

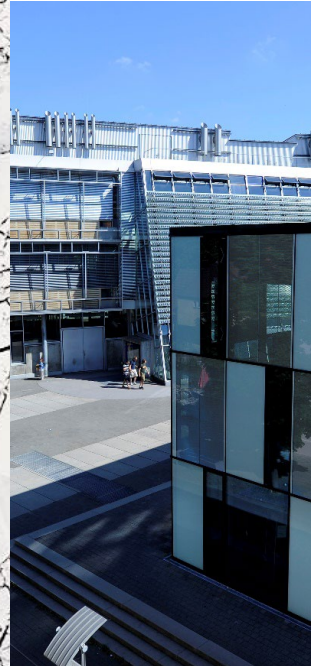
JAHRESTAGUNG DER GFKORR BERLIN
07.12.2023

BESCHICHTUNGSPRÜFUNG HEUTE FÜR DEN
KORROSIONSSCHUTZ VON MORGEN

RENATE LOBNIG

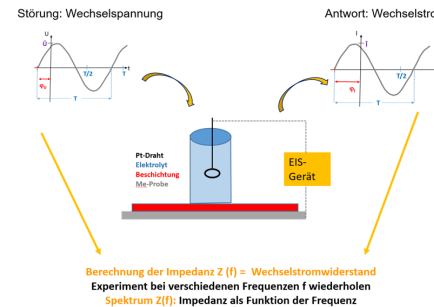
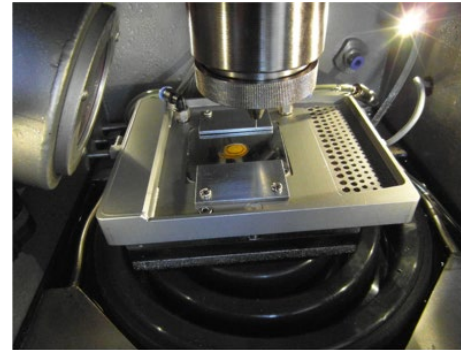
UNTERSUCHUNG VON KORROSIONSSCHUTZ-
BESCHICHTUNGEN MIT
ELEKTROCHEMISCHEN METHODEN

HOCHSCHULE
ESSLINGEN
NAH AN MENSCH UND TECHNIK



AGENDA

- Möglichkeiten der Verkürzung von Korrosionstests
- Übersicht Methoden
- Elektroimpedanzspektroskopie
- Vorhersage-Möglichkeiten



EINTEILUNG VON KORROSIONSPRÜFVERFAHREN

Korrosionsbelastung	betriebsnah/naturnah	verstärkt	nicht betriebsnah
Versuchsdauer	lang	verkürzt	extrem kurz
Versuchsart	Betriebsversuch Technikumsversuch Laborversuch unter betriebsnaher Korrosionsbelastung Natur- oder Feldversuch in Atmosphären, Wasser, Erdboden Korrosionsdauerlauf DC	Laborversuch unter verstärkter Korrosionsbelastung	Laborversuch Schnellkorrosionsversuch
Korrosionsmechanismen	dem Einsatz entsprechend	nicht oder wenig verändert	völlig verändert
Lebensdauer vorhersage	relativ sicher	bedingt möglich	vergleichende Aussagen über Werkstoffeigenschaften

Robert M. Burns
ECS President |
1943-1944



... it must be emphasized that the reliability of the results is inversely proportional to the amount of acceleration which is induced.....

From: R.M.Burns, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, „Laboratory Corrosion Tests“, 17, **1945**, 299-302.

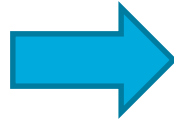
KURZPRÜFMETHODEN

Sollten folgende Kriterien erfüllen:

- I **Reproduzierbarkeit** der Ergebnisse
- I Wiedergabe der Beständigkeit verschiedener Schutzsysteme in der Reihenfolge der Praxis (**Ranking**)
- I Prüfzeiten deutlich **kürzer** als unter Anwendungsbedingungen



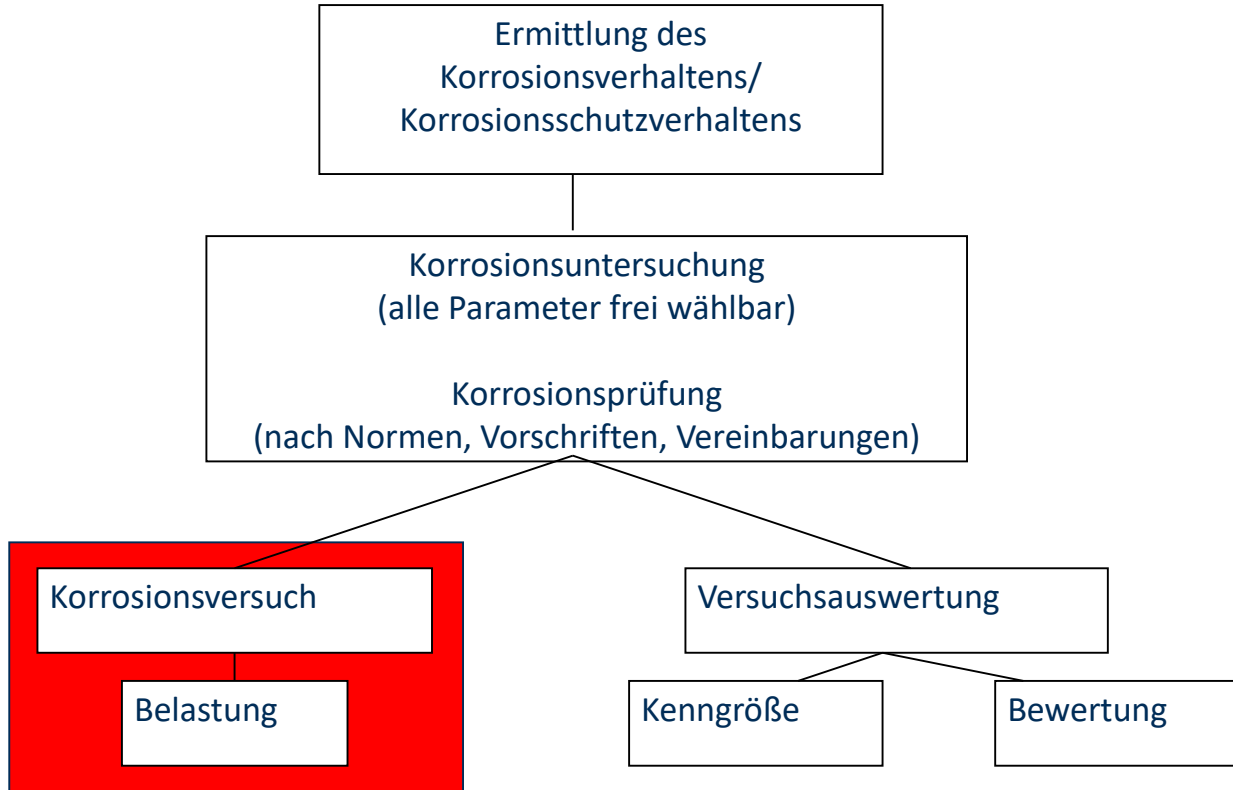
KURZPRÜFMETHODEN



Verschärfung der Bedingungen darf nicht zu einem anderen **Korrosionsmechanismus** mit anderen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten führen!



MÖGLICHKEITEN DER VERKÜRZUNG VON KORROSIONSTESTS



VERSCHÄRFUNG DER BELASTUNGSBEDINGUNGEN

- | Erhöhung der **Temperatur**
- | Erhöhung der **rel. Feuchte** bzw. der **Time of Wetness (TOW)**
- | **Feucht-Trocken-Zyklen**

- | Erhöhung der **Konzentration** des angreifenden Mediums
- | Einsatz **aggressiverer Medien**

- | **Polarisation**

- | Veränderung der **Strahlungsart** bzw. Erhöhung der Strahlungsintensität

- | Anbringen von **Verletzungen an Beschichtungen** und Überzügen
- | Einbringen zusätzlicher **mechanischer Belastungen**

- | **Kombinationen**

Wichtig:

Der Degradationsmechanismus darf nicht verändert werden!

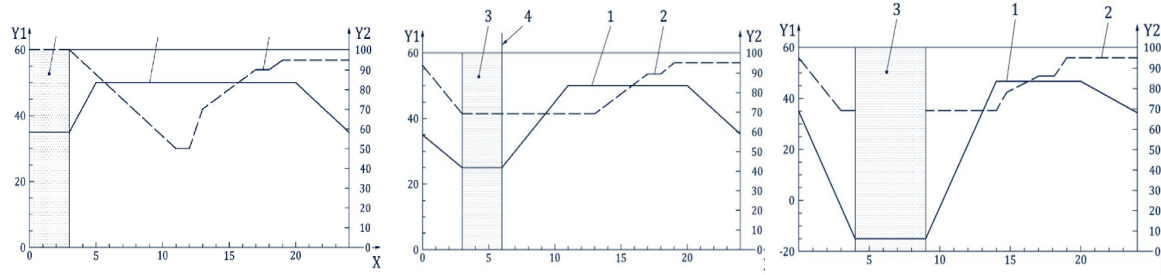


VERSCHIEDENE VARIANTEN DES SALZSPRÜHNEBELTESTS

Prüfungsarten		Salzsprühnebelprüfung	Essigsäure-Salzsprühnebelprüfung	Kupferchlorid-Essigsäure-Salzsprühnebelprüfung
Kurzzeichen		SS	ESS	CASS
Prüflösung	Massenkonz. Natriumchlorid [g/L]	50 ± 5	50 ± 5	50 ± 5
	weitere Zusätze	keine	Essigsäure	Essigsäure, Kupfer(II)-chlorid
pH-Wert		6,5...7,2	3,1...3,3	3,1...3,3
Temperatur im Prüfraum [°C]		35 ± 2	35 ± 2	50 ± 2



Neuer Klimawechseltest 2018 veröffentlicht: „neue VDA“ (VDA 233-102)



Reihenfolge der Zyklen während einer Woche,
die Gesamtdauer beträgt 6 Wochen

Legende:

- Y1: Temperatur / °C
- Y2: relative Feuchte / %
- 1: Temperaturverlauf
- 2: Feuchteverlauf
- 3: charakteristische Phase
- 4: Testbeginn
- X: Zeitdauer des Tests / h



Delamination ausgehend von einer Verletzung der Beschichtung



Kathodische Delamination:

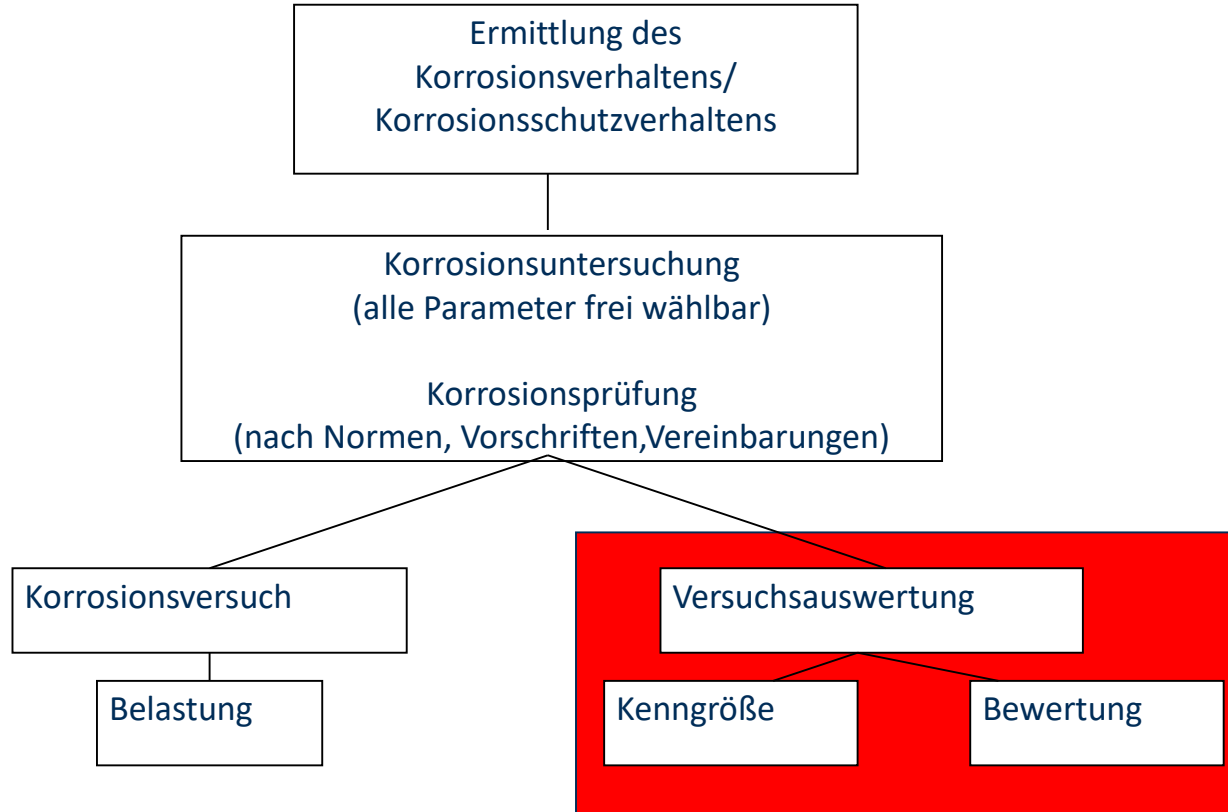
Gleichmäßige
Enthaftung

Filiformkorrosion:

Fadenartige
Ausbreitung von
Korrosionsprodukten
unter der
Beschichtung



MÖGLICHKEITEN DER VERKÜRZUNG VON KORROSIONSTESTS



Einsatz von empfindlicheren Methoden zur Bestimmung der Kennwerte, am besten in-situ

I Elektrochemische Methoden

OCP-Zeit-Messungen
Eingebettete Gegen- oder Referenzelektroden (z.B. zwischen Primer und Topcoat)
Rasterkelvinsonde (SKP)
Elektrochemisches Rauschen
Scanning Reference Electrode (SRET)
Scanning Vibrating Reference Electrode (SVET)
Elektroimpedanzspektroskopie (EIS)
Localized Electrochemical Impedance (LEIS)
Scanning Ion-Selective Electrode Technique (SIET)
Scanning Droplet Cell Technique (SDC)

I Oberflächenanalytische Methoden

Auger-Elektronenspektroskopie (AES)
Photoelektronenspektroskopie (XPS)
Infrarot-Adsorptions-Spektroskopie mit streifendem Einfall (IRAS)

I Weitere Beispiele

Elektronenmikroskopie (SEM + EDX)
Rasterkraftmikroskopie (AFM)
Quarz-Mikrowaagen

I Wie ist das „Versagen“ definiert?

I Welche Eigenschaft ist relevant für das Funktionieren bzw. Versagen von Korrosionsschutz- Beschichtungen?

Literaturtipps:

J.Murray, Electrochemical test methods
for evaluating organic coatings on metals.
An update,
POC 31, 375-391 (1997)

N.Jadhav, V.Gelling,
Review - The use of localized
electrochemical techniques for corrosion
studies,
JECS, 166 (11), C3461-C3476 (2019)



Einsatz von empfindlicheren Methoden zur Bestimmung der Kennwerte, am besten in-situ

C3462

Journal of The Electrochemical Society, **166** (11) C3461-C3476 (2019)

Table I. A brief summary of the techniques, properties measured, and uses.

Technique	Measurement	Example of Uses
Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET)	Potential Difference/Current Density	Location of oxidation and reduction half-cells and corrosion rate.
Localized EIS (LEIS)	Local Capacitance and Resistance	Local variations in EIS and related variables such as CPE
Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)	Current	Localized electrochemical activity, O ₂ concentration, etc.
Scanning Kelvin Probe (SKP)	Work Function	Delamination studies, impact of intermetallic particles on corrosion
Scanning Ion-Selective Electrode Technique	Local pH, ion concentration	Corrosion inhibitor mechanisms, ion migration
Scanning Droplet Cell (SDC) Technique	Potential, Current	Alloying element impact on corrosion

Table II. Localized Electrochemical Techniques: Advantages and Disadvantages (more information is provided in the text of the paper).

Technique	Advantages	Disadvantages
Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET)	Real time mechanistic information, 2D-3D data presentation, easy to set up, easily used with other techniques such as SIET	Time and sample size tradeoff, could be slow, cannot use high conductivity electrolyte and high amplitude of vibration, open to air so loss of electrolyte is a concern
Localized EIS (LEIS)	High sensitivity (1 nV), provides local impedance which cannot be obtained by any other method, good for insulated substrates (such as coating on substrate)	Stray inductance, could be slow
Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)	Several modes of operation, can be combined with other techniques	Sometimes needs a redox active mediator, needs a bipotentiostat
Scanning Kelvin Probe (SKP)	No need of an electrolyte, short experiments	Low resolution of SKP but SKPFM could have high resolution, need of probe calibration
Scanning Ion-Selective Electrode Technique	Can be combined with SVET, easy way to measure ion concentration	Fouling and damage to the ion selective electrode, resolution
Scanning Droplet Cell (SDC) Technique	Minimum electrolyte contact with surface, can do all the electrochemistry technique with simple set up	Droplet drag, surface energy issues

Nach:

N.Jadhav, V.Gelling,
Review - The use of localized electrochemical techniques for corrosion studies, *JECS*, 166 (11), C3461-C3476 (2019)



Einsatz von empfindlicheren Methoden zur Bestimmung der Kennwerte, am besten in-situ

I Wie ist das „Versagen“ definiert?

Z.B.

- Korrosion des Metalls
- Wasseraufnahme einer Beschichtung von ???
- Unterwanderung ausgehend von einer Verletzung von ??? mm

I Welche Eigenschaft ist relevant für das Funktionieren bzw. Versagen von Korrosionsschutz- Beschichtungen? Und wann im Leben des beschichteten Systems?

Z.B.

- **Barrierewirkung gegen Wasser, Ionen, Sauerstoff,.....**
(Erfordert: Haftung, Mindestschichtdicke, geringe Defekt-Dichte, Hydrophobie, hoher Vernetzungsgrad des BM, langsame Degradation bei Bewitterung,....)
- **Chemische Inhibierung der Metall-Auflösung**
(Erfordert Löslichkeit der Inhibitoren, Konzentration $c > c_{krit}$ (Inhibitorwirksamkeit), aber $c < c$ (Osmotische Blasenbildung)
- **Galvanischer Schutz**
(Erfordert Transport von Elektronen und Ionen)

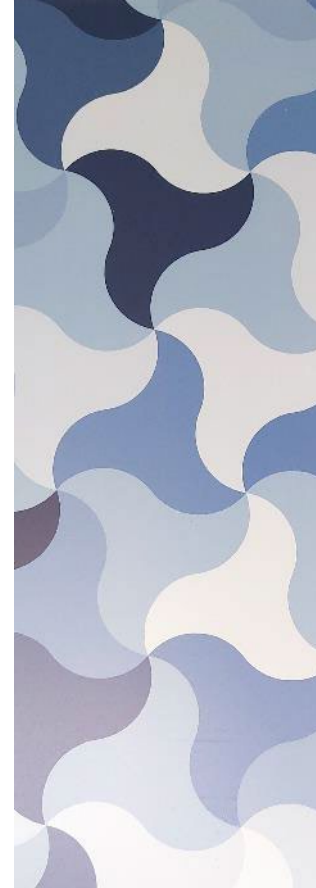
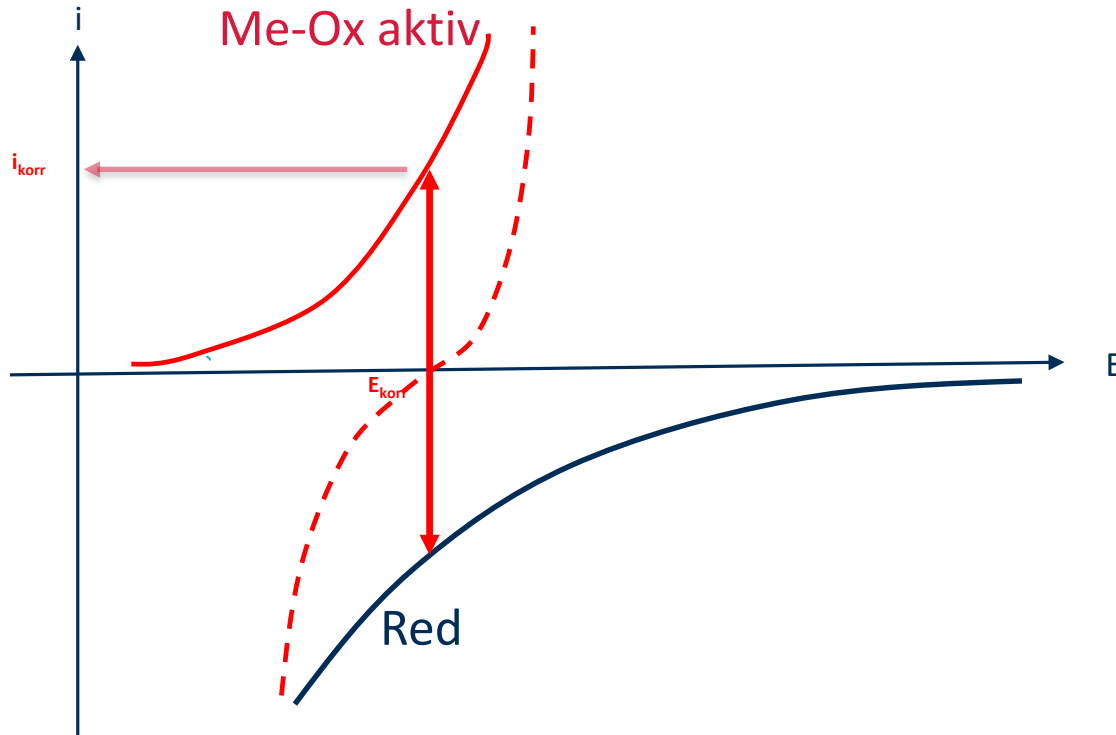
Literaturtipps:

M.McMahon, R.Santucci, C.Glover,
B.Kannan, Z.Walsh, J.Scully,
A Review to Modern Assessment Methods
for Metal and Metal-Oxide based Primers
for Substrate Corrosion Protection,
Frontiers in Materials, 2019
DOI: 10.3389/fmats.2019.00190



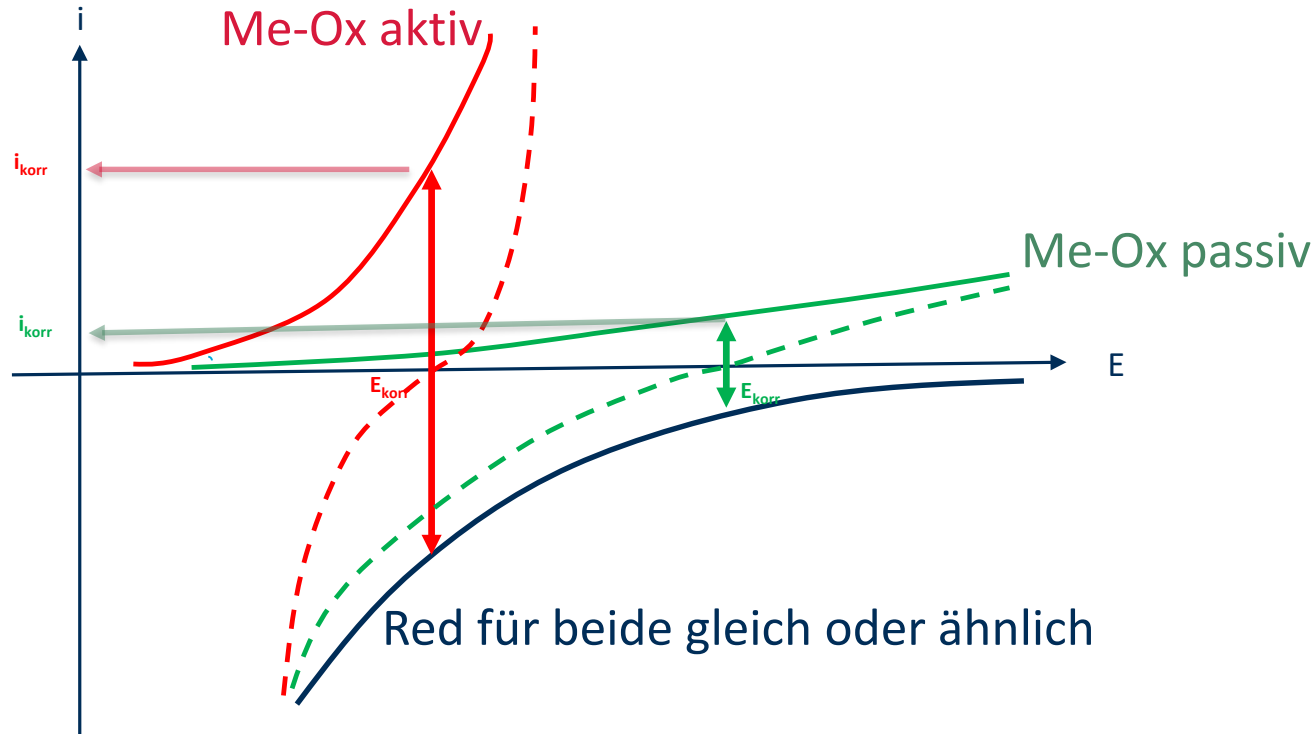
ÜBERSICHT METHODEN: OCP-ZEIT-MESSUNGEN

- I Das **Open-Circuit-Potential OCP** ist eine thermodynamische Größe
- I Das OCP kann aber kinetische Größen indirekt beschreiben, z.B.



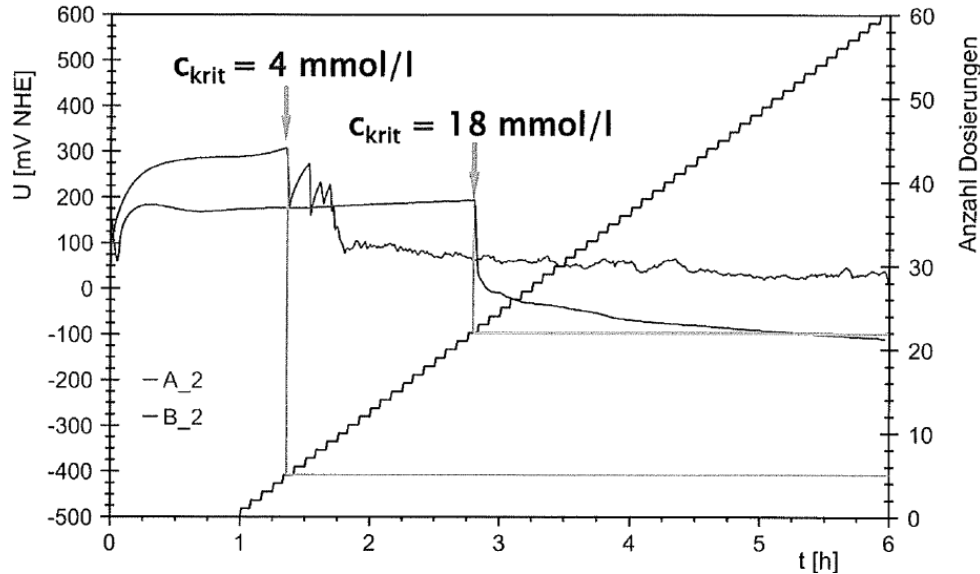
ÜBERSICHT METHODEN: OCP-ZEIT-MESSUNGEN

- I Das **Open-Circuit-Potential OCP** ist eine thermodynamische Größe
- I Das OCP kann aber kinetische Größen indirekt beschreiben, z.B.



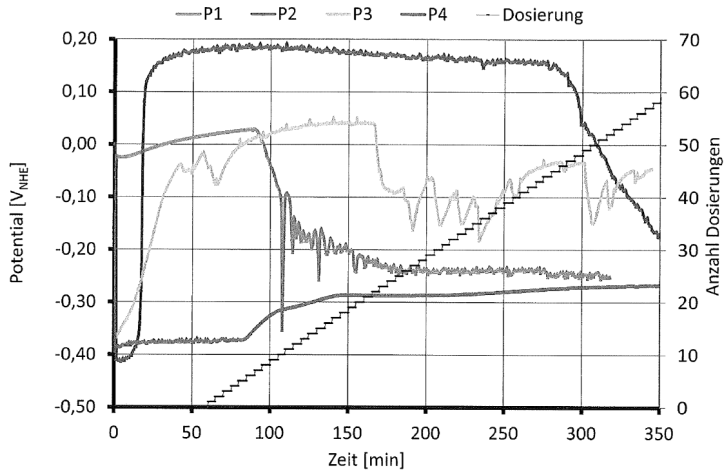
ÜBERSICHT METHODEN: OCP-ZEIT-MESSUNGEN

- I **Beispiel:**
- I OCP-t-Messung, in regelmäßigen Abständen Zugabe von Cl^-
- I Ablesen des „kritischen Korrosions-auslösenden Chlorid-Gehalts (c_{krit})“

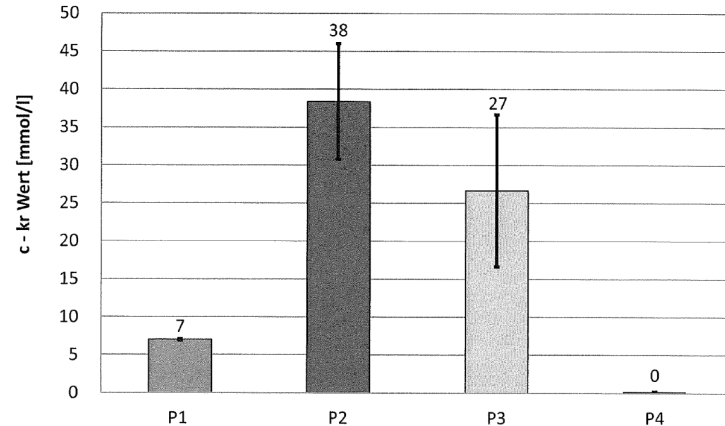


ÜBERSICHT METHODEN: OCP-ZEIT-MESSUNGEN

- I **Beispiel:** Stahl in (Wasser + BM + Korrosionsschutzpigment P1 bis P4)
- I **Idee dahinter:** Kleines $E_{\text{kor}} \text{ ist schlecht}$



Potential-Zeit-Kurven für den unleg. Stahl,
gemessen im wässrigen Bindemittel mit dem Korrosionsschutzpigment P1 bis P4



Ranking durch c-kr-Bestimmung: P2 (CMP)* > P3 > P1 >> P4

*) CMP entspricht „Heucophos® CMP“

ÜBERSICHT METHODEN: OCP-ZEIT-MESSUNGEN

I Beispiel: Zink-haltige Primer

I **Idee dahinter: Kleines E_{korr} ist gut**

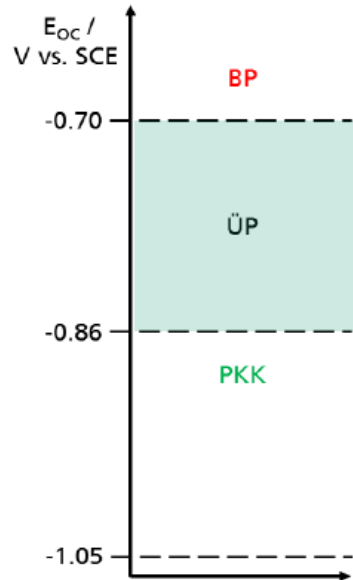


Abbildung 5: Der dreiphasige Schutzwirkungsmechanismus

Potenzialwerte von Baustahl mit Zinkprimer:

Barrierephase (BP):

(letzte Phase des Schutzmechanismus, kein kathod. Schutz mehr vorhanden
Zinkoxidationsprodukte erhöhen die Barrierewirkung der Beschichtung)

Übergangsphase (ÜP):

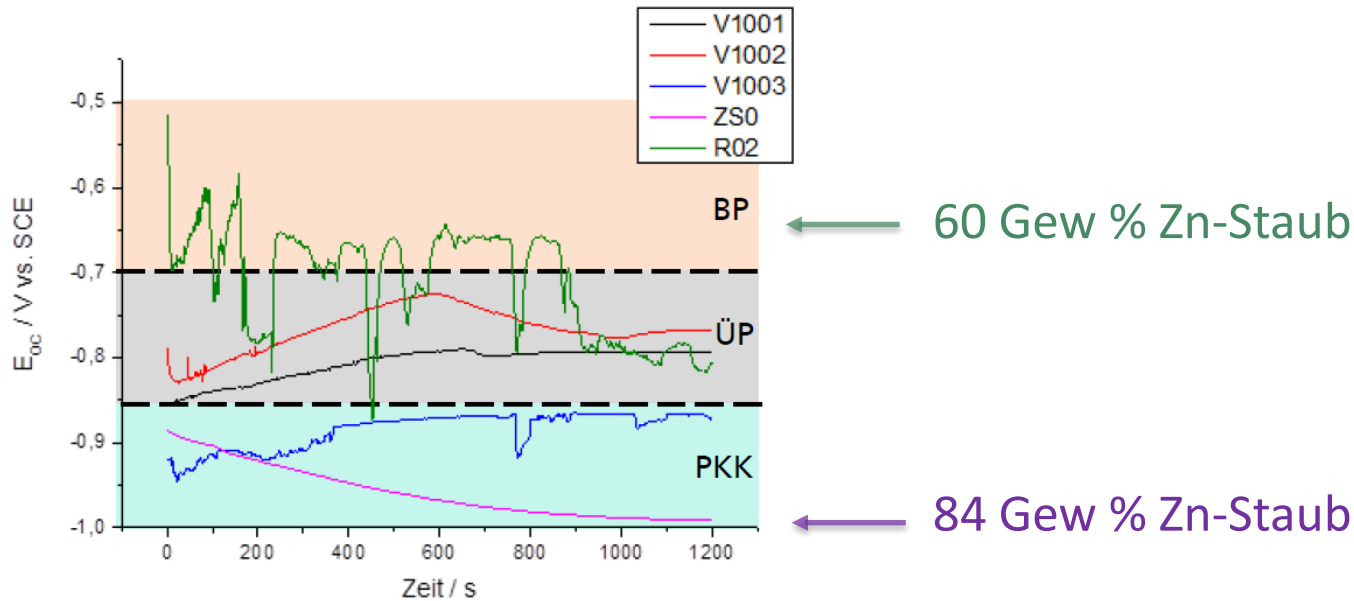
(sich stetig verringernde, Korrosionsschutzwirkung des verbleibenden Zinks)

Phase des kathodischen Korrosionsschutzes (PKK):

(elektrische Leitfähigkeit der Beschichtung und leitender Kontakt zum Substrat gegeben)

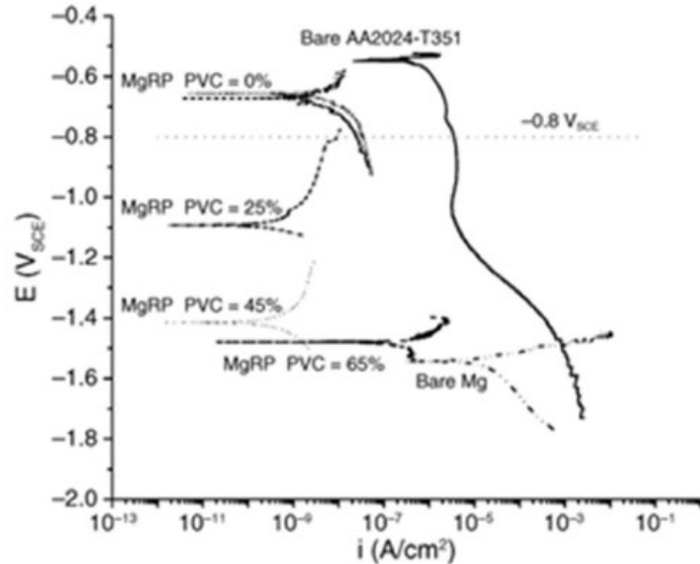
ÜBERSICHT METHODEN: OCP-ZEIT-MESSUNGEN

I Beispiel: Zink-haltige Primer



ÜBERSICHT METHODEN: OCP-ZEIT-MESSUNGEN

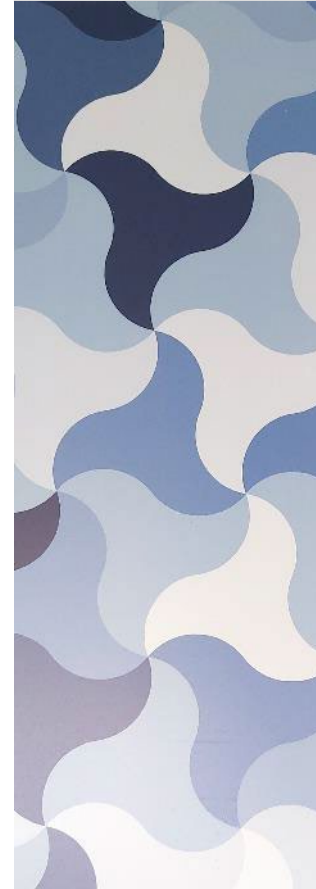
I Beispiel: Mg-Flake-haltige Primer auf Aluminium AA 2024



A.King, B.Dannan, J.Scully,
Environmental Degradation of a Mg-rich Primer
in selected field and laboratory environments:
Part 1: Without a Topcoat,
Corrosion 70, 512-535, 2014.

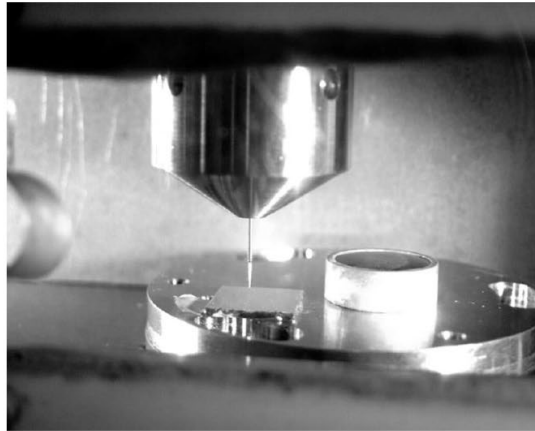
M.McMahorn, R.Santucci, C.Glover, B.Kannan,
Z.Walsh, J.Scully,
A Review to Modern Assessment Methods for
Metal and Metal-Oxide based Primers for
Substrate Corrosion Protection,
Frontiers in Materials, 2019,
DOI: 10.3389/fmats.2019.00190

FIGURE 4 | The effect to Mg flake pigment concentration on the global galvanic potential of the MgRP/AA2024 system in 0.6 M NaCl (King et al., 2014a). Reproduced with permission.

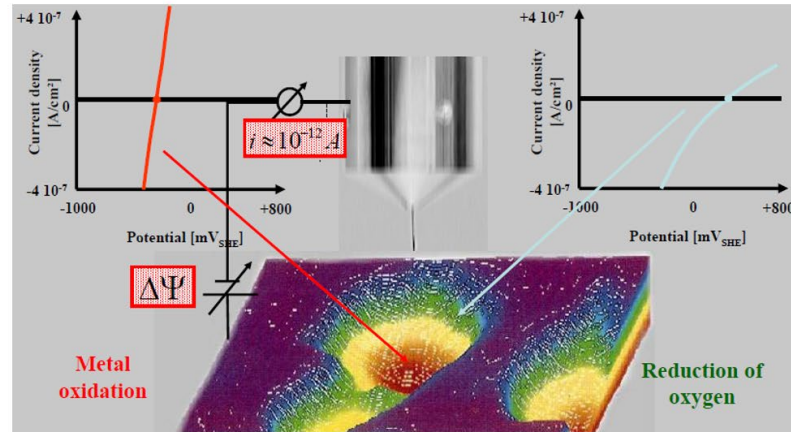


ÜBERSICHT METHODEN: RASTERKELVINSONDE (SKP)

Messwert der Kelvinsonde:
Voltapentialdifferenz $\Delta\Psi$



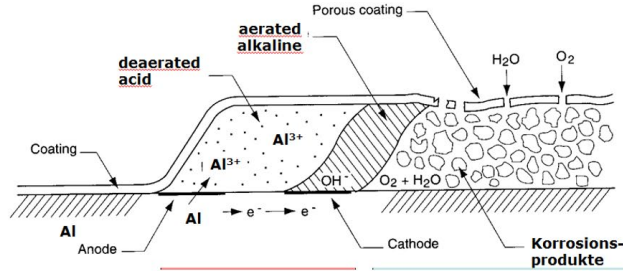
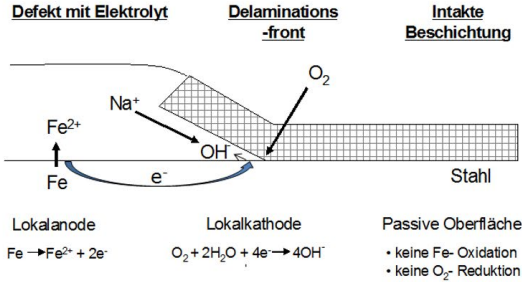
Gesuchter Messwert:
Freies Korrosionspotential E_{korr}



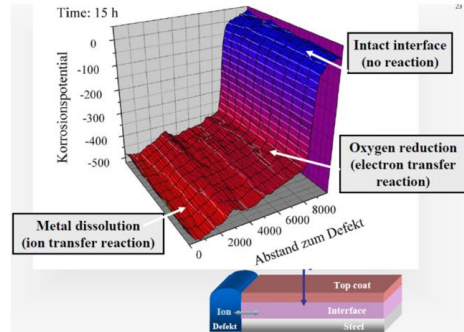
Bilder: M. Stratmann, 1. Korrosionsschutz-Symposium, St. Goar, 2005



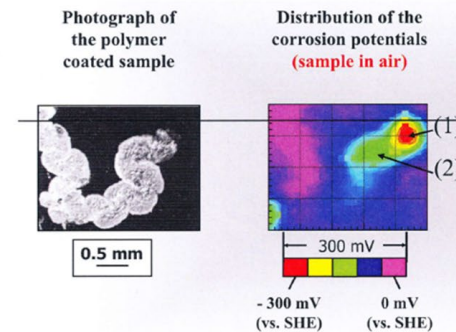
ÜBERSICHT METHODEN: RASTERKELVINSONDE (SKP)



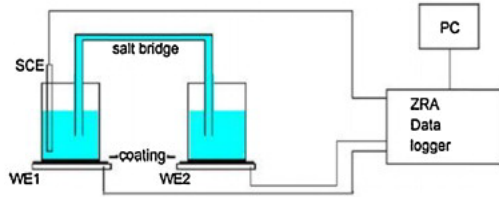
Kathodische Delamination



Anodische Delamination

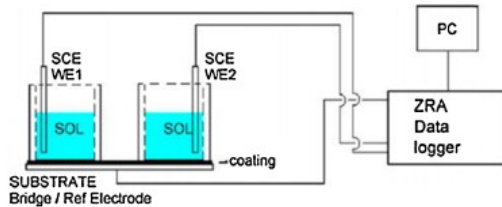


ÜBERSICHT METHODEN: ELEKTROCHEMISCHES RAUSCHEN

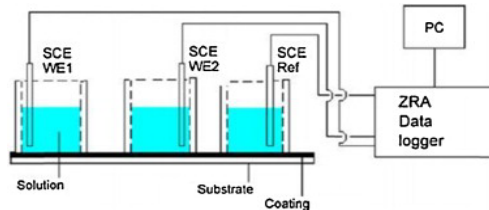


Experimentelle Aufbauten für ECM-Messungen von beschichteten Metallen

Standard ECR Methode
2 beschichtete Substrate
mit Salzbrücke und Referenzelektrode



Ein beschichtetes Substrat
ohne Salzbrücke mit zwei Referenzelektroden



Ein beschichtetes Substrat
ohne Kontaktierung des Substrats

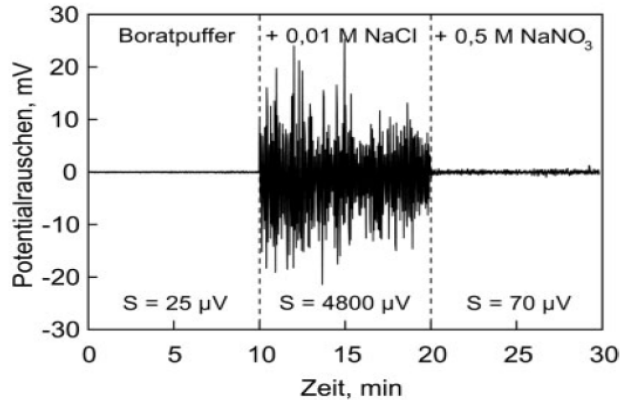
Nach: D. Mills, P. Picton, L. Mularczyk, *Developments in the electrochemical noise method (ENM) to make it more practical for assessment of anti-corrosive coatings*, *Electrochimica Acta* **2014**, 124, 199–205.



ÜBERSICHT METHODEN: ELEKTROCHEMISCHES RAUSCHEN

Zur Untersuchung von kleinen Fluktuationen von U, I, R:

- Potentialrauschen
- Stromrauschen
- Rauschwiderstand
- Rauschladungsmenge

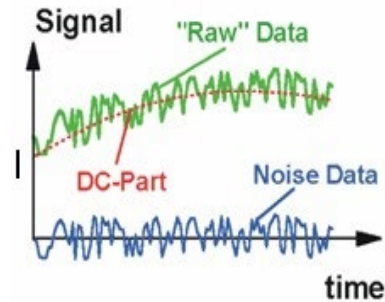


Aluminium 99 in verschiedenen Elektrolyten:
Standardabweichung Potentialrauschen aufgetragen gegen die Zeit

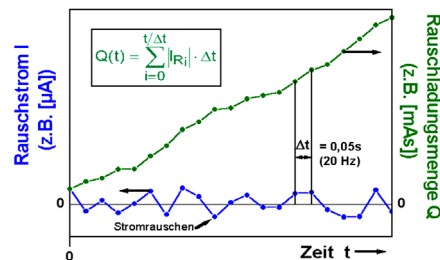
Nach: J. Göllner, *Elektrochemisches Rauschen bei der Korrosion, Materials and Corrosion* **2004**, 55, 727–734

Varianten:

- Außenstromlos
- Galvanostatisch
- Potentiostatisch



Abtrennung des Gleichanteils vom Rauschen für die spätere Analyse
Nach: http://www.ifinkor.de/Leistungen/CoulCount/2007-02-26_105452.jpg

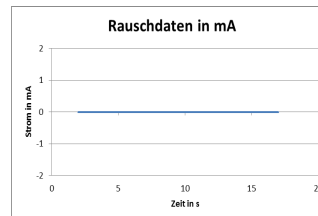
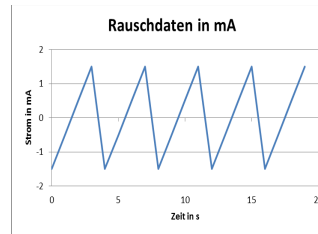
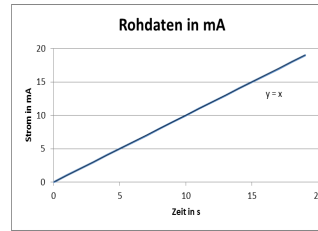
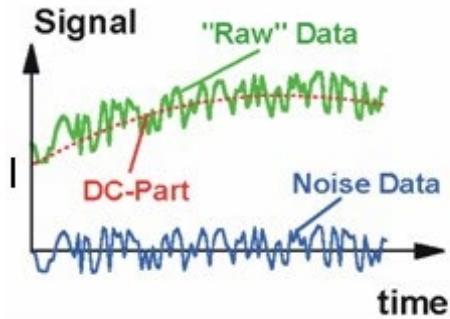


CoulCount-Verfahren

Nach: Dipl.-Ing. Boris Motko, *Studium des Informationsgehaltes elektrochemischer Rauschsignale für die Sensorik von Korrosionsvorgängen*, **2010**.



ÜBERSICHT METHODEN: ELEKTROCHEMISCHES RAUSCHEN



Abtrennung des Gleichanteils vom Rauschen für die spätere Analyse:



Einteilen in gleich lange, feste Intervalle (z.B. 100 s oder 200 s)

Abziehen des Mittelwerts von I im jeweiligen Intervall von den gemessenen Stromwerten

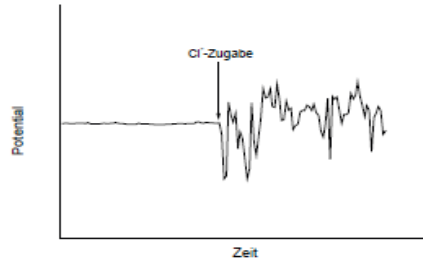
Abziehen des Mittelwerts von I mit „gleitenden Intervallen“ symmetrisch um den jeweiligen I-Wert

$$S = \sqrt{\frac{l}{n-1} \sum_{i=1}^l (x_i - \bar{x})^2}$$

Standardabweichung eines Rauschsignals

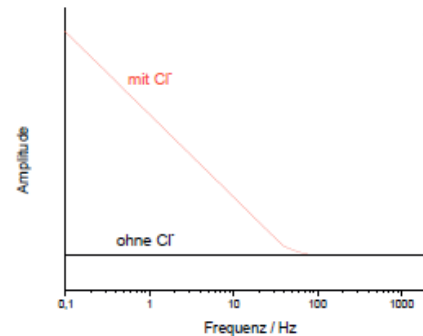


ÜBERSICHT METHODEN: ELEKTROCHEMISCHES RAUSCHEN



Potentialrauschen von Al

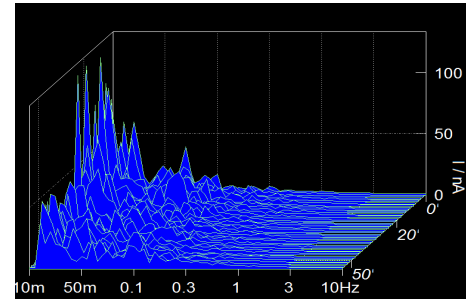
- in dest. Wasser
- bzw. nach Zugabe von Chlorid



Fast-Fourier-Transformation

FFT-Diagramm

- in dest. Wasser
- bzw. nach Zugabe von Chlorid



FFT-Diagramm Darstellung der Software von Zahner
x-Achse in log Hz, z-Achse in s, y-Achse in nA



A. Heyn, J. Göllner, A. Burkert,
Betrachtung zur Auswertung von Rauschmessungen,
Materials and Corrosion **2001**, 52, 406–412.

ÜBERSICHT METHODEN: ELEKTROCHEMISCHES RAUSCHEN

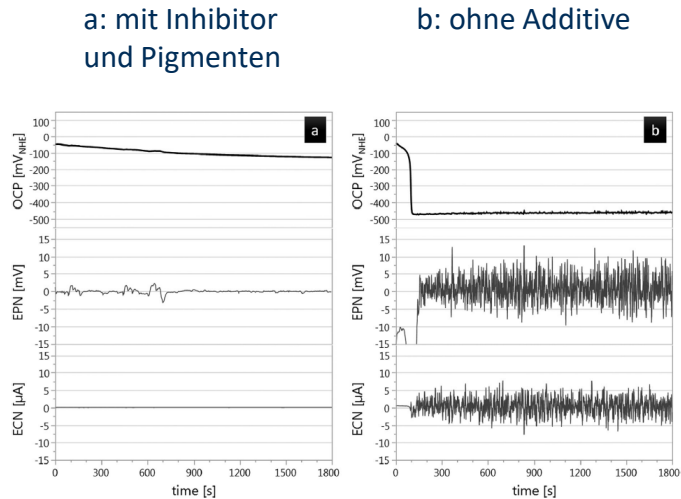


FIGURE 4 Potential, potential noise and current noise of the sensor in an aqueous binder dispersion based on Acronal 80 stirred at 300 rpm, a) with inhibitor and pigment, b) without additives

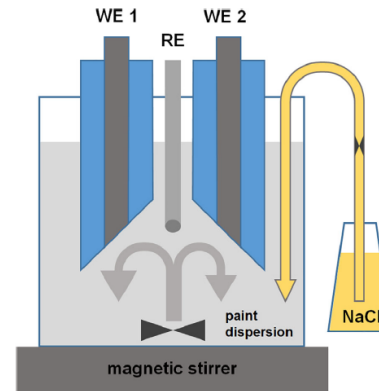


FIGURE 1 Experimental set-up (schematic) for electrochemical investigations in aqueous pigment-binder dispersions. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

Aufbau zur Charakterisierung des **Korrosionsverhaltens von Metallen in wässriger Pigment-Bindemittel-Dispersionen** (Frühphase nach Applikation wässriger Beschichtungsstoffe)

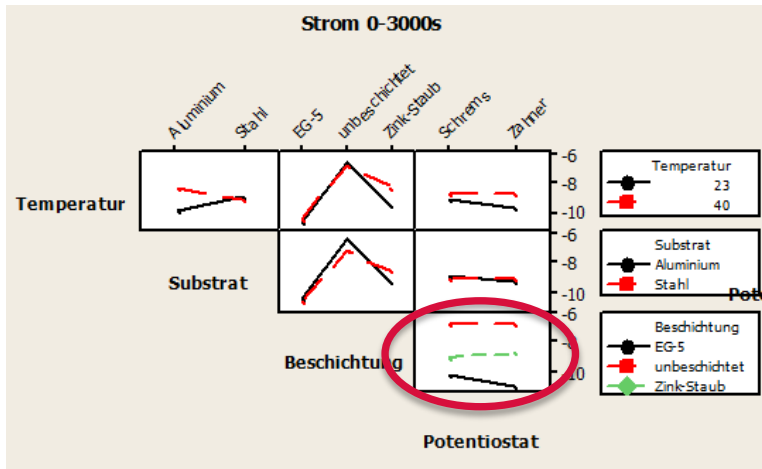
Nach: A. Heyn, P. Rosemann, M. Babutzka, S. Bender, Electrochem. noise of unalloyed steel in mixtures of water-based binders and pigments, *Materials and Corrosion*, 2017, 68, 1295-1301.



ÜBERSICHT METHODEN: ELEKTROCHEMISCHES RAUSCHEN

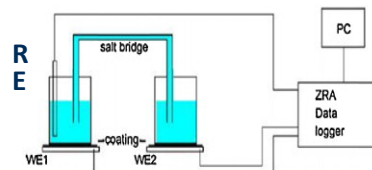
Alexander Moniak: Einflussparameter auf das elektrochemische Rauschen von beschichteten metallischen Substraten; Masterarbeit, HS Esslingen, 2013.

Steffen Weinert: Messsystemanalyse des elektrochemischen Rauschens beschichteter und unbeschichteter Metalle, Bachelorarbeit, HS Esslingen, 2014



Einflussfaktor	Stufen	Ergebnis
Substrate	Aluminium, Stahl	Nicht signifikant
Beschichtungen	unbeschichtet, Acryl-PUR-Deckbeschichtung, Epoxid-Zinkstaub-Grundbeschichtung	Signifikanter Einfluss
Schichtdicke	60 µm, 80 µm	Nicht signifikant
Temperatur	23 °C, 40 °C	Hat Einfluss (WW unklar)
Potentiostat	von zwei verschiedenen Firmen	Nicht signifikant
Bediener	2 Personen	Nicht signifikant

Wechselwirkung **Standardabweichung Strom** für Beschichtung EG-5 und Beschichtung Zink-Staub ohne Defekte



Elektrolyt: 0,1 M NaCl-Lösung
RE: Ag/AgCl (3 M KCl)
Frequenz: 0,01 Hz – 10 Hz
Messdauer: 56 Min
Fläche der WEs: je 0,4 cm²



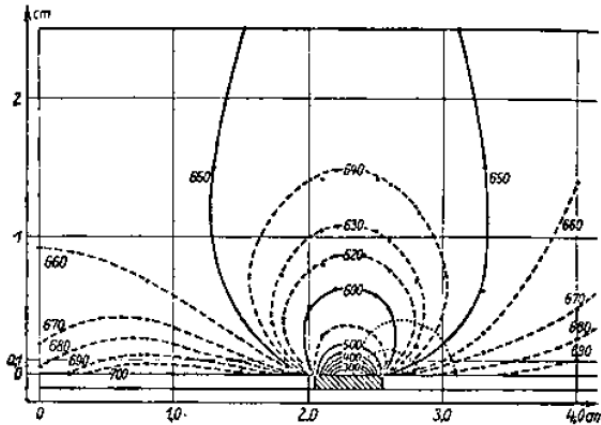
ÜBERSICHT METHODEN: **SRET UND SVET**

Literaturtipp:

A.C.Bastos, M.C.Quevedo, O.V.Karavai,
M.G.S.Ferreira, JECS, 164, C973, 2017.

Scanning Reference Electrode (SRET) Scanning Vibrating Reference Electrode (SVET)

- I Einführung 1974: Jaffe und Nuccitelli, Untersuchung lebender Zellen
- I Ab 1980: H. Isaacs et al., Korrosionsuntersuchungen



Potentialverteilung einer Pt-Kathode auf einer Zn-Anode in 0,05 M HCl

Nach: H.S.Isaacs, Localized Corrosion, p. 158, NACE, Houston, TX, 1974.

Ionen-Fluss im Elektrolyt zwischen anodischen und kathodischen Stellen



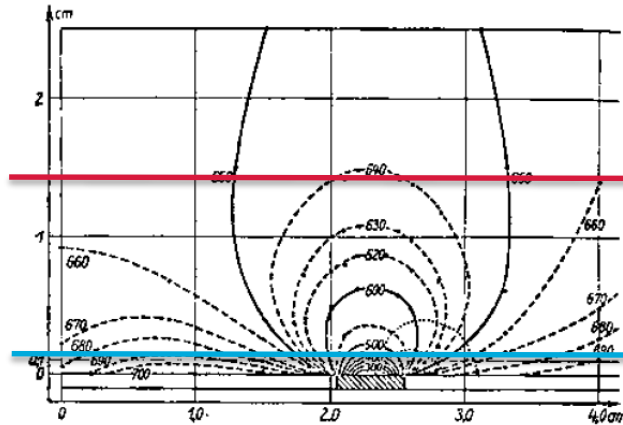
Potentialfeld, so dass die Potential-Linien und die Linien des Ionen-Stroms senkrecht zueinander stehen



ÜBERSICHT METHODEN: SRET UND SVET

Scanning Reference Electrode (SRET)

- Vorläufer-Methode von SVET
- ursprünglich von Uniscan Instruments vertrieben
- kann anodische und kathodische Stellen identifizieren
- kann zur Messung von Korrosionsstromdichten verwendet werden
- in-situ Methode, die den Korrosionsvorgang nicht verändert



Potentialverteilung einer Pt-Kathode auf einer Zn-Anode in 0,05 M HCl
Nach: H.S.Isaacs, Localized Corrosion, p. 158, NACE, Houston, TX, 1974.

Potentialfeld wird erfasst durch 2 Referenzelektroden

- mit größerem Abstand von der Grenzfläche (cm)

- nahe der Grenzfläche

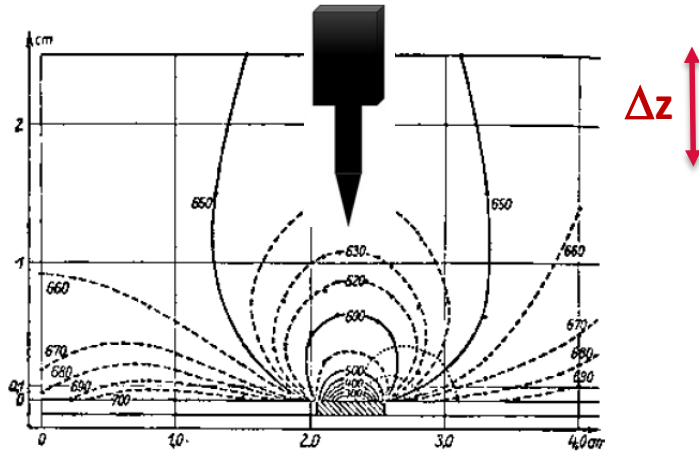
Aufnahme einer x-y-Verteilung durch Scan-Modus der Sonden



ÜBERSICHT METHODEN: SRET UND SVET

Scanning Vibrating Reference Electrode (SVET)

- besseres Signal-Rausch-Verhältnis als SRET



Potentialverteilung einer Pt-Kathode auf einer Zn-Anode in 0,05 M HCl

Nach: H.S.Isaacs, Localized Corrosion, p. 158, NACE, Houston, TX, 1974.

Vibration der Sonde in z-Richtung
senkrecht zur Oberfläche der Probe



Potentialverteilung an dieser Stelle im Elektrolyten



Stromdichte in der Lösung an dieser Stelle:

$$i = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial V}{\partial l}$$

mit

i = Stromdichte (A/cm²)

ρ = Elektrolytwiderstand (Ω ·cm²)

$\frac{\partial V}{\partial l}$ = Potentialgradient in der

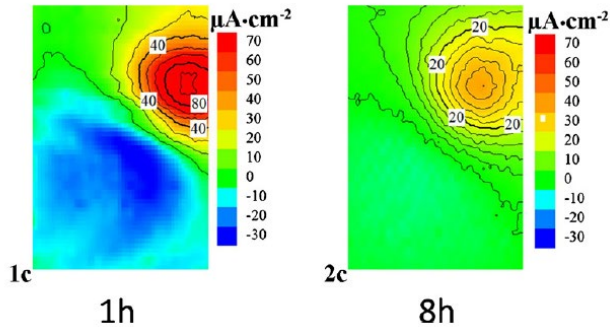
$\frac{\partial V}{\partial l}$ Richtung des Stromflusses (V/cm)



ÜBERSICHT METHODEN: SRET UND SVET

Scanning Reference Electrode (SRET) Scanning Vibrating Reference Electrode (SVET)

- I Anwendungen z.B.
- I Lokale Korrosionserscheinungen
- I Wirkung von SAMs (Self assembling monolayers)
- I **Wirkung selbstheilender Beschichtungen**



SVET: Stromdichteverteilung in 0,05 M NaCl

M1 = Stahl / 22 μm Zn/ Grundbeschichtung,
modifiziert mit Halloysites-Nanocontainern/
2-Mercaptobenzothiazole (MBTA)

1 h: Hohe Stromdichten

$$i_{\text{anodisch}} \cong +80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

$$i_{\text{kathodisch}} \cong -30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

8 h: Hohe Stromdichten

$$i_{\text{anodisch}} \cong 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

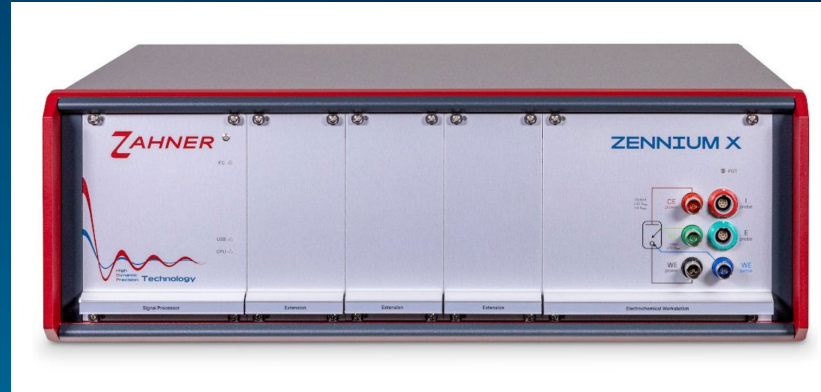
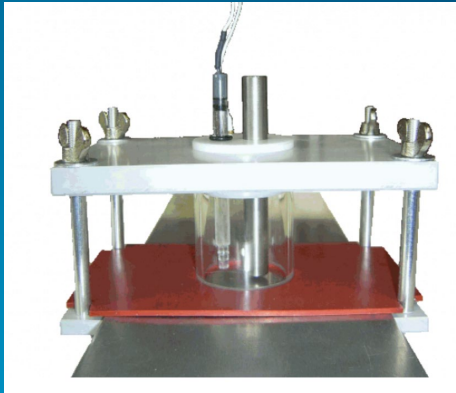
$$i_{\text{kathodisch}} \cong -10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

Nach:

M. Taryba, S.V. Lamaka, ... G. Grundmeier,
The combined use of scanning vibrating
electrode techniques and micro-
potentiometry to assess the self-repair
processes in defects on „smart“ coatings
applied to galvanized steel, *Electrochimica
Acta* 56, 4475-4488, 2011.



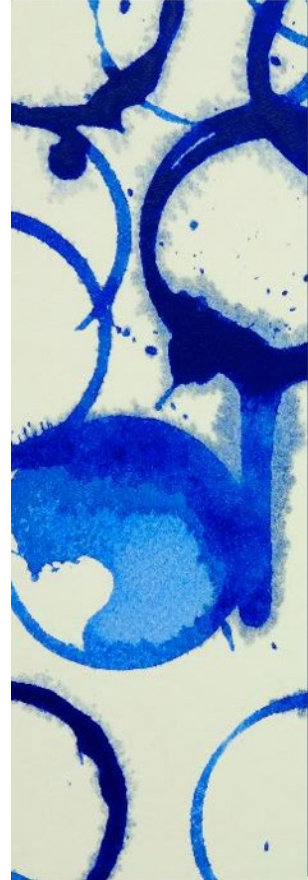
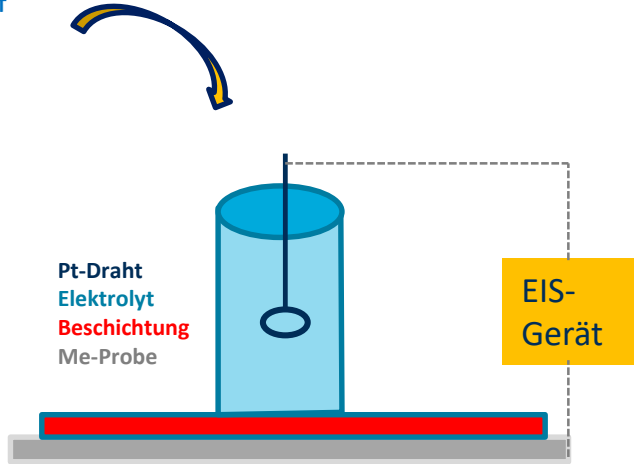
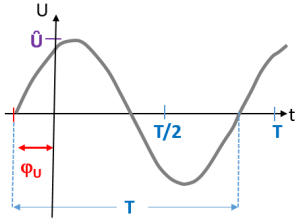
ÜBERSICHT METHODEN: ELEKTROIMPEDANZSPEKTROSKOPIE (EIS)



<https://zahner.de/products-details/potentiostats/zennium-x>

Messprinzip der EIS:

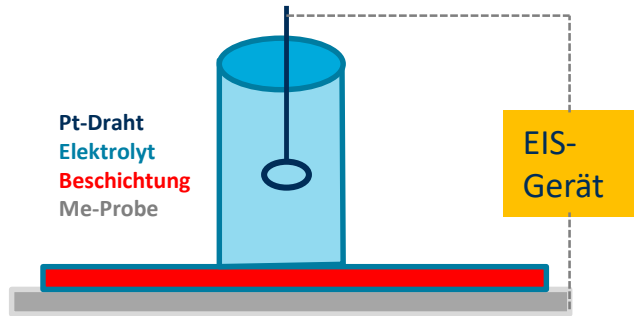
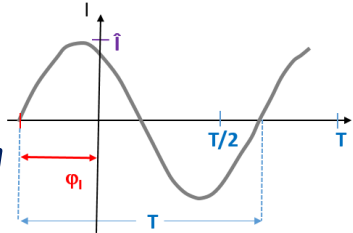
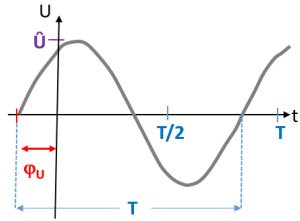
Störung: Wechselspannung



Messprinzip der EIS:

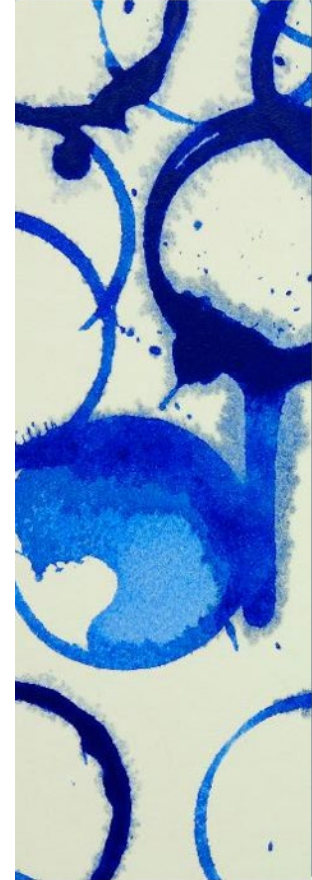
Störung: Wechselspannung

Antwort: Wechselstrom



$U(t)$ mit
Periode T (Frequenz $f=1/T$)
Amplitude \hat{U}
Phasenverschiebung φ_U

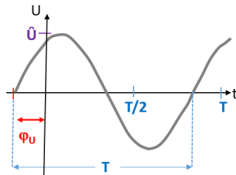
$I(t)$ mit
Periode T (Frequenz $f=1/T$)
Amplitude \hat{I}
Phasenverschiebung φ_I



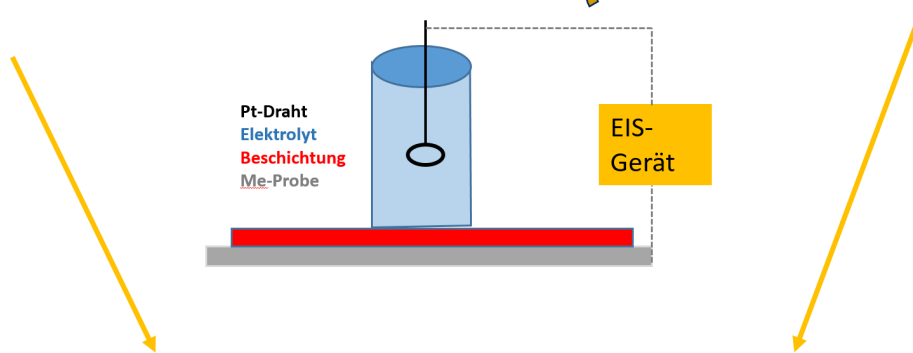
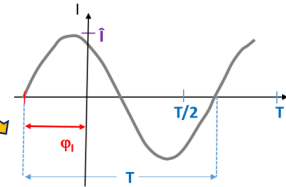
ÜBERSICHT METHODEN: ELEKTROIMPEDANZSPEKTROSKOPIE (EIS)

Prinzip der EIS:

Störung: Wechselspannung



Antwort: Wechselstrom

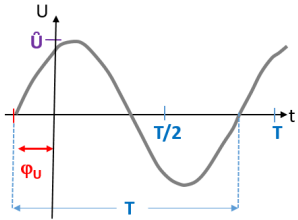


Berechnung der Impedanz $Z(f)$ = Wechselstromwiderstand
Experiment bei verschiedenen Frequenzen f wiederholen
Spektrum $Z(f)$: Impedanz als Funktion der Frequenz

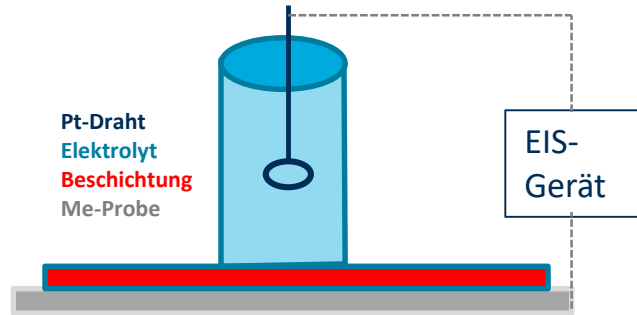
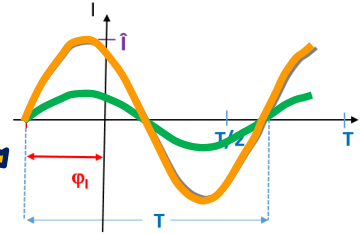


Erste intuitive Beurteilung:

Störung: Wechselspannung



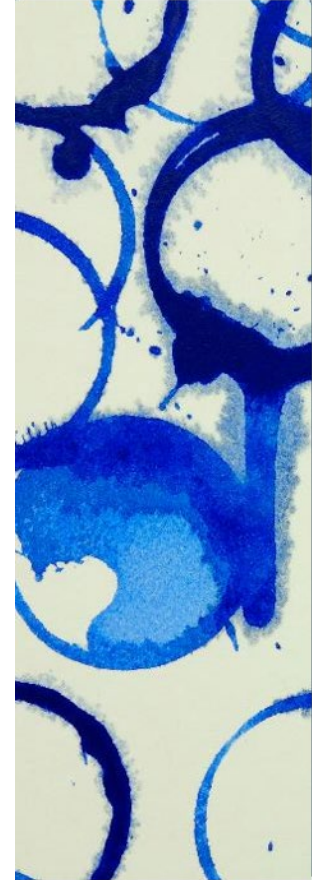
Antwort: Wechselstrom



Gute Beschichtung:
Es resultiert wenig
Strom

Schlechte Beschichtung:
Es resultiert viel
Strom

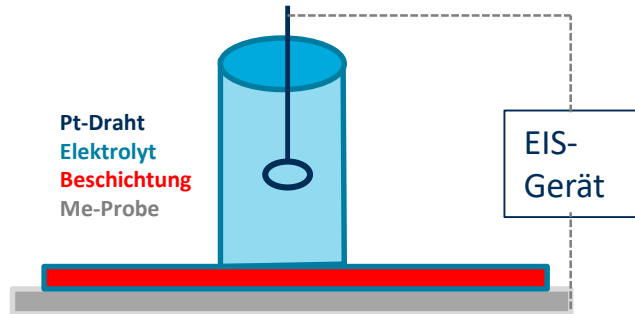
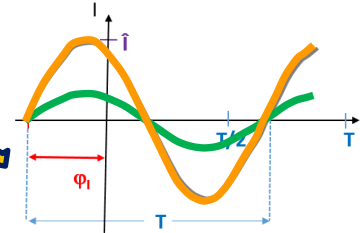
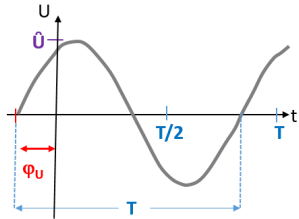
Amplitutenverhältnis
 \hat{U} / \hat{I}
ist wichtig.



Erste intuitive Beurteilung:

Störung: Wechselspannung

Antwort: Wechselstrom

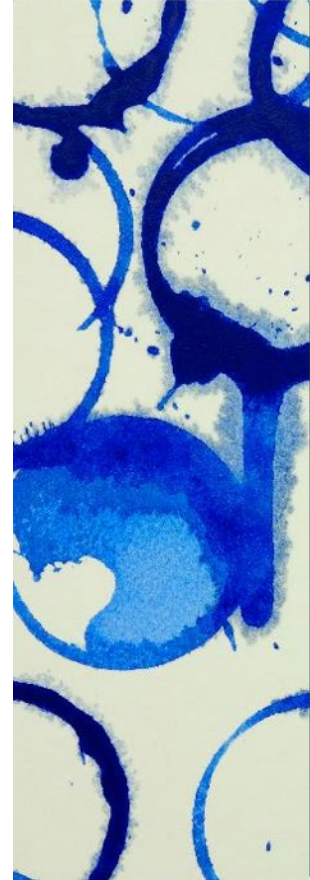


Gute Beschichtung:
Es resultiert wenig
Strom

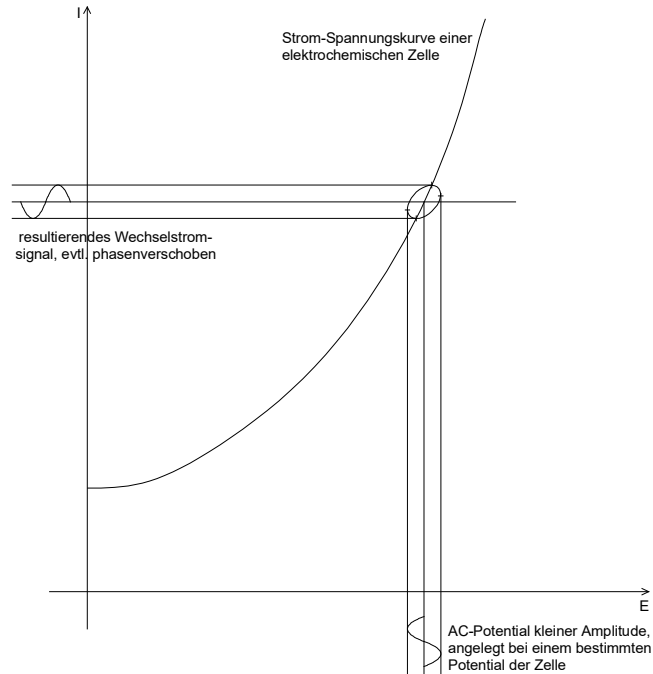
Schlechte Beschichtung:
Es resultiert viel
Strom

Amplitudenverhältnis
 \hat{U} / \hat{I}
ist wichtig.

Betrag der Impedanz $|Z| = \text{Amplitudenverhältnis } \hat{U} / \hat{I}$
Phase der Impedanz $\varphi = \text{Phasendifferenz } \varphi_U - \varphi_I$



LISSAJOUS-FIGUREN



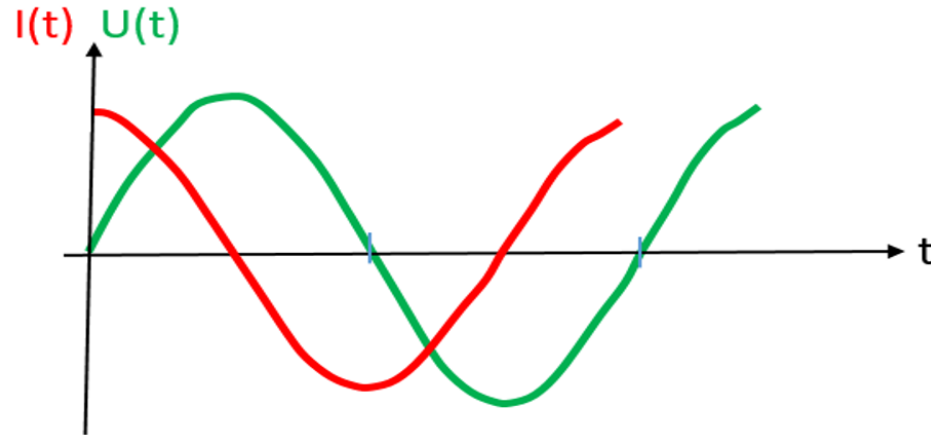
Wird das einer elektrochemischen Zelle aufgeprägte Sinussignal auf die x-Achse eines kartesischen Koordinatensystems projiziert, und das resultierende Antwortsignal auf die y-Achse, so erhalten wir ein Oval.



WAS IST „IMPEDANZ“?

1. Idee zur Definition mit reellen Funktion $U(t)$ und $I(t)$:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)}$$



Fazit: $Z = \frac{U(t)}{I(t)}$ ergibt alle Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$ je nach Zeit t
bzw. ist gar nicht definiert.

Definition macht so keinen Sinn!



Mathematische Beschreibung von $U(t)$ als **komplexe Exponential-Funktion nach Euler**

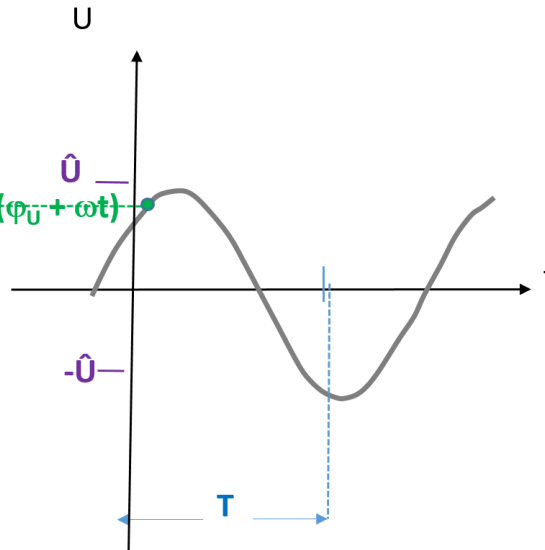
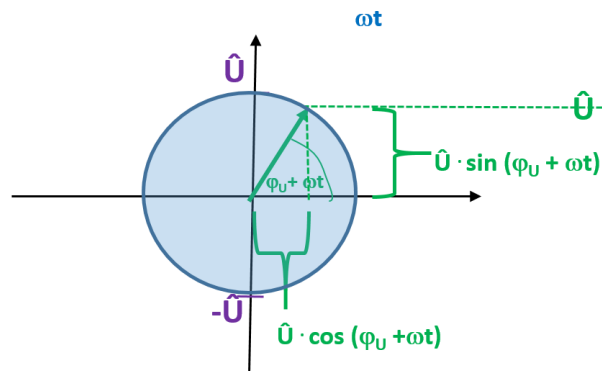
Im Kreis mit Radius \hat{U}

mit Startwinkel φ_U zur Zeit $t=0$
und Rotationsgeschwindigkeit ωt

Zur Zeit $t = \varphi_U + \omega t$



$$U(t) = \hat{U} \cdot \sin(\varphi_U + \omega t)$$



$$\begin{aligned} U(t) &= \hat{U} \cdot e^{j(\omega t + \varphi_U)} \\ &= \hat{U} \cdot e^{j\varphi_U} \cdot e^{j\omega t} \end{aligned}$$



WAS IST „IMPEDANZ“?

2. IDEE ZUR DEFINITION MIT KOMPLEXEN FUNKTIONEN $U(t)$ UND $I(t)$: $Z = \frac{U(t)}{I(t)}$

Für den Quotienten $u(t) / i(t)$ gilt dann:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{\hat{U} \cdot e^{j(\varphi_u + \omega t)}}{\hat{I} \cdot e^{j(\varphi_i + \omega t)}} = \frac{\hat{U} \cdot e^{j\varphi_u} \cdot e^{j\omega t}}{\hat{I} \cdot e^{j\varphi_i} \cdot e^{j\omega t}} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \cdot e^{j(\varphi_u - \varphi_i)}$$

➔ Der Quotient

- ist unabhängig von der Zeit.
- gibt auf einfache Weise die Beziehung zwischen Strom und Spannung wieder
(entsprechend dem Ohm'schen Gesetz).
- ist selbst eine komplexe Größe.



WAS IST „IMPEDANZ“?

2. IDEE ZUR DEFINITION MIT KOMPLEXEN FUNKTIONEN $U(t)$ UND $I(t)$: $Z = \frac{U(t)}{I(t)}$

Für den Quotienten $u(t) / i(t)$ gilt dann:

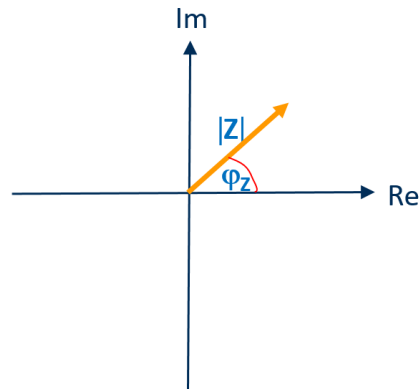
$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{\hat{u} \cdot e^{j(\varphi_u + \omega t)}}{\hat{i} \cdot e^{j(\varphi_i + \omega t)}} = \frac{\hat{u} \cdot e^{j\varphi_u} \cdot e^{j\omega t}}{\hat{i} \cdot e^{j\varphi_i} \cdot e^{j\omega t}} = \frac{\hat{u}}{\hat{i}} \cdot e^{j(\varphi_u - \varphi_i)}$$

Betrag der Impedanz:

$$|Z| = \frac{\hat{u}}{\hat{i}}$$

Phase der Impedanz:

$$\varphi(Z) = \varphi_u - \varphi_i$$

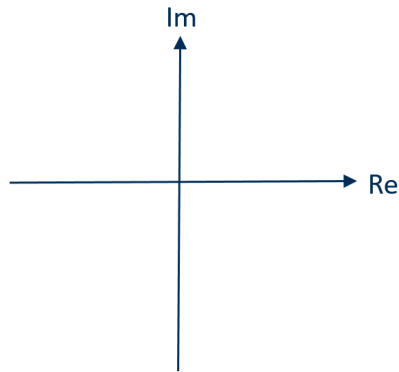


WAS IST „IMPEDANZ“?

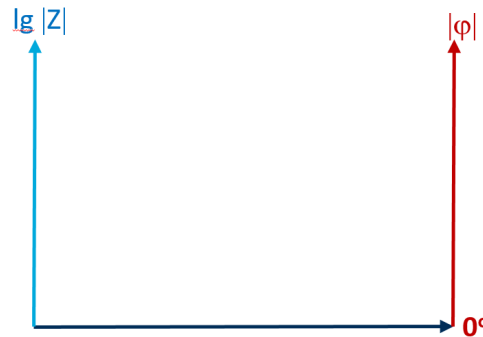
2. IDEE ZUR DEFINITION MIT KOMPLEXEN FUNKTIONEN $U(t)$ UND $I(t)$: $Z = \frac{U(t)}{I(t)}$

Graphische Darstellung der Impedanz Z

Nyquist-Diagramm



Bode-Diagramm



Unterschied:
Kurven sind um $\lg 2\pi$
rechts/links-verschoben

$$\left. \begin{array}{l} \lg f \\ \text{oder} \\ \lg \omega = \lg 2\pi f \\ = \lg 2\pi + \lg f \end{array} \right\}$$





Contents lists available at ScienceDirect

Progress in Organic Coatings

journal homepage: www.elsevier.com/locate/porgcoat



Critical view of the results of the 2nd international round-robin test on EIS measurements of organic coatings

Mirdash Bakalli ^{a,*}, Patrick Keil ^b, Werner Strunz ^c, Thomas Broecker ^b, Rainer Herrmann ^b, Joerg Vogelsang ^a

^a Sika Technology AG, Zurich, Switzerland

^b BASF Coatings GmbH, Muenster, Germany

^c ZAHNER-elektrok GmbH & Co. KG, Kronach, Germany

41:25

DEUTSCHE NORM

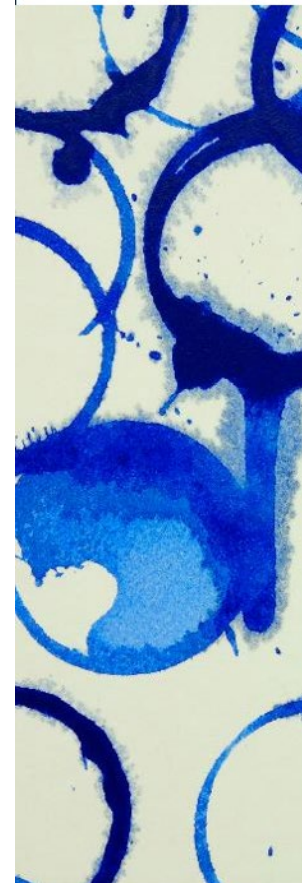
Dezember 2016

	DIN EN ISO 16773-2	DIN
ICS 87.040	Ersatz für DIN EN ISO 16773-2:2007-07	
<p>Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben – Teil 2: Datenerfassung (ISO 16773-2:2016); Deutsche Fassung EN ISO 16773-2:2016</p> <p>Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on coated and uncoated metallic specimens – Part 2: Collection of data (ISO 16773-2:2016); German version EN ISO 16773-2:2016</p>		

TECHNISCHER REPORT

Mai 2023

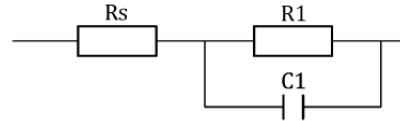
	DIN CEN ISO/TR 5602	DIN
ICS 87.040		
<p>Fehlerquellen bei der Anwendung elektrochemischer Impedanzspektroskopie bei der Untersuchung von Beschichtungen und anderer Stoffe (ISO/TR 5602:2021); Deutsche Fassung CEN ISO/TR 5602:2022</p> <p>Sources of error in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the investigation of coatings and other materials (ISO/TR 5602:2021); German version CEN ISO/TR 5602:2022</p>		



EIS: PRÜFEN VON APPARATUR UND ZELL-AUFBAU

Vertrauenstest

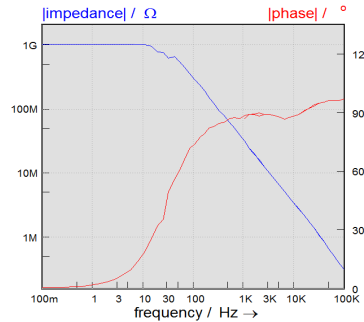
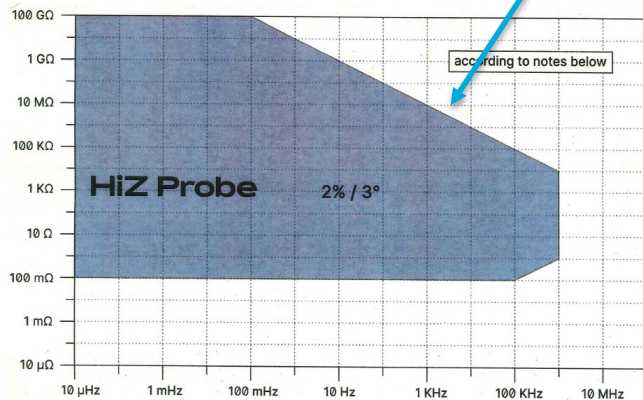
für potentiostatisch geregelte EIS-Messungen
bei Systemen mit hoher Impedanz ($> 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$)



Legende

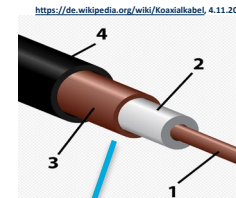
R1 50 GΩ
C1 150 pF
Rs 50 Ω

Prüfung mit offenen Leitungen: Grenzen des Mess-Systems



1 GOhm Widerstand
EIS 2, gemessen mit HIZ

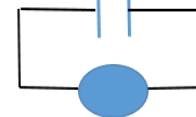
last record
SEP_03_2021
Potential:
0.002V, Amplif: 5mV
Current:
2.1642pA
Temperature:
-0.6+-0.1C
Time:
13:58:07 - 14:03:50



<https://de.wikipedia.org/wiki/Koaxialkabel>, 4.11.2021

Kabel

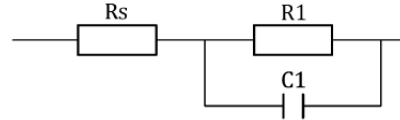
Untersuchtes
System



EIS: PRÜFEN VON APPARATUR UND ZELL-AUFBAU

Vertrauenstest

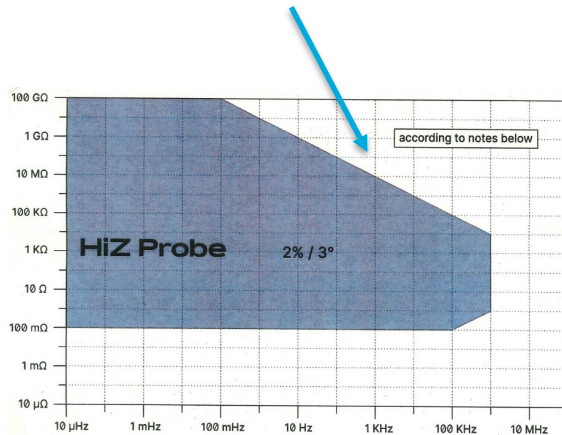
für potentiostatisch geregelte EIS-Messungen
bei Systemen mit hoher Impedanz ($> 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$)



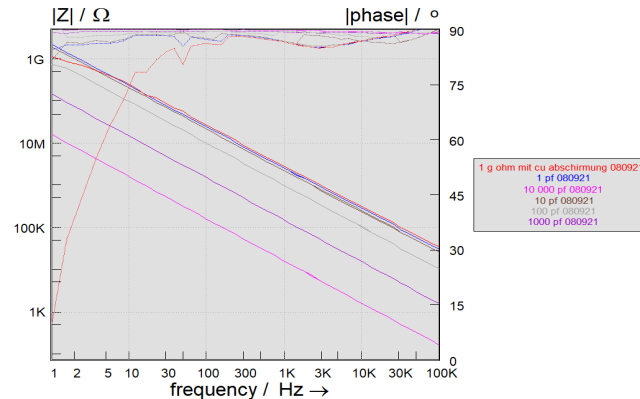
Legende

R1 50 GΩ
C1 150 pF
Rs 50 Ω

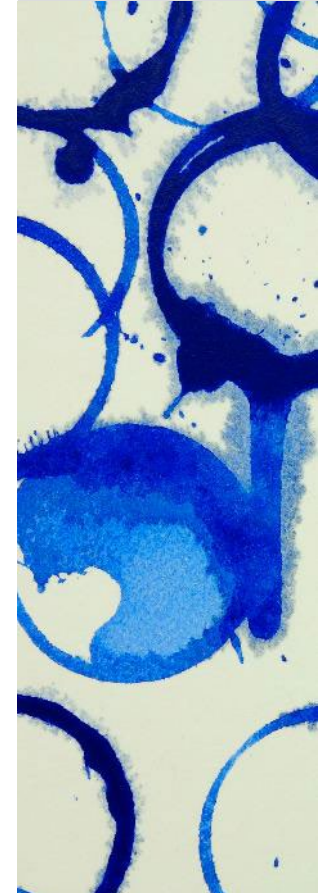
Prüfung mit offenen Leitungen: Grenzen des Mess-Systems



Prüfung mit verschiedenen Kondensatoren: Grenzen des Mess-Systems



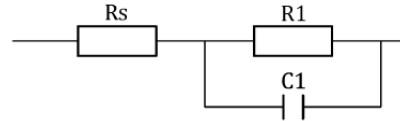
System	Kapazität gefittet in pF
10 000 pF	9849,00
1000 pF	1054,00
100 pF	160,00
10 pF	72,00
1 pF	62,00
Kabel mit Cu-Abschirmung, plus R mit 1 GOhm	55,00



EIS: PRÜFEN VON APPARATUR UND ZELL-AUFBAU

Vertrauenstest

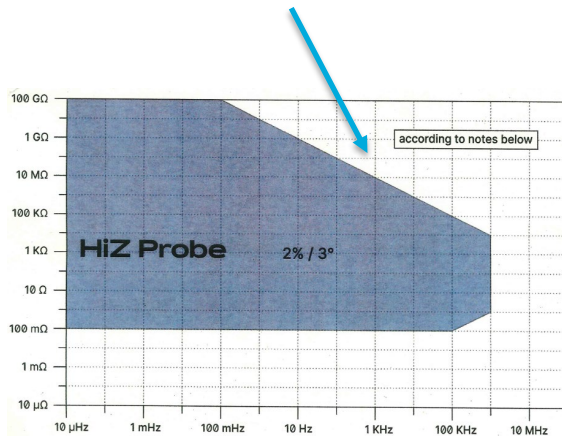
für potentiostatisch geregelte EIS-Messungen
bei Systemen mit hoher Impedanz ($> 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$)



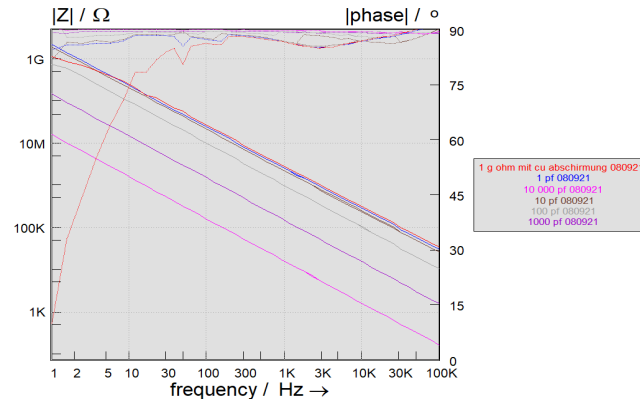
Legende

R1 50 GΩ
C1 150 pF
Rs 50 Ω

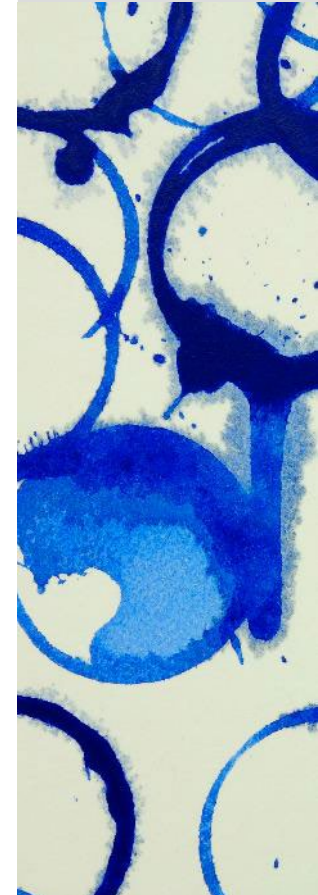
Prüfung mit offenen Leitungen: Grenzen des Mess-Systems



Prüfung mit verschiedenen Kondensatoren: Grenzen des Mess-Systems



System	Kapazität gefittet in pF
10 000 pF	9849,00
1000 pF	165,00
100 pF	160,00
10 pF	72,00
1 pF	62,00
Kabel mit Cu-Abschirmung, plus R mit 1 GOhm	55,00



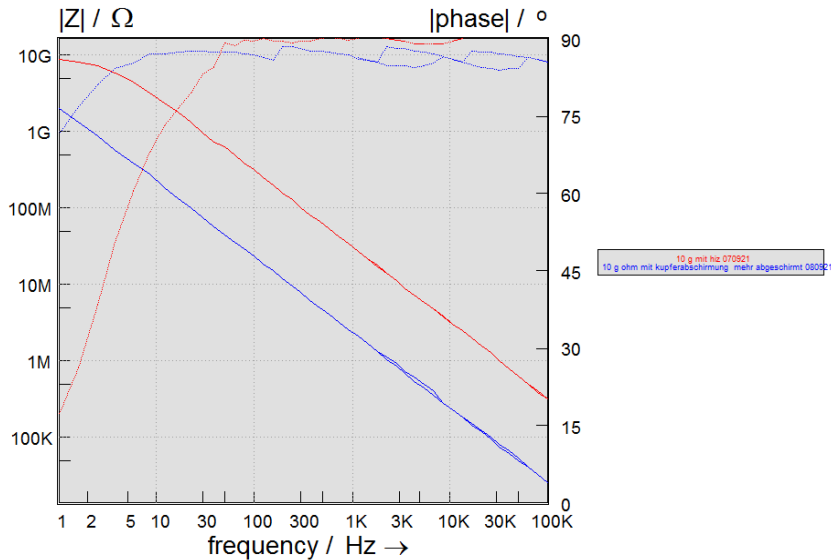
ÜBERSICHT METHODEN: ELEKTROIMPEDANZSPEKTROSKOPIE (EIS)

Die Grenzen der Messbarkeit können durch Einsatz anderer Kabel und einer Strom-verstärkenden **HIZ-Probe** erweitert werden:

Ohm'scher Widerstand mit **10 GOhm** gemessen mit EIS 2,

rot: mit HIZ-Probe

blau: ohne HIZ-Probe
Cu-Kabel mit Abschirmung

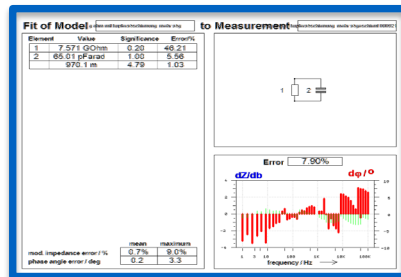
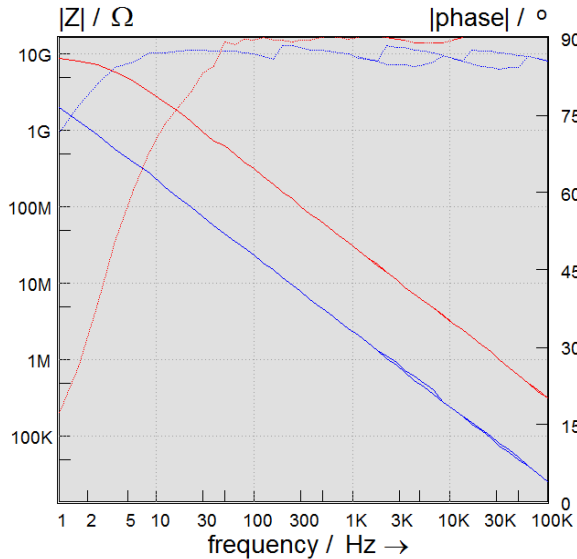
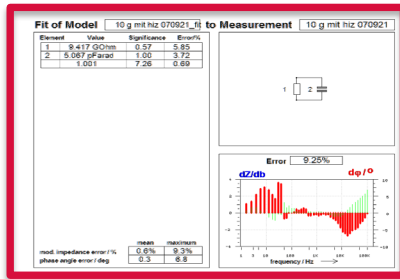


ÜBERSICHT METHODEN: ELEKTROIMPEDANZSPEKTROSKOPIE (EIS)

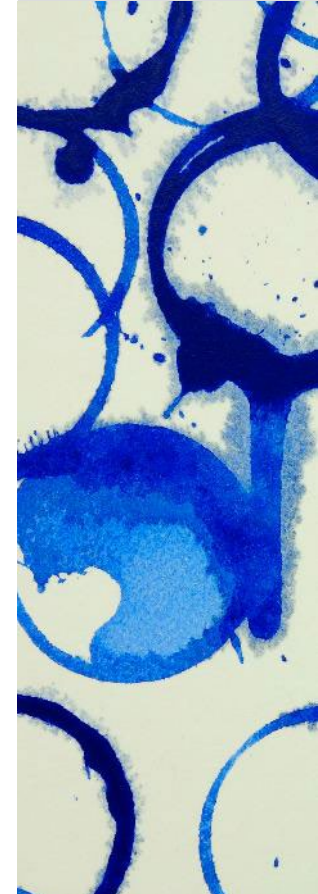
Die Grenzen der Messbarkeit können durch Einsatz anderer Kabel und einer Strom-verstärkenden **HIZ-Probe** erweitert werden:

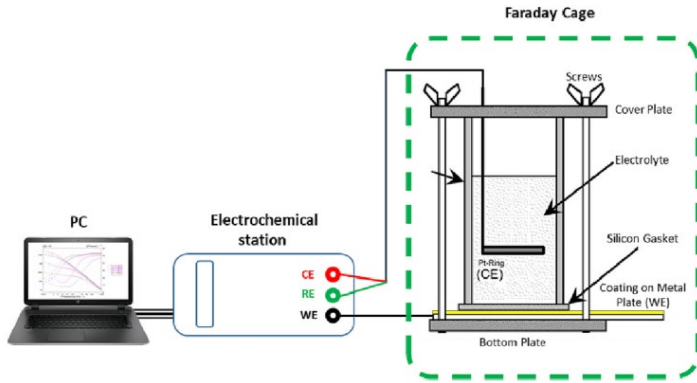
Ohm'scher Widerstand mit **10 GOhm** gemessen mit EIS 2,

rot: mit HIZ-Probe → R_p ca. **10 GΩ**



blau: ohne HIZ-Probe,
Cu-Kabel mit Abschirmung
→ R_p ca. **7,5 GΩ (falsch!)**





a) Eine Referenzelektrode würde näher an der Gegenelektrode angeordnet sein als bei der Arbeitselektrode

b) Die Referenzelektrode ist von der Gegenelektrode nur durch einen geringen Elektrolytwiderstand getrennt, während die Arbeitselektrode durch das mehr oder weniger isolierende Beschichtungs-/Porensystem elektrisch von der RE getrennt ist.

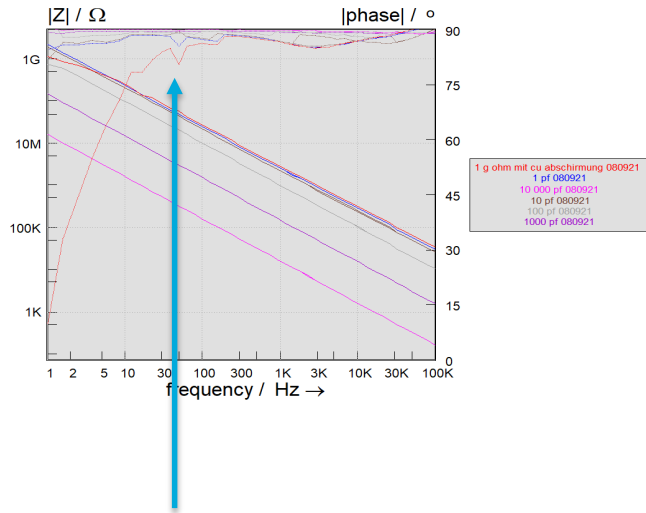
c) Eine Referenzelektrode würde also eher das Potential der Gegenelektrode anzeigen als - wie gewünscht - das Potential der Arbeitselektrode.

d) Da eine Referenzelektrode außerdem eine eigene potentialbildende Reaktion hat, kann sie zu zusätzlichem Rauschen führen.

Hinweise z.B. zu

- **Elektrochemische Zelle:**
 - **2-Elektrodensystem**
 - **Keine zu langen Kabel**
 - **Keine Korrodierten Anschlüsse**
 - **Faraday-Käfig**
- Belastete Fläche
- Elektrolyt
- Erdung
- Abschirmung
- Kabelverbindungen
- Konditionierung der Proben
- Temperatur bei der Messung
- Anzahl der Proben und Reproduktion von Ergebnissen
- Frequenzspektrum
- Gleichspannungspotential



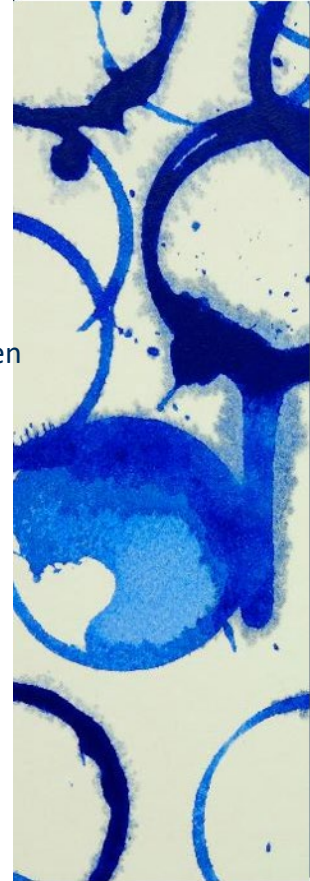


Störung bei der Netz-Frequenz
von ca. 50 Hz

d.h.
unzureichende Abschirmung
mit Faraday-Käfig

Hinweise z.B. zu

- **Elektrochemische Zelle: 2-Elektrodensystem**
- Belastete Fläche
- Elektrolyt
- Erdung
- Abschirmung
- Kabelverbindungen
- Konditionierung der Proben
- Temperatur bei der Messung
- Anzahl der Proben und Reproduktion von Ergebnissen
- Frequenzspektrum
- Gleichspannungspotential



Zur aufzuprägenden Gleichspannung:

- Wie bereits dargelegt, wird das gemessene Potenzial nicht von der Arbeitselektrode selbst dominiert
- Solange das System linear auf die Erregung reagiert, ist die Gleichstromvorspannung nicht entscheidend und kann als nicht relevant angesehen werden, solange die Beschichtung intakt ist und der Frequenzbereich keine sehr niedrige Frequenzen umfasst.
- Das lineare Verhalten des untersuchten Systems wurde in Vorversuchen überprüft und bestätigt.
- Ein lineares Verhalten von hochohmigen Schichtsystemen für einen großen Bereich von Erregungspotentialen ist in der Literatur gut bekannt.



DC-Bias := 0 V

oder entsprechend dem E_{korr} des Substrats

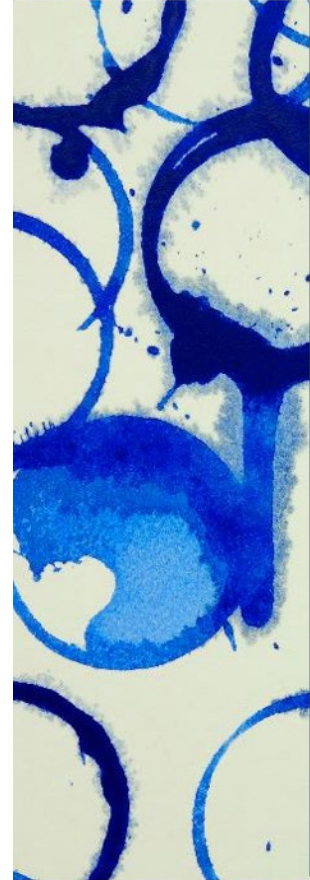
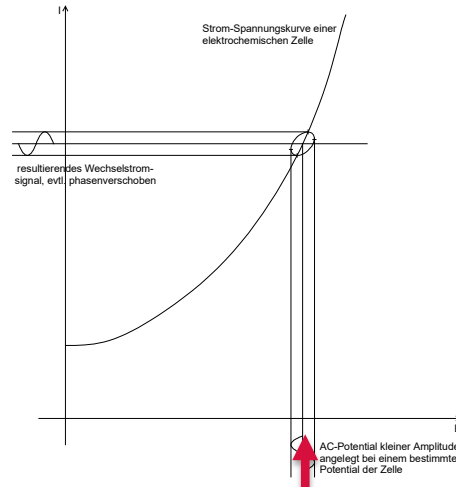
Frequenz: 100 kHz – 10 mHz

Amplitude von $U = 20 \text{ mV}$

10 Punkte pro Frequenz-Dekade

Hinweise z.B. zu

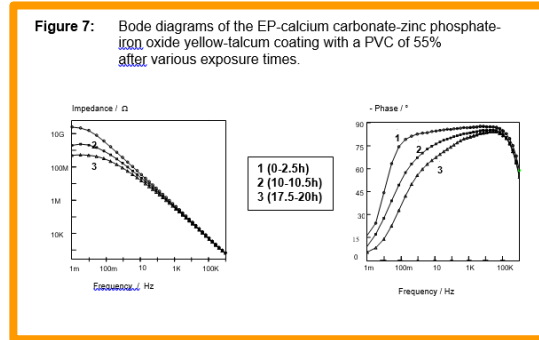
- Elektrochemische Zelle
- Belastete Fläche
- Elektrolyt
- Erdung
- Abschirmung
- Kabelverbindungen
- Konditionierung der Proben
- Temperatur bei der Messung
- Anzahl der Proben und Reproduktion von Ergebnissen
- Frequenzspektrum
- **Gleichspannungspotential**



Auswertung:

- Berechnung der Impedanz (Wechselstromwiderstand) für jede Frequenz des Wechselspannungssignals

Spektrum $Z(f)$



Betrag $|Z|$

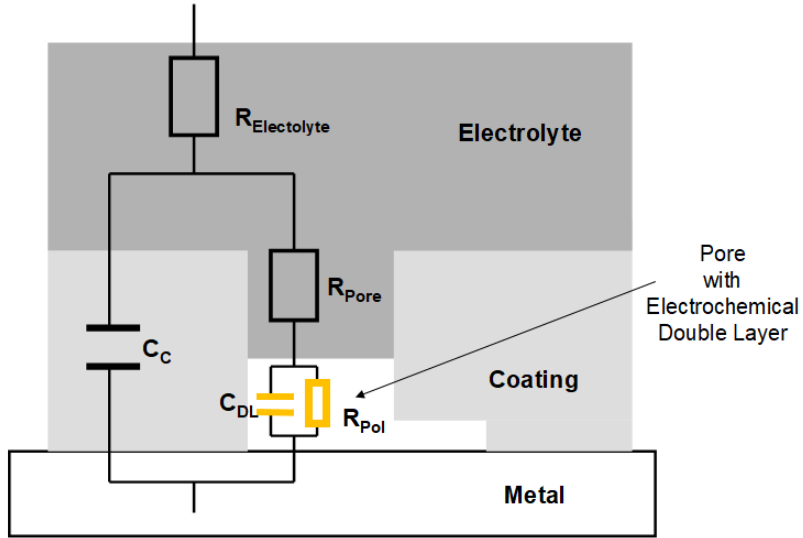
Phase φ

als Funktion der Frequenz f

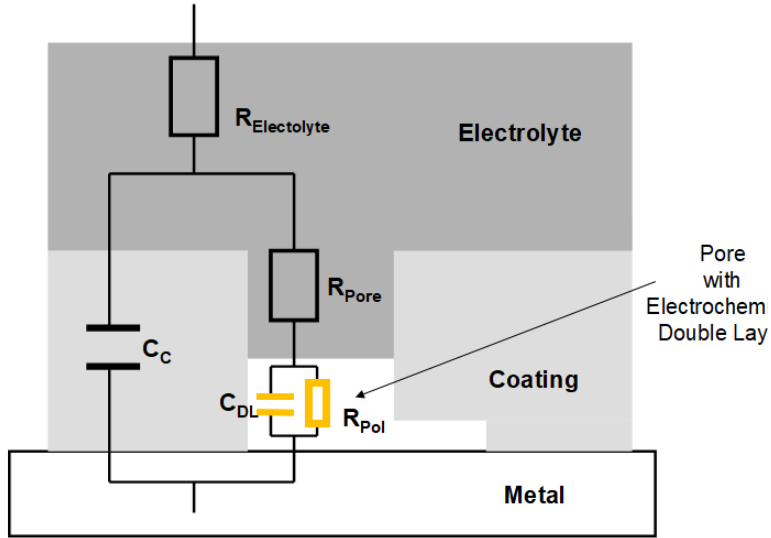
- Erstellen von Modellvorstellungen über das untersuchte System → Ersatzschaltbild
= Modellschaltung von elektrischen Bauteilen, z.B. aus
 - Widerständen
 - Kondensatoren
 - Spulen
 - usw.



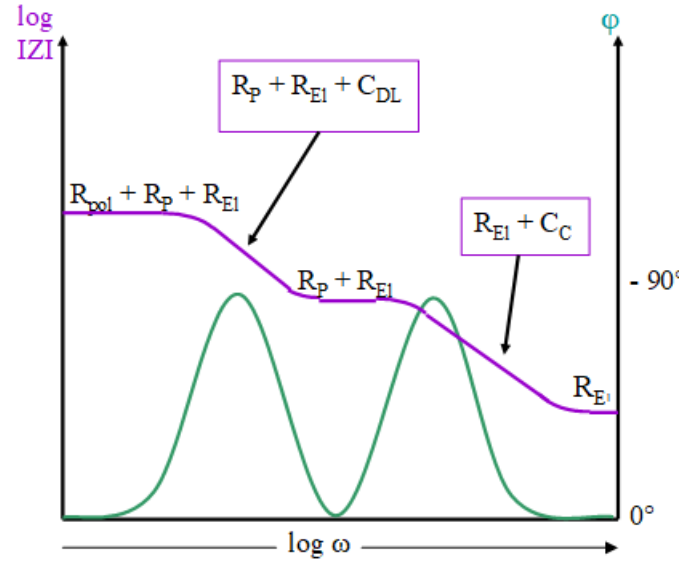
ALLGEMEIN VERWENDETES ERSATZSCHALTBILD



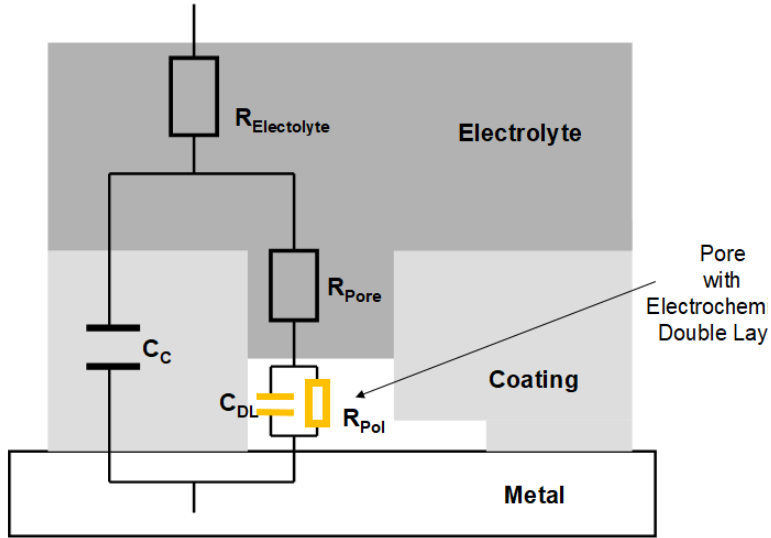
ALLGEMEIN VERWENDETES ERSATZSCHALTBILD



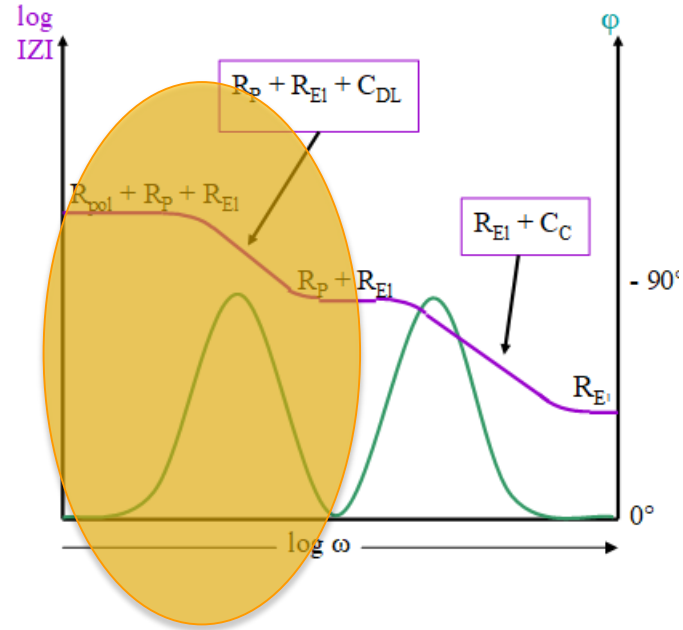
ZUGEHÖRIGES BODE-DIAGRAMM



ALLGEMEIN VERWENDETES ERSATZSCHALTBILD



ZUGEHÖRIGES BODE-DIAGRAMM



Falls R_p hoch genug ist,
ist die **Elektrochemische Doppelschicht** nicht sichtbar.

Wie erhält man die Kennwerte der Beschichtung aus der Impedanzmessung?

Fit-Prozedur

Annahme eines Ersatzschaltbildes



Annahme von Kennwerten für jedes Bauteil des Ersatzschaltbildes



Berechnung der theoretischen Kurve $Z(f)$



Vergleich von $Z(f)_{\text{berechnet}}$ und $Z(f)_{\text{gemessen}}$



Übereinstimmung zu schlecht



Ablehnen des Ersatzschaltbildes und der Kennwerte als passend zum untersuchten System

Änderung der Kennwerte



Übereinstimmung gut genug



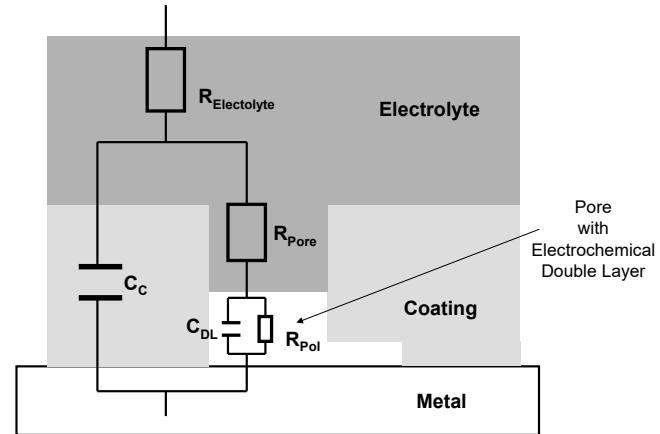
Annehmen des Ersatzschaltbildes und der Kennwerte als passend zum untersuchten System



Ende



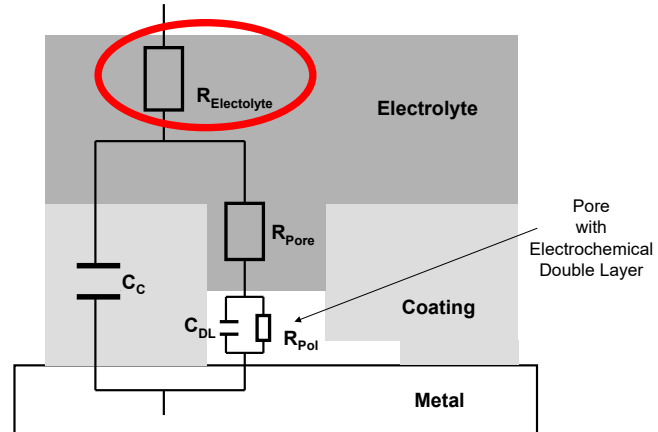
WELCHE KENNWERTE KENNZEICHNEN „GUTE“ KORROSIONSSCHUTZ-BESCHICHTUNGEN?



WELCHE KENNWERTE KENNZEICHNEN „GUTE“ KORROSIONSSCHUTZ-BESCHICHTUNGEN?

Elektrolyt-Widerstand R_{EI} :

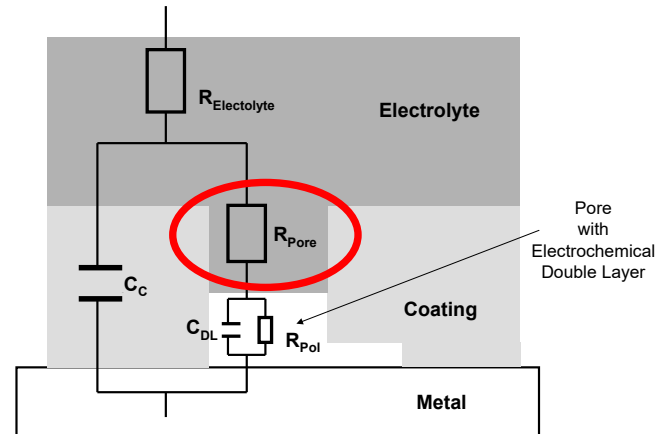
Nicht geeignet



WELCHE KENNWERTE KENNZEICHNEN „GUTE“ KORROSIONSSCHUTZ-BESCHICHTUNGEN?

Poren-Widerstand R_p :

- entspricht Widerstand gegen eindringende Ladung
- Sollte möglichst **groß** sein



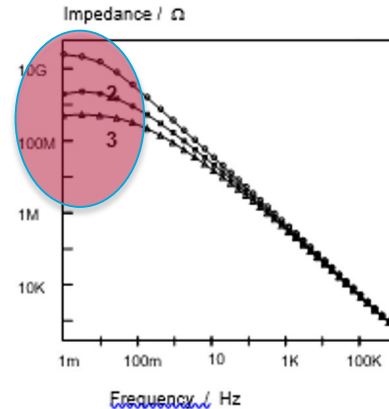
BEDEUTUNG DES PORENWIDERSTANDS (EIS)

- Stahl
- EP- oder EP-Polyamid-Beschichtung, 20-185 μm Dicke
- Mit bzw. ohne Pigmente
- 550 Tage Auslagerung in künstlichem Seewasser und Vergleich mit EIS-Ergebnissen

Ergebnisse:

- Der niederfrequente Teil des EIS-Spektrums korreliert am besten mit den Ergebnissen der praktischen Auslagerung, d.h. bei Modellierung mit Ersatzschaltbildern ist der Porenwiderstand R_p am wichtigsten.

“In particular, coating resistance, ..., and low frequency impedance data determined at exposure times ranging from 2 to 200 days were found to predict the 550 day coating performance.”



1 (0-2.5h)
2 (10-10.5h)
3 (17.5-20h)

Nach:

J.R.Scully, **Electrochemical Impedance of Organic-Coated Steel: Correlation of Impedance Parameters with Long-Term Coating Deterioration**

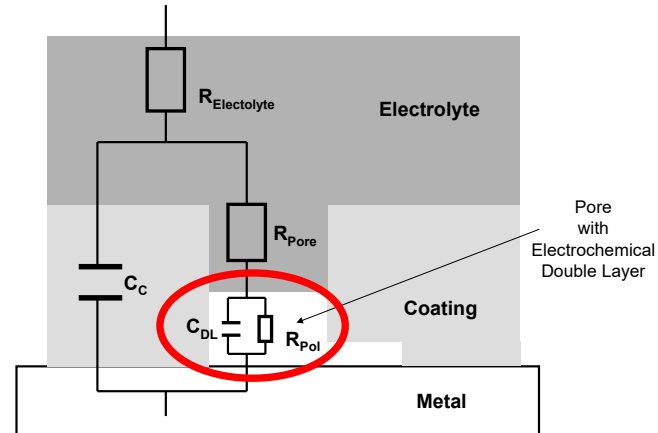
J.Electrochem. Soc., 136, 1989, 979-990.



WELCHE KENNWERTE KENNZEICHNEN „GUTE“ KORROSIONSSCHUTZ-BESCHICHTUNGEN?

Elektrochemische Doppelschicht

- Parallelschaltung von
 - Polarisationswiderstand
 - Kapazität der Doppelschicht
- Nur sichtbar, wenn R_{pore} genügend klein ist.



WELCHE KENNWERTE KENNZEICHNEN „GUTE“ KORROSIONSSCHUTZ-BESCHICHTUNGEN?

Elektrochemische Doppelschicht

- Parallelschaltung von
 - Polarisationswiderstand
 - Kapazität der Doppelschicht
- Nur sichtbar, wenn R_{pore} genügend klein ist.

Bei Durchtrittshemmung gilt:

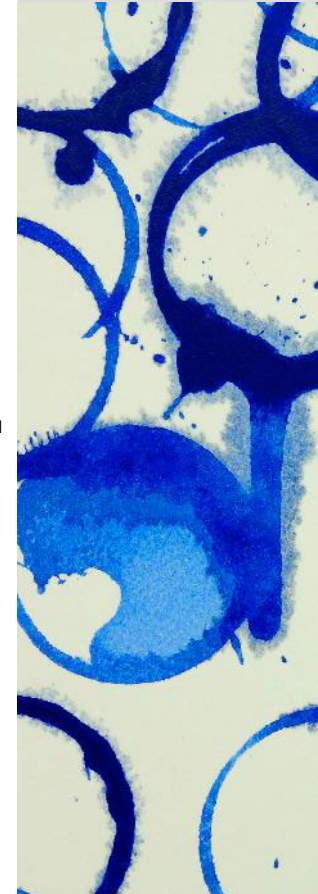
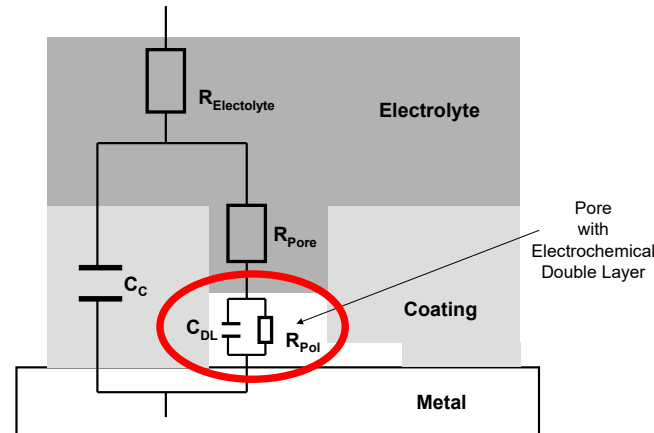
$$i_{\text{korr}} = \beta_a \cdot \beta_c / 2,3 R_{\text{Pol}} (\beta_a + \beta_c)$$

i_{korr} sollte möglichst klein sein, d.h.
 R_{Pol} sollte möglichst groß sein.

Kapazität der Doppelschicht C_{DL} :

$$C_{\text{DL}} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{\text{R,DL}} \cdot \frac{A_{\text{DL}}}{d_{\text{DL}}}$$

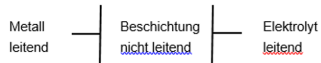
A_{DL} sollte möglichst klein sein, d.h.
 C_{DL} sollt möglichst klein sein.



WELCHE KENNWERTE KENNZEICHNEN „GUTE“ KORROSIONSSCHUTZ-BESCHICHTUNGEN?

Beschichtungskapazität C_C :

Beschichtung als Plattenkondensator (Kapazität) :



Die **Kapazität C_C** des Plattenkondensators hängt ab von

- der **Dielektrizitätskonstante der Beschichtung ϵ_C** bzw. des Vakuums ϵ_0
- der Fläche der Platten **A**
- dem Abstand der Platten **d**

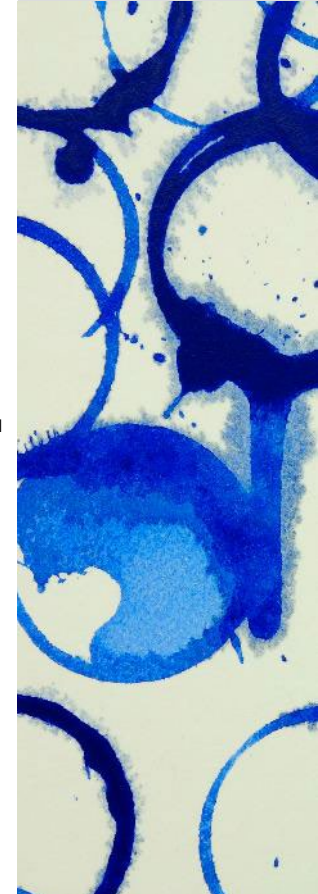
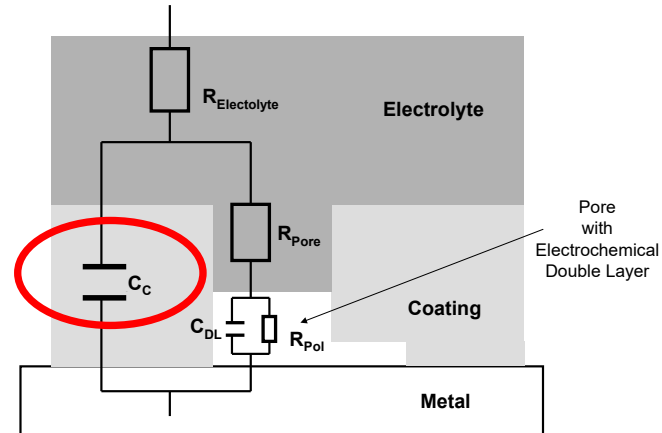
$$C_C = \epsilon_0 * \epsilon_C * \frac{A}{d}$$

Werte für **relative Dielektrizitätskonstanten ϵ_r**

- $\epsilon_r = 1$ für Vakuum
- = 4-8 für trockene Beschichtungen
- = 80 für Wasser



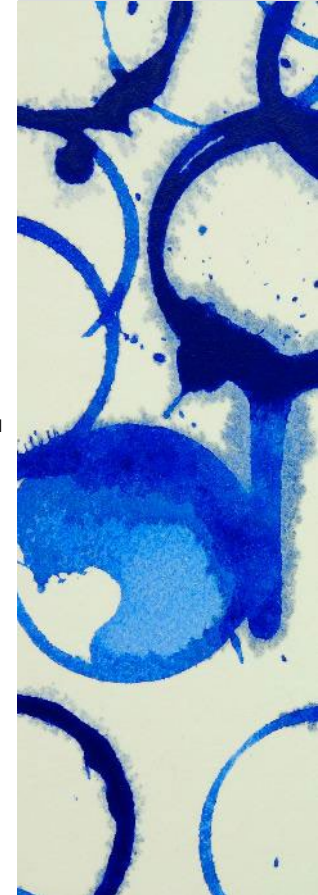
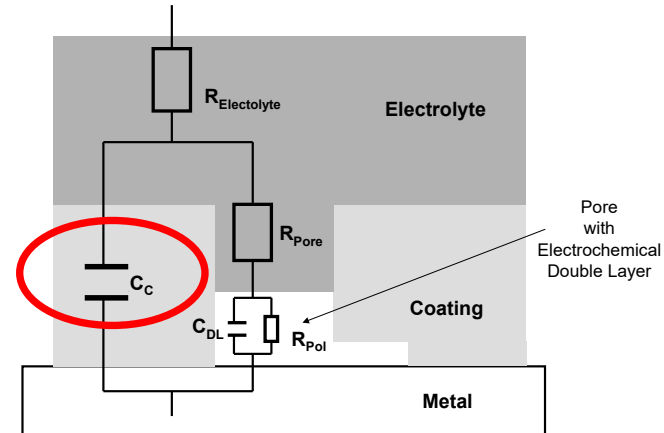
Bei Wasseraufnahme von Beschichtungen



WELCHE KENNWERTE KENNZEICHNEN „GUTE“ KORROSIONSSCHUTZ-BESCHICHTUNGEN?

Beschichtungskapazität C_C :

- Proportional zu ϵ_C
- Klein bei geringem Wassergehalt der Beschichtung
- Sollte möglichst **klein** sein.



KINGSBURY-BRASHER-GLEICHUNG (EIS)

Volumengehalt der Beschichtung an Wasser $\Phi(x,t)$

$$\Phi(x,t) = \frac{v(x,t)}{\rho(H_2O)} = \frac{\ln\left(\frac{\varepsilon(x,t)}{\varepsilon_{dry}(x)}\right)}{\ln \varepsilon(H_2O)} \quad \text{als lokale Angabe}$$

$$\Phi(t) = \frac{\ln\left(\frac{C(t)}{C(0)}\right)}{\ln \varepsilon(H_2O)}$$

als globale Angabe

- mit
- x = Eindringtiefe
 - t = Zeit
 - $v(x,t)$ = lokale Wasserkonzentration
 - $\rho(H_2O)$ = Dichte von Wasser
 - $\varepsilon(H_2O)$ = Dielektrizitätskonstante von H_2O
 - $\varepsilon(x,t)$ = lokale Dielektrizitätskonstante der Beschichtung zur Zeit t
 - $\varepsilon_{dry}(x)$ = lokale Dielektrizitätskonstante der trockenen Beschichtung
 - $C(t)$ = Beschichtungskapazität zur Zeit t
 - $C(0)$ = Beschichtungskapazität der trockenen Beschichtung zur Zeit $t=0$



KINGSBURY-BRASHER-GLEICHUNG (EIS)

D.M.Brasher, A.H.Kingsbury, J. Appl. Chem. 4, 1954, 62.

$$\Phi(t) = \frac{\ln\left(\frac{c(t)}{c(0)}\right)}{\ln \varepsilon(H_2O)}$$

als globale Angabe

Herleitung der Brasher-Kingsbury-Gleichung:

Voraussetzungen:

- Das in der Beschichtung adsorbierte Wasser ist nach dem **Zufallsprinzip verteilt**.
- Das Wasser liegt in **kugelförmigen Einschlüssen** vor.

Nach:
O.Stafford, B.Hinderliter, S.Croll, Electrochemical impedance response of water uptake in organic coatings by finite element methods, Electrochimica Acta 52, 2006, 1339-1348.



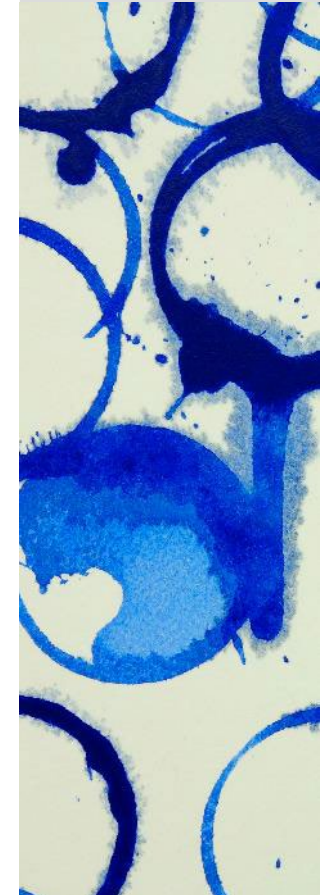
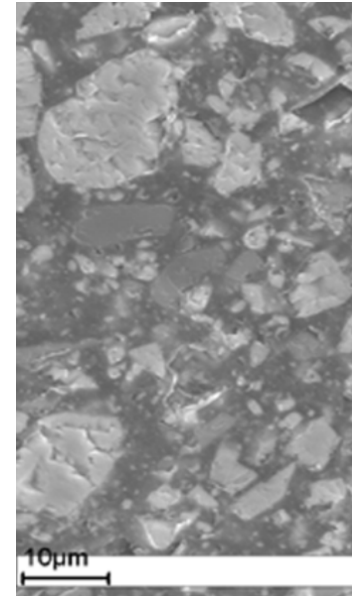
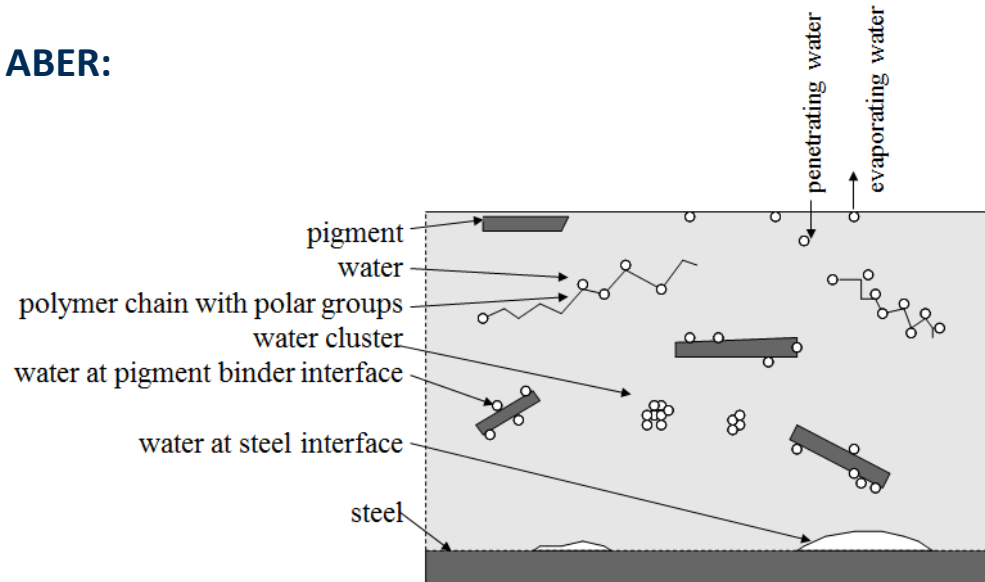
KINGSBURY-BRASHER-GLEICHUNG (EIS)

Herleitung der Brasher-Kingsbury-Gleichung:

Voraussetzungen:

- Das in der Beschichtung adsorbierte Wasser ist nach dem **Zufallsprinzip verteilt**.
- Das Wasser liegt in **kugelförmigen Einschlüssen** vor.

ABER:

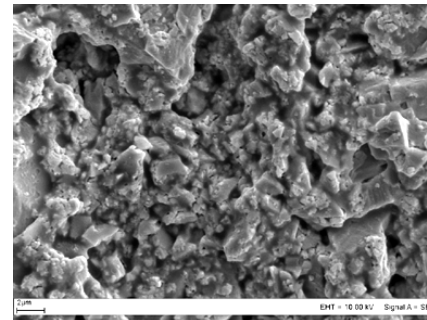
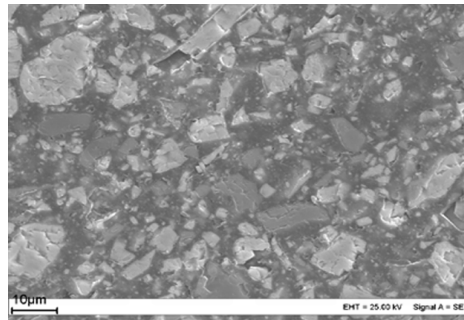


KINGSBURY-BRASHER-GLEICHUNG (EIS)

- Beschichtung mit mehreren Schichten, mind. 40 μm dick
- Immersion in Seewasser
- Vergleich der Wasseraufnahme: Gravimetrische vs. Kapazitive Methode

Ergebnisse:

- Die beiden Methoden liefern ähnliche Ergebnisse.
- Die anfängliche Wasseraufnahme erscheint schneller, wenn die kapazitive Methode angewendet wird.
- Deutung: Die Anfängliche Wasseraufnahme erfolgt in columaren Strukturen senkrecht zur Grenzfläche Substrat-Beschichtung (z.B. Poren, Kapilaren,...)



Nach:
D.M.Brasher, A.H.Kingsbury,
J. Appl. Chem. 4, 1954, 62.

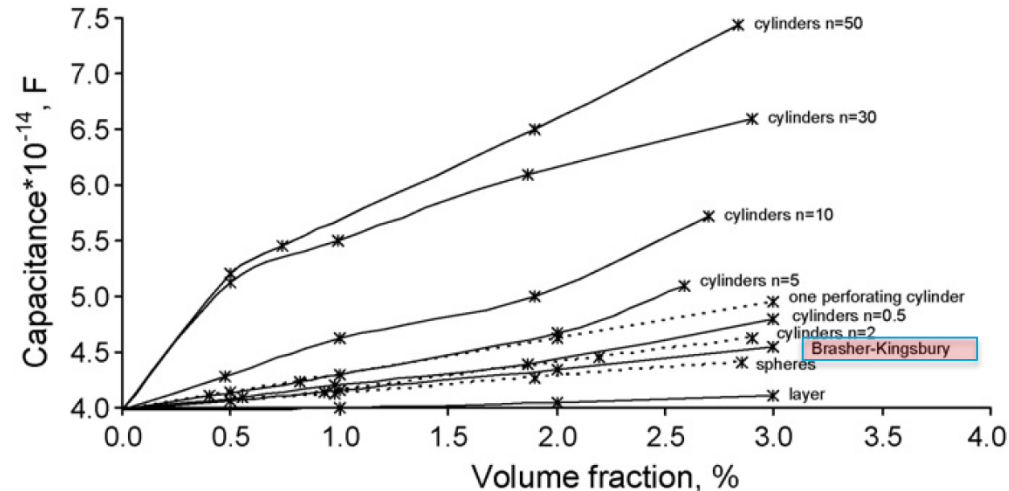
KINGSBURY-BRASHER-GLEICHUNG (EIS)

Numerische Modellierung mit Finite Elemente Methoden für

- Aluminium als Substrat
- Polyvinyl Fluorid Tedlar – Beschichtung
- Zylindrische Wasserausscheidungen
- Maximal 3% Wassergehalt, zufällige Verteilung von 11 Einschlüssen

Berechnete Kapazität für

$$n = \frac{\text{Zylinderhöhe } h}{\text{Zylinderradius } r}$$



Nach:

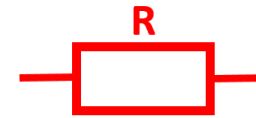
O.Stafford, B.Hinderliter, S.Croll,

Electrochemical impedance response of water uptake in organic coatings by finite element methods,

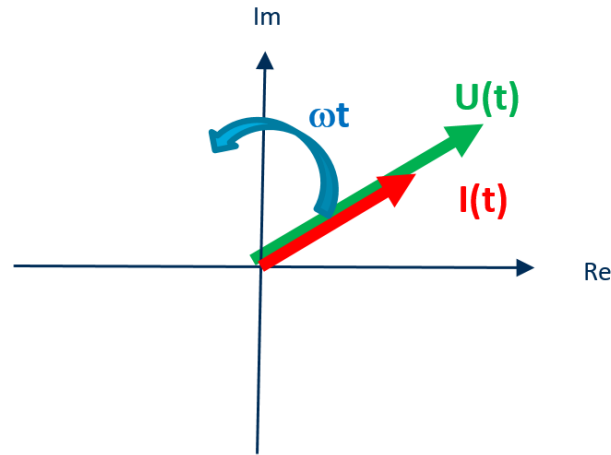
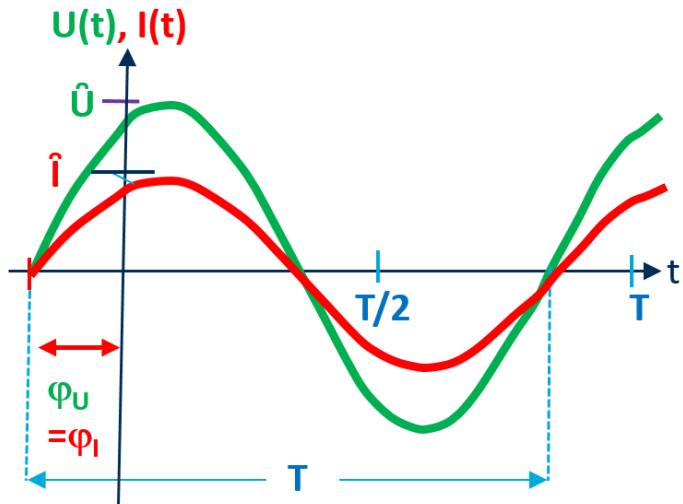
Electrochimica Acta 52, 2006, 1339-1348.



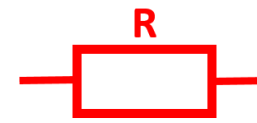
Ohm'scher Widerstand



$$\varphi_i = \varphi_u \quad \text{und} \quad \hat{U} = \hat{I} \cdot R$$



Impedanz eines Widerstandes



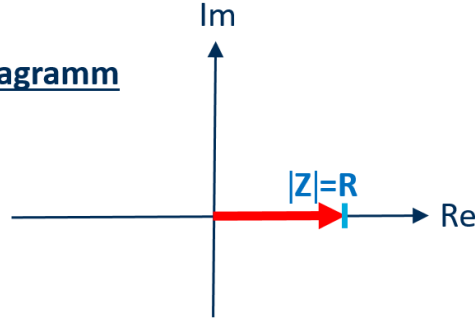
$$Z = R$$

d.h. $\varphi = 0$ und $|Z| = R$

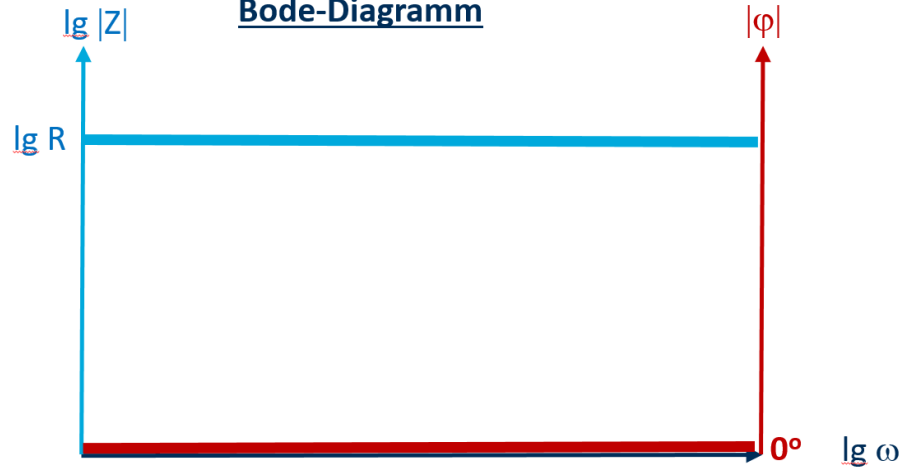
$$Z = R + j \cdot 0$$

$$Z = R \cdot e^{j \cdot 0}$$

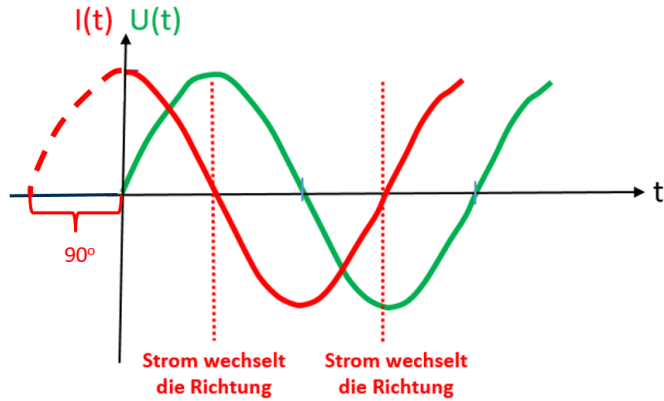
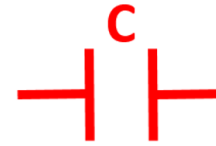
Nyquist-Diagramm



Bode-Diagramm



Kondensator C



Fazit:

Strom und Spannung sind um 90° phasenverschoben.

Der Strom eilt voraus, die Spannung hinkt um 90° hinterher.



Definition der Phasenverschiebung:

$$\varphi := \varphi_U - \varphi_I$$

In diesem Beispiel:

$$\varphi_U = 0^\circ$$

$$\varphi_I = 90^\circ$$

$$\varphi = \varphi_U - \varphi_I = -90^\circ$$



Impedanz eines Kondensators



$$\varphi = -90^\circ = -\pi/2 \quad \text{und} \quad |Z| = \frac{1}{\omega C}$$

$$|Z| = \frac{1}{\omega C}$$

$$\lg |Z| = \lg \frac{1}{\omega C} = \lg \left(\frac{1}{\omega} \cdot \frac{1}{C} \right) = \lg \frac{1}{\omega} + \lg \frac{1}{C} = -\lg \omega + \lg \frac{1}{C} = (-1) \cdot \lg \omega + \lg \frac{1}{C}$$

$$y = (-1) \cdot x + b$$

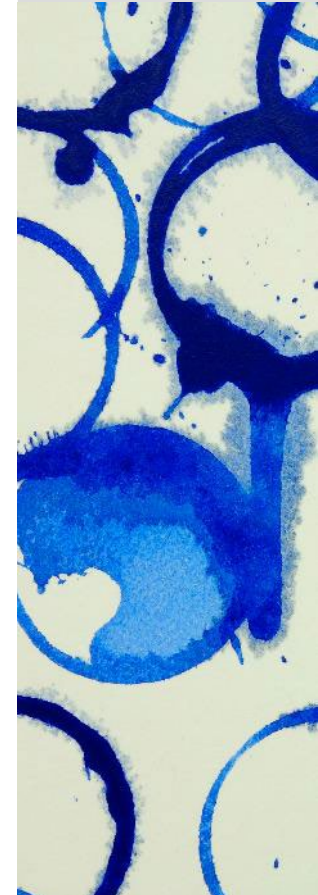
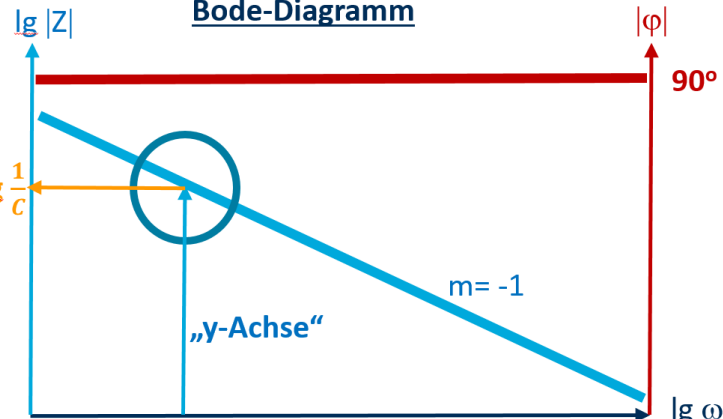
Bode-Diagramm

b = y-Achsenabschnitt

„y-Achse“ ist bei

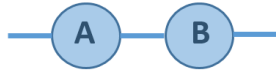
$$\begin{aligned} x = 0 & \quad b = \lg \frac{1}{C} \\ \lg \omega = 0 & \\ \omega = 1 & \\ 2\pi f = 1 & \\ f = 1/2\pi \sim & \end{aligned}$$

0,16 Hz



Zusammenspiel verschiedener Bauteile im EIS-Spektrum Serien- und Parallelschaltung

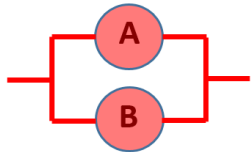
Serienschaltung:



Bei Gleichstrom: Widerstände addieren sich.
Bei Wechselstrom: **Impedanzen addieren sich:**

$$Z_{\text{ges}} = Z(A) + Z(B)$$

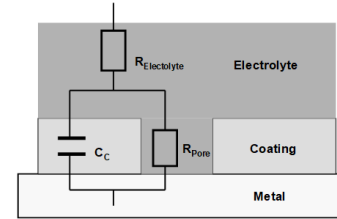
Parallelschaltung:



Bei Gleichstrom: Leitfähigkeiten $1/R$ addieren sich.
Bei Wechselstrom: Leitwerte $1/Z$ addieren sich:

$$1/Z_{\text{ges}} = 1/Z(A) + 1/Z(B)$$

Strom nimmt den Weg des geringsten Widerstandes.

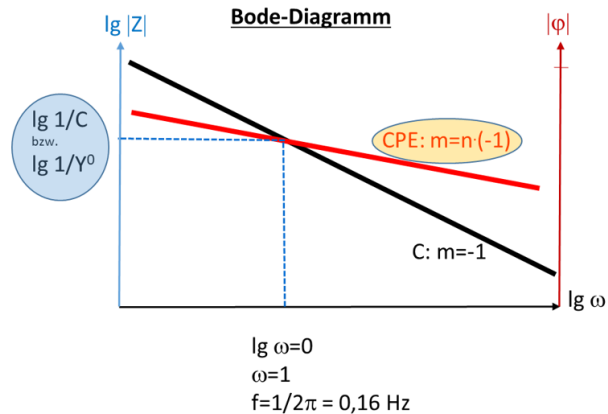


$$\frac{1}{Z(C)} = j\omega C = C \cdot (j\omega)$$

Ideales CPE mit $n=1$ und $Y^0 = C$
„Kapazität“

$$\frac{1}{Z(\text{CPE})} = Y^0 (j\omega)^n$$

$Y^0 =$ „Verlustkapazität“

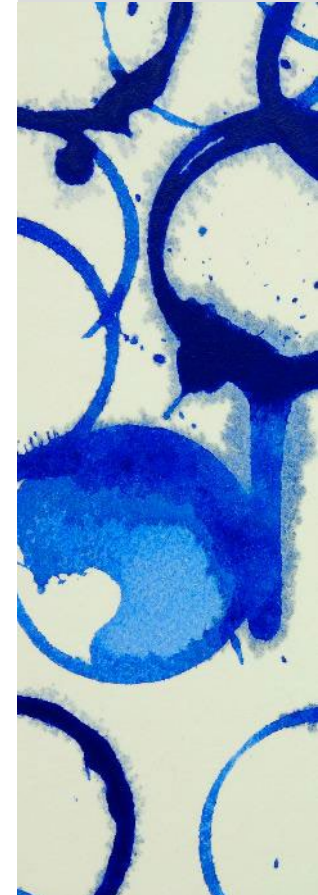


Deutung von Y^0 als „Kapazität“
erfordert die Festlegung von ω .

$$|Z(C)| = |Z(\text{CPE})|$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{Y^0 \omega^n}$$

$$\Leftrightarrow C = \frac{\omega^n}{\omega} \cdot Y^0$$



URSACHEN FÜR DIE NICHT-IDEALITÄT REALER SYSTEME (CPE)

Es gibt verschiedene Theorien, aber keine davon ist allgemein anerkannt bzw. universell gültig.

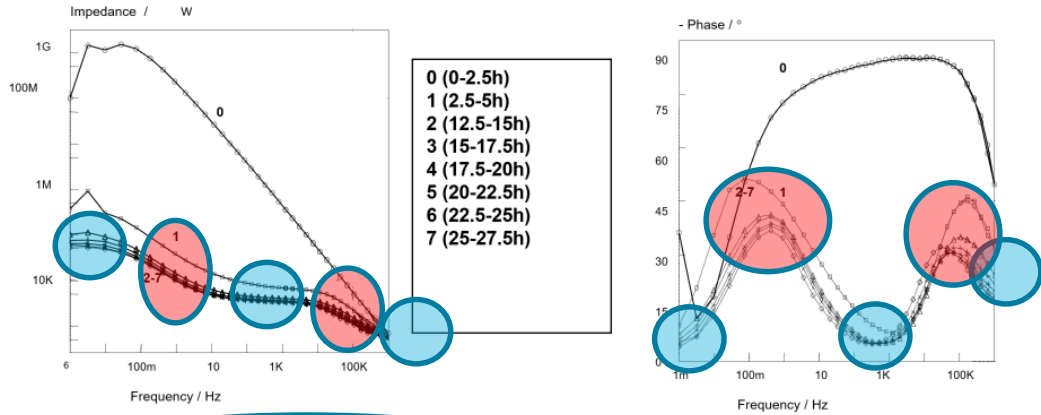
Erklärungsmodelle:

- | **Blankes Metall in Elektrolyt**
- | Oberflächenrauigkeit
- | Inhomogene Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeit
- | **Beschichtete Proben**
- | Inhomogene Dicke der Beschichtung
- | Inhomogene Dielektrizitätskonstante ϵ_R
- | Inhomogene Leitfähigkeit der Beschichtung



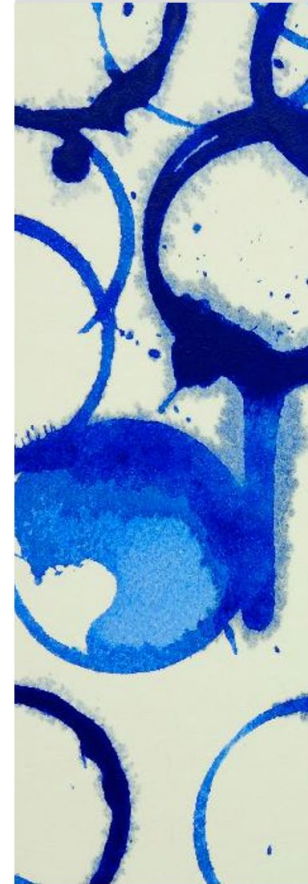
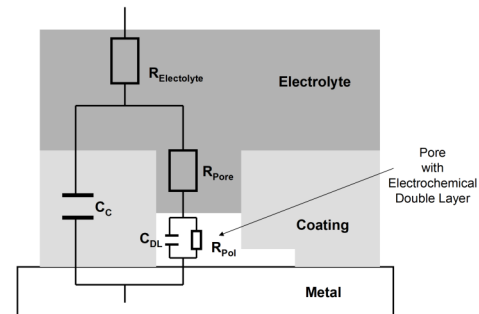
AUSWERTUNG VON EIS-SPEKTREN: BEISPIEL 1

Figure 8: Bode diagrams of the EP-calcium carbonate-zinc phosphate-iron oxide yellow-talcum coating with a PVC of 65% after various exposure times.



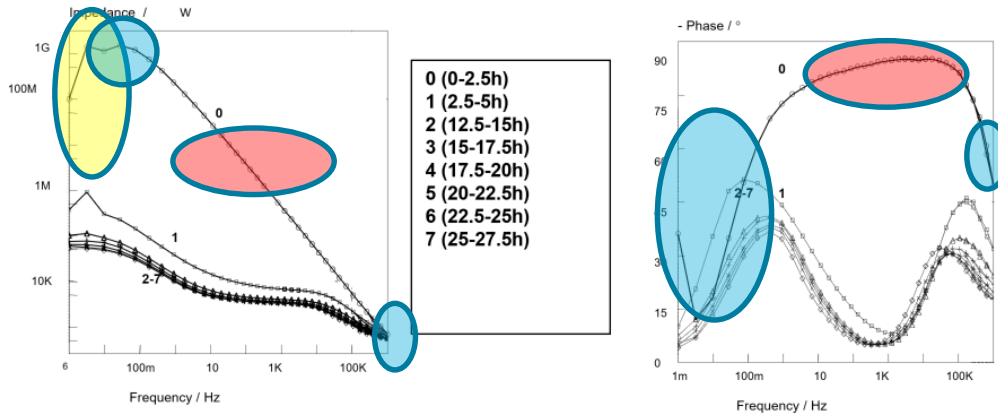
Hier zeigen sich 3 verschiedene Widerstände.

Hier zeigen sich 2 verschiedene Kondensatoren.



AUSWERTUNG VON EIS-SPEKTREN: BEISPIEL 2

Figure 8: Bode diagrams of the EP-calcium carbonate-zinc phosphate-iron oxide yellow-talcum coating with a PVC of 65% after various exposure times.

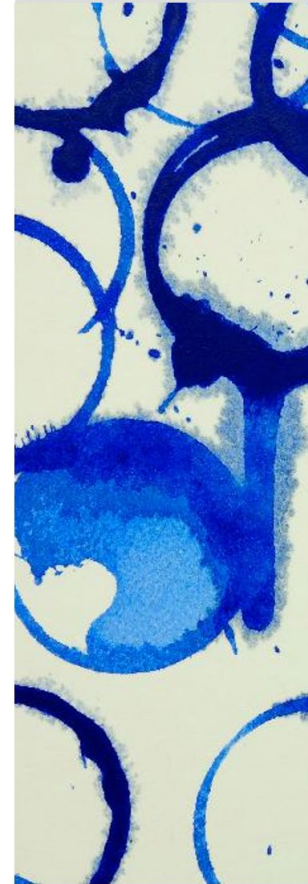


Zur Zeit $t=0$:

Hier muss das einfachere Ersatzschaltbild mit nur 2 Widerständen und 1 Kondensator angewendet werden:

2 Widerstände

1 Kondensator



VORHERSAGE-MÖGLICHKEITEN

Mechanistisches Verständnis der Degradation

→
Modell zur
Vorhersage

Statistische Untersuchung von Korrelation zwischen möglichen Einflussfaktoren und Zielgrößen

→
Mathematisches
Modell (z.B. mit DOE-
Programmen)

→
Überlegungen, wie die
statistisch relevanten
Faktoren auf die
Zielgröße Einfluss
nehmen

Aufstellen von Mathematischen Zusammenhängen wie Differential- Gleichungen

→
Lösung solcher
Gleichungen, z.B. mit
Finite Elemente
Methoden

Mashine learning

→
Großer Datensatz
verschiedener
Größen wird
vorgegeben

→
Computer sucht
nach Mustern (z.B.
neuronale Netze)



VORHERSAGE-MÖGLICHKEITEN

- I **Das Versagen von Beschichtungssystemen sollte nicht als einheitlicher Prozess betrachtet werden, sondern das Problem sollte in Stufen einteilt werden:**

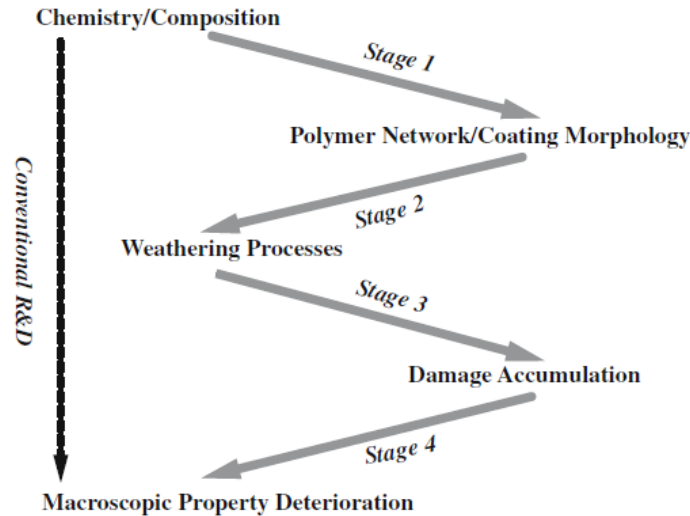


Fig. 1: A scheme of breaking up the overall task of predicting service lifetime into “unit processes”

Jede Stufe wird von anderen Materialeigenschaften und Mechanismen bestimmt.

Zunächst nötig:

- Mechanistisches Verständnis jeder einzelnen Stufe
- Untersuchung der signifikanten Einflussfaktoren auf jede Stufe
- Auswahl der passenden Untersuchungsmethoden
- Auswahl geeigneter Methoden zur Vorhersage der Kinetik



FAZIT

- | **Nötige Infos vor der Wahl elektrochemischer Untersuchungsmethoden:**
 - | Welche Eigenschaft ist relevant für das Funktionieren bzw. Versagen von Korrosionsschutz-Beschichtungen?
 - | Zu welchem Zeitpunkt?
 - | Wie ist das „Versagen“ definiert?

- | **Welche Methoden können diese Eigenschaften messen?**

- | **Oft ist das Zusammenspiel vieler, z.T. gegenläufiger, Eigenschaften für ein „optimales“ Beschichtungssystem erforderlich.**

- | **Computer-Simulationen können oft Materialveränderungen in kleinen Segmenten berechnen.**

- | **Die Ergebnisse von Computer-Simulationen können mit experimentellen, oft integralen, Ergebnissen verglichen und damit verifiziert werden.**

- | **Es bleibt „Viel zu tun“!**

