

DIN EN ISO 16773-4



ICS 87.040

Entwurf

Einsprüche bis 2016-03-08
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 16773-4:2009-09;
Ersatz für
E DIN EN ISO 16773-4:2014-05

**Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben –
Teil 4: Beispiele für Spektren von polymerbeschichteten und unbeschichteten Proben (ISO/DIS 16773-4.2:2016);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 16773-4:2016**

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on coated and uncoated metallic specimens –
Part 4: Examples of spectra of polymer-coated and uncoated specimens
(ISO/DIS 16773-4.2:2016);
German and English version prEN ISO 16773-4:2016

Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur des éprouvettes métalliques revêtues et non revêtues –
Partie 4: Exemples de spectres d'éprouvettes revêtues de polymères et non-revêtues
(ISO/DIS 16773-4.2:2016);
Version allemande et anglaise prEN ISO 16773-4:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-01-08 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nab@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 98 Seiten

DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB)
DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16773-4:2016) wurde vom ISO/TC 35/SC 9 „General test methods for paints and varnishes“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom BSI (Vereinigtes Königreich) gehalten wird. Auf europäischer Ebene liegt die Zuständigkeit beim Technischen Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird. Das zuständige deutsche Gremium ist der NA 002-00-07 AA „Allgemeine Prüfverfahren für Beschichtungsstoffe und Beschichtungen“ im DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN ISO 16773-4 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Die Norm DIN EN ISO 16773 mit dem allgemeinen Titel *Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben* besteht aus den Teilen

- Teil 1: Begriffe
- Teil 2: Datenerfassung
- Teil 3: Verarbeitung und Analyse von Daten von Testschaltkreisen
- Teil 4: Beispiele für Spektren von polymerbeschichteten und unbeschichteten Proben

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 8501-1 siehe DIN EN ISO 8501-1

IEC 80000-6:2008 siehe DIN EN 80000-8:2008-09

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 16773-4:2009-09 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) das einleitende Element des Norm-Titels, *Beschichtungsstoffe*, wurde gestrichen, da der Anwendungsbereich auf Metalle und Metall-Legierungen erweitert wurde. Das Hauptelement des Norm-Titels wurde geändert in: *Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben*;
- b) bezüglich Beispielen für Spektren von Systemen mit niedriger Impedanz (Bereich von z. B. 10 Ω bis 1 000 Ω) wurden Verweisungen auf ISO/TR 16208 und ASTM G106 aufgenommen;
- c) es wurden weitere Beispiele für unbeschichtete Proben aufgenommen.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 8501-1, *Vorbereitung von Stahloberflächen vor dem Auftragen von Beschichtungsstoffen — Visuelle Beurteilung der Oberflächenreinheit — Teil 1: Rostgrade und Oberflächenvorbereitungsgrade von unbeschichteten Stahloberflächen und Stahloberflächen nach ganzflächigem Entfernen vorhandener Beschichtungen*

DIN EN 80000-8:2008-09, *Größen und Einheiten — Teil 6: Elektromagnetismus (IEC 80000-6:2008); Deutsche Fassung EN 80000-6:2008*

— Leerseite —

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben — Teil 4: Beispiele für Spektren von polymerbeschichteten und unbeschichteten Proben (ISO/DIS 16773-4.2:2016)

Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur des éprouvettes métalliques revêtues et non revêtues — Partie 4 : Exemples de spectres d'éprouvettes revêtues de polymères et non-revêtues (ISO/DIS 16773-4.2:2016)

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on coated and uncoated metallic specimens — Part 4: Examples of spectra of polymer-coated and uncoated specimens (ISO/DIS 16773-4.2:2016)

ICS:

Deskriptoren:

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Theoretischer Hintergrund	5
Anhang A (informativ) Beispiele	9
Anhang B (informativ) Zusammensetzung von konzentriertem künstlichen Regenwasser	47
Literaturhinweise	48

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16773-4:2016) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 35 „Paints and varnishes“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur zweiten parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 16773-4:2009 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 16773-4.2:2016 wurde vom CEN als prEN ISO 16773-4:2016 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees 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 Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Internationale Normen werden in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet.

Die Hauptaufgabe der Technischen Komitees besteht in dem Erarbeiten von Internationalen Normen. Die von den Technischen Komitees angenommenen Norm-Entwürfe werden den Mitgliedsorganisationen zur Umfrage zur Verfügung gestellt. Für eine Veröffentlichung als Internationale Norm wird eine Zustimmung von mindestens 75 % der Mitgliedsländer, die abgestimmt haben, benötigt.

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.

ISO 16773-1 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 35, *Paints and varnishes*, Unterkomitee SC 9, *General test methods for paints and varnishes*, in Zusammenarbeit mit dem ISO/TC 156, *Corrosion of metals and alloys*, WG 11, *Electrochemical test methods*, erarbeitet.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 16773-4:2009), die technisch überarbeitet wurde. Die wichtigsten Änderungen sind:

- a) das einleitende Element des Norm-Titels, *Beschichtungsstoffe*, wurde gestrichen, da der Anwendungsbereich auf Metalle und Metall-Legierungen erweitert wurde. Das Hauptelement des Norm-Titels wurde geändert in: *Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben*;
- b) bezüglich Beispielen für Spektren von Systemen mit niedriger Impedanz (Bereich von z. B. 10 Ω bis 1 000 Ω) wurden Verweisungen auf ISO/TR 16208 und ASTM G106 aufgenommen;
- c) es wurden weitere Beispiele für unbeschichtete Proben aufgenommen.

ISO 16773 besteht aus den folgenden Teilen mit dem allgemeinen Titel *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on coated and uncoated metallic specimens*:

- *Part 1: Terms and definitions*
- *Part 2: Collection of data*
- *Part 3: Processing and analysis of data from dummy cells*
- *Part 4: Examples of spectra of polymer-coated and uncoated specimens*

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 16773 enthält einige typische Beispiele von Impedanzspektren von polymerbeschichteten und unbeschichteten Proben. Außerdem werden einige Anleitungen zur Interpretation gegeben. Weitere Beispiele für Spektren von Systemen mit niedriger Impedanz (Bereich von z. B. 10 Ω bis 1 000 Ω) sind in ISO/TR 16208 und ASTM G106 enthalten. ISO 16773-2 enthält eine Anleitung zum Optimieren der EIS-Datenerfassung mit dem Schwerpunkt auf Beschichtungen mit hoher Impedanz.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. 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/TR 16208, *Corrosion of metals and alloys — Test method for corrosion of materials by electrochemical impedance measurements*

ASTM G106, *Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements*

3 Theoretischer Hintergrund

3.1 Grundsätzliche Betrachtungen

Eine grundlegende Einführung in die Elektrochemische Impedanzspektroskopie, insbesondere im Zusammenhang mit Korrosion, wird in ASTM G106 gegeben.

Es ist nicht beabsichtigt, die Interpretation von EIS-Messungen auf die nachstehenden Modelle zu begrenzen. Andere Interpretationen könnten berechtigt sein. Die richtige Auswahl des Modells erfordert andere experimentelle und theoretische Betrachtungen.

3.2 Beispiele von Modellen

3.2.1 Rein kapazitive Beschichtung

Ein Metall, das mit einer unbeschädigten Beschichtung bedeckt ist, hat im Allgemeinen eine sehr hohe Impedanz. Der äquivalente Schaltkreis hierfür wird im Bild 1 gezeigt.

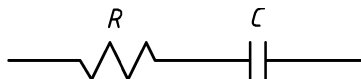
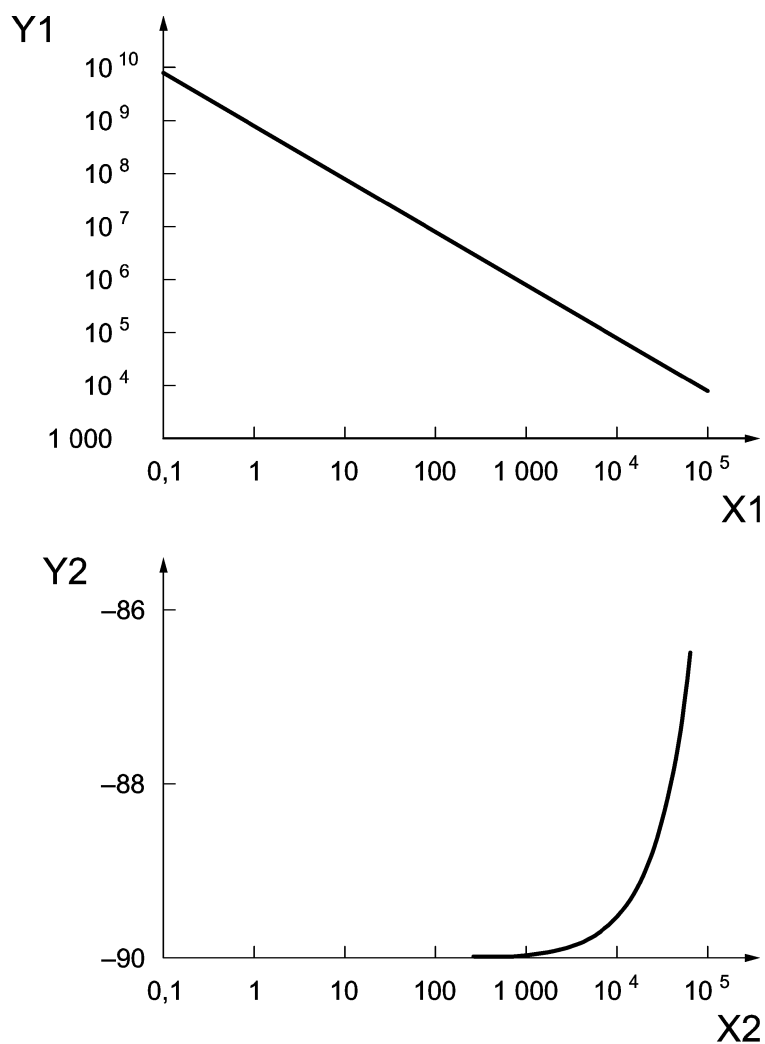


Bild 1 — Äquivalent-Schaltkreis für eine rein kapazitive Beschichtung

Das Modell enthält einen Widerstand, der dem Widerstand R der Lösung entspricht, und einen Kondensator, der der Kapazität C der Beschichtung entspricht, in Reihenschaltung.

In der Praxis ist der Widerstand einer intakten Beschichtung in dem gegebenen Frequenzbereich oft nicht erkennbar. Jede Abweichung von der Kurve im Bode-Diagramm im Bild 2 zeigt entweder ein modifiziertes Modell an oder die Grenzen der Vorrichtung zum Messen der Impedanz (siehe ISO/FDIS 16773-2:2015, Anhang A).



Legende

- X_1 Frequenz f , in Hz
- Y_1 Impedanz Z , in Ω
- X_2 Frequenz f , in Hz
- Y_2 Phasenwinkel φ , in Grad

Bild 2 — Bode-Diagramm einer intakten Beschichtung

3.2.2 Äquivalent-Schaltkreis nach Randles

Der Äquivalent-Schaltkreis nach Randles enthält einen Widerstand für die Lösung R_S , einen Kondensator für die Beschichtung (C_C) und den Ohm'schen Widerstand der Beschichtung (R_C), wie im Bild 3 dargestellt.

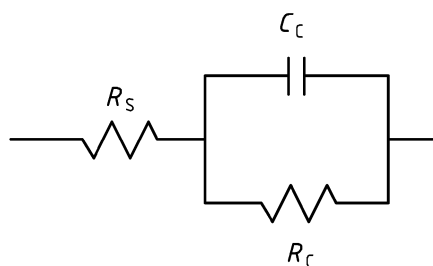
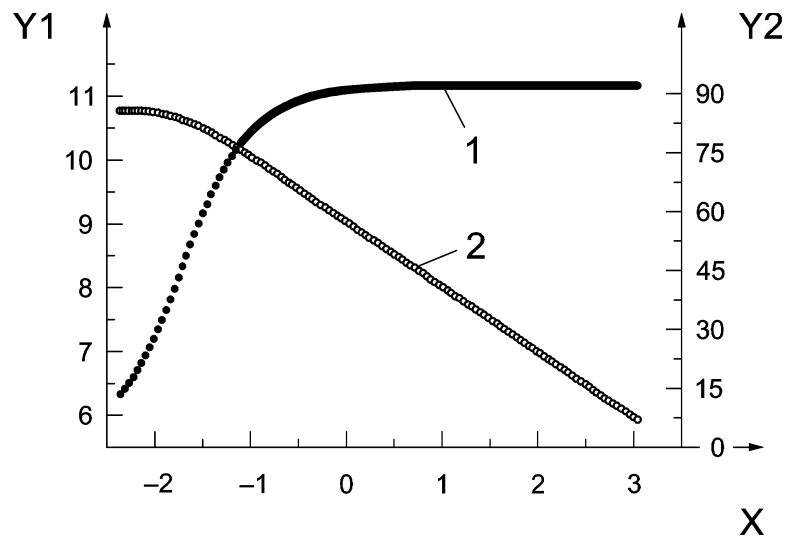


Bild 3 — Äquivalent-Schaltkreis nach Randles

Das Bode-Diagramm eines Äquivalent-Schaltkreises nach Randles ist im Bild 4 dargestellt.



Legende

- X $\log f$ (f in Hz)
- Y_1 $\log |Z|$ (Z in Ω)
- Y_2 $|\varphi|$ (Grad)
- 1 Phasenwinkel φ
- 2 Impedanz Z

Bild 4 — Bode-Diagramm eines Äquivalent-Schaltkreises nach Randles

3.2.3 Erweiterter Äquivalent-Schaltkreis nach Randles

Sehr oft zeigen sich bei der Anpassung der experimentellen Daten an das Modell im Bild 3 systematische Abweichungen. In diesen Fällen zeigt die Literatur, dass das im Bild 5 dargestellte Modell zu einer besseren Anpassung führt.

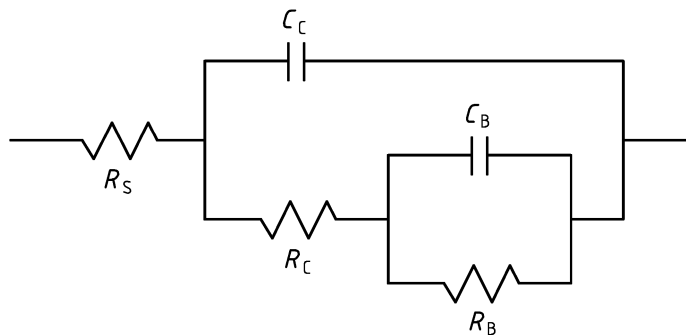
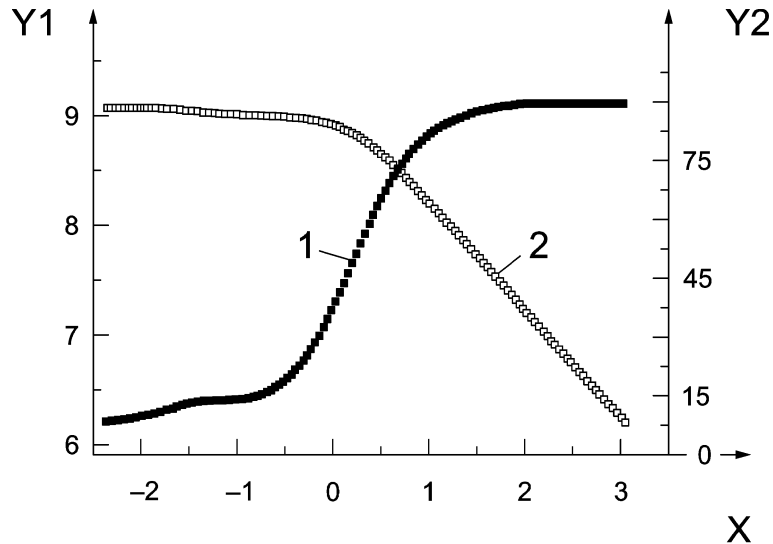


Bild 5 — Erweiterter Äquivalent-Schaltkreis nach Randles

ANMERKUNG Dieses Modell ist nicht unbedingt das am besten geeignete, und andere Modelle sind nicht ausgeschlossen.

Bei Beschichtungen mit hoher Impedanz entsprechen der Ladungsverschiebungswiderstand R_{ct} und der Doppelschichtkondensator C_{dl} des erweiterten Schaltkreises nach Randles eher den Eigenschaften der Beschichtung als Korrosionsvorgängen des darunter liegenden Metalls.

Das Bode-Diagramm im Bild 6 zeigt klar den zusätzlichen Beitrag der beiden zugefügten Bauelemente. Es wird noch einmal darauf hingewiesen, dass das Bode-Diagramm bezüglich der Frequenz nicht weit genug verläuft, um den Widerstand der Lösung zu messen. In der Praxis ist dies kein Problem, weil der Widerstand der Lösung eine Eigenschaft der Prüflösung und der Zellengeometrie ist, nicht eine Eigenschaft der Beschichtung.



Legende

- X $\log f$ (f in Hz)
Y₁ $\log |Z|$ (Z in Ω)
Y₂ $|\varphi|$ (Grad)
1 Phasenwinkel φ
2 Impedanz Z

Bild 6 — Bode-Diagramm eines erweiterten Äquivalent-Schaltkreises nach Randles

Anhang A (informativ)

Beispiele

A.1 Allgemeines

Dieser Anhang enthält eine Sammlung von Spektren, die an Stoffen erhalten wurden, welche in den entsprechenden Abschnitten kurz beschrieben sind. Die Beispiele stammen aus verschiedenen Laboratorien und wurden mit unterschiedlichen Ausstattungen und Stoffen erhalten.

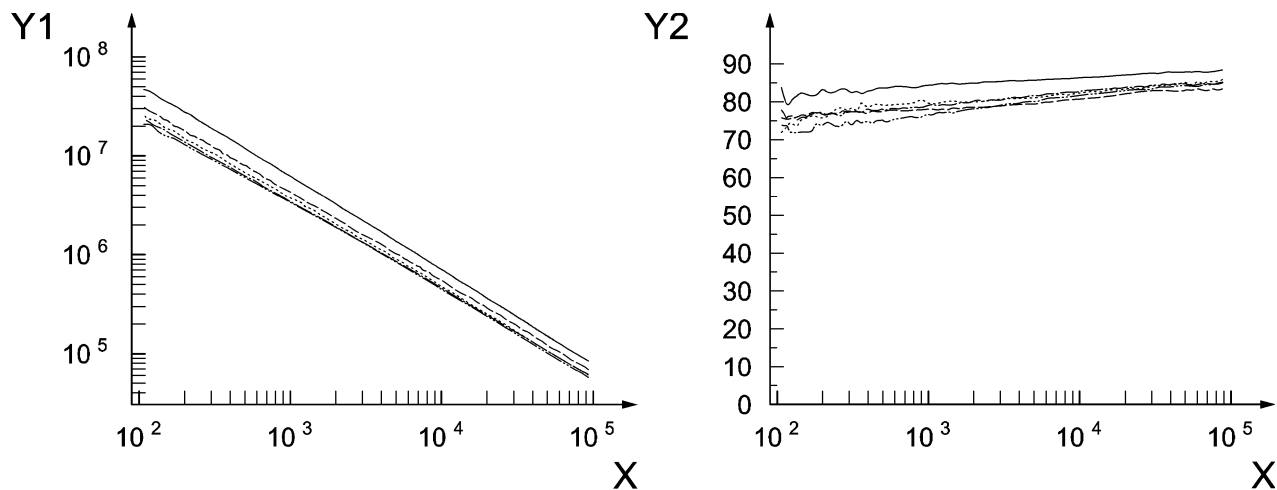
Diese Sammlung lässt nicht darauf schließen, dass alle erwähnten Stoffe zwangsläufig ähnliche Spektren wie die hier gezeigten ergeben oder dass die hier angegebenen Spektren frei von Fehlern sind. Sie umfasst auch nicht alle möglichen Beschichtungsstoffe.

A.2 Beispiel 1

Bei diesem Beispiel wurde ein üblicherweise in hoher Schichtdicke aufgetragener Beschichtungsstoff in geringerer Schichtdicke verwendet, um den Einfluss der Eintauchdauer auf EIS-Messungen zu untersuchen.

Einzelheiten: 2-Komponenten-Epoxidharzbeschichtung, üblicherweise verwendet für Stahlbauten im Meeresbereich, oberhalb und unterhalb des Wasserspiegels, aufgetragen durch Airless-Spritzen, DFT (Trockenschichtdicke) nach Empfehlung des Herstellers: 1 000 µm bis 3 000 µm.

Messungen durchgeführt mit einer Schicht auf Stahl, DFT 200 µm, Messfläche 10 cm², bei 21 °C mit konzentriertem künstlichen Regenwasser (siehe Anhang B). Es wurde eine senkrechte Anordnung aus drei Elektroden mit einer gesättigten Ag/AgCl-Bezugselektrode angewendet. Die Spektren wurden nach definierten Eintauchdauern aufgenommen.



Legende

X Frequenz f , in Hz

Y_1 Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Y_2 Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad

————— $t = 0 \text{ h}$
 - - - - - $t = 2 \text{ h}$
 $t = 24 \text{ h}$
 - · - · - $t = 168 \text{ h}$
 - - · - - $t = 504 \text{ h}$

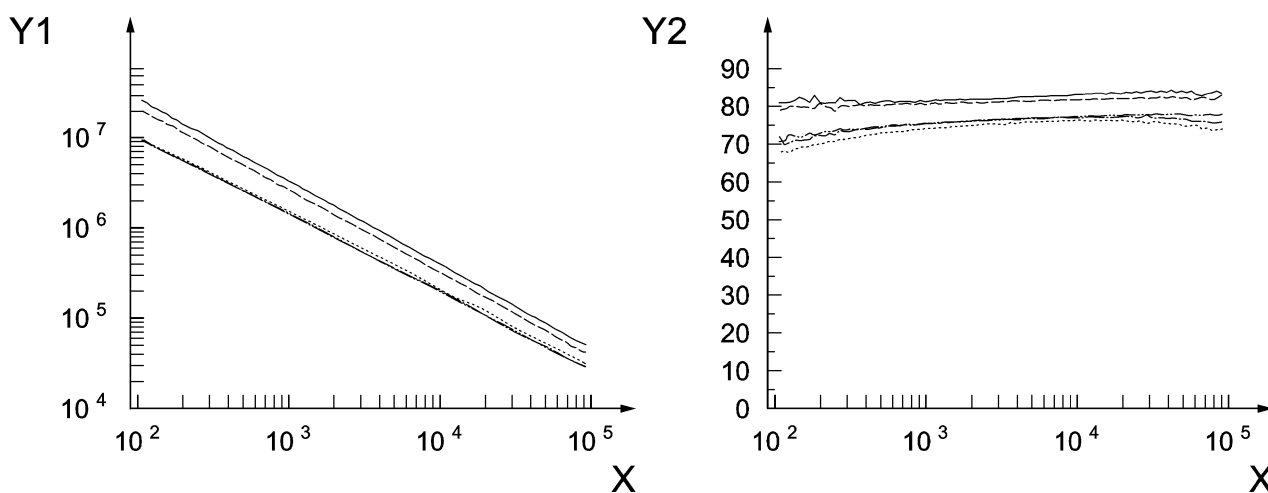
Bild A.1 — Bode-Diagramm eines Beschichtungsstoffes für hohe Schichtdicken mit Eintauchen der Beschichtung

A.3 Beispiel 2

Dies ist ein Beispiel für eine oberflächentolerante Beschichtung, die nicht die gleiche Oberflächenvorbereitung wie im Beispiel 1 erfordert. Üblicherweise wird mit mechanischen Werkzeugen entrostet, anstelle von Strahlen mit kantigem Strahlmittel.

Einzelheiten: Oberflächentolerante 2-Komponenten-Epoxidharzbeschichtung, für Stahlbauten im Meeresbereich, oberhalb und unterhalb des Wasserspiegels. Kann auf korrodierten Stahl, mit kantigem Strahlmittel gestrahlten Stahl und alte (unbeschädigte) Beschichtungen aufgetragen werden. Auftrag durch Airless-Spritzen, konventionelles Spritzen, Streichen oder Rollen. DFT nach Empfehlung des Herstellers: 100 µm bis 200 µm.

Messungen durchgeführt mit einer Schicht auf Stahl, DFT 250 µm, Messfläche 10 cm², bei 21 °C mit konzentriertem künstlichen Regenwasser (siehe Anhang B). Es wurde eine senkrechte Anordnung aus drei Elektroden mit einer gesättigten Ag/AgCl-Bezugselektrode angewendet. Die Spektren wurden nach definierten Eintauchdauern aufgenommen.



Legende

X Frequenz f , in Hz

Y_1 Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Y_2 Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad

————— $t = 0 \text{ h}$
 - - - - - $t = 2 \text{ h}$
 $t = 24 \text{ h}$
 - · - · - $t = 168 \text{ h}$
 — · — · — $t = 504 \text{ h}$

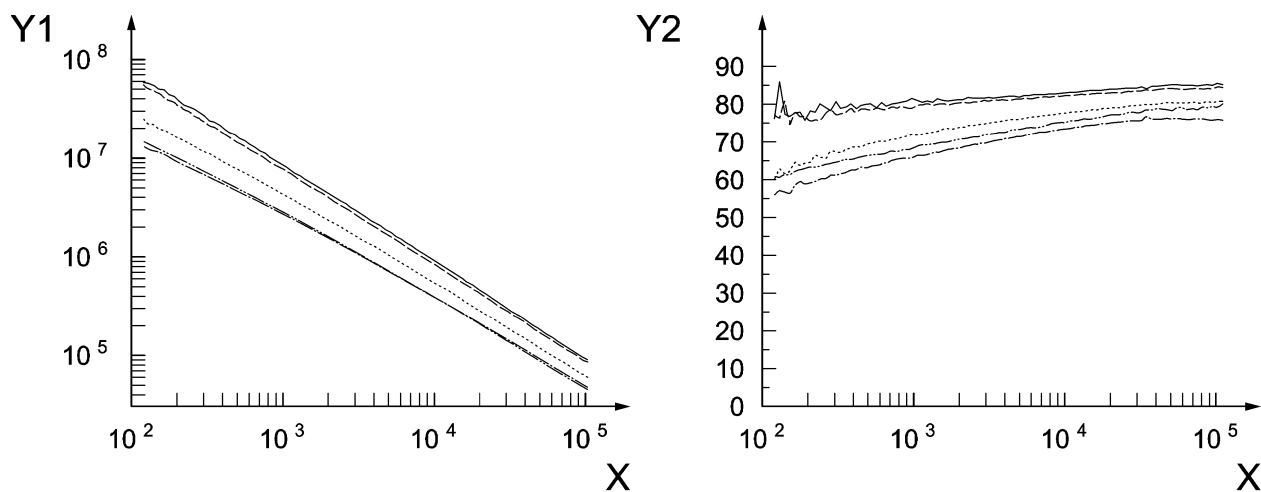
Bild A.2 — Bode-Diagramm eines oberflächentoleranten Beschichtungsstoffes mit Eintauchen der Beschichtung

A.4 A.4 Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt einen lösemittelfreien Beschichtungsstoff mit hohem Abriebwiderstand und hoher Schichtdicke bei einmaligem Auftrag.

Einzelheiten: Lösemittelfreie 2-Komponenten-Epoxidharzbeschichtung für mit kantigem Strahlmittel gestrahlte Metalle, Beton, glasfaserverstärkte Kunststoffe in aggressiver Umgebung. Hoher Abriebwiderstand und Korrosionsschutz. Auftrag durch Airless-Spritzen oder Streichen. DFT nach Empfehlung des Herstellers: 500 µm bis 1 000 µm in einer Schicht.

Messungen durchgeführt mit einer Schicht auf Stahl, DFT 230 µm, Messfläche 10 cm², bei 21 °C mit konzentriertem künstlichen Regenwasser (siehe Anhang B). Es wurde eine senkrechte Anordnung aus drei Elektroden mit einer Ag/AgCl-Bezugselektrode angewendet. Die Spektren wurden nach definierten Eintauchdauern aufgenommen.



Legende

X Frequenz f , in Hz
Y₁ Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Y₂ Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad

— $t = 0 \text{ h}$
- - - $t = 2 \text{ h}$
... $t = 24 \text{ h}$
- · - $t = 168 \text{ h}$
— · — $t = 504 \text{ h}$

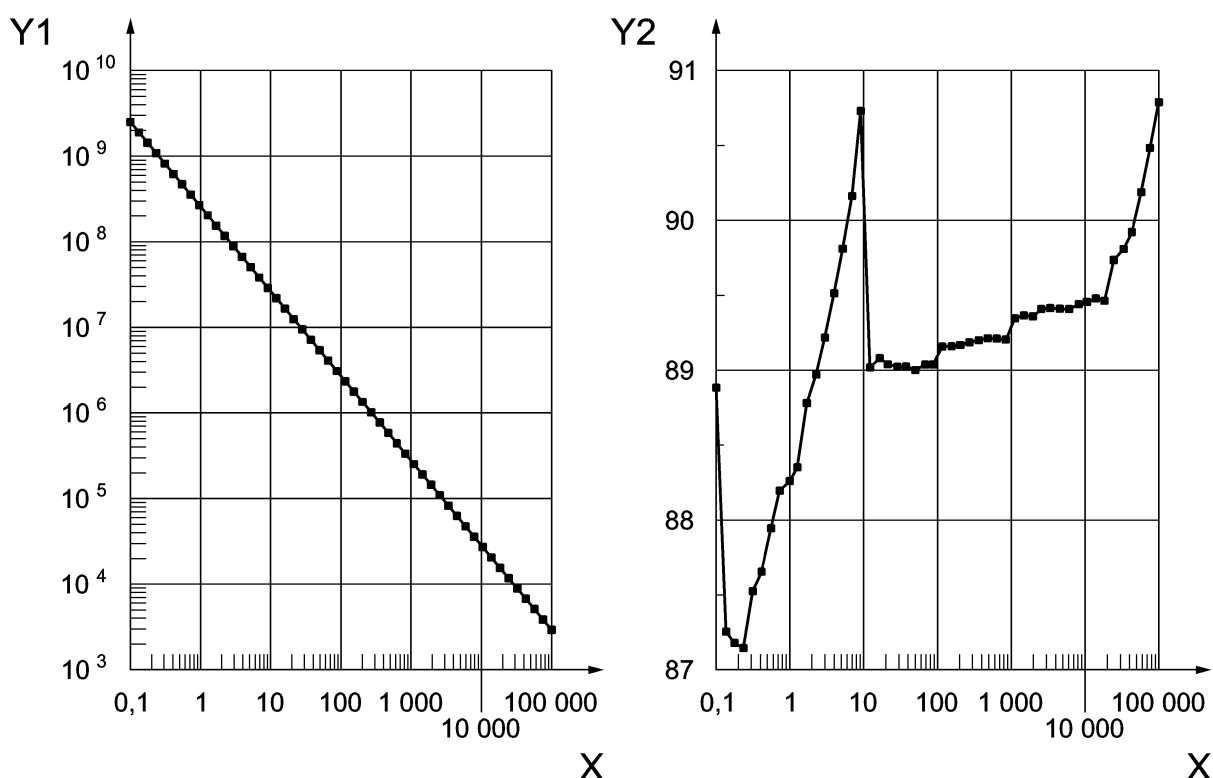
Bild A.3 — Bode-Diagramm eines lösemittelfreien Beschichtungsstoffes mit Eintauchen der Beschichtung

A.5 Beispiel 4

Dies ist ein Beispiel für eine typische Pulverbeschichtung, hergestellt durch Sprühapplikation auf Aluminium. Die ziemlich große Prüffläche von $16,5 \text{ cm}^2$ ermöglichte die Anwendung einer Anordnung mit drei Elektroden, jedoch wurde das Ruhepotential mit dem Spektrum nicht erfasst. Die Unstetigkeiten im Diagramm des Phasenwinkels sind durch Stromschwankungen des Potentiostaten bei niedriger Kapazität des gemessenen Systems verursacht, was auf eine ungenügende Einstellung der Messeinrichtung hinweist.

Einzelheiten: Polyester-Pulverlack gesprüht auf chromatiertem Aluminiumrahmen, eine Schicht mit einer DFT von $(93 \pm 3) \mu\text{m}$, keine Alterung.

Messungen wurden durchgeführt bei 25°C in einer Lösung von $3 \text{ g/l Na}_2\text{SO}_4$ auf einer Messfläche von $16,5 \text{ cm}^2$. Anordnung von drei Elektroden mit einer Ag/AgCl-Bezugselektrode in einem senkrechten Kunststoffrohr.



Legende

X Frequenz f , in Hz

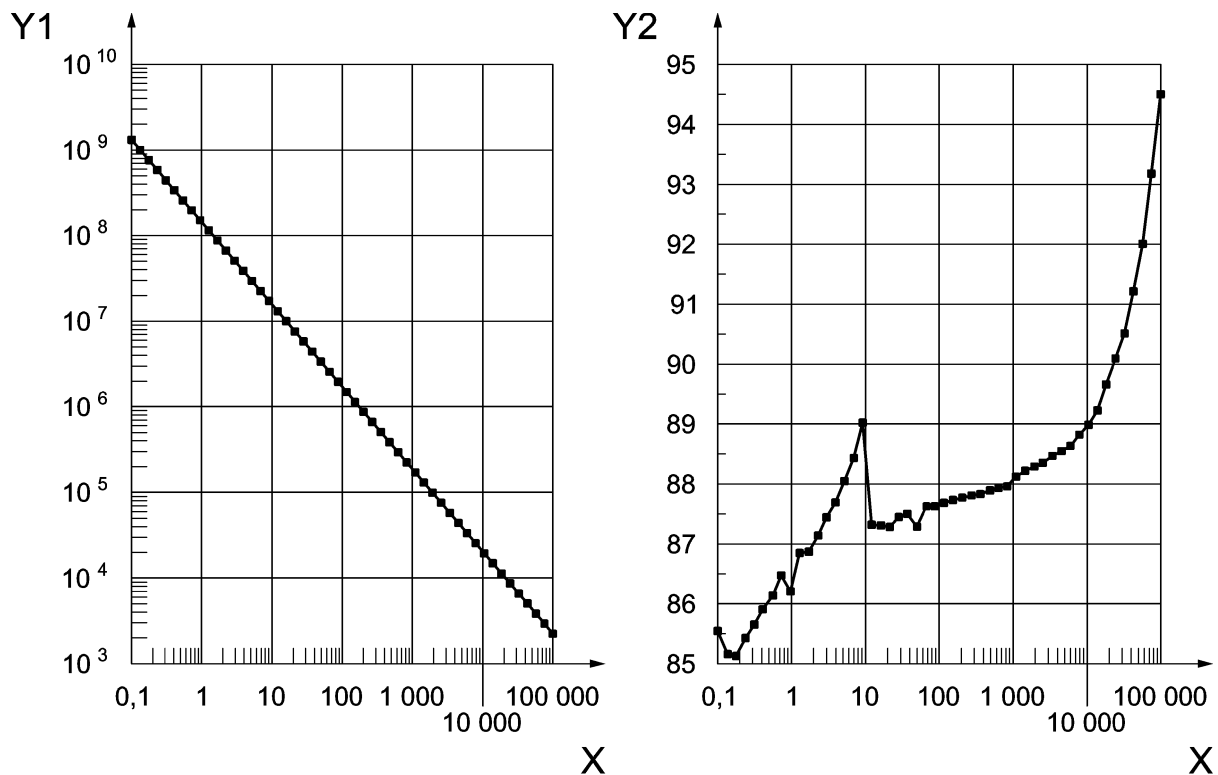
Y_1 Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Y_2 Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad

Bild A.4 — Bode-Diagramm einer Pulverbeschichtung vor Alterung

Die im Bild A.5 gezeigten Spektren wurden nach Alterung durch acht Temperaturzyklen erhalten, wobei die Beschichtung ständig im Kontakt mit dem Elektrolyt war.

Ein Zyklus besteht aus Erhitzen von 25°C auf 75°C in 1 h, Halten bei 75°C für 4 h und anschließend Abkühlen auf Raumtemperatur. Die Zeitdauer zwischen jedem Zyklus betrug etwa 24 h. Die Temperatur während der Messungen war 25°C .



Legende

- X Frequenz f , in Hz
 Y₁ Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$
 Y₂ Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad

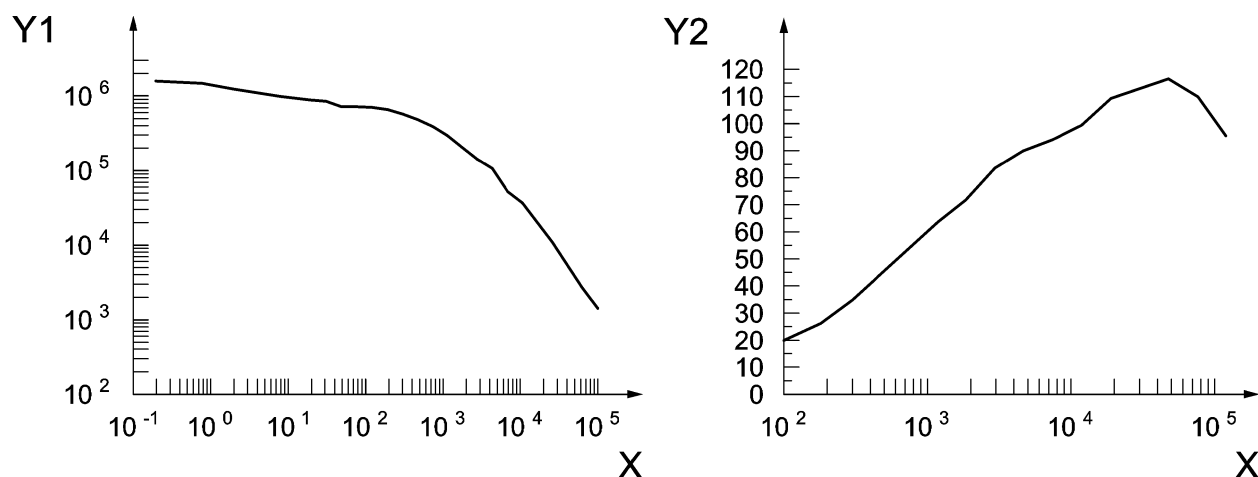
Bild A.5 — Bode-Diagramm einer Pulverbeschichtung nach Alterung

A.6 Beispiel 5

Verpackungsmaterialien sind häufig mit dünnen unpigmentierten „Klarlacken“ beschichtet. Die Spektren einer solchen Beschichtung wurden nach chemischen Angriffen durch Zitronensäure und Sorbinsäure aufgenommen. Solche dünnen Beschichtungen ergeben keine hohen Impedanzwerte, aber relativ hohe Kapazitätswerte. Das Phasenwinkel-Diagramm zeigt einige Messanomalien im hohen Frequenzbereich an. Diese Anomalien können auf instationäre Zustände, unzureichende Abschirmung (Faradayscher Käfig und/oder Kabel) oder Abschirmung durch die Bezugselektrode zurückzuführen sein.

Einzelheiten: Beschichtung aus Epoxidharz/Phenolharz-Klarlack, wie er üblicherweise für Verpackungen verwendet wird. Zwei Schichten aufgetragen durch Rollen auf verzinnem Stahl (Weißblech) und 20 min bei 220 °C eingebrannt. Gesamte DFT 7 µm bis 8 µm.

Vor der Messung wurde die Probe 2 Tage bei 25 °C in einen Elektrolyten eingetaucht, der 5 g/l Zitronensäure und 200 mg/l Sorbinsäure enthielt. Die Messungen wurden auf einer Fläche von 105 cm² durchgeführt. Es wurde eine senkrechte Zellenanordnung aus drei Elektroden mit einer Kalomelektrode als Bezugselektrode angewendet.



Legende

- X Frequenz f , in Hz
- Y_1 Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- Y_2 Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad

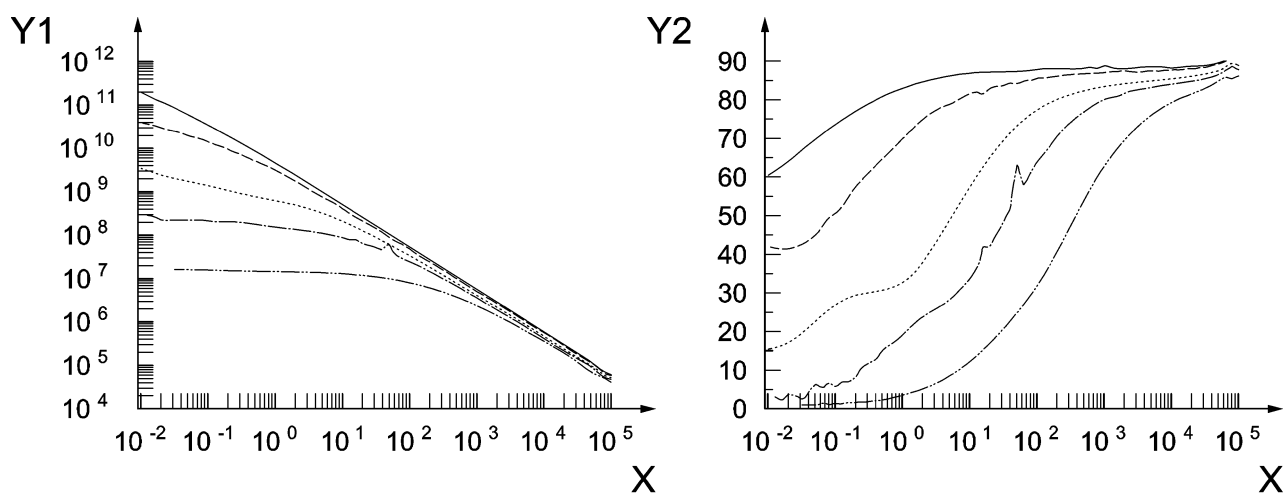
Bild A.6 — Bode-Diagramm einer dünnen, in der Verpackungsindustrie verwendeten Klarlack-Beschichtung, nach chemischer Alterung

A.7 Beispiel 6

Die Temperatur hat eine sehr große Auswirkung auf Impedanzspektren. Bild A.7 zeigt die Temperaturabhängigkeit bei einer Klarlackbeschichtung.

Einzelheiten: Reine Epoxidharz-/Vinylbeschichtung ohne Pigmente. Das gleiche Bindemittel wird für Korrosionsschutz-Grundbeschichtungen im Meeresbereich verwendet. Auftrag in zwei Schichten durch Spritzen auf gestrahlten Stahl mit Oberflächenvorbereitungsgrad Sa 3 (siehe ISO 8501-1) (24 h Trocknen zwischen erster und zweiter Schicht), anschließend eine Woche Härten bei 80 °C. Gesamte DFT 170 µm.

Temperaturzyklus zwischen 20 °C und 90 °C, jeder Zyklus dauerte 10 h. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 90 °C auf einer Messfläche von 14 cm² mit senkrechter Lage der Probe in einer Lösung von 30 g/l NaCl als Elektrolyt mit einer Anordnung aus zwei Elektroden und einer Pt-Gegen-elektrode durchgeführt.



Legende

- X Frequenz f , in Hz
Y₁ Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Y₂ Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad

—————	$T = 20\text{ °C}$
-----	$T = 40\text{ °C}$
.....	$T = 50\text{ °C}$
—————	$T = 72\text{ °C}$
.....	$T = 89\text{ °C}$

Bild A.7 — Bode-Diagramm einer Epoxidharz-Beschichtung bei verschiedenen Temperaturen

A.8 Beispiel 7

Dieses Beispiel zeigt ein kombiniertes Beschichtungssystem mit einer High-Solid-Grundbeschichtung und einer Deckbeschichtung auf Wasserbasis nach Eintauchdauern von 0,5 h, 300 h und 1 200 h (siehe Bilder A.8, A.9 und A.10). Dieses System zeigt sehr ähnliche Spektren wie die in ISO 16773-3 verwendeten Testschaltkreise.

Einzelheiten: Beschichtungssystem aus einer High-Solid-Epoxidharz/Polyamin-Grundbeschichtung und einer Acrylharz/Urethan-Deckbeschichtung auf Wasserbasis. Verwendet zur Reparatur und Instandhaltung von Bauten, hauptsächlich, wenn eine gute Oberflächenvorbereitung nicht möglich ist.

— Grundbeschichtungsstoff: 82 % Festkörpergehalt, pigmentiert mit Aluminium.

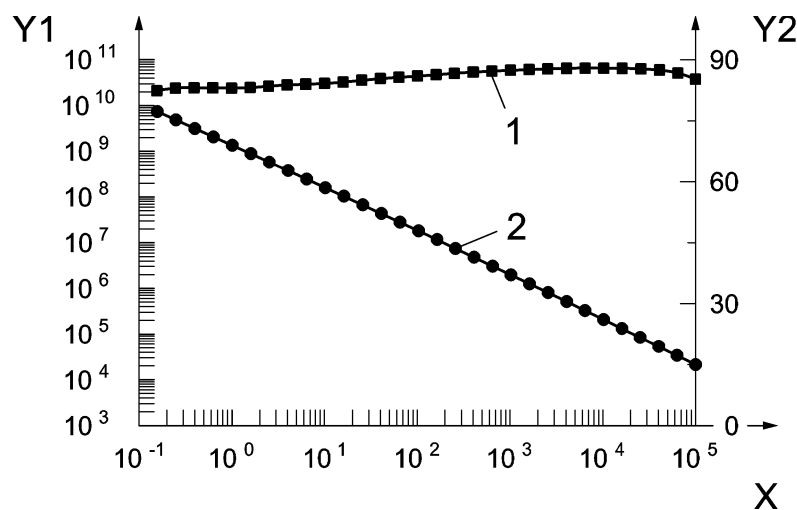
— Deckbeschichtungsstoff: 82 % Festkörpergehalt, pigmentiert mit Eisenglimmer (MIO).

Zwei Schichten aufgetragen durch Streichen (Grundbeschichtung 70 μm , Deckbeschichtung 50 μm) auf frisch feuerverzinktem Stahl (vor dem Beschichten entfettet).

Die Messungen wurden bei Umgebungstemperatur (etwa 23 °C) in einer Lösung von 0,5 mol/l Na_2SO_4 auf einer Fläche von 13 cm^2 durchgeführt.

Es wurde eine waagerechte Zellengestaltung mit einer Anordnung aus drei Elektroden einschließlich gesättigter Kalomelektrode (SCE) verwendet. Die elektrochemischen Impedanzmessungen wurden beim Ruhepotential durchgeführt. Der untersuchte Frequenzbereich war von 10^5 Hz herab bis zu 10^{-2} Hz, und die Signalamplitude war 20 mV rms (root mean square, de: quadratischer Mittelwert – weitere Erklärung siehe IEC 80000-6:2008, Eintrag 6-57) effektiv.

Im Bild A.9 ist ein typisches Verhalten des Phasenwinkels während des Eintauchens zu beobachten, welches nicht durch ein konstantes Phasenelement oder durch einen gewöhnlichen Kondensator beschrieben werden kann.



Legende

X Frequenz f , in Hz

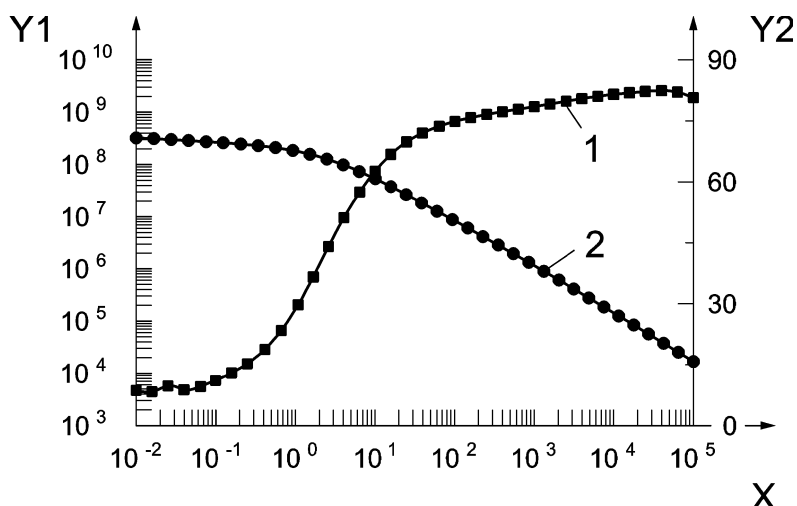
Y_1 Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Y_2 Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad

1 Phasenwinkel φ

2 Impedanz Z

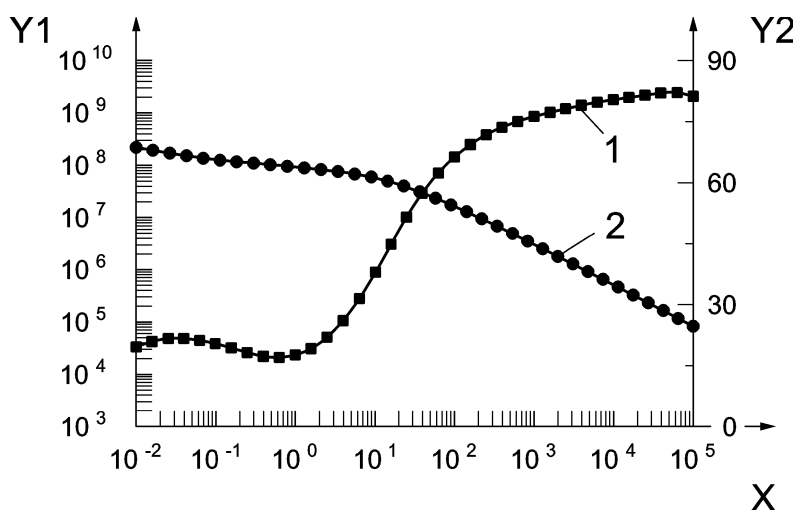
Bild A.8 — Bode-Diagramm eines Systems aus Grundbeschichtung und Deckbeschichtung im Beispiel 7 nach 0,5 h Eintauchen in die Lösung



Legende

- X Frequenz f , in Hz
 Y_1 Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$
 Y_2 Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad
 1 Phasenwinkel φ
 2 Impedanz Z

Bild A.9 — Bode-Diagramm eines Systems aus Grundbeschichtung und Deckbeschichtung im Beispiel 7 nach 300 h Eintauchen in die Lösung



Legende

- X Frequenz f , in Hz
 Y_1 Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$
 Y_2 Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad
 1 Phasenwinkel φ
 2 Impedanz Z

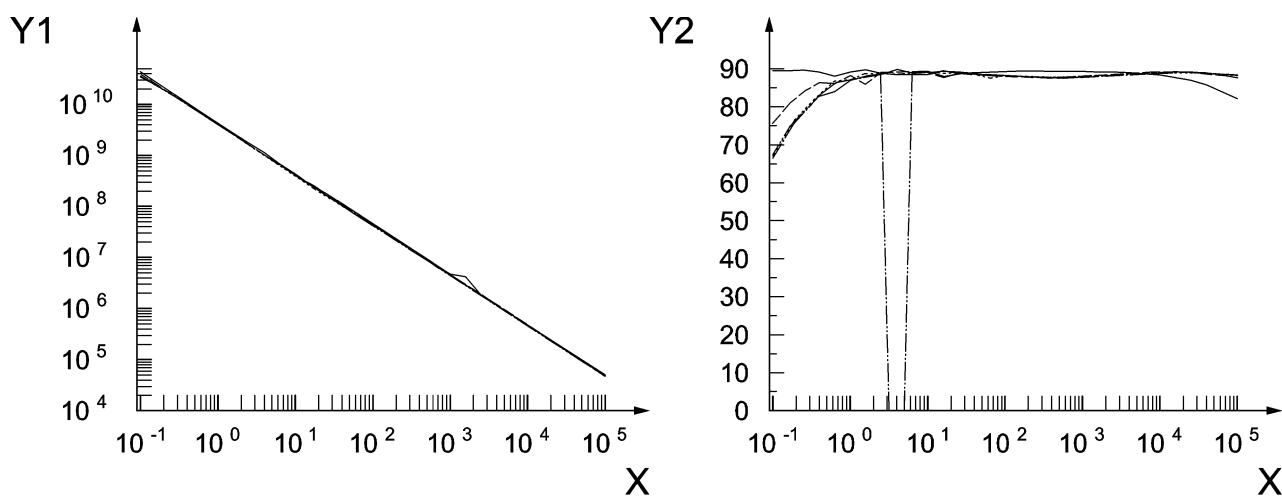
Bild A.10 — Bode-Diagramm eines Systems aus Grundbeschichtung und Deckbeschichtung im Beispiel 7 nach 1 200 h Eintauchen in die Lösung

A.9 Beispiel 8

Messungen an freien Filmen sind nicht so leicht wie bei Filmen auf Untergründen, weil das Herstellen des freien Films Schäden verursachen kann, die fehlinterpretiert werden könnten. Dies ist ein Beispiel mit einem freien Film, der bei erhöhten Temperaturen in deionisiertem Wasser gemessen wurde.

Einzelheiten: Nicht handelsüblicher Epoxidharz/Amin-Klarlack von DGEBA-MCDEA [Bisphenol A-diglycidyl-ether gehärtet mit 4,4'-Methylen-bis(3-chloro-2,6-diethylanilin)], hergestellt durch Formgießen. Dicke 2 mm. Messung des freien Films in einer Doppelzelle mit dem Film dazwischen, während der Belastung mit deionisiertem Wasser bei 100 °C auf einer Fläche von 12,5 cm². Waagerechte Zellengestaltung mit einer Anordnung aus zwei Elektroden.

Die Unstetigkeit der graphischen Darstellung des Phasenwinkels bei 50 Hz steht vermutlich im Zusammenhang mit unzureichender Abschirmung.



Legende

X Frequenz f , in Hz

Y_1 Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Y_2 Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad

_____ $t = 0 \text{ h}$
 - - - - - $t = 10 \text{ h}$
 $t = 20 \text{ h}$
 $t = 40 \text{ h}$
 _____ $t = 70 \text{ h}$

Bild A.11 — Bode-Diagramm eines freien Films

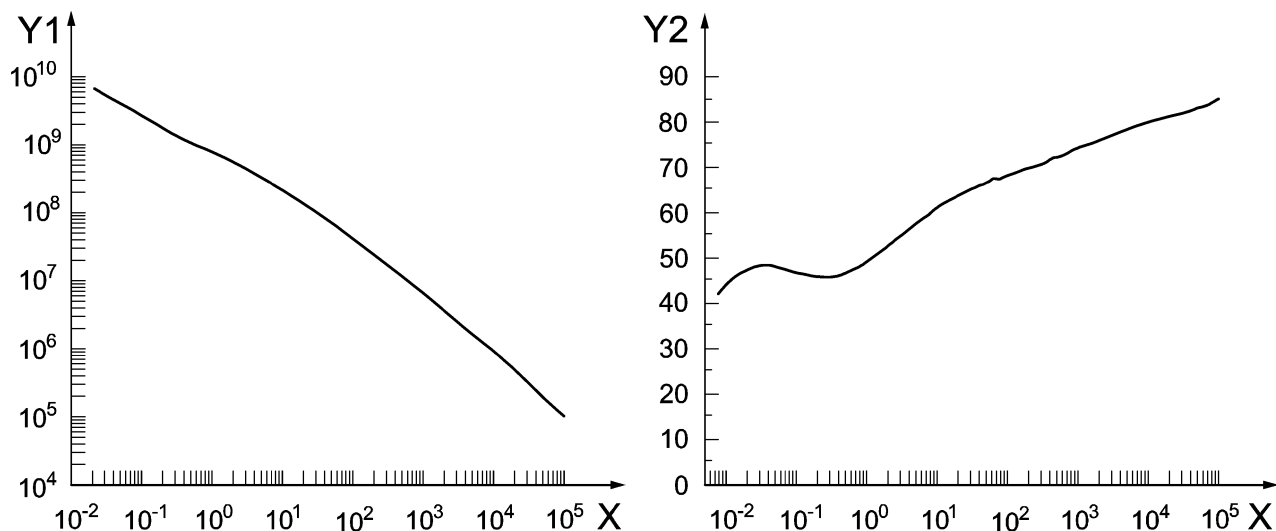
A.10 Beispiel 9

Beschichtungen im Meeresbereich werden oft in Verbindung mit kathodischem Schutz verwendet, der zu kathodischer Enthaftung führen kann. Es ist deshalb erforderlich, die Verträglichkeit zwischen kathodischem Schutz und Beschichtungen über einen langen Zeitraum zu prüfen, um den Abbau von Beschichtungen festzustellen.

Dieses Beispiel zeigt eine Epoxidharz/Vinyl-Beschichtung aus zwei Schichten mit Calciumferrit-Pigmenten. Sie wurde durch Spritzen auf gestrahlten Stahl mit dem Oberflächenvorbereitungsgrad Sa 2½ (siehe ISO 8501-1) aufgetragen. Die gesamte DFT betrug 250 µm.

Die Beschichtung wurde 556 Tage in künstlichem Meerwasser (hergestellt nach ASTM D1141) unter einem kathodischen Potential von –1,53 V (SCE — gesättigte Kalomelektrode) unter Verwendung einer Anode aus Magnesiumlegierung gealtert.

Die Messungen wurden auf einer Fläche von 64 cm² bei –1 V und Umgebungstemperatur in künstlichem Meerwasser mit einer gesättigten Kalomelektrode und einer platinieren Titan-Gegenelektrode durchgeführt. Der untersuchte Frequenzbereich war von 100 kHz bis 10 mHz mit einer Störampplitude von 10 mV rms effektiv (siehe ISO 16773-1).



Legende

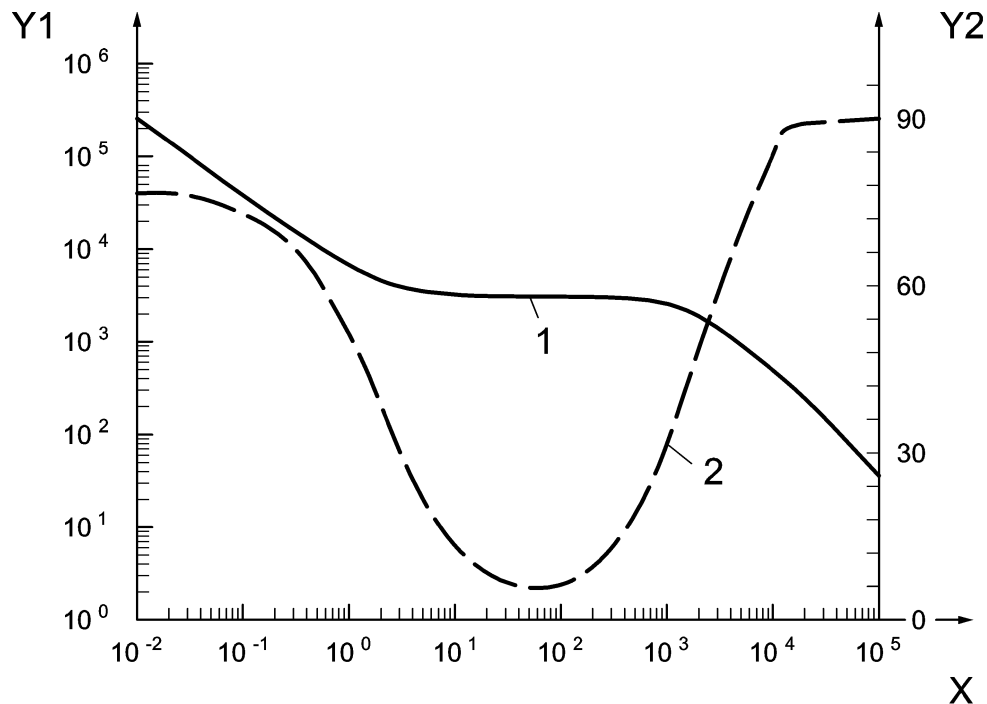
- X Frequenz f , in Hz
Y₁ Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Y₂ Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad

Bild A.12 — Bode-Diagramm einer Beschichtung für den Meeresbereich, durch Eintauchen gealtert und mit kathodischem Schutz

A.11 Beispiel 10

Sol-Gel-Beschichtungstechniken sind als mögliche Alternative zu Korrosionsschutzbeschichtungen in der Luft- und Raumfahrt oder der Automobilindustrie im Gespräch.

Die DFT der Sol-Gel-Beschichtung lag wie vom Hersteller empfohlen zwischen $2\text{ }\mu\text{m}$ und $3\text{ }\mu\text{m}$. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer 3,5 % (Massenanteil) NaCl-Lösung auf einer Fläche von 16 cm^2 durchgeführt. Es wurde ein Aufbau mit drei Elektroden mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode in einem vertikalen Kunststoffrohr verwendet. Das Spektrum wurde unmittelbar nach dem Eintauchen aufgenommen.



Legende

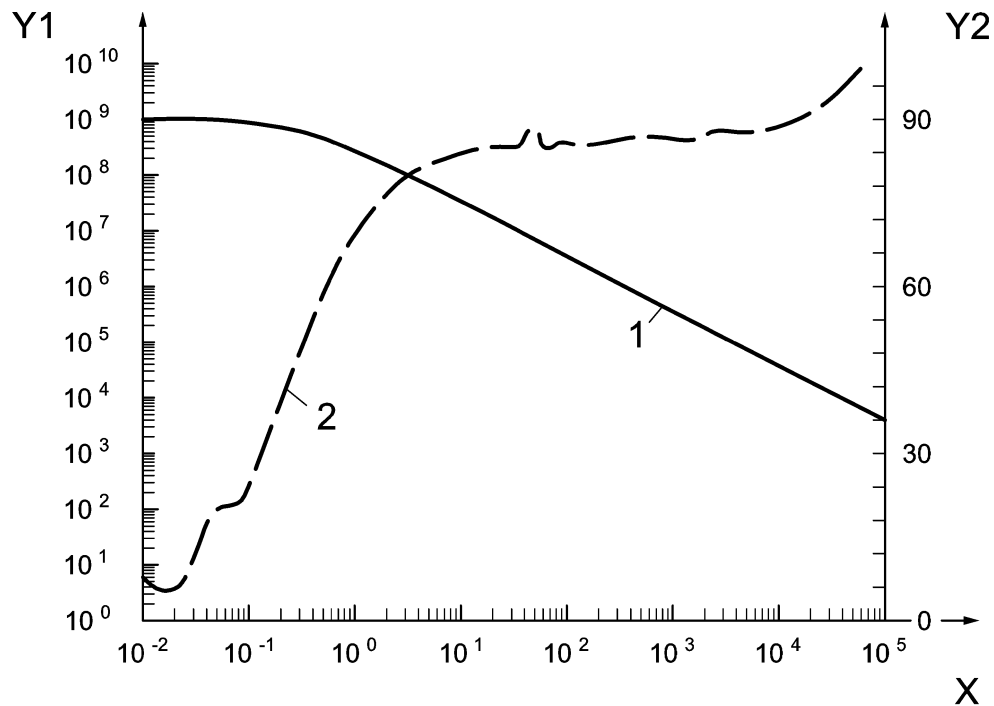
- X Frequenz f , in Hz
- Y_1 Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- Y_2 Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad
- 1 Impedanz Z
- 2 Phasenwinkel φ

Bild A.13 — Bode-Diagramm eines Sol-Gel-Beschichtungsstoffes unter Eintauchbedingungen

A.12 Beispiel 11

Schwerer Korrosionsschutz wird durch Auftragen eines Mehrschichtsystems aus einem Zinkstaub-Epoxyprimer, einer Epoxy-Zwischenbeschichtung und einer Polyurethan-Deckbeschichtung erreicht.

Die DFT des Beschichtungssystems lag wie vom Hersteller empfohlen zwischen 240 μm bis 330 μm . Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 23 °C in einer 3,5 % (Massenanteil) NaCl-Lösung auf einer Fläche von 16 cm^2 durchgeführt. Es wurde ein Aufbau mit drei Elektroden mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode in einem vertikalen Kunststoffrohr verwendet. Das Spektrum wurde unmittelbar nach dem Eintauchen aufgenommen.



Legende

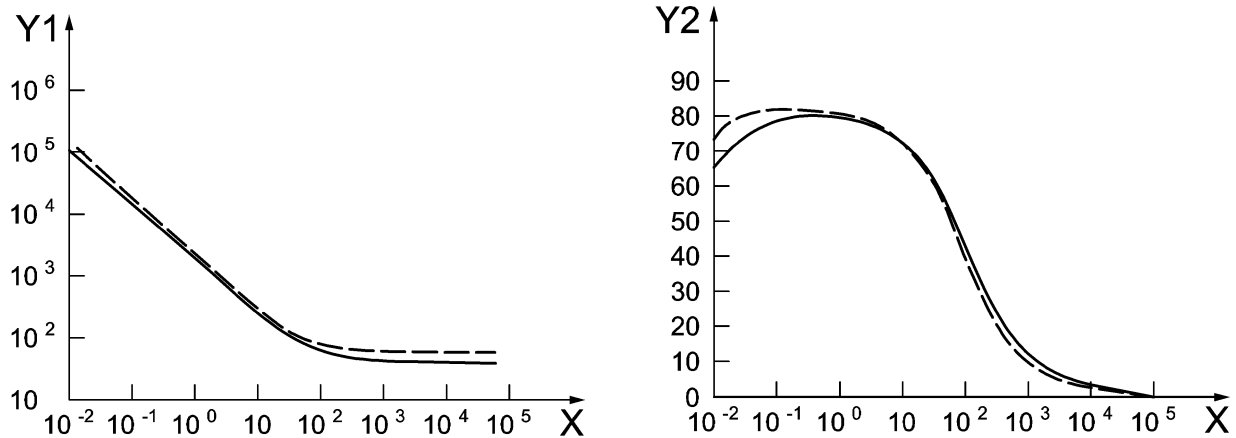
- X Frequenz f , in Hz
- Y_1 Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- Y_2 Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad
- 1 Impedanz Z
- 2 Phasenwinkel φ

Bild A.14 — Bode-Diagramm einer Beschichtung mit einem Zink-Primer

A.13 Beispiel 12

Weißblech (ETF, en: electrolytic tinplate) und Schwarzblech (TFS, en: tin free steel) sind für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen weit verbreitet. Die Substrate entsprechen üblicherweise EN 10202 (doppelt reduziert, Stahlsorte 620, feingeschliffen, durchlaufgeglüht).

Das ETF wurde mit 2,0 g/m² Zinn und Passivierung 311 beschichtet. Die Messungen wurden bei 23 °C in einer Natriumhydrogen/dihydrogenphosphat-Pufferlösung mit einem pH-Wert von 6,5 durchgeführt. Die beanspruchte Fläche von 2,3 cm² wurde mit einem Zwei-Elektroden-Aufbau mit einer Amplitude von 20 mV gemessen.



Legende

X Frequenz f , in Hz

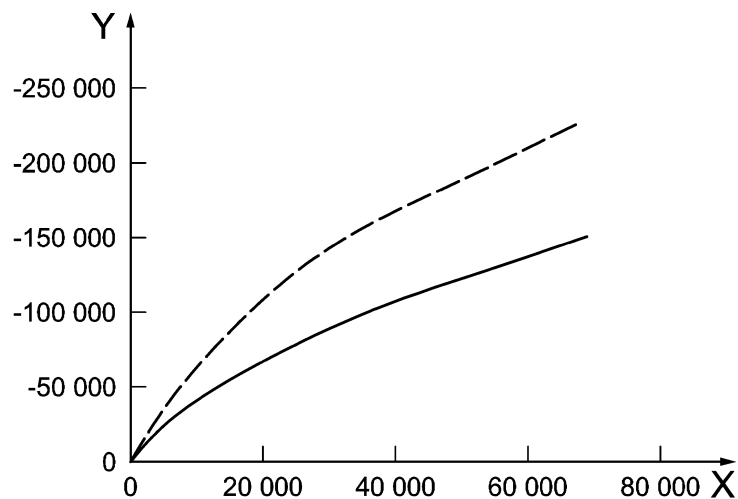
Y_1 Betrag der Impedanz $|Z|$, in $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Y_2 Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$, in Grad

———— Schwarzblech (TFS)

----- Weißblech (ETF)

Bild A.15 — Bode-Diagramm für Weißblech (ETF) und Schwarzblech (TFS)



Legende

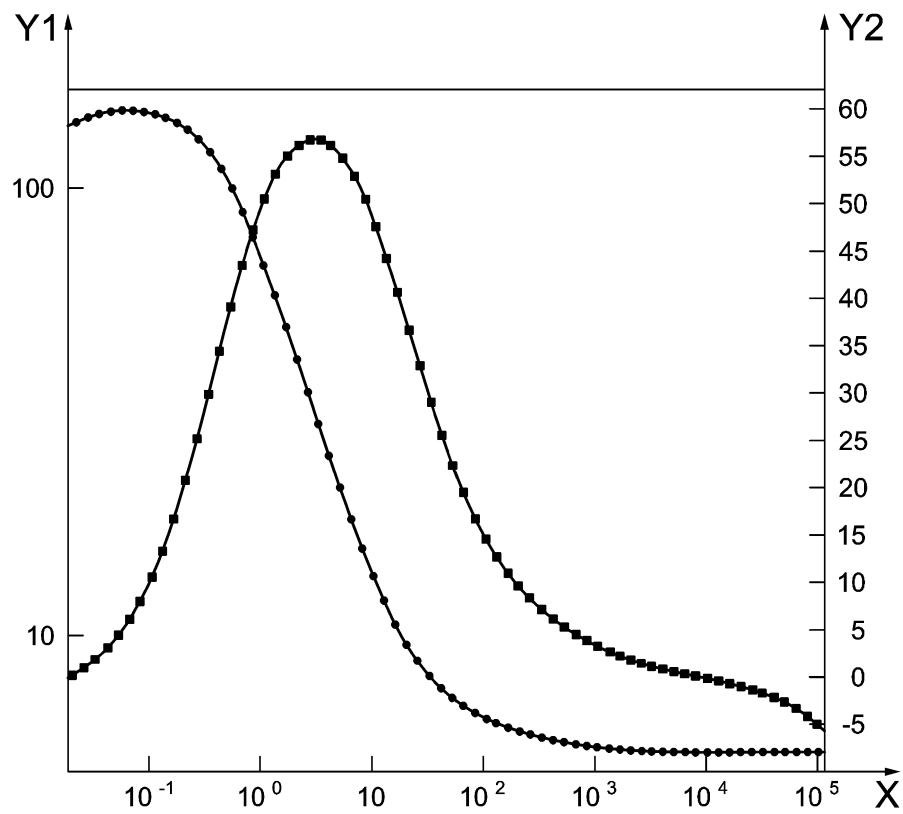
X reale Komponente der Impedanz Z' , in $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Y imaginäre Komponente der Impedanz Z'' , in $\Omega \cdot \text{cm}^2$
— Schwarzblech (TFS)
--- Weißblech (ETF)

Bild A.16 — Nyquist-Diagramm für Weißblech (ETF) und Schwarzblech (TFS)

A.14 Beispiel 13

Kaltgewalzter Stahl wird als Werkstoff in der Automobilindustrie verwendet.

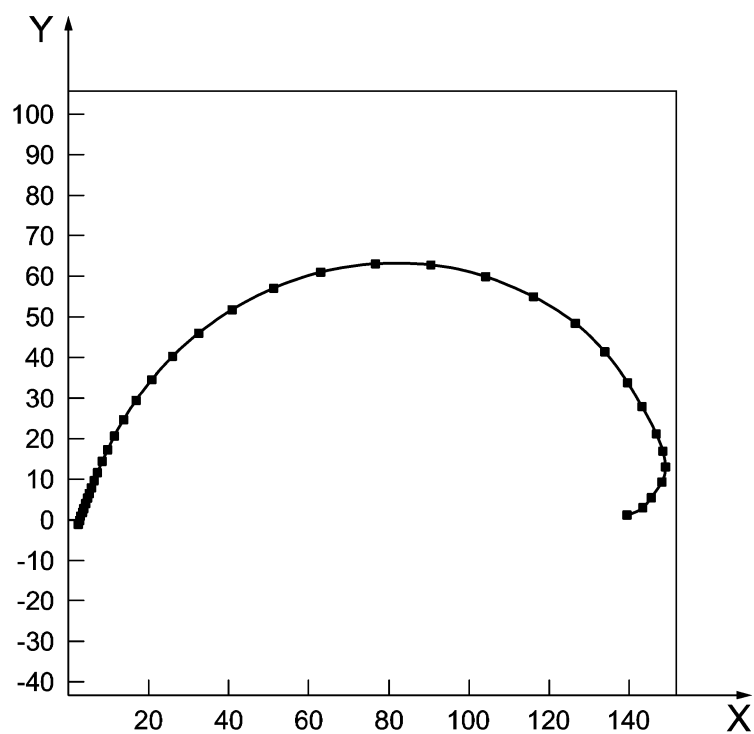
Die Messungen wurden bei 22 °C in einer 3,5 % (Massenanteil) NaCl-Lösung durchgeführt. Es wurde auf einer alkalisch entfetteten Fläche von 7 cm² mit einem Aufbau mit drei Elektroden mit einer Pseudo-Referenzelektrode (Ag/AgCl-Draht), mit einer Amplitude von 10 mV rms gemessen. Die Messung wurde nach einer Stabilisierungszeit von 15 min bei OCP gestartet.



Legende

- X Frequenz f , in Hz
- Y1 Impedanz $|Z|$, in Ω
- Y2 negativer Phasenwinkel φ
- Impedanz Z
- - - - - Phasenwinkel φ

Bild A.17 — Bode-Diagramm für alkalisch entfetteten kaltgewalzten Stahl



Legende

- X reale Komponente der Impedanz Z' , in Ω
Y imaginäre Komponente der Impedanz $-Z''$, in Ω

Bild A.18 — Nyquist-Diagramm für alkalisch entfetteten kaltgewalzten Stahl