

Screening mit Spannung



Quelle: nanang - stock.adobe.com; generiert mit KI

MESSVERFAHREN // KORROSION VERURSACHT WELTWEIT ENORME WIRTSCHAFTLICHE SCHÄDEN, WESHALB EIN WIRKSAMER SCHUTZ METALLISCHER OBERFLÄCHEN UMSO WICHTIGER IST. IN MODERNEN BESCHICHTUNGSSYSTEMEN SPIELEN NETZ- UND DISPERGIERADDITIVE ZWAR EINE ZENTRALE ROLLE, SIE KÖNNEN JEDOCH AUCH UNBEABSICHTIGT DIE SCHUTZWIRKUNG BEEINFLUSSEN. DER ARTIKEL BELEUCHTET DIE AUSWIRKUNGEN DIESER ADDITIVE AUF DIE WASSERAUFNAHME UND KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT UND STELLT MIT DER ELEKTROCHEMISCHEN IMPEDANZSPEKTROSKOPIE EINE PRÄZISE ANALYSEMETHODE VOR. DAS ZIEL BESTEHT DARIN, DIE AUSSAGEKRAFT KLASSISCHER PRÜFVERFAHREN ZU ERGÄNZEN UND DIE ENTWICKLUNG EFFIZIENTER SCHUTZSYSTEME ZU BESCHLEUNIGEN.

Alina Beschmann, Lara Walter, Heiko Juckel, Byk

Korrosion zählt zu den ältesten technischen Herausforderungen der Menschheit und ist bis heute eine der kostenintensivsten. Weltweit belaufen sich die durch Korrosion verursachten Schäden auf geschätzte 2,5 Billionen Euro pro Jahr [1]. Rund 5 Tonnen Stahl fallen dem Rost pro Sekunde zum Opfer [2] – ein Verlust, der nicht nur wirtschaftliche Konsequenzen hat, sondern auch die Lebensdauer und Funktionalität metallischer Bauwerke erheblich beeinträchtigt.

Aus diesem Grund ist der gezielte Einsatz von Korrosionsschutzmaßnahmen essenziell. Einen zentralen Baustein bilden dabei Korrosionsschutzbeschichtungen, die unter anderem als physikalische Barriere gegenüber äußeren Einflüssen fungieren. Ihre Leistungsfähigkeit wird durch das Zusammenspiel verschiedenster Rohstoffe gesteuert. So tragen Additive trotz ihrer geringen Einsatzmenge maßgeblich zum Eigenschaftsprofil bei.

Doch was, wenn Additive nicht nur optimieren, sondern unter Umständen die Schutzwirkung auch negativ beeinflussen? Und wie lässt sich dieser Effekt zuverlässig und zeiteffizient erfassen?

Während klassische Prüfverfahren wie die neutrale Salzsprühnebelprüfung (DIN EN ISO 12944) oder der Kondenswasser-Konstantklimatetest (DIN EN ISO 6270) etabliert und normativ abgesichert sind, stellt sich die Frage nach schnelleren und aussagekräftigeren Alternativen.

In diesem Artikel wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) als analytisches Werkzeug beleuchtet, um den Einfluss verschiedener Netz- und Dispergieradditive auf die Korrosionsschutzleistung von Beschichtungen zu untersuchen. Die Ergebnisse werden mit denen konventioneller Prüfmethoden wie der neutralen Salzsprühnebelprüfung verglichen. Ziel ist es, eine mögliche Korrelation aufzudecken und damit einen Beitrag zur effizienteren Bewertung von Korrosionsschutzsystemen zu leisten.

Netz- und Dispergieradditive in Korrosionsschutzbeschichtungen

Zunächst ist es entscheidend, die Funktion von Netz- und Dispergieradditiven in Beschichtungssystemen zu verstehen sowie ihren möglichen Einfluss auf die Schutzwirkung von Korrosionsschutzbeschichtungen zu erkennen.

Netz- und Dispergieradditive sind grenzflächenaktive Polymere. Sie zeichnen sich in ihrer Funktion in der Lackherstellung und Anwendung u. a. dadurch aus, dass sie die Pigmentbenetzung beschleunigen und

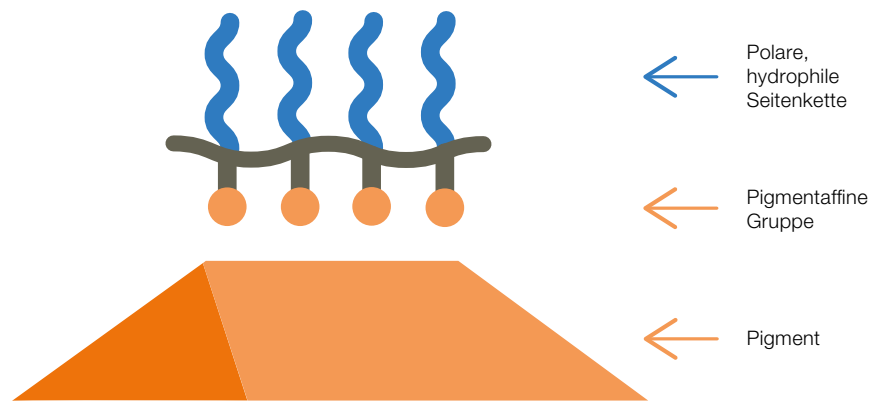


Abb. 1 // Wirkungsmechanismus von Netz- und Dispergieradditiven.

dispergierte Pigmente vor Reagglomeration schützen. Dies wird auf molekularer Ebene dadurch erreicht, dass pigmentaffine Gruppen, wie z. B. saure Gruppen, mit systemverträglichen Polymerketten kombiniert werden. Pigmentaffine Gruppen können ionischen und nichtionischen Charakter haben. Diese werden ganz gezielt auf die Oberflächenchemie der Pigmente abgestimmt, um auf diesen zu adsorbieren. Die Eigenschaften der systemverträglichen Baueinheit richtet sich danach, ob man eine Verträglichkeit in eher unpolaren oder polaren Medien anstrebt. Zur Stabilisierung von Pigmenten in wässrigen Systemen werden häufig polare, hydrophile Seitenketten an ein Polymerrückgrat gebunden. Diese sorgen für eine gute Systemverträglichkeit und optimieren die sterische Stabilisierung der Pigmente (Abb. 1).

Die richtige Balance finden

Nach dem Trocknen verbleiben die Netz- und Dispergieradditive in der Beschichtung und können je nach Hydrophilie die Wasseraufnahme begünstigen, was negative Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit haben kann. Hydrophobe Anteile im Additiv haben dagegen einen überwiegend positiven Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit von Lacken. Sie können die Wasseraufnahme verringern und somit verhindern, dass Feuchtigkeit in die Beschichtung eindringt. Besonders in Umgebungen mit hoher Luftfeuchtigkeit ist dies von entscheidender Bedeutung, um die langfristige Haltbarkeit und die Schutzwirkung der Beschichtung zu gewährleisten. Die Kunst beim Design von Netz- und Dispergieradditiven für wässrige Korrosionsschutzlacke liegt in der richtigen Balance.

Ergebnisse auf einen Blick

- Netz- und Dispergieradditive sind entscheidende Bestandteile von Korrosionsschutzsystemen, können die Schutzwirkung aber auch negativ beeinflussen.
- Klassische Prüfverfahren wie die neutrale Salzsprühnebelprüfung sind etabliert, aber zeitaufwendig.
- Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bietet eine schnelle, sensitive und nicht-destruktive Screening-Methode, um den Einfluss von Additiven und anderen Rohstoffen frühzeitig und effizient zu bewerten.
- Eine Kombination aus EIS und klassischen Tests liefert ein umfassendes Bild.

Der hydrophile Charakter der Additive soll so gering wie möglich gehalten werden. Gleichzeitig ist es wichtig, dass die Systemverträglichkeit und Pigmentstabilisierung erhalten bleiben. Dabei ist sicherzustellen, dass die Wasseraufnahme der Beschichtung nicht nachteilig verändert wird. Eine Möglichkeit, dieses Gleichgewicht zu erreichen, besteht beispielsweise in der Auswahl eines eher hydrophoben Polymerrückgrats oder in der Reduzierung der Anzahl freier funktioneller Säuregruppen. Letzteres ist besonders wichtig, da diese durch ihren hydrophilen Charakter Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können, so die Wasseraufnahme der Beschichtung erhöhen und folglich die Korrosion begünstigen. Aufgrund dieser Tatsache muss die Struktur der Additive anwendungstechnisch sorgfältig dargestellt werden, um einen hochwertigen Korrosionsschutzlack zu gewährleisten. Dieser Aspekt ist umso wichtiger, als sich der Einfluss von Netz- und Dispergieradditiven auf die Korrosionsbeständigkeit in gängigen Standardtests oft nicht zeigt und erst durch sensiblere Tests und Prüfverfahren sichtbar gemacht werden kann.

Die neutrale Salzsprühnebelprüfung (Abb. 2) ist wichtig, um sicherzustellen, dass eine Beschichtung die Anforderungen der Korrosivitätskategorien gemäß DIN EN ISO 12944 erfüllt. Bei der Kategorie C4 muss ein Korrosionsschutzlack beispielsweise bis zu 1440 Stunden im Salzsprühnebel aushalten, ohne dass es zu Korrosionsschäden wie Delamination kommt [3].



Abb. 2 // Neutrale Salzsprühnebelprüfung.

Aufschlussreiche Widerstandsmessungen

Eine weitere und sensiblere Messmethode ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Sie liefert präzise Ergebnisse, um den Einfluss von kleinsten Rohstoffbestandteilen in einer Formulierung, wie z. B. Netz- und Dispergieradditiven, auf die Wasseraufnahme der Korrosionsschutzbeschichtung zu beurteilen. Bei dieser Methode wird

der Widerstand eines Systems gegenüber Wechselstrom über ein breites Frequenzspektrum hinweg gemessen. Dadurch können detaillierte Informationen über die elektrochemischen Prozesse und die Eigenschaften der Grenzflächen, wie etwa Widerstand und Diffusionsverhalten, gewonnen werden. Die EIS-Messung ermöglicht es mithilfe von Echtzeitmessungen, den Zustand der Beschichtung nicht-destruktiv zu beurteilen und damit Aussagen über ihre Qualität zu treffen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Wasseraufnahme und die damit einhergehende Korrosionsschutzwirkung gelegt [6].

Das EIS-Messsystem

Ein Impedanzmesssystem besteht aus einer Wechselstrommesseinheit, wie einem Frequenzganganalysator, einem Potentiostat sowie einer elektrochemischen Zelle mit Elektroden. Diese stehen über eine leitfähige Flüssigkeit mit der zu untersuchenden Probe in Kontakt. Als leitfähige Flüssigkeit wird eine Salzlösung (NaCl) gewählt. Die Salzlösung fungiert als Elektrolyt und ermöglicht den ionischen Austausch zwischen der Metalloberfläche des Substrates und der Lösung, was für elektrochemische Reaktionen notwendig ist. Dafür wird ein Plexiglaszylinder mit einer Dichtungsmasse auf die applizierte Fläche geklebt und anschließend mit einer 5%igen NaCl-Lösung befüllt.

Über die Elektroden der elektrochemischen Zelle wird Wechselstrom aufgelegt, und die resultierenden Reaktionen werden gemessen. Die häufig genutzte Drei-Elektroden-Konfiguration (Abb. 3) liefert prä-

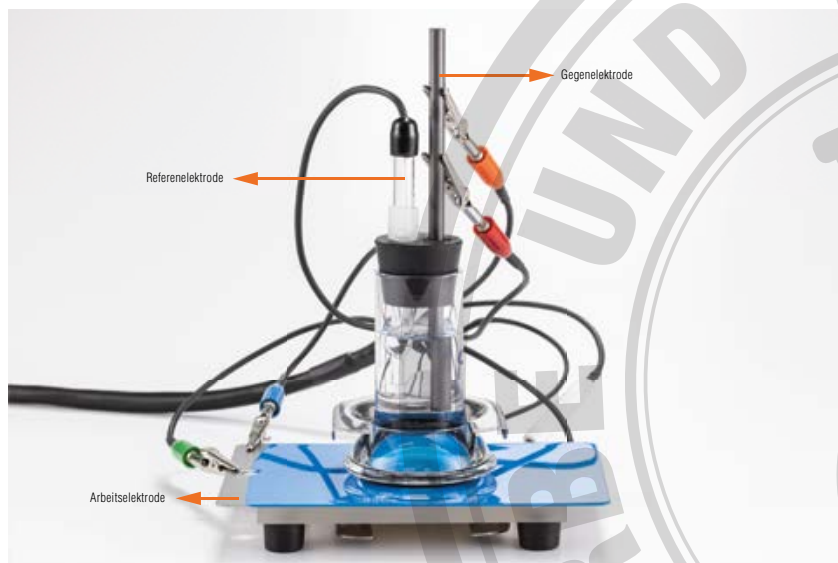


Abb. 3 // Aufbau eines EIS-Messsystems.

Tab. 1 // Formulierungen für die EIS-Tests: weiß pigmentierte Acrylatdispersion (oben) und Pigmentkonzentrat auf Basis eines organischen Blaupigments, Mischung 95:5

Pos.	Komponente	Gewicht in g
1	Destilliertes Wasser	7,1
2	N&D Additiv (identisch)	1,3
3	Neutralisationsmittel	0,1
4	Entschäumer	0,1
5	Rheologie-Additiv	0,2
6	Pigment	17,7
7	Füllstoff	7,5
8	Acrylatdispersion	57,9
9	Destilliertes Wasser	4,5
10	Oberflächenadditiv	0,1
11	Neutralisationsmittel	0,2
12	Lösemittel	2,2
13	Flugrostinhibitor	0,5
14	Rheologie-Additiv	0,3
15	Entschäumer	0,3
		100,0

Pos.	Komponente	Gewicht in g
1	Destilliertes Wasser	18,9
2	N&D Additiv (identisch)	15,0
3	Entschäumer	1,0
4	Biozid	0,1
5	"Geliogen Blue L7080" (PB 15:3)	15,0
		50,0

zise und zuverlässige Ergebnisse. Der analysierte elektrochemische Prozess findet an der Grenzfläche zwischen der Arbeitselektrode (ein beschichtetes Metallsubstrat) und dem Elektrolyten statt. Eine Gegenelektrode (Kohlenstoffelektrode) wird verwendet, um einen Strom durch die Zelle zu leiten und den Stromkreis zu schließen [5]. Die Referenzelektrode (Silber/Silberchlorid) sorgt für ein stabiles Potenzial, gegen das das Potenzial der Arbeitselektrode gemessen wird. Sie ist stromlos, damit ihr Potenzial unverändert bleibt und als zuverlässiger Bezugspunkt für die Messung dient [7].

Für die EIS-Messung wird eine Spannung in Form eines sinusförmigen Wechselstromsignals angelegt. Im Gegensatz zu Gleichstrom kann Wechselstrom dynamische Prozesse wie die Diffusion von Ionen und die elektrochemischen Reaktionen an der Grenzfläche besser erfassen [6]. Die entstehende Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom beschreibt den zeitlichen Unterschied zwischen der angelegten Wechselspannung

und dem resultierenden Stromfluss. Dieser Unterschied liefert wichtige Informationen über das elektrochemische Verhalten des Systems und ist entscheidend für die Analyse der Impedanz und des Systemverhaltens bei unterschiedlichen Frequenzen. Zur Überprüfung und Auswertung von Korrosionsschutzbeschichtungen wird eine niedrige Frequenz gewählt (z. B. 0,1 Hz). So kann die Durchlässigkeit der Beschichtung für Wasser und Ionen besser erfasst werden, um Aufschluss über die Barriereigenschaften der Beschichtung zu geben. Eine hohe Impedanz im niedrigen Frequenzbereich deutet auf eine gute Barriere Wirkung hin, während eine niedrige Impedanz auf eine erhöhte Wasseraufnahme und mögliche Korrosionsprozesse hinweist [6].

EIS-Messung in der Praxis

Es wurden anwendungstechnische Versuche durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Netz- und Dispergieradditive auf den Kor-

rosionsschutz eines wässrigen 1K-Systems mittels EIS zu untersuchen und die Ergebnisse mit denen aus der neutralen Salzsprühnebelprüfung zu vergleichen. Die Beschichtung basiert auf einer weiß pigmentierten Acrylatdispersion, die mit Pigmentkonzentraten auf der Basis eines organischen Blaupigments im Verhältnis 95:5 abgemischt wurde (Tab. 1). Die Pigmentkonzentrate wurden mithilfe eines Zentrifugalmischers dispergiert. Dabei wurden verschiedene Netz- und Dispergieradditive in einer Dosierung von 40 % festem Additiv auf Pigment eingesetzt.

Die Lackproben wurden mittels Rakel mit einer Trockenschichtdicke von circa 80 µm auf kaltgewalztem Stahl aufgetragen. Nach einer Konditionierung von sieben Tagen bei Raumtemperatur wurden die Probenplatten für die EIS-Messung vorbereitet und nach 24 Stunden sowie sieben Tagen vermessen. Anschließend wurden die Proben für die neutrale Salzsprühnebelprüfung in Anlehnung an DIN EN ISO 12944 mit einem 2 mm tiefen und 5 cm langen, horizontal verlaufenden

Tab. 2 // Prozentuale Veränderungen der Ergebnisse der EIS-Messungen.

	24 Std (Megaohm)	7 Tage (Megaohm)	Prozentuale Veränderung der Impedanzen
Additiv 1	150	125	- 16,67%
Additiv 2	64	46	-28,13%
Additiv 3	94	71	-24,47%

Ritz versehen. Der unbeschichtete Teil des Substrates wurde mit Klebeband abgeklebt [3]. Die Probenplatten wurden dann 240h in der neutralen Salzsprühnebelprüfung mit einer 5%igen NaCl-Lösung kontinuierlich besprüht [4].

Nach dieser Testdauer wurde der Zustand der beschichteten Oberflächen hinsichtlich Rost- und Blasengrad gemäß DIN EN ISO 4628 beurteilt sowie die Unterwanderung des Rostes gemäß DIN EN ISO 9227 überprüft.

Additive im Vergleich – Korrosionsschutz auf dem Prüfstand

Für diesen Artikel werden drei Netz- und Dispergieradditive exemplarisch gegenübergestellt. Die Auswertung der EIS-Messungen erfolgte bei einer Frequenz von 0,1 Hz. Die Messwerte sind in MΩ angegeben (Abb. 4). Generell zeigt sich, dass die Impedanz bei allen Additiven von 24 Stunden zu sieben Tagen sinkt, da der Elektrolyt in die

Beschichtung eindringt, die Metalloberfläche erreicht und damit die gemessene Impedanz sinkt. Dieser Rückgang weist auf den Beginn elektrochemischer Korrosionsprozesse sowie eine erhöhte Wasseraufnahme hin.

Anhand der Messwerte können die prozentualen Veränderungen der Impedanz der einzelnen Additive berechnet werden (Tab. 2). Die Beschichtung mit Additiv 1 weist den höchsten Impedanzwert sowie die geringste prozentuale Veränderung auf. Dies deutet auf eine geringere Wasseraufnahme hin. Somit scheint dieses Additiv in der untersuchten Testserie am besten für die Anwendung in wässrigen Korrosionsschutzformulierungen geeignet zu sein.

Ein detaillierter Vergleich der Ergebnisse aus der neutralen Salzsprühnebelprüfung mit den EIS-Messungen liefert weitere wertvolle und aufschlussreiche Erkenntnisse: Die Beschichtungen mit den Additiven 2 und 3 zeigen nicht nur eine deutliche prozentuale Veränderung der Impedanz in der EIS-Messung, sondern auch einen negativen Einfluss auf die Haltbarkeit der Korrosionsschutzbeschichtung nach 240h in der neutralen Salzsprühnebelprüfung. Insbesondere sind eine starke Unterwanderung der Korrosion sowie eine ausgeprägte Blasenbildung zu erkennen, was die Haftung der Beschichtung zusätzlich erheblich beeinträchtigt (Tab. 3). Additiv 1 gewährleistet den besten Korrosionsschutz der Beschichtung. Obwohl im Bereich des Ritzes Blasenbildung auftritt, kann die Unterwanderung der Beschichtung deutlich reduziert werden (Abb. 5). Eine Rostgradbildung wird bei keiner der drei Proben festgestellt.

Eine detaillierte Analyse der Additivstrukturen zeigt, dass Additiv 1 das hydrophobste Polymerrückgrat besitzt und – im Gegensatz zu den Additiven 2 und 3 – keine Säurezahl aufweist (Tab. 4). Die Säurezahl eines Additivs gibt Aufschluss darüber, ob ein Additiv freie Säuregruppen enthält. Additiv 2 und Additiv 3 enthalten freie Säuregruppen. Diese treten in Wechselwirkung mit der Feuchtigkeit aus der Umgebung und erhöhen die Wasseraufnahme der Beschichtung, was die Barrierewirkung verringert und zu Haftungsproblemen führt.

Aufgrund seiner speziell entwickelten Bauweise zeigt Netz- und Dispergieradditiv 1 sowohl in der neutralen Salzsprühnebelprüfung als auch in der EIS die besten Ergebnisse.

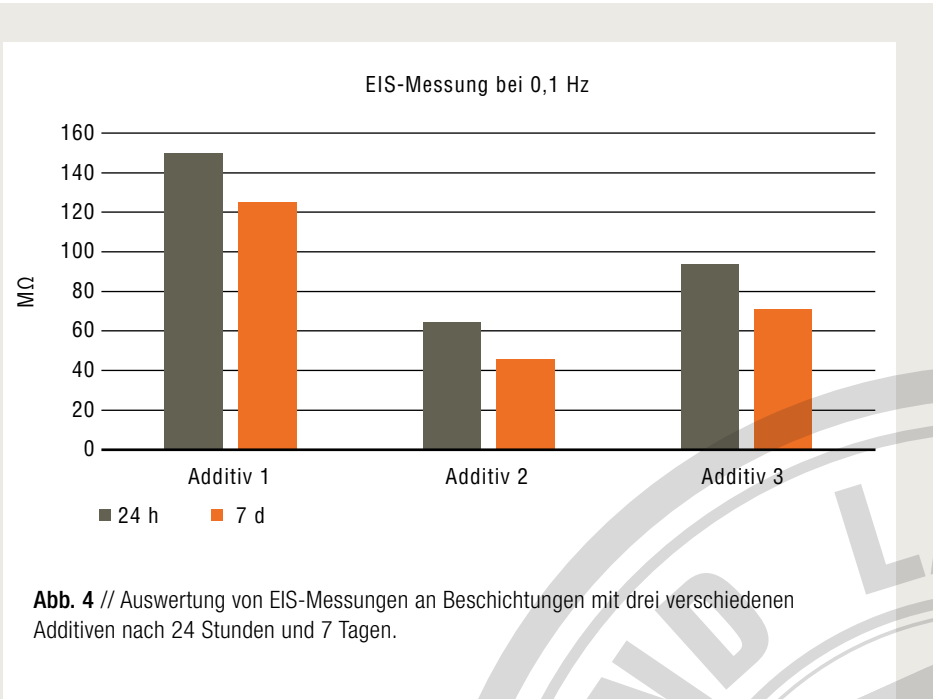


Abb. 4 // Auswertung von EIS-Messungen an Beschichtungen mit drei verschiedenen Additiven nach 24 Stunden und 7 Tagen.



Abb. 5 // Probenplatten aus der neutralen Salzsprühnebelprüfung nach der Auswertung.

Tab. 3 // Auswertung der neutralen Salzsprühnebel-Prüfung nach 240 Stunden.

	Unterwanderung in mm	Blasengrad (ISO 4628)	Rostgrad (ISO 4628)
Additiv 1	6,0	-	-
Additiv 2	25,0	20 mg KOH/g	-
Additiv 3	17,0	10 mg KOH/g	-

Tab. 4 // Säurezahl der getesteten Netz- und Dispergieradditive.

Netz- und Dispergieradditiv	Säurezahl
Additiv 1	-
Additiv 2	20 mg KOH/g
Additiv 3	10 mg KOH/g

Eine sinnvolle Ergänzung zu klassischen Verfahren

Die EIS ist eine hocheffiziente und zeitsparende Methode zur Entwicklung von Korrosionsschutzsystemen. In Kombination mit standardisierten Prüfverfahren wie der neutralen Salzsprühnebelprüfung ergibt sich ein umfassendes Bild der Schutzwirkung: Die EIS liefert schnelle Einblicke in elektrochemische Prozesse, während klassische Prüfverfahren die Langzeitbeständigkeit unter realen Belastungen beurtei-

len. Die Versuche bestätigten eine Korrelation zwischen der EIS und der neutralen Salzsprühnebelprüfung, sodass die EIS bereits in sehr frühen Entwicklungsphasen von Korrosionsschutzsystemen Rückschlüsse auf den Einfluss einzelner Rohstoffe zulässt. Es zeigt sich: Der nachhaltige Korrosionsschutz einer Beschichtung hängt einerseits von der richtigen Rohstoffauswahl und andererseits von der gezielten Kombination geeigneter Prüfmethoden ab. Über die hier dargestellte Anwendung hinaus lässt sich die EIS in erweiterten Anwendungs-

feldern nutzen, um weitere Korrosionsphänomene gezielt zu bewerten – etwa durch die zusätzliche Erfassung des Ruhepotentials (OCP). Dies erlaubt eine differenzierte Analyse des elektrochemischen Verhaltens, insbesondere bei aktiv wirkenden Beschichtungen mit zinkbasierten Pigmenten, und unterstützt so die gezielte Optimierung von Rohstoffen und Formulierungen.

Kontakt // Alina.Beschmann@altana.com

Literatur

- [1] <https://industria.de/wissen/korrosionsschutz-in-der-industrie/> – Abruf: 30.04.2025
- [2] <https://iks-dresden.de/weltkorrosionstag/> – Abruf: 30.04.2025
- [3] DIN ISO 12944-6:2020
- [4] DIN ISO 9227:2022
- [5] Vadim F. Lvovich, Impedance Spectroscopy, Auflage von 2012, John Wiley&Sons, Inc.
- [6] <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> – Abruf: 30.04.2025
- [7] https://www.metrohm.com/de_de/applications/application-notes/autolab-applikationen-anautolab/an-eis-002.html – Abruf: 30.04.2025

ALINA BESCHMANN

geboren 1995, ist ausgebildete Lacklaborantin und seit 2018 in der Abteilung Marine & Protective Coatings bei Byk in Wesel tätig. Im Jahr 2024 absolvierte sie zusätzlich die Weiterbildung zur FROSIO-Beschichtungsinspektorin. Ihr Tätigkeitsschwerpunkt liegt in der Optimierung und Prüfung von Additiven in schweren Korrosionsschutzbeschichtungen, u. a. mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS). Darüber hinaus übernimmt sie Projektverantwortung und ist regelmäßig als Referentin auf Fachseminaren im Einsatz.



HEIKO JUCKEL

ist seit über 35 Jahren in der Farben- und Lackindustrie international tätig. Er fungierte als Relationship Manager, Chemieingenieur, Verkäufer, Marketingspezialist und Präsentator in unterschiedlichen Positionen in der Lackindustrie und bei Byk. Aktuell unterstützt er die Byk Business Line Paint in seiner Funktion als Head of Technical Marketing.



LARA WALTER

schloss ein duales Studium als Chemieingenieurin an der Hochschule Niederrhein ab und ist seit 2018 bei Byk tätig. Zunächst unterstützte sie den Technischen Service Automotive, bevor sie im Jahre 2021 die Laborleitung Marine and Protective übernahm. Seit April 2025 trägt sie die globale Verantwortung für diesen Bereich bei Byk.





EZ-Blox® (2-Pentanoxim) jetzt mit Patent

Das unter dem Markennamen EZ-Blox® vermarktete 2-Pentanoxim, zuvor unter Apri-Skin 623 geführt, ist durch ein gültiges Patent von AdvanSix geschützt (Europäisches Patent Nr. 3 286 270). Mit EZ-Blox® wird Ihnen eine rechtskonforme, exklusive und zugleich sichere Anwendung als Hautverhinderungsmittel in Alkydharzlacken gewährleistet.

Die STOCKMEIER Gruppe ist als europäischer Distributionspartner Ihr verlässlicher **Ansprechpartner für EZ-Blox®**.

Kontaktieren
 Sie uns für individuelle Beratung und Produktsupport unter
coatings@stockmeier.com