der Korrosionsschutzwirkung von Fahrzeugkühlmitteln kann im Hinblick auf die gesammelten Erkenntnisse für die Verwendung in einer werkstattnahen Anwendung genutzt werden. Die Methode ist ausreichend robust, führt zu reproduzierbaren Ergebnissen und kann mit dem Wissen aus der Nutzeranweisung (siehe B.4) verwendet werden, um ein Kühlmittel im Rahmen eines Schnelltests auf seine Korrosionsschutzwirkung hin zu bewerten. Das Ziel eine Methode zu entwickeln, die die Möglichkeit bietet, eine kurzfristige Aussage zur Kühlmittelqualität zu erhalten, ist damit erreicht. Da der Methode ein Modellkorrosionssystem zugrunde liegt, kann sie ebenfalls für die Bewertung anderer inhibierter Elektrolyte genutzt werden. Es wurde eine Übersicht zu den Einzelschritten im Rahmen der Methodenanpassung erstellt, die als Grundlage für die Erarbeitung weiterer Anwendungen verwendet werden kann, Abbildung 6.11.

In zukünftigen Kühlkonzepten, die auf weiterentwickelte Kühlmittelrezepturen und thermodynamische Konzepte wie beispielsweise die Verdampfungskühlung setzen, wird weiterhin der Korrosionsschutz für metallische Komponenten als eine der Kernanforderungen bestehen. Insbesondere ein kontinuierlicher Phasenwechsel stellt für die Stabilität aktueller Inhibitorenkonzepte eine Herausforderung dar. Die kurzfristige Quantifizierung der Korrosionsschutzwirkung eines Kühlmittels kann bei der Forschung hin zu neuen Inhibitoren zu einem zentralen Werkzeug werden.

---

<sup>40</sup> Der Ergebnisraum für ein funktionstüchtiges Kühlmittel definiert sich durch Stromdichten  $< 0,03\ \mu\text{A}/\text{mm}^2$  und integrierten Stromtransienten  $< 0\text{ dB}$

Die mögliche Weiterentwicklung von heutigen Kühlmitteln hin zu Nanofluiden stellt zusätzliche Anforderungen an verschiedene Methoden zur Prüfung der Langzeitqualität. Neben einer optimierten thermophysikalischen Auslegung eines Kühlmittels, muss dabei auch die Stabilität der Nanopartikel in Lösung und deren Einfluss auf verschiedene Korrosionssysteme bewertet werden. So kann das Agglomerieren von Partikeln zu veränderten Eigenschaften des gesamten Fluides führen. Bei der Forschung hin zu optimierten Eigenschaften von Nanofluiden können die elektrochemische Prüfung der Korrosionsschutzwirkung und die Prüfung unter thermisch-oxidativen Bedingungen ebenfalls einen sinnvollen Beitrag leisten.

Die im Rahmen der Forschungsschwerpunkte Oxidation und Elektrochemie ermittelten Daten und Erkenntnisse können zukünftig sowohl für die Entwicklung verbesserter Kühlmittelrezepturen genutzt werden, als auch um die Qualität eines Fahrzeugs vor Kunde über die gesamte Nutzungsdauer auf einem hohen Niveau sicher zu stellen.

# **A Verzeichnisse**



## Veröffentlichungsverzeichnis

- Matzke: *Vorrichtung und Verfahren zum Charakterisieren eines Kühlmittels*, Patentnummer: WO 2016146624 A1, 16.03.2016
- Matzke, Strassmann, Andersohn, Oechsner: *Electrochemical sensor for analysing corrosion protection efficiency of aged coolants*, Eurocorr 2016, 14.09.2016
- Matzke, Strassmann, Andersohn, Oechsner: *Development and Validation of a Coolant Sensor for Characterising Corrosion Protection*, Materials Science and Engineering Technology, eingereicht am 09.10.2017



# Abkürzungsverzeichnis

**AE** Arbeitselektrode

**ATL** Abgasturbolader

**CAB** controlled atmosphere brazing, Löten unter kontrollierter Atmosphäre

**CAD** Computer-Aided Design, rechnerunterstütztes Konstruieren

**CFD** Computational Fluid Dynamics, numerische Strömungsmechanik

**CNT** carbon nanotubes, Kohlenstoffnanoröhren

**EG** 1,2-Ethandiol, Monoethylenglykol

**GE** Gegenelektrode

**IC** ion chromatography

**ICP-OES** inductively coupled plasma optical emission spectrometry

**LPSiOAT** low phosphate silicate organic acid technology

**MHTA** Modulare Heißtestanlage

**MWCNT** multi walled carbon nanotubes, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren

**NEDC** New European Driving Cycle, dt. NEZF

**OCP** Open Circuit Potential, freies Korrosionspotential

**PG** Propylenglykol

**PZD** Polyzyklischer Dauerlauf

**RE** Referenzelektrode

**SiOAT** silicate organic acid technology

**SKP** Stromdichte-Potential-Kurve

**V/A-Verhältnis** Volumen-Flächen-Verhältnis

**WLTP** Worldwide Harmonized Light-duty Test Procedure



## Formelverzeichnis

$A$	$mm^2$	Fläche
$I$	$\mu A$	Strom
$i$	$\mu A/mm^2$	Stromdichte
$U$	$mV$	Potential
$i_l$	$\mu A/mm^2$	Stromdichte nach Tiefpassfilter
$i_h$	$\mu A/mm^2$	Stromdichte nach Hochpassfilter
$G$	$S, \frac{1}{\Omega}$	Elektrischer Leitwert
$R$	$\Omega$	elektrischer Widerstand
$l$	$mm$	Länge, Abstand
$\kappa$	$S/cm$	elektrischen Leitfähigkeit
$Q$	$dB$	Pegel des Transientenintegrals



# Tabellenverzeichnis

2.1	Literaturübersicht Kühlmitteloxidation . . . . .	24
2.2	Versuchsparameter Modulare Heißtestanlage . . . . .	28
3.1	Darstellung der Forschungsschwerpunkte . . . . .	34
4.1	Volumen-Flächen-Verhältnisse ASTM D4340 . . . . .	36
4.2	Kühlmittelalterung anhand von Realproben . . . . .	37
4.3	Ergebnisse Kühlmittelkonvektion . . . . .	39
4.4	Ergebnisse Wiederholbarkeit . . . . .	40
4.5	Einstufung von Fehlereinflüssen . . . . .	41
4.6	Ergebnisse Laufzeitvariation . . . . .	45
4.7	Ergebnisse Werkstoffabhängigkeit . . . . .	46
4.8	Ergebnisse dynamische Kühlmittelalterung . . . . .	47
5.1	Versuchsschritte der Methodenentwicklung . . . . .	53
5.2	Chemische Analytik abgestuft gealterter Kühlmittel . . . . .	53
5.3	Teilschritte der elektrochemischen Methode (Phase I.) . . . . .	58
5.4	Teilschritte der elektrochemischen Methode (Phase III.) . . . . .	62
5.5	Methodenvergleich anhand von $KM_A$ und $KM_{A0}$ . . . . .	62
5.6	elektrische Leitfähigkeit von kontaminierten Elektrolyten . . . . .	67
5.7	elektrische Leitfähigkeitsdifferenzen . . . . .	68
5.8	Ergebnisse Stromdichte . . . . .	69
5.9	Ergebnisse integrierte Stromdichtetransienten . . . . .	69
6.1	Einflussgrößen auf die elektrochemische Messung . . . . .	74
6.2	Funktionsvalidierung Potentiostat . . . . .	76
6.3	Verfahrensoptimierung des Elektrodenanschliffs . . . . .	77
6.4	Chemische Zusammensetzung von Prüfstandards . . . . .	77
6.5	Wiederholpräzision von Standards . . . . .	78
6.6	chemische Zusammensetzung Standardelektrolyt (SE) . . . . .	79
6.7	Wiederholversuchen anhand zweier Elektrolyte . . . . .	81
6.8	Übersicht Elektrolytformulierungen . . . . .	83
6.9	Ergebnisse Verdünnungsabgleich . . . . .	83
6.10	Ergebnisse Motorprüfstandskühlmittel . . . . .	87
6.11	Ergebnisse Fahrzeugkühlmittel . . . . .	88
6.12	Ergebnisse Fahrzeugkühlmittel . . . . .	91
6.13	Vergleich zweier verschiedener Kühlmittel . . . . .	94
B.1	Stoffdaten ausgesuchter Substanzen . . . . .	XXI



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Drei-Kreis-Thermomanagementsystem . . . . .	7
2.2	Einflussgrößen auf metallische Korrosionssysteme . . . . .	11
2.3	elektrisches Ersatzschaltbild einer Inhibierungsschicht . . . . .	14
2.4	Potentialänderungen in einem Korrosionsversuch . . . . .	16
2.5	Sensorpotentiale eines Monitoringsystems . . . . .	17
2.6	Stromdichte-Potential-Verläufe korrosiver Systeme . . . . .	20
2.7	Schematischer Aufbau ASTM D4340 . . . . .	28
2.8	IC Chromatogramme . . . . .	30
4.1	Titration von Neukühlmittel . . . . .	38
4.2	Kühlmitteltemperaturen ASTM D4340 . . . . .	42
4.3	Ergebnissdarstellung Oxidationsversuch . . . . .	43
4.4	Prognosemodell Oxidationseinfluss . . . . .	50
5.1	Isometrische Darstellung verschiedener Elektrodentypen . . . . .	52
5.2	freies Korrosionspotential zweier Elektrodenmaterialien . . . . .	54
5.3	Stromdichte-Potential-Verläufe dreier Kühlmittel . . . . .	56
5.4	freie Korrosionspotentiale von div. Kühlmitteln . . . . .	57
5.5	Stromdichte Potential Verläufe zweier Kühlmitteln . . . . .	58
5.6	Strom-Zeit-Verläufe unter 3000mV Polarisation . . . . .	59
5.7	Strom-Zeit-Verläufe unter 3000mV Polarisation, Detail . . . . .	60
5.8	Strom-Zeit-Verläufe unter 3000mV Polarisation, Auswertung . . . . .	60
5.9	Stromdichteverlauf von $KM_A$ . . . . .	63
5.10	Auswertung elektrochemischer Messdaten . . . . .	63
5.11	Umrechnung in die Skala nach Bell . . . . .	64
5.12	Beispiel für die Bildung von Subtrahenden . . . . .	65
5.13	Stromdichteverläufe in Abhängigkeit zur Volumenkonzentration . . . . .	69
6.1	Zielscheibenmodell zu Richtigkeit und Präzision . . . . .	72
6.2	Funktionsvalidierung Potentiostat . . . . .	75
6.3	Stromdichteverläufe verschiedener Inhibitorkonzentrationen . . . . .	80
6.4	Stromdichteverläufe verschiedener Inhibitorkonzentrationen . . . . .	80
6.5	Einflüsse auf Messergebnisse, Anschliff . . . . .	84
6.6	Einflüsse auf Messergebnisse, Anwender . . . . .	85
6.7	Elektrochemische Bewertung von Prüfstandsproben . . . . .	87
6.8	Elektrochemische Bewertung von Fahrzeugproben . . . . .	89
6.9	Darstellung elektrochemischer Daten von Realproben . . . . .	90
6.10	Anwendung eines elektrochemischen Schnelltests . . . . .	93
6.11	Vorgehen im Rahmen der Methodenanpassung . . . . .	95
B.1	Qualitätskontrollkarte Stromdichte $KM_A$ . . . . .	XXII

B.2	OCP verschiedener Werkstoffe, $KM_A$ . . . . .	XXIII
B.3	OCP verschiedener Werkstoffe, $KM_{A0}$ . . . . .	XXIII

# Literaturverzeichnis

- [1] Lefteris Tsoulfidis. *Competing schools of economic thought*. Springer, 2010. ISBN 978-3-540-92692-4.
- [2] Heribert Meffert. *Markenmanagement*. Meffert Marketing Edition. Gabler, 2013. ISBN 978-3-658-00736-2.
- [3] Stefan Pischinger; Ulrich Seiffert. *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*. ATZ/MTZ-Fachbuch. Springer Vieweg, 2016. ISBN 978-3-658-09528-4.
- [4] Volkswagen AG. Onlinewerbung, abgerufen am 06.02.2017, <http://www.volkswagen.de/de/angeboteaktionen/garantie.html>.
- [5] Tesla Inc. Onlinewerbung, abgerufen am 06.02.2017 [https://www.tesla.com/de\\_de/modelx](https://www.tesla.com/de_de/modelx).
- [6] Peter Bitter; Helmut Groß; Harald Hillebrand; Dieter Schmidt; Artfried Weihe. *Technische Zuverlässigkeit*. Springer Berlin Heidelberg, 1977. ISBN 978-3-662-13106-0.
- [7] Hubert Schwarze; Ludwig Brouwer; Gunter Knoll; Frank Schlerege; Ulrich Müller-Frank; Michael Kopnarski; Stefan Emrich. Ölalterung und Verschleiß im Ottomotor. 69:878–886, 2008. ISSN 0024-8525. doi: 10.1007/BF03227497.
- [8] Ch. Jahn; G. Prokop. Overview and summary of the results of a three-year long term study of corrosion-climatic stresses in an entire vehicle in a real-world use cycle, EUROCORR 2016, Montpellier, France, 11-15.09.2016.
- [9] Hartmut Wiebeck. Korrosive Belastung durch Streusalze zielgenau erfassen. 53: 68–72, 2013. doi: 10.1365/s35144-013-0726-0.
- [10] Georg Andersohn; Torsten Troßmann; Matthias Oechsner; Christina Berger. Korrosionsschutz von Aluminium bei siedendem Kühlmittel. 73:332–338, 2012. ISSN 0024-8525. doi: 10.1007/s35146-012-0441-z.
- [11] Elsbeth Wendler-Kalsch; Hubert Gräfen. *Korrosionsschadenkunde*. Klassiker der Technik. Springer Vieweg, 2012. ISBN 978-3-642-30431-6.
- [12] Qualitätsmanagementsysteme - Grundlagen und Begriffe , DIN EN ISO 9000:2015.
- [13] *Model T Ford service*. Periscope Film LLC, 2013. ISBN 978-1937684112.
- [14] Dieter Korp. *VW 1200/1300/1500*. Jetzt helfe ich mir selbst. Motorbuch Verlag, 1973. ISBN 978-3879430406.
- [15] Tanuj Singh; Roland Nolte; Antonella Calamiello; Cedric Rouaud. Ganzheitliches Wärmemanagement für zukünftige CO<sub>2</sub>-Herausforderungen. 117:40–45, 2015. ISSN 0001-2785. doi: 10.1007/s35148-015-0088-4.

- [16] Konrad Reif. *Dieselmotor-Management*. Bosch Fachinformation Automobil. Vieweg & Teubner, 2012. ISBN 978-3-8348-1715-0.
- [17] Volkswagen AG. *Selbststudienprogramm 534: Der 1,4l-3-Zylinder-TDI-Motor der Dieselmotoren-Baureihe EA288*. 07/2014.
- [18] Thomas Duchardt; Georg Andersohn; Matthias Oechsner. Korrosionsverhalten von Aluminium — Einfluss von Kühlmittelverdampfungen. 76:74–83, 2015. ISSN 0024-8525. doi: 10.1007/s35146-015-0029-5.
- [19] Klaus Mollenhauer; Helmut Tschöke. *Handbuch Dieselmotoren*. VDI. Springer, 2007. ISBN 978-3-540-72164-2.
- [20] A. Fly; R. H. Thring. A comparison of evaporative and liquid cooling methods for fuel cell vehicles. 41:14217–14229, 2016. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.089.
- [21] Michael Pohl; Günter Lange. *Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle*. Wiley-VCH, 2014. ISBN 978-3-527-32530-6.
- [22] Jens Strassmann, Volkswagen AG. Expertengespräch: "Folgen von geschädigtem Kühlmittel", 2016.
- [23] Horst E. Friedrich. *Leichtbau in der Fahrzeugtechnik*. ATZ/MTZ-Fachbuch. Springer Vieweg, 2017. ISBN 978-3-658-12294-2.
- [24] Richard van Basshuysen; Fred Schäfer. *Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. Springer Science and Business Media and Springer Vieweg, 2017. ISBN 978-3-658-10901-1.
- [25] Friedrich Ostermann. *Anwendungstechnologie Aluminium*. VDI-Buch. Springer Vieweg, 2014. ISBN 978-3-662-43806-0.
- [26] Hans Berns; Werner Theisen. *Eisenwerkstoffe*. Springer, 2006. ISBN 978-3-540-29792-5.
- [27] Friedrich Indra. Eisenwerkstoffe statt Aluminium. 77:82, 2016. ISSN 0024-8525. doi: 10.1007/s35146-016-0130-4.
- [28] Herbert Bernstein. *Messelektronik und Sensoren*. Springer Fachmedien Wiesbaden and Imprint and Springer Vieweg, 2014. ISBN 978-3-658-00548-1.
- [29] Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe, DIN EN ISO 8044:2015.
- [30] Wenming Tian; Songmei Li; Bo Wang; Jianhua Liu; Mei Yu. Pitting corrosion of naturally aged AA 7075 aluminum alloys with bimodal grain size. 113:1–16, 2016. ISSN 0010938X. doi: 10.1016/j.corsci.2016.09.013.
- [31] Patrik Huter; Stefan Oberfrank; Florian Grün; Bernhard Stauder. Thermo-mechanical fatigue influence of copper and silicon on hypo-eutectic Al–Si–Cu and Al–Si–Mg cast alloys used in cylinder heads. 88:142–155, 2016. ISSN 01421123. doi: 10.1016/j.ijfatigue.2016.02.017.

- [32] Georg Andersohn. *Methodenentwicklung zur Korrosionsuntersuchung thermisch beanspruchter Werkstoffe in Kühlsystemen für Verbrennungsmotoren*. Berichte aus der Werkstofftechnik. Shaker, 2013. ISBN 9783844018530.
- [33] Helmut Kaesche. *Die Korrosion der Metalle*. Springer, 1990. ISBN 3540515690.
- [34] R. Winston Revie; Herbert Henry Uhlig. *Uhlig's corrosion handbook*. Electrochemical Society series. Wiley, 2000. ISBN 0-471-15777-5.
- [35] Horst Briehl. *Chemie der Werkstoffe*. Lehrbuch : Chemie. Teubner, 2008. ISBN 3835102230.
- [36] Pierre R. Roberge. *Handbook of corrosion engineering*. McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, 2000. ISBN 0070765162.
- [37] David Talbot; James Talbot. *Corrosion science and technology*. Materials science and chemical engineering. CRC Press, 2007. ISBN 0849392489.
- [38] P. Kurzweil, P. Scheipers. *Chemie*. Vieweg+Teubner Verlag, 2012. ISBN 978-3-8348-8280-6.
- [39] N. Birbilis; B. Hinton. Corrosion and Corrosion Protection of Aluminium. In *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*, pages 574–604. Elsevier, 2011. ISBN 9781845696542. doi: 10.1533/9780857090256.2.574.
- [40] Christian Vargel. *Corrosion of Aluminium*. Elsevier, 2008. ISBN 978-0-08-044495-6.
- [41] Hellmuth Fischer. Inhibition und Inhibitoren. 6:26–32, 1955. ISSN 0947-5117. doi: 10.1002/maco.19550060107.
- [42] Karl-Helmut Tostmann. *Korrosion*. Wiley-VCH, 2001. ISBN 3-527-30203-4.
- [43] Robert Kelly; John Scully; David Shoesmith; Rudolph Buchheit. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Corrosion Technology. CRC Press, 2002. ISBN 978-0-8247-9917-5. doi: 10.1201/CRCORRTECHN.
- [44] Fritz Scholz; A. M. Bond. *Electroanalytical Methods*. Springer, 2010. ISBN 978-3-642-02914-1.
- [45] György Inzelt. Chronoamperometry, chronocoulometry, and chronopotentiometry. In Gerhard et al. Kreysa, editor, *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, pages 207–214. Springer New York, 2014. ISBN 978-1-4419-6995-8. doi: 10.1007/978-1-4419-6996-5{\textunderscore}217).
- [46] Marco Bierwirth. *Bedeutung der elementaren Teilreaktionen der Korrosion bei der Entstehung des elektrochemischen Rauschens*. Berichte aus der Werkstofftechnik. Shaker, 2007. ISBN 9783832267995.
- [47] Lin Niu; Y. Frank Cheng. Electrochemical characterization of metastable pitting of 3003 aluminum alloy in ethylene glycol–water solution. 42:8613–8617, 2007. ISSN 0022-2461. doi: 10.1007/s10853-007-1841-1.

- [48] Mahbuboor R. Choudhury; Ming-Kai Hsieh; Radisav D. Vidic; David A. Dzombak. Corrosion management in power plant cooling systems using tertiary-treated municipal wastewater as makeup water. 61:231–241, 2012. ISSN 0010938X. doi: 10.1016/j.corsci.2012.04.042.
- [49] M. Hebborn S.J. Harris. Corrosion sensors to reduce aircraft maintenance. In *RTO AVT-144 Workshop on “Enhanced Aircraft Platform Availability Through Advanced Maintenance Concepts and Technologies”*, pages 13–1 – 13–10.
- [50] A. Legat. Monitoring of steel corrosion in concrete by electrode arrays and electrical resistance probes. 52:7590–7598, 2007. ISSN 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2007.06.060.
- [51] A. Brenna; L. Lazzari; M. Ormellese. Monitoring chloride-induced corrosion of carbon steel tendons in concrete using a multi-electrode system. 96:434–441, 2015. ISSN 09500618. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.037.
- [52] Da-Lei Zhang; Wei Wang; Yan Li. An electrode array study of electrochemical inhomogeneity of zinc in zinc/steel couple during galvanic corrosion. 52:1277–1284, 2010. ISSN 0010938X. doi: 10.1016/j.corsci.2009.12.030.
- [53] R. Baboian; G. S. Haynes. Detecting coolant corrosivity with electrochemical sensors. In W. H. Ailor, editor, *Engine Coolant Testing: State of The Art*, pages 169–169–21. ASTM International, 1980. ISBN 978-0-8031-0331-3. doi: 10.1520/STP29218S.
- [54] Edward M. Gonsalves; Dale R. Sogge; Robert Baboian; Gardner Haynes. Sensor for monitoring automotive coolant condition. In *SAE International Congress and Exposition*, SAE Technical Paper Series. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 1987. doi: 10.4271/870475.
- [55] Karsten Hoppe. Zusammenspiel von Oberflächenzustand und Kühlmittelinhaltsstoffen auf die Korrosion von Aluminiumlegierungen, Diplomarbeit, Otto von Guericke Universität Magdeburg, 2011.
- [56] Stefan Kutz. Wirkung von Kuehlmittelrezepturen auf OAT-Si-Basis auf die Korrosionsbeständigkeit verschiedener Aluminiumlegierungen, Diplomarbeit, Otto von Guericke Universität Magdeburg, 2010.
- [57] Richard van Basshuysen. *Handbuch Verbrennungsmotor*. ATZ-MTZ-Fachbuch. Vieweg, 2007. ISBN 3834802271.
- [58] ASTM D3306: Specification for Glycol Base Engine Coolant for Automobile and Light-Duty Service, 2014, .
- [59] Nor Azwadi Che Sidik; Witri Mohd Yazid, Muhammad Noor Afiq; Rizalman Mamat. Recent advancement of nanofluids in engine cooling system. 75:137–144, 2017. ISSN 13640321. doi: 10.1016/j.rser.2016.10.057.

- [60] Veeranna Sridhara; Lakshmi Narayan Satapathy.  $Al_2O_3$ -based nanofluids: a review. 6: 456, 2011. ISSN 1556-276X. doi: 10.1186/1556-276X-6-456. PMC3211876 Journal Article.
- [61] Winifred Nduku Mutuku. Ethylene glycol (EG)-based nanofluids as a coolant for automotive radiator. 3:1, 2016. ISSN 2196-1166. doi: 10.1186/s40540-016-0017-3.
- [62] Munish Gupta; Vinay Singh; Rajesh Kumar; Z. Said. A review on thermophysical properties of nanofluids and heat transfer applications. 74:638–670, 2017. ISSN 13640321. doi: 10.1016/j.rser.2017.02.073.
- [63] Ajay Tripathi; H. Chandra; P. Tandon; M. Guo. Performance Investigation of Automobile Radiator Operated with  $ZnFe_2O_4$  Nano Fluid based Coolant. 34:1003, 2015. ISSN 2261-236X. doi: 10.1051/mateconf/20153401003.
- [64] Tun-Ping Teng; Chao-Chieh Yu. Heat dissipation performance of MWCNTs nanocoolant for vehicle. 49:22–30, 2013. ISSN 08941777. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2013.03.007.
- [65] Thomas Duchardt; Georg Andersohn; Matthias Oechsner. Anforderungen an Kühlmittel auf Basis alternativer Gefrierpunktniedrigungsmittel. 77:82–87, 2016. ISSN 0024-8525. doi: 10.1007/s35146-016-0139-8.
- [66] Serge S. Lievens; Jürgen P. de Kimpe. *Antifreeze concentrate and coolant compositions and preparation thereof*. Number WO2010129534 A2.
- [67] B. Zaid; D. Saidi; A. Benzaid; S. Hadji. Effects of ph and chloride concentration on pitting corrosion of aa6061 aluminum alloy. 50:1841–1847, 2008. ISSN 0010938X. doi: 10.1016/j.corsci.2008.03.006.
- [68] *Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch*. BGBl. I S. 459, 460, 2016.
- [69] Christina Morgenschweis. Reinigen und Entsanden von anspruchsvollen Gussteilen. 45:98–100, 2005. ISSN 0940-8789. doi: 10.1007/BF03240987.
- [70] Michael Houben; Werner Bick; Roland Thiel; Heinz Peter Stöck; Karsten Wittek. Umsetzung innovativer Konzepte in die Serie. 68:784–793, 2007. ISSN 0024-8525. doi: 10.1007/BF03227437.
- [71] Dr. Hans-Walter Swidersky, editor. *Aluminium Brazing with Non-corrosive Fluxes - State of the Art and Trends in NOCOLOK<sup>®</sup> Flux Technology*, Mai 2001.
- [72] Johnny Liu. Nocolok flux and aluminum brazing. In *International Congress & Exposition*, SAE Technical Paper Series. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 1996. doi: 10.4271/960244.
- [73] Solvay. 7 Schritte zum erfolgreichen Aluminiumlöten, Aluminiumlöten mit NOCOLOK<sup>®</sup>, [http://www.aluminium-brazing.com/nocolok/PDF/7\\_Schritte.pdf](http://www.aluminium-brazing.com/nocolok/PDF/7_Schritte.pdf), abgerufen: 10.05.2017.

- [74] Robert Ellmerich, Volkswagen AG. Expertengespäch: "Schichtbildung an thermisch hoch belasteten Bauteiloberflächen".
- [75] Walter J. Rossiter; McClure Godette; Paul W. Brown; Kevin G. Galuk. An investigation of the degradation of aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography. 11:455–467, 1985. ISSN 01651633. doi: 10.1016/0165-1633(85)90016-4.
- [76] Walter J. Rossiter; Paul W. Brown; McClure Godette. The determination of acidic degradation products in aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography. 9:267–279, 1983. ISSN 01651633. doi: 10.1016/0165-1633(83)90049-7.
- [77] R. Hausner; C. Fink; W. Wagner; R. Riva; F. Hillerns. Entwicklung von thermischen Solarsystemen mit unproblematischem Stagnationsverhalten, Berichte aus Energie- und Umweltforschung. Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, 2013.
- [78] Eik Bezzel; Signe Wedel. *Heat transfer fluids for solar DHW systems*, volume 8 of *SEC-R*. Danish Technological Institute, 2000. ISBN 87-7756-585-1.
- [79] James R. Clifton; Walter J. Rossiter; Paul W. Brown. Degraded aqueous glycol solutions: ph values and the effects of common ions on suppressing ph decreases. 12: 77–86, 1985. ISSN 01651633. doi: 10.1016/0165-1633(85)90026-7.
- [80] H. Wang; Z. Jusys; R. J. Behm. Electrochemical oxidation kinetics and mechanism of ethylene glycol on a carbon supported pt catalyst: A quantitative dems study. 595: 23–36, 2006. ISSN 15726657. doi: 10.1016/j.jelechem.2006.06.003.
- [81] J. Schnaidt; M. Heinen; Z. Jusys; R. J. Behm. Oxidation of the partly oxidized ethylene glycol oxidation products glycolaldehyde, glyoxal, glycolic acid, glyoxylic acid, and oxalic acid on pt electrodes: A combined atr-ftirs and dems spectroelectrochemical study. 117:12689–12701, 2013. ISSN 1932-7447. doi: 10.1021/jp402986z.
- [82] Paul W. Brown; Walter J. Rossiter; Kevin G. Galuk. A mass spectrometric investigation of the thermal oxidative reactivity of ethylene glycol. 13:197–202, 1986. ISSN 01651633. doi: 10.1016/0165-1633(86)90018-3.
- [83] A. V. Gershun; W. C. Mercer. Predictive tools for coolant development: An accelerated aging procedure for modeling fleet test results. In R. E. Beal, editor, *Engine Coolant Testing: Fourth Volume*, pages 113–113–20. ASTM International, 1999. ISBN 978-0-8031-2610-7. doi: 10.1520/STP38242S.
- [84] Fred C. Alverson; Steven L. Balfe; Anthony P. Skrobul; W. Matulewicz; S. W. Dean. Accelerated oxidation and corrosion testing of engine coolants using a rotary pressure vessel oxidation test. 4:100366, 2007. ISSN 1546962X. doi: 10.1520/JAI100366.
- [85] Dr.-Ing. Markus Kaiser. Korrosion metallischer Werkstoffe unter Beaufschlagung von Kühlmittelzusätzen für Verbrennungskraftmaschinen, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2008.

- [86] S. Nukiyama. Maximum and minimum values of heat transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure. *J. Soc. Mech. Engrs. Japan*, 31:367, 1934.
- [87] Niels Madsen. A graphical method for analyzing pool-boiling systems. 16:513–514, 1973. ISSN 00179310. doi: 10.1016/0017-9310(73)90076-8.
- [88] M. Saremi; C. Dehghanian; M. Mohammadi Sabet. The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water. 48:1404–1412, 2006. ISSN 0010938X. doi: 10.1016/j.corsci.2005.06.009.
- [89] S. Liu; J. Dong; W. W. Guan; J. M. Duan; R. Y. Jiang; Z. P. Feng; W. J. Song. The synergistic effect of  $Na_3PO_4$  and benzotriazole on the inhibition of copper corrosion in tetra-n-butylammonium bromide aerated aqueous solution. page n/a, 2012. ISSN 09475117. doi: 10.1002/maco.201106346.
- [90] ASTM D1384 Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware, .
- [91] Herwig Miesbacher; Wolfgang Meyer. *Membran und Behälteranordnung*. Deutsches Patent- und Markenamt, 2014.
- [92] Hesse, Heinz-Dieter, Dr.-Ing.,; Schmid, Jochen Martin; Holder, Eberhard, Dipl.-Ing. *Kühlkreislauf eines Kraftwagens sowie Verfahren zum Befüllen eines solchen Kühlkreislaufs*. Number DE 10 2012 010 749 A1.
- [93] ASTM D4340-10 Standard Test Methode for Corrosion of Cast Aluminium Alloys in Engine Coolants under Heat-Rejecting Conditions, .
- [94] Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. FVV-Richtlinie R530 2005 Prüfung der Eignung von Kühlmittelzusätzen von Verbrennungskraftmaschinen, 2005.
- [95] ISO 17474 Corrosion of metals and alloys - Conventions applicable to electrochemical.
- [96] Torsten Troßmann; Georg Andersohn; Klaus Eppel; Christina Berger. Evaluation of the corrosion protection of coolants for combustion engines at elevated temperatures via electrochemical methods, EUROCORR 2010, Moscow, Russia, 13-17.09.2010.
- [97] Metrohm Deutschland. Katalog IC-Säulen, 2016.
- [98] ASTM D1287, Standard Test Method for pH of Engine Coolants and Antirusts, 2011, .
- [99] ASTM D6130, Test Method for Determination of Silicon and Other Elements in Engine Coolant by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, 2011, .

- [100] Bernd Wenderoth, Ladislaus Meszaros, Uwe Nitzschke. *Kühlerschutzmittel-Konzentrate und Kühlmittelzusammensetzungen mit verbessertem Korrosionsschutz*. Number DE10163337 A1.
- [101] Regis Joseph Pellet, Paul Otto Fritz, Leonard Sherman Bartley, Jr. *Antifreeze coolant composition for high temperature applications*. Number US7387748 B2.
- [102] Carmen Brinck, Egon Dühring. *Gefrierschutzmittel*. Number EP 0863960 B2.
- [103] CCI Kabushiki Kaisha, Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha. *Low phosphorus coolant composition*. Number EP 1081250 B1.
- [104] Volker Blobel; Erich Lohrmann. *Statistische und numerische Methoden der Datenanalyse*. V. Blobel, 2012. ISBN 978-3-935702-66-9.
- [105] Klaus Langeheinecke; André Kaufmann; Kay Langeheinecke; Gerd Thieleke. *Thermodynamik für Ingenieure*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017. ISBN 978-3-658-14300-8. doi: 10.1007/978-3-658-14301-5.
- [106] J. Göllner. Elektrochemisches Rauschen bei der Korrosion. 55:727–734, 2004. ISSN 09475117. doi: 10.1002/maco.200403810.
- [107] Y. J. Tan; S. Bailey; B. Kinsella. The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ena). 38:1681–1695, 1996. ISSN 0010938X. doi: 10.1016/S0010-938X(96)00061-3.
- [108] G. Schmitt; K. Moeller; P. Plagemann. Online monitoring of crevice corrosion with electrochemical noise. 55:742–747, 2004. ISSN 09475117. doi: 10.1002/maco.200403812.
- [109] M. Gluschke J. Wellmitz. Leitlinie zur Methodvalidierung. 2005. ISSN 0722-186X.
- [110] Werner Hässelbarth. *BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen*, volume 266 of *Forschungsbericht / Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung*. Wirtschaftsverl. NW Verl. für Neue Wiss, 2004. ISBN 3-86509-212-8.
- [111] Stavros Kromidas. *Handbuch Validierung in der Analytik*. Wiley-VCH, 2011. ISBN 3527329382.
- [112] Autotestgeräte LEITENBERGER GmbH, 2017.
- [113] Gordon H. Aylward; Hans F. Ebel; Tristan J. Findlay. *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*. Verlag Chemie [u.a.], 1981. ISBN 3-527-21084-9.
- [114] William M. Haynes. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC handbook of chemistry and physics. Apple Academic Press Inc., 2014. ISBN 978-1-4822-0867-2.

# B Anhang

## B.1 Chemische Stoffdaten

**Tabelle B.1:** Stoffdaten ausgesuchter Substanzen nach Aylward [113] und Haynes [114]

Name	Trivialname	Formel	$\Delta G_f^0$ kJ/mol (Gas)	$\Delta H_f^0$ kJ/mol (Gas)	$\Delta S^0$ J/(Kmol) (Gas)
1,2-Ethaldiol	Ethylenglykol	$CH_2(OH)CH_2(OH)$	-305	-389	324
Methansäure	Ameisensäure	$HCOOH$	-351	-379	249
Ethansäure	Essigsäure	$CH_3COOH$	-377	-435	283
Hydroxiethansäure	Glykolsäure	$CH_2(OH)COOH$		-662(s)	
Ethandisäure	Oxalsäure	$HOCCOOH$	-701(s)	-830(s)	120(s)
Ethanal	Acetaldehyd	$CH_3CHO$	-133	-166	219
Ethylenoxid		$C_2H_4O$		-52,6	
Wasser		$H_2O$	-237(l)	-285(l)	70(l)
Sauerstoff		$O_2$	0	0	205

## B.2 Qualitätskontrollkarten Sensorentwicklung

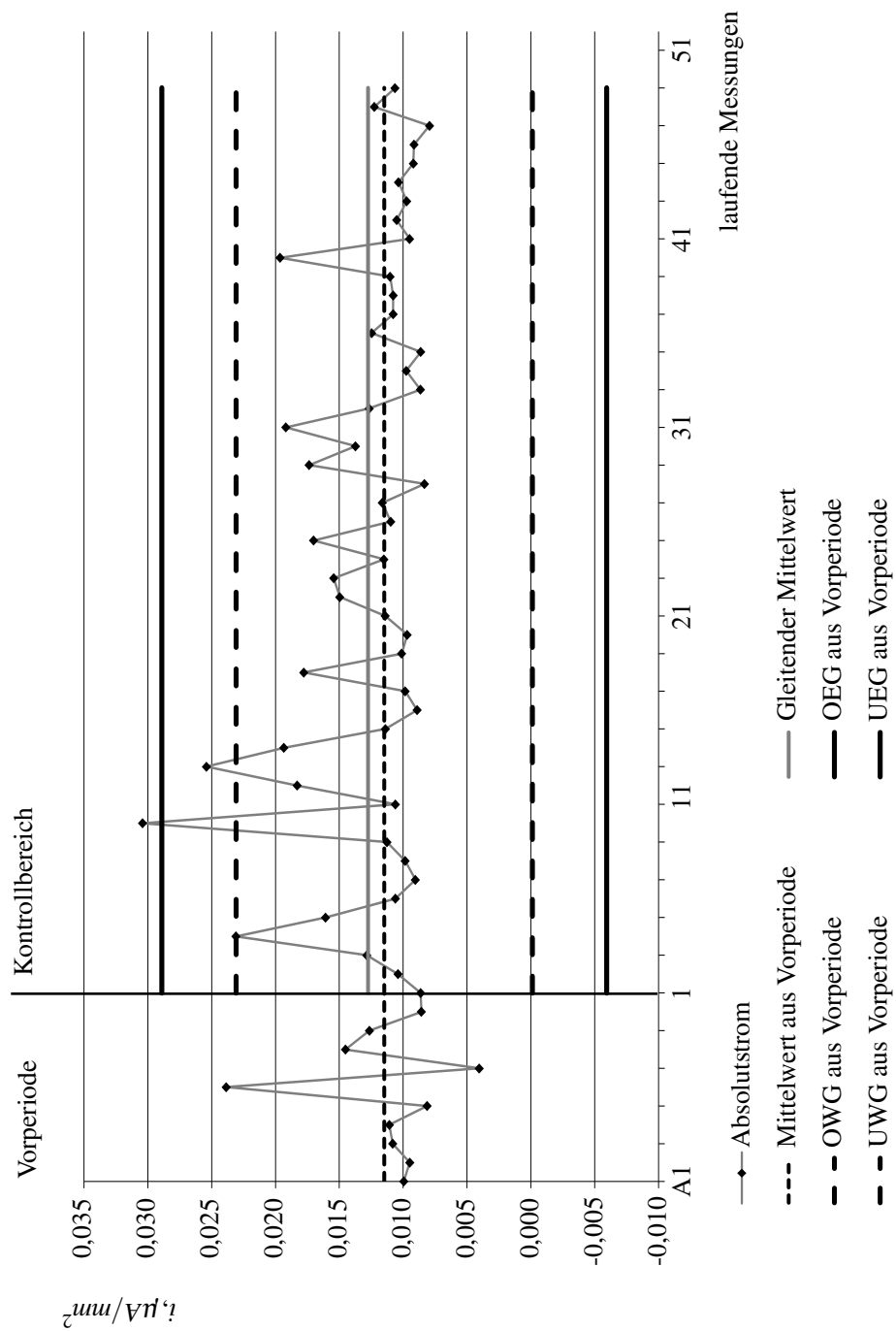
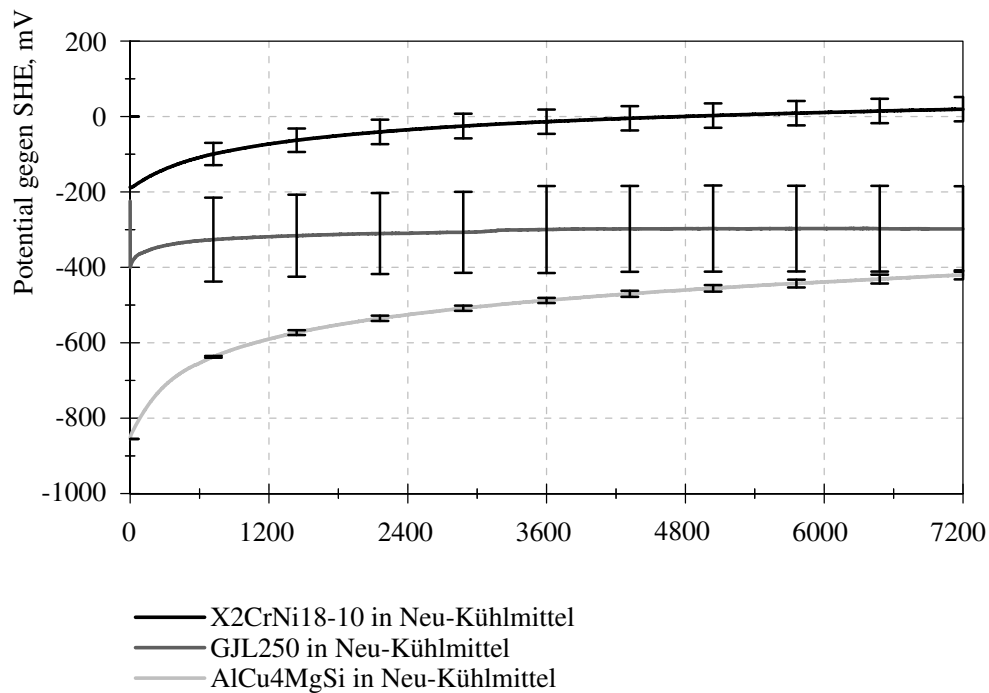
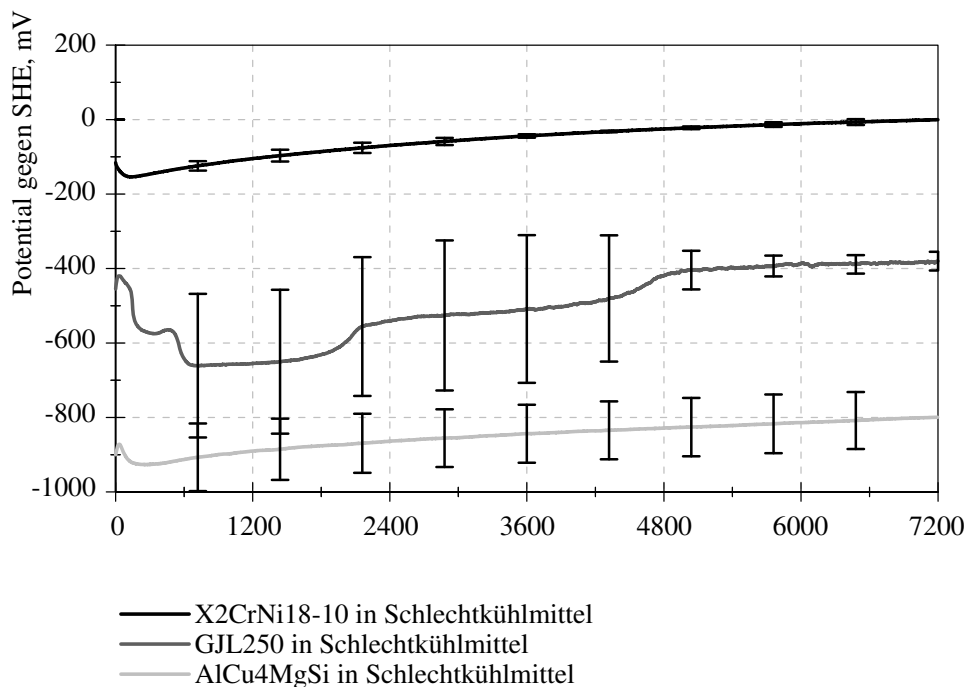


Abbildung B.1: Qualitätskontrollkarte Stromdichte  $KM_A$

### B.3 Werkstoffbewertung Sensorentwicklung



**Abbildung B.2:** Freie Korrosionspotentiale unter Nutzung von  $KM_A$  und verschiedener Werkstoffe, Messwertstreuungen:  $\pm 2\sigma$  auf Basis von drei Messungen



**Abbildung B.3:** Freie Korrosionspotentiale unter Nutzung von  $KM_{A0}$  und verschiedener Werkstoffe, Messwertstreuungen:  $\pm 2\sigma$  auf Basis von drei Messungen

## B.4 Nutzeranweisung elektrochemischer Kühlmittelsensor

### *Kurzbeschreibung des Verfahrens*

Über eine Strom-Zeit-Messung wird der Korrosionsstrom bei einem angelegten Potential gemessen. Das Potential wird dabei nach der Messung des OCP (Dauer: 60s) bei  $-600\text{mV}$  absolut gegen die Arbeitselektrode (X5CrNi1810) angelegt und mit  $20\text{mV/s}$  auf  $750\text{mV}$  gesteigert. Anschließend wird das Potential bei  $750\text{mV}$  für 15 Minuten gehalten und der resultierende Strom aufgezeichnet. In der Auswertung wird aus den Strom-Zeit-Daten die absolute Stromhöhe und der Pegel des Stromrauschens am Ende der  $750\text{mV}$ -Polarisation als Bewertungskriterium ausgewertet.

### *Prüfbedingungen*

Messdauer Holdvalue bei  $750\text{mV}$ : 15 min

Elektrolyt: 4ml des zu prüfenden Kühlmittels

Elektrolyttemperatur:  $40^\circ\text{C}$

Messdauer OCP: 1 min vorher und 5 min nach Messung

Lineare Potentialsteigerung:  $-600\text{mV}$  bis  $750\text{mV}$  mit  $20\text{mV/s}$

### *Durchführung der Prüfung*

- Einfüllen des Elektrolyten und Temperieren der Doppelwandmesszelle
- Anschleifen der Elektrode
  - Der erste Anschliff erfolgt unter Nutzung von Siliciumcarbidschleifpapier der Körnung 180 und destilliertem Wasser. Dabei ist die Elektrode 10 mal über einen Bereich von  $10\text{cm}$  über das Schleifpapier ziehen.
  - Elektrode um  $90^\circ$  drehen um Schleifriefen der ersten Schleifstufe zu entfernen
  - Anschliff auf Basis von Siliciumcarbidschleifpapier der Körnung 600 und destilliertem Wasser. Dabei wird die Elektrode 20 mal über einen Bereich von  $10\text{cm}$  geschliffen.
  - Anschließend erfolgt eine Überprüfung der Schleifriefen. Diese dürfen im Umfeld der Metallelektroden nur in Richtung des zweiten Schleifvorgangs verlaufen.
- Trocknung der Elektrode unter warmer bewegter Luft für mindestens 15 s
- Verkabelung der Elektrode
- Einführen der Elektrode in den Elektrolyten und Überprüfung eines blasenfreien Elektroden-Elektrolyt-Kontakts. 10 s nach dem Eintauchen erfolgt der Aufzeichnungsbeginn.

- Durchlauf der elektrochemischen Messprozedur auf Basis dem im Potentiostaten hinterlegten Daten
- Nach Messende fachgerechte Entsorgung der Kühlmittelprobe

## **B.5 Wissenschaftlicher Werdegang des Autors**

2007-2012	Technische Universität Braunschweig, Duales Maschinenbaustudium
02.06.2010	Abschluss als Werkstoffprüfer (IHK), Fachrichtung Metalltechnik
26.07.2012	Abschluss als Diplom Ingenieur
2012-2017	Volkswagen AG Wolfsburg, Ingenieurstätigkeit in Vollzeit Werkstofftechnik, Abteilung Betriebsstoffe
2013-2017	Technische Universität Darmstadt, Dissertation am Kompetenzzentrum Oberflächentechnik der MPA/IfW Darmstadt
01.11.2017	Abschluss als Doktor Ingenieur