

DIN CEN ISO/TR 5602



ICS 87.040

**Fehlerquellen bei der Anwendung elektrochemischer
Impedanzspektroskopie bei der Untersuchung von Beschichtungen und
anderer Stoffe (ISO/TR 5602:2021);
Deutsche Fassung CEN ISO/TR 5602:2022**

Sources of error in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the investigation of coatings and other materials (ISO/TR 5602:2021);
German version CEN ISO/TR 5602:2022

Sources d'erreur dans l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'étude des revêtements et autres matériaux (ISO/TR 5602:2021);
Version allemande CEN ISO/TR 5602:2022

Gesamtumfang 61 Seiten

DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB)

Nationales Vorwort

Der Text von ISO/TR 5602:2021 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 35 „Paints and varnishes“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als CEN ISO/TR 5602:2022 durch das Technische Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ übernommen, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 002-00-07-17 GAK „Gemeinschaftsarbeitskreis NAB/NMP: Elektrochemische Methoden“ im DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB).

Technische Reports sind nicht Bestandteil des Deutschen Normenwerks.

Erfahrungen mit diesem Technischen Report sind erbeten:

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an nab@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB), Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 4618	siehe	DIN EN ISO 4618
ISO 16773-1	siehe	DIN EN ISO 16773-1
ISO 16773-2	siehe	DIN EN ISO 16773-2
ISO 16773-3	siehe	DIN EN ISO 16773-3
ISO 16773-4	siehe	DIN EN ISO 16773-4

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 4618, *Beschichtungsstoffe — Begriffe*

DIN EN ISO 16773-1, *Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben — Teil 1: Begriffe*

DIN EN ISO 16773-2, *Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben — Teil 2: Datenerfassung*

DIN EN ISO 16773-3, *Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben — Teil 3: Verarbeitung und Analyse von Daten von Testschaltkreisen*

DIN EN ISO 16773-4, *Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben — Teil 4: Beispiele für Spektren von polymerbeschichteten und unbeschichteten Proben*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Fehlerquellen bei der Anwendung elektrochemischer
Impdanzspektroskopie bei der Untersuchung von
Beschichtungen und anderer Stoffe (ISO/TR 5602:2021)

Sources of error in the use of electrochemical impedance
spectroscopy for the investigation of coatings and other
materials (ISO/TR 5602:2021)

Sources d'erreur dans l'utilisation de la spectroscopie
d'impédance électrochimique pour l'étude des
revêtements et autres matériaux (ISO/TR 5602:2021)

Dieser Technische Report wurde vom CEN am 21. November 2022 angenommen. Er wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 139 erstellt.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Fehler im Aufbau der Messzelle	8
4.1 Oberflächenrauheit	8
4.2 O-Ring — Betrachtungen über die genaue Bestimmung der Messfläche	9
4.3 Fehlerhafte Beschaffenheit der Messzelle	13
4.3.1 Optisch erkennbare Lecks	13
4.3.2 Optisch nicht erkennbare Ursachen	13
4.4 Bezugselektroden	15
4.4.1 Allgemeine Informationen zum Abstand zwischen der Bezugs- und der Arbeitselektrode	15
4.4.2 Abschirmung	17
4.4.3 Luftblase in der Bezugselektrode	17
4.4.4 Kontaminierung der Bezugselektrode	17
4.4.5 Ausbluten der Bezugselektrode	17
4.5 Gegenelektroden	17
4.5.1 Relative Größen	17
4.5.2 Reaktive Gegenelektroden	17
4.6 Gaseinschlüsse in der Messzelle	17
5 Störungen durch Elektronik inkl. Abschirmung	18
5.1 Faradayscher Käfig	18
5.2 Verlängertes Kabel (ohne aktive Abschirmung)	21
5.3 Kabelbrüche	22
5.4 Übergangswiderstände zwischen metallischen Kontakten und der Arbeitselektrode/Gegenelektrode	23
5.5 Induktivitäten	24
5.6 Umschaltung des Messbereichs	25
5.7 Streusignale in der Stromversorgung	27
5.8 Unzureichendes Signal-Rausch-Verhältnis	28
5.9 Beeinflussung durch Peripheriegeräte	28
6 Parameterauswahl, Messbereichsgrenzen	30
6.1 Prüfung mit offenen Leitungen	30
6.2 Anmerkung zu Testschaltkreisen – ISO 16773-3	30
6.3 Ungeeignete Amplitude	30
6.4 Unzureichender Frequenzbereich	32
6.5 Wiederholrate für nachfolgende Messungen	33
7 Instationäre Messbedingungen	34
7.1 Allgemeines	34
7.2 Schwankungen der Temperatur	35
7.3 Elektrolytische Leitfähigkeit	37

7.4	Quellen	37
7.5	Abweichendes OCP	37
7.6	Korrodiierende Arbeitselektrode	40
7.7	Reaktive Gegenelektroden	40
7.8	Gasbildung an der Gegenelektrode	40
8	Entwicklung und Auswahl von Ersatzschaltkreisen	40
8.1	Konstantes Phasenelement	40
8.2	Vielfältige Möglichkeiten für die Auswahl von Ersatzschaltkreisen	42
8.3	Warburg-Impedanz	44
9	Aussagekraft von Messwerten aus Ersatzschaltkreisen	44
9.1	Messunsicherheit	44
9.2	Plausibilitätsanalyse	45
10	Interpretation der Messwerte verschiedener Beschichtungssysteme	45
10.1	Vorbehandlung	45
10.2	Schichtdicke und Messfläche	46
10.3	Anzahl der Schichten	47
10.4	Konditionierung	51
10.5	Generischer Bindemitteltyp	51
11	Darstellung der Daten	51
Anhang A (informativ) Berechnung der Kapazität der Beschichtung		54
Anhang B (informativ) Weitere Informationen über den Einfluss der Doppelschicht-Kapazität		55
Anhang C (informativ) Schätzung der Größenordnung einer durch Korrosion verursachten Scheinkapazität		56
Literaturhinweise		57

Europäisches Vorwort

Der Text von ISO/TR 5602:2021 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 35 „Paints and varnishes“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als CEN ISO/TR 5602:2022 durch das Technische Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ übernommen, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/TR 5602:2021 wurde von CEN als CEN ISO/TR 5602:2022 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 35, *Paints and varnishes*, Unterkomitee SC 9, *General test methods for paints and varnishes* erarbeitet.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist in ISO 16773-1 bis ISO 16773-4 ausführlich beschrieben. Bei der Anwendung dieser Normen hat sich gezeigt, dass Fehlerquellen und Messartefakte, die zu Fehlinterpretationen führen, nicht umfassend behandelt werden. Das vorliegende Dokument ergänzt die Normenreihe ISO 16773, um diese Problematik zu behandeln.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument beschreibt die wichtigsten Fehlerquellen bei der Anwendung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie zur Untersuchung von Beschichtungen und anderen Materialien. Die hier aufgeführten Fehlerquellen umfassen alle Prozessschritte vom Probenaufbau mit der Messzelle bis hin zur Auswertung.

ANMERKUNG Die hier erörterten Fehlerquellen stellen keine vollständige Liste dar.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 4618, *Paints and varnishes — Terms and definitions*

ISO 16773-1, *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on coated and uncoated metallic specimens — Part 1: Terms and definitions*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 4618, ISO 16773-1 und die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1

Grenzimpedanz

geringste oder höchste Impedanz, die mit dem Impedanzspektrometer gemessen werden kann

3.2

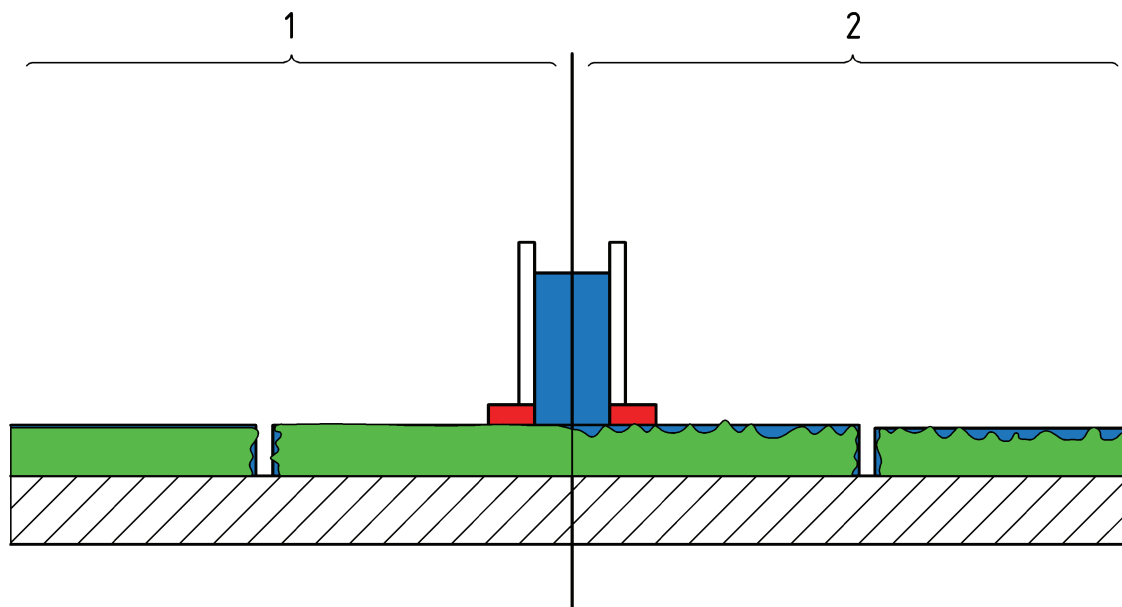
Grenzfrequenz

geringste oder höchste Frequenz, die am Impedanzspektrometer eingestellt werden kann

4 Fehler im Aufbau der Messzelle

4.1 Oberflächenrauheit

Eine nasse und raue Oberfläche könnte Streuströme zu einem Kratzer oder einer künstlichen Verletzung leiten, siehe Bild 1. Dies könnte zu einem Spektrum führen, das einen viel geringeren Widerstand zeigt als in der Realität. Beispiele für Spektren sind im Bild 2 dargestellt.

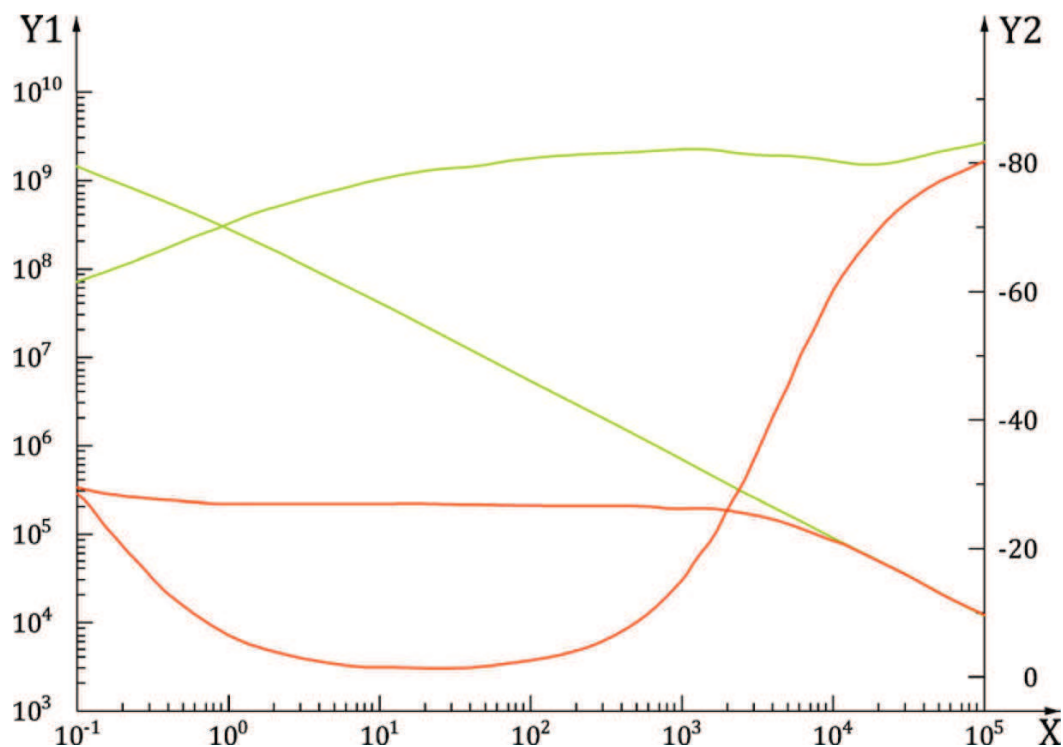


Legende

- 1 ohne UV-Bestrahlung
- 2 nach der UV-Bestrahlung
- PMMA-Rohr
- Abdichtung
- Beschichtung
- Elektrolyt
- Stahl

Bild 1 — Leitfähiger Pfad von der Gegenelektrode zum Kratzer auf Grund der Oberflächenrauheit

Die raue Oberfläche wurde an der nicht zerkratzten Stelle gemessen. Obwohl die raue Oberfläche mit einem Papiertuch getrocknet wurde, reichte die verbleibende Wassermenge aus, um einen leitfähigen Pfad über den Kratzer zum Substrat herzustellen. Infolgedessen führte das Spektrum der Probe zur falschen Identifizierung einer mangelhaften Beschichtung. Nach 2 Stunden kontinuierlicher Immersion in die Zelle war die Oberfläche außerhalb der Zelle getrocknet und der leitfähige Pfad unterbrochen, was zu einem typischen Spektrum einer intakten Beschichtung führte.



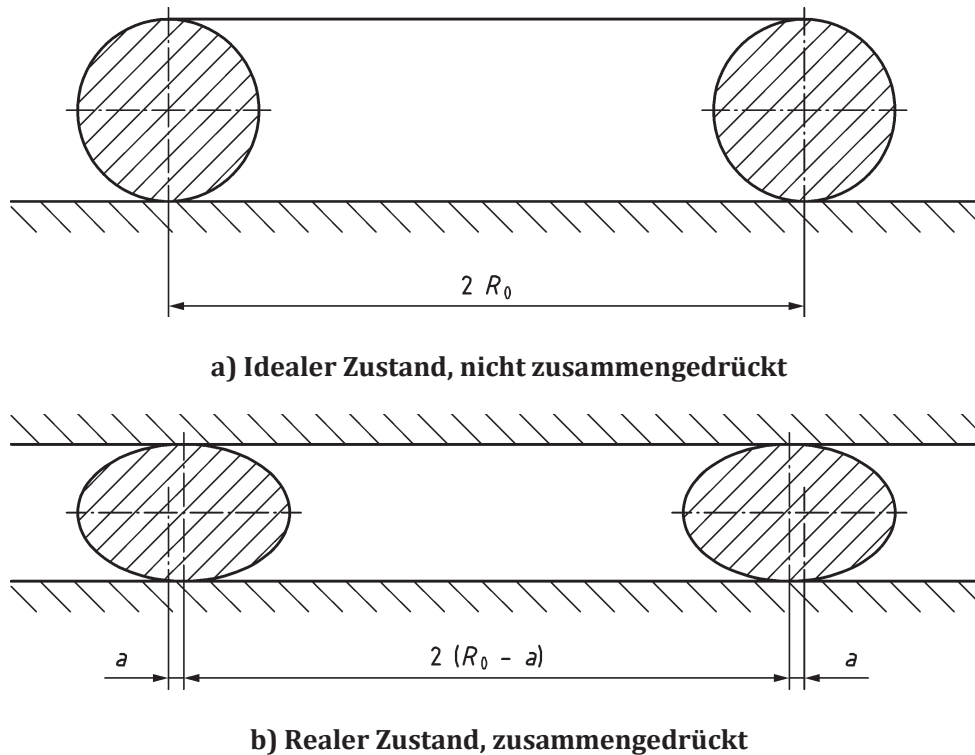
Legende

- X Frequenz f , in Hz
- Y1 Impedanz Z , in Ω
- Y2 Phasenwinkel ϕ , in Grad
- 2-stündige Trocknung
- nass

Bild 2 — EIS-Spektren der anfänglich nassen Beschichtung und 2 Stunden nach dem Trocknen

4.2 O-Ring — Betrachtungen über die genaue Bestimmung der Messfläche

Wenn zum Verschließen der Zelle ein O-Ring verwendet wird, ist die Messfläche kleiner als die theoretisch angenommene Fläche, da der O-Ring zusammengedrückt und daher die Messfläche reduziert wird (siehe Bild 3).



Legende

- R_0 Radius des nicht zusammengedrückten O-Rings
 a Differenz des Radius des O-Rings durch Zusammendrücken

Bild 3 — Nicht zusammengedrückter und zusammengedrückter O-Ring

Dieses Verhalten kann einfach sichtbar gemacht werden, wenn zwei transparente PMMA (Polymethylmethacrylat)-Platten verwendet werden, die mit 4 Schrauben zusammengepresst werden. Die Schrauben wurden nur von Hand und ohne Werkzeug leicht angezogen.

Bild 4 zeigt den Aufbau, und Bild 5 und Bild 6 zeigen die zusammengedrückten O-Ringe mit 1,2 cm bzw. 5 cm Durchmesser.



Bild 4 — Zusammendrücken des O-Rings mit 4 Schrauben

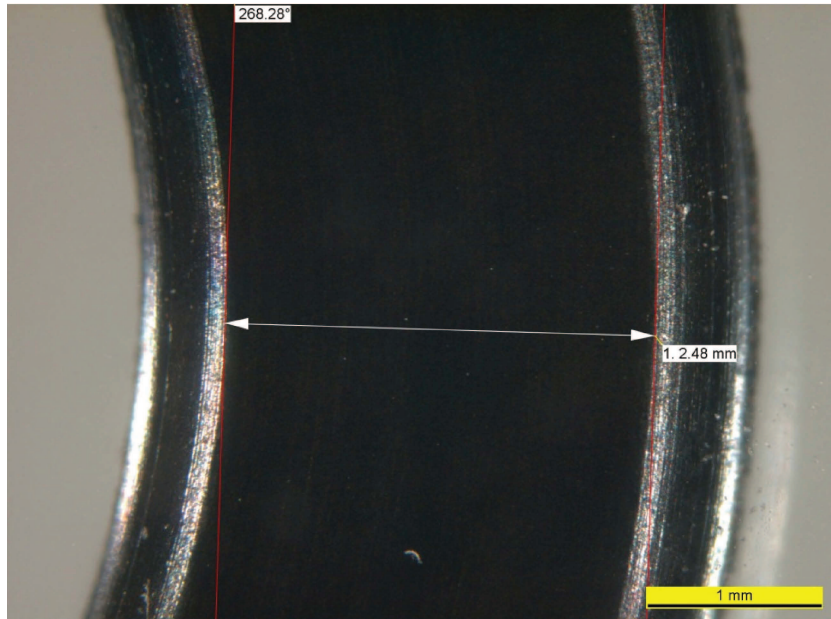


Bild 5 — Zusammengedrückter O-Ring mit einem Durchmesser von 1,2 cm

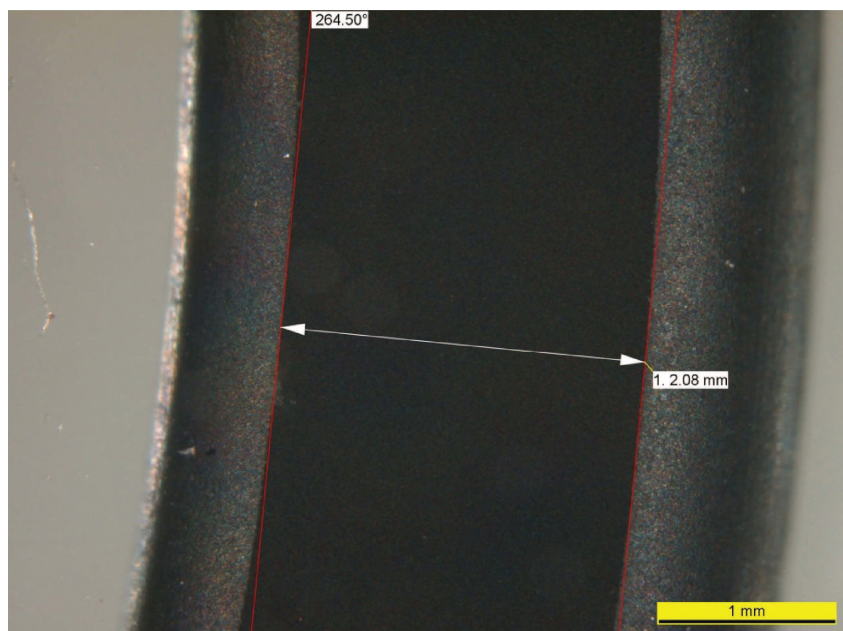
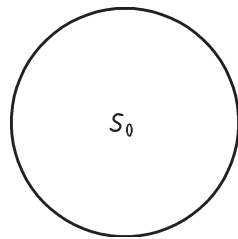


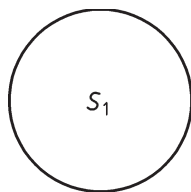
Bild 6 — Zusammengedrückter O-Ring mit einem Durchmesser von 5 cm

Die Messfläche kann berechnet werden, wie im Bild 7 dargestellt.



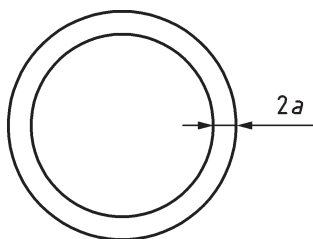
$$S_0 = \pi \cdot R_0^2$$

a) O-Ring nicht zusammengedrückt — Kontaktfläche der Probe mit der Prüflösung



$$S_1 = \pi \cdot (R_0 - a)^2$$

b) O-Ring zusammengedrückt — Kontaktfläche der Probe mit der Prüflösung



$$\Delta S = S_0 - S_1 = \pi \cdot R_0^2 - \pi \cdot (R_0 - a)^2$$

c) Verringerung der Kontaktfläche der Probe durch Zusammendrücken des O-Rings

Legende

- S_0 geometrische Fläche mit nicht zusammengedrücktem O-Ring
- S_1 Messfläche mit zusammengedrücktem O-Ring
- ΔS Differenz $S_0 - S_1$
- R_0 Radius des nicht zusammengedrückten O-Rings
- a Differenz des Radius des O-Rings durch Zusammendrücken

Bild 7 — Berechnung der Messfläche

Der Fehler dS zwischen der Messfläche S_1 und der geometrischen Fläche S_0 kann abhängig vom Radius des O-Rings, R_0 , und dem gemessenen Kontakt, $2a$, nach Gleichung (1) approximiert werden:

$$dS = \frac{\Delta S}{S_0} \cdot 100 = \frac{2 \cdot a \cdot R_0 - a^2}{R_0^2} \cdot 100 \quad (1)$$

Einige Beispiele für die Fehlerberechnung der Messfläche sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1 — Ungefähre Fehlerbestimmung der Kontaktfläche der Proben in Korrosionselementen

Radius des nicht zusammen- gedrückten O-Rings	Differenz des Radius des O-Rings durch Zusammen- drücken		Geometrische Fläche mit dem nicht zusammen- gedrückten O-Ring (theoretische Oberfläche)	Messfläche mit zusammen- gedrücktem O-Ring (reale Oberfläche)	Fehler der Messfläche
R_0 mm	a mm	$R_0 - a$ mm	S_0 mm ²	S_1 mm ²	dS %
6	0,8	5,2	113	85	25
12	0,8	11,2	452	394	13
24	0,8	23,2	1 809	1 690	7
30	0,8	29,2	2 826	2 677	5
6	1	5	113	79	31
12	1	11	452	380	16
24	1	23	1 809	1 661	8
30	1	29	2 826	2 641	7
6	1,25	4,75	113	71	37
12	1,25	10,75	452	363	20
24	1,25	22,75	1 809	1 625	10
30	1,25	28,75	2 826	2 595	8

4.3 Fehlerhafte Beschaffenheit der Messzelle

4.3.1 Optisch erkennbare Lecks

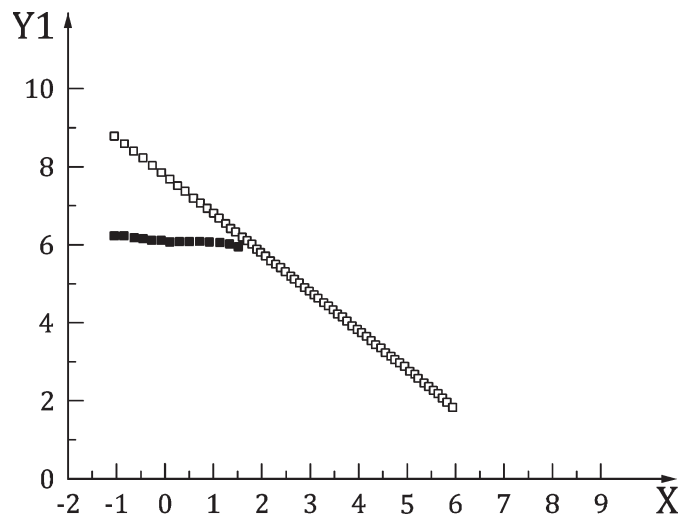
Optisch erkennbare Lecks in der Messzelle sind offensichtlich und werden hier nicht behandelt.

4.3.2 Optisch nicht erkennbare Ursachen

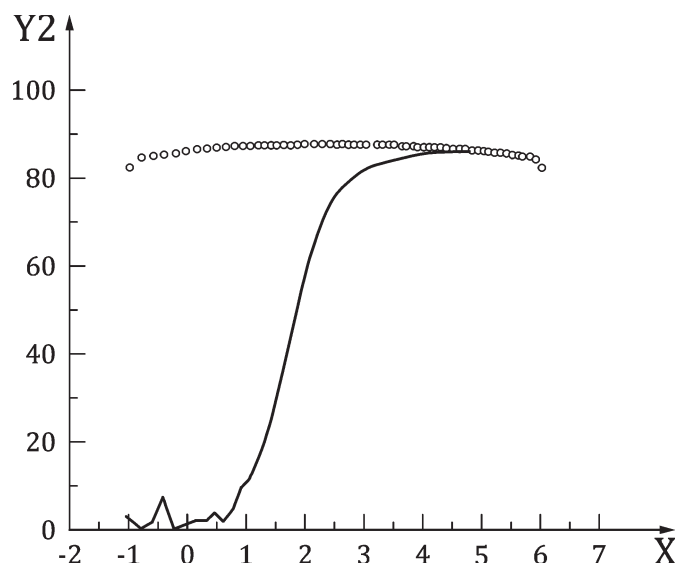
Das im Bild 8 gezeigte Verhalten wurde bei einer sehr gut dokumentierten und in der Messtechnik bekannten Beschichtung (kathodische Tauchlackierung) in nicht reproduzierbarer Weise beobachtet. Dieses Verhalten trat bei unterschiedlichem Druck auf die Messzelle an verschiedenen Stellen der gleichen Probenplatten auf; ein direkter Zusammenhang konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Wird das im Bild 8 gezeigte Verhalten bei einer Messzelle beobachtet, ist die Messzelle nicht geeignet.

Im Allgemeinen wird jeder Messaufbau an einem bekannten System auf Fehler geprüft, bevor diese Messzelle an einem unbekannten System verwendet wird.



a) Größenordnung der Impedanz in Abhängigkeit von der Frequenz



b) Phasenwinkel in Abhängigkeit von der Frequenz

Legende

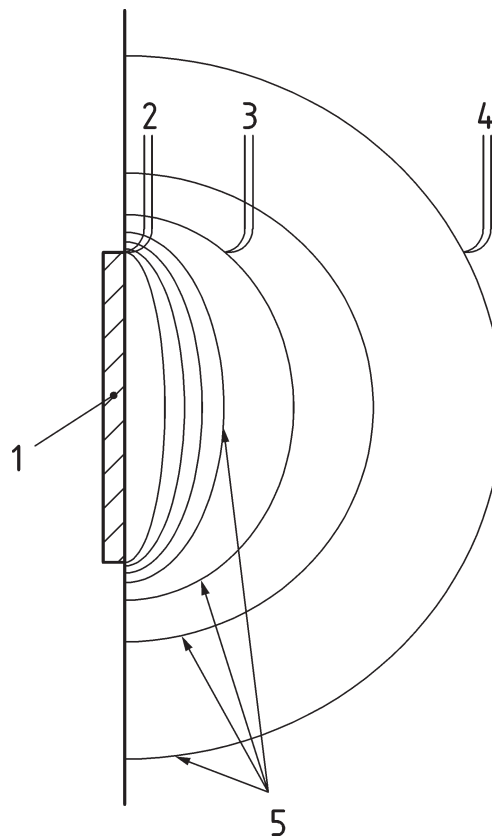
- X Logarithmus der Frequenz, $\log f$, in Hz
- Y1 Logarithmus der Größe der Impedanz, $\log |Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- Y2 absoluter Wert des Phasenwinkels, φ , in Grad
- Abdichtung fehlerhaft
- Abdichtung fehlerfrei
- Abdichtung fehlerhaft
- Abdichtung fehlerfrei

Bild 8 — Möglicher Einfluss eines fehlerhaften Zellaufbaus

4.4 Bezugselektroden

4.4.1 Allgemeine Informationen zum Abstand zwischen der Bezugs- und der Arbeitselektrode

RE1, RE2 und RE3 sind, wie im Bild 9 dargestellt, die verschiedenen Positionen, an denen die Bezugselektrode RE zur Messung des Potentials angebracht werden kann. Bei sehr geringen Abständen zur Arbeitselektrode liegen die Äquipotentiallinien dicht beieinander, und kleine Abweichungen in der Position der Bezugselektrode können zu großen Abweichungen im ohmschen Abfall führen. Dies gilt insbesondere für unbeschichtete Proben. In einigen Fällen ist es besser, keine Luggin-Kapillare zu verwenden und stattdessen die Bezugselektrode weit von der Arbeitselektrode entfernt zu platzieren, den ohmschen Abfall zu messen und zu kompensieren.



Legende

- 1 Arbeitselektrode (en: working electrode, WE)
- 2 Bezugselektrode 1 (en: reference electrode, RE 1)
- 3 Bezugselektrode 2 (RE 2)
- 4 Bezugselektrode 3 (RE 3)
- 5 Äquipotentiallinien

Bild 9 — Darstellung der Äquipotentiallinien in unmittelbarer Nähe der Arbeitselektrode

Der Einfluss des Abstandes der Bezugselektrode ist bei Messungen an beschichteten (hochohmigen) Proben vernachlässigbar. Siehe Bild 10.