

Physikalisch-chemische Untersuchungen von Grenzschichten auf metallischem Untergrund

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Hartmut Ochs

aus Mannheim

Hauptberichter:	Prof. Dr. H. Bertagnolli
Mitberichter:	Prof. Dr. K. Müller
Prüfer:	Prof. Dr. T. Schleid
Tag der mündlichen Prüfung:	16.10.2003

Institut für Physikalische Chemie
der Universität Stuttgart

2003

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1999 bis Februar 2003 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli und mit der besonderen Unterstützung von Herrn Dr. J. Vogelsang bei der Sika GmbH in Stuttgart.

Herrn Prof. Bertagnolli danke ich für die freundliche Betreuung und die Unterstützung der grundlegenden und praxisorientierten Ausrichtung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Vogelsang gilt mein besonderer Dank für die vielfältigen Hilfestellungen, die ich erfahren durfte, angefangen bei dem Zurverfügungstellen der Messgeräte bei der Sika GmbH bis hin zu den zahlreichen wertvollen Anregungen, die ich durch unsere Diskussionen erhielt.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Firma Sika GmbH und allen Mitarbeitern für die freundliche, immer hilfsbereite und kollegiale Unterstützung. Ebenso gilt mein Dank der Firma ZAHNER- elektrik GmbH & Co. KG für die enge Zusammenarbeit bei impedanzmesstechnischen Fragestellungen. Herrn Dr. W. Strunz gilt mein Dank für die regen Diskussionen über die Methode der Relaxationsvoltammetrie und die Zusammenarbeit bei Verbesserungen an dem RV-Messgerät.

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen	5
I. Einleitung	8
II. Problemstellung	14
III. Experimenteller Teil	16
1. Allgemeine Angaben	16
1.1. Messanordnung	16
1.2. Messzelle	17
1.3. Messumgebung	18
1.3.1. Abschirmung	18
1.3.2. Temperatur, Feuchtigkeit und Luftdruck	20
1.4. Messparameter	21
1.4.1. Das Potential	21
1.4.2. Die Elektrolytlösung	24
1.4.3. Die Schichtdicke und die Messfläche	25
1.4.4. Geräteparameter	28
1.5. Probenvorbereitung	31
2. Impedanzspektroskopie	37
2.1. RC-Ersatzschaltbilder	37
2.2. Interpretation der Messkurven mit RC-Ersatzschaltbildern	40
2.3. Elemente von Ersatzschaltbildern	46
2.4. Beispiel für die Interpretation von Messkurven	51
3. Relaxationsvoltammetrie	58
3.1. RC-Ersatzschaltbilder	58
3.2. Messungen an Beschichtungen	62
3.3. Das 3-Prozess Modell	69
3.4. Das Migrationsmodell	74
3.4.1. Ablaufende Vorgänge beim Anlegen einer Spannung	75
3.4.2. Ablaufende Vorgänge nach dem Abschalten der äußeren Spannung	76
3.4.3. Mathematische Beschreibung	77
3.5. Einfluss von Temperatur und Schichtdicke auf die Widerstandsbestimmung	78
3.6. Temperatureinfluss auf die Messkurve	84
3.7. Einfluss des Quellprozesses auf die Messungen	88
3.8. Diskussion	91

4. Anwendungen zur Untersuchung von Beschichtungen	96
4.1. Wasseraufnahme von Beschichtungen	96
4.1.1. Theorie	96
4.1.2. Das Testverfahren	101
4.1.3. Vergleich zur Relaxationsvoltammetrie	109
4.2. Kritische Pigmentvolumenkonzentration (KPVK)	114
4.3. Chemikalienbelastung	124
4.3.1. Belastung mit Natronlauge	124
4.3.2. Belastung mit einem Chemikaliengemisch	127
4.3.3. Diskussion	128
4.4. Härungsverlauf	128
4.4.1. Glasübergangstemperaturmessungen	129
4.4.2. Härungsverlaufsmessungen mit elektrochemischen Messmethoden	130
4.4.3. Diskussion	136
4.5. Bindemittelinfluss	137
4.5.1. Elektrolytlagerung	138
4.5.2. Temperaturzyklisierung	139
4.5.3. Chemikalienbelastung	140
4.5.4. Diskussion	141
4.6. Korrosionsschutztests	142
5. Diskussion	148
IV. Zusammenfassung	153
V. Abstract	156
Anhang A	166
Anhang B	168
Anhang C	171
Literaturverzeichnis	183

Symbole und Abkürzungen

α	:	Exponent beim CPE
α	:	Durchtrittsfaktor
β	:	Exponent von einem Exponenten
Γ	:	Gammafunktion
ϵ_0	:	elektrische Feldkonstante: $8,85419 \cdot 10^{-12}$ F/m
ϵ_r	:	Dielektrizitätskonstante
η_D	:	Durchtrittsüberspannung
κ	:	Geradensteigung
λ	:	Zeitkonstante
ν_k	:	Proportionalitätsfaktor
σ	:	spez. Leitfähigkeit
τ	:	Quotient von einem Exponenten
Φ	:	Potential des „two step“ CTRW-Prozesses
ω	:	Kreisfrequenz
ω_0	:	Normierungsfrequenz bei der CPE-Berechnung
A	:	Fläche
A	:	Vorfaktor einer e-Funktionen
A-Harz	:	Bisphenol-A-Harz
B	:	Vorfaktor einer e-Funktion
C	:	Kapazität / Kondensator
C_{DL}	:	Doppelschichtkapazität
C_S	:	Schichtkapazität
C_{dom}	:	dominierende Kapazität bei RV-Messungen
c_k	:	Konzentration
CPE	:	Constant Phase Element
CT	:	Charge Transfer
CTRW	:	Continuous Time Random Walk
d	:	Abstand
d_{DL}	:	Plattenabstand (Dicke der Doppelschicht)
d_S	:	Plattenabstand (Schichtdicke)

D_k	:	Diffusionskonstante
Diff	:	Diffusion
DR	:	Dielektrische Relaxation
DSC	:	Differential Scanning Calorimetri
E_A	:	Aktivierungsenergie
EP	:	Epoxid
erf	:	Error-Funktion
exp	:	Exponentialfunktion
F	:	Faradaykonstante (96484,56 C mol ⁻¹)
f	:	Frequenz
F-Harz	:	Bisphenol-F-Harz
HPLC	:	High Performance Liquid Chromatography
i	:	Imaginäre Zahl ($\sqrt{-1}$)
I_0	:	Gleichgewichtsstrom
Im(z)	:	Imaginärteil der Impedanz
IR-Spektroskopie	:	Infrarot-Spektroskopie
ISL	:	Initial Slope Linearisation
ISL _{ext}	:	extended ISL
j	:	Stromdichte
j_0	:	Austauschstromdichte
k	:	Stoffindex
k	:	Zeitkonstante
KPVK	:	kritische Pigmentvolumenkonzentration
m	:	Geradensteigung
Mig	:	Migration
MuK-Modell	:	Elektronisches Ersatzschaltbild, das auf Mansfeld und Kendig zurückgeht [39]
OCP	:	Open Circuit Potential
p_k	:	Reaktionsordnung
PVC	:	Polyvinylchlorid
PVK	:	Pigmentvolumenkonzentration
R	:	Gaskonstante (8,31441 J K ⁻¹ mol ⁻¹)
R	:	Widerstand

RC-Glied	:	elektronische Schaltung, in der ein Kondensator parallel zu einem Widerstand geschaltet ist
R_D	:	Durchtrittswiderstand
REM	:	Raster-Elektronen-Mikroskop
R_{Ges}	:	Gesamtwiderstand
R_{Po}	:	Porenwiderstand
RV	:	Relaxationsvoltammetrie
T	:	Absolute Temperatur
t	:	Zeit
t_C	:	Zeitpunkt, ab dem sich der Kurventyp C einer RV-Kurve durch den Ausdruck $\exp(-\lambda t^{0,5})$ beschreiben lässt
T_g	:	Glasübergangstemperatur
U(t)	:	Spannung zum Zeitpunkt t
U_0	:	Anregungsspannung
U_{Icpt}	:	Spannungswert einer Wendetangente einer RV-Kurve bei $t = 0$
U_{Pol}	:	Spannungswert, bei dem der Wendepunkt einer RV-Kurve liegt
U_R	:	Ruhepotential
UVB	:	UV-Licht mit einer Wellenlänge von 313 nm
V	:	„CPE-Kapazität“
W	:	Warburgdiffusion
X(t)	:	Anteil der dielektrische Relaxation an dem Spannungsverlauf bei einem RV-Experiment
Y(t)	:	Anteil des „Charge-Transfer“-Prozess an dem Spannungsverlauf bei einem RV-Experiment
Y_0	:	normierte „CPE-Kapazität“
z	:	\sqrt{t}
z	:	Ladungszahl
z_{Pol}	:	Zeitpunkt des Wendepunktes einer RV-Kurve
z'_{Pol}	:	Zeitpunkt des Wendepunktes der ersten Ableitung einer RV-Kurve
z''_{Pol}	:	Zeitpunkt des Wendepunktes der zweiten Ableitung einer RV-Kurve

I. Einleitung

Seit mittlerweile mehr als 25 Jahren wird die Impedanzspektroskopie [1], [2] zur Charakterisierung von Schichten auf Metallen benutzt. Die Anfänge dieser Untersuchungsmethode gehen auf Kohlrausch [3], Wien [4] und Warburg [5] zurück, die am Ende des 19. Jahrhunderts herausfanden, dass eine mit Elektrolytlösung gefüllte Zelle mit zwei Elektroden beim Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung kein rein ohmsches Verhalten zeigt, sondern vielmehr beträchtliche kapazitive und induktive Eigenschaften hat.

Mehr als ein halbes Jahrhundert später, in den 60er Jahren, wurden Impedanzmessungen dazu benutzt, Informationen über Austauschstromdichten und andere die Kinetik betreffende Daten zu ermitteln [6], [7]. In den folgenden 30 Jahren gelang es, durch Verbesserung der Messgeräte weitere Anwendungen zu erschließen. Hierzu gehören ebenso Untersuchungen von Metallauflösungen, -abscheidungen und Korrosion [8], wie auch die Untersuchung zur Kinetik der H₂-Elektrode [9] und zur Struktur bzw. Verhaltensaufklärung poröser Elektroden [10]. In dieser Zeit wurden auch erste Standardanwendungen von Impedanzmessungen entwickelt, wie beispielsweise die Leitfähigkeitsmessung und der „Aztac-Test“ (ASTM B 457), der eine standardisierte Methode zur Beurteilung der Güte von Eloxalschichten beschreibt. Diese Methoden basieren auf Messungen, die zumeist bei nur einer bestimmten Frequenz durchgeführt wurden. Messungen mit einem breiteren Frequenzbereich über mehrere Dekaden waren erst um 1975 möglich. Ein Pionier auf diesem Gebiet war Prof. Göhr von der Universität Erlangen, der mit der Entwicklung der Geräteserie „IM3“ Impedanzmessungen von 1 Hz bis 100 kHz ermöglichte [11]. Die Weiterentwicklung dieses Gerätes bei der Firma Zahner führte dazu, dass mit Fertigstellung der Geräteserie „IM5“ zusätzlich zum Messen an sich auch erstmals ein komplettes System auf den Markt kam, mit dessen Hilfe die erhaltenen Daten ohne großen Programmieraufwand standardisiert ausgewertet werden konnten. Durch die Ausweitung des Messbereiches auf 0,01 mHz bis 1 MHz war es möglich, auch komplexere Vorgänge zu untersuchen, die erst bei geringen Frequenzen einen signifikanten Einfluss auf das System haben. Problem hierbei war allerdings, dass die Geräte einen Innenwiderstand von 10 GΩ hatten. Dies hatte zur Folge, dass Impedanzen nur bis maximal 1 GΩ mit akzeptabler Genauigkeit messbar waren. Für die Messungen an Barrierebeschichtungen konnte diese Messmethode somit nur im Frequenzbereich über 10 Hz durchgeführt werden, da in der Regel erst ab dieser Frequenz die Impedanzen in dem Messbereich der Geräte lagen.

Dieses Problem konnte erst 1996 mit Einführung der "HIZ-Probe" gelöst werden. Diese Vorverstärker erhöhen den Innenwiderstand auf 1000 T Ω und ermöglichen somit Messungen bis zu 100 G Ω [12]. Folglich ist es erst seit wenigen Jahren möglich, hochohmige Barrierebeschichtungen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie zu untersuchen, weshalb diese Methode, trotz der langjährigen Anwendungen in anderen Gebieten, zu den innovativen Messmethoden mit großem Forschungspotential zählt.

Ähnliches gilt für die Relaxationsvoltammetrie, eine Gleichstrommesstechnik, die ihren Ursprung ebenfalls im 19. Jahrhundert hat. Gemessen wird bei dieser Methode neben dem ohmschen Widerstand das Relaxationsverhalten des Systems nach Anlegung einer Gleichspannung. Das für diese Messungen notwendige Gerät wurde von Herrn Dr. Strunz an der Universität Heidelberg entwickelt und kam unter seiner Anleitung 1997 zum ersten Mal im Rahmen einer Staatsexamensarbeit über hochohmige Beschichtungen [13] zur Anwendung.

Die Impedanzspektroskopie ermöglicht die Messung von Vorgängen mit Signifikanzen über 0,1 Hz und die Relaxationsvoltammetrie erlaubt das Messen von langsameren Prozessen. Durch Kombination dieser beiden Messtechniken wurde die Möglichkeit geschaffen, hochohmige Beschichtungssysteme in ihrer Gesamtheit zu untersuchen und mögliche Modelle zur Interpretation der physiko-chemischen Systeme auf ihre Richtigkeit zu überprüfen.

Hochohmige Beschichtungen werden in der Praxis zum Korrosionsschutz verwendet. Hier sollen sie als Barrierebeschichtung das Eindringen von Wasser, Luft und anderen korrosiven Medien vermindern und durch spezielle Pigmentierungen die Korrosion verhindern. Diese Art des Korrosionsschutzes bekommt eine immer größere Bedeutung, und entsprechend wächst auch der Bedarf an neuen, verbesserten Beschichtungen, die umweltverträglicher, weniger gesundheitsgefährdend, langlebiger und vor allem auch billiger sind. Die Entwicklung solcher Beschichtungen ist zeitintensiv, insbesondere da die Qualitätsprüfung oft mehrere Jahre dauern kann. Zur Beurteilung des Korrosionsschutzvermögens werden diese Beschichtungen heute noch, genauso wie vor über 100 Jahren, der Freibewitterung ausgesetzt und dabei Zeitpunkt und Art der aufgetretenen Schädigungen beurteilt. In Hinblick darauf, dass Hersteller für ihre Beschichtungen einen langen Garantiezeitraum von zum Teil über 10

Jahren gewähren, wird deutlich, dass ein dringender Bedarf und ein großes Interesse an beschleunigten Testverfahren besteht.

Eines dieser Verfahren ist der Salzsprühtest (DIN 50021), bei dem das beschichtete Material mit dem Sprühnebel einer fünfprozentigen Kochsalzlösung über eine längere Zeit belastet wird. Man erreicht dadurch, dass die Korrosion wesentlich schneller entsteht und voranschreitet, und erleichtert die Beurteilung verschiedener Beschichtungen. Ein anderer Kurzzeittest ist der Kondenswasserwechselklimatest (DIN 50017). Hier wird das zu untersuchende Beschichtungssystem in eine Klimakammer gebracht und in dieser über mehrere Tage Temperaturschwankungen zwischen 18 °C und 40 °C und Luftfeuchtigkeiten bis zu 100 % ausgesetzt. Diese beiden Methoden besitzen jedoch einen entscheidenden Nachteil: Es handelt sich dabei um sehr aggressive Testmethoden, die der realen Beanspruchung in keiner Weise gerecht werden. Sie stellen somit keinen „Zeitraffer“ dar, der die wirkliche Umweltbelastung der Beschichtung in verkürzter Zeit beschreibt. Die Ergebnisse der durch diese Verfahren erhaltenen Parameter lassen sich nicht einfach in eine Langzeitbeständigkeit umrechnen, sondern bieten nur eine Vergleichsmöglichkeit zwischen unterschiedlichen bereits praxisbewährten Beschichtungen.

Trotzdem gibt es zu diesen Belastungstests bisher keine bessere Alternative. Das Problem, dass die Testergebnisse nur für eine sehr spezielle Belastung ihre Richtigkeit haben, existiert auch bei der Freibewitterung. Ein Beschichtungssystem, das hervorragende Prüfergebnisse in der Wüste von Arizona geliefert hat, wo das Klima trocken, aber die Temperaturen extrem und die Sonneneinstrahlung hoch ist, kann für Küstenregionen mit einer hohen Luftfeuchtigkeit und starker Salzbelastung völlig ungeeignet sein. Genau für solche Anwendungen sind die Kurzbewitterungstests sehr hilfreich. Hierbei kann eine extreme Umgebung, wie diese zum Beispiel im Salzsprühtest simuliert wird, einen Aspekt der möglichen Belastungen nachstellen und dadurch Voraussagen über die Beständigkeit ermöglichen. Gerade für die Entwicklung solcher Beschichtungen mit speziellen Korrosionsschutzanforderungen, die durch Bewitterungstests überprüft werden, können elektrochemische Messmethoden die Differenzierung zwischen einzelnen Beschichtungen durch begleitende Messungen erleichtern und dadurch die Entwicklungszeiten verkürzen. Das heißt, neben den klassischen Beurteilungen, wie Haftung, Blasenbildung, Unterwanderung und Farbveränderungen, wird zusätzlich der elektrochemische Zustand des Systems untersucht, um dadurch nützliche Informationen über den Alterungsprozess und das Auftreten

von Korrosion und Poren zu gewinnen. Das am weitesten verbreitete Verfahren für solche Untersuchungen mit elektro-chemischen Methoden ist die Impedanzspektroskopie.

Das der Impedanzspektroskopie zugrundeliegende Messprinzip ist relativ einfach:

Man prägt dem System eine sinusförmige Wechselspannung auf und variiert dabei deren Frequenz. Als Messgrößen erhält man den frequenzabhängigen Impedanzbetrag (Wechselstromwiderstand) sowie die ebenfalls frequenzabhängige zeitliche Verschiebung (Phasenverschiebung) zwischen Strom- und Spannungsmaxima. Würde ein System nur aus ohmschen Widerständen bestehen, so würde die Phasenverschiebung gleich Null sein, die Scheitelwerte von Strom und Spannung würden gleichzeitig erreicht werden. Besitzt das System auch kapazitive Eigenschaften, so kann man sich das anschaulich zum Beispiel als Parallelschaltung eines Kondensators zu einem Widerstand vorstellen. Dieser Kondensator führt frequenzabhängig zu einem unterschiedlich starken Kurzschluss des ohmschen Widerstands. Dies hat zur Folge, dass bei hohen Frequenzen die Impedanz des Kondensators überwiegt. Mit anderen Worten, der Wechselstromwiderstand des Systems ist relativ gering. Bei niederen Frequenzen nimmt dieses „Kurzschlussverhalten“ durch eine parallel geschaltete Kapazität immer mehr ab, so dass bei sehr tiefen Frequenzen schließlich der ohmsche Widerstand allein als Impedanz gemessen wird. Als weitere Konsequenz der Anwesenheit einer Kapazität werden die Scheitelwerte der Strom- und Spannungsamplitude nicht mehr gleichzeitig erreicht. Dieses Phänomen wird als Phasenverschiebung bezeichnet und ist bei derjenigen Frequenz am stärksten ausgeprägt, bei der das Verhältnis von Imaginärteil zum Realteil der Impedanz am größten ist. Der Realteil entspricht dem ohmschen Widerstand des Systems, der Imaginärteil setzt sich aus allen frequenzabhängigen „imaginären“ Widerständen zusammen, die durch kapazitive und induktive Eigenschaften des Systems bewirkt werden.

Das hier beschriebene Verhalten ist an einem Beispiel in Abbildung 1 für ein einfaches RC-Glied (also ein Kondensator parallel zu einem Widerstand) berechnet und abgebildet. Ein solches Diagramm wird als Bode-Diagramm bezeichnet. Als Abszisse wird die Frequenz im logarithmischen Maßstab dargestellt, als Ordinate die Impedanz (in Abbildung 1 links, ebenfalls logarithmisch). Zusätzlich kann auch der Betrag der Phasenverschiebung (in Abbildung 1 rechts) in das Diagramm eingetragen werden.

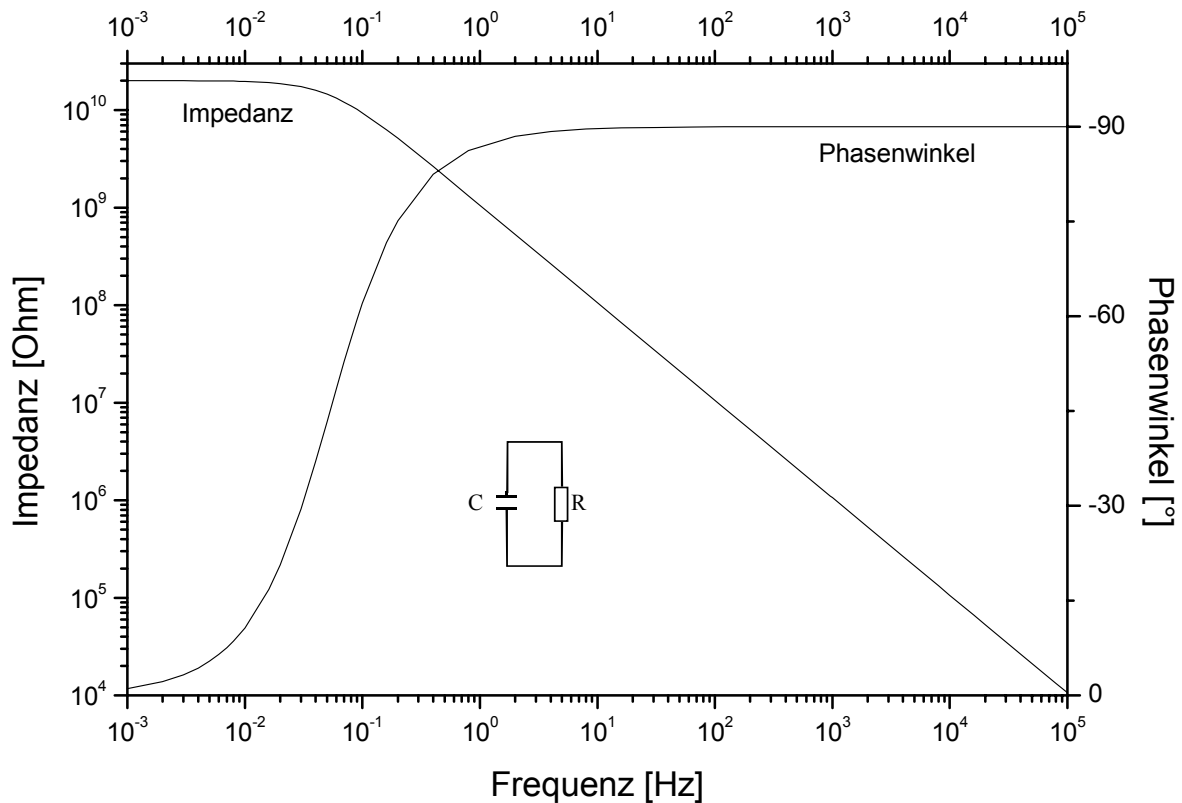


Abbildung 1: Berechnete Impedanz und Phasenverschiebung für ein RC-Glied
mit $R = 2 \cdot 10^{11} \Omega$ und $C = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ F}$.

Der quantitative Verlauf der Impedanz und der Phasenverschiebung als Funktion der Frequenz ist natürlich abhängig von Anzahl, Größe und Anordnung der in einem konkreten System vorhandenen ohmschen und kapazitiven Elementen. Die Auswertung solcher Impedanzspektren verläuft heutzutage nahezu automatisiert über Computerprogramme. Man versucht dabei, die experimentellen Daten mit einem sogenannten Ersatzschaltbild (siehe Kapitel III.2.2.) in Einklang zu bringen. Die einzelnen Komponenten der Ersatzschaltbilder besitzen eine physiko-chemische Bedeutung, wie beispielsweise Porenwiderstand (R_{p0}), Schichtkapazität (C_s) oder Warburgdiffusion (W). Eine nähere Erklärung hierzu erfolgt in Kapitel III.2.3.). Ein weiteres Verfahren zur Untersuchung des elektrochemischen Zustandes basiert auf einer Gleichstromtechnik. Diese Technik, die sogenannte Relaxationsvoltammetrie (im Folgenden als RV bezeichnet), hat den Vorteil, dass das System quasi bei unendlich kleiner Frequenz gemessen werden kann. Das Messprinzip ist dabei ähnlich einfach wie bei der Impedanzspektroskopie. Die Schwierigkeit bei dieser Messtechnik liegt in der apparativen Umsetzung des Verfahrens, dazu im Kapitel III.1.4.4.A. Näheres. Der schematische Verlauf ist in Abbildung 2 dargestellt und soll hier beschrieben werden.

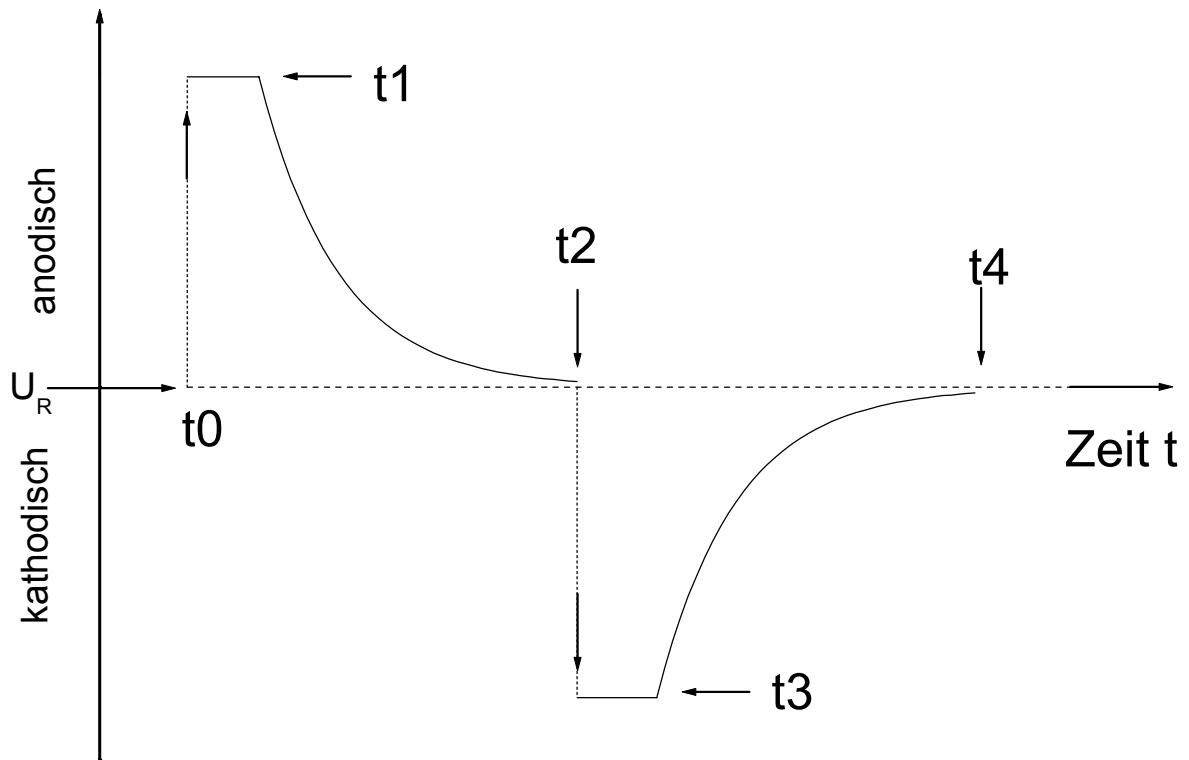


Abbildung 2: Messprinzip der Relaxationsvoltammetrie

Zum Zeitpunkt t_0 wird eine konstante, positive Gleichspannung angelegt. Diese Gleichspannung wird so lange beibehalten, bis sich ein konstanter Stromwert einstellt. Zum Zeitpunkt t_1 wird der fließende Strom gemessen und daraufhin die Stromzufuhr elektronisch unterbrochen. Dadurch wird bewirkt, dass das System aus dem erzwungenen quasistationären Zustand in den Ruhezustand (dies entspricht dem Ruhepotential U_R) relaxiert. Die Spannungsänderung in dieser Relaxationsphase (t_1 bis t_2) wird als Funktion der Zeit gemessen. Dieser Vorgang wird anschließend wiederholt, wobei die Anregungsspannung betragsgleich mit der positiven Anregungsspannung gewählt wird, jedoch mit negativem Vorzeichen (Anregung von t_2 bis t_3 , Relaxationsmessung von t_3 bis t_4). Zur Auswertung werden die beiden Beträge der so erhaltenen Übergangsfunktionen $U(t)$ addiert und halbiert. Ebenso verfährt man mit den ermittelten Strömen. Die erhaltenen Messergebnisse werden mit verschiedenen Modellen ausgewertet. Hierbei verwendet man einerseits Ersatzschaltbilder, wie dies auch bei der Impedanzspektroskopie der Fall ist, aber man versucht die Ergebnisse auch durch mathematische Theorien auszuwerten, bei denen ein Ersatzschaltbild noch nicht zur Beschreibung ausreicht (siehe Kapitel III.2.3. und Kapitel III.3.3./4.).

II. Problemstellung

Eisen zählt auch heute noch zu den wichtigsten Rohstoffen.

Trotz des Einsatzes neuer Materialien wie Titan, Aluminium und die breite Palette der Kunststoffe steigt die weltweite Eisenerzeugung und die Stahlproduktion weiter an. In gleichem Maße verstärken sich die Bestrebungen, die Beständigkeit und die Einsatzmöglichkeiten dieses Materials zu verbessern. Das größte Problem bei der Verwendung von Eisen und Stahl ist die Korrosion, die insbesondere einen erheblichen wirtschaftlichen Schaden zur Folge hat. Aus diesem Grund setzen sich ganze Wirtschaftszweige mit dem Problem der Korrosion auseinander, und der Korrosionsschutz gewinnt immer mehr an Bedeutung.

Eine wichtige, effiziente und zu gleich preiswerte Korrosionsschutzmaßnahme ist das Beschichten von Metallen. Hierbei liegt die Schutzwirkung in erster Linie in der Barrierewirkung. Durch die Beschichtung wird verhindert, dass an die Metalloberfläche schädliche Umwelteinflüsse wie Sauerstoff, Wasser oder Säuren gelangen.

Diese Maßnahme kann die Korrosion allerdings nicht gänzlich unterbinden, so dass nach einiger Zeit das beschichtete Material korrodiert. Über den Vorgang, der zu der Zerstörung des Schutzes führt, existieren weitgehend unvollständig geklärte Vermutungen. Auch ist bisher nicht vollständig bekannt, durch welche Faktoren die Schutzfunktion der Beschichtung beeinflusst wird. Mögliche Untersuchungsmethoden zur Erforschung dieser Faktoren sind naturgemäß elektrochemischen Ursprungs, da auch die Korrosion ein elektrochemischer Vorgang ist.

Da der Druck des Marktes eine immer schnellerer Einführung neuer Produkte notwendig macht, wird verstärkt nach einer Prüfmethode gesucht, die in sehr kurzer Zeit eine Beschichtung charakterisieren kann und dadurch deren Einsatzgebiete, den Zustand der Beschichtung sowie die verbleibende Schutzdauer bestimmbar macht.

Deshalb werden neben praxisnahen Freibewitterungen unter möglichst realistischen Bedingungen vor allem Kurzzeittests durchgeführt, die einen einzelnen Aspekt der Belastung in Zeitraffung simulieren sollen. Um die Veränderung der Beschichtung und deren Schutzpotential während der Belastung zu verfolgen, werden diese durch zerstörungsfreie Messmethoden periodisch untersucht. Zu diesen Messmethoden gehört vor allem die

Impedanzspektroskopie. Erst in den letzten Jahren sind hierzu noch die Elektronische Rauschmethode und die Relaxationsvoltammetrie hinzugekommen.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Einsatzmöglichkeiten der Impedanzspektroskopie und der Relaxationsvoltammetrie auf den Gebieten der Beschichtungsprüfung untersucht und verglichen werden. Hierzu sollen zunächst die ablaufenden physiko-chemischen Prozesse während der Messungen theoretisch ermittelt und diskutiert werden. Insbesondere soll berücksichtigt werden, inwieweit bestimmte Faktoren die Messungen und deren Ergebnisse beeinflussen können. Hier sollen neben der Ermittlung der optimalen elektronischen Messumgebung auch die Einflüsse der Messparameter und die Bedeutung der Auswertung mittels verschiedener Modellannahmen dargestellt werden. Aufbauend auf diesen theoretischen Überlegungen sollen abschließend verschiedene Anwendungsmöglichkeiten zur Untersuchung von Beschichtungen dargestellt und diskutiert werden. In der Praxis der Beschichtungsprüfung soll eine einfache und verlässliche Methode etabliert werden, mit deren Hilfe es möglich sein wird, frühzeitig das Verhalten von Beschichtungen unter dem Einfluss von Belastungsversuchen anzuzeigen, um dadurch eine schnellere Produktentwicklung von Korrosionsschutzbeschichtungen zu ermöglichen.

III. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Angaben

1.1. Messanordnung

In der Elektrochemie verwendet man in der Regel eine Messzelle mit einer Drei-Elektroden-Anordnung, bestehend aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode. Als Elektrolytlösung können verschiedenen Salzlösungen eingesetzt werden, deren Solvent Wasser oder ein organisches Lösungsmittel ist. Hierbei wird ein inerte Elektrolyt in großem Überschuss gelöst (das sogenannte Leitsalz), damit eine hohe Leitfähigkeit der Lösung gewährleistet ist und eventuelle Migrationsprozesse durch die Reduzierung des Potentialgradienten in der Lösung vernachlässigt werden können. Eine wesentliche Aufgabe der Referenzelektrode mit einer Haber-Luggin-Kapillare ist es, den ohmschen Spannungsabfall („iR-Drop“) bei Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode zu kompensieren. Dies erreicht man dadurch, dass die Haber Luggin-Kapillare möglichst nahe an die Arbeitselektrode herangeführt wird, wodurch eine fast störungsfreie Potentialmessung möglich ist.

Bei elektrochemischen Experimenten an hochohmig beschichteten Proben existiert ein prinzipieller Unterschied zu den üblichen Messungen, der einen anderen Aufbau der Messzelle verlangt. Zum einen ist es nicht möglich, die Referenzelektrode ausreichend nahe an die Arbeitselektrode heranzuführen, da hier die Beschichtung dazwischen ist. Zum anderen ist der Widerstand zwischen der Arbeitselektrode und der Referenz- bzw. Gegenelektrode, der bei normalen Experimenten durch das Leitsalz minimal ist, sehr groß, und der Spannungsabfall in der Elektrolytlösung wird dadurch im Verhältnis vernachlässigbar. Dies hat zur Folge, dass das Potential, welches durch den Phasenübergang Arbeitselektrode und Elektrolytlösung zustande kommt, nicht gemessen werden kann, sondern lediglich das Gesamtpotential zwischen den Elektroden. Es muss berücksichtigt werden, dass der Widerstand zwischen Gegenelektrode und Referenzelektrode wesentlich kleiner ist als zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode, weshalb die Messung verfälscht werden kann. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, auf die Referenzelektrode zu verzichten, zumal der eigentliche Zweck der Anwendung einer Referenzelektrode, stromlos ein Potential zu messen, wegen der geringen Leitfähigkeit der Beschichtung auch von der Gegenelektrode übernommen werden kann.

Als Gegenelektrode wurde zunächst eine Cu/CuSO₄-Elektrode verwendet, die ein stabiles Referenzpotential hat. Es zeigte sich im Verlauf der Versuche, dass bei längeren Messungen CuSO₄ in die Elektrolytlösung gelangte. Daraufhin wurde im weiteren Verlauf der Arbeit ein Platindraht als Elektrode verwendet. Entsprechende Tests ergaben, dass hierbei ebenfalls ein stabiles Potential vorhanden ist und ein Referenzpotential nicht benötigt wird, da bei den Messungen grundsätzlich nur relative Potentiale und keine absoluten Werte gemessen werden [14], [15].

Als weitere Besonderheit der durchgeführten Experimente ist zu erwähnen, dass der Abstand der Gegenelektrode zur Arbeitselektrode keinen Einfluss auf die Messergebnisse hat. Dies ergibt sich aus der Überlegung, dass die zu untersuchenden Systeme einen Widerstand von mindestens 10⁶ Ω besitzen und der Widerstand der Elektrolytlösung somit höchstens 0,1 % ausmacht. Der Abstand wurde daher willkürlich auf 1,5 cm festgelegt.

1.2. Messzelle

Bei den Experimenten wurden die zu untersuchenden Proben in einen in Abbildung 3 dargestellten Probenhalter eingespannt. Das Plexiglasrohr ermöglicht eine Messfläche von 4,9 cm² und wurde bei den Experimenten mit 25 ml Elektrolytlösung befüllt. Die Gegenelektrode besteht aus einem zu einem Ring geformten Platindraht (1 mm Durchmesser), der einen Radius von 6 mm hat und parallel 1,5 cm über der Arbeitselektrode angebracht wurde.

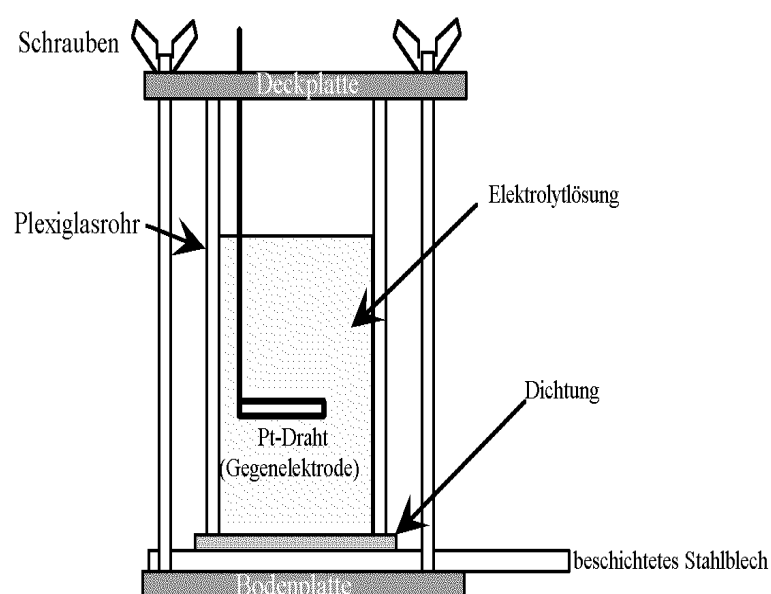


Abbildung 3: Aufbau der Messzelle

Für die Experimente mit nicht wässrigen Elektrolytlösungen und bei Temperaturversuchen wurde die Messzelle ersetzt durch ein PE-Leerrohr gleicher Dimension, das mittels eines Klebers auf Isocyanat Basis (LOCTITE® 480 Sofortkleber) auf die Proben geklebt wurde. Dieser Kleber ist bis 120 °C temperaturbeständig und hat die Eigenschaft, die Beschichtungssysteme nicht anzugreifen.

1.3. Messumgebung

1.3.1. Abschirmung

Bedingt durch die extrem empfindlichen Messgeräte und die schwachen Ströme von teilweise unter 1 pA ist eine spezielle Messumgebung erforderlich. Die entsprechenden Optimierungen wurden bereits in einer früheren Arbeit beschrieben [13], weshalb hier nur die Ergebnisse dargestellt werden.

Den größten Einfluss haben Störfaktoren bei sehr niedriger Frequenz und geringem Anregungspotential. In Abbildung 4 ist das Ergebnis einer Messung mit dem RV-Messgerät bei unendlich kleiner Frequenz dargestellt. Da der Potentiostat ausgeschaltet ist, (es wird keine Spannung angelegt) ist es möglich, die maximale Störanfälligkeit zu überprüfen.

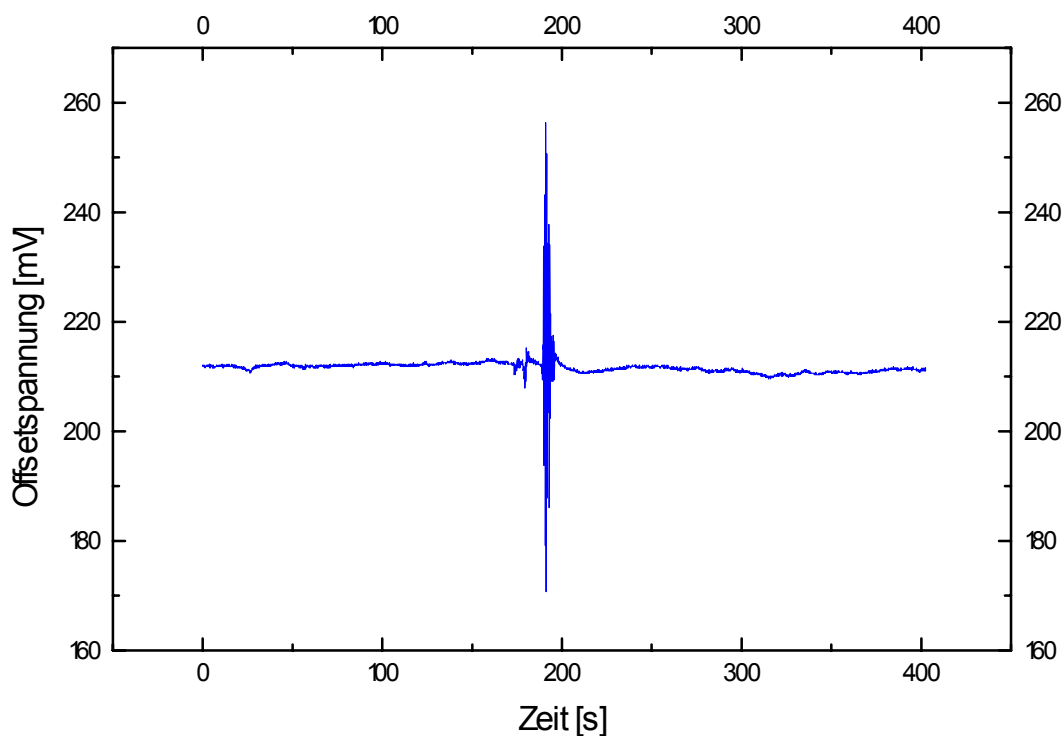


Abbildung 4: Ergebnis einer Messung an $2 \cdot 10^{10} \Omega$ mit dem RV-Messgerät mit einem Faradayschen Käfig aus einem Eisennetzgeflecht bei abgeschalteten Potentiostaten. Dargestellt ist die Spannung gegenüber der Messzeit.

Die Offsetspannung, die bei der dargestellten Messung ungleich Null ist, wird durch Leckströme und parasitäre Oberflächeneffekte verursacht. Interessant sind bei der Messung vor allem die Störungen zwischen 180 und 200 Sekunden. Die erste Störung wurde durch ein Händeklatschen in ca. 1 Meter Entfernung verursacht, der zweite, wesentlich intensivere Ausschlag stammt von dem schnellen Öffnen einer Tür in ca. 4 Meter Entfernung. Dies zeigt deutlich, dass ein einfaches Drahtnetz zwar den Hauptanteil an elektromagnetischer Strahlung abfängt, jedoch geringste Luftbewegungen eine exakte Messung unmöglich machen. In Folge dessen wurden bei den durchgeführten Experimenten die Proben in einer hermetisch abgeschlossenen Metallbox gelagert und diese in einen Kühlbrutschrank gelegt. Neben der Abschirmung von Luftbewegungen und elektromagnetischen Störungen konnte so auch eine konstante Temperatur gewährleistet werden. Um auch den Einfluss der Kabelzuleitungen gering zu halten, wurden nur Koaxialkabel mit aktiver Abschirmung benutzt. Das Ergebnis dieser Anstrengungen ist in Abbildung 5 zu sehen. Sowohl das Klatschen als auch das Türöffnen hatten keine Störung der Messung mehr zur Folge.

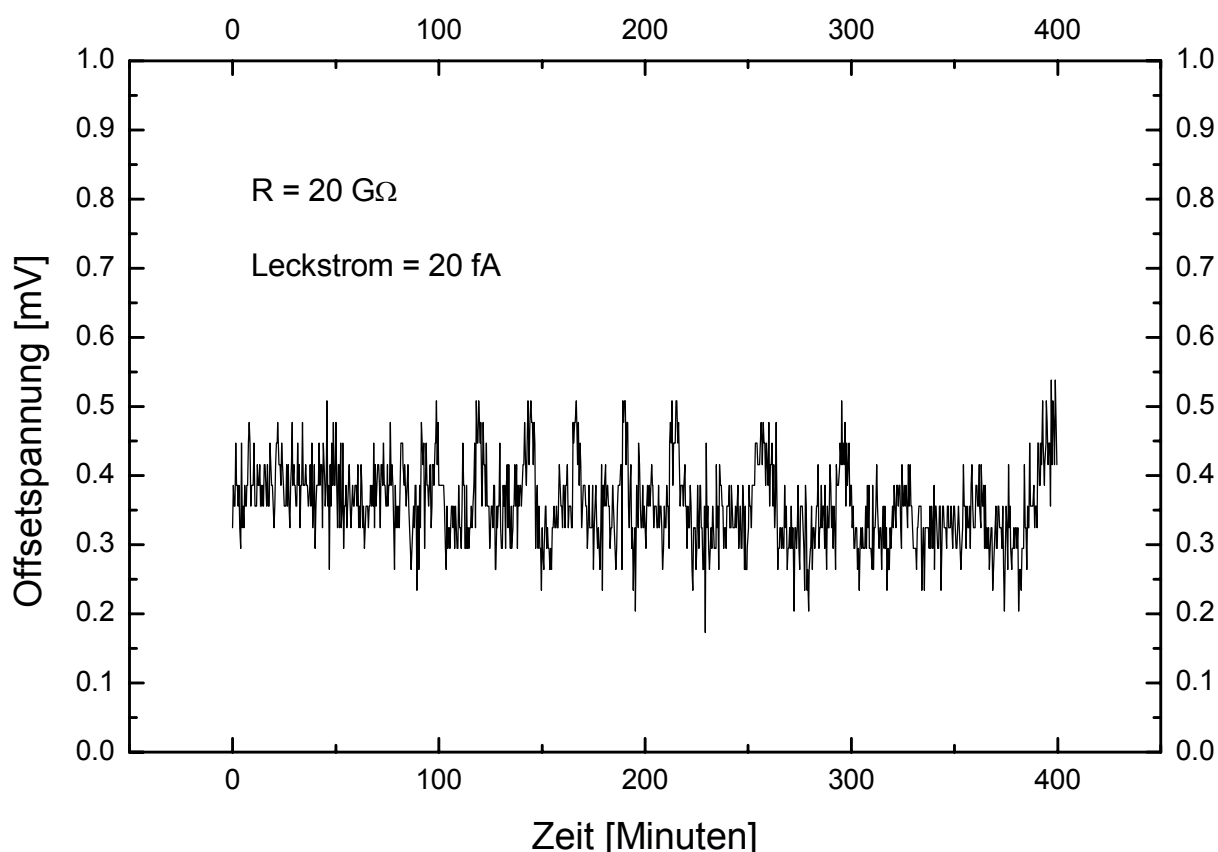


Abbildung 5: Messung an $2 \cdot 10^{10} \Omega$ mit dem RV-Messgerät unter Verwendung der Abschirmtechniken, die bei den Messungen zu dieser Arbeit zum Einsatz kamen, bei abgeschalteten Potentiostaten.

1.3.2. Temperatur, Feuchtigkeit und Luftdruck

Wie bereits erwähnt wurden die Proben in einem Kühlbrutschrank mit variabler Temperatur gemessen. Bei den meisten Anwendungen wurden die Experimente bei einer Temperatur von 23 °C durchgeführt. Es besteht eine große Temperaturabhängigkeit der Messungen. Als Beispiel sind in Abbildung 6 zwei Messungen am gleichen System dargestellt. Hierbei wurde an der gleichen Messstelle einer Beschichtung auf Stahl bei den Temperaturen 23 °C und 55 °C gemessen. Auf die Bedeutung dieses Effektes und den theoretischen Hintergrund wird in den Kapiteln III.3.6. und III.4.1. eingegangen.

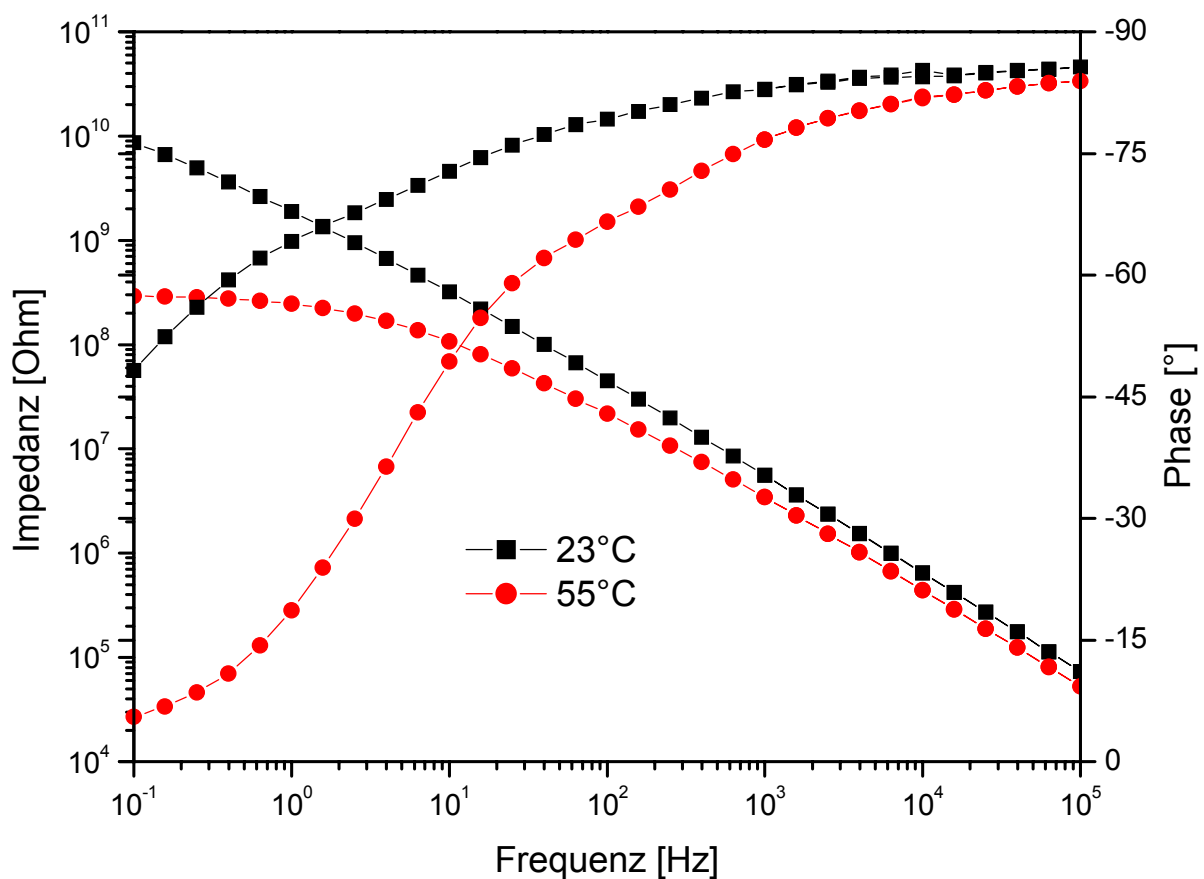


Abbildung 6: Impedanzmessungen einer Beschichtung bei 23 °C und 55 °C.

Eine Abhängigkeit vom Luftdruck konnte nicht festgestellt werden. Ebenso ist eine Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit auszuschließen, sofern die Probenvorbereitung (Kapitel III.1.5.) entsprechend sorgfältig durchgeführt wurde.

1.4. Messparameter

1.4.1. Das Potential

Unabhängig von der angewandten Messmethode muss bei den Messungen darauf geachtet werden, dass neben den bereits erwähnten Abschirmmaßnahmen auch vergleichbare Messparameter eingestellt werden. Hierzu zählt vor allem das einzustellende Potential und die verwendete Elektrolytlösung. Formal gesehen sollten die Experimente als quasistationäre Messung um das Ruhepotential erfolgen. Als Ruhepotential des Systems bezeichnet man jenes Potential, das sich an der Phasengrenze Stahl/Elektrolytlösung im Gleichgewichtszustand einstellt. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist es jedoch nicht möglich, dieses Potential zu messen. Allerdings kann durchaus ein OCP (Open Circuit Potential) des Systems gemessen werden, das sich bei unterbrochenem Stromkreis einstellt. Vor jeder Messung, insbesondere auch vor jeder Einzelmessung bei Messserien, muss darauf geachtet werden, dass das Ruhepotential des Systems als Referenzpotential genommen wird.

Im Allgemeinen wurde bei den durchgeführten Experimenten ein Potential von 20 mV Amplitude angelegt. Der Grund für dieses geringe Potential ist die Annahme, dass in einem elektrochemischen System, bei dem der Ladungstransport durch Ionen erfolgt, eine gewisse Aktivierungsenergie (z. B. Abstreifung der Solvathülle) erforderlich ist, um den Übergang von ionischer in elektronische Leitung (Phasengrenze Metall/Elektrolyt) zu ermöglichen. Dadurch besitzt das klassische ohmsche Gesetz, bei dem der Strom linear proportional zu der Spannung ist, keine Gültigkeit. Liegt eine reine Durchtrittshemmung vor, so wird der Zusammenhang zwischen Stromdichte j und (Über-) Spannung η_D durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben:

$$j = j_0 \left[e^{\alpha z F \eta_D / RT} - e^{-(1-\alpha) z F \eta_D / RT} \right]$$

j	:	Stromdichte	α	:	Durchtrittsfaktor
j_0	:	Austauschstromdichte	z	:	Ladungszahl
η_D	:	Durchtrittsüberspannung	T	:	Absolute Temperatur
F	:	Faradaykonstante (96484,56 C mol ⁻¹)			
R	:	Gaskonstante (8,31441 J K ⁻¹ mol ⁻¹)			

Formel 1: Butler-Volmer-Gleichung

Durch Reihenentwicklung der Exponentialfunktionen kann die Butler-Volmer-Gleichung linearisiert werden, so dass man einen linearen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Überspannung erhält.

$$j = j_0 [e^{\alpha z F \eta_D / RT} - e^{-(1-\alpha) z F \eta_D / RT}] \approx j_0 \frac{zF}{RT} \eta_D$$

Formel 2: Linearisierte Butler-Volmer-Gleichung

Den Proportionalitätsfaktor nennt man Durchtrittswiderstand (R_D). Dieser ist gegeben durch:

$$R_D = \frac{RT}{zFj_0}$$

Formel 3: Durchtrittswiderstand R_D

Diese Linearisierung ist jedoch nur für einen kleinen Überspannungsbereich ohne größeren Fehler gültig, so dass man bei elektrochemischen Experimenten nur einen eingeschränkten, kleinen Spannungsbereich zur Verfügung hat. Die Abschätzung des Fehlers [5] ist über die Restgliedberechnung der Exponentialreihe möglich, allerdings bietet die Fehlerberechnung über Quotientenbildung aus der Butler-Volmer-Gleichung und der linearisierten Gleichung mit expliziten Werteannahmen eine bessere Abschätzung.

$$\text{Fehler[\%]} = \left(1 - \frac{e^{\alpha z F \eta_D / RT} - e^{-(1-\alpha) z F \eta_D / RT}}{\frac{zF}{RT} \eta_D}\right) * 100$$

Formel 4: Fehlerberechnung der linearisierten Butler-Volmer-Gleichung

In Tabelle 1 sind einige Fehlerwerte aufgelistet, die unter der Annahme von Raumtemperatur (298 K) und einer Ladungszahl von 1 berechnet wurden.

$\alpha \backslash \eta_D$	5 mV	10 mV	20 mV	50 mV	100 mV
0,5	0,16%	0,94%	2,55%	16,56%	76,63%
0,75	5,15%	10,92%	24,95%	89,65%	366,72%

Tabelle 1: Angabe des Fehlers (für $z = 1$ und $T = 298$ K), in Abhängigkeit von dem Durchtrittsfaktor α und der Durchtrittsüberspannung η_D , der bei der Linearisierung der Butler-Volmer-Gleichung auftritt.

Bei intakten Barrierebeschichtungen scheint der Ladungstransport durch Ionen aber nur eine geringe Rolle zu spielen. Dies zeigte sich bei Untersuchungen, bei denen an verschiedenen Beschichtungssystemen die Spannung um das Ruhepotential stark variiert wurde, wie es in Abbildung 7 zu sehen ist.

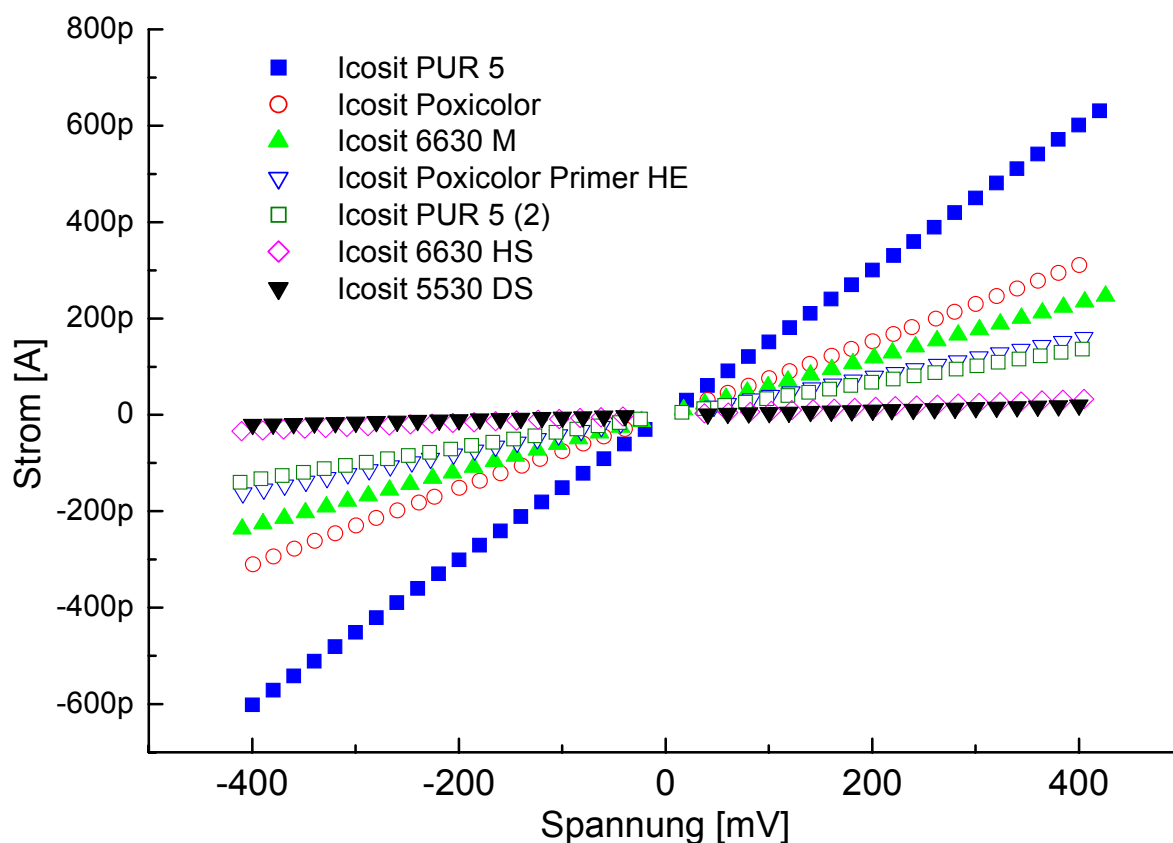


Abbildung 7: RV-Messungen an 7 verschiedenen Beschichtungssystemen. Aufgetragen ist der Strom gegen das Potential (relativ zum Ruhepotential).

Hier wurden an 7 verschiedenen Beschichtungssystemen Spannungen von +400 mV bis –400 mV in 20 mV-Schritten um das Ruhepotential herum angelegt und jeweils der zur Spannung zugehörige Strom gemessen. Deutlich ist zu sehen, dass es sich um einen nahezu idealen linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung handelt, wie es bei einem rein ohmschen Widerstand zu erwarten wäre. Bei den untersuchten Beschichtungen handelt es sich um kommerziell erhältliche Beschichtungsstoffe, die von der Firma SIKA GmbH, Stuttgart zur Verfügung gestellt wurden. Diese Lacke wurden in ihrer Zusammensetzung und Schichtdicke so aufgetragen, wie es auch im praktischen Einsatz (entsprechend den technischen Merkblättern) vorgeschrieben ist. Bis auf Beschichtung PUR 5 (2) betrug die Trockenzeit/Lagerung 6 Monate. PUR 5 (2) wurde 12 Monate länger, also 18 Monate gelagert. Die hier untersuchten Systeme sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Handelsübl. Bezeichnung	Icosit PUR5	Icosit Poxicolor	Icosit 6630 M	Icosit Poxicolor Primer HE	Icosit PUR5 (2)	Icosit 6630 HS	Icosit 5530 DS
Org. Komponente	Polyurethan	EP-Harz	Kunstharz- kombination	EP-Harz	Polyurethan	Kunstharz- kombination	PVC- Acrylharz
Schichtdicke	67 μm $\pm 8 \mu\text{m}$	75 μm $\pm 12 \mu\text{m}$	149 μm $\pm 18 \mu\text{m}$	86 μm $\pm 10 \mu\text{m}$	190 μm $\pm 25 \mu\text{m}$	97 μm $\pm 15 \mu\text{m}$	145 μm $\pm 20 \mu\text{m}$

Tabelle 2: Zusammenstellung der Beschichtungen, an denen die Strom-Spannungsabhängigkeit untersucht wurde.

Trotz dieser Erkenntnis wurde auf ein höheres Potential verzichtet, damit auch eventuell schadhafte Beschichtungen, bei denen ein Ladungstransport durch Ionen eine größere Rolle spielt, unter den gleichen zerstörungsfreien Bedingungen gemessen werden können.

1.4.2. Die Elektrolytlösung

Die Erkenntnis, dass bei Messungen an intakten Beschichtungssystemen der Ladungstransport durch Ionen eine untergeordnete Rolle spielt, konnte auch durch eine andere Versuchsreihe bestätigt werden. Wie bereits erwähnt sollten die Art und die Konzentration der Elektrolytlösung einen starken Einfluss auf elektrochemische Experimente haben, denn davon hängt im Normalfall die Leitfähigkeit im System ab. Bei einer Versuchsreihe wurden wässrige Elektrolytlösungen eingesetzt, die weder die Beschichtung, noch das Substrat in der Zeit der Einzelmessungen angegriffen haben. Die Elektrolytlösungen bestanden aus den Salzen Na_2SO_4 , NaCl , KCl , NH_4Cl , KNO_3 , KNO_2 , CaCl_2 und Na_2CO_3 , die jeweils in den Konzentrationen 10^{-6} mol/l; 10^{-4} mol/l; 0,01 mol/l; 0,1 mol/l und 1 mol/l eingesetzt wurden. Bei den Messungen, die an den in Tabelle 3 aufgeführten Beschichtungssystemen durchgeführt wurden, handelt es sich einerseits um Impedanzmessungen mit einer Anregungsspannung von 20 mV über einen Frequenzbereich von 100 mHz bis 100 kHz und andererseits um RV-Messungen bei gleicher Anregungsspannung und einer Anregungszeit von 200 Sekunden.

Handelsübl. Bezeichnung	Icosit TW 450	Icosit 5530 hs	Icosit EG 1 Icosit EG 5
Org. Komponente	EP-Harz	PVC-Acrylharz	EP-Harz Polyurethan Harz
Schichtdicken in μm	230 ± 21	120 ± 15	90 ± 13 120 ± 12

Tabelle 3: Zusammenstellung der Beschichtungen, an denen der Einfluss der Elektrolytlösung auf die Messungen untersucht wurde.

Es zeigte sich, dass die Messergebnisse unabhängig von der Konzentration und unabhängig vom eingesetzten Salz waren. Die Elektrolytlösung hat somit keinen erkennbaren Einfluss auf die Messungen an intakten Barrierebeschichtungen. Es muss hier noch einmal darauf hingewiesen werden, dass bei dieser Versuchsreihe nur der Einfluss der Elektrolytlösungen auf die Messung untersucht wurde, nicht aber der Einfluss der Elektrolytlösung auf das Beschichtungssystem bei längerer Exposition. Bei letzterem spielt es vermutlich eine Rolle, inwieweit der eingesetzte Elektrolyt in der speziell verwendeten Konzentration eine Korrosion oder einen Schichtabbau fördert.

1.4.3. Die Schichtdicke und die Messfläche

Die Ergebnisse der Elektrolytvariation lassen vermuten, dass sich zumindest das Widerstandsverhalten der Beschichtungen durch die Gesetze für einen rein ohmschen Widerstand beschreiben lassen sollte. Betrachtet man zusätzlich den Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Kapazität, die aus dem hochfrequenten Anteil (oberhalb von 1 kHz) von Impedanzspektren errechnet wird, so könnte man eine Beschichtung allein durch ein Ersatzschaltbild beschreiben, welches nur aus einem RC-Glied besteht. Ein RC-Glied ist, wie bereits in der Einleitung beschrieben, ein Widerstand, der elektronisch parallel zu einem Kondensator geschaltet ist. Ein solches Ersatzschaltbild soll die elektronischen Eigenschaften des untersuchten Systems möglichst gut wiedergeben und es ermöglichen, Systeme zu vergleichen und Veränderungen festzustellen.

Der Widerstand symbolisiert in dem hier gewählten Beispiel den Schichtwiderstand, das Dielektrikum des Kondensators entspricht in dem Experiment der Beschichtung. Die Arbeitselektrode ist dabei die eine Platte des Kondensators und die Grenzschicht zwischen Beschichtung und Elektrolytlösung die andere. Somit ist die Schichtdicke der Abstand der

beiden Kondensatorplatten. Dies kann experimentell belegt werden, wie die folgenden Ergebnisse zeigen. Untersucht wurden 6 verschiedene Beschichtungen, die jeweils in 5 verschiedenen Schichtdicken aufgetragen wurden. Bei den Messungen wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Handelsübl. Bezeichnung	Icosit 5530 hs	Icosit TW 450	Icosit Poxicolor S	Icosit EG 1	Icosit PUR 5	Icosit EG 5
Org. Komponente	PVC- Acrylharz	EP-Harz	EP-Harz- Kunststoff	EP-Harz	Polyurethan Harz	Polyurethan Harz
Schichtdicken in μm	27 ± 8	124 ± 15	53 ± 10	90 ± 15	40 ± 6	63 ± 8
	47 ± 12	213 ± 18	117 ± 11	125 ± 22	60 ± 12	105 ± 12
	95 ± 12	318 ± 12	140 ± 16	154 ± 27	100 ± 14	140 ± 14
	141 ± 15	370 ± 15	208 ± 17	182 ± 14	159 ± 18	168 ± 13
	283 ± 18	475 ± 22	248 ± 14	220 ± 19	227 ± 16	263 ± 15

Tabelle 4: Zusammenstellung der Beschichtungen, an denen die Schichtdicke-Widerstandsabhängigkeit untersucht wurde.

In Tabelle 4 sind die Beschichtungseigenschaften und die einzelnen Schichtdicken zusammengefasst. Bei den Messungen handelt es sich um Impedanzmessungen mit einer Anregungsspannung von 20 mV über einen Frequenzbereich von 100 mHz bis 100 kHz. Die Messstellen wurden mit einer 0,1 M KNO_3 -Lösung 48 Stunden belastet, um ein stabiles System messen zu können, in dem der Quellungsprozess (Wasseraufnahme) nahezu abgeschlossen ist. Für die Bestimmung der Kapazität wurde der Imaginärteil der Impedanz bei 1 kHz genommen und entsprechend der Formel 5 umgerechnet.

$$C = \frac{1}{2\pi f * \text{Im}(z)}$$

C : Kapazität;
 Im(z) : Imaginärteil der Impedanz;
 f : Frequenz;

Formel 5

Anschließend wurden die entsprechenden Kapazitätswerte gegen den reziproken Wert der Schichtdicke aufgetragen, um zu überprüfen, ob die Antiproportionalität der Kapazität zu der Schichtdicke gemäß Formel 6 existiert.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

C : Kapazität
 ϵ_0 : elektrische Feldkonstante: $8,85419 \cdot 10^{-12}$ F/m
 ϵ_r : Dielektrizitätskonstante
 A : Fläche
 d : Abstand

Formel 6

In Abbildung 8 ist ein solcher Graph dargestellt. In Tabelle 5 befinden sich die einzelnen Ergebnisse und die aus Formel 6 berechneten Dielektrizitätskonstanten für die einzelnen Beschichtungen.

Handelsübl. Bezeichnung	Icosit 5530 hs	Icosit TW 450	Icosit Poicolor S	Icosit EG 1	Icosit PUR 5	Icosit EG 5
Antiproportionalitätsfaktor [pF/m]	0,0291 $\pm 0,0009$	0,0491 $\pm 0,001$	0,0474 $\pm 0,0016$	0,0574 $\pm 0,0092$	0,0401 $\pm 0,0038$	0,0423 $\pm 0,0045$
Dielektrizitätskonstante	6,71 $\pm 0,7$	11,31 $\pm 1,2$	10,93 $\pm 0,9$	13,23 $\pm 1,4$	9,24 $\pm 0,9$	9,75 $\pm 1,1$

Tabelle 5: Ermittelte Dielektrizitätskonstanten der untersuchten Beschichtungen.

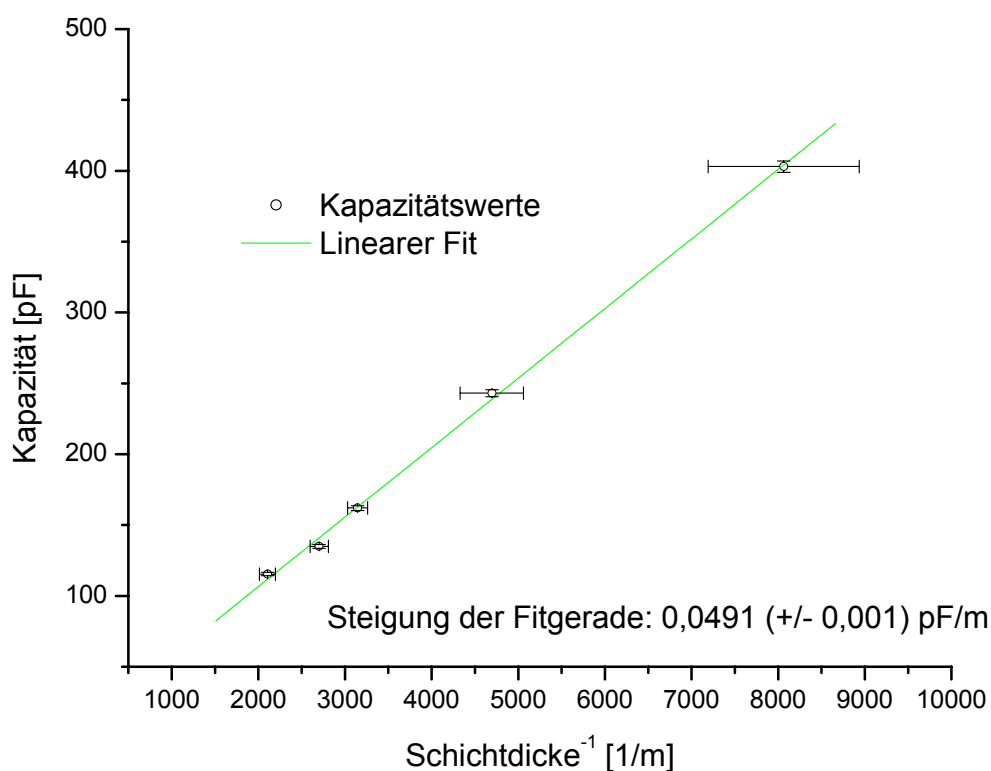


Abbildung 8: Darstellung des Zusammenhangs von Schichtkapazität und Schichtdicke am Beispiel von Icosit TW 450. Aufgetragen ist die bei 1 kHz berechnete Kapazität gegen den reziproken Wert der Schichtdicke.

Zusätzlich wurden Experimente durchgeführt, die auch den Zusammenhang zwischen Kapazität und Messfläche in gleicher Weise bestätigt haben. Trotz dieser guten Übereinstimmung mit der Theorie, dass das Verhalten von intakten Barrierebeschichtungen bei elektrochemischen Experimenten mit einem einfachen RC-Glied beschrieben werden kann, ist dieses Modell nur eine erste Näherung. Dies wird in Kapitel III.2.2. und III.2.3. genauer diskutiert.

1.4.4. Geräteparameter

Grundsätzlich muss unterschieden werden, ob eine Messung mit Hilfe der Impedanzspektroskopie oder der Relaxationsvoltammetrie durchgeführt werden soll. Bei beiden Methoden ist es notwendig, durch entsprechende Vorüberlegungen und teilweise durch Vorversuche die idealen Messbedingungen zu ermitteln.

Relaxationsvoltammetrie:

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, kann bei einer relaxationsvoltammetrischen Messung neben der Spannung auch die Anregungszeit (t_0 bis t_1) und die Messzeit (t_1 bis t_2) variiert werden. Diese Parameter müssen gut auf das zu messende System abgestimmt sein, um aussagefähige Ergebnisse zu liefern. Benutzt man das vereinfachte Modell des RC-Gliedes, so wird deutlich, dass für exakte Messergebnisse die Anregungszeit so lang sein muss, dass der Kondensator voll aufgeladen ist. Demzufolge ist es notwendig, dass die Messzeit mindestens die Zeit sein muss, die der Kondensator zur Entladung über den Widerstand benötigt. Übertragen auf die realen Systeme bedeutet dies, dass das System während der Messzeit wieder in seinen Gleichgewichtszustand zurückkehrt und der Übergang des Systems in das durch die angelegte Spannung künstlich bedingte neue Gleichgewicht durch eine ausreichend lange Anregungszeit ermöglicht wird.

Die Problematik besteht nun darin, die richtige Zeit zu finden. Diese kann für die einzelnen Systeme sehr verschieden sein und muss daher vor den eigentlichen Versuchen experimentell ermittelt werden. Hierbei ist vor allem die Anregungszeit von großem Interesse, da bei zu langer Anregung das System möglicherweise dauerhaft gestört wird und somit das Ziel, durch das Experiment das System nicht zu verändern, verfehlt werden würde. Andererseits würde man durch eine zu kurze Anregung keinen Gleichgewichtszustand erreichen, so dass für die Messung kein definierter Zustand (kein Gleichgewicht) vorhanden wäre.

Es gibt zwei Möglichkeiten, die passende Anregungszeit zu bestimmen. Geht man wieder von dem Modell des RC-Gliedes aus, so kann man den Stromfluss bei angelegter konstanter Spannung zur Ermittlung heranziehen. Legt man eine Gleichspannung an einen Kondensator an, so fließt zu Beginn am meisten Strom (Aufladestrom). Dieser Strom wird mit der Zeit immer geringer und nach vollständigem Aufladen des Kondensators konstant. Hat man nun die Möglichkeit, diesen Vorgang zu verfolgen, so ist die optimale Anregungszeit exakt die Zeit, bei der das System „aufgeladen“ ist. Leider ist dies in der Praxis meist nicht leicht zu erkennen, da wegen der Schwankungen in der Strommessung eine entsprechende Mittelung vorgenommen wird. Dadurch ist es schwierig, den Endpunkt des Aufladevorganges präzise zu erkennen. Deswegen wurde in dieser Arbeit grundsätzlich die zweite Methode angewendet, die es zugleich ermöglicht, die optimale Messzeit zu bestimmen. Bei diesem Verfahren wird eine Reihe von RV-Experimenten mit steigender Anregungszeit und sehr langer Messzeit (zum Beispiel das 3fache der maximal eingestellten Anregungszeit) durchgeführt. Im Allgemeinen wurde bei den Vorexperimenten die Anregungszeit zwischen 100 und 500 Sekunden in 20 Sekundenschritten gewählt. Wichtig bei diesen Experimenten ist, dass hierbei die Spannung benutzt wird, die später auch bei den Untersuchungen gewählt werden soll. Eine höhere Spannung bei dem Experiment hat eine längere Anregung zur Folge.

Die ideale Anregungszeit ergibt sich aus den erhaltenen Relaxationskurven. Bei der ersten Relaxationskurve, die identisch mit der ist, die bei längerer Anregungszeit aufgenommen wurde, ist die optimale Anregungszeit gewählt worden. Die Messzeit kann ebenfalls aus dem Kurvenverlauf entnommen werden. Die Zeit, die das System benötigt, um wieder auf das ursprüngliche Potentialniveau zu kommen, ist die Mindestzeit, die bei den entsprechenden Messungen eingestellt werden darf. Die experimentellen Geräteparameter wurden nach den Vorexperimenten so gewählt, dass die tatsächlich benutzte Anregungszeit 10 % über der optimalen Anregungszeit liegt, um eventuelle Beeinflussungen durch Schwankungen in Schichtdicke und der Homogenität der Materialien Rechnung zu tragen. Im Normalfall beträgt die Messzeit bei den Versuchen das 1,5fache bis 2fache der Anregungszeit und wird in der benutzten Software untergliedert in Messzeit und Pausenzeit. Diese Aufteilung dient zur besseren Verarbeitung der Messdaten. Die Messzeit ist hier die Aufnahmezeit der Spannungskurve und entspricht in der Regel der Anregungszeit. In der Pausenzeit wird dem System ermöglicht, über den eigentlichen Relaxationszeitraum hinaus in ein mögliches neues Gleichgewicht überzugehen, wie es zum Beispiel bei der Aufnahme von Quellungskurven

(Kapitel III.3.7.) notwendig ist. Diese Auftrennung ist jedoch für die experimentelle Durchführung unbedeutend und soll nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden.

Impedanzspektroskopie:

Bei der Impedanzspektroskopie werden, wie in der Einleitung beschrieben, die relevanten Daten aus der frequenzabhängigen Impedanz und der zugehörigen Phasenverschiebung gewonnen. Deswegen ist bei dieser Messtechnik für die Auswertung entscheidend, über welchen Frequenzbereich gemessen wird. Theoretisch erhält man am meisten Informationen, wenn der ausgewählte Frequenzbereich maximal ist, das bedeutet bei den hier eingesetzten Geräten (IM6 und IM6e von der Firma Zahner) im Bereich von 10 μ Hz bis 1 MHz. Da solche Messungen extrem lange dauern und die meisten Systeme sich nur in einem pseudostationären Zustand befinden, wird dieser Frequenzbereich in der Praxis so nicht angewendet, sondern es wird normalerweise ein Frequenzbereich ausgewählt, in dem die relevanten Daten verlässlich ausgewertet werden können. Dies bedeutet zum Beispiel im Falle der Untersuchung der Wasseraufnahme von Beschichtungen, dass nur der Bereich von 100 Hz bis 100 kHz interessant ist, da hierbei einzig die Veränderung der Kapazität ausgewertet wird (näheres in Kapitel III.4.1.). In diesem Fall kann die Messzeit von mehreren Stunden auf 1 Minute reduziert werden. Insbesondere ermöglichen diese kurzen Messzeiten erst die Untersuchungen von Systemen, die sich nicht im Gleichgewicht befinden, da sich das System bei längeren Messzeiten selbst verändert und eine Auswertung des Impedanzspektrums somit unmöglich ist. Andererseits muss zum Beispiel bei Untersuchungen des Barrierschutzverhaltens von Beschichtungen der niederfrequente Bereich aufgenommen werden, um Informationen über den ohmschen Widerstand zu erhalten (siehe Kapitel III.2.2.).

Bei den meisten Untersuchungen wird ein Frequenzbereich von 100 mHz bis 100 kHz gewählt, um einerseits den kapazitiven Anteil an dem System analysieren und andererseits Aussagen über den ohmschen Bereich machen zu können. Die Messzeit beträgt dabei 5 Minuten und gewährleistet somit eine Ermittlung der relevanten Daten und ist zugleich schnell genug, um das System im Gleichgewichtszustand zu untersuchen. Neben der Einstellung des Potentials und des Frequenzbereiches können auch die Anzahl der Messpunkte pro Frequenzdekade und die Anzahl der Messungen pro Messpunkt eingestellt werden. Beides erhöht die Genauigkeit der Messungen und erlaubt somit auch eine zuverlässigere Interpretation der erhaltenen Daten.

1.5. Probenvorbereitung

Die untersuchten Beschichtungen wurden auf sandgestrahlte (SA2½ nach DIN 12944 Teil 4) Stahlbleche der Größe 100 mm x 250 mm x 2 mm oder auf glatte Stahlbleche der Größe 100 mm x 50 mm x 1,5 mm aufgetragen. Die Stahlbleche wurden vor dem Applizieren mit Xylol gereinigt. Die Beschichtungen wurden entweder mit einer Lackhantel aufgetragen oder mit einer Fließbecherpistole appliziert. Die Schichtdicken entsprechen im Regelfall den Angaben in den technischen Merkblättern. Sie werden aber, genauso wie die Trocknungszeiten, bei den einzelnen Versuchsbeschreibungen näher angegeben. Die Schichtdicke wurde mit einem Minitest 4000 (der Firma Elektro-Physik Köln) vor den Untersuchungen ermittelt. Dabei wurden auf der Probenfläche jeweils mindestens 5 Messungen vorgenommen und gemittelt. Bei Mehrschichtaufbauten wurde zwischen den einzelnen Beschichtungsvorgängen 24 Stunden gewartet, und jede einzelne Schicht wurde zusätzlich auf ein extra Blech appliziert, um jeweils die Einzelschichtdicke zu bestimmen. Bei den fertigen Beschichtungssystemen wurde grundsätzlich (abgesehen von Untersuchungen der Härtingsverläufe von Beschichtungen) eine Lagerzeit von mindestens 14 Tagen eingehalten. Die Lagerung erfolgte im Labor und teilweise im Klimaraum bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit. Die erhaltenen Ergebnisse waren allerdings unabhängig von der Lagerungsart.

Als Beschichtungsmaterialien wurden bis auf ein paar wenige Versuchsmuster Standardbeschichtungen der Firma SIKA GmbH untersucht. Eine Zusammenstellung der jeweils untersuchten Beschichtungen findet sich bei den entsprechenden Experimenten.

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, ist es notwendig, dass die Messstelle von einer Elektrolytlösung durchtränkt ist. Das Quellen einer Beschichtung dauert mehrere Stunden, teilweise Tage. Es wurde daher versucht, eine Immersionszeit von mindestens 48 Stunden einzuhalten. Bei Experimenten, die den Grad der Wasseraufnahme betrafen, wurde dies selbstverständlich nicht eingehalten, sondern es wurde wesentlich früher mit den Messungen begonnen (siehe Kapitel III.3.7. und III.4.1.). Das Gleiche gilt für Untersuchungen an Beschichtungen, die an Bewitterungstests beteiligt waren und bei denen Messungen zur Beurteilung der Veränderung während der Belastung vorgenommen wurden. Hier zeigte sich, dass sich bei einer Wartezeit von 2 Stunden ein relativ stabiles System eingestellt hatte.

Nach ausreichender Quellung wurden die Proben eine geraume Zeit in den Faradaykäfig gestellt. Hierbei sollte die Probe bereits mit dem Messgerät verbunden sein, wobei der Potentiostat abgeschaltet sein muss und nur der Potentialverlauf verfolgt wird. Diese Vorsichtsmaßnahme ist notwendig, damit sich das Ruhepotential des Systems einstellen kann. Solange sich das System außerhalb des Brutschrankes befindet, kann es durch Elektromog gestört werden. Die Dauer dieses Vorganges ist sehr unterschiedlich und kann zwischen Sekunden und einigen Stunden liegen. Das Erreichen des Ruhepotentials ist dadurch erkennbar, dass bei den Geräten keine Schwankungen mehr im Potential (maximale Abweichung von 5 %) zu beobachten sind. Bei der Kontaktierung des Stahlbleches ist auf eine saubere Oberfläche zu achten. Es zeigte sich, dass das beste Verfahren hierfür das Freischleifen mit einem Schleifgerät (z. B. Dremel mit Schleifsteinscheibe) direkt vor der Messung darstellt. Wird dies nicht beachtet, kann es zu einer Beeinflussung des Spektrums führen, wie dies in Abbildung 9 dargestellt ist.

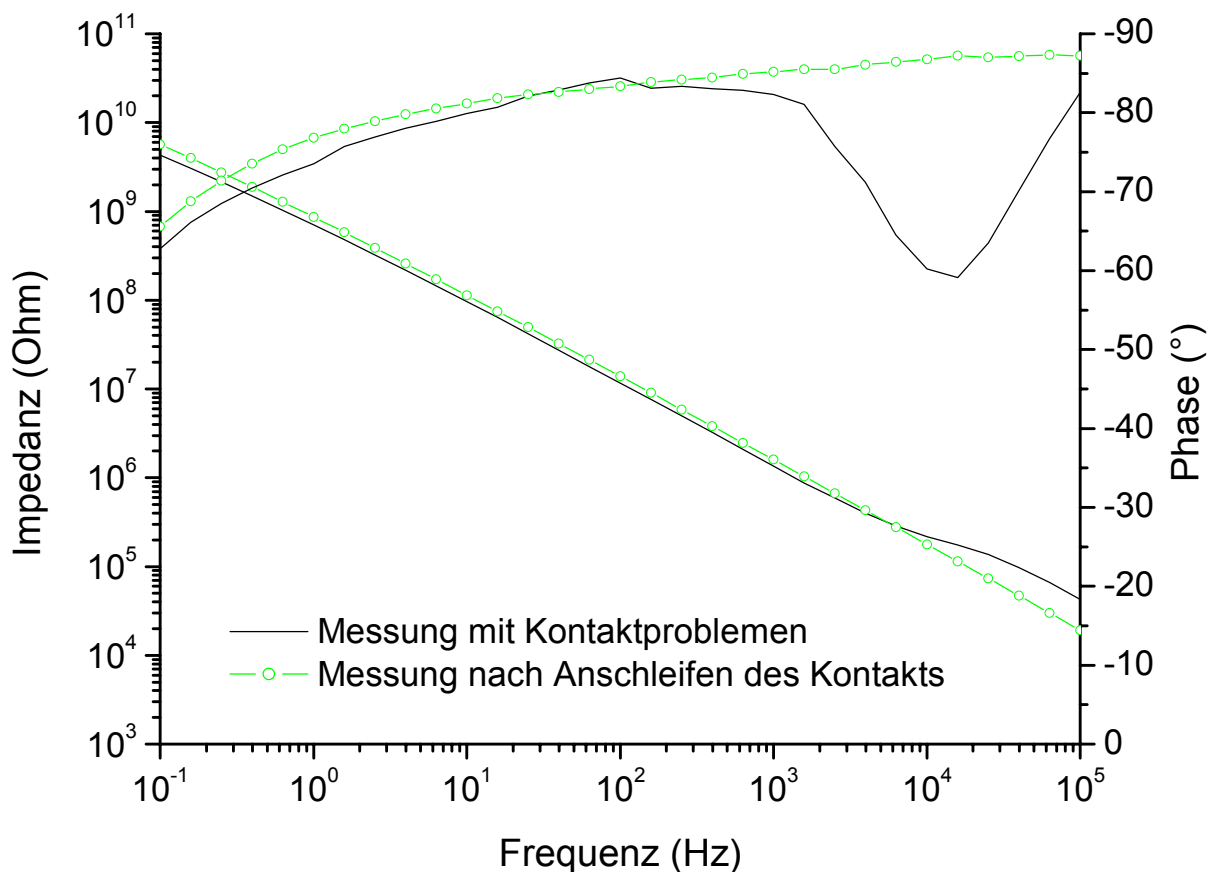


Abbildung 9: Impedanzspektrn zweier Messungen an ein und derselben Probe. Gezeigt wird der Einfluss von Kontaktierungsproblemen.

Als weitere mögliche Fehlerquelle zeigte sich die „Vorgeschichte“ der Beschichtung. Hierzu zählt einerseits die UVB-Belastung (siehe unten), zum anderen aber auch speziell bei den begleitenden Untersuchungen während der Klimawechseltests (Kapitel III.4.6.) der Zeitpunkt der Probenentnahme aus den Bewitterungsgeräten und das Regenerationsvermögen der Beschichtungen. Hier spielt es eine große Rolle, zu welchem Zeitpunkt die Beschichtung aus dem Bewitterungstest für die elektrochemische Messungen geholt werden.

Einflussnahme von UV-Belastung auf die Oberflächenbeschaffenheit von Beschichtungen:

Bei einer Versuchsreihe wurden begleitende Impedanzmessungen zu dem Bewitterungstest Norsok 501 durchgeführt. Bei diesem zyklischen Test besteht ein Testzyklus aus 72 Stunden Salzsprühbelastung (DIN 50021), 80 Stunden UV-Belastung mit Kondensation (10 Zyklen à 4 Stunden Kondensation und 4 Stunden UV-Belastung) und anschließend 16 Stunden Ruhephase bei Normklima 50/23. Dabei kam es zu einigen fehlerhaften Messungen. Grund hierfür war eine unzureichende Probenvorbereitung. Um den Fehler nachzustellen, wurde mit zwei der Beschichtungssysteme folgende Versuchsreihe durchgeführt:

Untersucht wurden die Systeme Sys2 und Sys10 (Tabelle 18 Anhang B).

System Sys2 ist ein Beschichtungssystem bestehend aus einer zinkhaltigen 2K-Epoxidgrundbeschichtung, zwei Zwischenschichten einer 2K-Epoxidbeschichtung und einer 2K-Polyurethandeckbeschichtung. Die Gesamtschichtdicke beträgt ca. 290 µm. System Sys10 besteht aus einer 1K-Alkydgrundbeschichtung und drei Schichten einer 1K-Alkydbeschichtung. Die Gesamtschichtdicke beträgt ca. 340 µm. Die Beschichtungen wurden, wie oben beschrieben, auf sandgestrahlte Stahlbleche der Größe 100 mm x 50 mm x 1,5 mm aufgetragen und auf den Probeblechen wurde eine Verletzung nach ISO CD 20340 (2002) angebracht. Die Proben wurden durch UVB-Licht mit Kondensation belastet und die Beschichtungen wurden nass, also nach Abschluss der Kondensationsphase (s. o.), aus der Prüfkammer geholt. Vor den Impedanzmessungen wurden die Probebleche mit demineralisiertem Wasser abgespült und danach mit einem Tuch abgetrocknet. Es wurde eine Messzelle aufgesetzt, die mit einer 0,1 M KNO₃ Lösung befüllt wurde. Anschließend wurden Impedanzmessungen 5 Minuten bzw. 2 Stunden nach Befüllung der Messzelle bei 23 °C aufgenommen.

Zum Vergleich der Ergebnisse wurden zusätzlich Messungen an nicht UV-belasteten Blechen mit gleichem Beschichtungsaufbau und der oben beschriebenen Verletzung durchgeführt.

Hierbei wurde eine Nullmessung, eine Messung nach 2 Stunden bzw. nach 24 Stunden Elektrolytbelastung und eine Abschlussmessung nach 2 Stunden Trocknungszeit angefertigt. Bei der Elektrolytbelastung wurden die Bleche komplett in eine Elektrolytlösung von 0,1 M KNO_3 gelegt.

Ergebnis:

Bei Bewitterungstests, die auch eine Bestrahlung durch UVB-Licht (mit einer Wellenlänge von 313 nm) beinhalten, wird die Beschichtungsoberfläche angegriffen. Bereits bei einer 24stündigen UV-Belastung mit Kondensation können Oberflächenveränderungen festgestellt werden. Abbildung 10 links zeigt eine Mikroskopaufnahme im Auflichtmodus von einer unbelasteten Beschichtung. In Abbildung 10 rechts ist die gleiche Beschichtung nach einer 24stündigen UVB-Belastung dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass die belastete Beschichtung wesentlich weniger Licht reflektiert als die unbelastete. Dies bedeutet, dass die Beschichtung durch die UVB-Strahlung eine höhere Oberflächenrauheit bekommen hat.

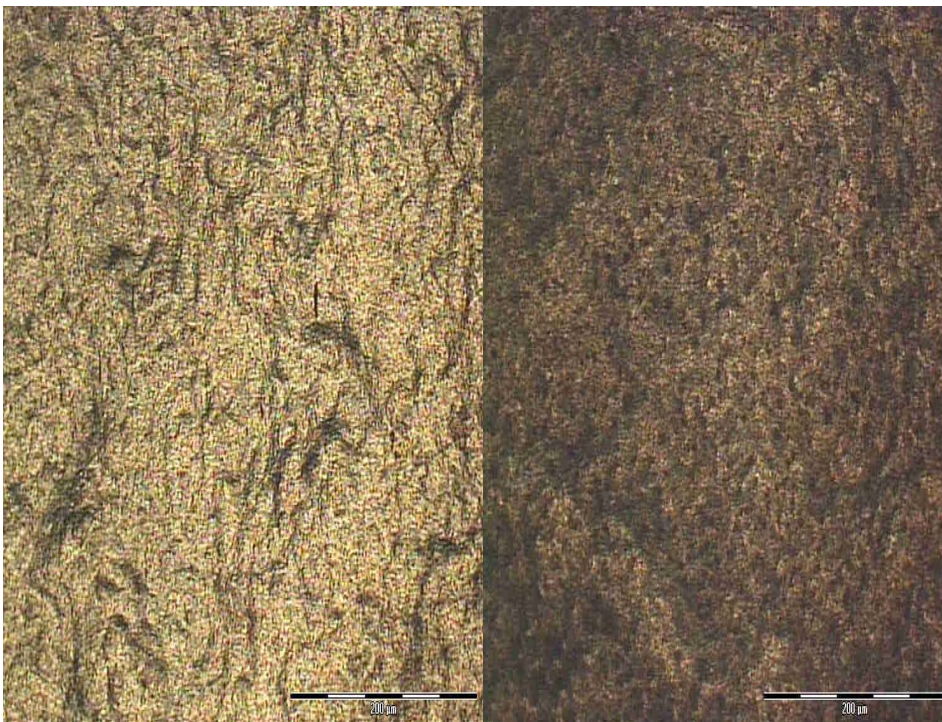


Abbildung 10: Auflichtaufnahme der Oberfläche einer Polyurethanbeschichtung mit 50facher Vergrößerung (links ohne UV-Belastung, rechts nach einer 24stündigen UVB-Belastung).

Bei den Impedanzmessungen macht sich diese Oberflächenrauheit insoweit bemerkbar, dass sich die Elektrolytlösung nicht vollständig mit einem Tuch abwischen lässt und dadurch eine Restmenge an Wasser in der rauen Oberfläche haften bleibt (Abbildung 11).

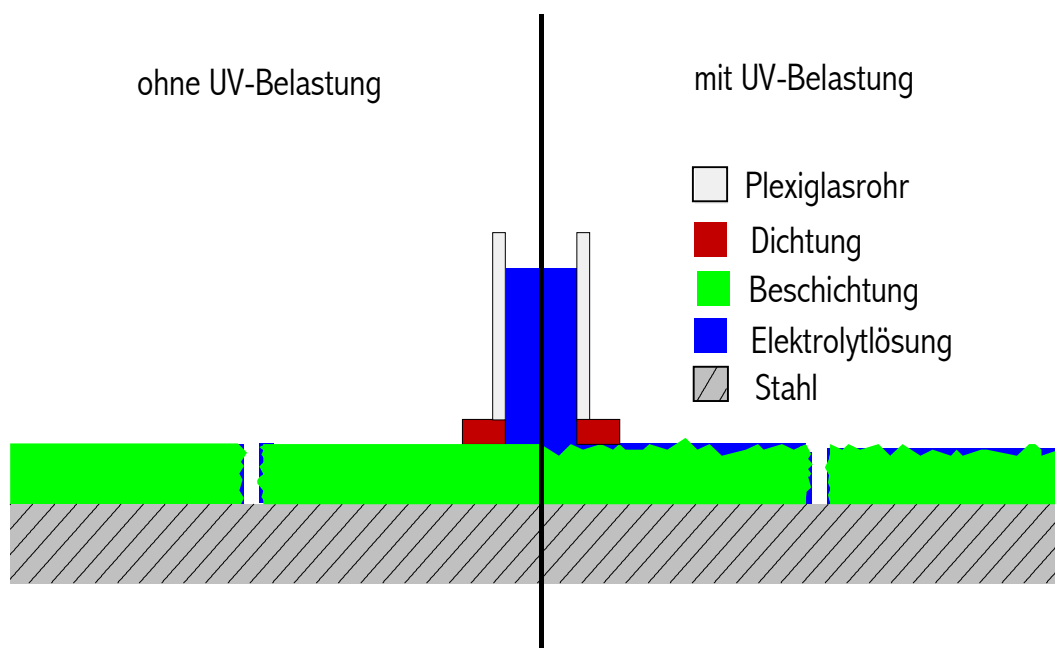


Abbildung 11: Erklärungsmodell für den Einfluss der Oberflächenaufrauung durch UV-Belastung.

Bei diesen Untersuchungen wird nicht mehr die Beschichtung als solche, sondern vielmehr der Leitungspfad über die Oberfläche zu dem Metall gemessen, wodurch die Impedanz drastisch reduziert wird. Eine detaillierte Auswertung der Spektren erfolgt in Kapitel III.2.4..

Die Proben ohne UV-Belastung zeigten dieses Verhalten nicht, wie man an den in Abbildung 12 dargestellten Kurven von Messungen an System Sys2 erkennen kann. Die dort abgebildeten Kurven entsprechen dem erwarteten Verlauf bei einer Elektrolytbelastung. Die Beschichtung quillt während der Elektrolytlagerung, Wasser dringt in die Beschichtung ein und reduziert dadurch die Impedanz bzw. erhöht die Dielektrizität der Beschichtung. Die Analyse solcher Quellungsvorgänge wird in Kapitel III.4.1. näher beschrieben. Die Vergleichsversuche an den elektrolytgelagerten Proben ohne UV-Belastung (Abbildung 13) zeigen deutlich, dass der Effekt, der zu der drastischen Änderung der Impedanzspektren führt, auf die UV-Belastung und die zu kurze Trocknungszeit zurückzuführen ist. Auf Grund dieser Erkenntnis wurde bei den durchgeführten Experimenten darauf geachtet, dass die Proben vor den Impedanzmessungen mit einem Tuch trocken gewischt und diese zusätzlich mindestens 2 Stunden an der Luft getrocknet wurden. Die Messstelle wurde nach dem Trockenwischen mit Elektrolytlösung belastet und entsprechend den gewählten Messbedingungen temperiert, so dass gewährleistet werden konnte, dass einerseits die Messstelle ein stationäres Gleichgewicht erreicht hat, und zum anderen der Rest der Beschichtung die Messung nicht durch Leckströme beeinflussen kann.

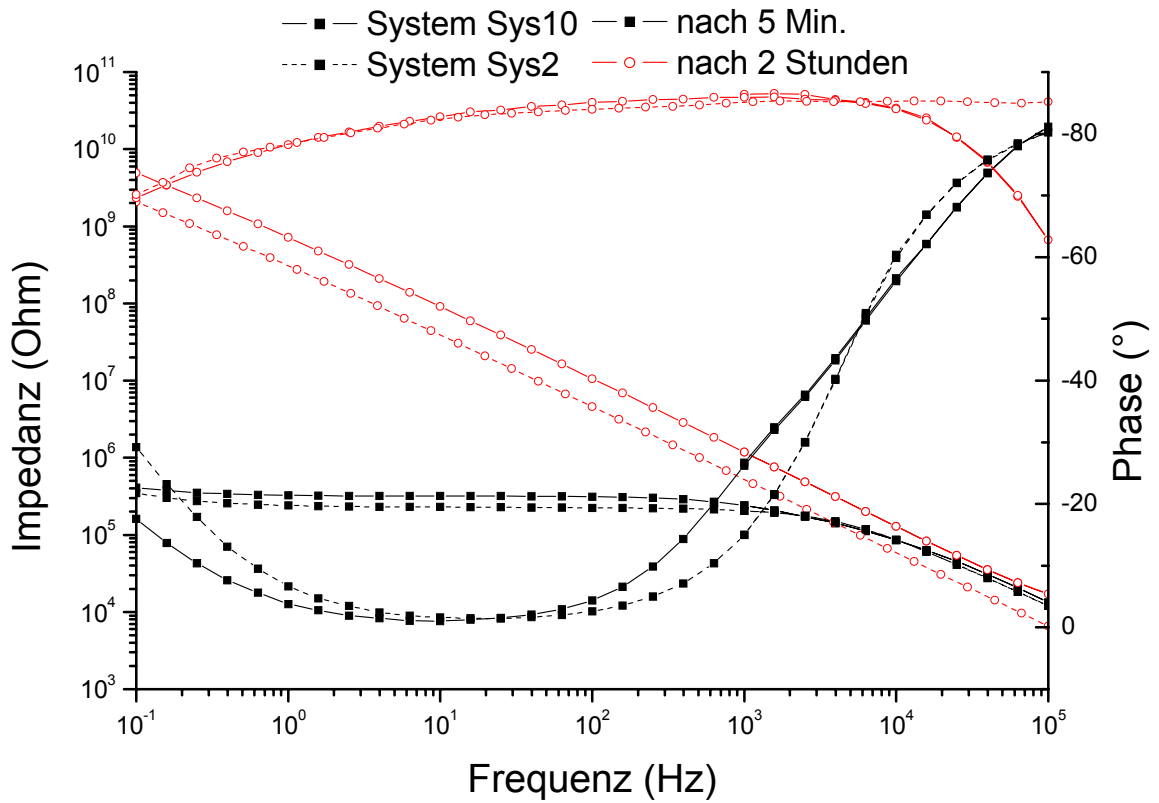


Abbildung 12: Impedanzmessungen an System Sys2 (—)und Sys10 (--). Aufgenommen nach 5 Minuten (■) bzw. 2 Stunden (○) nach Belastungsende.

System Sys2 ohne UV-Belastung

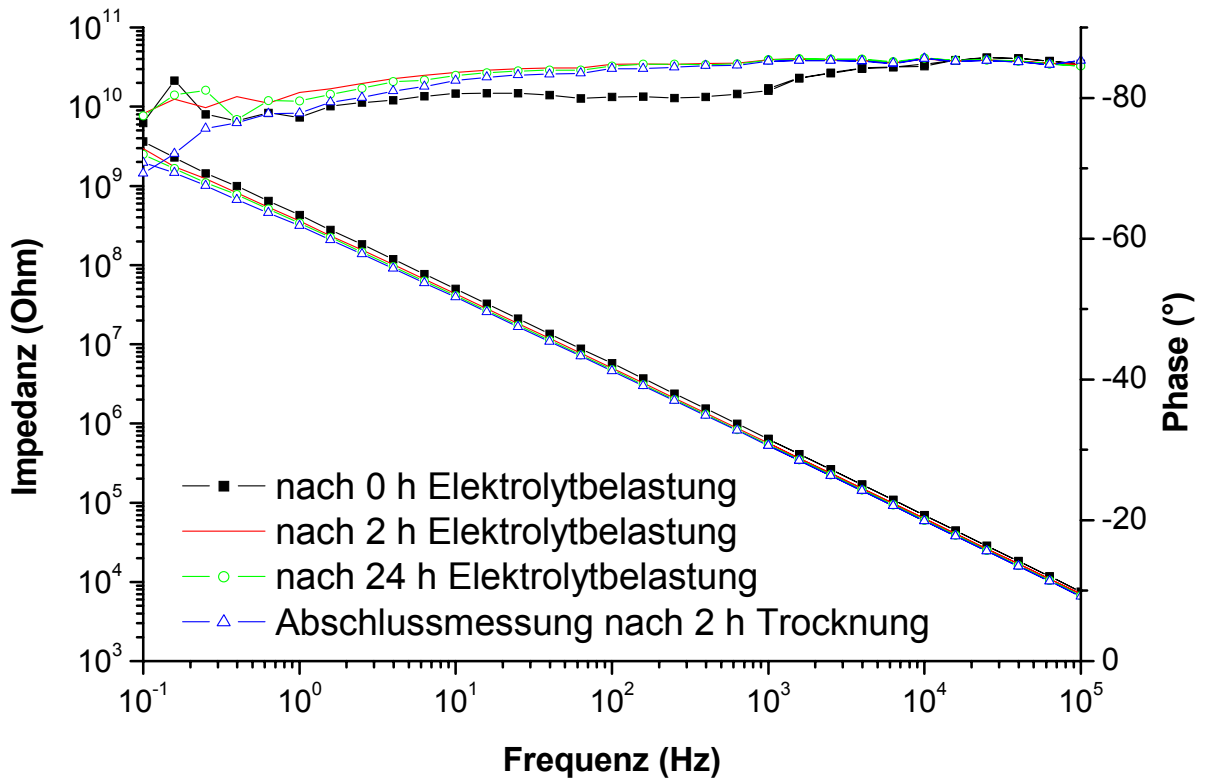


Abbildung 13: Vergleichsmessungen an Proben ohne UV-Belastung.

2. Impedanzspektroskopie

2.1. RC-Ersatzschaltbilder

Das Prinzip der Impedanzspektroskopie wurde bereits in der Einleitung erklärt. In diesem Kapitel soll auf die Handhabung und den theoretischen Hintergrund eingegangen werden. Ausgehend von dem RC-Glied Modell (Abbildung 14) soll die physiko-chemische Bedeutung verschiedener anderer Modelle erörtert werden.

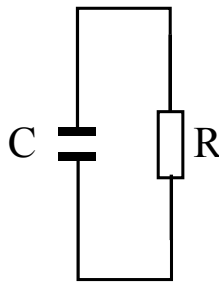


Abbildung 14: RC-Glied

Wie bereits mehrfach erwähnt symbolisiert der Widerstand in dem RC-Modell den Schichtwiderstand, und die Kapazität des Kondensator entspricht der Schichtkapazität.

Der Widerstand des RC-Modells aus Abbildung 14 wird des öfteren in der Literatur auch als Porenwiderstand bezeichnet. Grundlage für diese Interpretation ist das Porenmodell. Beim Porenmodell geht man davon aus, dass eine Beschichtung ein reales System darstellt, das beispielsweise Poren und Mikrorisse enthält. Beaufschlagt man ein solches System mit einem wässrigen Elektrolyten, so nimmt man an, dass sich die Poren und Mikrorisse damit füllen, was gegebenenfalls auch zu einer Quellung führen kann. Hierdurch erfährt der spezifische Beschichtungswiderstand eine Herabsetzung durch die mit Elektrolyt gefüllten Poren. Dabei wird angenommen, dass, sobald der Elektrolyt in Kontakt mit dem metallischen Werkstoff kommt, am Grunde dieser Poren elektrochemische Korrosionsprozesse stattfinden. Die sich dadurch bildenden Korrosionsprodukte sammeln sich in den Poren an und können diese verstopfen. Mit fortschreitendem Korrosionsprozess löst sich das Metall merklich auf, wodurch die Haftung der Beschichtung nachlässt und die Poren durch die Ansammlung von Korrosionsprodukten immer stärker „unter Druck“ geraten.

Das Metallsubstrat wird dabei stark aufgelöst, die Haftung der Beschichtung geht weitestgehend verloren, und die Korrosionsprodukte vergrößern den Porendurchmesser so stark, dass praktisch eine ungehinderte Zu- und Abfuhr von Elektrolytlösung stattfinden kann. Im Laufe dieses skizzierten Vorganges ändern sich folgende physikalische Systemparameter in charakteristischer Weise:

Der Gesamtwiderstand liegt bei einer intakten Beschichtung in der Größenordnung von $10^{10} \Omega/\text{cm}^2$. (Dieser Widerstand wird oft als Porenwiderstand = R_{p_0} bezeichnet.) Bei vollständiger Zerstörung der Beschichtung misst man den Elektrolytwiderstand der eingesetzten Lösung, der in etwa bei $10^4 \Omega/\text{cm}^2$ liegt. Die Kapazität der Beschichtung (C_S) selbst beträgt im Falle der intakten Beschichtung etwa $200 \text{ pF}/\text{cm}^2$ und steigt im Laufe des Korrosionsprozesses auf Werte bis $10 \text{ nF}/\text{cm}^2$.

Dieses Modell hat den Vorteil, dass auch die Schädigung der Beschichtung erklärt werden kann. Es hat aber den Nachteil, dass der Porenwiderstand, genauer gesagt die Porenleitfähigkeit, elektrolytabhängig sein müsste, was jedoch, wie in Kapitel III.1.4.2. bereits dargestellt, nicht festgestellt werden konnte. Geht man jedoch davon aus, dass Barrierebeschichtungen keine oder nur sehr wenig Poren am Anfang der Immersion besitzen, so kann angenommen werden, dass eine intakte Beschichtung zwar Mikrorisse, Hohlräume und Poren besitzt, diese aber nicht durch die gesamte Beschichtung gehen und nur einen untergeordneten Beitrag zum Verhalten des Systems haben. Mit der Zeit können sich diese Fehlstellen vergrößern, und es kann zu durchgängigen Poren und somit auch zu dem oben beschriebenen Schadensablauf kommen. Durch die Quellungsversuche in Kapitel III.3.7. und Kapitel III.4.1. kann nachgewiesen werden, dass die Beschichtungen Wasser aufnehmen. Zur Untersuchung wird hierzu die Zunahme der Kapazität benutzt. Diese Wasseraufnahme führt jedoch nicht nur zur Erhöhung der Dielektrizitätszahl, sondern gleichzeitig erhöht sie auch die Leitfähigkeit der Beschichtung. Dies verursacht das oben genannte Phänomen des Sinkens des Schichtwiderstandes am Anfang der Immersion. Das Wasser dringt bis zum Stahlsubstrat vor und kann hier zum Entstehen einer Doppelschicht führen. Neben der Schichtkapazität existiert somit ein weiteres kapazitives Element, dessen Zustandekommen auf einer typischen chemischen Eigenschaft beruht. Diese Doppelschicht kann in erster Näherung als die Ausbildung einer sogenannten Helmholtzschicht beschrieben werden. Physikalisch betrachtet entspricht die Trennung von positiver und negativer Ladung einem Kondensator (C_{DL}).

Dies führt zu einer Erweiterung der Theorie:

Das Porenmodell wird durch ein weiteres RC-Glied ergänzt (2 RC-Modell oder MuK-Modell Abbildung 15 und 16).

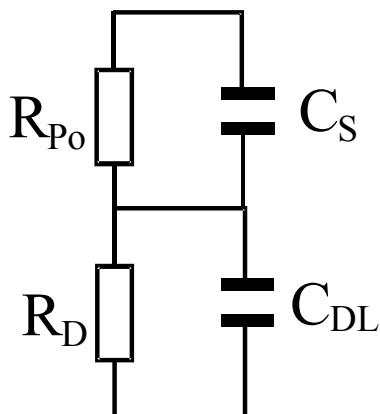


Abbildung 15: 2RC-Modell

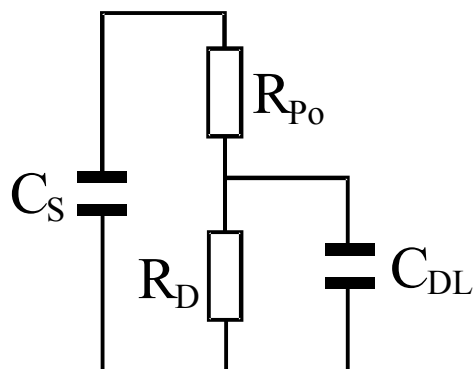


Abbildung 16: MuK-Modell

Die Kapazität dieser Doppelschicht liegt bei einer intakten Beschichtung bei etwa 10 pF/cm^2 und steigt im Laufe des Korrosionsprozesses auf einen Wert, welcher einer Doppelschichtkapazität von unbeschichtetem Metall in Elektrolytlösungen entspricht (ca. $50 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$). Die hier angegebenen Zahlenwerte sollen als Orientierungswerte [11] + [16] dienen. In der Realität können in Abhängigkeit von der jeweiligen Beschichtung (Schichtdicke, Beschichtungsbestandteile usw.) andere Werte auftreten.

Die oben beschriebenen drei Modelle sind durch einfache elektronische Ersatzschaltbilder darstellbar. Sie eignen sich daher gut zur Geräteüberprüfung und zur Ermittlung der Genauigkeit der eingesetzten Messgeräte.

Allerdings verhalten sich Beschichtungen nicht wie ideale elektronische Bauteile, wie an dem in Abbildung 17 dargestellten typischen Spektrum einer Messung an einer Beschichtung zu erkennen ist. Ein Kondensator müsste im hochfrequenten Teil des Spektrums eine Phasenverschiebung von -90° bewirken. Dies trat aber bei keinem der untersuchten Beschichtungssysteme auf. Auf Grund dieser Erkenntnisse wurden mathematische Simulationsbausteine entwickelt, mit deren Hilfe Ersatzschaltbilder konstruiert wurden, welche die Messkurven besser fitten können und gleichzeitig eine nachvollziehbare physikochemische Bedeutung haben. Die in dieser Arbeit benutzten Bausteine werden im folgenden Kapitel erklärt.

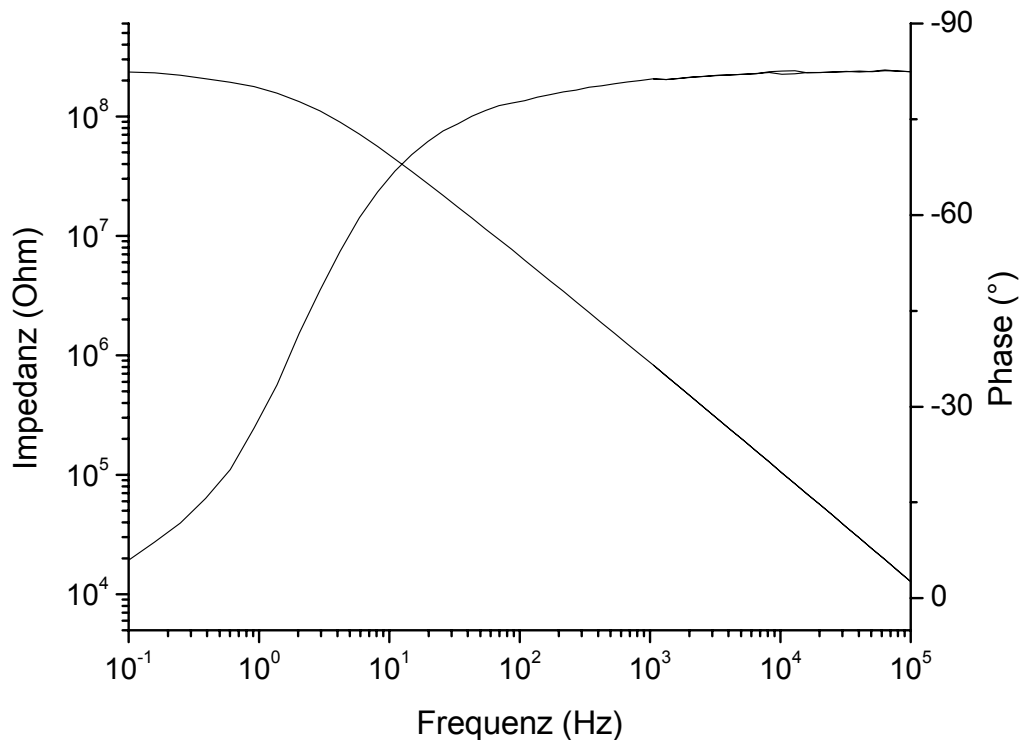


Abbildung 17: Typische Impedanzmessung an einer Barrierebeschichtung.

2.2. Interpretation der Messkurven mit RC-Ersatzschaltbildern

Wie gut eine Auswertung von Messdaten ist, hängt neben der Qualität der Messung vor allem von der Interpretation der Messdaten ab. Hierzu wird an die Daten eine Funktion angepasst, die dem physiko-chemischen Modell der gemessenen Prozesse entspricht. Bei dieser Kurvenanpassung (Fit) wird durch gezielte Variation von Parametern der Unterschied zwischen Funktion und Messdaten minimiert. Wurde das richtige Modell ausgewählt, so entsprechen die erhaltenen Parameter denen des gemessenen Prozesses. Ob ein Modell das richtige ist, muss durch Variation der Versuchsbedingungen und durch den Einsatz ergänzender Untersuchungsmethoden geklärt werden.

Für die Qualität von einem Fit ist es notwendig, dass die Fitfunktion auf der Basis eines physiko-chemisch sinnvollen Modells entsteht und die erhaltenen Fitergebnisse auch mit dem Modell in Einklang gebracht werden können. Somit hängt die Qualität einer Datenanalyse einerseits von der mathematischen Genauigkeit der Fitfunktion ab, aber wesentlich entscheidender ist, dass diese Fitfunktion andererseits den physiko-chemischen Gegebenheiten der Messung entspricht. Problematisch für die Interpretation der Daten ist die Abwägung, welches Modell wann am sinnvollsten ist. Erschwert wird dies durch die Tatsache, dass verschiedene Modelle gleich gute mathematische Fitergebnisse liefern. Es

kommt sogar vor, dass unterschiedliche Modelle durch die gleiche mathematische Funktion beschrieben werden, bei der die Parameter aber eine andere Bedeutung haben. Es kann daher nicht davon ausgegangen werden, dass es nur eine Möglichkeit zur Interpretation gibt. Es bleibt bei jeder Interpretation ein Restzweifel, der bei der Beurteilung von Messungen entsprechend kritisch bewertet werden sollte. Um eine Auswertung der Messdaten unter den oben genannten Aspekten zu ermöglichen, ist es notwendig, den Kurvenverlauf einer Impedanzmesskurve zu verstehen. In Abbildung 18 ist eine simulierte Kurve dargestellt. Es wurde dabei ein Widerstand in Serie zu einem RC-Glied als Simulationsschaltbild verwendet. Der zusätzliche Widerstand soll den Elektrolytwiderstand der Lösung zwischen Beschichtung und Gegenelektrode darstellen. Der Kondensator soll, wie bereits beschrieben, das kapazitive Verhalten und der Widerstand das ohmsche Verhalten der Beschichtung simulieren.

Die Grafik kann in drei Teile unterteilt werden:

Im hochfrequenten Bereich (oberhalb von 10^5 Hz) überwiegt der Elektrolytwiderstand gegenüber dem Scheinwiderstand des Kondensators. Bei noch höherer Frequenz (ab 10^7 Hz) ist der Kondensator praktisch kurzgeschaltet, und in dem Spektrum entspricht die gemessene Impedanz dem Elektrolytwiderstand. Wie bei einem rein ohmschen Widerstand beträgt die Phase Null. Im mittleren Frequenzbereich (1 Hz bis 10^4 Hz) dominiert dagegen der Kondensator. Die Phase beträgt, wie bei einer Messung an einem Kondensator üblich, 90° , und die Impedanzkurve hat in der doppelt logarithmischen Auftragung eine Geradensteigung von -1 . Im niederfrequenten Bereich (unterhalb 10^{-1} Hz) hat der Blindwiderstand des Kondensators einen höheren Wert als der zu ihm parallelgeschaltete Widerstand. Der Kondensator lässt quasi keinen Strom mehr durch, und somit fließt der Gesamtstrom über die beiden Widerstände. Die Folge davon ist, dass die Phase wieder auf Null absinkt und die Impedanz ein Plateau erreicht, dessen Wert gleich der Summe der beiden Widerstände ist.

An diesem Beispiel ist gut zu erkennen, dass jedes Element einer Schaltung einem charakteristischen Verhalten in dem Impedanz- und Phasenverlauf zugeordnet werden kann.

Dies gilt auch, wenn mehrere Kondensatoren in der Schaltung vorhanden sind. In Abbildung 19 wurde die oben simulierte Schaltung durch ein weiteres RC-Glied ergänzt. Die Werte für dieses 2. RC-Glied wurden so gewählt, dass der Einfluss der einzelnen Elemente gut zu sehen ist. Sie entsprechen nicht den Werten, die man an realen Beschichtungen wiederfindet.

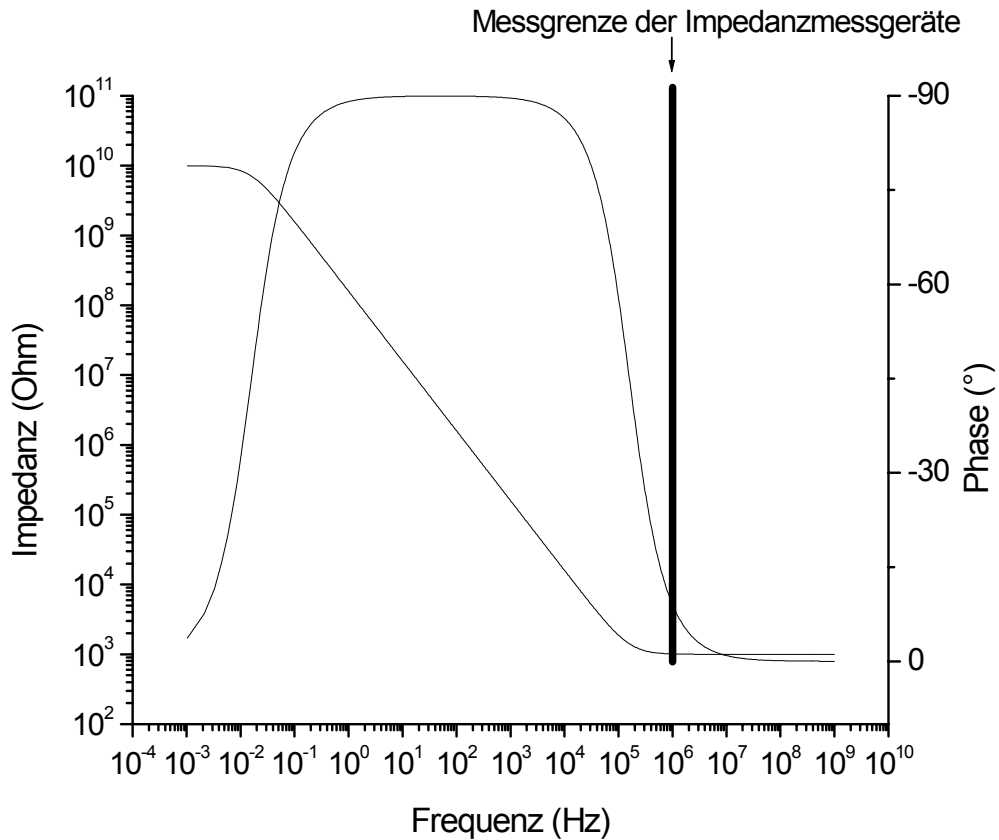


Abbildung 18: Simulierte Messung eines RC-Glieds mit einem in Reihe geschalteten 1 k Ω Widerstand. Das RC-Glied besteht aus einem 10 G Ω Widerstand und einem 1 nF Kondensator.

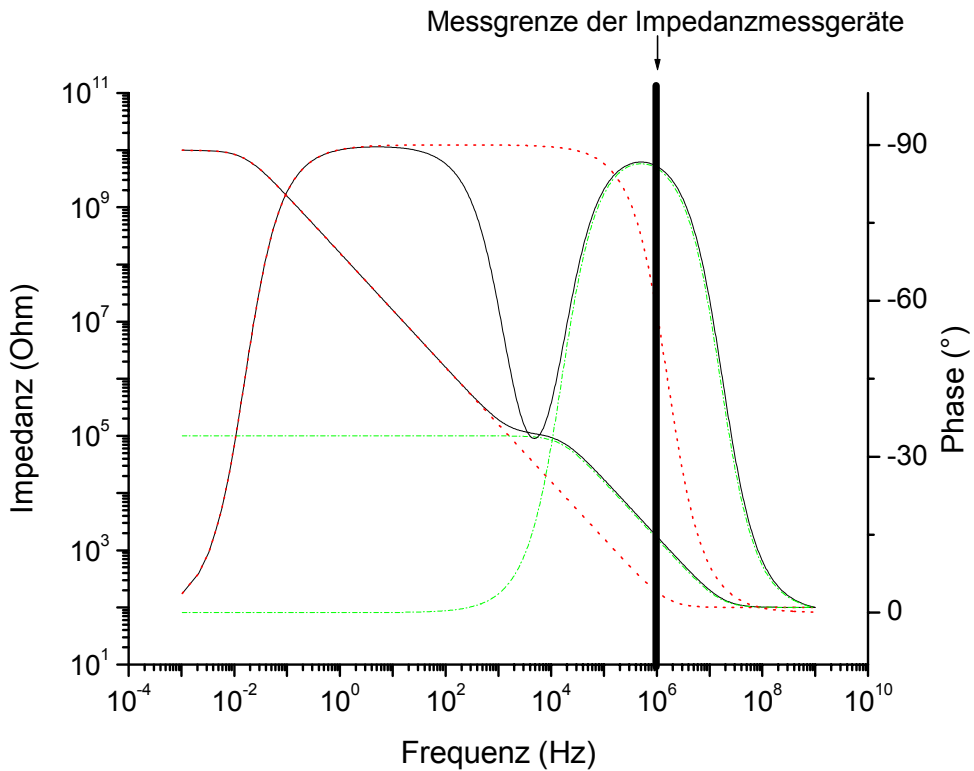


Abbildung 19: Simulierte Messung zweier RC-Glieder mit einem in Serie geschalteten 1 k Ω Widerstand. Das 1. RC-Glied (---) besteht aus einem 10 G Ω Widerstand und einem 1 nF Kondensator, das 2. RC-Glied (-.-) besteht aus einem 100 k Ω Widerstand und einem 0,1 nF Kondensator.

In der Grafik werden neben der simulierten Messung des Gesamtschaltbildes auch die Kurven der einzelnen RC-Glieder in Serie zu dem Elektrolytwiderstand dargestellt. An diesem Beispiel soll kurz das Vorgehen bei der Interpretation der Messkurven beschrieben werden. Hierfür kann nur der Messbereich bis zu einer Frequenz von 1 MHz mit einbezogen werden, da dies die obere Messgrenze der eingesetzten Impedanzmessgeräte ist.

Zunächst wird der Phasenverlauf der Kurve analysiert:

Am auffälligsten ist bei diesem Beispiel das Phasental bei einer Frequenz von ca. 5 kHz. Allein aus diesem Phänomen lässt sich bereits ableiten, dass das gemessene System mindestens zwei kapazitive Elemente besitzt. Des Weiteren fällt auf, dass der Phasenberg bei ca. 5 Hz 90° erreicht und bei ca. 1 MHz auf Null abfällt. Hieraus folgt, dass das System einem Ersatzschaltbild mit einem rein ohmschen Leitungsweg entsprechen muss, da sonst kein Abfall auf 0° möglich wäre. Außerdem muss mindestens ein Element ein rein kapazitives Verhalten aufweisen, denn sonst dürfte die Phase nicht die 90° erreichen. Zusätzlich kann man aus den bisherigen Informationen schließen, dass es mindestens zwei Elemente mit ohmschen Anteil geben muss, wobei das eine bei ca. 5 kHz und das andere unterhalb 1 MHz dominant gegenüber den kapazitiven Anteilen ist. Der zweite Phasenberg, der bei ca. 480 kHz sein Maximum hat, steigt hingegen nicht bis auf 90° . Da die Messgrenze bei 1 MHz liegt, ist der weitere Phasenverlauf unbekannt. Somit bleibt nur die Information, dass es außer den bisher gefundenen Elementen mindestens ein weiteres geben muss, das einen ohmschen Anteil besitzt, der das Absinken der Phase verursacht.

Auf dieser Basis kann man jetzt den Impedanzverlauf auswerten:

Unterhalb von 1 MHz liegt der Wert der Impedanz konstant bei ca. $10^{10} \Omega$. Dies entspricht dem Gesamtwiderstand des Systems, da hier die Phase bereits fast 0° beträgt. Als nächstes werden die Steigungen in dem Bereich des Maximums der Phasenberge näher betrachtet. Die Steigung beträgt in diesem Bereich -1 , wie dies bei Kondensatoren der Fall ist. Diese Information sowie die Erkenntnis, dass ein rein ohmscher Leitungsweg vorhanden ist, führt zu der Schlussfolgerung, dass beide Kondensatoren parallel zu Widerständen geschaltet sind. Die genauen Kapazitätswerte lassen sich mit Hilfe der Formel 5 (Kapitel III.1.4.3) aus den Impedanzdaten berechnen. Hierfür nimmt man einen Impedanzwert aus dem Bereich, in dem die Steigung -1 beträgt, beispielsweise 5 Hz und 480 kHz. Die daraus berechneten Kapazitäten betragen 1,00 nF und 99,99 pF.

Die Widerstandswerte lassen sich nicht so leicht bestimmen. Bekannt ist, dass der Gesamtwiderstand ca. $10\text{ G}\Omega$ beträgt. Zur Ermittlung der einzelnen Widerstandswerte ist das Plateau bei 5 kHz und ca. $108\text{ k}\Omega$ hilfreich. Dieses Plateau ist nicht vollständig ausgebildet, da in diesem Frequenzbereich der Kondensator mit der kleineren Kapazität ($0,1\text{ nF}$) bereits einen Teil des Stromes durchlässt und der größere Kondensator (1 nF) noch nicht vollständig kurzgeschlossen ist. Zu einer ersten Abschätzung kann dieser Plateauwert aber durchaus genutzt werden. Wie gerade beschrieben kommt das Plateau dadurch zustande, dass der Kondensator des 1. RC-Gliedes bereits bei dieser Frequenz nahezu vollständig kurzgeschlossen ist. Deswegen ist der Widerstand von dem 1. RC-Glied überbrückt, was bedeutet, dass der Impedanzwert von $108\text{ k}\Omega$ ungefähr der Summe der ohmschen Widerstände abzüglich dem Widerstand des 1. RC-Glied entspricht. Folglich beträgt der Wert dieses Widerstandes ca. $10\text{ G}\Omega$. Auch den Wert des Widerstandes im 2. RC-Glied kann man mit Hilfe der Impedanzkurve abschätzen. Neben den beiden RC-Gliedern existiert mindestens ein unbekanntes Element, das den Phasenabfall oberhalb 480 kHz verursacht. Bekannt ist weiterhin, dass es einen rein ohmschen Leitungspfad gibt. Somit muss zumindest ein unbekanntes Element ein Widerstand sein. Da Widerstände eine frequenzunabhängige Impedanz haben, kann dieser höchstens $1900\ \Omega$ groß sein, denn dies ist die niedrigste Impedanz (bei 1 MHz) des Spektrums. Damit hat der Widerstand in dem 2. RC-Glied höchstens einen Wert von $106\text{ k}\Omega$.

Somit steht fest, dass das gesuchte Ersatzschaltbild mindestens aus zwei Kondensatoren bestehen muss, die jeweils parallel zu einem Widerstand geschaltet sind. Die Kapazitätswerte für die Kondensatoren betragen ca. 1 nF und $0,1\text{ nF}$. Die zugehörigen Widerstandswerte sind ca. $10\text{ G}\Omega$ und $106\text{ k}\Omega$. Zusätzlich muss das Ersatzschaltbild einen Widerstand mit maximal $1900\ \Omega$ besitzen, der in Serie zu den beiden RC-Gliedern geschaltet ist. Die Serienschaltung ergibt sich aus der Tatsache, dass nur so der rein ohmsche Leitungspfad möglich ist. Die hier dargestellten Werte werden bei der computergestützten Optimierung (beim Fitten) als Startwerte dienen.

Im Normalfall kann man nicht, wie im obigen Beispiel geschehen, vom Verlauf des Impedanzspektrums auf das System/Ersatzschaltbild schließen. Deswegen wird in der Regel nach dem ersten Betrachten des Spektrums die Frage erörtert, was für ein System vorhanden ist und welche physiko-chemischen Modelle sinnvoll sind. In dem gewählten Beispiel ist bekannt, dass ein durchgehender ohmscher Leitungspfad vorhanden ist. Deswegen ist es

sinnvoll anzunehmen, dass das unbekannte Element ein seriell geschalteter Widerstand ist, denn nur so wird der ohmsche Leitungsweg nicht unterbrochen. Geht man von einem Beschichtungssystem mit Elektrolytlösung aus, so würden die beiden RC-Glieder die Vorgänge in der Beschichtung (Kapitel III.2.1.) darstellen und der serielle Widerstand wäre der Leitungswiderstand durch die Elektrolytlösung. Abschließend wird der Fit durchgeführt, der in diesem Fall mit sehr hoher Genauigkeit die zur Simulation verwendeten Werte wiedergefunden hat. Wichtig ist aber zu wissen, dass dies nicht die einzige Lösung ist. Mathematisch können das 2RC-Modell und das MuK-Modell nicht unterschieden werden. Dies bedeutet auch, dass bei der oben simulierten Messkurve auch ein MuK-Modellfit mit der gleichen Güte hätte durchgeführt werden können, was aber zu einer anderen Bewertung der Daten führen kann.

Modell	Simulierte Werte	2RC-Fit	MuK-Fit
R_{seriell}	1 k Ω	1 k Ω	1 k Ω
R1	10 G Ω	10 G Ω	9,9998 G Ω
C1	1 nF	1 nF	0,90909 nF
R2	100 k Ω	100 k Ω	121 k Ω
C2	0,1 nF	0,1 nF	0,09091 nF

Tabelle 6: Simuliertes 2RC-Modell mit einem seriellen Widerstand. Es wurde ein Fit mit einem 2RC-Modell und einem MuK-Modell durchgeführt.

Umso wichtiger ist es daher, sich vor dem Auswerten der Messkurven mögliche Modelle für das gemessene System zu überlegen und die nach dem Fit erhaltenen Daten entsprechend kritisch zu bewerten. Eine wichtige Entscheidungshilfe hierfür ist der in der Regel unterschiedliche Fitfehler. In dem oben gezeigten Beispiel haben allerdings zwei unterschiedliche Modelle die simulierte Kurve mit dem gleichen Fehler (Fehler war Null) gefittet, was nur zwischen mathematisch gleichwertigen Modellen möglich ist. Um dies weitestgehend zu vermeiden, ist es empfehlenswert, dass man sich bereits vor dem Auswerten sinnvoll mögliche Modelle überlegt und nur im Zweifelsfall den Fitfehler als Entscheidungshilfe heranzieht.

2.3. Elemente von Ersatzschaltbildern

Wie bereits mehrfach erwähnt, gibt es neben dem ohmschen Widerstand und dem Kondensator eine Vielzahl anderer Elemente, die in einem Ersatzschaltbild zur Beschreibung von Impedanzmessungen an Beschichtungen geeignet sind. Auf Grund der zahlreichen Möglichkeiten sollen hier nur diejenigen aufgeführt werden, die auch bei dieser Arbeit benutzt wurden. Es soll dabei nicht auf die mathematische Herleitung eingegangen werden, da diese ausführlich in der Literatur und in den Handbüchern zu den Impedanzspektroskopiegeräten behandelt wird.

Widerstand

Ein Widerstand wird für sehr viele physiko-chemische Vorgänge als Ersatzschaltelement verwendet, um den Stromfluss durch ein Medium zu beschreiben. Die meisten davon wurden bereits in vorhergehenden Kapiteln erwähnt und sollen hier noch einmal zusammenfassend aufgelistet werden.

- Der Stromtransport durch die Elektrolytlösung wird durch den **Elektrolytwiderstand** in einem Ersatzschaltbild simuliert. Dieser ist abhängig von der Messfläche, dem Abstand der Elektroden und der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung. Wie bereits in Kapitel III.1.4.2. dargelegt spielt er für die Messung praktisch keine Rolle. Seine Größe variiert zwischen einigen Ω bis zu einigen $k\Omega$. Er wird aber oft der Vollständigkeit halber ins Ersatzschaltbild mit aufgenommen.

$$R_{el} = \frac{d}{A \cdot \sigma}$$

d : Abstand
 A : Fläche
 σ : spez. Leitfähigkeit

Formel 7: Definition des Elektrolytwiderstandes

- Durch die Beschichtung selbst fließt ebenfalls ein Strom, der zwar sehr gering, aber messbar ist. Diesen Widerstand bezeichnet man oft als **Schichtwiderstand** oder **Porenwiderstand**. Je nach Schichtdicke und Art der Beschichtung kann der Widerstand einige $100 \text{ G}\Omega/\text{cm}^2$ betragen.

$$R_{\text{Pore}} = R_S = \frac{d}{A \cdot \sigma}$$

d : Abstand
 A : Fläche
 σ : spez. Leitfähigkeit

Formel 8: Definition des Porenwiderstandes

- Ausgehend von der Annahme, dass der Ladungstransport in dem System (wie in Kapitel III.1.4.1 beschrieben) durch Ionen erfolgt und dann auf elektronischen Transport übergeht, muss in das Ersatzschaltbild ein **Durchtrittswiderstand** oder „**Charge transfer**“ **Widerstand** eingebaut werden. Manchmal wird dieser Widerstand auch als **Polarisationswiderstand** bezeichnet, da der Stromfluss durch die Polarisation der Elektrode zustande kommt. Auch der Wert dieses Widerstandes kann einige 10 GΩ/ cm² betragen.

$$R_{CT} = R_D = \frac{RT}{zFj_0}$$

j_0 : Austauschstromdichte
 z : Ladungszahl
 T : absolute Temperatur
 F : Faradaykonstante (96484,56 C mol⁻¹)
 R : Gaskonstante (8,31441 J K⁻¹ mol⁻¹)

Formel 9: Definition des „Charge transfer“ Widerstandes

- Selten ist es notwendig, den **Eingangswiderstand** in das Ersatzschaltbild mit aufzunehmen. Er beträgt bei modernen Geräten, welche für Messungen an Barrierebeschichtungen geeignet sind, mehrere 100 TΩ.

Kondensator

Ein Kondensator findet bei Prozessen Verwendung, bei denen sich eine Ladungstrennung vollzieht.

- Das anschaulichste Beispiel für einen Kondensator ist die Beschichtung auf dem Metallsubstrat selbst. Wie bereits beschrieben, bildet dabei das Metall die eine Platte des Kondensators und die Elektrolytlösung an der Beschichtungsoberfläche die Gegenseite. Der Wert dieser **Schichtkapazität** schwankt bei einer intakten Beschichtung je nach Schichtdicke und Zusammensetzung der Schicht, abhängig von den Messbedingungen (Temperatur, Quellungszustand der Beschichtung) zwischen 50 pF/cm² und 650 pF/cm² (siehe Anhang A).

$$C_S = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d_S}$$

ϵ_0 : elektrische Feldkonstante (8,854*10⁻¹² C²/Jm)
 ϵ_r : relative Dielektrizitätszahl
 A : Plattenfläche
 d_S : Plattenabstand (Schichtdicke)

Formel 10: Definition der Schichtkapazität

- Ein weiteres Beispiel für die Verwendung eines Kondensators ist die **Doppelschichtkapazität**. Hierbei wird das Phänomen der Ausbildung einer Doppelschicht an der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung simuliert. Die Schichtdicke beträgt dabei lediglich ca. 0,2 nm und kann daher bei unbeschichtetem Metall Werte bis 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ erreichen [16]. Bei einem beschichteten Metall ist der Wert abhängig davon, wie groß die Fläche ist, die in Kontakt mit der Elektrolytlösung bzw. mit Wasser steht. Bei guten Beschichtungen kann der Wert im Bereich von einigen pF/cm^2 sein (siehe Anhang A).

$$C_{\text{DL}} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d_{\text{DL}}}$$

ϵ_0 : elektrische Feldkonstante ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$)

ϵ_r : relative Dielektrizitätszahl

A : Plattenfläche

d_{DL} : Plattenabstand (Dicke der Doppelschicht)

Formel 11: Definition der Doppelschichtkapazität

- Genauso wie es einen Eingangswiderstand gibt, existiert auch eine Eingangskapazität. Diese beinhaltet nicht nur die gerätespezifische Eingangskapazität, sondern auch die Kapazitäten, die durch Kabelzuleitungen und den restlichen Messaufbau zustande kommen. Der Wert dieser Kapazität variiert zwischen 20 pF und einigen 100 pF.

CPE (Constant Phase Element)

Das CPE wird oft auch als Verlustkapazität bezeichnet und beschreibt ein nicht ideales Kondensatorverhalten. Wie bereits mehrfach erwähnt, findet man bei Messungen an realen Beschichtungen praktisch nie einen Phasenwinkel von 90° . In solchen Fällen kann als Ersatzschaltbild das CPE verwendet werden. Wie ein Kondensator hat auch das CPE einen konstanten Phasenwinkel, der aber nicht 90° , sondern einen geringeren Wert beträgt. Dadurch bedingt hat der Impedanzverlauf eines CPE in der Bode-Darstellung keine Geradensteigung von -1 , sondern die Gerade verläuft etwas flacher. In Abbildung 20 ist ein simuliertes Impedanzspektrum eines Kondensators und eines CPE dargestellt.

Mathematisch unterscheiden sich Kondensator und CPE wie folgt:

Kondensator	CPE
Impedanz: $Z_C = \frac{1}{C} * \frac{1}{i\omega}$	$Z_{CPE} = Y_0 * \frac{1}{(i\omega)^\alpha} = \frac{1}{V} * \frac{1}{\omega_0} * \left(\frac{\omega_0}{i\omega}\right)^\alpha$
Phase: -90°	$-90^\circ * \alpha$
ω : Kreisfrequenz	C : Kapazität
ω_0 : Normierungsfrequenz	V : „CPE-Kapazität“
α : Exponent	Y_0 : normierte „CPE-Kapazität“
i : Imaginäre Zahl ($\sqrt{-1}$)	

Formel 12: Gegenüberstellung der mathematischen Definition von Impedanz bzw. Phase bei einem Kondensator und einem CPE

Für $\alpha = 1$ ist das CPE identisch mit einem Kondensator.

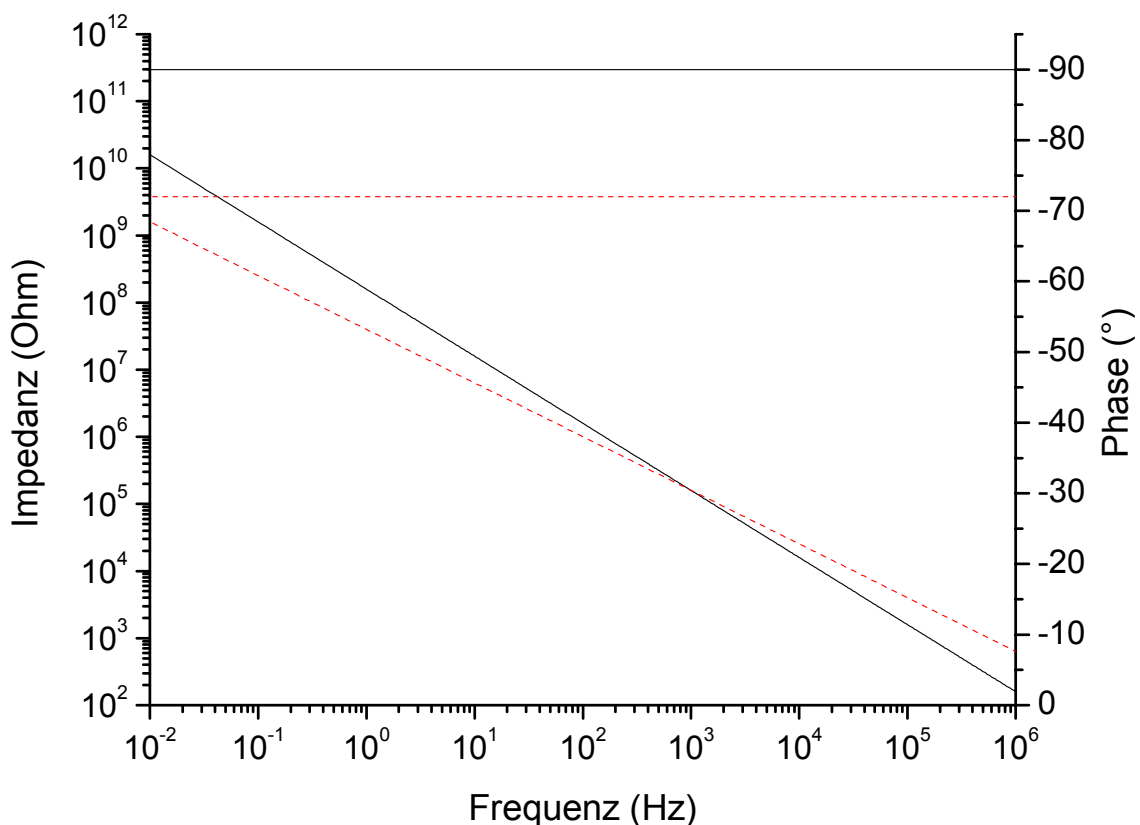


Abbildung 20: Simulierte Impedanzmessung an einem Kondensator mit einer Kapazität von 1 nF (—) und an einem CPE mit einer Kapazität von 1 nF, $\alpha = 0,8$ und einer Normierungsfrequenz von 1 kHz (---).

Es gibt verschiedene Ansätze, das CPE-Verhalten physiko-chemisch zu erklären. Zum einen soll die nicht ideale Oberfläche des Metalls für dieses Phänomen verantwortlich sein. Hierbei ist α eine Konstante, in der die Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche zum Ausdruck kommt. $\alpha = 1$ entspricht dabei einer idealen Oberfläche. Je kleiner α ist, umso unregelmäßiger ist die Oberfläche. Durch die raue Metallstruktur bildet sich kein einheitliches Potentialfeld aus, das zu einem Stromfluss innerhalb der Beschichtung führt. Hierdurch wird die Kapazität des Kondensators herabgesetzt. Das Problem ist, dass auch bei idealen Oberflächen oftmals kein Kondensatorverhalten festgestellt werden kann. Eine andere Erklärung basiert darauf, dass es sich bei einer Beschichtung nicht um ein ideales Dielektrikum handelt. Durch die Pigmente entstehen Störungen in der Homogenität des dielektrischen Feldes. Dadurch wird ein Abweichen von der Potentialverteilung bedingt, und wegen diverser Einschlüsse gibt es auch Bereiche unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit. Mit dem Exponenten α wird diesem Verhalten Rechnung getragen. $\alpha = 1$ entspricht einem idealen Kondensator. Je kleiner α ist, desto inhomogener ist die Feldverteilung und die Leitfähigkeit innerhalb einer Beschichtung. Welches Verhalten zu dem Abweichen vom idealen Kondensator auch führt, es ist bisher niemandem gelungen, eine eindeutige Zuordnung der Größe von α zu einem Parameter der Beschichtung oder der Oberfläche herzustellen. Deswegen wurde in der vorliegenden Arbeit keine Interpretation des Exponenten α bei den Auswertungen vorgenommen. Bei Fitergebnissen, die einen Exponenten kleiner 0,7 haben, kann davon ausgegangen werden, dass das CPE nicht das korrekte Ersatzschaltelement ist. Es besteht dann die große Wahrscheinlichkeit, dass sich das durch das CPE beschriebene Verhalten eher durch eine Mischung aus kapazitiven und diffusiven Einflüssen zusammensetzt. Dies ist begründet in der Tatsache, dass ein CPE mit $\alpha = 1$ ein Kondensator ist und mit $\alpha = 0,5$ einer Warburgdiffusion (s. u.) gleicht. Folglich stellt eine Parallelschaltung einer Warburgdiffusion mit einem Kondensator oftmals die bessere Alternative für eine physiko-chemische Interpretation dar.

In der Literatur werden unterschiedliche Definitionen vom CPE beschrieben. Bei der hier verwendeten Definition gibt es neben dem Exponenten eine Normierungsfrequenz ω_0 . Bei manchen Definitionen fehlt dieser Normierungsfaktor, bei anderen hat er einen festen Wert. Grundsätzlich soll die Normierung eine bessere mathematische Anpassung des CPE's an die eines Kondensators ermöglichen. Ziel ist es, vergleichbare Kapazitäten zu erhalten [18]. Entsprechend sollte die Normierungsfrequenz diejenige Frequenz sein, bei der die Impedanzmessung am ehesten einem Kondensatorverhalten gleicht. Das bedeutet zum

Beispiel für die Kurven in Abbildung 19, dass die eine Normierungsfrequenz 5 Hz und die andere 480 kHz sein würde, da hier das Kondensatorverhalten am ausgeprägtesten zu erkennen ist. In der vorliegenden Arbeit wurde meistens der Wert $2 \cdot \pi \cdot 1000$ Hz verwendet, da die meisten Beschichtungen bei dieser Frequenz ein Maximum in der Phase hatten. (Diese Frequenz entspricht der Grundeinstellung der verwendeten Impedanzgeräte.) In den Fällen, in welchen eine bessere Frequenz auszumachen war (Maximum der Phase bei einer anderen Frequenz), wurde der Wert der Messung angepasst.

Warburgdiffusion

Neben der Ladungstrennung und Leitungsvorgängen, die zumindest annähernd als ohmsches Verhalten approximiert werden können, ist die Diffusion meist nicht zu vernachlässigen. Bei der Warburgdiffusion, die auch als Warburg-Impedanz bezeichnet wird, geht man von einer linearen Diffusion mit nicht begrenztem, also unendlichem Diffusionsweg aus [17]. Je niedriger die Frequenz ist, desto länger sind die Diffusionswege und desto höher ist der Wert der Warburg-Impedanz. Bei einer Frequenz von 0,1 Hz beträgt dieser Weg in wässriger Lösung 0,1 mm [18]. Mathematisch wird die Warburg-Impedanz wie folgt beschrieben:

$$\text{Impedanz} = \frac{W}{\sqrt{i\omega}} \quad \text{mit} \quad W = \frac{|v_k| \cdot p_k \cdot R \cdot T \cdot \alpha}{z^2 F^2 c_k \sqrt{D_k} A}$$

p_k : Reaktionsordnung

D_k : Diffusionskonstante

ω : Kreisfrequenz

v_k : Proportionalitätsfaktor

A : Elektrodenfläche

α : Durchtrittsfaktor

c_k : Konzentration

k : Stoffindex

i : imaginäre Zahl

Formel 13: Definition der Warburgdiffusion

Im Bode-Diagramm einer Warburgimpedanz hat die Phase den konstanten Wert 45° und die Impedanzgerade besitzt in der doppellogarithmischen Darstellung eine Steigung von $-0,5$. Sie entspricht daher mathematisch einem CPE mit dem Exponenten $\alpha = 0,5$.

2.4. Beispiel für die Interpretation von Messkurven

In Kapitel III.1.5. wurde beschrieben, welchen Einfluss eine unzureichende Probenvorbereitung auf die Ergebnisse von Impedanzmessungen haben kann. Besonders deutlich zeigte sich dies am Beispiel der Oberflächenveränderung durch UV-Belastung.

Mit Hilfe der Impedanzspektren, mikroskopischer Auflichtaufnahmen und eines theoretischen Modells kann dargelegt werden, dass durch die UV-Bestrahlung die Oberfläche der Beschichtungen angegriffen wird. Dadurch entsteht eine rauere Oberfläche, die Wasser oder Elektrolytlösung speichern kann und somit bei zu kurzer Trocknungszeit die Impedanzmessungen durch Leckströme beeinflusst.

Anhand der gemessenen Impedanzspektren dieser Versuchsreihe soll die Vorgehensweise bei der Entwicklung eines Fitmodells und der Auswertung der Spektren dargestellt werden.

Um die Veränderung des Systems zu beurteilen, wird als erstes eine Startkurve gewählt. In diesem Fall soll der Einfluss der unzureichenden Trocknung untersucht werden. Daher ist es sinnvoll, als Vergleichskurve eine Messung an einem System auszuwählen, bei dem sichergestellt ist, dass eine adäquate Probenvorbereitung stattfand. Als Beispiel wird dafür die Kurve a2dry ausgewählt (siehe Abbildung 21).

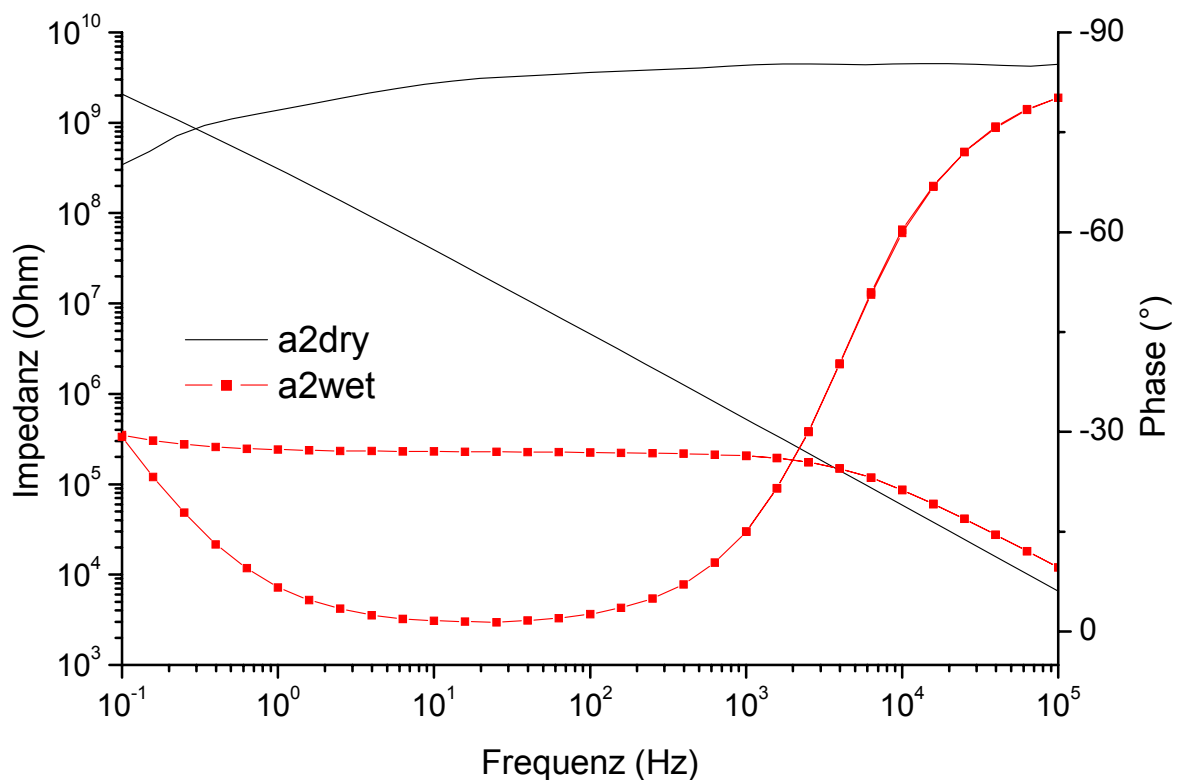


Abbildung 21: Impedanzmessungen an dem System Sys2 mit ausreichender Probenvorbereitung (a2dry) und ohne Einhalten der notwendigen Trockenzeit (a2wet).

Auf Grundlage der möglichen physikalischen und physiko-chemischen Vorgänge kann das Fitmodell neben dem gerätebedingten Eingangswiderstand und der Eingangskapazität ein Elektrolytwiderstand (Stromtransport durch den Elektrolyten), ein Schichtwiderstand

(Stromtransport durch die Beschichtung), eine Warburgdiffusion (ionischer Ladungstransport durch die Beschichtung) und eine Schichtkapazität (durch die Ladungstrennung) enthalten. Der Ladungstransport durch die Beschichtung, der Diffusionsprozess sowie der Vorgang der Ladungstrennung laufen gleichzeitig und praktisch unabhängig von einander ab. Sie sind im Ersatzschaltbild parallel anzuordnen. Der Elektrolytwiderstand muss seriell angebracht werden, da er den beschriebenen Vorgängen vorausgeht. Zu dem Ganzen muss der Eingangswiderstand und die Eingangskapazität wiederum parallel geschaltet sein, da diese physikalischen Vorgänge unabhängig von dem gemessenen System sind. In Abbildung 22 ist ein solches Schaltbild dargestellt.

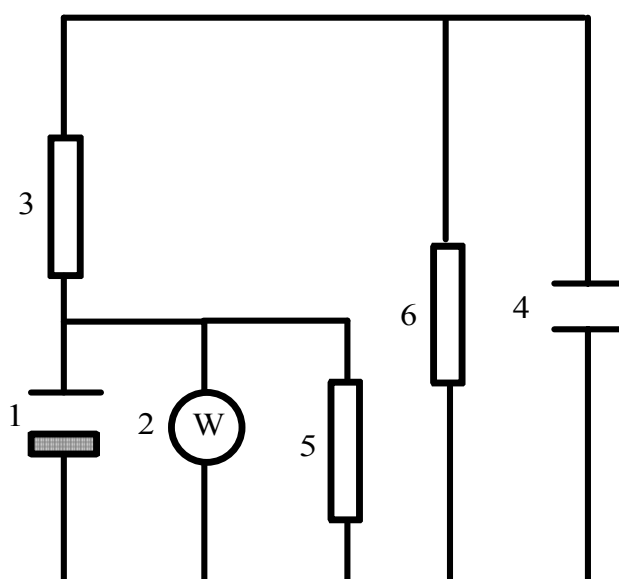


Abbildung 22: Beispiel für ein Ersatzschaltbild zur Interpretation von Impedanzmessungen.

Bei dem entsprechenden Fit an der Kurve a_{2dry} erhält man die in Tabelle 7 zusammengefassten Werte.

Ersatzelement	Fitwert	Fehler (in %)
1 CPE	181,8 pF / 0,921	1,3 / 0,3
2 Warburgdiffusion	4,73 GDW	5,2
3 Elektrolytwiderstand	653 Ω	1,5
4 Eingangskapazität	125,7 pF	17
5 Schichtwiderstand	12,48 T Ω	über 1000
6 Eingangswiderstand	45,48 T Ω	über 1000

Tabelle 7: Ergebnisse aus dem Fit der Kurve a_{2dry} mit dem in Abbildung 22 dargestellten Ersatzschaltbild.

Auffällig ist bei dem Fitergebnis, dass der Fehler für die Ersatzschaltelemente 5 und 6, also für den Schichtwiderstand und den Eingangswiderstand, extrem hoch ist. Hieraus folgt eine sehr geringe Signifikanz dieser Elemente. Entsprechend ist im nächsten Schritt ein erneuter Fit ohne diese Elemente durchzuführen. Das neue Ersatzschaltbild hat die in Abbildung 23 dargestellte Schaltung. Der zugehörige Fit stellt eine sehr gute Näherung der gemessenen Kurve dar. Die Werte dieses Fit sind zusammen mit den Werten des ähnlich guten Fit an dem System Sys10 in Tabelle 9 zusammengefasst.

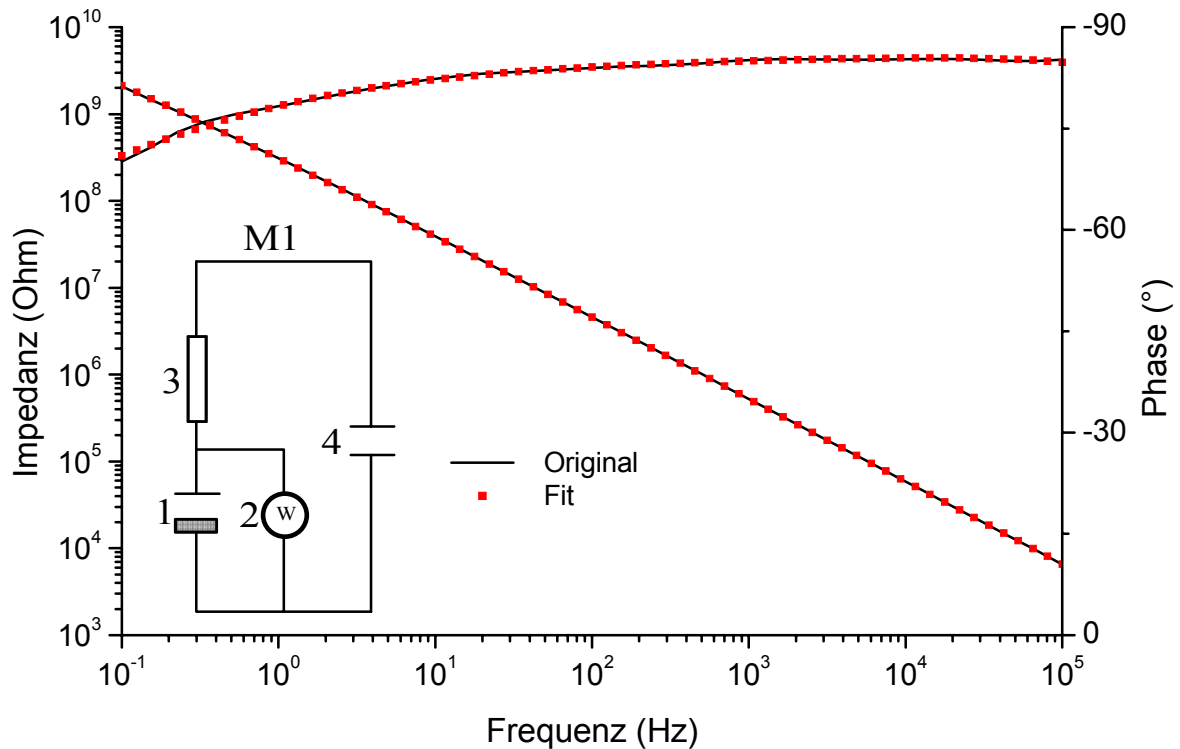


Abbildung 23: Messkurve und Fitkurve der Messung a2dry mit zugehörigem Fitmodell M1.

Nachdem die Startkurve entsprechend einem logisch nachvollziehbaren Modell gefittet werden kann, sind nun mit geringfügigen Änderungen an dem Ersatzschaltbild die anderen Kurven zu fitten. In dem gewählten Beispiel ist dies a2wet. Vorab muss überlegt werden, welche Vorgänge die Veränderung in dem Kurvenverlauf verursachen. Nach den theoretischen Überlegungen findet ein Ladungstransport durch den in der Oberfläche der Beschichtung eingelagerten Elektrolyten zum Stahlsubstrat statt. Folglich kann angenommen werden, dass der Leckstrom durch einen Widerstand, ähnlich dem Elektrolytwiderstand, beschrieben werden kann. Da in diesem Fall die Elektrolytlösung bis zum Metall reicht, kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass sich an der Metalloberfläche eine Doppelschicht ausbildet. Das dadurch entstehende neue Ersatzschaltbild ist in Abbildung 24 dargestellt. Die

dazugehörigen Werte finden sich in Tabelle 8 wieder. Auch dieses Mal finden sich Elemente (2: Warburgdiffusion und 3: Elektrolytwiderstand), die keine Signifikanz aufweisen, weshalb das Fitmodell ohne diese Elemente erstellt werden kann.

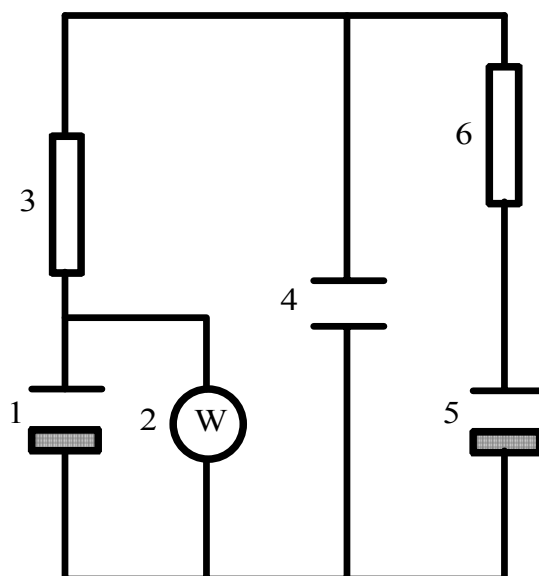


Abbildung 24: Erweitertes Ersatzschaltbild zum Fitten der Kurve a2wet.

Ersatzelement	Fitwert	Fehler (in %)
1 CPE (Beschichtung)	126,4 pF / 0,830	9,91 / 3,32
2 Warburgdiffusion	295,4 GDW	987
3 Elektrolytwiderstand	62,5 Ω	über 1000
4 Eingangskapazität	70,5 pF	7,76
5 CPE (Doppelschicht)	922,8 nF / 0,754	12,39 / 0,59
6 Elektrolytwiderstand (Oberflächenfeuchte)	369,4 k Ω	4,09

Tabelle 8: Werte des Fit von Kurve a2wet mit dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 24

Es bleibt zu klären, ob das neue Fitmodell auch physiko-chemisch Sinn macht. Das Modell ist zusammen mit der Messkurve a2wet und der zugehörigen Fitkurve in Abbildung 25 dargestellt. Der Fit als solcher approximiert die Kurve sehr gut. Der Wegfall der Warburgdiffusion ist dadurch zu erklären, dass durch den Leckstrom auf der Beschichtungsfläche, der einen wesentlich geringeren Widerstand zu überwinden hat, nahezu kein Strom mehr durch die Beschichtung fließt. Entsprechend ist die Diffusion durch die Beschichtung vernachlässigbar. Dies hat zur Folge, dass der Elektrolytwiderstand 3

ebenfalls überflüssig ist, da dieser, wie bereits beschrieben, dem Diffusionsprozess vorgeschaltet ist. In dem neuen Ersatzschaltbild ist der Widerstand der Elektrolytlösung quasi in dem Elektrolytwiderstand 6 enthalten, der somit den Gesamtwiderstand der Lösung von der Gegenelektrode über die Beschichtungsfläche zum Metallsubstrat darstellt.

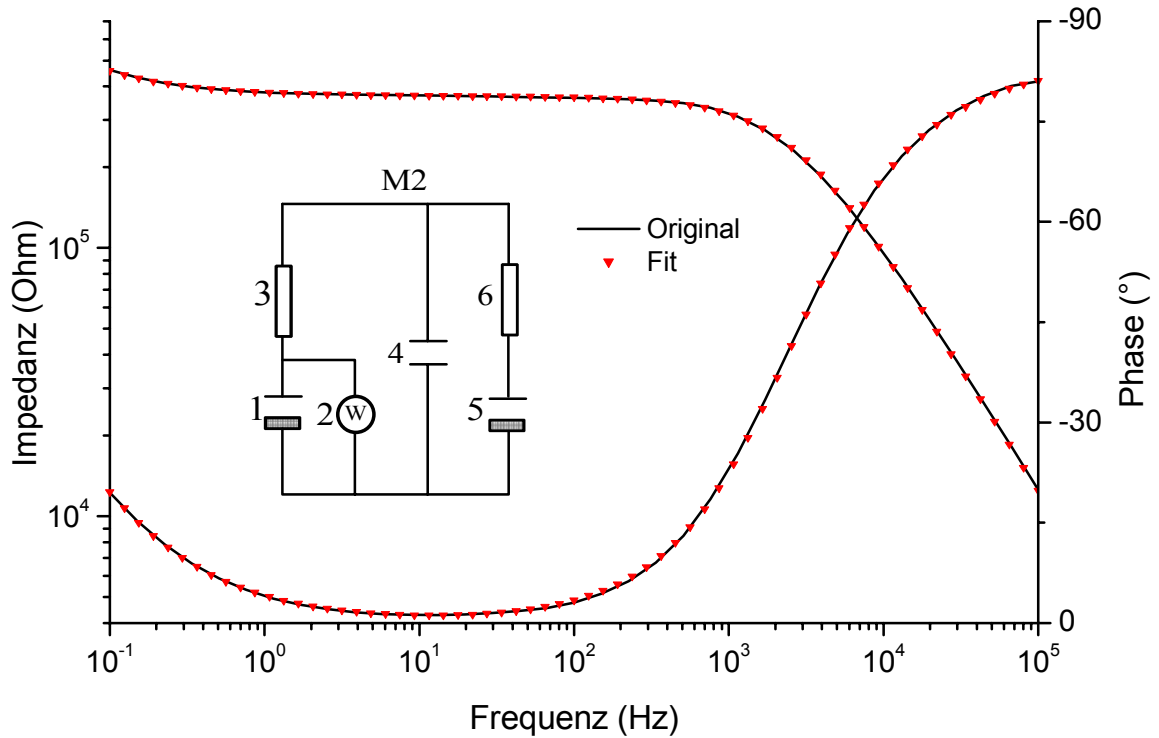


Abbildung 25: Darstellung von Fitmodell M2 und der Messkurve a2wet inklusive Fitkurve.

Das Vorhandensein einer zusätzlichen Kapazität (Doppelschichtkapazität) kann ebenfalls durch Analyse der Spektren ermittelt werden, denn im niederfrequenten Bereich (unterhalb 10 Hz) steigt die Phase bei fallender Frequenz wieder an, was auf ein kapazitives Element schließen lässt. Die einzelnen Fitergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

	1a [pF]	1b	2 [GDW]	3 [Ω]	4 [pF]	5a [μ F]	5b	6 [k Ω]	Modell
a2dry	180,3	0,914	4,46	614,7	121,5				M1
a10dry	115,3	0,952	8,742	9981	19,9				M1
a2wet	126,6	0,832			69,65	1,038	0,758	368,9	M2
a10wet	215	0,589			90,97	1,665	0,784	330,1	M2

Tabelle 9: Ergebnisse der Fitte von den Kurven a2dry, a2wet, a10dry, a10wet.

Die Werte der Kapazität $5a$ aus Tabelle 9 unterstützen die These, dass es sich bei dem zusätzlich in das Ersatzschaltbild eingefügten CPE um eine Doppelschicht an der Grenzfläche Metall/Elektrolytlösung handelt. Wie bereits erwähnt, treten solch hohe Kapazitäten nur bei diesen Grenzprozessen auf. Die Auswertung der Impedanzkurven bekräftigt somit die Theorie, dass es sich bei dem gemessenen Phänomen um Leckströme handelt, die über die Oberfläche zum Metallsubstrat führen. Auf der Grundlage der Fitergebnisse kann ein experimenteller Beweis für die Theorie der Oberflächenleckströme erbracht werden.

Weitere praktische Anwendungsmöglichkeiten für die Impedanzspektroskopie bei der Untersuchung hochohmiger Beschichtungssysteme sind in Kapitel III.4. beschrieben.

3. Relaxationsvoltammetrie

3.1. RC-Ersatzschaltbilder

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie die Messdaten von relaxationsvoltammetrischen Messungen aufgearbeitet werden. Hierfür werden die gleichen Schaltelemente und RC-Ersatzschaltbilder benutzt, die schon in Kapitel III.2. beschrieben und erklärt wurden. Die Messung und die erste Auswertung der Messdaten erfolgt mit dem Programm `cmess6` und `ca13` der Software „NeoMulti97“ (Ceus GmbH). Bei der ersten Auswertung kann der Gesamtwiderstand und die dominante Kapazität (siehe unten) ermittelt werden. Gleichzeitig werden die Datensätze in ein ASCII-Format umgewandelt, so dass die weitere Auswertung mit anderen Programmen vorgenommen werden kann. In dieser Arbeit wurde dafür das Programm Origin 6.1 g (OriginLab[®] corporation) verwendet.

Die Relaxationskurve eines RC-Glieds lässt sich mathematisch durch die Formel 14 beschreiben.

$$U(t) = U_0 * e^{-(1/RC)*t}$$

C : Kapazitätswert
 R : Widerstandswert
 t : Zeit seit der Stromunterbrechung
 U₀ : Anregungsspannung
 U(t): Spannung zum Zeitpunkt t

Formel 14: Mathematische Beschreibung einer Kondensatorentladekurve.

Als Daten einer RV-Messung erhält man die angelegte Spannung U_0 , den dabei fließenden Gleichgewichtsstrom I_0 und die Abklingkurve $U(t)$. Der Widerstand R wird durch die

Beziehung $R = \frac{U_0}{I_0}$ berechnet. Somit ist die Kapazität C die einzige Größe, die aus den

Kurvendaten ermittelt werden muss. Diese kann auf zwei verschiedene Arten berechnet werden. Zum einen durch das Fitten der Kurve mit der Formel 14, zum anderen durch das ISL (Initial Slope Linearisation) Verfahren [19], bei dem die Kurvensteigung zum Zeitpunkt $t = 0$ graphisch approximiert wird und daraus dann die Kapazität berechnet werden kann. Mathematische Grundlage für dieses Verfahren ist die Beziehung zwischen der Kapazität und der Kurvensteigung im Nullpunkt (Formel 15).

Diesen Zusammenhang erhält man, wenn die Ableitung der Exponentialfunktion aus Formel 14 als Reihe entwickelt nach dem linearen Term abgebrochen und der Limes für t gegen 0 gebildet wird:

$$\frac{dU(t)}{dt} = -\frac{U_0}{RC} * e^{-(1/RC)*t} = -\frac{I_0 * R}{RC} * e^{-(1/RC)*t} = -\frac{I_0}{C} + \frac{I_0}{RC^2} t - \frac{I_0}{2R^2C^2} t^2 \pm \dots$$

$$ISL = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dU}{dt} = -\frac{I_0}{C}$$

Formel 15: Zusammenhang zwischen Anfangssteigung (ISL) und Kapazität C . I_0 ist der gemessene Gleichgewichtsstrom.

Graphisch bestimmt man die Anfangssteigung, indem aus den Messdaten der ersten Millisekunden eine Gerade berechnet wird. Die Steigung dieser Geraden entspricht dabei der Kurvensteigung zum Zeitpunkt $t = 0$.

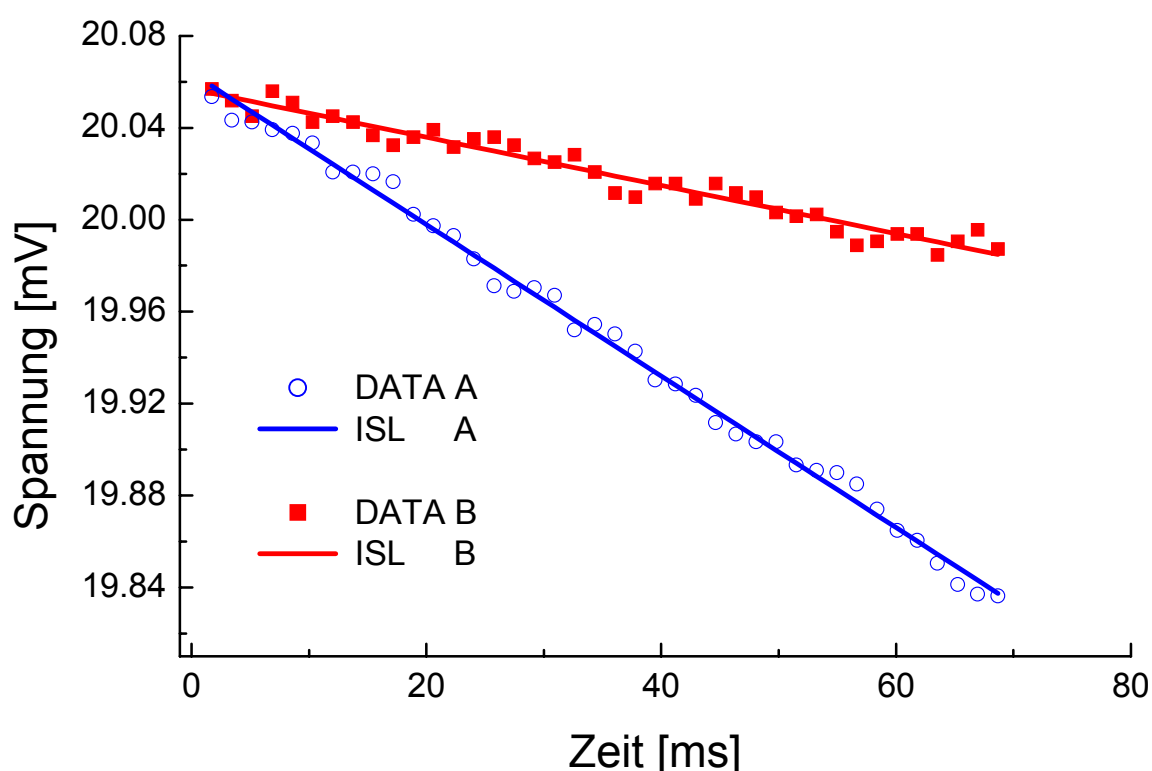
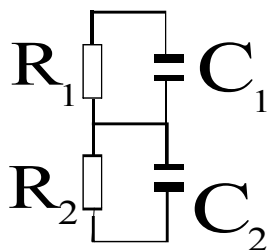


Abbildung 26: Messdaten zweier RV-Messungen. Dargestellt sind die ersten 70 ms der Messungen sowie die daraus ermittelten Geraden, die zur Bestimmung der Anfangssteigung genutzt werden.

Die Auswertesoftware erlaubt dem Benutzer die Einstellung, bis zu welchem Spannungsabfall die Punkte zur Geradenermittlung herangezogen werden sollen. (Die Grundeinstellung des Programms ist 0,5 % des eingestellten Potentials U_0 .) In Abbildung 26 sind die ersten 70 ms zweier Messungen an RC-Ersatzschaltbildern und die dazugehörigen Steigungsgeraden abgebildet. Durch die Steigungsermittlung aus mehr als zwei Punkten können Einflüsse von Schwankungen und Störungen der Messkurve verkleinert werden. Die Genauigkeit der Kapazitätsbestimmung wird dadurch deutlich erhöht. Aus diesem Grund ist es auch sinnvoll, bei sehr schnellen Abklingprozessen einen größeren Spannungsabfallbereich zu wählen, als dies bei langsamen der Fall ist, damit genügend Punkte zur Geradenermittlung zur Verfügung stehen. Die durch das ISL Verfahren ermittelte Kapazität wird auch als dominante Kapazität bezeichnet, da durch das Verfahren bedingt nur diejenige Kapazität errechnet werden kann, die den Abfall am Anfang der Messkurve bestimmt. Bei einem RC-Glied ist diese Kapazität gleich der Kapazität C im Ersatzschaltbild.

Anders ist dies bei einem Ersatzschaltbild mit 2 RC-Gliedern (Modell 2RC aus Kapitel III.2.1.). Hier existieren zwei voneinander unabhängige RC-Glieder mit jeweils einer eigenen Kapazität. Die Abklingkurve kann mathematisch durch Formel 16 beschrieben werden.



$$U(t) = \frac{U_0}{R_1 + R_2} * (R_1 * e^{\frac{-t}{R_1 * C_1}} + R_2 * e^{\frac{-t}{R_2 * C_2}})$$

C_1 bzw. C_2 : Kapazitätswert U_0 : Anregungsspannung
 R_1 bzw. R_2 : Widerstandswert $U(t)$: Spannung zum Zeitpunkt t
 t : Zeit

Abbildung 27: 2RC-Modell

Formel 16: Mathematische Beschreibung der Abklingkurve vom 2RC-Modell.

Mit Hilfe des ISL Verfahrens erhält man als dominante Kapazität eine Mischkapazität, die sich aus der Reihenschaltung der beiden Einzelkapazitäten ergibt (Formel 17).

$$ISL = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dU}{dt} = - \frac{I_0}{\frac{C_1 * C_2}{C_1 + C_2}}$$

Formel 17: Zusammenhang zwischen ISL und Kapazitäten C_1 und C_2 beim 2RC-Modell. I_0 ist der gemessene Gleichgewichtsstrom.

Zur Bestimmung der einzelnen Schaltelemente ist es notwendig, die Kurve mit Hilfe des Computers (Software Origin) zu fitten. Die Anzahl der Parameter wird so gering wie möglich gehalten, und es werden die bereits bekannten Größen U_0 , I_0 und damit auch der Gesamtwiderstand R_{Ges} in die Funktion integriert. Diese Funktion besitzt dadurch nur noch drei Unbekannte als Fitparameter (Formel 18).

$$U(t) = I_0 * (R_1 * e^{-\frac{t}{R_1 * C_1}} + (R_{\text{Ges}} - R_1) * e^{-\frac{t}{(R_{\text{Ges}} - R_1) * C_2}})$$

C_1 bzw. C_2	: unbekannte Kapazitätswerte	I_0	: Gleichgewichtsstrom
R_1	: unbekannter Widerstandswert	$U(t)$: Spannung zum Zeitpunkt t
R_{Ges}	: Gesamtwiderstand	t	: Zeit seit der Stromunterbrechung

Formel 18: Fitformel zur Parameterermittlung vom 2RC-Modell.

Das dritte Modell, das typischerweise zur Beschreibung von Beschichtungen eingesetzt wird, ist das MuK-Modell. Wie bereits in Kapitel III.2.2. dargestellt, kann es mathematisch nicht von dem 2RC-Modell unterschieden werden. Dies bezieht sich aber nur auf die allgemeine Kurvenfunktionsgleichung, die auch im Falle des MuK-Modells aus zwei e-Funktionen besteht. Formel 19 ist die mathematische Beschreibung des Abklingverhaltens einer Messung an einem Ersatzschaltbild, das nach dem MuK-Modell aufgebaut ist. Diese Formel ist zugleich auch die Fitformel, mit der die Parameter bestimmt werden.

$$U(t) = A_1 * e^{-\lambda_1 * t} + A_2 * e^{-\lambda_2 * t}$$

A_1 und A_2	: Vorfaktoren der e-Funktionen
λ_1 und λ_2	: Faktoren des Exponenten

Formel 19: Fitformel und mathematische Beschreibung der Abklingkurve vom MuK-Modell.

Die Umrechnung der erhaltenen Parameter in die einzelnen Werte des Ersatzschaltbildes ist kompliziert. Es wurde hierfür eine „Excel-Maske“ erstellt, bei der die Parameter nach den Formeln 21 [13] in die Werte der Schaltelemente umgerechnet werden.

Auf Grund der besonderen Anordnung der Kapazität C_1 (siehe unten) kann diese auch über das ISL Verfahren (Formel 20) bestimmt werden.

$$ISL = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dU}{dt} = -\frac{I_0}{C_1}$$

Formel 20: Zusammenhang zwischen Anfangssteigung (ISL) und Kapazität C_1 . I_0 ist der gemessene Gleichgewichtsstrom.

Somit kann mit der Software ca13 eine Vorauswertung vorgenommen werden, bei der die Kapazität C_1 und der Gesamtwiderstand R_{Ges} auf einfache Art zu bestimmen ist. Ob diese Auswertung für das jeweilige System korrekte Kapazitätswerte liefert, hängt von den tatsächlich ablaufenden Relaxationsprozessen ab. Da diese Werte automatisch bei jeder Auswertung mit ermittelt werden, ist es notwendig, vor der Verwendung eine Plausibilitätskontrolle durchzuführen. Für viele Anwendungen (Bestimmung der Wasseraufnahme oder Ermittlung des Widerstandsverlaufs während einer Belastung) ist diese Art der Kapazitätsbestimmung und der Widerstandsangabe ausreichend und erspart viel Zeit, da keine Daten exportiert und gesondert gefittet werden müssen.

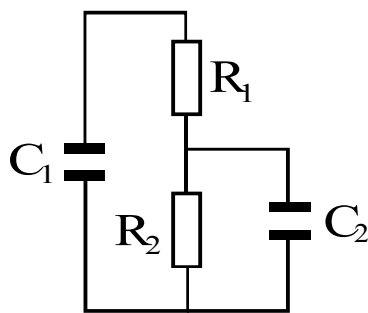


Abbildung 28: MuK-Modell

$$C1 = \frac{I_0}{(A1 + A2)\lambda_0} \quad (*) \quad R1 = -\frac{\lambda_0}{C1[\lambda_1\lambda_2 - (\lambda_1 + \lambda_2)\lambda_0]}$$

$$R2 = \frac{A1 + A2}{I_0} - R1 \quad C2 = \frac{1}{\lambda_0 R2[(\lambda_1 + \lambda_2)R1C1 - 1]}$$

$$(*) \quad \lambda_0 = \frac{\lambda_2 + \frac{A1}{A2}\lambda_1}{1 + \frac{A1}{A2}}$$

Formeln 21: Transferfunktionen zur Berechnung der Werte des Ersatzschaltbildes MuK-Modell aus den Fitparametern A_1 , A_2 , λ_1 und λ_2 .

Eine elektronische Schaltung, die nach dem Vorbild eines Ersatzschaltbildes aufgebaut ist, nennt man Dummy. Die Genauigkeit, mit der solch ein Dummy mit Hilfe der bei dieser Arbeit eingesetzten RV-Messgeräte gemessen werden kann, wurde bereits in früheren Arbeiten beschrieben [13], [19], [20]. Diese Genauigkeit erlaubt es auch aufzuzeigen, dass Messungen an Beschichtungen nicht ausreichend durch Ersatzschaltbilder, die nur aus ohmschen Widerständen und Kondensatoren aufgebaut sind, beschrieben werden können.

3.2. Messungen an Beschichtungen

Im Kapitel III.2.1. und III.2.3. wurde bereits gezeigt, dass ohmsche Widerstände und ideale Kondensatoren nicht zur Interpretation der Messungen ausreichen. Bei den RV-Messungen kann dies ebenfalls gezeigt werden. Bei Messungen an einer Dummyschaltung ist die Differenz zwischen Messkurve und Fitkurve sehr gering (Abbildung 29). Die Abweichungen

der einzelnen Punkte können graphisch als Residue dargestellt werden (Abbildung 30). Der Spannungsbereich, innerhalb derer sich die Residue bewegt, ist in etwa $\pm 30 \mu\text{V}$.

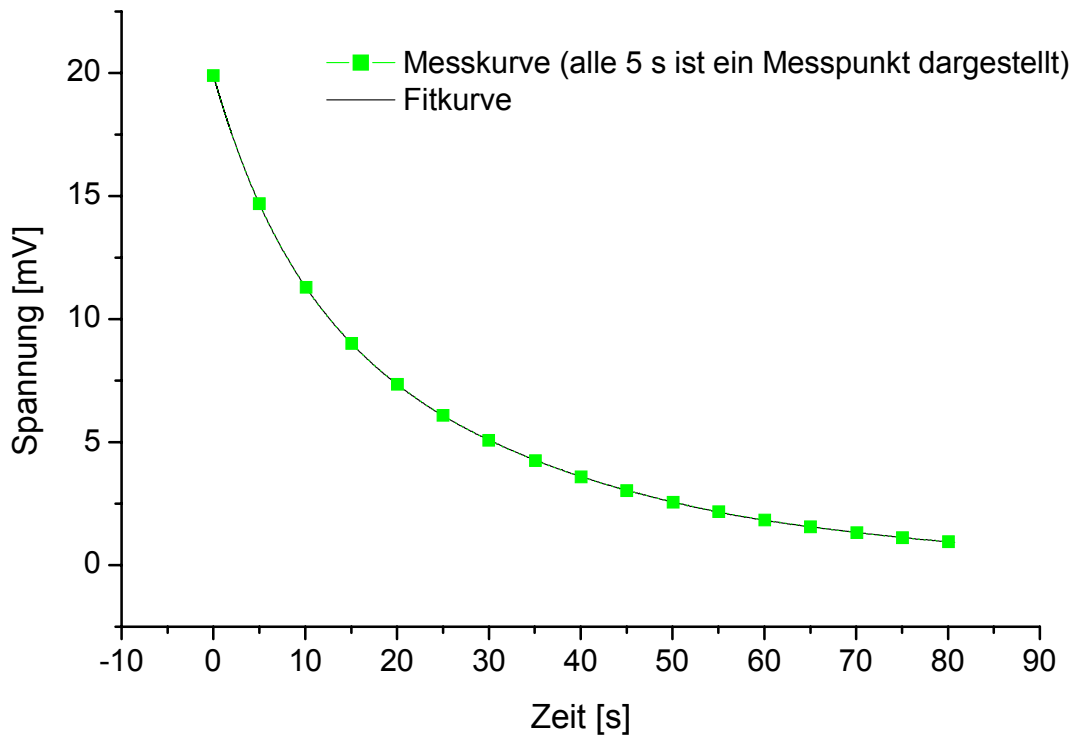


Abbildung 29: Messpunkte und Fitkurve einer Dummymessung an einem MuK-Ersatzschaltbild mit $C_1 = 1 \text{ nF}$, $C_2 = 4,7 \text{ nF}$, $R_1 = 10 \text{ G}\Omega$ und $R_2 = 5 \text{ G}\Omega$.

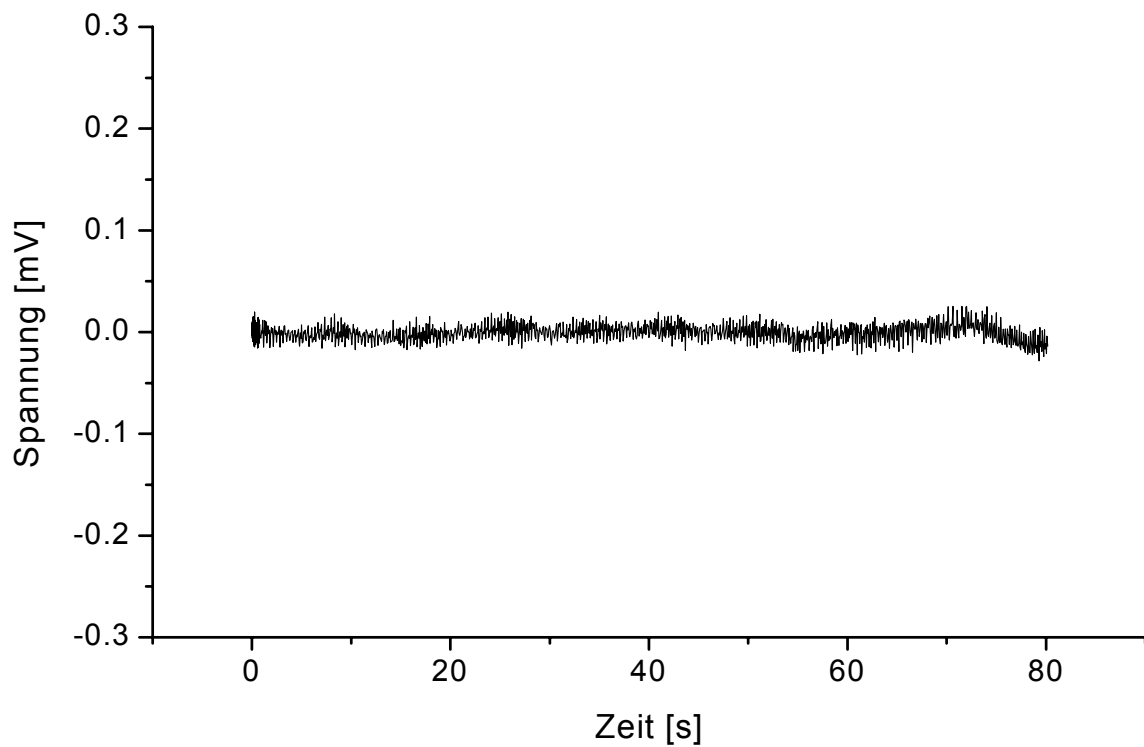


Abbildung 30: Residue der in Abbildung 29 dargestellten Messpunkte und der Fitkurve.

Vergleicht man die Dummymessungen mit denen an einer realen Beschichtung, so ist auffällig, dass bei den Messungen an Beschichtungssystemen größere Abweichungen zu erkennen sind. In Abbildung 31 ist eine typische Residue einer mit dem MuK-Modell gefitteten Messung an einer Beschichtung dargestellt.

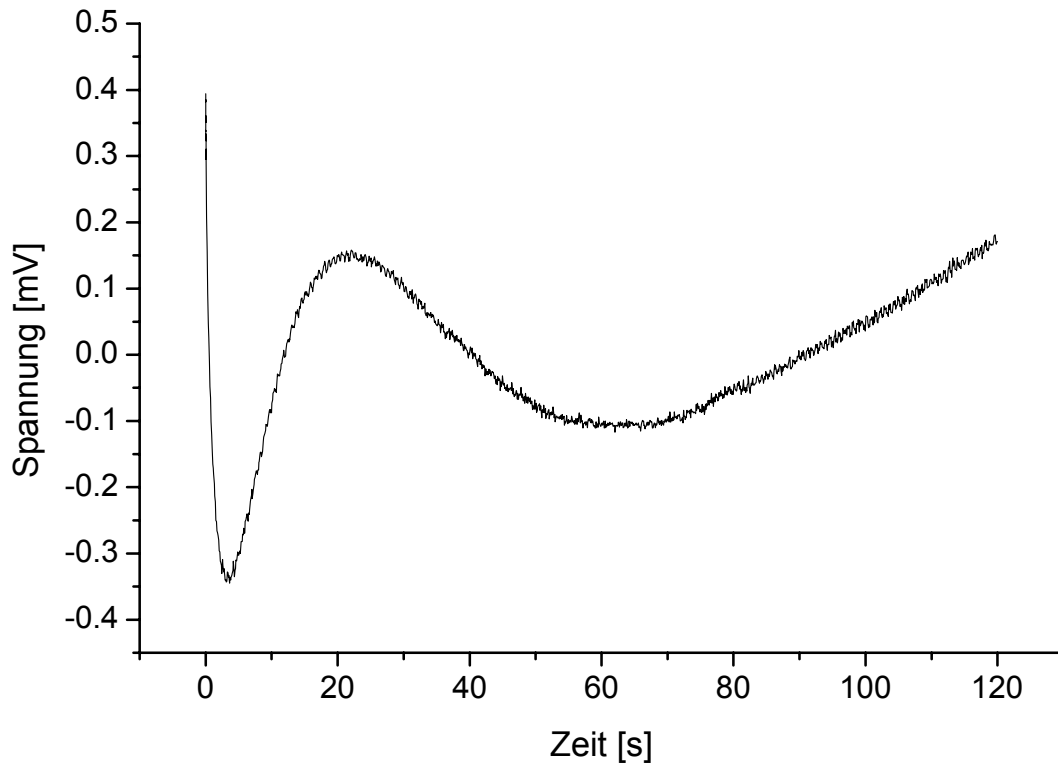


Abbildung 31: Typische Residue von einer Beschichtungsmessung und deren Fit (MuK-Modell).

Bei der Residue in Abbildung 31 ist neben dem statistischen Rauschen auch eine Art sinusförmige Überlagerung zu erkennen, wie sie bei einer Messung an einem Dummy nicht zu erkennen ist (Abbildung 30). Diese signifikante Abweichung zeigt eine Fehlermittelung, die dadurch entsteht, dass der Computer beim Fitten den Fehler zu minimieren versucht. Bei einem passenden mathematischen Modell führt dieser Prozess zu einer gleichmäßigen Kurvenanpassung, wie dies bei der Dummymessung in Abbildung 29 der Fall ist. Bei einem falschen oder unvollständigen Modell hingegen treten größere Bereiche auf, in denen die Fitkurve oberhalb bzw. unterhalb der Messkurve liegt. Dies führt zu einem Residuenverlauf wie in Abbildung 31.

Ein weiteres Indiz dafür, dass die Messungen an Beschichtungen nicht vollständig durch Ersatzschaltbilder mit rein ohmschen und kapazitiven Elementen beschrieben werden können, folgt aus Auswertungen mit dem ISL Verfahren.

In Abbildung 32 sind die ersten 70 Millisekunden einer typischen RV-Messung an einer Beschichtung dargestellt. Zur Bestimmung der dominanten Kapazität nach dem ISL Verfahren wurden einmal die ersten 20 ms (G1) und zum anderen die ersten 70 ms (G2) verwendet. Der Unterschied der beiden Geradensteigungen ist offensichtlich. Im Gegensatz zu Messungen an Dummys (Abbildung 26) sind die Messkurven von Beschichtungen bereits in der Anfangsphase gekrümmt. Dies lässt darauf schließen, dass das charakteristische Verhalten der dominanten Kapazität durch andere physiko-chemische Vorgänge überlagert wird. Entsprechend ist es auch notwendig, neue Modelle und Theorien zu entwickeln, die das Verhalten der Beschichtungen besser beschreiben.

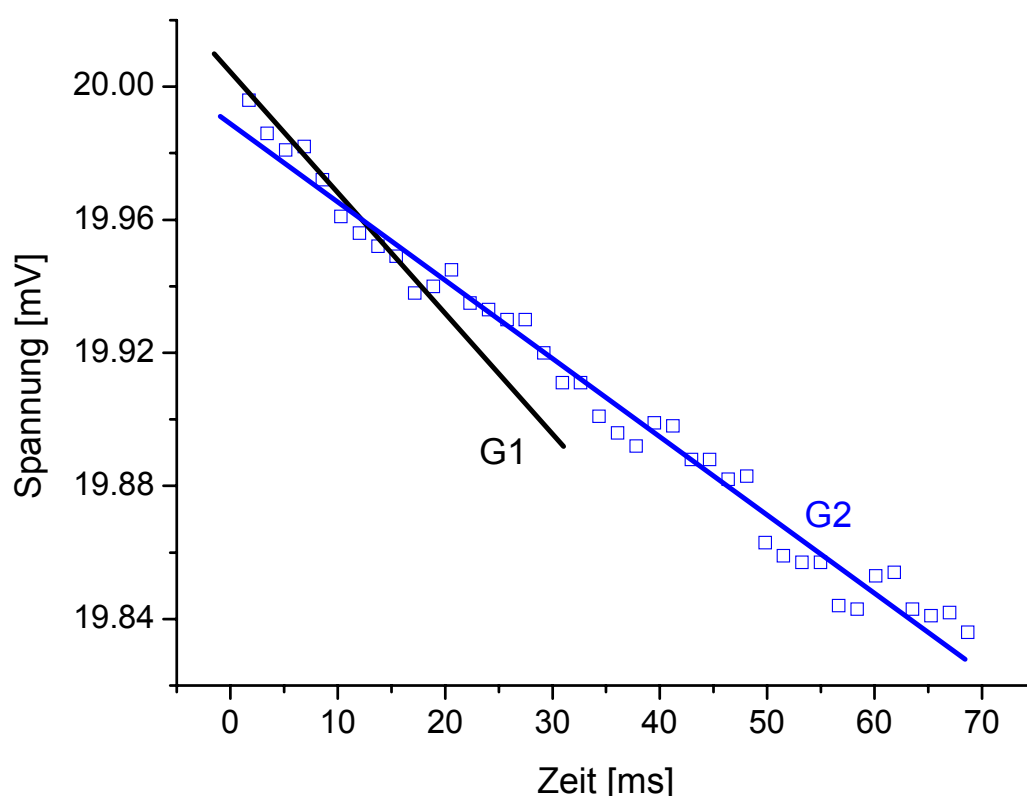


Abbildung 32: Messdaten einer typischen RV-Messung an einer Beschichtung. Dargestellt sind die ersten 70 ms der Messung sowie zwei Geraden G1 und G2, die zur Bestimmung der Anfangssteigung genutzt werden könnten. G1 wurde durch das Einbeziehen der Messdaten der ersten 20ms, G2 durch das Einbeziehen der ersten 70 ms gewonnen.

Um die Vorzüge des ISL Verfahrens weiterhin nutzen zu können, kann die dominante Kapazität durch eine Erweiterung, dem sogenannten ISL_{ext} (extended ISL) Verfahren, ermittelt werden [21]. Bei diesem Verfahren wird im Gegensatz zum ISL nicht die Steigung der Messkurve untersucht, sondern es wird die Messkurve selbst mit der Formel 22 gefittet.

$$U(t) = I_0 R_{\text{Ges}} - \frac{I_0}{C_{\text{dom}}} t + \frac{I_0}{2R_{\text{Ges}} C_{\text{dom}}^2} t^2 \mp \dots \approx \underset{\text{für kleine } t}{I_0 R_{\text{Ges}} - \frac{I_0}{C_{\text{dom}}} t + \frac{I_0}{2R_{\text{Ges}} C_{\text{dom}}^2} t^2}$$

Formel 22: Zusammenhang zwischen ISL_{ext} und der dominanten Kapazitäten C_{dom} sowie dem ohmschen Gesamt Widerstand R_{Ges} . I_0 ist der gemessene Gleichgewichtsstrom.

Dieses Verfahren liefert beim Auswerten von Dummymessungen die gleichen Ergebnisse wie das ISL Verfahren. Es bietet aber den Vorteil, dass auch Messungen an Beschichtungen mit einer guten Näherung gefittet werden können (Abbildung 33).

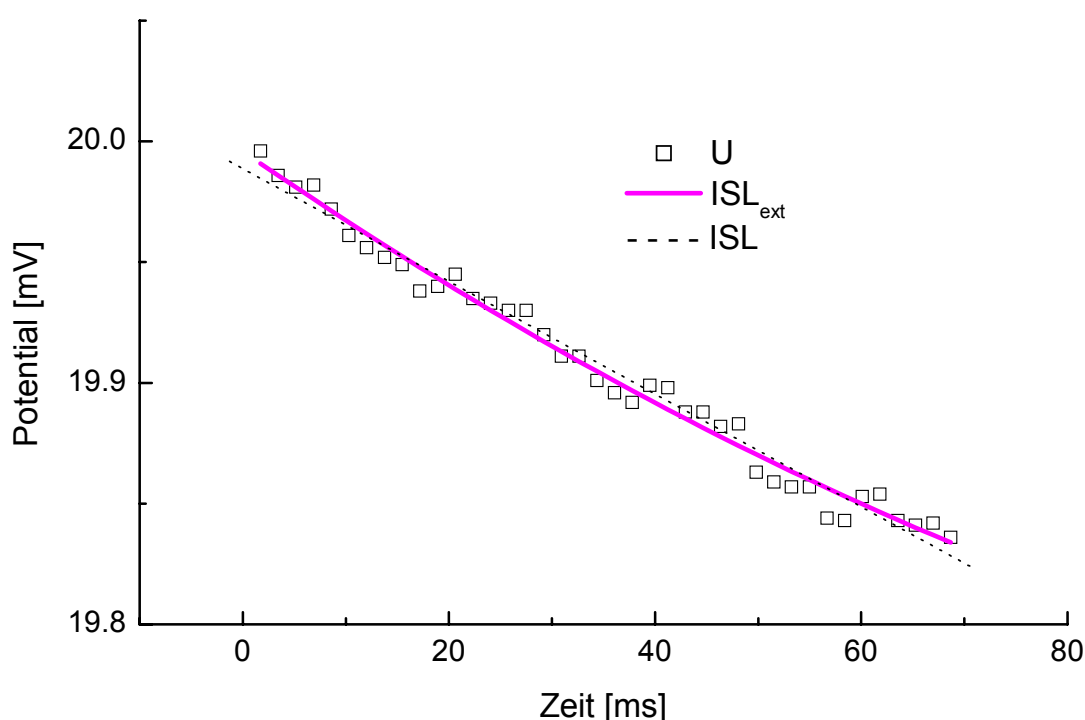


Abbildung 33: Messdaten einer typischen RV-Messung an einer Beschichtung. Dargestellt sind die ersten 70 ms der Messung sowie die Kurven zur Kapazitätsbestimmung nach dem ISL Verfahren (---) und dem ISL_{ext} Verfahren (—).

Trotz dieser guten Übereinstimmung des Fits mit den Messdaten ist der Einsatz des ISL_{ext} Verfahrens fragwürdig. Aus Formel 22 wird ersichtlich, dass neben der dominanten Kapazität auch der Gesamt Widerstand bestimmt werden kann. Dieser müsste theoretisch dem ohmschen Gesamt Widerstand des Systems entsprechen. Es zeigt sich jedoch, dass dies nicht der Fall ist. Der daraus berechnete Widerstand ist teilweise mehr als eine Zehnerpotenz geringer, als der gemessene [21], [22]. Dies zeigt deutlich, dass zwar das Anfangsverhalten einer Messung an Barrierebeschichtungen durch die Formel 22 mathematisch beschrieben werden kann, diese

aber nicht geeignet ist, die dominante Kapazität oder den Gesamtwiderstand zu bestimmen. Insbesondere die Interpretation der aus dem ISL_{ext} Verfahren ermittelten Kapazität als Schichtkapazität ist nur dann sinnvoll, wenn man trotz der obigen Ausführungen ein Erklärungsmodell wie das MuK-Modell oder das RC-Modell zu Grunde legt.

Aus dem Versagen des ISL Verfahrens und den Abweichungen der Fitkurven von den Messkurven folgt, dass bei den Messungen an Beschichtungen Prozesse ablaufen, die nicht durch das Zusammenschalten idealer Kondensatoren und ohmscher Widerstände simuliert werden können. Einer dieser möglichen Prozesse ist die Diffusion. Um jedoch eine Theorie entwickeln zu können, die es auch ermöglicht, die Messkurven mathematisch zu beschreiben, ist es notwendig, die charakteristischen Merkmale der Relaxationskurven zu ermitteln.

Im Folgenden werden die Ergebnisse und Folgerungen aus den Literaturstellen [21] und [22] zusammenfassend dargestellt:

Wenn bei der Darstellung der Relaxationskurven von Beschichtungen anstatt des Auftrags der Zeit t gegen die Spannung U , \sqrt{t} gegen $\ln(U/U_0)$ (natürlicher Logarithmus der auf das angelegte Potential normierten Spannung) aufgetragen wird, so können die Messkurven der Beschichtungen in drei verschiedene Kurventypen eingeteilt werden (Abbildung 34). Charakteristisch beim C-Typ ist, dass das Abklingverhalten aus zwei linearen Abschnitten besteht, wobei sich der zeitlich spätere ab einem Zeitpunkt t_C durch den Ausdruck $\exp(-\lambda t^{0,5})$ beschreiben lässt. Diese Formel ist in der Literatur bekannt dafür, dass sie eine Diffusion bzw. einen CTRW (Continuous Time Random Walk) Prozess beschreibt [23]. Der A-Typ ist hingegen von Anfang an stark gekrümmt und nähert sich einem linearen Kurvenverlauf wesentlich später. Der B-Typ ist als Übergang zwischen dem A- und dem C-Typ zu beschreiben. Der A-Typ tritt bei ausgequollenen Beschichtungen, an denen die Messungen bei Normaltemperatur durchgeführt wurden, sehr selten auf. Am häufigsten kommt der B-Typ vor.

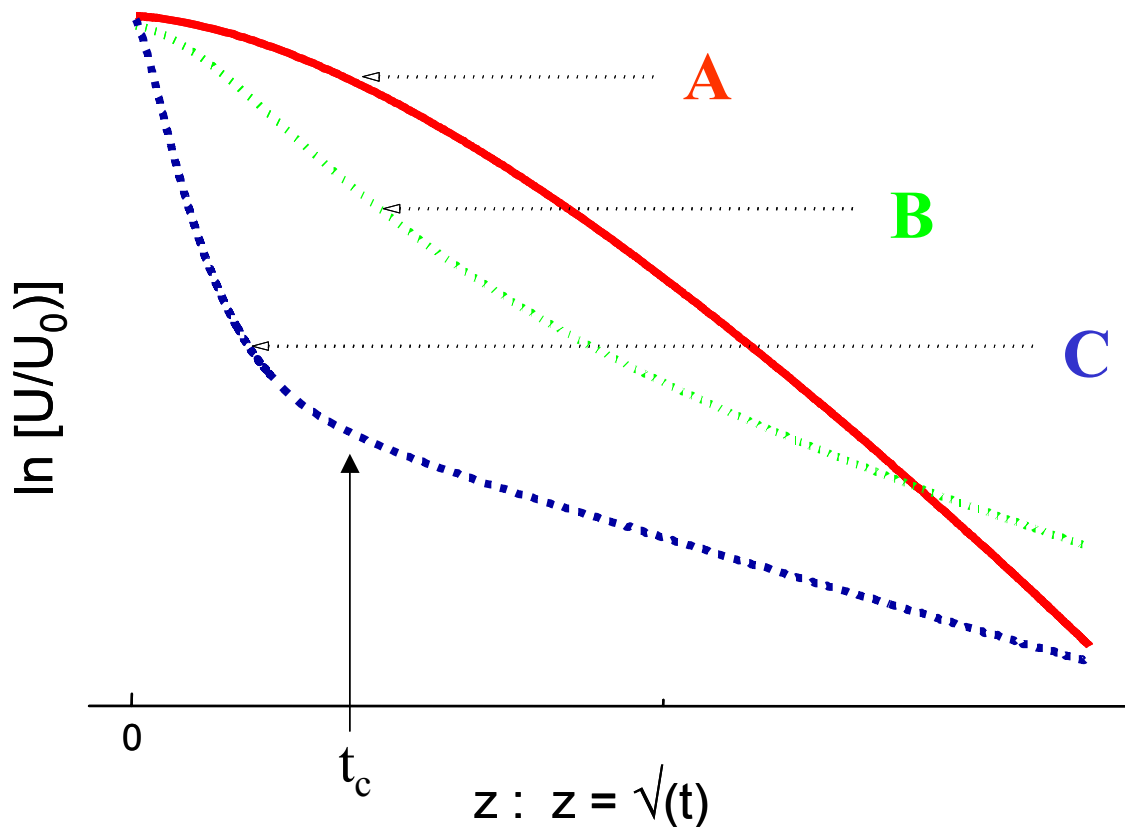


Abbildung 34: Relaxationskurven können bei der gewählten Auftragung in drei verschiedene Typen eingeteilt werden. t_c ist der Zeitpunkt, ab dem sich der Kurventyp C durch den Ausdruck $\exp(-\lambda t^{0,5})$ beschreiben lässt.

Stellt man die Relaxationskurven so dar, dass man \sqrt{t} gegen die Spannung aufträgt, so ist es möglich, weitere Gemeinsamkeiten der Kurven zu erkennen. Der Wendepunkt einer solchen Kurve (Abbildung 35) liegt, unabhängig von der Schichtdicke und der gewählten Barrierebeschichtung, bei ca. $U_{Pol} \approx 0,75 \cdot U_0$. Die Wendetangente schneidet die y-Achse bei ca. $U_{Icpt} \approx 1,08 \cdot U_0$. Ermittelt man zusätzlich die Zeitpunkte der Wendepunkte der ersten und zweiten Ableitung der Messkurve, so stellt sich heraus, dass die jeweiligen Zeitpunkte (z'_{Pol} und z''_{Pol}) im zeitlichen Verhältnis zum Wendepunkt der Messkurve (z_{Pol}) im Verhältnis 1:2:3 auftreten, wenn $z = \sqrt{t}$ ist. Diese charakteristischen Merkmale sind in den Formeln 23 zusammengefasst:

$$\frac{U_{Pol}}{U_0} \approx 0,75 ; \frac{U_{Icpt}}{U_0} \approx 1,08 ; \quad z_{Pol} : z'_{Pol} : z''_{Pol} = 1 : 2 : 3 ; \text{ mit } z = \sqrt{t}$$

Formeln 23: Mathematische Merkmale der Relaxationskurven. U_0 ist die Anregungsspannung, U_{Pol} die Spannung, bei der der Wendepunkt liegt und U_{Icpt} die Spannung, bei der die Wendetangente die y-Achse schneidet.

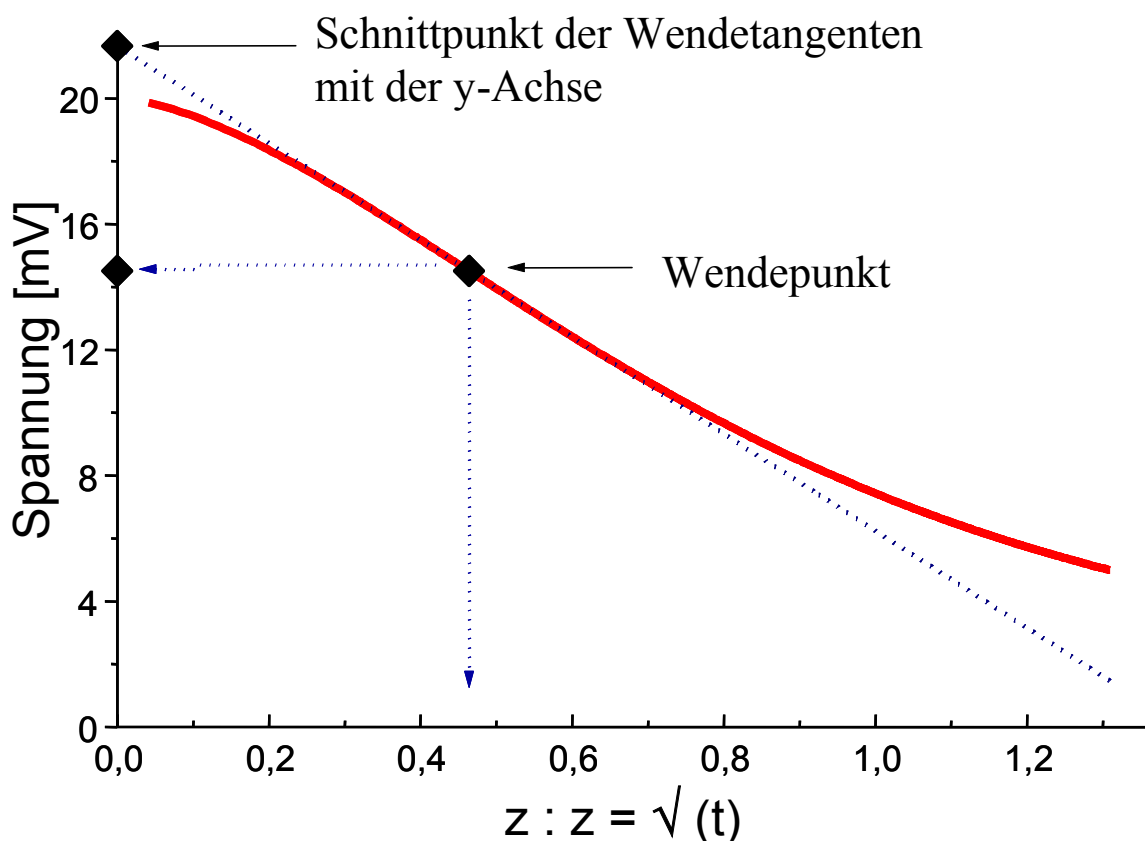


Abbildung 35: Darstellung des Wendepunktes einer RV-Messkurve und des Schnittpunkts der Wendetangente mit der y-Achse.

3.3. Das 3-Prozess Modell [22]

Das gesuchte Modell zur Beschreibung von RV-Messungen an Barrierebeschichtungen muss die Randbedingungen der Formeln 23 erfüllen. Eine mathematische Lösung für diese Vorgaben basiert auf einem Modell von Williams und Watts (Formel 24).

$$\phi(z) = 2 * e^{-k * z} - e^{-2 * k * z} \quad \text{mit } z = \sqrt{t}$$

Formel 24: Mathematische Beschreibung der dielektrischen Relaxation.

Einzig der Schnittpunkt der Wendetangente mit der y-Achse entspricht nicht exakt dem in den Formeln 23 dargestellte Wert. Bei der Funktion in Formel 24 errechnet sich ein Schnittpunkt $U_{Iopt} = 1,1 * U_0$. Diese geringfügige Abweichung kann einerseits dadurch erklärt werden, dass der Kurvenverlauf der RV-Messungen nicht allein durch diese Gleichung beschrieben werden kann und andererseits der experimentell ermittelte Wert von 1,08 ein Mittelwert ist, der zwar durch eine große Anzahl von Messungen erhalten wurde, aber dennoch einen gewissen Fehler enthält.

Der physiko-chemische Prozess, der mathematisch durch Formel 24 beschrieben wird, ist ein modifizierter „two step“ CTRW-Prozess und beschreibt den Vorgang der dielektrischen Relaxation eines Systems. Die allgemeine Form dieser Gleichung basiert auf der Williams-Watts Funktion (Formel 25).

$$\phi(t) = 2 * e^{-(\lambda_{DR} * t)^{\beta_{DR}}} - e^{-2(\lambda_{DR} * t)^{\beta_{DR}}} \quad \text{mit} \quad 0 < \beta_{DR} < 0,5$$

Formel 25: Allgemeine Gleichung zur Beschreibung des „two step“ CTRW-Prozesses.

Die Theorie von Williams und Watts wurde von Montroll und Schlesinger weiterentwickelt [23] und von Strunz auf die Messungen an Beschichtungen übertragen. Die theoretische Überlegung beim CTRW-Prozess ist die Annahme, dass beim Anlegen eines elektrischen Feldes an ein Medium, das polare Moleküle oder komplexe Moleküle mit polaren Gruppen enthält, sich die Dipole ausrichten und die Dipolorientierung auch nach dem Abschalten des äußeren Feldes „eingefroren“ bleibt. Besitzt dieses Medium außerdem mobile Defekte, die zu den ausgerichteten Dipolen wandern können, so kann angenommen werden, dass die Dipole nur dann relaxieren können, wenn sich ein Defekt in direkter Nachbarschaft zu ihnen befindet. Das Medium kann somit nur in dem Maße relaxieren, wie die Dipole sich reorientieren. Schematisch ist dieser Vorgang in Abbildung 36 dargestellt.

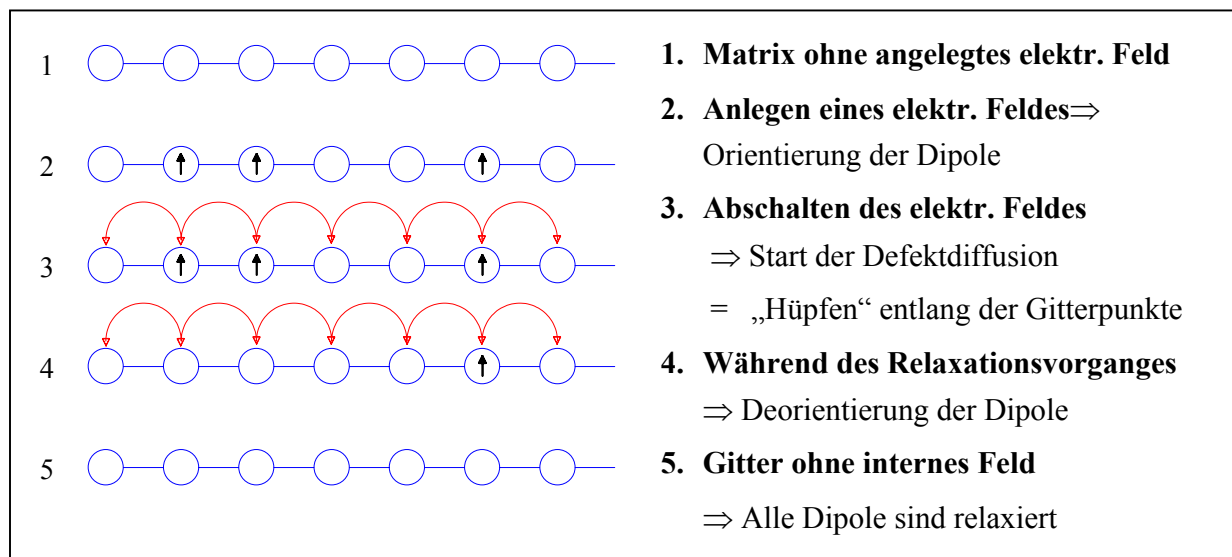


Abbildung 36: Schematischer Ablauf der dielektrischen Relaxation.

Anstelle des oben beschriebenen Vorganges kann der CTRW-Prozess auch analog einer diffusionskontrollierten chemischen Reaktion interpretiert werden. Übertragen auf den „two step“ CTRW-Prozess bedeutet dies, dass bei der analogen Reaktion ein Molekül $[AB]^{**}$ in

einem ersten Reaktionsschritt mit der Zeitkonstante k_1 zum Zwischenprodukt $[AB]^*$ reagiert. Dieses Zwischenprodukt reagiert dann in einem 2. Schritt (mit der Zeitkonstanten k_2) zum Endprodukt $[AB]$ (siehe Formeln 26). $[AB]^{**}$ sind dabei zwei aneinander gekoppelte Dipole, die nur durch zwei von einander unabhängige Kontakte (1. und 2. Reaktion) mit mobilen Defekten (CTRW) relaxieren können.

$$\begin{aligned}
 [AB]^{**} &\xrightarrow{k_1} [AB]^* \xrightarrow{k_2} [AB] \\
 [AB] &= [AB]_{t=0}^{**} \cdot \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right\} \\
 [AB]_{t=0}^{**} &= A_{DR} \quad ; \quad X(t) = X(z) = A_{DR} - [AB] \\
 X(z) &= A_{DR} \cdot \left\{ \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot z} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot z} \right\}
 \end{aligned}$$

Formeln 26: Beschreibung des „two step“ CTRW-Prozesses als irreversible chemische Reaktion 2. Ordnung. A_{DR} ist in diesem Fall der dem „two step“ CTRW-Prozess zuzuordnende Teil der Gesamtspannung.

Ersetzt man in den Formeln 26 den Zeitparameter t durch \sqrt{t} , so kann damit die dielektrische Relaxation bei Barrierebeschichtungen beschrieben werden. Der Spannungsverlauf bei einem RV-Experiment wird dabei von $X(t) = X_0 - [AB]$ beschrieben. $X(t)$ entspricht der Summe aus $[AB]^{**}$ und $[AB]^*$. In einem RV-Experiment können die beiden Spezies $[AB]^{**}$ und $[AB]^*$ nicht unterschieden werden, da beide zum inneren elektrischen Feld beitragen und nur das Gesamtfeld gemessen werden kann. Auf Grund der bereits dargestellten experimentellen Ergebnisse ist bekannt, dass die Parameter k_1 und k_2 nicht unabhängig von einander sind, sondern k_2 das Doppelte von k_1 beträgt.

$$\begin{aligned}
 \text{mit } k_2 &= 2 \cdot k_1 = 2 \cdot \lambda_{DR} \\
 \Rightarrow X(z) &= A_{DR} \cdot [2 \cdot \exp(-\lambda_{DR} \cdot z) - \exp(-2 \cdot \lambda_{DR} \cdot z)]
 \end{aligned}$$

Formel 27: Mathematische Beschreibung der dielektrischen Relaxation

Aus diesen Überlegungen folgt die Formel 24 zum Beschreiben der dielektrischen Relaxation von Barrierebeschichtungen. Neben der dielektrischen Relaxation, die bei einem Kurvenverlauf des A-Typs den größten Anteil ausmacht, und der Diffusion, die besonders bei den C-Typen einen starken Einfluss hat, fehlt zur vollständigen Beschreibung der RV-

Messkurven ein weiterer Prozess. Durch Fitten der Relaxationskurven und anschließender Analyse der dabei resultierenden Residuen ergibt sich, dass es sich bei dem fehlenden Prozess um einen sehr schnellen Prozess handelt, der nur einen geringen Beitrag zur Gesamtkurve leistet. Mathematisch kann dieser Prozess durch Formel 28 beschrieben werden. Theoretisch handelt es sich um einen „Charge-Transfer“-Prozess (Durchtrittsprozess).

$$Y(t) = A_{CT} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{CT}}\right)$$

Formel 28: Mathematische Beschreibung des „Charge-Transfer“-Prozesses. $Y(t)$ ist der dem „Charge-Transfer“-Prozess zuzuordnenden Teil der Gesamtspannung.

Hierdurch wird das 3-Prozessmodell vervollständigt. Die Gesamtfunktion ist in Formel 29 dargestellt.

$$\begin{aligned} \frac{U(t)}{U_0} = & A_{CT} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{CT}}\right) + \\ & + A_{DR} \cdot \left\{ 2 \cdot \exp\left[-(\lambda_{DR} \cdot t)^{\beta_{DR}}\right] - \exp\left[-2(\lambda_{DR} \cdot t)^{\beta_{DR}}\right] \right\} + \\ & + A_{Diff} \cdot \exp\left[-(\lambda_{Diff} \cdot t)^{\beta_{Diff}}\right] \\ \mathbf{0} < \beta_{DR}, \beta_{Diff} \leq & \mathbf{0.5} \quad \beta_{ideal} = \mathbf{0.5} \end{aligned}$$

CT = Charge Transfer; DR = Dielektrische Relaxation; Diff = Diffusion

Formel 29: Mathematische Beschreibung des 3-Prozess-Modells.

Vergleich zu Impedanzmessungen [25]:

Führt man mit den Gleichungen des CTRW- und des „two step“ CTRW-Prozesses eine Frequenztransformation durch, so sieht man, dass der „two step“ CTRW-Prozess dem Verhalten eines idealen Kondensators entspricht und der CTRW-Prozess, im Folgenden als Diffusion bezeichnet, einen Verlauf hat, der einer Warburg-Impedanz ähnelt (Abbildung 37). Leider ist es noch nicht möglich, aus den Parametern, die bei entsprechenden Fitts ermittelt wurden, Vergleichswerte für Messungen mit der Impedanzspektroskopie zu berechnen. Es gibt daher bis jetzt keine Möglichkeit, die Ergebnisse aus den Auswertungen von RV-Messungen mit denen von Impedanzmessungen zu vergleichen.

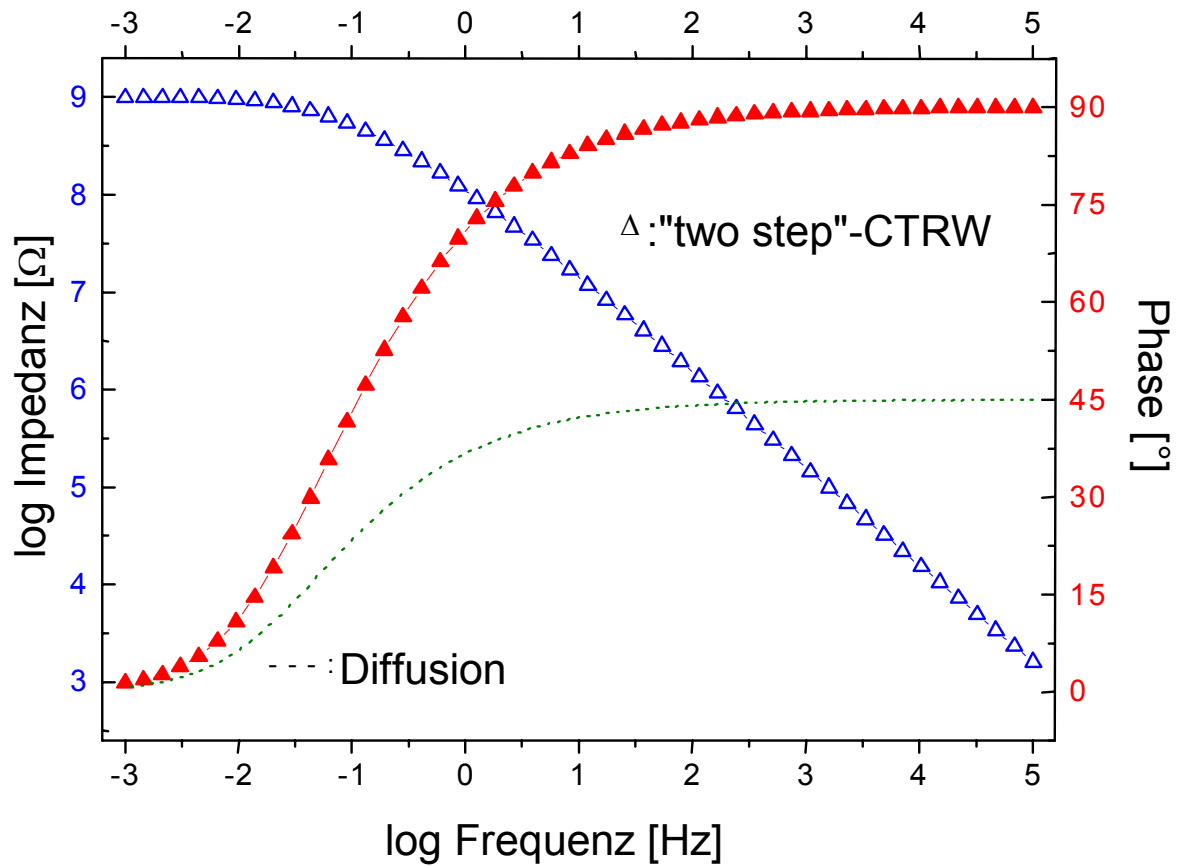


Abbildung 37: Dargestellt ist der Kurvenverlauf der frequenztransformierten Gleichungen der Diffusion und des „two step“ CTRW-Prozesses unter Benutzung der Formeln 30 und der Impedanz $Z(j\omega) = R^*$ (Formel 18) mit den Werten $R = 10^9 \Omega$, $\lambda = 1$.

$$X(j\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \cdot \frac{\Gamma(n\beta + 1)}{\Gamma(n + 1)} \cdot \left(\frac{\lambda}{\omega}\right)^{n\beta} \cdot \left\{ \cos\left(\frac{n\beta\pi}{2}\right) - i \cdot \sin\left(\frac{n\beta\pi}{2}\right) \right\}$$

$$Y(j\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} (2 - 2^n) \cdot (-1)^{n-1} \cdot \frac{\Gamma(n\beta + 1)}{\Gamma(n + 1)} \cdot \left(\frac{\lambda}{\omega}\right)^{n\beta} \cdot \left\{ \cos\left(\frac{n\beta\pi}{2}\right) - i \cdot \sin\left(\frac{n\beta\pi}{2}\right) \right\}$$

Formeln 30: Frequenztransformierte Gleichungen der Diffusion (oben) und des „two step“ CTRW-Prozesses (unten).

3.4. Das Migrationsmodell

Neben dem 3-Prozess-Modell gibt es ein weiteres Modell, das die Vorgänge bei einem RV-Experiment erklären kann. In diesem Modell besitzt die Migration eine wesentliche Bedeutung bei der Beschreibung des Kurvenverlaufes. Zum besseren Verständnis sollen im Folgenden die einzelnen Vorgänge während eines RV-Experimentes näher beleuchtet werden.

Beim Anlegen des Ladepotentials wird nahezu die vollständige Spannung, entsprechend eines Spannungsteilers, in der Beschichtung abgebaut. Lediglich ca. 0,00001 % des Abfalls wird durch die Elektrolytlösung bewirkt.

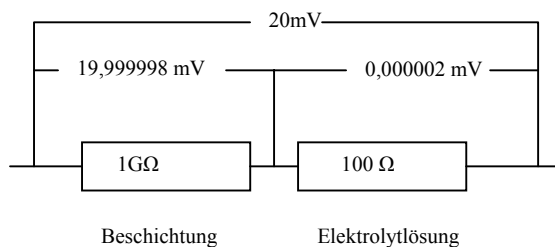


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Spannungsaufteilung zwischen Beschichtung und Elektrolyten.

Dies bedeutet, dass bei den üblichen Schichtdicken von maximal 500 µm und angelegten 20 mV ein Potentialfeld der Stärke 0,4 V/cm vorhanden ist. Das heißt, dass die Vorgänge in der Elektrolytlösung praktisch keinen Einfluss auf die durchgeführten Experimente haben. Entsprechend ist auch zu erklären, warum die Konzentration und die Art des Elektrolyten für die Messungen keine Rolle spielen. Die Lösung ist allerdings notwendig, um in die Beschichtung einzudringen und dadurch die Leitfähigkeit zu erhöhen.

Die Folge des oben genannten starken Potentialgradienten ist, dass neben dem normalen Aufladeprozess der Doppelschicht ein Ionentransport durch Migration erfolgt. Migration (Überführung) ist die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld auf Grund eines Potentialgradienten. Im Gegensatz dazu ist die Diffusion die Wanderung von Ionen, die durch einen Konzentrationsgradienten bedingt ist. Normalerweise wird die Migration wegen der dominierenden Diffusion vernachlässigt, oder es wird durch Zugabe einer ausreichenden Menge an Leitsalzen der Potentialgradient in dem Medium verkleinert und die Migration damit auf ein Minimum reduziert. Dies ist bei einer Barrierebeschichtung, wie es bei den durchgeführten Messungen der Fall ist, nicht möglich. Wegen der geringen Permeabilität der Beschichtung für die Elektrolytlösung wird die Diffusion stark gehemmt und durch die

geringe Leitfähigkeit ist ein großer Potentialgradient vorhanden, weswegen die Migration eine wesentliche Rolle spielt.

3.4.1. Ablaufende Vorgänge beim Anlegen einer Spannung

Die Aufladung der Doppelschicht ist ein sehr schnell ablaufender Vorgang, der innerhalb weniger Millisekunden abgeschlossen ist. Es stellt sich die Frage, was nach Verstreichen dieser Zeit bis zum Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung passiert und welche Prozesse hierbei in Konkurrenz zu einander stehen. Wie erwähnt ist einer dieser Prozesse die Migration. Dies ist ein sehr langsamer Prozess, der abhängig von der Stärke des angelegten Gradientenfeldes und des „Ionenwiderstandes“ abläuft [24]. Bei einer unendlichen Verdünnung hat z. B. das Kalium-Ion in Wasser bei 25 °C und einem Potentialfeld der Stärke 1 V/cm die Wanderungsgeschwindigkeit von $5,19 \cdot 10^{-4}$ cm/s [17]. Das bedeutet, dass das Ion 36 Sekunden braucht, um 200 µm zurückzulegen. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist dabei antiproportional zur Viskosität der Lösung. Anders gesagt existiert eine Proportionalität der Geschwindigkeit zum „Ionenwiderstand“. Es ist nicht bekannt, welche Viskosität die Elektrolytlösung in der Beschichtung hat. Auf Grund der geringen Leitfähigkeit und der kleinen Menge an Elektrolytlösung in der Beschichtung kann davon ausgegangen werden, dass der Ionenwiderstand wesentlich größer ist, als dies beim freien Wasser der Fall ist. Dadurch verringert sich die Wanderungsgeschwindigkeit stark. Zusätzlich ist die Wanderungsgeschwindigkeit abhängig von dem vorhandenen Gradientenfeld. Je größer die Schichtdicke desto kleiner ist das Gradientenfeld und desto kleiner ist auch die Migrationsgeschwindigkeit. Hieraus resultieren die großen Lade- und Entladezeiten von teilweise mehreren Minuten bei den RV-Experimenten.

Durch die Migrationsbewegung werden an den Phasengrenzen der Beschichtung die jeweils der Phasengrenze entgegengesetzt geladenen Ionen stark angereichert. Innerhalb der in die Beschichtung eingelagerten Elektrolytlösung entsteht ein Konzentrationsgradient, der eine zunehmende Diffusion in entgegengesetzter Richtung zur Folge hat. Der Ladungsüberschuss erhöht jedoch nicht nur die Diffusion, sondern fördert auch den Ladungsdurchtritt, den Charge-Transfer Prozess.

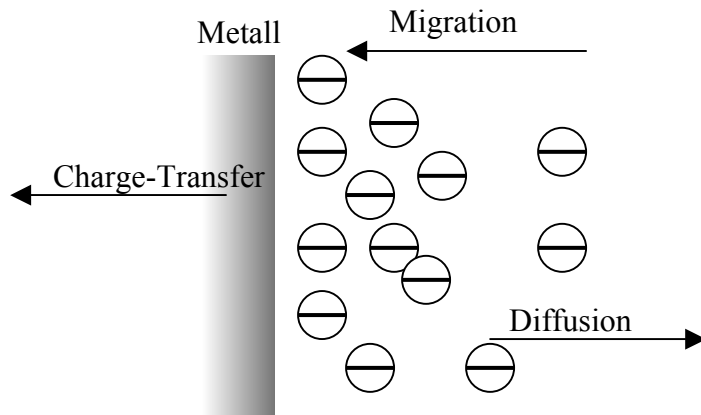


Abbildung 39: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse bei angelegter äußerer Spannung.

Nach einer Einstellungsphase hat sich zwischen diesen drei Prozessen (Abbildung 39) ein Gleichgewicht ausgebildet, welches in dem Experiment durch das Erreichen eines konstanten Stroms zu erkennen ist.

3.4.2. Ablaufende Vorgänge nach dem Abschalten der äußeren Spannung

Wird die äußere Spannung abgeschaltet, so ist das äußere Potentialfeld nicht mehr vorhanden. Das innere, durch Migration und Doppelschicht aufgebaute Feld, wird jetzt durch Diffusion, Ladungsdurchtritt und einer der vorherigen Richtung (entsprechend dem Potentialgradienten im Inneren der Beschichtung) entgegengesetzten Migrationsbewegung abgebaut (Abbildung 40).

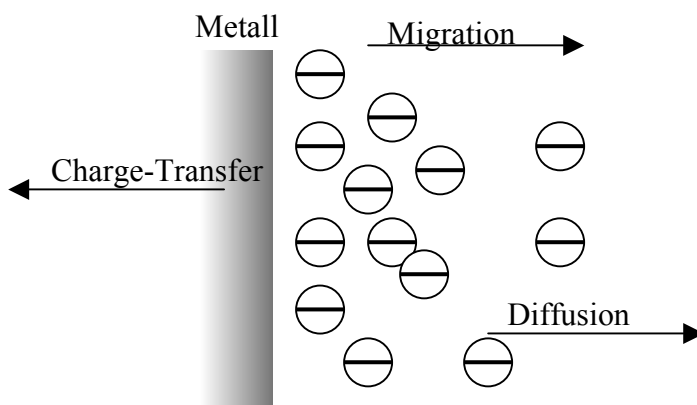


Abbildung 40: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse bei abgeschalteter äußerer Spannung.

Hierbei ist der Charge-Transfer Prozess, wie beim 3-Prozess Modell ein zeitlich kurzer Prozess.

Die Migration ist erneut ein langsamer Prozess, der allerdings schneller abklingt, als dies bei der Diffusion der Fall ist. Ein Grund hierfür ist der schnelle Abbau des Gradientenfeldes durch den Charge-Transfer Prozess, wodurch die Migration an sich gegenüber der Diffusion an Bedeutung verliert.

3.4.3. Mathematische Beschreibung

Charge-Transfer Prozess:

Mathematisch kann der Charge-Transfer Prozess, wie bei dem 3-Prozess-Modell, als fallende e-Funktion beschrieben werden.

Migration:

Die Migration entspricht einem Prozess, der mathematisch durch eine fallenden e-Funktion mit \sqrt{t} Abhängigkeit beschrieben werden kann.

Diffusion:

Die Diffusion hat bei dem Migrationsmodell eine völlig andere mathematische Bedeutung, als dies bei dem 3-Prozess Modell der Fall ist. Sie kann auch nicht durch den „two step“ CTRW-Prozess erklärt werden. Dies heißt auch, dass die in Formeln 23 dargestellten Bedingungen durch die mathematische Beschreibung der Diffusion nicht erfüllt werden können. Selbst die Gesamtfunktion des Migrationsmodells hat nicht die allgemeinen Eigenschaften, die dort gefordert werden. Allerdings sind die Bedingungen bei den konkret ermittelten Fitfunktionen erfüllt, was allein dadurch kommt, dass die entsprechende Funktion genauso gut wie die mathematische Beschreibung des 3-Prozess-Modells die RV-Kurven fitten.

Bei der Diffusion im Migrationsmodell wird berücksichtigt, dass durch die Migration ein wesentlich komplexerer und größerer Konzentrationsgradient aufgebaut wird, als dies durch die Doppelschicht möglich ist. Dadurch ist auch kein Abklingverhalten, entsprechend einer e-Funktion oder einer e-Funktion mit \sqrt{t} -Abhängigkeit zu erwarten. Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass die Diffusion mathematisch genauso beschrieben werden kann, wie dies bei dem potentiostatischen Impulsverfahren der Fall ist (Formel 31) [17].

$$\frac{U(t)}{U_0} = A_{\text{Diff}} * e^{\lambda^2_{\text{Diff}} * t} * (1 - \text{erf}(\lambda_{\text{Diff}} * \sqrt{t}))$$

Formel 31: Mathematische Beschreibung des Diffusionsprozesses bei den RV-Experimenten.

Die Gesamtfunktion, die sich aus den drei Einzelprozessen zusammensetzt ist in Formel 32 dargestellt.

$$\begin{aligned}
 \text{Charge – Transfer :} & \quad A_{CT} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{CT}}\right) \\
 \text{Migration :} & \quad A_{Mig} \cdot \exp\left[-\left(\lambda_{Mig} \cdot \sqrt{t}\right)\right] \\
 \text{Diffusion :} & \quad A_{Diff} * \exp(\lambda_{Diff}^2 * t) * (1 - \text{erf}(\lambda_{Diff} * \sqrt{t}))
 \end{aligned}$$

Formel 32: Mathematische Beschreibung des Migrationsmodells.

Vergleich zu Impedanzmessungen:

Eine Übertragung des Migrationsmodells in den Frequenzraum ist noch nicht gelungen, da hierfür noch keine Transformationsfunktion gefunden wurde. Entsprechend ist auch bei diesem Modell, wie beim 3-Prozess Modell, kein Vergleich zwischen den Auswertungen von RV-Messungen und denen von Impedanzmessungen möglich. Es gibt bisher auch noch kein Modell, was sowohl die RV-Kurven als auch die Impedanzspektren erklären könnte.

3.5. Einfluss von Temperatur und Schichtdicke auf die Widerstandsbestimmung

In Kapitel III.1.3.2. wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die Messergebnisse hat. Allgemein kann festgestellt werden, dass eine Temperaturerhöhung zu einer Verringerung des Widerstandes führt. Bei den großen Widerständen, die bei den Messungen an den hochohmigen Beschichtungssystemen gemessen werden, ist davon auszugehen, dass die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der von Isolatoren entspricht. Bei Isolatoren, genauso wie bei Eigenhalbleitern ist eine Aktivierungsenergie notwendig, um die Elektronen energetisch aus dem Valenzband in das Leitungsband zu heben [26], [27]. Die Energieverteilung der Elektronen entspricht einer Boltzmannverteilung und damit besteht zwischen der Temperatur und dem Widerstand von Barrierebeschichtungen der in Formel 33 dargestellte Zusammenhang.

$$\text{Widerstand} = A * e^{\frac{E_A}{R * T}}$$

R: 8,31451J*K⁻¹*mol⁻¹, T: Absolute Temperatur, E_A: Aktivierungsenergie

Formel 33: Zusammenhang zwischen Beschichtungswiderstand und Temperatur

Experimentell wurde dies an den in Tabelle 18 (Anhang B) aufgeführten Beschichtungssystemen überprüft. Die Messungen wurden mit einer 0,1 M KNO₃-Lösung durchgeführt. Die Messstellen wurden 3 Tage lang bei 23 °C mit der Elektrolytlösung belastet. Anschließend begann der Messzyklus:

2 Stunden temperieren bei 15 °C, RV-Messung,
 2 Stunden temperieren bei 20 °C, RV-Messung,
 2 Stunden temperieren bei 25 °C, RV-Messung,
 14 Stunden lagern bei 25 °C,
 2 Stunden temperieren bei 30 °C, RV-Messung,
 2 Stunden temperieren bei 35 °C, RV-Messung,
 2 Stunden temperieren bei 40 °C, RV-Messung,
 14 Stunden lagern bei 25 °C,
 2 Stunden temperieren bei 45 °C, RV-Messung,
 2 Stunden temperieren bei 55 °C, RV-Messung,
 2 Stunden temperieren bei 5 °C, RV-Messung.

Die RV-Messungen wurden mit einer Amplitude U_0 von 20 mV durchgeführt. Die Anregungszeiten wurden nach dem in Kapitel III.1.4.4.A. beschriebenen Verfahren ermittelt. Die Werte sind in Tabelle 18 (Anhang B) aufgelistet. Die Messzeit und die Pausenzeit entsprachen jeweils der Anregungszeit. Es wurden jeweils 2 Zyklen aufgenommen, von denen aber nur der 2. Zyklus für die Auswertung verwendet wurde. Die gemessenen Widerstandswerte wurden in einer Grafik logarithmisch gegen $1000/T$ aufgetragen (Abbildung 41). Die erhaltene Kurve wurde mit einer Geradengleichung gefittet. Aus der Geradensteigung wurde anschließend die Aktivierungsenergie mit Formel 34:

$$E_A = m \cdot 2,3026 \cdot 1000 \cdot 8,31451 \text{ [kJ/mol]}$$

Formel 34: Berechnung der Aktivierungsenergie

berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie.

System	Sys1	Sys2	Sys3	Sys4	Sys5	Sys6	Sys7	Sys8	Sys9	Sys10
E_A [kJ/mol]	162,25	180,23	124,78	138,4	232,76	232,70	173,10	224,47	215,34	128,1
Fehler \pm [kJ/mol]	6,14	14,82	5,11	8,03	7,48	3,62	9,77	8,21	17,4	5,65

Tabelle 10: Ergebnisse der Fits der Temperaturvariationsmessungen.

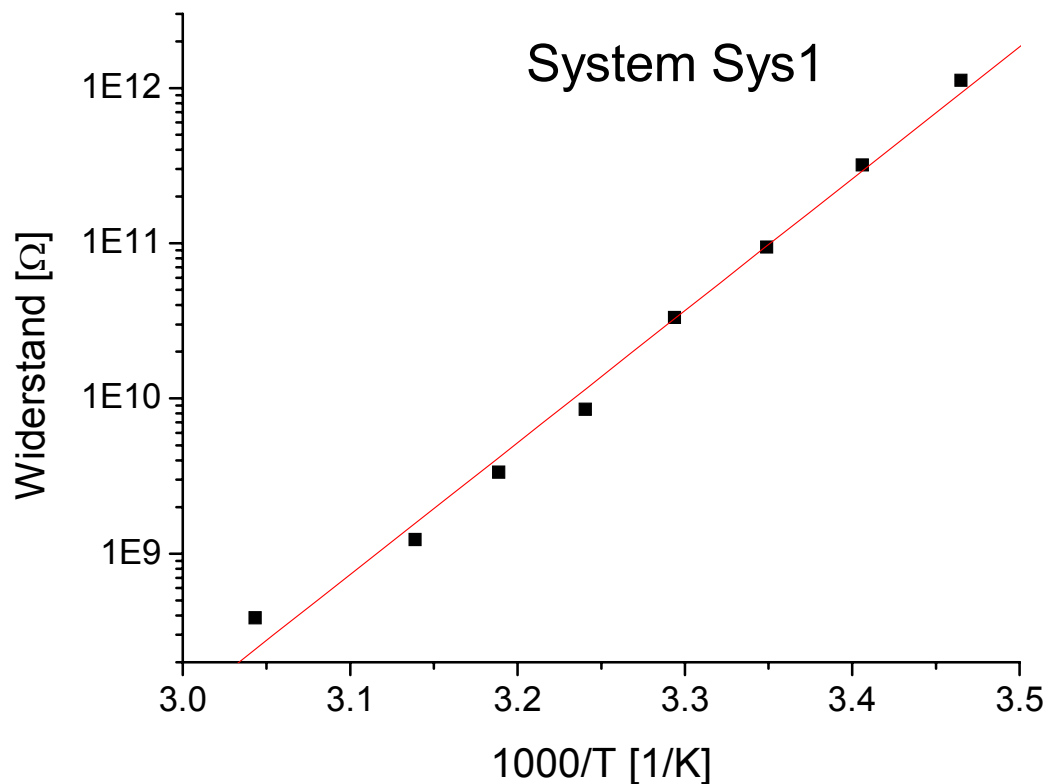


Abbildung 41: Dargestellt sind die Widerstandsmesswerte des Systems Sys1 der Einzelmessungen gegen die reziproke Temperatur.

Die Aktivierungsenergie E_A ist bei jedem der gemessenen Systeme verschieden. Geht man davon aus, dass die gemessenen Barrierebeschichtungen nahezu ideal sind, so müsste die Aktivierungsenergie unabhängig von dem Beschichtungsmaterial sein. Um den Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und den untersuchten Proben besser zu verstehen, wurde eine weitere Messreihe durchgeführt. Dieses Mal wurden die Messungen an einer einschichtigen Beschichtung mit 7 unterschiedlichen Schichtdicken durchgeführt. Die

einzelnen Schichtdicken und die Anregungszeit sind in der Tabelle 18 (Anhang B) aufgelistet. Die Versuchsbedingungen entsprachen denen des vorherigen Experiments. Das Ergebnis war, wie erwartet, das gleiche wie oben. Es zeigte sich außerdem, dass die ermittelten Aktivierungsenergien proportional zur Schichtdicke sind. Bei näherer Betrachtung gilt dies für alle gemessenen Systeme (Abbildung 42) mit Ausnahme von Sys10.

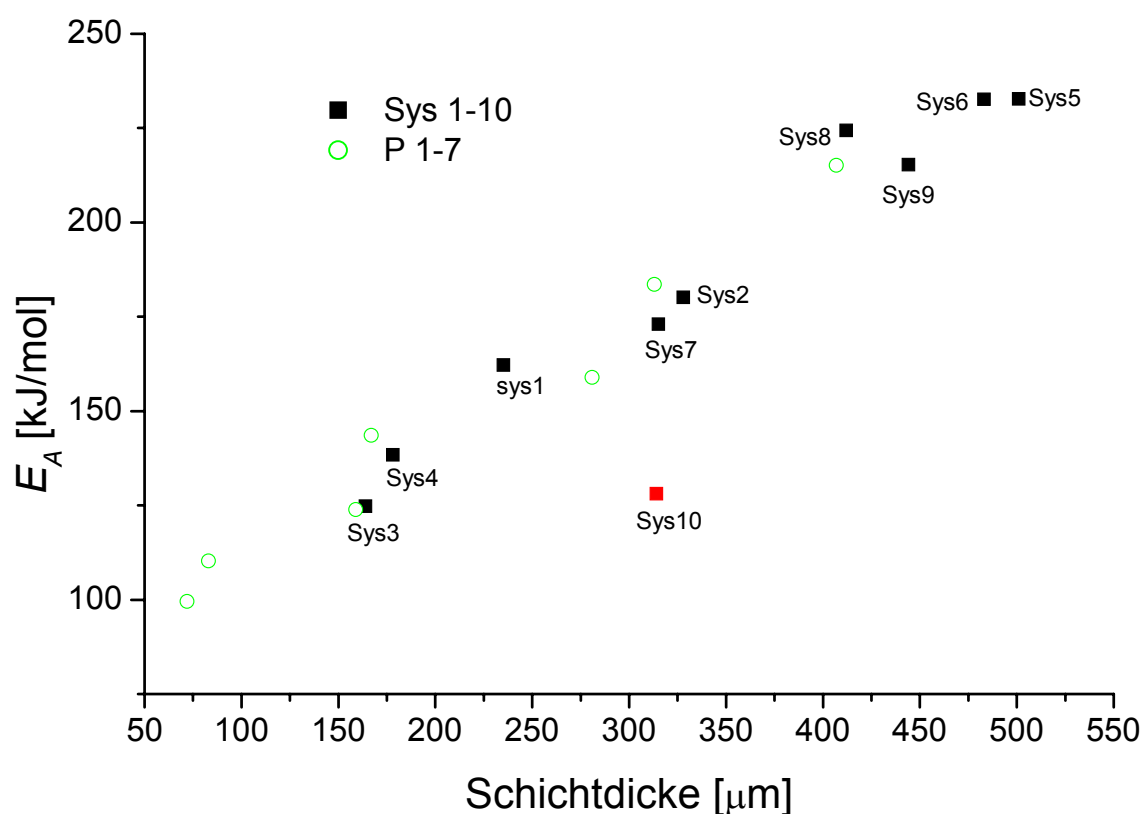


Abbildung 42: Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Aktivierungsenergie E_A .

Der gefundene Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Aktivierungsenergie ist besonders interessant, da es bisher keinen ermittelten Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und dem gemessenen Widerstand gibt. In Abbildung 43 sind die Widerstände der bei 25 °C gemessenen Systeme abgebildet. Deutlich ist zu erkennen, dass es keinen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und dem Widerstand gibt. Dies gilt auch für die Systeme P 1-7.

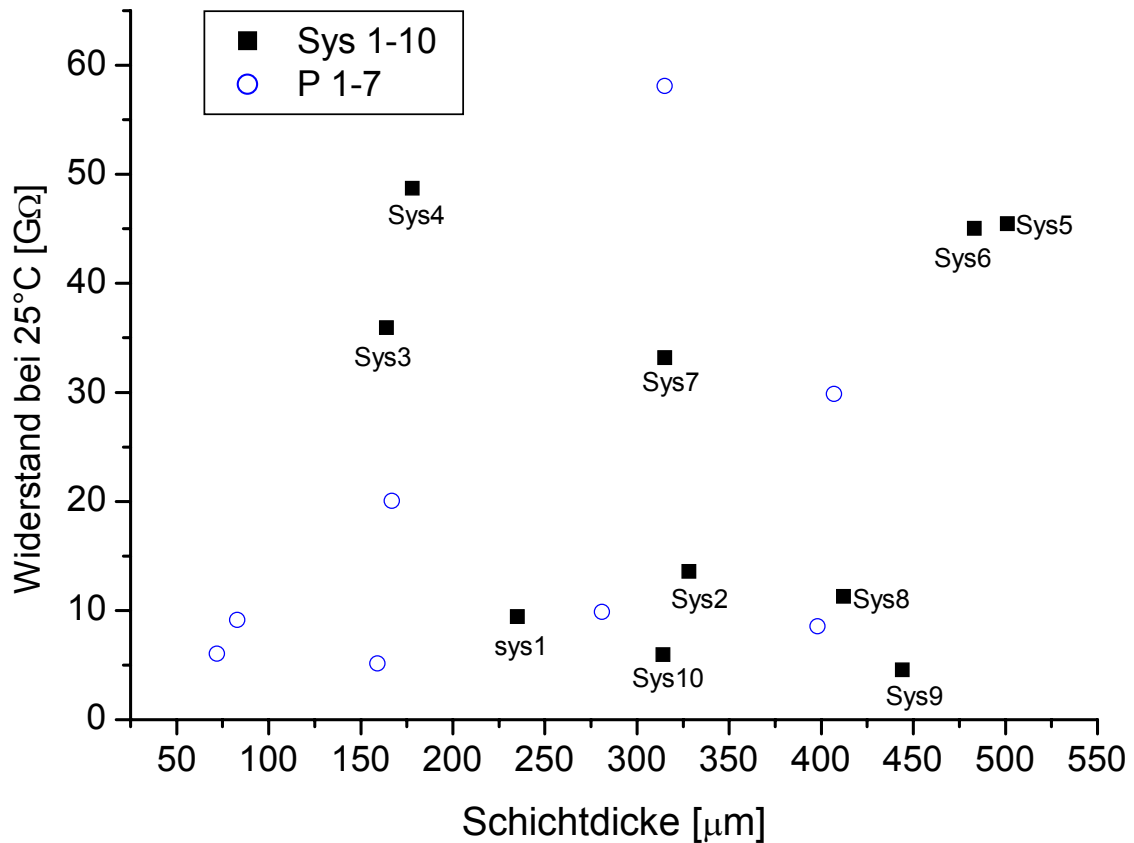


Abbildung 43: Dargestellt sind die bei 25 °C gemessenen Widerstandswerte der einzelnen Systeme aufgetragen gegen die Schichtdicke.

Der oben dargestellte Sachverhalt bedeutet, dass der Parameter A in Formel 21 einen sehr starken Einfluss auf den Widerstand des Systems haben muss. Selbst bei Messungen an gleichen Systemen mit gleicher Schichtdicke können stark verschiedene Widerstände gemessen werden (es sind Abweichungen bis zum 5fachen Wert aufgetreten). Damit ist der Parameter A eine Messgröße, die nicht nur von der Schichtdicke und dem System abhängt, sondern vielmehr auch von der Messstelle selbst. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Beschaffenheit der Beschichtungen und der Substratoberfläche an den betreffenden Messstellen. Die Beschaffenheit der Substratoberfläche kann bei guter Säuberung vor Applikation der Beschichtung als Störfaktor nahezu ausgeschlossen werden. Es ist natürlich ein großer Unterschied, ob die Oberfläche glatt oder gestrahlt ist, und bei einer gestrahlten Oberfläche spielt die Rauheit (Rautiefe) an der Oberfläche eine große Rolle. Es ist aber davon auszugehen, dass der Einfluss der Beschichtung wesentlich größer ist. Je nachdem, welche Pigmentierungen und Füllstoffe verwendet werden, kann die Beschichtung große Unterschiede aufweisen.

Bei den Experimenten, die im Laufe dieser Arbeit gemacht wurden, stellte sich heraus, dass die Schwankungen in den Widerständen in den Fällen am größten waren, in denen die gemessenen Beschichtungen stark unterschiedliche Bereiche in den Schliffbildern aufweisen. In Abbildung 44 ist ein Schliffbild des Systems Sys2 dargestellt. Gut zu sehen ist die unregelmäßige Oberfläche des Stahlsubstrats, die in diesem Fall auch durch die Grundbeschichtung nicht ausgeglichen wird, so dass die Zwischen- und Deckbeschichtung ebenfalls mit unterschiedlicher Schichtdicke aufgetragen sind. In der Zwischenbeschichtung sind viele Pigmente zu sehen, die durch ihre Verteilung und ihre unterschiedliche Größe die messstellenabhängige Leitfähigkeit bedingen. Natürlich haben die Oberflächenbeschaffenheit und die Pigment- und Füllstoffverteilung nicht nur einen Einfluss auf den Widerstand, sondern sie beeinflussen die ganze Messung. Dies führt zum Teil dazu, dass die Ergebnisse von RV-Messungen an verschiedenen Messstellen nicht ohne weiteres zueinander in ein Verhältnis gesetzt werden können.

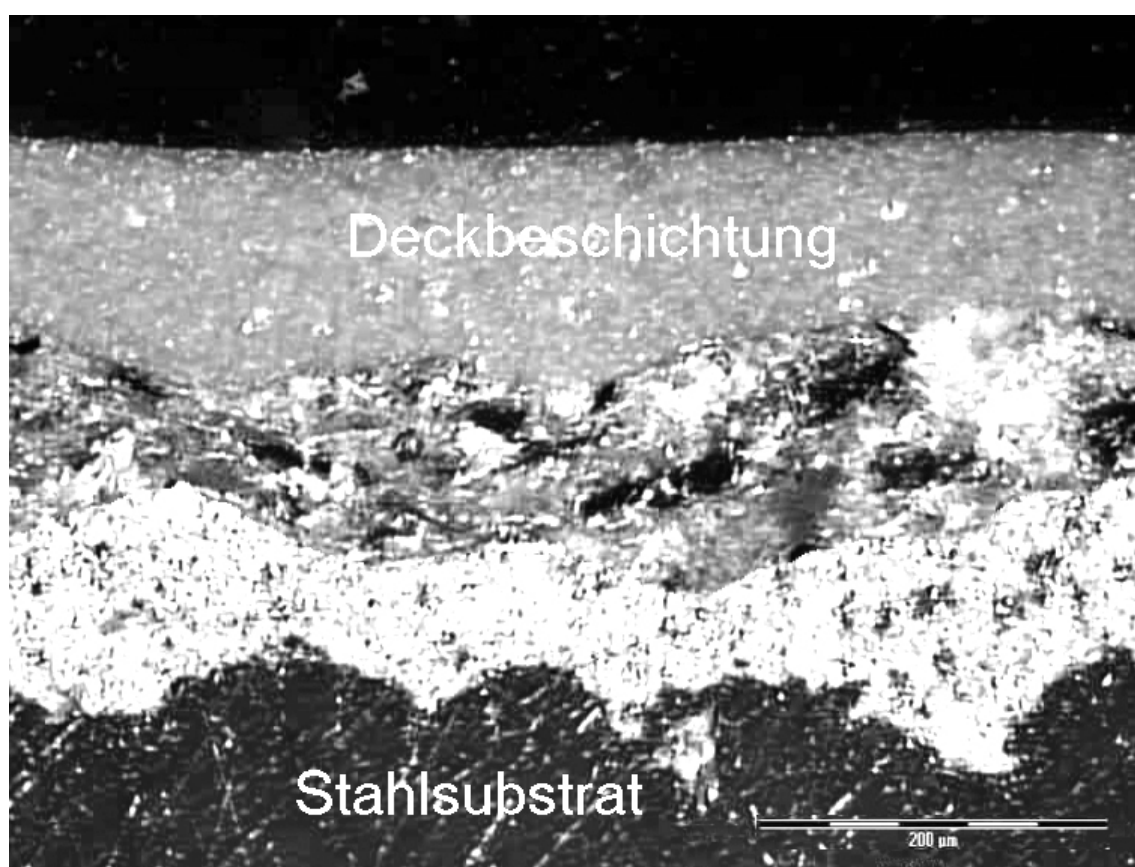


Abbildung 44: Schliffbild des Systems Sys2. Gut zu sehen ist die stark zerklüftete Stahloberfläche und die Grundbeschichtung, die diese Unregelmäßigkeiten gut ausfüllt. In der Zwischenbeschichtung sind große eingeschlossene Pigmente zu erkennen.

3.6. Temperatureinfluss auf die Messkurve

Der Einfluss der Schichtdicke auf den Widerstand konnte bisher nicht ermittelt werden. Das gleiche gilt auch für den Einfluss der Schichtdicke auf die Messkurven. Im Gegensatz dazu konnte der Einfluss der Temperatur auf den Widerstand experimentell bestimmt werden. Der Logarithmus des Widerstandes steigt proportional zur reziproken Temperatur. In der Literatur findet man einen ähnlichen Zusammenhang für den Ladungstransport durch Diffusion in fester Phase [28], für den Stromfluss durch Durchtrittsreaktionen (Charge-Transfer Prozess) [17] und für die Ladungsdiffusion bei Halbleitern [27], bei der ähnlich dem CTRW Prozess Fehlstellen (Defekte) für den Ladungstransport mitverantwortlich sind. Der Logarithmus des Stromflusses bei den drei genannten Prozessen ist abhängig von $1/T$. Da diese Prozesse, zumindest bei dem 3-Prozess-Modell zur Beschreibung der Messkurven, eine große Rolle spielen, ist zu vermuten, dass sich diese Beziehung auch in dem Messkurvenverlauf wiederfindet. In Abbildung 45 sind die Kurvenverläufe von Messungen der selben Messstelle bei drei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

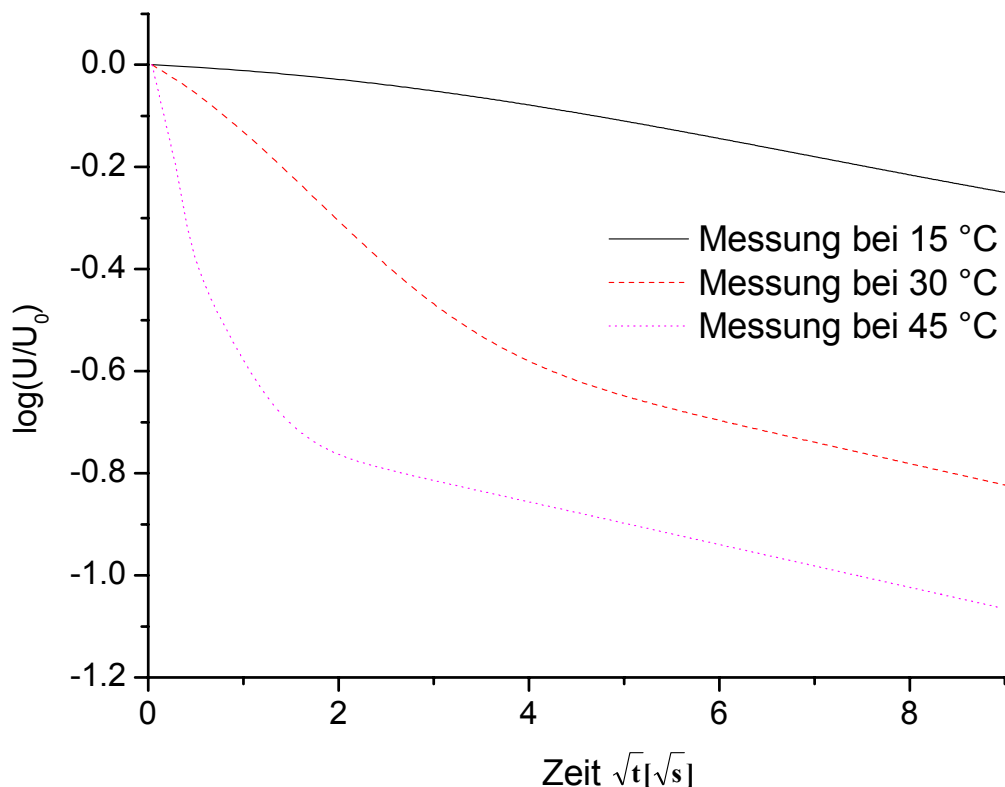


Abbildung 45: Messung von System Sys4 bei drei verschiedenen Temperaturen.

Nimmt man als Grundlage zur Beschreibung der Messkurven die Typeneinteilung aus Kapitel III.3.2.), so ist hierbei der Übergang von einer A-Typ Beschichtung (15 °C-Messung) über

den B-Typ (30 °C-Messung) bis zum C-Typ (45 °C-Messung) gut zu erkennen. Bei tiefen Temperaturen hat die Diffusion praktisch keine oder nur eine untergeordnete Bedeutung. Dies ändert sich bei Temperaturerhöhung sehr stark, so dass bei höheren Temperaturen, hier bereits bei 45 °C, die Diffusion eine dominante Rolle spielt. Mit diesem Befund und aus diesen Überlegungen heraus müsste es möglich sein, das 3-Prozess-Modell oder das Migrationsmodell zu bestätigen.

Im Folgenden soll anhand von System Sys 4 (Anhang B) der Einfluss der Temperatur auf die Einzelprozesse der beiden Theorien dargestellt werden.

Zur Auswertung der Messungen wurden die Kurven jeweils mit den entsprechenden mathematischen Modellen gefittet. Die Vorfaktoren der einzelnen Prozesse wurden durch den Gesamtwiderstand geteilt, so dass man jeweils den Stromwert erhalten hat, der durch den einzelnen Prozess geflossen ist. Für jeden Prozess wurden die Stromwerte der verschiedenen Temperaturen logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen (Abbildung 46) und mit einer Geradengleichung gefittet.

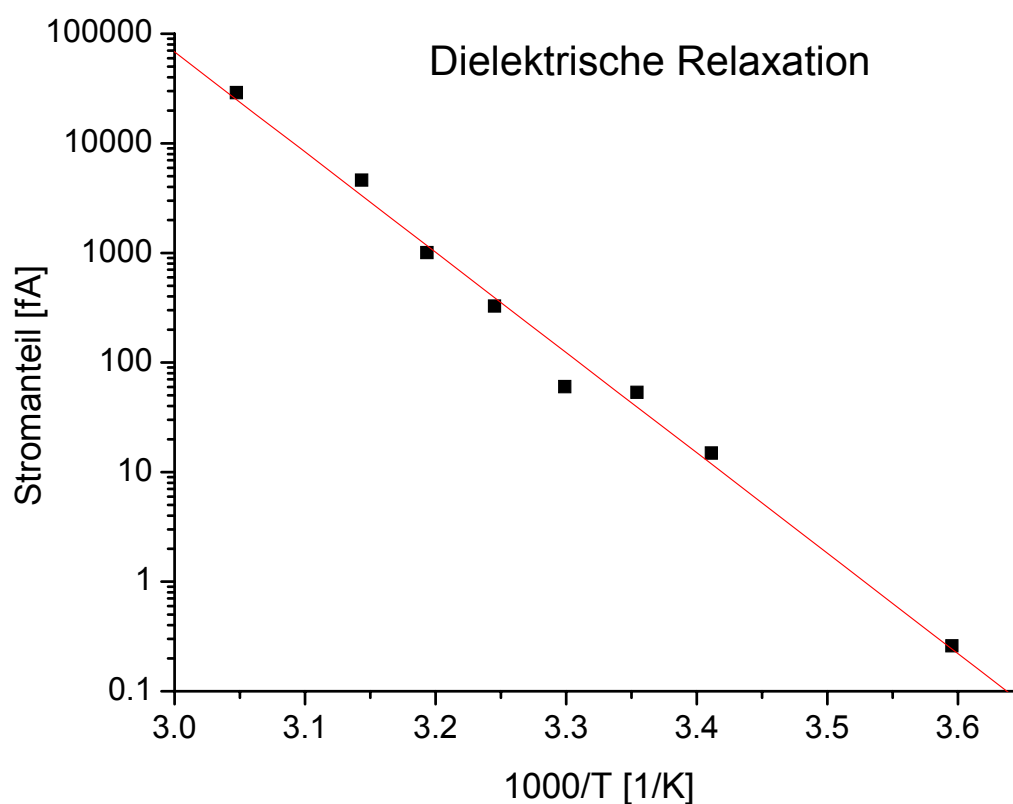


Abbildung 46: Dargestellt ist das Ergebnis der Fitauswertung der Temperaturmessungen an System Sys4. Aufgetragen ist der Stromanteil der Dielektrischen Relaxation in Abhängigkeit zu $1/T$.

Die Abhängigkeit des Widerstandes zur Temperatur ist in Formel 33 dargestellt. Durch das ohmsche Gesetz (Strom = Spannung / Widerstand) ergibt sich für die Abhängigkeit des Stromes von der Temperatur die Formel 35.

$$\text{Strom} = B * e^{-\frac{E_A}{R * T}}$$

Formel 35: Zusammenhang zwischen Strom und Temperatur; R: 8,31451J*K⁻¹*mol⁻¹, T: absolute Temperatur, E_A: Aktivierungsenergie

Um den Einfluss der Temperatur auf die Einzelprozesse genauer zu betrachten, ist in Tabelle 11 die Aktivierungsenergie der einzelnen Prozesse zusammengefasst. Je größer der Betrag der Aktivierungsenergie ist, umso stärker wächst der Stromfluss durch den entsprechenden Prozess mit steigender Temperatur.

	3-Prozess-Modell			Migrationsmodell		
Prozesse	„two step“- CTRW	Charge- Transfer	Diffusion	Diffusion	Migration	Charge- Transfer
Aktivierungsenergie [kJ/mol]	175,23	159,25	136,97	176,93	153,01	135,58
Fehler ± [kJ/mol]	7,05	13,43	15,92	11,02	26,31	19,9
Stromanteil bei 20 °C						
[fA]	12	60	153	59	33	133
%	5,3	26,7	68	26	14,7	59,1
Stromanteil bei 45 °C						
[fA]	3358	9899	13171	14773	3726	7955
%	12,7	37,5	49,8	55,9	14,1	30,1

Tabelle 11: Aktivierungsenergien der einzelnen Prozesse.

Es zeigt sich deutlich, dass die erwartete Abhängigkeit des Stromflusses von der Temperatur bei allen Prozessen der beiden unterschiedlichen Modelle vorhanden ist. Der oben dargestellte Übergang der A-Typ Messkurven zum C-Typ kann allerdings nur durch das Migrationsmodell erklärt werden:

Um das unterschiedliche Kurvenverhalten zu beschreiben, wurde angenommen, dass die Diffusion bei niedrigeren Temperaturen eine wesentlich geringere Rolle spielt, als dies bei höheren Temperaturen der Fall ist. Dieses Verhalten ist bei den in Tabelle 11 dargestellten

Ergebnissen beim Fit mit dem Migrationsmodell wieder zu finden. Bei dem 3-Prozess-Modell hingegen nimmt in dem dargestellten Beispiel der prozentuale Anteil der Diffusion bei höheren Temperaturen sogar ab, da bei diesem Modell der „two step“-CTRW Prozess die größte Aktivierungsenergie und damit auch die größte Temperaturabhängigkeit hat. Dieses Verhalten zeigte sich bei der Mehrheit der untersuchten Systeme, wobei anzumerken ist, dass die einzelnen prozentualen Anteile stark variierten. Im Gegensatz dazu zeigte sich bei allen mit dem Migrationsmodell ausgewerteten Messungen der oben dargestellte Verlauf. Dies bedeutet, dass die mathematische Formel des 3-Prozess-Modells zwar die Messkurven sehr gut fitten kann, jedoch die erhaltenen Ergebnisse nicht mit dem Modell logisch erklärt werden können. Die Aktivierungsenergien erlauben hingegen keine Entscheidung darüber, welches der beiden Modelle das bessere ist. Zum Einen liegen die unterschiedlichen Aktivierungsenergien recht nah bei einander, zum Anderen sind gerade bei der Diffusion in Festkörpern Werte zwischen 100 kJ/mol und 200 kJ/mol durchaus möglich [28], genauso wie bei Halbleitern Aktivierungsenergien in diesem Bereich bekannt sind. In der Literatur wurden keine Werte gefunden, die das eine oder das andere Modell unterstützen könnten. Verständlich ist in diesem Zusammenhang allerdings, dass die Migration eine geringere Temperaturabhängigkeit hat, als dies bei der Diffusion der Fall ist. Im Gegensatz zur Diffusion ist die Migration primär von dem Potentialfeld abhängig, was bei jeder Temperatur gleich gewesen ist. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist bei der Migration nur für die Geschwindigkeit des Abtransportes verantwortlich. Sie hat deswegen nur einen indirekten Einfluss auf den Stromanteil der Migration, indem sie das Gleichgewicht zwischen Migration, Diffusion und Charge-Transfer beeinflusst (Kapitel III.3.4.). Im Hinblick auf diesen indirekten Einfluss sollte die Diffusion, deren Stromanteil stark von der Beweglichkeit der Ladungsträger abhängig ist, eine höhere Aktivierungsenergie haben. Der Einfluss des Charge-Transfer Prozesses kann auf der Basis der oben dargestellten Ergebnisse nicht beurteilt werden. Es ist sicher anzunehmen, dass dieser Prozess eine hohe Temperaturabhängigkeit aufweist, da der Ladungsübergang von Beschichtung zum Substrat ebenfalls eine Aktivierungsenergie benötigt. Es kann hier aber nicht bewertet werden, wie groß diese Abhängigkeit im Verhältnis zu den anderen Prozessen sein müsste.

Auf Grund der durchgeführten Messungen zeigt sich, dass im Gegensatz zum 3-Prozess-Modell mit Hilfe des Migrationsmodells die Veränderungen der einzelnen Messkurven erklärt werden können. Somit ist das Migrationsmodell dem 3-Prozess-Modell bei der Interpretation der Daten vorzuziehen.

3.7. Einfluss des Quellprozesses auf die Messungen

Im Laufe dieser Arbeit wurden von den verschiedensten Systemen Quellungskurven aufgenommen. Exemplarisch wird im Folgenden die Messung des Quellvorganges von System Sys 3 mit einer 0,1 M KNO₃-Lösung diskutiert. Es wurde eine Anregungsspannung von 100 mV gewählt, die Anregungszeit betrug 500 Sekunden, die Messzeit 300 Sekunden und die Pausezeit 100 Sekunden. Es wurden insgesamt 30 Zyklen aufgenommen. Das bedeutet, dass das System über eine Zeitspanne von 15 Stunden untersucht wurde und jede halbe Stunde ein Messzyklus beendet war. Die Schichtdicke war an der Messstelle etwas größer als in Tabelle 18 (Anhang B) angegeben und betrug $190 \pm 15 \mu\text{m}$.

Durch die Wasseraufnahme verändert sich neben der Dielektrizitätszahl auch die spezifische Leitfähigkeit der Beschichtung. Wasser hat eine wesentlich höhere Leitfähigkeit als die Beschichtung selbst. Bei der Wasseraufnahme nimmt die Leitfähigkeit der Beschichtung somit zu und der Widerstand des Systems sinkt. Neben dem Einfluss der höheren Leitfähigkeit des Wassers werden durch die Wasseraufnahme auch neue leitende Pfade gebildet, die ebenfalls zu einer Widerstandsreduzierung führen. Außer diesen beiden Vorgängen gibt es noch einige weitere, wie zum Beispiel die Wechselwirkung zwischen den polaren Gruppen der Beschichtung mit dem Wasser, die durch die Wasseraufnahme beeinflusst werden. Diese Vorgänge können aber im Vergleich zu den oben genannten vernachlässigt werden. Die gemessenen Widerstände sind in Tabelle 12 auszugsweise zusammengestellt.

Messzyklus	3	5	7	9	11	15	30
Zeit [h]	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	7,5	15
Widerstand [GΩ]	70,73	67,54	58,27	55,41	51,82	51,60	51,62

Tabelle 12: Zusammenstellung einiger Widerstandswerte in Abhängigkeit zur Quellzeit des Systems Sys3.

Auf Grund der starken Änderung des Systems am Anfang der Wasseraufnahme können oftmals die ersten Messzyklen nicht ausgewertet werden, da hier noch kein ausreichend stabiles System während der Messzeit vorhanden ist. Bei den hier dargestellten Messungen war ein Auswerten erst bei dem 3. Messzyklus, das heißt nach 1,5 Stunden Gesamtmesszeit,

möglich. Die Wasseraufnahme war bereits nach 7,5 Stunden abgeschlossen. Zu sehen ist dies am Widerstand, der nach dieser Zeit gleich dem Endwiderstand nach 15 Stunden ist.

Zur Auswertung der Messkurven wurden die Kurven der Zyklen 3, 5, 7, 9, 11 und 15 herangezogen. Die Kurven wurden jeweils mit dem 3-Prozess-Modell und dem Migrationsmodell gefittet. Die dabei erhaltenen Vorfaktoren der einzelnen Prozesse wurden, wie bei den vorherigen Auswertungen, durch den Gesamtwiderstand geteilt, so dass man jeweils den Stromwert erhalten hat, der durch den einzelnen Prozess geflossen ist. Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 47 dargestellt.

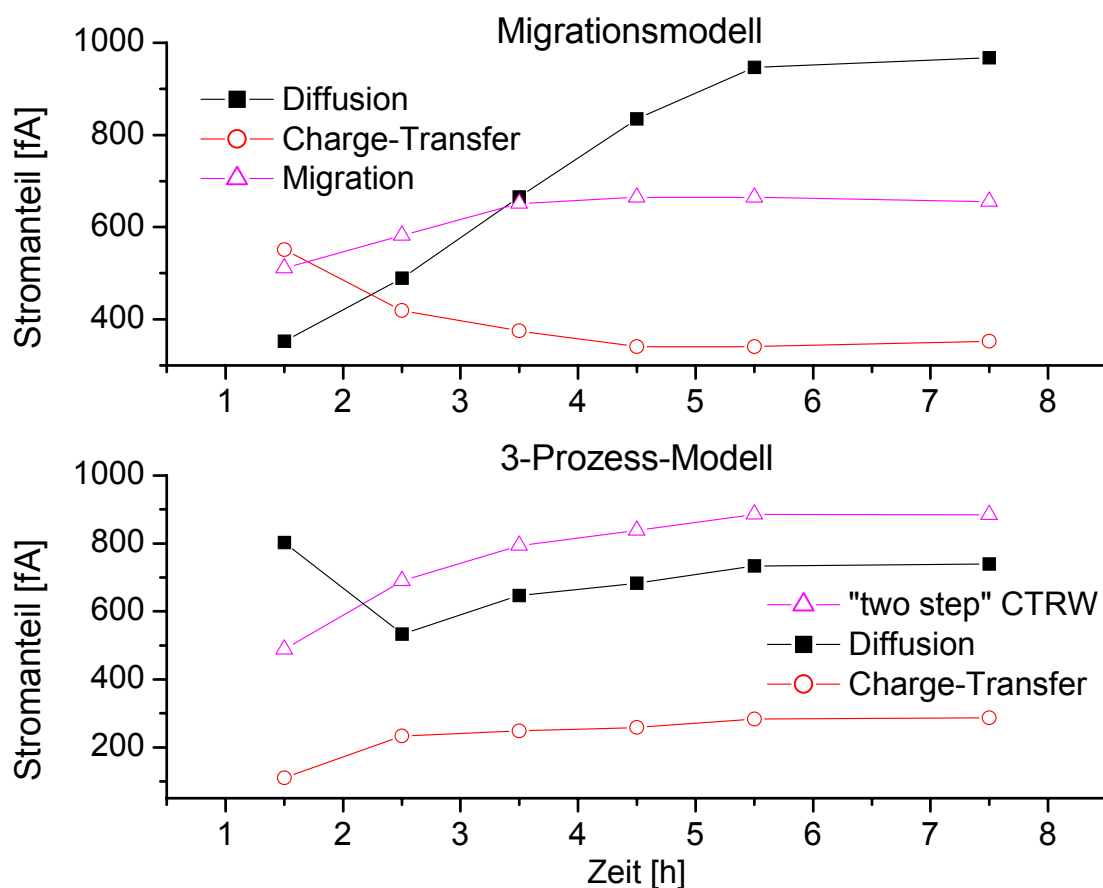


Abbildung 47: Dargestellt sind die Stromanteile der einzelnen Prozesse in Abhängigkeit von der Quellzeit.

Betrachtet man die einzelnen Modelle, so fällt auf, dass bei dem 3-Prozess-Modell der Stromanteil jedes einzelnen Prozesses mit der Wasseraufnahme steigt. Erklärt werden kann dies dadurch, dass die Leitfähigkeit durch die Wasseraufnahme erhöht wird, welche auch eine erhöhte Diffusion von Ladungsträgern sowie eine größere Anzahl an Dipolen in der Beschichtung bedingt. Entsprechend befinden sich auch mehr Ladungsträger an der Grenzschicht, weshalb der Charge-Transfer Prozess einen erhöhten Stromanteil hat.

Die Ergebnisse der Auswertung mit dem Migrationsmodell können dadurch erklärt werden, dass zu Beginn der Quellung nur ein sehr geringer Anteil an Elektrolytlösung in der Beschichtung vorhanden ist und entsprechend die Diffusion nur sehr schwach ausgeprägt sein kann. Der größte Teil der aufgebauten Spannung und damit der überwiegende Teil der gespeicherten Ladung kann deswegen nur durch den direkten Ladungsübergang (Charge-Transfer Prozess) fließen. Bedingt durch die extrem gehemmte Diffusion kann der überwiegende Rest nur durch die Migration, die im wesentlichen von dem Potentialfeld abhängig ist, abtransportiert werden. Im Laufe der Quellung wird die Diffusion und die Migration durch den Anstieg an Elektrolytlösung in der Beschichtung stark begünstigt, wodurch der Ladungstransport durch den Charge-Transfer Prozess an Bedeutung verliert. Das Verhältnis von Diffusion und Migration wird durch die Hemmung der Bewegung der Ladungsträger bestimmt. Desto weiter die Quellung voranschreitet, desto besser können sich diese bewegen und desto größer wird der Einfluss der Diffusion. Dies führt zu dem in Abbildung 47 oben dargestellten Verlauf der einzelnen Prozesse.

Die Messkurven dieser Versuchsreihe können durch beide Modelle beschrieben und erklärt werden. Im Gegensatz zu der Temperaturabhängigkeit der Messkurven kann hier jedoch nicht entschieden werden, welches der beiden das geeignetere ist. Entsprechend den Ergebnissen der letzten beiden Versuchsreihen können die beiden Modelle mathematisch die Messkurven gleich gut fitten, aber nur das Migrationsmodell ist in der Lage, die Variation der Parameter bei den einzelnen Experimenten logisch zu erklären. Deswegen ist das 3-Prozess-Modell in der hier dargestellten Form nicht geeignet, um die Experimente zu interpretieren.

3.8. Diskussion

Die Relaxationsvoltammetrie (RV) ist eine neue Messtechnik zur Untersuchung von Barrierebeschichtungen im Bereich Korrosionsschutz, die erst seit ein paar Jahren zum Einsatz kommt. Ein entscheidender Vorteil der Messtechnik der Relaxationsvoltammetrie folgt aus der hohen Anzahl von Messpunkten (1800) im Vergleich zur Impedanzspektroskopie (ca. 60), was eine wesentlich genauere Anpassung von Modellparameter an Messdaten erlaubt. Dadurch werden systematische Abweichungen leichter erkannt als bei der Auswertungen der Impedanzkurven. Es ist eine sehr sensitive Messtechnik, die wesentlich stabilere Messbedingung benötigt, als es bei der Impedanzspektroskopie der Fall ist. Dies wird bedingt durch die relativ lange Messzeit, die bis zu einer halben Stunde betragen kann, in der sich das System nur unwesentlich verändern darf. Bei Messungen, wie sie zum Beispiel bei der Untersuchung des Quellungsverhaltens von Beschichtungen notwendig sind, ist dies erst nach einer langen Einstellzeit zu erreichen (siehe letztes Kapitel). Das kann bedeuten, dass gerade die am meisten interessierenden Vorgänge nicht oder nicht genau genug erfasst werden können. Die benötigte Zeit zum Erreichen eines stabilen Systems bei Temperaturänderung oder beim Quellungsprozess ist bei beiden Messtechniken gleich und kann einige Stunden dauern. Dazu kommt jedoch auch noch die Zeit, die das System benötigt, um ein für die Messung ausreichend stabiles Ruhepotential zu haben. Das kann bei RV-Messungen erheblich länger dauern, als dies bei Impedanzmessungen der Fall ist. Bei sehr hochohmigen Beschichtungen dauert dieser Vorgang ebenfalls mehrere Stunden. Der Zeitvorteil bei der Impedanzspektroskopie kommt dadurch zustande, dass bei Messungen das System permanent einer äußeren Spannung ausgesetzt ist und insbesondere im hochfrequenten Messbereich das System quasi fixiert wird, so dass die Messung einer Änderung des Systems entgegenwirkt. Dies gilt auch, wenn kein festes Potential als Ruhepotential eingestellt wird, da sich in diesem Fall das Messgerät selbst ein Ruhepotential (letzter Potentialwert bei ausgeschaltetem Potentiostaten vor Beginn der Messung) als festes Bezugspotential wählt. Das Ruhepotential hat dadurch bei Messungen mit der Impedanzspektroskopie nicht die Bedeutung, die es bei RV-Messung hat, weshalb bereits wesentlich früher mit der Messung begonnen werden kann. Bei RV-Messungen wird das System während der Messzeit sich selbst überlassen und mögliche Veränderungen können sich dadurch ungehindert auswirken. Deswegen muss gewährleistet sein, dass sich das Ruhepotential während der gesamten Messzeit nicht verändert. Dies bedeutet, dass man vor der Messung die Veränderung des Ruhepotentials beobachten muss und eine Messung erst

gestartet werden kann, wenn das Potential während einer der anschließenden Messung entsprechenden Zeitspanne stabil ist. Dieser messtechnische Nachteil bedeutet natürlich auch, dass die RV-Messmethode wesentlich empfindlicher auf Veränderungen und Störungen reagiert. Die Frage ist allerdings, ob diese Sensibilität bei den durchgeführten Messungen überhaupt erwünscht ist. Diesbezüglich sollten die Vor- und Nachteile der einzelnen Messmethoden anhand der Problemstellung, die der jeweiligen Untersuchung zu Grunde liegt, diskutiert werden, und daraufhin die geeignetste Methode ausgewählt werden.

Bei Dummymessungen liefert die Relaxationsvoltammetrie und die Impedanzspektroskopie gleichwertige Ergebnisse. Bei solchen Messungen besitzt die Impedanzspektroskopie eine etwas größere Messgenauigkeit, wenn es um die Ermittlung der Werte der eingesetzten Kondensatoren geht, dafür hat die Relaxationsvoltammetrie eine etwas größere Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Widerstandswerte. RV erlaubt aufgrund der hohen Empfindlichkeit, Messgenauigkeit und Anzahl an Messpunkten eine wesentlich verbesserte und vertiefte Untersuchung von Prozessen, die in Beschichtungen ablaufen, welche über den Zeitraum der Messung einen quasistationären Zustand erreicht haben. Bei den Experimenten hat sich gezeigt, dass die RC-Modelle aus Kapitel III.2. nicht für die Interpretation von RV-Messungen an Barrierebeschichtungen geeignet sind. Dabei wird deutlich, wie unterschiedlich die Messmethoden der Relaxationsvoltammetrie und der Impedanzspektroskopie sind. Auf Grund der langen Relaxationszeiten hat die Diffusion und die Migration bei den RV-Messungen einen dominanten Einfluss auf die Messung, wodurch der Einfluss der Schichtkapazität auf die Messkurve sehr gering wird. Entsprechend schwierig ist es, diesen Einfluss messtechnisch zu erfassen. Der Widerstand hingegen wird bei der Relaxationsvoltammetrie bei konstanter Spannung gemessen, weshalb eine sehr genaue Bestimmung möglich ist, die der Bestimmung von Widerständen bei Dummymessungen gleicht. Bei der Impedanzspektroskopie zeigt sich bei der Widerstandsbestimmung von Barrierebeschichtungen die gleiche Schwierigkeit wie bei Dummymessungen. Dies resultiert primär daraus, dass bei der Impedanzspektroskopie selten ein vergleichbar tiefer Frequenzbereich mit gemessen wird beziehungsweise die Messgeräte in diesem Frequenzbereich ungenauer als das eingesetzte RV-Messgerät sind. Die Bestimmung der Schichtkapazität ist bei Messungen mit der Impedanzspektroskopie relativ unproblematisch. Hierbei zeigt sich auch der erwartete antiproportionale Zusammenhang zwischen Kapazität und Schichtdicke (Kapitel III.1.4.3.). Der Unterschied der beiden eingesetzten Messmethoden wird hierdurch am deutlichsten erkennbar. Während bei der Relaxationsvoltammetrie die

langsameren Vorgänge überwiegen, die nur bei sehr kleiner Frequenz zum Tragen kommen, spielen diese Vorgänge bei der Impedanzspektroskopie, zumindest im hochfrequenten Messbereich, praktisch keine Rolle. Wegen des schnell wechselnden Potentialfeldes kann durch Diffusion und Migration nur eine sehr geringe Verschiebung der einzelnen Ladungsträger erfolgen. Dementsprechend verhält sich die Beschichtung im hochfrequenten Bereich so, als ob fast ausschließlich die kapazitive Eigenschaft der Beschichtung den Messverlauf bestimmt. Dies ändert sich im Frequenzbereich unterhalb von 1 kHz. Hier haben die Diffusion und die Migration einen immer größeren Anteil, was dazu führt, dass die Messkurven in diesem Bereich nicht oder nur teilweise durch RC-Ersatzschaltbilder erklärt werden können.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass sich die Relaxationsvoltammetrie und die Impedanzspektroskopie ideal ergänzen. Während es durch die Impedanzspektroskopie möglich ist, die schnellen Vorgänge im hochfrequenten Bereich des Spektrums zu analysieren, ermöglicht die Relaxationsvoltammetrie die Untersuchung von langsamen Vorgängen, die erst im tieffrequenten Bereich eine dominante Rolle spielen.

Ein großes Problem beim Einsatz der Relaxationsvoltammetrie ist der in Kapitel III.3.5. dargestellte Sachverhalt, dass die RV-Messungen stark von der betreffenden Messstelle abhängig sind. Durch die Inhomogenität der Materialien sind Vergleichsmessungen und Versuchswiederholungen zur Verifikation der Ergebnisse sehr schwierig. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die RV-Messmethode keine reproduzierbaren Ergebnisse liefert. Bei Messungen an der gleichen Messstelle sind die Messungen sehr gut reproduzierbar. Insbesondere der in Kapitel III.3.5. dargestellte Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Aktivierungsenergie beweist die Genauigkeit und die Verlässlichkeit dieser Methode. Allerdings stellt die Messstellenabhängigkeit der RV-Messmethode eine große Herausforderung bei der Untersuchung von Barrierebeschichtungen dar. Zumindest muss bei der Verwendung dieser Technik die Problematik der Messstellenabhängigkeit beachtet werden und stellt dadurch hohe Anforderungen an die Präparation von Proben. Die in Kapitel III.4. dargestellten Anwendungen belegen, wie die Methode zur Beantwortung gezielter Fragestellungen genutzt werden kann. Außerdem ist es sicherlich möglich, mit dieser Technik Systeme zu untersuchen, die homogener sind, als dies bei den untersuchten Beschichtungen der Fall ist.

Ein großer Vorteil der Relaxationsvoltammetrie gegenüber der Impedanzspektroskopie ist die Möglichkeit, die Messungen mit einem der beiden in Kapitel III.3. dargestellten Modelle (Migrationsmodell und 3-Prozess-Modell) auszuwerten. Im Gegensatz zu den Modellen, die bei der Auswertung von Impedanzdaten zur Verfügung stehen, können bei der RV-Messung praktisch alle Messkurven mit ein und dem selben Modell ausgewertet werden. Selbst wenn das System große Veränderungen durchläuft, wie dies bei der Temperaturvariation (Kapitel III.3.6.) und bei den Untersuchungen des Quellungsvorganges (Kapitel III.3.7.) der Fall ist, kann das Modell beibehalten werden, ohne dass dies zu ungenauen Ergebnissen führt. Bei Impedanzmessungen muss das Modell dem geänderten System angepasst werden, so dass es vorkommen kann, dass man drei oder mehr Modelle benötigt, um alle Messkurven einer Messreihe mit der gleichen Fitgenauigkeit auswerten zu können. Beschränkt man sich nur auf ein Modell, so können häufig nur diejenigen Elemente eines Ersatzschaltbildes ausgewertet werden, deren Fehler bei den Auswertungen aller Einzelmessungen einer Messserie gering ist. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass auch das zur Auswertung der RV-Messungen benutzte Migrationsmodell und das 3-Prozess-Modell unvollständig sind. Bei der Temperaturvariation zeigt sich, dass die Messkurven mit dem 3-Prozess-Modell nicht logisch erklärt werden können, was darauf zurückgeführt werden kann, dass bei diesem Modell die Migration vollständig vernachlässigt wird. Dies kann wegen dem großen Potentialgradienten, der in der Beschichtung vorhanden ist, nicht korrekt sein. Fügt man bei dem 3-Prozess-Modell eine weitere Funktion zur Beschreibung der Migration an, so werden die Ergebnisse der Auswertungen trotz zweier weiterer Parameter nicht besser, weshalb diese Modifizierung des Modells keinen Sinn macht.

Bei dem Migrationsmodell hingegen fehlt der Anteil eines idealen Kondensators. Bei dem 3-Prozess-Modell ist dieser Anteil in dem „two step“-CTRW Prozess enthalten, der wie im Kapitel III.3.3. gezeigt, ein sehr ähnliches Verhalten hat, wie dies bei einem Kondensator der Fall ist. Beim Migrationsmodell könnte es sein, dass der Charge-Transfer Prozess den Anteil des Kondensatorverhaltens mit beschreibt. Geht man davon aus, dass sich ein geringer Anteil bei den Messungen an Beschichtungen wie ein idealer Kondensator verhält, so müsste dieser den gleichen mathematischen Ausdruck haben, wie es der Charge-Transfer Prozess in dem Migrationsmodell hat. Somit wäre in diesem Fall der mathematische Ausdruck für den Charge-Transfer Prozess eine Mittelung zwischen diesen beiden Prozessen. Ein Indiz dafür ist die lange Abklingzeit des Charge-Transfer Prozesses bei tiefen Temperaturen und zu Beginn eines Quellungsvorganges. Theoretisch sollte dieser Prozess innerhalb weniger Sekunden

vollständig abgeklungen sein. Bei dem Migrationsmodell kann dies bis zu dreißig Sekunden dauern. Gerade am Anfang einer Quellung (Kapitel III.3.7.) dürfte der Anteil eines Kondensatorverhaltens recht groß sein und mit zunehmender Wasseraufnahme abnehmen. Dies wäre damit eine weitere Erklärung für das Verhalten des Stromanteils des Charge-Transfer Prozesses, welches in Abbildung 47 dargestellt ist. Aber auch für das Migrationsmodell gilt, dass die Einfügung einer weiteren Funktion in die theoretische Modellbeschreibung nicht zu einer Verbesserung der Ergebnisse führt, sondern hierdurch nur zusätzliche Parameter eingeführt würden. Bisher wurde kein einheitliches Modell gefunden, das für die gemeinsame Auswertung von RV- und Impedanzspektroskopiemessungen geeignet ist. Auch die Übertragung der Ergebnisse von RV-Messungen auf Impedanzmessungen bzw. umgekehrt ist noch nicht möglich. Zum Erreichen dieses Zieles werden noch viele Experimente und theoretische Überlegungen notwendig sein.

4. Anwendungen zur Untersuchung von Beschichtungen

Im Laufe dieser Arbeit wurden weit über 3.000 Impedanzmessungen und über 2.500 RV-Messungen durchgeführt. In diesem Kapitel sollen aber nur diejenigen Untersuchungsmethoden vorgestellt werden, die zum Einen reproduzierbare Ergebnisse liefern und zum Anderen eine Differenzierung zwischen verschiedenen Beschichtungen erlauben. Der Grossteil der Messungen wurde zur Optimierung und Verifizierung der verschiedenen Ergebnisse benötigt. Es wurden auch viele Untersuchungsmethoden ausprobiert und begleitende Messungen zu klassischen Untersuchungen vorgenommen, die den oben angesprochenen Kriterien nicht immer genügten und die deswegen in dieser Arbeit auch nicht näher erwähnt werden.

4.1. Wasseraufnahme von Beschichtungen

4.1.1. Theorie

Hochohmige Beschichtungen werden im Korrosionsschutz als Barrierebeschichtungen eingesetzt. Sie sollen das Eindringen von Wasser, Sauerstoff und anderen korrosiven Medien vermindern. Gleichzeitig besitzen die Beschichtungen spezielle Pigmente, die den Prozess der Korrosion verlangsamen oder ganz verhindern sollen. Ohne Wasser gibt es praktisch keine Oberflächenkorrosion und deswegen war es sehr lange Zeit erklärtes Ziel der Industrie, Beschichtungen zu entwickeln, die kein oder nur sehr wenig Wasser an die zu schützende Oberfläche lassen. Um dies zu quantifizieren wurde die Wasserdampfdurchlässigkeit und die Wasseraufnahme von Beschichtungen benutzt. Dabei wird die Wasseraufnahme meist gravimetrisch bestimmt. Es ist aber auch möglich, die Wasseraufnahme über die Änderung der Schichtkapazität beim Quellungsprozess mit Hilfe der Impedanzspektroskopie zu bestimmen. Diese Methode soll in diesem Kapitel dargestellt werden. Schon seit längerem ist allerdings bekannt, dass die Wasseraufnahme sehr stark von der Pigmentierung der Beschichtung abhängig ist [29], [30]. Dies hat zur Folge, dass es Korrosionsschutzbeschichtungen gibt, die pigmentiert eine höhere Wasseraufnahme haben als dieselben Beschichtungen ohne Pigmente. In einigen Fällen existiert sogar ein linearer Zusammenhang zwischen der Pigmentvolumenkonzentration (PVK) und der Wasseraufnahme [30]. Wegen dieser Erkenntnis wird zwar immer noch die Wasserdampfdurchlässigkeit einer Beschichtung als Qualitätsmerkmal angesehen, jedoch nicht mehr die Wasseraufnahme.

Bei der Bestimmung der Wasseraufnahme mit Hilfe von Impedanzmessungen wird die Änderung der Schichtkapazität während des Quellvorganges ermittelt. Dabei wird angenommen, dass die Änderung der Kapazität durch das Eindringen von Wasser verursacht wird. Diese Änderung wird durch die unterschiedliche Dielektrizitätskonstante von Wasser und der untersuchten Beschichtung hervorgerufen. Die Dielektrizitätskonstante von Beschichtungen ist sehr unterschiedlich und hängt neben dem Bindemittel auch von der Pigmentierung und den Füllstoffen ab. Die Dielektrizitätskonstante von freiem Wasser ist 80 (bei 20 °C) [27]. Um die Wasseraufnahme und insbesondere auch die Dielektrizitätszahl der Beschichtung selbst zu bestimmen, ist es notwendig, den gesamten Quellvorgang zu messen. Dies wird dadurch gewährleistet, dass alle 10 Minuten ein Impedanzspektrum von 100 Hz bis 100 kHz (mit 5 Messpunkten pro Frequenzdekade und 5 Messungen pro Messpunkt) während des Quellungsprozesses aufgenommen wird. Aus den einzelnen Spektren wird dann mit Hilfe von Formel 5 die Schichtkapazität zum Zeitpunkt der einzelnen Messungen bestimmt. Zur Bestimmung des Kapazitätswertes nimmt man den Impedanzwert bei einer Frequenz zwischen 1 kHz und 100 kHz. Eine weitere Möglichkeit ist es, den hochfrequenten Bereich mit einem einfachen Modell zu fitten, das neben einem Schichtwiderstand oder einer Warburgimpedanz sowie eventuell einem Elektrolytwiderstand auch einen Kondensator oder ein CPE-Element enthält, mit welchem die Schichtkapazität ermittelt werden kann.

$$C = \frac{1}{2\pi f * \text{Im}(z)}$$

C : Kapazität
 Im(z) : Imaginärteil der Impedanz
 f : Frequenz

Formel 5

Aus den ermittelten Kapazitätswerten wird unter Benutzung der Formel 36 die Dielektrizitätszahl der Beschichtung zu den jeweiligen Quellungszeiten errechnet.

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A}$$

C : Kapazität
 ϵ_0 : elektrische Feldkonstante: $8,85419 \cdot 10^{-12}$ F/m
 ϵ_r : Dielektrizitätskonstante
 A : Fläche
 d : Abstand

Formel 36

Trägt man die errechneten Dielektrizitätszahlen gegen die Quellungszeit auf (Abbildung 48), so erhält man eine Kurve, die das gleiche Kurvenverhalten zeigt, wie dies bei einer Ladekurve

eines Kondensators zu beobachten ist. Übertragen auf das Quellungsverhalten einer Beschichtung entspricht der Ladungszuwachs beim Kondensator der Wasseraufnahme einer Beschichtung. Zu Beginn der Quellung ist das Bestreben der Beschichtung Wasser aufzunehmen am größten und wird mit zunehmenden Wassergehalt der Beschichtung immer geringer, bis die maximale Wasseraufnahme erreicht ist. Entsprechend zeigte sich, dass es möglich ist, die Wasseraufnahme mit Hilfe einer Kondensatorladefunktion zu fitten. Da jedoch nicht die Wasseraufnahme an sich, sondern der Verlauf der Dielektrizitätszahl gemessen wird, startet der Kurvenverlauf nicht bei Null, sondern bei dem Dielektrizitätszahlenwert, der der Beschichtung vor dem Quellvorgang entspricht. In Formel 37 ist diese Funktion dargestellt. In Abbildung 48 ist ein Fit einer Quellungskurve dargestellt.

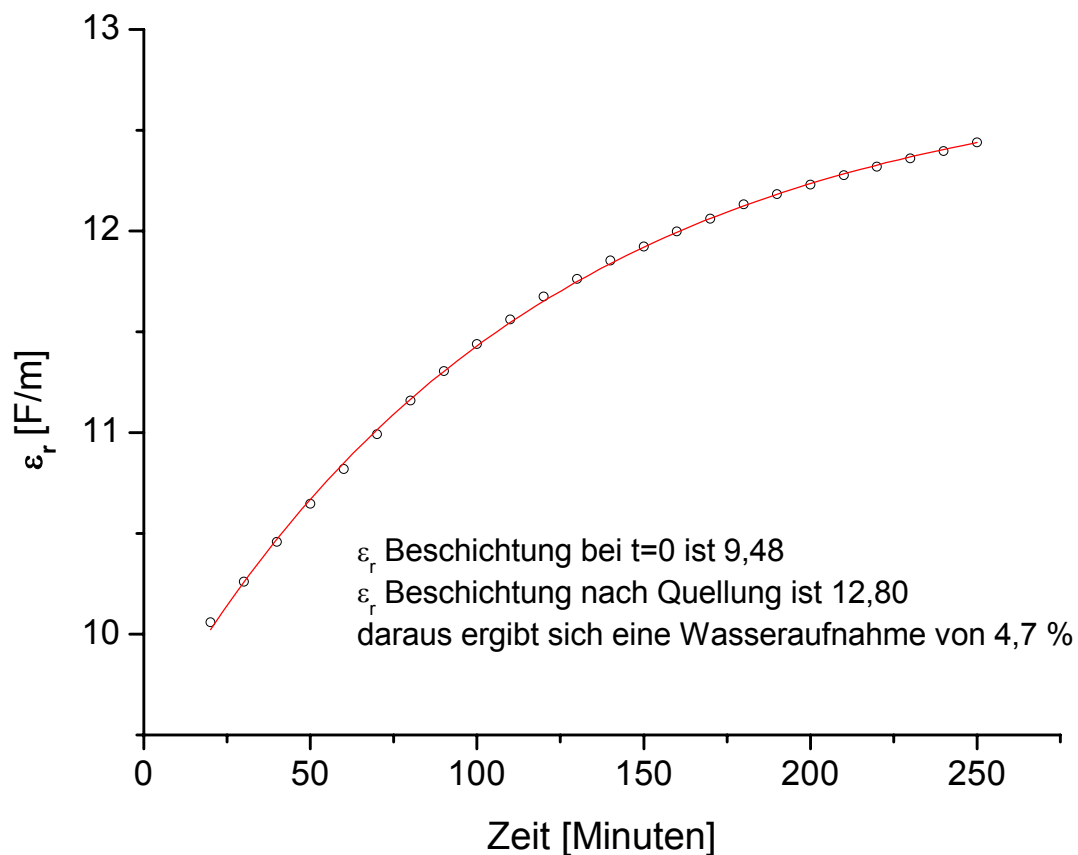


Abbildung 48: Quellungskurve gemessen an System Sys4. Dargestellt ist die mit Formel 23 berechnete Dielektrizitätskonstante als Funktion der Zeit (o) und die Fitkurve (-) aus Formel 24 zur Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten zum Zeitpunkt $t = 0$ bzw. zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstantenänderung.

$$\epsilon_r(t) = \epsilon_r(t=0) + [\epsilon_r(t=0) - \epsilon_r(t=\infty)] \cdot [1 - e^{-\lambda \cdot t}]$$

ϵ_r	: Dielektrizitätszahl
λ	: Zeitkonstante des Quellprozesses
t	: Zeit
$\epsilon_r(t=0)$: Dielektrizitätszahl der Beschichtung vor dem Quellvorgang
$\epsilon_r(t=0) - \epsilon_r(t=8)$: Änderung der Dielektrizitätszahl während des gesamten Quellprozesses

Formel 37: Formel zur Beschreibung der Änderung der Dielektrizitätszahl beim Quellvorgang.

Aus den Werten $\epsilon_r(t=0)$ und $\epsilon_r(t=8)$ sowie der Dielektrizitätszahl von Wasser kann die Wasseraufnahme errechnet werden (Formel 38).

$$\text{Wasseraufnahme (\%)} = \frac{\epsilon_r(t=\infty) - \epsilon_r(t=0)}{80 - \epsilon_r(t=0)}$$

$\epsilon_r(t=0)$:	Dielektrizitätszahl der Beschichtung vor dem Quellvorgang
$\epsilon_r(t=8)$:	Dielektrizitätszahl der Beschichtung nach dem Quellvorgang

Formel 38: Formel zur Bestimmung der Wasseraufnahme

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Wasseraufnahme setzt voraus, dass die Quellung keine Änderung der Schichtdicke bewirkt, was bei den untersuchten Systemen der Fall war und auch bei anderen Untersuchungen festgestellt werden konnte, bei denen die Wasseraufnahmebestimmung mit Hilfe der Impedanzspektroskopie auch gravimetrisch überprüft wurde [31].

Die Wasseraufnahme hat heute keine Bedeutung mehr bei der Beurteilung von Beschichtungen. Es gibt allerdings Verfahren, bei denen die Änderung der Wasseraufnahme über die Zeit in Folge von Bewitterung als Beurteilung des Korrosionsschutzes herangezogen wird. Zusätzlich kann die Temperaturabhängigkeit der Wasseraufnahme ausgenutzt werden, um ein Testverfahren für Beschichtungen zu entwickeln. Beispielsweise hat System Sys3 (Tabelle 18 Anhang B) bei 5 °C eine Wasseraufnahme von 0,5 %. Bei 30 °C hingegen beträgt die Wasseraufnahme bereits 4,5 %. Kühlt man das System wieder auf 5 °C ab, so enthält die Beschichtung wieder nur 0,5 % Wasser. Diese Reversibilität der Wasseraufnahme einer Beschichtung ist davon abhängig, wie gut Wasser eindringen bzw. abgegeben werden kann. In der Praxis treten solche Belastungen auch auf. Gerade im Frühjahr und im Herbst können dunkle Beschichtungen im Außenbereich durch die Sonne leicht Temperaturen über 40 °C

erreichen und in der Nacht kann die Temperatur bis unter den Gefrierpunkt fallen. Befindet sich noch Wasser auf Grund des letzten Regens oder durch Taubildung auf der Beschichtungsoberfläche, dann wird klar, dass das oben beschriebene Experiment einer praxisnahen Belastung entspricht. Probleme können bei dieser Art der Belastung auftreten, wenn das Wasser bei Temperaturniedrigung nicht wieder vollständig aus der Beschichtung austritt. Dies kann dazu führen, dass sich bei einer wiederholten Belastung Wasser ansammelt und die Beschichtungsstrukturen dadurch gestört werden. Das Wasser in der Beschichtung kann dann zu Poren, Blasen oder zu anderen negativen Einflüssen auf die Schichtintegrität führen. Neben den Einflüssen, welche die Wasseraufnahme mit sich bringt, kann die Beschichtung auch direkt geschädigt werden [32]. Diese Schädigung ist auf den beschleunigten physikalischen und chemischen Alterungsprozess bei erhöhter Temperatur zurückzuführen. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Effekt, wenn eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) der untersuchten Beschichtungen gewählt wird. Oberhalb dieser Temperatur verliert die Beschichtung nahezu vollständig ihre Barriereeigenschaft, was zu einer starken Zunahme von Diffusion und zu einer überdurchschnittlichen Wasseraufnahme und Alterung führt [33].

Das im Folgenden dargestellte Testverfahren hat als Ziel, die Reversibilität der Wasseraufnahme bzw. Wasserabgabe von Beschichtungen bei Temperaturänderung zu untersuchen. Es ähnelt dem Verfahren von Bierwagen [32], bei dem allerdings nicht die Wasseraufnahme untersucht wurde, sondern die Veränderung der Beschichtung bei Überschreiten der Glasübergangstemperatur. Bei dem Testverfahren von Bierwagen wird primär die Veränderung der Impedanzwerte von Impedanzspektren bei einer Frequenz von 0,1 Hz bzw. die Veränderung der Widerstandswerte, die mit Hilfe der Elektrochemischen Rauschanalyse gemessen wurden analysiert, und es werden auf Basis dieser Ergebnisse Rückschlüsse auf das Korrosionsschutzverhalten der Beschichtungen gezogen. Auf Grund der Erkenntnisse aus Kapitel III.3. kann davon ausgegangen werden, dass bei erhöhter Temperatur und einer Frequenz von 0,1 Hz der Anteil von Diffusion und Migration nicht mehr vernachlässigt werden kann. Diese Prozesse können aber wesentlich besser mit Hilfe der Relaxationsvoltammetrie untersucht werden. Die Ergebnisse einer solchen Versuchsreihe werden am Ende dieses Kapitels diskutiert. Die Stärke der Impedanzspektroskopie liegt im hochfrequenten Messbereich, in welchem die Veränderung der Schichtkapazität mit Temperaturvariation, hervorgerufen durch die Änderung des Wassergehaltes in der Beschichtung, gut zu verfolgen ist. Aus diesem Grund wird in dem folgenden Testverfahren

die Kapazitätsänderung bei Temperaturvariation als Maß für den unterschiedlichen Wassergehalt einer Beschichtung untersucht.

4.1.2. Das Testverfahren

Für die Experimente wurden die gleichen Beschichtungen untersucht, die in Tabelle 18 Anhang B als Systeme Sys1 – 10 aufgeführt sind. Es fand jeweils eine Doppelbestimmung statt. Die Beschichtungen wurden auf glattem Stahl appliziert. Das Testverfahren besteht aus zwei Schritten. Zum Einen aus einem Vorversuch, in dem nachgeprüft wird, welcher Temperaturbereich geeignet ist. Das bedeutet, es werden Impedanzspektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und anschließend analysiert, ob es in diesem Temperaturbereich sprunghafte Veränderungen gibt, die auf das Überschreiten der Glasübergangstemperatur hindeuten. Ist dies der Fall, so muss ein kleinerer Temperaturbereich gewählt werden, da einige Beschichtungen bei dem Experiment über der Glasübergangstemperatur belastet werden und andere nicht und hierdurch das Ergebnis verfälscht werden könnte. Dieser Sachverhalt, den Bierwagen in seinem Testverfahren [33] beschreibt, konnte bei den durchgeführten Experimenten nicht beobachtet werden. Grund hierfür könnte die Zusammensetzung der einzelnen Beschichtungen sein. Da die Beschichtungen aus einer Vielzahl von Einzelkomponenten bestehen, die jeweils andere Glasübergangstemperaturen haben, ist ein Effekt einer bestimmten Glasübergangstemperatur nicht auszumachen. Selbst bei DSC-Messungen (mit dem Gerät DSC 7 von Perkin-Elmer), die diese Versuchsreihe begleitet haben, konnten keine eindeutigen Glasübergangstemperaturen bestimmt werden. Die Vorversuche sollten trotzdem durchgeführt werden, da nur so sicher gestellt werden kann, dass kein System das oben beschriebene Verhalten zeigt. Zum Anderen besteht das Verfahren aus der eigentlichen Messung, bei dem die Fähigkeit der reversiblen Wasseraufnahme und Wasserabgabe einer Beschichtung bei Temperaturvariation untersucht wird.

Vorversuch:

Die Messungen wurden mit einer Harrison Elektrolytlösung durchgeführt (0,05 % NaCl + 0,35 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Die Messstellen wurden 3 Tage lang bei 23 °C mit der Elektrolytlösung belastet. Anschließend begann der Messzyklus:

- 2 Stunden temperieren bei 15 °C, Impedanz-Messung,
- 2 Stunden temperieren bei 20 °C, Impedanz-Messung,
- 2 Stunden temperieren bei 25 °C, Impedanz-Messung,
- 14 Stunden lagern bei 25 °C,
- 2 Stunden temperieren bei 30 °C, Impedanz-Messung,
- 2 Stunden temperieren bei 35 °C, Impedanz-Messung,
- 2 Stunden temperieren bei 40 °C, Impedanz-Messung,
- 14 Stunden lagern bei 25 °C,
- 2 Stunden temperieren bei 45 °C, Impedanz-Messung,
- 2 Stunden temperieren bei 55 °C, Impedanz-Messung,
- 2 Stunden temperieren bei 85 °C, Impedanz-Messung.

Bei den Impedanzmessungen wurde ein Spektrum von 0,1 Hz bis 100 kHz mit 5 Messpunkten pro Frequenzdekade und 5 Messungen pro Messpunkt aufgenommen. Die Amplitude betrug 20 mV.

Ergebnisse der Vorversuche:

Mit Hilfe der Messungen aus den Vorversuchen wurde die Schichtkapazität als CPE-Kapazität bestimmt. Dazu wurde das Spektrum zwischen 100 Hz und 100 kHz mit einem Modell gefittet, in dem ein CPE parallel zu einem Widerstand und einer Warburgimpedanz geschaltet ist. Die Warburgimpedanz ist notwendig, da bei höherer Temperatur ein deutlicher Anteil der Diffusion bzw. Migration vorhanden ist. Trägt man diese Kapazitätswerte logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so erhält man eine Gerade (Abbildung 49).

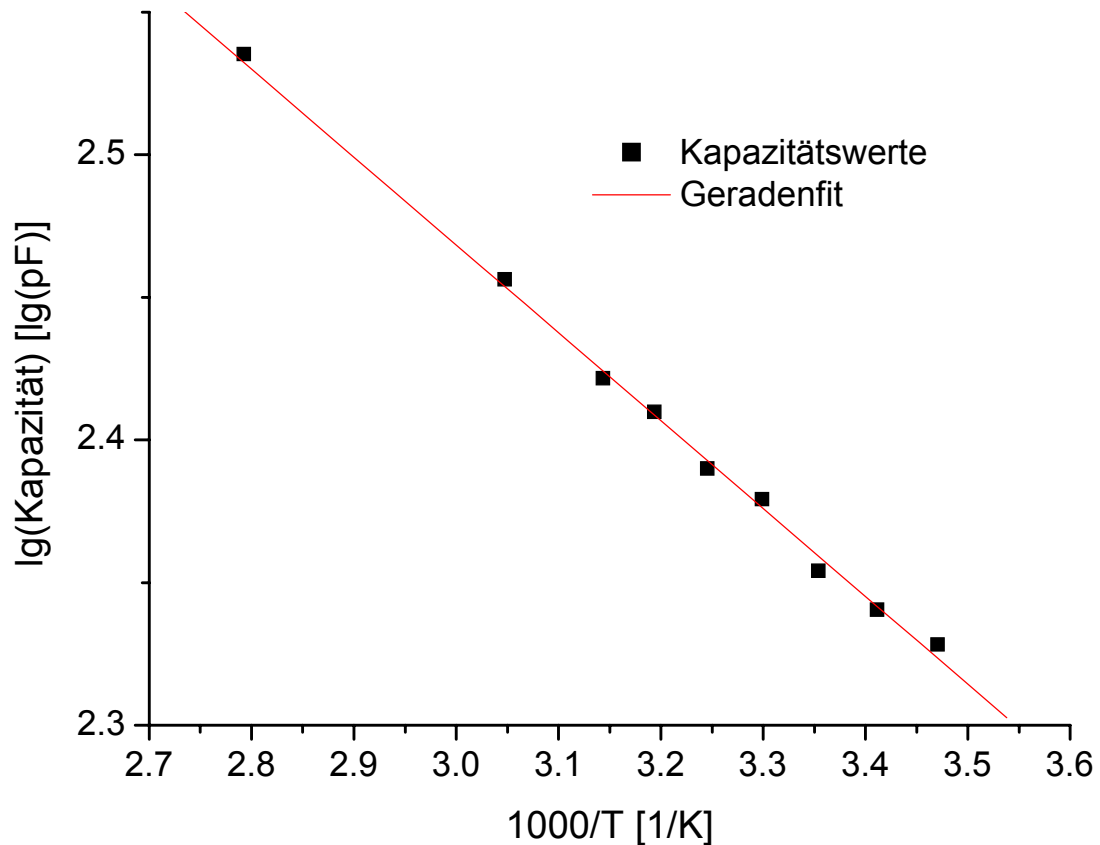


Abbildung 49: Dargestellt sind die ermittelten Kapazitätswerte des Systems Sys3 logarithmisch aufgetragen gegen die reziproke Temperatur.

Dieses Verhalten zeigte sich bei allen untersuchten Systemen. Es kann deswegen davon ausgegangen werden, dass die Wasseraufnahme aller Beschichtungen nicht durch das Überschreiten der Glasübergangstemperatur beeinflusst wird. Dies bedeutet aber nicht, dass nicht einige Systeme bei der Versuchsreihe die Glasübergangstemperatur überschritten haben. Dieser Effekt kann lediglich nicht nachgewiesen werden.

Messreihe:

Da bei dem Vorversuch keine Sprünge oder andere Auffälligkeiten zu erkennen gewesen sind, stand der gesamte Temperaturbereich für die Messung zur Verfügung. Es wurden für die Temperaturvariation die Temperaturen 23 °C, 55 °C und 85 °C ausgewählt. Für die Messreihe wurden andere Proben genommen als in dem Vorversuch, da diese bereits eine Temperaturbelastung erfahren hatten. In Aufbau und Schichtdicke entsprachen sie aber den in Tabelle 18 Anhang B aufgeführten Systemen Sys1 - 10). Die Messungen wurden auch dieses Mal mit einer Harrison Elektrolytlösung durchgeführt (0,05 % NaCl + 0,35 % (NH₄)₂SO₄). Die Messstellen wurden wieder 3 Tage lang bei 23 °C mit der Elektrolytlösung belastet.

Anschließend begann der Messzyklus, der aus 5 aufeinander folgenden Messtagen bestand, wobei an jedem Tag ein Zyklus gemessen wurde. Zur Durchführung des Experimentes wurden drei Kühlbrutschränke verwendet. Der eine Kühlbrutschrank, in welchem die noch ungemessenen Proben lagerten, wurde auf Messtemperatur eingestellt. In dem zweiten fanden die Impedanzmessungen bei Messtemperatur statt. Der dritte Kühlbrutschrank, in welchen die Proben nach der Messung hineingelegt wurden, hatte die Temperatur, die für die nächste Messung benötigt wurde, so dass keine Zeitverzögerung oder eine unterschiedliche Temperierung der einzelnen Proben stattfand. Der Tageszyklus bestand aus:

Impedanz-Messung bei 23 °C

2 Stunden temperieren bei 55 °C, anschließend eine Impedanz-Messung,

2 Stunden temperieren bei 85 °C, anschließend eine Impedanz-Messung,

Lagerung bei 23 °C (ca. 18 Stunden bis zur nächsten Messung).

Auch dieses Mal wurden die Impedanzspektren von 0,1 Hz bis 100 kHz mit 5 Messpunkten pro Frequenzdekade und 5 Messungen pro Messpunkt aufgenommen. Die Amplitude betrug 20 mV. Nach der Versuchsreihe wurden die Beschichtungen an der Messstelle visuell begutachtet und anschließend wurde die Beschichtung vorsichtig mit einem Messer entfernt, um den Untergrund auf Korrosionsschäden zu untersuchen.

Ergebnisse der Messreihe:

Betrachtet man die Impedanzspektren der einzelnen Systeme, so ist bereits vor Durchführung eines Fits eine gewisse Differenzierung der Systeme möglich. In Abbildung 50 sind die Messkurven des ersten und des fünften Messtages von System Sys2 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die einzelnen Kurven der gleichen Temperatur dicht beieinander liegen, was für die Reversibilität der Wasseraufnahme des Systems spricht. Der Einfluss der unterschiedlichen Temperaturen auf den Kurvenverlauf ist erwartungsgemäß groß, was sich nicht nur durch eine Reduzierung der Impedanz bei kleinen Frequenzen bemerkbar macht, sondern insbesondere auch den Phasenverlauf im hochfrequenten Bereich verändert, so dass anzunehmen ist, dass bei 85 °C die Diffusion und die Migrationen einen größeren Einfluss auf diesen Teil des Kurvenverlaufes haben. Dies muss entsprechend bei der Auswertung der Einzelkurven berücksichtigt werden, da dies eventuell einen Modellwechsel beim Fitten notwendig machen könnte.

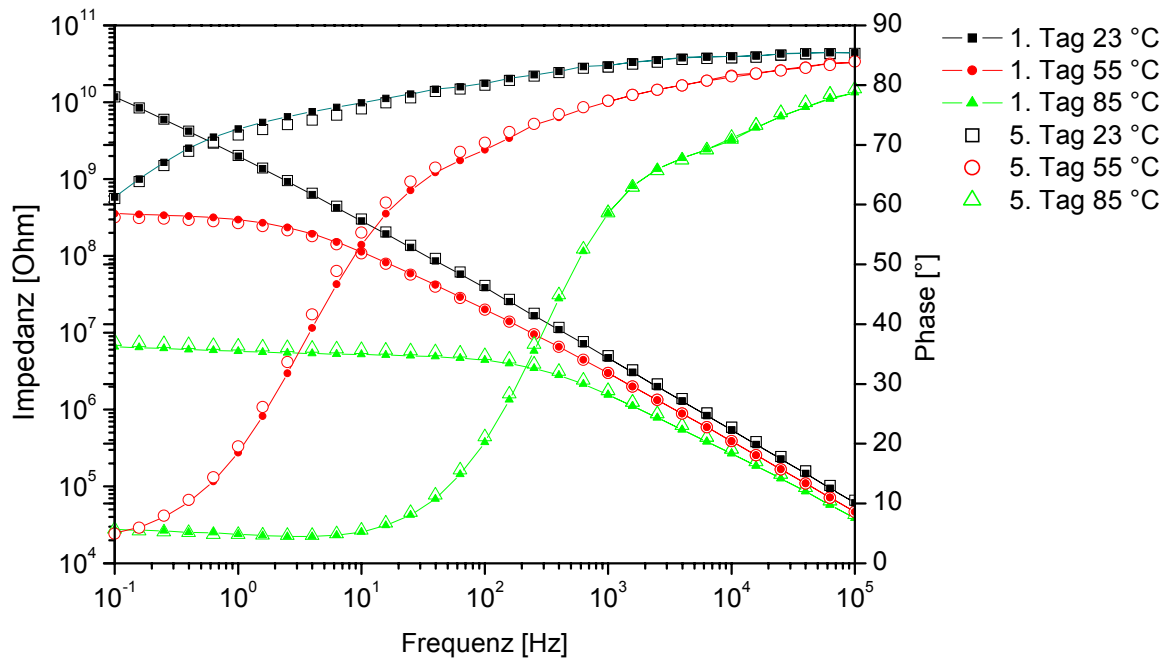


Abbildung 50: Messkurven des Temperaturvariationstests von System Sys2.

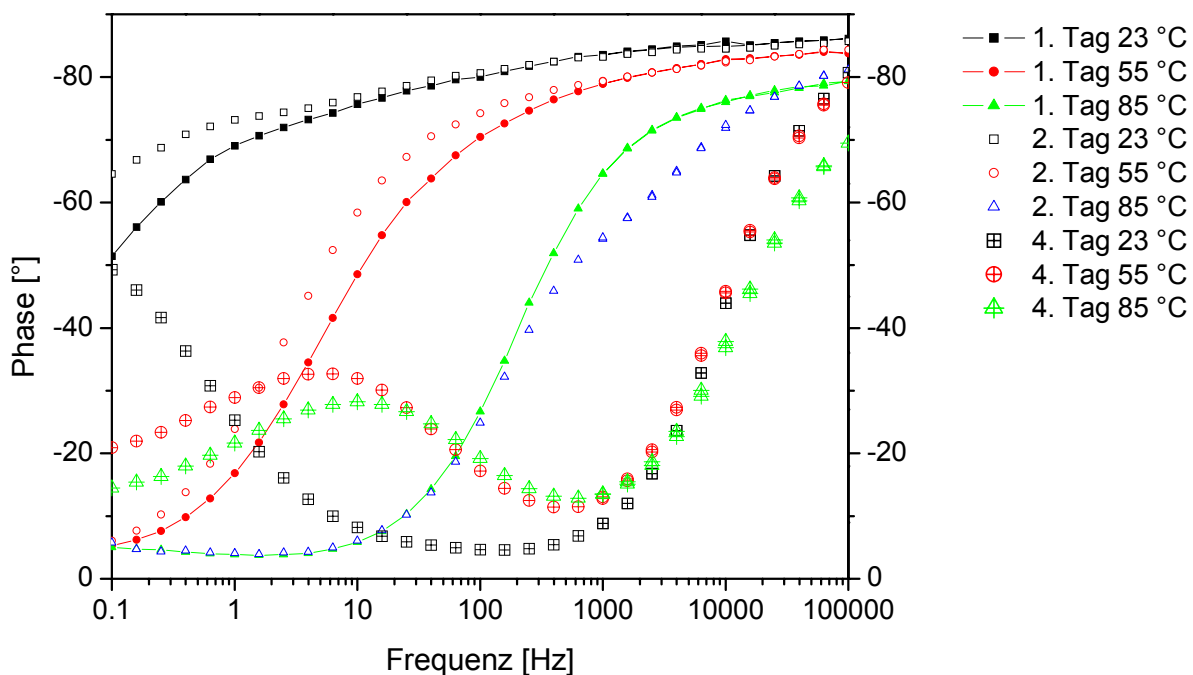


Abbildung 51: Phasenverlauf der Messkurven des Temperaturvariationstests von System Sys7.

Im Gegensatz zu System Sys2 zeigt System Sys7 kein reversibles Verhalten bei der Wasseraufnahme. Der Übersichtlichkeit wegen ist in Abbildung 51 der Phasenverlauf der Messkurven des ersten, zweiten und vierten Tages dargestellt. Die Messkurven des ersten und zweiten Tages sind noch sehr ähnlich, was für eine teilweise reversible Wasseraufnahme der Beschichtung spricht. Die Kurven des vierten Tages allerdings zeigen drastische

Veränderungen gegenüber den ersten beiden Messtagen. Bei ca. 10 Hz ist ein Phasenberg zu erkennen, der auf eine zweite Zeitkonstante hinweist und ein Indiz für ein Defekt des Systems ist. Dies ist ein Zeichen für die Ausbildung einer weiteren Doppelschicht, wie es bei einer Enthftung der Beschichtung und dem Vorhandensein von Elektrolytlösung in diesem enthfteten Bereich der Fall ist. Die visuelle Begutachtung der Messstelle nach Beendigung der Versuchsreihe hat dies bestätigt. Im Bereich der Elektrolytbelastung hatte sich eine große Blase zwischen dem Stahlsubstrat und der Grundbeschichtung gebildet, die sich vollständig mit Elektrolytlösung gefüllt hatte. In weiteren Tests zeigte sich, dass die eingesetzte Grundbeschichtung nicht für den Einsatz auf glattem Stahl geeignet ist und es deswegen zu dem oben beschriebenen Schadensfall kam.

Die beiden oben dargestellten Beispiele sollen die Bandbreite der Ergebnisse der Testreihe darstellen. Das Verhalten der anderen Systeme bei dieser Testreihe lag zwischen denen der Systeme Sys2 und Sys7. Zur Beurteilung und Differenzierung dieser Systeme reicht eine visuelle Betrachtung der Kurvenverläufe nicht aus, sondern es ist ein Fit der Einzelkurven notwendig. Die Spektren wurden zwischen 1 kHz und 100 kHz mit dem gleichen Modell wie bei dem Vorversuch gefittet, in welchem ein CPE parallel zu einem Widerstand und einer Warburgimpedanz geschaltet ist. Ein Wechsel des Modells war nicht erforderlich, da für die Auswertung der Wasseraufnahme bzw. der Kapazitätsänderung ein stark eingeschränkter Frequenzbereich ausreichend ist und der Fehler des Fits in diesem Bereich gering ist.

In Abbildung 52 sind die Kapazitätsverläufe von drei ausgewählten Systemen abgebildet. Aus dem Verlauf der Kapazitätswerte von System Sys2 lässt sich schließen, dass dieses System am reversibelsten auf Temperaturänderungen reagiert. Man erkennt allerdings auch hier einen leichten Anstieg der Kapazitätswerte, besonders zwischen dem ersten und zweiten Messtag. Dieses Verhalten zeigen sehr viele Systeme. Es gibt dafür verschiedene Gründe. Zum Einen findet bei dem Temperieren teilweise eine Nachvernetzung statt, die zu einer festeren Beschichtungsstruktur und zu einer Kapazitätserhöhung führt. Zum Anderen ist es möglich, dass durch die hohe Temperatur Reste von Lösungsmittel aus der Beschichtung diffundieren und somit ebenfalls die Schichtkapazität beeinflusst wird.

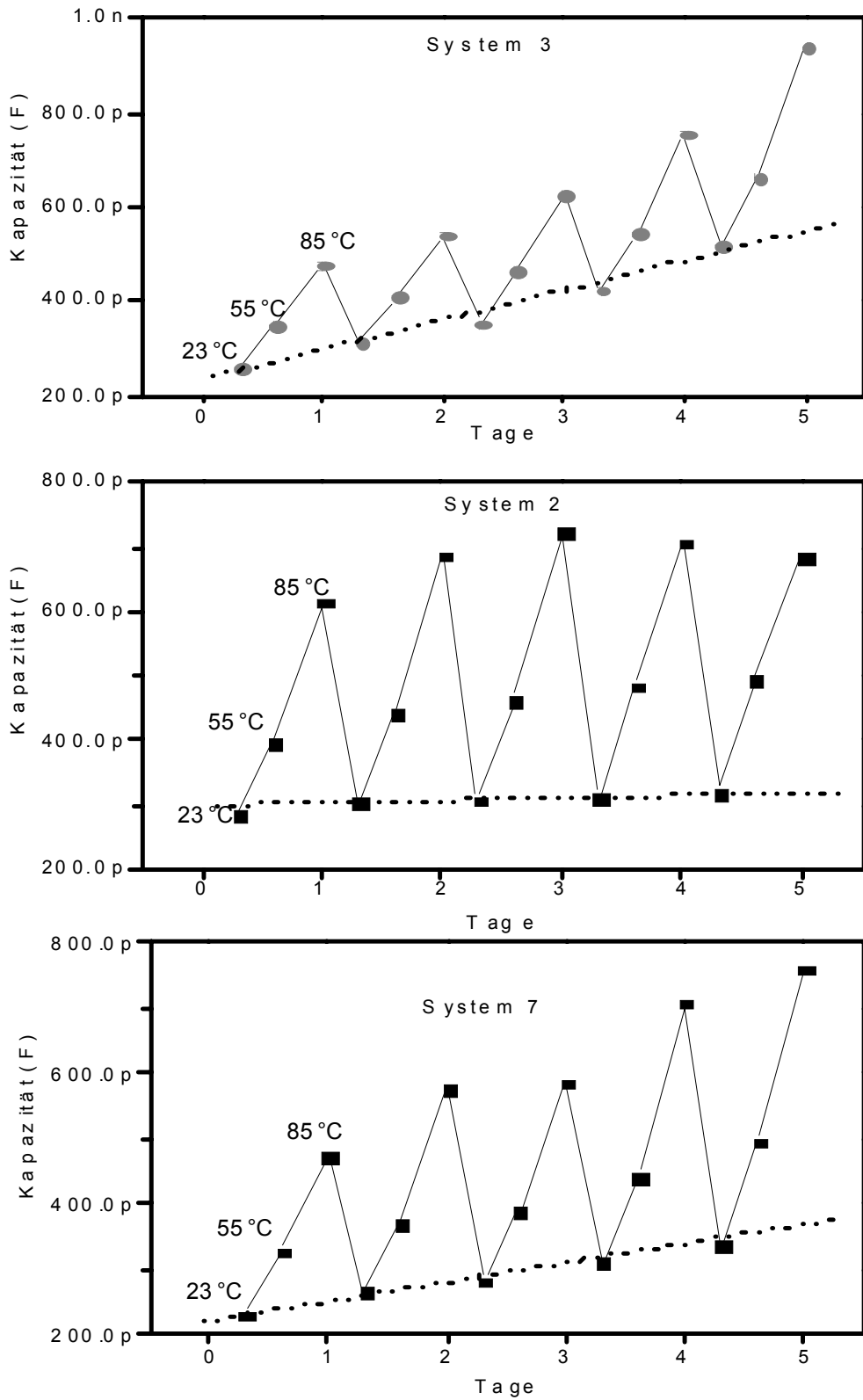


Abbildung 52: Dargestellt sind die ermittelten Kapazitätswerte der einzelnen Messtemperaturen und Tage der Systeme Sys2, Sys3 und Sys7.

Bei den Systemen Sys3 und Sys7 ist interessant, dass das System Sys7 trotz des oben beschriebenen Schadensfalls eine geringere Kapazitätsveränderung durchläuft, als dies bei System Sys3 der Fall ist. Bei System Sys7 hat sich zwar eine Blase zwischen Beschichtung und Substrat gebildet, dies bedeutet jedoch nicht, dass diese Beschichtung bei Temperaturwechsel am schlechtesten das Wasser aufnehmen bzw. abgeben kann. System Sys3 hat den stärksten Kapazitätsanstieg der gezeigten Systeme, und obwohl die Beschichtung nach dem Versuche äußerlich keine Schädigung aufwies, war das Substrat unter der Beschichtung vollständig verrostet. Dies bedeutet, dass die Beschichtung während der Versuchsdauer ihre Korrosionsschutzwirkung verloren hat, was eventuell auf die schlechte Wasserabgabe bei Temperaturniedrigung zurückzuführen ist. Es kann allerdings nicht allgemein von der Fähigkeit der reversiblen Wasseraufnahme bzw. Wasserabgabe auf die Barrierschutzwirkung geschlossen werden. System Sys1 zum Beispiel zeigt das gleiche Verhalten wie System Sys2 (Abbildung 53 bzw. 52 Mitte). Dies war zu vermuten, da der Unterschied der beiden Systeme lediglich der ist, dass bei System Sys2 eine Zwischenbeschichtung aufgetragen wurde, die bei System Sys1 fehlt. Die visuelle Begutachtung nach Beendigung der Messreihe zeigte aber, dass das Substrat bei System Sys1 vollständig mit Korrosionsprodukten bedeckt war und bei System Sys2 dagegen keine Schädigung sichtbar war.

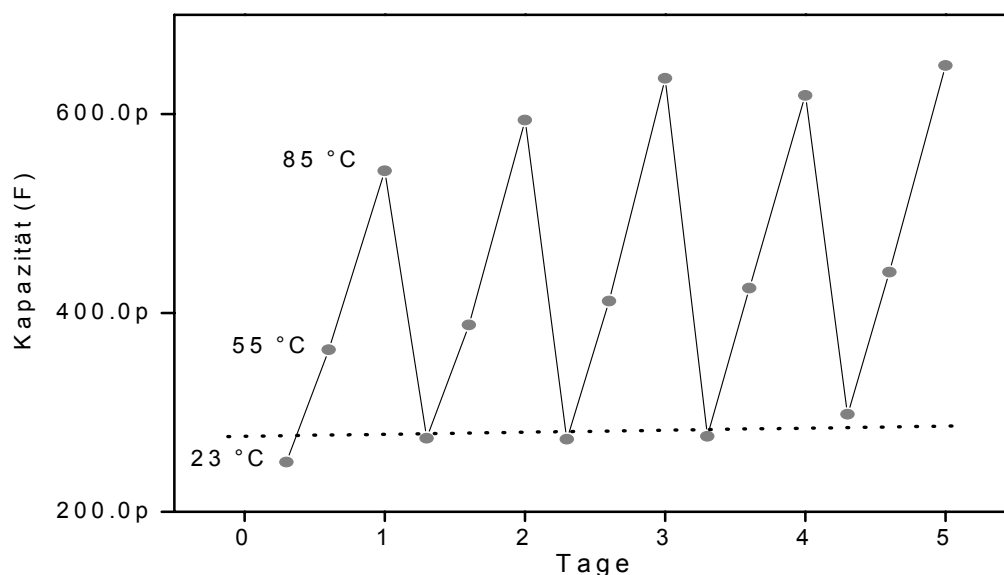


Abbildung 53: Dargestellt sind die ermittelten Kapazitätswerte der einzelnen Messtemperaturen und Tage des Systems Sys1.

Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass man mit der hier beschriebenen Versuchsdurchführung die Eigenschaft der reversiblen Wasseraufnahme bzw. Wasserabgabe untersuchen kann, dass aber Rückschlüsse auf das Korrosionsschutzverhalten nur bedingt zulässig sind. Die Fähigkeit einer Beschichtung, bei Temperaturwechsel reversibel Wasser aufzunehmen bzw. abzugeben ist, sicherlich ein Qualitätsmerkmal, das gerade bei Beschichtungen für die Anwendung im Außenbereich sehr wichtig ist. Diese Fähigkeit bedeutet aber nicht, dass dadurch auch ein guter Korrosionsschutz gewährleistet ist. Zur Überprüfung der Methode wurde ein unpigmentierter Epoxidklarlack dem Testverfahren unterzogen. Bereits beim 3. Tag waren deutliche Korrosionsprodukte auf dem Substrat erkennbar, obwohl die Impedanzkurven und die ermittelten Kapazitätswerte noch keine Veränderung zeigten. Erst am vierten Tag bei der Temperatur von 55 °C zeigte sich eine drastische Verschlechterung, bei der die Beschichtung sich teilweise vom Untergrund ablöste und durch Poren auch Korrosionsprodukte in die Testlösung gelangten.

Das Testverfahren ist somit sehr gut geeignet, den Einfluss einer Temperaturwechselbelastung mit Feuchtigkeit zu simulieren. Die Schädigung, die bei einer solchen Belastung auftritt, ist zum Einen das Ausschwemmen von Pigmenten und Füllstoffen [31], was durch die Wasserabgabe bei Temperaturerniedrigung sowie durch die stark erhöhte Diffusion bzw. Migration bei höherer Temperatur bedingt ist. Zum Anderen hat die physikalische und chemische Alterung [32] auf Grund der hohen Temperaturen einen großen Einfluss auf die Messergebnisse. Dies gilt insbesondere für einkomponentige Systeme, wie dies beim System Sys3 der Fall ist, da diese nicht für solche Beanspruchungen entwickelt wurden. Zur Beurteilung des Korrosionsschutzverhaltens hingegen ist es notwendig, neben den Ergebnissen der elektrochemischen Messungen auch visuelle Schadensbegutachtungen in die Bewertung mit einzubeziehen, da die Messungen allein zu Fehlinterpretationen führen können.

4.1.3. Vergleich zur Relaxationsvoltammetrie

Bei den Auswertungen des Vorversuches zur Temperaturabhängigkeit der Wasseraufnahme zeigte sich, dass die logarithmische Auftragung der Kapazitätswerte gegen die reziproke Temperatur eine Gerade ergibt. Das gleiche Verhalten tritt auch bei RV-Untersuchungen zur Bestimmung der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur auf. Verständlich ist, dass bei einem höheren Wassergehalt auch der ohmsche Widerstand niedriger sein muss, da

Wasser einen wesentlich geringeren spezifischen Widerstand als die untersuchten Beschichtungen hat. Die zu klärende Frage ist allerdings, ob allein die höhere Wasseraufnahme bei höherer Temperatur zu den starken Widerstandsveränderungen führt, oder ob hauptsächlich die Beschleunigung der einzelnen Prozesse, wie Migration und Diffusion, diese Veränderungen bewirken. Um diese Frage besser erörtern zu können, wurden die Dielektrizitätskonstanten der jeweiligen Beschichtungssysteme logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen und mit einer Geradengleichung ($y = a - \kappa \cdot x$) gefittet. Die sich daraus ergebenden Geradensteigungen sind in Abbildung 54 gegen die Schichtdicke aufgetragen.

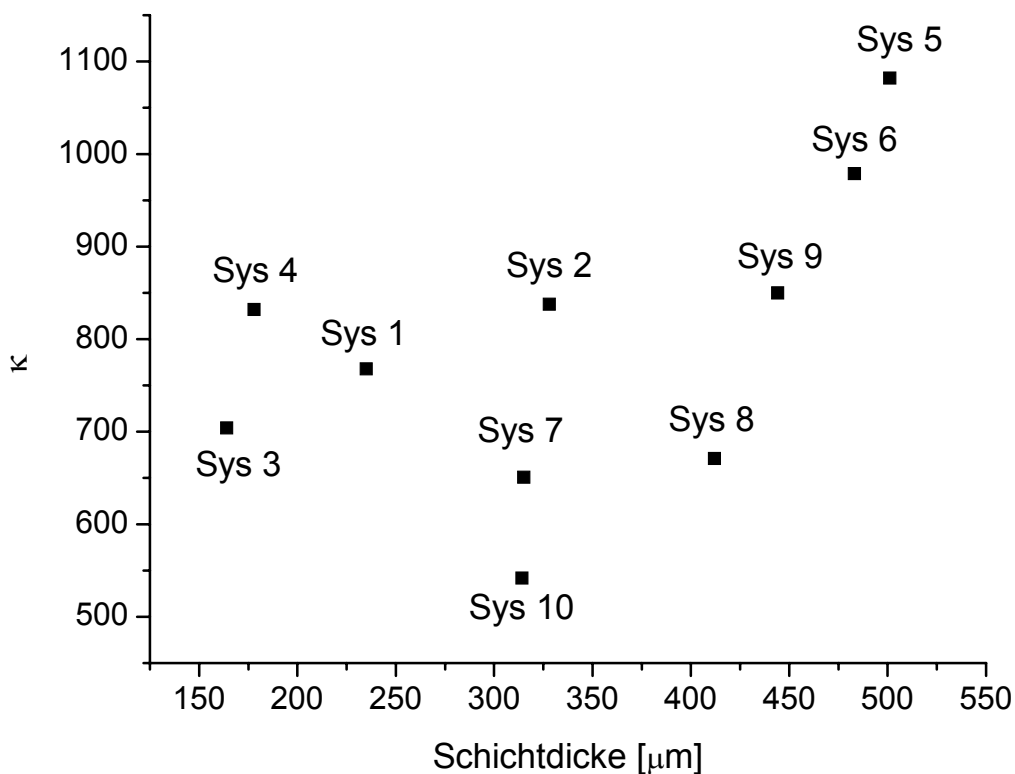


Abbildung 54: Dargestellt sind die Werte der Geradensteigung κ , die beim Geradenfit der logarithmisch aufgetragenen Dielektrizitätszahlen gegen die reziproke Temperatur erhalten wurden.

Wenn allein die Wasseraufnahme für die Widerstandsveränderung verantwortlich wäre, so müsste sich dort der gleiche Zusammenhang zeigen, wie dies in Abbildung 42 (Kapitel III.3.5.) der Fall ist. Dort ist die Geradensteigung, die sich aus der logarithmischen Darstellung des Widerstandes gegen die reziproke Temperatur ergibt, gegen die Schichtdicke aufgetragen. In Abbildung 54 ist jedoch kein Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Geradensteigung κ zu erkennen. Daraus lässt sich ableiten, dass die Wasseraufnahme zwar auf Grund der höheren Leitfähigkeit einen Einfluss auf die Widerstandswerte hat, jedoch der Einfluss der Beschleunigung der ablaufenden Prozesse durch die Temperaturerhöhung

dominiert. Mit den durchgeführten Experimenten kann allerdings nicht bewiesen werden, welcher quantitative Einfluss die Wasseraufnahme auf den Widerstand hat. Verständlich ist jedoch, dass bei einer verstärkten Migration bzw. Diffusion auch mehr Wasser in die Beschichtung eindringt, und umgekehrt eine höhere Wasseraufnahme auch eine größere Diffusion bzw. Migration zur Folge hat. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Änderung der Wasseraufnahme bei Temperaturvariation nicht von der Schichtdicke, sondern primär vom Material abhängt. Dies würde bedeuten, dass bei der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur ein materialabhängiger, aber schichtdickenunabhängiger Einfluss durch die Wasseraufnahme und ein dominanter, materialunabhängiger, aber schichtdickenabhängiger Einfluss durch die veränderten Prozesse vorhanden ist.

Bei den eigentlichen Experimenten kann man die Fähigkeit einer Beschichtung zur reversiblen Wasseraufnahme bzw. Wasserabgabe untersuchen. Mit den Ergebnissen einer solchen Versuchsreihe kann somit eine bestimmte Eigenschaft der Beschichtung, die im Zusammenhang mit dem Korrosionsschutzverhalten steht, untersucht werden. Diese kann aber nicht als alleinige Informationsquelle zur Beurteilung des Korrosionsschutzverhaltens dienen. Hierzu sind weitere Untersuchungen notwendig, wie der Vergleich der Ergebnisse der Testreihen für System Sys1 und Sys2 mit den Ergebnissen der visuellen Begutachtung nach den Experimenten gezeigt hat. Eine weitere Möglichkeit wäre, neben der Wasseraufnahme auch den Widerstandsverlauf zu untersuchen. Bei einem stabilen System, das durch die Untersuchung nicht geschädigt wird, müsste sich ein reversibles Widerstandsverhalten zeigen. Diese Untersuchung wurde mit Hilfe der Relaxationsvoltammetrie an den Systemen Sys1 – 10 durchgeführt. Es wurden dabei die gleichen Versuchsbedingungen wie bei der Untersuchung der reversiblen Wasseraufnahme gewählt. Die Anregungszeiten entsprachen denen in Tabelle 18 im Anhang B. Die Anregungsspannung betrug 20 mV. Die Temperierung der Proben fand diesmal im Messkühlbrutschrank statt. Die Proben waren während der gesamten Temperierungszeit an das Messgerät angeschlossen, so dass die Systeme zwei Stunden Zeit hatten, um ihren Gleichgewichtszustand zu erreichen. Diese Zeit sollte auch ausreichend sein, um ein stabiles Ruhepotential zu haben. Es zeigte sich aber bei den Auswertungen, dass dies oftmals nicht der Fall war. Zu erkennen war dies zum Einen daran, dass die gemessenen Widerstandswerte keinen Sinn ergaben, und zum Anderen der Verlauf der Relaxationskurve starke Sprünge aufwies oder der Kurvenverlauf eher einer Kondensatoraufladekurve als einer -entladekurve entsprach. Die Messwerte, bei denen ein solches Verhalten auftrat, wurden nicht zur Auswertung genutzt. Am häufigsten trat dieser Fehler bei den Messungen bei 85 °C auf. Die stabilsten Messwerte waren bei den 23 °C

Messungen vorhanden, weshalb zur Bewertung der Reversibilität der Systeme nur die Messwerte bei 23 °C genommen wurden. In Abbildung 55 sind die Widerstandswerte der 23 °C Messung des jeweiligen Messtages dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass auch bei dieser Untersuchung System Sys2 am stabilsten ist. System Sys1, das bei der vorherigen Untersuchung der reversiblen Wasseraufnahme gleich gut abschnitt, zeigt bei dieser Untersuchung eine deutliche Widerstandsreduzierung am fünften Tag, was mit dem Ergebnis der visuellen Beurteilung beider Systeme übereinstimmt.

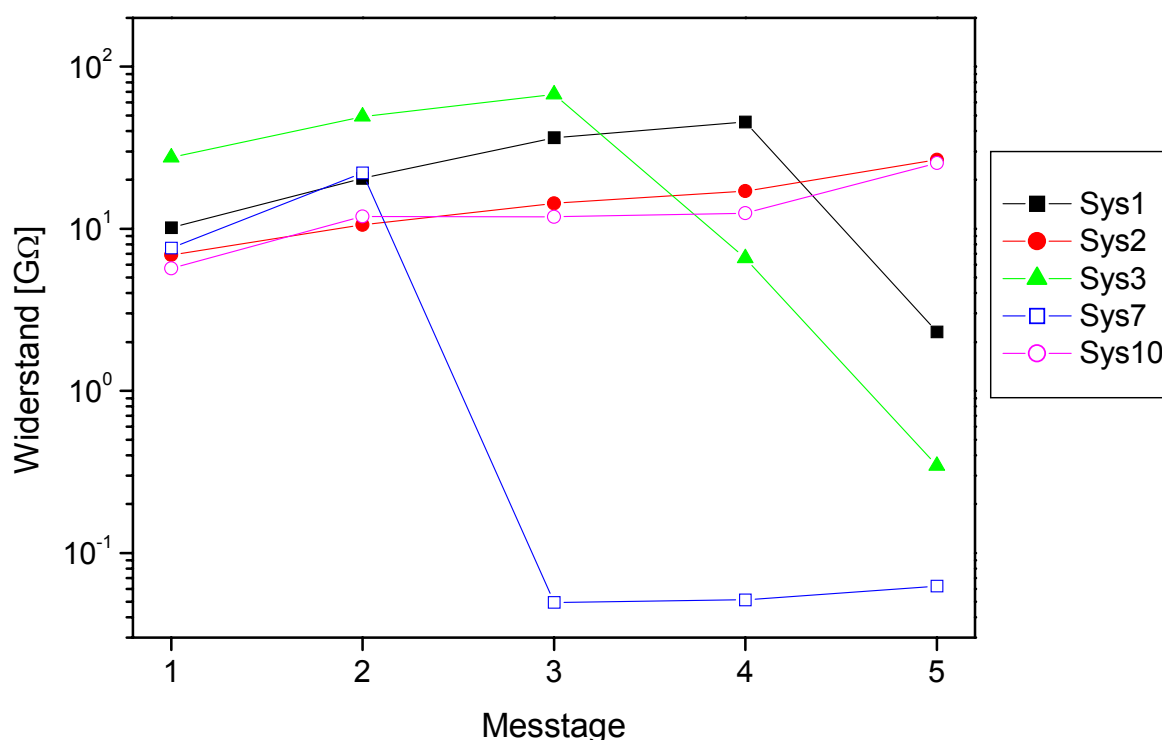


Abbildung 55: Dargestellt sind die Widerstandswerte der 23 °C Messungen der jeweiligen Messtage der Systeme Sys1, Sys2, Sys3, Sys7 und Sys10.

Auch System Sys7, das die voluminöse Blase am Ende des Experimentes aufwies, zeigt bereits am dritten Tag eine drastische Widerstandsreduzierung, so dass der Schluss nahe liegt, dass die Auswertung des Widerstandverlaufes die bessere Untersuchungsmethode ist. Allerdings gibt es auch dieses Mal ein System, bei welchem der visuelle Befund der Interpretation der Messungen widerspricht. System Sys10 scheint nach dem Verlauf in Abbildung 55 ein dem System Sys2 vergleichbar guter Beschichtungsaufbau zu sein. Die visuelle Begutachtung zeigte aber, dass das Substrat dieses Systems vollständig mit Korrosionsprodukten bedeckt war. Dies verwundert nicht, da dieses das einzige System ohne aktive Korrosionsschutzpigmente ist und somit eine, im Vergleich zu den anderen Systemen,

relativ geringe Korrosionsschutzwirkung zu erwarten ist. Es hat sich somit gezeigt, dass mit Hilfe der Messungen bei Temperaturvariation die Fähigkeit einer Beschichtung, reversibel auf Temperaturänderungen zu reagieren, gut untersucht werden kann. Die Experimente, die mit Hilfe der Relaxationsvoltammetrie durchgeführt wurden, zeigen allerdings, dass die Temperierung über eine Zeitdauer von zwei Stunden nicht immer ausreichend war, um ein für die Messung ausreichend stabiles Ruhepotential zu gewährleisten. Trotzdem konnten auch mit dieser Methode die einzelnen Systeme von einander unterschieden werden, und bei entsprechender Optimierung der Versuchsdurchführung dürfte sogar eine bessere Differenzierung der Systeme als mit den Messergebnissen der Impedanzmessungen möglich sein. Unabhängig von der angewandten Messmethode ist festzuhalten, dass allein mit den beschriebenen elektrochemischen Experimenten das Korrosionsschutzverhalten einer Beschichtung nicht beurteilt werden kann. Durch die Versuche kann lediglich der Aspekt des Temperatureinflusses auf eine Beschichtung bei Anwesenheit von Feuchtigkeit bewertet werden. Damit ist diese Art der Prüfung nur bei solchen Beschichtungen sinnvoll, die einem Temperaturwechselklima mit Feuchtigkeit ausgesetzt sind. Insbesondere kann die Testmethode zur Beurteilung verschiedener Formulierungen ein und der selben Beschichtung genutzt werden, wodurch den Entwicklern von Beschichtungen eine schnelle Differenzierungsmöglichkeit der einzelnen Formulierungen ermöglicht wird. Zieht man neben den Ergebnissen der elektrochemischen Experimente auch die der visuellen Auswertung heran, so ist sogar eine Beurteilung des Korrosionsschutzverhaltens unter den Untersuchungsbedingungen möglich.

Diese Experimente haben somit gezeigt, dass die visuelle Beurteilung der Systeme nach der Belastung eine zusätzliche Aussage über die Korrosionsschutzwirkung erlaubt, die allein durch die Auswertung der elektrochemischen Messungen nicht möglich ist. In den meisten Fällen zeigte sich sogar, dass bereits durch die visuelle Begutachtung ein Versagen des Korrosionsschutzes festgestellt werden konnte. Dabei ist es aber nicht möglich, den Grund für das Versagen eines Systems heraus zu finden. Hier könnten die elektrochemischen Untersuchungen eine Hilfe sein. Die Systeme, die keine Reversibilität bei den Experimenten zeigen, können auch keine guten Korrosionsschutzsysteme unter den simulierten Bedingungen sein. Dies kann bei der Entwicklung oder Verbesserung von Beschichtungen hilfreich sein, indem man versucht, ein System, bei dem die Reversibilität nicht optimal ist, hinsichtlich dieser Eigenschaft zu verbessern.

4.2. Kritische Pigmentvolumenkonzentration (KPVK)

Die physiko-chemischen Eigenschaften einer Beschichtung hängen sehr stark von der Art und der Konzentration ihrer Pigmente ab. Diese Konzentration wird als Volumenkonzentration im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Beschichtung angegeben und heißt Pigmentvolumenkonzentration (PVK). Die Pigmente sind innerhalb einer Beschichtung vom Bindemittel umgeben. Bei Barrierebeschichtungen sollte die Oberfläche der Pigmente vollständig mit Bindemittel benetzt sein, so dass sich keine Hohlräume bilden können, in denen sich Wasser oder andere Stoffe einlagern könnten. Um dies sicherzustellen, darf die PVK einen bestimmten Wert nicht überschreiten. Bei diesem Wert, der sogenannten kritischen PVK (KPVK), ist die Konzentration der Pigmente gerade so hoch, dass praktisch noch alle Pigmente mit Bindemittel benetzt sein können. Oberhalb dieser Konzentration ist dies nicht mehr möglich, was zu einer gravierenden Änderung der Eigenschaften der Beschichtung führt [34]. In Tabelle 13 sind einige dieser Eigenschaften und deren Änderung beim Überschreiten der KPVK aufgeführt.

Eigenschaft	Veränderung beim Überschreiten der KPVK
Glanz	Verlust von Glanz
Porigkeit	stark erhöhte Porigkeit
Wasseraufnahme	stark erhöhte Wasseraufnahme
Wasserdampfdurchlässigkeit	stark erhöhte Durchlässigkeit
Elastizität	verminderte Elastizität
Barrierewirkung	stark verminderte Barrierschutzwirkung

Tabelle 13: Eigenschaften von Beschichtungen und deren Veränderung beim Überschreiten des KPVK.

Der Verlust von Glanz ist darauf zurückzuführen, dass unterhalb der KPVK die Pigmente in das Bindemittel eingebunden sind und dadurch eine glatte Oberfläche vorhanden ist. Bei Beschichtungen, die eine größere PVK als der KPVK haben, liegen die Pigmente teilweise frei auf der Oberfläche, so dass diese nicht mehr so glatt ist und dadurch die Lichtreflexion gestört wird.

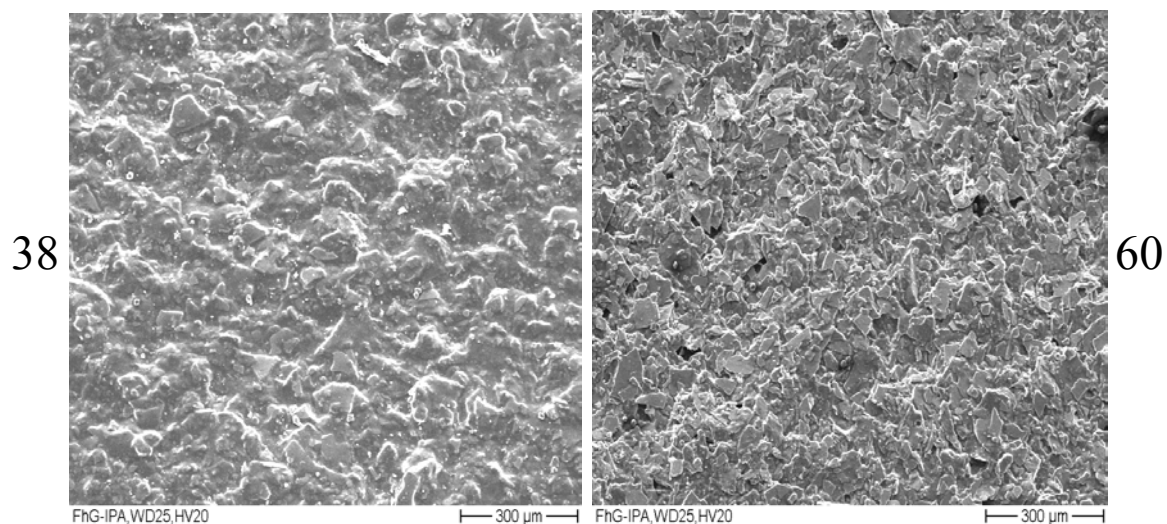


Abbildung 56: REM Aufnahme der Oberfläche von der Beschichtung M 10 (Tabelle 17 Anhang B) mit einer PVK von 38 % (unter KPVK, linkes Bild) und einer von 60 % (über KPVK, rechtes Bild).

Um dies zu verdeutlichen, wurde Material M10 (Tabelle 17 Anhang B) auf glatte Stahlbleche mit verschiedenen PVK's appliziert, und es wurden von der Oberfläche sowie von metallographischen Querschliffen der einzelnen Proben REM Aufnahmen erstellt. In Abbildung 56 sind REM Aufnahmen der Oberfläche vom Beschichtungsmaterial M10 dargestellt. Links ist die Aufnahme der Oberfläche des Materials mit einer PVK von 38 %, die unterhalb der KPVK liegt, dargestellt, und rechts ist die gleiche Beschichtung mit einer PVK von 60 %, die oberhalb der KPVK liegt, dargestellt. Gut zu erkennen ist der Unterschied zwischen den beiden PVK. Während bei der Beschichtung mit einer PVK von 38 % die Pigmente an der Oberfläche vollständig mit Bindemittel bedeckt sind und das Bindemittel wie ein Film über der gesamten Beschichtungsoberfläche liegt, ist bei der Beschichtung mit einem PVK von 60 % eine raue Oberfläche zu erkennen, die teilweise größere Vertiefungen hat, und bei der die einzelnen Pigmente frei an der Oberfläche liegen. Die PVK über der KPVK führt dadurch zum Glanzverlust, zu einer erhöhten Pigmentablösung bei Fremdkontakt und zu einer wesentlich größeren Angriffsfläche für Stoffe. Die Vertiefungen setzen sich in der Beschichtung fort und führen zu Poren und Hohlräumen, in denen sich Wasser und andere Fremdstoffe einlagern können. Die Barrierewirkung einer solchen Beschichtung geht dabei vollständig verloren.

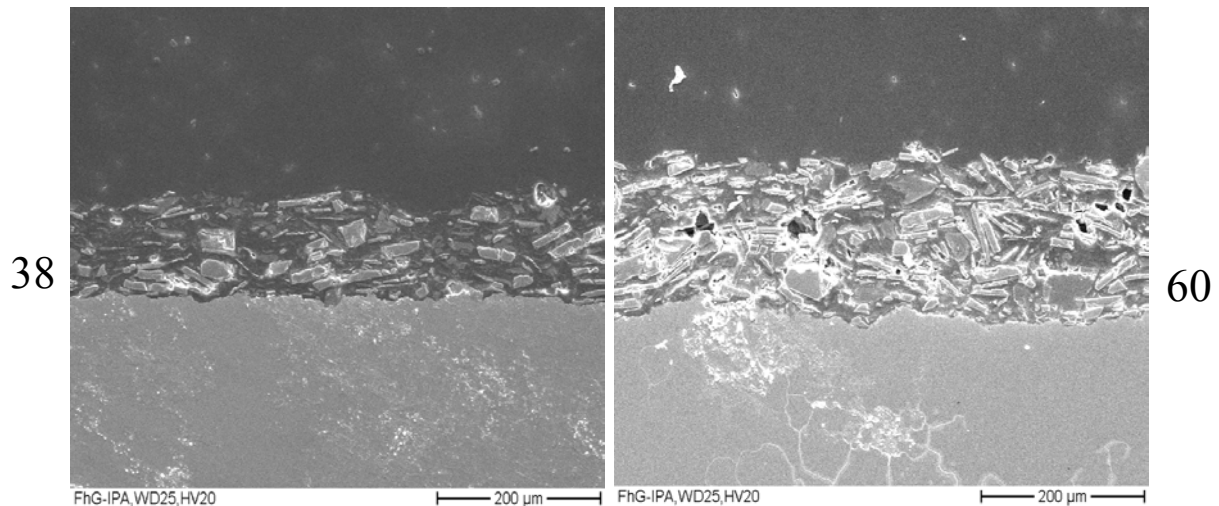


Abbildung 57: REM Aufnahme von einem Querschliff von der Beschichtung M 10 (Tabelle 17 Anhang B) mit einer PVK von 38 % (unter KPVK, linkes Bild) und einer von 60 % (über KPVK, rechtes Bild).

In Abbildung 57 sind REM Aufnahmen von Querschliffen der Beschichtung M 10 mit einer PVK von 38 % (linkes Bild) und einer PVK von 60 % (rechtes Bild) abgebildet. Die Vertiefungen und Hohlräume bei dem Beschichtungsmaterial mit einer PVK von 60 %, die bereits an der Oberfläche zu erkennen sind (Abbildung 56), setzen sich im Inneren der Beschichtung fort. Es sind deutliche Hohlräume zu erkennen, in denen sich Wasser und andere Stoffe ansammeln und ablagern können. Dadurch wird nicht nur die effektive Schichtdicke der Beschichtung reduziert, sondern es bietet korrosionsfördernden Medien die Möglichkeit, vermehrt und schneller an das Substrat zu gelangen. Auch die einzelnen Pigmente, die nicht vollständig mit Bindemittel benetzt sind, haben teilweise direkten Kontakt zu einander, wodurch Feuchtigkeit besser eindringen kann und sich entlang der einzelnen Pigmente Leitungspfade für Diffusion und Migration bilden können. Dies führt zu einem Verlust der Barrierewirkung und der Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung.

Dieser Sachverhalt wurde von Gowri und Balakrishnan dazu genutzt, um die für den Korrosionsschutz angeblich optimale Pigmentkonzentration einer Beschichtung zu bestimmen [35]. Bei dem beschriebenen Verfahren werden die Beschichtungen mit den verschiedenen PVK auf Stahlsubstrat appliziert und 90 Tage mit einer 3 % NaCl-Lösung belastet. Während dieser Belastung werden Impedanzspektren von den einzelnen Proben aufgenommen. Durch die Veränderung der Spektren, insbesondere der daraus ermittelten Schichtkapazität, wird dann auf die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung bei den einzelnen PVK geschlossen. Beurteilt man neben der Schichtkapazität auch die Impedanz nach einer Belastungszeit von 30

bzw. 60 Tagen, so kann oftmals festgestellt werden, dass bei der Variation der PVK mit ansteigender PVK bis zu einem gewissen Wert auch die Impedanzwerte steigen. Bei weiterer Steigerung der PVK werden die Impedanzwerte allerdings wieder kleiner. Die PVK, bei der die Impedanzkurve nach 60 Tagen Belastung die größten Impedanzwerte hat, wird dann als optimale PVK bezeichnet und soll auch den besten Korrosionsschutz gewährleisten. Nach den Erfahrungen aus den durchgeführten Experimenten und insbesondere auf Grund der Ergebnisse aus dem Kapitel III.4.1 erscheint diese Schlussfolgerung jedoch fraglich. Es hat sich gezeigt, dass bei Beschichtungen ein Impedanzspektrum, bei dem der Impedanzverlauf auf hohem Niveau ist, zwar für eine gute Barrierewirkung zum Zeitpunkt der Messung spricht, aber dies nicht notwendiger Weise auch einen guten Korrosionsschutz bedeutet. Es sei hier nur angeführt, dass bei Messungen an einem unpigmentierten Epoxidklarlack im Vergleich zu einer pigmentierten Beschichtung auf der gleichen Bindemittelbasis die Impedanzspektren mit den größten Impedanzwerten gemessen werden können. Voraussetzung ist dabei, dass die Belastungszeit kurz genug gewählt wird, so dass der Klarlack noch nicht geschädigt wurde. Natürlich würde dieser Klarlack die oben beschriebene Belastung keine 60 Tage ohne Schädigung überstehen, aber es zeigt, dass die Interpretation stark von der Belastungszeit abhängt und sich bereits nach wenigen zusätzlichen Belastungstagen die Impedanzspektren und damit auch die Interpretation ändern könnten. Aus diesem Grund wird dieses Testverfahren hier nicht ausführlich dargestellt. Die optimale PVK hängt von vielen Parametern ab. Dies sind unter anderen das verwendete Bindemittel, die reale Beanspruchung und die beabsichtigte Beständigkeit. Allerdings lässt sich die Erkenntnis, dass sich viele Eigenschaften, insbesondere auch die Wasseraufnahme und die Porigkeit, sehr stark beim Überschreiten der KPVK ändern, dazu benutzen, um durch RV-Messungen und Impedanzmessungen von Proben die KPVK zu ermitteln. Für die Bestimmung der KPVK einer Beschichtung sind verschiedene Verfahren bekannt, die im Wesentlichen auf der starken Änderung einer der in Tabelle 13 aufgeführten Eigenschaften beim Überschreiten der KPVK beruhen [36]. Keines dieser Verfahren ist jedoch universell einsetzbar und alle haben gewisse zum Teil recht gravierende Nachteile. Diese sollen hier aber nicht erörtert werden, sondern es soll im Folgenden eine neue Möglichkeit aufgezeigt werden.

Experiment:

Für die Untersuchungen wurden die drei Beschichtungsmaterialien M10, M17 und M 20 aus Tabelle 17 Anhang B als Grundmaterial verwendet. Die einzelnen Beschichtungen wurden mit verschiedenen PVK-Werten hergestellt (Tabelle 14) und auf glatten Stahlblechen in den in Tabelle 14 angegebenen Schichtdicken durch Aufrakeln appliziert. Nach zwei Wochen Lagerung bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit wurden die Beschichtungen mit einer 0,01 M KNO₃-Lösung 24 Stunden belastet.

Beschichtungs- material	Schichtdicke [µm]	PVK [%]
M10	130 ± 15	38, 40 – 65 in 5 % Schritten
M17	140 ± 12	37, 40 – 65 in 5 % Schritten
M20	106 ± 15	22 – 42 in 2 % Schritten, 45, 47 und 49

Tabelle 14: Materialien, Schichtdicke und die zugehörigen PVK – Variationen.

Anschließend wurden Impedanz- und RV-Messungen durchgeführt. Die Impedanzspektren wurden in einem Frequenzbereich zwischen 0,1 Hz und 100 kHz bei einer Amplitude von 10 mV aufgenommen. Die RV-Messungen wurden mit einer Anregungszeit von 180 Sekunden und einer Spannung von 20 mV durchgeführt. Die Proben waren bereits zwei Stunden vor der Messung an das Messgerät angeschlossen, um ein stabiles Ruhepotential bei der Messung zu haben. Die Proben wurden nach den Messungen einer Temperaturbelastung unter Elektrolyteinfluss unterzogen, die aus einer jeweils 24stündigen Lagerung bei 25 °C, 10 °C, 35 °C und 40 °C bestand. Nach dieser Belastung wurden die Proben weitere 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurde eine visuelle Begutachtung vorgenommen.

Ergebnis:

Bei den Impedanzmessungen, die an den Proben mit einer PVK über der KPVK gemessen wurden, müssen sich die Spektren nach der oben dargestellten Theorie sehr stark von denen unterscheiden, die an den Proben gemessen wurden, die eine PVK unter der KPVK haben. Durch das Auftreten von Hohlräumen, Poren und zusätzlichen Leitungswegen entlang der Pigmente ist bei den Spektren der Proben, die einen überkritischen Pigmentgehalt haben, zu erwarten, dass die Impedanz im niederfrequenten Bereich wesentlich kleiner ist, als bei den Proben mit unterkritischer PVK.

Des Weiteren ist es möglich, dass bei den überkritischen Systemen Anzeichen für den Kontakt der Elektrolytlösung mit dem Substrat zu erkennen sind. Ein Hinweis hierauf wäre die Ausbildung eines weiteren Phasenbergs im Impedanzspektrum oder im Extremfall ein Spektrum, das dem gleicht, das man bei Messungen an dem unbeschichteten Substrat erhalten würde.

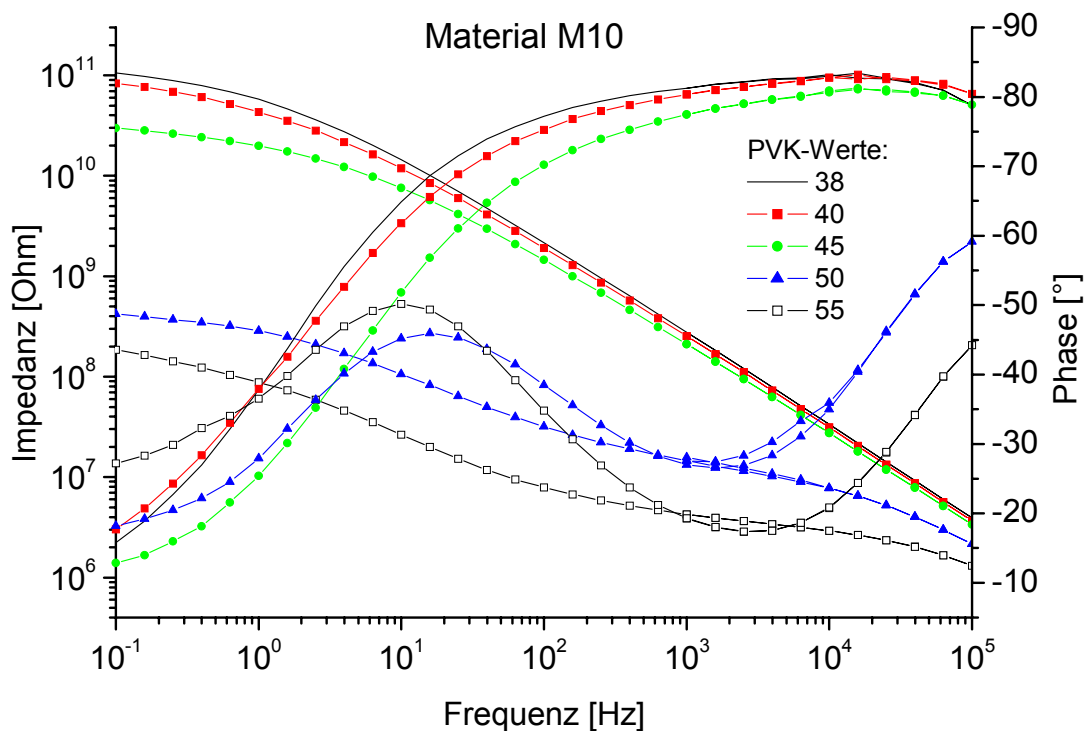


Abbildung 58: Dargestellt sind die Impedanzspektren einiger Proben, die mit Material M10 mit jeweils unterschiedlicher PVK beschichtet wurden.

Bei den Messungen an den Proben von Material M10 und M17 sind solche Veränderungen zu erkennen. Bei den Impedanzspektren von Material M10 (Abbildung 58) ist eine starke Veränderung zwischen den Messkurven der Proben mit einer PVK unterhalb von 45 % und denen ab einer PVK von 50 % zu erkennen. Die Impedanzwerte bei 100 mHz sind bei der Probe mit einer PVK von 50 % um Faktor 50 kleiner, als bei der Probe mit einer PVK von 45 %. Bei ca. 10 Hz ist bei den überkritischen Proben ein zusätzlicher Phasenberg zu erkennen, der auf eine zweite Zeitkonstante hinweist und ein Indiz für einen „Defekt“ des Systems ist. Dieses Indiz kennzeichnet die Ausbildung einer weiteren Doppelschicht, wie es bei einer Enthftung der Beschichtung und dem Vorhandensein von Elektrolytlösung in diesem enthfteten Bereich der Fall ist. Eine andere Erklärung für diesen Phasenverlauf ist, dass durch Poren eine direkte Verbindung des Substrates zur Elektrolytlösung besteht. Ist dieser Leitungspfad klein genug, so dass neben diesem auch ein Teil des Stromes durch die Beschichtung fließt, so erhält man ein Mischspektrum, in dem beide Einflüsse wieder zu

finden sind, was ebenfalls zu einem Spektrum führt, wie es in Abbildung 58 für die Proben mit einer PVK über 45 % zu sehen ist.

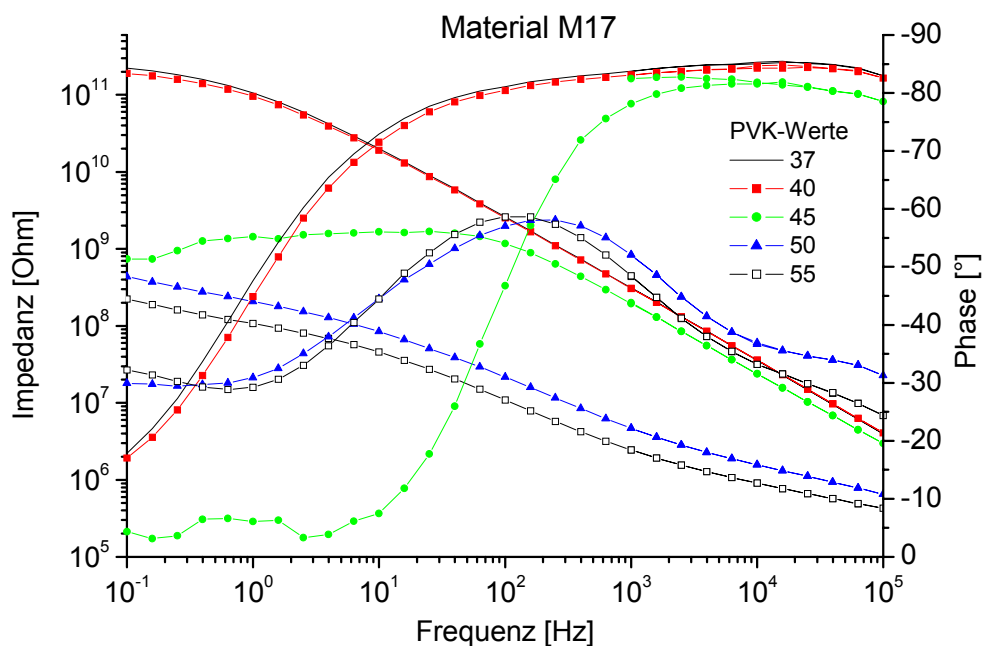


Abbildung 59: Dargestellt sind die Impedanzspektren einiger Proben, die mit Material M17 mit jeweils unterschiedlicher PVK beschichtet wurden.

Bei dem Material M17 zeigt sich ein ähnlich starker Unterschied zwischen den Impedanzkurven unterhalb einer PVK von 40 % und ab einer PVK von 45 % (Abbildung 59). Auf Grund der erhaltenen Spektren kann darauf geschlossen werden, dass die KPVK von Material M10 zwischen 45 % und 50 % und beim Material M17 zwischen 40 % und 45 % liegt. Die Spektren der Messungen an den Proben von Material M20 zeigen ein solches Verhalten bis zur PVK von 55 % nicht (Abbildung 60), was vermuten lässt, dass die KPVK von Material M20 oberhalb dieser Konzentration liegt. Bei dem Spektrum der Probe mit einer PVK von 55 % erkennt man aber bereits erste Anzeichen in der Phase für die Ausbildung eines zweiten Phasenbergs bei ca. 100 Hz. Auch die Impedanz ist bereits einiges niedriger, als bei den anderen PVK-Werten, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die KPVK nicht wesentlich über 55 % liegt. Aus verfahrenstechnischen Gründen konnten keine Proben mit einer höheren PVK hergestellt werden, weshalb nicht nachgewiesen werden kann, wo die KPVK dieser Beschichtung liegt.

Beim Überschreiten der KPVK entspricht der Abfall der Impedanz im unteren Frequenzbereich einem Widerstandsverlust bei Messungen mit der Relaxationsvoltammetrie. Entsprechend müsste es also auch möglich sein, das Überschreiten der KPVK durch RV-Messungen nachzuweisen.

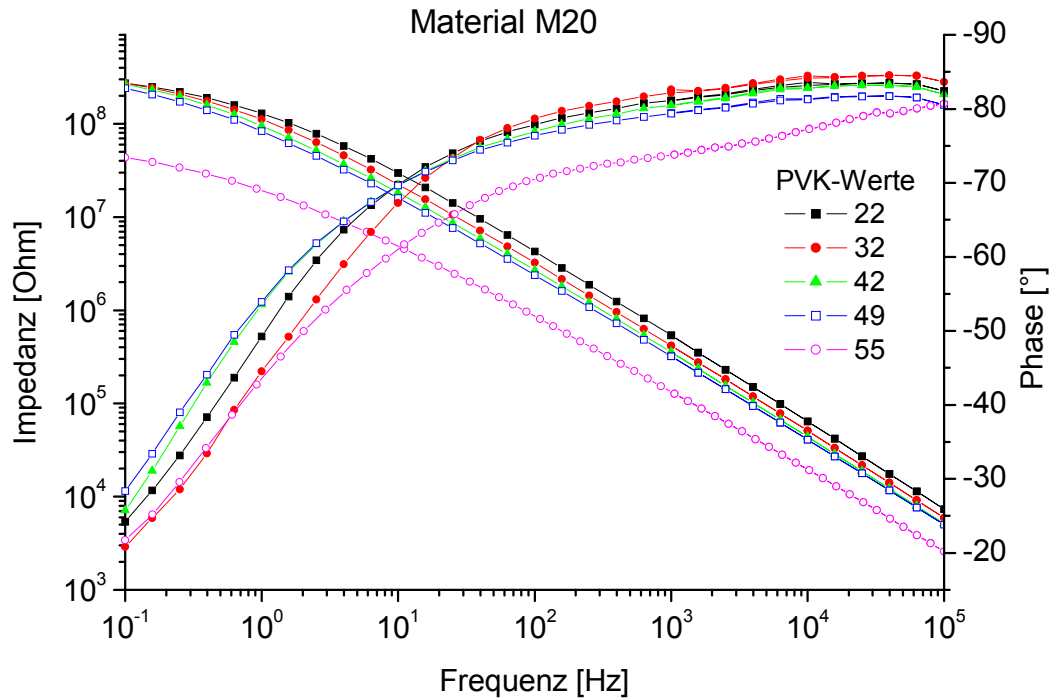


Abbildung 60: Dargestellt sind die Impedanzspektren einiger Proben, die mit Material M20 mit jeweils unterschiedlicher PVK beschichtet wurden.

In Abbildung 61 sind die Widerstandswerte der Messungen an den Proben mit jeweils unterschiedlicher PVK dargestellt.

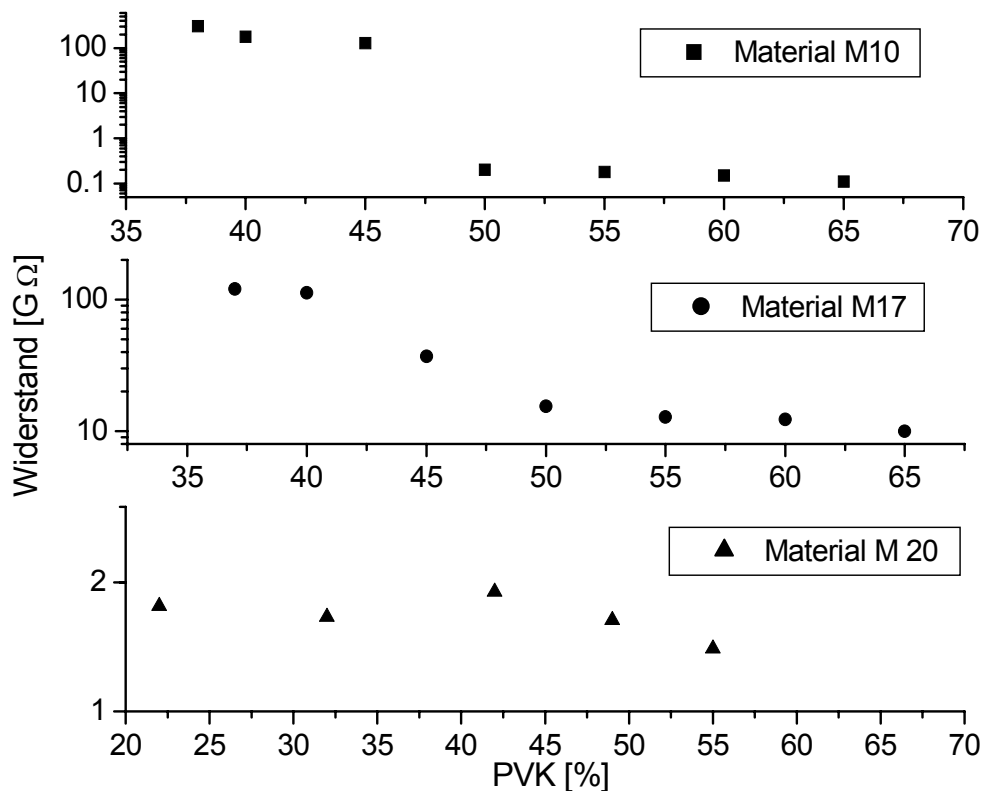


Abbildung 61: Dargestellt sind die gemessenen Widerstandswerte der einzelnen Systeme gegen die PVK.

Bei den gemessenen Widerstandswerten der jeweiligen PVK zeigt sich bei den Proben von Material M10 am deutlichsten der Abfall der Werte beim Überschreiten der Konzentration von 45 %. Bei dem Material M17 ist das Verhalten nicht so stark ausgeprägt, wie dies zu erwarten war. Bei den Impedanzspektren zeigte sich eine wesentlich deutlicherer Abfall der Impedanz bei niedrigen Frequenzen. Ein Grund hierfür könnte sein, dass bei den mit der Relaxationsvoltammetrie gemessenen Proben Korrosionsprodukte die Poren verschlossen haben, so dass es nicht zum vollständigen Verlust der Barriereeigenschaft kam. Trotzdem kann auch hier ein ähnliches Verhalten wie bei den Impedanzspektren beobachtet werden. Das Impedanzspektrum der Probe mit einer PVK von 45 % zeigte, wie auch bei der RV-Messung, ein Übergangsverhalten. Es ist anzunehmen, dass durch Inhomogenität in der Beschichtung Bereiche mit einer PVK oberhalb und Bereiche mit einer PVK unterhalb der KPVK existieren. Daraus kann geschlossen werden, dass die PVK von 45 % sehr nahe an der KPVK liegt. Die Werte der Proben des Materials M20 zeigten, wie erwartet, keinen Widerstandsverlust bei Erhöhung der PVK im Bereich bis 55 %. Die visuelle Auswertung nach der Temperaturbelastung unterstützt die Ergebnisse, die durch die Impedanz- bzw. RV-Messungen erhalten wurden. Bei den Proben des Materials M10 zeigte sich, dass die Proben mit einer PVK über 45 % delaminiert waren und Rostflecke aufwiesen (Abbildung 62).

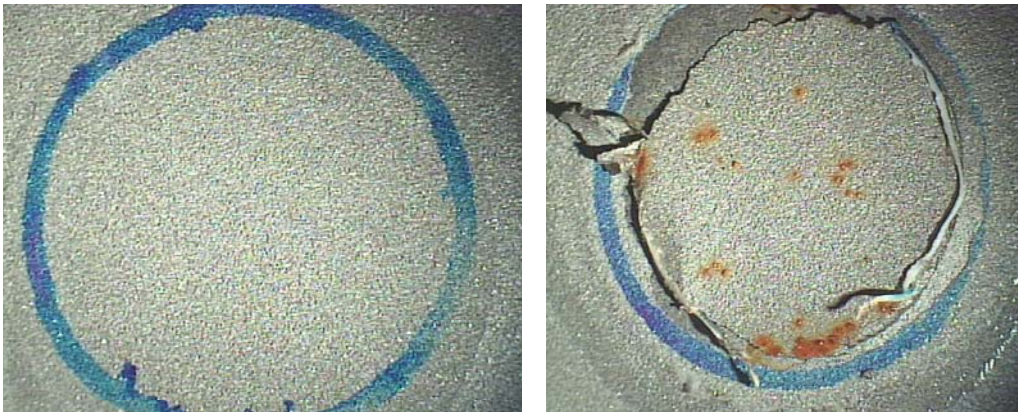


Abbildung 62: Aufnahme der Oberfläche von den Proben des Materials M10 mit einer PVK von 45 % (links) und 50 % (rechts).

Die Proben mit dem Material M17 zeigten keine Delamination. Die Rostflecke sind ab einer PVK von 45 % aufgetreten, wobei selbst bei der PVK von 55 % nur 3 Stellen mit Korrosionsprodukten sichtbar waren. Die entsprechenden Bildaufnahmen konnten leider nicht zur Darstellung in dieser Arbeit genutzt werden, da die Größe der Rostflecken zu klein und der Farbkontrast zwischen den Rostflecken und der Beschichtung zu gering sind, um diese bei

einer Abbildung erkennen zu lassen. Bei den Proben des Materials M20 sind keine Korrosionsprodukte oder Delamination aufgetreten.

Diskussion:

Mit Hilfe der Messtechnik der Impedanzspektroskopie wie auch der Relaxationsvoltammetrie konnte das Überschreiten der KPVK bei Material M10 und M17 nachgewiesen werden. Hierbei wurden die Veränderung der Impedanzspektren bei steigender PVK und die Veränderung des Widerstandes bei den RV-Messungen als Kriterien zur Feststellung, wann die KPVK überschritten wurde, genutzt. Eine Auswertung der Impedanzspektren mit einem Ersatzschaltbild war nicht möglich, da kein Modell gefunden wurde, mit dem die einzelnen Spektren ausreichend gut gefittet werden konnten, und es auch nicht möglich war, eine Modellvorstellung zu finden, die den Übergang von einer intakten zu einer „defekten“ Beschichtung in Abhängigkeit der PVK beschreibt. Die RV-Kurven konnten ebenfalls nicht ausgewertet werden, da bei den Messkurven der Systeme mit überkritischer Pigmentierung Sprünge und unrealistische Kurvenverläufe vorhanden waren, die auf ein instabiles Ruhepotential schließen lassen. Dies ist vermutlich durch das minder geschützte Substrat zu erklären, bei dem bereits Korrosionsreaktionen abliefen, welche das Ruhepotential stark beeinflussten. Bei Material M10 wiesen die Systeme mit einer überkritischen Pigmentkonzentration wesentlich schlechtere Haftungs- und Barriereigenschaften auf, als dies bei dem Material M17 der Fall war. Dies kann durch die chemische Zusammensetzung der beiden Beschichtungen erklärt werden. Material M17 ist eine 1-komponentige Beschichtung, die aus einem oxidativ härtenden Bindemittel besteht. Eine überkritische PVK führt dabei auch zu einer schlechten Benetzung der Pigmente und der Substratoberfläche. Trotzdem kann das Bindemittel normal aushärten, so dass zumindest eine Grundmatrix vorhanden ist. Material M10 hingegen ist eine 2-komponentige Epoxidharzbeschichtung, bei der eine überkritische PVK dazu führt, dass die beiden Komponenten nicht vollständig miteinander reagieren können, so dass es in der applizierten Beschichtung Bereiche mit nichtreagierten Komponenten gibt, die eine Ausbildung einer Grundmatrix behindern und auch die Haftung der Beschichtung zum Substrat erschweren. Um die Messmethode zur Bestimmung der KPVK von Beschichtungen zu verfeinern sind weitere Experimente notwendig. Insbesondere ist zu prüfen, ob sich diese Methode für alle Beschichtungen eignet. Von besonderem Interesse wäre hierbei die Klärung der Frage, ob damit auch die KPVK von Beschichtungen auf Wasserbasis ermittelt werden könnte, die sich bekannter Maßen im Verhalten bei Elektrolytbelastung stark von den hier untersuchten Beschichtungen unterscheiden.

4.3. Chemikalienbelastung

Korrosionsschutzbeschichtungen werden nicht nur im Außenbereich eingesetzt, sondern finden z. B. auch im Innenraum und an Gefäßwänden ihre Anwendung. Hierbei hat die Beschichtung Kontakt zum Innenraumklima bzw. zu den Materialien in den Gefäßen. Entsprechend muss die dort eingesetzte Beschichtung gegen diese Medien beständig sein, und dies muss bei der Entwicklung einer Schutzbeschichtung geprüft werden. Aus diesem Grund wird fast standardmäßig bei einer Produktentwicklung die Beständigkeit gegen verschiedene Chemikalien (nach DIN EN ISO 2812-1) überprüft. Zu diesen Chemikalien zählen verschiedene Lösungsmittel, organische Flüssigkeiten und Säuren bzw. Laugen.

4.3.1. Belastung mit Natronlauge

Eine dieser Beständigkeitsprüfung besteht aus einer 360tägigen Belastung der Beschichtung mit einer 10 %igen Natronlauge. Während und nach der Belastung wird die Beschichtung visuell auf Blasen, Farbveränderung, Korrosionsprodukte und Erweichung untersucht. Von der Farbveränderung der Oberfläche abgesehen haben diese Kriterien einen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Beschichtung. Die Blasenbildung setzt eine Enthftung voraus, die durch impedanzspektroskopische Messungen nachweisbar sein müsste. Korrosionsprodukte können nur durch Poren an die Oberfläche gelangen, die zu einer starken Reduzierung des Widerstandes führen. Die Erweichung ist ebenfalls ein Zeichen für den teilweisen Verlust der Schichtintegrität, was wiederum zu einer Veränderung der kapazitiven und ohmschen Eigenschaft führt. Somit besteht die Möglichkeit, dass mit elektrochemischen Messungen bereits früher als durch die visuelle Begutachtung eine Aussage über die Beständigkeit getroffen werden kann. Um dies zu überprüfen wurden drei Variationen des Materials M 8, die im Rahmen einer Produktweiterentwicklung dem oben beschriebenen Testverfahren unterzogen wurden, mit Hilfe von Impedanzmessungen untersucht.

Experiment:

Als Grundbeschichtung diente jeweils das Material M9, das mit einer Trockenschichtdicke von (100 ± 10) μm auf glatten Stahlblechen gespritzt wurde. Nach einem Tag Trocknung wurden dann die Variationen des Materials M 8 (M 8a, M 8b und M 8c) mit der gleichen Trockenschichtdicke wie die Grundbeschichtung appliziert. Auf die Beschichtungssysteme wurde jeweils eine Korrosionstestzelle aufgebracht und mit einer 10 %igen Natronlauge befüllt. Es wurde jeweils ein Spektrum nach 0,1 und 72 Stunden Belastungszeit

aufgenommen. Bei den Impedanzmessungen wurde eine Amplitude von 20 mV und ein Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz gewählt. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Ergebnis:

Die Spektren der Impedanzmessungen nach 0,1 und nach 72 Stunden sind in den Abbildungen 63 und 64 dargestellt.

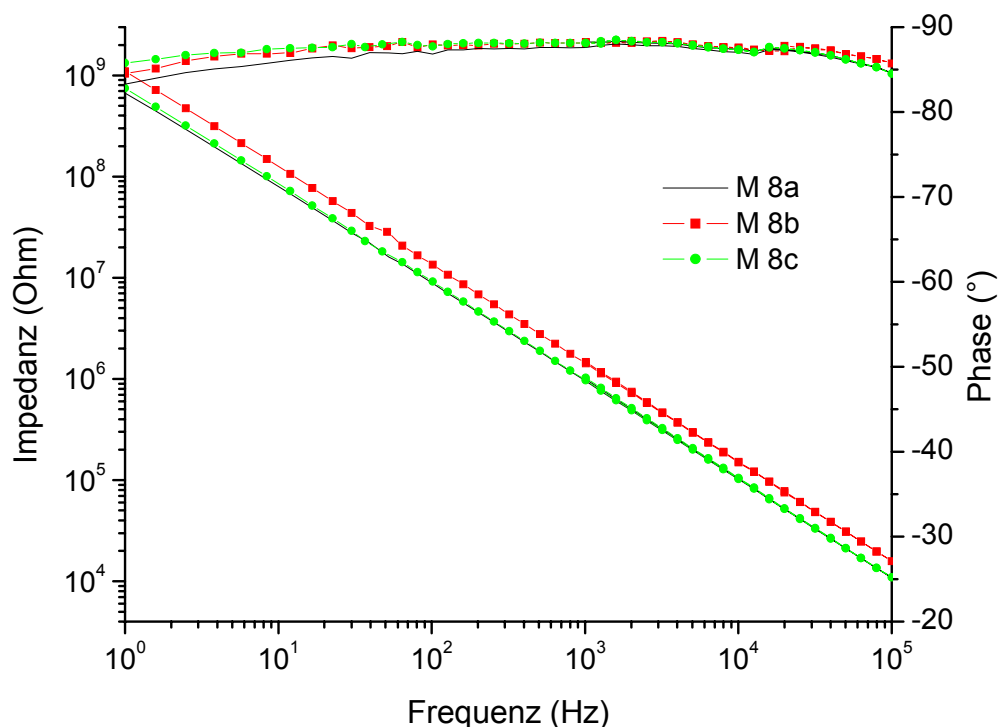


Abbildung 63: Impedanzmessung der Beschichtungssysteme M8a bis c nach 0,1 Stunden Belastung mit einer 10 %igen Natronlauge.

Nach 0,1 Stunden Belastung sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Systemen erkennbar. Nach 72 Stunden hingegen ist eine Differenzierung sehr leicht möglich. Das Beschichtungssystem M 8a zeigt die geringste Veränderung im Spektrum. Dagegen zeigen sich bei System M 8b bereits Anzeichen einer Schädigung. So ist im Bereich unterhalb von 100 Hz ein deutlicher Phasenabfall zu erkennen und bei 100 Hz selbst zeigen sich erste Anzeichen eines weiteren Phasenbergs, der auf eine Blasenbildung hindeutet. Bei System M 8c ist die Schädigung bereits soweit fortgeschritten, dass die Schichtintegrität stark gestört ist und sich vermutlich schon erste Poren gebildet haben.

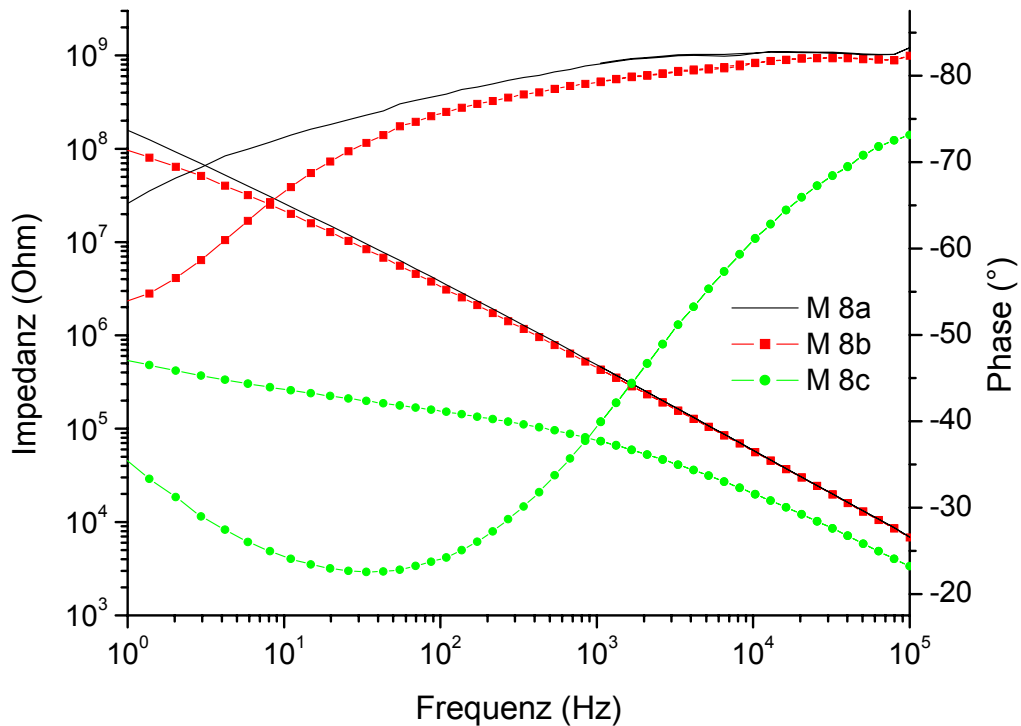


Abbildung 64: Impedanzmessung der Beschichtungssysteme M8a bis c nach 72 Stunden Belastung mit einer 10 %igen Natronlauge.

Eine Auswertung der Kurven mit einem einheitlichen Fitmodell ist leider nicht möglich, da die einzelnen Kurven einen zu unterschiedlichen Verlauf haben. Durch die Beurteilung der Kurvenverläufe lässt sich aber eine eindeutige Rangfolge der Beständigkeit gegenüber einer 10 %igen Natronlauge festlegen. System M 8c hat mit Abstand die geringste Beständigkeit und dürfte auch bei der Langzeitlagerung schon sehr früh eine Schädigung zeigen. System M 8b hingegen dürfte zwar ebenfalls schon zu Beginn der Prüfung eine Schädigung zeigen, diese dürfte sich aber erst später auswirken. Am Besten schneidet bei dieser Belastung M 8a ab, das nur eine geringe Veränderung zeigt, so dass bei der Langzeitlagerung erst im späteren Verlauf Schädigungen zu erkennen sein dürften.

Diese Ergebnisse konnten bestätigt werden. Das Material M 8c zeigte bereits nach 5 Tagen erste Blasen und wurde wegen der starken Schädigung nach 10 Tagen aus der Testlösung genommen. Material M 8b zeigte dagegen erst nach 35 Tagen erste Anzeichen von Blasen. Die Oberfläche war aber bereits nach 5 Tagen leicht verändert. Das Material M 8a wies erst nach 185 Tagen wenige Bläschen auf, was sich auch bis zum Ende der einjährigen Belastung nicht änderte.

4.3.2. Belastung mit einem Chemikaliengemisch

Die Beschichtungen können auch mit sehr aggressiven Medien in Berührung kommen. Zu Versuchszwecken wurde deshalb eine Speziallösung getestet, die zwar keinen Bezug zu einer realen Belastung hat, aber eine schnelle Differenzierung ermöglicht. Die Lösung besteht aus jeweils 25 % Essigsäure, Essigester, Ethanol und Wasser und wurde als 1 M NaCl-Lösung eingesetzt.

Experiment:

Die im vorherigen Experiment beschriebenen Beschichtungssysteme M 8a bis c wurden wie zuvor appliziert, und es wurde jeweils eine Korrosionstestzelle aufgebracht. Die o. g. Testlösung wurde eingefüllt und danach wurde im Abstand von 5 Minuten ein Impedanzspektrum aufgenommen. Es fand jeweils eine Doppelbestimmung statt. Die Impedanzspektren wurden mit einer Amplitude von 20 mV und einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz aufgenommen.

Ergebnis:

In Abbildung 65 sind die Impedanzspektren nach einer Stunde Belastung dargestellt.

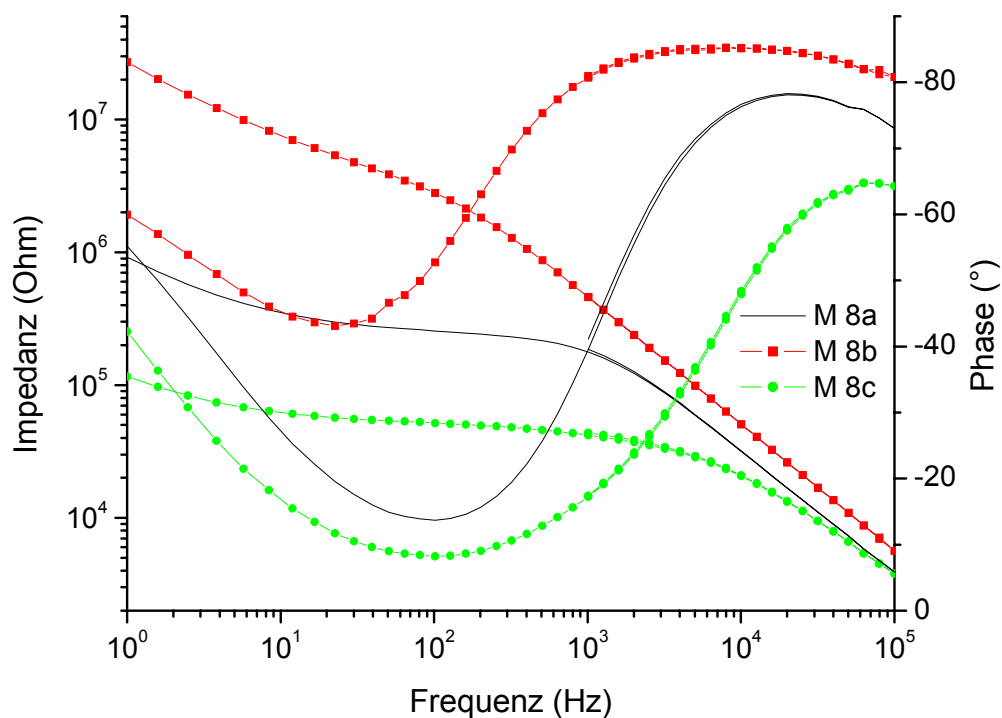


Abbildung 65: Impedanzmessung der Beschichtungssysteme M8a bis c nach einer Stunden Belastung mit einer 1 M NaCl-Lösung bestehend aus jeweils 25 % Essigsäure, Essigester, Ethanol und Wasser.

Alle drei Systeme werden durch die Testlösung stark geschädigt. Das System M 8c schneidet, wie bereits im vorigen Test, am schlechtesten ab. Am besten verhält sich das System M 8b. Bei allen Impedanzkurven ist zu erkennen, dass noch kein Plateau bei 1 Hz erreicht ist und auf Grund der ansteigenden Phase kann davon ausgegangen werden, dass hier ein Phasenberg im niederfrequenten Bereich kommen würde. Dies deutet auf die Ausbildung von Blasen oder eventuell auf einen hohen Diffusionsanteil bei den ablaufenden Prozessen hin. Die optische Beurteilung zeigte, dass dies bei allen Systemen mit unterschiedlicher Intensität der Fall war. Bei System M 8c ist die gesamte Testfläche von dem Substrat abgelöst, bei System M 8a zeigten sich großflächige Blasen und bei System M 8b war die Testfläche mit kleinen Blasen mit ca. 2 mm Durchmesser überseht. Wie bereits erwähnt ist die hier eingesetzte Testlösung nicht praxisrelevant. Sie penetriert sehr schnell durch die Beschichtung, führt zu einer Erweichung und zum Verlust der Haftung, die dadurch zu Blasenbildung führt.

4.3.3. Diskussion

Die beiden Experimente zeigen, dass mit Hilfe von begleitenden Impedanzmessungen von Chemikalienbelastungen vergleichende Aussagen über die Beständigkeit der Materialien gegenüber dem eingesetzten Medium möglich sind. Die Rangfolge der Beständigkeit der einzelnen Systeme ist dabei abhängig von dem eingesetzten Belastungsmedium. Es ist daher wahrscheinlich, dass durch diese Tests früher als durch die klassischen Langzeitbelastungen Aussagen über die unterschiedliche Beständigkeit von Beschichtungen gegenüber bestimmten Medien getroffen werden können. Voraussetzung ist dafür, dass es sich bei den Medien um leitfähige Flüssigkeiten handelt. Es konnte aber bisher kein Faktor für die Zeitraffung ermittelt werden, weshalb diese Tests als Vorentscheidung zur Auswahl einer Beschichtung dienen können, aber nicht die Langzeitversuche ersetzen können. Die Begleitung solcher Untersuchungen mit RV-Messungen ist nicht möglich, da sich während der Einstellungsphase des Ruhepotentials und während der Messung das System zu stark verändert und damit keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden.

4.4. Härungsverlauf

Bei dem Einsatz einer Korrosionsschutzbeschichtung sind neben einem guten Korrosionsschutzvermögen die Verarbeitbarkeit und das Aushärteverhalten wichtige Auswahlkriterien. Bei der Verarbeitbarkeit geht es vor allem um die Verarbeitungszeit und

um das Fließvermögen der Beschichtung. Bei einer zu kurzen Verarbeitungszeit können nur kleine Mengen bzw. kleinere Flächen beschichtet werden, da sonst die Beschichtung bereits während der Applikation aushärtet. Die Aushärtung einer Beschichtung ist stark von den Verarbeitungsbedingungen abhängig. Hierbei spielen vor allem die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit eine große Rolle. Bei einer feuchtigkeitshärtenden Beschichtung kann eine zu niedrige Luftfeuchtigkeit zu schlechter Aushärtung führen, hingegen kann eine zu hohe Luftfeuchtigkeit, besonderes bei Epoxidharzbeschichtungen, zu ungewünschten Nebenreaktionen führen. Eine zu niedrige Temperatur kann die Härtungsreaktion so weit verlangsamen, dass diese unvollständig abläuft oder Nebenreaktionen begünstigt werden. Eine zu hohe Temperatur kann dagegen zu einer stark verkürzten Verarbeitungszeit oder zu ungleichmäßiger Aushärtung führen.

Bei der Entwicklung von Beschichtungen wird deshalb neben den Korrosionsschutztests auch die Verarbeitbarkeit und das Aushärteverhalten der betreffenden Beschichtung unter verschiedensten Umweltbedingungen getestet.

In den folgenden Experiment sollte der Einfluss verschiedener Harze auf das Härtungsverhalten untersucht werden. Hierzu wurden verschiedene Bisphenol-A-Harze (Modifikationen von Bis-2,2-(4-hydroxyphenyl)-propan) und Bisphenol-F-Harze (Modifikationen von Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan) mit dem selben Härter (Vestamin[®] IPD) untersucht. Ziel dieser Experimente war es herauszufinden, ob es prinzipielle Unterschiede im Aushärten und im Endprodukt zwischen A- und F-Harzen gibt. Selbstverständlich können die beiden Harztypen mit Hilfe analytischer Methoden (IR-Spektroskopie, HPLC) unterschieden werden. Die Frage war, ob sich dieser Unterschied auch in der Aushärtungszeit, in dem Aushärtungsverlauf oder in der Lage der Glasübergangstemperatur (T_g) bemerkbar macht. Zu diesem Zweck wurden fünf unterschiedliche F-Harze und drei A-Harze untersucht.

4.4.1. Glasübergangstemperaturmessungen

Es wurden die ausreagierten A- und F-Harze jeweils als Doppelbestimmung mit Hilfe der DSC (mit dem Gerät DSC 7 von Perkin-Elmer) auf ihre Glasübergangstemperatur untersucht. Zur Auswertung wurde jeweils der dritte Durchlauf verwendet, da bei dem zweiten Durchlauf teilweise noch Reaktionspeaks zu erkennen waren. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 66 dargestellt.

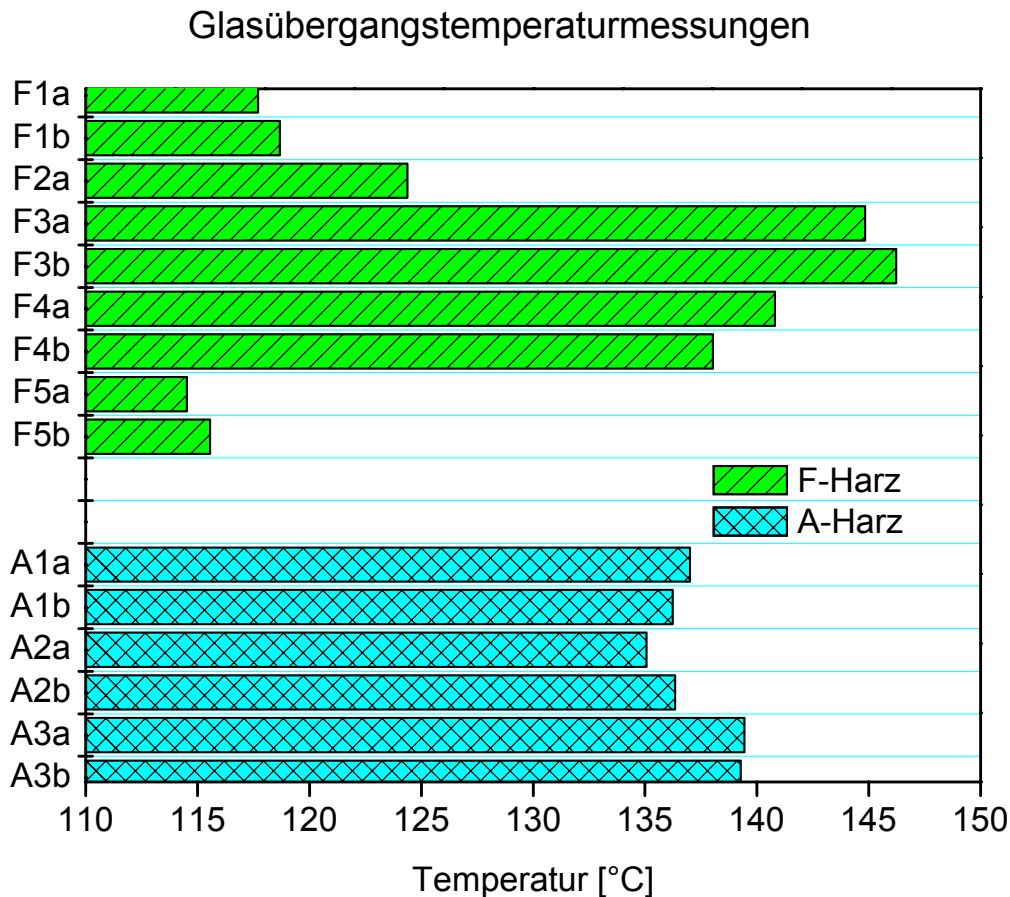


Abbildung 66: Dargestellt sind die Glasübergangstemperaturwerte der einzelnen Proben. „a“ und „b“ sind jeweils die Doppelbestimmung der betreffenden Systeme.

Die A-Harze haben bei den Glasübergangstemperaturwerten eine geringere Streuung (135 °C und 139,5 °C) als die F-Harze, bei denen die Glasübergangstemperaturwerte zwischen 114,5 °C und 146,2 °C liegen. Eine Zuordnung eines bestimmten Glasübergangstemperaturbereiches zu einer der beiden Harzsorten ist nicht möglich.

4.4.2. Härtungsverlaufmessungen mit elektrochemischen Messmethoden

Für diese Versuchsreihe wurden zwei verschiedene Versuchsanordnungen verwendet.

Zum Einen wurde das Harz mit einer Lackhantel auf eine Glasplatte in einer Trockenschichtdicke von 80 µm appliziert, auf der zwei Kupferstreifen (30 µm dick und 8,5 mm breit) mit einem Abstand von 1 mm und einer Länge von 90 mm aufgeklebt waren. Zum Anderen wurde das Harz in eine leere Filmdose geschüttet, in der zwei 30 mm lange Kupferhülsen ineinander gestellt waren. Die Hülsen hatten einen Innendurchmesser von 13 mm und 20 mm. Der Innenabstand zwischen den beiden Hülsen betrug 2,5 mm. Ein Kunststoffhalter verhinderte, dass die Hülsen auf den Behälterboden kamen und sorgte

zugleich dafür, dass der Abstand zwischen den beiden Hülsen konstant war. Die Menge des Harzes wurde so gewählt, dass die Filmdose bis zum oberen Rand der Hülsen mit Harz gefüllt waren. Die Hülsen waren an ihrem oberen Ende mit einer Kupferfolie beklebt, damit ein besserer Elektrodenkontakt möglich war. Bei dem Versuchsaufbau mit der Glasplatte entsprechen die ablaufenden Vorgänge denen einer normal applizierten Beschichtung. Hingegen entsprechen die Vorgänge bei dem Versuchsaufbau mit der Filmdose denen, die nach dem Zusammenmischen der Komponenten in einem größeren Gefäß ablaufen würden, wenn das Gemisch nicht appliziert wird.

Die Proben wurden direkt nach Applikation der Harze gemessen.

Bei den Versuchen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wurden zwei Messreihen durchgeführt. Die eine bestand aus einer Verlaufsmessung bei einer Festfrequenz von 1 kHz und einer Amplitude von 1 V, bei der nur die Impedanz und die Phase bei dieser einen Frequenz in Abständen von 5 Minuten gemessen wurde. Bei der zweiten wurde alle 5 Minuten ein Spektrum von 1 Hz bis 100 kHz mit einer Amplitude von 1 V aufgenommen.

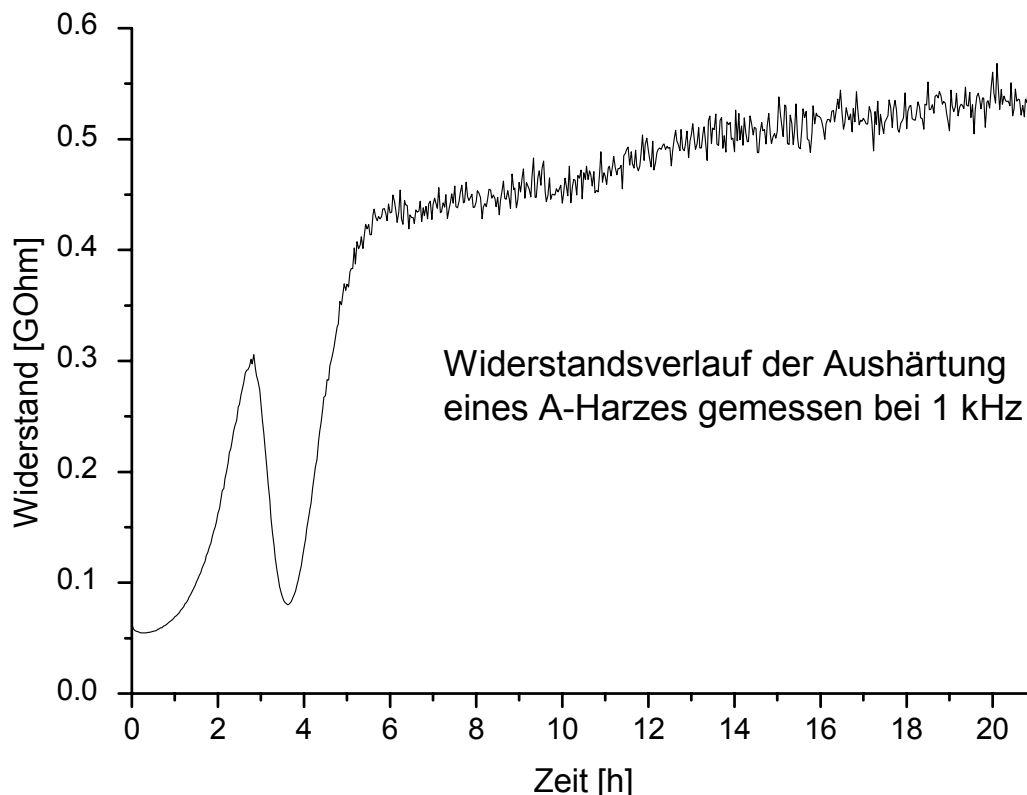


Abbildung 67: Typischer Widerstandsverlauf bei einer Serienmessung mit einer Frequenz von 1 kHz. Dargestellt ist der ohmsche Anteil der Impedanz gegen die Zeit.

Zusätzlich wurden Versuche mit der Methode der Relaxationsvoltammetrie mit einer Anregungsspannung von 50 mV durchgeführt. Die Anregungszeit betrug 100 s, die Messzeit 60 Sekunden. Die Pausenzeit wurde auf 90 Sekunden gesetzt. Somit wurde alle 8 $\frac{1}{3}$ Minuten eine neue Messung gestartet.

In Abbildung 67 ist der Widerstandsverlauf, errechnet aus den Impedanzmessungen bei der Festfrequenz von 1 kHz, dargestellt. Charakteristisch für diesen Verlauf ist der Abfall in der ersten halben Stunde, der Anstieg zu einem lokalen Maximum bei ca. 3 Stunden, der Abfall auf ungefähr den Anfangswert und den erneuten Anstieg, der bei langen Messzeiten in ein Plateau zu Enden scheint. Dieser Verlauf ist für alle Messungen typisch und unabhängig von der Versuchsanordnung. Es wurden auch Versuche bei 1 Hz durchgeführt, bei denen der Widerstandsverlauf sehr ähnlich aussieht. Lediglich das lokale Maximum wurde bei diesen Messungen ca. eine halbe Stunde später erreicht. Eine Erklärung kann darin gefunden werden, dass die hier gerätebedingt durchgeführte Auswertung zu einer unvollständigen Beschreibung der ablaufenden Prozesse führt, weil die Interpretation der Rohdaten im Messgerät nur durch ein einfaches RC-Element erfolgte. Dies führt besonders in solchen Fällen zu verfälschten Ergebnissen, in denen eine komplexe Kapazität merkliche Anteile gegenüber einer nur realen Kapazität besitzt. Da das verwendete Messgerät aber keinen Zugang zu den unverfälschten Rohdaten ermöglichte, und auch der Hersteller nicht in der Lage war, diesen Zugang zu schaffen, muss im Rahmen dieser Arbeit auf eine vertieftere Auswertung verzichtet werden, und es bleibt lediglich der qualitative Vergleich der artefakt-behafteten Messkurve. Es ist zu vermuten, dass der Temperaturanstieg zu Beginn des Härtingsprozesses zu einer Herabsetzung des Widerstandes in der ersten halben Stunde führt. In dieser Zeit steht die Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Temperaturerhöhung und die Widerstandserhöhung durch die fortschreitende Vernetzungsreaktion in Konkurrenz zu einander. Nachdem die Vernetzung immer stärker voran schreitet, nimmt auch der Widerstand zu. Des weiteren dürften sich die dielektrischen Eigenschaften im Verlauf der Vernetzungsreaktion und auch bedingt durch den Temperaturverlauf stark ändern. Die Auftrennung und Zuordnung der Prozesse erscheint schwierig und das Ergebnis hätte wegen des Aufwands den Rahmen dieser Arbeit überstiegen. Trotzdem erscheint es interessant, auf diesem Weg im Rahmen einer weiteren Arbeit weiterzugehen. Die Abbildung 68 zeigt 5 ausgewählte Spektren, die während der Härtung eines A-Harzes in der Versuchsanordnung mit der Filmdose aufgenommen wurden.

Je länger die Härtung fortgeschritten ist, umso größer wird die Impedanz und umso größer wird auch der Phasenwinkel. Dies gilt für den gesamten aufgenommenen Spektralbereich. Leider konnte kein physiko-chemisch sinnvolles Modell gefunden werden, mit dem die Kurven und deren Änderung über die Zeit erklärt werden können. Demzufolge kann auch bei diesem Experiment keine Aussage über die Unterschiede der einzelnen Harze gemacht werden.

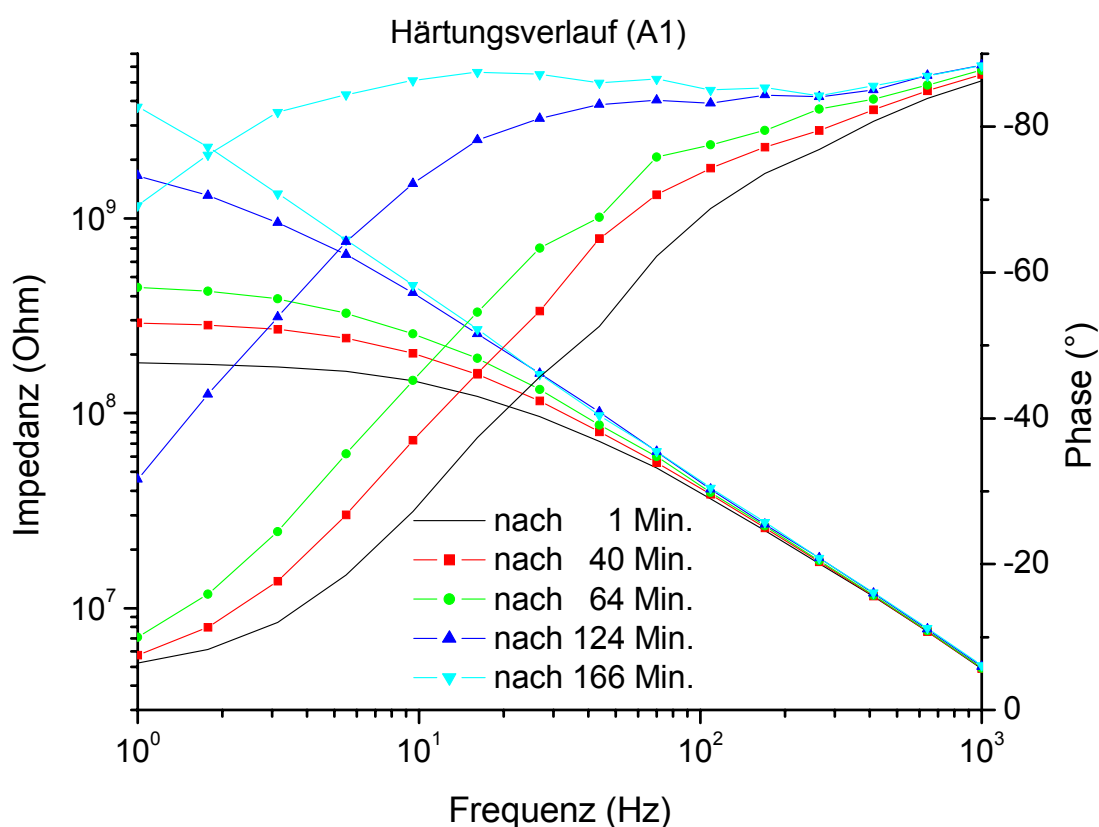


Abbildung 68: Dargestellt sind 5 Impedanzspektren, die während der Härtung des A-Harzes A1 in der „Filmdose“ aufgenommen wurden.

Bei den Widerstandsverläufen, die mit Hilfe der RV-Methode aufgenommen wurden, ergibt sich der in Abbildung 69 dargestellte Kurvenverlauf.

Die Messungen in der ersten halben Stunde ergaben, wie auch bei den Impedanzmessungen, eine kleine Verringerung des Widerstandes. Danach steigt die Kurve sehr steil an und geht in ein verrauschtes Plateau über.

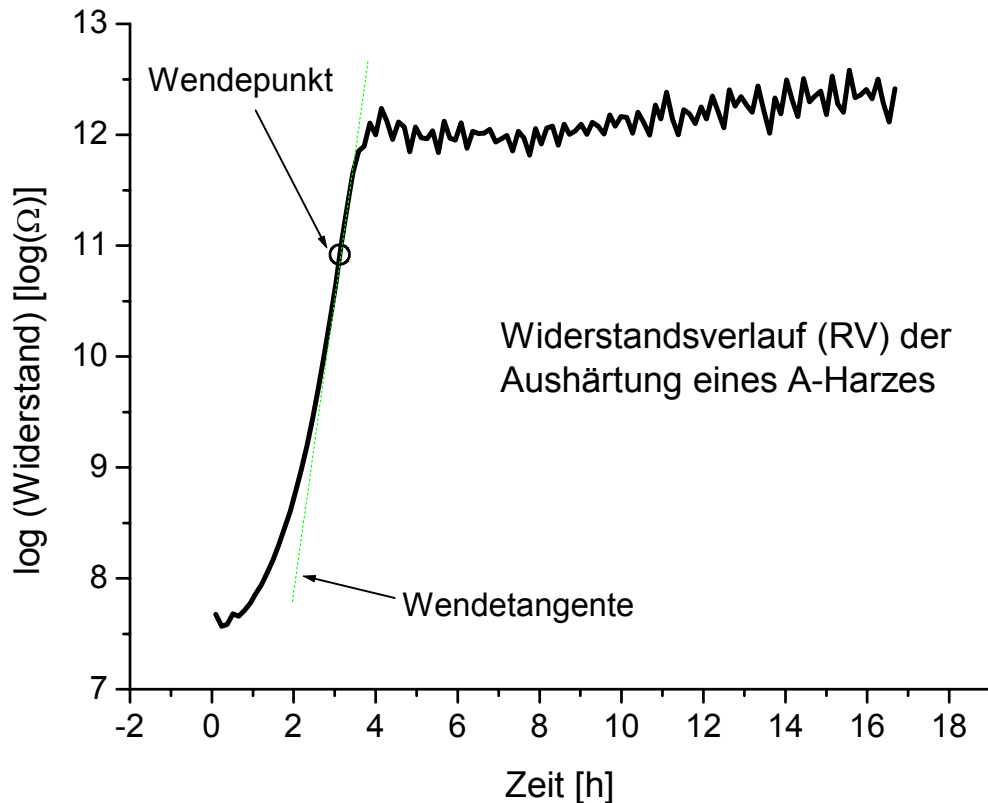


Abbildung 69: Dargestellt ist der Widerstandsverlauf gegen die Zeit, der sich bei der Auswertung der RV-Messungen während der Aushärtung eines A-Harzes in einer „Filmdose“ ergibt. Eingezeichnet ist der Wendepunkt und die Wendetangente der Kurve.

Es konnten leider nicht alle RV-Messungen zur Auswertung genutzt werden. Auf Grund der extremen Systemänderung in der ersten Zeit existiert kein stabiles Ruhepotential, weswegen bei den meisten Messungen erst ab ca. einer Stunde nach Messbeginn realistische Widerstandswerte erhalten wurden. Das „verrauschte“ Plateau resultiert aus der Tatsache, dass im Bereich über $1 \text{ T}\Omega$ die Messgrenze erreicht wird und die Messgenauigkeit durch das nicht stabilisierte Ruhepotential verstärkt wird. Es ist aber möglich, bei den Kurven über die Bildung der zweiten Ableitung einen Wendepunkt zu ermitteln und die dortige Steigung aus der ersten Ableitung zu berechnen. Die Reproduzierbarkeit bei dem Zeitpunkt des Wendepunktes ist sehr unterschiedlich, und es kann zu einer Abweichung von bis zu einer dreiviertel Stunde kommen (System F4 in Abbildung 70 oben).

Die Zeitpunkte des Wendepunktes sind bei den Messungen von den Härtingsverläufen auf der Glasplatte und bei denen in der Filmdose unterschiedlich. Es kann auch kein Zeitfenster angegeben werden, in dem nur der Wendepunkt der A-Harze oder der F-Harze liegt.

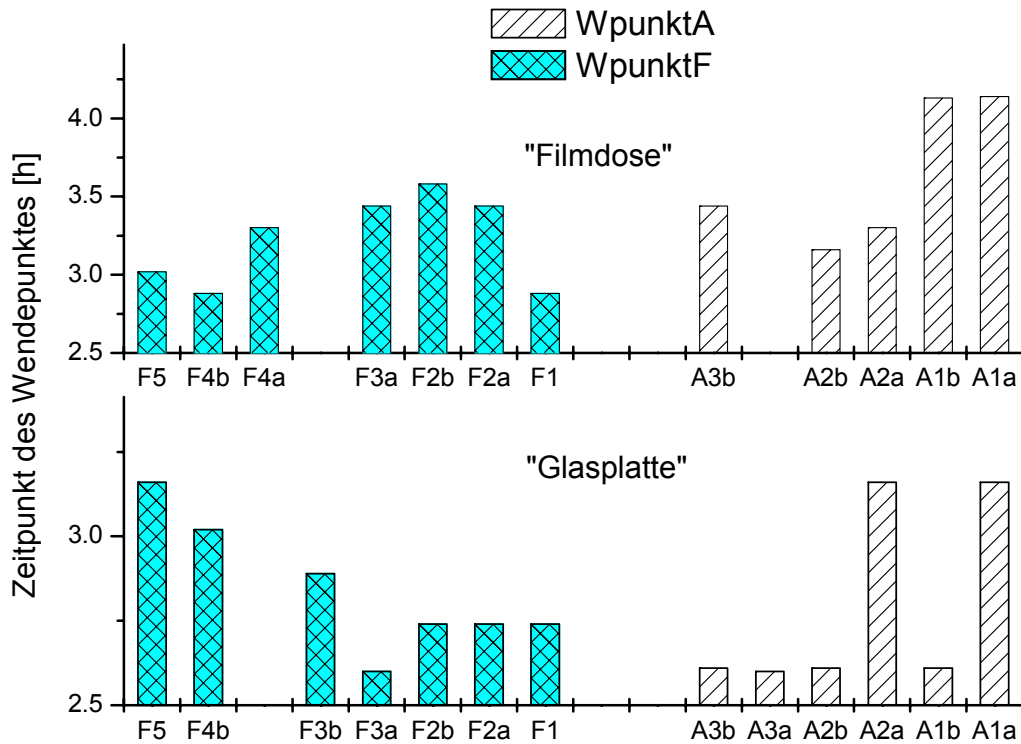


Abbildung 70: Dargestellt sind die Zeitpunkte der Wendepunkte von den Widerstandsverläufen der einzelnen Härtungskurven der Messungen in der „Filmdose“ und auf der „Glasplatte“. „a“ und „b“ sind jeweils die Doppelbestimmung der betreffenden Systeme.

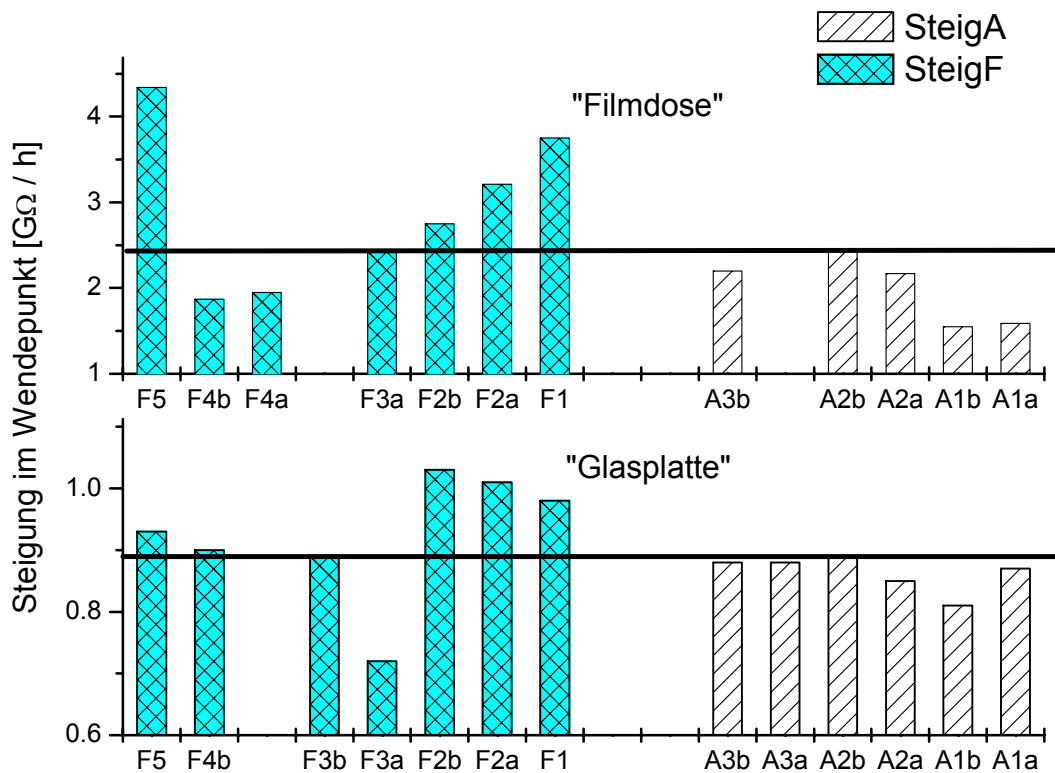


Abbildung 71: Dargestellt ist die Steigung in den Wendepunkten von den Widerstandsverläufen der einzelnen Härtungskurven von den Messungen in der „Filmdose“ und auf der „Glasplatte“.

Bei den Steigungen im Wendepunkt ist dies genauso. Allerdings ist hier der Unterschied zwischen den beiden Versuchsanordnungen noch größer (siehe Abbildung 71).

4.4.3. Diskussion

Es konnte mit Hilfe der DSC-Messungen und der elektrochemischen Untersuchungen keine eindeutige Differenzierung der A- und F-Harze gefunden werden. Dieses ist auch das Ergebnis der Untersuchung zur Bestimmung der Mindesthärtungszeiten, die über den Eindruckwiderstand nach Buchholz (DIN EN ISO 2815) ermittelt wurden. Die schlechte Reproduzierbarkeit ist auf die Materialien zurückzuführen. Es sind klassische Industrieprodukte, die eine wesentlich größere Inhomogenität haben, als dies ein Laborprodukt hätte. Entsprechend ist dies auch kein Zeichen dafür, dass die Messmethode ungeeignet ist, sondern es zeigt vielmehr die Fehlerbreite bei der Durchführung solcher Messungen.

Der Unterschied zwischen den beiden Versuchsanordnungen lässt sich dadurch erklären, dass bei den Versuchen auf der Glasplatte eine praxisnahe Schichtdicke appliziert wurde. Gegenüber den Experimenten in der Filmdose ist auf Grund der größeren Oberfläche eine schnellere Wärmeabführung möglich, wodurch die Zunahme des Widerstands durch die fortschreitend exotherme Vernetzungsreaktion beschleunigt wird. Die große Menge an Harz in der Filmdose im Verhältnis zu der kleinen Oberfläche führt dazu, dass neben der für Überschichtdicken typischen Blasenbildung die Widerstandsverringering zu Beginn des Experimentes durch die starke Temperaturentwicklung länger gegenüber der Widerstandserhöhung durch die Vernetzungsreaktion dominiert. Dadurch wird der Wendepunkt in der Regel später erreicht, als bei den Versuchen auf der Glasplatte. Es wird der Eindruck erweckt, dass eine Vernetzungsreaktion bei den Versuchen mit der Filmdose gebremst sei. Allerdings ist die hohe Temperatur verantwortlich für eine verringerte Viskosität und eine erhöhte Leitfähigkeit, die zu einem geringeren Widerstand führt. Durch die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit im weiteren Verlauf des Experimentes wird die Viskosität stark erhöht und die Leitfähigkeit geringer, da immer weniger Reaktionswärme erzeugt wird. Dies führt zu einem zwar späteren, aber schnelleren Anstieg des Widerstandes und damit zu einer größeren Steigung als dies bei den Glasplattenversuchen der Fall ist.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bei den verwendeten A- und F-Harzen keine signifikante Unterscheidung durch Glasübergangstemperatur-Messungen (thermodynamische Eigenschaft) und durch elektrochemische Begleitmessungen des Härtingsverlaufes (kinetische Eigenschaft) möglich ist. Die Änderungen der physiko-chemischen Eigenschaften bei der Härtingsreaktion können mit Hilfe von Impedanzmessungen und RV-Messungen verfolgt werden. Zur Zeit ist aber noch keine Modellvorstellung gefunden worden, mit der die Impedanzmessungen und deren Änderung über die Zeit interpretiert werden können. Bei den RV-Messungen kann durch die Bestimmung des Wendepunktes des Widerstandsverlaufes und der Steigung in diesem Punkt der Widerstandsverlauf charakterisiert werden.

4.5. Bindemittleinfluss

Es wird immer wieder versucht, bestehende Beschichtungen zu verbessern oder sie preiswerter zu machen. In diesem Zusammenhang können alle Bestandteile einer Beschichtung ausgetauscht werden. Es kommt aber auch vor, dass dies durch Änderungen der Produkte von Lieferanten notwendig wird. In einem Projekt sollte überprüft werden, inwieweit sich die Weiterentwicklung des Bindemittels von der Beschichtung M 17 (Tabelle 17, Anhang B) auswirkt. Zu diesem Zweck wurden drei Variationen des eingesetzten Bindemittels eines Bindemittelherstellers (B2, B3 und B4) mit den Bindemitteln anderer Hersteller (B1, B5 und B6) verglichen. Zu diesem Zweck wurden Beschichtungen mit den verschiedenen Bindemitteln hergestellt und mit Hilfe von klassischen Korrosionsschutztests, lacktechnischen Prüfungen und elektrochemischen Messungen untersucht.

Bei den lacktechnischen Prüfungen und den klassischen Korrosionsschutztests konnten keine Unterschiede zwischen den einzelnen Beschichtungen festgestellt werden. Bei den elektrochemischen Untersuchungen wurden drei verschiedene Experimente durchgeführt. Die Beschichtungen wurden dafür jeweils auf gestrahlte Stahlplatten mit dem Reinheitsgrad Sa 2 ½ mit einer Schichtdicke von 120 µm appliziert. Vor den Tests wurden die Probepplatten 14 Tage im Klimaschrank bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit getrocknet. Anschließend wurden auf den Platten Korrosionstestzellen befestigt. Bei allen Versuchen wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Alle Impedanzmessungen wurden mit einer Amplitude von 20 mV und einem Spektrum von 0,1 Hz und 100 kHz aufgenommen.

4.5.1. Elektrolytlagerung

In die Korrosionstestzellen wurde eine 0,1 M KNO_3 -Lösung eingefüllt. Es wurden nach 1, 3, 7, 14 und 21 Tagen Impedanzspektren aufgenommen.

Ergebnis:

Wie die Impedanzspektren in Abbildung 72 zeigen, bilden jeweils drei Spektren eine Kurvengruppe. Die Systeme B2, B3 und B4 zeigen hierbei eine höhere Impedanz und einen stabileren Phasenverlauf. Dieser Unterschied bleibt während der gesamten Belastungszeit gleich. Es ist deswegen davon auszugehen, dass diese Systeme eine höhere Packungsdichte haben und daher zumindest zu Beginn einer solchen Belastung eine größere Barrierewirkung aufweisen.

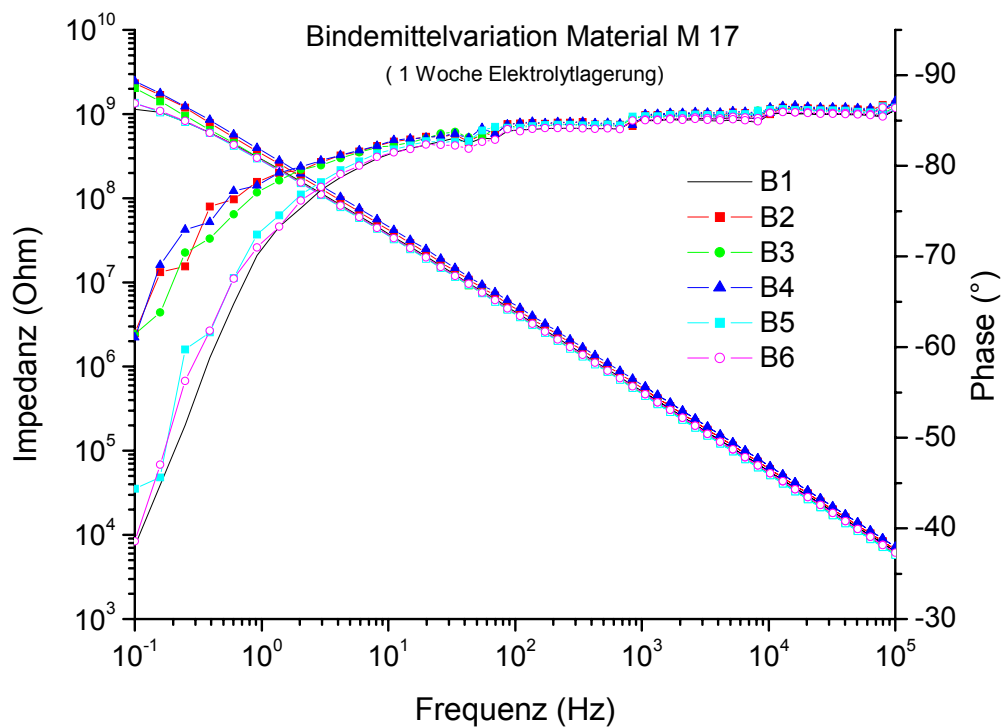


Abbildung 72: Impedanzspektren der Beschichtung M17 mit 6 verschiedenen Bindemitteln nach einer Woche Elektrolytlagerung.

4.5.2. Temperaturzyklisierung

Bei der Temperaturzyklisierung wurde die Messstelle auf den Beschichtungen ebenfalls mit einer 0,1 M KNO_3 -Lösung belastet und einer Temperaturbelastung unterzogen, die aus einer 24stündigen Temperaturlagerung bei 45 °C bestand. Im Anschluss wurde bei dieser Temperatur ein Impedanzspektrum aufgenommen.

Ergebnis:

Das Ergebnis entspricht dem bei der Elektrolytlagerung. Der Unterschied der einzelnen Spektren ist allerdings noch deutlicher geworden, wie in Abbildung 73 zu erkennen ist.

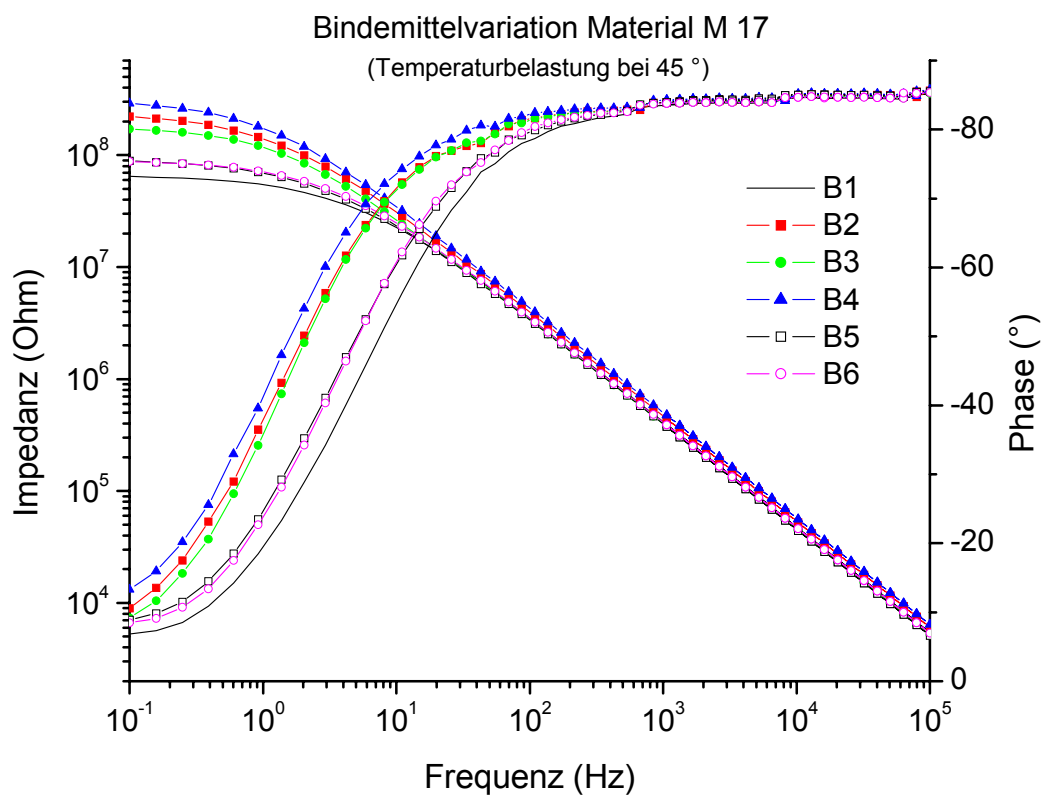


Abbildung 73: Impedanzspektren der Beschichtung M17 mit 6 verschiedenen Bindemitteln nach einer 24stündigen Elektrolytlagerung bei 45 °C.

4.5.3. Chemikalienbelastung

Bei der Chemikalienbelastung wurden die Messstellen auf den Beschichtungen mit einer 1 M NaCl-Lösung, bestehend aus jeweils 25 % Essigsäure, Essigester, Ethanol und Wasser, belastet. Es wurde 60 Minuten lang alle 5 Minuten ein Impedanzspektrum aufgenommen.

Ergebnis:

Nach 40 Minuten waren alle Beschichtungen an den Messstellen vollständig delaminiert. Für die Unterscheidung der einzelnen Proben wurden die Impedanzspektren nach 15 Minuten Belastung herangezogen (siehe Abbildung 74). Deutlich ist zu erkennen, dass die Proben B4 und B2 sich von den restlichen Proben unterscheiden. Dies ist einerseits auf eine bessere Beständigkeit gegenüber den eingesetzten Chemikalien zurückzuführen, spricht aber auch für eine etwas bessere Haftung und eine höhere Filmintegrität. Diese Schlussfolgerung ist allerdings nur zulässig, da bei den Beschichtungen sämtliche Komponenten, bis auf das Bindemittel, gleich sind und auch das Bindemittel bei allen dieselbe Kunstharzbasis besitzt.

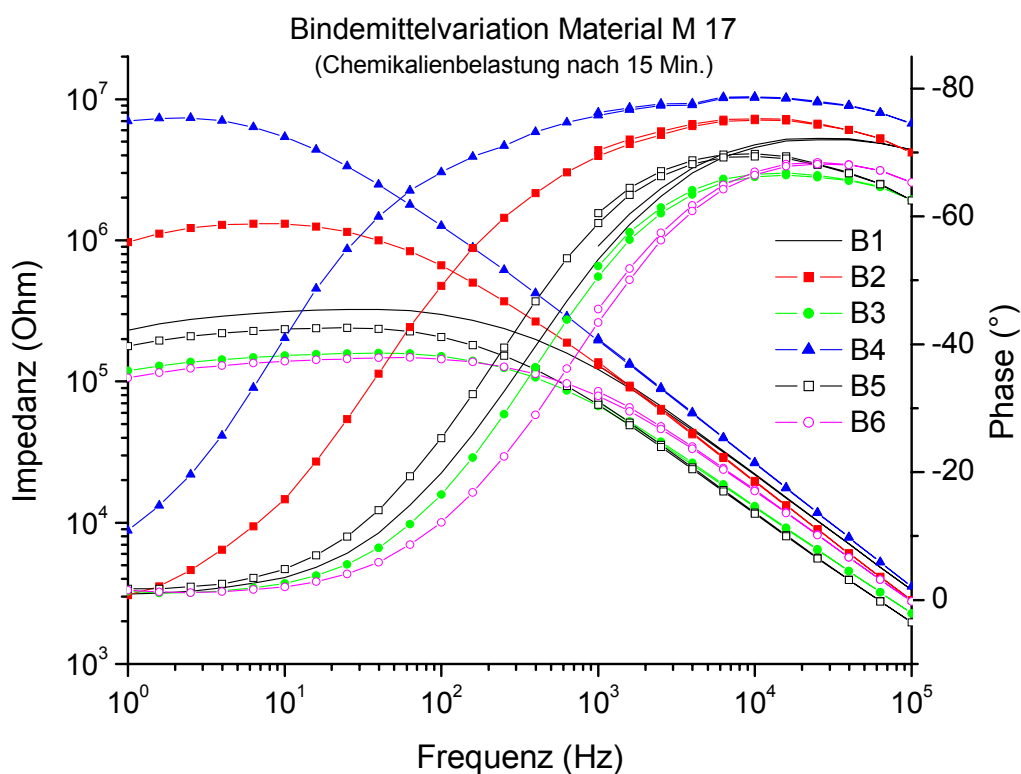


Abbildung 74: Impedanzspektren der Beschichtung M17 mit 6 verschiedenen Bindemitteln nach einer 25minütigen Chemikalienbelastung mit einer 1 M NaCl-Lösung, bestehend aus jeweils 25 % Essigsäure, Essigester, Ethanol und Wasser.

4.5.4. Diskussion

Als Ergebnis der durchgeführten Versuchsreihe kann festgehalten werden, dass mit elektrochemischen Messmethoden eine Differenzierung der einzelnen Bindemittelvariationen möglich ist. Dies ist mit den durchgeführten klassischen Korrosionsschutztests (Salzsprühbelastung, Schwitzwasserbelastung, usw.) und den lacktechnischen Prüfungen (z. B. Viskositätsprüfung) nicht möglich gewesen.

Die Systeme B2, B3 und B4 zeigen einen höheren Impedanzverlauf bei der Elektrolytlagerung und der Temperaturbelastung als die anderen drei Systeme. Außerdem zeigten System B4 und B2 bei der Chemikalienbelastung das bessere Verhalten. Aus der Summe der Einzelergebnisse lässt sich damit ein „Ranking“ aufstellen, das wie folgt aussieht:

$$B4 \geq B2 > B3 \gg B5 \approx B6 \geq B1$$

Auf Grund dieses Rankings konnte entschieden werden, dass in Zukunft das Bindemittel B4 zum Einsatz in der Beschichtung M 17 kommen wird.

Die erhaltenen Impedanzkurven wurden auch mit verschiedenen Modellen gefittet. Der Unterschied bei den Einzelfits einer Messreihe konnte aber nicht durch eine physikochemische Modellvorstellung erklärt werden. Zumindest ist der Unterschied der in den Abbildungen 72 bis 74 dargestellten Kurvenverläufe visuell einfacher und deutlicher zu erkennen. Aus diesem Grund wurde auf eine Diskussion der Fitdaten verzichtet.

Bei den Versuchen konnten leider keine RV-Messungen durchgeführt werden, da zum Zeitpunkt der Experimente (und in den folgenden 6 Monaten) das Messgerät defekt war. Es ist aber anzunehmen, dass sich der Unterschied der Bindemittel in den Widerstandswerten bemerkbar gemacht hätte. Besonders bei der Temperaturlagerung bei 45 °C ist bereits bei den Impedanzspektren in Abbildung 73 ein deutlicher Unterschied in den Impedanzwerten bei 100 mHz zu erkennen, der sich bei tieferen Frequenzen und insbesondere auch bei RV-Messungen noch stärker bemerkbar machen würde.

4.6. Korrosionsschutztests

Bei der Weiterentwicklung des Materials M 8 wurden neben den Chemikalienbelastungen aus Kapitel III.4.3. auch klassische Korrosionsschutztests durchgeführt. Hierbei wurden die Bewitterungsversuche in der Salzsprühkammer (nach DIN 50021) und in dem Schwitzwassergerät (nach DIN 50017) von impedanzspektroskopischen Messungen begleitet. Ziel der Untersuchung war es herauszufinden, ob eine Korrelation zwischen den Ergebnissen der Impedanzmessungen und den Ergebnissen der klassischen Auswertung (Unterwanderung, Blasenbildung und Unterrostung) besteht und ob es möglich ist, früher als mit diesen klassischen Methoden eine Differenzierung vorzunehmen.

Experiment:

Als Grundbeschichtung diente jeweils das Material M 9, das mit einer Trockenschichtdicke von $(100 \pm 10) \mu\text{m}$ auf Stahlbleche mit Reinheitsgrad Sa 2 ½ gespritzt wurde. Nach einem Tag Trocknung wurden dann die Variationen des Materials M 8 (M 8a, M 8b und M 8c) mit der gleichen Trockenschichtdicke wie die Grundbeschichtung appliziert. Die Impedanzmessungen wurden nach dem in Tabelle 15 dargestellten Zeitplan vorgenommen.

Zur Vorbereitung der Impedanzmessungen wurde auf den Proben jeweils eine Korrosionsmesszelle aufgebracht und mit einer 0,1 M KNO_3 -Lösung befüllt. Die Proben wurden anschließend zwei Stunden bei 23 °C temperiert, damit sich ein stabiles System einstellen kann. Anschließend wurde ein Impedanzspektrum mit einer Amplitude von 20 mV und einem Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 100 kHz aufgenommen. Es fand jeweils eine Doppelbestimmung statt.

Nummer der Messung	Bewitterungszeit	Bewitterungszeit
	Salzsprühtest in Tagen	Schwitzwasser in Tagen
01	vor Salzsprühtest	2
02	1	7
03	8	14
04	15	21
05	21	27
06	28 *)	30 *)
07	39	55
08	51	68
09	63	83
10	76	97 *)
11	90 *)	125

Tabelle 15: Zeitplan der durchgeführten Impedanzmessungen als begleitende Untersuchungen zu den Bewitterungen in der Salzsprühkammer und in dem Schwitzwassergerät. Die Zeitangaben mit *) sind Messungen, an denen die Proben nicht in Bewitterung waren, da zu diesem Zeitpunkt auch die klassische Prüfung durchgeführt wurde.

Ergebnis:

Die beschichteten Bleche wurden nach ISO CD 20340 (2002) verletzt, indem mit einem Ritzgerät ein 1 mm breiter und 100 mm langer Ritz 30 mm vom Rand entfernt aufgebracht wurde. Diese definierte Verletzung soll die Einwirkung einer Schädigung der Beschichtung auf das Korrosionsschutzverhalten simulieren. Entsprechend wird an dieser Stelle als klassische Prüfung der Korrosionsschutzeigenschaften die Unterwanderung (DIN 53167), die Unterrostung und die Blasenbildung (nach DIN 53209) unter Belastung untersucht.

Die Ergebnisse der klassischen Bewertung der Proben aus dem Schwitzwassertest zeigten bei den Bewertungskriterien Unterrostung, Blasenbildung und Unterwanderung keine Schädigungen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an den Proben aus dem Salzsprühtest sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

1440 Stunden Salzsprühbelastung (DIN 50021)				
	Unterrostung	Unterwanderung	Blasenbildung	
	an der Verletzung	an der Verletzung	an der Verletzung	auf der freien Fläche
M 8a	1 mm	5 mm	1(s2)	
M 8b	2 mm	-	2(s2)	
M 8c	1 mm	7 mm	2(s2)	
2160 Stunden Salzsprühbelastung (DIN 50021)				
	Unterrostung	Unterwanderung	Blasenbildung	
	an der Verletzung	an der Verletzung	an der Verletzung	auf der freien Fläche
M 8a	2-3 mm	5 mm	2(s2)	1(s3)
M 8b	2-3 mm	-	2(s2)	-
M 8c	3 mm	7 mm	2(s2)	1(s2)

Tabelle 16: Ergebnisse der klassischen Untersuchungen an den Proben nach 1440 Stunden und nach 2160 Stunden Salzsprühbelastung.

Die Auswertung der Tabelle 16 zeigt, dass nach den dort aufgeführten Ergebnissen das System M 8b am besten ist, gefolgt von System M 8a und M 8c.

Für die Auswertungen der Impedanzspektren wurde zunächst versucht, die einzelnen Spektren mit physiko-chemisch sinnvollen Modellen zu fitten. Es zeigte sich aber, dass kein Modell den Verlauf und die Änderung der Kurven über die Zeit erklären konnte bzw. der Fehler bei dem Fit so groß war, dass eine entsprechende Auswertung nicht möglich gewesen ist. In Anhang C sind die Spektren der Impedanzmessungen aufgeführt. Die Bewertung der Systeme erfolgte einerseits durch die visuelle Begutachtung der Spektren und andererseits durch den Verlauf der Impedanz bei 0,1 Hz über die Belastungszeit (siehe Abbildungen 75 und 76). In Abbildung 75 ist ein Einbruch der Impedanzwerte nach 39 Bewitterungstagen zu erkennen. Dies ist auf einen Fehler während dieses Messtages zurückzuführen. Die Kontaktierung war auf Grund von Korrosion an den Kontaktdrähten nicht ausreichend, weshalb diese Messungen nicht zur Bewertung herangezogen werden dürfen.

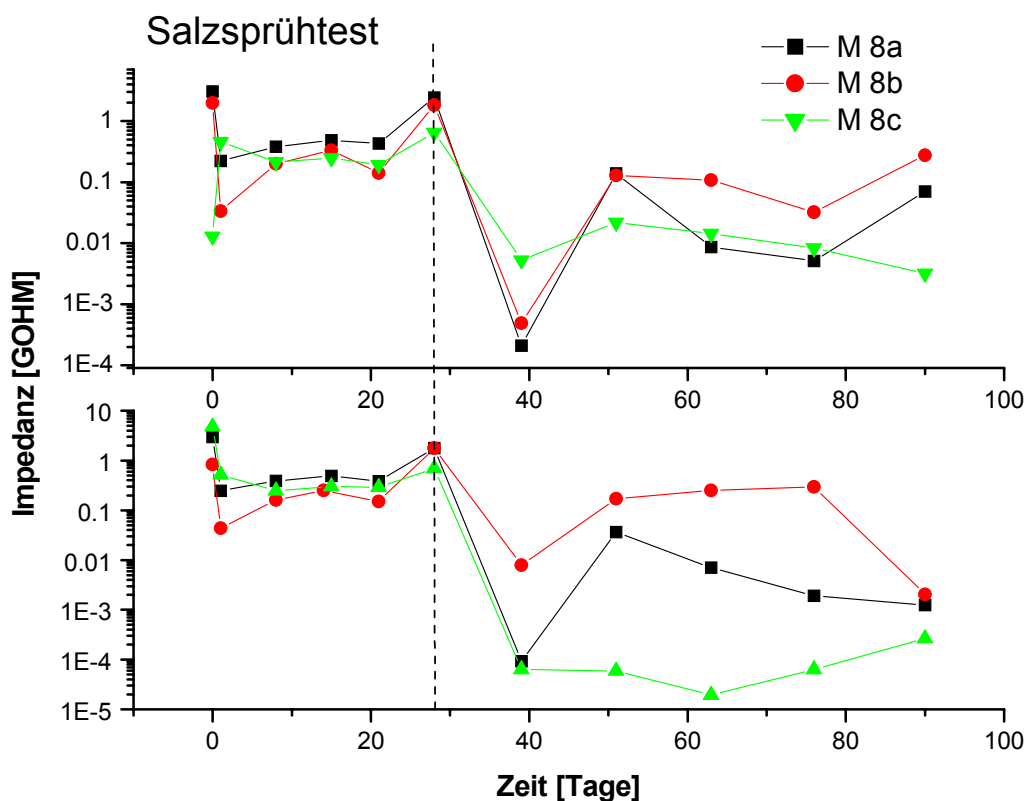


Abbildung 75: Dargestellt ist der Verlauf der Impedanz bei 0,1 Hz über die Belastungszeit im Salzsprühgerät. Die gestrichelte Linie zeigt den Zeitpunkt, an dem die Proben wegen der Durchführung von klassischen Prüfungen nicht in der Belastung waren. Im oberen Bild ist die A-Probe, im unteren die B-Probe der Doppelbestimmung zu sehen.

Eine Differenzierung der Systeme ist erst nach 63 Belastungstagen möglich gewesen. Betrachtet man den Verlauf der Impedanzwerte, so hat System M 8b die höchsten Werte, gefolgt von System M 8a und M 8c. Der Anstieg der Impedanzwerte bei den Messungen nach 29 Bewitterungstagen und teilweise auch nach 90 Bewitterungstagen ist auf die Regeneration zurückzuführen, die dadurch zustande kam, dass die Systeme 2 Tage vor den Impedanzmessungen außerhalb der Prüfkammer lagen. Obwohl es sich herausgestellt hat, dass begleitende Messungen von Impedanzspektren zu konventionellen Bewitterungen eine heikle und störenden Einflüssen gegenüber empfindliche Prozedur darstellen, war es möglich, die gleiche Abfolge in der Leistungsbewertung zu erzielen, wie dies schon bei den klassischen Auswertungen der Fall war.

Bei der Schwitzwasserbelastung konnten die Messergebnisse nach 125 Bewitterungstagen nicht ausreichend differenziert werden, weshalb die Belastungszeit auf 190 Tage ausgeweitet

wurde. In dieser Zeit fanden zusätzlich Messungen nach 134, 148, 155, 167, 175 und 189 Tagen statt. Die zusätzlichen Messergebnisse sind in Abbildung 76 mit den bereits vorher erhaltenen Werten dargestellt. Trotz Verlängerung der Belastungszeit war weiterhin kein Ranking möglich.

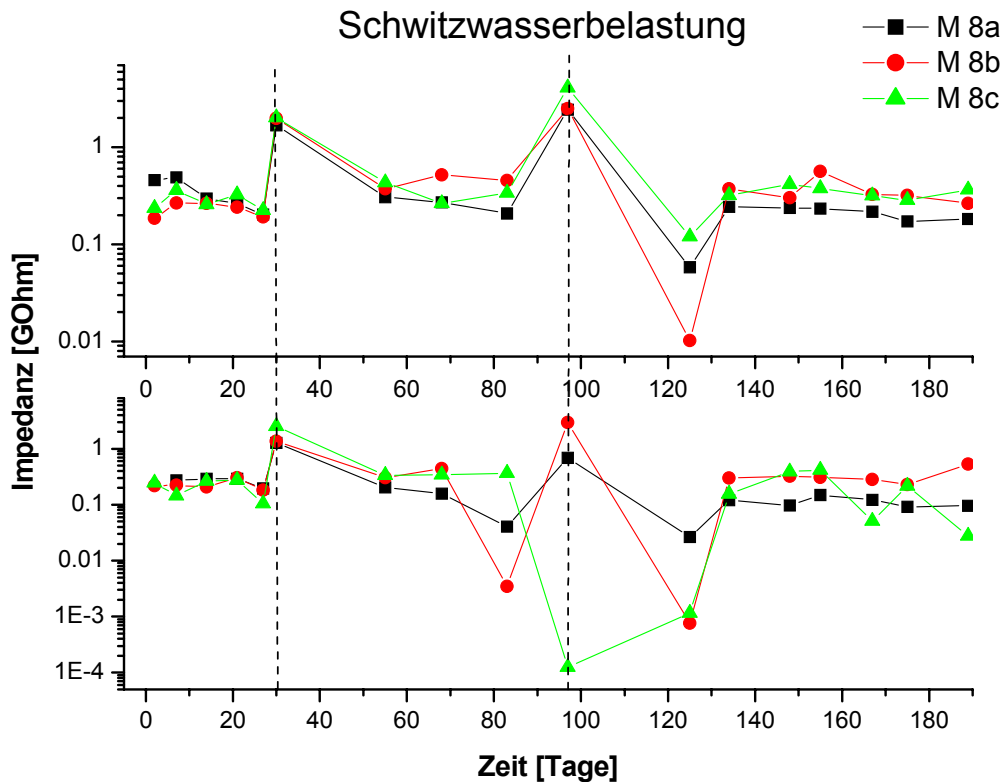


Abbildung 76: Dargestellt ist der Verlauf der Impedanz bei 0,1 Hz über die Belastungszeit im Schwitzwassergerät. Die gestrichelten Linien zeigen die Zeitpunkte, an denen die Proben wegen der Durchführung der klassischen Prüfungen nicht in der Belastung waren. Im oberen Bild ist die A-Probe, im unteren die B-Probe der Doppelbestimmung zu sehen.

Der Anstieg der Impedanzwerte an den Messtagen 30 und 97 in Abbildung 76 ist, wie schon bei den begleitenden Messungen bei der Salzsprühbelastung, auf die Regeneration der Beschichtungen zurückzuführen. Auch dieses Mal war es aus organisatorischen Gründen nicht möglich, die Messungen direkt nach Probenentnahme aus der Bewitterungskammer durchzuführen, weswegen die Proben 2 Tage im Raumklima lagen. Der Einbruch der Impedanzwerte nach 125 Belastungstagen ist vermutlich auf Kontaktierungsprobleme zurückzuführen.

Diskussion:

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass eine Korrelation zwischen den Ergebnissen klassischer Bewertungskriterien wie Unterrostung, Unterwanderung und Blasenbildung mit den Ergebnissen von Impedanzmessungen besteht. Dies gilt für die Salzsprühbelastung, wo mit den Ergebnissen der Impedanzmessungen bereits nach 63 Tagen eine eindeutige Aussage über ein Ranking möglich ist. Mit den klassischen Untersuchungen konnte diese erst nach 90 Tagen getroffen werden. Bei der Schwitzwasserbeanspruchung war mit beiden Untersuchungsmethoden bei den untersuchten Materialien keine Differenzierung möglich. Ebenfalls wurde deutlich, dass es äußerst schwierig ist, einen reibungslosen und perfekt reproduzierbaren Ablauf der Messungen zu gewährleisten. Die durch veränderte Handhabung und Lagerungsbedingungen verursachten Störungen können mit der Messmethode der Impedanzspektroskopie klar erkannt werden. Häufig dominieren diese Einflüsse die von der Bewitterung resultierenden Veränderungen der Materialeigenschaften.

Durch elektrochemische Versuche mit Hilfe der Impedanzspektroskopie oder der Relaxationsvoltammetrie ist es bisher nicht gelungen, die Haftung einer Beschichtung zu untersuchen. Eine Enthftung kann erst dann festgestellt werden, wenn sich eine Zwischenschicht mit Elektrolyt füllt oder es zu einer Pore kommt, wodurch sich die elektrochemischen Eigenschaften des Systems stark ändern. Beispielsweise zeigte sich bei der Untersuchung der Haftung, dass das System M 8b bei der Salzsprühbelastung am schlechtesten abschnitt, weswegen diese Beschichtung nicht zum Einsatz kommen wird.

RV-Messungen konnten bei der Versuchsreihe leider nicht durchgeführt werden, da zum Zeitpunkt der Untersuchungen das Messgerät defekt war.

5. Diskussion

Mit Hilfe der Vorgaben aus der Problemstellung sollen die Ergebnisse des Kapitels III. zusammenfassend diskutiert werden.

Einflüsse auf die Messungen:

Bei den Einflüssen auf die Messungen muss zwischen den messtechnisch bedingten Störungen und den Einflüssen unterschieden werden, die das System selbst verändern. Die erstgenannten können durch eine ausreichende Abschirmung des Messsystems vor elektromagnetischer Strahlung, Luftbewegung und durch eine entsprechend gut konstruierte Messapparatur sowie eine ausreichend sorgfältige Messvorbereitung minimiert werden. Die Messvorbereitungen bestehen zum Einen aus der Ermittlung der auf die Aufgabenstellung abgestimmten Messparameter, die zum Teil durch Vorexperimente bestimmt werden müssen, und zum Anderen aus der Probenvorbereitung. Hier hat sich gezeigt, dass viele Fehlmessungen durch eine mangelhafte Kontaktierung der Messelektroden mit dem Messgerät zustande kommen. Eine weitere Fehlerquelle kann die vom System benötigte Zeit zum Einstellen eines stabilen Zustandes sein, die oft unterschätzt wird. Außerdem kann auf Grund der Aufgabenstellung die Messung eines nicht stabilisierten Systems erforderlich sein, beispielsweise wenn der Vorgang der Einstellung eines stabilen Systems untersucht werden soll oder sich das System permanent verändert. Dies ist zum Beispiel der Fall bei den Experimenten zur Ermittlung der Wasseraufnahme (Kapitel III.4.1.), der Bestimmung des Härtungsverlaufs einer Beschichtung (Kapitel III.4.4.) oder bei der Untersuchung von Einflüssen einer Chemikalienbelastung (Kapitel III.4.3.). Solche Experimente haben den Nachteil, dass nur ein Teil der erhaltenen Daten verwertbar ist.

Dies trifft im besonderen Maße auf Messungen mit der Messmethode der Relaxationsvoltammetrie zu. Bei einem System, das noch kein quasistationäres Gleichgewicht erreicht hat, ist das Ruhepotential nicht stabil. Dies führt dazu, dass die Messkurven der RV-Messungen nicht auswertbar sind, da bei Änderungen des Ruhepotentials während der Messung Sprünge und irreguläre Verläufe bei den Messkurven auftreten. Bei solchen Messungen kann somit nur der ermittelte Widerstand zur Auswertung genutzt werden, wobei auch dieser von der Stabilität des Ruhepotentials abhängig ist. Deshalb muss jeweils im Einzelfall nachgeprüft werden, wie groß der Einfluss des Ruhepotentials ist.

Bei Messungen mit der Impedanzspektroskopie hat das Ruhepotential nicht diese dominante Bedeutung (siehe Kapitel III.3.8.). Durch Einschränkung des Frequenzbereiches bei einer Messung kann die Messzeit verkürzt werden. Ist die Ruhepotentialänderung in diesem Zeitraum klein genug, so können diese Messungen im vollen Umfang für die Auswertung genutzt werden. Die Messmethode der Relaxationsvoltammetrie braucht einen Mindestzeitraum, unterhalb dessen nicht mehr verlässlich gemessen werden kann, woraus sich einer der wichtigsten Unterschiede für die Einsatzmöglichkeiten der Impedanzspektroskopie und der Relaxationsvoltammetrie ergibt: Die Impedanzspektroskopie erlaubt schnelle, „kurze“ Spektren mit reduziertem Informationsgehalt, wofür die Relaxationsvoltammetrie ungeeignet ist.

Zu den Einflüssen, die das System selbst verändern, gehört vor allem die Messtemperatur. Es hat sich gezeigt, dass selbst eine Temperaturänderung von 5 °C einen großen Effekt auf die Messergebnisse hat. Es ist daher wichtig, bei der Durchführung von Experimenten auf die Temperatur zu achten und bei der Darstellung von Experimenten immer die Messtemperatur anzugeben, damit Vergleiche zwischen verschiedenen Experimenten möglich sind.

Ein andere Größe, deren Einfluss noch nicht vollständig geklärt werden kann, ist die Schichtdicke der Beschichtung. Durch Impedanzmessungen kann gezeigt werden, dass bei der Auswertung des hochfrequenten Bereichs des Spektrums mit einem RC-Glied der Zusammenhang zwischen der Kapazität des Kondensators C und der Schichtdicke antiproportional zu einander ist. Dies entspricht auch den Erwartungen, wenn man annimmt, dass die Beschichtung durch einen Schichtwiderstand und eine Schichtkapazität charakterisiert werden kann. Allerdings würde dies auch bedeuten, dass ein Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Widerstand besteht. Durch RV-Messungen konnte dies nicht bestätigt werden. Es zeigte sich allerdings, dass die Änderung des Widerstandes bei Temperaturvariation schichtdickenabhängig ist (Kapitel III.3.5.).

Ein Grund für das Fehlen eines unmittelbaren Zusammenhanges zwischen der Schichtdicke und dem Widerstand bei RV-Messungen könnte die Messstellenabhängigkeit dieser Messmethode sein. Bei dieser Abhängigkeit handelt es sich um eine Auswirkung der teilweise recht starken Inhomogenität der Beschichtungsmaterialien und der Substratoberfläche. Die erhaltenen Messwerte bei RV-Experimenten sind abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Substrates und der Verteilung der Pigmente in der

Beschichtung. Daran zeigt sich, wie sensibel diese Messtechnik ist und wie viele Einflussfaktoren aus heutiger Sicht noch nicht benannt oder mathematisch erfasst werden können. Hierzu werden in Zukunft weitere Experimente notwendig sein.

Interpretation der Messdaten:

Die meisten Modelle zur Beschreibung der Impedanzmessungen haben in den entsprechenden Ersatzschaltbildern Widerstände und Kondensatoren, mit denen die Eigenschaften und das Verhalten der Beschichtung erklärt werden soll. Mit Hilfe von Experimenten, insbesondere auch durch die Ergebnisse der Experimente mit der RV-Messtechnik, konnte dargestellt werden, dass diese Modelle falsch sind. Selbst verbesserte Modelle, in denen neben Widerständen und Kondensatoren CPE's und Warburgimpedanzen zur Beschreibung der ablaufenden Vorgänge herangezogen werden, sind zur Zeit noch nicht soweit entwickelt, dass es möglich wäre, den Verlauf einer Kurve und die Änderung dieses Verlaufes während einer Messserie parallel zu einer Belastung in der Gesamtheit zu erklären.

Will man einen Teilbereich des Spektrums untersuchen, ist dies dagegen durchaus möglich. Ein Beispiel hierfür ist die Auswertung des hochfrequenten Messbereichs, wie sie bei der Untersuchung der Wasseraufnahme oder bei sonstigen Untersuchungen, bei denen allein die Änderung der Kapazität des Systems interessiert, gemacht wird. Auch eine gleichzeitige Anwendung verschiedener Modelle bringt durchaus akzeptable Ergebnisse, wobei meist jeweils ein Modell zur Interpretation des hochfrequenten, mittelfrequenten und niederfrequenten Bereichs benötigt wird. Die Kombination der einzelnen Modelle führt hingegen zu großen Fehlern, was daran liegt, dass zum Beispiel bei einem Modell für den niederfrequenten Teil des Spektrums der „Schichtwiderstand“ sich im Bereich von einigen $G\Omega$ befindet, während er bei dem Modell für den hochfrequenten Teil nur im Bereich von $M\Omega$ liegt.

Die Kombination zweier solcher Modelle führt dazu, dass der Fit mit diesem Kombinationsmodell weder in dem einen, noch in dem anderen Frequenzbereich mit den Messwerten in Einklang zu bringen ist. Die Tatsache, dass Teilbereiche durch Modelle interpretiert werden können, spricht dafür, dass die Art der Elemente in solchen Modellen das Frequenzverhalten nicht ausreichend gut wiedergeben können und entsprechend neue mathematische Fitmodelle entwickelt werden müssen, damit ein Modell für die Beschreibung des Impedanzverhaltens genügt.

Die Schwierigkeit bei der Anwendung der Modelle für die Interpretation von Teilbereichen des Spektrums liegt auch darin, dass verschiedene physiko-chemisch plausible Modelle zu völlig unterschiedlichen Ergebnissen führen können. Trotzdem sind solche Modellvorstellungen hilfreich, um den qualitativen Verlauf eines Impedanzspektrums zu bewerten. Bei dieser Art der Interpretation geht es zum Einen um das Erkennen von Messfehlern, wie zum Beispiel einer schlechten Kontaktierung oder der Änderung des Systems während einer Messung, und zum Anderen um das Erkennen von Besonderheiten, die zur Interpretation der Messwerte wichtig sind, wie beispielsweise das Auftreten eines zweiten Phasenbergs. Ein weiteres Beispiel wäre, dass die Impedanz bei niedriger Frequenz ein Plateau erreicht (zum Beispiel bei Messungen mit erhöhter Temperatur) und damit nicht unbedingt mit Messwerten verglichen werden kann, die zwar den gleichen Impedanzwert bei dieser Frequenz haben, bei denen der Impedanzverlauf dort jedoch immer noch steil ansteigt.

Die beiden vorgestellten Modelle zur Beschreibung und Interpretation der Messdaten von RV-Messungen haben gezeigt, dass das Migrationsmodell in einigen Bereichen bessere theoretische Erklärungen liefert, als dies bei dem 3-Prozess-Modell der Fall ist. Im Gegensatz zu den existierenden Modellen zur Beschreibung der Impedanzmessungen ist es möglich, mit dem Migrationsmodell die Messkurven und die Veränderung derselben während einer Quellung der Beschichtung und einer Temperaturänderung physiko-chemisch zu erklären. Damit bietet dieses Modell eine Beschreibung der physiko-chemischen Vorgänge bei den Messungen und ermöglicht es, die Mechanismen bei verschiedenen Belastungsarten aufzuklären. Die Anwendung dieses Modells ist aber auf Messungen beschränkt, bei denen ein ausreichend stabiles Ruhepotential vorhanden ist. Dies verhindert zur Zeit noch die verstärkte Anwendung der RV-Messmethode und engt die Möglichkeiten der Auswertung stark ein.

Anwendungsbeispiele von den Messtechniken der Impedanzspektroskopie und der Relaxationsvoltammetrie:

Im Vordergrund der Untersuchung zum Einsatz dieser Messtechniken stand die Entwicklung einfacher und verlässlicher Methoden zur Bewertung von Beschichtungen. Aus diesem Grund wurden Experimente gewählt, die in der Praxis der Beschichtungsprüfung und für die Weiterentwicklung von Beschichtungen wichtig sind. Diese Experimente sind aber nur bedingt zur Untersuchung mit der RV-Messmethode geeignet, da die meisten der dargestellten Messsysteme kein stabiles Ruhepotential haben und deswegen die Stärken der

Relaxationsvoltammetrie nicht zum Tragen kommen. Die Interpretationen der RV-Messdaten erfolgt deswegen ausschließlich auf der Basis der gemessenen Widerstandswerte.

Bei den Auswertungen der Impedanzmessungen wurde, außer bei der Untersuchung der reversiblen Wasseraufnahme (Kapitel III.4.1.), auf die Interpretation der Messkurven mit Hilfe von Ersatzschaltbildern verzichtet, da mit diesen weder eine objektivere noch eine genauere Aussage gemacht werden kann. Bei den meisten Anwendungen in der Praxis genügt es, den Kurvenverlauf qualitativ zu betrachten und für die Interpretation die Werte einer bestimmten Frequenz zu nehmen. Diese Frequenz ist entweder eine aus dem hochfrequenten Bereich, zum Beispiel 1 kHz oder 100 kHz, wenn es um die Veränderung der kapazitiven Eigenschaft des Systems geht, oder es wird eine Frequenz aus dem niederfrequenten Bereich, wie zum Beispiel 100 mHz, gewählt, wenn sich die Fragestellung auf die Änderung der ohmschen Eigenschaft des Systems bezieht.

Die Anwendungsbeispiele haben gezeigt, dass die beiden Messmethoden eine einfache und verlässliche Auswertung der Experimente ermöglichen. Sie erlauben eine Unterscheidung und Bewertung verschiedener Systeme, wie die Untersuchung des Bindemittleinflusses, die begleitenden Untersuchungen eines Korrosionsschutztests und die Untersuchung der Auswirkungen von Chemikalienbelastungen zeigen. Zusätzlich konnten mit Hilfe der elektrochemischen Untersuchungen neue Testverfahren entwickelt werden, wie die Bestimmung der kritischen Pigmentvolumenkonzentration und die temperaturabhängige Wasseraufnahme, die zur Untersuchung der reversiblen Wasseraufnahme genutzt werden kann.

Auf Grund der Überlegungen und Ergebnisse des Kapitels III. kann davon ausgegangen werden, dass die dargestellten Untersuchungsmethoden noch ein großes Forschungs- und Anwendungspotential besitzen. Dies gilt vor allem für vergleichende Untersuchungen an Systemen, die sich chemisch ähnlich sind und die für den gleichen Einsatz konzipiert wurden. Für die recht junge Messtechnik der Relaxationsvoltammetrie wird die Zukunft zeigen, inwieweit diese auch für andere Untersuchungen genutzt werden kann. Insbesondere die Weiterentwicklung der theoretischen Modelle und die vermehrte Durchführung von Experimenten können in dem Anwendungsbereich der Korrosionsschutztests zu einer Vielzahl neuer Erkenntnisse führen.

IV. Zusammenfassung

Bei der Entwicklung von organischen Korrosionsschutzbeschichtungen wird die Leistungsfähigkeit solcher Beschichtungen mit Hilfe von Kurzbewitterungstests, wie dem Salzsprühtest (DIN 50021) und dem Schwitzwassertest (DIN 50017), überprüft. Hierbei werden immer häufiger begleitende elektrochemische Messungen vorgenommen. Ziel dieser Messungen ist es, frühzeitig eine Aussage über die Haltbarkeit und die Korrosionsschutzwirkung einer Beschichtung zu erhalten. Zu diesen elektrochemischen Messmethoden zählt die Impedanzspektroskopie und seit ein paar Jahren die Elektronische Rauschanalyse sowie die Relaxationsvoltammetrie.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Messmethode der Impedanzspektroskopie (Wechselstrommesstechnik) und die der Relaxationsvoltammetrie (Gleichstrommesstechnik) als Untersuchungsmethode zur Entwicklung von organischen Barrierschutzbeschichtungen untersucht und deren Unterschiede dargestellt. Zu diesem Zweck wurden zunächst die Messbedingungen und die möglichen Fehlerquellen bei solchen Messungen erörtert. Hierzu gehören vor allem die einzustellenden Messparameter, die elektromagnetische Abschirmung der Messumgebung, der Einfluss der Elektrolytlösung und die Probenvorbereitung. Es hat sich herausgestellt, dass bei der Probenvorbereitung besonders die Kontaktierung des Substrats (Arbeitselektrode) mit dem Messgerät und das Erreichen des quasistationären Gleichgewichtszustandes des Systems sehr wichtig sind.

Neben diesen allgemeinen Betrachtungen ist ein Schwerpunkt dieser Arbeit die Analyse der Messdaten. Als Grundlage für die Auswertung der Messungen dienen physiko-chemische Modellvorstellungen, die das Verhalten des Messsystems während der Messung und die Eigenschaften der Beschichtung beschreiben sollen. In der Vergangenheit wurden hierfür hauptsächlich Modelle verwendet, die mit elektronischen Ersatzschaltbildern simuliert werden können. Einfache Ersatzschaltbilder bestehen aus Widerständen und Kondensatoren, die je nach Modell in verschiedener Anzahl und Verknüpfung zusammengeschaltet sind. Aufgrund von vergleichenden Messungen an solchen einfachen Dummyschaltungen zu realen Messungen konnte dargestellt werden, dass diese einfachen Modelle nicht dazu geeignet sind, die Messdaten und damit das Messsystem adäquat zu beschreiben. In neuerer Zeit werden die Messdaten der Impedanzmessungen durch Modelle interpretiert, die nicht mehr durch rein elektronische Bauteile (Kondensatoren, Widerstände) beschrieben werden können.

Zwei dieser Ersatzschaltbildelemente (CPE und Warburgimpedanz) werden vorgestellt und bei der Interpretation einiger Impedanzspektren benutzt. Bisher wurde noch kein Modell gefunden, das die Messungen der Impedanzspektroskopie und der Relaxationsvoltammetrie interpretieren kann. Entsprechend wurde in dieser Arbeit das von Strunz entwickelte 3-Prozessmodell und ein neu entwickeltes Modell, das Migrationsmodell, zur Beschreibung der relaxationsvoltammetrischen Messdaten dargestellt und diskutiert. Hierzu wurden Experimente durchgeführt, bei denen einmal der Einfluss der Temperatur auf die Messungen und einmal die Veränderung des Systems während der Wasseraufnahme ermittelt wurde. Die Messdaten wurden mit den beiden Modellen ausgewertet und die Ergebnisse gegenübergestellt. Es stellte sich dabei heraus, dass mit Hilfe des Migrationsmodells die Veränderungen der einzelnen Messkurven erklärt werden können, dass aber die Interpretation mit dem 3-Prozessmodell Widersprüche zur Theorie aufweist. Allerdings weisen die Interpretationen mit dem Migrationsmodell darauf hin, dass dieses Modell ebenfalls unvollständig ist, weswegen in Zukunft weitere theoretische Anstrengungen unternommen werden müssen, um diese Modelle zu verbessern oder ein neues zu entwickeln.

Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss der Schichtdicke und inwieweit die Messergebnisse von der Messstelle abhängig sind. Bei diesen Untersuchungen zeigten sich die Unterschiede zwischen den beiden Messmethoden am deutlichsten. Während die Messstelle bei sonst gleichen Messbedingungen keinen Einfluss auf die Messergebnisse der Impedanzmessungen hatte und der Einfluss der Schichtdicke bei solchen Messungen theoretisch erklärt werden kann, besteht bei den relaxationsvoltammetrischen Messungen eine Messstellenabhängigkeit. Dadurch bedingt kann auch der Einfluss der Schichtdicke auf die Messergebnisse nicht theoretisch dargelegt werden. Gezeigt werden konnte aber mit Hilfe von relaxationsvoltammetrischen Messungen, dass die Änderung des gemessenen Widerstandes bei Temperaturänderung schichtdickenabhängig ist. Zusätzlich konnte der mathematische Zusammenhang zwischen diesen Größen aufgezeigt werden. Die Messstellenabhängigkeit ist begründet in der Empfindlichkeit der Messmethode der Relaxationsvoltammetrie. Die Inhomogenität der untersuchten Beschichtungen machte sich bei dieser Messtechnik stark bemerkbar, was teilweise die möglichen Fragestellungen und die Auswahl der zu untersuchenden Materialien einschränkt.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Darstellung verschiedener Anwendungsmöglichkeiten der beiden Messmethoden bei der Untersuchung von

Beschichtungen. Hier wurden vor allem einfache und verlässliche Untersuchungsmethoden ausgewählt, die den Einfluss von Belastungsversuchen frühzeitig erkennen lassen. Hierzu zählt die Untersuchung der Wasseraufnahme von Beschichtungen, insbesondere die Reversibilität der Wasseraufnahme bei Temperaturwechselbelastung, Untersuchungen der Stabilität von Beschichtungen unter Chemikalienbelastung und unter Temperaturbelastung, sowie der Einfluss von Bewitterungstests (Schwitzwasserbelastung, Salzsprühbelastung). Zusätzlich wurden auch zwei Spezialanwendungen vorgestellt. Dies ist zum Einen der Einsatz der Relaxationsvoltammetrie zur Untersuchung von Härtungsverläufen und zum Anderen die Bestimmung der kritischen Pigmentvolumenkonzentration von organischen Korrosionsschutzbeschichtungen.

Ergebnis dieser Arbeit ist, dass die zur Zeit vorhandenen theoretischen Modelle zur Beschreibung der Messungen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie und der Relaxationsvoltammetrie unzureichend sind und nur Teilaspekte der ablaufenden Prozesse während einer Messung beschreiben und erklären können. Die Relaxationsvoltammetrie liefert zwar einen genaueren Zugang zu den in der Beschichtung ablaufenden physikochemischen Prozessen, erfordert jedoch höchste Sorgfalt bei Probenpräparation, Konditionierung und Durchführung der Messungen. Trotzdem bieten die beiden Messmethoden zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in dem Bereich der Entwicklung von Korrosionsschutzbeschichtungen. Wichtig bei dem Einsatz dieser Messtechniken ist, dass die Umsetzung der Fragestellung der einzelnen Anwendungen auf die spezifischen Eigenschaften der betreffenden Messmethode abgestimmt wird.

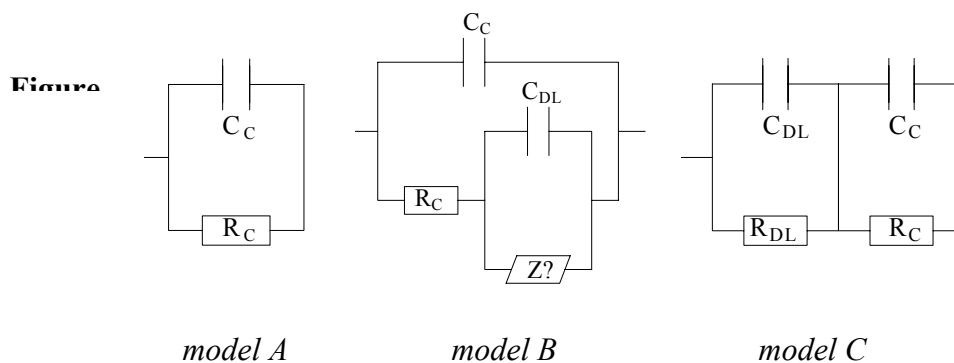
Entsprechend den Untersuchungen und den Ergebnissen dieser Arbeit kann davon ausgegangen werden, dass durch die Weiterentwicklung der theoretischen Modelle und die vermehrte Durchführung von elektrochemischen Experimenten das Anwendungsgebiet dieser Messmethoden erweitert werden kann und dadurch eine Vielzahl von neuen Erkenntnissen über das Verhalten und die Wirkungsweise von Korrosionsschutzbeschichtungen gewonnen werden können.

V. Abstract

Organic coatings are used to protect steel structures against corrosion by reducing water and oxygen diffusion to the steel substrate. Very often several coating layers like primer, filler and topcoat are applied. There is a big need to test coating materials during their development by coating manufacturers. To obtain a ranking showing the corrosion protection performance of coating formulations many different weathering tests are necessary. These tests are time consuming and the degree of degradation has to be judged mainly visually or after the examination of changes of mostly mechanical coating tests. The need of an objective and relatively fast evaluation method is obvious. Here, electrochemical methods like electrochemical impedance spectroscopy (EIS), or with minor importance, electrochemical noise analysis (ENA) and relaxation voltammetry (RV) are used for the detection of defects in the coatings.

Corrosion protective coatings show barrier properties and herewith connected a very high ohmic coating resistance R_C . Until a few years ago the experimental setup of EIS did not allow to measure R_C in the case that the coating had no defects or pores because R_C was in the same range as the input impedance of the spectrometer. New spectrometer, for example the IM6 (Zahner GmbH) constructed in 1996, have an input impedance up to 1000 T Ω . With such equipment it is easily possible to determine resistance until 100 G Ω with high accuracy.

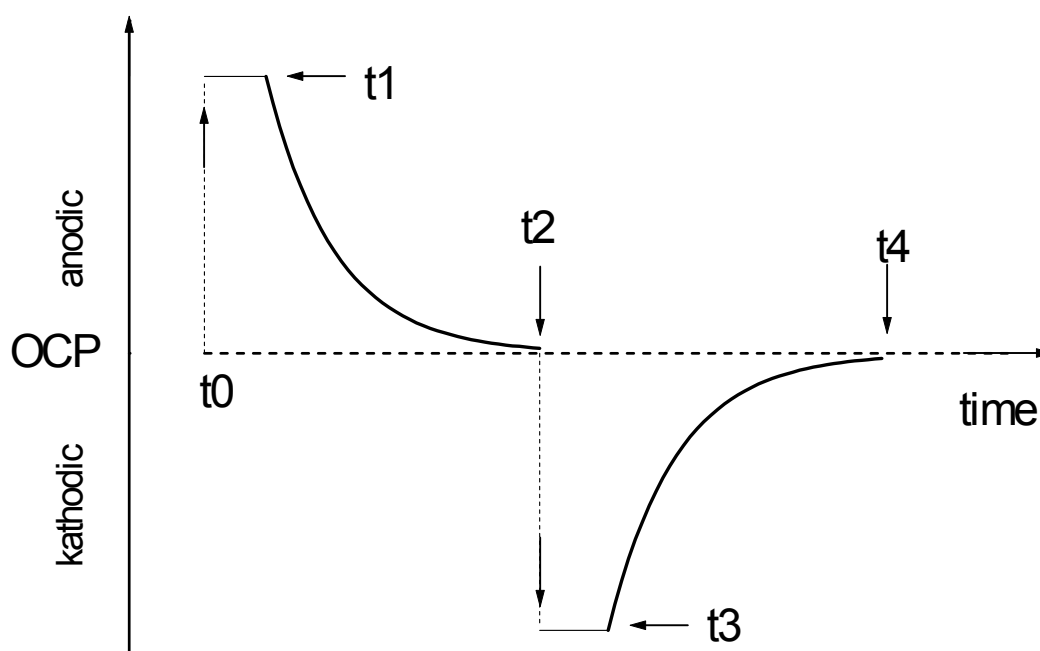
For the interpretation of EIS data physical models like equivalent circuits are required. Three mainly used circuits for barrier coatings are shown in figure 1.



Model A describes a realistic perfect barrier coating with C_C and R_C , whereas an ideal coating is described only by the coating capacity C_C . Model B represents the case of pores and defects in the coating with pore resistance and a double layer on the metallic substrate. This model is widely used in many publications of EIS results. Model C is valid in the case of a double layer between electrolyte and coating but it cannot be found in literature very often because both show equally accurate fitting results. In addition to the three equivalent circuits an electrolyte resistance (R_{el}) is mostly connected serially, which can be easily detected in the high frequency range of the spectrum, even if R_{el} is some magnitudes smaller than R_C . But for the judgment of the barrier properties R_{el} is negligible.

An additional possibility for the determination of coating capacity and coating resistance is given by RV technique, which allows the determination of DC resistance and coating capacity directly from the measured data. The RV method makes it possible to measure very small currents (down to $1\text{pA} \pm 10\text{fA}$) by using a computer-controlled device. Furthermore, this technique allows to monitor fast processes due to a sampling rate of about 600 points per second. The principle of this method is shown in figure 2.

Figure 2



The potential (U_{Exc}) is superimposed to the open circuit potential (OCP) and causes a transient current (I_{Exc}), which tends to be constant after a certain time (t_{Exc}). After the current is in this stationary state, the current is switched off and the following decay of the potential is

recorded as a function of time. The initial stage of this relaxation process is monitored with the sampling rate noted above (about 40 to 100 values) and then the sampling rate is lowered. The excitation is repeated using a negative potential ($-U_{Exc}$). In summary this experimental procedure leads to 'symmetric square-wave perturbation' around the OCP. The coating resistance can be calculated directly from the applied potential ($\pm U_{Exc}$) and the current measured before switching off ($\pm I_{exc}$). In contrast to a conventional electrometer (sampling rate of 0.3 to 3 points per second - depending on the absolute current value is too low), RV is able to deliver the coating capacity. The following relationship, which is valid for models A and B, allows the determination of the coating capacity by linear approximation of the initial voltage decay of the relaxation process.

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dU}{dt} = -\frac{I_{Exc}}{C_C}.$$

Equation 1

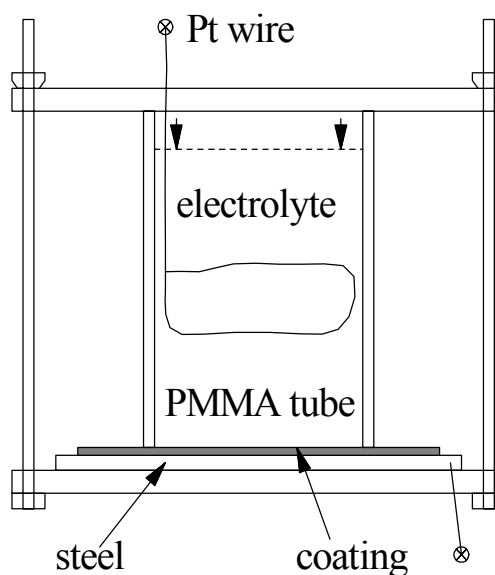
The amplitude of the applied potential (U_{Exc}) typically has values between 10 to 20mV, what can be denoted non-destructive. Additional to the information about coating capacity and coating resistance it is possible to evaluate all parameters from the models in figure 1 by fitting the measured data.

In conclusion EIS and RV are two different electrochemical methods, which should be able to analyse properties of organic coatings. The aim of this work is to find out how these methods can be used in the field of testing and developing barrier coatings. Therefore it is necessary to understand, which physical-chemical processes will take place during the time of measurement and what kind of influences on the measurement and on the results exist.

It must be distinguished between the influence of disruptive factors coming from the measuring equipment or from the surrounding area like electromagnetic noise, breeze and the influence of parameters, which change the behaviour of the coating system itself. An adequate shielding, good constructed equipment and a careful preparation of the measurement can minimize disruptive factors. The preparation of the measurement includes the coordination between the type of problem and the measuring parameters and also the preparation of the samples. Very often pre-tests are necessary to identify the best parameters.

The samples were fitted in a sample holder (figure 3) and connected with the measuring equipment. Especially the connection to the substrate (working electrode) is one of the most common reasons for artefacts in the measurements because it is very sensitive against contact defects like oxide layers and stray currents.

Figure 3



Another cause of error can be the insufficient knowledge of the time, which is necessary to achieve a stable system because only a stable system guarantees a correct measurement. After connecting the sample with the equipment the system tries to reach a stable OCP. This procedure may take some minutes or even some hours.

But there are some applications, for which it becomes necessary to measure instable systems, for example the examination of changes in the system during water uptake and influence of chemicals. Although these experiments are highly interesting they show the drawback that the measurement data can be used only partly because the part of the spectrum from the beginning of the measurement is dominated by the initial state of the system and the last part is influenced by the changed state. This concerns also RV measurements. A system, which has not yet achieved a quasi-stationary balance, has no stable OCP. This results in jumps and irregular courses of RV measurement curves. Therefore only the determined resistance may be used for interpretation in these cases. The determination of the resistance depends also on the stability of the potential, which makes it necessary to take into account the influence of the OCP.

As far as EIS measurements are concerned the influence of OCP is less important. Using only a certain part of the frequency range may shorten the measuring time. If the change of potential and herewith connected the thermodynamic state of the investigated system during the measurement is small enough all measured data can be used for interpretation. In contrast to that, the RV needs a minimum of time to get reasonable results. This shows one of the main differences in the usage of RV and EIS.

The temperature of measurement is one of the influences, which are able to change the system itself. Even minor changes of temperature have a great effect on the measurement results (figure 4).

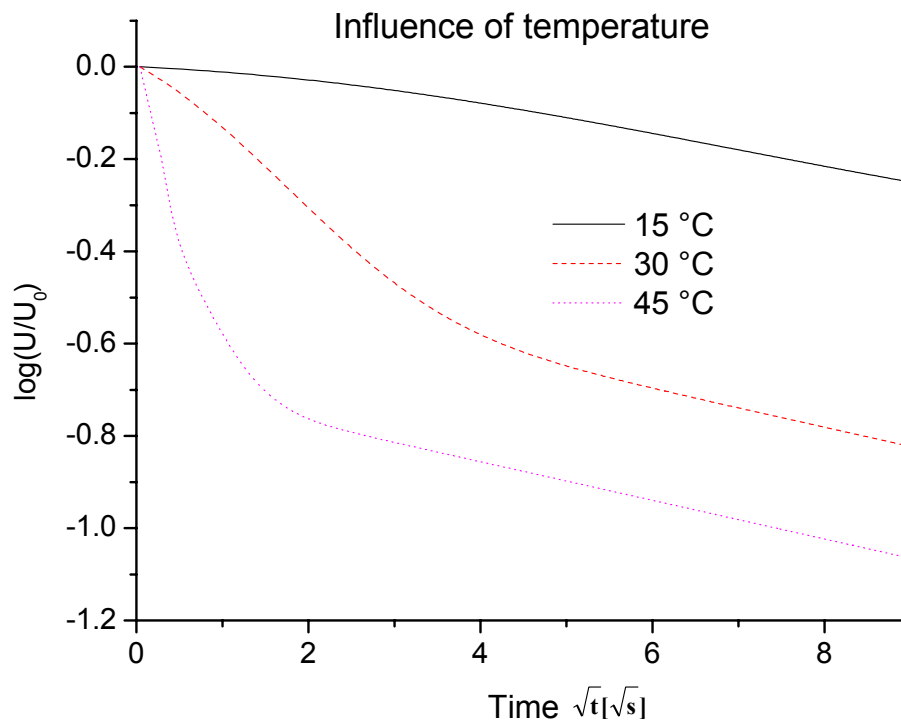


Figure 4: Curves of RV measurements showing the same system with different measurement temperatures.

Therefore it is essential to take care of the temperature during the experiments and to include information about the measurement temperature when describing those experiments. Otherwise, no comparison between different experiments will be possible.

Another factor, whose influence is not yet completely examined, is the thickness of the coating layer. By using a RC-couple (model A) for the interpretation of the high frequency part of EIS measurements an antiproportional relationship between the capacity C and the thickness of the layer can be shown. This meets the expectations under the assumption, that

the coating capacity is an ideal capacitor. If the coating resistance is an ohmic resistance there should be a proportional relation between layer thickness and resistance. However, RV measurements show no relationship at all between layer thickness and coating resistance.

The only relationship found was a relation between the change of resistance during temperature variation and the thickness of the coating layer.

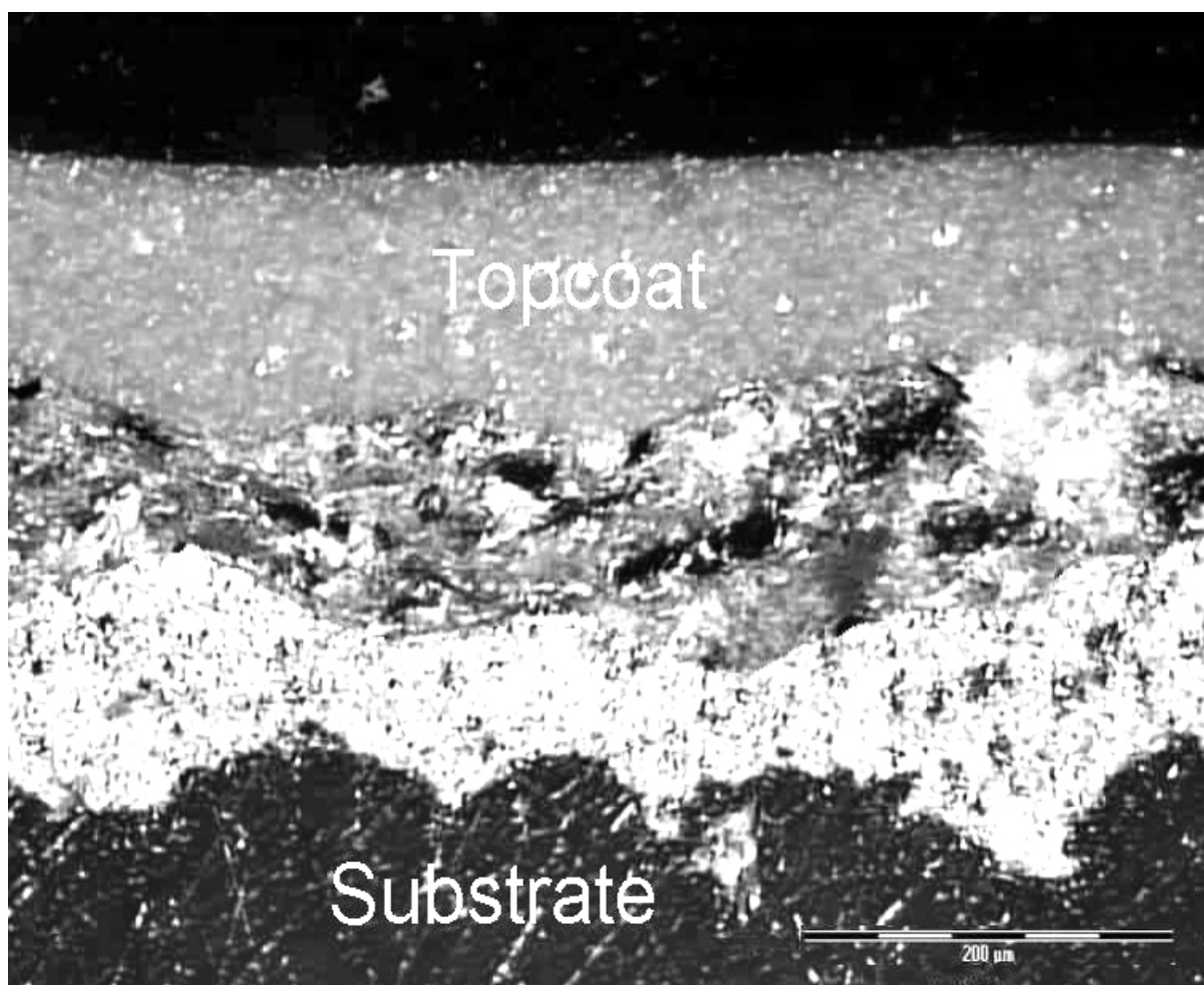


Figure 5: Metallographic cut of a coating system showing a rough surface of the substrate and inhomogeneous coating material.

The lack of relation between coating thickness and resistance could be caused by the RV method itself, because the results of RV measurements depend on the spot of measurement. The inhomogeneous surface structure of the substrate as well as the distribution of pigments in the layer material (figure 5) may lead to different results when measuring different spots of the coating.

This shows the sensitivity of the RV method, but it also confirms that there will be a need for further experiments to find out more about sources of influence on the measuring method and their mathematical description. In principle, EIS should show the same results, but due to the low frequency limit the same effects are not visible yet.

Most of the physical models developed for the interpretation of EIS data use equivalent circuits, which consist of resistances and capacitors to explain behaviour and properties of the barrier coating (figure 1). With the experimental results, especially by using the RV method, it was possible to demonstrate that these physical models are wrong. Even improved physical models using additional elements like Warburg impedances and CPEs are not yet able to entirely explain the measured curve and its changes during monitoring weathering tests using series of measurement.

Even though a satisfying model does not exist, it is possible to analyse parts of the EIS spectrum, for example the change of the high frequency part during water uptake. This kind of interpretation makes sense, because the focus of interest is only the change of the capacity. A complete EIS spectrum may be analysed by using different models for each frequency part. Usually, it is necessary to use different models for the high, one for the middle and one for the low frequency part of a system.

However, a combination of models leads to errors, which can be explained by the fact, that each model is especially developed for one specific part of the EIS spectrum. Therefore the analysis of the high frequency part generally delivers too little R_s values and the analysis of the low frequency part results in too little C_s values. By analysing the whole EIS spectrum using only one single model or a combination of models a wrong R_s and a wrong C_s is obtained. This leads to the conclusion, that the type of elements used in these models are not able to describe the frequency behaviour sufficiently. Therefore it is necessary to develop a new mathematical description for getting one single model, which is able to fit the EIS spectra completely.

One of the difficulties in using models for the interpretation of an EIS spectrum is that several different models may lead to absolutely different results, although each model is proper justified by physico-chemical considerations respecting physical and chemical aspects of the

system. Taking into account these errors the theoretic background of these models is still very helpful for explaining the course of a spectrum concerning qualitative aspects. This means the possibility to realize errors of the measurement, for example an insufficient connection to the substrate or an instable OCP during the measurement. Furthermore, this kind of interpretation allows to realize special aspects of the EIS spectrum, which give additional information about the system.

Until now there are two models for interpretation of RV measurements. The first model has been developed by Strunz and is called “3 process model”. To explain the RV curves this model uses additionally to the diffusion process and the charge transfer process a dielectric relaxation, described as continuous time random walk process. This model is described through equation 2.

Equation 2

$$\frac{U(t)}{U_0} = A_{CT} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{CT}}\right) +$$

$$+ A_{DR} \cdot \left\{ 2 \cdot \exp\left[-(\lambda_{DR} \cdot t)^{\beta_{DR}}\right] - \exp\left[-2(\lambda_{DR} \cdot t)^{\beta_{DR}}\right] \right\} +$$

$$+ A_{Diff} \cdot \exp\left[-(\lambda_{Diff} \cdot t)^{\beta_{Diff}}\right]$$

$$0 < \beta_{DR}, \beta_{Diff} \leq 0.5 \quad \beta_{ideal} = 0.5$$

CT = charge transfer; DR = dielectric relaxation; Diff = diffusion

The second model is the so called “migration model”. Beside a migration process it also consists of a diffusion process and a charge transfer process. However, the diffusion has another theoretical background, which leads to another mathematical description compared to the “3 process model”. The mathematical description of these processes is given in equation 3. The interpretation of RV measurement data has shown that in some areas of application the “migration model” is able to give better explanations than the “3 process model”.

Equation 3

$$\begin{aligned}
 \text{Charge – Transfer :} & \quad A_{\text{CT}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{CT}}}\right) \\
 \text{Migration :} & \quad A_{\text{Mig}} \cdot \exp\left[-\left(\lambda_{\text{Mig}} \cdot \sqrt{t}\right)\right] \\
 \text{Diffusion :} & \quad A_{\text{Diff}} * \exp(\lambda_{\text{Diff}}^2 * t) * (1 - \text{erf}(\lambda_{\text{Diff}} * \sqrt{t}))
 \end{aligned}$$

In contrast to the existing models used for description of EIS measurements the “migration model” can explain RV measurement curves and their changes caused by water uptake of the coating or the change of measurement temperature. This model offers a description of chemical and physical processes taking part during the measurements and furthermore gives the opportunity to examine the mechanisms during different kinds of expositions. The condition for the use of this model is a correct RV curve, which may only be achieved through a sufficiently stable OCP. This actually avoids the enforcing use of the RV method and limits the possibilities for interpretation.

The primary aim to examine the use of EIS and RV measurements was the development of simple and reliable methods for interpreting coating properties. For this reason only such experiments have been chosen for this work, which have a practical importance for the examination and the further development of coatings. However, these kinds of experiments are only partly suitable for examination by RV method, because most of the described measurement systems have no sufficiently stable OCP, which avoids the use of the advantages of the RV method to come in useful. Therefore it was possible to use only the measured resistance values for interpreting RV measurement data, but the RV-decay curves have not been used.

This work dispenses with using equivalent circuits for the interpretation of EIS measurement curves, because their use did not lead to a more objective or a more exact statement. It is sufficient for most of the applications to look at the course of the curves regarding qualitative aspects and to choose the $|Z|$ - values at a certain frequency for interpreting the behaviour of the coating. This frequency is either one of the high frequency part of the spectrum, for example 1 kHz or 100 kHz, when the change of capacitive properties matters, or one of the

low frequency part as 100 mHz, when the focus of interest is the change of ohmic properties of the coating.

These examples of application have shown that both measurement methods offer a simple and reliable interpretation of experiments. They give a distinction and evaluation of different systems, for example concerning the extend of binder influences, weathering tests or exposition to chemicals on the properties of the coating. By using these electrochemical examinations it was possible to develop new procedures as for example the distinction of the critical pigment volume concentration or the water uptake depending on the temperature, which is used for the evaluation of the reversibility of water uptake.

The considerations and results of this work have shown that there will be remarkable opportunities for the described examination methods concerning further research and applications. This applies especially for comparing examinations of similar systems, which have been developed to meet the same conditions of use.

The future will have to show in how far the relatively new technology of RV will be used for further-reaching examinations. The improvement of theoretical models as well as additional practical knowledge in the testing of corrosion protection may lead to a better understanding for the mechanism of corrosion taking place under the coating and the aging process of the coating itself.

Anhang A

Die Schichtkapazität (C_S) einer Beschichtung hängt von der Dielektrizitätskonstanten der Beschichtung (ϵ_r), der Schichtdicke (d) und der Messfläche (A) ab.

$$C_S = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

ϵ_0 : elektrische Feldkonstante ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$)

Formel 6

Die Messfläche sei bei der dargestellten Betrachtung gleich 1 cm^2 . Die Schichtdicke kann bei Beschichtungen stark variieren. Bei den in dieser Arbeit gemessenen Beschichtungen ist die kleinste Schichtdicke vom Hersteller mit $70 \text{ }\mu\text{m}$ angegeben. Das Beschichtungssystem mit der größten untersuchten Schichtdicke lag bei $500 \text{ }\mu\text{m}$. Die Dielektrizitätskonstante ist bei Beschichtungen abhängig von der Art des Materials, von dem Quellungszustand während der Messung (siehe Kapitel III.4.1.a.) und von der Temperatur während der Messung (siehe Kapitel 4.1.b.). Die niedrigste Dielektrizitätskonstante wurde bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ an dem Beschichtungsmaterial M20 zu Beginn eines Quellungsvorganges bestimmt und lag bei 4. Der höchste Wert wurde bei einer Temperatur von $85 \text{ }^\circ\text{C}$ an dem Beschichtungsmaterial M18 nach 48 Stunden Quellzeit gefunden und lag bei 50. Höhere Werte sind bei den eingesetzten Systemen nicht realistisch. Die hier aufgeführten Werte sollen als Eckdaten für die Variationsmöglichkeiten der Schichtkapazität dienen. Bei der größten Schichtdicke und der kleinsten Dielektrizitätskonstanten ist die Kapazität am kleinsten. Nimmt man an, dass die Dielektrizitätskonstante gleich 4 und die Schichtdicke gleich $500 \text{ }\mu\text{m}$ ist, so erhält man eine Kapazität von 7 pF . Entsprechend ist die größte Kapazität bei der kleinsten Schichtdicke ($70 \text{ }\mu\text{m}$) und der größten Dielektrizitätskonstanten (50) zu finden. Hier erhält man rechnerisch eine Kapazität von 632 pF . Bei Normaltemperatur und nach ausreichender Quellung wurden bei dieser Arbeit Dielektrizitätskonstanten zwischen 6 und 25 gemessen. Legt man diese Werte zu Grunde, so können Kapazitätswerte zwischen 10 pF/cm^2 und 316 pF/cm^2 auftreten.

Die Abschätzung der Doppelschichtkapazität ist leider nicht so einfach, wie dies bei der Schichtkapazität der Fall ist. Dies hängt sehr stark davon ab, was man als Poren bezeichnet. Nanoporen, oder Strukturporen [37], deren Durchmesser unter 1 nm liegen und nur bedingt mit einander verbunden sind und dadurch selten von der Oberfläche bis zum Stahlsubstrat reichen, können sehr zahlreich auftreten. Rechnet man die dadurch bedingte frei liegende

Substratoberfläche aus, so kann diese bis zu $0,01 \text{ mm}^2$ betragen [38]. Nimmt man an, dass unbeschichteter Stahl in Kontakt mit einer Elektrolytlösung eine Kapazität von $50 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [17] hat, bedeutet dies dass die Doppelschichtkapazität Werte bis zu 5 nF haben kann. Solch hohen Werte wurden bei den Auswertungen zu dieser Arbeit nicht gefunden. Insbesondere müsste bei der oben angenommenen Fläche die Anzahl der Poren über eine Billion pro cm^2 betragen. Es ist daher davon auszugehen, dass der Einfluss dieser Poren nicht von dem Einfluss der Schicht selbst separiert werden kann und daher in die Bestimmung der Schichtkapazität mit einfließt.

Als Defektporen bezeichnet man Poren über einer Größe von ca. $1 \text{ } \mu\text{m}$ Durchmesser [37], die bis zum Stahlsubstrat reichen. Dies entspricht einer Fläche von $0,8 \text{ } \mu\text{m}^2$. Geht man von intakten Beschichtungen aus, so haben diese keine Defektporen. Die Poren bei einer intakten Beschichtung müssen entsprechend kleiner als $0,8 \text{ } \mu\text{m}^2$ sein. Angenommen die Beschichtung hat Poren in der Größe von $0,5 \text{ } \mu\text{m}^2$, so trägt jede Pore mit $0,25 \text{ pF}$ zur Gesamtkapazität bei. Bei 1000 Poren pro cm^2 wären dies bereits 250 pF . Die Größe der Poren und deren Anzahl können bei den Beschichtungen sehr stark variieren, weshalb eine Abschätzung schwer möglich ist. Die Doppelschichtkapazität kann Werte von einigen pF haben, wenn sehr kleine und nur wenige Poren vorhanden sind. Es ist aber auch möglich, dass Kapazitätswerte von einigen hundert pF/cm^2 erreicht werden. Bei einzelnen Fits an intakten Beschichtungen, die im Laufe dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind Werte zwischen $10 \text{ pF}/\text{cm}^2$ und $500 \text{ pF}/\text{cm}^2$ aufgetreten. Wenn größere Poren vorhanden waren oder die Elektrolytlösung auf Grund von Leckströmen Kontakt mit dem Substrat hatte (Kapitel III.2.4.), traten wesentlich höhere Kapazitätswerte auf.

Diese kurze Diskussion zeigt, wie schwierig es ist, Kapazitätswerte vorherzusagen oder bei Messungen einem bestimmten Kapazitätswert eine eindeutige Bedeutung zuzuweisen. Einzig sicher ist, dass bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten Kapazitätswerte über $1 \text{ nF}/\text{cm}^2$ entweder auf einen Messfehler oder auf eine Doppelschicht hinweisen.

Anhang B

Tabelle 17: Verwendete Materialien

Tabelle 18: Beschichtungssysteme der Versuchsreihe aus Kapitel III.3.5.

M1	Grundbeschichtung	2-komponentige, hochpigmentierte Zinkstaubbeschichtung auf Epoxidharzbasis
M2	Grundbeschichtung	2-komponentige, hochpigmentierte Zinkstaubbeschichtung auf Epoxidharzbasis
M3	Grundbeschichtung	2-komponentige Grundbeschichtung auf Epoxidharzbasis
M4	Deckbeschichtung	2-komponentige Deckbeschichtung auf Epoxidharzbasis
M5	Deckbeschichtung	2-komponentige Deckbeschichtung auf Epoxidharzbasis
M6	Deckbeschichtung	2-komponentige Deckbeschichtung auf Epoxidharzbasis
M7	Deckbeschichtung	2-komponentige Deckbeschichtung auf Epoxidharzbasis
M8	Deckbeschichtung	2-komponentige Deckbeschichtung auf Basis einer Epoxidharz-Kunststoffkombination
M9	Deckbeschichtung	2-komponentige Deckbeschichtung auf Epoxidharz-Kunststoffbasis
M10	Zwischenbeschichtung/ Deckbeschichtung	2-komponentige Beschichtung auf Epoxidharz-Eisenglimmerbasis
M11	Zwischenbeschichtung/ Deckbeschichtung	2-komponentige Beschichtung auf Epoxidharz-Eisenglimmerbasis
M12	Deckbeschichtung	2-komponentige Deckbeschichtung auf Epoxidharzbasis (lösemittelfrei)
M13	Deckbeschichtung	2-komponentige Deckbeschichtung auf Epoxidharz-Anthracenölbasis
M14	Grundbeschichtung	1-komponentige Grundbeschichtung auf Kunstharzbasis
M15	Deckbeschichtung	1-komponentige Beschichtung auf Kunstharzbasis
M16	Grundbeschichtung	1-komponentige, zinkphosphathaltige Grundbeschichtung auf Kunststoffharzbasis
M17	Deckbeschichtung	1-komponentige Beschichtung auf Kunstharzbasis mit aktiv wirkenden Korrosionsschutzpigmenten (oxid. härtend)
M18	Deckbeschichtung	2-komponentige Deckbeschichtung auf Polyurethanbasis
M19	Grundbeschichtung	1-komponentige Beschichtung auf PVC-Acrylharzbasis, aktiv pigmentiert
M20	Deckbeschichtung	1-komponentige Beschichtung auf PVC-Acrylharzbasis, aktiv pigmentiert
P	Deckbeschichtung	2-komponentige Deckbeschichtung auf Epoxidharzbasis

Tabelle 17: Liste der eingesetzten Beschichtungsmaterialien.

System	Schichtaufbau (Schichtdicke in μm)	Schichtdicke [μm]	Anregungszeit [s]
Sys1	M10 (130)/M18 (105)	235 ± 26	220
Sys2	M1 (90)/M10 (130)/M18 (108)	328 ± 22	140
Sys3	M16 (90)/M17 (74)	164 ± 15	200
Sys4	M19 (80)/M20 (98)	178 ± 18	180
Sys5	M1 (85)/M7 (216)/M7 (200)	501 ± 20	200
Sys6	M1 (90)/M6 (220)/M6 (173)	483 ± 23	200
Sys7	M2 (75)/M11 (120)/M18 (120)	315 ± 35	160
Sys8	M3 (110)/M8 (162)/M8 (140)	412 ± 19	150
Sys9	M9 (160)/M9 (150)/M4 (134)	444 ± 20	150
Sys10	M14 (94)/M15 (63)/M15 (80)/M15 (77)	314 ± 15	150
P1	P	72 ± 10	150
P2	P	83 ± 10	150
P3	P	159 ± 14	150
P4	P	167 ± 16	200
P5	P	281 ± 20	200
P6	P	315 ± 23	200
P7	P	407 ± 28	200

Tabelle 18: Beschichtungssysteme der Versuchsreihe aus Kapitel III.3.5.

Anhang C

Impedanz- und Phasenverläufe der Messungen aus Kapitel III.4.6.

BODE-Diagramme:

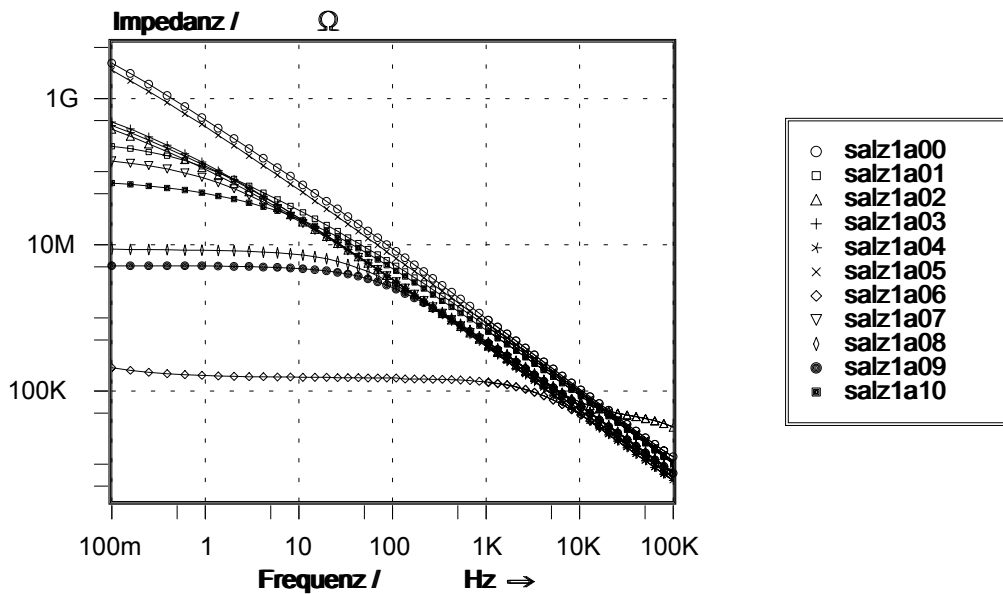


Abbildung 77: Impedanzverlauf der Beschichtung M 8a/ Messstelle a (Salzsprühtest).

BODE-Diagramme:

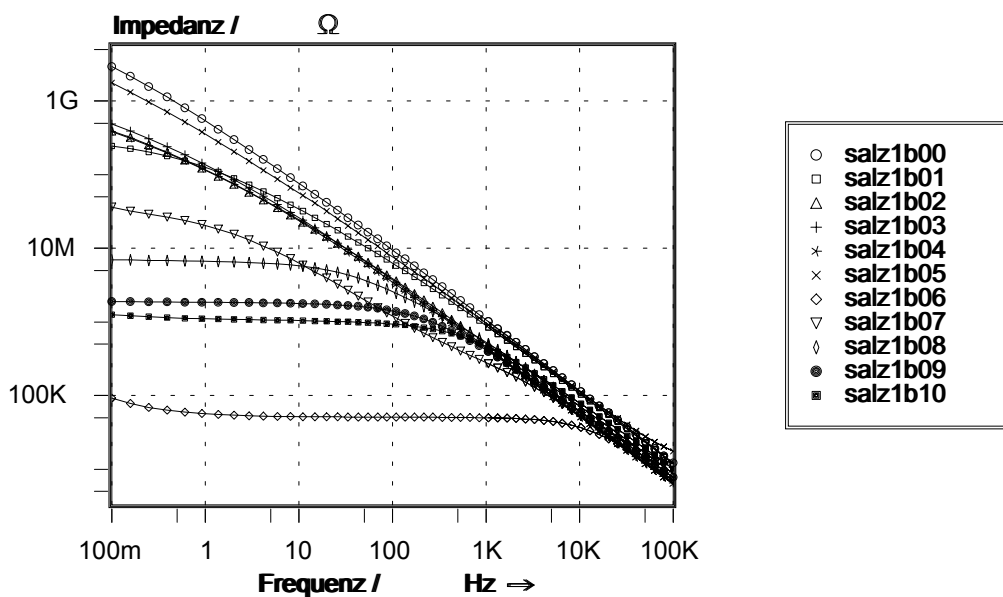


Abbildung 78: Impedanzverlauf der Beschichtung M 8a / Messstelle b (Salzsprühtest).

BODE-Diagramme:

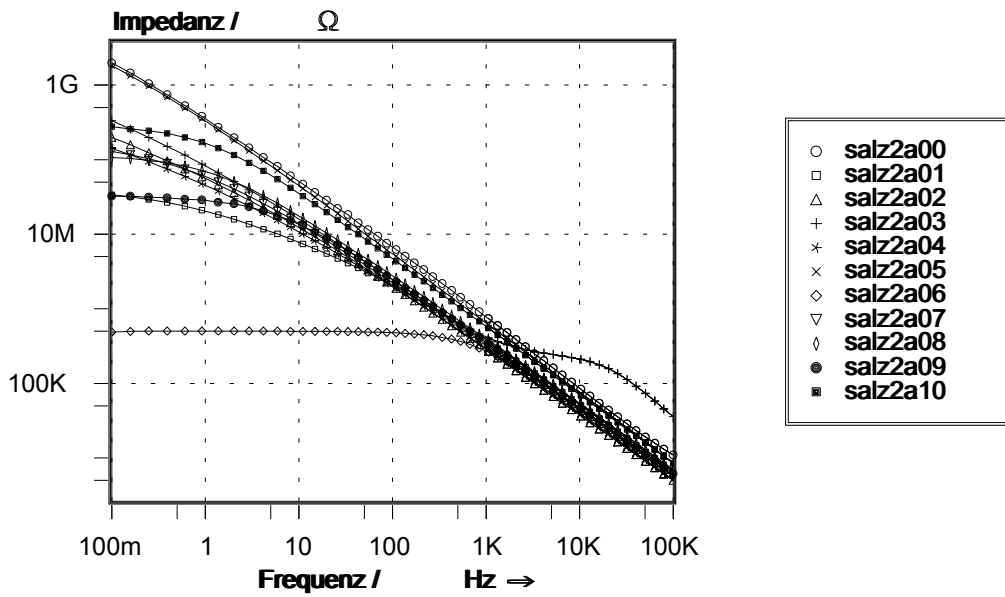


Abbildung 79: Impedanzverlauf der Beschichtung M 8b/ Messstelle a (Salzsprühtest).

BODE-Diagramme:

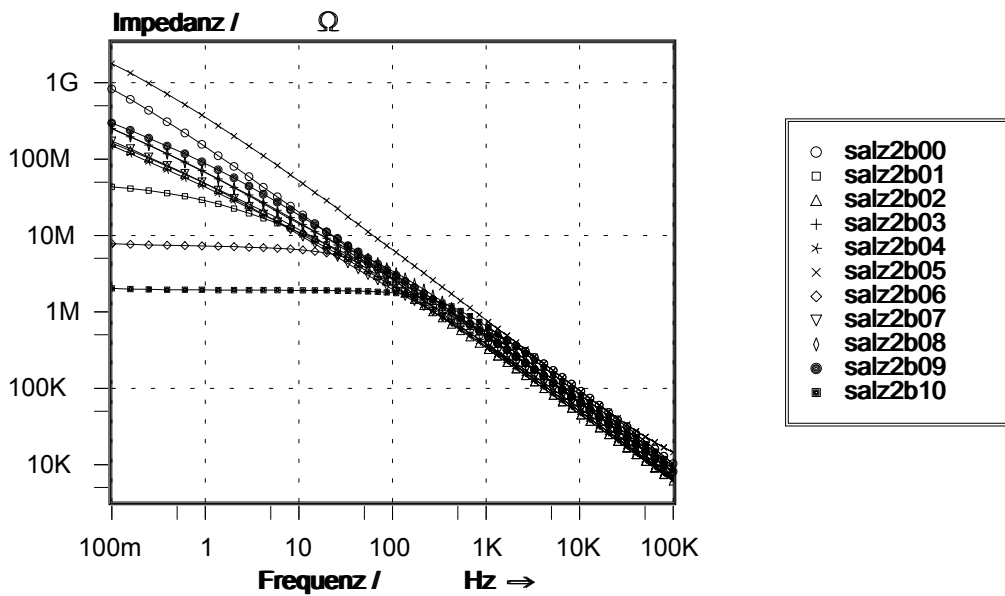


Abbildung 80: Impedanzverlauf der Beschichtung M 8b/ Messstelle b (Salzsprühtest).

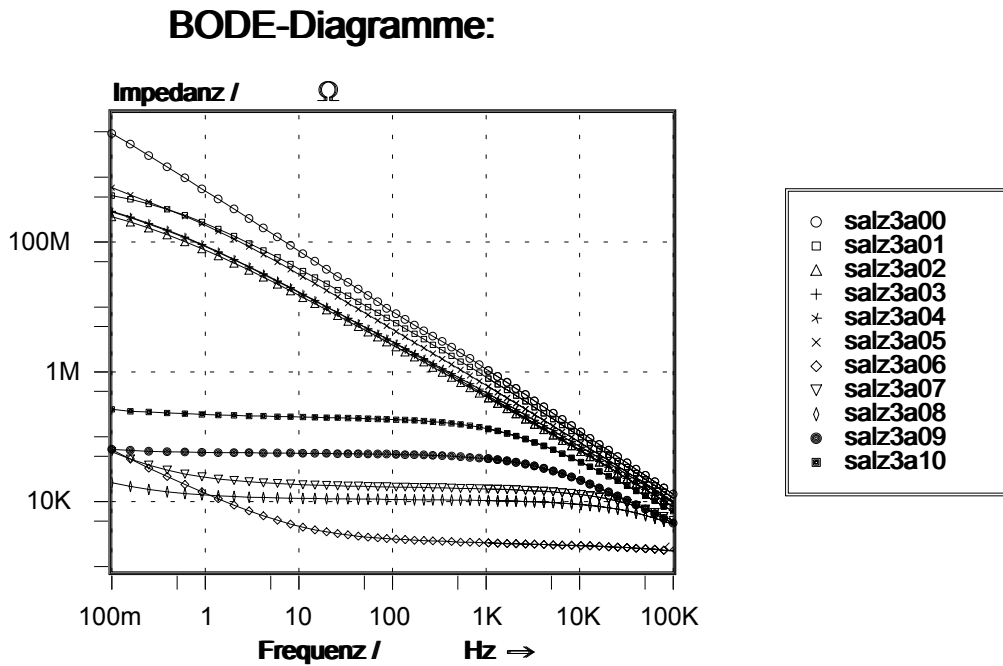


Abbildung 81: Impedanzverlauf der Beschichtung M 8c/ Messstelle a (Salzsprühtest).

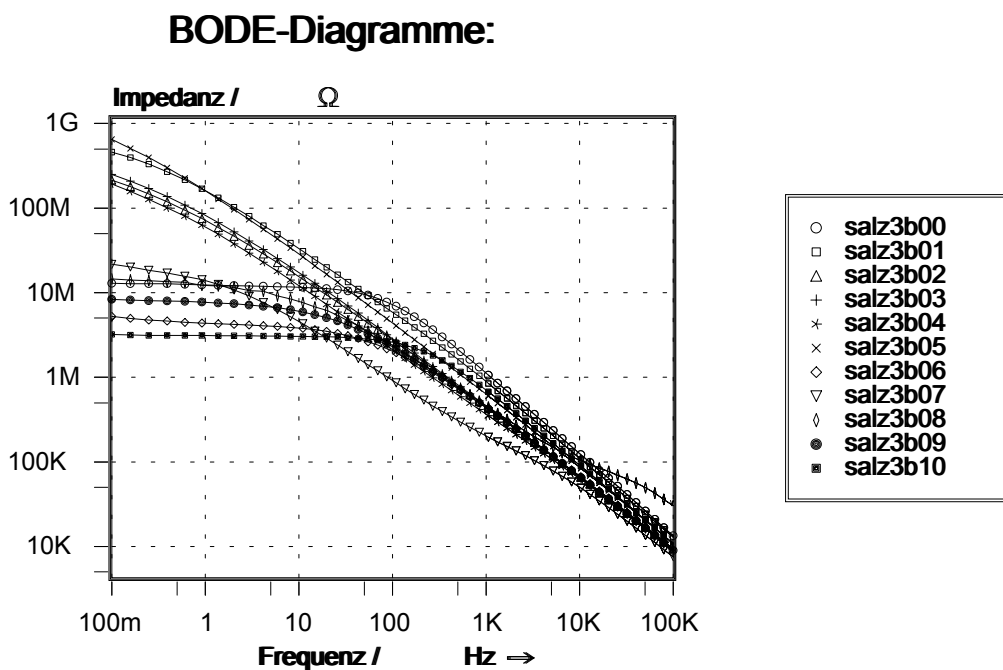


Abbildung 82: Impedanzverlauf der Beschichtung M 8c/ Messstelle b (Salzprühtest).

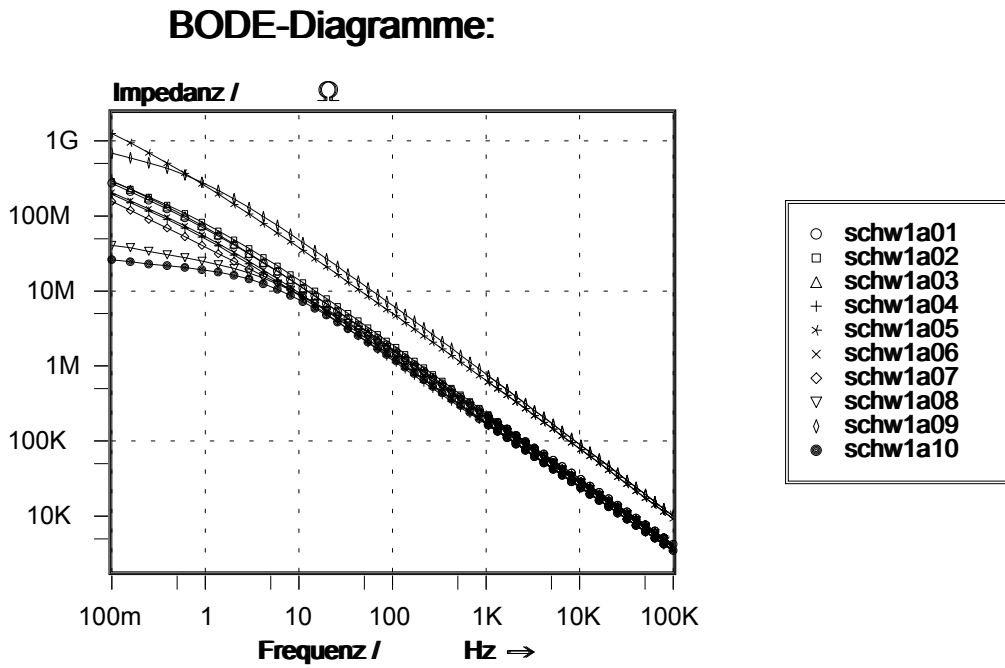


Abbildung 83: Impedanzverlauf der Beschichtung M 8a/ Messstelle a (Schwitzwasser).

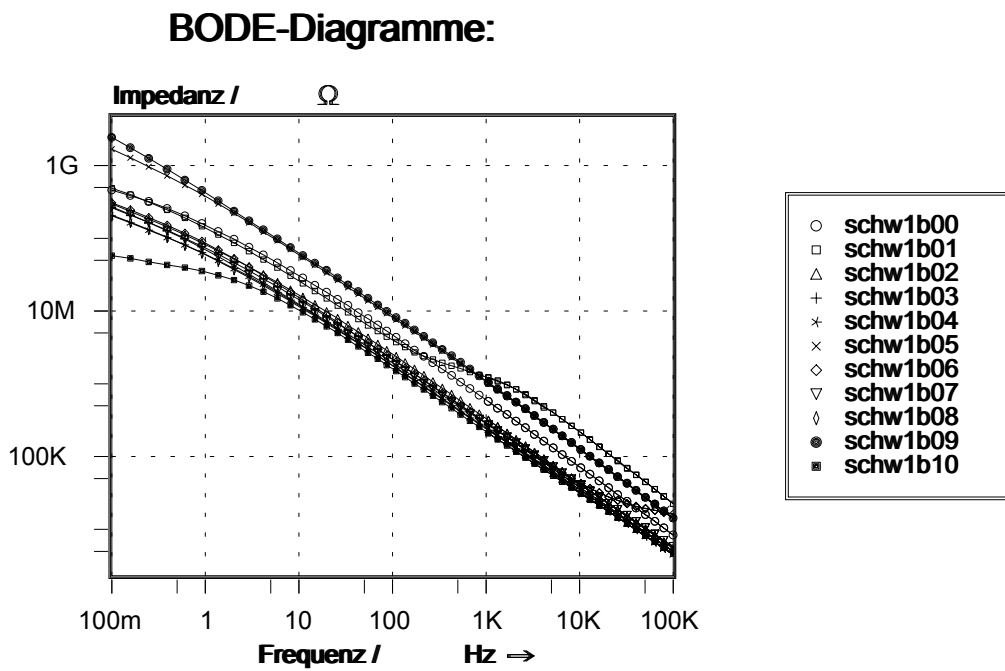


Abbildung 84: Impedanzverlauf der Beschichtung M 8a/ Messstelle b (Schwitzwasser).

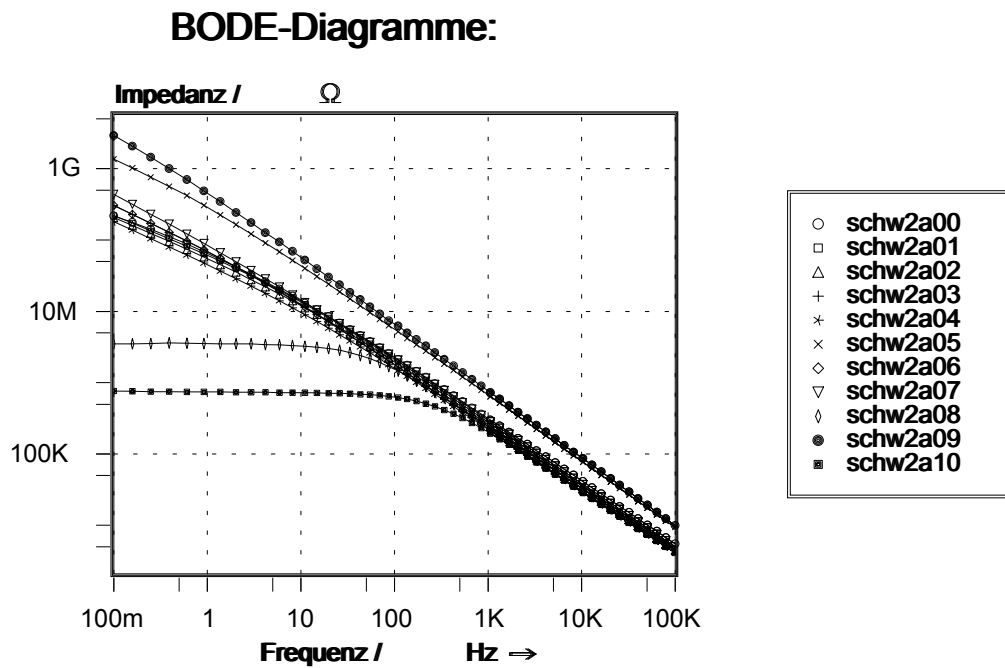


Abbildung 85: Impedanzverlauf der Beschichtung M 8b/ Messstelle a (Schwitzwasser).

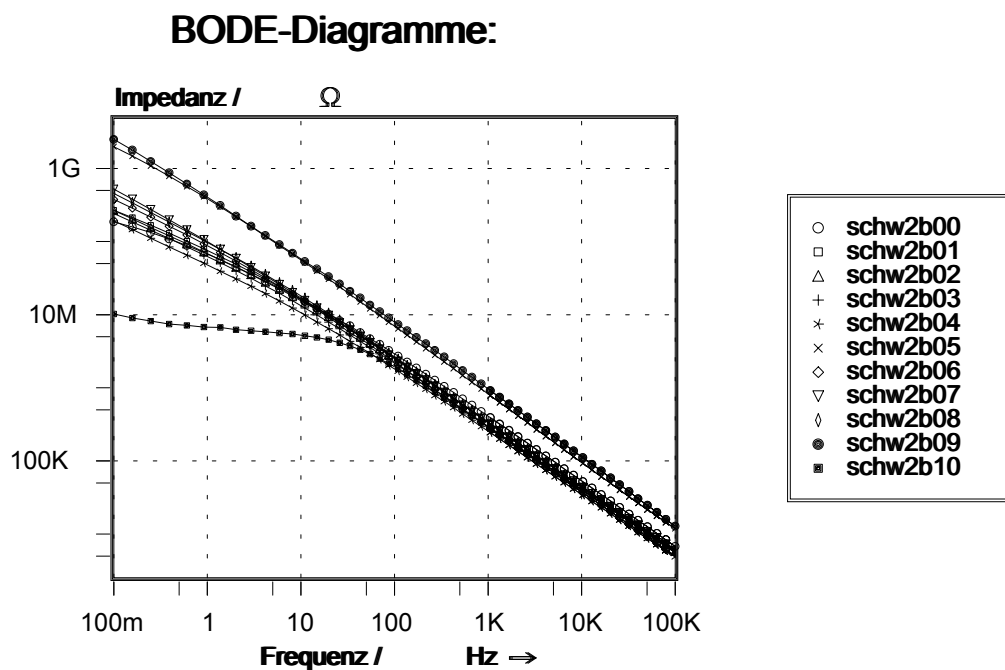


Abbildung 86: Impedanzverlauf der Beschichtung M 8b/ Messstelle b (Schwitzwasser).

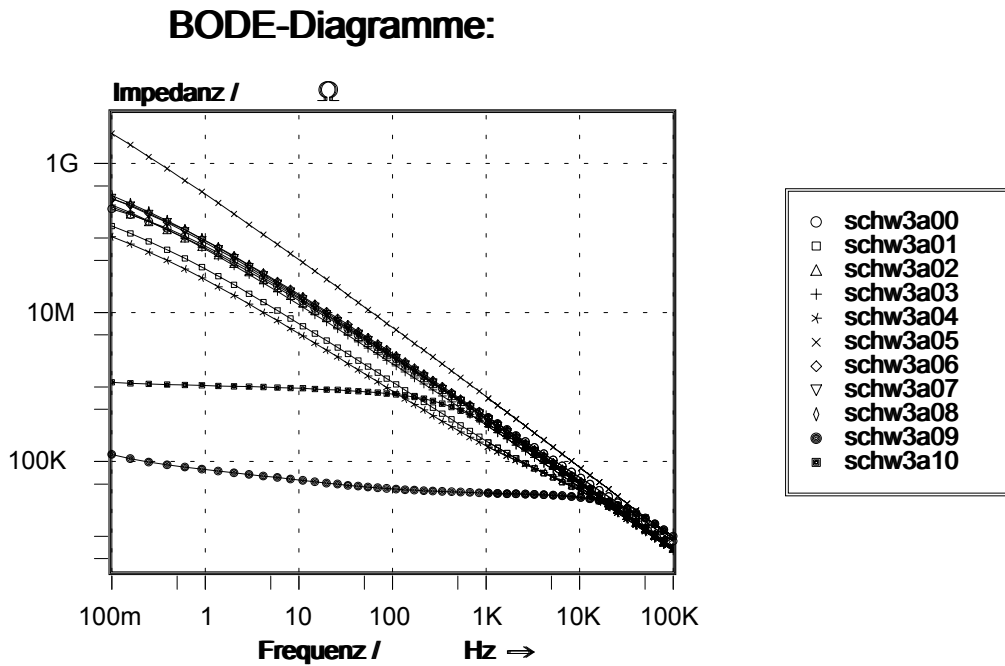


Abbildung 87: Impedanzverlauf der Beschichtung M 8c/ Messstelle a (Schwitzwasser).

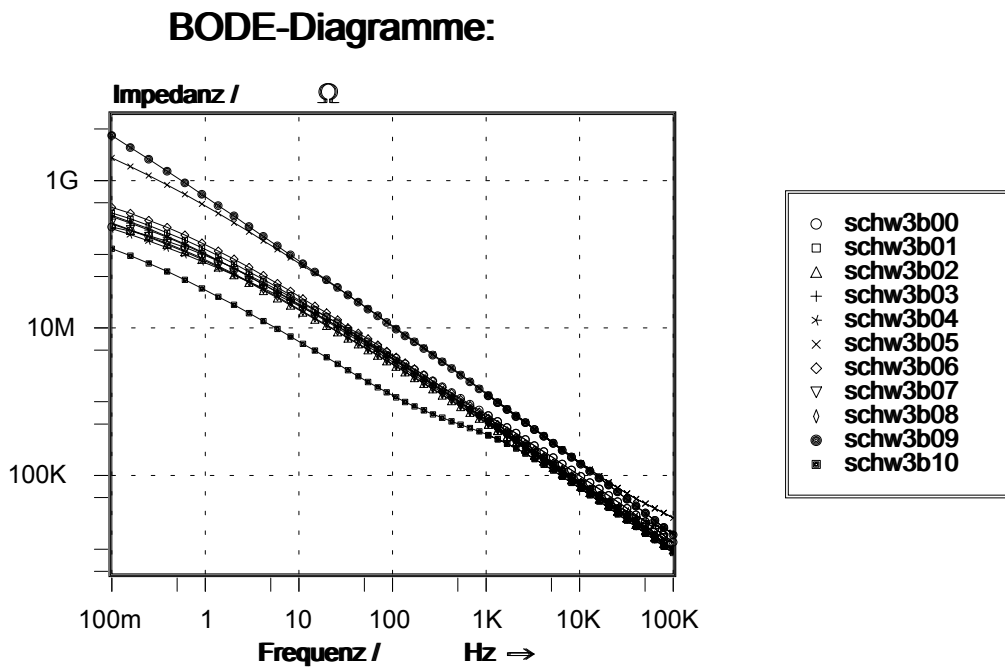


Abbildung 88: Impedanzverlauf der Beschichtung M 8c/ Messstelle b (Schwitzwasser).

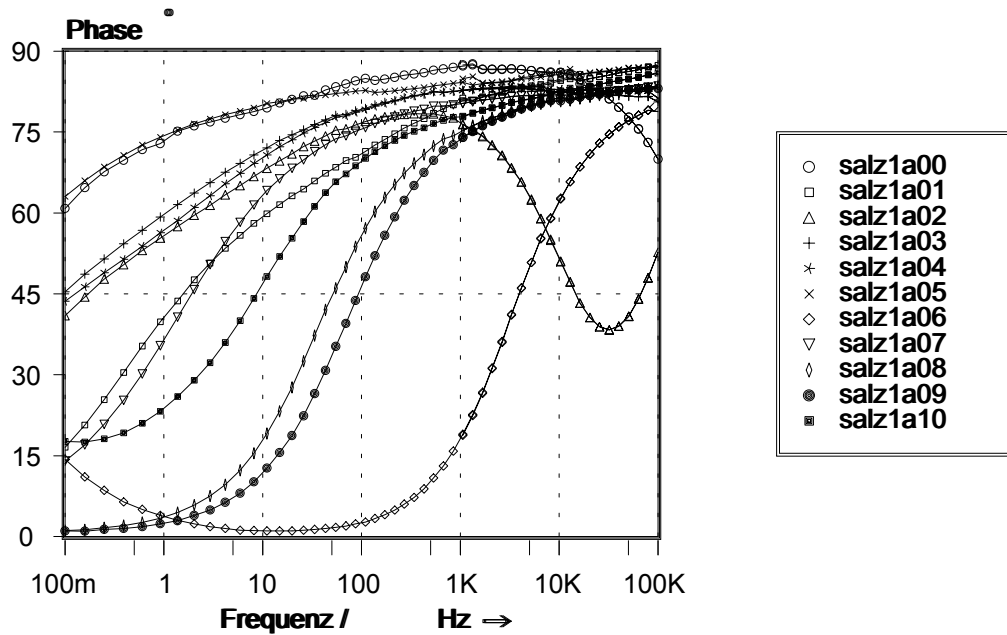
BODE-Diagramme:

Abbildung 89: Phasenverlauf der Beschichtung M 8a/ Messstelle a (Salzprühtest).

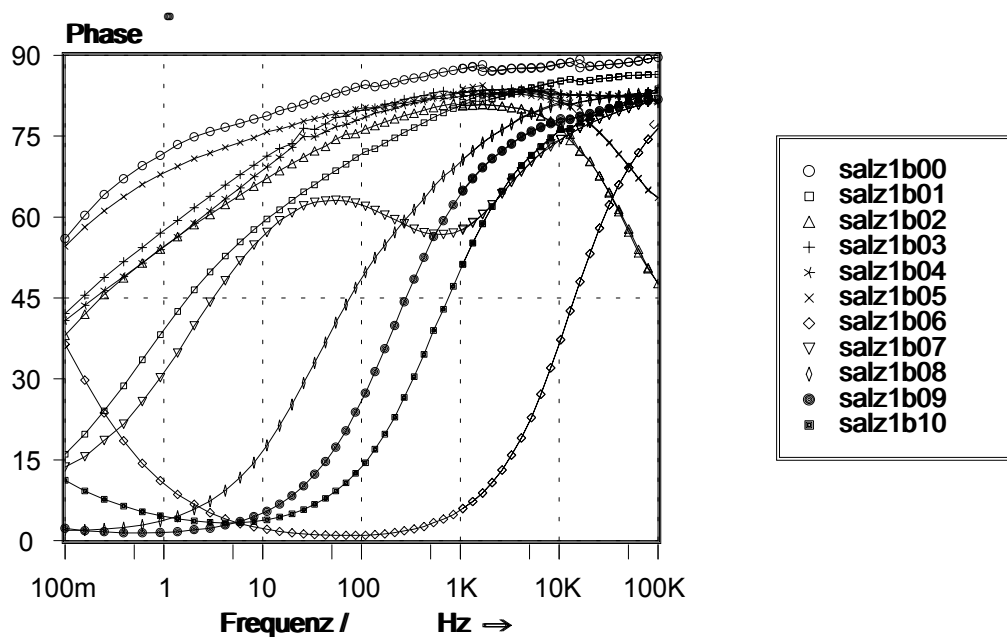
BODE-Diagramme:

Abbildung 90: Phasenverlauf der Beschichtung M 8a/ Messstelle b (Salzprühtest).

BODE-Diagramme:

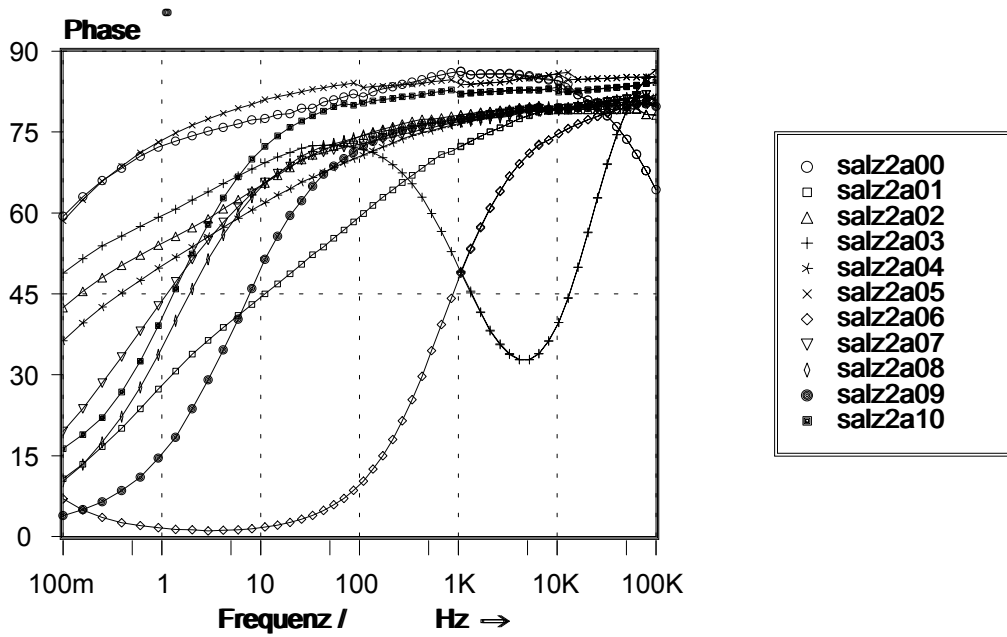


Abbildung 91: Phasenverlauf der Beschichtung M 8b/ Messstelle a (Salzsprühtest).

BODE-Diagramme:

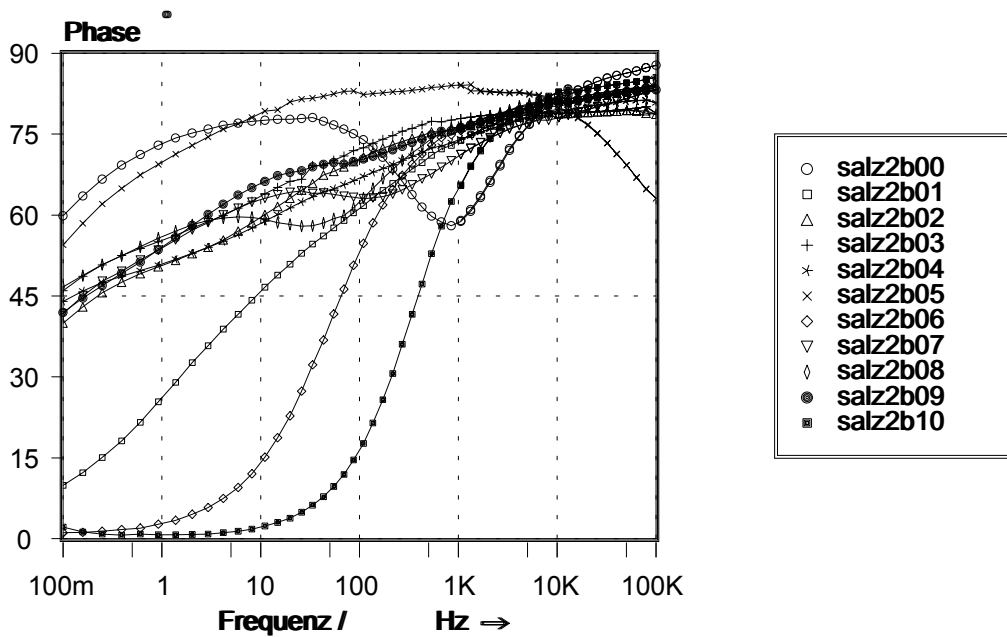


Abbildung 92: Phasenverlauf der Beschichtung M 8b/ Messstelle b (Salzsprühtest).

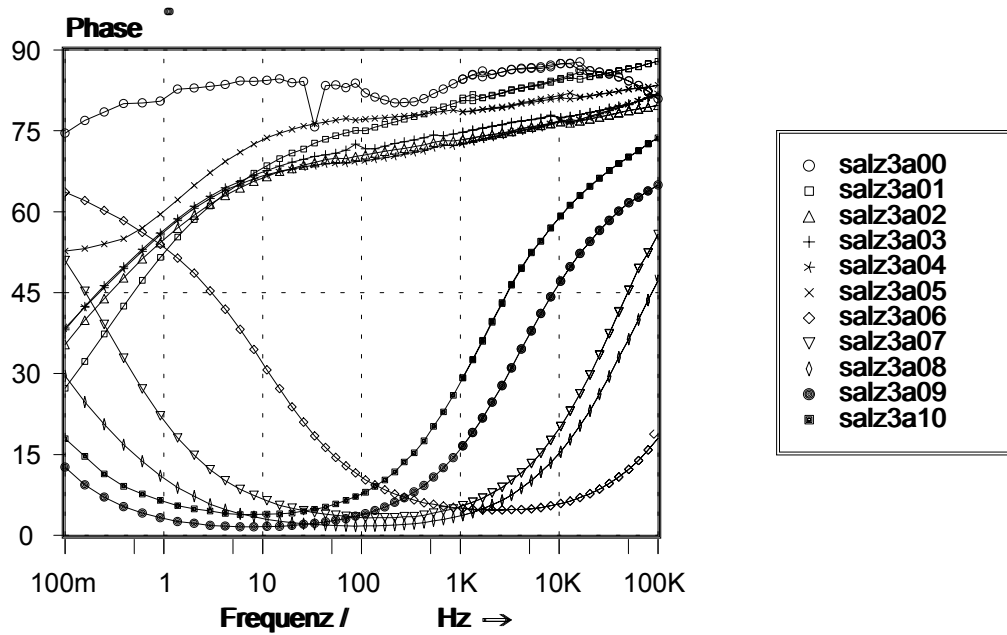
BODE-Diagramme:

Abbildung 93: Phasenverlauf der Beschichtung M 8c/ Messstelle a (Salzprühtest).

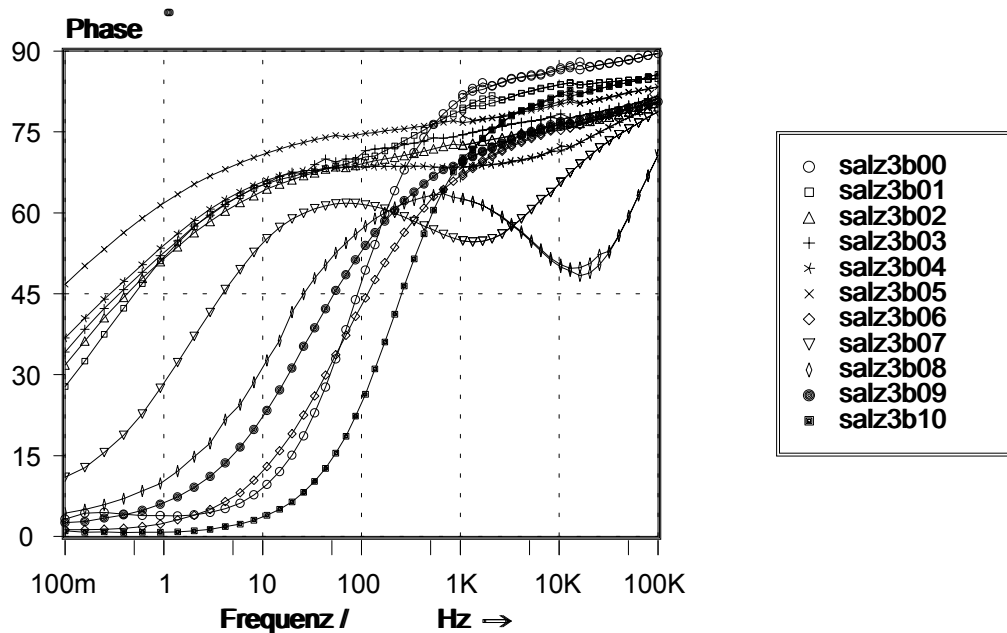
BODE-Diagramme:

Abbildung 94: Phasenverlauf der Beschichtung M 8c/ Messstelle b (Salzprühtest).

BODE-Diagramme:

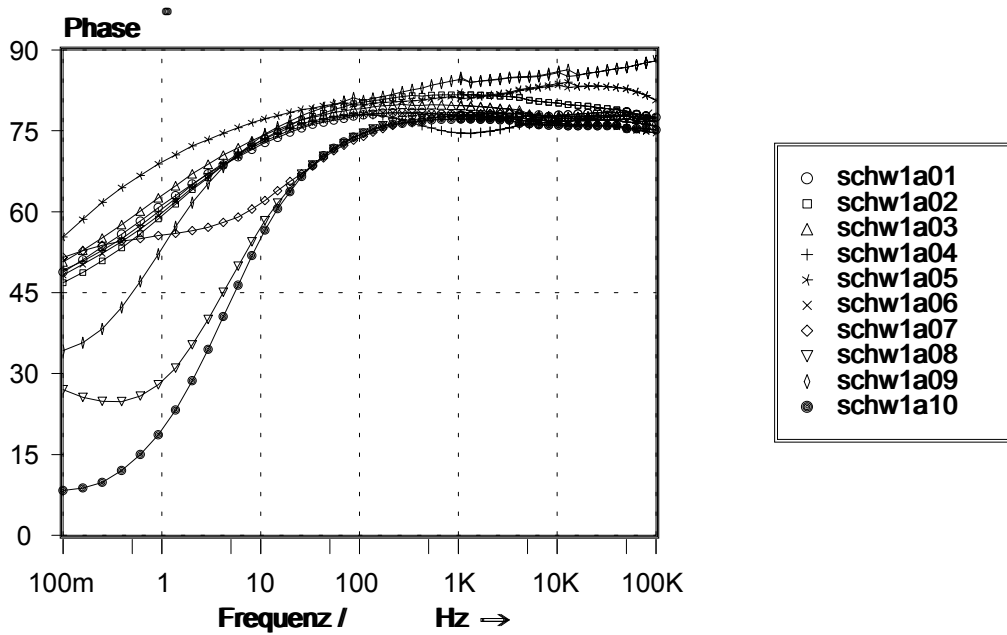


Abbildung 95: Phasenverlauf der Beschichtung M 8a/ Messstelle a (Schwitzwasser).

BODE-Diagramme:

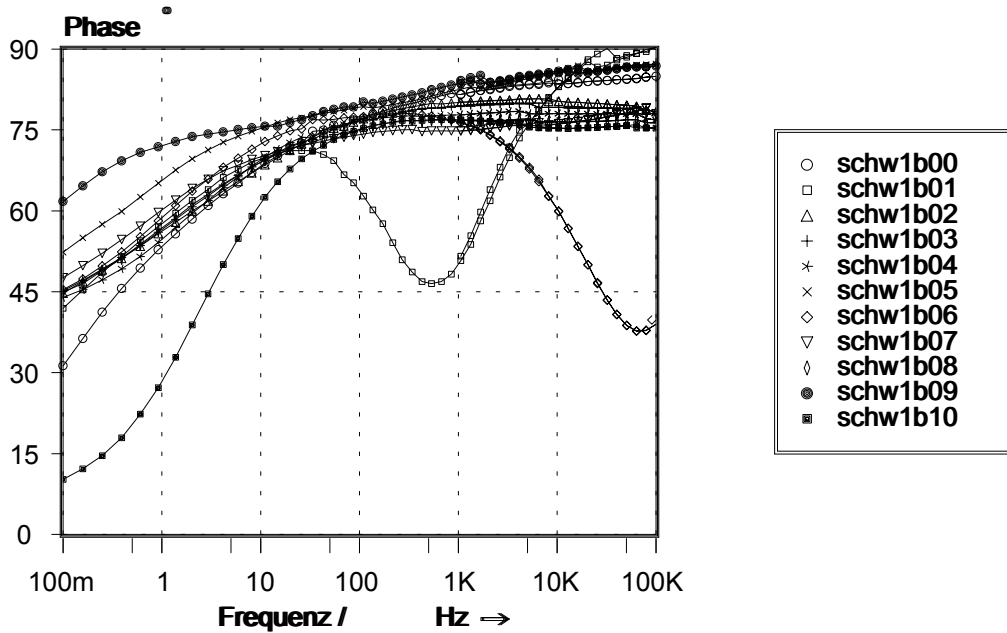


Abbildung 96: Phasenverlauf der Beschichtung M 8a/ Messstelle b (Schwitzwasser).

BODE-Diagramme:

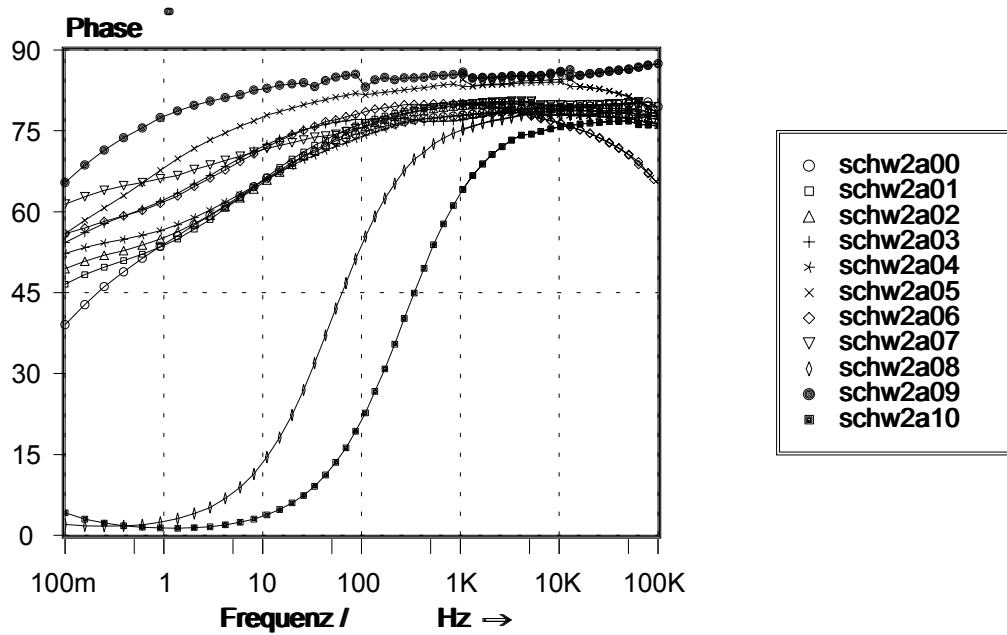


Abbildung 97: Phasenverlauf der Beschichtung M 8b/ Messstelle a (Schwitzwasser).

BODE-Diagramme:

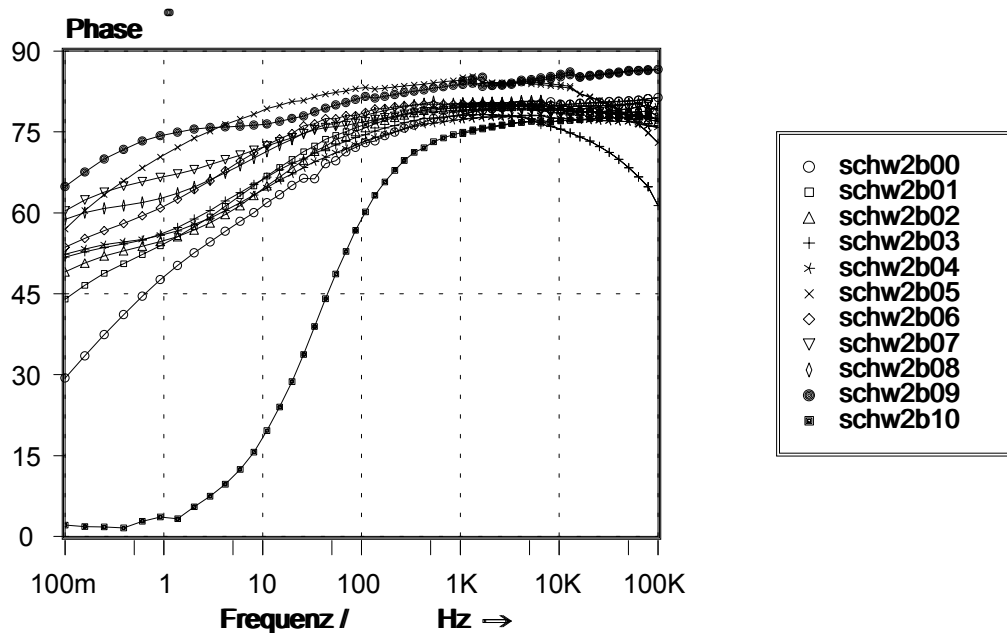


Abbildung 98: Phasenverlauf der Beschichtung M 8b/ Messstelle b (Schwitzwasser).

BODE-Diagramme:

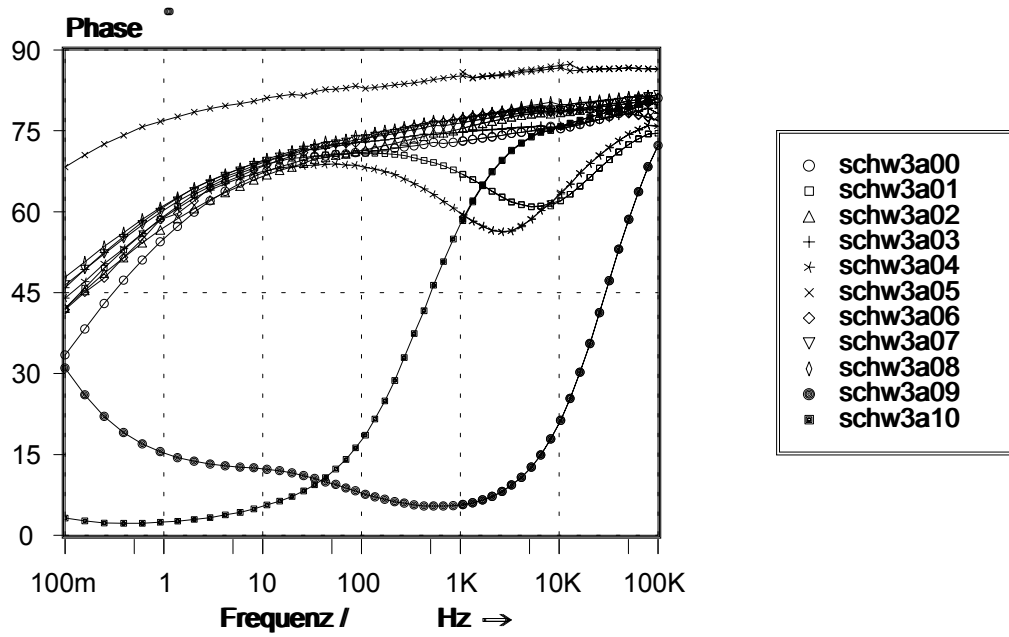


Abbildung 99: Phasenverlauf der Beschichtung M 8c/ Messstelle a (Schwitzwasser).

BODE-Diagramme:

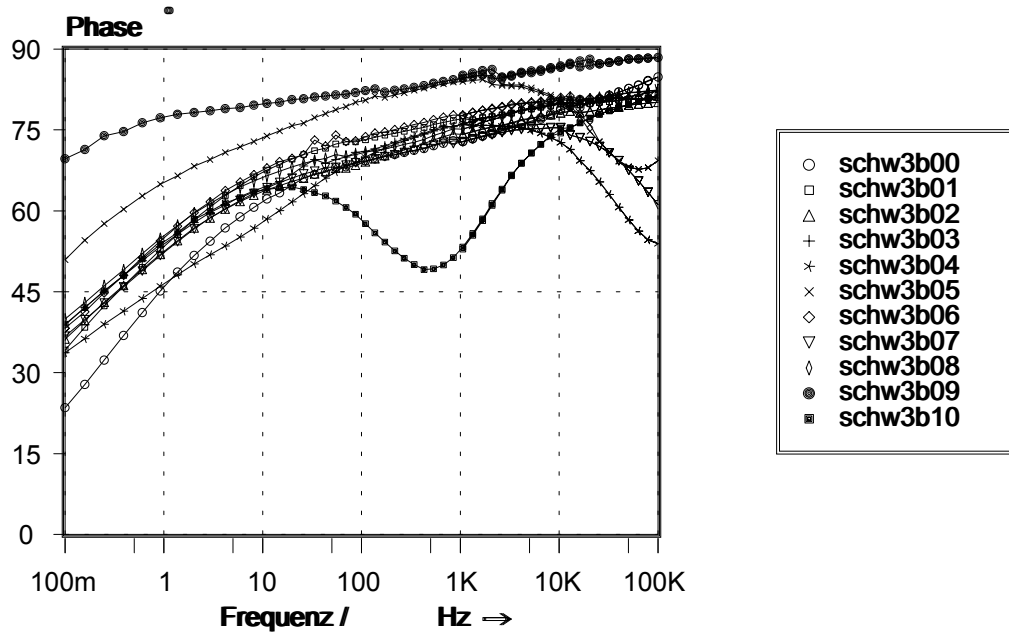


Abbildung 100: Phasenverlauf der Beschichtung M 8c/ Messstelle b (Schwitzwasser).

Literaturverzeichnis

- [1] G. Reinhard et al. *Plaste und Kautschuk* 22 (1975) 522.
- [2] A. Ferse, M. Paul, *Z. physik. Chemie, Leipzig* 252 (1973) 198.
- [3] F. Kohlrausch, *Pogg. Ann.* 148 (1873) 143.
- [4] M. Wien, *Wied. Ann.* 58 (1896) 27.
- [5] E. Warburg, *Wied. Ann.* 67 (1899) 493.
- [6] J. E. Randles, *Discuss. Far. Soc.* 1 (1947) 11.
- [7] P. Delaahay, *Adv. Electrochem. + Electrochem. Eng. Vol. 1*, Wiley, New York (1962).
- [8] C. Gabrielli, „Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis“, *Solartron-Druckschrift* (1980).
- [9] K. Mund, G. Richter, F. v. Surm, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1.
- [10] R. Holze, „Impedanzmessungen an porösen Elektroden“, *Dissertation*, (1983), Bonn.
- [11] H. Göhr, W. Meissner, *Handbuch: „Impedanz-Meßanlage IM3“*, Erlangen (1977).
- [12] *Technisches Datenblatt (Hiz-Probe)*, Zahner
- [13] H. Ochs, *Staatsexamensarbeit: „Elektrochemische Untersuchungen an hochohmig beschichtetem Stahl“*, Heidelberg (1997).
- [14] R. Holze, „Leitfaden der Elektrochemie“, *Teubner Stuttgart-Leipzig* (1998).
- [15] Granata, Kovalski: „Evaluation of High-Performance Protective Coatings by Electrochemical Impedance and Chronoamperometry“, *Elektrochemical Impedance, Analysis and Interpretation*, ASTM, (1993), 450.
- [16] W. Schmickler: „Grundlagen der Elektrochemie“, *Vieweg Verlag* (1996).
- [17] C. H. Hamann, W. Vielstich: „Elektrochemie“, *Wiley-VCH* (1998).
- [18] *Handbuch „IM6“*, *Zahner Meßtechnik* .
- [19] G. Meyer, H. Ochs, J. Vogelsang: *Mter. Sci. Forum Vols. 289-292* (1998) 305-314.
- [20] G. Meyer, H. Ochs, J. Vogelsang: *Mter. Sci. Forum Vols. 289-292* (1998) 372-382.
- [21] J. Vogelsang, W. Strunz: „New interpretation of electrochemical data obtained from organic barrier coatings“, *Electrochem. Acta* 46 (2001) 3817.
- [22] W. Strunz: „The dielectric relaxation in barrier coatings –a square root of time process“, *Prog. Org. Coat.* 39 (2000) 49.
- [23] M. F. Schlesinger, E. W. Montroll: „, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 81 (1984) 1280.
- [24] G. Kortüm: „Lehrbuch der Elektrochemie“, *Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.*, (1962).

- [25] W. Strunz: The frequency behavior of the „two step“ continuous time random walk“, (mündlicher Vortrag) EMCR 2000, Budapest, Ungarn.
- [26] P. W. Atkins: „Physikalische Chemie“, 2. Auflage, VCH, Weinheim (1996).
- [27] H. Vogel: „Gerthsen Physik“, 18. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1995).
- [28] G. Wedler: „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 3. Auflage, VCH, Weinheim (1987).
- [29] B. Leptig, G. Meyer, J. Vogelsang: „Impedanzmessungen an handelsüblichen feuchtigkeitshärtenden Polyurethanbeschichtungen“, Proceedings of 23rd FATIPEC-Conference, 10. –14. 5. 1996, Brüssel (Belgien).
- [30] A. Barbucci, M. Delucchi, L. Goretta, G. Cerisola: „Electrochemical and physico-chemical characterization of fluorinated organic coatings for steel and concrete protection: influence of the pigment volume concentration“, Prog. Org. Coat. 33 (1998) 139 – 148.
- [31] M. del Grosso Destreri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi: „Water up-take evaluation of new waterborne and high solids epoxy coatings“, Prog. Org. Coat. 37 (1999) 57-67 u. 68-81.
- [32] G.P. Bierwagen, J. Li, C. S. Jeffcoate, D. J. Mills, D. E. Tallman: Corrosion 54 (1998) 763 – 771.
- [33] G.P. Bierwagen, "The Science of Durability of Organic Coatings - A Foreword," Prog. Organic Coatings, 15 (1987) 179-185
- [34] DIN EN 971 – 1 (196 – 09 – 00) und ISO 4617 (2000 – 07 – 00)
- [35] S. Gowri, K. Balakrishnan: „The effect of PVC/CPVC ratio on the corrosion resistance properties of organic coatings“, Prog. Org. Coat., 23 (1994) 363-377.
- [36] T. C. Patton: „Paint flow and pigment dispersion“, Wiley Interscience (1979).
- [37] K. Weinheim: „Die Bestimmung der Porigkeit von Lackfilmen“, Defazet 12 (1958) 97-103.
- [38] J. K. Wirth, W. Machu: „Die Korrosion des Eisens unter Schutzfilmen, insbesondere Farbanstrichen“, Metallkundliche Berichte, Band 44, Verlag Technik Berlin, 1952.
- [39] Mansfeld, Kendig, Tsai, Corrosion Science 23, (1983), 317