

Department Chemie
Fachgebiet Chemie und Technologie der Beschichtungsstoffe
Arbeitskreis Prof. Dr. W. Bremser

Korrosionsvorhersage und Modellierung bei beschichteten Automobilsubstraten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn

vorgelegt von

Sabine Zischka

geb. in Böblingen

Paderborn 2010

Erstprüfer: Prof. Dr. Wolfgang Bremser

Zweitprüfer: Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier

Meinen Eltern, die mich unermüdlich unterstützen und mir stetigen Zuspruch geben.

Meinem Ehemann, der es mir durch seine Geduld und sein Verständnis ermöglichte, diese Arbeit zu schreiben.

Meinem Bruder, mit dessen Hilfe ich diesen Schritt gewagt habe.

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Dissertation selbstständig angefertigt, nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel angegeben sowie wörtliche und sinngemäße Zitate gekennzeichnet habe.

Sindelfingen, Juni 2010

Sabine Zischka

Danksagung

Insbesondere möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Michael Bayer (Mercedes-Benz Werk, Sindelfingen) bedanken, der mir während meiner Promotionszeit zur Seite stand und mir durch seine hohe fachliche Kompetenz unglaublich geholfen hat. Durch seine Art ermöglichte er mir eine schöne und lehrreiche Promotionszeit.

Der gleiche Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Bremser (Universität Paderborn). Bei ihm möchte ich mich recht herzlich für seine Zeit bedanken, die er sich für mich genommen hat. Durch seine hilfreichen Fragestellungen und konstruktive Impulse leistete er mir einen wertvollen Beitrag zu meiner Dissertation.

Die mir Vorgesetzten im Mercedes-Benz Werk (Sindelfingen) betreffend, bedanke ich mich bei meinem Abteilungsleiter Dr. Rolf Specht sowie bei meinen Teamleitern Dr. Michael Gailberger, Alexander Schnell und Robert Mayrhofer. Jeder von ihnen hat sich trotz der engen Terminpläne für mich Zeit genommen und mit mir das Interesse an meiner Dissertation geteilt.

Danke an mein Team für die tolle Zusammenarbeit. Gerne war ich ein Teil von euch/Ihnen und werde an das „Team-Zusammenleben“ mit Freude zurückdenken.

Ein weiteres Dankeschön gilt dem IPA in Stuttgart, vorneweg Dr. Thadeus Schauer und Dr. Matthias Wanner, die mir mit ihren Ideen und fachlichem Wissen sehr geholfen haben.

Herrn Dr. Lutz Werner (Firma „syspilot“) danke ich für die Betreuung der Thermografie-Versuche sowie auch Nobert Schlele und Stefan Theis (PWT/VAS).

Bei Katharina Kleine (Uni Paderborn) möchte ich mich für die schnelle und zuverlässige Durchführung der TGA-Messungen bedanken.

Bei der, mich während meiner Promotionszeit begleitender Praktikantin Anika Hensen, Diplomand Dennie Dewald und Bachelorand Martin Mack möchte ich mich für die tatkräftige Hilfe bedanken.

Des Weiteren gilt mein großer Dank zahlreichen Mitarbeitern des Mercedes-Benz Werks in Sindelfingen, die sich für mich trotz ihrer alltäglichen Arbeit viel Zeit genommen haben, und ohne die ich nicht imstande gewesen wäre, meine Versuche vollständig durchzuführen.

Erwähnen möchte ich insbesondere Günther Erbele und Klaus Kuppler (PWT/VRT), Manfred Brodbeck (PWT/VFT), Siegfried Kurz (EP/SNV) und Gabriel Netzer (EP/SNB), Peter Laur (EP/CRU) und aus der Abteilung „PWT/VBT“ Eugen Dettling, Thomas Maurer und Bernd Hahn.

Danke an alle anderen, die etwas zu meiner Dissertation beigetragen haben, jedoch nicht namentlich erwähnt wurden.

Abstract (deutsch)

In dieser Arbeit wurde ein Korrosionskurzzeitprüfsystem (TEMRAI-Test) für die Qualitätsbeurteilung von Substrat/Lack-Systemen entwickelt und untersucht, welches als Standardprüfverfahren („Norm“) für die Prüfung hinsichtlich Korrosion etabliert werden soll.

Die Wahl der Belastungskollektive ergab sich aus bereits in Korrosionsprüfverfahren eingesetzten und erstmalig zugefügten Faktoren (Temperatur, Elektrolyt, Mechanik, Strahlung), die eine beschleunigte Alterung auf die zu untersuchenden Substrat/Lack-Systeme ausüben. Wesentliches Element ist dabei die Erzeugung von inneren Spannungen durch den jeweiligen Belastungsfaktor, wodurch sich Korrosionsvorgänge schneller ereignen können. Durch die neuartige Kombination der Belastungskollektive konnte eine deutlich verkürzte Prüfdauer von nur wenigen Stunden bzw. Tagen erreicht werden (vgl. mit Freibewitterung: im Jahresbereich; mit Klimawechseltest: 6 Wochen) sowie die Nachteile (z.B. kleine Prüffläche, fehlende Objektivität, wenige Belastungsarten, einfache Handhabung durch modularen Aufbau) der bisherigen Kurzzeitprüfsysteme minimiert bzw. eliminiert werden.

Die Durchführung und Prüfung mit dem modular aufgebauten TEMRAI-Test gestaltet sich folgendermaßen: Das zu untersuchende beschichtete Blech wird auf eine temperierbare Bodenplatte gelegt und von oben über einen Teflonblock festgeschraubt. Die mechanische Belastung erfolgt durch einen Schwingungserreger, der über einen Stößel mit der Unterseite des Prüfblechs verbunden (durch Klebung) ist. Der Teflonblock besitzt eine kreisrunde Aussparung, in der sich der Elektrolyt befindet. Diese Aussparung stellt gleichzeitig die Prüffläche des Prüfblechs dar. Die Strahlungsbelastung erfolgt über UV- und IR-Lampen, die sich in der Abdeckung des TEMRAI-Tests befinden.

Die verschiedenen Einzelbelastungen sowie deren Kombination dienen im Substrat/Lack-System dem Aufbau von inneren Spannungen, die sich ab einer bestimmten Größe in der Bildung von Beschichtungsfehlstellen (Poren, Risse,...) äußern. Diese Fehlstellen werden mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) zerstörungsfrei detektiert, und zwar lange Zeit bevor sich eine optisch sichtbare Oberflächenschädigung ereignet. Durch die EIS werden

unterschiedliche Spektren erhalten, die eine Beurteilung der Substrat/Lack-Systeme zulässt.

Die Prüfergebnisse des TEMRAI-Tests zeigten, dass die Beschleunigungswirkung der Einzelbelastungen unterschiedlich ist: Eine Temperaturvariation in Kombination mit Elektrolytanwesenheit verursacht die größte Beschleunigung, während die Mechanik und die Strahlung eine zusätzliche Verschärfung der Beschleunigung zur Folge haben, separat jedoch eher eine untergeordnete Rolle bezüglich der verursachten Alterung spielen.

Eine Korrelation zwischen physikalischen Lackeigenschaften und den Ergebnissen des TEMRAI-Tests ist zum größten Teil noch nicht möglich. Diese sollen in einer weiteren Arbeit gefunden werden.

Korrelationen, die in dieser Arbeit zu sehen sind, betreffen die mechanische Belastung und die Freibewitterung. So sind sowohl bei den Zugversuchen als auch beim TEMRAI-Test (mit alleiniger mechanischer Belastung) Adhäsionsverluste zwischen Substrat und Beschichtung zu sehen. Bei den Freibewitterungsversuchen wurde hingegen über die Dauer von 2 Jahren keine mit der EIS messbare Änderung der Beschichtungsparameter beobachtet. Dies war im TEMRAI-Test mit UV- und IR-Strahlungsbelastung bei den klassischen Komplettlackaufbauten ebenfalls zu beobachten gewesen.

Voraussetzung für die Anwendung des TEMRAI-Tests ist die Verwendung planer Prüfsysteme. Der Untersuchung und Weiterentwicklung von Materialien und deren Qualitätssicherung sind hingegen kaum Grenzen gesetzt. Folglich ist die Untersuchung von z.B. Kleber, Dichtstoffen und Schweißnähten durchaus denkbar.

In weiteren Arbeiten wird der TEMRAI-Test vollständig automatisiert und bietet damit die Möglichkeit, 24 Stunden am Tag unbeaufsichtigt in Betrieb zu sein.

Zudem ist eine Zielsetzung, die Parametereinstellungen der einzelnen Belastungsfaktoren so zu variieren, dass spezielle Einstellungen für spezifische Fragestellungen eingesetzt werden können. Folglich sind Reproduzierbarkeit und Nachverfolgung der Ergebnisse ohne Probleme gegeben. Gleichzeitig ist damit die Voraussetzung geschaffen, die Korrelation verschiedener Labortests und Alltagsfahrbetriebe zu ermöglichen.

Abstract (englisch)

In this project, an accelerated test system was developed and engineered for the quality assessment of substrate/paint systems. This comprises the implementation of the following selected load principles: a base plate under controlled temperature conditions, a Teflon block with an opening for the electrolyte and for securing the test panel to be inspected, a cover with lamp units, and a shaker for the application of the mechanical load. The selected load spectrum is derived from parameters (temperature, electrolyte) already used in corrosion tests and factors (mechanical action, radiation), which have been used for this first time. A systematically accelerated aging could be expected.

The challenge of combining these load spectra in one test set up was met via the time-consuming and complex design of the "TEMRAI" test system. Each load spectrum can be applied separately as well as in any user-defined combination.

The testing using the "TEMRAI" test system was performed as follows: The coated panel to be inspected is placed on a base plate under controlled temperature conditions and screwed firmly in place, from above, via a Teflon block. The mechanical loading is provided by a ram, which is reliably bonded to the back side test panel. The Teflon block has a ringlike opening in which the electrolyte is located. This opening represents, at the same time, the inspection surface of the test panel. The radiation exposure is provided by UV and IR lamps, which are located in the cover of the "TEMRAI" test system.

The different individual loads, as well as the combination of them, should build up internal stresses in the substrate/paint system, thus leading to coating defects (pores, cracks, etc.). These defects are detected, in a nondestructive manner, via electrochemical impedance spectroscopy (EIS), long before a visual surface defect becomes apparent. Different spectra, which allow for an assessment of the substrate/paint systems, are obtained via the EIS.

After development of the "TEMRAI" test, the paint systems of the Rastatt and Sindelfingen Mercedes-Benz plants were inspected.

The first result gained was the order of influence for each load separately and after that for the combination of the loads. In addition a comparison of both paint systems with each other was also possible.

The acceleration effect of the individual loads is different: a temperature variation in combination with the presence of the electrolyte results in maximum acceleration, while the mechanical action and radiation result in an additional intensification of the acceleration; they have, however, a more subordinate role with regard to the resultant aging where they are considered separately.

The result of the individual tests depends significantly on the influence of the coating thickness, as it constitutes the biggest source of defects. The variation of the overall coat thicknesses arises due to the deviating coat thicknesses of the individual layers. This applies for the laboratory setups and definitely for the generally used production setups. The precise influence, which each paint coat has, can not be traced due to the number of tests. For this reason, a validation of the results can only be achieved via a statistically relevant number of test items.

The paint materials represent an additional problem. During the course of the three-year dissertation, these have been partially changed in the plants and replaced by other materials. Although it was possible to procure the individual paint materials again, paintwork application under production conditions was, however, no longer possible, and the paintwork had to be carried out in the laboratory instead.

A future goal is the full automation of the "TEMRAI" test system. Additionally the aim is to get specific load settings for specific problems.

Flat test systems are still the precondition for the use of the "TEMRAI" test system. On the other hand, there are no limits to the inspection and further development of materials. The inspection of, for example, adhesives, sealants and insulation materials is thus conceivable.

In the future, using the "TEMRAI" test system, it will be possible to make forecasts on corrosion and mechanical properties in a very short time (only about hours or days). Consequently this test system is applicable for material development and quality assurance. Looking ahead it should be possible to correlate the results of the "TEMRAI" test system with the results of other tests or with "authentic data".

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	- 1 -
2 Grundlagen	- 3 -
2.1 Lack, Lackfilme und Lackhaftung	- 3 -
2.1.1 Lack - Aufbau	- 3 -
2.1.2 Diffusion und Permeabilität in Lacken	- 7 -
2.1.3 Glasübergang bei Lacken.....	- 13 -
2.1.4 Haftung bei Lacken	- 15 -
2.1.5 Lack - Applikationsverfahren	- 19 -
2.1.6 Einsatz der Lackmaterialien im Mercedes-Benz Werk Sindelfingen und Rastatt.....	- 23 -
2.1.7 Lack - Schädigungen.....	- 25 -
2.1.8 Freitragende Lackfilme	- 25 -
2.1.8.1 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	- 25 -
2.1.8.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	- 29 -
2.1.9 Lack - Haftung	- 30 -
2.1.9.1 Lackhaftungsprüfungen	- 30 -
2.1.10 Lack - Elastizität: Zugversuche.....	- 31 -
2.1.11 Lack - Alterung	- 33 -
2.2 Korrosion	- 37 -
2.2.1 Korrosion - Erscheinungen.....	- 39 -
2.2.2 Korrosion - metallischer Substrate	- 46 -
2.2.3 Korrosion - Schutz.....	- 48 -
2.3 Korrosionsprüfverfahren des Mercedes-Benz Werks Sindelfingen ..	- 52 -
2.3.1 Freibewitterung (VDA 621-414).....	- 52 -
2.3.2 Klimawechseltest nach Daimler (KWT-D).....	- 53 -
2.4 Verfahren der Korrosionsdetektion des Mercedes-Benz Werks Sindelfingen.....	- 57 -
2.4.1 Schliffpräparation	- 57 -
2.4.2 Ritzunterwanderung, SMART.....	- 58 -

2.4.3 Thermografie	- 59 -
2.4.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	- 60 -
2.5 Kurzzeittest für Korrosionsvorhersagen	- 79 -
2.5.1 Stand der Technik: „Vorrichtung“ der Firma BASF	- 80 -
2.5.2 Entwicklung des TEMRAI-Tests	- 85 -
2.5.2.1 Erzeugung von inneren Spannungen	- 87 -
2.5.2.2 Elektrolyt	- 90 -
2.5.2.3 Temperatur	- 91 -
2.5.2.4 Mechanische Belastung	- 93 -
2.5.2.5 IR-Strahlung, UV-Strahlung	- 94 -
3 Experimentelles	- 95 -
3.1 Substrate	- 95 -
3.2 Lackaufbauten	- 95 -
3.3 Freitragende Lacke	- 99 -
3.3.1 EIS-Messungen der freitragenden Lacke	- 99 -
3.3.2 DMA-Messungen.....	- 101 -
3.3.3 TGA-Messungen	- 103 -
3.4 Zugproben	- 104 -
3.4.1 Herstellung der Zugproben.....	- 104 -
3.4.2 Durchführung der Zugprobenversuche.....	- 104 -
3.5 Korrosionsprüfverfahren: Freibewitterung und KWT-D.....	- 107 -
3.5.1 Freibewitterung (VDA 621-414).....	- 107 -
3.5.2 Klimawechseltest nach Daimler (KWT-D).....	- 108 -
3.6 Schliffpräparation	- 109 -
3.7 Ritzunterwanderung, SMART	- 109 -
3.8 Thermografie.....	- 109 -

3.9 Entwicklung des TEMRAI-Tests	- 110 -
3.9.1 FMEA	- 110 -
3.9.2 Entwicklung des TEMRAI-Tests: Umsetzung der Erkenntnisse	- 112 -
3.9.2.1 Temperatur	- 113 -
3.9.2.2 Elektrolyt	- 115 -
3.9.2.3 Mechanische Belastung	- 116 -
3.9.2.4 IR-Strahlung, UV-Strahlung	- 119 -
4 Ergebnisse und Diskussion	- 121 -
4.1 Freitragende Lacke	- 121 -
4.1.1 EIS-Messung.....	- 122 -
4.1.1.1 KTL	- 122 -
4.1.1.2 Komplettlackaufbauten	- 127 -
4.1.2 DMA-Messung.....	- 129 -
4.1.3 TGA-Messung	- 133 -
4.2 Zugproben	- 139 -
4.2.1 KTL auf eloverzinktem Stahl.....	- 140 -
4.2.2 KTL auf Aluminium	- 146 -
4.2.2.1 Vergleich der KTL-Zugproben	- 149 -
4.2.3 Komplettlackaufbau auf eloverzinktem Stahl.....	- 151 -
4.2.3.1a Komplettlackaufbau weiß	- 151 -
4.2.3.1b Komplettlackaufbau silber	- 156 -
4.2.3.1c Komplettlackaufbau schwarz	- 157 -
4.2.3.2 Zusammenfassung der Komplettlack- aufbauten (verz. Stahlsubstrat)	- 158 -
4.2.4 Komplettlackaufbau auf Aluminium	- 159 -
4.2.5 Problematiken beim Zugproben-Versuch	- 163 -
4.3 Freibewitterung und KWT-D	- 168 -
4.3.1 Freibewitterung.....	- 169 -
4.3.1.1 EIS-Messung	- 169 -
4.3.1.2 Ritzunterwanderung, SMART	- 171 -
4.3.1.3 Thermografie	- 179 -

4.3.2 KWT-D.....	- 181 -
4.3.2.1 EIS-Messung	- 181 -
4.3.2.2 Ritzunterwanderung, SMART	- 188 -
4.3.2.3 Thermografie	- 190 -
4.4 Korrelation der Ergebnisse (aus Kapitel 4.1 bis 4.3)	- 191 -
4.5 TEMRAI-Test	- 193 -
4.5.1 Inbetriebnahme	- 193 -
4.5.2 mechanische Belastung	- 194 -
4.5.3 UV- und IR-Strahlung	- 197 -
4.5.4 Kombination von mechanischer Belastung und Strahlung	- 202 -
5 Abschließende Diskussion und Ausblick	- 205 -
6 Literaturverzeichnis	- 217 -
7 Abbildungsverzeichnis	- 222 -
8 Tabellenverzeichnis	- 227 -
9 Anhang.....	- 229 -

1 Einleitung

Das Verstehen von Korrosion als komplexes Phänomen beinhaltet u.a. die Verhaltensvorhersage von Substrat/Lack-Systemen und dadurch deren Qualitätsbeurteilung. Um dieses Phänomen in seiner Komplexität abzubilden, wird in dieser Arbeit ein neuer Prüfansatz entwickelt. Dementsprechend soll eine Kurzzeit-Prüfmethode entstehen, in der verschiedene Faktoren kombiniert werden. Um eine Prüfmethode mit extrem kurzen Prüfzyklen zu erhalten, sind die richtige Identifizierung, die Auswahl und die Stärke der beschleunigenden Faktoren von größter Bedeutung.

Abgesehen von dem Vorteil, Systeme qualitativ beurteilen zu können, kann mit Hilfe dieser komplexen Prüfmethode Materialentwicklung betrieben werden. Die Gesamtheit der Vorteile führt sowohl zu einer Zeit-, als auch zu einer Kostenersparnis.

Die Vielzahl an vorhandenen Korrosionsprüfverfahren, die versuchen das Systemverhalten, welches sich in der Realität ereignet, in verkürzter Zeit abzubilden, zeigt die Bedeutung für die Entwicklung eines weiteren Kurzzzeitests. Da sich die realitätsnahe Abbildung des Korrosionsverhaltens von Lacksystemen aufgrund ihrer Komplexität sehr schwer gestaltet, existiert eine große Anzahl an Testverfahren, bei dem jeder Test spezifische Schadensbilder simuliert und dadurch seine Berechtigung findet. So zeigt beispielsweise der Klimawechseltest in 6 Wochen Schadensbilder, die in der Realität nach mehreren Jahren auftreten können.

Da jedoch der Zeitfaktor in den bisherigen Testverfahren nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte, beinhaltet der Kurzzzeitest in dieser Arbeit zusätzliche beschleunigend wirkende Faktoren (z.B. die Mechanik), die eine verstärkte Zeitraffung ermöglichen.

Die Gestaltung des Vorgehens für die Entwicklung des Kurzzzeitests gliedert sich in zwei Phasen. Die erste Phase, die durch diese Arbeit abgedeckt wird, ist die

Kombination von verschiedenen Belastungskollektiven in einer Prüfapparatur sowie deren Inbetriebnahme. Eine bereits bestehende „Vorrichtung zur beschleunigten Durchführung von Korrosionstests“ der Firma BASF bildet hierfür die Basis, die eine Vergleichbarkeit von Lackmaterialien ermöglicht und dadurch eine Qualitätsbeurteilung zulässt [1]. Sobald die erste Phase stabile und reproduzierbare Ergebnisse liefert, beginnt die zweite Phase. Diese beinhaltet die Korrelation der aus der Prüfapparatur erhaltenen Ergebnisse mit bereits bestehenden Testverfahren, wie z.B. der Freibewitterung. Die zweite Phase soll in einer weiteren Arbeit behandelt werden.

Für die erste Phase wurden die Belastungskollektive Temperatur, Elektrolyt, Mechanik und Strahlung gewählt. Diese Wahl ist die Erweiterung der „BASF-Vorrichtung“, die lediglich die Temperatur und den Elektrolyten zur Belastungserzeugung beinhaltet. Die Belastung jedes Belastungskollektivs basiert hierbei auf der Erzeugung von inneren Spannungen. Diese können sich innerhalb des Substrats, innerhalb des Lacks und an den jeweiligen Grenzschichten aufbauen. Innere Spannungen können zur Bildung von Fehlstellen und damit zur Entstehung von Korrosion beitragen.

Untersucht werden in dieser Arbeit zwei verschiedene Lackaufbauten auf den Substraten verzinkter Stahl (DC04/06) und Aluminium (AC170). Bei den geprüften Lackaufbauten und Substraten handelt es sich um eine Auswahl der vom Mercedes-Benz-Werk in Sindelfingen bzw. in Rastatt eingesetzten Materialien.

Parallel zur Entwicklung des Prüfstandes werden Zugversuche, Freibewitterungsversuche und der Klimawechseltest (KWT-D) durchgeführt sowie freitragende Lackaufbauten hergestellt. Diese Einzelversuche dienen der Beurteilung des linearen Zugs, dem Erhalt von Lackparametern (Glasübergang, Glaszustand und Vernetzung) und der „Langzeituntersuchung“ von 2 Jahren.

2 Grundlagen

Das Kapitel „Grundlagen“ beinhaltet die Begriffe und Vorgänge, die für diese Arbeit von Bedeutung sind. Es ist in zwei Abschnitte unterteilt, der erste befasst sich mit dem Thema „Lack“ und der zweite Abschnitt mit dem Thema „Korrosion“ bzw. deren Vorgängen. Abschließend wird im Grundlagenkapitel auf den in dieser Arbeit entwickelten Kurzzeittest für Korrosionsvorhersagen eingegangen. Da er auf der Entstehung und dem Aufbau von inneren Spannungen im Substrat/Lack-System beruht, ist deren Erklärung in einem separaten Unterkapitel zu finden.

2.1 Lack, Lackfilme und Lackhaftung

2.1.1 Lack - Aufbau

Aufgrund der verschiedenen Anforderungen an Lacke gibt es unterschiedliche Lackarten und -aufbauten. So kann beispielsweise zwischen dem klassischen und dem integrierten Lackaufbau unterschieden werden.

Der klassische Lackaufbau besteht als Grundierung aus dem kathodischen Elektrotauchlack und den sich darüber befindlichen Lackschichten Funktionsschicht (Füller), Wasserbasislack und Klarlack. Der integrierte Lackaufbau besteht aus KTL, Wasserbasislack 1, Wasserbasislack 2 und Klarlack.

Somit ergibt sich für ein Substrat der folgende Lackaufbau:

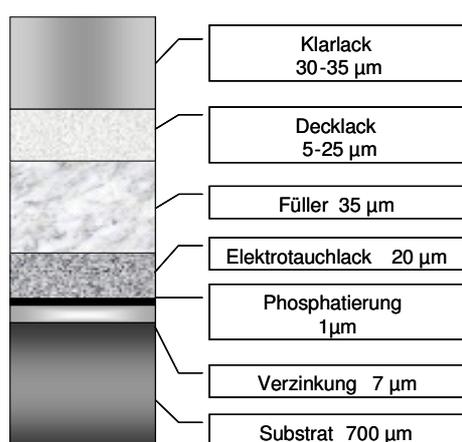


Abbildung 2.1: „Lackaufbau Automobil Standard“ [8/1]

Bevor ein Substrat beschichtet werden kann, muss es vorbehandelt werden.

Die Vorbehandlung besteht aus dem Entfetten, Reinigen, Spülen, Aktivieren, Zinkphosphatieren und nochmaligem Spülen sowie gegebenenfalls abschließend aus dem Nachspülen und Passivieren.

Durch die Vorbehandlung der Substratoberfläche sollen folgende Funktionen erfüllt werden [8/2]:

- ⇒ Vergleichmäßigung der Oberfläche
- ⇒ Vorbereitung für die nachfolgende Lackierung, z.B. Elektrottauchlacke
- ⇒ Verbesserung der Haftungseigenschaften zwischen Lackfilm und Substrat
- ⇒ Schutz der Beschichtung bei korrosiver Beanspruchung
- ⇒ Reduzierung und Verlangsamung der Korrosion

Aus dieser Vielzahl der Vorbehandlungsschritte wird aufgrund der bedeutenden Funktion die Zinkphosphatierung im Detail betrachtet.

a) Verzinkung / Phosphatierung: Zinkphosphatierung

Bei der Zinkphosphatierung werden kleine Impfkristalle aus Titanphosphaten beim Aktivieren auf die Metalloberfläche aufgebracht. Die Titanphosphate fungieren als heterogene Nukleationszentren, welche die Ausbildung kleinerer aber flächendeckender Kristalle ermöglicht. Dadurch entsteht eine gleichmäßige Zinkphosphatschicht. Die aktivierende Wirkung der Titanphosphatkristalle lässt während der Badstandzeit stark nach, weshalb die Aktivierungsprodukte stetig ergänzt werden müssen. Andernfalls können sich die Phosphatschichten nicht mehr vollständig schließen und die Kristalle beginnen zu wachsen, was sich in der Zunahme des Schichtgewichts zeigt. Daher ist der Aktivierungsvorgang die Basis einer geschlossenen Phosphatschicht, deren Funktion in der Unterwanderungs- und Haftungsbeständigkeit liegt.

Die Zinkphosphatierung beinhaltet die Beiz- und die Schichtbildungsreaktion.

Nach erfolgter Auskristallisation des Zinkphosphates wird die Grenzschicht zwischen Badlösung und Substrat wieder sauer, da das abgeschiedene Zinkphosphat H^+ -Ionen freisetzt. Die Beiz- und Schichtbildungsreaktion erfolgen wieder von neuem. Dieser Prozess wiederholt sich bis die entstandene Phosphatschicht auf dem Metall so dicht ist, dass kein Beizangriff mehr auf das Grundmetall erfolgen kann.

Folgende Reaktionsgleichungen zeigen den beschriebenen Vorgang. Heutzutage handelt es sich bei der Zinkphosphatierung überwiegend um ein

Triktionverfahren. Dies bedeutet, dass die Phosphatierlösung die drei Kationen Zink, Nickel und Mangan enthält [8/3].

1. Beizreaktion:

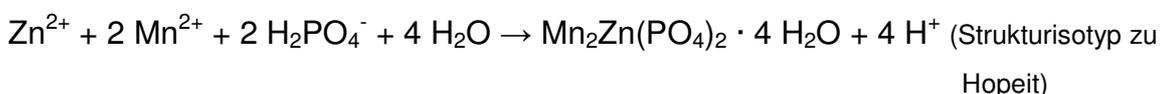
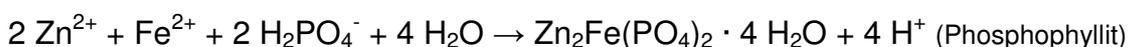
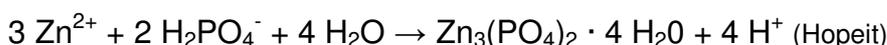
Die Beizreaktion ist die Vorbereitung des metallischen Substrats für die anschließende Schichtbildungsreaktion. Durch H^+ -Ionen kann an der Oberfläche die Schichtbildung erfolgen. Der metallische Abtrag liegt bei 0,5-2 g/m². Die dabei ablaufende Reaktion ist für alle metallischen Substrate gleich:



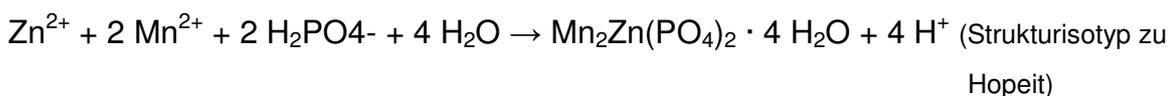
2. Schichtbildungsreaktion:

Wie in den obigen Reaktionen sichtbar, werden bei der Beizreaktion H^+ -Ionen verbraucht. Dadurch wird der pH-Wert an der Grenzschicht Badlösung/Substratoberfläche minimal verschoben. Diese pH-Wert Verschiebung verursacht, dass das lösliche Zinkphosphat unlöslich wird. Dieses kristallisiert aus und bildet an der Substratoberfläche Zinkphosphatkristalle. Die Schichtbildungsreaktionen unterscheiden sich bei Stahl/Eisen und bei Zink/Aluminium wie folgt.

Stahl / Eisen:



Zink / Aluminium:



Um das Ergebnis der beschriebenen Reaktionen zu zeigen, ist in Abbildung 2.2 die REM-Aufnahme einer typischen Zinkphosphatschicht (Substrat: Aluminium) aus dem Automobilbau zu sehen.

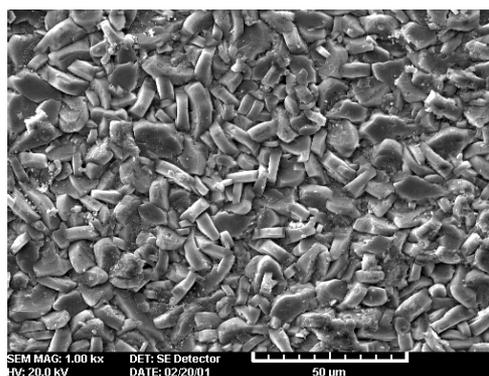


Abbildung 2.2: typische Phosphatierschicht im Automobilbau [8/4]

Abbildung 2.2 zeigt eine typische Phosphatierschicht des Automobilbaus. Eine möglichst gleichmäßige Kristallbildung soll diese Schicht aufweisen, um für die Lackhaftung der weiteren Lackschicht (KTL) die Basis für den Korrosionsschutz bilden zu können.

b) kathodischer Elektrottauchlack (KTL)

Der kathodische Tauchlack ist für einen funktionierenden Korrosionsschutz im Automobilbau unerlässlich. Dessen Bestandteile und Applikation werden in Kapitel 2.1.5 detailliert beschrieben.

c) Funktionsschicht (Füller) bzw. Wasserbasislack 1

Die Aufgaben der 30µm bis 40µm dicken Funktionsschicht besteht im Ausgleichen von Unebenheiten des Untergrunds als Vorbereitung für den Basislackauftrag, in der Haftfestigkeit und im Korrosionsschutz (durch korrosionsschutzaktive Pigmente) sowie im Steinschlagschutz (durch hohe Elastizität) aufgrund der speziellen mechanischen Eigenschaften. Die Funktionsschicht ist somit die Voraussetzung für einen guten Verlauf und daher für die guten optischen Eigenschaften für die Decklackierung [9/1]. Da sie heutzutage vorwiegend ebenfalls Grundierungseigenschaften besitzt, kann eine zusätzliche Grundierung eingespart werden, wodurch die Kosten sinken [10].

d) Basislack bzw. Wasserbasislack 2

Durch Vorhandensein von Bunt- und Effektpigmenten ist der Basislack die farbgebende bzw. effektgebende Schicht in einer Zweischicht-Decklackierung. Heutzutage bestehen über 50% aller Automobillackierungen aus wässrigen und konventionellen Basislacken. Die aufzutragende Schichtdicke von 15µm bis 20µm

stellt vor allem bei einigen Rot- und Gelbfarbtönen ein Problem hinsichtlich des Deckvermögens dar. Um dieser Problematik Abhilfe zu verschaffen, werden oft getönte Füller verwendet. Die Applikation der Basislacke erfolgt im Naß-in-Naß-Verfahren, bei dem sie zunächst nicht eingebrannt werden, sondern nach kurzer physikalischer Trocknung klarlackiert werden. Während bei konventionellen Basislacken eine kurze Umlufttrocknung ausreicht, werden die Wasserbasislacke mit einer kombinierten IR-/Warmblaszone getrocknet [10].

e) **Klarlack**

Als abschließende Lackschicht soll der Klarlack dem unter ihm befindlichen Lackaufbau einen dauerhaften Schutz und eine langfristige Versiegelung geben. Des Weiteren stehen ein hoher Glanzgrad, Kratzfestigkeit sowie Witterungs- und Vergilbungsbeständigkeit im Vordergrund.

Für die soeben beschriebenen Lackschichten gibt es jeweils eine optimale Schichtdicke. Diese ergibt sich als Kompromiss aus den verschiedenen Anforderungen an die jeweilige Schicht. Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass hohe Schichtdicken einen guten Verlauf zeigen, die optische Abdeckung des Untergrunds ermöglichen und eine gute Schutzwirkung gegenüber Gasen und Wasserdampf haben. Allerdings steht diesen positiven Eigenschaften die Tatsache gegenüber, dass sich die mechanisch-technologischen Eigenschaften der Schicht verschlechtern und die Kosten mit zunehmender Schichtdicke steigen [11].

2.1.2 Diffusion und Permeabilität in Lacken

Die Schutzwirkung eines Lackes muss gegenüber mehreren Substanzen (Feuchtigkeit, Sauerstoff, korrosive Gase wie z.B. SO₂,...) gewährleistet sein. Atmosphärische Korrosion eines eisenhaltigen Substrates ist das Ergebnis einer Reaktion mit Wasser bzw. Sauerstoff. Daher liegt ein großes Augenmerk auf der Permeabilität von Lacken gegenüber diesen beiden Substanzen. Mayne [2] zeigte, dass eine typische Korrosionsrate von Stahl im Jahr 70mg/cm² beträgt, wovon 11mg/cm² auf Wasser und 30mg/cm² auf Sauerstoff zurückzuführen ist.

Eine der ersten Theorien wurde von Graham 1866 aufgestellt. Dieser entsprechend beinhaltet die Permeabilität die folgenden drei Schritte:

- Sorption von eindringenden Molekülen in das Polymer
- Diffusion dieser Moleküle von hoher Konzentration/Druck zu Stellen niedriger Konzentration/Druck
- Desorption der Moleküle.

Mathematisch kann dieser Ablauf folgendermaßen beschrieben werden: $P=D \cdot S$ mit den Koeffizienten P für Permeabilität, D für Diffusion und S für Löslichkeit der eindringender Substanz in das Polymer.

Eine andere Theorie beinhaltete ein „freies Volumen“-Modell. Bei diesem ereignet sich die Diffusion einer eindringenden Substanz in das Polymer durch die kooperative Bewegung der eindringenden Substanz und der Polymersegmente.

Sangaj und Malshe [3] untersuchten ebenfalls die Permeabilität und Barriere-Eigenschaften von Beschichtungen. Sie stellten fest, dass obwohl beide Prozesse gegensätzliche Vorgänge sind, diese durch die gleichen Parameter bestimmt werden.

So werden die nun folgenden Erkenntnisse und Behauptungen, sofern kein anderer Literaturnachweis vermerkt ist, auf deren Publikation [3] zurückgeführt.

Im Allgemeinen ist die Permeabilität für eine eindringende Substanz in das Polymer von vielen Faktoren abhängig: von der „Natur“ des Polymers, der Schichtdicke der Beschichtung, der Größe und Form von der eindringenden Substanz, dem Druck, der Temperatur und vielem mehr. Die Abhängigkeit der Permeabilität in Bezug auf den Diffusions- und Löslichkeits-Koeffizienten variiert mit der Natur der eindringenden Substanz und der des Polymers. Beispielsweise ist bei Gasen wie O_2 , N_2 und H_2 eine geringe Wechselwirkung mit dem Polymer zu sehen und die absorbierte Menge ist so niedrig, dass diese keine Veränderung in der Polymerstruktur (z.B. Quellung, Umordnung) bewirkt. Bei solchen Molekülen bestimmt die Diffusion den Prozess. Im Fall von Gasen, die leicht kondensieren (z.B. CO_2 oder Wasserdampf), wird die Permeation aufgrund der hohen Interaktion mit dem Polymer vor allem durch die Löslichkeit der eindringenden Substanz in das Polymer bestimmt.

Diese Beobachtung führte zu der Feststellung, dass die Diffusion die „gasförmige“ Permeation bestimmt und die Löslichkeit für die Permeation von Wasser ausschlaggebend ist.

Anhand der Beispiele Sauerstoff O_2 und Wasser soll diese Feststellung intensiver betrachtet werden. Wie bereits erwähnt, besitzen diese beiden Komponenten den größten Anteil an der atmosphärischen Korrosion von Stahl und sind daher von großer Bedeutung.

A. Diffusionsfähigkeit von Sauerstoff in eine Beschichtung

Da die Wechselwirkung von Gasen (z.B. O_2) mit organischen Substraten gering ist, ist der Löslichkeits-, Diffusions- und Permeations-Koeffizient unabhängig vom herrschenden Druck bei einer bestimmten Temperatur. Aufgrund dieser Tatsache muss die Permeation auf die strukturellen Eigenschaften des Polymers zurückzuführen sein. Diese sind Glasübergangstemperatur, Polarität, Sättigung, Symmetrie, vorhandene Seitenketten, sterische Behinderung (Monomersequenzen), Vernetzungsgrad, Wasserstoffbrückenbindung, Kristallinität, Orientierung, usw. Diese Begriffe werden aufgrund ihrer Bedeutsamkeit näher erläutert.

1. Glasübergang

Die Permeabilität eines Polymers ändert sich stark, wenn sich dieses im Temperaturbereich seines Glasübergangs T_g befindet. Die Polymere, die eine höhere T_g als Raumtemperatur besitzen, weisen vergleichsweise bessere Barriereeigenschaften auf. Dies liegt daran, da oberhalb von T_g das freie Volumen aufgrund der zunehmenden Beweglichkeit der Moleküle ansteigt.

2. Polarität

Generell sind hydrophile Polymere beispielsweise für O_2 geringer permeabel als hydrophobe. Dies liegt daran, dass hydrophile Gruppen andere Effekte, wie z.B. Wasserstoffbrückenbildung, induzieren können, wodurch die Kristallinität des Polymers ansteigt und es dichter gepackt ist.

Die Permeabilität von hydrophilen Polymeren hängt zudem von der relativen Luftfeuchtigkeit ab, die eine Weichmachung des Polymers durch die Spaltung von Wasserstoffbrückenbindungen zur Folge haben kann, wodurch die Permeabilität zunimmt.

3. Sättigung

Ein hoher Grad an nicht vorhandener Sättigung innerhalb des Polymer-Rückgrats führt zu größerer Rotationsfreiheit der Ketten, wodurch das Diffusionsvermögen von O₂ ansteigt und die Permeabilität erhöht wird.

4. Symmetrie

Die Kettensymmetrie führt zu einem eng gepacktem Polymer und hoher Kristallinität. Daher sinkt die Permeabilität mit zunehmender Symmetrie.

5. Seitenketten

Die Anwesenheit von Seitenketten verhindert das dichte Packen des Polymers, das einen Anstieg an freiem Volumen zur Folge hat, wodurch die Permeabilität gefördert wird.

6. Sterische Hinderung

Die sterische Hinderung und ein sperriger Ersatz (bezüglich der Kettensegmente) führen zu einer verstärkten Permeabilität.

7. Vernetzung

Aufgrund von Vernetzung wird die Beweglichkeit der Kettensegmente eingeschränkt, wodurch der Diffusionsprozess verlangsamt wird und die Permeabilität abnimmt. Die Ausprägung der Vernetzung ist von der Vernetzungsart und der -menge abhängig.

8. Wasserstoffbrückenbindung

Durch polare Gruppen können Wasserstoffbrücken zwischen den Polymerketten ausgebildet werden. Dies führt zu einer geringeren Flexibilität des Polymers, wodurch die Permeabilität abnimmt.

9. Kristallinität

Ist ein Polymer stark kristallin, so besitzt es eine hohe Anzahl an gewundenen „Durchgängen“, durch die die Diffusion nur langsam stattfinden kann und damit die Permeabilität sinkt.

10. Orientierung

Die Orientierung der Polymerketten führt, ebenso wie die Symmetrie, zu einer engeren Packung des Polymers und reduziert dadurch dessen Permeabilität.

B. Diffusionsfähigkeit von Wasser in eine Beschichtung

Die Permeabilität einer Beschichtung gegenüber Wasser ist, bezüglich des Korrosionsschutzes, von großer Bedeutung. Dies liegt an den folgenden drei Eigenschaften des Wassers: geringe Molekülgröße, leichte Kondensation und der Fähigkeit, Wasserstoffbrücken auszubilden.

In hydrophilen Polymeren steigt der Diffusionskoeffizient von Wasser mit zunehmender Konzentration an Wasser. Die Löslichkeit nimmt schneller als proportional zum Dampfdruck zu, wodurch konsequenterweise die Permeationsrate schneller als linear mit dem Dampfdruck ansteigt.

Bei hydrophoben Polymeren wird mit zunehmendem Dampfdruck das Clustern der Wassermoleküle stärker, wodurch der Diffusionskoeffizient sinkt.

Demzufolge ist die Permeation von Wasser in eine Beschichtung (Lackfilm) ein komplexer Vorgang, der durch den Unterschied des Dampfdrucks innerhalb des Lackfilms, die Löslichkeit des Wassers im Film, die Schichtdicke, die Fläche und die physikalischen Eigenschaften des Lackfilms geprägt wird.

Obwohl die Permeation die Absorption von Wasser beinhaltet, gibt es keine direkte Beziehung zwischen der Wassermenge, die den Lackfilm durchdringt und der Menge, die vom Lackfilm absorbiert wird. Genauso wenig kann behauptet werden, dass eine Beschichtung, die viel Wasser absorbiert, im gleichen Maß für Wasserdampf durchlässig ist. Dies wird durch die verschiedenen Transportmechanismen der Vorgänge erklärt.

Die Wasserabsorption ergibt sich aus dem eigenen Konzentrationsgleichgewicht, somit als Gleichgewicht zwischen Lösemittel und gelöster Substanz. Außerdem

wird die mögliche Permeation durch die Absorption bzw. das Quellen der Beschichtung verzögert.

Hingegen ist die Permeationsrate von Wasserdampf von dem Temperatur- und Konzentrationsgradienten im Film abhängig.

Die Diffusionsdurchlässigkeit des Wassers wird von den gleichen Parametern wie bei der Sauerstoff-Diffusion bestimmt. Für diese Arbeit liegt das Hauptaugenmerk im Fall des Wassers lediglich auf der Glasübergangstemperatur.

Da Wasser als Weichmacher bei hydrophilen Polymeren fungiert und dadurch die Glasübergangstemperatur T_g des Lackfilms erniedrigen kann, wird dessen Permeabilität erhöht. Polymere, die bereits bei Raumtemperatur glasartig sind, zeigen aufgrund von schon vorhandenen Wassermolekülen, die sich in den Lackfehlstellen befinden, eine höhere Absorption von Wasser.

Auch das Substrat, welches beschichtet wird, kann die Wasserdampfdurchlässigkeit beeinflussen. Polare Substrate ziehen polare Molekülkettenbereiche (mit hohem Molekulargewicht) an, während sich nicht-polare Anteile an der Grenzschicht Beschichtung/Luft aufkonzentrieren. Beschichtungen mit geringem Molekulargewicht und mit geringer Polarität ordnen sich an der Beschichtungs/Luft-Grenzschicht an, während sich Beschichtungen mit geringem Molekulargewicht und hoher Polarität an der Grenzschicht Metall/Film anordnen. Daher entstehen unterschiedliche Filmstrukturen trotz identischer Polymerzusammensetzung, abhängig von der Oberflächenpolarität des beschichteten Substrats. Zudem gibt es Indizien, dass das Substrat eine Orientierung der Molekülketten während der Filmbildung induzieren kann.

Der Diffusionskoeffizient von Polymeren ist abhängig von dem Ausmaß, mit dem das Polymer Wasser absorbiert. Im Fall von Polymeren, die weniger als 5% Wasser absorbieren, ist der Diffusionskoeffizient des Wassers unabhängig vom Wassergehalt. Jedoch, bedingt durch die weichmachende Wirkung von Wasser, zeigen die Polymere, die vermehrt Wasser absorbieren, einen Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit Zunahme des Wassergehalts.

Obwohl die Wasser- und Sauerstoffpermeabilität eine wichtige Rolle in der Vorhersage bezüglich des Korrosionsschutzes einer Beschichtung spielen, ist die Fähigkeit einer Beschichtung, eine beständige Adhäsion zum Substrat aufrechtzuerhalten, genau so wichtig. Allerdings muss für die Schutzwirkung einer Beschichtung ein Kompromiss zwischen der Forderung nach geringer Wasserdurchlässigkeit und anderen wichtigen Faktoren, wie z.B. Substratadhäsion, Applikationsfähigkeit und chemischer Stabilität, gefunden werden. Allgemein kann gesagt werden, dass die Polymere, die die größte Wasserresistenz aufweisen für Sauerstoff die größte Permeabilität zeigen und umgekehrt.

Eine konkrete Bestimmung der Diffusionskoeffizienten führten S.G. Croll und B.R. Hinderliter [4] durch. Sie fanden einen Diffusionskoeffizienten für Wasser in einer typisch vernetzten Polymerbeschichtung von $1-30 \cdot 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$, was bedeutet, dass Wasser die Beschichtung vollständig durchdringen und sättigen kann, sofern sich diese über mehrere Stunden in hoher Luftfeuchtigkeit befindet. Korrosive ionische Substanzen hingegen besitzen einen um 2-9 Größenordnungen kleineren Diffusionskoeffizienten verglichen mit Wasser.

2.1.3 Glasübergang bei Lacken

Wenn eine organische Beschichtung betrachtet wird, muss berücksichtigt werden, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Beschichtung hat. Im Filmbildungsprozess aller Arten von Beschichtungen ist der Temperatureffekt äußerst wichtig, da viele Eigenschaften der Beschichtung durch die Glasübergangstemperatur T_g bestimmt werden. Bei amorphen Polymeren wird T_g als die Temperatur bezeichnet, bei der sich ein Übergang zweiter Ordnung ereignet. Diese zeichnet sich als starke Änderungsrate des spezifischen Polymer-Volumens ab.

Die Glasübergangstemperatur von Polymersystemen kann auf verschiedene Weise bestimmt werden, beispielsweise mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA - siehe Kapitel 2.1.9.1).

Unterhalb von T_g ist keine Beweglichkeit der Polymerketten vorhanden, es findet lediglich gegebenenfalls eine Umorganisation von Segmenten statt. Der

Glaszustand bestimmt die mechanischen, elektrischen und Transporteigenschaften des Polymers. Oberhalb von T_g geht das Polymer in einen gummiartigen Zustand über, in dem die molekulare Beweglichkeit und das freie Volumen zunehmen. Die Häufigkeit des Auftretens von Beschichtungsfehler ist größer, wenn die Beschichtung einer Temperatur oberhalb ihrer T_g ausgesetzt wird.

Die Transporteigenschaften (z.B. Diffusion, Leitfähigkeit) von polymerbasierten Beschichtungen unterliegen stark der Glasübergangstemperatur.

Sowohl die Diffusion als auch die Leitfähigkeit spielen eine wichtige Rolle hinsichtlich Korrosionsschutz und Beständigkeit von Beschichtungen. Damit Korrosion stattfinden kann, müssen die Permeation und der Transport von Sauerstoff und von einem Elektrolyten in die Grenzschicht Beschichtung/Substrat möglich sein. Ist die Transportrate oder die Ladung der limitierende Faktor für Korrosionsvorgänge an der Metall/Beschichtungs-Grenzschicht, so bewirkt ein Anstieg der Transportrate bzw. der Ladung eine Beschleunigung der Korrosionsrate.

J. Li, et al. [5] befasste sich mit der Erforschung von temperaturabhängigen elektrochemischen Beschichtungseigenschaften. Er verglich einen trockenen Beschichtungsfilm mit einem Beschichtungsfilm, der in heißem Wasser gelagert worden war. Dabei machte Li et al. die Entdeckung, dass der trockene Beschichtungsfilm eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur T_g hat. Die Abnahme von 105°C auf ca. 80°C hängt mit der Plastifizierung des Beschichtungsfilms zusammen, bei der er Wasser aufnimmt und dadurch quillt.

Eine weitere Beobachtung war, dass die Beschichtungskapazität aufgrund von Temperatur und Immersion in Wasser ansteigt. Dies zeigt sich im niederfrequenten Bereich von EIS-Messungen, in dem die Impedanz mit zunehmender Temperatur abnimmt. Im hohen Frequenzbereich hingegen ist dieser Temperatureffekt nicht zu sehen. Generell wurde eine Kapazität von ca. 1nF über einen breiten Temperaturbereich gemessen. Sowohl bei höheren Temperaturen wie T_g als auch beim Abkühlen, waren hingegen höhere Beschichtungskapazitäten gemessen worden.

Eine Vielzahl anderer Studien beschäftigte sich mit dem Auftreten von inneren Spannungen und deren Beziehung zur Glasübergangstemperatur. Aufgrund von inneren Spannungen, d.h. Spannungen innerhalb der Beschichtung bzw. an deren

Grenzflächen, werden Beschichtungen gegenüber der Entwicklung von Fehlstellen und folglich für einen Korrosionsangriff anfälliger.

Liegt die Glasübergangstemperatur T_g der Beschichtung unterhalb der Umgebungstemperatur, ist die Beschichtung keinen großen inneren Spannungen ausgesetzt. Im Allgemeinen liegt die Glasübergangstemperatur T_g jedoch oberhalb der Gebrauchstemperatur. Dadurch entstehen innere Spannungen. Dies geht einher mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der bei Polymeren von der relativen Lage zur Glasübergangstemperatur abhängt. Er ist klein, wenn sich die Beschichtung unterhalb T_g befindet und groß, wenn sich die Beschichtung in ihrem Glasübergangsbereich befindet, da er mit der Beweglichkeit der Molekülketten ansteigt. So entwickeln sich auch durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Beschichtung vermehrt innere Spannungen [6].

2.1.4 Haftung bei Lacken

Durch eine starke Haftung bzw. durch starke Adhäsionskräfte zwischen Substrat und Lack wird die Basis für einen erfolgreichen Korrosionsschutz gelegt. Haftung bzw. Adhäsion ereignet sich, wenn zwei „Körper“ einen molekularen Grenzflächenkontakt haben, so dass sie eine Einheit bilden. Die Adhäsion ist ein komplexes Phänomen, welches durch physikalische Effekte und chemische Reaktionen erklärt wird. Werden Adhäsionsvorgänge bei der Applikation von Lack auf ein Substrat betrachtet, beginnen diese sobald der Lack das Substrat berührt sowie bei der Trocknung bzw. dem Einbrennen des Lacks. Die dabei auftretenden Adhäsionskräfte können in zwei Kategorien eingeteilt werden: in die primären und in die sekundären Valenzkräfte. Zu den primären Valenzkräften gehört die kovalente Bindung (chemische Bindungen), die sekundären Valenzkräfte sind Wasserstoffbrückenbindung, Dispersions- und (induzierte) Dipol-Kräfte. Die sekundären Valenzkräfte sind bedeutend schwächer als die primären und treten vor allem bei Materialien, die polare Gruppen besitzen, auf.

Der tatsächliche Mechanismus, der sich während einer Lackierung ereignet, ist immer noch nicht vollständig erforscht. Verschiedene Erklärungsmöglichkeiten basieren auf dem mechanischen Ineinandergreifen, auf chemischen Bindungen, auf elektrostatischer Anziehung oder auf Diffusionsvorgänge innerhalb des

Substrats bzw. des Lacks. Im Folgenden werden diese Theorien detaillierter beschrieben [7].

1. Theorie der Mechanik

Diese Theorie kommt zum Tragen, wenn die zu lackierende Substratoberfläche Stellen besitzt (z.B. Poren, Löcher oder Risse), in die der Lack eindringen kann. In diesem Fall fungiert das Substrat als mechanischer Anker für den Lack, wodurch die Entfernung des Lacks erschwert wird. Beispiele für diese Theorie sind „gealterte“ Lacke und „sandgestrahlte“ Lacke.

Um eine verstärkte Adhäsion zwischen Substrat und Lack zu erreichen, wird z.B. im Automobilbau das Substrat mit einer Zinkphosphatschicht versehen. Durch diese vergrößert sich die Substrat-Kontaktfläche und ermöglicht eine vermehrte Ausbildung von Adhäsionskräften zwischen Substrat und Lack. Beispielsweise beschreibt Jamil A. Baghdachi [7], dass die tatsächliche Kontaktfläche an der Grenzschicht Substrat/Lack mindestens sieben Mal so groß ist wie die geometrische Form. Obwohl die Oberflächenrauheit generell die Adhäsion verstärkt, muss darauf geachtet werden, dass keine zu tiefen Fehlstellen im Substrat vorhanden sind. So können sich beispielsweise Luftblasen in diesen sammeln, die die Anziehung von Feuchtigkeit zur Folge haben und damit einen Adhäsionsverlust verursachen.

2. Theorie der chemischen Bindung

Die Ausbildung von chemischen Bindungen ist vorstellbar, tritt jedoch mit geringer Wahrscheinlichkeit auf und konnte bisher nur in wenigen Fällen zweifelsfrei analytisch identifiziert werden. Diese Bindungsart stellt zwar die stärkste und die haltbarste Bindungsmöglichkeit dar, deren Voraussetzung ist jedoch das Vorhandensein von reaktiven chemischen Gruppen, die an das Substrat bzw. an die Beschichtung fest gebunden sein müssen [7].

3. Theorie der Elektrostatik

Elektrostatische Kräfte, die sich in Form einer elektrochemischen Doppelschicht an einer Grenzfläche ausbilden, spielen eine untergeordnete Rolle. Diese sind lediglich bei extrem stark geladenen Polymeren vorstellbar, haben für eine Beschichtung jedoch keine Bedeutung.

Elektrostatische Kräfte sind vorwiegend Dispersionskräfte und Kräfte, die aufgrund der Interaktion von permanenten Dipolen entstehen. Ein permanenter Dipol entsteht bei der Dipol-Dipol-Anziehung zwischen einem negativ und einem positiv geladenen Molekülbereich. Auch induzierte Dipole (London-Kräfte) und van der Waals-Kräfte tragen zur Adhäsion bei. Diese Art der beschriebenen Kräfte reicht jedoch nur über geringe Distanzen (0,5nm bzw. 5Å). Ihre Effektivität nimmt mit der sechsten bzw. siebten Potenz verglichen zur Entfernung ab [7].

4. Theorie der Interdiffusion

Kommen zwei Polymerphasen in Kontakt werden Segmente der Makromoleküle über die Grenzschicht hinweg diffundieren und zusammen ein Netzwerk ausbilden. Dieser Vorgang ist abhängig von den Materialeigenschaften und den Vernetzungsbedingungen. Sowohl die Theorie als auch die Praxis lassen darauf schließen, dass lokale Segmentdiffusionen eine diffuse Grenzschicht von 10-1000Å ausbilden können [7].

Die soeben beschriebenen Theorien basieren auf der Tatsache, dass wenn zwei unterschiedliche Materialien in Kontakt kommen, eine neue Grenzphase auf Kosten der zwei ursprünglich „freien“ Grenzschichten zur Luft hin, gebildet wird. Die Wechselwirkungsart an der Grenzschicht bestimmt die Stärke der Bindung, die sich zwischen dem Substrat und der Beschichtung ausbildet. Das Ausmaß dieser Wechselwirkung wird durch das gegenseitige Benetzungsverhalten bestimmt. Folglich kann die Benetzung als Kontakt zwischen Substrat und Beschichtung gesehen werden [7]. Darüber hinaus ist bedeutend, dass die Adhäsion zwischen Substrat und Beschichtung bestehen bleibt, auch nachdem die Beschichtung ausgehärtet ist.

Um den Vorgang der Adhäsion im Detail betrachten zu können, werden im Folgenden Begriffe beschrieben, die von Bedeutung sind.

1. Benetzungsverhalten und Oberflächenenergie

Die Benetzung ist für die Adhäsion ein notwendiges Kriterium. Nur wenn eine effektive Benetzung zwischen Substrat und Beschichtung gegeben ist, können sich Adhäsionsvorgänge ereignen. Die Benetzung kann thermodynamisch beschrieben werden. Die Oberflächenspannung der Beschichtung im flüssigen

Zustand und die Oberflächenenergien des Substrats und der Beschichtung im ausgehärteten Zustand sind wichtige Parameter, welche die Stärke der Grenzflächenbindungen und die Adhäsionsvorgänge beeinflussen.

Die Moleküle bzw. Atome an der Oberfläche eines homogenen Feststoffs oder Flüssigkeit unterscheiden sich von denen, die sich im Inneren der Phase befinden. Im Inneren ist jedes Molekül von der gleichen Anzahl Nachbar-Moleküle umgeben, wobei die durchschnittliche Entfernung zwischen ihnen durch den Austausch anziehender und abstoßender Kräfte bestimmt wird. Die Moleküle an der Oberfläche hingegen werden nicht in jede Richtung gleichmäßig angezogen. Sie interagieren mit der Substanz, die sich über ihnen befindet (meist Luft), während sie nach Innen, von den sich innen befindlichen Molekülen, angezogen werden. Durch die Anziehung der Moleküle, die „unterhalb“ von ihnen liegen, werden sie Richtung innerer Phase gezogen, damit die Anzahl der an der Oberfläche vorhandenen Moleküle möglichst gering gehalten und dadurch die Oberfläche minimal wird. Verglichen mit den Molekülen im Innern der Phase ist zwischen den Oberflächen-Molekülen ein größerer molekularer Abstand, der ihnen einen höheren energetischen Zustand verleiht. Daher muss Arbeit verrichtet werden, um Moleküle aus dem Innern der Phase an die Oberfläche zu bringen [7].

2. Thermodynamik an der Grenzfläche

Wie gut eine Beschichtung im flüssigen Zustand das Substrat benetzt, kann über den Kontaktwinkel θ gemessen werden. Ist dieser null, benetzt die Beschichtung das Substrat vollkommen. Eine komplette Benetzung ereignet sich dann, wenn die Kräfte zwischen Substrat und Beschichtung größer sind als die innerhalb der flüssigen Beschichtung. Die Oberflächenspannung γ steht mit dem Kontaktwinkel θ über die (Young-) Gleichung in Verbindung.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta$$

mit den „Grenzschichten-Indizes“ sv für solid/vapor, sl für solid/liquid und lv für liquid/vapor.

Ob eine Beschichtung eine feste Substratoberfläche benetzen wird, hängt von der Oberflächenspannung beider Substanzen ab. Die Fähigkeit einer Flüssigkeit zu benetzen und sich auf dem Feststoff zu verteilen, wird durch den „Spreitungs-

Koeffizient S_{SL} “ beschrieben, der wie folgt mit der Oberflächenspannung in Verbindung steht.

$$S_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$$

Ein großer positiver Wert von S_{SL} zeigt, dass die Flüssigkeit spontan benetzen und sich verteilen wird. Negative Werte stehen für eine mangelnde Benetzung und Verteilung sowie für die Existenz eines Kontaktwinkels $\theta > 0$ [7].

2.1.5 Lack - Applikationsverfahren

Die Applikationsverfahren unterscheiden sich nach der Art des aufzutragenden Lacks und des zu beschichtenden Substrats. Dementsprechend werden verschiedene Verfahren beschrieben.

a) Elektrotauchlackierung

Die Elektrotauchlackierung dient der Applikation des kathodischen Elektrotauchlacks (KTL) auf einem metallischen Substrat. Mit ca. 80% ist der größte Bestandteil des Elektrotauchlacks das vollentsalzte Wasser (VE-Wasser). Zusätzlich sind im Elektrotauchlack geringe Mengen an organischem Lösungsmittel (1-2%), an Säuren (0,4 %) und an Additiven vorhanden. Eine besondere Funktion nimmt das Bindemittel ein, das zusammen mit der Pigmentpaste den Hauptteil des etwa 20%igen Feststoffgehalts des Lacks bildet. Abbildung 2.3 zeigt eine schematische Darstellung der KTL-Applikation.

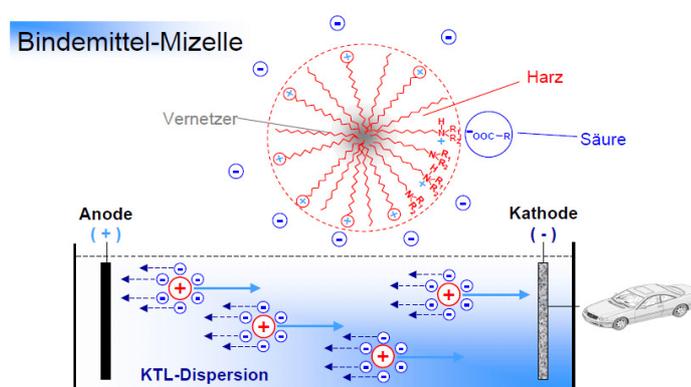


Abbildung 2.3: Applikation des kathodischen Tauchlacks [12]

Wie in Abbildung 2.3 zu sehen, besteht eine Bindemittel-Mizelle aus den drei Bereichen Vernetzer, Harz und Säure. Jeder dieser Bereiche erfüllt eine

bestimmte Funktion im Applikationsprozess. Der Hauptbestandteil des Bindemittels und der Pigmentpaste ist meist Epoxidharz. Um dieses in eine wasserdispergierbare Form zu bringen, wird eine organische Säure verwendet. Häufig erfolgt nur eine teilweise Umsetzung der funktionellen Gruppen mit dem Neutralisationsmittel (Säure). Daher ist ein bestimmtes Verhältnis von Säure zu den funktionellen Gruppen erforderlich, um die gewünschte Wasserdispergierbarkeit des Epoxidharzes zu erreichen. Dieses als „Neutralisationsgrad“ bezeichnete Verhältnis sollte um 30% liegen.

Das Bindemittel wird aufgrund seiner unterschiedlichen Ladungen zu den jeweils entgegen gesetzten geladenen Elektroden gezogen. Hierbei sind Vernetzer und Harz der positiv geladene Kern des Bindemittels, während die negativ geladene Säure die „Hülle“ um den Kern bildet. Daher wird die negativ geladene Säure von der positiv geladenen Anode und der positiv geladene Kern von der negativ geladenen Kathode (dem Automobil) angezogen. Abbildung 2.4 zeigt den elektrochemischen Ablauf der KTL-Abscheidung.

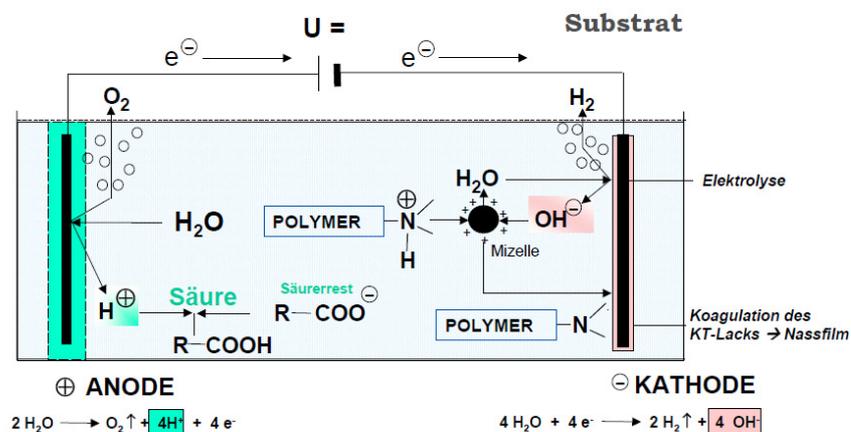


Abbildung 2.4: Abscheidung der KTL [12]

Die Applikation des kathodischen Tauchlacks erfolgt in einem elektrochemischen System, bei dem die Anode und die Kathode über eine Spannungsquelle geschlossen sind, wodurch ein Stromfluss möglich wird (siehe Abbildung 2.4). Der Stromfluss wird somit einerseits von den Elektronen, die über den äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode fließen, und zum anderen von den im Elektrolyten (hier Wasser H_2O) vorhandenen Ionen gebildet.

Durch diesen Ladungstransfer werden an der Anode Sauerstoff-Gas (O_2), welches aus dem System entweicht sowie Protonen (H^+) und Elektronen (e^-) gebildet. Die

an der Anode entstehenden Elektronen werden über die äußere Spannungsquelle U der Kathode wieder zugeführt.

An der Kathode entstehen Hydroxidionen (OH^-) und Wasserstoff-Gas (H_2), welches aus dem System entweicht.

Die KTL-Abscheidung findet an der Kathode statt. Dies bedeutet, dass in der Automobilindustrie die Autokarosserien als Kathode geschaltet werden.

Bei der Applikation des kathodischen Tauchlacks finden an der Anode und an der Kathode unterschiedliche Reaktionen statt.

An der Anode entwickelt sich Sauerstoff (O_2) und es entstehen Protonen (H^+), wodurch sich eine Grenzschicht mit einem pH-Wert von 2-3 bildet. Durch die Entstehung der Protonen wird der negativ geladene Säurerest angezogen. Beides reagiert an der Anode (besitzt spezielle Anionenaustauschermembranen) miteinander zur Säure, die über das Anolytssystem ausgetragen wird.

An der Kathode hingegen bildet sich Wasserstoff (H_2), der aus dem System entweicht und Hydroxidionen (OH^-), durch die eine basische Grenzschicht mit einem pH-Wert von ca.10 gebildet wird. Die positiv geladenen Lackpartikel wandern zur Kathode, auf der sie mit den OH^- -Ionen koagulieren.

Typische Abscheideparameter bei der Elektrotauchlackierung sind [10]:

- ⇒ angelegte Spannung: 350–500 V
- ⇒ Schichtdicke der KTL: 18–25 μm
- ⇒ Abscheidezeit: 2-3 min
- ⇒ pH-Wert des KTL-Bads: 5,6-6,6
- ⇒ Badtemperatur: 26 °C
- ⇒ Badgrößen: 200-500 m^3

Folglich setzt sich die Technik des KTL-Beckens aus den folgenden Bestandteilen zusammen: Gleichrichter zur Versorgung der Anlage mit Gleichspannung, Dialysezellen (meist Anoden), Umwälzsystem (Vermeidung von Pigmentsedimentation), Temperaturregelung, Filteranlagen (Entfernung von eingetragenen Schmutzpartikeln) und Ultrafiltrationsanlagen.

Beim abschließenden Trocknen der KTL bilden sich im epoxidharzhaltigen Lack lineare Kettenmoleküle, die durch ihre dreidimensionale Vernetzung eine stabile Struktur ergeben. Die Vernetzungsreaktion wird entweder bei Raumtemperatur mit Hilfe von Katalysatoren (chemisch) oder durch hohe Temperaturen aktiviert („Einbrennen“).

b) Spritzlackieren

Das Spritzlackieren mit Luftzerstäubern dient der Applikation von flüssigen Lacken. Luftzerstäubung bedeutet, dass der zu applizierende Lack durch die ihn umgebende Luft hoher Geschwindigkeit in so genannte Ligamente zerrissen und anschließend in Tropfen zerstäubt wird.

Durch die Wahl der eingestellten Applikationsparameter des verwendeten Zerstäubers sind die Eigenschaften (z.B. Farbton und Verlauf) der aufgetragenen Lackschicht beeinflussbar. Wichtig sind u.a. das Verhältnis zwischen Lack- und Luftvolumenstrom, der Luftdruck und der Arbeitsabstand. Dies bestimmt die Eigenschaften des Sprühstrahls bzw. der Tropfen (z.B. Größenverteilung, Geschwindigkeit, Abdunstverhalten). Aufgrund des großen Nachteils des relativen niedrigen Auftragwirkungsgrad kommt dieses Verfahren nur bei bestimmten Anforderungen, z.B. zur Erreichung besonderer optischer Effekte, zum Einsatz.

c) Elektrostatische Applikation (ESTA)

Bei dieser Applikationstechnik wird das Lackmaterial in einem elektrischen Feld elektrisch aufgeladen. Durch die Kombination der Anziehungskraft zum Gegenpol (entlang der Feldlinien) und der inneren Abstoßung durch die gleichartige Ladungsansammlung drifft das Lackmaterial auseinander und scheidet sich auf dem zu beschichtenden Substrat ab.

Eine Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit der elektrostatischen Applikation ist die elektrische Leitfähigkeit des Beschichtungsstoffes. Der Vorteil dieser Applikationsart liegt in der sehr guten Lackausbeute mit einem Auftragwirkungsgrad von fast 100%. Dadurch ergeben sich geringere VOC („volatile organic compound“)-Emissionen, weniger Lackschlamm und eine geringere Verschmutzung der Kabine sowie die Beschichtung betreffend ein sehr guter Umgriff und aufgrund der geringen mechanischen Beanspruchung kein Verschleiß an der Sprühkante.

Der Nachteil hingegen ist eine geringere Ausflussrate, die unzureichende Beschichtung von Hohlräumen, die Gefahr der Überbeschichtung an Kanten sowie die Empfindlichkeit der Kante des Sprühsystems gegenüber mechanischer Beschädigung.

2.1.6 Einsatz der Lackmaterialien im Mercedes-Benz Werk

Sindelfingen und Rastatt

Die in dieser Arbeit eingesetzten Materialien sind die der Mercedes-Benz Werke in Rastatt und in Sindelfingen. Die heutzutage verwendeten Materialien sind das Ergebnis vieler Entscheidungen und Entwicklungen. Kurz werden im Folgenden die diesbezüglichen Unterschiede der Werke zusammengefasst.

KTL:

Die allgemeinen Bestandteile der KTL sind in Kapitel 2.1.5 nachzulesen. Die exakte Zusammensetzung ist aus den vorhandenen Datenblättern nicht zu entnehmen, da diese nur wenig aussagekräftige Fakten enthalten.

Werk Sindelfingen: Füller, Basislack und Klarlack

Um die Emissionen von Lösemittel zu reduzieren und die Chemikalienbeständigkeit der Lacke zu erhöhen, wurden in den 70er und 80er Jahren 2K-Lacke UNI-Farben entwickelt. Jedoch entstand bei dieser Entwicklung das Problem, dass ein zur gleichen Zeit entwickelter 2K-Klarlack mit den herkömmlichen, lösemittelhaltigen Basislacken nicht kombiniert werden konnte, da er durch Anlösen zu Farb- und Effektveränderungen führte. Als Funktionsschicht wurde ein Spritzgrundsystem herkömmlicher Art verwendet (Alkyd/Epoxid/Melamin).

Die so lackierten Fahrzeuge benötigten jeweils eine Spritzkabine, in der UNI- bzw. Metallic-Farben lackiert werden konnte. Die nötige Kapazitätserhöhung von metallic-lackierten Fahrzeugen und die gleichzeitige Forderung der Emissionssenkung ohne neue Lackieranlagen bauen zu müssen, führte zu der Entwicklung von Wasser verdünnbaren Funktionsschichten, UNI- und Metallic-Basislacken. Diese Basislacke konnten mit einem bereits früher entwickelten 2K-Acryl/Isocyanat-Klarlack beschichtet werden. Der stets weiterentwickelte

2K-Klarlack wurde durch ein kratzfesteres System abgelöst. Als Beschichtungsaufbau für das Werk Sindelfingen ergibt sich abschließend somit die Abbildung 2.5.

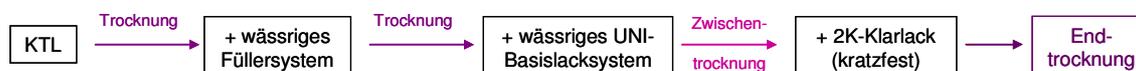


Abbildung 2.5: schemat. Darstellung des klassischen Lackaufbaus (Sindelfingen)

Werk Rastatt: Füller, WBL1, WBL2

In Rastatt sollte ein Lackierprozess entwickelt werden, der deutlich kostengünstiger und emissionsärmer sein musste als der Sindelfinger Prozess. Die Firmen „BASF-Coatings“ und „Dürr“ erarbeiteten ein entsprechendes Beschichtungssystem, das innerhalb von vier Jahren prozesssicher entwickelt wurde. Das Beschichtungssystem des Werks Rastatt besteht aus:

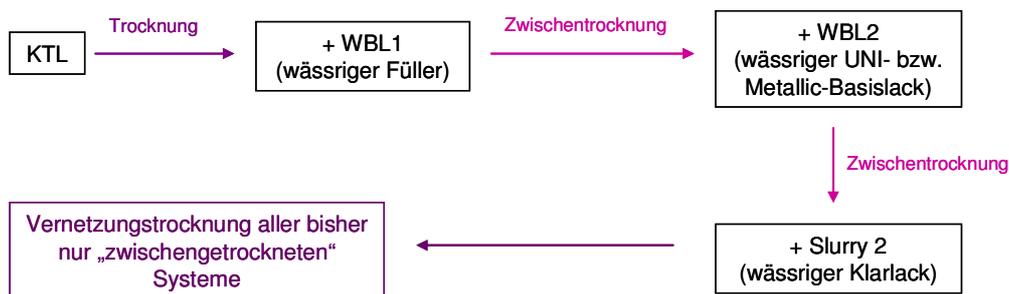


Abbildung 2.6: schemat. Darstellung des integrierten Lackaufbaus (Rastatt)

Aus Abbildung 2.6 ist nicht zu entnehmen, dass es sich bei dem WBL1 und WBL2 um ähnliche Systeme handelt, wie sie auch in Sindelfingen Anwendung finden. Slurry 2 hingegen ist eine Weiterentwicklung des Pulverslurrys, da dieser im vernetzten Zustand am Fahrzeug unzureichende Chemikalienbeständigkeit aufwies. Slurry 2 ist ein im wässrigen Zustand geblocktes 2K-System (Acrylat/Isocyanat).

2.1.7 Lack - Schädigungen

Für den Schutz von korrosionsanfälligen Substraten ist eine Vielzahl von Parametern entscheidend: die Schichtdicke, die Haftung der Beschichtung zum Untergrund und die Geschlossenheit der Schutzschicht [11/1].

Bei der Applikation mögliche eingebrachte Lufteinschlüsse und Benetzungsstörungen können je nach Rheologie des Lacks Poren in diesem verursachen. Die Poren können sich entweder separat in den einzelnen Schichten befinden oder vom Substrat bis zum Klarlack durchgängige Kapillaren bilden. Ist das letztere der Fall so ist es möglich, dass Wasser und Elektrolyte bis zum Substrat vordringen.

2.1.8 Freitragende Lackfilme

Unter freitragenden bzw. freien Lackfilmen wird ein Lackfilm ohne Substrat (z.B. Metall) verstanden. Diese haben den Vorteil, dass die Eigenschaften eines Lackfilmes/einer Beschichtung bestimmt werden können, ohne dass das Substrat die Ergebnisse beeinflusst. Zu den spezifischen Lackparametern gehören unter anderem die Glasübergangstemperatur T_g und die Wasserpermeabilität, die mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) erhalten werden können.

2.1.8.1 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) dient der dynamischen Erfassung von mechanischen Eigenschaften von freien Lackfilmen und stellt somit ein Charakterisierungsverfahren von Beschichtungen dar.

Die Charakterisierung kann beispielsweise über die Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g erfolgen. Der Glasübergang trennt den unterhalb liegenden spröden energieelastischen Bereich (Glasbereich) vom oberhalb liegenden weichen entropieelastischen Bereich (gummielastischer Bereich). Allgemein steigt die Glasübergangstemperatur mit der Vernetzungsdichte [13]. Dadurch ist es möglich, Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und auf die physikalischen Eigenschaften der Werkstoffe zu ziehen.

Eine periodisch wechselnde, meist sinusförmige, Kraft belastet die Filmprobe, worauf diese als Polymer mit einer zeitlich verzögerten Deformation reagiert.

Folglich wird die Probe (z.B. freier Lackfilm) mit einer dynamischen Kraft bei einer definierten Frequenz angeregt (Erregersignal), worauf die Probe mit einer dynamischen Deformation als Antwortsignal reagiert. Die Deformation hat dieselbe Frequenz wie die eingeleitete Kraft, jedoch ist diese zeitlich verzögert, was durch die Phasenverschiebung sichtbar wird. Abbildung 2.7 zeigt den beschriebenen Ablauf.

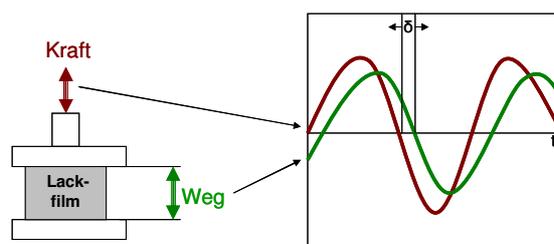


Abbildung 2.7: DMA [14]

Aus der in Abbildung 2.7 gezeigten Kraft- und Deformationsamplitude, der Phasenverschiebung sowie aus den Abmessungen des Lackfilms („Geometriefaktor“) kann der Elastizitätsmodul E^* berechnet werden. Voraussetzung für diese Berechnung ist, dass die Probe nur im linearelastischen Bereich („Hookescher Bereich“) belastet wird. Ist diese Voraussetzung erfüllt, ergibt sich der Elastizitätsmodul E^* aus dem Speichermodul E' (in Phase mit der angeregten Kraft) und dem Verlustmodul E'' (90° phasenverschoben) [14]. Der Speichermodul charakterisiert somit das elastische Verhalten der Probe, da hier die Deformation in Phase zu der angelegten periodischen Kraft erfolgt. Der Verlustmodul ist durch die Phasenverschiebung von 90° zwischen Kraft und Deformation gekennzeichnet und ist daher ein Maß für die in Wärme umgewandelte mechanische Energie.

Unabhängig von der Probenform ist hingegen der Verlustwinkel $\tan \delta = E''/E'$. Dieses Verhältnis von Verlust- zu Speichermodul ist ein Maß für die mechanische Dämpfung oder innere Reibung eines viskoelastischen Systems. Daher kennzeichnet ein hoher $\tan \delta$ -Wert ein Material mit hohem nichtelastischem Verformungsanteil, während ein niedriger $\tan \delta$ -Wert für ein elastischeres Material spricht [15].

Folglich zeigen die aufgezeichneten Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit drei verschiedene Bereiche: bei niedrigen Temperaturen den energieelastischen Bereich (= Glaszustand), gefolgt vom Glasübergang

(Übergang von dem einen zu dem anderen Zustandsbereich) und den entropieelastischen (gummielastischen) Bereich.

Im Glasübergang ist die Glasübergangstemperatur T_g der Filmprobe an einer Stufe in der E' -Kurve und einem Maximum in der $\tan \delta$ -Kurve erkennbar [14].

Das temperaturabhängige Verhalten einer Filmprobe kann dadurch erklärt werden, dass bei niedrigen Temperaturen die Moleküle so unbeweglich sind, dass sie der aufgetragenen Schwingung nicht folgen können. Je höher die Temperatur wird, desto beweglicher werden die Molekülabschnitte und folgen mühelos den Belastungen. Tritt der Fall auf, dass die Molekülbewegungen den periodischen, sinusförmigen Auslenkungen gerade noch folgen können, wird pro Auslenkung das Maximum an innerer Reibung und nicht elastischer Verformung umgesetzt. Dies spiegelt sich durch ein Maximum des Verlustmoduls wieder. Der Speichermodul fällt hingegen im Glasübergang bei der Erwärmung extrem stark ab [15].

Die Reaktion einer Probe auf die einwirkende Kraft kann auf drei verschiedene Arten erfolgen (Abbildung 2.8):

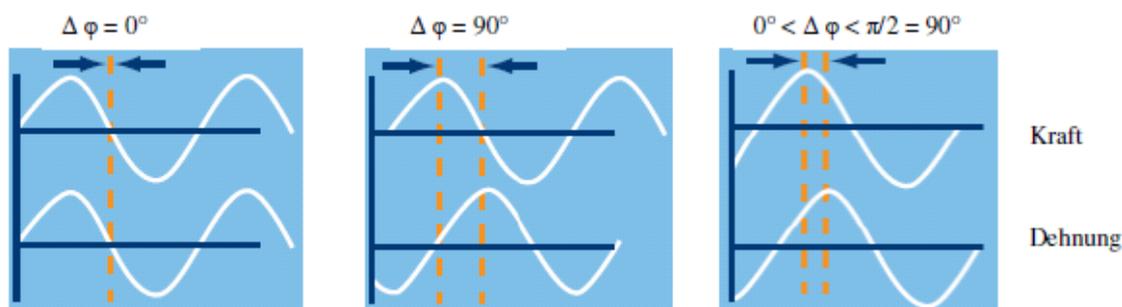


Abbildung 2.8: Verhaltensweisen der Probendehnung nach Krafteinleitung

Wie in Abbildung 2.8 zu sehen, kann sich die untersuchte Filmprobe auf drei verschiedene Art und Weisen verhalten.

1. rein elastisches Verhalten, d.h. die Probe reagiert ohne zeitliche Verzögerung auf die einwirkende Kraft $\rightarrow \Delta\varphi = 0$
2. rein viskoses Verhalten, d.h. die größte Dehnung tritt beim Nulldurchgang der einwirkenden Kraft auf $\rightarrow \Delta\varphi = \pi/2 = 90^\circ$
3. viskoelastisches Verhalten – dieses liegt zwischen dem 1. und 2. Punkt, d.h. die Verformung folgt der Kraft mit einer bestimmten Phasenverschiebung im Bereich von $\rightarrow 0^\circ < \Delta\varphi < \pi/2 = 90^\circ$

Die untersuchten Filmproben bestehen aus Polymeren, die grundsätzlich ein viskoelastisches Verhalten aufweisen. Dabei gilt, dass je kleiner der Phasenwinkel $\Delta\varphi$ ist, desto höher ist der energieelastische Anteil des Polymers [16].

Die DMA-Messungen können auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden: kraftgesteuert oder dehnungsgesteuert. Diese unterscheiden sich entsprechend der Größe, die vorgegeben wird. Die kraftgesteuerte Messung gibt eine zyklisch angreifende Kraft vor, worauf die Probe mit einer Verformung reagiert, aus der die Dehnung erhalten wird. Bei der dehnungsgesteuerten Methode erfolgt zuerst die Verformung der Probe um eine definierte Größe, durch die eine Spannung entsteht. Diese Spannung ist über die gemessene Lagerkraft und über die Probengeometrie gegeben.

Eine häufige Darstellungsweise des E-Moduls (E^*), Speicher (E') - und Verlustmoduls (E'') sowie des Verlustfaktors $\tan \delta$ ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

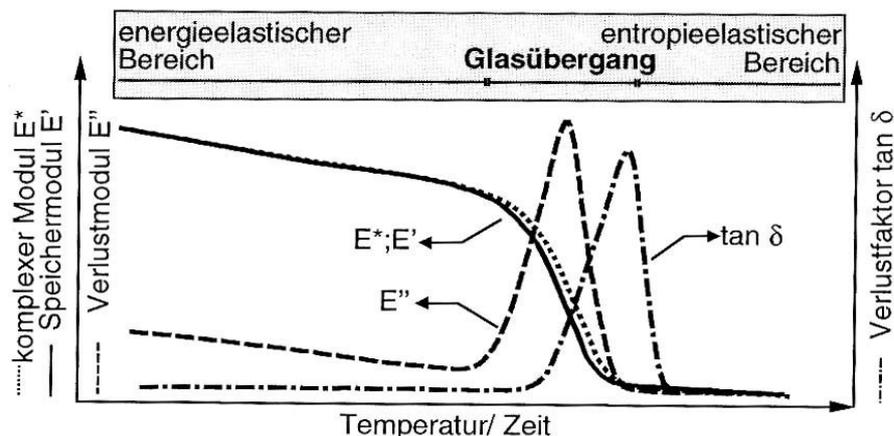


Abbildung 2.9: schemat. Darstellung von DMA-Kurven - amorpher Kunststoff

Abbildung 2.9 zeigt, dass unterhalb der Glasübergangstemperatur E^* und E' groß und nahezu identisch sind. Eine Erklärung hierfür ist, dass nur kleine Belastungsamplituden aufgebracht werden und in diesem Bereich die Probe sich elastisch verhält, wodurch der Verlustmodul eher gering ist. Daher ist der Verlustfaktor ebenfalls klein.

Ab der Glasübergangstemperatur ist eine zunehmende Polymerkettenbeweglichkeit zu erwarten. Dadurch tritt eine erhebliche Materialerweichung auf, die einen Abfall des E^* und E' sowie eine Zunahme von E'' und $\tan \delta$ zur Folge hat.

Bei weiter ansteigender Temperatur fallen alle Werte stark ab, da die fortschreitende Erweichung zu einer kaum nennenswerten Steifigkeit führt. Die Abweichung von E^* zu E' während des Glasübergangs ist durch den erhöhten plastischen Anteil E'' erklärbar.

Die DMA bietet viele Einsatzmöglichkeiten, die Qualität einer Beschichtung zu beurteilen. In dieser Arbeit ist das Langzeitverhalten von Beschichtungen unter dem Einfluss von Feuchte, Wasser, Temperatur und Licht von besonderer Bedeutung [14].

Durch die Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g können Rückschlüsse auf die Entstehung von Eigenspannungen des untersuchten Systems gezogen werden [17]. Mit der Zeit steigt die Glasübergangstemperatur, durch z.B. vermehrte Quervernetzung, an. Damit erhöhen sich die inneren Spannungen und die Beschichtung versprödet [18].

2.1.8.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA bzw. Thermogravimetrie ist eine analytische Methode, bei der die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gemessen wird. Dieser Prozess wird von der Probennahme, über die Messung bis hin zur Ergebnisauswertung vollständig analytisch aufgenommen. Interessante Fragestellungen bezüglich der zu untersuchenden Probe sind das Zersetzungsverhalten, die Gehaltsanalyse, die thermische Stabilität u.v.m..

Die freien Lackfilmproben werden dazu in einem temperaturbeständigen Tiegel auf Temperaturen bis ca. 650 °C erhitzt. Dabei ist der Probenhalter an eine Mikrowaage gekoppelt, welche die Massenänderung während des homogenen Aufheiz- und Abkühlvorgangs anzeigt. Der Probenraum kann je nach Bedarf mit verschiedenen Gasen gespült werden. Stickstoff-Gas dient z.B. der Verhinderung von Oxidationsvorgängen.

Eine Zunahme der Masse wird über die Aufnahme von Reaktionspartnern verursacht, z.B. bei einer Oxidation. Die Abnahme ereignet sich bei Zersetzungsreaktionen, beim Sublimieren bzw. Verdampfen von flüchtigen Komponenten und bei Reduktionsvorgängen. Aufgrund der sich ereignenden Massenänderung können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe gezogen werden.

2.1.9 Lack - Haftung

Gleichgültig wie fehlerfrei eine Beschichtung bzw. ein Beschichtungssystem ist, kann diese ihre Schutzwirkung nicht ausüben, wenn sie auf dem Substrat nicht oder nur teilweise haftet. Auch die Einwirkung von Umweltbelastungen, wie z.B. Feuchtigkeit, Salze, Licht oder Gase, darf die Haftung nicht gefährden. Die Haftung wird vom Beschichtungssystem, vom Substrat und von der richtigen Kombination beider bestimmt [11/2]. Die Haftfestigkeit einer Beschichtung muss vor allem unter der Einwirkung von feuchtem Medium gegeben sein. In diesem Fall wird auch von der „Nasshaftfestigkeit“ gesprochen [19/1]. Die Nasshaftfestigkeit unterscheidet sich je nach dem, ob es sich um ein Beschichtungssystem Substrat/Beschichtung oder um einen freien Lackfilm handelt. Dies geht auf die unterschiedliche Wasserabsorption zurück. Wird sie verglichen, so ist feststellbar, dass das System Substrat/Beschichtung mehr Wasser absorbiert als ein vergleichbarer freier Lackfilm. Die vermehrte Wasserabsorption geht auf die Einlagerung von Wasser in die Grenzfläche Substrat/Beschichtung zurück.

2.1.9.1 Lackhaftungsprüfungen

Es gibt verschiedene Prüfungen, die die Lackhaftung untersuchen. Als Schnelltests dienen die Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409, die Kugelstrahlprüfung nach DIN 53154, der Schäl- bzw. Peelingtest sowie die Kratz- und Radierprobe. Durch diese Prüfmethoden können keine direkt quantitativen Ergebnisse erhalten werden, jedoch ist es möglich anhand von Vergleichsbildern den Schädigungsgrad zu beurteilen. Diese Methoden sind relativ einfach durchzuführen und liefern reproduzierbare Ergebnisse [11/3].

Ist das Ziel, Maßzahlen für die Verbundfestigkeit von Lackaufbauten zu erhalten, wird die minimale Zug- bzw. Torsionsspannung, welche nötig ist, um den Lack vom Substrat zu trennen, bestimmt. Diese Untersuchungsmethode wird mit Hilfe des Twistometers durchgeführt. Zu dieser direkten Prüfung zählt ebenfalls die Stirnabzugsmethode nach DIN EN 24624 (=ISO 4626). Als indirekte Verfahren der Prüfung von Lackhaftung kommen Ultraschall-, Wärmefluss- oder Schallemissionsmessungen in Frage.

2.1.10 Lack - Elastizität: Zugversuche

Zugversuche stellen ein genormtes Standardverfahren der Werkstoffprüfung dar. Durch diese werden die Zugfestigkeit und andere Werkstoffkennwerte, wie z.B. Plastizität, Sprödigkeit und Elastizität ermittelt [20]. Aufgrund dieser Werkstoffkenngrößen erfolgt die Dimensionierung statisch beanspruchter Bauteile [21]. Die Prüfung zählt zu den quasistatischen, zerstörenden Verfahren und wird im Folgenden näher erläutert [22].

Die Zugproben werden bis zum Bruch gleichmäßig, stoßfrei und mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt. Während dieser Dehnung werden die Parameter Kraft F an der Probe mit bekanntem Ausgangsquerschnitt S_0 und die verursachte Längenänderung ΔL gemessen. Somit kann mit der Kraft F und der Querschnittsfläche S_0 die Nennspannung σ_n berechnet werden: $\sigma_n = \frac{F}{S_0}$.

Die Totaldehnung ε_t wird entsprechend aus dem Quotienten der Längenänderung ΔL und der Ausgangslänge der Messstrecke L_0 berechnet: $\varepsilon_t = \frac{\Delta L}{L_0}$.

Das Ergebnis des Zugversuchs ist das Nennspannungs/Totaldehnungs-Diagramm. Daraus können die technischen Werkstoffkenngrößen abgelesen werden [22]. Wie es die Bezeichnung des Diagramms vermuten lässt, stellt die Nennspannung die Funktion der Totaldehnung dar (Abbildung 2.10).

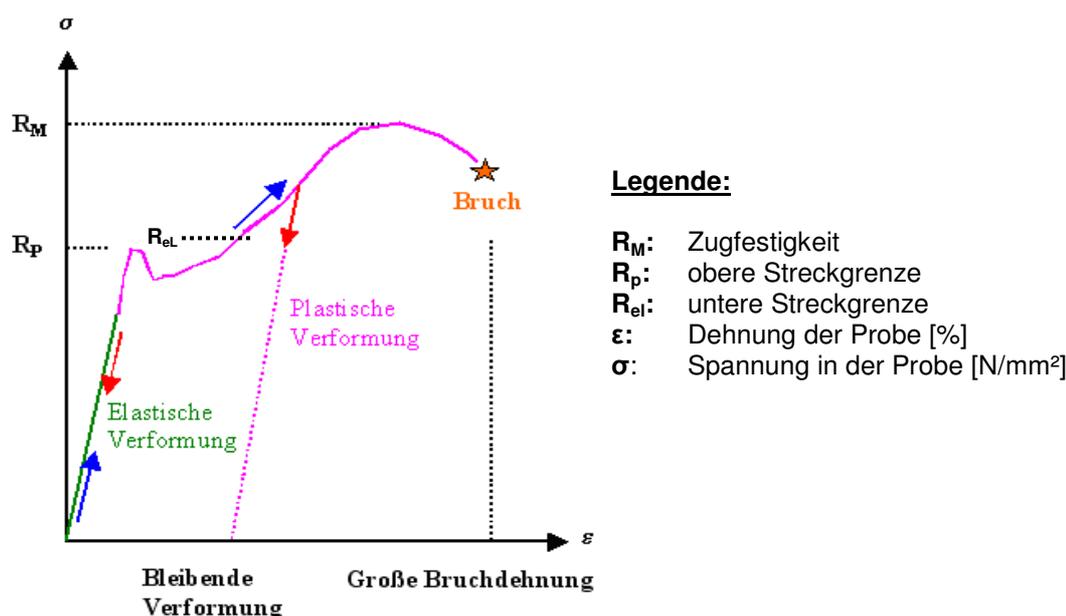


Abbildung 2.10: schemat. Darstellung eines Nennspannungs-/Totaldehnungs-Diagramms mit Legende [23]

Wie Abbildung 2.10 zeigt, verhalten sich viele Werkstoffe zu Beginn einer Beanspruchung linear-elastisch [22]. In diesem Bereich gilt das Hookesche Gesetz, das bedeutet, dass eine Proportionalität zwischen der Dehnung und der Nennspannung besteht. Die Steigung (bzw. die Proportionalitätskonstante) der Hookeschen Gerade stellt das Elastizitätsmodul dar [21].

Das Elastizitätsmodul E wird folglich als Quotient aus der Spannung σ in der Probe und der Dehnung ε der Probe berechnet: $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$.

Eine elastische Beanspruchung zeichnet sich dadurch aus, dass der Werkstoff in seinen Ausgangszustand bei Aussetzen der Beanspruchung wieder zurückkehrt. Dem linear-elastischen Bereich folgt der nicht-linear elastische Bereich, in dem die Verformung noch reversibel (d.h. elastisch), der Spannung aber nicht mehr proportional ist [20].

Die obere Streckgrenze R_p ist durch den ersten wahrnehmbaren Spannungsabfall gekennzeichnet. Sie stellt das Ende der Hookeschen Gerade dar [21]. Sobald die obere Streckgrenze R_p erreicht wird, setzt die plastische Verformung ein. Dies bedeutet, dass der Werkstoff auch ohne Belastung seinen Ausgangszustand nicht mehr erreicht. Der Verlauf ab dieser Streckgrenze ist stark werkstoffabhängig.

Die untere Streckgrenze R_{eL} gibt die kleinste Spannung im Fließbereich bei weiter zunehmender Probenverlängerung an [21].

Es tritt häufig der Fall auf, dass der Beginn der Deformation nicht eindeutig im Diagramm durch das Abknicken der Zugkurve sichtbar ist. Abhilfe wird dadurch geschaffen, dass stattdessen die Dehngrenze unter Angabe der verwendeten plastischen Deformation angegeben wird (z.B. $R_{p0,2}$ für die Dehngrenze bei 0,2% plastischer Verformung) [22].

Die Dehngrenze $R_{p0,2}$ wird daher als so genannte Ersatzstreckgrenze ermittelt, da die meisten Stahlsorten keinen ausgeprägten Übergang vom elastischen in den plastischen Bereich aufweisen. Sie ist die Spannung bei einer nicht-proportionalen Dehnung mit 0,2% bleibender Verformung [21].

Einer der wichtigsten Werkstoffkennwerte kann aus Abbildung 2.10 entnommen werden. Dies ist die Zugfestigkeit R_M (Maximum der Zugverfestigungskurve), die den Einschnürungsbeginn anzeigt. Der dem Zugfestigkeitswert R_M zugehörige Dehnungskennwert heißt Gleichmaßdehnung. Bis zu dieser zeigen die Proben keine makroskopische Einschnürung (Querschnittsverjüngung) [22].

Wird die Zugfestigkeit R_M überschritten, bricht das Bauteil. Diese Spannung wird als Quotient aus der Höchstzugkraft F_M und dem Anfangsquerschnitt S_0 der Probe berechnet [21].

Die Werkstoffe, die bei der Zugfestigkeit noch nicht brechen, zeigen daher eine deutliche Einschnürung. Anders beschrieben bedeutet das, dass die wahre Spannung im Zugversuch ab R_M weiter ansteigt, da sich die Querschnittsfläche aufgrund der soeben beschriebenen Einschnürungen verringert [20].

2.1.11 Lack - Alterung

Alterung nach DIN 50035 umfasst die Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge mit und ohne äußere Einwirkung [24].

Unter Lackalterung wird somit die Wirkung der Beanspruchung durch Einflüsse jeglicher Art verstanden. Ist das System der Umwelt ausgesetzt, wie es bei Automobilen der Fall ist, so überwiegen die äußeren Einwirkungen. Diese sind u.a. UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht, Luftsauerstoff, Kälte, Hitze, Salze und Wasser in Form von Dampf, Tau, Reif, Regen oder Schnee.

In Tabelle 2.1 sind mögliche Ursachen von äußeren Beanspruchungen und deren Folgen aufgeführt.

Tabelle 2.1: Ursachen und Folgen der Lackalterung (25 und 11/ 4)

Ursache	Wesentliche Folgen
Thermische Beanspruchung	Thermische Alterung, z.B. Abgabe von flüchtigen Abbauprodukten
Chemische Beanspruchung	Chemischer Abbau
Mechanische Beanspruchung	Molekülspaltung
Beanspruchung durch ionisierende Strahlung	Strahlungsvernetzung, Strahlungsabbau
Biologische Beanspruchung	Biologischer Abbau (z.B. Kompostierung)
Beanspruchung durch Witterung	Fotochemische Alterung, z.B. Molekülabbau

Tabelle 2.1 zeigt, dass jede Ursache unterschiedliche Veränderungen der Lackbestandteile zur Folge hat. UV-Strahlung verursacht z.B. Kettenbrüche oder neue Quervernetzungen. Dies äußert sich in der Versprödung und Schwächung der inneren Festigkeit des Lacks. Somit kann das Einsetzen von inneren Spannungen als Beginn der Versprödung gesehen werden [17]. Des Weiteren

verursachen Nachpolymerisation und Abbaureaktionen in Form von Kettenspaltungen bzw. Autoxidationen die Alterung [18].

Um die Schutzwirkung einer Beschichtung zu erhalten, stehen dagegen die makromolekularen Filmbildner im Vordergrund [26].

Eine andere Möglichkeit, Lackalterungen zu beschreiben, ist die Charakterisierung der zur Alterung führenden Reaktionen.

In Tabelle 2.2 sind bekannte Abbauprozesse aufgelistet, bei denen Polymere irreversibel chemisch verändert werden. Diese Abbauprozesse werden unter dem Begriff „fotochemische Alterung“ zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Formen der fotochemischen Alterung [25]

Fotooxidation
Fotodissoziation (z.B. Dehydrochlorierung bei PVC)
Peroxid- und Hydroperoxidkonversion
Norrish-Reaktionen Typ I und II
Foto-Fries-Reaktion
Fotosubstitution
Fotoaddition
Fotoelimination
Fotodimerion
Fotokondensation
Fotoisomerisation
Fotoionisation

Die in der Tabelle 2.2 aufgeführten Formen der fotochemischen Alterung können sowohl parallel, als auch nacheinander stattfinden. Die vorwiegend ablaufende Reaktion ist die Fotooxidation, da die Beanspruchung durch Bewitterung immer in Anwesenheit von Sauerstoff stattfindet.

Abhängig von der Wetterbeständigkeit wird hierbei entweder das Pigment oder das Bindemittel bevorzugt abgebaut. Abbildung 2.11 zeigt diese auftretenden Erscheinungsformen des Materialabbaus an der Lackoberfläche.

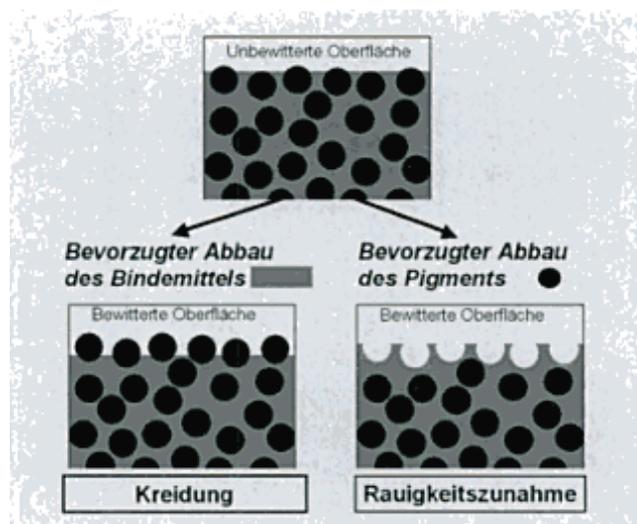


Abbildung 2.11: Erscheinungsformen des witterungsbedingten Materialabbaus an der Oberfläche pigmentierter Oberflächen [25]

Wie in Abbildung 2.11 zu sehen, äußert sich Kreidung dadurch, dass durch den Bindemittelabbau Pigmentpartikel freigesetzt und bei Berührung leicht auf andere Materialien übertragen werden können. Wird hingegen das Pigment bevorzugt abgebaut, führt dies zu einer Erhöhung der Rauheit der Lackoberfläche. Dies zeigt sich meist als Glanzverlust oder Vergrauung des Lacks.

Des Weiteren hat Wasser auf die meisten Polymere des Lacks eine beschleunigende Alterung zur Folge. Wasser kann dabei als Niederschlag oder als (relative) Luftfeuchtigkeit vorliegen bzw. sich gelöst im Bindemittel im Innern der Lackschicht befinden.

Tabelle 2.3: Auswirkung von Wasser auf die Lackalterung

Wirkung	Folge
Katalyse der Spaltung der O ₂ -Moleküle durch UV-Strahlung	Beschleunigung der Fotooxidation durch Bildung der hochreaktiven sauerstoffhaltigen Radikale OH· und OH ₂ · nach folgendem Reaktionsmechanismus: $O_2 + h\nu + H_2O \leftrightarrow OH \cdot + HO_2 \cdot$
Senkung der Glastemperatur	Begünstigung der O ₂ -Diffusion im Lackbindemittel
Hydrolyse des Polymers	Molekülabbau & Erhöhung der Zahl der als Chromophoren wirkenden Enddoppelbindungen
Mechanischer Stress durch zyklische Quellung und Schrumpfung	Rissbildung und Enthftung bei ausreichend gealterter Lackierung
Herauslösen von Additiven	Verluste an Lichtschutzmitteln
Bewuchs durch Algen und Schimmelpilze	Bildung von Pinholes (1,5µm tiefe Krater)

Abgesehen von den in Tabelle 2.3 aufgeführten Wirkungen des Wassers, ist eine weitere bekannte Wirkung, dass Wasser in Polymeren als Weichmacher fungiert und ab einer bestimmten Wasseraufnahme der Lackschicht die Glasübergangstemperatur verringern kann. Durch die Abnahme der Glasübergangstemperatur findet eine beschleunigte Diffusion des aus der Luft in der Lackschicht eindringenden Sauerstoffs statt. Dies hat wiederum einen schnelleren Antransport des Sauerstoffs an die Reaktionsstellen zur Folge, wodurch die Lackalterung zusätzlich beschleunigt wird.

Liegt Wasser als relative Luftfeuchte vor, so zeigt sich, dass bei Lackierungen auf z.B. einer Acrylat-Melamin-Basis dieses einen enormen Einfluss auf die Lackalterung hat. Bei einer relativen Luftfeuchte von >90% ist die Alterung um den Faktor vier größer als bei einer relativen Luftfeuchte von >1%. Ursache der schnelleren Alterung sind hierbei die zunehmenden Kettenbrüche und der Anstieg an Oxidationsprodukten. Jedoch ist keine lineare Abhängigkeit zwischen der Bildung von Oxidationsprodukten und der Änderung bestimmter Lackeigenschaften (z.B. Farbe, Glanz und Kratzbeständigkeit) gegeben.

Bei Klarlacken mit geringer Wasseraufnahme kann das Wasser nicht in die inneren Lackschichten vordringen und bleibt daher an der Lackoberfläche. In diesem Fall entfaltet es seine alterungsfördernde Wirkung durch den Wechsel von hoher und niedriger Beanspruchung, d.h. durch den Wechsel von Nässe und Trockenheit. Das dadurch verursachte Quellen und Schrumpfen des Klarlacks führt zu Spannungen, die sich in der mechanischen Zerstörung der Lackierung äußern können. Sichtbar werden diese durch einen glanzmindernden Abbau, Rissbildung und gegebenenfalls durch das Abplatzen des Lacks. Voraussetzung ist jedoch, dass der Lack eine gewisse Wassermenge aufnehmen kann.

Zusammenfassend können zwei Arten von Schädigungstypen unterschieden werden. Die eine betrifft die Optik, d.h. Farbtonveränderungen, Glanzverminderung oder Kreidung und die andere umfasst alle Faktoren, wodurch die Schutzfunktion des Lacks beeinflusst wird (durch z.B. Blasen-, Rissbildung, Delamination).

2.2 Korrosion

Der Begriff Korrosion ist nach DIN 50900 Teil 1 wie folgt definiert: „Korrosion ist die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist die Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie chemischer oder metallphysikalischer Natur sein.“

Korrosionsuntersuchungen haben das Ziel, die Ursachen und Mechanismen der Korrosionsvorgänge aufzuklären sowie die Korrosionsgeschwindigkeit des zu untersuchenden Werkstoffes zu bestimmen und durch gezielte Maßnahmen (Beschichten, Legieren, ...) einen effektiven Korrosionsschutz zu erreichen. Die angewandten Untersuchungsmethoden lassen sich in chemisch-analytische Verfahren (z.B. Gewichtsverlustmessung, Lösungsanalyse), optische und akustische Methoden, moderne Oberflächenanalytik und in elektrochemische Verfahren unterteilen. Da es sich bei Korrosionsvorgängen in Gegenwart eines Elektrolyts um elektrochemische Abläufe an der Werkstoffoberfläche handelt, sind elektrochemische Messmethoden, bei denen Ströme und Spannungen gemessen werden können besonders gut geeignet, um schnelle und präzise Aussagen über das Korrosionsverhalten machen zu können. Eine entsprechende Messmethode ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), die in dieser Arbeit angewendet und im Kapitel 2.4.4 im Detail beschrieben wird.

Korrosionsreaktionen sind freiwillige und irreversibel ablaufende Reaktionen, die nur geringe Aktivierungsenergien benötigen. Daher hat das betrachtete Material stets das Bestreben in seinen Ursprungszustand zurückzukehren, d.h. die entsprechenden Korrosionsprodukte zu bilden.

Der Mechanismus der Korrosion wird durch die Art der Leitfähigkeit (Elektronenleitung, Ionenleitung) des Metalls und des Mediums bestimmt.

Unterschieden werden:

- ⇒ die elektrochemische Korrosion: Metall und Medium sind gute elektrische Leiter
- ⇒ die chemische Korrosion: Medium ist schlechter elektrischer Leiter bzw. Isolator
- ⇒ die metallphysikalisch geprägte Korrosion: Metallreaktion in flüssigen Metallen

Die soeben aufgeführten Korrosionsabläufe können durch eine Vielzahl von Faktoren gefördert werden. Diese können Heterogenitäten im Metall bzw. im Medium, unterschiedliche physikalische Bedingungen, mechanische Spannungen bzw. Schwingungen, Verschleißkomponenten und eine Legierungsbildung bzw. ein Ineinanderlösen von Metallen sein.

Des Weiteren können Korrosionsstimulanzien (Schadstoffe) in die Grenzschicht von Substrat und Beschichtung permeieren. Deren Konzentration reichert sich gemäß einer e-Funktion an, wobei erst ab dem Erreichen eines bestimmten Schwellenwerts die Korrosion einsetzt [27]. Zutritt an die Grenzfläche Substrat/Beschichtung wird durch das Vorhandensein von Defekten (Risse, Poren, Brüche, alterungsbedingte Versprödung, ...) in einer Beschichtungen ermöglicht.

Die Faktoren können die folgenden Auswirkungen haben, die möglicherweise zur Korrosion und den entsprechenden Schäden führen können [28]:

- ⇒ Ablagerung von Salz auf Fahrzeugen unter feuchten Bedingungen
- ⇒ bei der Herstellung von Produkten durch chemische Reaktion in Apparaturen
- ⇒ bei der Verbrennung von Treibstoff in Motoren und der Ableitung von Abgasen durch Abgassysteme
- ⇒ beim Kontakt von Schiff- und Stahlkonstruktionen (Bohrinseln) mit Meerwasser
- ⇒ sobald Bauwerke und technische Anlagen der Witterung und dem Erdboden ausgesetzt sind

Somit ist Korrosion allgegenwärtig und von enormer wirtschaftlicher Bedeutung. Die durch Korrosion entstehenden Kosten untergliedern sich in direkte (Material- und Bauteilersatz) und in indirekte Kosten (Produktionsausfall, Wartungskosten, Qualitätsverlust, Umweltverschmutzung...) [29].

Studien der letzten Zeit zeigten, dass sich die Kosten für den volkswirtschaftlichen Verlust durch Korrosion weltweit auf ca. 180 Milliarden Dollar beliefen. Um diese Summe ausgleichen zu können, sind 4-5% des Bruttosozialprodukts der USA und anderer Industrienationen nötig [30]. Für Deutschland werden die direkten Kosten durch Korrosionsschäden pro Jahr auf vier Prozent des Bruttoinlandsprodukts geschätzt. Dies wäre ein Verlust von 64 Milliarden Euro [29].

Ein anderer wichtiger Aspekt ist das Auftreten von Gefährdungspotentialen für Mensch und Umwelt durch Anlagen, Maschinen bzw. technischen Geräten, sofern diese aufgrund von Korrosion ihre Funktion nicht mehr richtig erfüllen können [31]. Würde das heutige verfügbare Wissen über den Verlauf und die Kontrolle der Korrosion konsequent angewendet, so könnten ca. 15% der durch Korrosion entstehenden Kosten gesenkt werden [30].

2.2.1 Korrosion - Erscheinungen

Die folgenden Abbildungen und Erklärungen sind, sofern nicht anders vermerkt, der Literatur [32] entnommen. In dieser wird die Erscheinung der Korrosion in zwei Hauptgruppen unterteilt: in die gleichmäßige Flächenkorrosion (gleichmäßiger Abtrag der Oberfläche) und in die selektive Korrosion (Angriff einzelner Legierungs- oder Gefügebestandteile).

Der Reaktionsablauf, der jeder Korrosionsart zugrunde liegt, ist entweder die Säurekorrosion oder die Sauerstoffkorrosion.

a) Säurekorrosion

Metallauflösung und Reduktion der Wasserstoff-Ionen (H^+) in saurer Lösung:

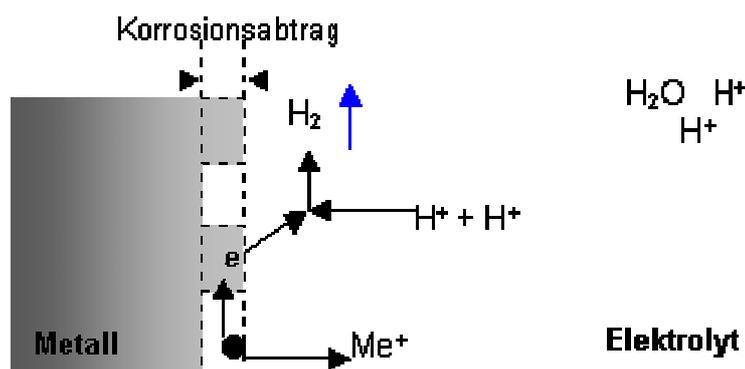


Abbildung 2.12: Säurekorrosion

Wie in Abbildung 2.12 zu sehen, ist die Säurekorrosion durch die Oxidation des Metalls in saurer Lösung (Freisetzung von Metall-Ionen Me^+) unter gleichzeitiger Reduktion der Wasserstoff-Ionen H^+ zum gasförmigen Wasserstoff H_2 gekennzeichnet. Dies veranschaulicht nochmals die folgende Reaktionsgleichung mit Eisen Fe als Metallbeispiel: $Fe + 2 H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$

b) Sauerstoffkorrosion

Metallauflösung und Reduktion des im Wasser gelösten Sauerstoffs in neutraler Lösung:

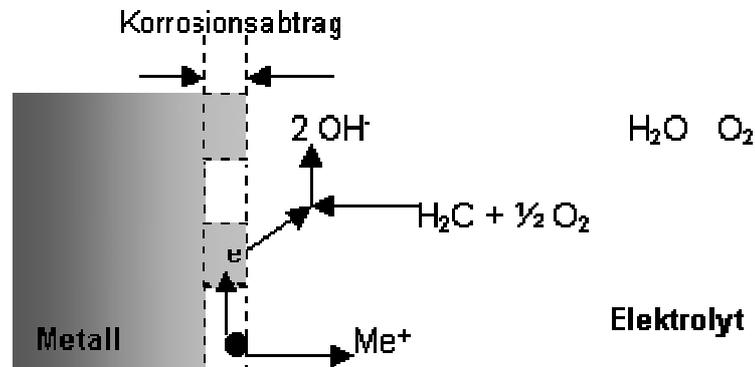
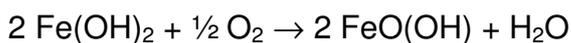
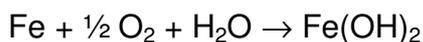


Abbildung 2.13: Sauerstoffkorrosion

Wie Abbildung 2.13 zeigt, ist die Sauerstoffkorrosion dadurch gekennzeichnet, dass sich ebenfalls, wie bei der Säurekorrosion, die Metall-Ionen Me^+ aus dem Metall lösen, jedoch aus dem neutralen Elektrolyt mit Hilfe des Sauerstoffs alkalische Hydroxid-Ionen OH^- gebildet werden. Diese Hydroxid-Ionen bilden zusammen mit den Metall-Ionen ein unlösliches Produkt.

In den folgenden Reaktionsgleichungen ist dieser Vorgang mit dem Metall Eisen (Fe) gezeigt, das Eisenhydroxidkomplexe ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) sowie durch eine weitere Reaktion den unlöslichen Rost $\text{FeO}(\text{OH})$ bildet.



Am folgenden Beispiel der Eisen-Korrosion werden die oben aufgeführten Korrosions-Abläufe, die zur Entstehung von örtlicher Korrosion führen, nochmals deutlich gemacht.

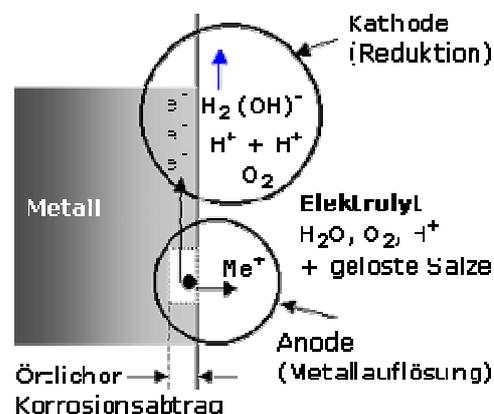


Abbildung 2.14: Zusammenspiel der Säure- und Sauerstoffkorrosion

Wie in Abbildung 2.14 zu sehen, ist der örtliche Korrosionsabtrag durch das Entstehen von örtlichen Anoden, an denen die Metalloxidation stattfindet, bedingt. An der Anode werden Metall-Ionen Me^+ an den Elektrolyten abgegeben, während die im Metall verbleibenden Elektronen e^- in Richtung Kathode wandern.

Dort werden diese Elektronen benötigt, um im Falle der Säurekorrosion die aus dem Elektrolyten stammenden Wasserstoff-Ionen H^+ zum gasförmigen Wasserstoff H_2 zu reduzieren.

Handelt es sich um die Sauerstoffkorrosion, werden Hydroxid-Ionen OH^- aus dem neutralen Elektrolyten in Anwesenheit von Sauerstoff gebildet.

Somit unterscheiden sich die zwei möglichen Reduktionsreaktionen an der Kathode, je nach dem um welche Art von Korrosion es sich handelt.

Je nach Korrosionsart gibt es typische Erscheinungsformen, die im Folgenden aufgelistet sind und anschließend näher beschrieben werden [33]:

1. Gleichmäßige Korrosion (uniform corrosion)
2. Kontaktkorrosion (galvanic corrosion)
3. Spaltkorrosion (crevice corrosion)
4. Lochfraß (pitting corrosion), Muldenkorrosion
5. Wasserstoffinduzierte Werkstofftrennung (hydrogen damage)
6. Interkristalline Korrosion (intergranular corrosion)
7. Selektiver Angriff auf Legierungskomponenten (dealloying)
8. Erosionskorrosion (erosion corrosion)
9. Spannungsrissskorrosion (stress corrosion cracking)

1. Gleichmäßige Korrosion

Die gleichmäßige Korrosion ist ein ebener, gleichförmiger Abtrag über große Bereiche der Metalloberfläche. Dies kommt v.a. bei Werkstoffen im aktiven Zustand vor. Typische Beispiele sind Zink und unlegierte sowie niedriglegierte Stähle, die in neutralen Wässern bzw. an feuchter Luft korrodieren.

Aus technischer Sicht ist der gleichmäßige Flächenabtrag weniger problematisch, da die Korrosionsrate meist gering ist und zudem einfach ermittelt werden kann. In der Praxis kommt diese Korrosionserscheinung aufgrund von geometrischen, werkstoffseitigen und medienbedingten Inhomogenitäten sowie durch die Bildung von Deckschichten und Korrosionsprodukten eher selten vor.

2. Kontaktkorrosion (Bimetallkorrosion)

Bei der galvanischen Korrosion stehen unterschiedliche Metalle in einem leitenden Kontakt, wie z.B. durch einen gemeinsamen Elektrolyten.

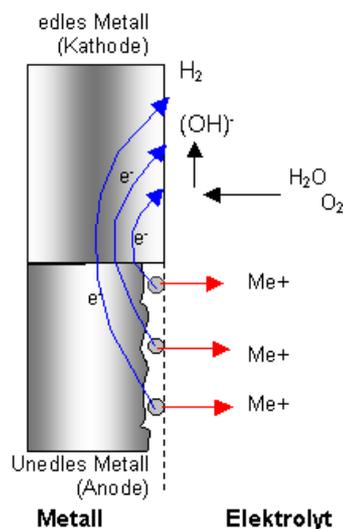


Abbildung 2.15: Kontaktkorrosion zwischen zwei unterschiedlich edlen Metallen

Wie Abbildung 2.15 zeigt, bildet das unedlere Metall, welches ein größeres Bestreben aufweist, in Lösung zu gehen, die Anode. Die bei der Metallauflösung zurückbleibenden Elektronen werden bei der kathodischen Teilreaktion, die an der Phasengrenze des edleren Metalls zum Elektrolyten stattfindet, verbraucht.

Auf diese Weise schreitet die Korrosion des unedleren Metalls weiter voran, während die des edleren Metalls verhindert wird, somit vor Korrosion geschützt ist. Dieser, als „kathodischer Schutz“ bekannte Vorgang, wird bewusst für den Korrosionsschutz eingesetzt.

3. Spaltkorrosion

Nach DIN EN ISO 8044:1999 ist die Spaltkorrosion eine örtliche Korrosion, die in Spaltbereichen auftritt, welche sich z.B. zwischen einer Metalloberfläche und einer anderen Oberfläche (metallisch oder nichtmetallisch) ausgebildet haben.

4. Lochfraß, Muldenkorrosion

Der Lochfraß bzw. die Muldenkorrosion ist eine örtliche, nadelstichartige, in die Tiefe gehende Korrosion.

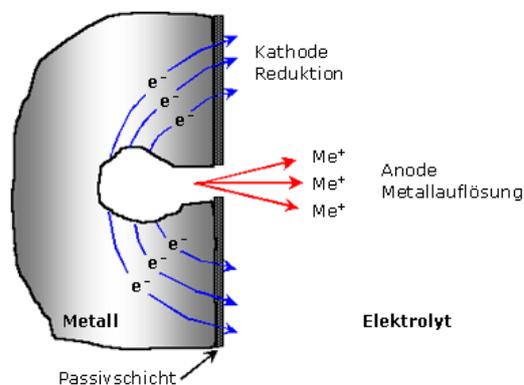


Abbildung 2.16: Lochfraß, Muldenkorrosion

Der in Abbildung 2.16 gezeigte Lochfraß ist in der Realität, d.h. auf einem Substrat schwer erkennbar, da er sich in das Substrat hineinfrisst und nur eine punktuelle Beschädigung der Oberfläche aufweist. Auftreten kann er z.B. an nichtrostenden Stählen in chloridhaltigen, wässrigen Lösungen. Der Lochfraß gehört zu der Kategorie der örtlichen Korrosion. Dabei werden bei ungleichmäßigem Flächenabtrag Mulden gebildet, deren Durchmesser größer ist als ihre Tiefe.

5. Wasserstoffinduzierte Werkstofftrennung

Enthalten Medien Wasserstoff, können Metalle mit diesem auf verschiedene Weise reagieren und entsprechende Schädigungen von sich tragen. Tritt der Schaden an der Oberfläche auf, handelt es sich um äußere Korrosion, tritt er im Werkstoff auf, wird von innerer Korrosion gesprochen.

Den meisten durch Wasserstoff verursachten Schäden liegen metallphysikalische Vorgänge zugrunde. Bei diesen reagiert der atomar im Gitter gelöste Wasserstoff nicht chemisch mit dem Metall, sondern wirkt wie ein Legierungselement. Das bedeutet, er diffundiert im metallischen Werkstoff zu Bereichen größter Löslichkeit und kann dadurch an mechanisch belasteten Bauteilen Schäden auslösen.

Weitere Möglichkeiten der Schadensursache durch Wasserstoff sind chemische Reaktionen. Hierbei werden Hydride gebildet, die zum einen zur gleichmäßigen Korrosion führen und zum anderen eine Volumenzunahme innerhalb des Werkstoffs verursachen können, wodurch infolge der Gitterverzerrung der Werkstoff bei mechanischer Belastung spröde reagiert.

Bei niedrig- und unlegierten Stählen kann molekularer Wasserstoff bei hohen Partialdrücken im Metallgitter absorbiert werden, was zur Gasanreicherung an Korngrenzen führt. Dadurch verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften des Stahls.

6. Interkristalline Korrosion (Kornzerfall)

Tritt eine interkristalline Korrosion auf, wird das Gefüge eines Metalls in den Korngrenzen selektiv angegriffen.

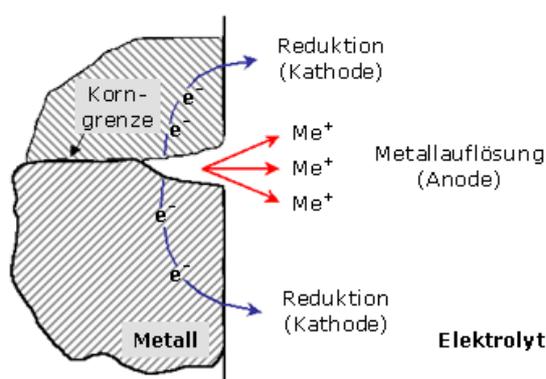


Abbildung 2.17: Interkristalline Korrosion

Ursache der in Abbildung 2.17 dargestellten interkristallinen Korrosion sind die im Vergleich zur Matrix edleren und unedleren Ausscheidungen, die an den Korngrenzen netzwerkartig angeordnet sind. Anfällig für diese Korrosionsart sind z.B. nichtrostende Stähle, Kupfer-Zink-Legierungen und einige Aluminiumlegierungen.

7. Selektiver Angriff auf Legierungskomponenten

Eine Ergänzung zur interkristallinen Korrosion ist der selektive Angriff auf Legierungskomponenten, bei dem nur bestimmte Anteile eines Werkstoffs korrodiert werden. Dabei kann es sich um einzelne Legierungs- bzw. um Gefügebestandteile handeln, die bevorzugt vom Elektrolyten angegriffen werden.

8. Erosionskorrosion

Infolge von mechanischem Oberflächenabtrag und Korrosion ist ein Werkstoffabtrag bei der Erosionskorrosion zu beobachten. Hierbei wird die Korrosion durch die Zerstörung von Schutzschichten als Folge der Erosion

ausgelöst. Der erosive Angriff ist laut Definition gegen die Schutzschicht gerichtet und nicht gegen den Werkstoff. Dieser unterliegt nach der Zerstörung der Schutzschicht dem korrosiven Angriff der umgebenden Sauerstoffatmosphäre.

9. Spannungsrissskorrosion (SpRK)

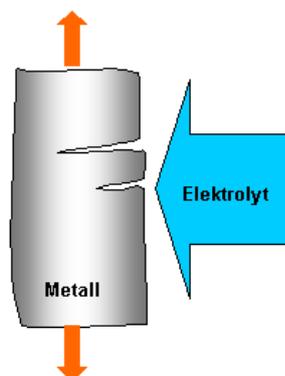


Abbildung 2.18: Spannungsrissskorrosion

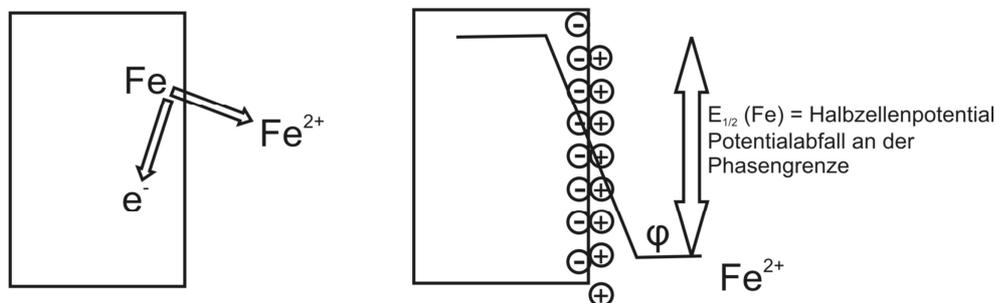
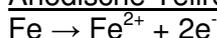
Voraussetzung für die in Abbildung 2.18 gezeigte SpRK ist das gleichzeitige Auftreten von Korrosion und Dehnung eines Metalls in Anwesenheit eines korrosiven Mediums. Die Dehnung kann durch Eigenspannungen im Metall oder durch Zugspannungen erfolgen. Die SpRK tritt somit auf, wenn zu dem chemischen Angriff durch einen Elektrolyten eine mechanische Beanspruchung (Zug, Druck, Biegung, Torsion oder Eigenspannung) auf den Werkstoff wirkt. Die Spannungen verursachen, dass die Rissbildung weiter voranschreitet, wodurch die Korrosion erleichtert und beschleunigt wird. SpRK kann bei allen Werkstoffen auftreten und erfolgt je nach Werkstoff und Elektrolyt interkristallin oder transkristallin.

Die aufgeführten Korrosionserscheinungen können zu unterschiedlichen Korrosionsschäden führen. Wird der Automobilbau betrachtet, so sind die Hauptursachen für Korrosion an Lackoberflächen bzw. in Hohlräumen das Zusammentreffen von feuchtem Medium, Salz und gegebenenfalls der Temperatur.

2.2.2 Korrosion - metallischer Substrate

Die Korrosion von metallischen Substraten geht mit der Auflösung des Metalls in Anwesenheit eines Elektrolyten einher. Diese Art der Korrosion wird auch als elektrochemische Korrosion bezeichnet. Merkmal der elektrochemischen Korrosion ist, dass sich die entsprechenden Metall-Ionen aus dem Metall herauslösen, welche dadurch im Elektrolyten als Ladungsträger fungieren. Die im Metall zurückbleibenden Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis abgezogen und der Gegenelektrode wieder zugeführt. Durch diesen Elektronen- und Ionenfluss stellt sich an den Elektroden während des Korrosionsvorgangs ein Potential ein, welches den Stromkreis schließt und ein Stromfluss ermöglicht. Dieser Vorgang findet bei der atmosphärischen Korrosion von Eisen statt. Zwar sind Anoden- und Kathodenreaktion meist räumlich voneinander getrennt, aber dadurch, dass sie sich meist auf demselben Untergrund befinden, ist eine leitende Verbindung hergestellt [34]. Die folgende Abbildung 2.19 zeigt die Metallauflösung am Beispiel des Eisens.

Anodische Teilreaktion:



Kathodische Teilreaktion:

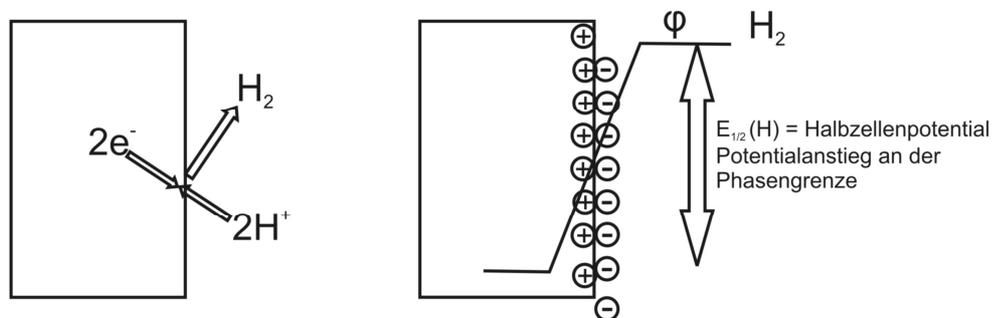
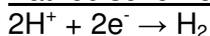


Abbildung 2.19: Korrosionsprozess am Beispiel von Eisen [31]

Wie in Abbildung 2.19 gezeigt, besteht die Korrosion von Eisen (d.h. dessen Auflösung) aus zwei Teilreaktionen, die gleichzeitig ablaufen. Dies sind die anodische und die kathodische Teilreaktion.

Bei der anodischen Teilreaktion lösen sich Eisen-Ionen Fe^{2+} aus dem Eisen und gehen in den Elektrolyten über. Dadurch, dass die Eisen-Ionen positiv geladen und die im Eisen verbleibenden Elektronen e^- negativ geladen sind, stellt sich an der Phasengrenze Eisen/Elektrolyt ein Potential, d.h. ein Ladungsunterschied ein. So fällt, verglichen mit dem Ausgangszustand, das Halbzellenpotential der Anode. Anders formuliert bedeutet dies, dass die Phasengrenze Eisen/Elektrolyt durch den Potentialunterschied negative Ladung/positive Ladung gekennzeichnet ist.

An der Kathode findet die Reduktion des Protons $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ (bzw. O_2 -Reduktion) statt. Dafür werden die Elektronen, die über den äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode fließen, benötigt. Folglich ist die kathodische Teilreaktion dadurch gekennzeichnet, dass sich an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt ein Halbzellenpotentialanstieg ergibt. Das Metall wird während der Reduktion des Wasserstoffprotons (H^+) zu H_2 positiv aufgeladen, da es die Elektronen an zwei Wasserstoffprotonen abgibt.

Somit bedeutet die Phasengrenze Metall/Elektrolyt eine Ladungstrennung von negativ/positiv. Im Falle der Korrosion im Sauren entweicht der an der Kathode entstehende Wasserstoff H_2 als Gas aus dem System.

Durch Schadstoffionen wird der Korrosionsprozess an der Anode und an der Kathode stimuliert. Da sie mit den Eisen-Ionen leicht lösliche Salze bilden, verbleiben sie im Korrosionsprozess und verhindern somit stabile und dichte Deckschichten [34].

Allgemeine Voraussetzung, dass sich in diesem Beispiel das Eisen auflöst und nicht das Metall, welches als Kathode fungiert, ist, dass das Eisen verglichen mit dem „kathodischen“ Metall unedler sein muss. Dies bedeutet, dass jedes Metall, welches in der Spannungsreihe ein höheres Potential als das Eisen aufweist, edler ist, und daher als Kathode fungieren kann.

Ist es hingegen das Ziel, das Eisen vor der Auflösung zu schützen, muss das Eisen die Kathode sein. Dies ist dann der Fall, wenn es mit einem unedleren (in der Spannungsreihe negativer) Metall in Verbindung steht.

Eine Passivität der Eisenoberfläche wird im Potentialbereich oberhalb von ca. 200mV gegen die gesättigte Kalomelektrode erreicht. In diesem Bereich ist die Korrosionsreaktion inhibiert.

Die Höhe des (Ruhe-) Potentials gibt über den Passivitätszustand Auskunft. Dieser ist mit Hilfe der Ruhepotentialanalyse bestimmbar. Als elektrochemische Prüfmethode misst diese das freie Korrosionspotential eines Prüfkörpers in einem Elektrolyten. Aussagen über die Stabilität der Passivierung können jedoch nicht getroffen werden [34].

2.2.3 Korrosion - Schutz

Unter Korrosionsschutz werden Maßnahmen verstanden, die das Ziel haben Korrosionsschäden zu vermeiden. Eine absolute Korrosionsbeständigkeit kann jedoch nicht hergestellt werden, daher ist das Ziel der Schutzmaßnahmen, einen Zustand der Passivität oder Immunität der Metalloberfläche zu erzeugen und möglichst lange aufrecht zu erhalten [17].

Allgemein wird unter einem Korrosionsschaden die Beeinträchtigung der Funktionalität eines Bauteils durch einen Korrosionsangriff verstanden [siehe Kapitel 2.2.2].

Der Begriff „Korrosion“ findet heute nicht mehr nur bei metallischen Werkstoffen Anwendung, sondern ebenfalls bei Glas, Kunststoffen, Baustoffen, etc.

Die Verfahren des Korrosionsschutzes werden in aktive und passive Schutzmaßnahmen unterteilt.

Der **aktive Korrosionsschutz** ist ein direkter Eingriff in den Korrosionsvorgang. Er erfolgt durch die Entfernung bzw. Beeinflussung angreifender Stoffe oder durch das Eingreifen in den elektrochemischen Vorgang. Beim aktiven kathodischen Korrosionsschutz schützen z.B. unedlere Schichten das Werkstück und fungieren

dabei als Opfer- oder Schutzanode. Diese lösen sich bevorzugt auf und erhalten somit möglichst lang die Funktion des Bauteils [35].

Korrosionsschutz durch einen unedleren Überzug wird erreicht, wenn dieser infolge von Hemmung der kathodischen Korrosionsteilreaktion oder von Hemmung der anodischen Metallauflösung korrosionsstabil ist. Beispiel für diese Art des Korrosionsschutzes ist das Verzinken von Eisen [36].

Eine andere Möglichkeit des kathodischen Korrosionsschutzes stellt die Verwendung von Fremdstrom und Fremdstromanoden dar. Diese Elektroden werden mit Gegenspannung, verglichen mit der des zu schützenden Bauteils, gespeist.

Passiver Korrosionsschutz wird durch geeignete Überzüge des Werkstoffes erreicht, wodurch der Angriff des korrodierenden Mediums verhindert wird. Hierbei findet eine Trennung von Werkstoff und Angriffsmedium durch eine Zwischenschicht statt. Diese können künstliche Deck- und Schutzschichten sowie metallische und nichtmetallische Überzüge sein.

Beispiele hierfür sind Lack, Email, Gummi oder eine Konversionsschicht, d.h. eine Phosphatierung, eine Eloxalschicht, eine Chromatierung oder andere Umwandlungsschichten. Galvanotechnisch oder chemisch erzeugte, metallische Deckschichten aus Gold, Nickel, Kupfer, u.a. dienen ebenfalls dem Korrosionsschutz [35]. In all diesen Fällen ist das Überzugsmetall edler als das entsprechende Grundmetall [36].

Ein großer Nachteil des passiven Korrosionsschutzes ist, dass die aufgetragenen Schichten vollständig dicht und fehlerfrei sein müssen, da ansonsten an Poren und anderen Fehlstellen die Korrosion beginnen kann [35].

Die Passivierung einer Stahloberfläche ist eine wesentliche Voraussetzung für ihren Schutz vor Korrosion. Mit Hilfe der Ruhepotentialanalyse kann die passivierende Wirkung von Inhibitoren, Pigmenten, Bindemitteln und Mischungen daraus quantitativ bestimmt werden. Durch die Bestimmung der kritischen Schadstoffkonzentration (bis zu dieser setzt keine Korrosion ein) kann die Stärke der Inhibierung beurteilt werden [34].

Eine weitere Möglichkeit des Korrosionsschutzes ist die Verwendung von Korrosionsschutzpigmenten/-additiven und Korrosionsinhibitoren, die im Folgenden näher erklärt werden.

Korrosionsschutzpigmente:

Diese haben die Funktion, eine dünne Schicht unlöslicher Korrosionsprodukte auf der Substratoberfläche auszubilden und dadurch die Korrosionsreaktion zu verringern bzw. zu unterbinden. Bekannte Korrosionsschutzpigmente sind Chromate, die aber aufgrund ihrer Gesundheitsgefährdung immer weniger bzw. gar nicht mehr zum Einsatz kommen. Eine Alternative ist das Zinkphosphat, das unter Abscheidung von Eisenphosphaten die Substratoberfläche passiviert [19/2].

Die Korrosionsschutzpigmente werden in vier Gruppen eingeteilt:

⇒ **aktiv, chemisch wirksam:**

Korrosionsstimulatoren, wie z.B. Sulfat oder Chlorid, werden durch die Bildung unlöslicher Verbindungen abgefangen (Bsp. Zinkoxid)

⇒ **aktiv, elektrochemisch wirksam:**

Es erfolgt eine Passivierung der Metalloberfläche durch die Ausbildung dünner Schichten (Chromat- oder Phosphat-Schichten). Beispiel hierfür ist entsprechend der ausgebildeten Schichten Zinkchromat und Zinkphosphat. Diese Pigmente unterscheiden sich deutlich. Da Chromate sowohl im kathodischen als auch im anodischen Bereich wirksam sind, erfüllen sie zwei Funktionen. Durch Abfangen der im anodischen Bereich entstehenden Elektronen werden weitere Korrosionsvorgänge blockiert und es bilden sich durch chemische Reaktionen defektfreie inhibierende Oxidschichten auf der Metalloberfläche. Die Phosphatpigmente erfüllen ihre Funktion dadurch, dass sie die Substratoberfläche abschirmen. Die Wirkung von Zinkphosphat kann durch Zusatz von organischen Inhibitoren verbessert werden [34].

⇒ **aktiv, kathodisch schützend:**

z.B. Zinkstaub, der als Opferanode wirkt und dadurch das Substrat schützt

⇒ **passiv schützend:**

Diffusionswege für die Korrosionsstimulatoren werden verlängert (z.B. Eisenglimmer)

Eine weitere Unterteilungsmöglichkeit der Korrosionsschutzpigmente kann über deren Löslichkeit im Korrosionsmedium erfolgen.

Ein anderes Beispiel für die Optimierung des Korrosionsschutzes ist die Weiterentwicklung von Phosphatpigmenten. So werden auf der Basis von speziell modifizierten Phosphatpigmenten die modernen „Wide Spectrum Anticorrosives (WSA)-Pigmente“ entwickelt, die ein breites Anwendungsspektrum bei herausragenden Schutzeigenschaften bieten. Durch synergetische Effekte, die sich über eine geeignete Kombination der WSA-Phosphatpigmente mit organischen Korrosionsinhibitoren erreichen lassen, wird der Korrosionsschutz optimiert [34].

Korrosionsinhibitoren:

Unter Korrosionsinhibitoren werden in einem flüssigen Medium gelöste Substanzen verstanden, die sich an der Phasengrenze Metall(oxid)/Medium anreichern und dadurch eine Schutzschicht bilden.

Korrosionsadditive:

Aus den Korrosionsinhibitoren entwickelten sich die Korrosionsadditive, die eine Reihe von weiteren benötigten Anforderungen bezüglich des Korrosionsschutzes erfüllen. Zu diesen Forderungen gehören die gute Löslichkeit im flüssigen Lack, die Verträglichkeit mit Lackbindemitteln, die geringe Löslichkeit im getrockneten Lack, leichte Einarbeitbarkeit sowie keine negativen Nebenwirkungen, wie z.B. die Verfärbung der Beschichtung.

2.3 Korrosionsprüfverfahren des Mercedes-Benz Werks

Sindelfingen

Im Folgenden werden die Korrosionsprüfverfahren beschrieben, die im Mercedes-Benz Werk (Sindelfingen) zum Einsatz kommen. Es werden lediglich die Verfahren aufgeführt, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden.

2.3.1 Freibewitterung (VDA 621-414)

Der VDA-Test dient der Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen durch Freibewitterung unter Verwendung von Salz [37]. Das bedeutet, es wird die Korrosionsschutzwirkung von Lackierungen unter dem Einfluss der natürlichen Bewitterung und zusätzlicher Beanspruchung durch Besprühen mit Salzlösung ermittelt. Natürliche Bewitterung heißt, dass die zu untersuchenden Proben auf Vorrichtungen (mit Neigungswinkel von 5° zur Horizontalen) befestigt und dem jeweiligen Klima ausgesetzt werden. Da bei diesem Test unveränderte Klimabedingungen herrschen, können die Korrosionsvorgänge und -bilder mit denen aus der „Praxis“ verglichen werden. Durch das Aufsprühen von Salzlösung auf die Proben wird eine zeitraffende Wirkung der Vorgänge erreicht [38].

Um den Einfluss verschiedener Klimata und Sonneneinstrahlungen auf die Lackierungen vergleichen zu können, hat die Daimler AG weltweit Orte, an denen die Proben ausgelagert werden. Diese sind u.a. in den USA, in Dubai, in Spanien, in Kanada und in Dänemark. Somit reicht das Klima-Spektrum von „sonnig, heiß und trocken“ bis zu „kalt, nass und salzig“.

Die Bewertung der Korrosionsschutzwirkung von Beschichtungen erfolgt über die Bestimmung der Unterrostung. Diese ist die von der definiert angebrachten Verletzungsstelle (Ritz) ausgehende Korrosion in der Grenzfläche zwischen Anstrich und Untergrund. Die Halbwertbreite der Unterrostung dient als Maß für den Korrosionsschutz der Lackierung [37].

Zur Beschleunigung des Unterrostungs-Vorgangs werden die Proben wöchentlich mit einer 3%-igen NaCl-Lösung besprüht.

Dass die Freibewitterung eine häufig durchgeführte Prüfmethode ist, ist bekannt. Folglich nutzten M.E. Nichols et al. [39] diese, um deren Effekt auf die Stress-

Verteilung und auf die mechanische Effizienz von Automobil-Lacksystemen zu untersuchen. Die Basis hierfür war u.a. die Untersuchungen von Perera und Shiga, die herausfanden, dass die Stress-Relaxation (Entspannungsphase) wichtig für die Quantifizierung der Stress-Antwort vom System ist [40, 41].

Als Hauptquellen, die für den Stress auf Automobillacke verantwortlich sind, stellte Nichols die folgenden fest: die thermische Ausdehnung, Fehlstellungen innerhalb des Lacks, die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit und die Verdichtung des Klarlacks.

Ein weiterer Faktor, der für das Verhalten einer Beschichtung in der Freibewitterung von Bedeutung ist, sind die im Lack eingearbeiteten Additive. Deren gezielte Kombination verbessert in der Anfangsphase der Bewitterung das Schutzverhalten und optimiert das Langzeitschutzverfahren [34].

2.3.2 Klimawechseltest nach Daimler (KWT-D)

Der KWT-D ist eine Form von zeitraffender Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen (bzw. aller korrosionsschutzrelevanten Materialien) bei zyklisch wechselnder Beanspruchung. Dieses Verfahren bewirkt Korrosionsvorgänge und erzeugt Korrosionsbilder, welche mit denen im Fahrbetrieb und denen in der Freibewitterung (VDA 621-414) entstehenden Ergebnissen gut korrelieren. Das anhand realer, korrosiver Klimabedingungen erarbeitete Prüfverfahren soll in kürzester Zeit aussagekräftigere Ergebnisse als der VDA-Test für alle Substrate bezüglich der Korrosion im Kundenbetrieb ermöglichen [42].

Die Prüfzeit im KWT-D beträgt vorzugsweise sechs Gesamtzyklen, die sechs Wochen entsprechen. Je nach Bedarf kann die Gesamtzyklus-Anzahl erhöht werden, so oft bis die gewünschte Beeinträchtigung der Probe eintritt.

Der Gesamtzyklus von einer Woche beinhaltet die drei Tageszyklen A, B und C, wobei er immer mit dem ersten Tag des Zyklus A beginnt.

Die Abbildungen 2.20-2.22 zeigen die drei Tageszyklen des KWT-D.

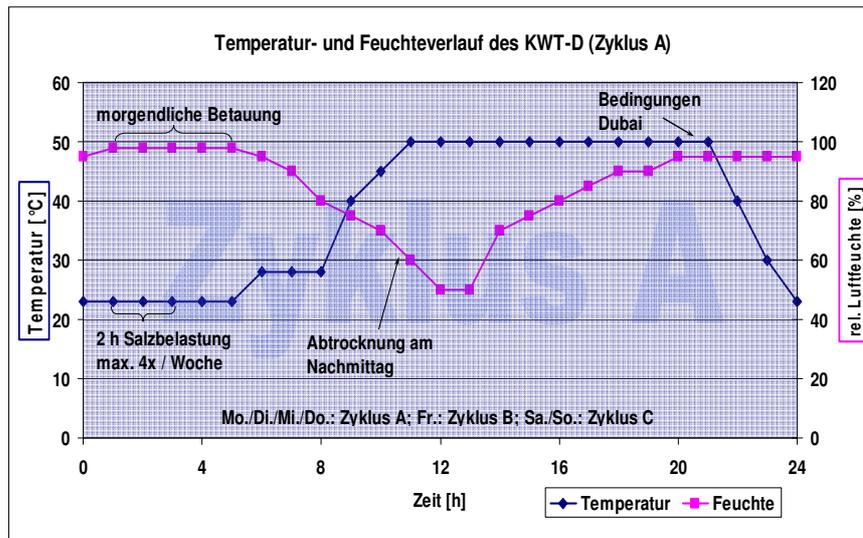


Abbildung 2.20: KWT-D_Tageszyklus A

Wie in Abbildung 2.20 zu sehen, variiert im Tageszyklus A sowohl die Temperatur als auch die Feuchte. Hohe Temperaturen bei gleichzeitig hoher relativer Luftfeuchtigkeit spiegelt z.B. das Klima in Dubai wieder. Zusätzlich erfahren die Prüfkörper maximal vier Mal pro Woche eine Salzbelastung (1%ige NaCl-Lösung) von 2 Stunden.

Die folgende Abbildung 2.21 zeigt den nächsten Tageszyklus B.

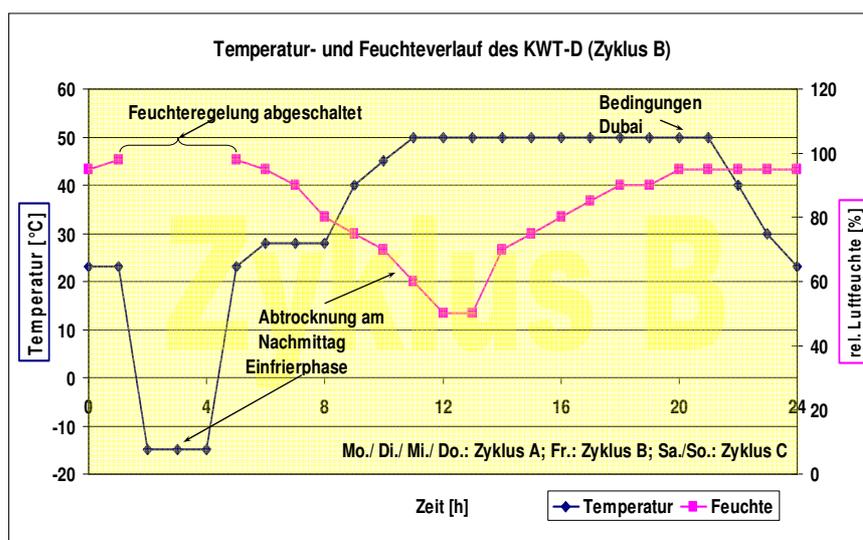


Abbildung 2.21: KWT-D_Tageszyklus B

Wie in Abbildung 2.21 sichtbar, unterscheidet sich der Tageszyklus B durch eine Einfrierphase von ungefähr 2 Stunden und der fehlenden Salzsprühphase. Ansonsten entsprechen der Temperatur- und Luftfeuchteverlauf dem des Zyklus A. Während der Einfrierphase ist die Feuchteregelung abgeschaltet.

Der dritte Tageszyklus C zeigt Abbildung 2.22.

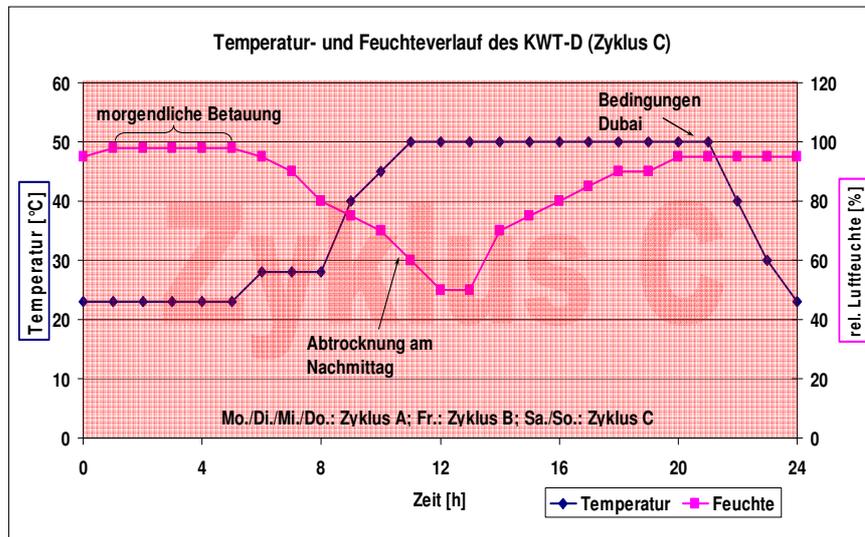


Abbildung 2.22: KWT-D_Tageszyklus C

Der Tageszyklus C ist in Abbildung 2.22 dadurch gekennzeichnet, dass in diesem die Einfrier- und Salzsprühphase fehlen. Ansonsten gleicht er dem Tageszyklus A.

Abbildung 2.23 zeigt die zusammenfassende Darstellung aller drei Tageszyklen.

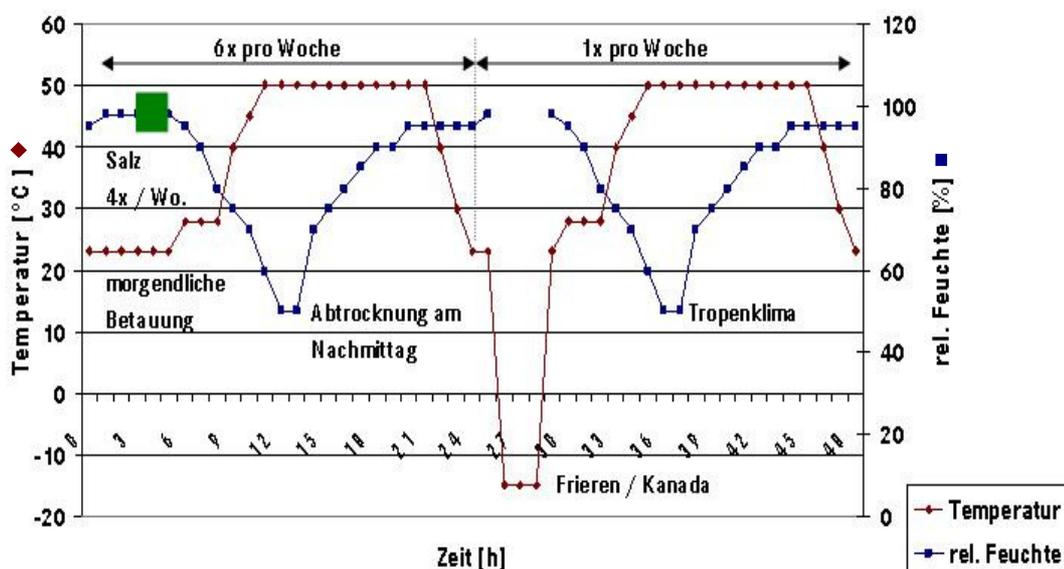


Abbildung 2.23: Zusammenfassung des Temperatur- und rel. Feuchteverlaufs im KWT-D

Eine detaillierte Beschreibung der Abbildung 2.23 ist in den jeweiligen Tageszyklen (Abbildungen 2.20-2.22) zu finden.

Die gesamte Testzeit eines KWT-D Zyklus beträgt 6 Wochen. Die einzelnen Tageszyklen ergeben zusammen 1 Woche, die insgesamt sechs Mal durchgeführt werden.

Die Aufteilung der Tageszyklen innerhalb 1 Woche ist die folgende:

- 4 Tage: Tageszyklus A – ohne Einfrierphase, mit 2 h Salzsprühphase
(1%-ige NaCl-Lösung)
- 1 Tag: Tageszyklus B – mit Einfrierphase, ohne Salzsprühen
- 2 Tage: Tageszyklus C – ohne Einfrierphase, ohne Salzsprühen

Für den in Abbildung 2.23 aufgeführten Gesamtzyklus steht zusammenfassend Tabelle 2.4.

Tabelle 2.4: Aufstellung der Zyklen im KWT-D

	Mo.	Di.	Mi.	Do.	Fr.	Sa.	So.
1. Woche	A	A	A	A	B	C	C
2. Woche	A	A	A	A	B	C	C
3. Woche	A	A	A	A	B	C	C
4. Woche	A	A	A	A	B	C	C
5. Woche	A	A	A	A	B	C	C
6. Woche	A	A	A	A	B	C	C

2.4 Verfahren der Korrosionsdetektion des Mercedes-Benz Werks

Sindelfingen

Das Sindelfinger Mercedes-Benz Werk verfügt über eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden, mit denen Korrosion im Allgemeinen erkannt sowie deren Fortschreiten und die dabei entstehenden Korrosionsprodukte untersucht werden können.

Im Folgenden werden die Methoden beschrieben, die für die Detektion von Korrosion in dieser Arbeit Anwendung gefunden haben.

2.4.1 Schliffpräparation

Im Rahmen der Arbeit erfolgte bei besonderen Fragestellungen eine gezielte Schliffpräparation der Metallsubstratstellen mit Lackaufbau [43]. Zu diesen Fragestellungen gehörte beispielsweise die Untersuchung der einzelnen Lackschichten nach mechanischer Belastung oder nach Einstrahlung verschiedener Lichtquellen. Wichtig bei der Probeentnahme ist es, dass die zu untersuchende Stelle vollständig im Schliff vorhanden ist.

Die Entnahme der Probe erfolgt in dieser Arbeit durch Sägen. Dabei muss beachtet werden, dass die durch das Sägen entstehende Erwärmung zu keiner Probenveränderung führt. Da die Probenstellen jedoch leicht zugänglich waren, bestand diese Gefahr nicht.

Nach Probeentnahme erfolgte das „Vorschleifen“. Dies ist für die weitere Präparation notwendig, um grobe Unebenheiten zu entfernen.

Für die Schliffherstellung wird der Probenrohling eingebettet. Die Einbettung erfolgt mit dem Kalteinbett-Verfahren. Der Epoxidaminvernetzer besteht dabei aus zwei Komponenten, der Flüssigkeit und dem Kunststoffpulver, die in einem bestimmten Mischungsverhältnis gemischt werden. Der Probenrohling wird in die Einbettmasse gestellt und mit der noch anfänglich zähflüssigen Masse übergossen, die nach einiger Zeit unter Wärmeentwicklung aushärtet. Sobald die eingebetteten Proben abgekühlt sind, werden diese geschliffen. Der Schleifvorgang erfolgt von grober bis sehr feiner Körnung in mehreren Schritten, um Unebenheiten vollständig zu entfernen. Abschließend wird die fein geschliffene Probe noch poliert. Das Polieren trägt die Unebenheiten des Schleifvorgangs ab. Als Poliermittel werden in dieser Arbeit Diamantsuspensionen verwendet. Diese

unterscheiden sich ebenfalls, wie das Schleifpapier, in der Korngröße, die zum Ende des Poliervorgangs hin, abnimmt. Abschließend wird die Schliffprobe mikroskopisch (z.B. mit dem Elektronenrastermikroskop REM) untersucht und dokumentiert.

2.4.2 Ritzunterwanderung, SMART

Die Ritzunterwanderung wurde in dieser Arbeit mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt. Die erste Methode war die Bestimmung nach der Prüfanweisung von Daimler (PA PP PWT 3106). Diese beschreibt die Prüfung von Anstrichen im Naturversuch und ist ebenso gültig für die Auswertung der Ritzunterwanderung bei KWT-D belasteten Prüfblechen [44].

Nach dieser Prüfanweisung wird die vom Ritz nach beiden Seiten ausgehende Unterrostung mit dem Lineal gemessen. Um diese besser erkennen zu können, wird vor dem Messen die Unterrostung mit einem Dampfstrahlgerät entfernt. Zur Auswertung wird die durchschnittliche Gesamtbreite der Unterrostungszone in mm gemessen. Dazu wird die Breite an 10 Stellen bestimmt und der arithmetische Mittelwert gebildet. Die Unterwanderung ($U/2$) wird anschließend nach folgender Gleichung berechnet: $U/2 = (d-d_0)/2$ und in mm angegeben. Hierbei ist „d“ der berechnete Mittelwert und „d₀“ die Breite der ursprünglichen Ritzspur.

Die zweite Methode „SMART“ („Surface Multi Analyses and Reporting Tool“) dient zur Kontrolle der ersten Methode. Die Bildanalyse Software SMART wird zur Bestimmung visuell erkennbarer Schäden bzw. zur Kategorisierung unterschiedlicher Bereiche in Oberflächen verwendet und kann daher zur Auswertung der Ritzunterwanderung eingesetzt werden. Die Unterscheidung bezieht sich auf Farb- und/oder Helligkeitsabweichungen innerhalb der Proben. Dazu wird jedes Blech mit einer Digitalkamera fotografiert und anschließend mit SMART die unterwanderte Fläche berechnet. Das Ergebnis stellt SMART in Form von Plots und Histogrammen graphisch dar.

In dieser Arbeit wurden stichprobenartig Prüfbleche mit SMART ausgewertet, um die Ergebnisse beider Methoden miteinander vergleichen zu können. Dadurch soll festgestellt werden, ob die Ergebnisse der „herkömmlichen Mess-Methode“ mit denen der SMART-Auswertung vergleichbar sind.

2.4.3 Thermografie

Die Thermografie unterteilt sich in die passive und in die aktive Thermografie. Die passive zeichnet sich dadurch aus, dass die Prüfstücke ohne vorhergehende Wärmezufuhr mit einer Wärmebildkamera untersucht werden.

Die in dieser Arbeit verwendete aktive Thermografie ist die sogenannte Impulsthermografie. Hierbei wird die Oberfläche der zu untersuchenden Prüfteile einmalig mit einem Blitzlichtgerät angeregt. Die Wärmebildkamera nimmt das Abkühlungs- und das Erwärmungsverhalten der betroffenen Regionen auf. Diese Daten stehen denen der unbelasteten Regionen gegenüber. Die Bereiche, die abweichende Eigenschaften aufzeigen, deuten auf Veränderungen hin, die als Fehlstellen interpretierbar sind [45]. Dies bedeutet, dass die Impulsthermografie durch die unterschiedliche Bereichserwärmung eine Differenzierung verschiedener Materialregionen zulässt, jedoch erfolgt von diesen keine chemische Differenzierung.

Aufgrund der möglichen Früherkennung von Korrosionsschäden, der objektiven Beurteilung der Messergebnisse durch eine speziell entwickelte Software, der Zeitersparnis und der zerstörungsfreien Prüfung, findet die Impulsthermografie im Mercedes-Benz Werk Sindelfingen vermehrt Einsatz.

Zu diesen gehören u.a. die Untersuchung von Schweißpunktverbindungen, das Erkennen von Materialfehlstellen und, wie im Fall dieser Arbeit, die Untersuchung der Ritzunterwanderung von den in Sindelfingen, Florida und Dänemark freibewitterten Stahl- und Aluminiumblechen.

Da die freibewitterten Bleche je einmal im Jahr mit der Impulsthermografie untersucht werden, kann nicht nur eine Ritzunterwanderung festgestellt, sondern auch die Geschwindigkeit der Unterwanderung bestimmt werden. Als Referenz bzw. Vergleich für die Freibewitterung dienen die im KWT-D belasteten Bleche, die über 12 Wochen Testdauer wöchentlich ebenfalls mit der Impulsthermografie geprüft werden.

2.4.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

a) Grundlagen der EIS:

Die Untersuchung von Elektrodenvorgängen an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt erfolgt hauptsächlich mit Hilfe elektrischer Methoden. Diese sind entweder die Strom-Zeit-Messung, die Spannungs-Zeit-Messung oder Strom-Spannungs-Messung.

Unterschieden werden zwei Messmethoden, je nach dem welche der vorgegebenen Größen „Strom“ bzw. „Spannung“ konstant gehalten (stationäre Methode) oder nach einer bestimmten Zeitfunktion verändert (instationäre Methode) wird. Häufig verwendete Zeitfunktionen sind lineare, sprungförmige oder sinusförmige Änderungen der vorgegebenen Größe [46].

Ein besonderer Vorteil der instationären Meßmethode, wie beispielsweise der EIS, ist die mögliche Auftrennung des Gesamtvorgangs in nacheinander ablaufende Teilvorgänge. Bei der EIS wird als instationäre Größe die Spannung gewählt, welche sich sinusförmig ändert.

Einer der großen Vorteile der EIS ist, dass es sich bei ihr um ein In-situ-Verfahren handelt, somit die Ergebnisse bereits „vor Ort“ zur Verfügung stehen. Des Weiteren stellt sie eine nahezu zerstörungsfreie Prüfung dar, wodurch die Probe nach der Messung unverändert vorliegt und für weitere Prüfungen zur Verfügung steht.

Die EIS ermöglicht in kurzer Zeit (Minuten bzw. Stunden) die Beurteilung von Beschichtungen und von Korrosionsvorgängen. Diese wird durch den gemessenen Widerstand einer Beschichtung gegenüber einem Elektrolyten ermöglicht.

Der Widerstand von defekten Beschichtungen (z.B. durch Poren und Risse) unterscheidet sich durch dessen geringeren Wert verglichen mit dem Widerstandswert von fehlerfreien Beschichtungen. Die Korrelation zwischen gemessenem Widerstand und Fehler in der Beschichtung zeigt, dass der vorhandene Widerstand einer Beschichtung ein Maß für die Schutzwirkung der Beschichtung gegenüber Korrosion ist.

Mit Hilfe der EIS können eine Vielzahl von Beschichtungseigenschaften untersucht werden. Als Beispiel dienen der Wassergehalt, die Porosität, die Vernetzung, die Einbrennbedingungen, die Fläche der Delamination und die daraus folgende zeitabhängige Degradation einer Beschichtung [33].

Um die Beschichtungseigenschaften messen und beurteilen zu können, werden die Grundlagen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie nun im Detail beschrieben.

Kohlrausch, Wien und Warburg zeigten bereits im 19. Jahrhundert, dass beim Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung an eine mit Elektrolyt gefüllte Messzelle mit zwei Elektroden kein Ohmsches Verhalten auftritt, sondern starke kapazitive und induktive Eigenschaften [9].

Die Bestimmung der Impedanz erfolgt in einer elektrochemischen Messzelle, bestehend aus der Arbeitselektrode (Messobjekt), der Gegenelektrode, der Referenzelektrode und dem Elektrolyten. Da es sich um ein System mit mehreren Bestandteilen handelt, wird hier die Gesamtimpedanz aller beteiligten Phasen gemessen, d.h. die Impedanz der einzelnen Elektroden und die Impedanz des Elektrolyten. Somit setzt sich die Gesamtimpedanz u.a. aus den folgenden Phaseneigenschaften zusammen: Ionenkonzentration im Elektrolyten, dielektrische Eigenschaften der Grenzschichten, elektrochemische Doppelschicht der Arbeitselektrode sowie Durchtritts- und Diffusionsprozesse.

Durch die Impedanzbeiträge können Rückschlüsse auf Reaktionsmechanismen und -kinetiken oder auf Korrosionsraten gezogen werden.

Zu beachten ist, dass sich zwar die Teilimpedanzen zur Gesamtimpedanz addieren, diese jedoch in ihrem dynamischen Verhalten unterschiedlich sind. Dieser Unterschied ist durch eine andere Phasenlage sichtbar. Das bedeutet, dass sich der resultierende Gesamtstrom aus Anteilen unterschiedlicher Phasenlagen zusammensetzt.

Durch das Impedanzspektrum können qualitative und quantitative Aussagen getroffen werden. Zu den qualitativen Informationen gehören der Mechanismus, die Kinetik, die Struktur und die Topologie.

Quantitative Informationen beinhalten den Widerstand, die Kapazität und Diffusionsparameter, die über die Zahlenwerte der Impedanzelemente angegeben werden.

In der Versuchsdurchführung erfolgt die Anregung des zu untersuchenden elektrochemische Systems mit einer Wechselspannung der Form

$$U(t) = U_m \sin(\omega t + \varphi_u)$$

mit den folgenden Parametern U_m = Amplitude der Wechselspannung,

t = Zeit,

φ_u = Phasenwinkel der Wechselspannung und

$\omega = 2\pi f$ = Kreisfrequenz (f = Frequenz).

Dadurch wird das System aus einem (quasi-)stationären Zustand ausgelenkt und in einen neuen (quasi-)stationären Zustand überführt. Diese Auslenkung kann beispielsweise durch eine periodische, sinusförmige Erregung der Frequenz erfolgen.

Bei kleiner Spannungsamplitude U_m ist die Antwort der Erregung, d.h. der durch das System fließende Wechselstrom, ebenfalls sinusförmig:

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \varphi_i)$$

mit den Parametern: I_m = Amplitude des Wechselstroms,

t = Zeit,

φ_i = Phasenwinkel des Wechselstroms und

$\omega = 2\pi f$ = Kreisfrequenz (f = Frequenz).

Der resultierende Wechselstrom unterscheidet sich von der Wechselspannung durch die Größe der Amplitude und die Phasenlage zwischen Strom und Spannung. Die Stromantwort des Systems ist phasenverschoben. Die Phase des Stroms kann der Phase der aufgegebenen Spannung „vorauslaufen“ oder „nachziehen“. Die Phasen beider Größen stehen mit der folgenden Gleichung in Beziehung: $\varphi = \varphi_u - \varphi_i$.

Die Analyse der Antwort des Systems auf die angelegte Wechselspannung kann im Zeitbereich oder durch die entsprechenden Transformationen im Frequenzbereich erfolgen. Aus messtechnischer Sicht wird die letztere Methode

bevorzugt angewandt, die eine Fourier-Transformation der Spannungs- und Stromfunktion für den Übergang vom Zeit- in den Frequenzbereich nötig macht.

Die Berechnung der Impedanz erfolgt daher über ein System aus linearen Differentialgleichungen. Dazu werden die Spannungs- und Stromfunktionen zueinander ins Verhältnis gesetzt, durch welches sich die frequenzabhängige elektrochemische Impedanz $Z(j\omega)$ ergibt.

Sie ist eine komplexe Größe mit der imaginären Einheit $j = \sqrt{-1}$ und kann wie folgt berechnet werden:

$$Z(j\omega) = \frac{U_m}{I_m} \cdot e^{j(\varphi_u - \varphi_i)} = |Z| \cdot e^{j\varphi} = Z' + jZ'' \quad \text{wobei } |Z| = \sqrt{(Z')^2 + (jZ'')^2}$$

mit dem Realteil: $Z' = |Z| \cdot \cos \varphi$ und dem Imaginärteil: $Z'' = |Z| \cdot \sin \varphi$.

Die Darstellung des Real- und Imaginärteils der Impedanz in der Gaußschen Zahlenebene ergibt die komplexe Impedanz (siehe Abbildung 2.25).

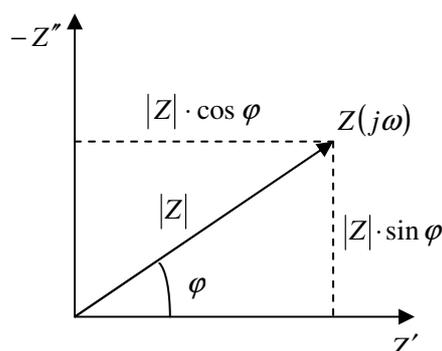


Abbildung 2.25: Darstellung der komplexen Impedanz in der Gaußschen Zahlenebene

In Abbildung 2.25 stellt der Ohmsche Widerstand den Realteil Z' dar, während sich der Imaginärteil Z'' der komplexen Impedanz aus dem kapazitiven und dem induktiven Widerstand zusammensetzt.

Der Winkel, der durch den Impedanzvektor und den Realteil gebildet wird, entspricht der Phasenverschiebung φ .

Wird zu einer bestimmten Frequenz die entsprechende Impedanz ermittelt und anschließend diese Frequenz des Wechselspannungssignals um einen bestimmten Betrag verändert, entsteht ein Satz an Frequenzen, der in einem Impedanzspektrum dargestellt werden kann. Je nach dem, welche grafische

Auftragung gewählt wird, ergibt sich entweder ein Nyquist- oder ein Bode-Diagramm. Beide Diagramm-Formen sind in den Abbildungen 2.26 und 2.27 dargestellt. Die Berechnung der Impedanzelemente wird anhand der Abbildungen 2.29 und 2.30 gezeigt.

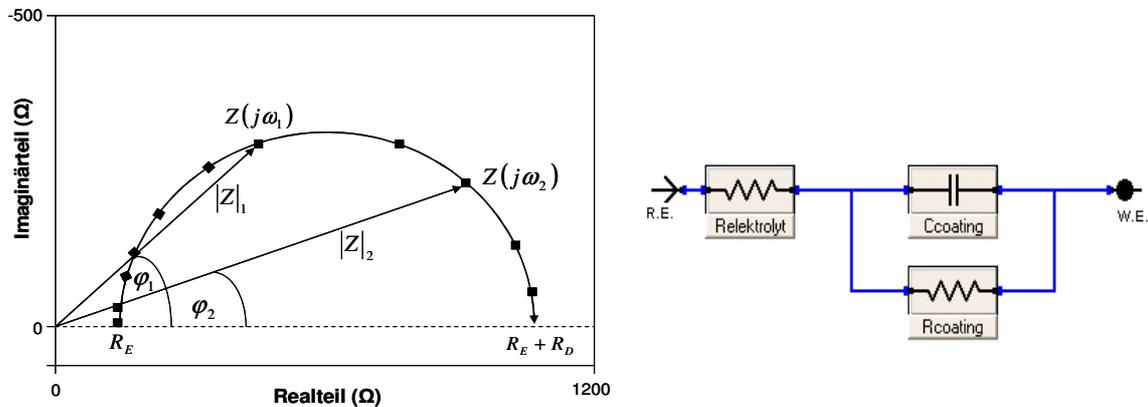


Abbildung 2.26: Nyquist-Diagramm mit dazugehörigem Ersatzschaltbild

Wie in Abbildung 2.26 zu sehen ist, erfolgt im Nyquist-Diagramm die Auftragung des Imaginärteils (Z'') gegen den Realteil (Z'). Die Impedanz Z ergibt sich als diagonaler Vektor aus dem Realteil (x-Achse) und aus dem negativen Imaginärteil (y-Achse). Der Phasenwinkel φ wird durch die als Vektor dargestellte Impedanz Z und die x-Achse gebildet.

Im Bode-Diagramm erfolgt die Auftragung der Messwerte folgendermaßen (siehe Abbildung 2.27).

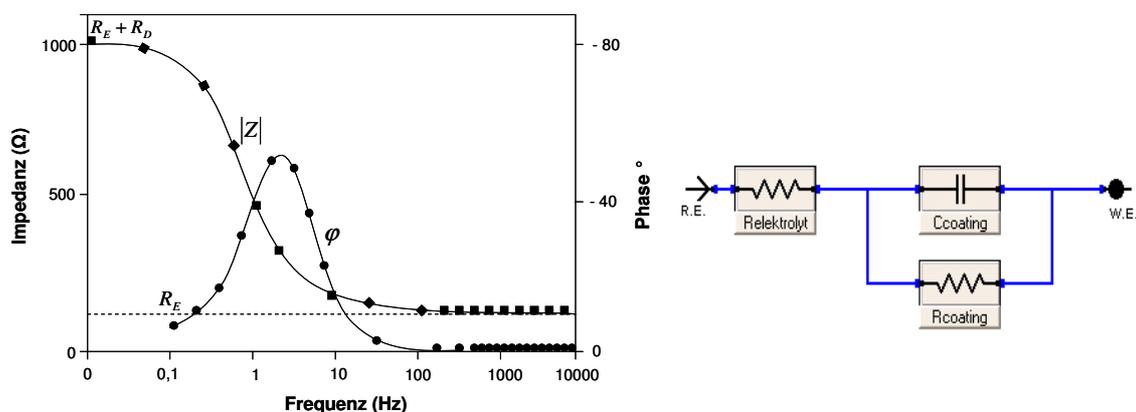


Abbildung 2.27: Bode-Diagramm mit dazugehörigem Ersatzschaltbild

Wie Abbildung 2.27 zeigt, wird im Bode-Diagramm als x-Achse die Frequenz in logarithmischer Skalierung und als y-Achse die absoluten Impedanzwerte und die Phasenverschiebung aufgetragen.

Für die Auswertung der aufgenommenen Impedanzspektren ist die Erstellung eines physikalischen Modells, dem Ersatzschaltbild, nötig. Da elektrochemische Vorgänge meistens wie Widerstände, Kondensatoren, Spulen oder Kombinationen dieser Elemente wirken (siehe Tabelle 2.5), kann sich dies zu Nutze gemacht werden.

Für einen rein Ohmschen Widerstand gilt, dass zwischen angelegter Wechselspannung und durch den Widerstand fließenden Wechselstrom keine Phasendifferenz besteht.

Wird ein Kondensator betrachtet, so besteht zwischen angelegter Spannung und dem durch den Kondensator fließenden Strom eine Phasendifferenz von $\varphi = -\pi/2$, während bei einer Spule die Spannung dem durch die Spule fließenden Strom um $\varphi = +\pi/2$ voraus eilt.

Für ein entstehendes Modell wird eine theoretische Übertragungsfunktion berechnet, die so oft mit der experimentellen Übertragungsfunktion abgeglichen wird, bis diese mit ihr übereinstimmt (numerische Anpassung).

Tabelle 2.5: Häufig verwendete Impedanzelemente [47]

Element	Symbol	Impedanzausdruck
Widerstand	R	$(j\omega C)$
Kapazität	C	$(j\omega C)^{-1}$
Induktivität	L	$j\omega L$
Warburg	Z_{diff}	$K_{diff}(j\omega)^{-0,5}$
Element mit konstanter Phase	CPE	$K(j\omega)^a$ mit $0,5 \leq a \leq 1,0$

Legende zur Tabelle 2.5:

$j = \sqrt{-1}$: Imaginärteil der Impedanz

- R: Ohmscher Widerstand einer Beschichtung bzw. bei einem Korrosionsprozess für den Polarisations- oder Durchtrittswiderstand an der Arbeitselektrode
- C: Kapazität der Beschichtung bzw. bei einem Korrosionsprozess die Doppelschichtkapazität (Cdl) der Arbeitselektrode
- L: (Leitungs-) Induktivität, die bei v.a. hohen Frequenzen auftritt
- CPE: nicht-ideales kapazitives Verhalten, dessen Ursache eine ungleichmäßige Stromdichteverteilung infolge von inhomogenen Oberflächen ist

Z_{diff} : Ursache liegt in einem diffusionskontrollierten elektrochemischen Prozess; dies gilt ebenfalls für K_{diff} :

$$K_{diff} = \frac{RT}{z^2 \cdot F^2 c_0 \sqrt{D}}$$

mit R = ideale Gaskonstante $\approx 8,31$ J/mol·K

T = Temperatur in Kelvin (K)

z = beteiligte Ladung

F = Faraday-Konstante $\approx 96485,339$ C/mol

c_0 = Konzentration der diffundierenden Teilchen

D = Diffusionskonstante der diffundierenden Teilchen.

Da sowohl der Widerstand, als auch die Kapazität für jede Beschichtung spezifisch sind, sollen diese Begriffe im Folgenden genauer betrachtet werden.

Der Widerstand R:

Der Widerstand R ist die Summe aller der im System auftretenden und in die Messung einbezogenen Widerstände. Daher muss zwischen dem Widerstand, der durch den Elektrolyten verursacht wird, und dem Widerstand, der durch die Elektroden verursacht wird, unterschieden werden.

1) Elektrolyt-Widerstand

Der Widerstand einer ionischen Lösung ist ein bedeutender Faktor in der elektrochemischen Zelle. Er hängt von vielen Parametern ab: der Ionenkonzentration, der Art der Ionen, der Temperatur, der Geometrie des Gefäßes, durch das der Strom fließt, u.v.m.

2) Polarisations-Widerstand

Eine Elektrodenpolarisation findet dann statt, wenn sich das Elektrodenpotential von seinem Arbeitsstrom-Wert entfernt. Dieser Vorgang erfolgt nicht freiwillig, sondern er muss erzwungen werden. Die Polarisation einer Elektrode kann dazu führen, dass ein Strom aufgrund von elektrochemischen Reaktionen, die an der Elektrodenoberfläche stattfinden, fließt.

Die Strommenge wird zum einen durch die Reaktionskinetik der Reaktionen und zum anderen durch die Diffusion der Reaktanden zur Elektrode hin und von ihr weg bestimmt.

In Zellen, in denen eine einheitliche Korrosion stattfindet, ist der Arbeitsstrom durch das Gleichgewicht von zwei verschiedenen elektrochemischen Reaktionen gegeben: der kathodischen und der anodischen Reaktion. Beide verursachen folglich den kathodischen Strom und den anodischen Strom.

3) Ladungs-Transfer-Widerstand

Stehen ein metallisches Substrat und ein Elektrolyt miteinander in Kontakt, fließen Elektronen aus der Lösung in das Metall, während das Metall Ionen in die Elektrolytlösung abgibt. Ist der Strom direkt proportional zur Elektronenmenge, ergibt sich die allgemeine Beziehung zwischen Strom und Spannung durch die Gleichung:

$$i = i_0 \left[\frac{c_O}{c_O^*} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - \frac{c_R}{c_R^*} e^{\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}} \right]$$

mit i_0 = Austausch Stromdichte,

c_O = Konzentration des Oxidans an Elektrodenoberfläche,

c_O^* = Konzentration des Oxidans in der Menge,

c_R = Konzentration des Reduktans an Elektrodenoberfläche,

c_R^* = Konzentration des Reduktans in der Menge,

η = Überspannung ($E_{app} - E_{oc}$),

α = Reaktionsnummer und

n = involvierte e^- Anzahl.

Ist die allgemein herrschende Konzentration gleich der Konzentration an der Elektrodenoberfläche, dann ist $c_O = c_O^*$ und $c_R = c_R^*$, wodurch sich obige Gleichung zur Butler-Volmer-Gleichung vereinfacht:

$$i = i_0 \left[e^{\alpha \frac{nF}{RT} \eta} - e^{-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta} \right]$$

Die Doppelschicht-Kapazität

Die elektrische Doppelschicht besteht zwischen einer Elektrode und dem sie umgebenden Elektrolyten. Sie wird durch Ionen gebildet, die an der Elektrodenoberfläche haften. Dabei können folgende Fälle auftreten:

- ⇒ die geladene Elektrode ist von den geladenen Ionen getrennt oder
- ⇒ die Ladungen sind vollständig getrennt und bilden dadurch einen Kondensator

Der Wert der Doppelschicht-Kapazität (C_{dl}) ist u.a. von den folgenden Parametern abhängig: dem Elektroden-Potential, der Temperatur, der Ionenkonzentration, der Ionenart, den Oxidschichten und der Rauheit der Elektrode.

Die Vielzahl der soeben beschriebenen Impedanzelemente ermöglicht die Erstellung von Ersatzschaltbildern von fehlerfreien, defekten und korrosionsbelasteten Beschichtungen.

1) Defektfreie Beschichtung („Randles-Modell“)

Wird von einer idealen Beschichtung ausgegangen, so verhält sich diese wie ein Plattenkondensator. Ein Kondensator besteht aus zwei leitenden Platten, die durch ein nicht leitendes Material (z.B. Beschichtung) getrennt sind. Die Kapazität C_c des Plattenkondensators ergibt sich aus der Fläche A der Platten und deren Abstand d sowie aus der Dielektrizitätskonstante ϵ des nicht leitenden Materials:

$$C_c = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot A}{d}.$$

Mit ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($\approx 1,0$ As/Vm bei 18°C und Frequenz = 50 Hz). ϵ von Wasser beträgt 80 As/Vm, während eine trockene Beschichtung einen ϵ -Wert von 4-8 As/Vm haben kann. Somit steigt die Kapazität einer Beschichtung, wenn eine Wasseraufnahme erfolgt.

Diese Veränderung, und somit auch die Schutzwirkung der Beschichtung, ist mit der EIS anhand der Kapazität C_1 und des Filmwiderstand-Werts R_0 bestimmbar (vgl. Abbildung 2.28). Eine gute Schutzwirkung wird erreicht, wenn die Kapazität C_1 gering ist (d.h. geringe Wasseraufnahme) und ein hoher Filmwiderstandswert R_0 auftritt. Ist dieser größer als $10^8 \Omega \text{cm}^2$, dann liegt eine gute Schutzwirkung vor, bei Werten von kleiner als $10^6 \Omega \text{cm}^2$ ist die Schutzwirkung hingegen schlecht [19/3].

Das Schaltbild einer defektfreien Beschichtung wird als Reihenschaltung bestehend aus dem Elektrolytwiderstand R_0 und aus dem Beschichtungswiderstand R_1 , der mit der Beschichtungskapazität C_1 parallel geschaltet ist, dargestellt.

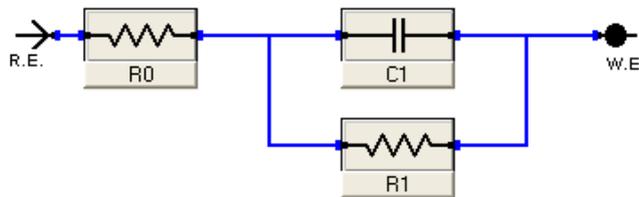


Abbildung 2.28: Typisches Ersatzschaltbild einer defektfreien Beschichtung, „Randles-Modell“

Abbildung 2.28 zeigt eine defektfreie Beschichtung als Ersatzschaltbild mit den Parametern Widerstand (R_0 und R_1) und der Kapazität der Beschichtung (C_1). R_0 ist der Ohmsche Widerstand, der durch die Elektrolytlösung verursacht wird, R_1 der Polarisationswiderstand (Beschichtungswiderstand), d.h. der Widerstand, der durch die Polarisierung der Beschichtung hervorgerufen wird und daher von den Beschichtungseigenschaften abhängig ist.

Bei hohen Frequenzen verhält sich der Kondensator C_1 durchlässig, das heißt, es wird lediglich R_0 gemessen. Bei niedrigen Frequenzen fließt der Strom hingegen durch die beiden Widerstände R_0 und R_1 . Daher überwiegt bei hohen Frequenzen die Impedanz des Kondensators. Bei niedrigen Frequenzen nimmt die Stromdurchlässigkeit durch die parallel geschaltete Kapazität stetig ab, so dass bei sehr niedrigen Frequenzen nur noch der Beschichtungswiderstand und der Elektrolytwiderstand als Impedanz gemessen werden. Durch die Anwesenheit der Kapazität erfolgt eine Phasenverschiebung, was bedeutet, dass die Maxima der Strom- und der Spannungsamplitude nicht mehr gleichzeitig erreicht werden.

Die Impedanz Z ergibt sich aus der Reihenschaltung des Ohmschen Widerstands R_0 mit den beiden parallel geschalteten Parametern, Ohmschen Widerstand R_1 und Kondensator C_1 , nach folgender Gleichung:

$$Z = R_0 + \frac{R_1}{1 + i \cdot \omega \cdot C_1 \cdot R_1}$$

mit den zusätzlichen Parametern: i = Stromdichte und $\omega = 2\pi f$ = Kreisfrequenz.

Die Abbildungen 2.29 und 2.30 zeigen die Berechnung der Impedanzelemente je nach Auftragungsart.

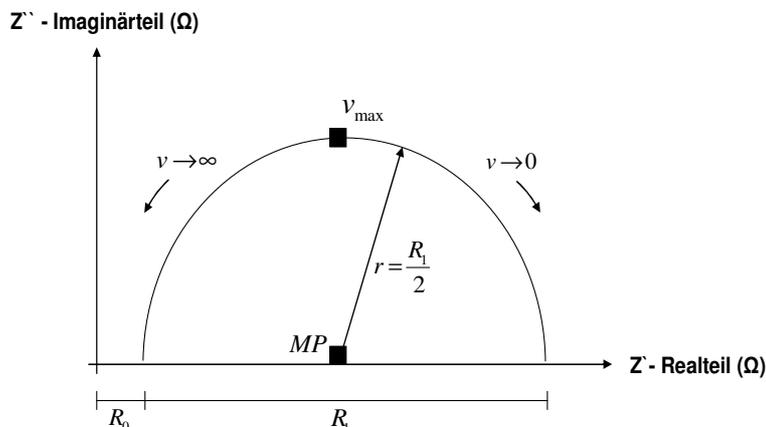


Abbildung 2.29: Nyquist-Diagramm zur Berechnung der Impedanzelemente (für Ersatzschaltbild aus Abbildung 2.28)

Wie Abbildung 2.29 zeigt, ergibt sich im Nyquist-Diagramm der Betrag der Impedanz Z aus dem Realteil Z' und dem Imaginärteil Z'' wie folgt:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\text{mit Realteil } Z' = R_0 + \frac{R_1}{1 + (\omega \cdot C_1 \cdot R_1)^2} \quad \text{und Imaginärteil } Z'' = \frac{\omega \cdot C_1 \cdot R_1^2}{1 + (\omega \cdot C_1 \cdot R_1)^2}.$$

Mit Hilfe des Real- und Imaginärteils kann die Phasenverschiebung φ berechnet

$$\text{werden: } \tan \varphi = \frac{Z''}{Z'}.$$

Der bisher noch fehlende Kapazitätswert des Kondensators C_1 ist aus der Frequenz ν_{\max} am Halbkreisscheitelpunkt (Maximalwert des Imaginärteils Z'') ermittelbar:

$$C_1 = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \nu_{\max} \cdot R_1}.$$

Soll die Schutzwirkung der Beschichtung aus dem Nyquist-Diagramm qualitativ beurteilt werden, so spricht ein steiler Ansatz des Halbkreises für eine gute Schutzwirkung. Diese lässt mit der zunehmenden Ausbildung des Halbkreises nach.

Das Bode-Diagramm enthält die Impedanzelemente wie in Abbildung 2.30 gezeigt.

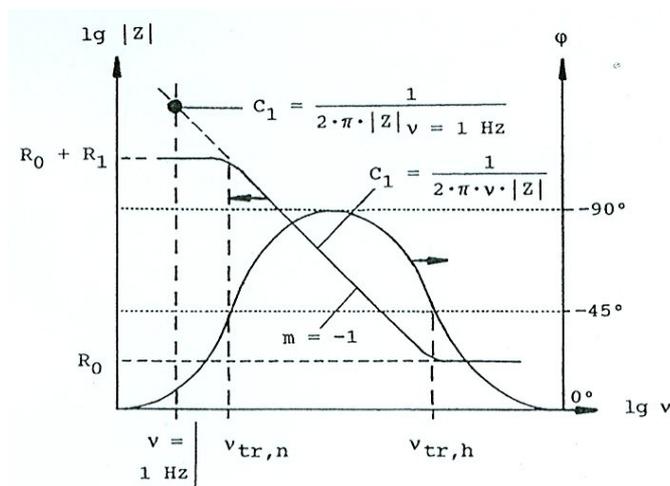


Abbildung 2.30: Bode-Diagramm zur Berechnung der Impedanzelemente (für Ersatzschaltbild aus Abbildung 2.28)

Die Parallelen zur Abszisse stellen in Abbildung 2.30 die Ohmschen Komponenten des Ersatzschaltbildes aus Abbildung 2.28 dar, während die kapazitiven Komponenten durch eine Gerade mit der Steigung $m=-1$ gekennzeichnet sind. Wird der Phasenwinkel φ mit der Abszisse zusammen betrachtet, so liegt dessen Wert bei rein kapazitivem Verhalten bei $\varphi = -90^\circ$ und bei rein ohmschem Verhalten bei $\varphi = 0^\circ$.

Wie beim Nyquist-Diagramm kann ebenfalls beim Bode-Diagramm die Beurteilung der Schutzwirkung einer Beschichtung erfolgen.

Diese ist gut, wenn die Gerade über den gesamten Frequenzbereich die Steigung $m=-1$ hat. Tritt hingegen ein zur Abszisse paralleler Kurvenast im niederfrequenten Bereich auf, zeigt dies eine nachlassende Schutzwirkung an.

2) Defekte Beschichtung

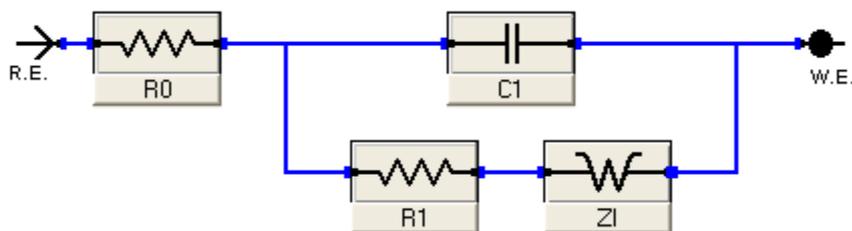


Abbildung 2.31: Typisches Ersatzschaltbild für eine defekte Beschichtung

Der Unterschied zwischen einer defektfreien und einer defekten Beschichtung ist, wie Abbildung 2.31 zeigt, dass ein zusätzlicher Parameter Z_1 (Impedanz) in das Ersatzschaltbild eingefügt wird. Dieser zusätzliche Parameter gibt an, dass die auf das System einwirkende Elektrolytlösung bis zur Grenzfläche Substrat/Beschichtung vordringt. Z_1 wird daher in Reihe zu R_1 geschaltet.

R_1 gibt in diesem Schaltbild nicht den Polarisationswiderstand der Beschichtung an, sondern wird von der Geometrie der vorhandenen Defekte und der Leitfähigkeit der darin enthaltenen Elektrolytlösung bestimmt.

Da die zusätzlich auftretende Impedanz Z_1 anfänglich der Messungen von der Impedanz der Beschichtung überlagert wird, tritt Z_1 meistens erst bei fortgeschrittener Zerstörung der Beschichtung auf. Die Impedanz Z_1 kann auch mehrere Parameter beinhalten, welche entweder parallel oder in Reihe geschaltet sind.

3) Beschichtung mit beginnender Metall-Korrosion („Rebar-Modell“)

Die soeben erwähnte Impedanz Z_1 spielt eine wichtige Rolle, sobald sich der Beginn von Metallkorrosion ereignet. In der folgenden Abbildung ist ein entsprechendes Ersatzschaltbild zu sehen.

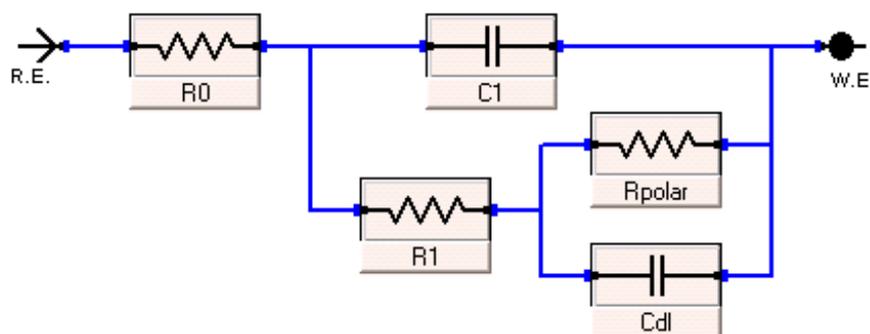


Abbildung 2.32: Ersatzschaltbild für eine Beschichtung mit beginnender Metall-Korrosion, „Rebar-Modell“

Wie Abbildung 2.32 zeigt, besteht bei einer Beschichtung mit beginnender Metallkorrosion das Impedanzelement Z_1 aus den beiden Parametern C_{dl} und R_{polar} . Beide sind miteinander parallel geschaltet, befinden sich jedoch in Reihe mit dem vorhergehenden Beschichtungs- bzw. Porenwiderstand R_1 .

Voraussetzung für eine beginnende Metallkorrosion ist, dass der Elektrolyt die Beschichtung durchdringen kann und mit dem Substrat in Kontakt kommt. Je höher die Menge des Elektrolyten ist, desto größer ist auch die mit ihm in Kontakt stehende Metallfläche. Sowohl die Doppelschichtkapazität C_{dl} , als auch der Polarisationswiderstand R_{polar} , sind flächenabhängige Größen. C_{dl} ist direkt proportional und R_{polar} umgekehrt proportional zur Fläche.

Da R_{polar} und C_{dl} charakteristische Merkmale des Metallsubstrats sind, werden sie erst sichtbar, wenn der Elektrolyt das Metall berührt. Es können mit Hilfe dieser beiden Parameter Aussagen über Adhäsion bzw. Adhäsionsverlust zwischen Beschichtung und Substrat getroffen werden („Delaminationsvorhersage“).

Kommt der Elektrolyt mit dem Metall in Kontakt, so entsteht die Grenzfläche Elektrolyt/Metall. Mit der Doppelschichtkapazität C_{dl} und dem Polarisationswiderstand R_{polar} können das Verhalten bzw. die Eigenschaften dieser Grenzfläche bestimmt werden.

Folglich gibt die Doppelschicht die Ladungsverteilung im Elektrolyten und im Metall wieder und deren Kapazität C_{dl} die Speicherfähigkeit dieser Doppelschicht.

Typische Werte von Cdl betragen $\approx 10\text{-}40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und liegen damit deutlich höher als die der Beschichtungskapazität mit ca. $1\text{ nF}/\text{cm}^2$ [48].

Vom Polarisationswiderstand R_{polar} kann die Korrosionsrate abgeleitet werden. Dieser ist umgekehrt proportional zu ihr. Da R_{polar} elektrodenflächenabhängig ist, muss er normiert werden. Typische Werte betragen ca. $5000\Omega/\text{cm}^2$ [48].

Obwohl diese Parameter eindeutig angewandt werden müssen, um das entsprechende Ersatzschaltbild herstellen zu können, ist in diesem Stadium die Korrosion optisch noch nicht sichtbar [48].

Zusammenfassend zeigt die folgende Abbildung 2.33 das Prinzip der EIS.

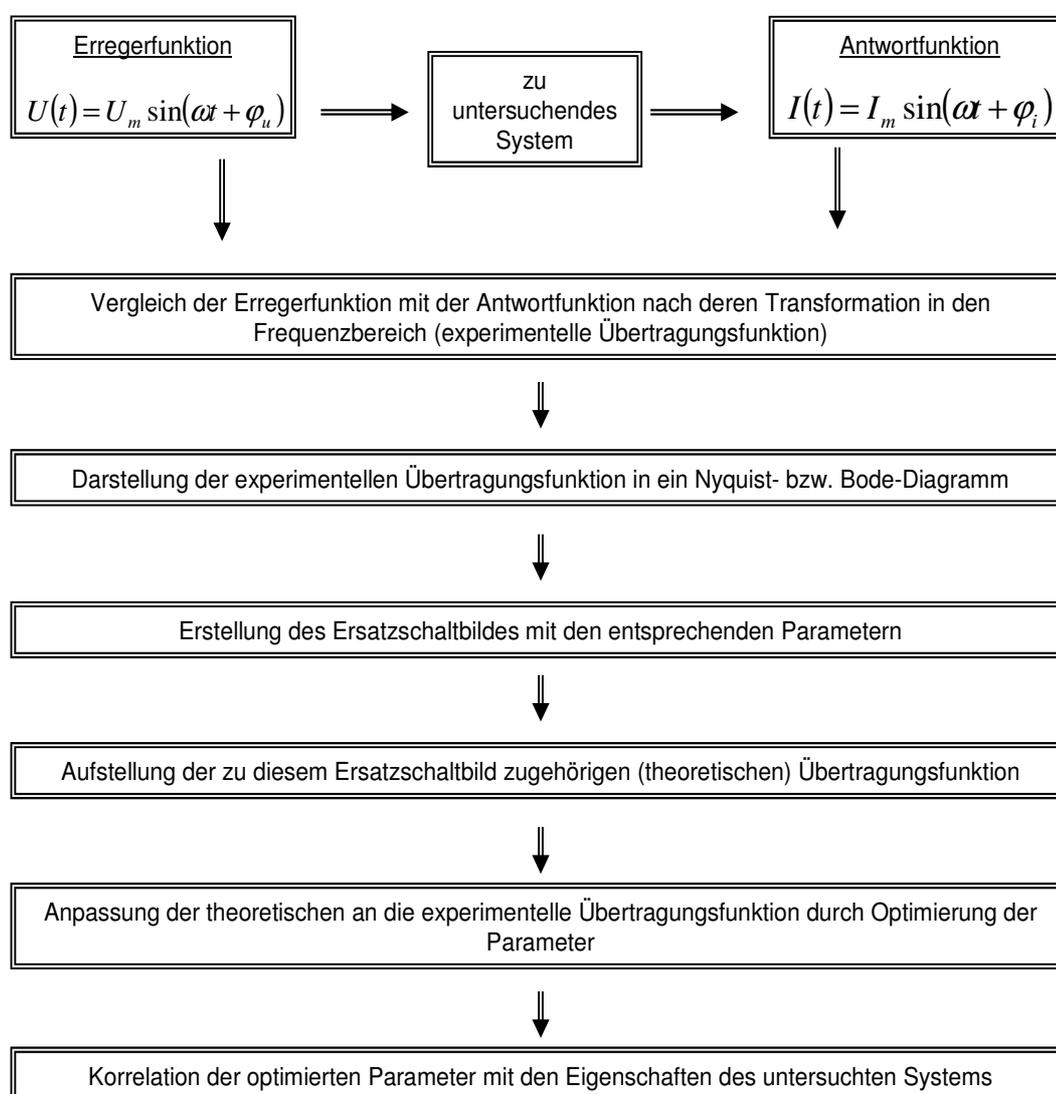


Abbildung 2.33: schematische Darstellung des EIS-Prinzips [19/4]

Wie in Abbildung 2.33 zu sehen, ist eine Vielzahl von Schritten notwendig, um die Ergebnisse einer EIS-Messung exakt interpretieren zu können.

Ein wichtiger Schritt hierfür ist die Anpassung von der theoretischen Übertragungsfunktion an die experimentelle Übertragungsfunktion. Dies erfolgt meist über eine numerische Anpassung, die nun beschrieben werden soll.

Die numerische Anpassung - Simulation

In diesem Abschnitt wird nicht auf den mathematischen Hintergrund der numerischen Anpassung eingegangen, sondern auf deren Anwendung, die für die Simulation von EIS-Kurven nötig ist.

Mit Hilfe der numerischen Anpassung können aus den gemessenen EIS-Spektren die Beschichtungsparameter (z.B. Widerstand, Kapazität) angezeigt werden. Der Ablauf dieser Anpassung setzt sich folgendermaßen zusammen:

Zuerst wird die zu untersuchende Beschichtungsprobe mit der EIS vermessen. Dies ergibt ein für diese Probe spezifisches EIS-Spektrum. Diesem Spektrum entspricht ein bestimmtes Ersatzschaltbild (defektfreie oder fehlerhafte Beschichtung). Nun wird das passende Ersatzschaltbild dem aufgenommenen Spektrum „hinterlegt“. Über diese Hinterlegung wird ein neues Spektrum dem aufgenommenen Spektrum überlagert und dessen Widerstands- und Kapazitätswerte angezeigt.

Entspricht das überlagerte Spektrum nicht dem gemessenen Spektrum, so wird das überlagerte Spektrum angepasst („gefittet“). Die Anpassung erfolgt über die Veränderung der angezeigten Widerstands- und Kapazitätswerte. Dies erfolgt so oft, bis das überlagerte Spektrum mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt.

In Abbildung 2.34 ist eine solche Überlagerung der EIS-Spektren dargestellt.

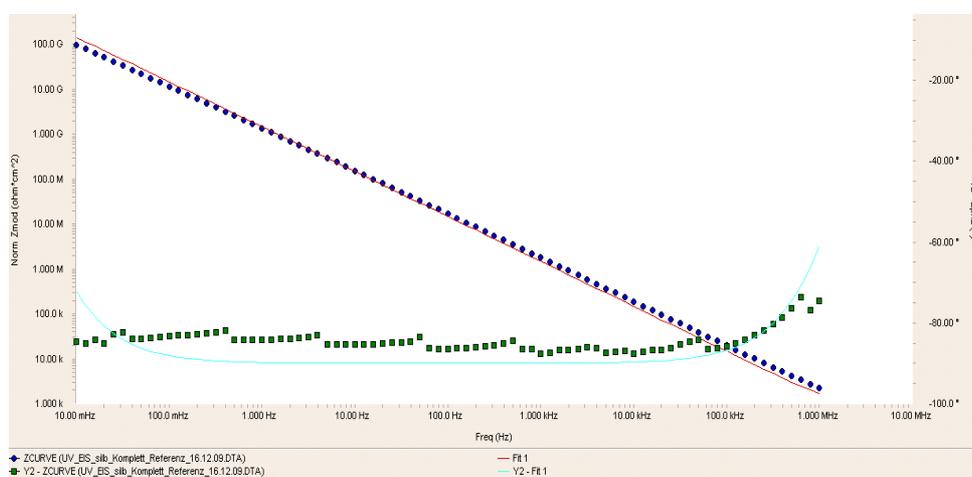


Abbildung 2.34: numerische Anpassung

In Abbildung 2.34 ist die rote Linie die „überlagerte und angepasste“ Linie für die blaue Impedanzlinie und die türkisfarbene Kurve die „überlagerte und angepasste“ Kurve zur grünen Phasenlage. Ziel dieser Anpassung ist es, dass das überlagerte (rot, türkis) EIS-Spektrum möglichst genau dem aufgenommenem (blau, grün) EIS-Spektrum entspricht. Ist diese Entsprechung gegeben, so werden die gesuchten Widerstands- und Kapazitätswerte angezeigt.

b) Versuchsanordnung bei der EIS:

Die Messung der elektrochemischen Impedanz erfolgt mit der Drei-Elektroden-Methode. Diese steht natürlich in Analogie zu den in diesem Kapitel aufgezeigten elektrischen Ersatzschaltbildern (Abbildung 2.28, 2.31 bzw. 2.32). Die analoge Darstellung zwischen Messzelle und Ersatzschaltbild ist im Anschluss an die Erklärung der einzelnen Elektroden zu finden (siehe Abbildung 2.35).

Die drei verwendeten Elektroden sind die Arbeitselektrode, die Referenzelektrode und die Gegenelektrode.

⇒ Arbeitselektrode

Die Arbeitselektrode liefert das gesuchte Potential. Die in dieser Arbeit verwendeten Arbeitselektroden stellen jeweils das zu prüfende Blech (verzinkter Stahl, Aluminium) mit dem zu untersuchenden Beschichtungsaufbau dar.

Da das gesuchte Potential an der Arbeitselektrode nicht absolut, sondern nur relativ bestimmbar ist, werden für die Ergebnisinterpretation die Gegen- und die Referenzelektrode benötigt.

⇒ Referenzelektrode

Da das absolute Potential einer einzelnen Elektrode nicht bestimmbar ist, sondern nur die Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden (der Arbeits- und Gegenelektrode), wird eine Referenzelektrode benötigt.

Die Referenzelektrode besitzt ein konstantes Gleichgewichtspotential, das sich schnell und reproduzierbar einstellt. Welche Referenzelektrode bei einer Messung verwendet wird, sollte angegeben werden, da sich die verschiedenen Referenzelektroden in ihren Potentialen unterscheiden.

Damit eine Potentialdifferenz überhaupt messbar ist, müssen beide Elektroden über einen Ionenleiter in Verbindung stehen. Die Ionenleiter können entweder ein

Elektrolyt oder ein elektrischer Leiter mit einem Messgerät, wie z.B. ein Voltmeter oder ein Potentiometer, sein.

Da die gemessenen Elektrodenpotentiale temperaturabhängig sind (Nernst-Gleichung) müssen vergleichbare Messungen bei konstanter Temperatur durchgeführt und die Elektrodenpotentiale mit dem Ergebnis angegeben werden.

Die in dieser Arbeit als Referenzelektroden verwendeten Silber-Silberchlorid-Elektroden ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$) sind Elektroden zweiter Art. Elektroden zweiter Art sind Metall-Ionenelektroden, bei denen sich die Metall-Ionen in der Lösung mit einem schwerlöslichen Salz des Metalls im Gleichgewicht befinden. Darüber hinaus enthält die Lösung das Anion des schwerlöslichen Salzes. Die das Potential bestimmende Konzentration der Metall-Ionen in der Lösung ergibt sich aus der Anion-Konzentration und dem Löslichkeitsprodukt des schwerlöslichen Salzes. Somit ist das Elektrodenpotential von der Anion-Konzentration in der Lösung abhängig.

⇒ Gegenelektrode

An ihr laufen elektrochemische Vorgänge in kontrollierter Weise ab. Das Potential wird dazu mit einer Referenzelektrode gemessen und falls nötig z.B. mit einem Potentiostaten geregelt. Häufig wird eine so genannte inerte Gegenelektrode eingesetzt. Das bedeutet, dass an der Oberfläche der Elektrode die elektrochemischen Reaktionen von den im Elektrolyten gelösten Stoffen ablaufen, ohne dass die Elektrode an der eigentlichen Reaktion beteiligt ist. Dabei werden je nach Potential die gelösten Stoffe oxidiert oder reduziert. Somit fungiert die Gegenelektrode als Elektronenakzeptor oder -donator.

Inerte Gegenelektroden sind häufig aus Quecksilber, Gold, Glaskohlenstoff und - wie in dieser Arbeit - aus Platin oder Graphit.

Die Analogie zwischen den soeben beschriebenen Elektrodenarten und dem elektrischen Ersatzschaltbild zeigt die folgende Abbildung.

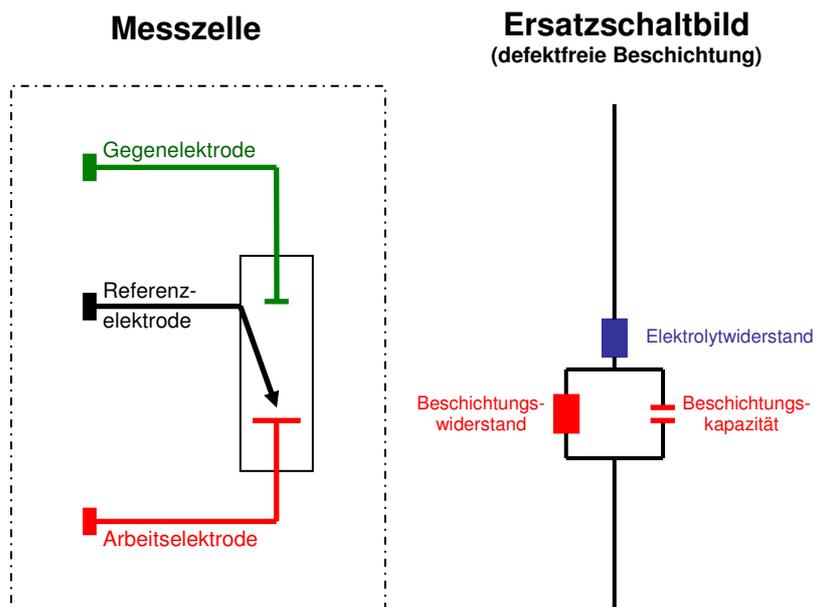


Abbildung 2.35: Analogie zwischen Messzelle und Ersatzschaltbild

Die genaue Beschreibung der Abbildung 2.35 ist im Fall von einer defektfreien Beschichtung aus der Beschreibung der Abbildung 2.28 und im Fall einer defekten Beschichtung aus der Beschreibung der Abbildung 2.31 bzw. 2.32 nachzulesen.

2.5 Kurzzeittest für Korrosionsvorhersagen

In der heutigen Zeit gibt es eine Vielzahl von Korrosionsprüfverfahren. Da diese Prüfungen jedoch relativ viel Zeit benötigen und dadurch kostenintensiv sind, ist es bei der Entwicklung weiterer Prüfverfahren u.a. das Ziel, eine Verkürzung der Prüfdauer zu erreichen.

Dabei zu beachten ist, dass aufgrund der Beschleunigung im Testverfahren keine Veränderung des Alterungsmechanismus im System stattfindet. Zudem sollen die Ergebnisse eine korrekte Aussage über die Zukunft des Systemverhaltens liefern.

Die Herausforderung dieser Arbeit liegt in der Entwicklung eines Testverfahrens, das neben den bereits bestehenden Korrosionsprüfverfahren des Sindelfinger Mercedes-Benz Werks (vgl. Kapitel 2.3) durch dessen verkürzte Prüfdauer Anwendung findet und bei speziellen Fragestellungen den vorrangigen Einsatz zur Folge hat.

Um diese Aufgabenstellung bearbeiten zu können, wurden die Parameter der bestehenden Prüfverfahren zusammengetragen. Die umzusetzende verkürzte Prüfdauer des zu entwickelnden Testverfahrens ergab sich nach der Überlegung, die bereits eingesetzten Parameter zu forcieren und zudem neue Parameter einzufügen, die eine zusätzliche beschleunigende Wirkung haben.

Die anschließende Vorgehensweise beinhaltete eine Recherche nach bereits vorhandenen Testverfahren, die eine deutlich verkürzte Prüfdauer aufweisen konnten (vgl. Kapitel 2.5.1).

Es soll vorweg genommen werden, dass ein dementsprechendes Testverfahren in der „Vorrichtung“ der Firma BASF (Ludwigshafen) gefunden wurde. Die Parameter dieser Vorrichtung deckten teilweise diese der Korrosionsprüfverfahren des Mercedes-Benz Werks in Sindelfingen ab. Daher wurde die Vorrichtung als „Basistestverfahren“ für diese Arbeit ausgewählt. Durch die Modifizierung der Parameter und entsprechende Schritte der Weiterentwicklung entstand der in dieser Arbeit entwickelte „TEMRAI-Test“.

2.5.1 Stand der Technik: „Vorrichtung“ der Firma BASF

Neben der Vielzahl von Korrosionsprüfverfahren, deren Dauer zwischen Wochen und Jahren liegt (vgl. Kapitel 2.3), gibt es lediglich eine geringe Anzahl von entwickelten Kurzprüfverfahren. Diese sollen im Folgenden aufgeführt werden.

a) Verfahren und Vorrichtung zur Messung der Korrosionsschutzwirkung von Beschichtungen und Inhibitoren

Dieses Patent wurde im Jahr 1999 von der Universität Heidelberg angemeldet. Es beinhaltet ein Verfahren und eine Vorrichtung, mit deren Hilfe es möglich ist, die Wirksamkeit von Korrosionsschutzmaßnahmen zu bestimmen. Der Grundgedanke liegt in dem Erfassen von einer oder mehreren optischen Eigenschaften von einer auf dem Substrat dünn aufgetragenen Werkstoffschicht, wodurch Rückschlüsse auf die Wirksamkeit der jeweiligen Korrosionsschutzmaßnahme gezogen werden können.

Unter anderem wird in dieser Aufgabenstellung die Motivation erwähnt, Korrosionserscheinungen objektiv und automatisiert erfassen zu können sowie einen größeren Messbereich als von nur wenigen mm² zerstörungsfrei und gegebenenfalls in-Situ zu untersuchen.

Die Vorgehensweise besteht in dem Aufbringen einer dünnen Werkstoffschicht (<5µm-10µm) auf einem durchsichtigen Substrat und der anschließenden Messung der optischen Eigenschaften (z.B. Reflektivität). Durch diese dünnen Schichten wird die Einwirkzeit der korrosiven Umgebung deutlich verringert. Geeignet für dieses Prüfverfahren sind Korrosionsschutzmittel, Lackkomponenten und -zusätze, um deren Korrosionsschutzeigenschaften zu beurteilen.

b) Modulares Kurzprüfsystem: „Testen nach dem Baukastenprinzip“

Das im Jahr 2007 in der Zeitung „Farbe & Lack“ veröffentlichte modulare Kurzprüfsystem basiert auf der Grundlage der statistischen Bewertung bereits bestehender Prüfverfahren, wobei die wirksamsten für dieses modulare Kurzprüfverfahren ausgewählt wurden. Dabei werden Wichtungsfaktoren auf der Basis der Prüfergebnisse, unterstützt durch erfahrene Prüfer und Beschichtungsstoffhersteller, festgelegt. Die Wichtungsfaktoren geben hierbei das Gewicht der jeweiligen Einzelbelastung wieder, die ebenfalls miteinander

kombiniert werden können. Durch die Wichtungsfaktoren wird das Ziel verfolgt, in kurzer Zeit objektive Korrosionsergebnisse zu erhalten.

Als Ergebnis wurde festgestellt, dass ein modulares Kurzprüfsystem Aussagen über die Haltbarkeit von Beschichtungen zulässt. In dieser Publikation ist es jedoch unklar, ob das modulare Kurzzeitprüfsystem ein eigenständiges Messverfahren darstellt. Es scheint eher der Fall zu sein, dass sich die Ergebnisse rein mathematisch aus den Wichtungsfaktoren der einzelnen Prüfverfahren (Salzsprühtest,...) ergeben. Ein dazugehöriges Aufbauschema wurde nicht aufgezeigt.

c) Korrosionsschnellprüfung für Pulverbeschichtung (KSP-Test)

Die im Journal für Oberflächentechnik JOT (2/2002) veröffentlichte Korrosionsschnellprüfung (KSP-Test) hatte als Ziel einen schnellen Korrosionsverlauf bei gleichzeitiger Richtigkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse zum Salzsprühtest, zu simulieren. Die Untersuchungen wurden an pulverbeschichteten Oberflächen durchgeführt. Basis für diesen Test war der Machu-Test, bei dem mit verkürzter Prüfzeit angeritzte Beschichtungen mittels essigsauerm Medium (pH 3,0-3,3) und in Anwesenheit von NaCl und Wasserstoffperoxid bei 37°C über 48h belastet werden.

Bedingung für die Anwendbarkeit des KSP-Tests, als spezielle Entwicklung für die Prüfung von pulverbeschichteten Proben, ist die Beständigkeit des Pulverlacks gegenüber dem Prüfmedium und der Prüftemperatur. Dessen Aufbau ist in der folgenden Abbildung 2.36 zu sehen.

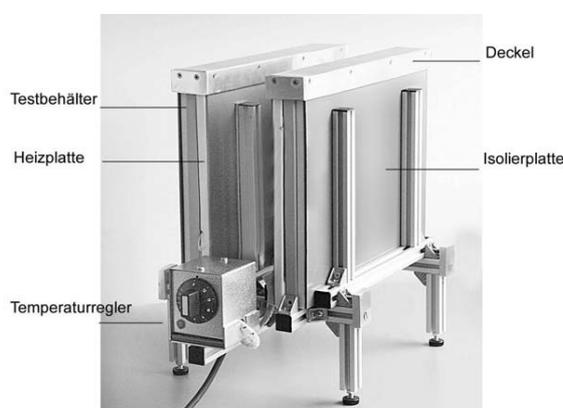


Abbildung 2.36: Korrosionsschnellprüfgerät (LHS 290)

Wie in Abbildung 2.36 dargestellt, sind die Belastungsfaktoren für die Pulverbeschichtung lediglich die Temperatur und die Testlösung. Weitere Belastungsparameter sind nicht vorhanden. Für die Durchführung einer Prüfung werden die präparierten Proben über eine festgelegte Zeit (max. 72h) einer aggressiven Testlösung bei erhöhter Temperatur ausgesetzt. Deren Lagerung erfolgt in speziellen, beheizbaren Testbehältern aus beständigem Kunststoffmaterial. Die mit dieser Prüfapparatur erhaltenen Ergebnisse stimmten gut mit den Ergebnissen aus dem Salzsprühtest überein.

Wie die Beispiele a) - c) zeigen, ist unter diesen Entwicklungen keine Prüfapparatur vorhanden, die in kombinierter Form Belastungsfaktoren auf Beschichtungen aufbringen kann. Es konnte lediglich für spezielle Fragestellungen hinsichtlich Einzelbelastungen die Prüfzeit verkürzt werden. Das Ziel dieser Prüfverfahren, eine verkürzte Prüfdauer bei gleichzeitiger Objektivität und Korrelation zu bereits bestehenden Prüfverfahren zu erreichen, konnte nur für Einzelfragestellungen erreicht werden.

Folglich ergibt sich die Motivation dieser Arbeit aus der Kombination der verschiedenen, bereits im Einsatz befindlichen, Belastungsfaktoren (z.B. Temperatur und Feuchte), die ein breites Anwendungsgebiet abdecken sollen. Die Anwendbarkeit wird damit um die Untersuchung von Substrat-/Beschichtungssystemen erweitert.

Die Kombination der unterschiedlichen Belastungskollektive soll in einer selbständigen Prüfapparatur erfolgen. Dabei bleibt das Ziel, die Prüfdauer zu verkürzen, die erhaltenen Ergebnisse objektiv beurteilen zu können und die Prüfungen mit einer zerstörungsfreien Messmethode erfolgen zu lassen. Des Weiteren soll eine Automatisierung der Prüfapparatur möglich gemacht werden, um unbeaufsichtigt und durchgängig Prüfungen durchführen zu können.

Durch die Entwicklung des in dieser Arbeit entstehenden Kurzzeittests (TEMRAI-Test) können in kürzester Zeit (Stunden bzw. Tage) die unterschiedlichsten Beschichtungen im tatsächlich eingesetzten Aufbau zerstörungsfrei bestimmt werden. Eine in-Situ Situation ist somit gegeben, wodurch das Substrat-/Beschichtungssystem als Ganzes (und nicht nur als Einzelschichten) beurteilt

werden kann. Dadurch können die Beschichtungen in ihrer eingesetzten Schichtdicke untersucht und gegenseitige Wechselwirkungen der Schichten untereinander mit einbezogen werden.

Die bisher einzig bekannte Prüfapparatur, die eine Kombination verschiedener Belastungskollektive vorsieht, stellt die aktuelle Entwicklung zur beschleunigten Korrosionsprüfung dar, welche auf der Offenlegungsschrift DE 10 2004 027 792 A1 („Vorrichtung und Verfahren zur beschleunigten Durchführung von Korrosionstests“ der Firma BASF [1]) basiert.

Da in dieser Vorrichtung eine mögliche Kombination von Belastungskollektiven gegeben ist, wurde sie als Basis für den in dieser Arbeit entstehenden Kurzzeittest (TEMRAI-Test vgl. Kapitel 2.5.2) ausgewählt. Aufgrund dessen wird die Vorrichtung im Folgenden detailliert beschrieben.

Dieses Verfahren dient der beschleunigten Durchführung von Korrosionstests, insbesondere von beschichteten metallischen Blechen, unter Verwendung einer Vorrichtung (siehe Abbildung 2.37), die von der Firma BASF (Ludwigshafen) entwickelt wurde. Die Messbedingungen sollen möglichst nahe an Umweltbedingungen angelehnt sein, um mit bestehenden Prüfmethoden zur zeitlich beschleunigten Korrosion korrelieren zu können.

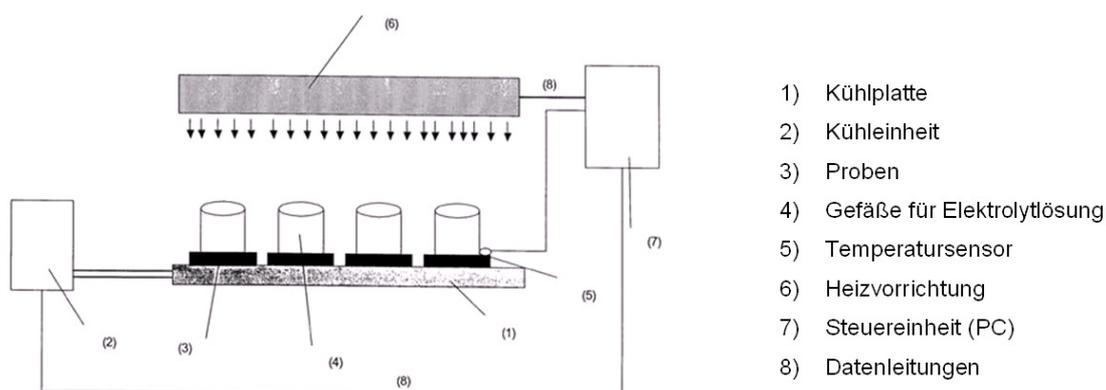


Abbildung 2.37: Darstellung der „Vorrichtung zur beschleunigten Durchführung von Korrosionstests“ von BASF, Ludwigshafen

Wie in Abbildung 2.37 zu sehen, beinhaltet die patentierte Vorrichtung eine Kühlplatte mit ebener Oberfläche aus einem wärmeleitenden Material wie z.B. Stahl, Aluminium, Kupfer oder Messing. Da die Kühlplatte temperierbar sein soll, ist diese entweder mit Kühlschlangen durchzogen oder es befindet sich im Innern

der Platte ein einzelner Hohlraum, in den die Kühlflüssigkeit eingeleitet werden kann. Die Zuführung des Kühlmediums (z.B. Wasser) erfolgt über entsprechende Schlauch- bzw. Rohrverbindungen, wobei die Temperatur der Kühlflüssigkeit über die Kühleinheit eingestellt wird. Die Kühleinheit muss so gewählt werden, dass deren Leistung für eine schnell einstellbare Temperierung ausreicht. Die einstellbaren Temperaturbereiche hängen vom verwendeten Kühlmedium ab.

Auf diese Kühlplatte werden die zu untersuchenden Proben eben aufgelegt, auf denen Gefäße für die Elektrolytlösung befestigt werden. Da es sich bei den Gefäßen um Plexiglas- bzw. PVC-Röhren handelt, erfolgt die Befestigung über einen Kleber. Die festgeklebten Röhren werden mit dem gewünschten Elektrolyten befüllt.

Oberhalb der Elektrolytgefäße befindet sich in der BASF-Vorrichtung eine Heizeinheit. Mit dieser wird der Versuchsaufbau über geeignete Wärmequellen, wie z.B. Heizschlangen, Wärme- oder Glühlampen, beheizt.

Die Bedienung der Heizvorrichtung und der Kühleinheit erfolgt über eine Steuereinheit. Ein weiteres Kontrollelement stellen die Temperaturfühler dar, die die Temperatur direkt an den Proben aufnehmen.

Die Möglichkeit zur Inbetriebnahme von Strahlungsquellen wie UV/VIS oder IR-Strahlern wird in der Offenlegungsschrift erwähnt.

Die Prüfvorrichtung basiert auf der Eigenschaft, dass sich während der Temperaturzyklisierung innere Spannungen (vgl. Kapitel 2.5.2.1) in der Beschichtung aufbauen, die beispielsweise zur Riss- bzw. Porenbildung und dadurch zur Korrosion des Substrats führen können. Dies kann bereits in der frühen Entstehungsphase mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) ermittelt werden, in der optisch noch keine Fehlstellen sichtbar sind. Mit dieser Messmethode ist es zusätzlich möglich, Aussagen hinsichtlich der Wasserdiffusion, Delamination und Unterrostung zu treffen. Die gezielte Programmierung der Temperaturzyklisierung unter Mitwirkung der Feuchte bzw. Elektrolyten ermöglicht es, die Testdauer zu beeinflussen und die Korrelation mit der Praxis zu optimieren.

2.5.2 Entwicklung des TEMRAI-Tests

Die in Kapitel 2.5.1 beschriebene „Vorrichtung zur beschleunigten Durchführung von Korrosionstests“ der Firma BASF ist die Basis für die Entstehung des in dieser Arbeit entwickelten TEMRAI-Tests. Durch die erhebliche Erweiterung der BASF-Vorrichtung sollen Korrosionsphänomene umfassend dargestellt werden.

Beinhaltet die „BASF-Vorrichtung“ als Parameter lediglich die Temperatur, enthält hingegen der entstehende Prüfstand die folgenden Parameter: Temperatur, Elektrolytvariationen, mechanische Belastung und Strahlungsbelastung.

Die Parameter „**T**emperature“, „**E**lectrolyte“, „**M**echanic“, „**R**adiation“ finden sich im Namen des „TEMRAI-Tests“ wieder. Diese verursachen eine beschleunigte Alterung („**A**geing“), welche über die Aufnahme der Impedanz („**I**mpedance“) gemessen wird.

Bei den zu untersuchenden Lacksystemen kann jeder dieser Parameter innere Spannungen im Lack verursachen, vor allem wenn diese kombiniert auftreten. Innere Spannungen können wiederum zu einer Schädigung des Lacks (z.B. Poren- oder Rissbildung) bis hin zur Entstehung von Korrosion führen. Da die Entstehung von inneren Spannungen die Grundvoraussetzung der in dieser Arbeit entstehenden Mess-Ergebnisse ist, wird sie in Kapitel 2.5.2.1 detailliert beschrieben.

Bisher sind keine Korrosionsprüfverfahren im Labormaßstab mit dieser Parameterzusammenstellung bekannt. Prüfverfahren, welche im Sindelfinger Mercedes-Benz Werk die Mechanik und Strahlung als Belastungskollektive beinhalten, ist der Test „MeKo dynamisch“ und der „Weltdauerläufer“.

Abbildung 2.38 gibt einen Gesamtüberblick über den Ablauf beider Testarten.

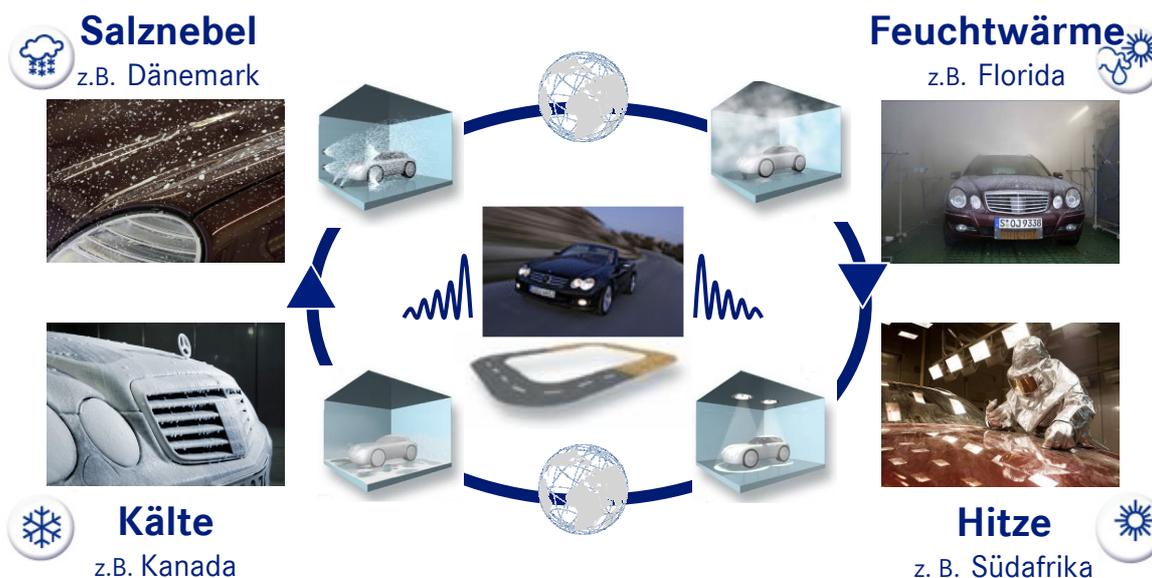


Abbildung 2.38: „MeKo dynamisch“-Test [angelehnt an Quelle: A. Gimmler, Mercedes-Benz]

Der „MeKo dynamisch“-Test beinhaltet ein 16 Wochen-Korrosions-Kollektiv mit unterschiedlichen Wegbeschaffenheiten sowie Temperatur-/Feuchte-/Salz-Variationen mit anschließender Demontage des PKWs und Bewertung (siehe Abbildung 2.38).

Die Testdauer des „Weltdauerläufers“ beträgt insgesamt 7 Jahre. In diesen durchläuft er ebenfalls entsprechend Abbildung 2.38 verschiedene Klimazonen mit unterschiedlichen Temperatur-/Feuchte- und Salzbelastungen. Während dieser 7 Jahre werden Auswertungen vorgenommen. Eine entsprechende Gesamtauswertung erfolgt nach Abschluss des Tests.

Da diese beiden Testverfahren mit funktionstüchtigen PKWs durchgeführt werden, sind sie für den Labormaßstab ungeeignet.

Ein weiterer Vorteil, den der TEMRAI-Test bietet ist die Möglichkeit, dessen Anwendung auf andere Materialien (z.B. Kleber) auszuweiten, die separat geprüft werden können.

2.5.2.1 Erzeugung von inneren Spannungen

Die Funktion und Qualität eines Beschichtungssystems ist, laut einer Publikation von Eberhard Jürgens et al. [6], entscheidend von ihrer fehlerfreien Haftung auf dem Substrat abhängig. Diese fehlerfreie Haftung kann u.a. durch das Auftreten von inneren Spannungen in einer Beschichtung negativ beeinflusst werden.

So erzeugen innere Spannungen innerhalb eines Substrats, einer Beschichtung bzw. an der Grenzschicht Substrat/Beschichtung einen Stress, der sich auf verschiedene Art zeigen kann.

Infolge irreversibel ablaufender chemischer und physikalischer Vorgänge altert eine Beschichtung. Diese Vorgänge können innere Spannungen, d.h. Spannungen innerhalb der Beschichtung erzeugen.

Zu den Vorgängen gehören die Nachpolymerisation, die Polymerdegradation, die Diffusion, die Migration und die Abdunstung weichmachender Komponenten. Dies findet aufgrund von Energiezufuhr in Form von Wärme oder UV-Strahlung, durch chemische Einflüsse oder durch Temperaturwechsel statt [17].

Die Erzeugung des Aufbaus von inneren Spannungen ist daher eine Grundvoraussetzung für die Wirkung der verschiedenen Faktoren im Kurzzeittest. Durch deren Vorhandensein soll eine Alterung des Systems hervorgerufen werden, wodurch „Fehlstellen“ in der Beschichtung oder an den Grenzschichten entstehen, die in dieser Arbeit mit der Messmethode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) detektiert werden.

Um die Auswirkung der Belastungskollektive auf die zu prüfenden Lacksysteme beurteilen zu können, werden die physikalischen Einflussfaktoren auf die Beschichtungssysteme mit Hilfe der DMA, TGA und EIS ermittelt.

Diese Messmethoden ermöglichen die Herstellung von Korrelationen der aus ihnen erhaltenen Ergebnisse und dadurch den Vergleich des klassischen und des integrierten Lackaufbaus. Des Weiteren dient z.B. die Bestimmung der Glasübergangstemperatur der Lacke der Temperatureinstellung im TEMRAI-Test.

Korrelationen zwischen den oben erwähnten Messmethoden und dem TEMRAI-Test sind nur bedingt möglich (da noch zu wenige Messungen). Denkbar ist beispielsweise die Korrelation zwischen Pigment-/Bindemittelanteil eines

Lacksystems und der optischen Erscheinung des Prüflings nach Kombinationsbelastung im TEMRAI-Test (Kreidung bei vermehrtem Bindemittelanteil bzw. Rauheit der Lackoberfläche bei vermehrtem Pigmentabbau [25]).

Ebenfalls könnte eine Korrelation zwischen ermittelter Glasübergangstemperatur der einzelnen Lacksysteme und der Auswirkung auf das Verhalten der Prüflinge im TEMRAI-Test bei konstant eingestellter Maximaltemperatur bestehen.

Der Temperatureinfluss wird mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) bestimmt. Durch diese können Rückschlüsse auf den Glaszustand (E-Modul im Niedertemperaturbereich), der Glasübergangstemperatur T_g und der Vernetzungsdichte (E-Modul im Hochtemperaturbereich) geschlossen werden.

Die Beständigkeit gegenüber Elektrolyten lässt sich durch das Quellverhalten der Beschichtungssysteme nach Immersion im Elektrolyten bestimmen.

Die mechanische Beeinflussung wird durch die linearen Zugversuche untersucht, wobei es auch zu unterscheiden gilt, ob sich Fehlstellen im Beschichtungssystem oder Haftungsverluste ereignen.

Die Auswirkung der Strahlung wird kombiniert mit Elektrolyt und Temperatur in den Freibewitterungsversuchen untersucht.

Mit Hilfe dieser Versuche sollen Korrelationen zwischen den erhaltenen Beschichtungseigenschaften hergestellt werden können (siehe Tabelle 4.22).

Mit diesen Korrelationen können zum einen, die Lacksysteme miteinander verglichen, und zum anderen die richtigen Parametereinstellungen gefunden werden, die zu einer beschleunigten Lackalterung im TEMRAI-Test führen. Sofern keine beschleunigte Alterung im TEMRAI-Test erzielt wird, besteht durch die Korrelationsversuche die Möglichkeit der Ursachenforschung, d.h. welche Parametereinstellung eventuell noch nicht für die gewünschte Lackschädigung ausreichend ist.

Dass die Durchführung der Korrelationsversuche (DMA, TGA, EIS) wichtig ist, zeigt die Veröffentlichung von Dan Y. Pereras aus dem Jahr 2002 [49]. In dieser wird die Alterung als Anstieg in der Glasübergangstemperatur und an Crosslink-Reaktionen, welches sich beides in Form von Stress zeigt, beschrieben. Zudem

zeigte er, dass während der Alterung die Beschichtungen polarer und daher gegenüber der Wasseraufnahme und der Permeation empfindlicher werden.

Dass die Wasserpenetration die Korrosion nicht nur begünstigt, sondern auch inneren Stress in einer Beschichtung induziert, wird in einer Publikation von A.S. Castela et al. [50] erwähnt. Diese inneren Spannungen können aufgrund der extrahierenden Wirkung von löslichen Komponenten kontrahierender Natur sein oder sich in einem expansiven Stress durch Quellen äußern.

Die Stressintensität wird von der Beschichtungszusammensetzung, der Art des Substrates und von Umweltbedingungen bestimmt. Stress in den Beschichtungen tritt auf, da Anforderungen an diese zur Folge haben, dass die Glasübergangstemperatur höher als die Umgebungstemperatur ist. Daher entstehen Brüche und es ereignen sich Delaminationen. Schon allein bei dem Prozess der Filmbildung erfährt dieser eine Schrumpfung, die einen zugbelasteten Stress darstellt.

In welchem Maße der Stress auftritt ist laut M.M. Abdel Whab et al. [51] vom Ort abhängig. Dies bedeutet, dass eine andere Stressintensität an Ecken auftritt als z.B. an planaren Stellen. Dieselbe Beobachtung machte Y. Yu et al. [52], in dem er feststellte, dass das Stress-Maximum von der Geometrie und dem Eindringen von Feuchtigkeit abhängt.

Andrei A. Stolov et al. [53] stellten im Jahr 2001 fest, dass die durchschnittlich auftretende innere Spannung eines Systems von der Beschichtungsart und Untersuchungsmethode beeinflusst wird. Daher steht die Beschichtungsqualität mit dem Vorhandensein von inneren Spannungen im starken Zusammenhang. Denn die Adhäsion zwischen Substrat und Beschichtung ist von dem an dieser Grenzschicht auftretenden Stress abhängig.

Dies hat zur Folge, dass bevor ein System gestresst werden kann, eine Adhäsion zwischen der Beschichtung und dem Substrat vorhanden sein muss.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Betrachtung, ob sich das System Substrat/Beschichtung frei bewegen kann oder fixiert ist. So untersuchten A.F. Abdelkader und J.R. White [54] diese Problemstellung. Es stellte sich heraus, dass sich die Entwicklung von inneren Spannungen während der Trocknung

ereignet. Dabei trat während der Filmaushärtung bei frei beweglichen Systemen ein höherer Stress auf als bei fixierten Systemen.

Eine andere Beobachtung machte Eberhard Jürgens et al. [6] im Jahr 2006. In dieser Publikation stellte er fest, dass während der Filmbildung eine Abnahme im Volumen stattfindet, der so genannte Schrumpfungsprozess. So lang sich die Schrumpfung ereignen kann, entsteht in der Beschichtung keine Zunahme an Stress. Dies tritt generell bei Beschichtungen auf, die noch nicht auf dem Substrat haften. Der entstehende Stress ist ebenfalls für die Beschichtungen vernachlässigbar, deren Glasübergangstemperaturbereich unterhalb der Umgebungstemperatur liegt. In diesem Fall ist die Beweglichkeit der Polymersegmente groß genug, um Umorganisationen zuzulassen, so dass der Stress sich wieder entspannen kann.

Da die soeben beschriebenen inneren Spannungen die Lackalterung fördern, ist es das Ziel dieser Arbeit, solche in den zu untersuchenden Beschichtungssystemen zu erzeugen.

Dies soll durch die im Folgenden beschriebenen Parameter und durch deren Kombination erfolgen.

2.5.2.2 Elektrolyt

Hygroskopischer Stress wird laut Y. Yu et al. [52] durch die Ausdehnung des Bindemittels bestimmt, welches die Feuchtigkeit bzw. den Elektrolyten absorbiert. Da jedes Bindemittel den Elektrolyten unterschiedlich stark absorbiert, entsteht eine Art von Feuchtegradient über das Bindemittel hinweg. Daher finden unterschiedliche Ausdehnungen, abhängig vom betrachteten Bindemittel statt, was bei der Berechnung des hygroskopischen Stresses berücksichtigt werden muss.

In der Publikation von Michael Dornbusch [55] wurde im Jahr 2007 gezeigt, dass nicht nur die Elektrolytart, sondern auch die Dicke des Elektrolytfilms einen starken Einfluss auf die Korrosion von Metallen hat. Es wurde die Korrosionsrate von mit Elektrolytfilm belasteten Proben bestimmt. Das Ergebnis war, dass eine

sehr dünne Elektrolytschicht eine bis zu sieben Mal höhere Korrosionsrate zur Folge hatte als ein dicker Elektrolytfilm. Erklärt wird dieses Phänomen durch die hohe O_2 -Konzentration (aus der Luft) an der dünnen Elektrolytschicht, die zu einer Zunahme an O_2 -Diffusion führt.

2.5.2.3 Temperatur

Der Parameter „Temperatur“ findet seine Begründung u.a. in der Publikation von H. De Deurwaerder et al. [56]. In dieser wird beschrieben, dass sowohl kompressiver als auch zugdehnbarer Stress, der sich während der Immersion in Feuchtigkeit und der Trocknung entwickelt und dadurch der Haftung entgegenwirkt, bestimmend für die Schutzeigenschaften einer Beschichtung ist. Der zugdehbare Stress tritt während des Schrumpfungsprozess, d.h. während der Entfernung des absorbierten Wassers, auf. Der kompressive Stress hingegen ereignet sich nach dem Eintauchen.

Auch Dan Y. Perera [49] stellte im Jahr 2002 fest, dass die Variation von Luftfeuchte und Temperatur die soeben beschriebenen Stressformen „zugbelastet“ und „komprimiert“ hervorrufen. Diese Schlussfolgerung zog er aus zwei Versuchen, bei denen eine Beschichtung einem tropischen Klima (warm und feucht) ausgesetzt wurde. Bei dem einen Versuch variierte er die Temperatur von 0°C bis 80°C bei einer konstanten relativen Luftfeuchte von 5%. Die Ergebnisse zeigten, dass die Kombination von geringer Temperatur (ca. 5°C) mit der relativen Luftfeuchte von 5% zu einem hohen zugbelasteten Stress führt, entsprechend der Tendenz, dass sich die Beschichtung zusammenziehen will. Beim zweiten Versuch hingegen wurde die Temperatur konstant auf 21°C gehalten und die relative Luftfeuchte zwischen 0% und 100% variiert. Aus diesen Ergebnissen lies sich ableiten, dass die Kombination von höherer Temperatur (21°C) mit relativer Luftfeuchte (5%) einen hohen komprimierten Stress zur Folge hat. Dies entspricht der Tendenz, dass sich die Beschichtung ausdehnen möchte.

Ist hingegen die Temperatur unverändert und die Luftfeuchte hoch, so migriert Wasser in die Beschichtung bzw. in die Grenzschicht Beschichtung/Substrat, wodurch die Adhäsion abnimmt.

Der häufige Wechsel der Kombinationen von Temperatur und relativer Luftfeuchte äußert sich in dem sogenannten Ermüdungsstress. Auf diesen bauen eine Vielzahl von Korrosionstests auf, wie z.B. der KWT-D oder der MeKo-Test im Mercedes-Benz-Werk Sindelfingen.

Eine weitere Publikation von Eberhard Jürgens et al. [6] zeigte, dass die Funktion einer Beschichtung entscheidend von der Haftung auf dessen Substrat bestimmt wird. Dies gilt ebenfalls für die thermischen und hygroskopischen Eigenschaften der Beschichtung. Enthält die Beschichtung eine Fehlstellung kann eine Änderung von Temperatur oder Luftfeuchtigkeit zu einem Voranschreiten des Fehlers aufgrund der Entwicklung von Temperatur- und Feuchte-Stress führen. Delaminationen und die Bildung von Rissen sind Beispiele für die durch den Stress entstehenden Defekte.

G. Guisbiers et al. [57] veröffentlichte, dass der thermische Stress durch den Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats und des Beschichtungsmaterials verursacht wird, wobei sich der Stress vorwiegend in der Abkühlungsphase aufbaut.

Weitere Versuche der thermischen Belastung von Beschichtungen veröffentlichte U. Holzhausen et al. 2009 [18]. Als Ergebnis der temperatur- und zeitabhängigen Wärmelagerung konnte gezeigt werden, dass die Glasübergangstemperaturen T_g mit der Alterungsdauer t unabhängig von der Messmethode nach der Abhängigkeit $T_g = k \cdot \ln t_L + c$ steigen und die inneren Spannungen zunehmen.

Dass die Glasübergangstemperatur einen besonderen Stellenwert bezüglich der Schutzeigenschaften hat, erwähnt auch L. Valentinelli et al. [58]. Die Beschichtungen werden während des Temperaturanstiegs durchlässiger und verlieren an schützender Wirkung aufgrund der Öffnung der Polymerstruktur. Diese Öffnung bzw. Erweiterung ereignet sich insbesondere bei Überschreiten der Glasübergangstemperatur. Findet zudem noch eine thermische Zyklisierung während einer Elektrolyttimmersion statt, so stellt dies eine intensive Möglichkeit dar, eine schnelle Schädigung der Filmeigenschaften zu provozieren.

Diese beschleunigende Wirkung der Zyklisierung bestätigt ebenfalls die Untersuchung von L. Fedrizzi et al. aus dem Jahr 2003 [59].

Allein die Forderung an Beschichtungen eine Glasübergangstemperatur T_g oberhalb der Raumtemperatur zu haben, erzeugt eine Stresssituation für die Beschichtungen. Diese Feststellung machte Perera in seiner Veröffentlichung aus dem Jahr 2002 [49]. Das Zustandekommen der hohen Glasübergangstemperatur ergibt sich aus einer Vielzahl anderer Anforderungen an das Beschichtungssystem, das dieses gewährleisten muss.

2.5.2.4 Mechanische Belastung

Über 90 Prozent der Korrosionsschäden beruhen auf mechanischen Defekten oder Brüchen [60].

Durch chemische, physikalische und strukturelle Änderungen infolge von Alterung und Versprödung entstehen Risse. Die Rissbildung stellt ein zentrales Problem des Korrosionsschutzes dar. So entstehen mechanische Brüche an dem Verbund Substrat/Beschichtung, wenn die belastenden Spannungen die Adhäsions- und Kohäsionsfestigkeit (Verbundfestigkeit) übersteigen. Durch Alterung einer Beschichtung können die Adhäsions- und Kohäsionsfestigkeiten abnehmen und die Eigenspannungen in der Beschichtung ansteigen [17].

Die Publikation aus dem Jahr 2002 von A.C. Bastos et al. [61] beschreibt die Degradation von gedehntem Stahl. Bei der Dehnung des Stahls verändern sich die Positionen der Zink-Kristalle und in der Phosphatschicht bilden sich orthogonal zu der Gleitrichtung des Zinks Risse. Im Allgemeinen zeigt die Beschichtung Defekte in der Nähe der Pigmente.

Während der Dehnung können Wasser und Ionen in die Beschichtung diffundieren, wodurch sich die Pigmente von der Matrix ablösen. Das Ablösen der Pigmente hat die Bildung von Löchern zur Folge. Des Weiteren wurde festgestellt, dass Brüche und Deadhäsionen mit dem Dehnungsstress ansteigen. Die Dehnung verursacht somit Defekte durch Adhäsionsverlust zwischen Polymer und Pigmenten.

A.C. Bastos et al. zeigten in ihrer Veröffentlichung aus dem Jahr 2004 [62] Ergebnisse von beschichteten Proben, auf die Spannungen aufgebracht wurden. Dabei wurde eine gute Korrelation zwischen dem Beschichtungswiderstand und

der ausgeübten Spannung beobachtet. Die Abnahme des Widerstands war auf Defekte und Brüche in der Phosphatschicht und auf den Adhäsionsverlust in der Polymer/Pigment-Zwischenschicht zurückzuführen. Abhängig von der Beschichtung variiert deren Wasseraufnahme nach mechanischer Belastung. Dabei ist eine vergleichsweise schnellere Degradation zu beobachten, wenn der abschließende Klarlack fehlt. Sofern durch die mechanische Belastung Löcher im Lack entstehen, sind diese bedingt durch die Freisetzung bzw. Trennung der Pigmentpartikel. Auch das Substrat zeigt ein Netzwerk von Brüchen und die Zinkkristalle der Zinkphosphatschicht richten sich nach der Spannungsrichtung aus. Je nach Belastungsart tritt dabei ein anderes Schadensbild auf.

2.5.2.5 IR-Strahlung, UV-Strahlung

Mark E. Nichols stellte 2002 [63] in seiner Veröffentlichung Untersuchungsergebnisse der Freibewitterung in Florida vor.

Florida zeichnet sich durch eine hohe Sonneneinstrahlung bei hoher Luftfeuchtigkeit aus. Diese Extrembedingungen sind u.a. ein Grund, weshalb Florida in dieser Arbeit als Auslagerungsort gewählt wurde.

Durch die UV-Absorption des Lacks ist eine chemische Veränderung des Lacks zu beobachten. Diese Veränderung ist oft die Photooxidation des Polymer-Bindemittels, wodurch freie Radikale entstehen. Die freien Radikale greifen die Klarlackpolymere durch Spaltung bzw. Änderung der Crosslinks an oder verursachen Kettenbrüche. Chemische Brüche können sich durch Glanzverlust, Farbveränderungen, Vergilben, Risse oder Abblättern zeigen. Die UV-Schäden sind von den im Lack enthaltenen Additiven abhängig. So erwähnt Dan Y. Perera in seiner Veröffentlichung von 2003 [64], dass durch die Photooxidation, die durch die UV-Strahlung induziert wird, es zu vielen verschiedenen Effekten in der Beschichtung kommen kann. Diese sind z.B. die Oxidation von Doppelbindungen und die Spaltung von Polymersegmenten bzw. Cross-linkings.

Auch Ghislain de Joussineau zeigte in seiner Publikation von 2005 [65], dass das Abblättern einer Beschichtung vom Substrat durch innere Spannungen hervorgerufen wird, die durch Temperatur- und Belichtungsvariationen verursacht werden.

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden zuerst die verwendeten Materialien und anschließend die Durchführung der einzelnen Versuche aufgeführt und beschrieben. Die Teilversuche behandeln die Themen „freitragende Lacke“, „Zugproben“ und „Freibewitterung/KWT-D“. In separaten Kapiteln wird beschrieben, welche Untersuchung mit welchem Probekörper durchgeführt wurde. Das Kapitel „Experimentelles“ wird mit der Entwicklung der einzelnen Bestandteile und dem Aufbau des TEMRAI-Tests abgeschlossen.

3.1 Substrate

Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate sind verzinkter Stahl DC04/06 und Aluminium AC170. Beide Substrate wurden deshalb ausgewählt, da sie die meist verbauten Substrate der Mercedes-Benz Werke Sindelfingen und Rastatt sind. So findet sich im Werk Sindelfingen der verzinkte Stahl z.B. in der Seitenwand der S-Klasse wieder, während aus Aluminium (AC170) die Motorhaube der S-Klasse gebaut wird. In Rastatt hingegen wird als Substrat nur verzinkter Stahl verwendet.

3.2 Lackaufbauten

Für die Versuche „freitragende Lacke“, „Zugproben“ und „Freibewitterung/KWT-D“ werden die gleichen Lackaufbauten verwendet, so dass hier der Fehler aufgrund von der Verwendung von unterschiedlichen Lackmaterialien minimiert werden kann.

Es wird daher auf die einzelnen Lacke in den jeweiligen Kapiteln nicht erneut eingegangen. Die untersuchten Lacksysteme aus den Werken Sindelfingen (klassischer Lackaufbau) und Rastatt (integrierter Lackaufbau) sind der kathodische Tauchlack (KTL) und die Komplettlackaufbauten mit den Farben silber, weiß und schwarz. Folglich werden insgesamt acht Lackaufbauten untersucht. Diese drei Farbtöne wurden deshalb ausgewählt, da sie die große Bandbreite der unterschiedlichen Basislacke widerspiegelt. So ist mit dem silbernen Basislack (ca. 30% Pigment) ein Metalllack vertreten, der zudem, der noch meist gewünschte Farbton ist. Schwarz ist ein Unilack, der einen

Pigmentanteil von nur ca. 10% aufweist, und damit den geringsten Pigmentanteil hat. Weiß beinhaltet den höchsten Pigment- und einen geringen Bindemittelanteil. Der Anteil von Pigment und Bindemittel ist deshalb erwähnt, da bei der Alterung (v.a. durch UV-Licht) vorwiegend das Bindemittel zerstört wird, dessen Effekt als „Kreidung“ bekannt ist.

Die KTL wird als einzelne Lackschicht untersucht, da sie die Grundvoraussetzung für einen funktionierenden Korrosionsschutz bildet.

Die entsprechenden Lackmaterialien sind in den Tabellen 3.1 und 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Verwendete Lackmaterialien, Werk Sindelfingen

Lackschicht	Firma	Bezeichnung
kathodischer Tauchlack (KTL)	BASF	Cathoguard (CG) 500
Funktionsschicht (FS) für BL weiß bzw. silber	Hemmelrath	Hydro-Füllgrund 113 (MB 7746) Silbergrau
Funktionsschicht (FS) für BL schwarz	Hemmelrath	Hydro-Füllgrund 112 Anthrazit PUR OT GL HRG
Basislack (BL) silber	PPG	Waterborne Basecoat iridiumsilber (MB 9775)
Basislack (BL) weiß	PPG	WBBC Optibase Calcitweiß (MB 9650)
Basislack (BL) schwarz	BASF	Colorbrite Wasser-Uni-Basislack (MB 9040) schwarz
Klarlack (KL)	PPG	2K-CeramiClear (MB 7746)

Tabelle 3.2: Verwendete Lackmaterialien, Werk Rastatt

Lackschicht	Firma	Bezeichnung
kathodischer Tauchlack (KTL)	Dupont	Aqua EC 3000 grau
Wasserbasislack (WBL) 1 für WBL2 silber	BASF	mondsilber (MB 9706)
Wasserbasislack (WBL) 1 für WBL2 schwarz	BASF	meteorgrau (MB 7-195)
Wasserbasislack (WBL) 1 für WBL 2 weiß	BASF	schneeweiß (MB 9153)
Wasserbasislack (WBL) 2 silber	BASF	polarsilber (MB 9761)
Wasserbasislack (WBL) 2 schwarz	BASF	nachtschwarz (MB 9696)
Wasserbasislack (WBL) 2 weiß	BASF	cirrusweiß (MB 9650)
Klarlack (KL)	BASF	Slurrygloss 4621 (FY 70-0105)

Durch die passende Zusammenstellung von KTL, Funktionsschicht/WBL1, Basislack/WBL2 und Klarlack lassen sich die gewünschten Lackaufbauten der Werke Sindelfingen und Rastatt herstellen.

Die Herstellung der verschiedenen KTLs zeigt die folgende Tabelle 3.3.

Tabelle 3.3: Zusammensetzung der KTL-Materialien, Herstellung und Beschichtungsparameter

KTL	Aqua EC 3000 (Fa. DuPont)	Cathoguard 500 (Fa. BASF)
Ansatz [g]	4000	4000
Bindemittel [g]	1772	1668
VE-Wasser [g]	1828	2118
Pigmentpaste [g]	400	214
Abscheideparameter		
Badtemperatur [°C]	30	32
Vorwiderstand [Ω]	100	200
Spannung [V]	320	300
Beschichtungszeit [s]	120	120
Einbrennparameter		
Objekttemperatur [°C]	175	175
Zeit [min]	15	15

Die aus obiger Tabelle eingesetzten Komponenten (Bindemittel, Pigmentpaste) müssen vor der Verwendung homogenisiert werden. Bei der Herstellung im Labor wird das Bindemittel in einem 5 l-Becherglas mit einem Magnetrührer eingewogen. Unter Rühren mittels des Magnetrührers werden das VE-Wasser und anschließend die Pigmentpaste zugegeben. Dieses Gemisch wird für eine Stunde bei einer Geschwindigkeit von 500 U/min gerührt. Die Beschichtung und Einbrennung der KTL erfolgt nach den, in der Tabelle 3.3 angegebenen Parametern.

Die Auftragung der anderen Lackschichten erfolgt mit einem Spritzautomaten „SuperSemiTech“ der Firma Limann und einer Glockentellerfamilie der Firma Dürr. Für die einzelnen Lackschichten werden unterschiedliche Glocken benötigt, welche in der Tabelle 3.4 und 3.5 aufgeführt sind.

Tabelle 3.4: Verwendete Glocken für die jeweilige Lackschicht (Sindelfingen)

Funktionsschicht (FS)	Ecobell Standard (ungerändert): Glocke 44
Basislack (1. Auftrag)	Ecobell 2 high flow (ungerändert): Glocke 59
Basislack (2. Auftrag)	Ecobell M (ungerändert): Glocke 48
Klarlack (KL)	Ecobell Standard (ungerändert): Glocke 58

Tabelle 3.5: Verwendete Glocken für die jeweilige Lackschicht (Rastatt)

Wasserbasislack 1	Glocke 52 (ungerändert)
Wasserbasislack 2	Glocke 52 (ungerändert)
Klarlack (KL)	Glocke 52 (ungerändert)

Nach dem Auftrag jeder einzelnen Lackschicht muss diese bei entsprechenden Bedingungen eingebrannt werden, bevor der nächste Lackauftrag stattfinden kann.

Die Einbrennbedingungen unterscheiden sich je nach dem, ob die Beschichtung in der Produktion oder im Labor erfolgt. Generell kann gesagt werden, dass die Labor-Einbrennbedingungen bei höheren Temperaturen und längerer Dauer stattfinden. Dies liegt darin begründet, da im Labor die Aufheizphase bis der Wärmeschränk die entsprechende Temperatur erreicht hat, mit berücksichtigt werden muss.

In der Produktion hingegen ist die erforderliche Temperatur bereits ab der ersten Sekunde gegeben.

Die jeweiligen Einbrennbedingungen für die Funktionsschicht, den Basislack und den Klarlack zeigt Tabelle 3.6.

Tabelle 3.6: Einbrennbedingungen

	Min	°C
Funktionsschicht	5	70
	10	150
Basislack: für Laborprüfungen	5	70
für Produktion	3	60
Klarlack	22	140

Nach der Applikation der Funktionsschicht, des Basislacks und des Klarlacks ist eine Ablüftzeit vor der jeweiligen Einbrennung erforderlich. Diese beträgt 5 min bei der Funktionsschicht und dem Basislack, während sie beim Klarlack 7 min lang andauert.

3.3 Freitragende Lacke

Prinzipiell können zwei unterschiedliche Methoden angewandt werden, um den gesamten Lackaufbau oder einzelne Lackschichten als freitragende (bzw. freie) Lackfilme herzustellen.

Dabei unterscheiden sich die Methoden, je nach dem, um welche Lackschicht es sich handelt. Die Lackschichten aus Funktionsschicht, Basis- und Klarlack bzw. ein Filmaufbau aus diesen drei Schichten erfolgt durch die Beschichtung eines unbeflammten PP-EPDM (Polypropylen-Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) und anschließenden Einbrennen der Lacke bei den jeweiligen Bedingungen. Voraussetzung, die das PP-EPDM besitzen muss, ist die Temperatur- und Formbeständigkeit bis zu 150°C. Die eingebrannten Lackfilme lassen sich aufgrund der geringen Oberflächenenergie des unbeflammten PP-EPDM problemlos abziehen. Um eine Streckung des Films beim Abziehvorgang zu vermeiden, werden die Filme mit Hilfe einer Rolle aus PP-EPDM abgezogen.

Die Herstellung von freien KTL-Filmen und von Komplettlackaufbauten kann nicht auf dem oben beschriebenen Weg erfolgen, da zur Abscheidung der KTL ein leitfähiges Substrat (Kathode) benötigt wird.

Daher werden für diese Abscheidung polierte und hydrophobierte Edelstahlbleche verwendet. Die Hydrophobierung hat zur Folge, dass die später abgeschiedenen KTL-Filme und Komplettlackaufbauten sich nach dem Einbrennen wieder gut ablösen lassen [9/2].

3.3.1 EIS-Messungen der freitragenden Lacke

Die im Kapitel 3.2 aufgeführten Lackaufbauten werden als freie Lacke hergestellt und mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie mit Hilfe eines „EIS-Zweikammersystems“ (Abbildung 3.1) vermessen.

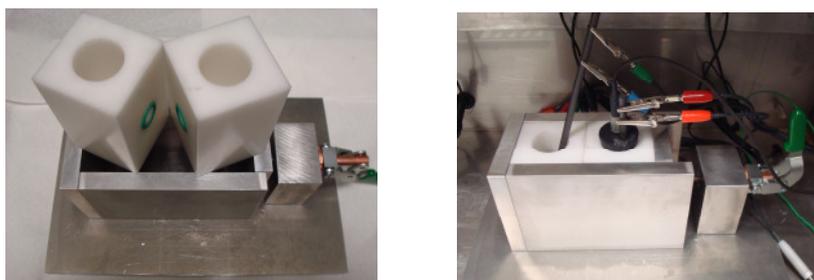


Abbildung 3.1: „EIS-Zweikammersystem“- Aussparungen sind die waagerechten Löcher

Das linke Bild der Abbildung 3.1 zeigt die einzelnen Bestandteile des Zweikammersystems zur Messung der EIS von freien Lackfilmen. Beide Teflonblöcke besitzen eine runde Aussparung, die mit O-Ringen abgedichtet ist. Der freie Lackfilm wird zwischen diesen beiden Aussparungen platziert, die Blöcke zusammengeklappt und mit dem Feststellhebel fixiert.

Das rechte Bild von Abbildung 3.1 zeigt das an die EIS-Messstation angeschlossene Zweikammersystem. Der freie Lack befindet sich bereits als Membran zwischen den beiden Teflon-Elektrolytkammern. Die Kammern sind mit einer 5%igen NaCl-Lösung gleichmäßig hoch gefüllt, so dass auf den Film kein hydrostatischer Druck wirkt.

Die Referenzelektrode Ag/AgCl (Potential ca. 220mV) und die Gegenelektrode (Graphitstab mit orange/rot-Anschluss) werden zusammen in der einen Kammer befestigt, während sich in der anderen Kammer die Arbeitselektrode (Graphitstab mit blau/grün-Anschluss) befindet. Wird nun eine Wechselspannung angelegt, so ist ein Stromfluss durch den Film gegeben. Der Membran- bzw. Filmwiderstand wird mit dem Messsystem „Gamry Instruments Reference 600“ bestimmt, welches zur Messung aller in dieser Arbeit vorkommenden EIS-Spektren verwendet wurde. Da sich der Film die vollständige Messzeit über im Elektrolyten befindet, nimmt er zunehmend Elektrolyt auf bzw. es erhöht sich die Zeit, in der sich Fehlstellen bilden können. Sobald eine Art von Fehlstelle auftritt, ist dies in der Abnahme des Film-Widerstandswerts im EIS-Spektrum sichtbar. Eine eventuell erfolgte Quellung des Films ist über die Kapazitätsänderung zugänglich.

Die Messdauer kann beliebig variiert werden. Jedoch hat es sich nach einer Langzeitmessung von über zwei Wochen gezeigt, dass sich nach der ersten Abnahme des Beschichtungswiderstands (ca. 7 Tage) keine weitere Abnahme ereignet. Somit wurden die Messungen nach der ersten Widerstandsabnahme beendet.

3.3.2 DMA-Messungen

Die Durchführung der DMA erfolgte am Fraunhofer Institut „IPA“ in Stuttgart. Zur Anwendung kam der „Dynamisch Mechanische Analysator 242, Modell DMA 242 C“ des Herstellers Netzsch. Die einzelnen Bestandteile der „DMA 242 C“ sind in der folgenden Abbildung 3.2 [66] zu sehen.

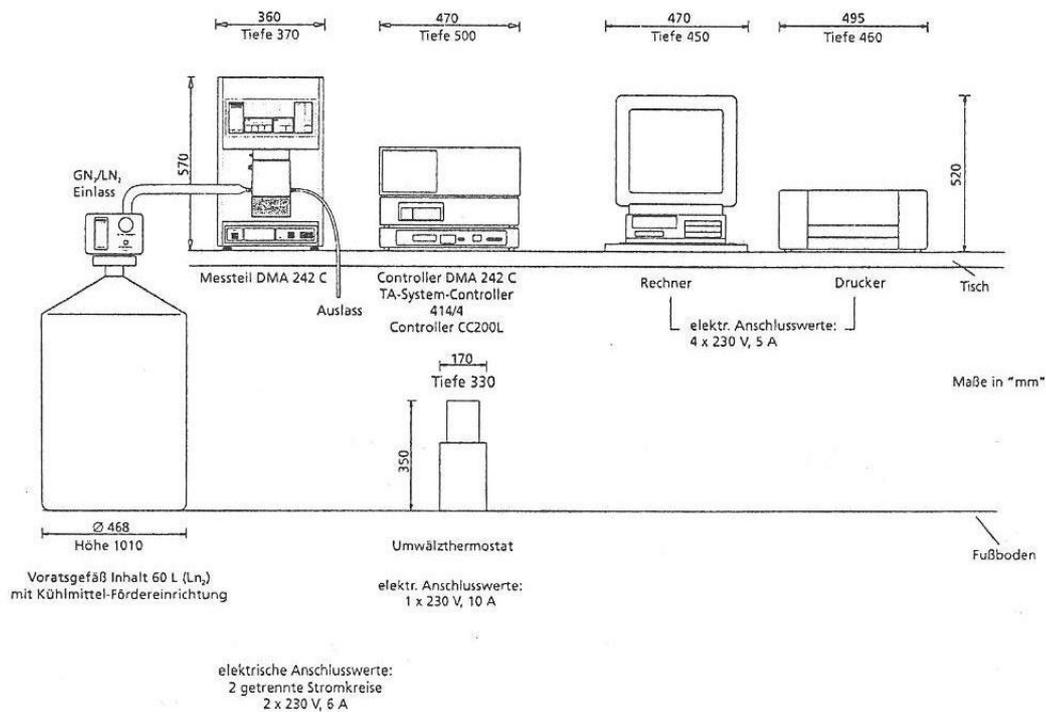


Abbildung 3.2: Aufstellungsplan der „DMA 242 C“

Abbildung 3.2 zeigt die einzelnen Bestandteile der „DMA 242 C“ und deren Anordnung. Der Aufstellungsplan beinhaltet die Komponenten, welche für die Durchführung einer DMA-Messung notwendig sind. Dazu gehören ein Vorratsgefäß für das Kühlmittel, ein Thermostat, der TA-System Controller 414/4, der DMA-Controller, ein Computer mit Drucker und als Kernstück der DMA, das Messteil. Dessen Arbeitsweise ist in der folgenden Abbildung 3.3 detaillierter aufgeführt.

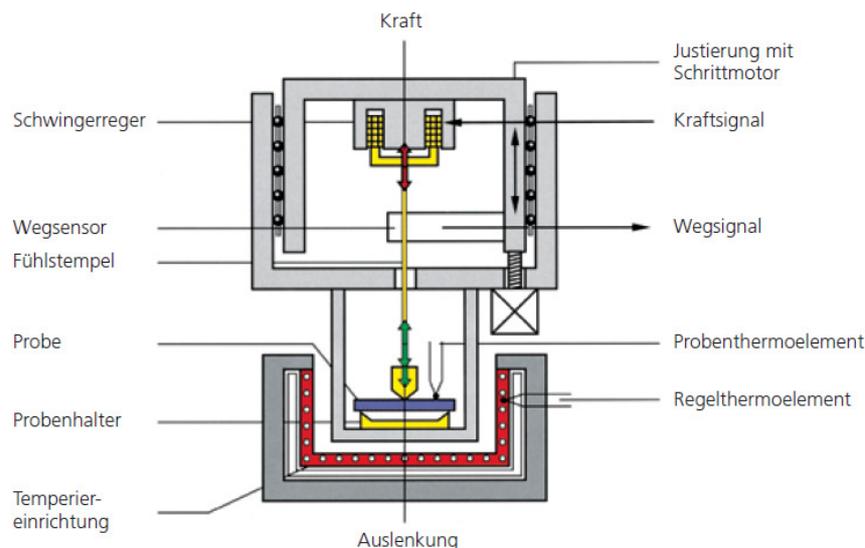


Abbildung 3.3: Arbeitsweise der „DMA 242 C“ [65]

Abbildung 3.3 zeigt die einzelnen Bestandteile, aus denen das DMA-Messteil besteht.

Um vollständige DMA-Spektren für jeden freien Lack zu erhalten, mussten mehrere Messungen für einen Lack durchgeführt werden. Für die KTL wurde der Temperaturbereich von 25 °C bis 140 °C gewählt, da in diesem der Glaszustand, die Glasübergangstemperatur und das Vernetzungsverhalten vertreten waren. Für die Komplettlackaufbauten reichte dieser Temperaturbereich nicht aus, da in diesem keine Aussage über den Glaszustand getroffen werden konnte. Somit wurde dieser bis auf -20 °C erweitert, so dass die DMA-Spektren der Komplettlackaufbauten einen Temperaturbereich von -20 °C bis 140 °C abdecken.

3.3.3 TGA-Messungen

Die Durchführung der thermogravimetrischen Analyse (TGA) erfolgte mit der TGA-Messapparatur „TGA/SDTA851^e“ der Firma Mettler Toledo und dem Massenspektrometer „ThermoStar“ der Firma Pfeiffer Vakuum an der Universität Paderborn. Für die Untersuchung der freien Lackfilme wurde das folgende Temperaturprofil gewählt:

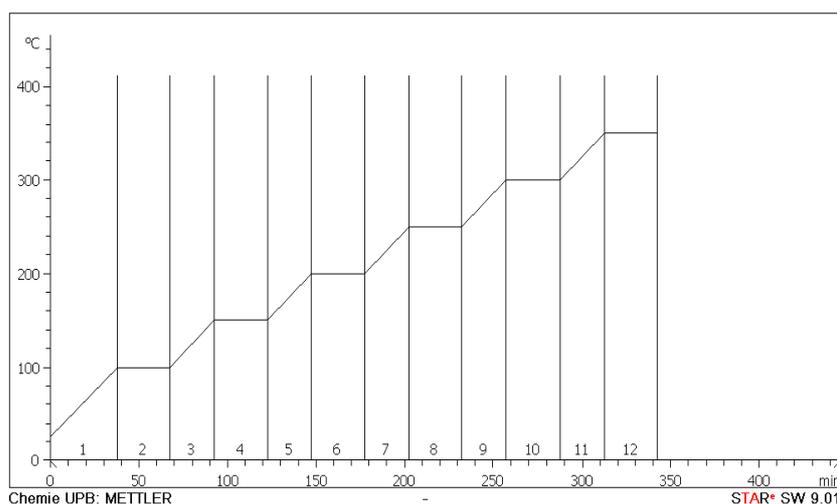


Abbildung 3.4: Temperaturprofil für die Untersuchung der freien Lackfilme

Wie in Abbildung 3.4 zu sehen, erfolgt die Erwärmung der freien Lacke in 50°C-Stufen. Diese Stufen werden über einen Temperaturanstieg von 2K pro Minute erreicht. Sobald eine 50°C-Stufe erreicht ist, wird diese über 30 Minuten isotherm gehalten bevor die nächste Temperaturerhöhung stattfindet. Dieses Temperaturprofil bis 350°C wird für die Unterscheidung der einzelnen stufenförmigen Gewichtsabnahmen verwendet.

Ein weiteres Temperaturprofil von 25°C bis 650°C, bei dem die Temperaturerhöhung um jeweils 20K pro Minute erfolgt, wird für die Bestimmung des Bindemittelanteils und der anorganischen Lackbestandteile (anorganische Pigmente und Füllstoffe) angewandt.

Bevor die einzelnen freien Lackfilme in einer Doppelbestimmung gemessen wurden, sind diese in einem Klimaschrank für 48 Stunden bei 20°C und einer relativen Luftfeuchte von 50% ausgelagert worden. Dadurch befinden sich die freien Lackfilme vor der TGA-Messung im gleichen Ausgangszustand.

3.4 Zugproben

Eine Zugprobe ist das Teststück bzw. Versuchsstück der Werkstoffprüfung. Durch diese können Werkstoffkenndaten wie z.B. die Zugfestigkeit ermittelt werden. Während des Zugs werden für die Auswertung Spannungs-/Dehnungs-Diagramme aufgenommen. Eine detaillierte Beschreibung der Diagramme findet sich in Kapitel 2.1.10.

3.4.1 Herstellung der Zugproben

Die folgende Abbildung 3.5 zeigt die schematische Darstellung einer Zugprobe, die aus verzinkten Stahl- bzw. Aluminiumplatten ausgeschnitten wird.

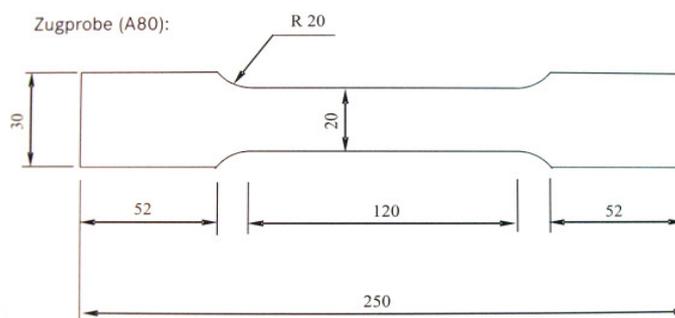


Abbildung 3.5: Zugprobe mit den vorgegebenen Maßen in Millimeter

Wie in Abbildung 3.5 zu sehen, hat die Zugprobe A80 eine spezielle Form. Die Maße der Zugprobe sind an die DIN EN 10002-1 angelehnt und somit einheitlich. Dies ist eine Voraussetzung dafür, dass die Materialkennwerte verschiedener Zugproben miteinander verglichen und Fehler aufgrund verschiedener Maße bei der EIS minimiert werden können.

3.4.2 Durchführung der Zugprobenversuche

Die Zugproben werden mit der Zugmaschine „Zwick“ im Mercedes-Benz Werk Sindelfingen gezogen. Hierbei werden zwei Zuggeschwindigkeiten gewählt: 2mm/min und 200mm/min. Bei einer Geschwindigkeit von 2mm/min soll dem System Zeit gegeben werden, sich an die entsprechende Dehnung „anzupassen“ (zu relaxieren), während 200mm/min für die Nachstellung einer Delle bzw. eines Eindrucks gewählt wurde. Folglich können aus diesen Ergebnissen mehrere

Aussagen abgeleitet werden. Zum einen über den Zusammenhang zwischen Dehnungsgeschwindigkeit und Beschichtungswiderstand sowie über den Vergleich der Lacksysteme untereinander und zum anderen über die Haftung zwischen dem Substrat und dem Lack (Adhäsion) bzw. der Haftung innerhalb des Lacks (Kohäsion).

Da die Substrate verzinkter Stahl und Aluminium nach einer Dehnung von 30mm bzw. 20mm reißen, werden diese unterschiedlich weit gedehnt. So erfährt der verzinkte Stahl eine Dehnung von 5, 10, 15, 20 und 25mm während das Aluminium lediglich um 5, 10 und 15mm gezogen wird. Nach jeder aufgetragenen Dehnung wird der Beschichtungswiderstand mit der EIS gemessen.

Die Auswertung erfolgt einerseits mit der zur Prüfmaschine zugehörigen Prüfsoftware „testXpert V9.01“ der Firma Zwick/Roell und andererseits mit der EIS-Messung. Diese zwei Auswertemethoden sind in den folgenden Abbildungen 3.6 und 3.7 zu sehen.

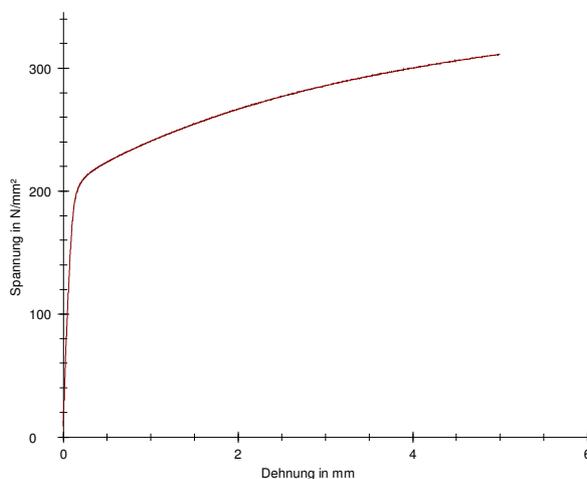


Abbildung 3.6: Zug-Dehnungsdiagramm einer Zugprobe

Abbildung 3.6 zeigt ein Zug-Dehnungsdiagramm einer bis zu 5mm gezogenen Zugprobe. Die Dehnungsgeschwindigkeit von 2mm/min kann aus diesem Diagramm nicht entnommen werden.

Jede weitere Dehnung erfolgt in 5mm-Schritten. Nach jeder Dehnung wird die elektrochemische Impedanz gemessen, so dass den jeweiligen Dehnungsstufen

eine entsprechende Impedanzkurve zugeordnet werden kann. Eine für die EIS-Messung vorbereitete Zugprobe zeigt die folgende Abbildung:

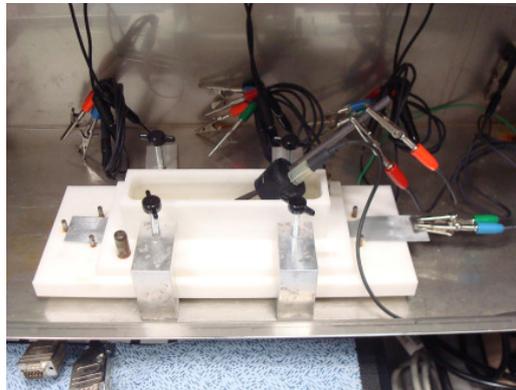


Abbildung 3.7: EIS-Messung einer Zugprobe

In Abbildung 3.7 ist eine für die EIS-Messung angeschlossene Zugprobe zu sehen. Die Arbeitselektrode (grün/blau) wird an einer vom Lack befreiten Stelle angeschlossen, während die Gegenelektrode (rot/orange) an einem Graphitstab angeschlossen ist. Als Referenzelektrode dient eine Ag/AgCl-Elektrode, die in einer 0,5%igen NaCl-Lösung als Elektrolyt getaucht ist. Die mit dem Elektrolyten belastete Zugprobenfläche beträgt 19cm^2 .

3.5 Korrosionsprüfverfahren: Freibewitterung und KWT-D

Das Mercedes-Benz Werk (Sindelfingen) hat zahlreiche Prüfverfahren, um Korrosionsvorhersagen von Materialien und PKWs unter verschiedenen Testbedingungen treffen zu können.

Bei den in dieser Arbeit angewandten Prüfverfahren gilt es zu unterscheiden, dass die Freibewitterung eine Langzeituntersuchung unter realen Umweltbedingungen ist, während der KWT-D ein Prüfverfahren darstellt, bei dem verschiedene klimatische Bedingungen in verkürzter Prüfdauer simuliert werden. Beide Verfahren korrelieren gut miteinander.

3.5.1 Freibewitterung (VDA 621-414)

Die Freibewitterung der Stahl- und Aluminiumsubstrate mit den jeweiligen Lackaufbauten wurden in drei verschiedenen Ländern durchgeführt: in Deutschland (Sindelfingen), Dänemark (Kopenhagen) und in den USA (Florida, Miami).

Durch die Wahl dieser drei Länder wird ein großes Spektrum an Klimata abgedeckt: von feucht, salzhaltig und kalt bis zu feucht, salzhaltig und warm. Jedes Freibewitterungsblech erfuhr einmal wöchentlich die Besprühung mit einer 5%-igen NaCl-Lösung.

Abbildung 3.8 zeigt die Freibewitterungsstation in Florida, während in Abbildung 3.9 exemplarisch ein Freibewitterungsblech zu sehen ist.



Abbildung 3.8: Freibewitterungsbleche, Auslagerungsort Florida

Wie Abbildung 3.8 zeigt, werden die Freibewitterungsbleche in einem Neigungswinkel von 5° auf einem Gestell befestigt, so dass sie auch bei Wind

fixiert sind. Die Orientierung der Bleche erfolgt mit dem Ritz nach unten, um so eine möglichst lange Belastungszeit durch die aufgesprühte Elektrolytlösung und durch den Regen zu erreichen.



Abbildung 3.9: Freibewitterungsblech

In Abbildung 3.9 ist zu sehen, dass auf dem Freibewitterungsblech eine Fläche für die EIS-Messung und ein Ritz vorhanden sind. Sowohl die Referenz der EIS-Messung, wie auch die EIS-Messungen, welche jährlich durchgeführt wurden, erfolgten auf dieser Fläche.

Der Ritz dient zur Beobachtung der Unterwanderung. Dieser wurde ebenfalls als Referenz vor der Freibewitterung thermografisch aufgenommen und jährlich vermessen, um das Fortschreiten der Unterwanderung beurteilen zu können und die verschiedenen Substrate sowie Lackaufbauten miteinander vergleichen zu können.

3.5.2 Klimawechseltest nach Daimler (KWT-D)

Der KWT-D erfolgte nach der im Kapitel 2.3.2 beschriebenen Vorgehensweise. Da der KWT-D ein bedeutendes Testverfahren des Sindelfinger Mercedes-Benz Werks zur Korrosions-Beurteilung ist, wurde er als „Referenz-Test“ mit den gleichen Substraten und Lackaufbauten (vgl. Kapitel 3.1 und 3.2) durchgeführt.

3.6 Schliffpräparation

Die Durchführung der Schliffpräparation erfolgte nach der im Kapitel 2.4.1 vorgestellten Methode. In dieser Arbeit wurden lediglich Proben, bei denen sich eine spezielle Fragestellung ergab, durch metallographische Querschliffe untersucht.

3.7 Ritzunterwanderung, SMART

Die Bestimmung der Ritzunterwanderung ist nach Beschreibung im Kapitel 2.4.2 durchgeführt worden.

3.8 Thermografie

Die Thermografieuntersuchungen erfolgten an dem Ritz der Freibewitterungs- und der KWT-D-Bleche. Die Durchführung der Thermografie ist in Kapitel 2.4.3 beschrieben.

3.9 Entwicklung des TEMRAI-Tests

Die Entwicklung des TEMRAI-Tests unterteilt sich in zwei Kapitel, die den theoretischen Ablauf (Kapitel 3.9.1) und die Umsetzung der theoretischen Erkenntnisse (Kapitel 3.9.2) behandeln.

3.9.1 FMEA

Nachdem die Belastungskollektive für den TEMRAI-Test festgelegt wurden, erfolgte die Erstellung einer FMEA. FMEA ist die Abkürzung für „Failure Mode and Effects Analysis“ bzw. „Fehler-Möglichkeiten- und Einflussanalyse“ oder auch „Auswirkungsanalyse“. Bei der FMEA werden mögliche Fehlerquellen tabellarisch erfasst und priorisiert. Die Priorisierung/Bewertung erfolgt zum einen nach der Wahrscheinlichkeit des tatsächlichen Auftretens und zum anderen nach der Schwere der Auswirkung für den Test. So ergibt sich ein „Ranking“ der einzelnen Fehlermöglichkeiten. Anschließend erfolgt die Erstellung von Abhilfemaßnahmen für die einzelnen Fehler, d.h. eine spezifische Problemlösung, wodurch sich das „Ranking“ ändern kann (siehe Tabelle 3.7).

Durch die FMEA ist es möglich bereits im Vorfeld, d.h. vor der Herstellung der Messstation, Fehler auszuschließen bzw. zu minimieren. Gleichzeitig sind aufgrund der erfolgten Problemlösung Abhilfemaßnahmen zur Hand, die bei Bedarf sofort eingesetzt werden können. Diese Vorgehensweise erspart in der Entwicklungs- und Produktionsphase sowohl Zeit als auch Geld.

Tabelle 3.7: FMEA – Bewertungskriterien [67]

Bewertung	Bedeutung (B)	Auftrittswahrscheinlichkeit (A)			Entdeckungswahrscheinlichkeit (E)		Bewertung
		Beschreibung	$p(A)$	c_p	Beschreibung	$p(E)$	
10	Gefährdung, Verstoß gegen Gesetze	Fehler nahezu sicher, zahlreiche Fehler mit gleichen oder ähnlichen Konstruktionen bekannt	>30%	<0,33	Keine Entdeckungsmaßnahmen bekannt oder geplant	<90%	10
9	Gefährdung, Verstoß gegen Gesetze möglich	Sehr große Zahl von Fehlern wahrscheinlich	Bis 30%	>0,33	Entdeckung möglich aber unsicher	90%	9
8	Totaler Funktionsausfall, Kunde sehr verärgert	Große Zahl von Fehlern wahrscheinlich	Bis 10%	>0,55	Sehr geringe Wahrscheinlichkeit		8
7	Funktionen stark eingeschränkt, Kunde verärgert	Mäßig große Zahl von Fehlern wahrscheinlich	Bis 5%	>0,65	Geringe Wahrscheinlichkeit einer Entdeckung	98%	7
6	Ausfall einzelner Hauptfunktionen, Kunde, ziemlich verärgert	Mittlere Zahl von Fehlern wahrscheinlich	Bis 1%	>0,86	Nahezu mittlere Wahrscheinlichkeit der Entdeckung		6
5	Mäßige Einschränkung des Gebrauchsnutzens, Kunde etwas verärgert	Gelegentliche Fehler wahrscheinlich	Bis 0,3%	>1,00	Mittlere Wahrscheinlichkeit der Entdeckung		5
4	Gebrauchsnutzen wenig eingeschränkt, Kunde verdrossen	Wenige Fehler wahrscheinlich	Bis 500 ppm	>1,17	Mäßig hohe Wahrscheinlichkeit der Entdeckung	99,7%	4
3	Gebrauchsnutzen geringfügig eingeschränkt, Kunde leicht verdrossen	Sehr wenige Fehler wahrscheinlich	Bis 60 ppm	>1,33	Hohe Wahrscheinlichkeit der Entdeckung		3
2	Auswirkung sehr gering, Kunde kaum berührt	Fehler selten	Bis 7 ppm	>1,50	Sehr hohe Wahrscheinlichkeit der Entdeckung	99,9%	2
1	Kunde bemerkt Auswirkungen nicht	Fehler unwahrscheinlich, ähnliche Konstruktionen bisher ohne Fehler.	Bis 0,6 ppm	>1,67	Nahezu sichere Entdeckung	99,99%	1

Legende: p → Wahrscheinlichkeit; ppm → Parts Per Million (1:1.000.000); c_p → Prozessfähigkeitsindex

Tabelle 3.7 zeigt für die möglich auftretenden Fehler die entsprechende Bewertung. Durch diese Bewertung ergibt sich in Summe die Gewichtung der einzelnen Problemmöglichkeiten, die in der darauf folgenden Entwicklung des TEMRAI-Tests berücksichtigt und vermieden werden sollen.

Nach erfolgter FMEA wurde für den TEMRAI-Test ein sehr hoher RPN-Wert (=2508) festgestellt. Je höher der RPN-Wert, desto größer ist das mögliche Auftreten von Problemen. Somit ist es das Ziel, den RPN-Wert möglichst gering zu halten.

Bei der Entwicklung des TEMRAI-Tests entstand dieser hohe Wert zum größten Teil aufgrund der ersten Idee, eine Messapparatur mit vier parallel zu messenden Bereichen herzustellen. Somit musste die Dichtheit für vier Elektrolytaussparungen zeitgleich gewährleistet werden. Dieses Ziel konnte mit diesem Aufbau jedoch nicht realisiert werden. Daher wurden die Messbereiche auf einen einzelnen reduziert. Die geforderte Dichtheit lies sich durch ein bis zwei O-Ringdichtungen und Schrauben einfach umsetzen. Zudem konnte mit diesem Aufbau gewährleistet werden, dass der zentrale Messbereich mit allen Belastungskollektiven gleichmäßig beaufschlagt wird. Ein anderes Problem war

die Hitzeentwicklung bei der Beleuchtungseinheit. Diesem wurde dadurch Abhilfe geschaffen, dass in die Abdeckung Belüftungsschlitze eingefügt wurden.

Grundvoraussetzung bei der Entwicklung des TEMRAI-Tests war natürlich dessen Korrosionsbeständigkeit. Durch das Verwenden korrosionsbeständiger Materialien (Edelstahl, Teflon) wurde diese umgesetzt.

Nach diesen Maßnahmen war eine deutliche Reduktion des RPN-Werts um 30% auf 764 zu sehen.

Anschließend folgte die Herstellung der einzelnen Bestandteile und der Zusammenbau des TEMRAI-Tests (siehe Kapitel 3.9.2).

3.9.2 Entwicklung des TEMRAI-Tests: Umsetzung der Erkenntnisse

Nach den gewonnenen Erkenntnissen aus Kapitel 3.9.1 wurde die Konstruktionszeichnung des TEMRAI-Tests angefertigt (siehe Abbildung 3.10a). Die jeweiligen Belastungskollektive sind durch die Herstellung der separaten Bauteile realisiert worden. Abbildung 3.10b zeigt die reale Umsetzung des TEMRAI-Tests.

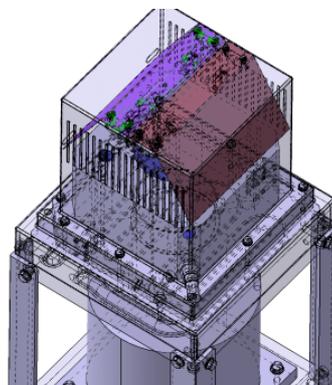


Abbildung 3.10a: Konstruktionszeichnung des TEMRAI-Tests

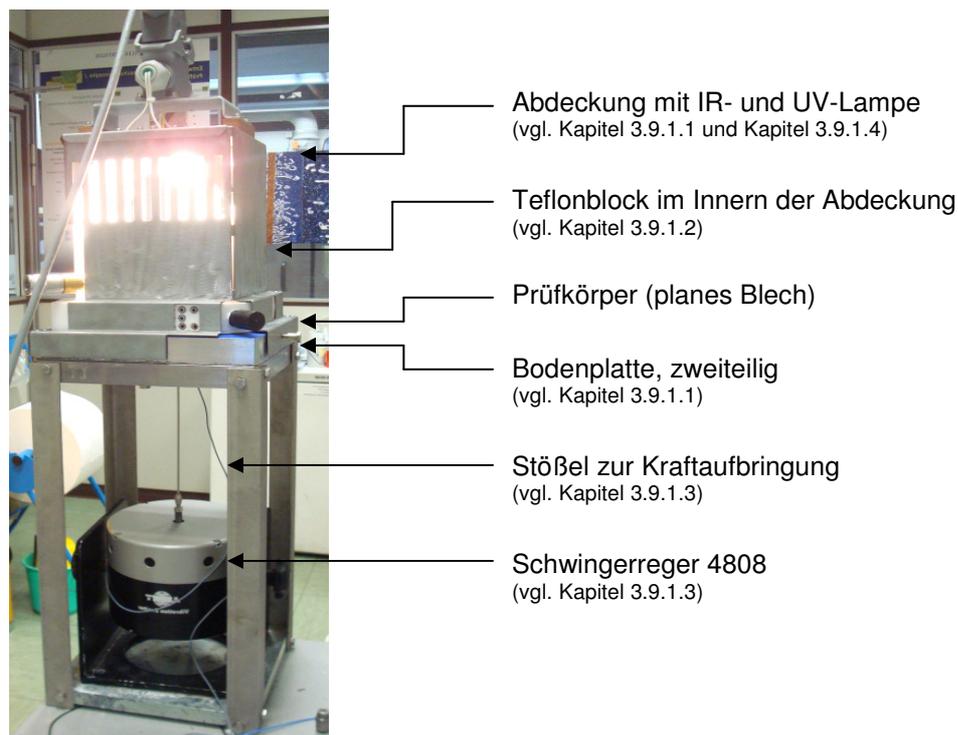


Abbildung 3.10b: TEMRAI-Test „in Realität“

Abbildungen 3.10a und 3.10b zeigen, dass die Konstruktionszeichnung des TEMRAI-Tests sehr gut mit der tatsächlichen Ausführung übereinstimmt. Der TEMRAI-Test enthält alle geforderten Belastungskollektive „Temperatur“, „Elektrolyt“, „Mechanik“ und „Strahlung“, die in den Kapiteln 3.9.2.1 bis 3.9.2.4 detailliert beschrieben werden.

3.9.2.1 Temperatur

Durch die Temperierung nimmt die Beweglichkeit der Polymersegmente zu [49], da sich die Polymerstruktur erweitert [58] (z.B. durch Bindungsspaltung). Dadurch wird die Beschichtung gegenüber Wasseraufnahme empfindlicher, was zur Quellung führen kann [50].

Für die Temperierung des Prüfblechs stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Die Temperierung des Elektrolyten ist in Kapitel 3.9.2.2 nachzulesen. Die anderen Möglichkeiten sind zum einen die Temperierung der Bodenplatte (siehe Abbildung 3.11a) und zum anderen die Temperierung über die IR-Strahlung in der Abdeckung (siehe Abbildung 3.11b).

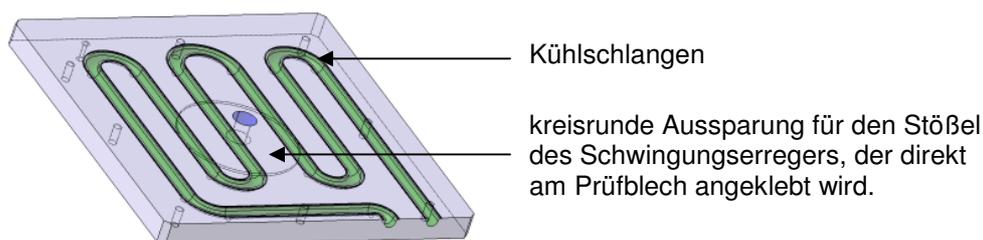


Abbildung 3.11a: Temperierbare Bodenplatte

Abbildung 3.11a zeigt die temperierbare Bodenplatte. Zur Verwirklichung des Temperaturgradienten sind in diese Kühlwindungen eingefräst, durch die das Kühlmedium fließt. Das Kühlmedium Glykol kann hierbei relativ zur Umgebungstemperatur gekühlt (-40° bis -30°C) oder beheizt (ca. 200°C) werden. Außerdem besitzt die Bodenplatte eine kreisrunde Aussparung, um durch diese den Stößel des Schwingungserregers an der Unterseite des Prüfblechs direkt befestigen zu können (mechanisches Belastungskollektiv siehe Kapitel 3.9.2.3).

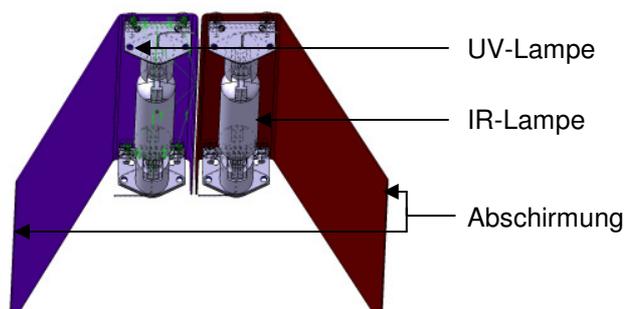


Abbildung 3.11b: IR-Strahlung

Wie in Abbildung 3.11b zu sehen, befindet sich zur Erwärmung des zu untersuchenden Prüfblechs die IR-Lampe in der Abdeckung. Damit wird das Prüfblech von oben mit Strahlung beaufschlagt. Durch An- und Ausschalten kann die gewünschte Temperatur von 23°C bis zu ca. 110°C erreicht werden. Zusätzlich sind zwei Abschirmungsbleche zu sehen, die gewährleisten, dass die Strahlung die vollständige Prüffläche (d.h. die Aussparung) erreicht.

3.9.2.2 Elektrolyt

Nur in Anwesenheit von Elektrolyten sind elektrochemische Korrosionsvorgänge möglich. Während der Lackalterung werden die Beschichtungen polarer und hinsichtlich der Wasseraufnahme empfindlicher [49]. Durch die Wasserpenetration wird die Entstehung von inneren Spannungen begünstigt, was zur Quellung des Beschichtungssystems führt [50]. Der hygroskopische Stress wird u.a. durch die Ausdehnung des Bindemittels bestimmt [52], weshalb der Bindemittelanteil der in dieser Arbeit verwendeten Lackaufbauten bestimmt wird (vgl. Kapitel 3.3.3).

Die Belastung des Prüfblechs mit dem Elektrolyten wird durch eine kreisrunde Aussparung im Teflonblock ermöglicht.

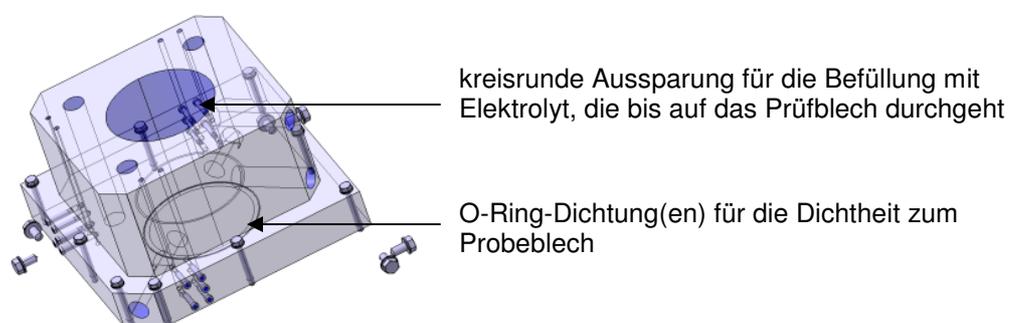


Abbildung 3.12: Teflonblock mit Anschlüssen

Abbildung 3.12 zeigt den angefertigten Teflonblock, der eine im Durchmesser 10cm große Aussparung enthält, in die der Elektrolyt gefüllt wird. Die Befüllung mit Elektrolyt kann entweder per Hand erfolgen oder sie ist temperierbar über einen Zu- und Ablauf geregelt. Die Grenzwerte der möglichen Temperierung ergeben sich aus dem Gefrier- und Siedepunkt des zu temperierenden Elektrolyts. Des Weiteren sind mehrere Bohrungen sichtbar, die für die Elektrode, Temperaturfühler und Kabelführungen vorgesehen sind. Der Elektrolyt kann über eine Umwälzpumpe, für die ebenfalls Aussparungen vorhanden sind, temperiert werden.

Wichtig, den Teflonblock betreffend, ist dessen Temperaturbeständigkeit und Dichtigkeit. Die Dichtigkeit wird über einen O-Ring und über acht Schrauben zur Befestigung an der Bodenplatte realisiert.

3.9.2.3 Mechanische Belastung

Da über 90% der Korrosionsschäden aufgrund von mechanischen Defekten bzw. Brüchen entstehen [60], sollen die Lacksysteme hinsichtlich ihrer mechanischen Belastbarkeit untersucht werden. Eine der Auswirkung der mechanischen Beanspruchung ist, dass während der Dehnung Wasser und Ionen in die Beschichtung diffundieren und sich Pigmente von der Matrix ablösen können [60]. Folglich werden die Lacksysteme in linearen Zugdehnungsversuche geprüft (siehe Kapitel 3.4) sowie deren Pigmentanteil bestimmt (siehe Kapitel 3.3.3). Diese Ergebnisse stehen den Ergebnissen des TEMRAI-Tests gegenüber, so dass sie miteinander verglichen werden können.

Mit Hilfe von verschiedenen Simulationsversuchen werden die Kräfte und Spannungen simuliert, die auf PKW-Karosseriebereiche während des Alltagsfahrbetriebs wirken. Aufgrund von diesen Ergebnissen wird der Schwingungserreger ausgewählt, der im TEMRAI-Test zum Einsatz kommen soll.

Torsionssimulationen von Karosseriebereichen „im Alltagsfahrbetrieb“ zeigten auftretende Kräfte von maximal 2567N. Die dabei herrschenden Vergleichsspannungen variieren je nach Frequenz. Es ergibt sich bei 23Hz eine Spannung von 58N/mm², bei 34Hz von 55N/mm² und bei 40Hz von 92N/mm².

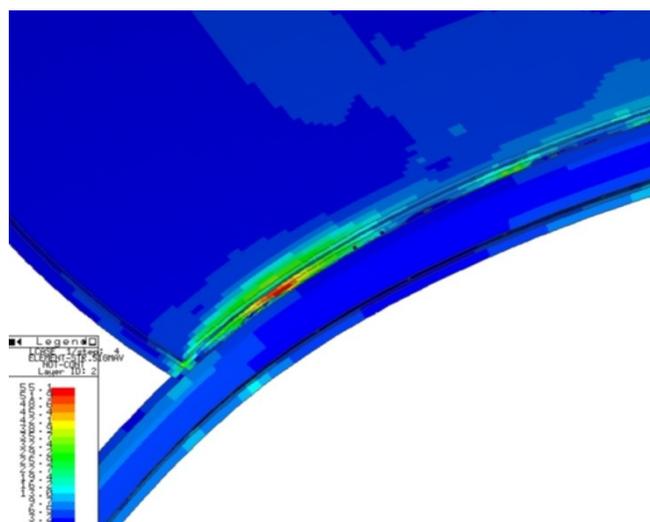


Abbildung 3.13a: Torsionssimulation des Alltagsfahrbetriebs eines Karosseriebereichs



Abbildung 3.13b: Torsionssimulation des Alltagsfahrbetriebs einer Karosserie

In den Abbildungen 3.13a und 3.13b ist eine Simulation der Spannungen sichtbar, die auf eine Karosserie im Alltagsfahrbetrieb wirken. Hierbei treten maximale Spannungen bis zu 55N/mm^2 auf. Diese Bereiche („rot“), sind u.a. auch korrosionskritische Stellen. Bereiche, die geringe Kräfte bzw. Spannungen erfahren sind in der Farbe „blau“ dargestellt. Anhand der simulierten Kräfte erfolgte die Wahl des Schwingerregers, der ebenfalls im Stande sein muss, diese Spannung in Form von Kraft auf den Prüfkörper aufzubringen.

Werden diese Simulationsversuche auf die Simulation einer Blechverformung (Durchmesser 100mm) übertragen und wird dieses mit einer Kraft von 10N zentral belastet, tritt folgende Spannungsverteilung auf.

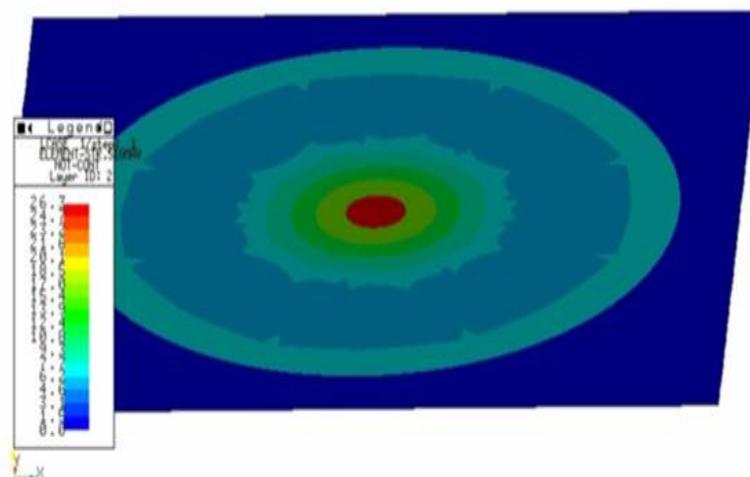


Abbildung 3.14a: Simulationsversuch Blechverformung_Spannung

Wie in Abbildung 3.14a zu sehen, treten bei einer zentralen Belastungskraft von 10N Spannungen bis ca. 26N/mm^2 auf. Die hierbei erzeugte Kraftverteilung ist in Abbildung 3.14b zu sehen.

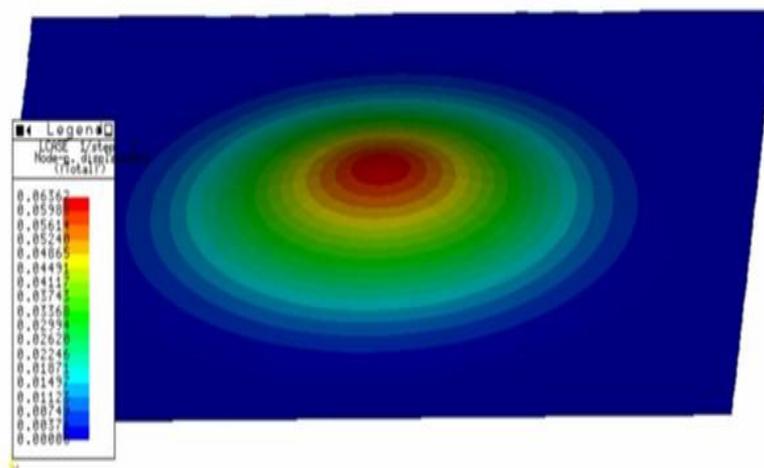


Abbildung 3.14b: Simulationsversuch Blechverformung_Anregungskraft 10N

Abbildung 3.14b zeigt, dass bei einer zentralen Belastungskraft von 10N die sich auswirkende Kraft gleichmäßig zum Blechrand hin (bezogen auf das Zentrum) abnimmt. Folglich ist die maximal erreichbare mechanische Belastung des Blechs in dessen Zentrum bei zentraler Anregung (wie dies im TEMRAI-Test durchgeführt wird).

Die Ergebnisse dieser Simulationsversuche sind maßgebend für die Auswahl des im TEMRAI-Test einzusetzenden Schwingerregers. Dieser muss in der Lage sein, dementsprechende Spannungen bzw. Kräfte auf den zu untersuchenden Prüfling aufzubringen. So erfolgt die Umsetzung der mechanischen Belastung mit dem „Schwingerreger 4808“ der Firma Brühl & Kjaer (siehe Abbildung 3.15).



Abbildung 3.15: Schwingerreger 4808 (Fa. Brühl & Kjaer)

Abbildung 3.15 zeigt den ausgewählten Schwingerreger, der Kräfte bis zu 100N auf den Prüfkörper aufbringen kann. Daher sind die für die Simulation des

Alltagfahrbetriebs erforderlichen Spannungen von maximal 55N/mm^2 abgedeckt. An dem Schwingerreger wird ein Kraftaufnehmer befestigt, welcher an der Unterseite des Prüfkörpers verklebt wird. Dieser sorgt für die Einleitung und „Überwachung“ der Kraft, die auf den Prüfkörper wirken soll. Die Kraftaufbringung kann über verschiedene Schwingungsformen, z.B. sinus-Funktion, erfolgen oder es können die Daten des realen Fahrbetriebs eingespeist werden.

Über den Verstärker „Power Amplifier Type 2719“ der Firma Brüel&Kjaer wird die entsprechende Spannung bzw. der Strom eingestellt. Der Verstärker ist der limitierende Faktor, da sowohl Spannung als auch Strom nicht beliebig erhöht werden können.

3.9.2.4 IR-Strahlung, UV-Strahlung

Die IR-Strahlung dient der Erzeugung der benötigten Prüftemperatur (siehe auch Kapitel 3.9.2.1 - Temperatur), während mit Hilfe des UV-Strahlers eine Lackalterung hervorgerufen werden soll.

Dieser, als fotochemische Alterung bezeichneter Abbauprozess [25], beinhaltet u.a. z.B. die Spaltung von Doppelbindungen. Als Folge erweitert sich das Polymernetzwerk, wodurch der Elektrolyt einfacher in die Beschichtung diffundieren kann.

Weitere mögliche Folgen des witterungsbedingten Materialabbaus ist zum einen der selektive Bindemittelabbau, wodurch Pigmente freigesetzt werden („Kreidung“) und zum anderen der selektive Pigmentabbau, der zur einer Erhöhung der Rauheit der Lackoberfläche führt. Dieser äußert sich meistens durch Glanzverlust oder Vergrauung des Lacks [25]. Aufgrund dieser Beobachtung wird mit der TGA-Methode der Bindemittel- und der Pigmentanteil der jeweiligen Lacksysteme bestimmt.

In der angefertigten Abdeckung befindet sich von der Firma Osram neben der IR-Lampe „Halotherm ITT 500/235-0170K“ der UV-Hochdruckstrahler „Supratec HAT 150-221“ (siehe Abbildung 3.11b).

Beide Lampen wurden nach den Empfehlungen von Fachbereichen und aufgrund der Herstellerangabe („für künstliche Materialalterung geeignet“) ausgewählt. Dadurch war zum einen gewährleistet, dass die Temperaturerzeugung von ca. 110°C durch die IR-Strahlung gegeben ist und zum anderen, dass das

benötigte Strahlungsspektrum der UV-Strahlung Berücksichtigung findet (siehe Abbildung 3.16).

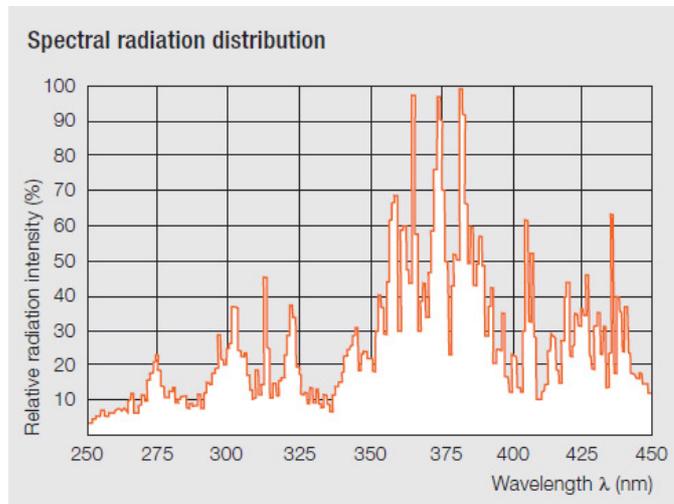


Abbildung 3.16: Wellenlängenspektrum des UV-Hochdruckstrahlers

Abbildung 3.16 zeigt sowohl den UVA- als auch den UVB-Strahlungsbereich. Die UVB-Strahlung liegt im Kurzwellenbereich von 280nm bis 315nm, die UVA-Strahlung reicht hingegen von 315nm bis 400nm.

4 Ergebnisse und Diskussion

Das Ergebnis-Kapitel unterteilt sich in die fünf großen Abschnitte: „freitragende Lacke“, „Zugproben“, „Freibewitterung / KWT-D“, „Korrelation der Ergebnisse (der Kapitel 4.1 bis 4.3)“ und TEMRAI-Test. In jedem dieser Kapitel sind in separaten Unterkapiteln die Ergebnisse der verschiedenen durchgeführten Messarten dargestellt. Zusätzlich erfolgt gegebenenfalls die Unterscheidung zwischen „KTL“ und „Komplettlackaufbau“ bzw. zwischen den Substraten „verzinkter Stahl“ und „Aluminium“.

4.1 Freitragende Lacke

Die Untersuchung der freitragenden Lacke dient dazu, spezifische Eigenschaften des Lacks ohne Beeinflussung durch ein Substrat bestimmen zu können.

So stellten Sangaj und Malshe [3] fest, dass sich unterschiedliche Filmstrukturen des gleichen Polymers, abhängig von der Oberflächenpolarität des zu beschichteten Substrats, ausbilden. Zudem erwähnten sie, dass es Indizien dafür gibt, dass das Substrat während der Filmbildung eine Orientierung der Molekülketten hervorrufen kann.

Eine weitere Beobachtung war, dass sich innere Spannungen unterschiedlich stark entwickeln, je nach dem, ob eine Beschichtung auf einem Substrat oder als freier Lackfilm aushärtet. Diese verursachen die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Beschichtung [6].

Die Ergebnisse der freien Lackfilme werden in die drei Untersuchungsmethoden EIS, DMA und TGA unterteilt. Zusätzlich erfolgt die Unterscheidung zwischen den KTL-Lacken und den Komplettlackaufbauten.

4.1.1 EIS-Messung

Zur Untersuchung der freien Lackfilme mit der Methode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurde jeweils eine Doppelbestimmung der Lackaufbauten durchgeführt.

Da sich die Lackfilme für eine Woche in einer 5%igen NaCl-Lösung befinden, werden mit der EIS eine mögliche Quellung der freien Filme (durch die Änderung der Beschichtungskapazität) und die Änderung des Beschichtungswiderstands bestimmt. Die Beschichtungsparameter ergeben sich aus der jeweiligen numerischen Anpassung (vgl. Kapitel 2.4.4), die im Anhang zu finden ist.

4.1.1.1 KTL

Die folgenden beiden Abbildungen 4.1a und 4.1b zeigen das elektrochemische Verhalten der KTL aus dem Mercedes-Benz Werk Rastatt.

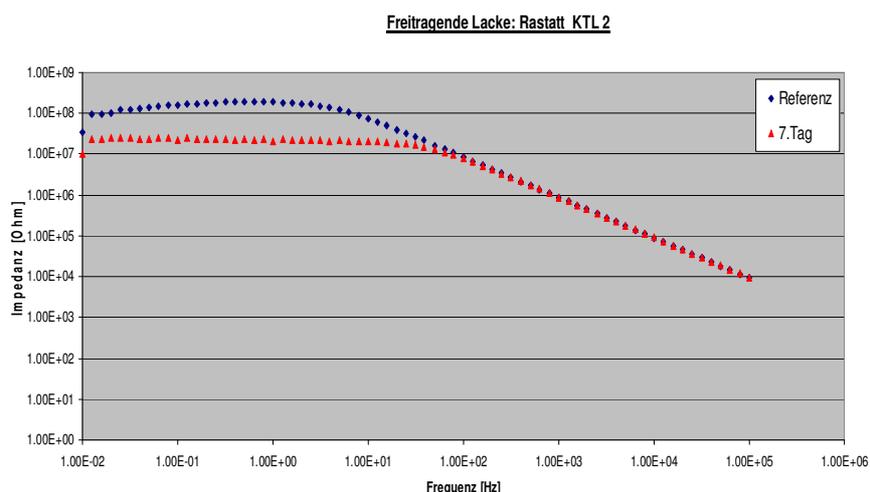


Abbildung 4.1a: freitragender Lack: Rastatt_KTL 2

Wie in Abbildung 4.1a zu sehen, ist bereits im Referenzzustand ein Porenwiderstand R_1 durch dessen geringen Wert ($10^8 \Omega$) erkennbar. Dieser deutet auf eine beschädigte Oberfläche hin, da unbeschädigte Lackoberflächen R_1 -Werte zwischen $10^{11} \Omega$ und $10^{12} \Omega$ aufweisen. Nach 7 Tagen Immersion vergrößerte sich die Beschädigung, wodurch der Porenwiderstand weiter abnimmt. Die Beschichtungsparameter der „Rastatter KTL 2“ zeigt Tabelle 4.1a, wobei deren zugehörigen numerischen Anpassungen im Anhang zu finden sind.

Tabelle 4.1a: Beschichtungsparameter, freitragender Lack: Rastatt_KTL 2

Rastatt KTL 2	Referenz	7. Tag
R_1 [Ω/cm^2]	1.05E+08	2.12E+07
R_0 [Ω/cm^2]	1.76E-12	2.95E-12
C_1 [F/ cm^2]	1.85E-10	1.79E-10
Goodness of fit	88.55%	97.94%

Tabelle 4.1a bestätigt die beschriebene Abnahme des Porenwiderstands. So liegt der Beschichtungswiderstand der Referenz bei $10^8\Omega$ und nach 7 Tagen Immersion bei $10^7\Omega$. Widerstände geringer als $10^7\Omega$ zeigen nach David Loveday et al. [68] an, dass die Beschichtung unzureichende Schutzeigenschaften gegenüber Korrosion aufweist.

Die Werte der Beschichtungskapazität von 10^{-10}F liegen im Wertebereich von 0,1nF bis 1nF, der in der Publikation von David Loveday et al. [48] angegeben wird. Es ist eine kaum merkliche Zunahme der Kapazität zu sehen, die im Fehlerbereich der berechneten Kapazitätswerte liegt. Dies deckt sich mit der Aussage von Li et al. [5], der feststellte, dass eine deutliche Zunahme der Kapazität erst bei Kombination von erhöhter Temperatur mit Immersion in Wasser im niederfrequenten Bereich stattfindet. Erhöhte Temperatur bedeutet Temperaturen im Glasübergangsbereich, die mit der Raumtemperatur (ca. 20°C) während der Messung für die KTL-Filme (T_g ca. 95°C) nicht erreicht wird. So lag bei Li et al. der Kapazitätswert über einen weiten Temperaturbereich ebenfalls bei ca. 1nF.

Der geringere „Goodness of fit“ Wert der Referenz zeigt, dass mit dem „Randles“-Modell das Verhalten der KTL-Probe nicht exakt nachgebildet werden kann. Die unzureichende Übereinstimmung zwischen Anpassung und Messung beruht in diesem Fall auf dem Abknicken der Impedanzkurve im niederfrequenten Bereich. Die Abnahme der Impedanz im Niederfrequenzbereich darf aus theoretischen Gründen nicht stattfinden und kann daher nicht simuliert werden. Um die „restliche“ Impedanzkurve erfolgreich zu simulieren, wird dieser Teil außer Acht gelassen.

Eine andere Möglichkeit, weshalb der „Goodness of fit“ Wert kleiner ist, ist die, dass die Referenzmessung unmittelbar nach dem Starten der Messung aufgenommen wird. So benötigt das System eventuell etwas Zeit, um sich zu

stabilisieren. Denn nach 7 Tagen Immersion kann das Verhalten der KTL-Beschichtung durch das „Randles“-Modell zufriedenstellend abgebildet werden.

Die zweite KTL-Probe aus Rastatt ist in Abbildung 4.1b zu sehen.

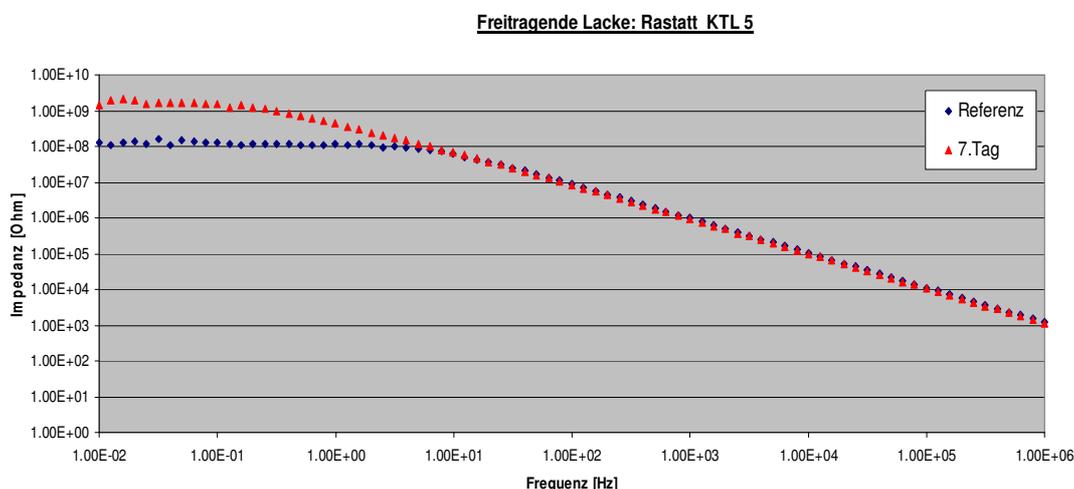


Abbildung 4.1b: freitragender Lack: Rastatt_KTL 5

Abbildung 4.1b zeigt, dass der Beschichtungswiderstand der Referenzmessung im Niederfrequenzbereich unterhalb dem des 7. Tages liegt. Dennoch ist ebenfalls am 7. Tag durch das Plateau im Niederfrequenzbereich die Entwicklung eines Porenwiderstands zu sehen. Die entsprechenden Parameter der Rastatter KTL5 sind in Tabelle 4.1b aufgeführt.

Tabelle 4.1b: Beschichtungsparameter, freitragender Lack: Rastatt_KTL 5

Rastatt KTL 5	Referenz	7. Tag
R_1 [Ω/cm^2]	1.05E+08	1.39E+09
R_0 [Ω/cm^2]	1.76E-12	1.86E-11
C_1 [F/cm^2]	1.85E-10	2.15E-10
Goodness of fit	97.73%	91.29%

Die in Tabelle 4.1b gezeigten Beschichtungsparameter spiegeln den Verlauf des EIS-Spektrums (Abbildung 4.1b) wider. So ist eine Zunahme des Beschichtungswiderstands nach 7 Tagen von $10^8 \Omega$ (Referenz) auf $10^9 \Omega$ zu sehen. Die Kapazitätswerte bleiben nahezu unverändert und liegen wie bei der „KTL 2 aus Rastatt“ im Bereich von 0,1-1nF, der auch in der Publikation von David Loveday et al. [48] angegeben wird.

Die folgende Abbildung 4.2 zeigt das elektrochemische Verhalten der KTL aus dem Mercedes-Benz Werk Sindelfingen.

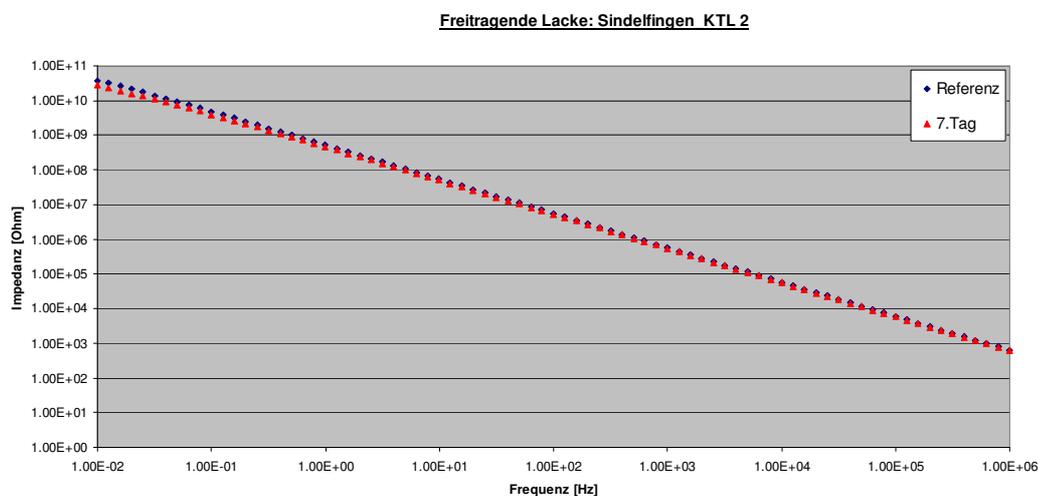


Abbildung 4.2: freitragender Lack: Sindelfingen_KTL 2

In Abbildung 4.2 ist ein rein kapazitives Verhalten der Referenz und des 7. Tages zu sehen. Trotz geringfügiger Abnahme der Impedanzwerte nach Tag 7 deutet dieses Verhalten auf eine intakte KTL-Beschichtung hin. Die Beschichtungsparameter der „Sindelfinger KTL 2“ zeigt Tabelle 4.2, wobei deren zugehörigen numerischen Anpassungen im Anhang zu finden sind.

Tabelle 4.2: Beschichtungsparameter, freitragender Lack: Sindelfingen_KTL 2

Sindelfingen KTL 2	Referenz	7. Tag
R_1 [Ω/cm^2]	1.20E+11	5.03E+10
R_0 [Ω/cm^2]	2.57E-11	3.83E-11
C_1 [F/cm^2]	2.99E-10	3.31E-10
Goodness of fit	98.85%	96.48%

Tabelle 4.2 zeigt Beschichtungswiderstände einer intakten Beschichtung ($>10^9\Omega$). Dieses Verhalten ändert sich nach 7 Tage langer Immersion im Elektrolyten nicht. Die Kapazitäten bleiben mit 10^{-10}F ebenfalls nahezu unverändert. Die hohen „Goodness of fit“ Werte zeigen die gute Übereinstimmung zwischen der numerischen Anpassung und dem gemessenen EIS-Spektrum.

Für die freien KTL-Filme kann festgestellt werden, dass die größte Fehlerquelle in der Herstellung der freitragenden Filme liegt. So ist bereits im Referenzzustand häufig eine optisch sichtbare Oberflächenschädigung zu sehen gewesen. Eine

Beschichtung mit intakten Schutzeigenschaften sollte einen Beschichtungswiderstand von $10^9\Omega$ aufweisen können [48]. Das ist hier nahezu nicht der Fall, weshalb bei alleiniger KTL-Beschichtung von unzureichenden Schutzeigenschaften gegenüber Korrosion ausgegangen werden kann.

Jedoch muss sich bewusst gemacht werden, dass eine alleinige KTL-Beschichtung mit einem Widerstand von $10^7\Omega$ bis $10^9\Omega$ den größten Beitrag zu einem funktionierenden Korrosionsschutz leistet. So wird durch einen Komplettlackaufbau lediglich eine zusätzliche Zunahme der Beschichtungswiderstände um nur 2 bis 3 Größenordnungen auf ca. 10^{10} - $10^{12}\Omega$ erreicht.

Im Allgemeinen besteht nach erfolgter Immersion der freien KTL-Schichten im Elektrolyten die Möglichkeit einer „Heilung“ (Zunahme der Beschichtungswiderstände) oder das Ausmaß der Oberflächenschädigung kann zunehmen (Abnahme der Beschichtungswiderstände). Beide Fälle waren in dieser Arbeit zu beobachten. Wann sich welche der beiden Möglichkeiten ereignet, hängt davon ab, ob sich ein Verschluss von Fehlstellen ereignet oder nicht. Da es sich bei der gemessenen KTL-Fläche um einen sehr kleinen Bereich ($<1\text{cm}^2$) handelt, findet ein Verschluss eher zufällig statt. Zudem ist es auch zufällig, welcher Bereich des ca. 5cm^2 großen Films für die EIS-Messung ausgewählt wurde. So wurde die Wahl nur aufgrund von optischer Begutachtung getroffen.

4.1.1.2 Komplettlackaufbauten

Es soll vorweg genommen werden, dass sich die Komplettlackaufbauten in ihrem Verhalten aufgrund der Farbe, und ob es sich um einen Sindelfinger oder Rastatter Lackaufbau handelt, nicht unterscheiden. Die Beschichtungswiderstände nahezu aller freien Lackfilme liegen bei ca. $10^{11}\Omega$. Das Verhalten der Komplettlackaufbauten wird anhand des folgenden Beispiels Komplettlackaufbau Rastatt schwarz beschrieben.

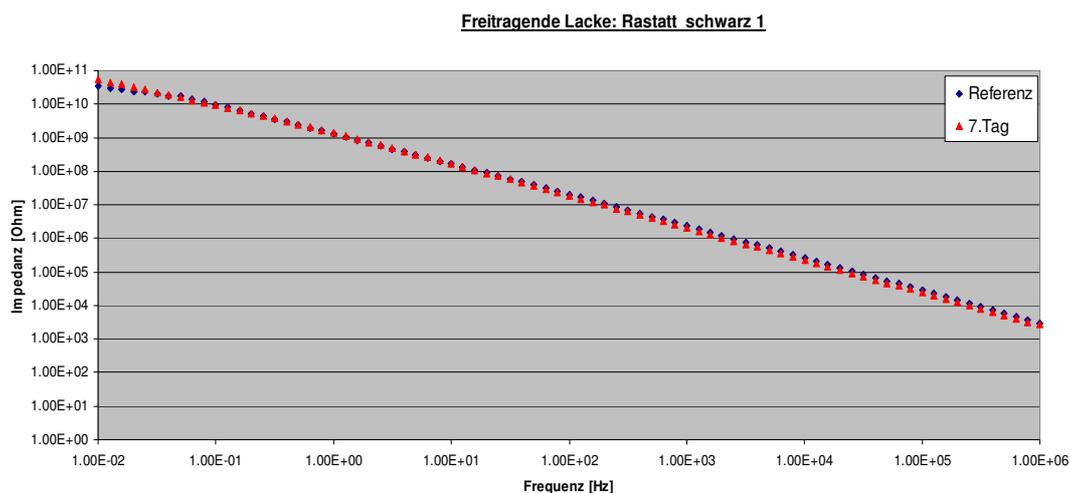


Abbildung 4.3: freitragender Lack: Rastatt_schwarz 1

Wie Abbildung 4.3 zeigt, sind die Widerstandswerte der Referenz und des 7. Tages nahezu identisch. In Tabelle 4.3 sind die berechneten Beschichtungsparameter aufgelistet.

Tabelle 4.3: Beschichtungsparameter des freitragenden Lacks: Rastatt, Komplettlackaufbau schwarz 1

Rastatt Komplettlackaufbau schwarz 1	Referenz	7. Tag
R_1 [Ω/cm^2]	4.00E+10	5.00E+10
R_0 [Ω/cm^2]	342.6	317
C_1 [F/cm^2]	8.86E-11	1.10E-10
Goodness of fit	91.35%	87.02%

Tabelle 4.3 zeigt die fast identischen Beschichtungswiderstände des Komplettlackaufbaus vom Referenzzustand und nach 7 Tagen. Beide liegen mit 4 bzw. $5 \cdot 10^{10}\Omega$ im Bereich, der nach David Loveday et al. [68] für eine intakte Schutzwirkung der Beschichtung spricht.

Eine, verglichen mit den KTL-Filmen, deutlich höhere Kapazitätzunahme des schwarzen Lackfilms ist nach 1 Woche zu sehen. Dies entspricht der Publikation von Li et al. [5]. Er stellte im Niederfrequenzbereich eine Zunahme der Kapazität aufgrund von Wasserabsorption („Quellung“ des Films) fest. Dass bei dem Komplettlackaufbau eine vermehrte Quellung im Vergleich zu den KTL-Filmen möglich ist, ist nachvollziehbar. Aufgrund des Vorhandenseins von insgesamt vier Schichten stehen zum einen mehr Grenzflächen zur Verfügung, in die sich Wasser einlagern kann und zum anderen sind mehr Schichten vorhanden, die das Wasser absorbieren können.

Um den Anteil, den jede einzelne Schicht zur Wasserabsorption beiträgt, beurteilen zu können, sollte ursprünglich jede Lackschicht separat hergestellt und vermessen werden. Da jedoch zum Beispiel, die Schichtdicke des Basislacks nur ca. 13µm beträgt, kann diese lediglich in Verbindung mit dem Klarlack untersucht werden.

Der geringe „Goodness of fit“ Wert des schwarzen Rastatter Komplettlackaufbaus nach 7 Tagen, kommt durch die fehlende Übereinstimmung der Phase mit der numerischen Anpassung zustande. Allgemein gibt der „Goodness of fit“ Wert an, wie gut die numerische Anpassung mit dem gemessenen EIS-Spektrum übereinstimmt, und setzt sich daher aus der Impedanz- und der Phasenübereinstimmung zusammen.

Eine andere generelle Problematik, die einen geringen „Goodness of fit“ Wert in diesem Fall verursacht, kann eine unzureichende Abschirmung sein, die vor allem im niederfrequenten Bereich sichtbar wird.

4.1.2 DMA-Messung

Mit der DMA-Messung werden die spezifischen Parameter Glaszustand, Glasübergangstemperatur und Vernetzungsverhalten für die freien Lacke bestimmt. So ist es laut Sangaj und Malshe [3] möglich, über die Glasübergangstemperatur T_g , Aussagen bezüglich der Barriereigenschaften einer Beschichtung treffen zu können. Das Vernetzungsverhalten lässt hingegen Rückschlüsse auf die Permeabilität eines Lackes ziehen, die für dessen „Alterungs-Verhalten“ eine bedeutende Rolle spielt. So stellte Perera [49] fest, dass die Alterung eines Beschichtungssystem einen Anstieg der Glasübergangstemperatur und eine Zunahme der Vernetzung (Abnahme der Permeabilität) zur Folge hat.

Die Durchführung der DMA erfolgte für jeden freien Lack auf die gleiche Art und Weise. Stellvertretend ist in Abbildung 4.4 die DMA-Messung des Sindelfinger Komplettlackaufbaus silber zu sehen. Die DMA-Spektren der verbleibenden freien Lacke befinden sich im Anhang. Zusammengefasst sind die DMA-Ergebnisse jedes freien Lacks in Tabelle 4.4 aufgeführt.

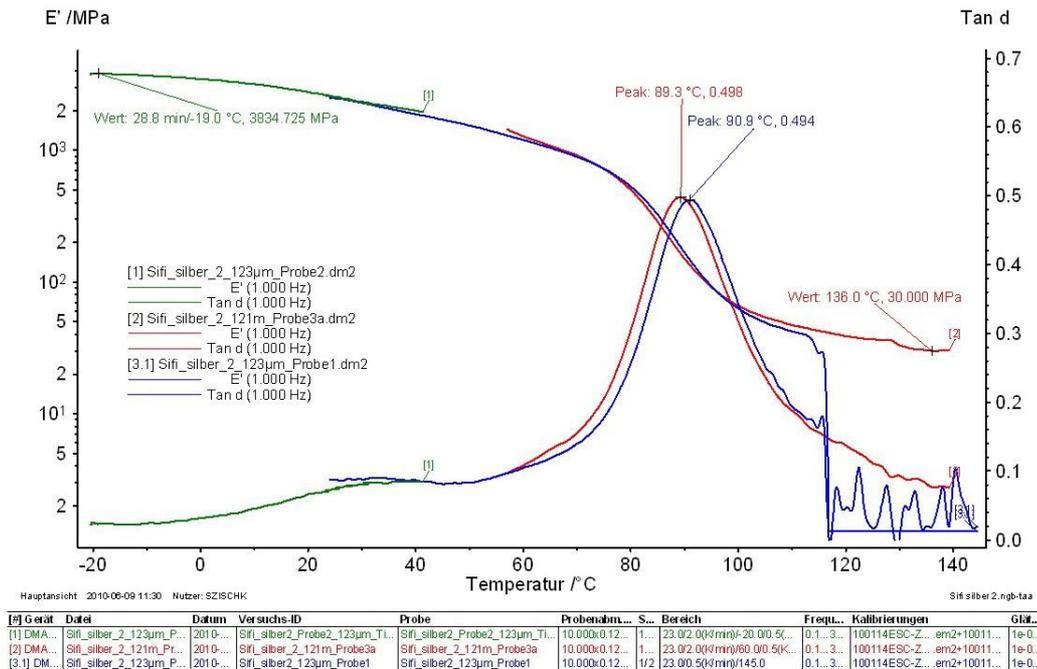


Abbildung 4.4: DMA des Sindelfinger Komplettlackaufbaus silber

Wie Abbildung 4.4 zeigt, waren drei Lackproben des „Sindelfinger Komplettlackaufbaus silber“ nötig, um ein vollständiges DMA-Spektrum zu

erhalten. Es ist aber ebenfalls sichtbar, dass die einzelnen Proben nahezu identisch übereinander liegen.

Das E`-Modul im Niedertemperaturbereich zeigt den Glaszustand. Das Maximum von Tan d (Peak) gibt die Glasübergangstemperatur T_g an und bei hohen Temperaturen lässt das E`-Modul Aussagen über das Vernetzungsverhalten zu.

Tabelle 4.4: DMA-Ergebnisse der freitragenden Lacke

Freier Film	Glaszustand [MPa]	Glasübergang Tan d (T_g)	Vernetzung [MPa]
Sindelfingen KTL	3518,52	1,25 (94,2°C)	3,37
Rastatt KTL	3556,28	0,60 (95,4°C)	6,69
Sindelfingen Komplettlackaufbau weiß	4317,59	0,56 (94,4°C)	24,04
Sindelfingen Komplettlackaufbau silber	3834,73	0,50 (90,1°C)	30,00
Sindelfingen Komplettlackaufbau schwarz	3608,89	0,68 (89,1°C)	12,10
Rastatt Komplettlackaufbau weiß	3363,50	0,52 (99,3°C)	10,99
Rastatt Komplettlackaufbau silber	3622,32	0,69 (81,4°C)	8,92
Rastatt Komplettlackaufbau schwarz	3369,55	0,69 (102,4°C)	5,62

Damit die Ergebnisse aus Tabelle 4.4 miteinander verglichen werden können, wurden die Vernetzungen für jeden freien Lack bei 136°C bestimmt. Der Glaszustand wurde aufgrund der unterschiedlichen Temperaturbereiche bei den Komplettlackaufbauten bei -19°C, für die KTLs bei 25°C betrachtet. Die Modulbestimmung erfolgte bei einer Frequenz von 1Hz.

Sowohl die Sindelfinger als auch die Rastatter KTL zeigen ein recht ähnliches Verhalten. Die Glaszustände und die Glasübergangstemperatur T_g sind nahezu identisch. Lediglich die Vernetzung unterscheidet sich stark. Sie ist bei der Sindelfinger KTL halb so hoch wie bei der Rastatter KTL. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Sindelfinger KTL noch nicht vollständig vernetzt war. Eine mögliche Ursache kann die unzureichende Einbrennung der Sindelfinger KTL sein.

Durch stattfindende Vernetzung der Polymerketten wird die Beweglichkeit der Kettensegmente eingeschränkt, wodurch Diffusionsprozesse verlangsamt werden und die Permeabilität der Beschichtung abnimmt. Eine Zunahme der Permeabilität müsste sich daher in einer Abnahme des Beschichtungswiderstands äußern [3].

Dieser ist nach Bastos et al. [61] ein Maß für die Barriereigenschaften einer Beschichtung gegenüber der Ionen-, Gas- und Wasserdurchlässigkeit. Werden die DMA-Ergebnisse mit denen der EIS-Messungen verglichen, ist bezüglich der Vernetzung und des Beschichtungswiderstands jedoch keine Korrelation zu sehen. Das heißt, trotz unterschiedlichem Vernetzungsverhalten war kein unterschiedliches Verhalten des Beschichtungswiderstands zu beobachten. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die Immersionszeit von 7 Tagen zu kurz war, um eine deutliche Abnahme des Beschichtungswiderstandes hervorzurufen.

Generell kann bei höheren Vernetzungswerten davon ausgegangen werden, dass die inneren Spannungen des Lacks größer sind [6]. Damit müsste der klassische Lackaufbau silber mit dem höchsten Vernetzungswert von 30MPa, die größten inneren Spannungen aufweisen. Ein Indiz, das tatsächlich dafür sprechen würde, wäre, dass bei diesem Lackaufbau die größte Anzahl an Messungen (aufgrund von frühzeitigem Reißen der Probe) durchgeführt werden musste, um ein vollständiges DMA-Spektrum zu erhalten. Dennoch müsste dies nochmals überprüft werden, denn auch ein fehlerhaftes Einspannen der Proben kann zu frühzeitigem Reißen führen.

Bei den Komplettlackaufbauten liegt der Glaszustand im Bereich von 3363MPa bis 4317MPa. Tendenziell ist feststellbar, dass unabhängig von der Farbe, der klassische Komplettlackaufbau höhere Glaszustände aufweist als der integrierte Lackaufbau.

Während der Glaszustand der integrierten Komplettlackaufbauten einen geringfügigen Unterschied zeigt, ist dieser bei den Glasübergangstemperaturen stark ausgeprägt. Diese reichen von ca. 81 °C bis 102 °C.

Beim klassischen Komplettlackaufbau hingegen ist der Glaszustand stark unterschiedlich, die Glasübergänge liegen jedoch mit 89 °C bis 94 °C recht nahe beieinander.

Das Vernetzungsverhalten weist ebenfalls einen großen Bereich von 5MPa bis 30MPa auf. Hierbei zeigen die klassischen Komplettlackaufbauten deutlich höhere Vernetzungswerte als die integrierten Komplettlackaufbauten. Dies würde mit den gemessenen Glaszuständen übereinstimmen. Ein hoher Vernetzungsgrad bewirkt

durch die „Unbeweglichkeit“ der Moleküle einen höheren Glaszustand, der für die Härte eines Lacks steht.

Die Annahme trifft in dieser Arbeit jedoch nicht für jeden freien Lack zu. Gleichzeitig wäre eine logische Schlussfolgerung, dass je höher der Glaszustand / die Vernetzung, desto höher auch die Glasübergangstemperatur T_g sein müsste. Das würde auf der Vorstellung basieren, dass je stärker ein Lackfilm vernetzt ist, desto mehr Bindungen „gelöst“ werden müssten (was mehr Energie, d.h. Temperatur, erfordert), um diesen in seinen Glasübergangsbereich bringen zu können. Jedoch kann diese Überlegung nicht bestätigt werden.

Sangaj und Malshe [3] beschrieben, dass das freie Volumen und dadurch die Beweglichkeit oberhalb der Glasübergangstemperatur zunehmen und dadurch die Permeabilität des Lacks ansteigt. Dies würde sich mit den Ergebnissen der EIS-Messungen decken, da bei diesen die Komplettlackaufbauten höhere Kapazitätswerte nach 7 Tagen Immersion im Elektrolyt, verglichen mit den KTL-Filmen, zeigten. Eine höhere Kapazität bedeutet, dass der Lackfilm gequollen ist, d.h. Wasser absorbiert hat, was eine größere Lackpermeabilität gegenüber Wasser voraussetzt.

Allgemein kann für die DMA-Messung festgehalten werden, dass um weitere Aussagen bezüglich der Lackaufbauten treffen zu können, die Einzelschichten der Lacke vermessen werden könnten. Dadurch wäre es möglich, den spezifischen Beitrag jeder Schicht zum Glaszustand und zur Vernetzung des Komplettlackaufbaus festzustellen. Der Glaszustand eines Komplettlackaufbaus ergibt sich jedoch höchstwahrscheinlich nicht durch die Aufsummierung der einzelnen Beiträge. Folglich dürfte der integrierte Komplettlackaufbau (Werk Rastatt) schwarz (3369MPa) keinen niedrigeren Glaszustand haben, wie die Rastatter KTL (3556MPa) allein.

Dennoch scheint es aufgrund der relativ hohen Glaszustände der KTLs so zu sein, dass sie, wie auch in den EIS-Messungen beschrieben, einen großen Einfluss auf das Verhalten eines Komplettlackaufbaus haben.

4.1.3 TGA-Messung

Die TGA-Messung gibt Auskunft über die Permeabilität der Lacksysteme. Da die Lacke vor der Messung im Klimaschrank gelagert wurden, kann durch die TGA-Messung das Verhalten der Lacksysteme bezüglich der Wasserabsorption festgestellt werden. Eine größere Absorption bedeutet gleichzeitig eine höhere Permeabilität des Lacks, die wiederum auf geringere Barriereigenschaften (d.h. Abnahme des Beschichtungswiderstands) schließen lässt [3].

Für jeden Lackfilm gilt es, vier verschiedene Abbildungsarten zu unterscheiden. Die erste Abbildung zeigt die Bestimmung des anorganischen Anteils (Temperatur bis 650 °C), die zweite Abbildung die Doppelbestimmung der freien Lacke (Temperaturerhöhung bis 350 °C), die dritte Abbildung die Vergleichbarkeit der Doppelbestimmung und die vierte Abbildung die Ausarbeitung der Stufen für die Doppelbestimmung.

Da dieses Vorgehen für die freien Lackfilme identisch war, ist hier exemplarisch die „Sindelfinger KTL“ Probe aufgeführt. Die TGA-Spektren der verbleibenden Lackfilme befinden sich im Anhang.

Am Ende dieses Kapitels ist eine tabellarische Zusammenfassung der gesamten TGA-Ergebnisse dargestellt (Tabelle 4.5).

Die folgenden Abbildungen zeigen die vier TGA-Spektren der Sindelfinger KTL.

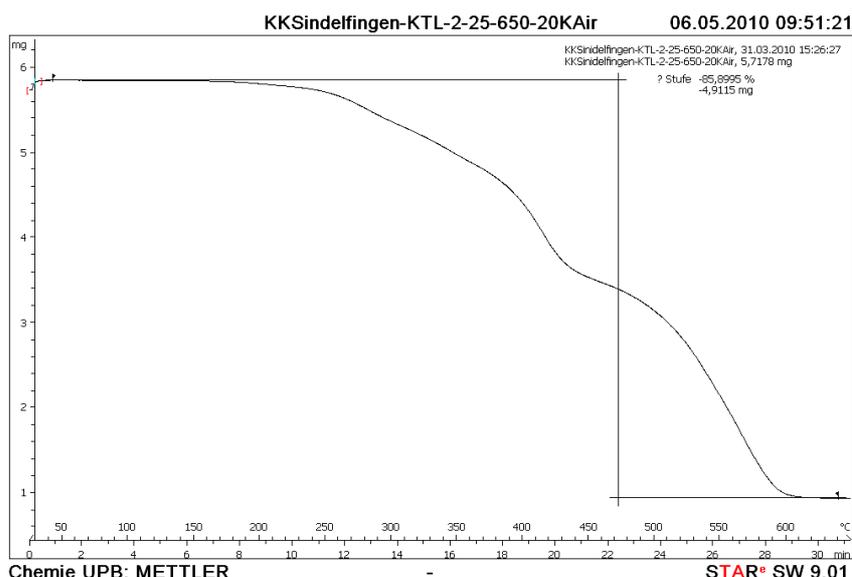


Abbildung 4.5a: TGA bis 650 °C der Sindelfinger KTL

Wie Abbildung 4.5a zeigt, ist eine Masseabnahme bei der Sindelfinger KTL von 85,9% zu sehen. Da diese Messung in Luft durchgeführt wird, ist ein Verbrennen des Bindemittels bis 650°C gewährleistet. Die verbleibende Masse des freien Lacks spiegelt dessen anorganischen Anteil (anorganische Pigmente und Füllstoffe) wider. Dieser liegt bei 14,1%.

Die folgenden Abbildungen 4.5b-c zeigen die Doppelbestimmung der freien Lacke bis 350°C.

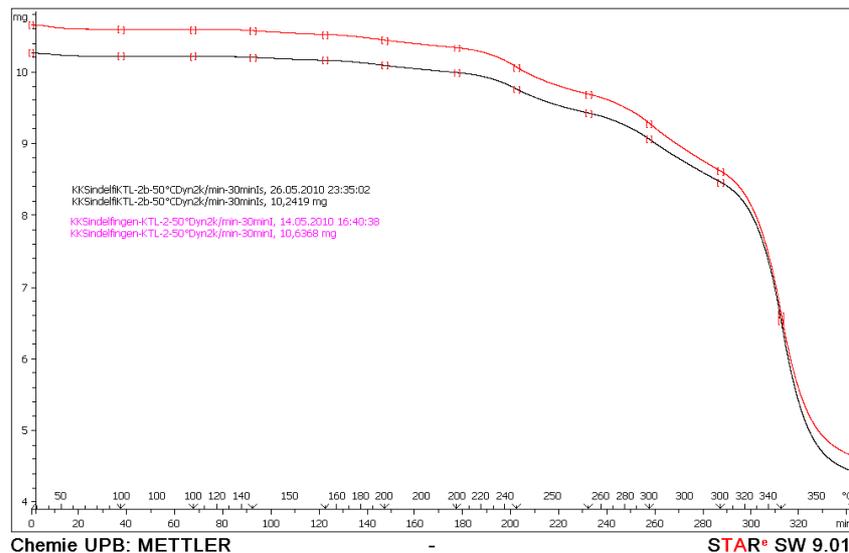


Abbildung 4.5b: TGA Doppelbestimmung der Sindelfinger KTL

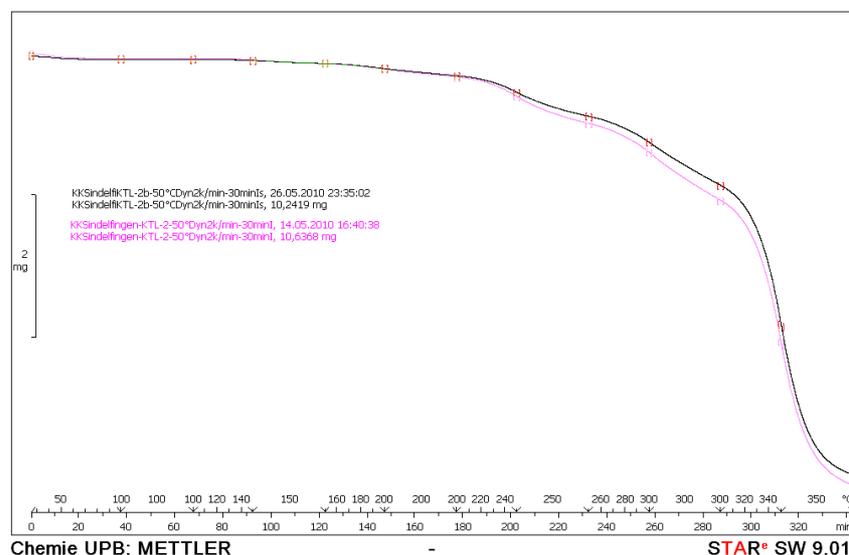


Abbildung 4.5c: TGA Vergleichbarkeit der Doppelbestimmung der Sindelfinger KTL

Die Abbildungen 4.5b und 4.5c zeigen die Doppelbestimmung der Sindelfinger KTL, die bis zu einer Temperatur von 350°C durchgeführt wird. Es soll hier einmalig die Vergleichbarkeit beider Kurven gezeigt werden, die sichtbar macht,

dass die gemessenen Kurven nahezu identisch sind. Aufgrund dieser Vergleichbarkeit wird lediglich eine Kurve herangezogen, um die Stufenauswertung zu machen.

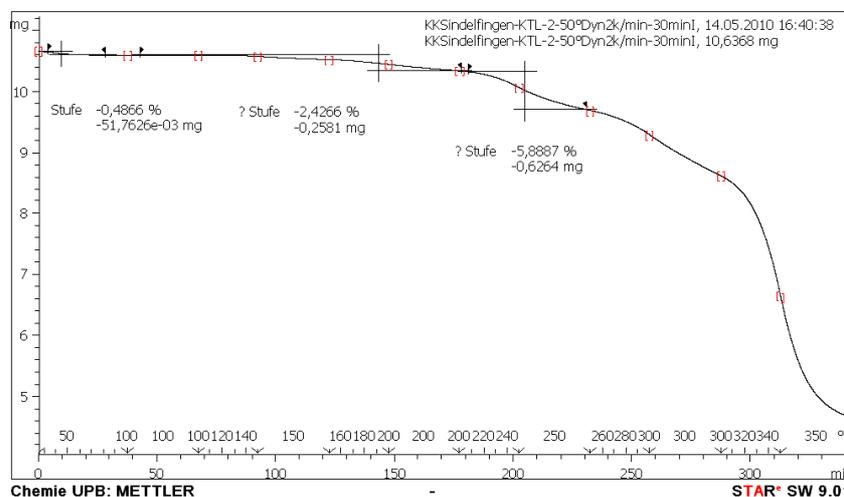


Abbildung 4.5d: TGA Stufenauswertung der Sindelfinger KTL

Wie in Abbildung 4.5d zu sehen, konnten drei Stufen der Masseabnahme bei der Sindelfinger KTL ausgewertet werden. So zeigt die 1. Stufe bis ca. 100 °C eine Gewichtsabnahme von 0,49%. Hier kann davon ausgegangen werden, dass es sich um leicht gebundenes Wasser (H_2O) handelt, das absorbiert bzw. oberflächengebunden vorliegt. Die 2. Stufe bis ca. 200 °C spiegelt den Wasseranteil wider, der in fest gebundener Form (z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen) vorliegt. Dieser Gewichtsverlust beträgt 2,43%. Bei der 3. Stufe bis ca. 250 °C ereignet sich eine Zerstörung der Polymere. Durch den Abbau der Polymere entsteht Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O), welches abgegeben und als Masseverlust detektiert wird. Dieser Verlust beträgt 5,89%. Es kann in diesem Fall kein absorbiertes bzw. fest gebundenes Wasser sein, da dieses bereits bei geringeren Temperaturen (bis 200 °C) nahezu vollständig aus dem Lack entwichen wäre.

Die gesamte Gewichtsabnahme, durch Wasserverlust und bereits beginnende Polymerzerstörung, ergibt sich aus der Addition der einzelnen Stufen. Diese beträgt 8,81%.

Um die obige Erklärung der Stufenauswertung zu bestätigen, wurde mit der Kombination von TGA und Massenspektrometrie die Abnahme der Masse genauer untersucht. Dadurch können die für die Gewichtsabnahme verantwortlichen Substanzen bestimmt werden. Stellvertretend wurde dies mit der

„Rastatter KTL“ und mit dem „klassischen Komplettlackaufbau weiß“ (siehe Anhang) durchgeführt. Das massenspektrometrische Ergebnis der „Rastatter KTL“ ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

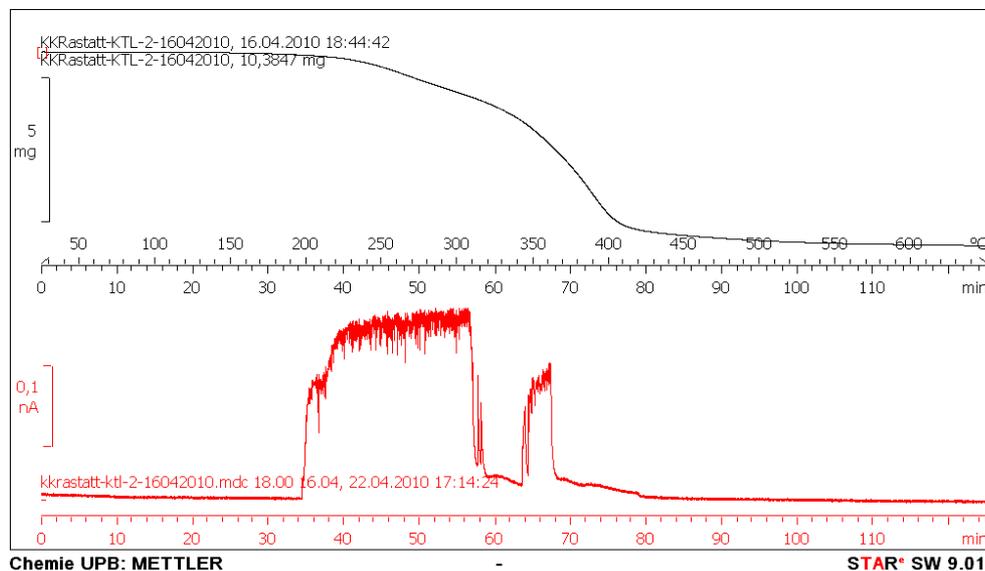


Abbildung 4.6: TGA-Massenspektrometrie der Rastatter KTL

Wie Abbildung 4.6 zeigt, sind zwei stark ausgeprägte Peaks ab 200 °C zu sehen. Da die Masse von Wasser bei 18 min (100 °C) liegt, kann die Gewichtsabnahme durch diese beiden Peaks nicht aufgrund von Wasser erfolgt sein. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass bis zu 200 °C Wasser in lockerer und fest gebundener Form aus dem freitragenden Lack entweicht.

Somit ist die Erklärung für diese Massenreduzierung durch die Zersetzung der Polymere gegeben, die aufgrund der Entstehung von Wasser und Kohlenstoffdioxid abgebaut werden.

Die folgende Tabelle zeigt zusammenfassend die Ergebnisse der TGA-Messungen der freien Lackfilme. Die entsprechenden TGA-Spektren der einzelnen freien Lackfilme sind im Anhang zu finden.

Tabelle 4.5: TGA Auswertung

Freier Film	Binde- mittel- anteil [%]	anorg. Anteil [%]	1.Stufe [%] bis 100 °C	2.Stufe [%] 100 °C- 200 °C	3.Stufe [%] ab 200 °C	<u>Masse- verlust:</u> Summe Stufen [%]	Summe H ₂ O bis 200 °C [%]
Sindelfingen KTL	85,90	14,10	-0,49	-2,43	-5,89	-8,80	-2,91
Rastatt KTL	73,88	26,12	-0,48	-0,38	0	-0,86	-0,86
Sindelfingen Komplettlackaufbau weiß	66,62	33,38	-0,92	-1,84	0	-2,75	-2,75
Sindelfingen Komplettlackaufbau silber	72,88	27,12	-0,53	-0,91	-2,33	-3,77	-1,44
Sindelfingen Komplettlackaufbau schwarz	79,01	20,99	-0,51	-1,19	-2,54	-4,25	-1,71
Rastatt Komplettlackaufbau weiß	70,41	29,59	-0,54	-2,08	0	-2,63	-2,63
Rastatt Komplettlackaufbau silber	87,62	12,38	-0,39	-1,92	-3,32	-5,63	-2,31
Rastatt Komplettlackaufbau schwarz	62,03	37,97	-0,31	-1,04	0	-1,35	-1,35

Wie Tabelle 4.5 zeigt, sind keine lackspezifischen Masseverluste erkennbar. So liegt der Masseverlust aufgrund des Wassers bis 200 °C zwischen 0,86% und 2,9% der Ausgangsmasse.

Erstaunlicherweise sind diese beiden Extremwerte bei den KTL-Filmen gemessen worden. Verglichen mit den DMA-Ergebnissen, bei denen eine Übereinstimmung der Glasübergangstemperatur T_g gemessen werden konnte, kann darauf geschlossen werden, dass die KTL-Schicht eine stark hydrophobe Lackschicht ist. So wurde in einer Publikation festgestellt, dass Wasser bei hydrophilen Polymeren eine weichmachende Wirkung hat, was sich in der Abnahme von T_g zeigt [3].

Da der hydrophobe Bindemittelanteil der KTLs sehr verschieden ist, müsste sich dieses, wenn die KTL hydrophil wäre, auch in der Wasserabsorption bemerkbar machen. Diese Vermutung scheint der hohe Masseverlust durch Wasser von 2,91% zu bestätigen. Folglich müsste die KTL-Schicht doch hydrophil sein?

Da Lackschichten jedoch Schutzwirkungen und Barriereigenschaften aufweisen müssen, ist diese angebliche Hydrophilität höchst fraglich. Der große Masseverlust durch das Wasser kommt sehr wahrscheinlich durch die unzureichende Vernetzung der „Sindelfinger KTL“ zustande. Dadurch ist eine

vermehrte Wassereinlagerung in die Beschichtung möglich, das jedoch bis 200 °C entweichen wird.

Außerdem hätte sich die unterschiedliche Wasserabsorption auch bei den EIS-Messungen, durch die Abnahme des Beschichtungswiderstands bei erfolgter Quellung, gezeigt.

Die Diskussion der „KTL-Ergebnisse“ macht deutlich, dass die Ergebnisse der verschiedenen Messmethoden zusammen betrachtet werden müssen, damit keine Fehlschlüsse aufgrund von Einzelergebnissen gezogen werden. Offensichtlich entstand der Diskussionsbedarf durch die fehlerhafte Herstellung (unzureichende Vernetzung) der KTL. Hätte eine vollständige Vernetzung der Sindelfinger KTL stattgefunden, wäre aufgrund des hohen Bindemittelanteils (der für den Vernetzungsgrad verantwortlich ist) ebenfalls der Glaszustand deutlich höher.

Dass bei der Sindelfinger KTL sogleich der größte Polymerabbau (5,89%) stattgefunden hat, kann mit der unzureichenden Vernetzung zusammenhängen, die bei der DMA-Messung festgestellt wurde. So reichen bereits geringere Temperaturen für eine vermehrte Polymerspaltung aus.

Die Lackbestandteile „Bindemittel“ und „anorganischer Anteil“ unterscheiden sich je nach Lack. Sowohl die KTLs, als auch der Sindelfinger bzw. Rastatter Lackaufbau, zeigen eine große Bandbreite von 66,6% bis 87,6% an Bindemittel. Der Bindemittelanteil ist unabhängig von der Farbe und vom Produktionsort. Das gleiche Verhalten ist bezüglich des Polymerabbaus bzw. der Wasserabsorption zu beobachten gewesen.

4.2 Zugproben

Durch die Zugversuche wird u.a. das Auftreten von inneren Spannungen während der Filmbildung imitiert. Deurwaerder et al. [56] zeigten, dass während der Trocknung (Schrumpfung) ein zugdehnbarer Stress im Film auftritt, der Auswirkung auf die Adhäsion zwischen Substrat und Lack hat.

Durch die Zugversuche werden auf das Substrat/Lack-System lineare Spannungen aufgebracht, die das System beanspruchen. Folglich kann anhand der Zugversuche bestimmt werden, wie stark die Adhäsion zwischen Substrat und Lack bzw. die Kohäsion innerhalb der Lackschichten ist. Dies bedeutet, dass anhand der Zugdehnungsversuche Rückschlüsse hinsichtlich der Haftung gezogen werden können, weshalb zu unterscheiden ist, ob sich eine Beschichtungswiderstandsabnahme bei der EIS aufgrund von Fehlstellenbildung ereignet oder aufgrund der fehlenden Haftung. Dies lässt eine Vergleichbarkeit der einzelnen Lacke zu.

Des Weiteren kann durch die Zugversuche untersucht werden, ob das Substrat einen Einfluss auf die Beschichtung hat. Da in Kapitel 4.1 die Beschichtungsparameter für die „freien“ Lacke bestimmt wurden, kann in diesem Kapitel ein Vergleich mit vorhandenem Substrat gezogen werden. So zeigten Sangaj und Malshe [3], dass das Substrat eine Orientierung der Molekülketten während der Filmbildung induzieren kann.

Die Ergebnisse der Zugproben werden in drei separaten Abschnitten behandelt: KTL, Komplettlackaufbau auf verzinktem Stahl und Komplettlackaufbau auf Aluminium. Wie bereits erwähnt ist hierbei zu beachten, dass Aluminiumsubstrate lediglich in Sindelfingen beschichtet werden, und dass die Zugproben mit zwei Zuggeschwindigkeiten (2mm/min und 200mm/min) gezogen wurden.

Ist in der Legende der Zugdiagramme „Risse schon sichtbar“ vermerkt, sind die Zugproben beim anschließenden Zug gerissen. Somit konnten für diese Züge keine EIS-Kurven aufgenommen werden.

Um den Unterschied zwischen Startzustand (Referenz) und Endzustand (nach maximal gezogener Zuglänge) zu verdeutlichen, sind die Beschichtungsparameter der Referenz und des 25mm-Zugs (bei verzinktem Stahl) bzw. des 15mm-Zugs

(für Aluminium) zusammengefasst für jede Zugprobe in entsprechenden Tabellen am Ende der jeweiligen Kapitel aufgeführt.

Abschließend werden in Kapitel 4.2.5 die Problematiken, die während der Zugprobenversuche auftraten, beschrieben. Da bei jeder Zugprobe die gleichen Schwierigkeiten relevant waren, werden sie in einem separaten Kapitel besprochen.

4.2.1 KTL auf eloverzinktem Stahl

Die folgenden beiden Abbildungen 4.7a und 4.7b zeigen je eine Sindelfinger und eine Rastatter KTL-Zugprobe, die mit der Zuggeschwindigkeit 2mm/min gedehnt wurden. Es soll vorweg genommen werden, dass deren Verhalten alle gemessenen KTL-Zugproben auf eloverzinktem Stahl widerspiegelt (unabhängig von der Zuggeschwindigkeit). Daher werden lediglich diese beiden detailliert diskutiert.

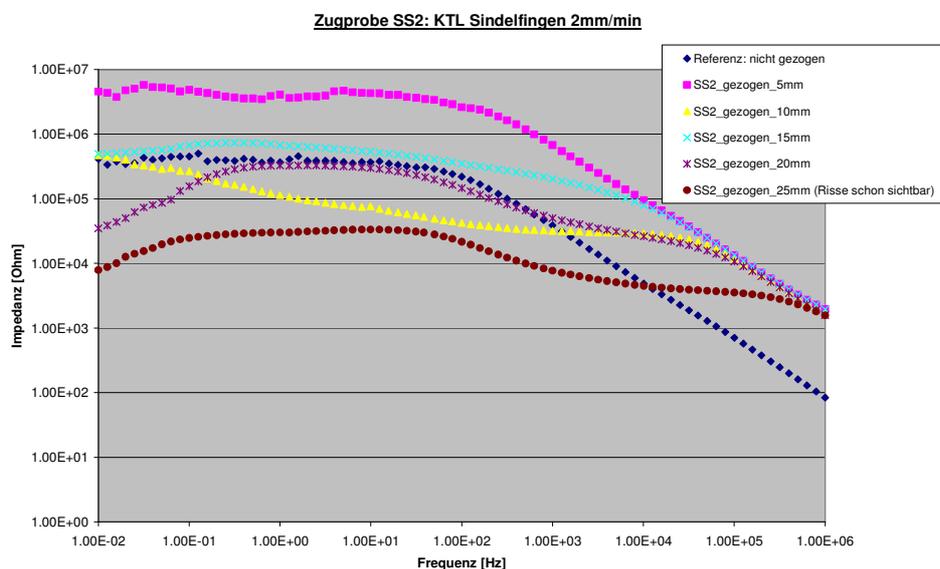


Abbildung 4.7a: Zugprobe SS2: KTL Sindelfingen 2mm/min

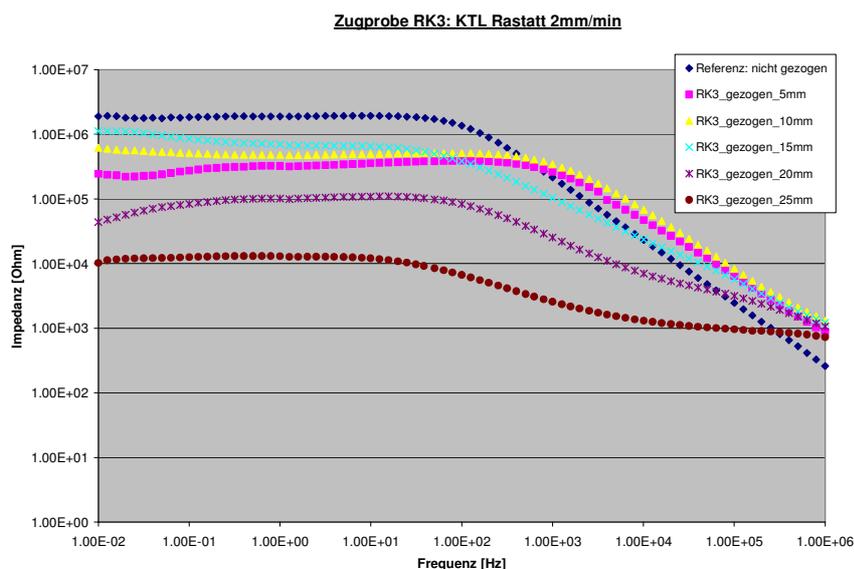


Abbildung 4.7b: Zugprobe RK3: KTL Rastatt 2mm/min

Wie in den Abbildungen 4.7a und 4.7b zu sehen ist, weisen die Stahlzugproben, die mit KTL beschichtet wurden, im Referenzzustand Beschichtungswiderstände von $10^5 \Omega$ (Sindelfingen) bis $10^6 \Omega$ (Rastatt) auf. Nach einer Publikation von Loveday et al. [68] spricht ein Wert dieser Größenordnung für eine Beschichtung mit unzureichenden Schutzeigenschaften gegenüber Korrosion.

Für den Unterschied der Beschichtungswiderstände kommt beispielsweise die Schichtdickenvariation in Frage. So stellte David Loveday et al. in seiner Publikation vom Februar 2005 [68] fest, dass die Variation der Schichtdicke die größte Fehlerquelle ist.

Bei der Sindelfinger KTL liegt sie mit durchschnittlich $33 \mu\text{m}$ etwas höher als bei der Rastatter KTL ($26 \mu\text{m}$). Eigentlich ist bei einer geringeren Schichtdicke die Wahrscheinlichkeit höher, dass es zur Fehlstellenbildung in der Beschichtung kommt, durch die der Elektrolyt bis auf das Substrat vordringen kann. Jedoch konnte bereits bei den freien Lacken festgestellt werden, dass die Vernetzung der Sindelfinger KTL nicht vollständig stattgefunden hatte (vgl. Kapitel 4.1.2). Durch die fehlende Vernetzung kann der Elektrolyt leichter bis auf das Substrat vordringen als bei einer KTL mit geringerer Schichtdicke, die jedoch vollständig vernetzt wurde.

Dass der Elektrolyt durch die Sindelfinger KTL leichter permeieren kann, widerspricht jedoch den Ergebnissen der EIS-Messung (vgl. Kapitel 4.1.1). Bei

diesen zeigte die Sindelfinger KTL mit $10^{11}\Omega$ einen höheren Beschichtungswiderstand als die Rastatter KTL ($10^8\Omega$).

Eine Erklärung für die widersprüchlichen Messergebnisse kann sein, dass verschiedene Stellen eines KTL-Films für die einzelnen Messungen benötigt werden. Da die KTL-Probe bei der DMA-Messung zerstört wird, steht diese für weitere Messungen nicht mehr zur Verfügung. Daher mussten aus einem KTL-Film verschiedene Stellen für die jeweiligen Messungen herauspräpariert werden. Folglich besteht die Möglichkeit, dass bei der DMA-Messung ein KTL-Bereich mit Fehlstellen verwendet wurde, wodurch dessen Vernetzungswert gering ist. Für die EIS-Messung könnte hingegen eine vollkommen intakte Stelle des KTL-Films verwendet worden sein. In diesem Fall scheint die Auswahl der KTL-Film Bereiche einen größeren Einfluss auf die Messergebnisse als die Schichtdicke zu haben, da diese bei der Sindelfinger und bei der Rastatter KTL nahezu identisch waren.

Werden die Beschichtungswiderstände der KTL-Proben miteinander verglichen, sind große Unterschiede zwischen den EIS-Ergebnissen der freien Lacke und denen der Zugproben zu sehen. Tendenziell sind die Beschichtungswerte der freien Lacke um 2 Größenordnungen höher als die der Zugproben.

Der Unterschied kann dadurch erklärt werden, dass das Substrat die Beschichtungswiderstände der KTL-Schicht stark beeinflusst. So zeigten Sangaj und Malshe [3] dass, abhängig von der Oberflächenpolarität des beschichteten Substrats, unterschiedliche Filmstrukturen des gleichen Polymers entstehen. Zudem verwiesen sie darauf, dass es Indizien dafür gibt, dass das Substrat eine Orientierung der Molekülketten während der Filmbildung induzieren kann.

Eine andere Begründung für die verschiedenen EIS-Messergebnisse wäre, dass die Zugproben die Serienbeschichtung durchliefen, während die freien Lacke im Labor hergestellt wurden. Innerhalb der Serienbeschichtung waren optisch sichtbare Oberflächenunterschiede des Lacks auffällig, abhängig vom „Beschichtungsplatz“ der Probe und von der Intensität des leitenden Kontakts zwischen Probe und Elektrode.

Unabhängig von den Erklärungen für die geringen Widerstandswerte der Zugproben-Referenzen, sprechen diese zusammen mit dem langen frequenzunabhängigen Plateau, für bereits zu Anfang vorhandene

Oberflächenschwachstellen. Poren, Risse und Ähnliches können vor den durchgeführten Zugdehnungen in der Beschichtung vorhanden sein, die sich in den geringen Beschichtungswiderständen zeigen. Wird eine solche Schwachstelle gezogen, führt dies zu ihrer Erweiterung. Damit liegen die Beschichtungswiderstände der maximalen Zuglänge von 25mm mit $10^3\Omega$ bis $10^4\Omega$ deutlich niedriger.

Ein weiteres Merkmal der beiden Abbildungen 4.7a und 4.7b ist, dass es keinen systematischen Abfall der Beschichtungswiderstände nach den jeweiligen Zuglängen gibt. Folglich ist es keine Ausnahme, dass die Referenzwerte unterhalb der Zugwerte liegen bzw. die nicht so stark gezogenen Zugproben (z.B. 5mm) unterhalb der Werte von den 15mm gezogenen Zugproben (vgl. Kapitel 4.2.5).

Eine mögliche Begründung aus Kapitel 4.2.5 soll vorweggenommen werden, um die Auswahl des verwendeten Ersatzschaltbilds zu begründen. Diese betrifft die Bildung von Korrosionsprodukten.

Vorhandene Fehlstellen können nach dem Zug durch Korrosionsprodukte wieder verschlossen werden, was sich in der Zunahme der Beschichtungswiderstände zeigt.

Für die Simulierung der Impedanzkurven wird das „Rebar“-Ersatzschaltbild verwendet (vgl. Kapitel 2.4.4, Abbildung 2.31). Über dieses ist es möglich, eine Anpassung zwischen 91% und 99% zu erreichen.

Die sich aus der numerischen Anpassung ergebenden Beschichtungsparameter für die Sindelfinger („SS2“) und Rastatter („RK3“) KTL-Zugprobe zeigen die Tabellen 4.6a und 4.6b.

Tabelle 4.6a: Zugprobe SS2_Beschichtungsparameter

Zugprobe SS2	Referenz	5mm	10mm	15mm	20mm	25mm
R_0 [Ω/cm^2]	17.43	1.16E+03	850	1.06E+03	640.60	2.494
R_{polar} [Ω/cm^2]	-	-	1.55E+05	3.85E+05	5.45E+04	1.42E+04
Cdl [F/ cm^2]	-	-	9.30E-07	4.75E-09	4.56E-09	3.66E-08
C_1 [F/ cm^2]	3.53E-09	1.89E-10	1.25E-10	1.32E-10	1.30E-10	9.45E-11
R_1 [Ω/cm^2]	3.64E+05	3.85E+06	3.46E+04	1.73E+05	2.43E+04	3.89E+03
Goodness of fit	93,73%	93,02%	91,15%	95,95%	73,06%	86,73%

Tabelle 4.6b: Zugprobe RK3_Beschichtungsparameter

Zugprobe RK3	Referenz	5mm	10mm	15mm	20mm	25mm
R_0 [Ω/cm^2]	0	551.4	766.2	1.00E+03	3.07E-18	888.5
R_{polar} [Ω/cm^2]	2.12E+05	229	339.1	6.53E+05	7.49E+04	9.20E+03
C_{dl} [F/cm ²]	8.29E-09	1.53E-06	5.56E-07	1.86E-09	5.89E-09	2.30E-07
C_1 [F/cm ²]	6.87E-10	2.96E-10	2.18E-10	3.12E-10	1.98E-10	2.97E-08
R_1 [Ω/cm^2]	1.68E+06	3.01E+05	4.93E+05	3.12E+04	3.99E+03	1.97E+03
Goodness of fit	99.55%	96.17%	98.12%	93.99%	91.43%	97.41%

Die Tabellen 4.6a und 4.6b enthalten die Parameter, die durch das „Rebar“-Ersatzschaltbild vorgegeben werden: den Elektrolytwiderstand R_0 , den Beschichtungswiderstand (Porenwiderstand) R_1 , die Beschichtungskapazität C_1 und den Polarisationswiderstand R_{polar} sowie die Doppelschichtkapazität C_{dl} . Der „Goodness of fit“ Wert gibt die Übereinstimmung von der Anpassung mit den gemessenen Werten in Prozent an. Je größer der Wert ist, desto exakter korrespondieren die Werte. Die Übereinstimmung setzt sich hierbei sowohl aus der Impedanzkurve als auch aus der Phasenkurve zusammen.

Beispielsweise kommen im Fall der Zugprobe RK3 die geringen „Goodness of fit“ Werte durch die fehlende Übereinstimmung mit der Phase zustande. Dies wirkt sich auf die Bestimmung der Kapazitätswerte aus, die daher nicht ideal mit dieser numerischen Anpassung simuliert werden konnten.

Wie aus den Beschichtungsparametern ersichtlich, nimmt der Porenwiderstand R_1 erwartungsgemäß nach den einzelnen Zügen bei der Rastatter Zugprobe RK3 kontinuierlich ab. Bei der Sindelfinger Zugprobe SS2 ist dies nicht der Fall. Nach den Zügen ist ein Wechsel zwischen Ab- und Zunahme des Beschichtungswiderstands zu beobachten. Dennoch hat auch bei SS2 ein Abfall von R_1 im Endzustand (25mm-Zug) verglichen zum Referenzzustand von 2 Größenordnungen stattgefunden.

Die Beschichtungskapazität C_1 nimmt bei RK3 vom Referenzzustand bis zum 25mm-Zug von 10^{-10}F zu 10^{-8}F zu. Dies lässt sich dadurch erklären, dass C_1 proportional zum Kehrwert der Schichtdicke ist und folglich die Schichtdicke bei RK3 durch die Zugdehnung abnimmt.

Einen weiteren starken Einfluss auf die Kapazität einer Beschichtung übt deren Wasseraufnahme aus. Folglich stellten Li et al. [5] fest, dass die Kapazität durch Immersion der Beschichtung in Wasser ansteigt. Bei dieser, als Quellung bekannte Vorgang, hat das Wasser eine Art plastifizierende Wirkung auf das Polymer, wodurch die Permeabilität der Beschichtung erhöht wird, was sich wiederum in der Abnahme des Beschichtungswiderstands R_1 zeigt. Diese Beobachtung trifft auf die Rastatter KTL-Zugprobe RK3 zu.

Bei der Sindelfinger KTL-Zugprobe hingegen nimmt C_1 vom Referenzzustand zum 25mm-Zug ab. Eine Erklärung könnte die bei der DMA-Messung festgestellte unzureichende Vernetzung sein. Dadurch stehen zwar vermehrt Hohlräume für die Wassereinlagerung zur Verfügung, die aber gegebenenfalls weniger fest das Wasser binden können, das wiederum zu keiner Quellung (Kapazitätzunahme) der Sindelfinger KTL führt. Zudem kann es sein, dass aufgrund der fehlenden Vernetzung, die Schichtdicke durch die Züge nicht in dem Maß abnimmt, da die Dehnung zu keinen Brüchen in der Vernetzung führt (eher „elastisches“ Verhalten der KTL).

Werden zudem noch die TGA-Ergebnisse in Betracht gezogen, wurde bei der Sindelfinger KTL ein höherer Bindemittelanteil festgestellt als bei der Rastatter KTL. Die größere Menge an hydrophoben Bindemittel könnte ebenfalls eine verminderte Wasserabsorption erklären.

Nach Loveday et al. [48] halten sich typische Beschichtungskapazitäten im Bereich von 0,1nF bis 1nF auf. Diese Werte sind vom untersuchten Material und dessen Dicke abhängig. Die hier gemessenen Beschichtungskapazitäten liegen ungefähr in dem erwähnten Bereich.

Wird die Beschichtungskapazität C_1 mit der Doppelschichtkapazität C_{dl} verglichen, muss die Doppelschichtkapazität C_{dl} nach Loveday et al. [48] um ca. 3 Größenordnungen höher liegen. Dort angegebene C_{dl} -Werte belaufen sich auf ca. 10 μ F bis 40 μ F. Dies stimmt zum größten Teil mit den C_{dl} -Ergebnissen der beiden Zugproben überein.

Da nach Bastos et al. [61] die Doppelschichtkapazität der Kontaktfläche Elektrolyt/Substrat zugehörig ist, kann C_{dl} als Delaminationsmaß gesehen

werden. Folglich würde ein hoher Cdl-Wert für eine große Kontakt- bzw. Delaminationsfläche stehen. Dies bezüglich stellte er fest, dass Cdl mit zunehmender Dehnung ansteigt. Diese Beobachtung konnte bei beiden Zugproben jedoch nicht bestätigt werden. Eine Bestätigung hingegen kann für die Aussage, dass Cdl erst bei $R_1 < 10^7 \Omega$ sichtbar wird, für beide Zugproben gegeben werden.

Des Weiteren wird für den Polarisationswiderstand R_{polar} ein Wert von ca. 5000Ω angegeben [48]. Dieser Bereich trifft für die Zugprobe SS2 relativ genau zu. RK3 hingegen zeigt eine breite Streuung der R_{polar} -Werte von minimal 230Ω bis maximal $6,5 \cdot 10^5 \Omega$.

4.2.2 KTL auf Aluminium

Die folgenden zwei Abbildungen zeigen die mit KTL beschichteten Aluminiumzugproben. Es ist sowohl eine Zugprobe, die mit 2mm/min, als auch eine, die mit 200mm/min gezogen wurde, aufgeführt.

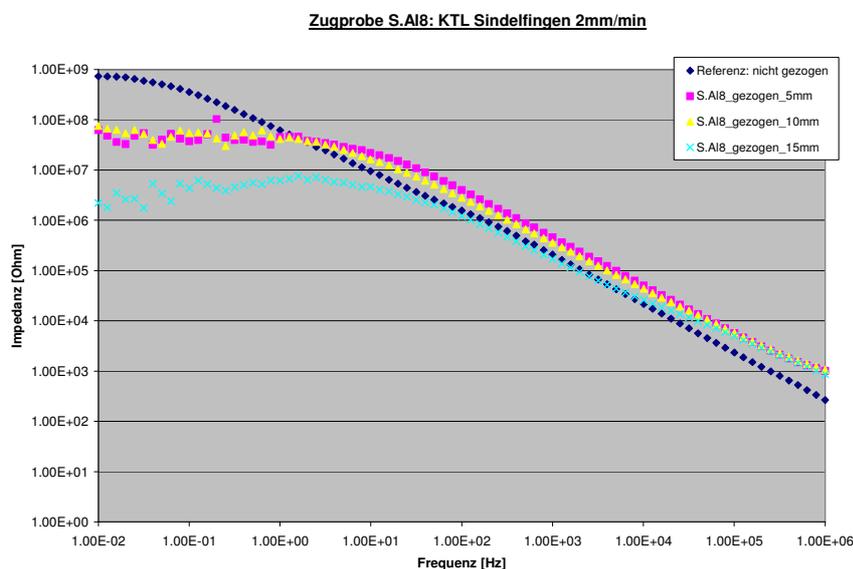


Abbildung 4.8a: Zugprobe S.Al8: KTL Sindelfingen 2mm/min

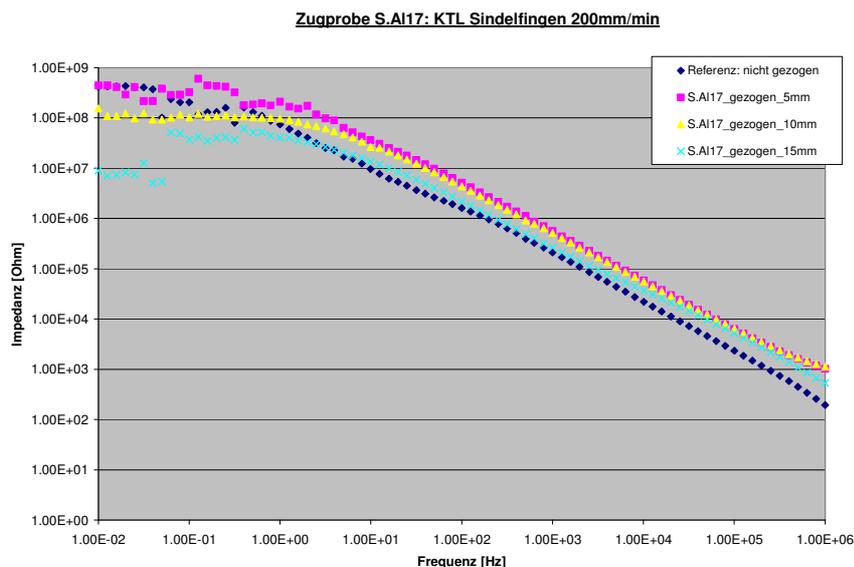


Abbildung 4.8b: Zugprobe S.AI17: KTL Sindelfingen 200mm/min

Wie in den Abbildungen 4.8a und 4.8b zu sehen, liegen die Beschichtungswiderstände der Referenz mit $10^8\Omega$ bis $10^9\Omega$ deutlich höher als die der Stahlzugproben (ca. $10^6\Omega$). Bei alleiniger KTL-Beschichtung auf Aluminium kann von einer Beschichtung mit intakten Schutzeigenschaften gegenüber Korrosion gesprochen werden [68]. Die höheren Referenzwiderstände können bei Aluminium aber auch in dessen Fähigkeit liegen, eine Passivschicht auszubilden. So bildet sich auf einer Aluminiumoberfläche sofort eine Oxidschicht (in Verbindung mit Luftsauerstoff), die eine zusätzliche Barrierewirkung gegenüber dem Elektrolyten haben kann.

Ebenfalls wie bei den Stahlzugproben liegen die Beschichtungswiderstände R_1 der Referenz teilweise unterhalb der Widerstandswerte nach erfolgtem Zug. Eine Abstufung von R_1 nach den jeweiligen Zuglängen ist nicht deutlich ausgeprägt. Im Hinblick auf die Zuggeschwindigkeit konnte auch bei den Aluminiumzugproben kein Unterschied festgestellt werden.

Folgende Tabelle 4.7 zeigt die Beschichtungswerte für die Aluminium KTL-Zugproben aus der Simulation mit dem „Rebar“-Ersatzschaltbild.

Tabelle 4.7: Zusammenfassung_Beschichtungsparameter der Aluminium KTL-Zugproben

Sindelfingen_Alu_KTL_2mm/min		
	Referenz	15mm
R_0 [Ω/cm^2]	0.012	207.4
R_{polar} [Ω/cm^2]	3.87E+04	3.42E+06
C_{dl} [F/cm^2]	2.74E-09	6.46E-10
C_1 [F/cm^2]	1.51E-09	3.00E-10
R_1 [Ω/cm^2]	5.96E+08	4.03E+04

Die Diskussion der in Tabelle 4.7 enthaltenen Beschichtungsparameter soll kurz gehalten werden, da dessen Beurteilung im Vergleich mit den eloverzinkten KTL-Stahlzugproben interessanter ist (Kapitel 4.2.2.1).

Es soll lediglich festgehalten werden, dass der Beschichtungswiderstand nach Erwartung abnimmt und die Beschichtungskapazität sich ebenfalls verringert. Erstaunlicherweise sind keine Größenunterschiede zwischen C_1 und C_{dl} zu sehen. Der Polarisationswiderstand liegt hingegen nahezu im erwarteten Bereich um die 5000 Ω [48].

4.2.2.1 Vergleich der KTL-Zugproben

Die folgenden beiden Tabellen sollen in einer Übersicht die Unterschiede zwischen den eloverzinkten Stahlzugproben und den Aluminiumzugproben, die mit KTL beschichtet wurden, zeigen. Verglichen werden die EIS-Messungen der Referenzen mit denen der jeweils maximalen Zuglängen.

Tabelle 4.8a: Zusammenfassung_Beschichtungsparameter der eloverzinkten Stahl KTL-Zugproben

Sindelfingen_eloverz. Stahl_KTL_2mm/min			Rastatt_eloverz. Stahl_KTL_2mm/min		
Zugprobe SS2	Referenz	25mm	Zugprobe RK3	Referenz	25mm
R_0 [Ω/cm^2]	17.43	2.494	R_0 [Ω/cm^2]	0	888.5
R_{polar} [Ω/cm^2]	-	1.42E+04	R_{polar} [Ω/cm^2]	2.12E+05	9.20E+03
C_{dl} [F/cm ²]	-	3.66E-08	C_{dl} [F/cm ²]	8.29E-09	2.30E-07
C_1 [F/cm ²]	3.53E-09	9.45E-11	C_1 [F/cm ²]	6.87E-10	2.97E-08
R_1 [Ω/cm^2]	3.64E+05	3.89E+03	R_1 [Ω/cm^2]	1.68E+06	1.97E+03
Goodness of fit	93,73%	86,73%	Goodness of fit	99.55%	97.41%

Tabelle 4.8b: Zusammenfassung_Beschichtungsparameter der Aluminium KTL-Zugproben

Sindelfingen_Alu_KTL_2mm/min		
	Referenz	15mm
R_0 [Ω/cm^2]	0.012	207.4
R_{polar} [Ω/cm^2]	3.87E+04	3.42E+06
C_{dl} [F/cm ²]	2.74E-09	6.46E-10
C_1 [F/cm ²]	1.51E-09	3.00E-10
R_1 [Ω/cm^2]	5.96E+08	4.03E+04

Eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Beschichtungsparameter ist in den jeweiligen Kapiteln nachzulesen. Die „auffälligen“ Unterschiede der Tabellen 4.8a und 4.8b sollen jedoch kurz festgehalten werden:

Tabelle 4.8a zeigt, dass nur für die Referenzmessung der „Sindelfinger KTL“-Zugproben das „Randles“-Ersatzschaltbild ausreicht, um eine Simulationsgenauigkeit von ca. 94% zu erreichen. Für die anderen Messungen muss das „Rebar“-Ersatzschaltbild angewandt werden. Dieses deutet auf bereits stattfindende Korrosionsvorgänge hin.

Der Beschichtungswiderstand R_1 nimmt beim Sindelfinger und Rastatter Lackaufbau um 2-3 Größenordnungen nach maximaler Zuglänge ab. Beide Referenzwerte sind jedoch schon zu Anfang mit $10^5\Omega$ bis $10^6\Omega$ relativ gering. Die Beschichtungskapazität nimmt nach Maximalzug beim Sindelfinger Lackaufbau

um 2 Größenordnungen ab, während sie beim Rastatter Lackaufbau um 2 Größenordnungen ansteigt. Dieser Anstieg ist beim Rastatter Lackaufbau auch bei der Doppelschichtkapazität C_{dl} zu sehen. Der Polarisationswiderstand fällt hingegen um 2 Größenordnungen.

Ein Vergleich der R_1 -Werte mit Tabelle 4.8b zeigt, dass die Aluminiumzugproben einen deutlich höheren Beschichtungswiderstand im Referenzzustand aufweisen. Dies kann mit der Eigenschaft des Aluminiums, eine Passivschicht auszubilden, zusammenhängen.

Nach maximaler Zuglänge hingegen fand ein starker Abfall um 4 Größenordnungen auf ca. $10^4 \Omega$ statt, somit ein deutlich größerer Abfall als bei den Stahlzugproben. Die Beschichtungskapazität C_1 der Aluminiumzugproben liegt in dem Bereich von den Stahlzugproben. Es ist lediglich feststellbar, dass diese Werte nahezu identisch mit denen der Doppelschichtkapazität sind, wobei C_{dl} eigentlich um ca. 3 Größenordnungen größer als C_1 sein sollte. Der Polarisationswiderstand R_{polar} nimmt ebenfalls gegen Erwartungen von $10^4 \Omega$ auf $10^6 \Omega$ zu.

Da R_{polar} und C_{dl} zusammenhängende Parameter sind, die erst sichtbar werden, wenn der Elektrolyt mit dem Substrat in Kontakt kommt, kann davon ausgegangen werden, dass die Simulation dieser beiden nicht erfolgreich stattgefunden hatte.

4.2.3 Komplettlackaufbau auf eloverzinktem Stahl

Jede Art von Zugprobe wurde dreimal hergestellt, um eine statistische Auswertung zu ermöglichen. Es soll vorweg genommen werden, dass es nicht gelungen ist, die Zugproben eines Typs identisch herzustellen. Folglich wurde durch die gemessenen EIS-Spektren eine Vielzahl an unterschiedlichem „Verhalten“ der einzelnen Zugproben nach erfolgter Zuglängendehnung beobachtet.

Um einen Eindruck des Verhaltens der Zugproben zu bekommen, werden ausgewählte EIS-Spektren diskutiert. Diese spiegeln die Gesamtheit des unterschiedlichen Verhaltens wider. Es soll bereits jetzt darauf hingewiesen werden, dass ein bestimmtes Verhalten der Zugproben unabhängig von der Farbe, dem Lackaufbau und der Zuggeschwindigkeit auftrat. Die nicht hier aufgeführten EIS-Spektren sind im Anhang zu finden, wobei deren Verhaltensmuster in diesem Kapitel vertreten ist.

4.2.3.1a Komplettlackaufbau weiß

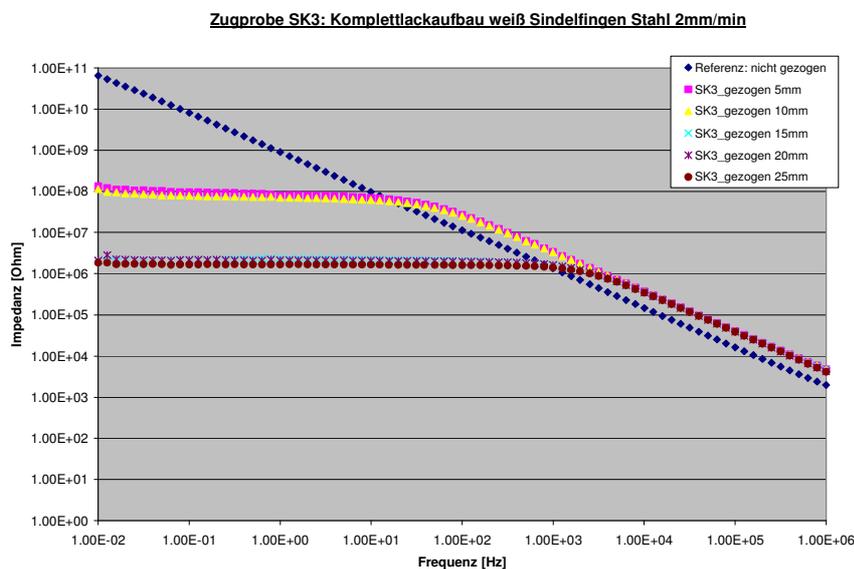


Abbildung 4.9a: Zugprobe SK3: Lackaufbau weiß Sindelfingen, verz. Stahl 2mm/min

Abbildung 4.9a zeigt eine deutliche Abnahme der Beschichtungswiderstände nach den Zuglängen. Bei dieser Zugprobe fallen die Zuglängen von 5mm und 10mm sowie die von 15mm, 20mm und 25mm zusammen. Der Referenzwiderstand von $10^{11}\Omega$ spiegelt einen Wert wider, der bei einer intakten Beschichtung erwartet wird [68]. Eine Erklärung für den Abfall der Beschichtungswiderstände kann sein, dass

sich in der Beschichtung schon von Beginn an Fehlstellen befinden, die durch den Zug vergrößert werden bzw. sich Fehlstellen nach dem Zug entwickelt haben. Diese Beobachtung, dass Brüche und Deadhäsionsvorgänge mit dem Dehnungsstress ansteigen, machte auch Bastos et al. [61].

Insgesamt hat sich ein Abfall des Beschichtungswiderstands um 5 Größenordnungen auf $10^6\Omega$ (bei maximaler Zuglängenbeanspruchung von 25mm) ereignet.

Die Beschichtungsparameter der Zugprobe SK3 sind in Tabelle 4.9 als Ergebnisse der numerischen Anpassung mit dem „Randles“-Ersatzschaltbild aufgeführt.

Tabelle 4.9: Zugprobe SK3_Beschichtungsparameter

Zugprobe SK3	Referenz	5mm	10mm	15mm	20mm	25mm
R_1 [Ω/cm^2]	2.47E+11	8.27E+07	7.05E+07	2.09E+06	2.05E+06	1.64E+06
R_0 [Ω/cm^2]	2.59E-10	5.33E-10	1.44E-09	1.06E+03	225.5	125.6
C_1 [F/ cm^2]	1.57E-10	4.57E-11	4.60E-11	4.23E-11	4.26E-11	4.24E-11
Goodness of fit	91.51%	97.12%	97,45%	99,20%	99.43%	99.70%

Tabelle 4.9 zeigt die Beschichtungsparameter der Zugprobe SK3. Der „Goodness of fit“ Wert gibt die Übereinstimmung der numerischen Anpassung mit dem gemessenen EIS-Spektrum für die Impedanz und für die Phase an. Je höher der Wert ist, desto größer ist die Übereinstimmung. Der vergleichsweise geringe „Goodness of fit“ Wert bei der Referenz kommt durch die schlechte Übereinstimmung mit der Phase zustande.

Der Beschichtungswiderstand R_1 nimmt stufenförmig ab. Der 5mm- und 10mm-Zug liegt auf einer Stufe sowie die Züge von 15mm bis 25mm. Die Beschichtungswiderstände der zweiten Stufe befinden sich knapp unterhalb des Grenzwerts $10^7\Omega$, der zwischen einer intakten und einer defekten Schutzschicht unterscheiden lässt [68]. Folglich nimmt die Schutzeigenschaft der Zugprobe SK3 durch die Dehnung des Lacks deutlich ab.

Die Beschichtungskapazität C_1 verändert sich lediglich von der Referenz ($1,57 \cdot 10^{-10}\text{F}$) zu den Zügen (ca. $4 \cdot 10^{-11}\text{F}$). Diese Abnahme erfolgte bereits nach dem 5mm-Zug und änderte sich anschließend fast nicht mehr. Durch die Züge wäre eigentlich eine Zunahme der Kapazität zu erwarten gewesen.

Diese Erwartung wird durch die folgenden beiden Erklärungen begründet. Zum einen verhält sich die Kapazität im Hochfrequenzbereich umgekehrt proportional zur Schichtdicke des Lacks, die durch die Zuglängendehnung tendenziell abnehmen müsste.

Zum anderen ist die Kapazität ein Maß für die mögliche Wasserabsorption. Da durch die Züge vermehrt Fehlstellen in der Beschichtung auftreten, könnte angenommen werden, dass sich in diese ebenfalls vermehrt Wasser einlagert, wodurch die Kapazität ansteigen müsste.

Dennoch, wie bereits erwähnt, kam es zu keiner Kapazitätzunahme. Eine mögliche Begründung kann sein, dass unterschiedliche Elektroden für die einzelnen Messungen verwendet wurden, wodurch eine gewisse Streuung der Ergebnisse zustande kommt.

Eine andere Erklärung für die Kapazitätsabnahme könnte ein zunehmender Adhäsions- bzw. Kohäsionsverlust sein. Folglich würde die Vernetzung innerhalb der Schichten bzw. die Haftung von Lack zum Substrat abnehmen. Aus einer „feinen“ Vernetzung, in die sich Wasser einlagern kann und „fest gehalten“ wird, wird eine „grobmaschige“ Vernetzung, in die zwar vermehrt Wasser eingelagert werden kann, aber dafür das Wasser weniger „fest halten“ kann.

Die „Adhäsionsproblematik“ spielte bei den Zugproben tatsächlich eine große Rolle (siehe Abbildung 4.15) und trat nicht selten auf.

Dennoch muss in diesem Fall durch weitere Untersuchungen die Ursache für die Kapazitätsabnahme geklärt werden.

Ein anderes Verhalten zeigt der klassische Komplettlackaufbau weiß (Abbildung 4.9b).

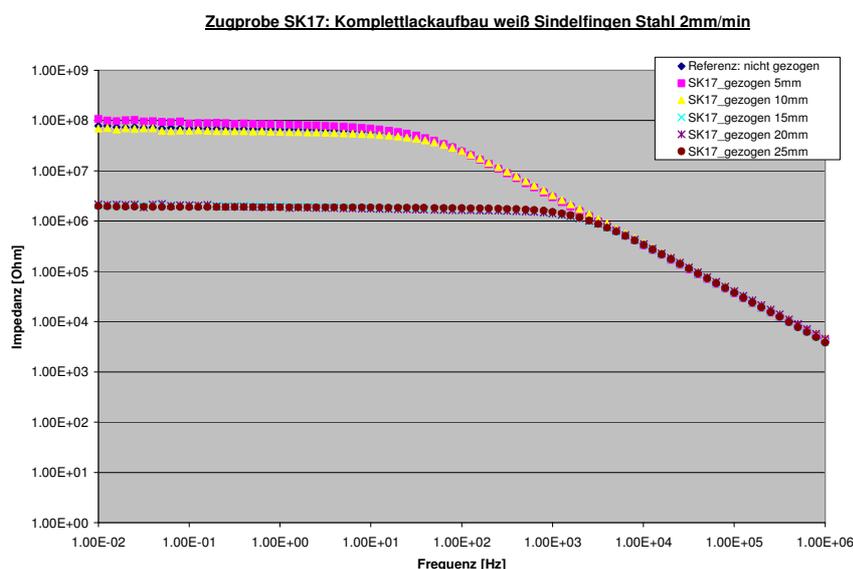


Abbildung 4.9b: Zugprobe SK17: Lackaufbau weiß Sindelfingen, verz. Stahl 2mm/min

Die Abbildung 4.9b zeigt schon zu Beginn der Zugversuche („Referenz“) einen deutlich niedrigeren Beschichtungswiderstand R_1 von $10^8 \Omega$. Dieser wurde bei der vorhergehende Zugprobe SK3 (Abbildung 4.9a) erst nach den Zügen von 5mm bis 25mm erreicht. Dies spricht dafür, dass die Zugprobe SK17 bereits im unbelasteten Zustand einen fehlerhaften Komplettlackaufbau besitzt. Die Abstufung zwischen den Zuglängen 5mm und 10mm (liegen auf Referenzkurve) und 15mm bis 25mm Zuglänge kann wie folgt erklärt werden.

Die für die im Referenzzustand bereits vorhandene Oberflächenschädigung kann durch die 5mm bzw. 10mm Dehnung nicht so vergrößert werden, dass dies im EIS-Spektrum sichtbar wird. Dies zeigt, wie groß die Oberflächenschädigung schon von Beginn an sein musste. Ab 15mm ist hingegen ein Effekt sichtbar. R_1 fällt um 2 Größenordnungen, wodurch darauf zu schließen ist, dass die Oberflächenschädigung messbar vergrößert wurde.

Eine andere Erklärung für dieses Verhalten könnte die Bildung von Korrosionsprodukten sein, die erst ab der 15mm-Dehnung nicht mehr ausreicht, um die Fehlstellen zusetzen zu können (vgl. Kapitel 4.2.5).

In der folgenden Abbildung 4.9c ist der gleiche Lackaufbau mit einer Zuggeschwindigkeit von 200mm/min zu sehen. Dieser Vergleich soll es ermöglichen, die Auswirkung der Zuggeschwindigkeit zu beurteilen.

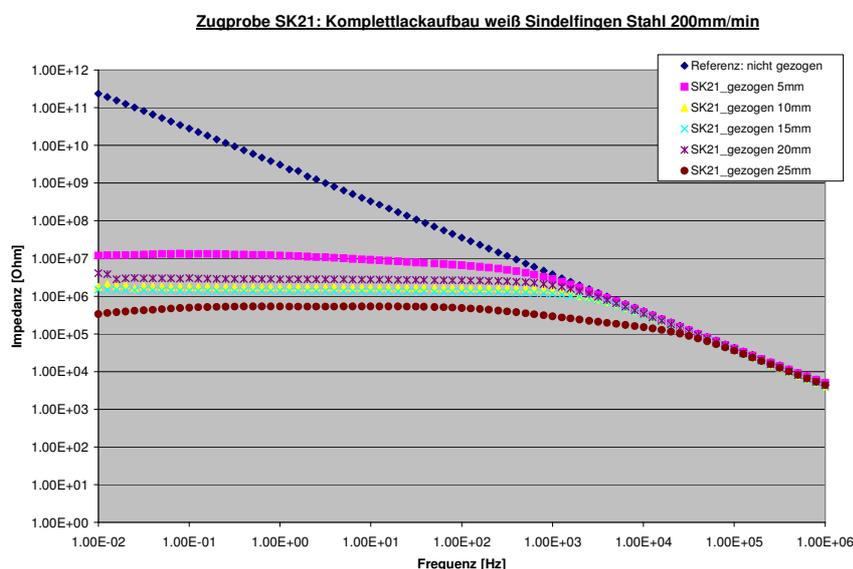


Abbildung 4.9c: Zugprobe SK21: Lackaufbau weiß Sindelfingen, verz. Stahl 200mm/min

In Abbildung 4.9c ist deutlich sichtbar, dass sich die größte Abnahme des Beschichtungswiderstands bereits nach dem ersten Zug (von $10^{11}\Omega$ bzw. $10^{12}\Omega$ auf $10^7\Omega$) ereignet hat. Die Abnahme von vier Größenordnungen vergrößert sich bis zur maximalen Zuglänge von 25mm nur noch um ca. eine Größenordnung auf $10^5\Omega$ bzw. $10^6\Omega$. Die Reihenfolge nach den erfolgten Zügen ist annähernd gegeben. Dass bereits nach dem ersten Zug von 5mm die größte Abnahme des Beschichtungswiderstands zu sehen ist, kann dadurch erklärt werden, dass die Zuggeschwindigkeit dem Lacksystem keine Möglichkeit lässt, auf diese Beanspruchung elastisch zu reagieren. Folglich werden bei einer Zuggeschwindigkeit von 200mm/min so starke Lackbeschädigungen bzw. Lackfehlstellen verursacht, die sich nicht mehr regenerieren können.

Aufgrund dieser bereits zu Anfang schon verursachten Schädigung zeigen die weiteren Zuglängen keinen großen Effekt mehr. Es kann angenommen werden, dass es sich in diesem Fall um eine Erweiterung bereits vorhandener Fehlstellen handelt und weniger um „neu“ zugefügte Fehlstellen.

Eine andere Erklärung, weshalb die weiteren Züge keinen so großen Einfluss auf den Beschichtungswiderstand haben, hängt mit der Adhäsion zwischen Substrat

und Beschichtung zusammen. Folglich kann bereits durch den ersten Zug ein starker Adhäsionsverlust verursacht worden sein. Erfährt die Zugprobe anschließend weitere Züge, haben diese auf die Beschichtungswiderstände keinen starken Einfluss mehr, da der Lack auf dem Substrat der Dehnung, aufgrund fehlender Adhäsion, keinen Widerstand mehr leistet. Auf diese Theorie wird in Kapitel 4.2.5 detaillierter eingegangen.

Bei der Zugprobe SK21 ist zu beachten, dass es sich bei diesem Verhalten hinsichtlich der Zuggeschwindigkeit um einen Einzelfall handelt. Dennoch wurde sie zur Vollständigkeit aufgeführt.

4.2.3.1b Komplettlackaufbau silber

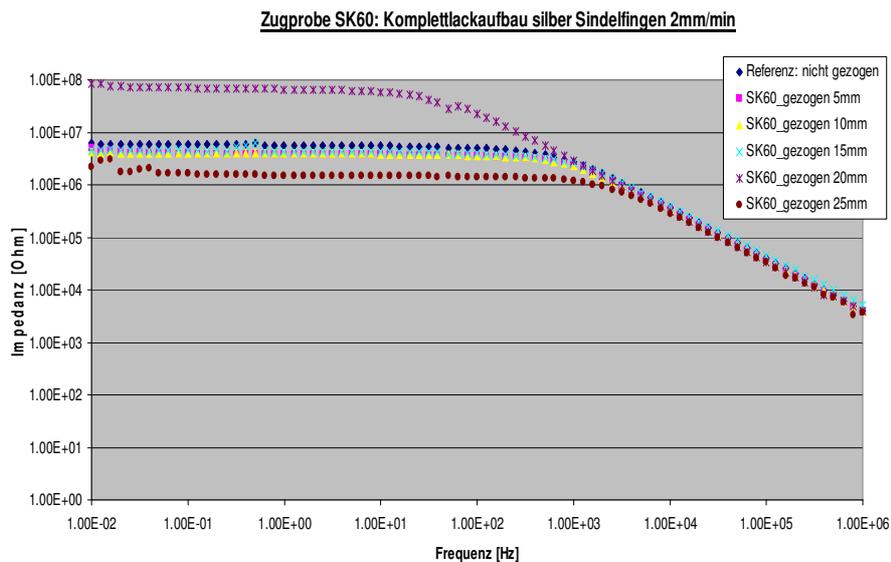


Abbildung 4.10: Zugprobe SK60: Lackaufbau silber Sindelfingen, verz. Stahl 2mm/min

Wie in Abbildung 4.10 zu sehen, unterscheidet sich das Verhalten der Zugprobe SK60 lediglich darin, dass die Beschichtungswiderstände der Referenzkurve unterhalb der der Züge liegen. Bereits der Referenzzustand ist mit einem Beschichtungswiderstand von $<10^7 \Omega$ der einer Beschichtung mit unzureichenden Schutzeigenschaften.

4.2.3.1c Komplettlackaufbau schwarz

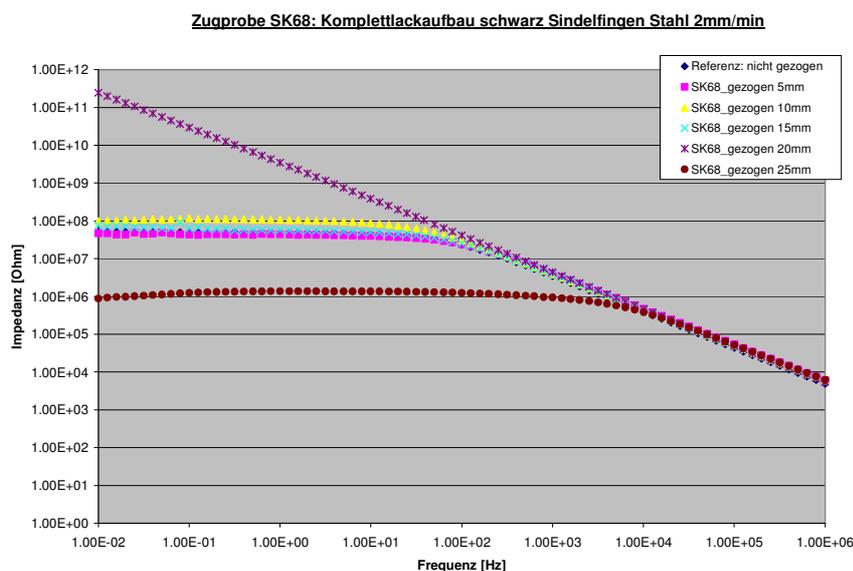


Abbildung 4.11: Zugprobe SK68: Lackaufbau schwarz Sindelfingen, verz. Stahl 2mm/min

Auf den ersten Blick zeigt Abbildung 4.11 keinen großen Unterschied zur Abbildung 4.9a. Wird die Abbildung jedoch genauer betrachtet, so ist feststellbar, dass die Referenz einen Beschichtungswiderstand von $10^8 \Omega$ hat, während nach einem Zug von 20mm der Beschichtungswiderstand angestiegen ist (ca. $5 \cdot 10^{11} \Omega$).

Jedoch ist bei der Zugprobe SK68 eine Reihenfolge der Abstufung nach erfolgtem Zug sichtbar. Folglich liegt nach maximaler Zuglänge von 25mm der Widerstandswert zwischen $10^6 \Omega$ und $10^7 \Omega$, während die der Zuglängen von 5mm bis 15mm bei ca. $10^8 \Omega$ liegen. Eine mögliche Begründung, weshalb der Beschichtungswert R_1 der Zuglängen von 20mm die Größe einer intakten Beschichtung zeigt und damit oberhalb der Kurven geringerer Zuglängen liegt, kann sein, dass sich Korrosionsprodukte gebildet haben. Im Detail bedeutet dies, dass aufgrund der Ruhezeit zwischen den Zügen gebildete Korrosionsprodukte die Möglichkeit haben, bestehende Lackfehlstellen zu verschließen und dadurch eine intakte Beschichtung zu imitieren.

4.2.3.2 Zusammenfassung der Komplettlackaufbauten (verz. Stahlsubstrat)

Eine Gegenüberstellung der Zugproben-Ergebnisse der Komplettlackaufbauten auf eloverzinktem Stahl ermöglicht Tabelle 4.10. Um einen großen Unterschied zu erreichen, erfolgt lediglich der Vergleich zwischen der Referenz und der maximalen Zuglänge (25mm). Da dieses Verhalten unabhängig von der Zuggeschwindigkeit ist, sind die Ergebnisse für 2mm/min dargestellt.

Tabelle 4.10: Zusammenfassung Beschichtungsparameter Zugproben (verzinktes Stahlsubstrat)

Sindelfingen_verzinkter Stahl_2mm/min			Rastatt_verzinkter Stahl_2mm/min		
R ₁ [Ω/cm ²]	Referenz	25mm	R ₁ [Ω/cm ²]	Referenz	25mm
weiß	5.67E+11	8.10E+06	weiß	1.63E+11	1.26E+07
silber	5.91E+07	1.31E+06	silber	1.73E+11	2.37E+07
schwarz	5.57E+07	1.81E+06	schwarz	2.75E+11	2.11E+07
C ₁ [F/cm ²]	Referenz	25mm	C ₁ [F/cm ²]	Referenz	25mm
weiß	1.48E-10	4.56E-11	weiß	3.93E-11	5.75E-11
silber	4.74E-11	4.37E-11	silber	6.36E-11	4.70E-11
schwarz	4.34E-11	3.56E-11	schwarz	6.39E-11	5.00E-11

Wie in Tabelle 4.10 zu sehen, liegen die Beschichtungswiderstände R₁ aller Rastatter Zugproben und der Sindelfinger Zugprobe (weiß) mit 10¹¹Ω im Bereich für Beschichtungen mit intakten Schutzeigenschaften gegenüber Korrosion.

Der Sindelfinger Komplettlackaufbau in den Farben silber und schwarz hatte bereits im Referenzzustand einen deutlich geringeren R₁-Wert (10⁷Ω). Diese beiden liegen im Bereich für Beschichtungen mit unzureichenden Schutzfunktionen [68].

Nach dem 25mm-Zug ist deren R₁-Wert-Abnahme von nur 1 Größenordnung jedoch sehr gering. Die Komplettlackaufbauten mit intakten Schutzeigenschaften zeigen einen deutlich größeren Abfall der Beschichtungswiderstände von 4 bis 5 Größenordnungen.

Eine mögliche Begründung für die unterschiedliche Auswirkung der Zuglängendehnung kann sein, dass bei dem silbernen und schwarzen Sindelfinger Komplettlackaufbau bereits im Referenzzustand vermehrt Lackfehlstellen vorhanden waren. Folglich würde sich der Lack aufgrund der Fehlstellen beim 25mm-Zug noch „elastisch“ verhalten, d.h. es würden durch die Dehnung keine bzw. wenig Brüche im Lack verursacht werden.

Eine andere Begründung könnte eine fehlerhafte Adhäsion zwischen Substrat und Lackaufbau sein. Diese Problematik ist in Kapitel 4.2.5 detailliert beschrieben.

Unabhängig von den Begründungen belegen die Widerstandswerte, dass bereits im Referenzzustand die beiden Beschichtungen nicht intakt sind.

Dennoch wird ein R_1 -Wert von $10^6 \Omega$ nach der 25mm-Dehnung bei keiner Zugprobe unterschritten.

Die Beschichtungskapazität C_1 ist mit 10^{-10}F bis 10^{-11}F bei allen Referenzen und den 25mm-Zuglängen relativ konstant.

4.2.4 Komplettlackaufbau auf Aluminium

Die folgenden drei Abbildungen zeigen den Sindelfinger Komplettlackaufbau auf Aluminium in der Farbe silber. Es wird dieser Komplettlackaufbau im Detail beschrieben, da sich in seinem Verhalten der Aluminium-Komplettlackaufbau weiß und schwarz wiederfinden lässt.

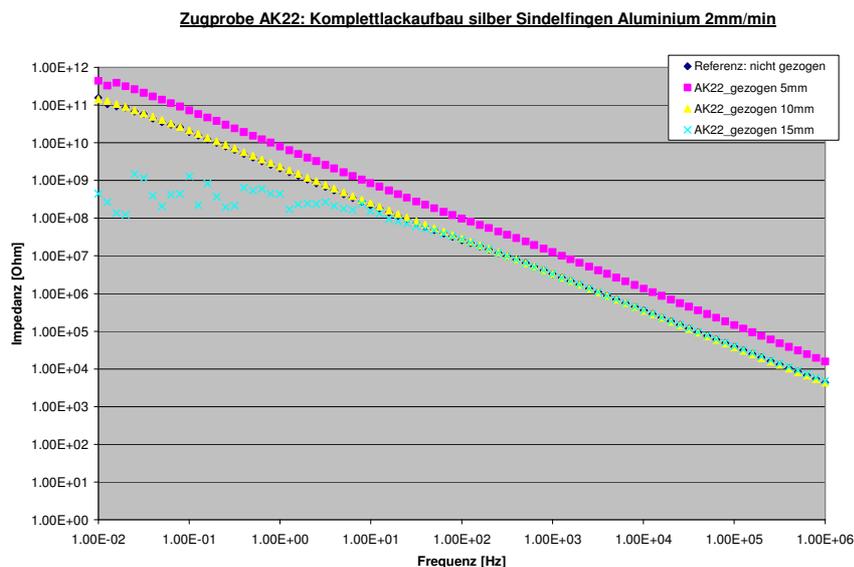


Abbildung 4.12a: Zugprobe AK22: Lackaufbau silber Sindelfingen, Alu_2mm/min

Wie in Abbildung 4.12a zu sehen, erfolgt erst ab einer Zuglänge von 15mm ein Abfall der Widerstandswerte auf $10^8 \Omega$ bzw. $10^9 \Omega$. Dass die Kurve des 5mm-Zugs oberhalb der Referenz und der des 10mm-Zugs liegt, kann durch die in Kapitel 4.2.5 aufgeführten Fehlerquellen verursacht werden. Dass Korrosionsprodukte die Fehlstellen schließen und daher die 5mm-Kurve über der 10mm-Kurve liegt, ist eher unwahrscheinlich. Um Aluminium korrodieren zu lassen, sind stärkere äußere

Einflüsse als die reine Ruhezeit zwischen den einzelnen Zügen nötig (vgl. CASS-Test mit Essigsäure für Aluminiumkorrosion und KWT-D-Test mit NaCl für Stahlsubstrate).

Auffällig in dieser Abbildung sind die sprunghaften Änderungen der Beschichtungswiderstände des 15mm-Zugs. Diese Sprünge können mit dem Gamry-Messsystem zusammenhängen. Dieses besitzt für jeden Frequenzbereich einen sogenannten Frequenzfilter. Übersteigt die für die Messung benötigte Frequenz dessen Bereich, so kommt ein anderer Filter zum Einsatz. Beim Wechsel von dem einen zu dem anderen Frequenzfilter kann es zu solchen sprunghaften Änderungen im EIS-Spektrum kommen.

Deutlicher ist dieser Filterwechsel in der folgenden Abbildung 4.12b bei der Aufnahme der Referenz-Kurve zu sehen.

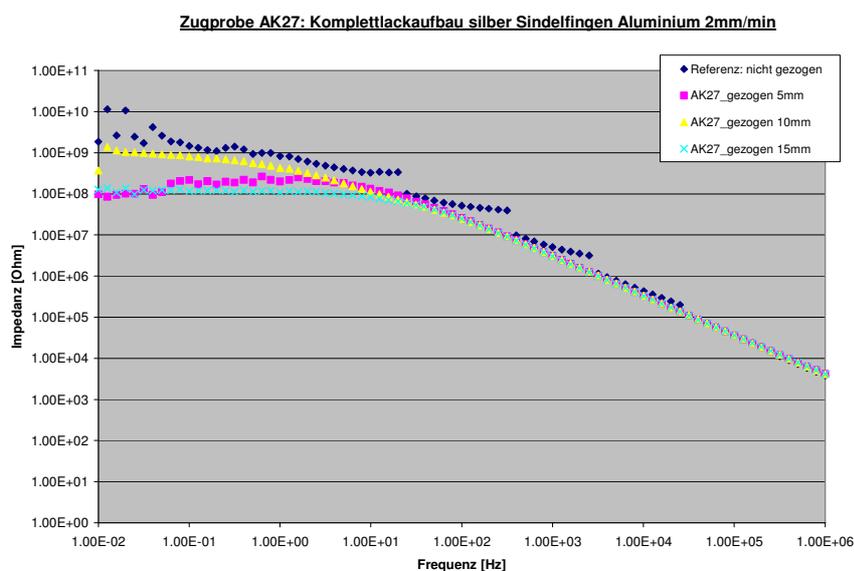


Abbildung 4.12b: Zugprobe AK27: Lackaufbau silber Sindelfingen, Alu_2mm/min

Wie Abbildung 4.12b zeigt, ist bei der Aufnahme der Referenz-Kurve eine deutliche sprunghafte Änderung der Beschichtungswiderstände zu sehen. Diese ist auf die benötigte Verwendung der verschiedenen Frequenzfilter während der EIS-Messungen zurückzuführen (Abbildung 4.13).



Abbildung 4.13: Zugprobe AK27: Korrelation EIS-Spektrum und Frequenzfilter

Wie Abbildung 4.13 zeigt, ist eine eindeutige Zuordnung der Frequenzfilter (grün) mit den Sprüngen in dem EIS-Spektrum (blau) möglich. Die roten Linien wurden nachträglich eingefügt, um diese Sprünge hervorzuheben.

Die folgende Abbildung 4.14 ist eine dritte Aluminium-Zugprobe. Diese beinhaltet alle soeben aufgeführten Faktoren.

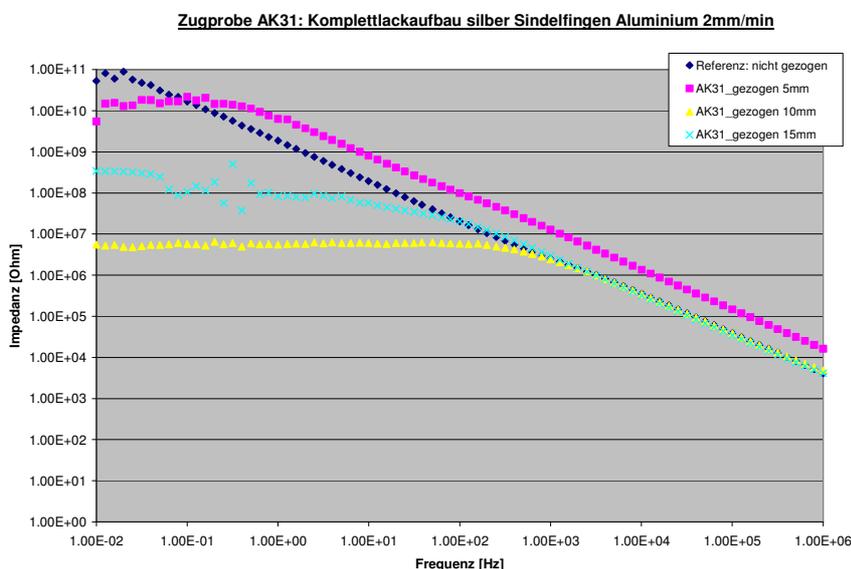


Abbildung 4.14: Zugprobe AK31: Lackaufbau silber Sindelfingen, Alu_2mm/min

Wie in Abbildung 4.14 sichtbar, ist bei dieser Zugprobe eine Reihenfolge der Abnahme bzw. Abstufung der Widerstandswerte nicht erfüllt. Folglich liegt die Impedanzkurve des 15mm-Zugs über der des 10mm-Zugs. Bei der Referenz ist im Niederfrequenzbereich schon eine leichte Abnahme zu beobachten. Diese prägt

sich nach den Zügen zunehmend aus. Auch die Sprünge durch den Filterwechsel sind beim 15mm-Zug vertreten.

Werden die Komplettlackaufbauten hinsichtlich der Widerstandswerte betrachtet, so zeigt der Vergleich zwischen den Aluminium- und den Stahlzugproben, dass der Maximal-Zug von 15mm (maximale Zuglänge bei Aluminium: $10^7\Omega$) einen geringeren Abfall der Widerstandswerte als der Maximal-Zug von 25mm bei den Stahlzugproben ($10^4\Omega$) zur Folge hat. Aluminiumproben mit maximaler Zuglänge verfügen demzufolge noch über ausreichende Barriere- bzw. Schutzzeigenschaften gegenüber Elektrolytbelastung. Dies ist bei den maximal gezogenen Stahlzugproben nicht mehr der Fall.

Der „Widerstands-Grenzwert“, der zwischen einer vor Korrosion schützender und einer unzureichend schützender Beschichtung unterscheidet, liegt nach Loveday et al. [68] bei $10^7\Omega$. Beschichtungswiderstände über $10^9\Omega$ zeigen einen adequate Korrosionsschutz der Beschichtung an. Dieses Verhalten wurde sowohl durch Labor- als auch durch Feld-Proben belegt.

Folgende Tabelle 4.11 soll abschließend einen Überblick über die Beschichtungsparameter der Aluminiumzugproben mit Komplettlackaufbau geben. Da das Verhalten der Zugproben unabhängig von der Zuggeschwindigkeit war, werden die Beschichtungsparameter für 2mm/min angegeben.

Tabelle 4.11: Zusammenfassung Beschichtungsparameter Zugproben (Sindelfinger Lackaufbau, Substrat: Aluminium, Zuggeschwindigkeit 2mm/min)

R₁ [Ω/cm^2]	Referenz	15mm
weiß	1.09E+12	1.02E+09
silber	1.53E+11	1.75E+08
schwarz	4.09E+11	1.52E+11
C₁ [F/cm²]	Referenz	15mm
weiß	4.94E-11	4.82E-11
silber	7.07E-11	5.26E-11
schwarz	1.31E-10	5.08E-11

In Tabelle 4.11 ist zu sehen, dass die Referenzwiderstandswerte aller Aluminiumzugproben mit $10^{11}\Omega$ bis $10^{12}\Omega$ für eine intakte Beschichtung sprechen. Nach der Maximalzuglänge von 15mm ist eine unterschiedliche Abnahme feststellbar. Der Beschichtungswiderstand des schwarzen Komplettlackaufbaus

nahm kaum ab, während beim silbernen und beim weißen Komplettlackaufbau eine maximale Abnahme von 3 Größenordnungen zu messen war.

Die Beschichtungskapazitäten aller Zugproben änderten sich kaum und waren mit 10^{-10}F bis 10^{-11}F relativ konstant.

Werden die Zugproben-Ergebnisse der Komplettlackaufbauten mit denen der KTL-Beschichtung verglichen, so ist feststellbar, dass sich die gleichen Tendenzen abzeichnen.

Konkret bedeutet dies, dass die Aluminiumzugproben im Referenzzustand und nach dem Maximalzug höhere Beschichtungswiderstände zeigen als die entsprechenden Stahlzugproben. Jedoch erfahren die Aluminiumzugproben mit der maximalen Zuglänge von 15mm nicht die gleich große Dehnung wie die Stahlzugproben (maximal 25mm).

4.2.5 Problematiken beim Zugproben-Versuch

Allgemein wird bei den Zugproben angenommen, dass die Beschichtungswiderstände mit zunehmender Dehnungsbelastung abnehmen. Belegt wird diese Annahme durch Bastos et al. [61, 62], der zeigte, dass Brüche und Deadhänsionsvorgänge mit dem Dehnungsstress ansteigen und dadurch der Beschichtungswiderstand abnimmt.

Dass sich die Abnahme des Beschichtungswiderstands nach erfolgtem Zug nicht der Reihenfolge nach ereignet hat, kann anhand von mehreren Vermutungen erklärt werden.

1. Die Prüffläche ist zwar durch einen Anschlag an der Prüfvorrichtung festgelegt, jedoch ist eine minimale Verschiebung möglich. Ist eine defekte Stelle des Lacks unmittelbar am Rand der Prüffläche, kann es sein, dass bei der einen Messung diese Fehlstelle detektiert wird, bei der anderen Messung aber außerhalb des Prüfbereichs liegt.
2. Die EIS-Messungen der Zugproben erfolgten nicht mit der gleichen Elektrode, so dass dadurch Schwankungen in den Messergebnissen auftreten können.
3. Die Dauer der Ruhephase zwischen den einzelnen Zügen kann einen Einfluss auf die „Regeneration“ der Zugproben haben. Diese war aufgrund

der auseinander liegenden Örtlichkeiten (für den Zug und für die EIS-Messung) unvermeidbar und durch den Belegungsplan der Zugmaschine unterschiedlich lang. Dadurch unterscheidet sich die Dauer der Regenerationsphase, in der sich das System gegebenenfalls wieder „relaxiert“.

Punkt 1 bis 3 betreffen die Problematiken in der Durchführung der Zugprobenmessungen.

Maßgebend für die nicht vorhandene Korrelation zwischen Abnahme des Beschichtungswiderstands und der Zuglängendehnung, kann die Bildung von Korrosionsprodukten sein. Die Korrosionsprodukte können vorhandene Fehlstellen (Poren, Risse, ...) in der Beschichtung zusetzen, wodurch der Elektrolyt nicht mehr bis zum Substrat vordringen kann und der Beschichtungswiderstand wieder zunimmt. Dadurch liegt die „zugesezte“ Impedanzkurve oberhalb der, bei der die Fehlstellen noch offen sind.

Die Vermutung, dass Korrosionsvorgänge stattgefunden haben, wurde durch eine metallographische Untersuchung (Abbildung 4.16a-c) nachgewiesen. Da bei den Zugproben recht häufig ein Adhäsionsverlust zwischen Substrat und Lack festgestellt wurde, sollte die Korrosion als Ursache bestätigt werden.

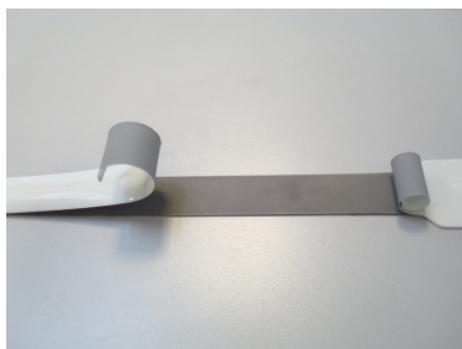


Abbildung 4.15: Delamination (Adhäsionsverlust) bei einer Zugprobe (verzinktes Stahlsubstrat)

Wie Abbildung 4.15 zeigt, ist eine deutliche Delamination des Lacks vom Substrat zu sehen. Folglich zeigen die Abbildungen 4.16a-c metallographische Aufnahmen, die den Adhäsionsverlust belegen.

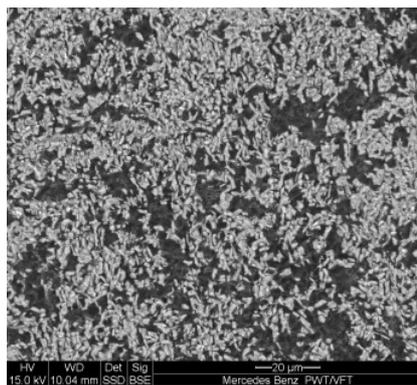


Abbildung 4.16a: Lackrückseite mit Phosphatkristalle

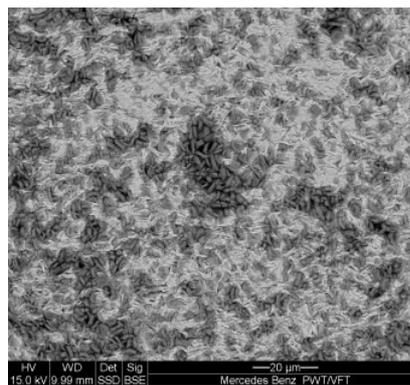


Abbildung 4.16b: Blechoberseite, Zink- und Phosphatkristalle

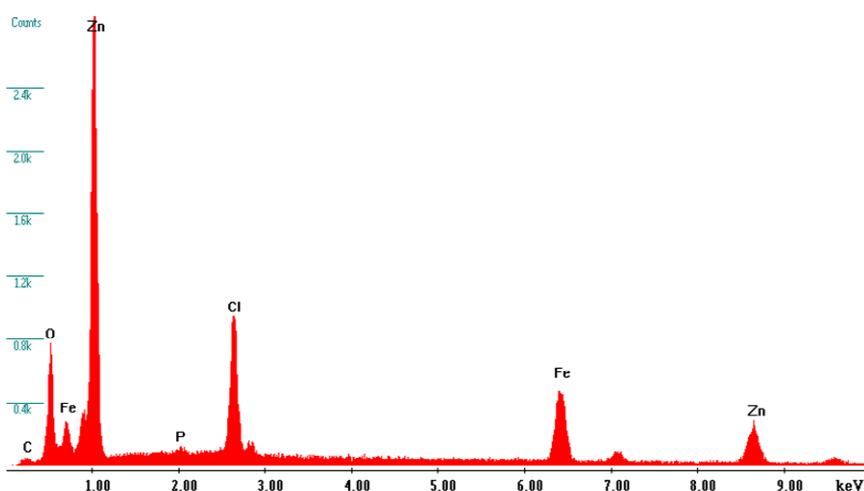


Abbildung 4.16c: Korrosion durch Chloridverbindung

Die Abbildungen 4.16a-c zeigen, dass sich Phosphatkristalle auch auf der Lackrückseite (Abbildung 4.16a) befinden, obwohl die Zinkphosphatierung die Schicht auf der Substratoberfläche ist, an der die KTL und somit auch der Komplettaufbau haften sollte. Die Blechoberseite (Abbildung 4.16b) zeigt die erwarteten Phosphat- und Zinkkristalle. Somit muss ein Kohäsionsbruch innerhalb der Phosphat- und Zinkschicht stattgefunden haben, der zu dem Adhäsionsverlust Substrat/Beschichtung geführt hat. Wie Abbildung 4.16c zeigt, hat sich dieser aufgrund von stattfindender Korrosion durch die Anreicherung von Cl⁻-Ionen ereignet.

Dass die Anordnung der Zinkkristalle einen Einfluss auf die Zinkphosphatschicht und deren Funktion hat, stellte Bastos et al. in seiner Publikation von 2002 [61] fest. Er zeigte, dass sich durch die Zugdehnung des Stahls die Zinkkristalle nach

der Spannungsrichtung ausrichten, wodurch die Phosphatschicht Brüche bekommt. Die mikroskopische Untersuchung der Phosphatschicht ergab, dass Defekte und Brüche zu einer Abnahme des Beschichtungswiderstands führen [62].

Festzuhalten ist zudem, dass es sich nach der Publikation von Bastos et al. [62] bei dem stattfindenden Adhäsionsverlust um Stahl als Substrat handelt. Bei den Zugprobenversuchen in dieser Arbeit kann diese Beobachtung bestätigt werden. Folglich wurde nur bei den eloverzinkten Stahlzugproben ein Adhäsionsverlust beobachtet, nicht aber bei den Aluminiumzugproben. So stellten auch Piens und Deurwaerder [69] fest, dass die Adhäsion mit der Beschichtungspolarität, d.h. dem Sauerstoffgehalt ansteigt. Dass der polare Anteil einer Oberfläche eine wichtige Position bei Haftungsprozesse einnimmt, wird ebenfalls in [78] sinngemäß wie folgt beschrieben: Für eine gute Haftung sind die Gleichheit der Polaritäten von Beschichtung und Substrat notwendig. Dies lässt die Annahme zu, dass die Polarität des Aluminiums der Polarität des Lacks eher gleicht als es beim verzinkten Stahlsubstrat der Fall ist. Da zudem Aluminium in atmosphärischer Umgebung unmittelbar eine Oxidschicht ausbildet, spricht das ebenfalls für dessen größere Polarität.

Weitere Parameter, über die nach Loveday et al. [48] eine Aussage bezüglich Adhäsionsverlust/Delamination getroffen werden kann, sind der Polarisationswiderstand R_{polar} und die Doppelschichtkapazität C_{dl} .

Da beide Parameter charakteristisch für das Substrat sind, werden sie erst sichtbar, wenn der Elektrolyt durch die Beschichtung dringt und mit dem Substrat in Kontakt kommt. Der daraus resultierende Korrosionsvorgang unterhalb der Beschichtung kann den erfolgten Adhäsionsverlust der Beschichtung auf dem Substrat verursachen.

Bastos et al. [61] zeigte in seiner Publikation, dass die Doppelschichtkapazität C_{dl} erst auftritt, wenn der Porenwiderstand unterhalb von $10^7 \Omega$ liegt, d.h. bei Proben mit hoher Dehnung. Zudem stellte er fest, dass C_{dl} der Kontaktfläche Elektrolyt/Substrat zugehörig ist und sie folglich als Maß für erfolgte Delamination gesehen werden kann.

Ein weiteres häufig auftretendes Problem bei den Zugproben war, dass der Beschichtungswiderstand R_1 im Niederfrequenzbereich zunehmend absinkt. Dies lässt auf erfolgte Degradation (Elektrolyse des Substrats bei wenig barrierewirksamen Systemen) während der Messung schließen. Jedoch kann eine Degradation nicht simuliert werden, da in den „korrekten“ EIS-Spektren R_1 aus theoretischen Gründen im niederfrequenten Bereich nicht absinken darf.

Um dennoch die Auswertung der Beschichtungsparameter zu ermöglichen, wird dieser Bereich „ignoriert“, damit die Simulation des verbleibenden EIS-Spektrums korrekt erfolgen kann. Dadurch stimmt die angepasste Impedanzkurve mit der tatsächlichen Kurve im Niederfrequenzbereich nicht überein, was zu einem niedrigen „Goodness of fit“ Wert führt.

Unabhängig von den soeben beschriebenen Punkten, können diese Problematiken keinen Einfluss auf den Anfangszustand einer Zugprobe haben. Da es jedoch häufig der Fall war, dass bereits der Referenzzustand einer Zugprobe einen geringeren Beschichtungswiderstand hatte, ist die größte Problematik beim Zugproben-Versuch die einwandfreie Herstellung der beschichteten Zugproben.

4.3 Freibewitterung und KWT-D

Dieses Kapitel beschreibt das „Alterungsverhalten“ der Substrat/Lack-Systeme, welches bei der Freibewitterung in „realer Zeit“ und beim KWT-D Test in „beschleunigter Zeit“ stattfindet.

Da die Alterung eines Systems ein weiterer Faktor ist, der innere Spannungen verursacht, dienen diese Versuche deren Untersuchung. Folglich können die inneren Spannungen eines Substrat/Lack-Systems durch die Alterung stark zunehmen. Perera [49] zeigte, dass sich die Zunahme von inneren Spannungen durch den Anstieg der Glasübergangstemperatur (durch vermehrte Vernetzung) äußert. Zudem stellte er fest, dass Beschichtungen während des Alterungsvorgangs polarer und dadurch empfindlicher gegenüber Wasseraufnahme und Permeation werden.

Ein Vergleich mit den Zugproben kann ebenfalls stattfinden. Folglich äußert sich eine geringe Temperatur mit relativer Luftfeuchte (5%) in einem Zugdehnungsstress. Diese Umgebungsbedingungen entsprechen einem typischen europäischen Winter. Ein häufiger Wechsel von unterschiedlicher Temperatur und Luftfeuchte äußert sich in dem sogenannten Ermüdungsstress. Auf diesem basiert der KWT-D Test.

Das Kapitel untergliedert sich in die Freibewitterungsversuche und in den KWT-D Test. Die Messmethoden sind die EIS-Messung auf einer definierten Fläche des Substrat/Lack-Systems und die Bestimmung der Ritzunterwanderung. Die Ritzunterwanderung wird mit dem „Lineal“ und mit dem Computerprogramm „SMART“ ausgewertet, der Verlauf der Ritzunterwanderung wird durch die Thermografie festgehalten.

4.3.1 Freibewitterung

Die Komplettlackaufbauten weiß, schwarz und silber des klassischen und des integrierten Lackaufbaus wurden in Sindelfingen, Florida und Dänemark ausgelagert und wöchentlich mit einer 5%igen NaCl-Lösung besprüht. Jeder Lackaufbau wurde dabei in einer Mehrfachbestimmung ausgelegt.

4.3.1.1 EIS-Messung

Die aufgenommenen EIS-Spektren jedes Freibewitterungsblechs zeigen nahezu das gleiche Verhalten (Abbildung 4.17). Da dieses unabhängig von Farbe, Substrat, Lackaufbau und Auslagerungsort ist, wird exemplarisch lediglich ein EIS-Spektrum diskutiert.

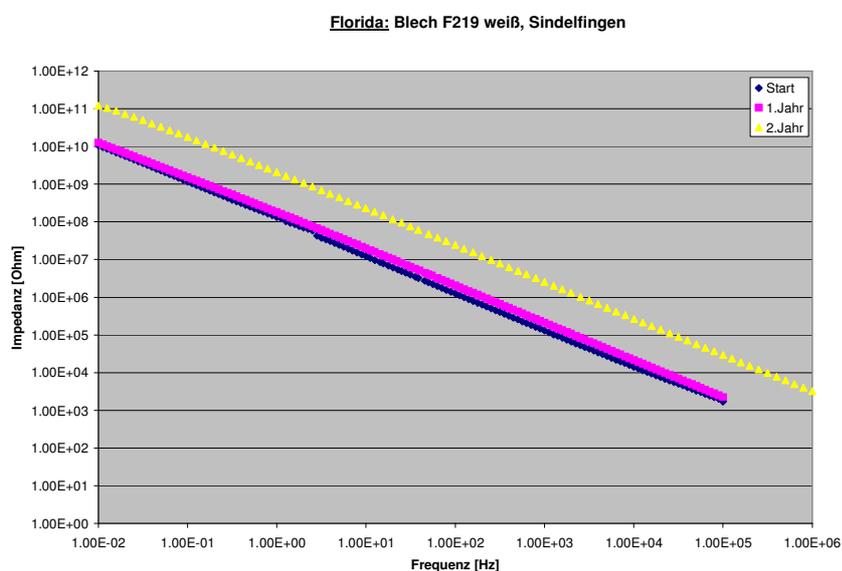


Abbildung 4.17: Freibewitterung Florida: Blech F219 Lackaufbau weiß, Sindelfingen

Abbildung 4.17 zeigt das EIS-Spektrum des Freibewitterungsblechs F219, das mit dem klassischen Lackaufbau weiß beschichtet und in Florida ausgelagert wurde. Das Spektrum zeigt, dass der Beschichtungswiderstand der Referenzmessung und des ersten Jahres nahezu identisch ist, während der des zweiten Jahres eine Größenordnung darüber liegt.

Bei diesem Unterschied ist von einem Messfehler auszugehen, da nicht mit derselben Elektrode die Spektren aufgenommen werden konnte. Als Ergebnis ist jedoch eindeutig, dass der Komplettlackaufbau nach 2 Jahren immer noch eine Beschichtung mit intakten Schutzeigenschaften darstellt [48].

In Tabelle 4.12 sind die Beschichtungsparameter des Freibewitterungsblechs F219 aufgezeigt.

Tabelle 4.12: Beschichtungsparameter des Blechs F219

Blech F219	Referenz	1. Jahr	2. Jahr
R_1 [Ω/cm^2]	1.36E+10	2.51E+10	1.59E+11
R_0 [Ω/cm^2]	9.95E-08	2.92E-09	6.58E-09
C_1 [F/cm^2]	1.25E-10	1.15E-10	7.04E-10

Wie Tabelle 4.12 zeigt, liegen die Werte des Beschichtungswiderstands R_1 mit $10^{11} \Omega$ in der Größenordnung einer intakten Beschichtung. Dass es sich um ein rein kapazitives Verhalten handelt, war schon in Abbildung 4.17 zu sehen. Dieses verändert sich auch nach 2 Jahren Auslagerung nicht. Typische Werte für die Beschichtungskapazität einer intakten Beschichtung liegen zwischen $0,1 \text{ nF}/\text{cm}^2$ und $1 \text{ nF}/\text{cm}^2$. Diese geringen Werte treffen für das Blech F219 zu [48].

Mit Hilfe der EIS-Messung kann nach 2 Jahren Freibewitterung keine Zunahme der inneren Spannungen (durch Abnahme des Beschichtungswiderstands) festgestellt werden. Nach Perera [49] verursachen Kombinationen von Temperatur und Luftfeuchte zugbelastenden bzw. komprimierenden Stress in einer Beschichtung. Ist dieser groß genug, bilden sich Fehlstellen in der Beschichtung, die über die Beschichtungsparameter festgestellt werden können. Folglich ist anzunehmen, dass die Auslagerungsdauer von zwei Jahren für einen mit der EIS messbaren Unterschied, bezüglich der inneren Spannungen, zu kurz ist.

Dies bestätigt auch Schulz et al. [70], der u.a. die optischen Eigenschaften eines Klarlacks nach der Freibewitterung untersuchte. Er stellte fest, dass sich diese über eine lange Dauer der Freibewitterung (ca. fünf Jahre) nahezu kaum verändern.

Bei dieser Aussage muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich auf dem Freibewitterungsblech neben der Prüffläche für die EIS-Messung der eingefügte „Ritz“ befindet. Folglich wäre es denkbar, dass sich die inneren Spannungen zuerst am Ritz „entspannen“ bevor sich diese in der EIS-Prüffläche bemerkbar machen [49].

4.3.1.2 Ritzunterwanderung, SMART

Das Stahlsubstrat zeigte nach zwei Jahren Freibewitterung messbare Ritzunterwanderungen. Beim Aluminiumsubstrat hingegen trat unabhängig vom Auslagerungsort keine Filiformkorrosion auf. Daher enthält dieses Kapitel lediglich die Ergebnisse des Stahlsubstrats.

Um die Ritzunterwanderung zu bestimmen, wurden zwei Methoden angewandt. Zum einen erfolgte die Ausmessung der Unterwanderung mit dem Lineal, zum anderen mit dem Computerprogramm „SMART“ (vgl. Kapitel 2.4.2).

Da die Auswertungsmethoden sehr gut übereinstimmen, werden im Folgenden lediglich die mit dem Lineal bestimmten Ritzunterwanderungen aufgeführt (Tabellen 4.13-4.15). Abschließend zeigt Abbildung 4.19 die Übereinstimmung zwischen beiden Messmethoden an dem Blech F219.

a) Sindelfingen

Folgende Tabelle 4.13 zeigt die Ritzunterwanderung der einzelnen Komplettlackaufbauten, ausgelagert in Sindelfingen.

Tabelle 4.13: Ritzunterwanderung Sindelfingen-Freibewitterung, verz. Stahlsubstrat

Lackaufbau_verz. Stahl	Blech	U/2 [mm]	Schichtdicke [μm]	\varnothing U/2 [mm]	\varnothing Schichtdicke [μm]
Sindelfingen weiß	F211	0,9	51,4	0,78	60,02
Sindelfingen weiß	F218	0,7	68,0		
Sindelfingen weiß	F225	0,7	60,7		
Sindelfingen silber	F347	0,9	77,8	0,85	90,60
Sindelfingen silber	F399	0,7	96,3		
Sindelfingen silber	F401	1,0	97,6		
Sindelfingen schwarz	F287	0,7	94,3	0,58	88,90
Sindelfingen schwarz	F289	0,5	87,1		
Sindelfingen schwarz	F322	0,5	85,3		
Rastatt weiß	F502	(2,7)	95,3	0,8 (1,4)	89,13
Rastatt weiß	F513	0,7	87,0		
Rastatt weiß	F522	0,9	85,1		
Rastatt silber	F35	0,7	83,2	0,73	82,49
Rastatt silber	F65	0,9	82,2		
Rastatt silber	F66	0,7	82,1		
Rastatt schwarz	F34	0,6	82,7	0,63	79,87
Rastatt schwarz	F111	0,6	77,6		
Rastatt schwarz	F146	0,7	79,3		

Wie in Tabelle 4.13 zu sehen, ist eine Reihenfolge der Ritzunterwanderung erkennbar. Die Ritzunterwanderung beim klassischen Komplettlackaufbau steigt von schwarz, weiß zu silber, während der integrierte Lackaufbau die Reihenfolge schwarz, silber und weiß zeigt.

Zudem ist beim integrierten Komplettlackaufbau eine Korrelation zwischen Ritzunterwanderung und Schichtdicke feststellbar: je höher die Schichtdicke, desto größer ist die Unterwanderung. Diese Korrelation ist beim klassischen Lackaufbau nicht zu erkennen.

b) Florida

Tabelle 4.14 zeigt die Ritzunterwanderung der verschiedenen Komplettlackaufbauten des Auslagerungsorts Florida.

Tabelle 4.14: Ritzunterwanderung Florida-Freibewitterung, verz. Stahlsubstrat

Lackaufbau_verz. Stahl	Blech	U/2 [mm]	Schichtdicke [μm]	\emptyset U/2 [mm]	\emptyset Schichtdicke [μm]
Sindelfingen weiß	F212	3,1	53,5	2,98	65,32
Sindelfingen weiß	F213	2,4	69,0		
Sindelfingen weiß	F219	3,5	73,5		
Sindelfingen silber	F375	3,4	90,3	3,10	101,07
Sindelfingen silber	F377	3,0	105,8		
Sindelfingen silber	F393	2,9	107,1		
Sindelfingen schwarz	F313	2,2	105,6	2,28	94,79
Sindelfingen schwarz	F314	2,3	89,3		
Sindelfingen schwarz	F315	2,4	89,4		
Rastatt weiß	F517	4,4	82,7	4,13	83,40
Rastatt weiß	F518	3,9	90,5		
Rastatt weiß	F532	4,1	77,0		
Rastatt silber	F121	3,4	81,5	3,54	81,64
Rastatt silber	F147	4,1	84,6		
Rastatt silber	F201	3,1	78,9		
Rastatt schwarz	F28	3,5	78,5	3,73	82,52
Rastatt schwarz	F32	3,8	80,3		
Rastatt schwarz	F33	3,9	88,8		

Die Reihenfolge der Ritzunterwanderung in Tabelle 4.14 ist für den klassischen Lackaufbau die gleiche wie beim Auslagerungsort Sindelfingen. So nimmt die Unterwanderung von schwarz, weiß nach silber zu. Eine Korrelation mit der Schichtdicke ist nicht zu sehen.

Der integrierte Lackaufbau zeigt eine etwas andere Reihenfolge. So schneidet der silberne Lackaufbau am besten ab, gefolgt von schwarz und weiß. Eine Korrelation mit der Schichtdicke ist auch bei den in Florida ausgelagerten Prüfblechen gegeben.

c) Dänemark

Die folgende Tabelle 4.15 zeigt die Ritzunterwanderung der Komplettlackaufbauten, in Dänemark ausgelagert.

Obwohl sich nach Bautista [71] Filiformkorrosion häufig in mariner Umgebung ereignet, konnte auch nach der Auslagerung in Dänemark (ca. 2km Entfernung zum Meer) beim Aluminiumsubstrat keine Filiformkorrosion festgestellt werden.

Tabelle 4.15: Ritzunterwanderung Dänemark-Freibewitterung, verz. Stahlsubstrat

Lackaufbau_verz. Stahl	Blech	U/2 [mm]	Schichtdicke [μm]	\emptyset U/2 [mm]	\emptyset Schichtdicke [μm]
Sindelfingen weiß	F228	0,3	76,67	0,43	62,07
Sindelfingen weiß	F251	0,6	47,47		
Sindelfingen silber	F360	0,7	92,47	0,55	93,62
Sindelfingen silber	F368	0,5	84,20		
Sindelfingen silber	F400	0,6	104,20		
Sindelfingen schwarz	F302	0,4	78,93	0,39	83,07
Sindelfingen schwarz	F317	0,3	82,87		
Sindelfingen schwarz	F318	0,5	87,40		
Rastatt weiß	F131	0,3	91,53	0,43	86,64
Rastatt weiß	F143	0,4	76,40		
Rastatt weiß	F195	0,6	92,00		
Rastatt silber	F75	0,4	84,63	0,38	83,53
Rastatt silber	F86	0,4	87,47		
Rastatt silber	F120	0,4	78,50		
Rastatt schwarz	F38	0,4	81,40	0,49	83,71
Rastatt schwarz	F98	0,5	85,97		
Rastatt schwarz	F196	0,7	83,77		

Wie in Tabelle 4.15 zu sehen, entspricht die Reihenfolge der Ritzunterwanderung beim klassischen Komplettlackaufbau, der von den in Sindelfingen und Dänemark ausgelagerten Blechen. Auch hier ist keine Korrelation zwischen Schichtdicke und Unterwanderung erkennbar.

Der integrierte Komplettlackaufbau zeigt eine dritte Reihenfolge. So nimmt die Ritzunterwanderung von silber, nach weiß zu schwarz zu. Eine Korrelation zur Schichtdicke zeigt dieses Mal auch der integrierte Lackaufbau nicht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der klassische Lackaufbau ein in der Ritzunterwanderung unabhängiges Verhalten vom Auslagerungsort zeigt. So nimmt die Ritzunterwanderung bei allen drei Auslagerungsorten von schwarz, nach weiß zu silber zu. Eine Korrelation mit der jeweiligen Schichtdicke ist nicht zu beobachten.

Der integrierte Lackaufbau zeigt bezüglich der Ritzunterwanderung ein anderes Verhalten. So unterscheidet sich die Reihenfolge der Ritzunterwanderung je nach Auslagerungsort. Die Korrelation zur Schichtdicke zeigte sich im Auslagerungsort Sindelfingen und Florida, bei Dänemark hingegen konnte keine Korrelation festgestellt werden.

d) Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich der Ritzunterwanderung

Die beschriebenen Ergebnisse zusammengefasst, zeigt Tabelle 4.16. Für den Vergleich der Freibewitterung und des KWT-D Tests werden die Ergebnisse der Ritzunterwanderung aus dem KWT-D-Test der 12. Woche mit aufgeführt.

Tabelle 4.16: Ritzunterwanderung der Freibewitterungs- und KWT-D-Bleche, verzinktes Stahlsubstrat

Lackaufbau_verz. Stahl	Sindelfingen Ø U/2 [mm]	Florida Ø U/2 [mm]	Dänemark Ø U/2 [mm]	KWT-D_Woche 12 Ø U/2 [mm]
Sindelfingen weiß	0,78	2,98	0,43	1,83
Sindelfingen silber	0,85	3,1	0,55	2,27
Sindelfingen schwarz	0,58	2,28	0,39	2,25
Rastatt weiß	0,80	4,13	0,43	2,37
Rastatt silber	0,73	3,54	0,38	2,77
Rastatt schwarz	0,63	3,73	0,49	2,53

Tabelle 4.16 zeigt, dass der Auslagerungsort einen großen Einfluss auf das Ausmaß der Ritzunterwanderung hat. Werden die drei Auslagerungsorte verglichen, so stellt sich folgende Reihenfolge (beginnend mit der geringsten Unterwanderung) dar: Dänemark, Sindelfingen und Florida.

Allgemein kann bei einer Freibewitterung festgestellt werden, dass die inneren Spannungen einer Beschichtung während der Dauer aufgrund mehrerer Einflüsse zunehmen. So zählte Nichols et al. [72] als Ursachen die folgenden beiden Faktoren auf: Der thermische Ausdehnungskoeffizient steigt als Zeitfunktion der Bewitterung und der Klarlack wird zunehmend hygroskopisch, was zu einem größeren Feuchtigkeits-induzierten Stress führt.

Deflorian et al. [73] beschrieb, dass der Einfluss dieser Faktoren stark von den spezifischen Umgebungsbedingungen (marin, industriell, tropisch,...) abhängt. Zudem beschrieb er die Schwierigkeit, die Umgebungsbedingungen exakt definieren zu können. Diese Schwierigkeit führt zu der Aussage von Valentinelli et

al. [74], die beinhaltet, dass kein Test imstande ist, die realen Bedingungen absolut identisch zu simulieren.

Den starken Einfluss des Klimas zeigen die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse. Die Ritzunterwanderung zwischen Dänemark und Sindelfingen unterscheidet sich um den Faktor zwei, wohingegen bei den Prüfblechen aus Florida die weit aus größte Unterwanderung (maximal Faktor 10 Unterschied) feststellbar ist.

Die extreme Ritzunterwanderung, die bei den „Florida-Blechen“ zu beobachten war, kann nach Perera [49] durch das Zusammenspiel von Temperatur und relativer Luftfeuchte begründet werden, wodurch hohe innere Spannungen entstehen. So herrschte im Jahr 2009 in Florida (Miami) eine maximale relative Luftfeuchte von 93% in Kombination mit einer Höchsttemperatur von 35°C. Diese Extremwerte stehen den Minimalwerten 43% relative Luftfeuchte und 12°C gegenüber. Der Wechsel zwischen den Maximal- und Minimalwerten führt zu zugbelasteten und komprimierenden Spannungen in der Beschichtung [49], deren Auswirkung sich vorwiegend an der „Beschichtungsfehlstelle Ritz“ bemerkbar macht. Dieser Vorgang läuft bei der Freibewitterung in „realer“ Zeit ab, während er beim KWT-D Test „zeitgerafft“ stattfindet.

Durch den eingefügten Ritz wird in der Beschichtung eine Art „Entspannungsstelle“ geschaffen, das auch der Grund dafür sein kann, dass die Freibewitterungsbleche in der EIS-Messung nach zwei Jahren unverändert vorliegen. Eine Publikation von Valentinelli et al. [74] bestätigt diese Aussage. Er beschrieb, dass der Anstieg an inneren Spannungen einer Beschichtung zuerst in einer, vom Ritz ausgehenden, Delamination zu sehen ist.

Werden die Unterwanderungswerte der Freibewitterung mit denen aus dem KWT-D Test verglichen, so reichen 12 Wochen KWT-D Test nicht aus, um die Ritzunterwanderung der „Florida-Bleche“ zu simulieren. Die aus dem KWT-D Test erhaltenen Ergebnisse liegen um den Faktor 1,3 bis 1,8 niedriger als die Unterwanderungs-Ergebnisse der „Florida-Bleche“.

Bei dieser Aussage muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Prüfbleche in den jeweiligen Tests unterschiedlich gelagert werden. Im Fall der Freibewitterung

liegen die Bleche mit einem Neigungswinkel von ca. 5° aus, bei dem sich die Feuchtigkeit auf der Oberfläche des Blechs „halten“ kann. Im KWT-D Test hingegen stehen die Prüfbleche mit einem Winkel von ca. 45° , wodurch die Feuchtigkeit schnell wieder von der Blechoberfläche und damit vom Ritz abfließt.

Da nach Deflorian et al. [73] die Schichtdicke einen starken Einfluss auf das Verhalten von Prüfblechen in der Freibewitterung hat, zeigt Tabelle 4.17 die Gegenüberstellung von erfolgter Ritzunterwanderung und Schichtdicke. Die Begründung des Schichtdicken-Einflusses liegt darin, dass die beschleunigte Degradation v.a. an der Metall-Beschichtungs-Grenzschicht stattfindet, die „schneller“ bei einer geringeren Schichtdicke erreicht wird.

Tabelle 4.17: Korrelation Schichtdicke und Ritzunterwanderung der Freibewitterungsbleche

Lackaufbau verz. Stahl	Ø U/2 [mm]	Ø Schichtdicke [μm]
Sindelfingen weiß	1,4	62,5
Sindelfingen silber	1,5	95,1
Sindelfingen schwarz	1,1	88,9
Rastatt weiß	1,8	86,4
Rastatt silber	1,6	82,5
Rastatt schwarz	1,6	82,0

Tabelle 4.17 zeigt, dass die applizierte Schichtdicke mit von $82\mu\text{m}$ bis $95\mu\text{m}$ relativ konstant ist. Der Sindelfinger weiße Komplettlackaufbau zeigt mit ca. $63\mu\text{m}$ die geringste Schichtdicke.

Entgegengesetzt zu Deflorian et al. [73], kann in diesem Versuch keine Abhängigkeit der erfolgten Ritzunterwanderung von der Schichtdicke festgestellt werden. Eine mögliche Begründung hierfür ist, dass Deflorian diese Abhängigkeit bei extrem stark variierender Schichtdicke ($45\mu\text{m}$ und $100\mu\text{m}$) beobachtet hat. Diese breite Schichtdickenstreuung von über Faktor 2 ist jedoch in Tabelle 4.17 nicht gegeben.

Zudem scheint das herrschende Klima einen größeren Einfluss auf das Voranschreiten der Ritzunterwanderung zu haben als die Schichtdicke.

SMART-Auswertung

Anhand des Blechs F219 wird die Auswertung der Ritzunterwanderung mit dem Computerprogramm „SMART“ gezeigt.

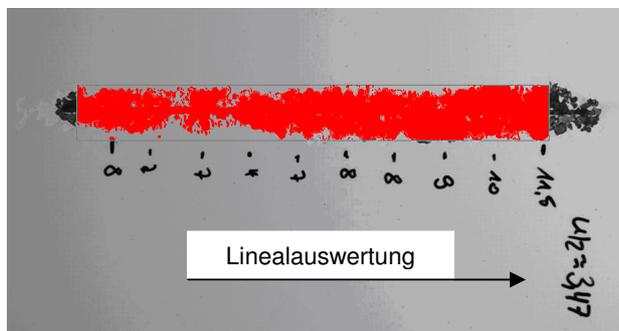


Abbildung 4.18: SMART des Blechs F219

In Abbildung 4.18 ist die Digitalkameraaufnahme des Blechs F219 zu sehen. In „rot“ dargestellt, ist die ausgewertete Fläche der Ritzunterwanderung. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in der folgenden Abbildung 4.19 detaillierter zu sehen.

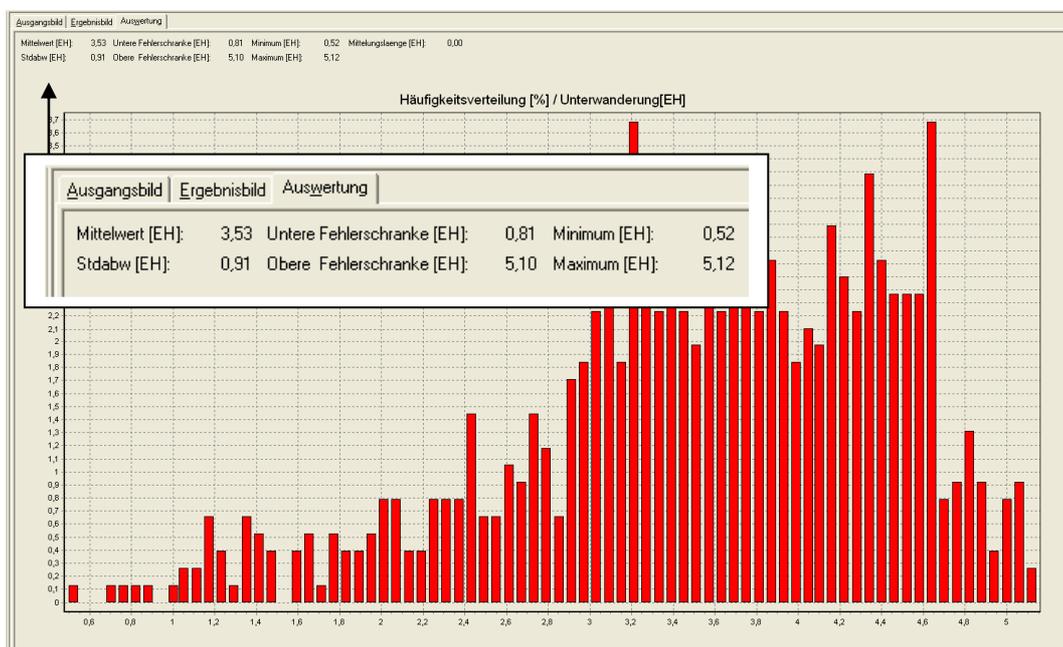


Abbildung 4.19: SMART-Auswertung der Ritzunterwanderung (Blech F219)

Abbildung 4.19 zeigt einen Ritzunterwanderungswert von 3,53mm. Die mit dem Lineal gemessene Unterwanderung beträgt 3,47mm. Dies zeigt die Übereinstimmung beider Messmethoden.

4.3.1.3 Thermografie

Die Thermografie-Aufnahmen der Freibewitterungsbleche zeigen die erfolgte Ritzunterwanderung durch entsprechende Temperaturprofile. Die Aufnahmen ermöglichen es, vorhandene Korrosion zerstörungsfrei zu detektieren. Das heißt, die Prüfbleche werden lediglich für die Dauer der Thermografieaufnahmen dem Testzyklus entzogen und anschließend unverändert diesem wieder zugeführt.

Durch die Thermografie ergeben sich am unterwanderten Ritz, verglichen mit intakten Stellen des Prüfblechs, heterogene Temperaturprofile. Diese entstehen dadurch, da sich Stellen mit gebildeten Korrosionsprodukten/-blasen bzw. vom Lack freigelegte Stellen, stärker erwärmt werden als unbeschädigte Stellen.

Aufgrund der immensen Datenmenge (ca. 15 Gigabyte) werden lediglich ein Stahl- und ein Aluminiumbeispiel (Blech F219 und Blech FA3) aufgeführt, um die Unterschiede in der Ritzunterwanderung zu verdeutlichen.

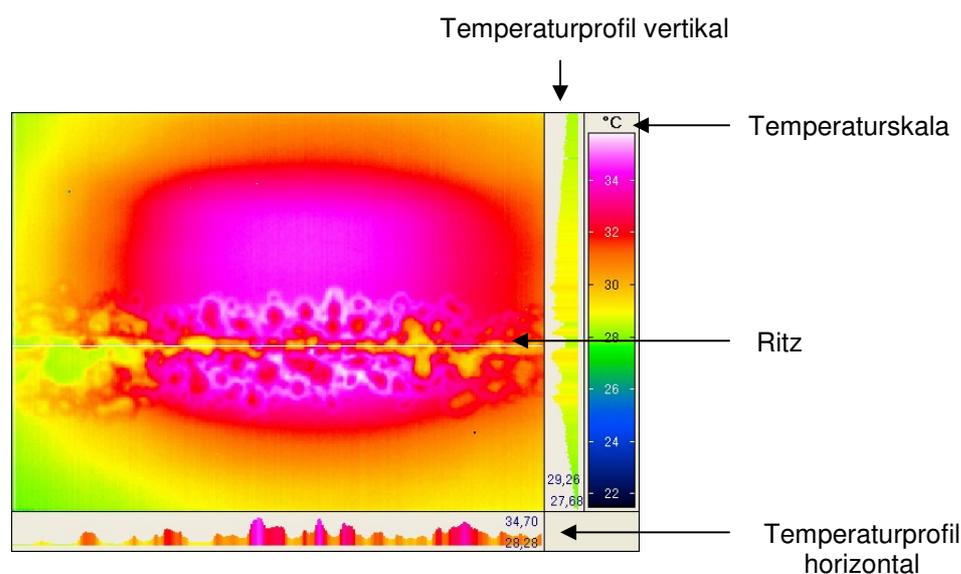


Abbildung 4.20: Thermografie-Aufnahme des Blechs F219, Sindelfinger Lackaufbau weiß, verzinktes Stahlsubstrat, Auslagerungsort Florida nach 2 Jahren

Rechts in Abbildung 4.20 ist die Temperaturskala von 22°C bis 34°C zu sehen, welche die unterschiedlichen Temperaturen des Blechs je nach Stelle aufzeigt. Die Temperaturprofile geben den vertikalen und horizontalen Temperaturverlauf an. Die dünne weiße Linie stellt den Ritzverlauf auf dem Blech dar.

Oberhalb und unterhalb dieser Linie sind deutliche „Auswüchse“ sichtbar, die eine große Unterwanderung des Ritzes aufzeigen (vgl. $U/2 = 3,5 \text{ mm}$).

Zum Vergleich zeigt Abbildung 4.21 das Temperaturprofil des Aluminiumblechs FA3, auf dem keine Unterwanderung stattgefunden hatte.

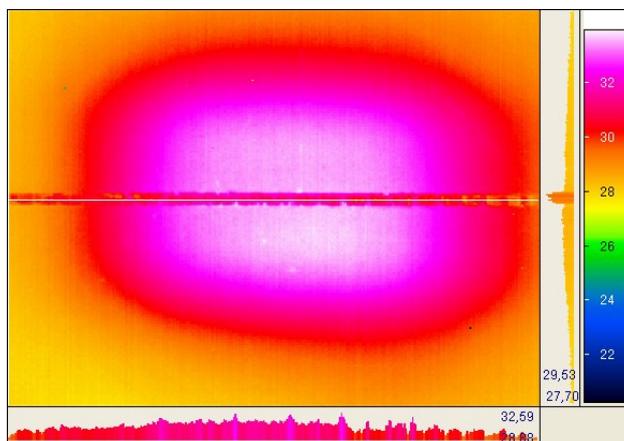


Abbildung 4.21: Thermografie-Aufnahme des Blechs FA3, Sindelfinger Lackaufbau weiß, Aluminiumsubstrat, Auslagerungsort Florida nach 2 Jahren

Abbildung 4.21 zeigt keine „Auswüchse“ oberhalb und unterhalb des Ritzes. Alle Aluminiumbleche sind nach 2 Jahren Auslagerung unabhängig vom Auslagerungsort bezüglich des Ritzes unverändert geblieben. Folglich hat sich keine Filiformkorrosion oder Ähnliches ereignet.

4.3.2 KWT-D

Der Ergebnisteil des KWT-D Tests unterteilt sich, wie bei der Freibewitterung in die Messmethoden EIS, Auswertung der Ritzunterwanderung und Thermografieaufnahmen.

4.3.2.1 EIS-Messung

Die Prüfbleche zeigten nach dem KWT-D Test eine Vielzahl von unterschiedlichen EIS-Spektren. Die Unterteilung der Spektren erfolgt nach dem Substrat.

a) verzinktes Stahlsubstrat

Die folgenden Abbildungen 4.22a-d zeigen die unterschiedlichen EIS-Spektren während des KWT-D Tests.

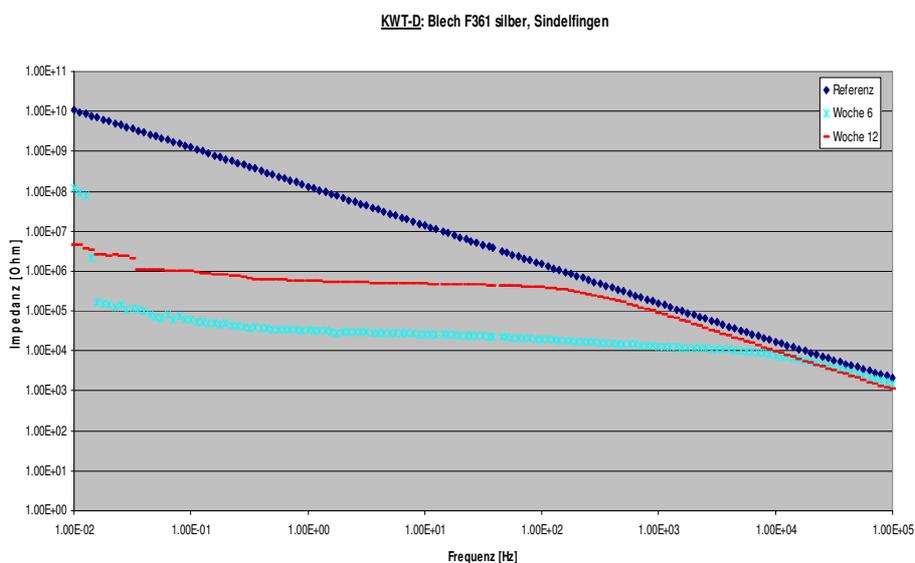


Abbildung 4.22a: KWT-D Blech F361 Lackaufbau silber, Sindelfingen

Wie Abbildung 4.22a zeigt, handelt es sich bei der Referenzmessung mit dem Widerstandswert von $10^{10}\Omega$ um eine intakte Beschichtung. Bereits nach 6 Wochen ist ein deutlicher Abfall des Widerstands zu sehen. Überraschenderweise liegt der Beschichtungswiderstand der 12. Woche oberhalb des der 6. Woche. Die Beschichtungsparameter ergeben sich aus folgender Tabelle.

Tabelle 4.18: Beschichtungsparameter KWT-D Blech F361 silber, Sindelfingen

Blech F361	Referenz	6 Wochen	12 Wochen
R_0 [Ω/cm^2]	5,84E-13	5,19E+03	645
R_{polar} [Ω/cm^2]	-	1,47E+07	6,20E+06
C_{dl} [F/ cm^2]	-	2,64E-06	1,85E-07
C_1 [F/ cm^2]	1,62E-10	4,90E-10	2,27E-10
R_1 [Ω/cm^2]	4,58E+11	5,78E+04	3,43E+06

Tabelle 4.18 bestätigt die Beschreibung der Abbildung 4.22a. Die Referenzmessung des KWT-D Blechs F361 kann noch mit dem „Randles“-Modell abgebildet werden, während für die numerische Anpassung der 6. und 12. Woche das „Rebar“-Modell verwendet werden muss.

Wird der Beschichtungswiderstand R_1 betrachtet, so handelt es sich bei der Referenz mit einem R_1 -Wert von $10^{11}\Omega$ um eine intakte Beschichtung. Dieser nimmt zur 6. und 12. Woche jedoch stark ab. In der 6. Woche liegt er in der Größenordnung von $10^4\Omega$ und in der 12. Woche von $10^6\Omega$. Dass R_1 in der 12. Woche größer als in der 6. Woche ist, kann damit zusammenhängen, dass sich Korrosionsprodukte gebildet haben, welche die entstandenen Fehlstellen zusetzen und dadurch der Beschichtungswiderstand wieder ansteigt.

Die Beschichtungskapazität C_1 befindet sich mit ca. 10^{-10}F über die Testzeit von 12 Wochen auf dem gleichen Niveau.

Beim Polarisationswiderstand R_{polar} ist eine geringfügige Abnahme von $10^7\Omega$ auf $6\cdot 10^6\Omega$ festzustellen, während die Doppelschichtkapazität um ca. 1 Größenordnung auf $2\cdot 10^{-7}\text{F}$ fällt.

Ein anderes Verhalten zeigt das Blech F365, das ebenfalls mit dem klassischen Komplettlackaufbau silber lackiert wurde.

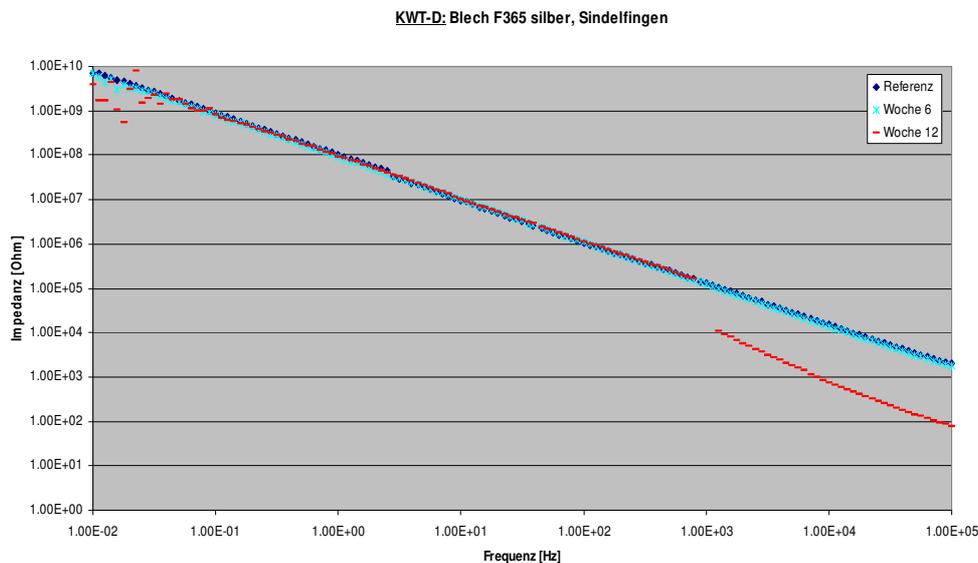


Abbildung 4.22b: KWT-D Blech F365 Lackaufbau silber, Sindelfingen

Wie Abbildung 4.22b zeigt, sind keine großen Unterschiede zwischen den Beschichtungswiderständen der Referenz, der 6. Woche und der 12. Woche zu sehen. Dennoch zeichnet sich im Niederfrequenzbereich der 12. Woche eine leichte Abweichung ab. Dies kann auf einen Beschichtungsfehler hindeuten, der nun im EIS-Spektrum sichtbar wird. Eine andere Erklärung wäre eine unzureichende Abschirmung, die sich in den schwankenden Messwerten bemerkbar macht.

Im Hochfrequenzbereich ist ebenfalls eine starke Abweichung zu sehen. Diese kann durch das Messsystem verursacht worden sein, welches für die verschiedenen Frequenzbereiche unterschiedliche Frequenzfilter verwendet. Ein „Umschalten“ von einem auf den nächsten Filter ist durch einen „Sprung“ im EIS-Spektrum sichtbar (vgl. Zugproben).

Ein weiteres Verhalten des silbernen klassischen Komplettlackaufbaus ist bei dem Blech F382 zu sehen (Abbildung 4.22c).

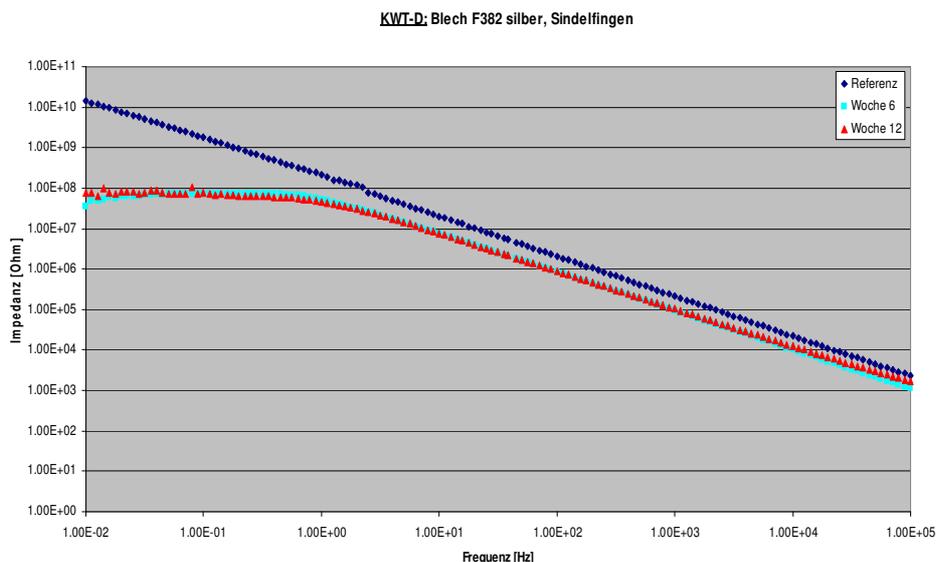


Abbildung 4.22c: KWT-D Blech F382 Lackaufbau silber, Sindelfingen

Abbildung 4.22c zeigt den Fall, dass der Widerstandswert der 6. Woche nahezu identisch mit dem der 12. Woche ist. Aufgrund dieses Schaubilds, scheint die Beschichtung sich während dieser beiden Messungen kaum verändert zu haben. Die Beschichtungsparameter sind in Tabelle 4.19 aufgezeigt.

Tabelle 4.19: Beschichtungsparameter KWT-D Blech F382 silber, Sindelfingen

Blech F382	Referenz	6 Wochen	12 Wochen
R_0 [Ω/cm^2]	2.21E-13	1.16E-13	3.02E-13
C_1 [F/cm^2]	1.07E-10	2.48E-10	2.30E-10
R_1 [Ω/cm^2]	6.72E+11	4.97E+08	5.17E+08

Tabelle 4.19 bestätigt die aus Abbildung 4.22c abgeleiteten Ergebnisse. Der Beschichtungswiderstand R_1 nimmt von der Referenz auf Woche 6 bzw. 12 um drei Größenordnungen ab. Dies bedeutet, dass sich ein Porenwiderstand ($10^8\Omega$) entwickelt hat. Die Kapazität hingegen bleibt über 12 Wochen mit 10^{-10}F nahezu konstant.

Die folgende Abbildung 4.22d zeigt ein EIS-Spektrum, das der eigentlichen Erwartung entspricht, d.h. eine kontinuierliche Abnahme des Beschichtungswiderstands mit zunehmender Testdauer.

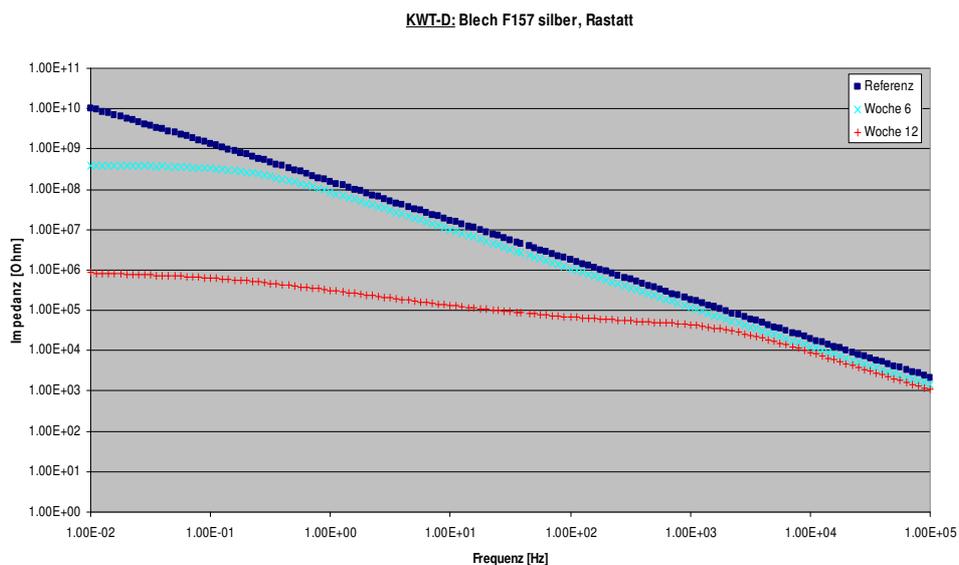


Abbildung 4.22d: KWT-D Blech F157 Lackaufbau silber, Rastatt

In Abbildung 4.22d ist ein Abfall des Beschichtungswiderstands entsprechend der Testdauer zu sehen. Die Referenz weist den Widerstandswert für eine intakte Beschichtung auf.

In der folgenden Tabelle 4.20 werden die einzelnen Beschichtungsparameter aufgelistet.

Tabelle 4.20: Beschichtungsparameter KWT-D Blech F157 silber, Rastatt

Blech F157	Referenz	6 Wochen	12 Wochen
R_0 [Ω/cm^2]	8,56E-13	1,04E-12	1,21E+03
R_{polar} [Ω/cm^2]	-	-	6,93E+06
C_{dl} [F/ cm^2]	-	-	1,38E-07
C_1 [F/ cm^2]	1,33E-10	1,98E-10	3,34E-10
R_1 [Ω/cm^2]	2,57E+11	2,70E+09	3,65E+05

Tabelle 4.20 zeigt entsprechend der Testdauer eine kontinuierliche Abnahme des Beschichtungswiderstands R_1 . So hat die Referenz mit $10^{11}\Omega$ einen Widerstandswert von einer intakten Beschichtung. Nach 6 Wochen Testdauer liegt dieser mit $10^9\Omega$ immer noch im Bereich für eine intakte Beschichtung.

Am Testende (12. Woche) ist er jedoch stark abgefallen ($10^5\Omega$). Folglich kann nicht mehr von einer Beschichtung mit intakten Schutzeigenschaften ausgegangen werden [68]. Die Beschichtungskapazität bleibt mit ca. 10^{-10}F über die Testdauer nahezu konstant.

b) Aluminiumsubstrat

Die folgenden Abbildungen 4.23a-c zeigen die Komplettlackaufbauten auf dem Aluminiumsubstrat.

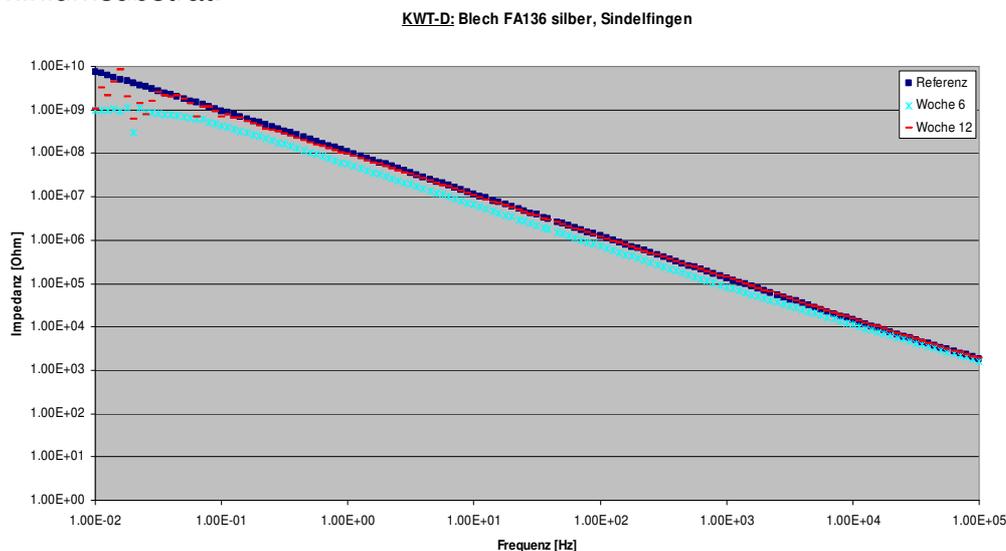


Abbildung 4.23a: KWT-D Blech FA136 Lackaufbau silber, Sindelfingen

Abbildung 4.23a zeigt einen geringen Abfall des Beschichtungswiderstands nach der 6. Woche im KWT-D Test. Der Widerstandswert der 12. Woche liegt hingegen wieder nahezu auf der Referenzkurve. Im Niederfrequenzbereich zeichnen sich jedoch Messungenauigkeiten ab bzw. diese Unregelmäßigkeiten könnten auf den Beginn der Entwicklung eines Porenwiderstands hinweisen.

Trotz dieser schwankenden Messwerte im Niederfrequenzbereich, ist die Beschichtung nach 12 Wochen KWT-D Test intakt und erfüllt ihre Schutzeigenschaften gegenüber Korrosion.

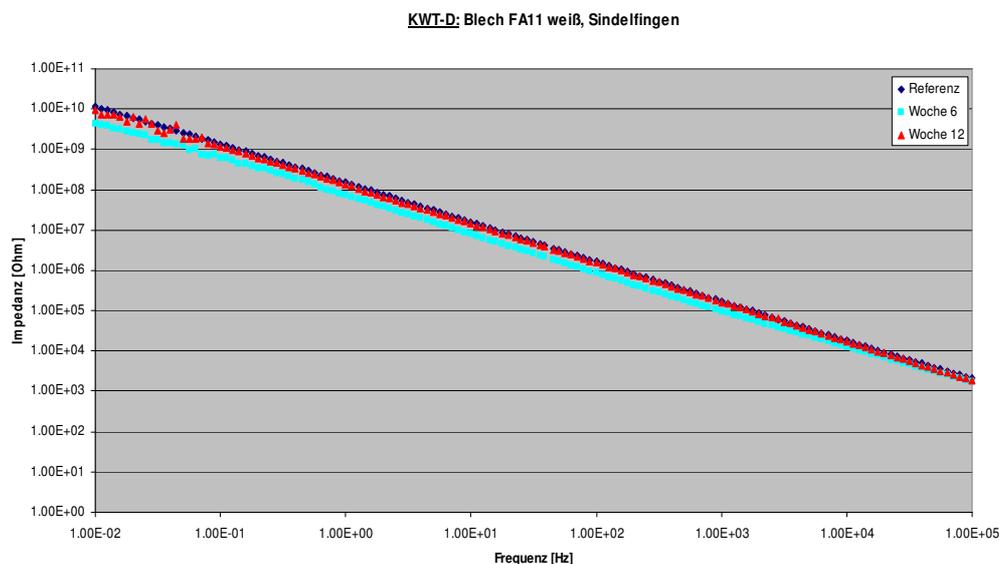


Abbildung 4.23b: KWT-D Blech FA11 Lackaufbau weiß, Sindelfingen

Diese Abbildung ähnelt sehr der Abbildung 4.23a. Folglich liegt der Widerstandswert der 12. Woche oberhalb des Beschichtungswiderstands nach der 6. Woche, jedoch nicht auf der Referenzkurve. Zu unterscheiden gilt ebenfalls, dass sich hier noch kein Porenwiderstand gebildet hat und damit ein rein kapazitives Verhalten sichtbar ist. Nach 12 Wochen Testdauer ist aufgrund der Beschichtungswiderstände von einer intakten Beschichtung auszugehen. Diese nahmen lediglich um eine Größenordnung von $10^{10}\Omega$ auf $10^9\Omega$ ab.

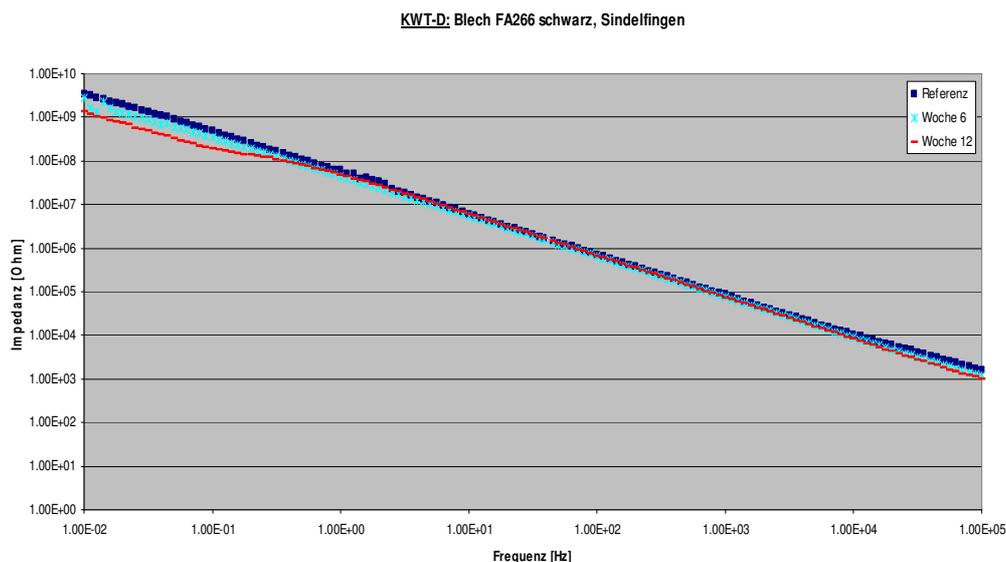


Abbildung 4.23c: KWT-D Blech FA266 Lackaufbau schwarz, Sindelfingen

Abbildung 4.23c zeigt eine leichte Abstufung der Widerstandswerte nach der Testdauer. Folglich liegt der Beschichtungswiderstand der 12. Woche unterhalb des Beschichtungswiderstands nach 6 Wochen KWT-D Test. Die Abnahme des Widerstandswerts ist jedoch so gering, dass die Beschichtung immer noch ihre Schutzeigenschaften gegenüber Korrosion besitzt.

Für die Messmethode „EIS“ ist beim Teilversuch „KWT-D Test“ allgemein feststellbar, dass die Ergebnisse farbunabhängig und unabhängig vom Lackaufbau sind.

Aber es kann ein deutlicher Unterschied zwischen dem Aluminium- und dem verzinktem Stahlsubstrat festgestellt werden: Aluminium ist relativ unempfindlich gegenüber dem KWT-D Test, während der verzinkte Stahl eine größere Angreifbarkeit zeigt. So liegen die Beschichtungswiderstände der Aluminium-Proben nach 12 Wochen Testdauer über $10^9\Omega$, während beim Stahlsubstrat teilweise deutlich niedrigere Widerstände ($10^6\Omega$) auftraten.

4.3.2.2 Ritzunterwanderung, SMART

Die Auswertung der Ritzunterwanderung erfolgte nach der in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Methode.

Zu unterscheiden sind das verzinkte Stahl- und das Aluminiumsubstrat, deren Ergebnisse die folgenden beiden Tabellen enthalten.

Tabelle 4.21a: Ritzunterwanderung KWT-D Bleche, verzinktes Stahlsubstrat

Lackaufbau	Ø U/2 [mm]	Ø Schichtdicke [µm]
Sindelfingen weiß	1,83	83,0
Sindelfingen silber	2,27	102,7
Sindelfingen schwarz	2,27	94,0
Rastatt weiß	2,37	99,3
Rastatt silber	2,77	89,3
Rastatt schwarz	2,53	87,7

Tabelle 4.21b: Ritzunterwanderung KWT-D Bleche, Aluminiumsubstrat

Lackaufbau	Ø U _F [mm]	Ø Filiform max. Fadenlänge [mm]	Ø Schichtdicke [µm]
Sindelfingen weiß	0,50	2,25	91,5
Sindelfingen silber	0,40	2,17	89,3
Sindelfingen schwarz	0,68	2,20	107,0

In Tabelle 4.21a ist zu sehen, dass die Unterwanderungsbreite aller KWT-D Bleche beim verzinkten Stahlsubstrat zwischen 1,8mm und 2,8mm liegt. Tendenziell zeigen die weißen Komplettlackaufbauten die geringste Ritzunterwanderung. Der größte Unterwanderungswert (Ø 2,77mm) wurde beim Rastatter Lackaufbau silber (Schichtdicke ca. 89µm) gemessen.

Beim klassischen Komplettlackaufbau waren geringere Unterwanderungswerte als beim integrierten Lackaufbau zu sehen. Werden die Farben miteinander verglichen, schneidet der weiße Komplettlackaufbau am besten ab.

Während beim klassischen Komplettlackaufbau in der Unterwanderung kein Unterscheid zwischen den Farben silber und schwarz feststellbar war, zeigte der schwarze integrierte Komplettlackaufbau einen geringeren Unterwanderungswert als der silberne.

Allgemein war beim verzinkten Stahlsubstrat keine Korrelation zwischen Ritzunterwanderung und Schichtdicke erkennbar. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls bei der Freibewitterung erhalten.

Dass der KWT-D Test mögliche Schadensbilder beim Stahlsubstrat „schneller und intensiver“ simuliert als beim Aluminiumsubstrat, zeigt Tabelle 4.21b. Es sind deutlich geringere Unterwanderungswerte U_F für das Aluminiumsubstrat feststellbar.

Dennoch erfüllt der KWT-D Test die Bedingung einer feuchten und Salzbelasteten Atmosphäre, die die Grundvoraussetzung für die Entstehung von Filiformkorrosion ist. Nach Bautista [71] ereignet sich zudem eine Filiformkorrosion nur dann, wenn die getesteten Beschichtungen Fehlstellen aufweisen.

Eine solche Fehlstelle wurde durch den „Ritz“ bewusst eingefügt. Folglich sammelt sich die Feuchtigkeit vorwiegend im Ritz, was nach Nichols et al. [72] aufgrund der Einfrierphase und der Auftauphase zu inneren Spannungen in der Beschichtung führt.

Die maximale Länge der Filiformfäden betrug nach 12 Wochen Testdauer ca. 2,2mm. Dieser Wert übersteigt die von Bautista [71] gemachte Angabe, der auf eine Fadenlänge von 1mm bei Aluminium verwies. Jedoch fehlte die Beschreibung, unter welchen Bedingungen er diesen Wert erhielt.

Werden die Farben der Aluminiumprüfbleche verglichen, unterscheiden sich die Ergebnisse deutlich vom verzinkten Stahlsubstrat.

Der silberne Komplettlackaufbau zeigt den kleinsten U_F -Wert (0,40mm). Beim schwarzen Komplettlackaufbau war der größte U_F -Wert (0,68mm) messbar.

Die maximale Fadenlänge von ca. 2,2mm war bei allen Komplettlackaufbauten nahezu identisch.

4.3.2.3 Thermografie

Aufgrund der großen Datenmenge ist in Abbildung 4.24 lediglich ein Beispiel der Thermografieauswertung der 12 Wochen KWT-D Test zu sehen. Anhand dieser Thermografieaufnahmen wird das Voranschreiten der Ritzunterwanderung gezeigt.

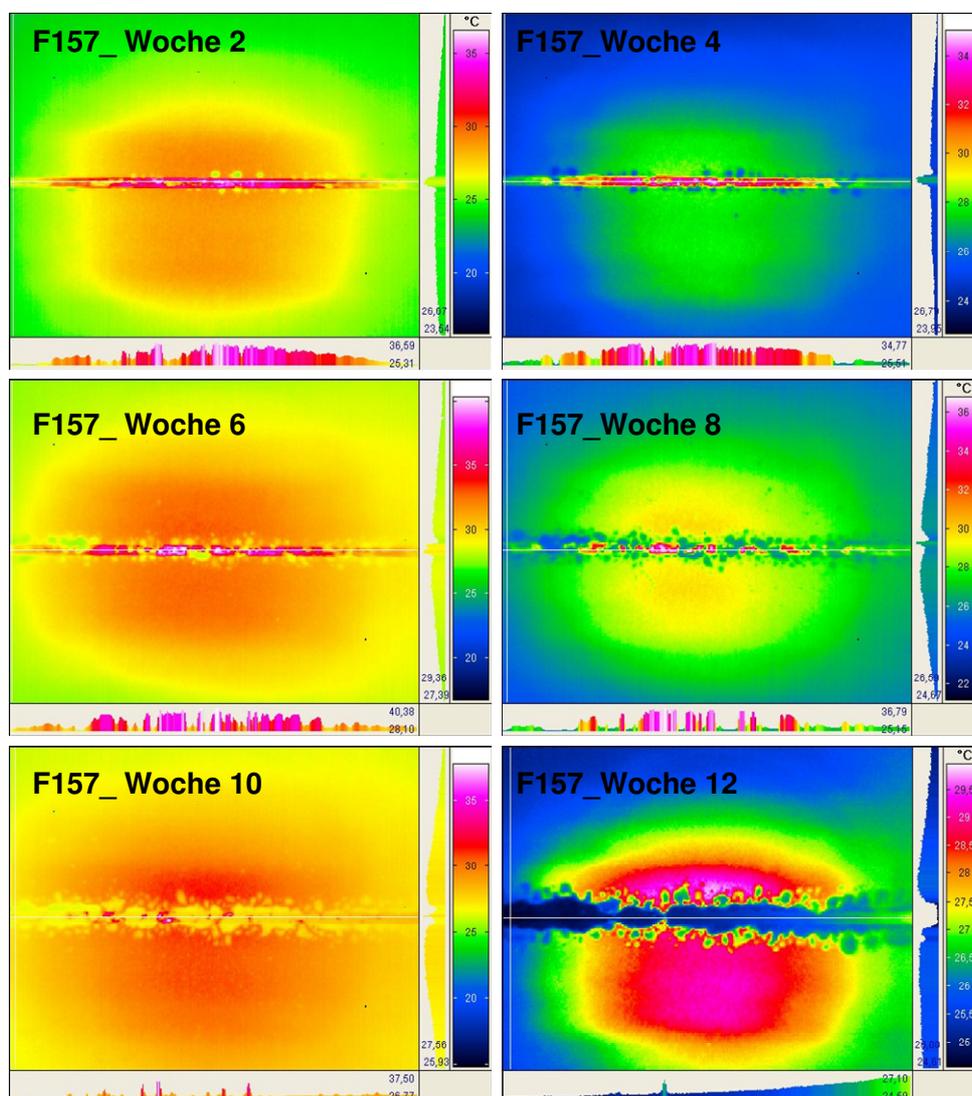


Abbildung 4.24: Ritzunterwanderung Wochen 2 bis 12, Blech F157 silber, Rastatt

In Abbildung 4.24 ist der Verlauf der Ritzunterwanderung des Blechs F157 (integrierter Komplettlackaufbau silber) zu sehen. Die Thermografieaufnahmen zeigen jede zweite Woche des KWT-D Tests. Werden die Aufnahmen der 2. und der 12. Woche miteinander verglichen, so ist eine deutliche Zunahme der Ritzunterwanderung zu sehen. Diese ist an der Zunahme der „Auswüchse“ ober- und unterhalb der weißen Linie (Ritzverlauf) zu sehen.

4.4 Korrelation der Ergebnisse (aus Kapitel 4.1 bis 4.3)

Aufgrund der großen Menge an Messdaten und da diese im Detail in den jeweiligen Kapiteln zu finden sind, werden nur die Ergebnisse in Tabelle 4.22 gezeigt, bei denen sich Korrelationen herstellen ließen.

Tabelle 4.22: Korrelation der Ergebnisse (aus Kapitel 4.1 bis 4.3)

Lackaufbau	DMA			TGA			
	Glaszustand [MPa]	Glasübergang T_g [°C]	Vernetzungsdichte	Bindemittelanteil [%]	anorg. Anteil [%]	Summe H ₂ O bis 200 °C [%]	Masseverlust gesamt: [%]
Sindelfingen KTL	3519	94.2	3.4	85.9	14.1	-2.9	-8.8
Rastatt KTL	3556	95.4	6.7	73.9	26.1	-0.9	-0.9
Sindelfingen weiß	4318	94.4	24.0	66.6	33.4	-2.8	-2.8
Sindelfingen silber	3835	90.1	30.0	72.9	27.1	-1.4	-3.8
Sindelfingen schwarz	3609	89.1	12.1	79.0	21.0	-1.7	-4.3
Rastatt weiß	3364	99.3	11.0	70.4	29.6	-2.6	-2.6
Rastatt silber	3622	81.4	8.9	87.6	12.4	-2.3	-5.6
Rastatt schwarz	3370	102.4	5.6	62.0	38.0	-1.4	-1.4

Wie in Tabelle 4.22 zu sehen, können einige Korrelationen zwischen den Ergebnissen der Prüfungsmethoden DMA und TGA hergestellt werden. Folglich ist feststellbar, dass je geringer der Bindemittelanteil (d.h. je höher der anorganische Anteil) ist, desto geringer ist der Masseverlust durch Wasser bis 200 °C und der Gesamtmasseverlust. Dies erscheint logisch, da die Hohlräume im vernetzten Bindemittel vorwiegend durch den anorganischen Anteil (z.B. Pigmente) besetzt werden und dadurch weniger Wasser gebunden werden kann. Zudem steht schon von Beginn an weniger Bindemittel zur Verfügung, in das Wasser eingelagert werden kann. Da sich der Gesamtmasseverlust noch zusätzlich aus der Polymerzerstörung zusammensetzt, ereignet sich diese in dem Maß, in dem das Bindemittel zur Verfügung steht. Anders formuliert bedeutet das, dass sich bei wenig vorhandenem Bindemittel eine geringere Polymerzerstörung ereignet.

Als weitere Korrelation ergab sich, dass je kleiner der Bindemittelanteil, desto höher die Glasübergangstemperatur T_g ist. Dies kann dadurch erklärt werden, da

bei einem geringeren Bindemittelanteil vermehrter anorganischer Anteil vorhanden ist, wodurch das Lacksystem spröder, d.h. härter wird. Dies macht sich im Anstieg von T_g bemerkbar. Dementsprechend sind die Glaszustände ebenfalls höher, je geringer der Bindemittelanteil ist. Diese Beobachtung gilt jedoch nur für den klassischen Lackaufbau (Werk Sindelfingen). Beim integrierten Lackaufbau (Werk Rastatt) ist die Korrelation zwischen Bindemittelanteil und Glaszustand nicht zu sehen. Es sei aber angemerkt, dass der Glaszustand beim Rastatter Lackaufbau relativ konstant (zwischen 3363MPa und 3622 MPa) ist.

Im Allgemeinen muss noch zugefügt werden, dass wenn sich zu erwartende Korrelationen nicht eingestellt haben, die Ursache die verschiedenen für die jeweiligen Messmethoden verwendeten Lackteilbereiche sein kann.

Gefundene Korrelationen dieser Messergebnisse mit den Ergebnissen des TEMRAI-Tests betreffen zum einen die mechanische Belastung und zum anderen die Freibewitterungsversuche.

Folglich konnte im TEMRAI-Test, ebenso wie beim Zugproben Versuch, ein Adhäsionsverlust zwischen dem verzinkten Stahlsubstrat und der Beschichtung nach mechanischer Belastung beobachtet werden.

Die Freibewitterungsversuche (Komplettlackaufbauten) hingegen zeigten nach zwei Jahren Auslagerungszeit keine mit der EIS messbare Änderung der Beschichtungseigenschaften. Ebenso blieben im TEMRAI-Test bei entsprechender Strahlungsbelastung die Komplettlackaufbauten bezüglich der mit der EIS erfassbaren Beschichtungseigenschaften unverändert.

Da diese Arbeit die Konstruktion und Inbetriebnahme des TEMRAI-Tests abdeckt, gilt es in den folgenden Arbeiten weitere Korrelationen zu finden.

4.5 TEMRAI-Test

Der Ergebnisteil des TEMRAI-Tests untergliedert sich in dessen Inbetriebnahme, in Versuche mit separaten Belastungsarten und abschließend in die Kombination der Belastungen.

4.5.1 Inbetriebnahme

Die Inbetriebnahme des TEMRAI-Tests gestaltet sich sehr aufwändig und es sind einige Problematiken aufgetreten, die es zu analysieren und anschließend zu lösen galt. So zeigt die folgende Abbildung 4.25 ein EIS-Spektrum, das zwei Messungen enthält, deren Widerstandswerte bis in den Petaohm-Bereich reichten. Zu erwartende Beschichtungswiderstände liegen jedoch bei den untersuchten Komplettlackaufbauten im Giga- bis Teraohm-Bereich.

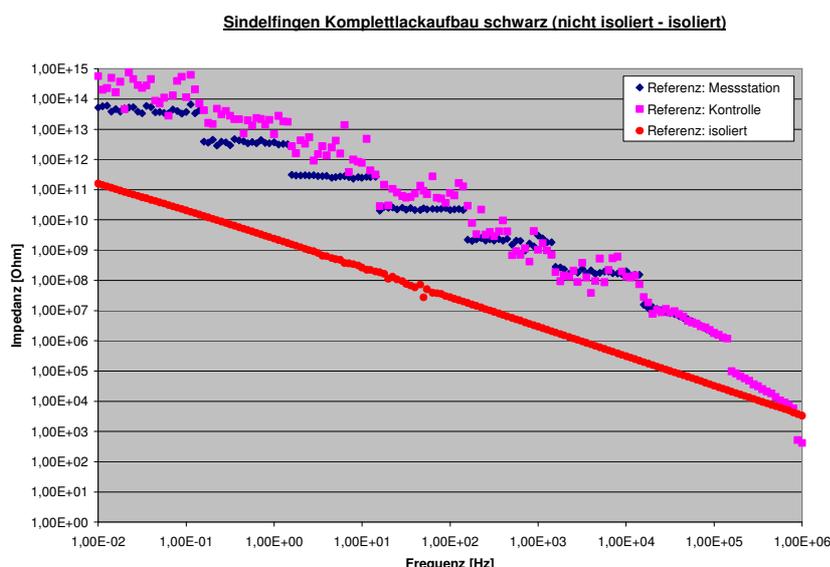


Abbildung 4.25: TEMRAI-Test_ Problematik Isolierung

Wie in Abbildung 4.25 zu sehen, liegen die Widerstandswerte der Messungen „Referenz: Messstation“ und „Referenz: Kontrolle“ im Petaohm-Bereich. Die Ergebnisse der zuerst durchgeführten Messung „Referenz: Messstation“ wurden durch eine zweite Messung kontrolliert, die in einem Faradaykäfig stattfand, in dem zuvor nachweislich korrekte Messungen durchgeführt wurden. Da die Kontrollmessung jedoch den gleich hohen Widerstandswert ergab, konnte daraus geschlossen werden, dass eine unzureichende Abschirmung des Prüfblechs nicht

die Ursache ist. Für diese wurde ein bestehender Kontakt zwischen Prüfkörper und Bodenplatte gefunden. Durch das Einlegen einer Isoliermatte zwischen den Prüfkörper und der Bodenplatte lagen die Beschichtungswiderstände im erwarteten Giga- bis Teraohm-Bereich.

4.5.2 mechanische Belastung

Die Problematik, die sich bei der mechanischen Belastung ergab, war es, die Parametereinstellungen zu finden, die eine beschleunigte Alterung des Lacksystems zur Folge hatte bzw. einen Aufbau von inneren Spannungen bewirkte.

Für die Parametereinstellung der folgenden Messung wurde eine Sinusfunktion gewählt, deren Startfrequenz bei 500Hz, die Stopfrequenz bei 2,5kHz und die Phase bei 0 Grad lag. Über den Verstärker wurden mit dieser Vorgabe ein Strom von 2,0A und eine Spannung von ca. 14V erreicht.

Der Verstärker ist gleichzeitig der limitierende Faktor, da dieser nicht beliebig hochgeregelt werden kann.

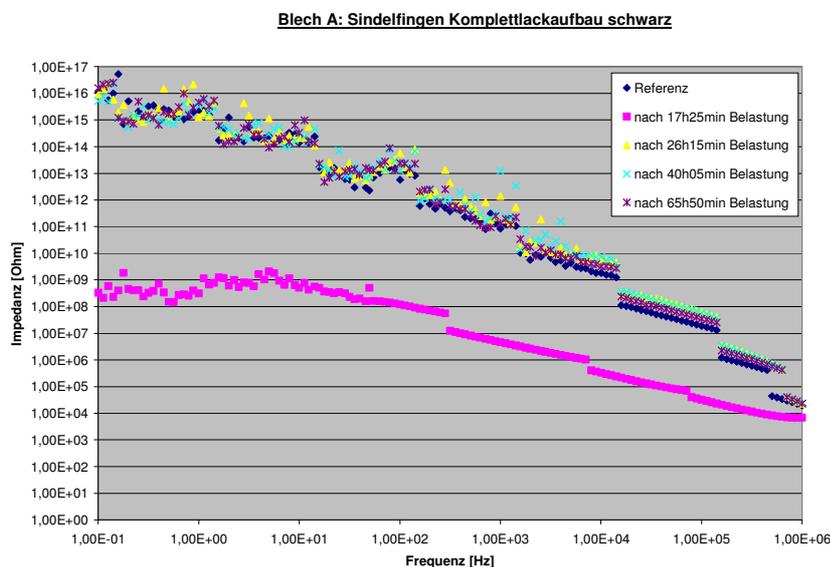


Abbildung 4.26: Blech A: klassischer Lackaufbau schwarz

Wie Abbildung 4.26 zeigt, kann keine Aussage bezüglich der Beschädigung durch die mechanische Sinusfunktion getroffen werden. Dies liegt daran, dass die Problematik der fehlerhaften Isolierung noch vorhanden gewesen war.

Dennoch sollte bereits in der zweiten Parametereinstellung die mechanische Belastung intensiviert werden. Dies erfolgte durch die Anwendung einer Dualsinusfunktion mit den in Tabelle 4.23 aufgeführten Parametern (Strom: 2A, Spannung: ca. 15V).

Um die Auswirkung der mechanischen Belastung zusätzlich zu erhöhen, wurde für diese Parametereinstellung ein Blech („Blech 15“) mit lediglich 21 μ m Gesamtschichtdicke gewählt.

Tabelle 4.23: Parametereinstellung_Dualsinusfunktion (Blech 15: 21 μ m Schichtdicke)

Level 1	3 Vrms
Start Frequenz 1	1 kHz
Stop Frequenz 1	5 kHz
Start Phase 1	0 Deg.
Level 2	2 Vrms
Start Phase 2	0 Deg.
Frequenz Differenz F1-F2: 500 Hz	

Wie in obiger Tabelle zu sehen, wurde die Start- und Stopfrequenz erhöht, um eine Schädigung zu erreichen. Mit diesen Parametereinstellungen entstand das folgende EIS-Spektrum.

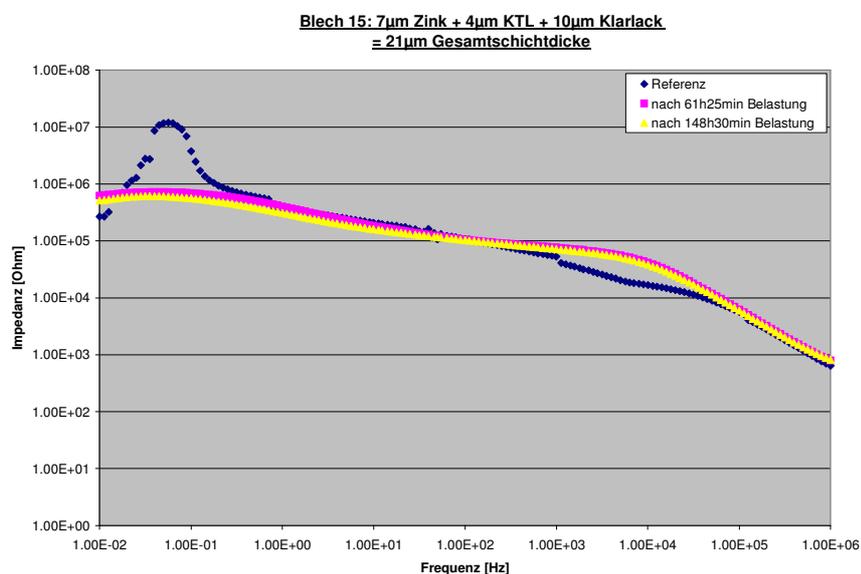


Abbildung 4.27: mechanische Belastung „Dualsinus“_Blech 15 (21 μ m Gesamtschichtdicke)

Abbildung 4.27 zeigt, dass sich nach ca. 61h Belastung eine deutliche Abnahme des Beschichtungswiderstands ereignet hat.

Aufgrund der Abnahme des Widerstands im Niederfrequenzbereich, die theoretisch nicht stattfinden kann, müsste die Referenz-Messung wiederholt

werden (Problematik: Abschirmung bzw. beginnende Substratdegradation). Nach der maximalen Belastungsdauer von 148h ist eine weitere minimale Abnahme des Widerstandswerts zu beobachten. Tabelle 4.24 enthält die Beschichtungsparameter des Blechs 15.

Tabelle 4.24: Beschichtungsparameter Blech 15, mechanisch belastet

mechanische Belastung Blech 15			
KTL+Klarlack (21 μ m)	Referenz	61h25min	148h30min
R_1 [Ω/cm^2]	1.16E+05	8.64E+04	6.87E+04
C_1 [F/ cm^2]	2.48E-10	2.69E-10	2.81E-10
R_{polar} [Ω/cm^2]	1.15E+05	5.02E+05	4.79E+05
C_{dl} [F/ cm^2]	3.66E-07	2.12E-07	5.56E-07

Wie in Tabelle 4.24 zu sehen, wurde das „Rebar“-Ersatzschaltbild verwendet, um eine Übereinstimmung zwischen Messkurven und Simulation zu erreichen. Dass das „Rebar“-Ersatzschaltbild für die Simulation nötig ist, kündigte sich bereits bei der Messung der Referenzkurve an. In ihrem Niederfrequenzbereich sank die Impedanz stark ab, was aus theoretischen Gründen nicht stattfinden darf und daher auf Substratdegradation zurückzuführen ist. Daher werden die „substratspezifischen“ Parameter R_{polar} (Polarisationswiderstand) und C_{dl} (Doppelschichtkapazität) sichtbar.

Der Beschichtungswiderstand R_1 sinkt nach Belastungsdauer kontinuierlich ab. Die größte R_1 -Abnahme war nach ca. 61h sichtbar. Die zusätzliche Belastungsdauer auf insgesamt ca. 149h verursachte hingegen ein kaum wahrnehmbares Absinken des Beschichtungswiderstands.

Die Beschichtungskapazität ist während der gesamten Belastung nahezu konstant. Eine Zunahme der Kapazität durch Quellen kann hier nicht stattfinden, da die Belastung ohne Elektrolyt erfolgte. Die Werte der Doppelschichtkapazität sind konstant und erfüllen die von Loveday et al. [48] erwähnte Angabe, nach der diese um ca. 3 Größenordnungen höher sind als die Werte der Beschichtungskapazität. Ebenfalls liegt R_{polar} in der beschriebenen Größenordnung um 5000Ω und bleibt nahezu konstant.

Bezüglich der mechanischen Belastung kann zusammenfassend festgestellt werden, dass mit den bisherigen Parametereinstellungen eine tendenzielle Schädigung der Beschichtungen erreicht wurde. Durch unterschiedliche

Variationen der Parametereinstellungen für die mechanische Belastung kann das Ausmaß der Schädigung erhöht werden.

Das weitere Vorgehen beinhaltet die Bestimmung der Eigenresonanz des Prüfblechs, da im Eigenresonanzbereich eine schnellere Schädigung erwartet werden kann. Zudem soll ein Signal aus dem „Alltagsfahrbetrieb“ für die mechanische Belastung verwendet werden, um eine Korrelation zwischen „Labor“ und „Realität“ herzustellen.

4.5.3 UV- und IR-Strahlung

Die Strahlungsbelastung der Komplettlackaufbauten und KTL-Beschichtung erfolgt mit gleichzeitiger IR- und UV-Strahlung. Die Wärmeentwicklung der IR-Strahlung (ca. 100°C) soll die beschleunigte Alterung des Lacks verursachen.

So stellten Valentinelli et al. [74] und Fedrizzi et al. [75] fest, dass eine zyklische Temperaturbelastung ober- und unterhalb der Glasübergangstemperatur einen synergetischen Degradationseffekt in die Beschichtung hinein ausübt. Dieser ereignet sich nach Valentinelli aufgrund des vermehrten Elektrolyttransports durch die Beschichtung und gegebenenfalls dessen Akkumulation. Aufgrund der Temperaturbelastung im Bereich des Glasübergangs wird die Polymerstruktur der Beschichtung „erweitert“, wodurch die Beschichtung empfindlicher gegenüber äußeren Einflüssen wird.

Es soll vorweg genommen werden, dass die folgenden Abbildungen EIS-Spektren des Komplettlackaufbaus und der KTL-Beschichtung zeigen, die unter alleiniger Strahlungsbelastung standen. Daher konnte kein vermehrter Elektrolyttransport stattfinden.

Dennoch wurden die Versuche auf diesem Weg durchgeführt, um den separaten Einfluss der Strahlung auf die Beschichtung feststellen zu können. Zu erwarten wäre nach Valentinelli kein merklicher Effekt.

Die folgenden Abbildungen 4.28a-c zeigen den klassischen Komplettlackaufbau schwarz und silber sowie die KTL-Beschichtung nach unterschiedlich langer Strahlungsbelastung.

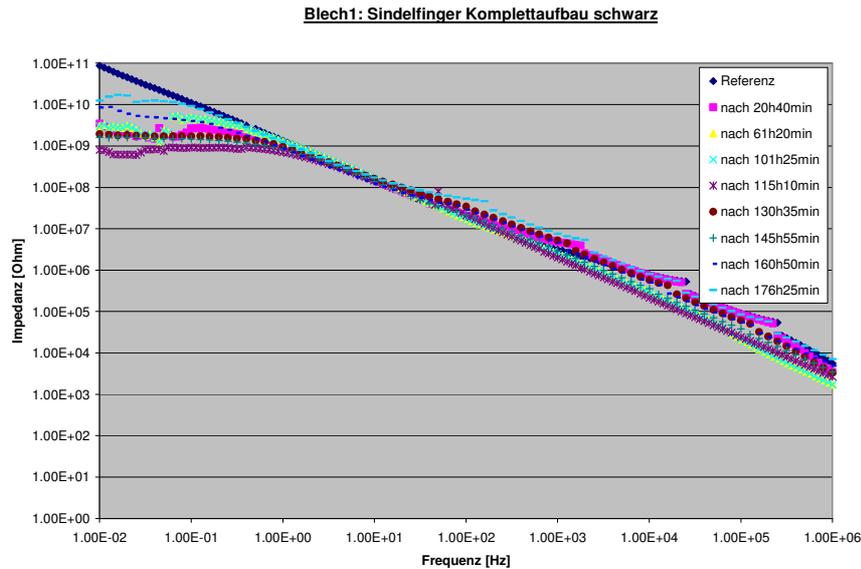


Abbildung 4.28a: Strahlungsbelastung, Blech 1 (klassischer Lackaufbau schwarz)

Abbildung 4.28a zeigt, dass der Beschichtungswiderstand durch die Strahlungsbelastung abgenommen hat. Die Abnahme der Widerstandswerte ereignete sich jedoch nicht nach der Belastungsdauer. Folglich liegt der Beschichtungswiderstand nach der Maximaldauer von 176h oberhalb des Beschichtungswiderstands der 20h Belastungsdauer.

Abbildung 4.28b zeigt den klassischen Komplettlackaufbau silber, der über 166h mit Strahlung belastet wurde.

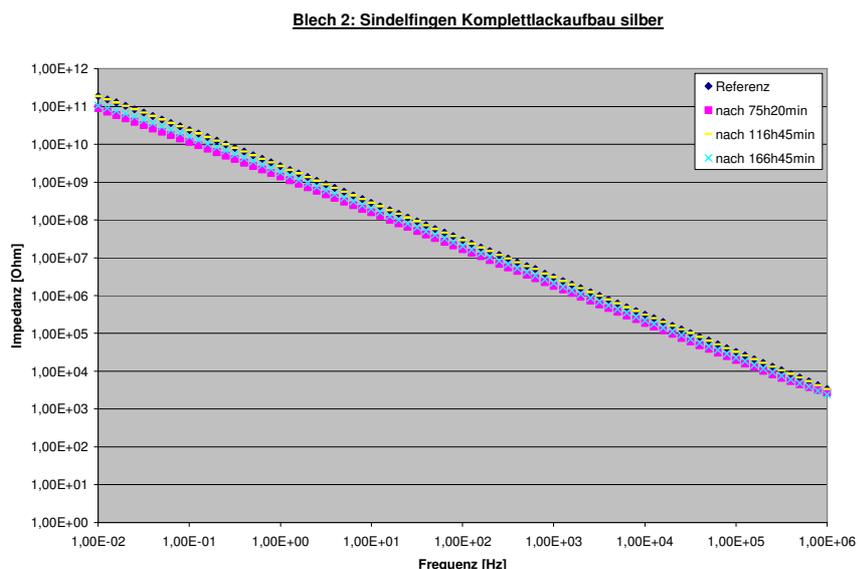


Abbildung 4.28b: Strahlungsbelastung, Blech 2 (klassischer Lackaufbau silber)

Wie in Abbildung 4.28b zu sehen, erfolgte nach 166h Strahlungsbelastung eine kaum messbare Abnahme des Beschichtungswiderstands R_1 . Dieser ist nach ca. 75h nur geringfügig kleiner als nach der Maximalbelastungszeit.

Der klassische Komplettlackaufbau silber besitzt eine Schichtdicke von $105\mu\text{m}$ und wurde um 10h weniger als der schwarze Lackaufbau (Schichtdicke $89\mu\text{m}$) belastet. Dass in diesem Fall nahezu keine Veränderung der Beschichtungswiderstände feststellbar ist, kann daher durch die Schichtdicke bzw. Belastungsdauer begründet werden. Folglich ist die Belastungsdauer von 166h beim silbernen Komplettlackaufbau mit einer Schichtdicke von $105\mu\text{m}$ zu gering, um einen großen messbaren Effekt im EIS-Spektrum zu bewirken. Dieses Ergebnis stimmt mit der Beobachtung von Deflorian et al. [73] nicht überein. In seiner Publikation stellte er fest, dass die Schichtdicke sich nur in dem Referenzwiderstandswert bemerkbar macht. Nach der Belastungsdauer mit UV-Strahlung beobachtete er hingegen, dass sich der Widerstandswert unabhängig von der Schichtdicke auf ähnlichem Niveau befand. Jedoch muss hinzugefügt werden, dass es sich um identische Proben handelte, die sich lediglich in ihrer Schichtdicke unterschieden.

Somit könnte die fehlende Übereinstimmung mit der Beobachtung von Deflorian et al. [73] damit begründet werden, dass sich der silberne und der schwarze Komplettlackaufbau, sowohl in ihrem Füller, als auch in ihrem Basislack unterscheiden.

Um einen möglichst großen Effekt der Strahlung zu erreichen, wurde ein Prüfblech mit alleiniger KTL-Beschichtung („Blech 3“) der UV- und IR-Strahlung unterzogen. Die Belastung erfolgte in Zyklen, wobei ein Zyklus eine Belastungsdauer von 1h30min mit einer Pause von 1h beinhaltet. Die Belastungszeit von 1h30min wurde deshalb gewählt, da innerhalb dieser Zeit eine Temperatur bis 100°C erreicht und gehalten wurde. Die Glasübergangstemperatur der Sindelfinger KTL liegt bei ca. 94°C , wodurch sich die Beschichtung bei 100°C in einem „gummiartigen Zustand“ befindet, in dem sie nach Castela et al. [76] einer struktureller Entspannung unterworfen wird.

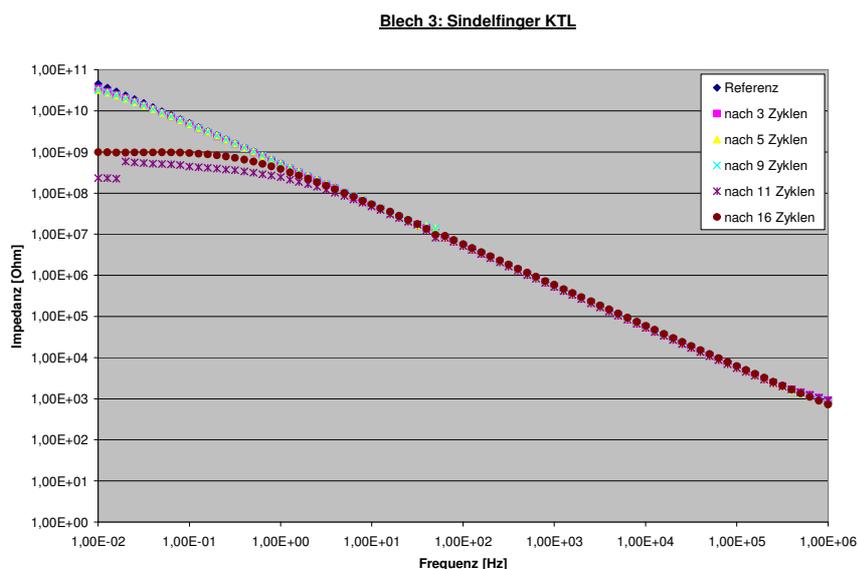


Abbildung 4.28c: Strahlungsbelastung, Blech 3 (Sindelfinger KTL)

Wie Abbildung 4.28c zeigt, war bereits nach der maximalen Belastungsdauer von 16 Zyklen, d.h. einer reinen Strahlungszeit von nur 24h, eine deutliche Abnahme des Beschichtungswiderstands zu erkennen.

Um auf die obige Fragestellung zurückzukommen, ist feststellbar, dass diese kurze Strahlungsdauer ausreicht, um messbare Veränderungen einer Beschichtung von geringer Schichtdicke (ca. 33 μ m) zu bewirken.

Zudem war eine gelbliche Verfärbung der KTL-Prüffläche nach der Belastung zu sehen. Dass die Energie der UV-Strahlung ausreicht, um bemerkbare Oberflächenschädigungen einer Beschichtung zu verursachen, bestätigte auch Deflorian et al. in seiner Veröffentlichung des Jahres 2007 [73]. Folglich könnten nach Perera [77] die Oxidation von Doppelbindungen, Polymersegmenttrennungen oder „geschnittene“ Vernetzung in der Beschichtung stattfinden. Welcher Vorgang sich bei der in dieser Arbeit untersuchten KTL-Bleche ereignet hat, ist eine interessante Fragestellung für die Zukunft und müsste noch genauer untersucht werden.

Abschließend werden in Tabelle 4.25 die Beschichtungsparameter der Abbildungen 4.28a-c aufgeführt. Um eine Vergleichbarkeit herstellen zu können, werden die Impedanzkurven der Referenzen und der Maximalbelastungen ausgewertet.

Tabelle 4.25: Beschichtungsparameter Strahlungsbelastung

R_1 [Ω/cm^2]	Referenz	max. Belastungsdauer	Schichtdicke [μm]
KTL	5.96E+11	8.75E+08	33
silber	4.56E+11	2.45E+11	105
schwarz	3.35E+11	1.41E+10	89
C_1 [F/cm ²]	Referenz	max. Belastungsdauer	Schichtdicke [μm]
KTL	3.01E-10	2.81E-10	33
silber	1.08E-10	8.46E-11	105
schwarz	1.18E-10	1.03E-10	89

Tabelle 4.25 zeigt, dass jedes geprüfte Blech mit nahezu identischer Referenz „in die Strahlungsbelastung“ gegangen ist. Die Beschichtungswiderstände liegen im Bereich von $10^{11}\Omega$ und die Beschichtungskapazitäten im Bereich von 10^{-10}F .

Im Fall des geprüften KTL-Blechs soll auf die Zugprobenversuche (Kapitel 4.2.1) verwiesen werden, bei denen die alleinige KTL-Beschichtung auf verzinktem Stahlsubstrat lediglich R_1 -Werte um die $10^6\Omega$ erreichte. Bei den Zugversuchen wurden diese geringen Widerstände mit deren „Beschichtbarkeit“ erklärt. Tabelle 4.24 zeigt jedoch, dass eine alleinige KTL-Beschichtung vollständige Schutzeigenschaften gegenüber Korrosion aufweisen kann.

Werden die Referenz-Beschichtungswiderstände der KTL mit denen des Komplettlackaufbaus verglichen, so ist durch den Komplettlackaufbau kein höherer Widerstandswert erreicht worden.

Nach maximaler Belastungsdauer ist bei der KTL (auf $10^8\Omega$) als auch beim schwarzen Komplettlackaufbau ($10^{10}\Omega$) eine deutliche Abnahme des Beschichtungswiderstands zu sehen. Der silberne Komplettlackaufbau zeigte nahezu keine Abnahme. Mit der jeweiligen Schichtdicke konnte keine Korrelation hergestellt werden.

Die Beschichtungskapazität bleibt über die Versuchsdauer konstant und ist mit 10^{-10}F bei den drei Prüfblechen nahezu identisch.

4.5.4 Kombination von mechanischer Belastung und Strahlung

Da bei alleiniger mechanischer Belastung bzw. Strahlungsbelastung die erreichte Oberflächenschädigung der Beschichtungen relativ gering war, sollte diese durch die Kombination beider Faktoren erhöht werden.

Durch die Kombination der einzelnen Belastungsarten werden die verschiedenen „natürlichen“ Faktoren simuliert, die im „Alltagsfahrbetrieb“ einen Einfluss auf die Beschichtung haben [73].

Dabei wurden Zyklen gefahren, wobei ein Zyklus bedeutet, dass das Prüfblech 1h30min mit Mechanik (Parametereinstellung: siehe Tabelle 4.23) und Strahlung belastet wurde und anschließend 1h relaxieren konnte.

In der folgenden Abbildung ist der silberne klassische Komplettlackaufbau zu sehen, der über 35 Zyklen belastet wurde. Die dazugehörigen Parameter der mechanischen Belastung sind Tabelle 4.23 zu entnehmen.

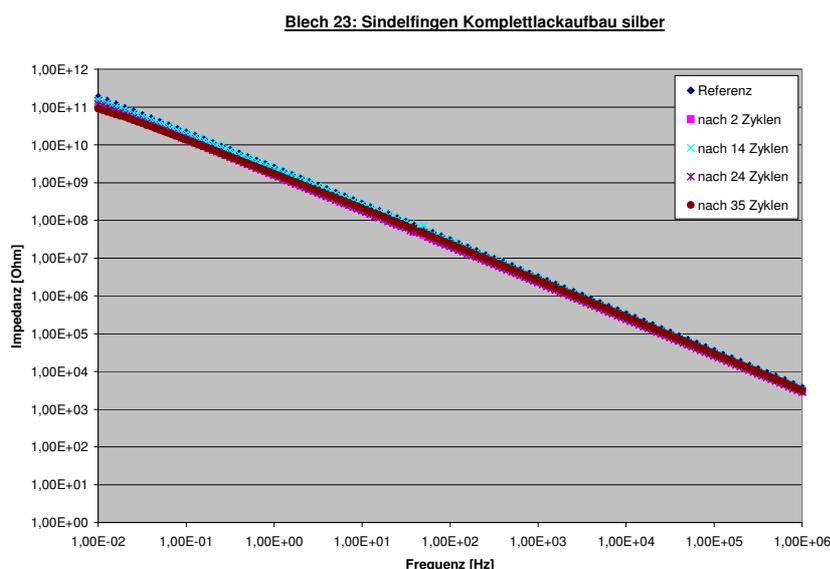


Abbildung 4.29: Kombination von mechan. Belastung und Strahlung, Blech 23 (Sindelfinger Lackaufbau silber)

Wie Abbildung 4.29 zeigt, sind nach 35 Zyklen, d.h. einer Belastungsdauer von ca. 52h keine Lackschädigungen mit Hilfe der EIS zu erkennen. Der Widerstandswert des 4. Zyklus liegt oberhalb dem des 35. Zyklus. Diese Beobachtung bestätigt folgende Tabelle 4.26.

Tabelle 4.26: Beschichtungsparameter klassischer Lackaufbau (Blech 23)

Sindelfingen silber 23	Referenz	Zyklus 35
R_1 [Ω/cm^2]	2,83E+11	1,10E+11
R_0 [Ω/cm^2]	435,4	462,8
C_1 [F/ cm^2]	8,56E-11	8,22E-11

Tabelle 4.26 zeigt die Beschichtungsparameter des klassischen Komplettlackaufbaus silber (Blech 23) nach der Kombination von mechanischer Belastung und Belastung durch Strahlung.

Da bereits das EIS-Spektrum zeigt, dass Blech 23 nach maximaler Belastungsdauer unverändert vorliegt, wurden lediglich die Beschichtungsparameter der Referenz und des 35. Zyklus bestimmt.

Sowohl der Beschichtungswiderstand R_1 ($\approx 10^{11}\Omega$) als auch die Beschichtungskapazität C_1 ($\approx 10^{-11}\text{F}$) liegen nach der Belastung nahezu unverändert vor. Mit der EIS konnte somit keine Veränderung des Lackaufbaus nach erfolgter Belastung festgestellt werden.

Da bei der Entwicklung des TEMRAI-Tests eines der Ziele die verkürzte Prüfdauer war, wurde im Folgenden ein Prüfblech mit alleiniger KTL-Beschichtung (ca. $33\mu\text{m}$ Schichtdicke) untersucht. Abbildung 4.30 zeigt die EIS-Spektren nach erfolgter Belastung.

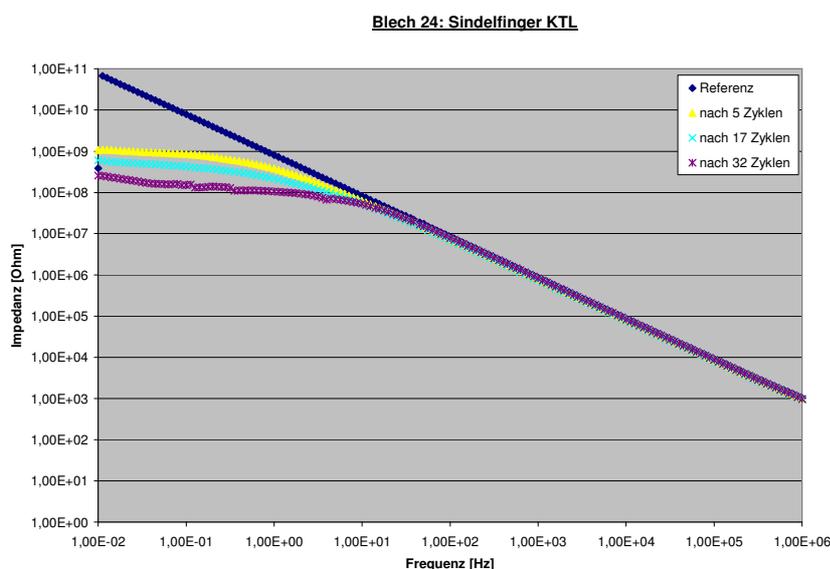


Abbildung 4.30: Kombination von mechan. Belastung und Strahlung, Blech 24 (Sindelfinger KTL)

In Abbildung 4.30 ist eine deutliche Abnahme der Beschichtungswiderstände zu erkennen. Diese ist größer als die Widerstandsabnahme nach der alleinigen

mechanischen Belastung. Bereits nach 5 Zyklen ist die größte Abnahme von $10^{11}\Omega$ (Referenz) auf fast $10^9\Omega$ zu sehen. Diese Abnahme nimmt zum 35. Zyklus um eine weitere Größenordnung zu. Folglich liegt der Widerstandswert nach dem 35. Zyklus, d.h. einer reinen Belastungszeit von 52h30min, im Bereich von $10^8\Omega$.

Tabelle 4.27 zeigt die ausgewerteten Beschichtungsparameter. Da sich in diesem Versuch keine Korrosion ereignet hatte, ist das „Randles“-Ersatzschaltbild für die Simulation anwendbar.

Tabelle 4.27: Beschichtungsparameter Sindelfinger KTL (Blech 24)

Sindelfinger KTL (Blech 24)	Referenz	Zyklus 5	Zyklus 17	Zyklus 32
R_1 [Ω/cm^2]	1,04E+11	1,61E+09	5,18E+08	1,15E+08
R_0 [Ω/cm^2]	1,68E+03	344,2	316,9	254,7
C_1 [F/cm^2]	1,99E-10	2,22E-10	2,38E-10	1,99E-10

In Tabelle 4.27 ist die soeben beschriebene Abnahme der Beschichtungswiderstände mit zunehmender Zyklus-Anzahl zu sehen. Die Beschichtungskapazität bleibt hingegen konstant (10^{-11}), was auch in Abbildung 4.30 durch die Überlagerung der einzelnen Kurven im höheren Frequenzbereich zu sehen ist.

Zusammenfassend zeigen die Messungen des TEMRAI-Tests, dass der wichtigste Schritt für die beschleunigte Alterung einer Beschichtung die Parameterwahl ist. Folglich können die gewählten Parameter bei der einen Beschichtung eine Schädigung verursachen, bei der anderen Beschichtung jedoch nicht. Ein wichtiger Faktor hierbei spielt die Schichtdicke.

Zudem sind die zu erwartenden Schädigungen bei einer Beschichtung größer, wenn die Belastung in Kombination mit einem Elektrolyten stattfindet. Dieser permeiert in eine beschädigte bzw. relaxierte Beschichtung, wodurch sich der Kapazitätswert der Beschichtung deutlich verändert.

Um effizient Prüfungen durchführen zu können, sollte grundsätzlich bereits vor der Messung mit dem TEMRAI-Test die Fragestellung, welche geklärt werden soll, bekannt sein. Nur so kann dementsprechend über Parametervariationen die Prüfung sinnvoll erfolgen.

5 Abschließende Diskussion und Ausblick

Die abschließende Diskussion stellt die wichtigsten Ergebnisse der einzelnen Versuche „freitragende Lacke“, „Zugproben“, „Freibewitterung/KWT-D“ und TEMRAI-Test zusammen und zeigt die entsprechenden Korrelationen auf. Untersucht wurden der klassische Lackaufbau (Mercedes-Benz Werk, Sindelfingen) und der integrierte Lackaufbau (Mercedes-Benz Werk, Rastatt). Diese wurden mit verschiedenen Pigmentierungen hergestellt, so dass die Komplettlackaufbauten in den Farben „weiß“, „silber“ und „schwarz“ untersucht wurden sowie der kathodische Tauchlack (KTL) als Einzelschicht. Darüber hinaus zeigt der Ausblick, welches Potential der in dieser Arbeit entstandene TEMRAI-Test für die Prüfung von Substrat/Lacksystemen bietet.

Die Untersuchung der **freitragenden Lackfilme** erfolgte mit Hilfe dreier Messmethoden.

Bei der „EIS“-Messung zeigten die freien Lackfilme hinsichtlich des Beschichtungswiderstands zwei Verhaltensweisen. Nach Immersion der Lackfilme von 7 Tagen in 5%iger NaCl-Lösung war zum einen eine „Heilung“ (Zunahme des Beschichtungswiderstands) und zum anderen eine Zunahme an Oberflächenschädigung (Abnahme des Beschichtungswiderstands) zu sehen. Welches Verhalten auftrat, war lediglich von dem Teilbereich, der aus dem freien Lackfilm für diese Messung herausgetrennt wurde, abhängig und unabhängig von der Farbe bzw. dem Lackaufbau. Da die verlängerte Dauer der Immersion auf 14 Tagen keinen Unterschied zu den Ergebnissen nach 7 Tagen zeigte, wurden die Lackfilme für lediglich 7 Tage dem Elektrolyten ausgesetzt.

Bei der Untersuchung der freien Lackfilme mit der „DMA“-Messung zeigten die KTL-Filme im Glaszustand und in der Glasübergangstemperatur T_g ein ähnliches Verhalten. Deutlicher Unterschied hingegen war in der Vernetzung zu sehen. Dieser Unterschied konnte jedoch auf den Herstellungsfehler der geringen Einbrennung bei der „Sindelfinger KTL“ zurückgeführt werden.

Ein Vergleich der DMA-Ergebnisse mit denen der EIS-Messungen zeigt jedoch bezüglich der Vernetzung und des Beschichtungswiderstands keine Korrelation.

Folglich wäre bei einer geringeren Vernetzung ebenfalls ein geringerer Beschichtungswiderstand bzw. eine Kapazitätzunahme durch Quellung denkbar gewesen. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die Immersionszeit zu kurz war, um eine deutliche Abnahme des Beschichtungswiderstandes hervorzurufen. Anzumerken ist hierbei auch, dass verschiedene Teile des freien Lackfilms für die DMA-Messung und für die EIS-Messung verwendet wurden. So besteht die Möglichkeit, dass bei der EIS-Messung ein Film-Abschnitt verwendet wurde, der eine bessere Vernetzung aufzeigt (z.B. aufgrund ungleicher Temperaturverteilung im Einbrennofen).

Das Vernetzungsverhalten wurde deshalb untersucht, da dieses Aussagen über innere Spannungen eines Lacksystems zulässt. So kann generell bei höheren Vernetzungswerten davon ausgegangen werden, dass die inneren Spannungen des Lacks größer sind [6]. Diese Annahme konnte beim „Sindelfinger Komplettlackaufbau silber“ bestätigt werden. Mit dem höchsten Vernetzungswert von 30MPa müsste er die größten inneren Spannungen aufweisen. Ein Indiz, das dafür sprechen würde, ist das extrem frühzeitige Reißen der Proben während der DMA-Messung. Jedoch käme auch ein fehlerhaftes Einspannen der Probe in Frage. Ebenfalls kann die Sprödigkeit des Lackfilms für das frühzeitige Reißen verantwortlich sein. Für die Beantwortung dieser Fragestellung müssten weitere Versuche durchgeführt werden.

Das Vernetzungsverhalten (E' -Modul bei hohen Temperaturen) der freien Lackfilme weist im Allgemeinen einen weiten Bereich von 5MPa bis 30MPa auf. Hierbei zeigen die klassischen Komplettlackaufbauten deutlich größere Vernetzungswerte als die integrierten Komplettlackaufbauten. Dies stimmt mit den gemessenen Glaszuständen überein.

Der Glaszustand (E' -Modul im Niedertemperaturbereich) liegt bei den Komplettlackaufbauten in einem recht weiten Bereich zwischen 3363MPa und 4317MPa. Es konnte tendenziell festgestellt werden, dass, unabhängig von der Farbe, der klassische Lackaufbau höhere Glaszustände aufweist als der integrierte.

Während der integrierte Komplettlackaufbau nur geringfügige Unterschiede hinsichtlich des Glaszustands zeigt, ist dieser beim klassischen Lackaufbau

deutlich größer. Werden hingegen die Glasübergangstemperaturen betrachtet, so sind diese beim integrierten Lackaufbau sehr verschieden (von 81 °C bis 102 °C), beim klassischen Lackaufbau liegen diese jedoch eng beieinander (von 89 °C bis 94 °C).

Um weitere konkrete Aussagen bezüglich der Lackaufbauten treffen zu können, wäre es sinnvoll die Einzelschichten der Lacke zu vermessen, um den Beitrag, den eine jeweilige Schicht zum Gesamtlackaufbau liefert, beurteilen zu können. Um Aussagen bezüglich des Gesamtsystems treffen zu können, wird jedoch eine einfache Aufsummierung der Einzelergebnisse nicht dem tatsächlichen Verbundergebnis entsprechen, da bei dieser die Wechselwirkungen an den Grenzflächen außer Acht gelassen werden.

Mit Hilfe der „TGA“-Messungen sollte das unterschiedliche Quellverhalten der freien Lackfilme untersucht werden, welches u.a. von deren Vernetzung abhängt. Trotz unterschiedlichem Vernetzungsverhalten konnte bei der „TGA“-Messung kein lackspezifischer Masseverlust erkannt werden. Dieser lag zwischen 0,86% und 2,9% der Ausgangsmasse.

Ebenfalls wurde bei der Bestimmung des Bindemittelanteils keine Tendenz hinsichtlich des Lackaufbaus bzw. Farbe sichtbar. Der Anteil reichte von 66,6% bis 87,6%. Das gleiche Verhalten ist bezüglich des Polymerabbaus bzw. der Wasserabsorption zu beobachten.

Allgemein muss für diese drei Messmethoden festgehalten werden, dass die Ergebnisse jeder einzelnen Methode „im Ganzen“, d.h. unter Miteinbeziehung der anderen Ergebnisse betrachtet werden müssen. Andernfalls ist es leicht möglich fehlerhafte Rückschlüsse zu ziehen.

Zusätzlich macht die Versuchsdurchführung deutlich, dass idealer Weise die exakt identische Probe untersucht werden müsste, um definierte Aussagen treffen zu können. Folglich ergibt sich als Fehlerquelle u.a. die Verwendung der unterschiedlichen Teilbereiche eines Lackfilms.

Der „Zugproben“-Versuch diente der Einschätzung, inwiefern zum einen das Substrat einen Einfluss auf die Beschichtung ausübt und zum anderen welche

Auswirkung der zugdehbare Stress auf die Adhäsion zwischen Substrat und Lack hat.

Tendenziell konnte festgestellt werden, dass die Beschichtungswerte der freien Lacke um 2 Größenordnungen höher lagen als die der Zugproben. Mögliche Begründung für dieses Ergebnis kann die Beeinflussung der Beschichtung durch das Substrat sein oder die Produktionsart ist hierfür verantwortlich (Zugproben aus der Serienbeschichtung und freitragende Lacke aus dem Labor). Dies müsste durch weitere Versuche abgeklärt werden.

Allgemein ist bei den Zugversuchen auffällig, dass es keinen systematischen Abfall der Beschichtungswiderstände nach den jeweiligen Zuglängen gab. Zudem zeigten die Komplettlackaufbauten auf dem eloverzinkten Stahlsubstrat ein von Farbe, vom Lackaufbau und von der Zuggeschwindigkeit unabhängiges Verhalten.

Das Verhalten der KTL-Zugproben unterschied sich je nach Substrat. So wiesen die Aluminiumzugproben im Referenzzustand einen deutlich höheren Beschichtungswiderstand als die eloverzinkten Stahlzugproben auf. Dies kann mit der Eigenschaft des Aluminiums, eine Passivschicht auszubilden, zusammenhängen.

Nach maximal erfolgter Zuglänge ereignete sich bei den Aluminiumzugproben jedoch ein starker Abfall (4 Größenordnungen), d.h. ein deutlich größerer Abfall als bei den eloverzinkten Stahlzugproben.

Werden hingegen die Komplettlackaufbauten hinsichtlich der Widerstandswerte betrachtet, so zeigt ein Vergleich zwischen den Aluminium- und den Stahlzugproben, dass der Maximal-Zug von 15mm (maximale Zuglänge bei Aluminium: $10^7\Omega$) einen geringeren Abfall der Widerstandswerte als der Maximal-Zug von 25mm bei den Stahlzugproben ($10^4\Omega$) zur Folge hatte. Aluminiumproben mit maximaler Zuglänge verfügen demzufolge noch über ausreichende Barriere- bzw. Schutzeigenschaften. Dies ist bei den maximal gezogenen Stahlzugproben nicht mehr der Fall.

Allgemein liegen die Referenzwiderstandswerte aller Aluminiumzugproben mit $10^{11}\Omega$ bis $10^{12}\Omega$ im Bereich für eine intakte Beschichtung. Auch nach den erfolgten Maximal-Zuglängen wurde der R_1 -Wert von $10^6\Omega$ (Grenze zwischen

intakter und defekter Beschichtung) bei keiner Zugprobe, unabhängig vom Substrat, unterschritten.

Die gemessene Beschichtungskapazität C_1 der Komplettlackaufbauten war bei allen Referenzen und den Maximal-Zuglängen mit 10^{-10}F bis 10^{-11}F relativ konstant. Bei den KTL-Zugproben konnte hingegen im Einzelfall eine deutliche Kapazitätzunahme beobachtet werden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass C_1 proportional zum Kehrwert der Schichtdicke ist und folglich die Schichtdicke bei der KTL-Zugprobe durch die Zugdehnung im größeren Maß abnimmt als bei den Komplettlackaufbauten. Eine andere mögliche Begründung hierfür kann auch die Verwendung von verschiedenen Elektroden bei gleicher Zugprobe sein.

Bei den Zugproben war die beginnende Korrosion deutlich bemerkbar, weshalb das „Rebar“-Ersatzschaltbild eingesetzt werden musste. Folglich war diese durch einen teilweise sehr großen Adhäsionsverlust zwischen Substrat und Beschichtung zu sehen. Ob diese „geringe“ Adhäsion bereits zu Anfang der Zugproben bestand oder erst durch die durchgeführten Züge hervorgerufen wurde, müsste noch abgeklärt werden. Dennoch ist gezeigt, dass durch die Züge der Adhäsionsverlust optisch sichtbar wird. Interessanter Weise ist dieser Adhäsionsverlust lediglich bei den Stahlzugproben zu sehen gewesen. Dies findet sich in der Publikation von Bastos et al. [62] wieder, in der der stattfindende Adhäsionsverlust ebenfalls nur auf Stahlsubstrat beobachtet werden konnte. Piens und Deurwaerder [69] führten diese Beobachtung auf die unterschiedliche Beschichtungspolarität zurück.

Allgemein war bei dem Zugproben-Versuch die größte Problematik die einwandfreie Herstellung der beschichteten Zugproben, was einen enormen Einfluss auf die erhaltenen Versuchsergebnisse hatte.

Die Versuche **Freibewitterung/KWT-D** dienten der Beurteilung der Lackalterung. Die aus diesem Teilversuch erhaltenen Ergebnisse stehen mit den Versuchsergebnissen der Teilversuche „freie Lacke“ und „Zugproben“ in Verbindung. So zeigte Perera [49], dass sich die Zunahme von inneren Spannungen durch den Anstieg der Glasübergangstemperatur (durch vermehrte

Vernetzung) äußert, der wiederum die Folge von Lackalterung ist. Ein möglicher Vergleich mit den Zugproben-Ergebnissen kann deshalb stattfinden, da sich die Umgebungsbedingung „geringe Temperatur mit relativer Luftfeuchte (5%)“ in einem Zugdehnungsstress äußert. Diese Umgebungsbedingungen sind bei einem typischen europäischen Winter gegeben. Ein häufiger Wechsel von unterschiedlicher Temperatur und Luftfeuchte hingegen äußert sich in dem sogenannten Ermüdungsstress, auf dem der KWT-D Test basiert.

Die zu prüfenden Probebleche besaßen eine „unbeschädigte“ Fläche für die EIS-Messung und einen eingefügten Ritz für die Bestimmung der Ritzunterwanderung.

Die Ergebnisse der Freibewitterungsversuche zeigten in den aufgenommenen EIS-Spektren nahezu das gleiche Verhalten. Dieses war unabhängig von Farbe, Substrat, Lackaufbau und Auslagerungsort. Nach zwei Jahren Freibewitterung lagen die Beschichtungswiderstände unverändert vor und mit ca. $10^{11}\Omega$ in dem Bereich für eine Beschichtung mit intakten Schutzeigenschaften [48]. Das bedeutet, dass das Maß wie stark sich innere Spannungen entwickeln, für eine Fehlstellenentwicklung in der Beschichtung zu gering ist, um detektiert zu werden. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass sich die inneren Spannungen am eingefügten „Ritz“ entspannen.

Die Untersuchung der Ritzunterwanderung der verzinkten Stahlsubstrate ergab, dass sich der klassische Lackaufbau unabhängig vom Auslagerungsort verhält. Dennoch war ein Ranking der Farben zu sehen. So nahm die Ritzunterwanderung bei allen drei Auslagerungsorten von „schwarz“, nach „weiß“ zu „silber“ zu. Eine Korrelation mit den Schichtdicken war nicht gegeben.

Der integrierte Lackaufbau zeigte ein anderes Verhalten. Die erfolgte Ritzunterwanderung war je nach Auslagerungsort verschieden. Jedoch war eine Korrelation mit der Schichtdicke beim Auslagerungsort Sindelfingen und Florida zu sehen, bei Dänemark hingegen jedoch nicht.

Die Aluminiumsubstrate zeigten in der Ritzunterwanderung ein vom Lackaufbau und Farbe unabhängiges Verhalten. Nach 2 Jahren Auslagerung hatte sich keine Filiformkorrosion ereignet.

Werden die Ergebnisse der erfolgten Ritzunterwanderung unabhängig von Substrat, Lackaufbau und Farbe sondern nur hinsichtlich des Auslagerungsorts

betrachtet, war eine Reihenfolge sichtbar. Die geringste Unterwanderung ereignete sich nach der Auslagerung in Dänemark, gefolgt von Sindelfingen und abschließend von Florida.

Beim Versuch „KWT-D Test“ zeigten die EIS-Messungen farbunabhängige und vom Lackaufbau unabhängige Ergebnisse. Ein deutlicher Unterschied war jedoch zwischen dem Aluminium- und dem verzinktem Stahlsubstrat feststellbar: während Aluminium relativ unempfindlich im KWT-D Test war, zeigte der verzinkte Stahl eine große Angreifbarkeit. Folglich lagen die Beschichtungswiderstände der Aluminium-Proben nach 12 Wochen Testdauer über $10^9\Omega$, während beim Stahlsubstrat teilweise deutlich niedrigere Widerstände ($10^6\Omega$) auftraten.

Bezüglich der Ritzunterwanderung zeigten im Allgemeinen die weißen Komplettlackaufbauten die geringsten Werte. Der größte Unterwanderungswert (2,77mm) wurde beim integrierten Lackaufbau „silber“ gemessen. Der klassische Komplettlackaufbau zeigte geringere Unterwanderungswerte. Am besten schnitt mit 1,83mm der „weiße“ Komplettlackaufbau ab.

Allgemein konnte beim verzinkten Stahlsubstrat keine Korrelation zwischen Ritzunterwanderung und Schichtdicke festgestellt werden. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls bei der Freibewitterung erhalten.

Wird das Aluminiumsubstrat hinsichtlich erfolgter Filiformkorrosion betrachtet, betrug die maximale Fadenlänge nach 12 Wochen Testdauer 2,2mm. Dieser Wert war bei allen Komplettlackaufbauten nahezu identisch. Ein Farbvergleich innerhalb der Aluminiumbleche zeigte ein anderes Ergebnis als das verzinkte Stahlsubstrat. Folglich trat beim „silbernen“ Komplettlackaufbau der kleinste U_F -Wert (0,40mm) und beim schwarzen Komplettlackaufbau der größte U_F -Wert (0,68mm) auf.

In dieser Arbeit wurde ein Korrosionskurzzeitprüfsystem (**TEMRAI-Test**) für die Qualitätsbeurteilung von Substrat/Lack-Systemen entwickelt und untersucht. Um bereits im Vorfeld die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Problematiken zu minimieren, wurde eine „FMEA“ durchgeführt.

Der modulare Aufbau des TEMRAI-Tests enthält für die Umsetzung der ausgewählten Belastungsprinzipien eine temperierbare Bodenplatte, einen

Teflonblock mit Aussparung für den Elektrolyten und zur Befestigung des zu untersuchenden Prüfblechs, eine Abdeckung mit Lampeneinheiten sowie einen Schwingungserreger, der die mechanische Belastung auf den Prüfling aufbringt.

Die Wahl der Belastungskollektive ergab sich aus bereits in Korrosionsprüfverfahren eingesetzten und erstmalig zugefügten Faktoren (Temperatur, Elektrolyt, Mechanik, Strahlung), die eine beschleunigte Alterung auf die zu untersuchenden Substrat/Lack-Systeme ausüben. Wesentliches Element ist dabei die Erzeugung von inneren Spannungen durch den jeweiligen Belastungsfaktor, wodurch sich Korrosionsvorgänge schneller ereignen können.

Folglich werden durch den Faktor Temperatur aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats und der Beschichtung innere Spannungen erzeugt, die durch die Relaxierungsphasen im Test nicht abgebaut werden können. Darüber hinaus erfährt die Beschichtung durch Temperaturerhöhung eine Erweiterung ihres Polymernetzwerks, durch dieses z.B. ein Elektrolyt leichter eindringen und Korrosionsvorgänge ermöglichen kann. Ebenfalls wird durch die mechanische Belastung eine Erweiterung des Polymernetzwerks provoziert, bei der sich Kettenbrüche in diesem ereignen können oder die zum Haftungsverlust (Adhäsionsverlust) zwischen Beschichtung und Substrat (verzinkter Stahl) führen kann.

Durch die UV-Strahlung werden selektiv Beschichtungsbestandteile abgebaut, wodurch mehr Netzwerkdefekte im Beschichtungssystem entstehen, durch die der Elektrolyt besser eindringen kann.

Im Allgemeinen ist feststellbar, dass die Faktoren Temperatur, Mechanik und Strahlung die Funktion haben, das Polymernetzwerk des Beschichtungssystems auf unterschiedliche Weise zu erweitern (z.B. Spaltung von Bindungen, Pigmentabbau,...) bzw. die Adhäsion zwischen Substrat und Beschichtung verringern, so dass der Elektrolyt leichter in dieses eindringen kann, wodurch Korrosionsvorgänge an der Phasengrenze Substrat/Beschichtung ermöglicht werden.

Die Herausforderung, diese Kollektive in einem Versuchsstand zu kombinieren, wurde durch die aufwändige Konstruktion des TEMRAI-Tests erfüllt. Mit diesem neu konstruierten Prüfgerät kann jedes Belastungskollektiv separat, als auch in

beliebiger Kombination geschaltet werden. Dadurch kann das zu untersuchende beschichtete Prüfblech verschiedenartigen Belastungen unterzogen werden.

Die Durchführung der Prüfung mit Hilfe des TEMRAI-Tests gestaltet sich folgendermaßen: Das zu untersuchende beschichtete Blech wird auf eine temperierbare Bodenplatte gelegt und von oben über einen Teflonblock festgeschraubt. Die mechanische Belastung erfolgt durch einen Schwingungserreger, der über einen Stößel mit der Unterseite des Prüfblechs verbunden (durch Klebung) ist. Der Teflonblock besitzt eine kreisrunde Aussparung, in der sich der Elektrolyt befindet. Diese Aussparung stellt gleichzeitig die Prüffläche des Prüfblechs dar. Die Strahlungsbelastung erfolgt über UV- und IR-Lampen, die sich in der Abdeckung des TEMRAI-Tests befinden. Die verschiedenen Einzelbelastungen sowie deren Kombination dienen im Substrat/Lack-System dem Aufbau von inneren Spannungen, die sich ab einer bestimmten Größe in der Bildung von Beschichtungsfehlstellen (Poren, Risse,...) äußern. Diese Fehlstellen werden mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) zerstörungsfrei detektiert, und zwar lange Zeit bevor sich eine optisch sichtbare Oberflächenschädigung ereignet. Durch die EIS werden unterschiedliche Spektren erhalten, die eine Beurteilung der Substrat/Lack-Systeme zulässt.

Nach der Entwicklung und Inbetriebnahme des TEMRAI-Tests dienten die ersten Prüfungen der Kontrolle, ob dieser die Funktion eines Korrosionskurzzeitprüfverfahrens erfüllt. Die Durchführung der Prüfung erfolgte mit dem Lackaufbau des Sindelfinger Mercedes-Benz-Werks (klassischer Lackaufbau) auf verzinktem Stahl als Substrat.

Die Prüfergebnisse zeigten, dass der TEMRAI-Test die Funktion eines Korrosionsskurzzeittests erfüllt, und zwar in deutlich kürzerer Zeit, verglichen mit bisher angewandten Korrosionsprüfverfahren. So liegt die Prüfdauer der Freibewitterung im Jahresbereich und die des Klimawechseltests im Wochenbereich. Beim TEMRAI-Test stehen hingegen bereits nach einigen Stunden bis Tagen (je nach Lackaufbau) Ergebnisse zur Verfügung.

Nicht nur die sehr kurze Prüfdauer, sondern ebenfalls die Bestätigung von aus Literatur bekannten Ergebnissen (z.B. UV-Instabilität der KTL), zeigen das hohe Potential des TEMRAI-Tests als Korrosionsprüfmethode.

Als weiteres Ergebnis wurde die Reihenfolge des Einflusses, den ein einzelnes Belastungskollektiv auf das Substrat/Lack-System ausübte sowie der Einfluss durch deren Kombination bestimmt.

Die Beschleunigungswirkung der Einzelbelastungen ist unterschiedlich: Eine Temperaturvariation in Kombination mit Elektrolytanwesenheit verursacht die größte Beschleunigung, während die Mechanik und die Strahlung eine zusätzliche Verschärfung der Beschleunigung zur Folge haben, separat jedoch eher eine untergeordnete Rolle bezüglich der verursachten Alterung spielen.

Durch weitere Arbeiten wird der TEMRAI-Test vollständig automatisiert und bietet damit die Möglichkeit, 24 Stunden am Tag unbeaufsichtigt in Betrieb zu sein.

Zudem steht das Ziel, die Parametereinstellungen der einzelnen Belastungsfaktoren so zu variieren, dass spezielle Einstellungen für spezifische Fragestellungen eingesetzt werden können. Folglich werden einzelne Dateien mit den entsprechenden Parametereinstellungen angefertigt, die je nach Fragestellung und Material eingesetzt werden können. So sind Reproduzierbarkeit und Nachverfolgung der Ergebnisse ohne Probleme gegeben.

Das Ziel, welches dadurch verfolgt wird, ist den TEMRAI-Test als Standardprüfverfahren („Norm“) für die Prüfung hinsichtlich Korrosion zu etablieren.

Durch die neuartige Kombination der Belastungskollektive wurde eine deutlich verkürzte Prüfdauer von nur wenigen Stunden bzw. Tagen erreicht. Die Zeitersparnis wird durch die Erzeugung von inneren Spannungen im Substrat/Lacksystem hervorgerufen. Zum einen wurden die inneren Spannungen über die Kombination der vier Belastungsarten Temperatur, Elektrolyt, Mechanik und Strahlung erreicht und zum anderen über die Durchführung der Versuche in sogenannten Prüfzyklen, die zum „Aufschaukeln“ der inneren Spannungen führen.

Wird der TEMRAI-Test mit den Kurzzeitprüfungen aus Kapitel 2.5.1(a-c) verglichen, so zeigt sich, dass der TEMRAI-Test die Nachteile der bisherigen

Kurzzeitprüfssysteme minimiert bzw. eliminiert hat und entsprechende Erweiterungen beinhaltet. Folglich wurde die Prüffläche vergrößert, es können Komplettlackaufbauten und nicht nur Einzelschichten untersucht werden, es wurde Objektivität durch die EIS-Messmethode (computergenerierte Ergebnisse) geschaffen, es erfolgte die Erweiterung auf vier Belastungskollektive und durch die modulare Bauweise können die Prüflinge mit wenig Aufwand gewechselt und bei Bedarf einzelne Module ausgetauscht und repariert werden.

Die Korrelation der physikalischen Lackeigenschaften mit den Ergebnissen des TEMRAI-Tests steht zum größten Teil noch aus. Diese sollen in einer weiteren Arbeit gefunden werden.

Korrelationen, die in dieser Arbeit zu sehen sind, betreffen zum einen die mechanische Belastung und zum anderen die Freibewitterung. So sind sowohl bei den Zugversuchen als auch beim TEMRAI-Test (mit alleiniger mechanischer Belastung) Adhäsionsverluste zwischen Substrat und Beschichtung zu sehen.

Die Freibewitterungsversuche zeigten hingegen über die Dauer von 2 Jahren keine mit der EIS messbare Lackveränderung. Dies war im TEMRAI-Test mit UV- und IR-Strahlungsbelastung bei den klassischen Komplettlackaufbauten ebenfalls zu beobachten gewesen.

Der Entwicklungsprozess des TEMRAI-Tests erfolgte nach dem „Top-down“-Prinzip. Die Arbeitsrichtung geht somit vom „Allgemeinen“ in Richtung zum „Konkreten“. Für diese Arbeit bedeutet das, dass wie bereits erwähnt, in der frühen Phase der Inbetriebnahme noch keine speziellen Korrelationen hergestellt werden können.

Für die Anwendung des TEMRAI-Tests sind bisher plane Prüfssysteme die Voraussetzung. Der Materialentwicklung und auch der Durchführung von Qualitätssicherungen sind hingegen kaum Grenzen gesetzt. Folglich lässt sich die Prüfung durch den TEMRAI-Test auf andere Materialien (z.B. Kleber, Dichtstoffe, Schweißnähte) und Fragestellungen unkompliziert ausweiten.

In Zukunft können mit dem TEMRAI-Test auf kleinstem Raum und in kürzester Zeit Korrosions- bzw. Verhaltensvorhersagen von Materialien getroffen werden.

Diese Eigenschaft ist für die hervorragend geeignet. Gleichzeitig ist damit die Voraussetzung geschaffen, die Korrelation verschiedener Labortests und Alltagsfahrbetriebe zu ermöglichen. Nach vollständiger Automatisierung des TEMRAI-Tests und entsprechenden Korrelationsuntersuchungen kann die Aufnahme des TEMRAI-Tests als Standardprüfverfahren bzw. als neue Norm erfolgen.

6 Literaturverzeichnis

- [1]: Offenlegungsschrift: Vorrichtung und Verfahren zur beschleunigten Durchführung von Korrosionstests, Aktenzeichen DE 10 2004 027 792 A1, BASF Ludwigshafen, Januar 2006.
- [2]: J.E.O. Mayne, Off. Dig. 24 (325), (1952) 127
- [3]: Nivedita S. Sangaj, V.C. Malshe: "Permeability of polymers in protective organic coatings", Progress in Organic Coatings 50 (2004) 28-39
- [4]: S. G. Croll and B. R. Hinderliter: "Multiphysics Models for the Deterioration of Corrosion Protection provided by Barrier Coatings", Coatings Science International 2010, Book of Abstracts (78-79)
- [5]: J. Li, C.S. Jeffcoate, G.P. Bierwagen, D.J. Mills and D.E. Tallman: "Thermal Transition Effects and Electrochemical Properties in Organic Coatings: Part 1 – Initial Studies on Corrosion Protective Organic Coatings", Corrosion-Vol. 54 (763-771), No. 10, Corrosion Science Section
- [6]: Eberhard Jürgen, Michael Mager, Ulrich Itter, Mireille Wenkin and Marcel Piens: "Investigation of internal Stresses in Inorganic-organic Hybrid Coatings", XVIII FATIPEC Congress, Budapest 2006, paper VI.B-2
- [7]: Jamil A. Baghdachi: „Fundamentals of Adhesion“, Journal of Coatings Technology, Vol. 69 (page 85-91), No. 870, July 1997
- [8]: Chemetall: „Schulung – Phosphatieren“; Seite 20 (8/1), Seite 3 (8/2), Seite 21-23 (8/3), Seite 36 (8/4)
- [9]: Henry Lehmann: Diplomarbeit: „Mechanische und Permeabilitätseigenschaften von freitragenden Lackfilmen“, 06.02.2009; Seite 5 (9/1), Seite 36 (9/2)
- [10]: Brock, Groteklaes, Mischke: „Lehrbuch der Lacktechnologie“, 2.Auflage, Vincentz Verlag, 1998; Seite 328-335
- [11]: Dr. Artur Goldschmidt und Dr. Hans-Joachim Streitberger: BASF Handbuch: "Lackiertechnik"; Seite 352 (11/1), Seite 385-386 (11/2), Seite 391 (11/3), Seite 421 (11/4)
- [12]: BASF Coatings: "Grundlagen Elektrotauchlackierung – Schulungsunterlagen"; Seite 10-25
- [13]: <http://de.wikipedia.org/wiki/Glas%C3%BCbergangstemperatur>

- [14]: http://www.fpl.uni-stuttgart.de/Service/DMA_deu.pdf
- [15]: http://www.msb.hs-wismar.de/~hansmann/Downloads/Werstoffkunde_der_Kunststoffe/LAbo/Laboranleitung_DMA.pdf
- [16]: <http://mk-atomy.de/protokolle/mc/dma.pdf>
- [17]: Holzhausen, U. et al.: Farbe und Lack, 7 (2009); Seite 25-29
- [18]: Holzhausen, U. et al.: Farbe und Lack, 10 (2009), Seite 23
- [19]: Horst-Rüdiger Prause, Dissertation: „Anwendbarkeit der Impedanzspektroskopie zur Beurteilung des Korrosionsschutzes durch organische Beschichtungen“, Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, 1994; Seite 27 (19/1), Seite 30 (19/2), Seite 76 (19/3), Seite 50 (19/4)
- [20]: <http://de.wikipedia.org/wiki/Spannungs-Dehnungs-Diagramm>
- [21]: <http://fh-duesseldorf.de/DOCS/FB/MUV/leuschen/dokumente/zugversuch.htm>
- [22]: <http://de.wikipedia.org/wiki/Zugversuch>
- [23]: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw_for_et/kap_2/illustr/zugversuch_kurve.gif
- [24]: DIN 50035, „Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien“ , Teil 1 Grundbegriffe
- [25]: Ulrich Schulz: „Kurzzeitbewitterung: Natürliche und künstliche Bewitterung in der Lackchemie“
- [26]: Dr. Artur Goldschmidt und Dr. Hans-Joachim Streitberger: BASF Handbuch: „Lackiertechnik“; Seite 422
- [27]: Millow, S. et al.: Farbe und Lack, 6 (2009); Seite 32
- [28]: Jochen Frank: Diplomarbeit: „Korrosionsuntersuchungen an geschweißten Materialkombinationen“, 2003/2004; Seite 2
- [29]: „Rosten ist kein Schicksal“, Bayer research 16; Seite 75-76
- [30]: <http://dngmbh.de/korrosionsschutz.php>
- [31]: Kunze, E.: Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001
- [32]: <http://www.korrosion-online.de>
- [33]: Prof. Renate Lobnig: Vorlesung Korrosionsschutz
- [34]: Kirmaier, L. bzw. Millow, S. et al.: Farbe und Lack, 4 (2009); Seite 120-131
- [35]: <http://de.wikipedia.org/wiki/korrosionsschutz>
- [36]: Carl H. Hamann, Wolf Vielstich: Elektrochemie, Wiley-VHC Verlag, 4.Auflage
- [37]: Prüfblatt VDA 621-414

- [38]: Prüfanweisung: Prüfung der Freibewitterung von Anstrichen im Naturversuch, (PA PP PWT 3106)
- [39]: M.E. Nichols and C.A. Darr: "The Effect of Weathering on the Stress Distribution and Mechanical Performance of Automotive Paint Systems", ACS Symposium Series 722. ACS. Washington 1999.332
- [40]: Shiga, T., Narita, T., Tachi, K., Okada, A., Takahashi, H., and Kurauchi, T., Polym. Engin. Sci., 1997, 37, 24
- [41]: Perera, D.Y. and Oosterbroek, M., J.Coat. Tech., 1994, 66, 83
- [42]: Prüfanweisung: Klimawechseltest Daimler (KWT-D) (PA PP PWT 3101)
- [43]: <http://www.metallograf.de/start.htm?probenvorbereitung/probenvorbereitung.htm>
- [44]: Prüfanweisung: Prüfung der Freibewitterung von Anstrichen im Naturversuch (PA PP PWT 3106)
- [45]: Stephan Voigt: Praktikumsarbeit: „Thermografie im Einsatz zur Früherkennung von Korrosionsschäden, 01.09.2008 - 31.08.2009
- [46]: Praktikum Physikalische Chemie – Hauptstudium, Versuch F3: Elektrochemische Impedanzspektroskopie, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der TU Dresden
- [47]: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der TU Dresden; Praktikum Physikalische Chemie II – Hauptstudium; Versuch F3_Elektrochemische Impedanzspektroskopie
- [48]: David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers: "Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy" – Part 2: Application of EIS to Coatings – JCT CoatingsTech, October 2004
- [49]: Dan Y. Perera: "Feeling the stress", ink review 192(4449)(2002)23 PPCJ – February 2002
- [50]: A.S. Castela, A.M. Simões: "Assessment of water uptake in coil coating by capacitance measurements", Progress in Organic Coatings 46 (2003) 55-61
- [51]: M.M. Abdel Wahab, A.D. Crocombe, A. Beevers, K. Ebtehaj: "Coupled stress-diffusion analysis for durability study in adhesively bonded joints", International Journal of Adhesion & Adhesives 22 (2002) 61-73
- [52]: Y. Yu, I.A. Ashcroft, G. Swallowe: "An experimental investigation of residual stresses in an epoxy-steel laminate", International Journal of Adhesion & Adhesives 26 (2006) 511-519

- [53]: Andrei A. Stolov, Tao Xie, Jacques Penelle, and Shaw L. Hsu: "Stress Buildup in Ultraviolet-Cured Coatings: Sample Thickness Dependence", *Macromolecules* 2001, 34, 2865-2869
- [54]: A.F. Abdelkader, J.R. White: "Comparison of internal stresses in coatings cured on rigid substrates and on unrestrained thin substrates", *Progress in Organic Coatings* 44 (2002) 121-129
- [55]: Michael Dornbusch: "The use of modern electrochemical methods in the development of corrosion protective coatings", *Progress in Organic Coatings* (2007)
- [56]: H. De Deurwaerder, M. De Wilde, R. Sprumont, M. Piens: „Hygroscopic stress: a key factor for protective coatings”, *Coatings Research Institute – CoRI, 15th International Corrosion Congress, Granada 2002, paper 27*
- [57]: G. Guisbiers, O. Van Overschelde, M. Wautelet: "Nanoparticulate origin of intrinsic residual stress in thin films", *Acta Materialia* 55 (2007) 3541-3546
- [58]: L. Valentinelli et al.: "Evaluation of barrier coatings by cycling testing", *Progress in Organic Coatings* 45 (2002) 405-413
- [59]: L. Fedrizzi et al.: "Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling", *Progress in Organic Coatings* 48 (2003) 271-280
- [60]: Funke, W.: *JOCCA* 62 (1979) 2; Seite 63
- [61]: A.C. Bastos, A.M. Simões, G. Grundmeier: "Degradation of strained organic coatings", *15th International Corrosion Congress, Granada 2002, paper 687*
- [62]: A.C. Bastos, C. Ostwald, L. Engl, G. Grundmeier, A.M. Simões: "Formability of organic coatings - an electrochemical approach", *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3947-3955
- [63]: Mark E. Nichols: "Anticipating Paint Cracking: The Application of Fracture Mechanics To the Study of Paint Weathering", *Ford Research Laboratory, Material Science Department, Dearborn, MI 48121; Vol. 74, No. 924, January 2002*
- [64]: Dan Y. Perera: "Physical ageing of organic coatings", *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 61-76
- [65]: Ghislain de Jousineau, Jean-Pierre Petit, Michel Barquins: "On the simulation of the flaking paint due to internal stresses: A simple model", *International Journal of Adhesion & Adhesives* 25 (2005) 518-526

- [66]: Konformitätserklärung entsprechend ISO/IEC Guide 22 und EN 45014 des Herstellers NETZSCH-Gerätebau GmbH in 95100 Selb
- [67]: Dennie Dewald, Diplomarbeit: " Entwicklung und Aufbau eines Wechselklimaprüfstands zur Durchführung von zeitlich beschleunigten Korrosionsprüfungen", 17. Juli 2008
- [68]: David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers: "Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy" – Part 3: Protocols for Testing Coatings with EIS – JCT CoatingsTech, February 2005
- [69]: M. Piens, H. De Deurwaerder: "Effect of coating stress on adherence and on corrosion prevention", Progress in Coatings 43 (2001) 18-24
- [70]: Ulrich Schulz, Volker Wachtendorf, Thomas Klimmasch, Paul Alers: "The influence of weathering on scratches and on scratch and mar resistance of automotive coatings ", Progress in Organic Coatings 42 (2001) 38-48
- [71]: A. Bautista: "Filiform corrosion in polymer-coated metals", Progress in Organic Coatings 28 (1996) 49-58
- [72]: M.E. Nichols, J.L. Gerlock, C.A. Smith, C.A. Darr: "The effects of weathering on the mechanical performance of automotive paint systems", Progress in Organic Coatings 35 (1999) 153-159
- [73]: F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, C. Zanella: "Comparison of organic coating accelerated tests and natural weathering considering meteorological data", Progress in Organic Coatings 59 (2007) 244-250
- [74]: L. Valentinelli, J. Vogelsang, H. Ochs, L. Fedrizzi: "Evaluation of barrier coatings by cycling testing", Progress in Organic Coatings 45 (2002) 405-413
- [75]: L. Fredizzi, A. Bergo, F. Deflorian, L. Valentinelli: "Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling", Progress in Organic Coatings 48 (2003) 271-280
- [76]: A.S. Castela, A.M. Simões: "Assessment of water uptake in coil coatings by capacitance measurements", Progress in Organic Coatings 46 (2003) 55-61
- [77]: Dan Y. Perera: "Physical ageing of organic coatings", Progress in Organic Coatings 47 (2003) 61-76
- [78]: http://www.tigres.de/image/tigres-publikation_01_netzung_oberflchenenergie_und_youn.pdf

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Lackaufbau Automobil Standard.....	- 3 -
Abbildung 2.2:	typische Phosphatierschicht im Automobilbau.....	- 6 -
Abbildung 2.3:	Applikation des kathodischen Tauchlacks	- 19 -
Abbildung 2.4:	Abscheidung der KTL	- 20 -
Abbildung 2.5:	schemat. Darstellung des klassischen Lackaufbaus	- 24 -
Abbildung 2.6:	schemat. Darstellung des integrierten Lackaufbaus	- 24 -
Abbildung 2.7:	DMA	- 26 -
Abbildung 2.8:	Verhaltensweisen der Probendehnung nach Kraftereinleitung .	- 27 -
Abbildung 2.9:	schemat. Darstellung von DMA-Kurven-amorpher Kunststoff-	- 28 -
Abbildung 2.10:	schemat. Darstellung eines Nennspannungs-/Total- dehnungs-Diagramms mit Legende.....	- 31 -
Abbildung 2.11:	Erscheinungsformen des witterungsbedingten Material- abbaus an der Oberfläche pigmentierter Oberflächen	- 35 -
Abbildung 2.12:	Säurekorrosion	- 39 -
Abbildung 2.13:	Sauerstoffkorrosion	- 40 -
Abbildung 2.14:	Zusammenspiel der Säure- und Sauerstoffkorrosion	- 40 -
Abbildung 2.15:	Kontaktkorrosion zwischen zwei unterschiedlich edlen Metallen.....	- 42 -
Abbildung 2.16:	Lochfraß, Muldenkorrosion	- 43 -
Abbildung 2.17:	Interkristalline Korrosion	- 44 -
Abbildung 2.18:	Spannungsrissskorrosion	- 45 -
Abbildung 2.19:	Korrosionsprozess am Beispiel von Eisen.....	- 46 -
Abbildung 2.20:	KWT-D_Tageszyklus A	- 54 -
Abbildung 2.21:	KWT-D_Tageszyklus B	- 54 -
Abbildung 2.22:	KWT-D_Tageszyklus C	- 55 -
Abbildung 2.23:	Zusammenfassung des Temperatur- und rel. Feuchte- verlaufs im KWT-D	- 55 -
Abbildung 2.25:	Darstellung der komplexen Impedanz in der Gaußschen Zahlenebene.....	- 63 -
Abbildung 2.26:	Nyquist-Diagramm mit dazugehörigem Ersatzschaltbild	- 64 -
Abbildung 2.27:	Bode-Diagramm mit dazugehörigem Ersatzschaltbild	- 64 -

Abbildung 2.28: Typisches Ersatzschaltbild einer defektfreien Beschichtung, „Randles-Modell“	- 69 -
Abbildung 2.29: Nyquist-Diagramm zur Berechnung der Impedanzelemente (für Ersatzschaltbild aus Abbildung 2.28)	- 70 -
Abbildung 2.30: Bode-Diagramm zur Berechnung der Impedanzelemente (für Ersatzschaltbild aus Abbildung 2.28)	- 71 -
Abbildung 2.31: Typisches Ersatzschaltbild für eine defekte Beschichtung	- 72 -
Abbildung 2.32: Ersatzschaltbild für eine Beschichtung mit beginnender Metall-Korrosion, „Rebar-Modell“	- 73 -
Abbildung 2.33: schematische Darstellung des EIS-Prinzips	- 74 -
Abbildung 2.34: numerische Anpassung	- 75 -
Abbildung 2.35: Analogie zwischen Messzelle und Ersatzschaltbild	- 78 -
Abbildung 2.36: Korrosionsschnellprüfgerät (LHS 290).....	- 81 -
Abbildung 2.37: Darstellung der „Vorrichtung zur beschleunigten Durch- führung von Korrosionstests“ von BASF, Ludwigshafen.....	- 83 -
Abbildung 2.38: „MeKo dynamisch“-Test [angelehnt an Quelle: A. Gimmler, Mercedes-Benz]	- 86 -
Abbildung 3.1: „EIS-Zweikammersystem“- Aussparungen sind die waagerechten Löcher	- 99 -
Abbildung 3.2: Aufstellungsplan der „DMA 242 C“	- 101 -
Abbildung 3.3: Arbeitsweise der „DMA 242 C“	- 102 -
Abbildung 3.4: Temperaturprofil für die Untersuchung der freien Lackfilme	- 103 -
Abbildung 3.5: Zugprobe mit den vorgegebenen Maßen in Millimeter	- 104 -
Abbildung 3.6: Zug-Dehnungsdiagramm einer Zugprobe.....	- 105 -
Abbildung 3.7: EIS-Messung einer Zugprobe.....	- 106 -
Abbildung 3.8: Freibewitterungsbleche, Auslagerungsort Florida.....	- 107 -
Abbildung 3.9: Freibewitterungsblech	- 108 -
Abbildung 3.10a:Konstruktionszeichnung des TEMRAI-Tests	- 112 -
Abbildung 3.10b:TEMRAI-Test „in Realität“	- 113 -
Abbildung 3.11a:Temperierbare Bodenplatte	- 114 -
Abbildung 3.11b:IR-Strahlung	- 114 -
Abbildung 3.12: Teflonblock mit Anschlüssen	- 115 -

Abbildung 3.13a:Torsionssimulation des Alltagsfahrbetriebs eines Karosseriebereichs	116 -
Abbildung 3.13b:Torsionssimulation des Alltagsfahrbetriebs einer Karosserie	117 -
Abbildung 3.14a:Simulationsversuch Blechverformung_Spannung	117 -
Abbildung 3.14b:Simulationsversuch Blechverformung_Anregungskraft 10N	118 -
Abbildung 3.15: Schwingerreger 4808 (Fa. Brühl & Kjaer).....	118 -
Abbildung 3.16: Wellenlängenspektrum des UV-Hochdruckstrahlers	120 -
Abbildung 4.1a: freitragender Lack: Rastatt_KTL 2.....	122 -
Abbildung 4.1b: freitragender Lack: Rastatt_KTL 5.....	124 -
Abbildung 4.2: freitragender Lack: Sindelfingen_KTL 2	125 -
Abbildung 4.3: freitragender Lack: Rastatt_schwarz 1	127 -
Abbildung 4.4: DMA des Sindelfinger Komplettlackaufbaus silber	129 -
Abbildung 4.5a: TGA bis 650 °C der Sindelfinger KTL.....	133 -
Abbildung 4.5b: TGA Doppelbestimmung der Sindelfinger KTL.....	134 -
Abbildung 4.5c: TGA Vergleichbarkeit der Doppelbestimmung der Sindelfinger KTL.....	134 -
Abbildung 4.5d: TGA Stufenauswertung der Sindelfinger KTL.....	135 -
Abbildung 4.6: TGA-Massenspektrometrie der Rastatter KTL.....	136 -
Abbildung 4.7a: Zugprobe SS2: KTL Sindelfingen 2mm/min	140 -
Abbildung 4.7b: Zugprobe RK3: KTL Rastatt 2mm/min.....	141 -
Abbildung 4.8a: Zugprobe S.AI8: KTL Sindelfingen 2mm/min.....	146 -
Abbildung 4.8b: Zugprobe S.AI17: KTL Sindelfingen 200mm/min.....	147 -
Abbildung 4.9a: Zugprobe SK3: Lackaufbau weiß Sindelfingen, verz. Stahl 2mm/min.....	151 -
Abbildung 4.9b: Zugprobe SK17: Lackaufbau weiß Sindelfingen, verz. Stahl 2mm/min.....	154 -
Abbildung 4.9c: Zugprobe SK21: Lackaufbau weiß Sindelfingen, verz. Stahl 200mm/min.....	155 -
Abbildung 4.10: Zugprobe SK60: Lackaufbau silber Sindelfingen, verz. Stahl 2mm/min.....	156 -
Abbildung 4.11: Zugprobe SK68: Lackaufbau schwarz Sindelfingen, verz. Stahl 2mm/min.....	157 -

Abbildung 4.12a:Zugprobe AK22: Lackaufbau silber Sindelfingen, Alu_2mm/min.....	- 159 -
Abbildung 4.12b:Zugprobe AK27: Lackaufbau silber Sindelfingen, Alu_2mm/min.....	- 160 -
Abbildung 4.13: Zugprobe AK27: Korrelation EIS-Spektrum und Frequenzfilter.....	- 161 -
Abbildung 4.14: Zugprobe AK31: Lackaufbau silber Sindelfingen, Alu_2mm/min.....	- 161 -
Abbildung 4.15: Delamination (Adhäsionsverlust) bei einer Zugprobe (verzinktes Stahlsubstrat)	- 164 -
Abbildung 4.16a: Lackrückseite mit Phosphatkristalle.....	- 165 -
Abbildung 4.16b: Blechoberseite, Zink- und Phosphatkristalle.....	- 165 -
Abbildung 4.16c: Korrosion durch Chloridverbindung	- 165 -
Abbildung 4.17: Freibewitterung Florida: Blech F219 Lackaufbau weiß, Sindelfingen.....	- 169 -
Abbildung 4.18: SMART des Blechs F219	- 178 -
Abbildung 4.19: SMART-Auswertung der Ritzunterwanderung (Blech F219)-	- 178 -
Abbildung 4.20: Thermografie-Aufnahme des Blechs F219, Sindelfinger Lackaufbau weiß, verzinktes Stahlsubstrat, Auslagerungsort Florida nach 2 Jahren.....	- 179 -
Abbildung 4.21: Thermografie-Aufnahme des Blechs FA3, Sindelfinger Lackaufbau weiß, Aluminiumsubstrat, Auslagerungsort Florida nach 2 Jahren.....	- 180 -
Abbildung 4.22a:KWT-D Blech F361 Lackaufbau silber, Sindelfingen	- 181 -
Abbildung 4.22b:KWT-D Blech F365 Lackaufbau silber, Sindelfingen	- 183 -
Abbildung 4.22c:KWT-D Blech F382 Lackaufbau silber, Sindelfingen	- 184 -
Abbildung 4.22d:KWT-D Blech F157 Lackaufbau silber, Rastatt	- 185 -
Abbildung 4.23a:KWT-D Blech FA136 Lackaufbau silber, Sindelfingen.....	- 186 -
Abbildung 4.23b:KWT-D Blech FA11 Lackaufbau weiß, Sindelfingen.....	- 186 -
Abbildung 4.23c:KWT-D Blech FA266 Lackaufbau schwarz, Sindelfingen	- 187 -
Abbildung 4.24: Ritzunterwanderung Wochen 2 bis 12, Blech F157 silber, Rastatt.....	- 190 -
Abbildung 4.25: TEMRAI-Test_ Problematik Isolierung	- 193 -
Abbildung 4.26: Blech A: klassischer Lackaufbau schwarz.....	- 194 -

Abbildung 4.27: mechanische Belastung „Dualsinus“_Blech 15 (21µm Gesamtschichtdicke)	- 195 -
Abbildung 4.28a:Strahlungsbelastung, Blech 1 (klassischer Lackaufbau schwarz)	- 198 -
Abbildung 4.28b:Strahlungsbelastung, Blech 2 (klassischer Lackaufbau silber)	- 198 -
Abbildung 4.28c:Strahlungsbelastung, Blech 3 (Sindelfinger KTL)	- 200 -
Abbildung 4.29: Kombination von mechan. Belastung und Strahlung, Blech 23 (klassischer Lackaufbau silber)	- 202 -
Abbildung 4.30: Kombination von mechan. Belastung und Strahlung, Blech 24 (Sindelfinger KTL).....	- 203 -

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Ursachen und Folgen der Lackalterung	- 33 -
Tabelle 2.2:	Formen der fotochemischen Alterung	- 34 -
Tabelle 2.3:	Auswirkung von Wasser auf die Lackalterung.....	- 35 -
Tabelle 2.4:	Aufstellung der Zyklen im KWT-D	- 56 -
Tabelle 2.5:	Häufig verwendete Impedanzelemente	- 65 -
Tabelle 3.1:	Verwendete Lackmaterialien, Werk Sindelfingen	- 96 -
Tabelle 3.2:	Verwendete Lackmaterialien, Werk Rastatt	- 96 -
Tabelle 3.3:	Zusammensetzung der KTL-Materialien, Herstellung und Beschichtungsparameter.....	- 97 -
Tabelle 3.4:	Verwendete Glocken für die jeweilige Lackschicht (Sindelf.) ...	- 97 -
Tabelle 3.5:	Verwendete Glocken für die jeweilige Lackschicht (Rastatt)	- 98 -
Tabelle 3.6:	Einbrennbedingungen	- 98 -
Tabelle 3.7:	FMEA – Bewertungskriterien.....	- 111 -
Tabelle 4.1a:	Beschichtungsparameter, freitragender Lack: Rastatt_KTL 2	- 123 -
Tabelle 4.1b:	Beschichtungsparameter, freitragender Lack: Rastatt_KTL 5	- 124 -
Tabelle 4.2:	Beschichtungsparameter, freitragender Lack: Sindelfingen_KTL 2	- 125 -
Tabelle 4.3:	Beschichtungsparameter des freitragenden Lacks: Rastatt, Komplettlackaufbau schwarz 1	- 127 -
Tabelle 4.4:	DMA-Ergebnisse der freitragenden Lacke	- 130 -
Tabelle 4.5:	TGA Auswertung	- 137 -
Tabelle 4.6a:	Zugprobe SS2_Beschichtungsparameter.....	- 143 -
Tabelle 4.6b:	Zugprobe RK3_Beschichtungsparameter	- 144 -
Tabelle 4.7:	Zusammenfassung_Beschichtungsparameter der Aluminium KTL-Zugproben	- 148 -
Tabelle 4.8a:	Zusammenfassung_Beschichtungsparameter der eloverzinkten Stahl KTL-Zugproben	- 149 -
Tabelle 4.8b:	Zusammenfassung_Beschichtungsparameter der Aluminium KTL-Zugproben	- 149 -
Tabelle 4.9:	Zugprobe SK3_Beschichtungsparameter.....	- 152 -

Tabelle 4.10: Zusammenfassung Beschichtungsparameter Zugproben (verzinktes Stahlsubstrat).....	- 158 -
Tabelle 4.11: Zusammenfassung Beschichtungsparameter Zugproben (Sindelfinger Lackaufbau, Substrat: Aluminium, Zuggeschwindigkeit 2mm/min).....	- 162 -
Tabelle 4.12: Beschichtungsparameter des Blechs F219.....	- 170 -
Tabelle 4.13: Ritzunterwanderung Sindelfingen-Freibewitterung, verz. Stahlsubstrat.....	- 172 -
Tabelle 4.14: Ritzunterwanderung Florida-Freibewitterung, verz. Stahlsubstrat.....	- 173 -
Tabelle 4.15: Ritzunterwanderung Dänemark-Freibewitterung, verz. Stahlsubstrat.....	- 174 -
Tabelle 4.16: Ritzunterwanderung der Freibewitterungs- und KWT-D-Bleche, verzinktes Stahlsubstrat	- 175 -
Tabelle 4.17: Korrelation Schichtdicke und Ritzunterwanderung der Freibewitterungsbleche	- 177 -
Tabelle 4.18: Beschichtungsparameter KWT-D Blech F361 silber, Sindelfingen	- 182 -
Tabelle 4.19: Beschichtungsparameter KWT-D Blech F382 silber, Sindelfingen	- 184 -
Tabelle 4.20: Beschichtungsparameter KWT-D Blech F157 silber, Rastatt.	- 185 -
Tabelle 4.21a: Ritzunterwanderung KWT-D Bleche, verzinktes Stahlsubstrat	- 188 -
Tabelle 4.21b: Ritzunterwanderung KWT-D Bleche, Aluminiumsubstrat	- 188 -
Tabelle 4.22: Korrelation der Ergebnisse (aus Kapitel 4.1 bis 4.3)	- 191 -
Tabelle 4.23: Parametereinstellung_Dualsinusfunktion (Blech 15: 21µm Schichtdicke).....	- 195 -
Tabelle 4.24: Beschichtungsparameter Blech 15, mechanisch belastet	- 196 -
Tabelle 4.25: Beschichtungsparameter Strahlungsbelastung	- 201 -
Tabelle 4.26: Beschichtungsparameter klassischer Lackaufbau	- 203 -
Tabelle 4.27: Beschichtungsparameter Sindelfinger KTL	- 204 -

9 Anhang

Der Anhang befindet sich auf der beigefügten CD.